

木屑을 原料로 하는 糖類 製造에 關한 研究—第 I 報 :  
 羅王材 Xylan의 加水分解速度

姜 龍 植 · 柳 滿 枝

中央大學校 工科大學 化學工學科

(접수 1975. 12. 10)

Saccarification of Sawdust: Part I. Hydrolysis Rate of  
 Lauan Wood Xylan

Yongshik Kang and Manji Yoo

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering  
 Chungang University, Seoul 150, Korea*

(Received December 10, 1975)

要 約

羅王材 톱밥에서 xylan을 分離하고, 이것을 1~15%濃度の 黃酸溶液을 써서 70~110°C의 溫度에서 加水分解하여, 그 結果를 速度論的 立場에서 考察하였다. 羅王材 xylan에는 加水分解가 쉬운 部分 (A部)과 어려운 部分 (B部)이 共存하며, A部와 B部の 加水分解速度定數 各各  $k_A$  [min<sup>-1</sup>] 및  $k_B$  [min<sup>-1</sup>]와 xylose의 分解速度定數  $k_D$  [min<sup>-1</sup>]의 實驗式으로서, 溫度  $T$  [°K]와 黃酸濃度  $C$  (%)를 變數로 하는 다음의 結果를 얻었다. :

$$k_A = 1.24 \times 10^7 \cdot C^{1.40} \exp(-32200/RT)$$

$$k_B = 2.97 \times 10^{11} \cdot C^{1.65} \exp(-25300/RT)$$

$$k_D = 9.53 \times 10^{12} \cdot C^{1.55} \exp(-29900/RT)$$

Abstract

The hydrolysis rates of Lauan wood xylan have been investigated under some favorable conditions. The results show that the rates process can be divided into two stages which proceed at different rates. The equations describing the rate constants of both stages,  $k_A$  [min<sup>-1</sup>] and  $k_B$  [min<sup>-1</sup>], and

the decomposition rate of xylose,  $k_D$  [ $\text{min}^{-1}$ ], are given as functions of sulfuric acid concentration,  $C$  (%), and absolute temperature,  $T$  ( $^{\circ}\text{K}$ ),

$$k_A = 1.24 \times 10^7 \cdot C^{1.40} \exp(-32200/RT)$$

$$k_B = 2.97 \times 10^{11} \cdot C^{1.65} \exp(-25300/RT)$$

$$k_D = 9.53 \times 10^{12} \cdot C^{1.55} \exp(-29900/RT)$$

## 1. 緒 言

木材 酸糖化의 前處理를 위해서는 hemicellulose 加水分解待性の 究明이 不可避하다. 闊葉樹의 hemicellulose는 xylan이 大部分이고, xylan의 加水分解에 關係서는 적지 않은 研究報告<sup>1~11)</sup>가 있으나, 모두 他樹種의 것에 限定되고 있으며, 羅王材에 關한 것은 찾을 수가 없었다. 따라서 本報에서는 羅王材 酸糖化 研究의 一環으로서 톱밥에서 分離한 羅王材 xylan을 묶은 黃酸으로 加水分解시켜서, 그 結果를 速度論적으로 考察하였다.

## 2. 實 驗

### 2.1 試 料

採取한 羅王材 톱밥을 TAPPI<sup>12)</sup> 및 JIS<sup>13)</sup>의 方法에 의해서 分析한 結果를 Table 1에 실었다.

Table 1. Chemical composition of Lauan Wood Sawdust.

Water (%)	Ash (%)	Cellulose (%)	Hemicellulose (%)		Acetyl (%)	Lignin (%)
			Pentosan	Hexosan		
16.71	1.05	34.85	9.96	1.89	4.08	26.56

이 톱밥에서 Whistler 등의 方法<sup>14, 15)</sup>에 의해 xylan을 分離, 精製하고, 이것을 -100mesh로 粉碎한 다음 desiccator에 24時間 以上 넣어서 乾燥하여 xylan 試料로 썼다. 豫備實驗 結果 本實驗條件下에서는 -60mesh以下の 粒度가 되면 xylan의 加水分解에 미치는 그 粒度의 影響은 無視할 수가 있었다. 이 xylan 試料의 最大還元糖값은 xylose로서 98% 이었으며, paper partition chromatograph에 의해서 檢査한 結果 分解物에는 xylose

以外的 arabinose의 含存은 發見할 수가 없었다.

xylose試料로는 試藥特級の xylose를 -60mesh로 粉碎하고, desiccator에 넣어 24時間 以上 乾燥後 試料로 썼다.

### 2.2 分析方法

最大還元糖은 Kobayashi 등의 方法<sup>7)</sup>으로, 그리고 xylose는 somogyi의 改良法<sup>16)</sup>에 의해서 定量하였다.

### 2.3 反應條件

Xylan의 加水分解와 xylose의 分解 모두 實用的 見地에서 1~15% 濃度の 黃酸溶液을 써서 70~110°C의 溫度範圍에서 實驗을 하였다.

### 2.4 實驗操作

#### (1) Xylan의 加水分解

硬質유리 (Corex)製 小形試驗管(안저름 約 5 mm, 길이 約150mm)에 試料 約0.1g과 黃酸溶液 1 ml를 넣고 融封한 다음 글리세린 恒溫重湯(溫度의 精密度  $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ )속에 넣어서 反應시켰다. 反應時間이 끝나면 곧 그것을 꺼내어 流水로 冷却, 洗滌하고, 開封한 다음 遠心分離管에 넣고, 1000rpm으로 10分間 遠心分離하여 分離된 上澄液을 버리고, 같은 方法으로 3回 蒸溜水로 殘滓를 씻은 다음 殘存最大還元糖을 定量하였다.

#### (2) Xylose의 分解反應

2.4.1과 같은 方法으로 xylose를 分解한 다음 未分解된 殘存 xylose를 定量하였다.

### 3. 結果 및 考察

#### 3.1 Xylan의 加水分解

反應時間에 따르는 試料의 最大還元糖量에 對한 殘存最大還元糖量의 比의 變化의 보기를 Fig. 1에 실었다. Fig. 1을 보건대 共通的으로 反應初期에 있어서는 殘存最大還元糖量의 急激한 減少를 보이나, 이후 완만해져서 그 減量이 直線的으로 變하게 되며, 따라서 本試料 xylan에는 加水分解가 쉬운 部分(A部)과 어려운 部分(B部)이 있는 것으로 考察된다.

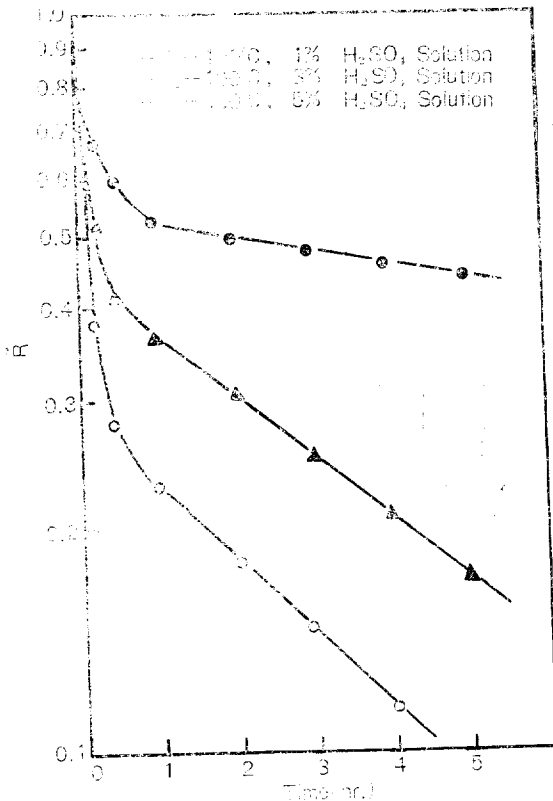


Fig. 1. Variation of the weight ratio of residual reducing sugar to the original (R) with time in the hydrolysis of Lauan Wood Xylan.

이에 對해서 지금까지의 研究報告<sup>4,9,17,18)</sup>에서는 A部가 먼저 거의 完全히 加水分解가 끝난 다음에 B部の 反應이 시작되는 것으로 생각하고 A部和 B部の 反應을 모두 一次反應으로 보아 折直線에 맞추어서 反應速度를 論하고 있다. 이에

對해서 本研究에서는 Fig. 2에서와 같이 反應後期の B部만의 反應이 進行되는 것으로 생각되는 直線部分을 延長하여 時間 0에 外挿하여 그 直線을 B部만의 反應에 의한 것으로 보고, 反應初期의 曲線部分의 實測값에서 直線上的의 값을 減한 것을 A部만의 反應에 의한 것으로 보아서 plot하면 ×표의 部分과, 같이 이것 역시 直線이 된다. 따라서 A部和 B部の 加水分解는 모두 一次反應에 따라서 反應初期에 있어서 同時에 進行되는 것으로 보고, 다음의 反應形式을 생각하였다.

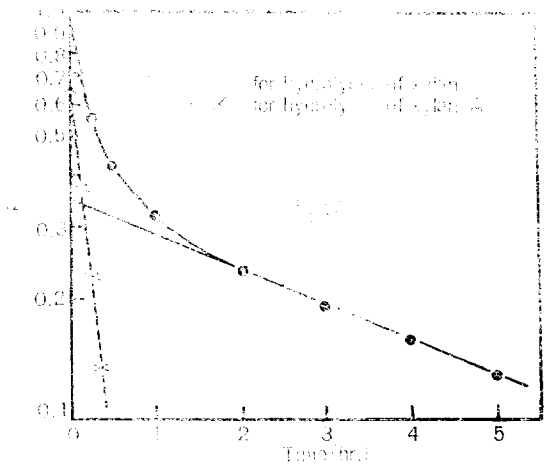
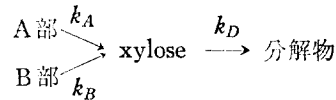


Fig. 2. Variation of the weight ratio of residual reducing sugar to the original (R) with time in the hydrolysis of Lauan wood xylan under the condition of 19% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution and 80°C.



여기서  $k_A$ ,  $k_B$  및  $k_D$ 는 각각 A部和 B部の 加水分解反應의 速度定數와 xylose의 分解反應의 速度定數를 가르킨다. 한편 Saeman<sup>19)</sup>은 上述한 加水分解反應과 分解反應의 速度定數( $k$ )는 모두 溫度  $T(^{\circ}K)$ 와 酸의 濃度  $C(\%)$ 를 變數로 하는 다음의 實驗式으로 表示할 수 있음을 報告하고 있다.

$$k = H \cdot C^M \exp(-E/RT) \quad (1)$$

여기서  $H$ 와  $M$ 은 反應條件에 따라서 定해지는 常數이다.

## 3.2 A部の加水分解速度

Fig. 2에서와 같은 방법으로  $k_A$ 를求해서 Fig. 3과 Fig. 4에 실었다. Fig. 3에서  $M$ 을, 그리고 Fig. 4에서  $E$ 를求하고,  $k_A$ 의實驗값에서  $H$ 를計算하여 (1)에代入함으로서 (2)를 얻었다.

$$k_A = 1.24 \times 10^7 \cdot C^{1.40} \exp(-32200/RT) \quad (2)$$

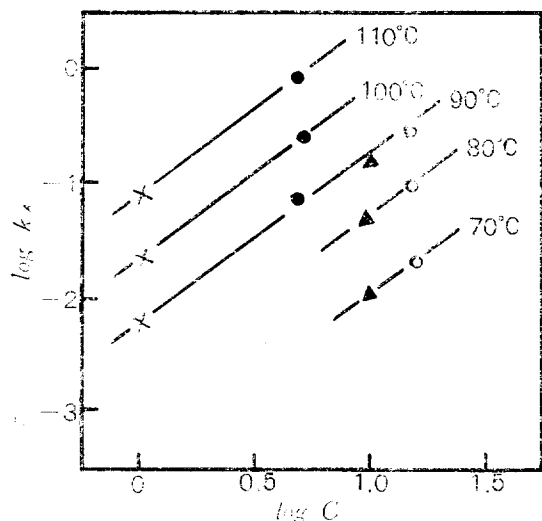


Fig. 3. Correlation between the hydrolysis rate constant of xylan(A),  $k_A$  ( $\text{min}^{-1}$ ), and the sulfuric acid concentration,  $C$  (%).

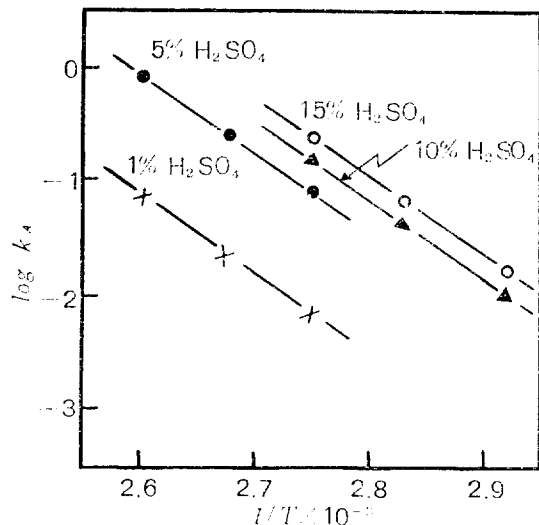


Fig. 4. Correlation between the hydrolysis rate constant of xylan(A),  $k_A$  ( $\text{min}^{-1}$ ), and temperature,  $T$  ( $^{\circ}\text{K}$ ).

(2)에서求한計算값과實驗값과의對比表를 Table 2에 실었다. 本實驗의範圍內에서는計算값은大體로實驗값의10%以內에서合致한다.

Table 2. Comparison of theoretical and Practical hydrolysis rate constants of xylan(A).

Concentration of sulfuric acid (%)	Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	Hydrolysis rate constant, $k_A$ ( $\text{min}^{-1}$ )	
		Calculated	Measured
1	90	$7.33 \times 10^{-3}$	$7.08 \times 10^{-3}$
1	100	$2.26 \times 10^{-2}$	$2.24 \times 10^{-2}$
1	110	$6.98 \times 10^{-2}$	$7.49 \times 10^{-2}$
5	90	$7.98 \times 10^{-2}$	$8.31 \times 10^{-2}$
5	100	$2.25 \times 10^{-1}$	$2.42 \times 10^{-1}$
5	110	$8.65 \times 10^{-1}$	$8.41 \times 10^{-1}$
10	70	$1.19 \times 10^{-2}$	$1.16 \times 10^{-2}$
10	80	$5.08 \times 10^{-2}$	$5.01 \times 10^{-2}$
10	90	$1.74 \times 10^{-1}$	$1.66 \times 10^{-1}$
15	70	$2.05 \times 10^{-2}$	$1.85 \times 10^{-2}$
15	80	$8.47 \times 10^{-2}$	$8.14 \times 10^{-2}$
15	90	$3.05 \times 10^{-1}$	$2.71 \times 10^{-1}$

### 3.3 B部의 加水分解速度

Fig. 2에서의 같은 방법으로  $k_B$ 를求하여 Fig. 5와 Fig. 6에 실었다. Fig. 5와 Fig. 6에서 3.2와 같은 방법에 의해서 式(3)을 얻었다.

$$k_B = 2.97 \times 10^{11} \cdot C^{1.65} \exp(-25300/RT) \quad (3)$$

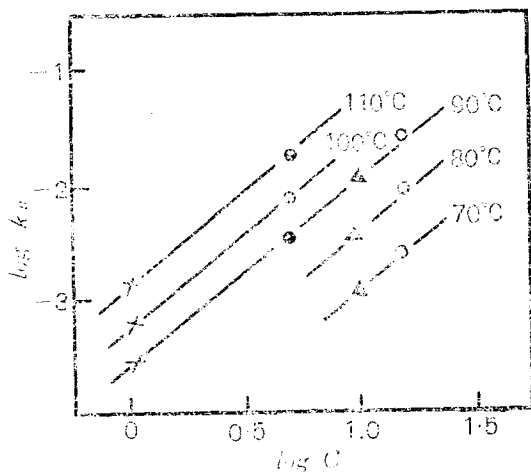


Fig. 5. Correlation between the hydrolysis rate constant of xylan(B),  $k_B(\text{min}^{-1})$ , and the sulfuric acid concentration,  $C(\%)$ .

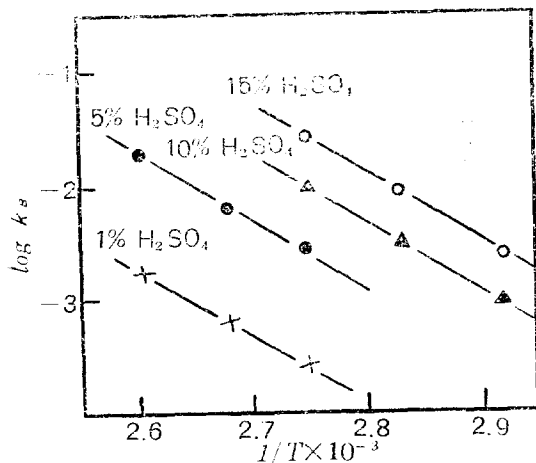


Fig. 6. Correlation between the hydrolysis rate constant of xylan(B),  $k_B(\text{min}^{-1})$ , and the temperature,  $T(^{\circ}\text{K})$ .

式(3)에서  $k_B$ 의 計算값을 求하고 이것을 實驗값과 比較한 結果, 大體로 10% 以內에서 一致함을 알았다.

### 3.4 Xylose의 分解速度

酸觸媒에 의한 xylose의 分解反應에 關해서는 數種의 研究報告<sup>20, 21)</sup>가 있으며, 報告된 活性化 에너지의 값도 29600~34200[cal/mole]의 範圍이나, Root等<sup>20)</sup>은 그 값이 反應條件에 의해서 變함을 報告하고 있으므로, 本研究條件下에서의 xylose의 分解反應을 考察하기 위해 實驗을 하였다. 黃酸濃度和 溫度的 變化에 따르는  $k_D$ 의 값을 測定하여 Fig. 7과 Fig. 8에 실었다. Fig. 7과 Fig. 8에서 既述한 방법에 의해서 式(4)를 얻었다.

$$k_D = 9.53 \times 10^{12} \cdot C^{1.55} \exp(-29900/RT) \quad (4)$$

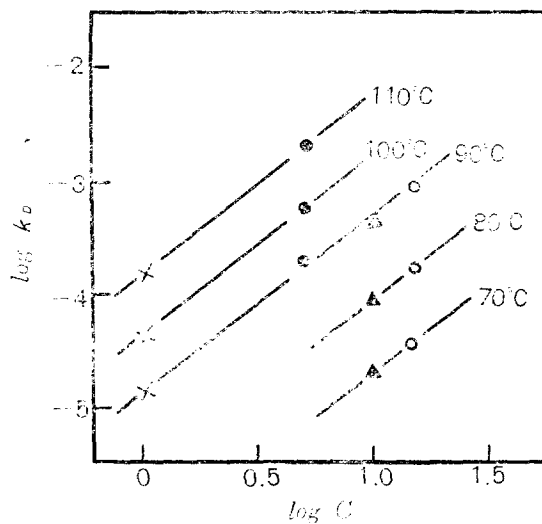


Fig. 7. Correlation between the decomposition rate constant of xylose,  $k_D(\text{min}^{-1})$ , and the sulfuric acid concentration,  $C(\%)$ .

式(4)에서  $k_D$ 의 計算값을 求하고 이것을 實驗값과 比較한 結果 大體로 10%以內에서 一致함을 알았다.

## 使用記號

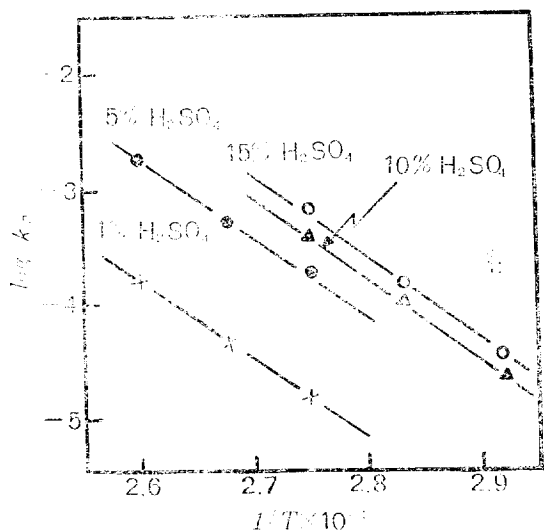


Fig. 8. Correlation between the decomposition rate constant of xylose,  $k_D$  ( $\text{min}^{-1}$ ), and temperature,  $T$  ( $^{\circ}\text{K}$ ).

## 4. 結 論

(1) 羅王材 xylan에는 加水分解가 쉬운 부분과 어려운 부분이 共存하며, 모두 反應初期에 있어서는 一次反應에 따라서 同時에 加水分解가 進行된다.

(2) 加水分解가 쉬운 부분과 어려운 부분의 加水分解反應의 速度定數는 各各 다음 實驗式으로 表示된다.

$$k_A = 1.24 \times 10^7 \cdot C^{1.40} \exp(-32200/RT)$$

$$k_B = 2.97 \times 10^{11} \cdot C^{1.65} \exp(-25300/RT)$$

(3) xylose 分解反應의 速度定數는 本實驗의 條件下에서는 다음 實驗式으로 表示된다.

$$k_D = 9.53 \times 10^{12} \cdot C^{1.55} \exp(-29900/RT)$$

## 謝 辭

본 연구는 1975년도 재단법인 산학협동재단의 연구 조성비로 이루어진 연구의 일부이며, 이에 대해서 심심한 사의를 표한다.

$k_A$  hydrolysis rate constant of Lawan wood xylan(A), ( $\text{min}^{-1}$ ).

$k_B$  hydrolysis rate constant of Lawan wood xylan (B), ( $\text{min}^{-1}$ ).

$k_D$  decomposition rate constant of xylose, ( $\text{min}^{-1}$ ).

$k$  rate constant of hydrolysis or decomposition, ( $\text{min}^{-1}$ ).

$E$  activation energy, ( $\text{cal} \cdot \text{mole}^{-1}$ ).

$C$  cocentration of sulfuric acid, (%).

$T$  absolute temperature, ( $^{\circ}\text{K}$ ).

$R$  gas constant, ( $\text{cal} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$ ).

$M$  constant.

$H$  constant.

## 引用文獻

1. J.K. Hamilton and N.S. Thompson, *Pulp Paper Mag., Can.*, **59** (1958), 233.
2. S.C. Rogers, R.L. Mitchel and G.J. Ritter, *Anal. Chem.*, **19** (1947), 1027.
3. P.M. Nicolas and J.R. Navarro, *TAPPI*, **47** (1964), 98.
4. J.K. Hamilton and N.S. Thompson, *TAPPI*, **42** (1959), 752.
5. E.L. Springer, *TAPPI*, **49** (1966), 102.
6. E. Booker and C. Schuetell, *TAPPI*, **41** (1958), 650.
7. T. Kobayashi and Y. Sakai, *Bull. Agr. Chem. Soc., Japan*, **20** (1956), 20.
8. T. Kobayashi, Y. Sakai and S. Matoh, *Agr. Biol. Chem.*, **26** (1962), 378.
9. T. Kobayashi, *Agr. Chem. Soc., Japan*, **27** (1952), 314.
10. Y. Kamiyama, S. Kondo and T. Kobayashi, *Ind. Chem. Soc., Japan*, **72** (1969), 2436.
11. T. Ido and N. Nakayama, *Wood Soc.*, **4**

- (1958), 233.
12. JIS P-8001, 8003, 8007, 8008, 8011.
  13. TAPPI Standard T-13m, 15m, 17m, 19m.
  14. R.L. Whistler, D.R. Bowman and J. Bachrach, *Arch. Biochem.*, **19** (1948), 25.
  15. S.K. Chanda, E.L. Hirst, J.K. Jones and E. Percival, *J. Chem. Soc.*, **43** (1950), 1289.
  16. M. Somogyi, *J. Biol. Chem.*, **160** (1945), 61.
  17. K. Araki and K. Matzuihiro, *Ind. Chem. Soc., Japan*, **62** (1959) 1602.
  18. T. Tabata, Y. Sado, K. Fujishima and Y. Matzuihiro, *Ind. Chem. Soc., Japan*, **64** (1961), 1031.
  19. J.F. Saeman, *Ind. Eng. Chem.*, **37** (1945), 45.
  20. D.F. Root, J.F. Saeman and J.F. Harris, *Forest Product, J.*, **1** (1959), 158.
  21. J.M. Smuk, J.F. Harris and L.L. Zoch, *J. Phy. Chem.*, **70** (1966), 71.

