

목재의 용액화 (II)^{*1}

- 액화목재의 성분 분석 -

도금현^{*2} · 공영토^{*2}

Liquefaction of Wood (II)^{*1}

- Analysis of Liquefied Wood Components -

Geum-Hyun Doh^{*2} · Yong-To Kong^{*2}

ABSTRACT

This research was carried out to investigate the methods of liquefaction with *Pinus koraiensis*, and chemical components of the liquefied wood by FT-IR analysis and pyrolysis-GC/MS. Acetylated wood powder was liquefied above 90% in phenol or *m*-cresol when treated at about 150°C for 30min, using some catalysts. Untreated wood powder was liquefied above 90% in phenol or *m*-cresol when treated at about 200°C for 60min, using some catalysts. The results of FTIR analysis, carbohydrates were terribly disintegrated, the other side lignin peaks were occurred in liquefied wood, particularly. The results of pyrolysis-GC/MS, the liquefied wood have clear four peaks, phenol, guaiacol, *o*-cresol and *m*-*p*-cresol, due to degradation of lignin, particularly.

Keywords : Liquefaction of wood, FT-IR analysis, pyrolysis-GC/MS, *Pinus koraiensis*

1. 서 론

석유 등 화석자원은 공업재료로서 현재 많이 이용되고 있지만 이들 자원은 가까운 장래에 고갈의 문제가 있다. 현재 각 분야에서 그 대응책이 연구되고 있으며, 그 한분야로서 재생산이 가능한 식물자원의 이용방법 및 개발에 관한 연구가 진행되고 있다. 특히 이용상에 문제점이 있는 소경목, 간벌재, 목분, 펄프공업 폐기물 등의 부가가치를 높

히는 방법에 연구의 초점이 모아지고 있다.

화학적으로 목재는 일정한 배열을 하고 있는 약 50%의 셀룰로오스 응집체(凝集體) 주위를 약 20~30%의 헤미셀룰로오스, 20~30%의 리그닌이 결합하고 있는 우수한 천연복합재료이다(中野, 1983). 그러나 목재는 열유동성(熱流動性)이 없기 때문에 가공법이 협소하여 통상 3대 주요 재료에는 포함되지 않는다. 목재가 열유동성을 갖지 못하는 이유로는 첫째 셀룰로오스의 60~70%가 결정화(結

*1 접수 1994년 10월 5일 Received October 5, 1994.

*2 임업연구원 Forestry Research Institute, Seoul 130-012, Korea

晶化) 구조를 갖는 결정성 고분자인 점, 둘째 리그닌이 3차원 망상(網狀) 구조를 한 초저대 고분자인 점(中野, 1979), 셋째 리그닌과 다당류간에 화학결합이 존재하고 있다는 점 등을 들 수 있다.

최근 에테르화 또는 에스테르화등 극히 일반적인 화학처리로 목재가 열유동성 및 용제가용성(溶劑可溶性)을 갖는다는 것이 알려졌다(白石, 1982 · 1985). 또한 화학처리를 하지 않은 목질재료도 용제에 의해 액상으로 변환시키는 방법이 알려지고 있다(白石, 1986). 이 액화물은 목재의 성분을 모두 함유하고 있기 때문에 석유화학공업의 원료를 대체할 수 있는 원료물질로 이용이 가능하다. 따라서 현재 이용이 미진한 목분이나 대패밥등 폐목질자원을 액화시킴으로써 고부가가치 제품으로 전환이용이 가능하리라 생각된다. 저자 등은 페놀류에 의한 목질재료의 액화물 제조에 관한 연구를 발표(1992)한 바 있으나 현재까지는 액화목재의 성분에 관한 연구는 미진한 실정이었다. 본 연구는 액화목재가 갖는 각종 성분을 FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy)분석 및 열분해 Gas chromatograph/Mass spectrometer(GC/MS) 분석으로 액화목재의 성상을 구명함으로써 새로운 용도확대를 위한 기초자료를 얻고자 실시하였다.

2. 재료 및 방법

2. 1 공시재료

본 실험에 사용된 공시목분은 임업연구원 중부임업시험장 시험림(경기도 광릉 소재)에서 벌채한 50년생 잣나무(*Pinus koraiensis* Sieb. et Zucc.)를 분쇄기(Willey Mill)로 분쇄한 후 40~60 메쉬 부분의 목분을 사용하였다.

2. 2 목분의 아세틸화

잣나무 목분 2g을 상온에서 초산 1.9ml를 첨가하여 2시간 전처리 반응을 시킨 후 초산 13.3ml, 무수초산 5.6ml, 황산 0.1ml를 첨가하여 40~50°C에서 4~5시간 반응시켰다. 반응 목분을 1G2 글라스필터에 증류수로 목분이 중성이 될 때까지 여과, 세정한 후 건조무게를 측정하여 증량증가율을 산출하였다(松下, 1985).

2. 3 액화목재 제조

아세틸화 목분 또는 무처리 목분을 내압용기에 넣고 페놀 또는 *m*-크레졸을 첨가하여 100~200°C에

서 일정시간 처리한 후 3G4 글라스필터로 여과, 건조 후 무게를 측정하여 액화율을 산출하였다.

액화목재 중 미반응 유리 페놀 및 크레졸은 감압증류 방법으로 완전히 제거하였다.

2. 4 액화목재의 분석

2. 4. 1 FT-IR 분석

무처리 목분 및 아세틸화 목분은 불밀로 분쇄한 후, 액화목재는 유리 페놀 및 크레졸을 제거한 후 유발로 미세하게 분쇄하여 KBr을 혼합, 정제를 제조하여 FT-IR(Bio-Tad Model FTS-40)분석하였다.

2. 4. 2 열분해 GC/MS 분석

무처리 목분 및 아세틸화 목분은 불밀로 분쇄한 후, 액화물은 유리 페놀 및 크레졸을 제거한 후 유발로 미세하게 분쇄하여 GC로 열분해를 하고 MS로 성분을 분석하였다. 사용된 기기 및 방법은 아래와 같다.

〈Pyrolysis GC experiment〉

- Pyrolysis equipment: Pyroprobe 100(Chemical Data Systems, USA) with a Platinum coil system
- Pyrolysis temperature: 450°C
- Pyrolysis time: 10sec.
- Sample weight: 60~70µg
- GC: Chrompack 438 A
- Temperature: Injector 250°C, Detector 280°C
- GC column: (J & W Scientific, USA) DB 1701, length: 60m, I.D : 0.25mm, Film thickness: 0.25µm
- Temperature program: 45°C, 4min, constant; 3°C/min. to 280°C; 280°C, 15min, constant
- Carrier gas velocity: He, 0.7ml/min.
- Detector: FID-Detector

〈Mass spectrometry〉

- Detector: Kratos MS 25 Mass spectrometer
- Source temperature : 170°C
- Scan speed: 1 sec./decade mass range m/z 28~600

3. 결과 및 고찰

3. 1 액화목재의 제조

3. 1. 1 아세틸화 목분의 액화

아세틸화 목분의 증량증가율은 Table 1과 같이

Table 1. The percentage of weight increase of acetylated wood powder.

Species	Pretreatment	Treatment	Weight increase
<i>Pinus koraiensis</i>	20°C 2hr.	40~50°C 4~5hr.	18~46%

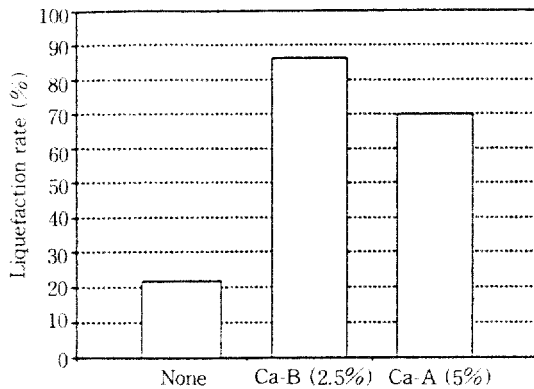


Fig. 1. Liquefaction of acetylated *Pinus koraiensis* wood powder by phenol at 100°C for 30min.

Note : Ca-A:ferric chloride, Ca-B:sulphuric acid

18~46%이었다.

아세틸화 목분을 100°C, 30분간 페놀에 반응시켰을 때 무촉매의 경우 22%가 액화되었지만 촉매 A(염화제이철)를 용제에 대해 5%의 중량비를 첨가하여 100°C, 30분간 반응시켰을 경우 70%가 액화되었으며, 같은 방법으로 촉매 B(황산)를 2.5% 첨가하여 반응시키면 85%의 액화가 가능하였다.(Fig. 1). 또한 150°C에서 30분간 페놀 또는 *m*-크레졸에 반응시켰을 경우, 무촉매에서도 45~75% 정도의 액화가 가능하였으며, 5%의 촉매 A 또는 2.5%의 촉매 B를 첨가할 경우에는 90% 이상의 액화가 가능하였다(Fig. 2). 즉, 아세틸화 목분은 무처리 목분에 비해 비교적 온화한 조건인 150°C에서 30분간의 처리로도 액화가 가능하였다.

3. 1. 2 무처리 목분의 액화

무처리 목분의 페놀과 *m*-크레졸에 의한 액화 시 무촉매의 경우 200°C, 60분간 처리로 약 10% 정도밖에 액화가 되지 않았지만 용제에 대한 중량비로 촉매 A를 5% 첨가시 90% 이상의 액화가 가능하였으며 촉매 B의 경우 같은 방법에 의해 95% 이상의 액화가 가능하였다(Fig. 3). 또한 촉매첨가량에 의한 액화효과로 촉매 A의 경우 200°C, 60분간의 처리로 용제에 대해 2.5% 첨가시에는 약 83%

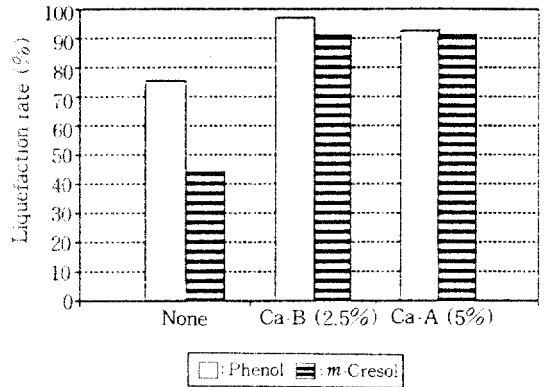


Fig. 2. Liquefaction of acetylated *Pinus koraiensis* wood powder by phenol or *m*-cresol at 150°C for 30min.

Note : Ca-A:ferric chloride, Ca-B:sulphuric acid

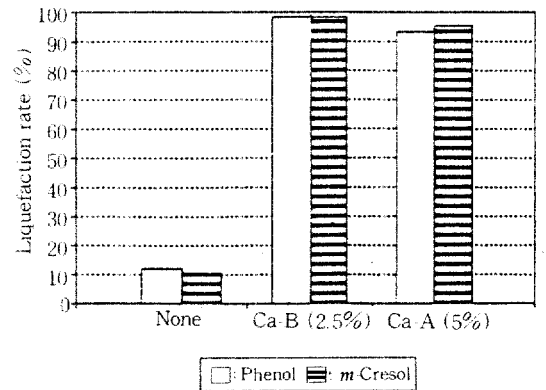


Fig. 3. Liquefaction of *Pinus koraiensis* wood powder by phenol or *m*-cresol at 200°C for 60min.

Note : Ca-A:ferric chloride, Ca-B:sulphuric acid

정도의 액화가 가능하였고, 5% 첨가시에는 90% 이상의 액화가 가능하였다. 촉매 B의 경우 에는 용제에 대해 촉매량을 1.25%만 첨가하여도 같은 조건에서 95% 이상의 액화가 가능하였다(Fig. 4). 즉, 무처리 목분의 액화시에는 촉매 A의 경우 용제에 대해 5%의 중량비, 촉매 B의 경우에는 1.25%를 첨가하여 200°C, 60분간 처리하는 것이 적당하리라 생각된다.

3. 2 액화목재의 분석

3. 2. 1 FT-IR 스펙트라

3. 2. 1. 1 목분 및 아세틸화 목분의 FT-IR 스펙트라

참나무 목분의 FT-IR 분석결과(Fig. 5), 타 침

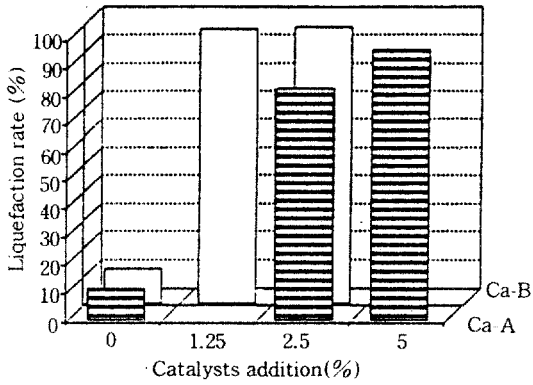


Fig. 4. Effects of catalysts rates of *Pinus koraiensis* wood powder by *m*-cresol at 200°C for 60min.

Note: Ca-A: ferric chloride, Ca-B: sulphuric acid

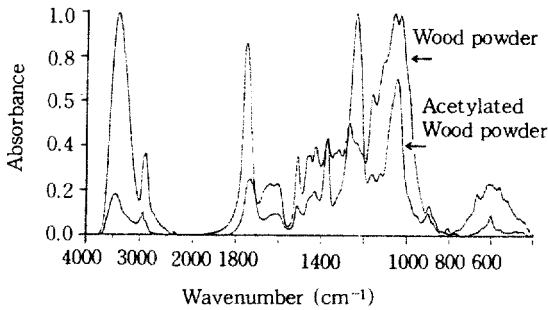


Fig. 5. FT-IR-spectra of *Pinus koraiensis* wood powder and acetylated wood powder.

엽수목분과 거의 동일한 경향을 나타내었다 (Faix,1992). 즉 $3,417\text{cm}^{-1}$ 은 전형적인 수산기 흡수대를 나타내고 있다. 그리고 $1,032\text{cm}^{-1}$ 과 $1,160\text{cm}^{-1}$ 사이에는 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스에 의한 흡수대를 나타내며, $1,426\text{cm}^{-1}$ 과 $1,463\text{cm}^{-1}$ 에서는 리그닌과 탄수화물의 결합이 나타나고 있다. 또한 $1,269\text{cm}^{-1}$ 에서는 침엽수의 전형적인 리그닌을 보여주고 있다. 그리고 $1,511\text{cm}^{-1}$ 과 $1,605\text{cm}^{-1}$ 은 리그닌에서 유래된 피크이며, $1,735\text{cm}^{-1}$ 에서는 탄수화물(헤미셀룰로오스)과 결합된 것으로 생각되는 카르보닐기의 흡수대가 나타났다.

아세틸화 목분은 무처리 목분과는 달리 $3,469\text{cm}^{-1}$ 의 수산기 흡수대가 상당히 감소되고 또한 $1,751\text{cm}^{-1}$, $1,370\text{cm}^{-1}$, $1,236\text{cm}^{-1}$ 에서 아세틸화의 흡수대가 새로이 나타나 아세틸화가 되었음을 알 수 있다. 그리고 $1,047\text{cm}^{-1}$ 에서 셀룰로오스와 헤

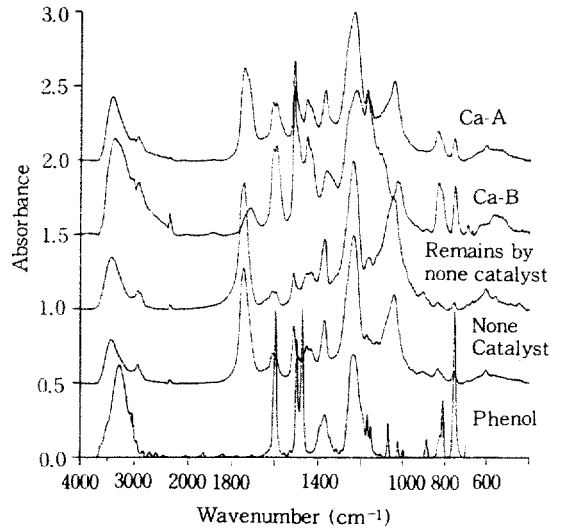


Fig. 6. FT-IR-spectra by liquefied wood from acetylated *Pinus koraiensis* wood powder with phenol

Note: Ca-A: ferric chloride, Ca-B: sulphuric acid

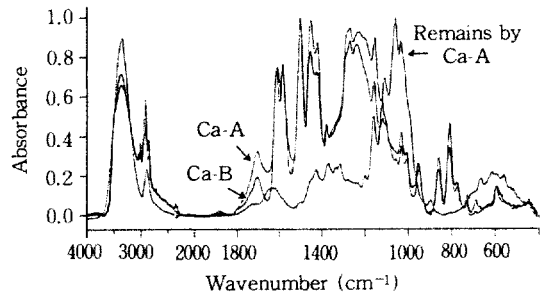


Fig. 7. FT-IR-spectra of liquefied wood from *Pinus koraiensis* wood powder with *m*-Cresol.

Note: Ca-A: ferric chloride, Ca-B: sulphuric acid

미셀룰로오스에서 유래된 에테르의 흡수대도 나타나고 있다.

3.2.1.2 액화목재의 FT-IR 스펙트라

아세틸화 목분의 폐놀에 의한 액화목재의 FT-IR 분석결과, 무촉매에 의해 액화가 되고 남은 잔사(殘渣)의 경우는 아세틸화 목분과 거의 같은 경향이었다. 그러나 무촉매에 의한 액화목재의 경우 $1,601\text{cm}^{-1}$ 부근과 $1,510\text{cm}^{-1}$ 부근에서 리그닌에 의한 피크가 발생되었으며, 촉매 B의 경우 $1,714\text{cm}^{-1}$, $1,362\text{cm}^{-1}$, $1,224\text{cm}^{-1}$ 에서 아세틸기의 붕괴가 보이며 $1,027\text{cm}^{-1}$ 에서는 에테르 흡수대의 붕괴도 보였다.

Table 2. Peak assignment of pyrolysis product of *Pinus koraiensis* wood powder and liquefied wood.

Peak No.	Compound	Peak No.	Compound
1	Butanol	16	Phenol
2	2,3-Butandione	17	Guaiacol
3	Hydroxyacetaldehyde	18	<i>o</i> -Cresol
4	Acetic acid	19	<i>m</i> -/ <i>p</i> -Cresol
5	Hydroxypropanone	20	4-Methylguaiacol
6	3-Hydroxypropanal	21	Dimethylphenol
7	3-Butenal-2-one	22	1,5-Anhydroarabinofuranose
8	2H-Furan-3-one	23	4-Vinylguaiacol
9	3-Furaldehyde	24	5-Hydroxymethyl-2-furaldehyde
10	Butandial	25	2-Hydroxybutanedial
11	2-Hydroxy-3-oxobutanal	26	2-Hydroxymethyl-5-hydroxy-2,3-dihydroxy-4H-pyran-one
12	2-Furfuraldehyde	27	1,5-Anhydro- β -D-xylofuranose
13	2,3-Dihydro-5-methylfuran-2-one and 2-Furfuralcohol	28	Vanillin
14	5H-Furan-2-one	29	Levogluconan = 1,6-Anhydro- β -D-glucopyranose
15	4-Hydroxy-5,6-dihydro-2H-Pyran -2-one		

또한 $1,610\text{cm}^{-1}$ 과 $1,510\text{cm}^{-1}$ 부근에서는 리그닌의 피크가 두드러지게 나타났으며 $1,453\text{cm}^{-1}$ 에서는 리그닌과 탄수화물의 결합도 보였다. 그리고 831cm^{-1} , 752cm^{-1} 에서는 페놀과 리그닌에서 유래된 것으로 생각되는 피크도 나타났다. 촉매 A의 경우도 촉매 B의 경우와 거의 유사한 경향을 보였으나 $1,743\text{cm}^{-1}$, $1,369\text{cm}^{-1}$ 및 $1,233\text{cm}^{-1}$ 에서 촉매 B에 비해 비교적 아세틸기가 덜 손상되었음을 알 수 있었다 (Fig. 6).

무처리 목분의 *m*-크레졸에 의한 액화목재의 FT-IR 분석결과(Fig. 7), 촉매 A에 의한 잔사의 경우 비교적 원목분과 비슷하게 $1,033\text{cm}^{-1}$ 에서 $1,161\text{cm}^{-1}$ 영역에서 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스의 흡수대를 나타내었다. 그러나 촉매 A, B 모두 $1,610\text{cm}^{-1}$ 과 $1,512\text{cm}^{-1}$ 영역에서 리그닌의 피크가 뚜렷이 나타났으며, $1,454\text{cm}^{-1}$ 에서는 리그닌과 탄수화물의 결합도 보였다. 그리고 $1,171\text{cm}^{-1}$ 에서 $1,015\text{cm}^{-1}$ 영역에서는 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스의 붕괴가 매우 심하였다.

즉, 액화목재의 FT-IR 분석 결과, 액화목재는 원목분 및 아세틸화 목분에 비해 탄수화물의 붕괴가 심한 반면 리그닌의 피크가 두드러지게 나타났다.

3.2.2 열분해 GC/MS 분석

(Faix,1990ab · 1991ab)

GC에 의한 열분해 결과(Fig. 8), 무처리 목분의

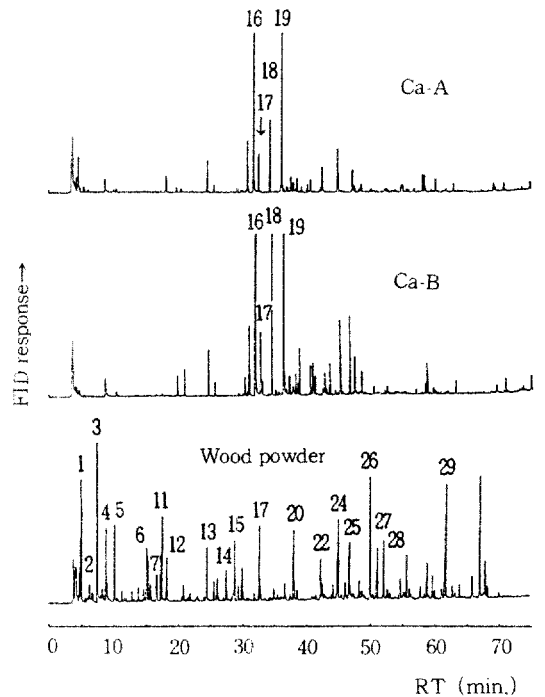


Fig. 8. Pyrogram of *Pinus koraiensis* wood powder and the liquefacted wood. Peak numbers refer to the compounds list in Table 2.

Note : Ca-A : ferric chloride, Ca-B : sulphuric acid

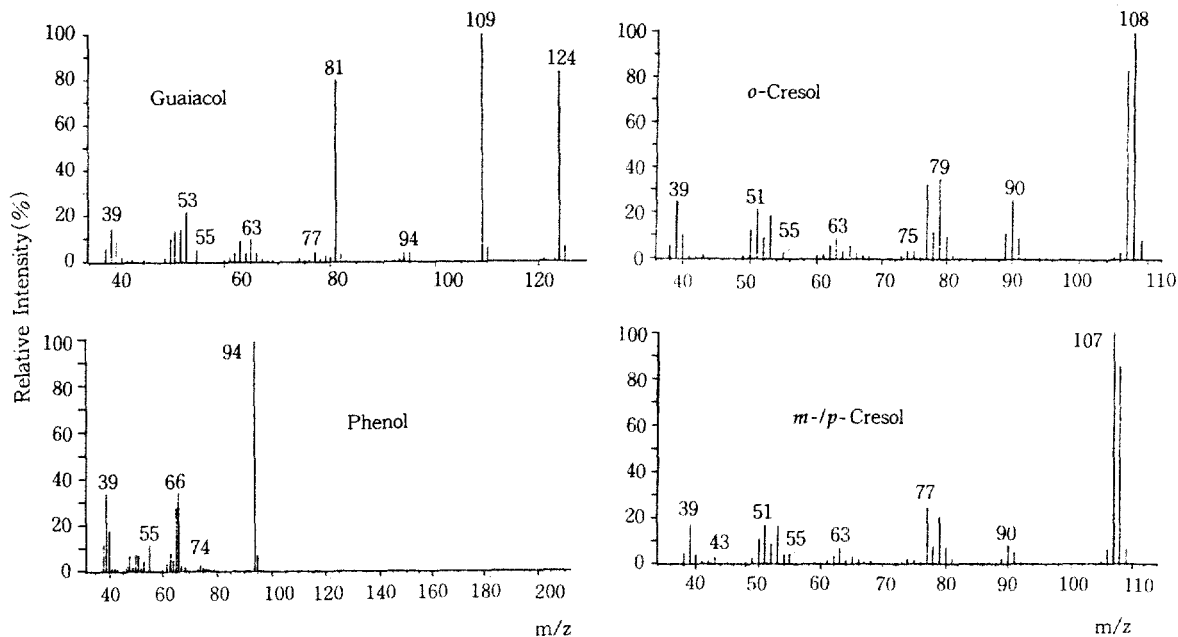


Fig. 9. Mass spectrometric characterization of four peaks in liquefied wood from *Pinus koraiensis*.

경우는 일반 침엽수와 동일하게 탄수화물의 분해에 의하여 생긴 당(糖)들의 고유피크인 6~12번의 피크가 분명하게 나타났으나, 액화목재의 경우 촉매에 상관없이 이들 부분의 피크가 나타나지 않았다. 반면 리그닌의 분해로 인하여 생긴 16~21번 사이의 피크는 액화목재의 경우 무처리 목분 보다 분명하게 나타났다. 이러한 분석결과는 액화공정에서 리그닌의 거동과 깊은 관계가 있다고 여겨진다. GC에서 검출된 물질을 MS로 분석한 결과 (Table 2), 액화목재에서 뚜렷이 나타난 4개의 피크는 리그닌에서 유래된 페놀, 구아이아콜, *o*-크레졸 및 *m*-/*p*-크레졸로 판명되었다(Fig. 9).

4. 결 론

잣나무 목분의 페놀류에 의해 제조된 액화목재의 성분분석 결과는 다음과 같다.

1. 아세틸화 목분은 촉매 A를 용매에 대한 중량 비로 5%, 촉매 B는 2. 5% 첨가하여 150°C, 30분간 반응시켜 90% 이상의 액화가 가능하였다.
2. 무처리 목분은 상기 촉매첨가량으로 200°C, 60 분간의 반응으로 90% 이상의 액화가 가능하

였다.

3. FT-IR 분석결과, 액화목재는 원목분에 비해 탄수화물 성분의 붕괴가 심한 반면 리그닌 성분이 두드러지게 나타났다.
4. 열분해 GC/MS 분석 결과, 액화목재는 탄수화물의 피크가 나타나지 않은 반면 리그닌의 분해로 인한 페놀, 구아이아콜, *o*-크레졸 및 *m*-/*p*-크레졸의 피크가 두드러지게 나타났다.
5. FTIR 분석 및 열분해 GC/MS 결과와 액화공정의 결과를 종합해 보면, 목재내의 리그닌은 액화공정에서 페닐프로판 단위로 한개씩 순차적으로 떨어져나가 액화가 된다는 것이다. 떨어져 나간 방향족 화합물(페놀, 구아이아콜 등)은 액화반응을 촉진시키며 떨어져 나가지 못한 거대분자 리그닌은 원래의 상태를 유지하며 이 거대분자 리그닌이 액화되는데에는 보다 시간을 많이 요하는 것을 알 수 있다.

사 사

본 연구를 수행함에 있어 많은 도움을 주신 독 일연방 임업·목재연구원의 Dr. O. Faix교수와 Dr. Meier 그리고 목재화학 및 화학가공연구소 관계자

여러분에게 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 中野準三 外 3人. 1983. 木材化學. ユニ出版株式會社 : 6~7
2. 中野準三. 1979. 리그닌의化學. 유니廣報株式會社 : 98
3. 白石信夫. 1982. 改質木材溶液. 日本公開特許. 昭57-2360
4. 白石信夫, 辻本直彦. 1985. 接着劑の製造法. 日本公開特許. 昭60-206883
5. 白石信夫, 辻本直彦, 夫世進. 1986. 木材など 리그ノセルロ-스物質의溶液의製造法. 日本公開特許. 昭61-261358
6. 都金鉉, 孔泳土, 趙泰琇. 1992. 木材의 溶液化 (I)-페놀류에 의한 木質材料의 溶液化. 林研報 45:9~15
7. 松下忠. 1985. 木材科學實驗書Ⅱ. 化學編. 日本木材學會, 化學編編輯委員會, 有限會社, 中外産業調査會 : 302
8. Faix, O. 1992. Fourier Transform Infrared Spectroscopy. In : S. Y. Lim and C. W. Dence(eds). Springer Seris in Wood Science Methods in Lignin Chemistry. Springer-Verlag Berlin Heidelberg : 102~103
9. Faix, O., D. Meier and I. Fortmann. 1990a. Thermal degradation products of wood-Gaschromatographic separation and mass spectrometric characterization of monomeric lignin derived products. *Holz als Roh- und Werkstoff* 48:281~285
10. Faix O., D. Meier and I. Fortmann. 1990 b. Thermal degradation products of wood-A collection of electron-impact(EI) mass spectra of monomeric lignin derived products. *Holz als Roh- und Werkstoff* 48:351~354
11. Faix O., I. Fortmann, J. Bremer and D. Meier. 1991 a. Thermal degradation products of wood-Gaschromatographic separation and mass spectrometric characterization of polysaccharide derived products. *Holz als Roh- und Werkstoff* 49:213~219
12. Faix O., I. Fortmann, J. Bremer and D. Meier. 1991 b. Thermal degradation products of wood- A collection of electron-impact(EI) mass spectra of polysaccharide derived products. *Holz als Roh- und Werkstoff* 49:299~304