

## 리그노셀룰로오스 물질의 추출을 위한 공용용매 탐색 (3) - 상수리나무 흑액 내 리그린 회수를 위한 침전용매 탐색 -

이철우<sup>1</sup>, 이광섭<sup>2</sup>, 류정용<sup>3†</sup>, 최경화<sup>4†</sup>

접수일(2022년 11월 29일), 수정일(2022년 12월 17일), 채택일(2022년 12월 20일)

### Exploring Deep Eutectic Solvents for the Extraction of Lignocellulosic Materials (3) - Study on Precipitation Solvents for Lignin Recovery from the Black Liquors of Sawtooth Oak Pulping -

Cheol Woo Lee<sup>1</sup>, Kwang Seob Lee<sup>2</sup>, Jeong-Yong Ryu<sup>3†</sup> and Kyoung-Hwa Choi<sup>4†</sup>

Received November 29, 2022; Received in revised form December 17, 2022; Accepted December 20, 2022

#### ABSTRACT

This study evaluated whether lignin can be recovered in three different deep eutectic solvent (DES) black liquors by adding various precipitation solvents. Three DES black liquors prepared by cooking the oak wood chip with carboxylic acid-based DES, phenol-based DES, and alkaline organic compound-based DES were used in this study. Six solvents were used as precipitation solvents, including distilled water, ethanol, acetone, 5% sodium hydroxide, 5% sulfuric acid, and 20% acetic acid.

The solvent causing precipitation in each black liquor differed depending on the types of DES used to extract the wood chips. The precipitation efficiency of each solvent was also varied. In the case of the carboxylic acid-based DES black liquor, distilled water had the best precipitation characteristics. In contrast, it was found that acetone for the phenol-based DES black liquor, and 20% acetic acid solution for the alkaline organic compound-

1 강원대학교 창강제지기술연구소(Changgang Institute of Paper Science and Technology, Kangwon National University), 전임연구원

2 강원대학교 창강제지기술연구소(Changgang Institute of Paper Science and Technology, Kangwon National University), 책임연구원

3 강원대학교 산림환경과학대학 목재종이과학부 종이소재과학전공(Department of Paper Science & Engineering, College of Forest and Environmental Sciences, Kangwon National University), 교수

4 강원대학교 창강제지기술연구소(Changgang Institute of Paper Science and Technology, Kangwon National University), 연구교수  
† 교신저자(Corresponding Author): E-mail: bleaching@kangwon.ac.kr (Address: Changgang Institute of Paper Science and Technology, Kangwon National University, Chuncheon, Republic of Korea)

‡ 공동교신저자(Co-corresponding Author): E-mail: jyryu@kangwon.ac.kr (Address: Department of Paper Science & Engineering, College of Forest and Environmental Sciences, Kangwon National University, Chuncheon, Republic of Korea)

based DES black liquor were the most suitable precipitation solvents. It is expected that lignin recovery in the DES black liquor is relatively simple by various solvent treatments.

**Keywords:** Deep eutectic solvent (DES), phenol-based DES, Alkali-based DES, carboxylic acid-based DES, lignin recovery, precipitation solvent

## 1. 서론

글로벌 환경 규제 정책에 대응하여 생분해성의 지속가능한 친환경 소재에 대한 관심이 높아지고 있다. 목질계 리그노셀룰로오스는 대표적인 친환경 소재로 펄프 및 제지산업에서의 주요 원료로 사용된다. IT 산업의 발전과 함께 기록문화가 디지털화되면서 인쇄용지 시장이 점차 축소되고 있어 펄프 및 제지산업에서는 이를 해결하기 위한 방안으로 친환경 소재인 목질계 리그노셀룰로오스를 다양한 석유 기반 소재를 대체할 수 있는 소재로 활용하기 위해 힘쓰고 있다. 또한 환경 규제에 대응한 청정 생산기술 개발 연구도 활발히 진행되고 있는데, 리그노셀룰로오스의 분리 및 추출을 위한 공용용매(deep eutectic solvent, DES)를 적용하는 연구도 이와 같은 청정 생산기술 개발 연구의 일환이다.

공용용매는 용점이 높은 두 가지 이상의 물질들 간의 수소결합을 통해 상온에서 액화되는 성질을 이용하여 제조되는 대표적인 친환경 녹색 용매(green solvents)로서 제조가 복잡한 이온성 용매와 달리 생산단가가 저렴한 재생가능한 생분해성 용매로서 비휘발성, 무독성 등의 장점을 가지고 있다. 특히, 공용시키는 구성 성분 및 비율의 조절을 통해 다양한 물리 화학적 성상을 가지는 DESs 제조가 가능하기 때문에 이온성 용매와 마찬가지로 'designer solvent'로서 활용 가능하다.<sup>1-6)</sup> 이에 리그노셀룰로오스 바이오매스의 추출, 분리에 공용용매를 적용하기 위한 다양한 연구가 수행되고 있다.<sup>3-9)</sup>

리그노셀룰로오스의 추출을 위한 공용용매를 탐색하기 위한 연구로 젯산과 염화콜린을 공용시켜 제조한 카복실산 기반 공용용매, 레조시놀과 염화콜린을 공용시켜 제조한 페놀류 기반 공용용매, 탄산칼륨과 글리세린을 공용시켜 제조한 무기 알칼리 기반 공용용매를 제조한 후

국내산 소나무 혼합 목분(Korean pine mixed wood meal)과 리그닌 및 셀룰로오스 표준 물질들에 대한 추출 효율을 비교, 분석하였다. 그 결과, 공용용매 종류별 목분의 추출효율은 젯산과 염화콜린을 공용시켜 제조한 카복실산 기반 공용용매, 무기 알칼리 기반 공용용매, 젯산과 베타인을 공용시켜 제조한 카복실산 기반 공용용매, 페놀류 기반 공용용매 순으로 나타났으며, 리그닌 표준 물질에 대한 추출률은 페놀류 기반 공용용매, 젯산과 염화콜린을 공용시켜 제조한 카복실산 기반 공용용매, 무기 알칼리 기반 공용용매 순으로 추출되어 공용용매 처리에 의해 상당량의 리그닌이 추출됨을 확인하였다.<sup>10,11)</sup>

리그닌은 목재의 20-30%를 차지하는 주성분 중 하나로 정밀화학제품, 탄소섬유, 바이오 플라스틱, 활성탄소, 페놀 등 다양한 고부가가치 제품의 원료로 사용할 수 있다. 그러나 펄프 증해 후 발생하는 리그닌은 대부분 연소되어 펄프, 제지공정에서 에너지원으로 사용되어 왔다. 최근 들어 자원 저감 등에 원인에 기인하여 펄프 흑액 내 리그닌의 회수, 재이용하려는 노력들이 이루어지고 있다.<sup>12-15)</sup> 본 연구에서는 공용용매 증해 후 발생하는 흑액 내 리그닌의 회수 방안 마련을 위해 카복실산 기반 공용용매, 페놀류 기반 공용용매, 알칼리 유기물질 기반 공용용매로 상수리나무 목재칩을 추출하여 흑액을 제조하고, 다양한 용매들에 대한 흑액의 침전 효율을 비교, 분석하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

#### 2.1.1 목재칩

본 연구에서는 공용용매 추출 흑액 제조를 위해 국립산

림과학원에서 제공한 국내산 상수리나무(Sawtooth oak, *Quercus acutissima* Carruth, Korea) 목재칩을 공시재료로 사용하였다.

### 2.1.2 시약

공용용매 제조를 위한 시약으로 젖산(lactic acid, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>, 90%, extra pure, DaeJeong, Korea), 레조시놀(resorcinol, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, 98%, extra pure, DaeJeong, Korea), 이미다졸(Imidazole, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, 99.5%, guaranteed reagent, DaeJeong, Korea), 염화콜린(choline chloride, C<sub>5</sub>H<sub>14</sub>ClNO, 99%, guaranteed reagent, DaeJeong, Korea), 글리세린(glycerine, 99%, extra pure, DaeJeong, Korea) 등을 사용하였다.

또한 흑액 내 리그닌 침전 시험을 위해 증류수, 에탄올(ethanol, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, 70~75%, extra pure, DaeJeong, Korea), 아세톤(acetone, CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>, 99.5%, extra pure, DaeJeong, Korea)을 사용하였으며, 5% 수산화나트륨 용액, 5% 황산 용액, 20% 아세트산 용액을 제조하여 사용하였다. 알칼리 및 산 용액 제조를 위한 시약은 모두 국내 약품 회사(DaeJeong, Korea)에서 구입한 분석용 시약을 사용하였다.

## 2.2 실험방법

### 2.2.1 공용용매 제조

본 연구에서는 Table 1에 기술된 조건으로 카복실산, 페놀류, 알칼리성 유기물 기반의 공용용매 3종을 제조하였다. pH 미터(AB 150, Fisher Scientific, USA)를 이용하여 각 공용용매의 pH를 측정된 결과, 카복실산 기반 공용용매는 0.3, 페놀류 기반 공용용매는 4.3, 알칼리성 유기물 기반 공용용매는 10.8이었다.

### 2.2.2 상수리 목재칩 추출실험

상수리나무의 공용용매 추출시험을 위해 먼저 상수리나무 목재칩을 섬유방향의 길이 25 mm, 두께 4 mm, 폭 7~10 mm 내외 크기로 절삭하였다. 재단한 목재칩을 유리 증구병에 넣고, 공용용매를 첨가한 후 50℃의 항온수조에서 1시간 동안 선 팽윤처리(pre-swelling treatment) 하여 주었다. Table 2의 조건으로 오일 배스를 이용하여 상수리나무 목재칩의 추출시험을 대기압 조건에서 수행하였다.

### 2.2.3 증해 후 흑액 분리 및 침전 실험

증해 후 상수리나무 추출 흑액 내 리그닌의 회수를 위한 침전 용매를 탐색하기 위해서 먼저 진공 여과장치와 부후너 깔때기를 이용하여 흑액을 여과, 분리하였다. 분리된 흑액과 침전 용매를 Table 3에서 보는 바와 같이

Table 2. Extraction condition of oak chip using three different DESs

Conditions		Contents
Concentration of chip (% w/w)		≈ 10
Pre-swelling conditions	Temperature (°C)	50
	Time (hours)	1
Extraction conditions	Temperature (°C)	170
	Time (hours)	2

Table 3. Precipitation condition of each DES black liquor using six different solvents

Conditions	Contents
Mixing ratio of solvents to black liquor (g/g)	3/27
Mixing time (s)	60
Precipitation time (hours)	12
Precipitation temperature (°C)	23

Table 1. DESs type and its preparation conditions

Classification	Hydrogen bonding donor	Hydrogen bonding acceptor	Molar ratio	Temp. (°C)	Time (min)
Carboxylic acid based DES (LC 2:1)	Lactic acid	Choline chloride	2:1	70	60
Phenol based DES (RC 1:1)	Resorcinol	Choline chloride	1:1	90	120
Alkaline organic compound based DES (GI 0.9:1)	Glycerine	Imidazole	0.9:1	50	60

1:9의 비율로 혼합한 후 볼텍스 믹서(M37615, Barnstead Thermolyne, USA)를 이용하여 60초 동안 교반시키고, 12시간 동안 침전시켰다. 공용용매 및 침전용매 종류별 침전 양상을 육안 관찰하였으며, 회수되는 리그닌 함량을 비교하기 위해 진공 여과장치와 부후너 깔때기를 이용하여 여과, 분리하여 건조 후 무게를 칭량하였다. 흑액 및 리그닌의 여과를 위해 공극 크기 1.6  $\mu\text{m}$ , 직경 110 mm 인 유리섬유여과지(GF/A, Whatman, USA)를 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 카복실산 기반 공용용매에 의해 추출된 흑액의 침전용매 종류별 침전 특성

젯산 2몰과 염화콜린 1몰을 공용시켜 제조한 카복실산 기반 공용용매를 이용하여 상수리나무 목재칩을 증해하고, 6종의 용매 종류별 그 흑액의 침전 특성을 육안 분석한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 5% 수산화나트륨 용액을 제외한 증류수, 에탄올, 아세톤, 5% 황산 용액, 20% 아세트산 용액을 혼합한 경우 흑액 내 침전이 발생하는 것을 확인하였으며, 특히 증류수, 5% 황산 용액, 20% 아세트산 용액에서의 침전 특성이 2종의 유기용매들보다 우수한 것을 확인하였다. 3 g의 카복실산 기반 공용용매 흑액 중 실제 회수되는 리그닌의 양(mg)을 분석한 결과는 Fig. 2에 나타내었다. 카복실산 기반 공용용매 흑액에 증류수를 첨가한 경우의 리그닌 회수량이 32.2 mg으로 가장 높았으며, 이후 5% 황산 용액(31.5 mg), 20% 아세트산 용액(22.2 mg), 아세톤(10.3 mg), 에탄올(4 mg) 순이었다. 알칼리 용액인

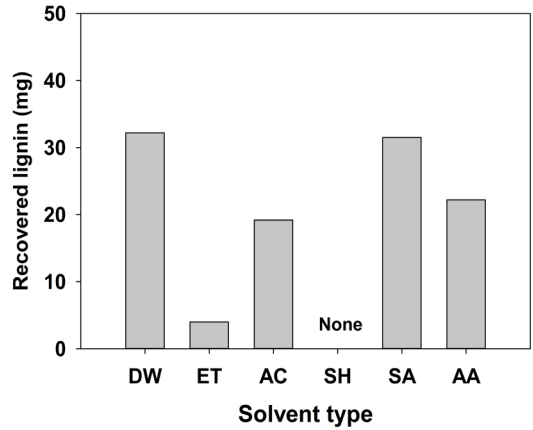


Fig. 2. Changes in the lignin content recovered from carboxylic acid based DES black liquor according to the types of solvent (DW: distilled water, ET: ethanol, AC: acetone, SH: 5% sodium hydroxide soln., SA: 5% sulfuric acid soln., AA: 20% acetic acid soln.).

5% 수산화나트륨 용액을 사용한 경우에는 Fig. 1에서 확인한 바와 같이 리그닌 회수가 불가능한 것으로 나타났다. 이와 같은 결과들로 볼 때 카복실산 기반 공용용매(LC 2:1) 흑액 내 리그닌의 회수 용매로 증류수를 사용하는 것이 가장 적합한 것으로 판단된다. 또한 증해 후 펄프 세척 시 리그닌이 응집되어 섬유 내에 잔존할 수 있으므로 물을 세척 용매로 사용하는 것은 적합하지 않을 것으로 판단된다.

#### 3.2 페놀류 기반 공용용매에 의해 추출된 흑액의 침전용매 종류별 침전 특성

레조시놀 1몰과 염화콜린 1몰을 공용시켜 제조한 페놀

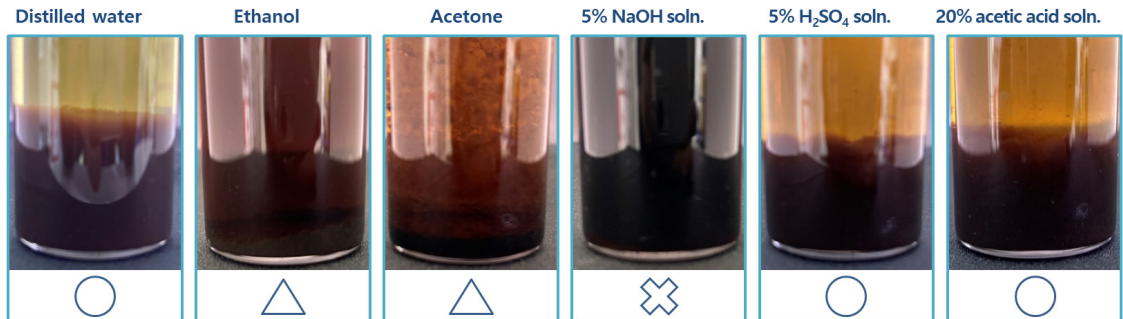


Fig. 1. Pictures of precipitation of carboxylic acid based DES black liquor according to the types of solvent.

류 기반 공용용매를 이용하여 상수리나무 목재칩을 증해하고, 6종의 용매 종류별 그 흑액의 침전 특성을 육안 분석한 결과는 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 카복실산 기반 흑액의 경우와 달리 6종의 침전 용매들에 대한 흑액 내 침전 특성이 상대적으로 낮음을 확인할 수 있었다. 이는 페놀류 기반 공용용매에 의해 추출된 리그닌의 양이 카복실산 기반 공용용매에 의한 추출된 리그닌 양보다 적기 때문으로 판단된다. 서론에서도 언급한 바와 같이 카복실산 기반 공용용매와 페놀류 기반 공용용매를 이용한 목분 추출 실험 결과, 카복실산 기반 공용용매 처리에 의한 추출물이 페놀류 기반 공용용매 처리 시 보다 상대적으로 높게 나타났다.<sup>10)</sup> 각 용매별 침전 특성을 비교한 결과 카복실산 기반 공용용매의 경우와 마찬가지로 5% 수산화나트륨 용액을 제외한 증류수, 에탄올, 아세톤, 5% 황산 용액, 20% 아세트산 용액을 혼합한 경우 흑액 내 침전이 발생하는 것을 확인하였다. 페놀류 기반 공용용매 흑액의 경우에는 아세톤을 혼합한 경우의 침전 특성이 가장 우수한 것으로 확인하였다. 3 g의 페놀류 기반 공용용매 흑액 중 실제 회수되는 리그닌의 양(mg)을 분석한 결과는 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 아세톤을 첨가한 경우의 리그닌 회수량이 28.1 mg이었으며, 나머지 5종의 용매 첨가에 의해서는 리그닌이 회수되지 않았다. 이와 같은 결과들로 볼 때 페놀류 기반 공용용매(RC 1:1) 흑액 내 리그닌의 회수 용매로 아세톤을 사용하는 것이 가장 적합한 것으로 판단된다. 또한 증해 후 펄프 세척 시 리그닌이 응집되어 섬유 내에 잔존할 수 있으므로 물 이외에 세척 용매를 탐색할 필요가 있다고 판단된다.

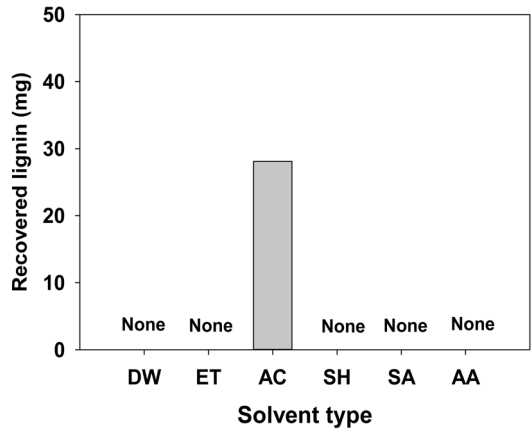


Fig. 4. Changes in the lignin content recovered from phenol based DES black liquor according to the types of solvent (DW: distilled water, ET: ethanol, AC: acetone, SH: 5% sodium hydroxide soln., SA: 5% sulfuric acid soln., AA: 20% acetic acid soln.).

### 3.3 알칼리 유기물질 기반 공용용매에 의해 추출된 흑액의 침전용매 종류별 침전 특성

알칼리 유기물질인 이미다졸 1몰과 글리세롤 0.9몰을 공용시켜 제조한 알칼리 유기물질 기반 공용용매를 이용하여 상수리나무 목재칩을 증해하고, 6종의 용매 종류별 그 흑액의 침전 특성을 육안 분석한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 에탄올을 첨가한 경우의 침전 양상이 가장 우수하였으며, 산성 용매인 5% 황산 용액과 20% 아세트산 용액을 첨가한 경우에도 흑액 내 침전이 발생하였다. 아세톤의 경우에는 아주 미량의 침전이 발생되는 것이 육안 관찰되었으며, 증류수

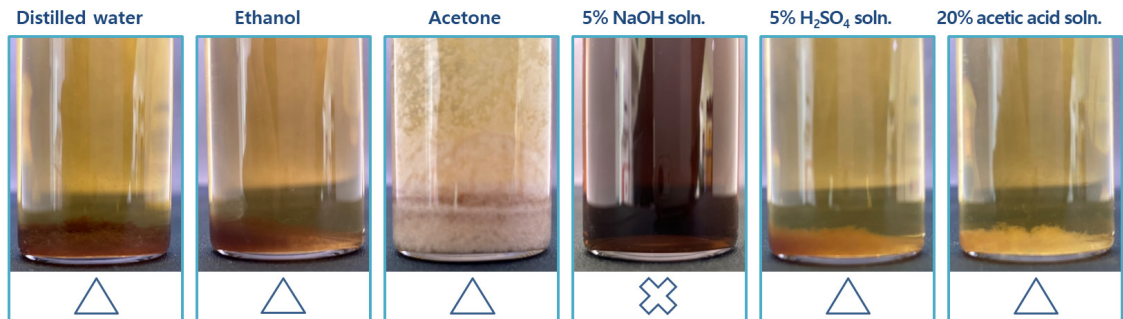


Fig. 3. Pictures of precipitation of phenol based DES black liquor according to the types of solvent.

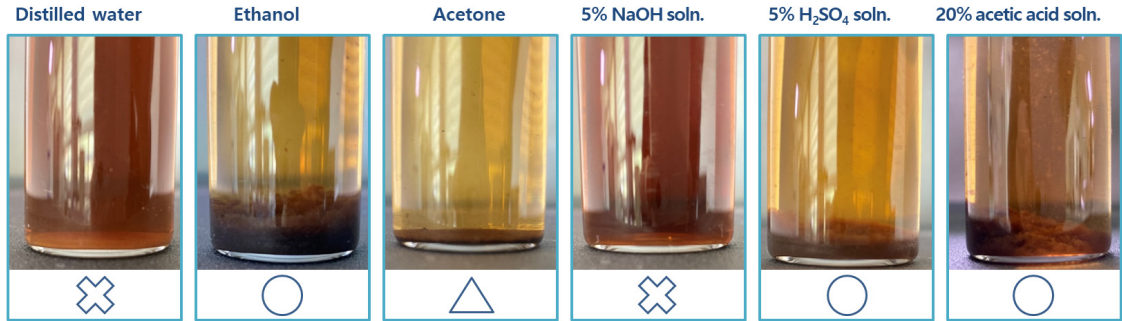


Fig. 5. Pictures of precipitation of alkaline organic compound based DES black liquor according to the types of solvent.

와 5% 수산화나트륨 용액을 첨가한 경우에는 침전이 발생하지 않았다. 3 g의 알칼리 유기물질 기반 공용용매 흑액 중 실제 회수되는 리그닌의 양(mg)을 분석한 결과는 Fig. 6에 나타내었다. 에탄올 첨가 시 침전 양상이 가장 좋았던 육안 관찰된 결과 달리 산성 용매인 5% 황산 용액(25.4 mg)과 20% 아세트산 용액(26.5 mg)을 첨가한 경우의 리그닌 회수량이 가장 많았으며, 이후 아세톤(4.8 mg), 에탄올(2.4 mg) 순으로 리그닌이 회수되었다. 증류수와 5% 수산화나트륨 용액을 사용한 경우에는 Fig. 5에서 확인한 바와 같이 리그닌 회수가 불가능한 것으로 나타났다. 이와 같은 결과들로 볼 때 카복실산 공용

용매(LC 2:1) 흑액 내 리그닌의 회수 용매로 산성 용매 특히 20% 아세트산 용매를 사용하는 것이 가장 적합한 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 공용용매 종류별 흑액 내 리그닌의 회수 방법을 탐색하기 위해 카복실산 기반 공용용매, 페놀류 기반 공용용매, 알칼리 유기물질 기반 공용용매로 상수리나무 목재칩을 추출하고 얻어진 흑액 시료들에 대한 다양한 용매들의 침전 효율을 비교 분석하였다. 목재칩을 추출하는 공용용매 종류에 따라 각 흑액 내 침전을 발생시키는 용매가 다르게 나타났으며, 용매별 침전 효율 또한 다르게 나타났다. 카복실산 기반 공용용매 흑액의 경우 증류수가 가장 좋은 침전 특성을 나타냈으며, 페놀류 기반 공용용매 흑액의 경우에는 아세톤, 알칼리 유기물질 기반 공용용매 흑액은 20% 아세트산 용매가 침전 용매로 가장 적합한 것으로 나타났다. 이와 같은 결과들로 볼 때 다양한 용매 처리에 의해 비교적 간단하게 공용용매 흑액 내 리그닌 회수가 가능할 것으로 예상된다. 침전 용매의 종류 이외에 리그노셀룰로오스 물질의 종류, 침전 온도, 침전 용매 첨가 비율, 침전 시간 등 다양한 침전 조건들에 따라 리그닌의 회수 특성이 달라질 가능성이 있을 것으로 판단되므로 이에 대한 후속 연구가 진행될 필요가 있다.

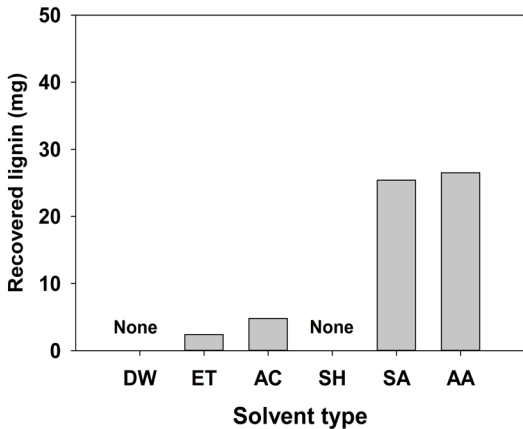


Fig. 6. Changes in the lignin content recovered from alkaline organic compound based DES black liquor according to the types of solvent (DW: distilled water, ET: ethanol, AC: acetone, SH: 5% sodium hydroxide soln., SA: 5% sulfuric acid soln., AA: 20% acetic acid soln.).

## 사 사

이 성과는 2019년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2019R1A2C1C009096).

## Literature Cited

- Lee, Y. R., Lee, Y. J. and Row, K. H., Extraction of caffeic acid and rosmarinic acid from *Zostera marina* based on ionic liquids and deep eutectic solvent, *Korean Chemical Engineering Research* 52(4):481-485 (2014).
- Yinzhe, J. and Row, K. H., Adsorption isotherm of ibuprofen on molecular imprinted polymer, *Korean Journal of Chemical Engineering* 22(2):264-267 (2005).
- Francisco, M., van den Bruinhorst, A. and Kroon, M. C., New natural and renewable low transition temperature mixtures (LTTMs): Screening as solvents for lignocellulosic biomass processing, *Green Chemistry* 14:2153-2157 (2012).
- Kroon, M. C., Francisco, M. and van den Bruinhorst, A., Pretreatment of lignocellulosic biomass and recovery of substituents using natural deep eutectic solvents/compound mixtures with low transition temperatures, *US* 14/391,165 (2014).
- Kumar, A. K., Parikh, B. S. and Pravakar, M., Natural deep eutectic solvent mediated pretreatment of rice straw: Bioanalytical characterization of lignin extract and enzymatic hydrolysis of pretreated biomass residue, Online version, *Environmental Science and Pollution Research* (2015).
- Dominguez de María, P., Recent trends in (ligno)cellulose dissolution using neoteric solvents: Switchable, distillable, and bio-based ionic liquids, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 89(1):11-18 (2014).
- Zhang, Q., Benoit, M., De Oliverial Vigier, K., Barrault, J. and Jérôme, F., Green and inexpensive choline-derived solvent for cellulose decrystallization, *Chemistry-A European Journal* 18(4):1043-1046 (2012).
- Jablonský, M., Škulcová, A., Kamenská, L., Vrška, M. and Šima, J., Deep eutectic solvents: Fractionation of wheat straw, *BioResources* 10(4):8039-8047 (2015).
- Choi, K. H., Lee, C. W., Lee, M. K. and Ryu, J. Y., A study for evaluating applicability of deep eutectic solvent in a lignin extraction, *Proceedings of Spring Conference of the Korea TAPPI*:22 (2018).
- Lee, C. W., Ryu, J. Y. and Choi, K. H., Exploration of deep eutectic solvents for the extraction of lignocellulosic materials, *Journal of Korea TAPP* 52(1):5-10 (2020).
- Choi, K. H., Lee, C. W., Lee, K. S. and Ryu, J. Y., Exploring deep eutectic solvents for the extraction of lignocellulosic materials (II)-Extraction test for lignin- and cellulose-based standard materials-, *Journal of Korea TAPP* 53(3):29-35 (2021).
- Sundin, J., Precipitation of kraft lignin under alkaline conditions, Doctoral thesis, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden (2000).
- Norberg, I., Carbon fiber from kraft lignin, Doctoral thesis, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden (2012).
- Zhu, W., Equilibrium of lignin precipitation, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden (2013).
- Hanaguchi, M., Cardoso, M. and Vakkilainen, E., Alternative technologies for biofuels production in kraft pulp mills - Potential and prospects, *Energies* 5(7):2288-2309 (2012).