

## 혼합 하드우드 칩으로부터 녹액(Green Liquor)선-펄핑추출 공정에 관한 연구

엄병환<sup>†</sup>

한경대학교 화학공학과, 화학기술연구소  
456-749 경기도 안성시 중앙로 327

(2013년 7월 22일 접수, 2013년 8월 18일 수정본 접수, 2013년 8월 27일 채택)

## A Comparative Study on Green Liquor Pre-Pulping Extraction of Mixed Hardwood Chips

Byung-Hwan Um<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering and Research Center of Chemical Technology, Hankyong National University,  
327 Chungang-no, Anseong-si, Gyeonggi 456-749, Korea

(Received 22 July 2013; Received in revised form 18 August 2013; accepted 27 August 2013)

### 요 약

본 연구에서는 바이오연료 생산을 위한 헤미셀룰로오스의 회수 목적으로 혼합 하드우드 칩을 크라프트(kraft) 펄핑 공정 전에 녹액(green liquor)으로 선-펄핑추출(pre-pulping extraction) 하였다. 본 실험에 사용된 녹액은 황화나트륨과 탄산나트륨이 주요 성분이며, 이 녹액에 목재 건조 질량당 0, 1, 3, 5%의 알칼리( $\text{Na}_2\text{O}$ )를 각각 충전하였다. 가혹 조건에 따른 선-펄핑추출액의 구성 성분을 알아보기 위해 추출은 반응시간은 1~2 h로 달리하면서 160 °C 조건에서 실험을 수행하였다. 선-펄핑추출공정은 헤미셀룰로오스 추출시간과 녹액 주입 정도의 가혹도(severity)에 따라서 하향류 공정(downstream process)에서 활용 가능한 아세트산(acetic acid)과 단당류 농도, 그리고 유기산과 퓨란(furan)과 같은 분해 생성물의 축적 정도가 변한다. 본 연구 결과에서는 알칼리 주입 양이 증가할수록 헤미셀룰로오스에 존재하는 아세테이트(acetate)의 결사슬과 용해성 및 리그닌의 양은 증가하지만, 추출액에서 탄수화물과 당류는 상당히 감소하였다. 특히 고온수(hot water)로 추출(알칼리 주입 0%)하는 경우 29.80 g/L 이상의 가장 많은 양의 탄수화물이 추출되었으나, 펄프 수율은 가장 많이 감소하였다. 또한 3% 녹액의 추출은 펄프 수율은 증가하였으나 당은 7.08 g/L로 많은 양이 감소하였다. 이 논문에서 얻어진 데이터를 통해 크라프트 펄핑공정에 추출과정 통합을 위한 헤미셀룰로오스 추출 조건을 최적화할 수 있을 것이다.

**Abstract** – Mixed hardwood chips were pre-pulping extracted with green liquor prior to kraft pulping in order to recover hemicelluloses for use as biofuels. This green liquor solution containing mainly sodium sulfide and sodium carbonate was applied at different alkali charges (expressed as  $\text{Na}_2\text{O}$ ) of 0, 1, 3, and 5% on dry wood weight. The extractions were performed at 160 °C for residence times ranging from about 1-2 h to determine the effect of extraction severity on composition of the pre-pulping extract. The severity of hemicellulose extraction time and green liquor charge controls the concentration of acetic acid and monosaccharide sugars available for downstream processing, the accumulation of degradation products such as organic acids and furans in the extract. As the alkali charge was increased, the amount of acetate side chains on the hemicelluloses and the dissolved lignin in the extract increased but the carbohydrate and sugars in the extract decreased appreciably. Hot water extraction (0% alkali addition) released the greatest amount of carbohydrates, up to 29.80 g/L measured as component sugars, but resulted in the greatest decrease in pulp yield. Meanwhile, pre-pulping extraction with 3% green liquor increased the pulp yield while greatly reducing the component sugars to 7.08 g/L. Fundamental data obtained in this study will allow selection of optimum hemicellulose extraction conditions for integrating the extraction operation into the Kraft pulping process.

Key words: Acetic Acid, Green Liquor, Hemicellulose, Furan, Pre-pulping Extraction

### 1. 서 론

전통적인 크라프트 펄핑(kraft pulping) 공정에서는 대부분의 헤미셀룰로오스는 리그닌과 함께 흑액(black liquor)으로 용해되어 회수

보일러(recovery furnace)에서 연소된다. 공정 내 환경적인 영향과 에너지 회수 차원에서 흑액은 고농축형태로 연소된다[1,2]. 특히, 흑액 내 리그닌의 경우는 고위 발열량(higher heating value=HHV) 25±1.5 MJ/kg 이며 이는 펄프 공정 내 회수 보일러에서 상당한 고부가 에너지원으로 활용된다. 반면 헤미셀룰로오스의 경우는 리그닌 대비 상대적으로 HHV (=18.6 MJ/kg) 값이 낮을 뿐만 아니라 공정

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: bhum11@hknu.ac.kr

내 바이오리파이너리(biorefinery) 적용이 상당히 제한적이다[3,4]. 따라서 펄핑공정 이전단계에서 헤미셀룰로오스를 추출하여 잠정적인 고부가 화학물질 및 에너지 생산원으로 활용한다면 전체공정에서의 상당한 경제적 가치가 있을 것으로 판단된다. 헤미셀룰로오스의 경우는 직접적으로 바이오화학제품 또는 바이오에너지 생산에 활용 가능하다. 예를 들면 바이오폴리머(biopolymer)[5], 하이드로 젤(hydrogel) [3], 자일란에서 유도된 열가소성 물질(thermoplastic xylan derivatives) [6]로 활용되며, 마지막으로 가수분해 공정과 발효공정(fermentation)을 거쳐 알코올, 부탄올, 및 유기산 생산 목적으로 활용 가능하다[7]. 따라서 위에서 기술한 헤미셀룰로오스의 바이오제품과 에너지원으로써의 개발이 기존의, 활용방안 대비 상당한 잠재적 경제 효과가 있을 것이다.

크래프트 펄핑공정 전에 헤미셀룰로오스 추출과 활용에 관한 연구는 현재 초기 진행단계이며 지속적인 연구개발이 요구되는 분야이다. 현재 펄핑공정 내에서는 상업적으로 펄프를 용해시키는 과정의 일환으로 헤미셀룰로오스를 추출하고 있으며 추출되고 남은 펄핑용 우드칩에는 대부분 셀룰로오스 성분이고 이는 펄프생산의 주 원료로 사용 될 뿐만 아니라 하향류공정(downstream process)을 거쳐 질산 섬유소(cellulose nitrate), 셀룰로오스 크산토젠산염(cellulose xanthate)과 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate) 형태로 생산 가능하다.

가장 보편적이면서 상업적인 헤미셀룰로오스 추출공정은 스팀(steam)을 이용한 자기가수분해(autohydrolysis) 공정 후 고온수와 황산을 추가로 투입하여 전처리하는 방법이다. 스팀과 고온수 전처리 공정이 자기가수분해 공정이라고 불리는 이유는 가수분해가 진행되는 동안 우드칩의 분해물인 다당류의 O-acetyl 기로부터 용해 생성된 아세트산에 의해 촉매화 되며, 이 아세트산에 의해 추출액의 pH는 3~4로 낮아지게 된다[8]. 자기가수분해 공정은 펄핑공정과 연계하여 펄프생산 외 추가 고부가 물질인 에탄올과 각종 화학물질 생산을 위한 지속적으로 연구가 개발진행 되고 있다[9,10]. 그러나 산성 조건이 유지되는 고온수 추출공정은 펄핑공정 단계에서 펄프 수율의 저하와 종이 내구력 손상을 유발한다고 보고되고 있다 [11-13]. 최근 포플러 우드칩(poplar woodchip)을 기질로 하여 강염기 조건(1~2 M NaOH at Liquor/Wood of 4 kg/L)과 상대적으로 낮은 반응온도(50~90 °C)에서 수행한 선-펄핑추출 공정에 대한 연구결과에 의하면 추출되고 남은 펄핑 목재칩으로 펄프를 생산할 경우 전체 펄프 수율에 아무런 문제가 없을 뿐만 아니라, 단위건조중량(metric tonne) 당 40~50 kg 올리고머(oligomer) 형태의 헤미셀룰로오스당을 회수할 수 있다고 보고했다[13-15]. 본 연구는 혼합하드우드 칩(mixed hardwood chips) 기질을 0~5% Na<sub>2</sub>O로 처리한 약염기 수용액과 반응온도 160 °C 조건하에서 선-펄핑 추출 공정을 수행하였고, 반응 후 유사중성(pH=5~6)의 형태로 추출액을 회수하였다. 이러한 유사중성 선-헤미셀룰로오스 추출공정(near-neutral hemicellulose extraction process)의 단점은 회수 보일러에서 적은 양의 스팀을 생산하는 것이다. 그 이유는 우드칩 안의 연소 에너지원 성분이 추출액으로 추출되고 스팀은 추출공정에서 추가로 사용되기 때문이다. 또한 가수분해 수행을 위한 많은 양의 황산이 필요하며 가수분해 된 추출물에 대한 재중화공정에 따른 부산물인 석회가 석출된다는 점이다. 추가적으로 이 부산물 회수를 위한 처리비용이 발생한다는 단점이 있다.

따라서 본 연구에서는 기존 크래프트 공정을 변형한 유사중성 선-헤미셀룰로오스 추출공정(Fig. 1 참조) 기반으로 고온수와 다양한 약염기(녹액) 조건하에서 생성되는 추출액의 조성 변화를 고찰하였고

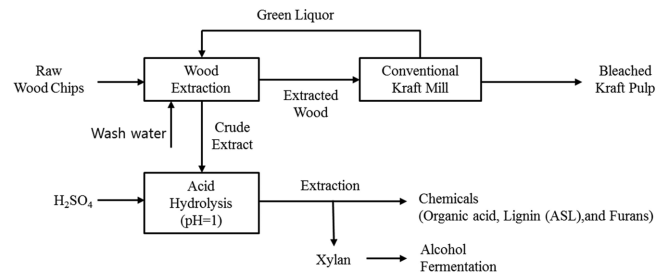


Fig. 1. Schematic flow of proposed pre-pulping extraction process.

또한 펄프 수율에 영향을 저해하지 않는 범위에서 올리고당(oligomeric sugar), 유기산, 및 과분해물 변화를 분석함으로써 최적의 펄프 및 바이오리파이너리 공정 변수를 도출하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2-1. 재료

본 연구에 사용된 혼합 하드우드 칩은 미국 메인주에 위치한 Old Town Fuel and Fiber (구: Red Shield Kraft Pulp Mill) 공장에서 공급 받았다. 수령한 칩은 스크린(screen) 공정을 통해 평균적으로 가로와 세로 길이가 16.0~22.6 mm인 것과 두께가 3~5 mm의 목재 칩만을 선별하여 선 추출공정에 사용하였다. 그 외 여분의 칩 조각을 분쇄기(Willey mill)로 분쇄 후 체(sieve)로 걸러서 30~40 mesh (0.595~0.420 mm) 크기의 목분만을 분석용으로 사용하였다. 초기 기질의 구성성분은 NREL 표준 분석법(Laboratory Analytical Procedure-determination of structural carbohydrates and lignin in biomass) 방법에 따라서 각각 결정되었다[16]. 초기 수령한 칩의 수분 함량은 45% 였다. 성분분석을 위해 분석용 목분을 45~60 °C에서 24시간 건조 후 분석을 수행하였다. 분석한 기질의 구성성분은 다음과 같다. 36.1% 글루칸, 21.4% 자일란, 3.5% 아라비난, 1.8% 만난, 2.5% 갈락탄, 17.2% 칼스리그닌, 7.1% 재, 3.2% 아세틸 그룹, 4% 단백질, 3.6% 우론산 이었다.

### 2-2. 선 추출공정장치 및 방법

추출공정은 미국 메인 주립대(University of Maine, Orono, Maine, USA)에 펄프제지 공정실에 설치되어 있는 플로우(Floor) 급의 20 L 반회전-회분식 반응기(Rocking digester)를 이용하였다(Fig. 2). 우선, 건조기준 목재 칩 2 kg을 반응기에 넣은 후 기질에 대해 TTA (Total Titrated Alkali) 기준 0, 1, 3%, 그리고 5%에 상응하는 녹액(Green Liquor)을 충전하였다. 최초 반응 조건은 반응액(녹액)과 기질(칩)이 최종 4:1(질량비) 비율이 유지되게 조작하였다. 기 비율(RL/W)은 기질에 대한 최초 반응액(MGL)과 칩 내 함유된 수분(MMC)의 합을 건조기준 칩무게(MDW)를 나눈 값으로 정의할 수 있다(식 1).

$$R_{L/W} = \left[ \frac{M_{GL} + M_{MC}}{M_{DW}} \right] \quad (1)$$

0% ( $M_{GL}=0$ ) 녹액반응의 경우는 녹액을 충전하지 않고 100% 고온수 반응을 의미한다. 녹액 성분은 크래프트 공정을 거친 펄프를 물로 세척/충족 후 회수한 약 알칼리성 시약이다. 본 연구에 사용된 녹액은 Old Town Fuel and Fiber에서 공급한 녹액 성분을 중화하여

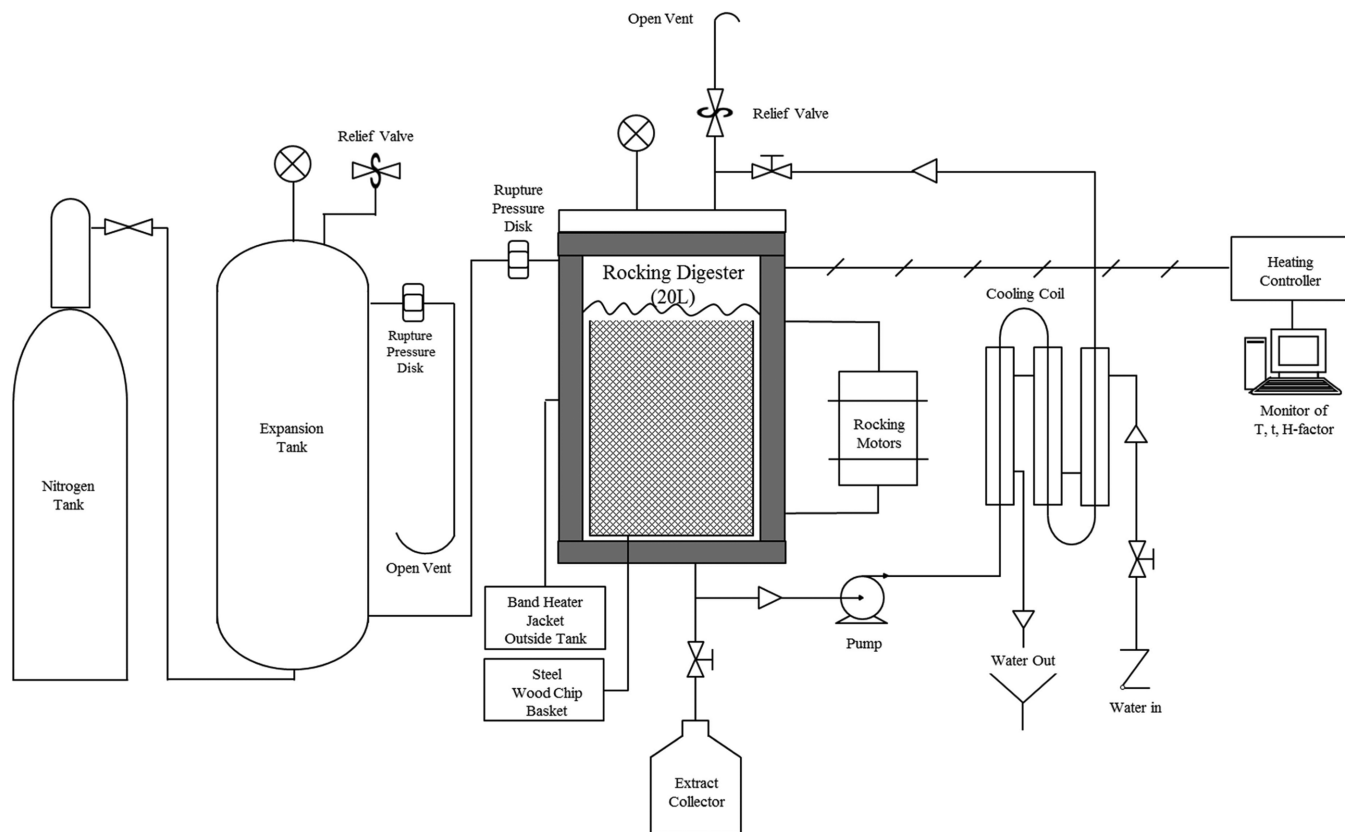


Fig. 2. Schematic diagram of the rocking digester apparatus used to prepare pre-pulping extract.

분석한 성분을 순수 화학약품으로( $\text{Na}_2\text{S}$ : sodium sulfide hydrate, 65% extra pure;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : sodium carbonate monohydrate 99.5% extra pure;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ : sodium sulfate anhydrous, 99.2% extra pure;  $\text{NaOH}$ : sodiumhydroxide pellets, 98.5% extra pure; Fisher, Pittsburgh, PA, USA) 직접 제조하여 사용하였다. 본 연구에 사용된 녹액 조성은 Table 1에 나타내었다. 반응조건의 경우는 최고 반응온도 160 °C에서 각각의 알칼리 농도에 대해 H-Factor 값 400, 600, 그리고 800 목표 값에 도달하게끔 반응시켰다. H-factor 값은 펄핑공정에서 시간에 대한 반응온도의 통합적인 값이다. 이는 시간과 온도에 대한 반응가속도(reaction severity)의 정도를 하나의 단일 변수로 표현할 수 있는 반응 값이다. 본 연구에서 사용된 H-Factor 값은 식 (2)와 같이 정의된다[17].

$$H = \int_{t_0}^t e^{\left[43.19 - \left(\frac{16,113}{T}\right)\right]} dt \quad (2)$$

위 식에서 t (분)는 반응시간을 나타내면 T (온도, Kelvin)는 반응온

도다. 반응 후 반응기로부터 회수된 평균 추출액 양은 한번에 5~6 L 정도였고, 이 추출액을 이용하여 가수분해와 성분분석을 하였다.

### 2-3. 선 추출액 2차 가수분해

선 추출액의 2차 가수분해는 미국신재생에너지연구소(NREL)에서 제시한 NREL 표준 분석법을 근간으로 해서 수행하였다[18]. Garrote [19]의 연구논문에 추출액의 탄수화물 성분 외 각종 유기산이나 퓨란 성분은 추출액의 pH와 반응온도에 의해 성분범위가 결정된다고 보고하고 있다. 본 연구에서 추출된 대부분의 선 추출액은 최종 추출액의 pH가 3~6 범위에 있다. 따라서 모든 추출액을 황산으로 pH=1 까지 낮춘 후 121 °C 조건 40분간 고압멸균기(autoclave)에서 반응시켰다. 이 조건은 최근 Mittal 연구팀에 의해 보고된 조건과 거의 유사한 것이다. 특히 녹액 충전정도가 높은 (1~5% 녹액) 수록 고온수(0% 녹액) 반응 추출액에 비해 많은 양의 황산이 필요했고, 이는 상대적으로 녹액추출액에 대해 높은 가속조건이 필요함을 암시한다.

### 2-4. 분석 및 분석기기

2차 가수분해 반응종료와 동시에 추출액에 함유된 탄수화물, 유기산, 리그닌 및 퓨란 성분을 미국신재생에너지연구소(NREL)에서 제시한 NREL 표준 분석법(Laboratory Analytical Procedure-determination of structural carbohydrates and lignin in biomass)을 근간으로 각 조성물질의 정량적 분석을 실시하였다. 성분은 Aminex HPX-87H 컬럼(300×7.8 mm, Bio-rad, Hercules, USA)이 장착된 Shimadzu model HPLC (LC-20AT Liquid Chromatogram, Shimadzu Corp., Kyoto, Japan)에 의해 결정되었으며 컬럼의 온도는 60 °C를 유지하였다. 이

Table 1. Chemical composition of Green Liquor used in extraction process

Chemicals	Value as $\text{Na}_2\text{O}$	Molar Concentration
Total Titrated Alkaline (TTA)	0, 1, 3 and 5% on wood as $\text{Na}_2\text{O}$	
Sodium hydroxide ( $\text{NaOH}$ )	9.0 g/l as $\text{Na}_2\text{O}$	0.23 M
Sodium sulfide ( $\text{Na}_2\text{S}$ )	29.1 g/l as $\text{Na}_2\text{O}$	0.12 M
Sodium Carbonate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )	70.0 g/l as $\text{Na}_2\text{O}$	0.66 M
Sodium Sulfate ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )	0.8 g/l as $\text{Na}_2\text{O}$	0.002 M
TTA	108.9 g/l as $\text{Na}_2\text{O}$	

동상으로는 5 mM 황산을 사용하였고 유량은 0.6 mL/min으로 50분 동안 분석하였다. Refractive index detector (Waters 2414 system)를 사용하여 단당류 및 유기산을 정량하였고, UV absorption를 사용하여 펙란 성분을 정량화 하였다. 분석용의 모든 시료는 모두 15,000 rpm에서 10분 동안 원심분리 후 0.45  $\mu$ m filter를 통과시켜 적절한 희석 배율을 적용하여 분석을 실시하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 선-펄핑추출액의 특성

선-펄핑추출액 내 대부분의 성분들은 헤미셀룰로오스로부터 추출된 올리고당과, 아세트산, 그리고 젖산(lactic acid), 포름산(formic acid), 리그닌, 및 펙란 성분이었다. Table 2는 녹액 충전량과 H-factor 값에 따라 추출된 선-펄핑추출액을 가수분해 공정을 통하여 각 구성 성분을 분석하여 나타내었다. 그리고, 결과에 대한 경향과 이해를 돕고자 Table 2에서 몇 가지 중요한 성분들에 대해서는 Figure 형태로 도식화하였다.

Fig. 3은 녹액 충전량과 H-factor에 따라 추출된 선-펄핑추출액의 최종 pH 값을 나타낸 그림이다. 녹액 충전 0% TTA, 즉 고온수 반응의 경우는 H-Factor 값이 증가할수록 pH 값이 떨어지는 경향을 보였고, H-factor 값 800에서는 pH 값이 3.3까지 떨어졌다. 반면 녹액 충전량 3% TTA의 경우는 대략 pH 5.6 정도의 값을 유지하였다. 그러나 모든 반응에서 H-factor 값이 증가할수록 pH 값이 미량 감소하는 경향을 보였다. 이는 H-factor 값 즉 반응가속 정도가 증가할수록 녹액 성분이 상대적으로 반응 중에 많이 소진되었고 이런 결과로 아세트산의 성분이 많이 추출되어 pH 값이 낮아지는 경향을 보이는 것으로 판단된다. 결과값을 나타내지는 않았지만, H-factor 값이 증가할수록 추출된 액상 성분에 용해된 고체성분의 비율도 증가하는 경향 또한 보였다.

#### 3-2. 선-펄핑추출액에 용해된 당과 펙란 성분

가수분해 공정을 통해 선-펄핑추출액 내 용해된 당성분들을 분석한 결과 당들의 농도는 녹액의 사용량이 증가할수록 감소하였다.

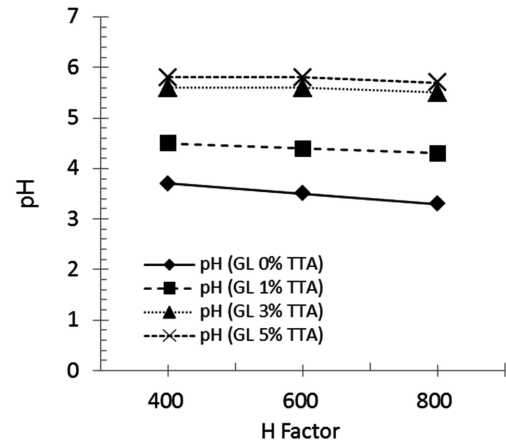


Fig. 3. Pre-pulping extract final pH as a function of green liquor charge and H-factor.

Table 2에 의하면 글루코오스의 경우는 녹액 반응에서는 대략 생산량 범위가 H-factor 값에 따라 0.32~0.60 g/L 였고 반면 고온수 반응의 경우도 그 양이 많진 않지만 1.16~1.75 g/L 였다. 글루코오스 생성량이 고온수에 비해 상대적으로 염기반응에서 적은 이유 중 하나는 고온수 반응의 경우 헤미셀룰로오스 내 아세틸기(acetyl group)에서 생성된 산들이 글루코만난(glucomannan) 내 글루칸(glucan)을 보다 광범위하게 가수분해를 하기 때문인 것으로 몇몇 문헌들에서 보고되어 있다[20-23]. 본 실험에서의 글루코오스의 추출량은 기존 문헌의 결과들과 일치하는 경향을 보였다. 아라비노오스(arabinose)의 경우는 하드우드 내 헤미셀룰로오스 부분에서도 상당히 차지하는 비율이 적은 만큼 추출액 내에도 적은 양이 검출되었다. 아라비노오스는 고온수를 이용한 H-factor 값 800에서 최대 1.26 g/L가 추출되었다(Table 2). 이 값은 H-factor 값 400에서의 결과값과 크게 차이를 보이지 않았다. 다시 말하면 아라비노오스의 경우는 반응가속도가 낮은 경우에서도 쉽게 추출할 수 있는 물질임을 알 수 있었다.

하드우드로부터의 선-펄핑추출공정의 가장 핵심적인 추출물은 통합 자일로스(xmg)이다. Fig. 4는 선-펄핑추출액 내 총 생산된 당함량

Table 2. Extraction conditions and results of acid hydrolyzed pre-pulping extracts

Extraction TTA	Target Extraction H Factor	Glucose	Xylose (xmg) <sup>a</sup>	Arabinose	Total Sugars <sup>b</sup>	Lactic Acid	Formic Acid	Acetic Acid	Total Organic Acid <sup>c</sup>	Furfural	ASL <sup>d</sup>	pH
%	hrs	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	
0	400	1.16	12.58	1.25	14.99	0.00	0.31	3.08	3.39	0.45	0.89	3.7
	600	1.52	22.23	1.08	24.83	0.01	0.35	5.84	6.20	0.86	1.25	3.5
	800	1.75	26.79	1.26	29.80	0.04	0.39	6.42	6.85	1.42	1.87	3.3
1	400	0.41	3.86	0.32	4.59	0.00	0.74	5.45	6.19	0.02	2.06	4.5
	600	0.75	5.25	0.51	6.51	0.23	1.09	6.71	8.03	0.06	3.06	4.4
	800	1.00	7.65	1.21	9.86	0.36	1.26	7.68	9.30	0.07	3.81	4.3
3	400	0.33	2.56	0.30	3.19	0.43	1.42	8.26	10.11	0.00	3.65	5.6
	600	0.40	3.87	0.41	4.68	0.52	1.84	9.54	11.90	0.05	4.06	5.6
	800	0.61	6.02	0.45	7.08	0.81	1.91	10.28	13.00	0.03	4.70	5.5
5	400	0.32	3.01	0.31	3.64	1.71	2.85	9.27	13.83	0.01	4.06	5.8
	600	0.41	3.75	0.48	4.64	1.93	3.25	9.51	14.69	0.02	4.87	5.8
	800	0.43	4.36	0.45	5.24	2.05	3.54	11.38	16.97	0.02	5.29	5.7

<sup>a</sup>the sum total of the corresponding hydrolyzed sugars xylose, manose, and galactose.

<sup>b</sup>the sum total of the three monomeric sugars glucose, xylose (xmg), and arabinose.

<sup>c</sup>the sum total of the three organic acids: lactic, formic, and acetic acids.

<sup>d</sup>ASL=acid soluble lignin.

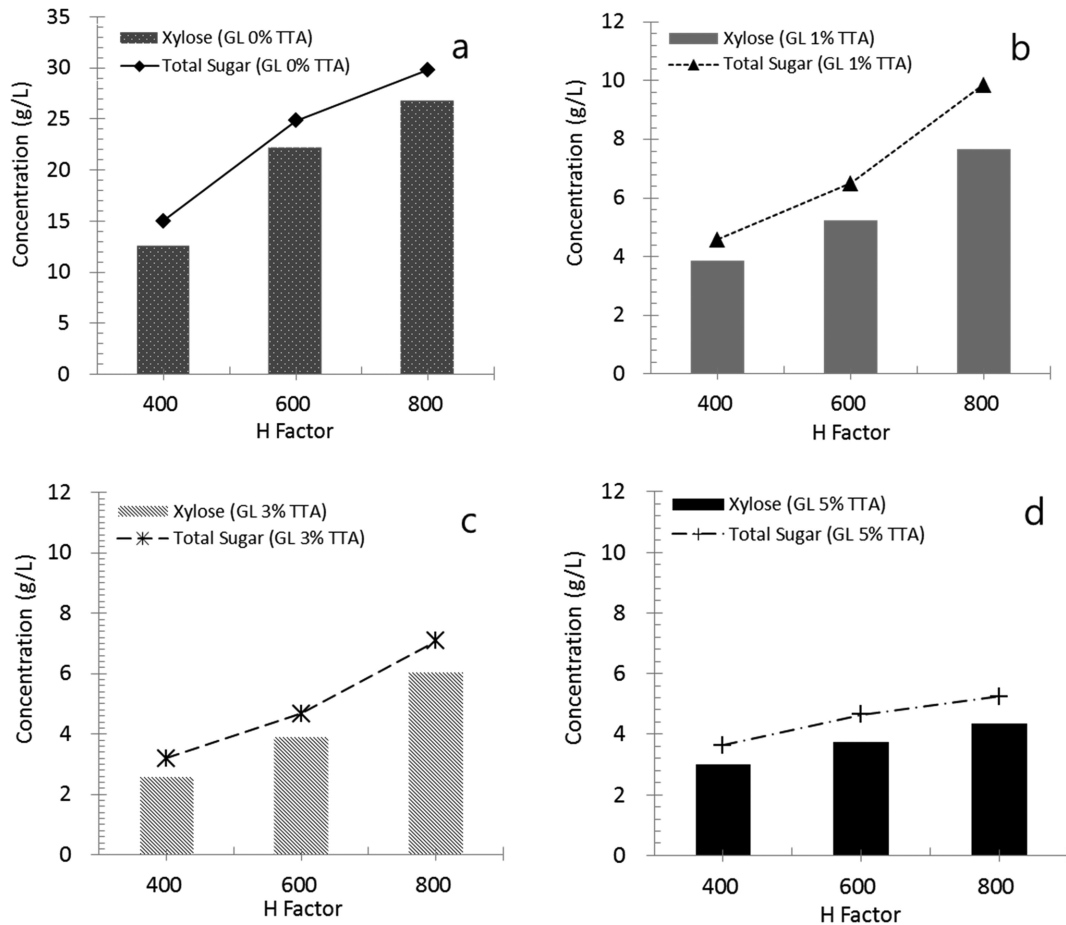


Fig. 4. Xylose (xmg) concentration in pre-pulping extract as a function of green liquor charge and H-factor. (a) green liquor (GL) 0% TTA, (b) green liquor (GL) 1% TTA, (c) green liquor (GL) 3% TTA, and (d) green liquor (GL) 5% TTA.

대비 자일로스 농도값을 나타낸 그림이다. 고온수를 이용한 추출 (Fig. 4(a))의 경우는 다른 어떤 녹액을 이용한 반응보다 자일로스 생산량이 현저히 많았다. 최고 농도는 H-factor 값 800에서 26.79 g/L 였고, 이때 pH 값이 최저 3.3이였다. 또한 Fig. 4에 나타난 결과를 보면 고온수의 경우는 H-factor 값이 높아질수록 자일로스 생산량이 현격히 증가하는 경향을 보이는 반면 녹액 반응의 경우는 미미하게는 증가하지만 거의 연관관계가 없는 것으로 판단되었다. 특히 녹액 5% TTA의 경우(Fig. 4(d))는 자일로스 생산량 대비 연관관계가 없는 것으로 판단되었다. 녹액반응의 경우 1% TTA 충전과 H-factor 800에서 가장 높은 자일로스 생산량(7.65 g/L)을 보였다. 헤미셀룰로오스의 과분해물인 푸란성분의 푸르푸랄(furfural)과 셀룰로오스 과분해물인 HMF(Hydroxymethylfurfural)은 거의 생산되지 않았다. 푸르푸랄의 경우는 고온수 반응, H-factor 값 800에서 최대농도 1.42 g/L였다 (Table 2).

### 3.3. 선-펄핑추출액에 용해된 유기산 및 리그닌 성분

아세트산은 선-펄핑추출공정에서 상품화할 수 있는 아주 중요한 부산물이다. 아세트산의 경우 pH가 아세트산의  $pK_a$  값 4.8보다 큰 조건에서 반응이 이루어 질 경우 헤미셀룰로오스 내 아세틸기로부터 아세테이트형태로 추출된다. 반면 낮은 pH 조건 반응에서는 아세틸기로부터 아세트산 형태로 대부분 추출된다. 따라서, 본 연구와 선행 연구 결과에 의하면 추출된 선-펄핑추출액의 경우는 주로 pH에 따

라서 아세테이트와 아세트산 형태로 추출 용해되었다[20]. Fig. 5는 녹액충진 양과 H-factor 값에 따라 총 유기산 대비 아세트산의 생산량을 농도단위로 나타낸 결과 값이다. Fig. 5 결과에 의하면 아세트산 함량은 H-factor 값의 증가와 녹액충진 양의 증가에 따라 증가하는 경향을 보였다. 그리고 가장 높은 염기 첨가(녹액 5% TTA)와, H-factor값에서 11.38 g/L의 최대값에 도달했다(Fig. 5d). 그러나, 일단 최대농도 값에 도달하면 아세틸기는 더 이상 증가되지 않았으며, 헤미셀룰로오스로부터 더 이상의 추가적인 아세틸기의 제거가 진행되지 않았음을 시사한다. 녹액 선-펄핑추출액을 추가 이차가수분해를 수행하여 아세트산량을 분석하였으나 아세트산량은 거의 변화가 없었다 이는 녹액 선-펄핑추출반응 중 거의 모든 아세틸기가 추출공정 동안 아세트산의 형태로 분리 추출되었음을 암시한다. 반면 고온수 반응을 통해 생산된 선-펄핑추출액 내의 경우는 아세틸 그룹의 절반 이상은 산 가수분해 전에 헤미셀룰로오스에 존재하고 있는 걸로 판명되었다. 고온수에 의해 추출된 추출액에 가수분해 수행 후 결과를 보면 아세트산의 농도는 낮은 H-factor 값에서 가수분해 전 1.3 g/L에서 가수분해 후의 3.08 g/L로, 중간 H-factor에서 2.56 g/L에서 5.84 g/L로, 가장 높은 H-factor에서 2.62 g/L에서 6.42 g/L로 각각 증가하는 양상을 보였다(Table 2). Fig. 1에서 보는 것과 같이 아세트산은 발효 전에 액-액추출(liquid-to-liquid extraction)을 통해 제거할 수 있으며, 바이오리파이너리 공정을 통해 단일 화학물질로써의 상품화가 가능한 물질이다. 결과적으로 선-펄핑추출 공정에서의 아세트산은 발효공정

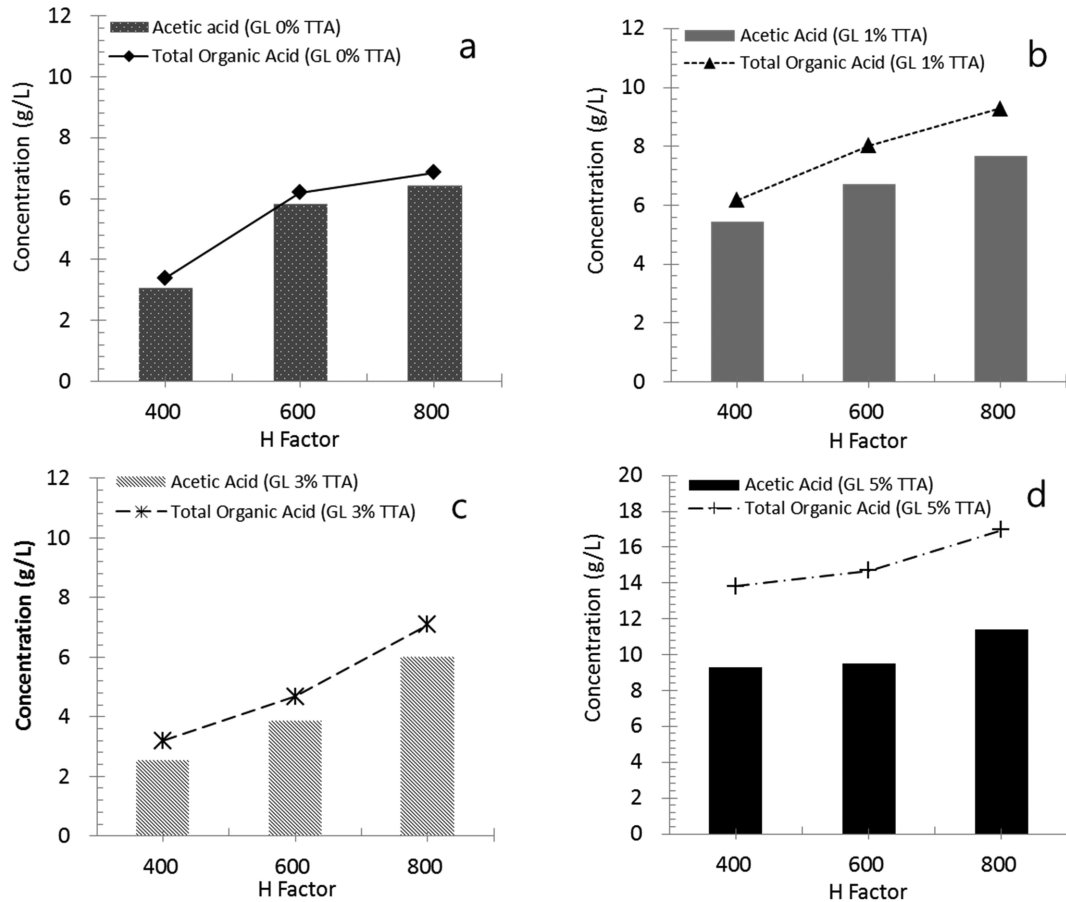


Fig. 5. Acetic acid concentration in pre-pulping extract as a function of green liquor charge and H-factor. (a) green liquor (GL) 0% TTA, (b) green liquor (GL) 1% TTA, (c) green liquor (GL) 3% TTA, and (d) green liquor (GL) 5% TTA.

전 제거되어야 할 억제제이면서 상당히 부가가치가 있는 부산물이다.

선-펄핑추출과정 동안 탄수화물성분의 과분해로 인해 젖산과 포름산이 생성된다. 가수분해된 추출액에서 젖산의 농도는 녹액의 농도와 H-Factor 값이 증가할수록 그 농도가 증가하는 경향을 보였다 (Table 2). 고온수 반응에서는 젖산은 거의 추출되지 않았다. Table 2에서 보여주듯이, 공정 중 생산된 포름산의 경우는 젖산과 유사한 경향을 보였다. 젖산과 포름산의 농도는 염기성도가 커질수록 또한 H-factor 값이 커짐에 따라 점차적으로 증가하였다. 최대 젖산과 포름산의 추출은 녹액농도 5% TTA와 H-factor 값 800에서 생산되었으며 그때 농도는 각각 2.05 g/L, 3.54 g/L였다.

Fig. 1에서 보는 것과 같이 리그닌의 과분해물인 피놀성분(phenolics)은 하향류 공정인 발효공정에서 저해물질로 작용된다. 따라서, 발효 전 반드시 제거되어야 하는 물질이다. 리그닌 중 AIL (acid insoluble lignin=AIL) 경우는 이차 가수분해 후 펄터공정을 통해서 회수가 가능하지만 ASL (acid soluble lignin=ASL)의 경우는 추출액 내에 그대로 존재하게 된다. Fig. 6은 녹액 충전량과 H-factor에 따라 추출된 선-펄핑추출액 내의 ASL 생성된 양을 농도 단위로 나타낸 그림이다. Fig. 6에 의하면 녹액의 농도와 H-factor가 증가함에 따라 추출 용해된 ASL의 농도도 증가하는 경향을 보이고 있다. 최고 농도는 녹액의 충전량 5% TTA 그리고 H-factor 800에서 5.26 g/L였다. ASL의 경우는 발효공정 전 솔벤트 액-액 추출공정을 통하여 회수 및 제거할 수 있다.

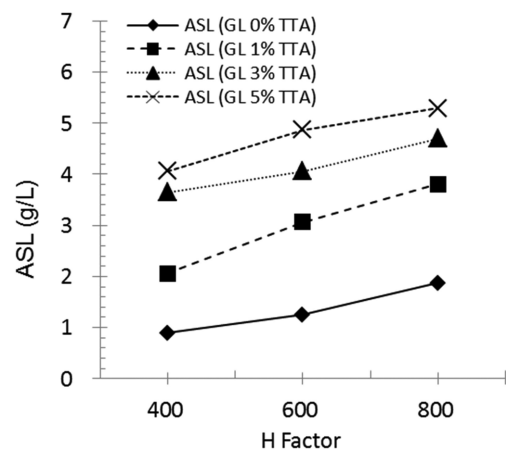


Fig. 6. Acid soluble lignin (ASL) concentration in pre-pulping extract as a function of green liquor charge and H-factor.

#### 4. 결 론

크래프트 펄핑공정 기반으로 한 선-펄핑추출공정은 셀룰로오스 섬유 분해없이, 즉 펄프의 질적 저하없이 선택적으로 헤미셀룰로오스 부분을 회수 가능할 것으로 판단된다. 녹액 3% TTA 충전으로 유사중성에 가까운 조건에서 최종 선-펄핑추출액의 pH를 유지하면서,

셀룰로오스의 자기가수분해에 기인한 아세트산 형성을 막는다. H-factor 800 지점에서 최고 총 당량은 7.08 g/L였고 이때 아세트산의 수율은 10.28 g/L였다. 수치적인 결과는 나타내지 않았지만 고온수 반응조건은 가장 많은 올리고당을 생성하지만, 펄프 수율의 손실을 초래한다. 높은 H-factor 조건에 고온수를 통한 선-펄핑추출 공정으로 얻은 가장 높은 당의 농도는 29.80 g/L였고, 이때 아세트산의 농도는 6.42 g/L였다. 본 연구 펄프 및 바이오리파이너리 공정 일부분인 선-펄핑추출 공정을 통해서 도출된 연구결과물 당과 아세트산 수율 결과를 제시함으로써 펄프 수율과 화학물질 회수 간의 경제적 균형 및 공정 최적화 구현에 기본자료가 될 것으로 기대한다.

## 감 사

본 연구는 한국연구재단의 신진연구지원사업(과제번호: 2012R1A1A1003107)의 지원에 의하여 이루어진 연구입니다.

## References

- Biermann, C., Handbook of Pulping and Papermaking, 2nd ed., Academic Press, California, CA(1996).
- Sjöström, E., Wood Chemistry: Fundamentals and Applications, 2nd ed., Academic Press, California, CA(1993).
- Gabrielii, I., Gatenholm, P., Glasser, W. G., Jain, R. K. and Kenne, L., "Separation, Characterization and Hydrogel-formation of Hemicellulose from Aspen Wood," *Carbohydr. Polym.*, **43**, 367-374(2000).
- Um, B. H. and van Walsum, G. P., "Acid Hydrolysis of Hemicellulose in Green Liquor Pre-pulping Extract of Mixed Northern Hardwoods," *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **153**, 127-138(2009).
- Ebringerova, A., Hromadova, Z., Kaucurakova, M. and Antal, M., "Quaternizedxylans: Synthesis and Structural Characterization," *Carbohydr. Polym.*, **24**, 301-308(1994).
- Jain, R. K., Sjostedt, M. and Glasser, W. G., "Thermoplastic Xylan Derivatives with Propylene Oxide," *Cellulose. Andover.*, **7**(4), 319-336(2000).
- Niu, W., Molefe, M. N. and Frost, J. W., "Microbial Synthesis of the Energetic Material Precursor 1,2,4-Butanetriol," *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 12998(2003).
- Brasch, D. J. and Free, K. W., "Prehydrolysis-Kraft Pulping of Pinusradiata Grown in New Zealand," *Tappi*, **48**(4), 245-248(1965).
- Amidon, T. and Liu, S., "Water-based Woody Biorefinery," *Biotechnology Advances.*, **27**(5), 542-550(2009).
- Mendes, C. V. T., Carvalho, M. G. V. S., Baptista, C. M. S. G., Rocha, J. M. S., Soares, B. I. G. and Sousa, G. D. A., "Valorisation of Hardwood Hemicelluloses in the Kraft Pulping Process by Using An Integrated Biorefinery Concept," *Food and Bioproducts Processing*, **87**, 197-207(2009).
- Frederick, W. J., "Co-production of Ethanol and Cellulose Fiber from Southern Pine: A Technical and Economic Assessment," *Biomass Bioenerg.*, **32**, 1293-1302(2008).
- Um, B. H. and vanWalsum, G. P., "Mass Balance on Green Liquor Pre-pulping Extraction of Northeast Mixed Hardwood," *Biore-sour. Technol.*, **101**, 5978-5987(2010).
- Huang, H. J., Ramaswamy, S., Al-Dajani, W. W. and Tschirner, U. W., "Process Modeling and Analysis of Pulp Mill-based Integrated Biorefinery with Hemicellulose Pre-extraction for Ethanol Production: A Comparative Study," *Bioresour. Technol.*, **101**, 624-631(2010).
- Al-Dajani, W. W. and Tschirner, U. W., "Pre-extraction of Hemicelluloses and Subsequent Kraft Pulping, Part 1: Alkaline Extraction," *Tappi J.*, **7**(6), 3-8 (2008).
- Park, Y. C., Kim, J. W. and Kim, J. S., "Pretreatment Characteristics of Ammonia Soaking Method for Cellulosic Biomass," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **49**(3), 292-296(2011).
- Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Tmpleton, D. and Crocker, D., "Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass," National Renewable Energy Laboratory NREL/TP-510-42618 ed. Golden, CO(2010).
- Sixta, H., Handbook of Pulp Vol. 1., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., KGaA, Weinheim, Germany(2006).
- Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J. and Tmpleton, D., "Determination of Sugars, Byproducts, and Degradation Products in Liquid Fraction Process Samples," National Renewable Energy Laboratory NREL/TP-510-42623 ed. Golden, CO, (2008).
- Garrote, G., Dominguez, H. and Parajo, J. C., "Generation of Xylose Solution from Eucalyptus Globulus Wood by Autohydrolysis-posthydrolysis Processes: Posthydrolysis kinetics," *Biore-sour. Technol.*, **79**(2), 155-164(2001).
- Um, B. H., Friedman, B. and vanWalsum, G. P., "Conditioning Harwood-derived Pre-puping Extracts for Use in Fermentation Through Removal and Recovery of Acetic Acid Using Trioctylphosphine Oxide (TOPO)," *Holzforschung*, **65**, 51-58(2011).
- Um, B. H. and Bae, S. H., "Statistical Methodology for Optimizing the Dilute Acid Hydrolysis of Sugarcane Bagasse," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**(5), 1172-1176(2011).
- Gray, M. C., Converse, A. O. and Wyman, C. E., "Sugar Monomer and Oligomer Solubility. Data and Predictions for Application to Biomass Hydrolysis," *Appl. Biochem. Biotechnol*, **105-108**, 179-193(2003).
- Dietrichs, H. H., "Behavior of Carbohydrates During Heartwood Formation," *Holzforschung*, **18**(1-2), 14-24(1964).