

소량의 수분을 함유한 목재 셀룰로오스의 산촉매 당화 및 생성당의 향류식 추출

송승구 · 이민규 · 이윤영*

부산대학교 공과대학 화학공학과
(1985년 10월 28일 접수, 1986년 6월 9일 채택)

Acid Catalyzed Hydrolysis of Wood Cellulose Containing Small Amount of Water and Counter-Current Extraction of Produced Sugars

Seung-Koo Song, Min-Gyu Lee, Yoon-Yong Lee*

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Pusan National
University, Pusan 607, Korea*

(Received 28 October 1985; accepted 9 June 1986)

요 약

적당한 범위의 황산농도에서 소량의 수분을 함유한 목재 셀룰로오스의 가수분해 반응은 비가역 연속 1차 반응을 만족함을 보여주었으며, 170-190°C의 온도범위와 4.4-12.2% 황산 농도하에서 반응속도 파라메타를 구하였다. 반응속도식 결과에 의하면 당생성수율 및 당농도는 반응온도 및 산농도가 증가함에 따라 증가하였으나 그에 따른 반응시간의 감축으로 취급상의 어려움을 가 지고 있었다. 온도를 변화시키는 소량의 수분을 함유한 리그노셀룰로오스(lignocellulose)의 회분식 가수분해 반응은 농축된 글루코오스 용액을 얻을 수 있었으며, 향류식 추출계를 사용함으로써 농축된 글루코오스 용액을 희석치 않고서 추출할 수 있었다.

Abstract—The experimental analysis of hydrolysis of wood cellulose containing small amount of water at moderate sulfuric acid concentration showed that the hydrolysis of wood cellulose could be modeled by consecutive irreversible first order reactions. The kinetic parameters were evaluated covering the conditions of 170 to 190°C and 4.4-12.2% sulfuric acid. Results showed that the sugar yield and concentration would increase with reaction temperature and acid concentration. Batch hydrolysis of lignocellulose containing small amount of water under varying temperature schemes was found to be efficient in obtaining a concentrated glucose solution, thus potentially reducing the heat input in the subsequent fermentation process. This scheme provided 62 to 64% yield as well as a glucose concentration of 22%. The concentrated glucose solution trapped within biomass structure could be extracted without significant dilution using counter-current leaching system.

*Auburn University(USA), Professor

1. 서 론

석유자원의 고갈로 예견되는 자원부족의 심각성은 재사용 가능한 자원을 보다 효율적으로 이용함으로써 대체에너지 개발에 박차를 가하게 되었다. 농작물 쓰레기, 도시 쓰레기 및 목재조각과 같은 리그노셀룰로오스는 아직 개발되지 않은 막대한 이용 가능한 자원으로 각광을 받고 있으며 국내외에서 많은 연구[3-10]가 이루어지고 있다.

셀룰로오스는 무기산 또는 효소(enzyme) 등에 의해 가수분해되어 단당류로 변형되며, 산에 의한 분해 반응은 단시간에 많은량의 반응물을 처리할 수 있는 장점을 가지나, 촉매로 사용된 산의 회수 및 고온을 요하는 반응온도등의 경제적 어려운 점에 반하여, 효소에 의한 분해반응은 선택적인 생화학반응으로 반응부산물도 적으므로 생성물의 분리공정이 비교적 간단하나, 장시간을 요하므로 반응시간에 따른 반응용기의 대형화와 값비싼 효소를 요하는 경제적인 문제를 가지고 있다. 또한 산을 촉매로한 셀룰로오스의 가수분해 반응은 반응장치와 반응조건에 따른 수율의 한계가 이제까지 알려진 난점의 하나이다.

수율을 증대시키는 방법으로는 기본적으로 두가지 측면에서 고찰되어질 수 있으며 그 첫번째는 반응기의 선택이다. 예를 들면 Madison wood sugar process[1, 2]에서 사용된 것과 같은 packed-bed, flow-through type(percolation or chromatographic) 반응기는 회분식 반응기와 비교하여 현저히 수율을 증대시킬수 있음이 증명되었으며, 향류식 반응기는 침투식(percolation) 반응기보다 수율을 올릴수 있음이 발표되어 있다[5]. 두번째 측면은 반응조건으로서 셀룰로오스로 부터의 당생성반응은 생성된 당의 분해반응으로 연결되므로 이들 두반응에 따르는 반응조건은 수율결정에 중요한 역할을 하고 있다. 일반적으로 두 반응과정중에서 가수분해 반응과정부분의 속도를 보다 증가시키는 조건을 찾아 수율을 증대시키고자 하고 있으며 특히 활성화에너지 관점에서 고찰한 Saeman[2]은 높은 반응온도는 글루코오스 수율의 증가를 얻을 수 있다고 발표하였고, 반응속도론 및 그에 따른 공정개발연구[4, 6-10]에 의해서도 증명되었다.

그러나 높은 온도에서 행하는 반응은 체류시간이 짧다는 이점은 주지만 수율의 측면에서는 일반적으로 보고된 약 50%에 비해 특별히 개선된 것은 없다. 이러한 관점에서, 본 연구는 소량의 산용액을 이용한 목재셀룰로오스의 당화반응에서 반응조건을 변화시켜 수율의 증대를 기하고자하며 운전조건 및 경제적인 면에서 실행가능한 온도와 비교적 높은 산용액의 농도범위내에서 반응속도론적 고찰로 반응속도상수, 활성화에너지등의 파라메타를 컴퓨터를 이용하여 비선형회귀(Non-linear regression) 방식에 의해 구하고, 위의 조건에서 생성된 당을 향류식 추출공정에 의해 회색시키지 않고 추출함으로써 고농도의 글루코오스를 얻게되어 차후 연결되는 발효공정의 알콜생산원가를 감소시키고자 한다.

2. 실험방법

2-1. 시료 제법

참나무를 나무분쇄기로 톱밥상태의 미세분말로 분쇄하여 40-100 mesh로 분류한 뒤 시료 400g 을 0.2% 황산용액 3960 ml 에 섞어 150℃에서 1 시간 동안 반응시켜 쉽게 분해되는 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스(hemicellulose)를 제거한 후 남은 고체를 세척건조하여 시료로 사용하였다. 반응(선처리, prehydrolysis) 전후 시료를 105℃로 조절된 건조기에서 2 시간동안 건조시켜 추출물(extractive)[11], 리그닌(lignin)[11], 셀룰로오스[11] 및 헤미셀룰로오스[12] 등의 조성을 분석하여 Table 1에 표시하였다. 선처리 과정에서 많은 헤미셀룰로오스와 추출물이 분리되었다.

선처리된 시료에 일정량의 산용액을 첨가 고루분포시켜 진공건조기내에서 상온하에서 건조시켜 고-액체의 비율을 조정함과 동시에 목재의 다공성 공간내의 기체를 제거시킴으로써 산용액이 잘 침투

Table 1. The composition of hardwood(red oak).

	Cellulose	Hemi-cellulose	Lignin	Extractive
Red oak	46.1	23.3	23.9	7.0
Prehydrolyzed red oak	57.0	6.5	36.5	

되도록 하고, 이와같이 준비된 시료를 밀폐된 용기에 저장하여 실험에 사용하였다.

2 - 2. Tubing bomb 반응기

가수분해반응을 위해 사용한 회분식 반응기는 길이 6 in., 외경 0.5 in., 두께 0.35 in.의 스테인레스 스틸관을 사용하였으며 반응기의 체적은 0.87in³ (14.3ml)였다. Tubing bomb 반응기는 양단에 플랜지를 달아 O-ring으로 밀폐하고 플랜지의 중심부에는 1/8 in. plug를 끼우게끔 나사를 내어 반응기내 압력조절 및 반응기의 온도변화를 조사할 수 있도록 반응기내에 thermocouple probe를 꽂을수 있도록 하였다.

2 - 3. 반응조작

2 - 3 - 1. 회분식 반응조작

약 10-11g의 산용액이 고루 분포된 시료를 flanged tubing bomb 반응기내에 채우고 수조내에서 정해진 온도에 달했을때를 반응시작 시간으로 하고 일정시간(10분 간격)마다 반응기를 하나씩 꺼집어내어 찬물에서 반응을 중지시켰다. 반응기내의 반응물질을 20 ml 정도의 증류수로서 씻어 모은 다음 여과하여 얻은 액체성분은 분석을 위해 5℃에서 보관하고 고체성분은 수차례 세척하여 105℃에서 2 시간동안 건조시켜 데시케이터내에 보관한다. H-PLC(High Performance Liquid Chromatography) 및 당분석기(Glucose Analyzer) 등으로 위의 액체성분 중 당의 성분 및 농도를 분석하였다.

2 - 3 - 2. 향류식 추출장치(counter-current leaching system)

일정시간 반응후 반응기 양단의 플러그를 swagelok quick connector로 갈아끼우고 6 개의 반응기를 열(row)로서 연결하여 더운물로 순환시키는 수조에 담근다. 일렬로 연결된 첫번째 반응기에 Piston Pump(Milton Roy, Mini Pump Model 196-0065-003)로 80℃의 물을 1.5ml/min의 유량으로 공급하여 6 번째 반응기로부터 7 ml의 액체시료를 얻은 다음 첫번째 반응기를 제거하고 새로운 반응기를 Fig. 1 과 같이 6 번째 반응기의 끝에 연결하였다. 시료 채취는 최종반응기가 위와 같은 방법으로 연결될때까지 계속하여 얻어진 액체시료를 당분석에 사용하였다.

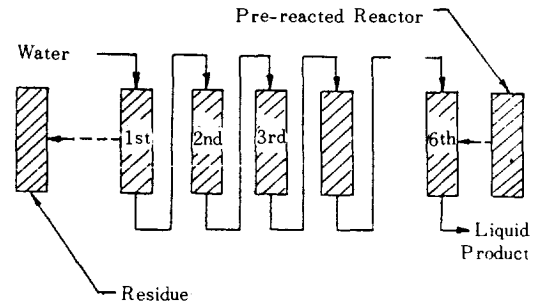


Fig. 1. Multi-stage extractor system simulating counter-current scheme.

2 - 4. 당분석(sugar analysis)

회분식 반응기 또는 향류식 추출실험에서 얻어진 액체시료를 약 1% 글루코오스 용액이 되게끔 희석하고 용액내의 산성분을 제거하기 위해 수산화바륨을 넣어 pH가 6-7이 되게하고 고상물질을 제거하기 위해 원심분리기(Fisher, Micro-Centrifuge, Model 235 B)로써 두번(15,000 rpm) 원심분리하였다. 분리된 시료는 Water Associate Model ALC 200의 HPLC를 이용하여 Aminex Q-15S로 충전된 column으로 Differential Refractometer로 분석되었으며, 또한 당분석기(Beckman Glucose Analyzer I)의 당분석은 HPLC 값과의 비교치로 사용하였는데 큰범위의 오차없이 두 분석치는 일치하였다.

2 - 5. 2차 가수분해(secondary hydrolysis)

반응기로부터 얻어진 액체성분의 대부분은 가용의 글루코오스 oligomer(di-, tri-, and tetra-saccharides)를 포함하고 있으므로 본 실험에서는 4% 황산, 120℃에서 1 시간동안 2차 가수분해를 행하고 난뒤, 당분석을 통하여 2차 가수분해 전후 시료의 chromatogram을 Fig. 2에 도시하였다.

Oligomer 부분의 값이 감소하고 글루코오스와 levulinic acid부분이 증가하였으므로, 수율의 계산시에는 글루코오스값에 이들 oligomer의 값을 0.95의 recovery factor[13]로 나눈값을 더하였으나, 액체 성분중에 존재하는 xylose, arabinose, manose, galactose 등과같은 다른 당은 수율 계산에서 제외하였다. 즉 본 연구에서의 수율은 글루코오스와 글루코오스 oligomer를 합한것에 cellulosic material에 존재하는 전체 glucan함량으로 나눈값으로 나타내었다.

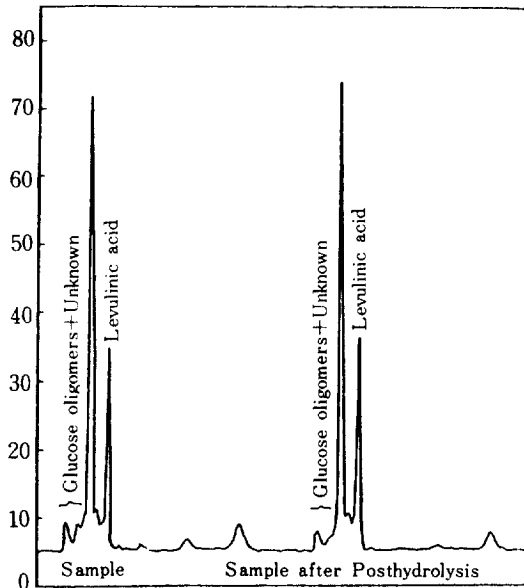


Fig. 2. HPLC chromatograms for a sample and its posthydrolysis products at 120°C and 4% sulfuric acid for 1hr.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 소량의 수분을 함유한 목재 셀룰로오스의 가수분해

황산의 농도와 고체-액체 비율을 조정한 산촉매 가수분해 실험을 여러차례 행한 결과를 Fig. 3, 4에 도시하였다.

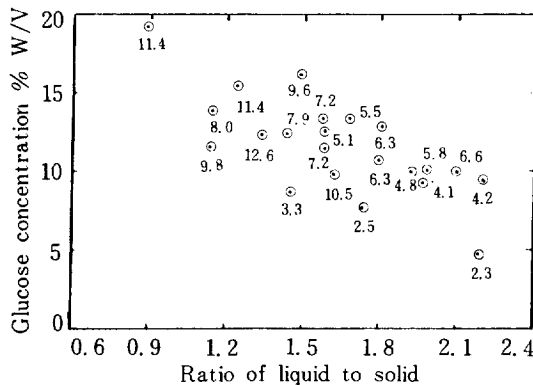


Fig. 3. Effect of liquid to solid ratio on glucose concentration in batch hydrolysis of cellulose(180°C and 3 min. reaction time); Inside values of the figure are concentration of sulfuric acid.

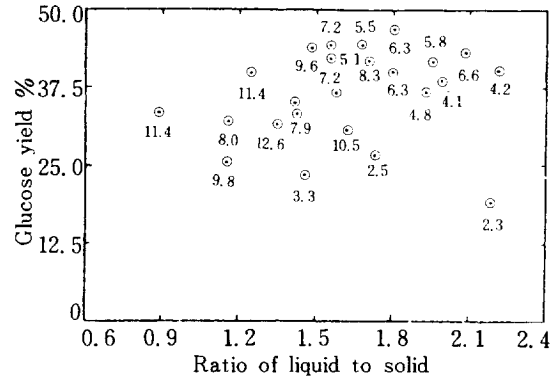


Fig. 4. Effect of liquid to solid ratio on glucose yield in batch hydrolysis of cellulose(180°C and 3 min. reaction time); Inside values of the figure are concentration of sulfuric acid.

그림에서 알 수 있는 바와같이 물의 함량을 낮추면 높은 농도의 당을 얻을수가 있고, 물의 함량을 증가시키면 당의 농도는 떨어지나 수율은 높아지므로 적정점으로 생각되는 고체-액체비율이 1:1.6으로 되는 점에서 황산의 농도를 4-13%로 변화시키고, 170-190°C 반응온도 범위내에서 반응속도 실험을 행하였다.

반응시간에 따른 글루코오스 농도를 온도 및 촉매로 사용된 황산의 농도에 따라 실험치 일부를 Fig. 5, 6에 도시하였다.

그림에서 보여주는 바와같이 황산의 농도가 높아질수록 또한 반응온도를 높게할수록 최고점의 글루코오스의 농도가 증가하였으며 그에 따른 수율도 증가하였다. 반응온도를 190°C 이상으로 하면 최고

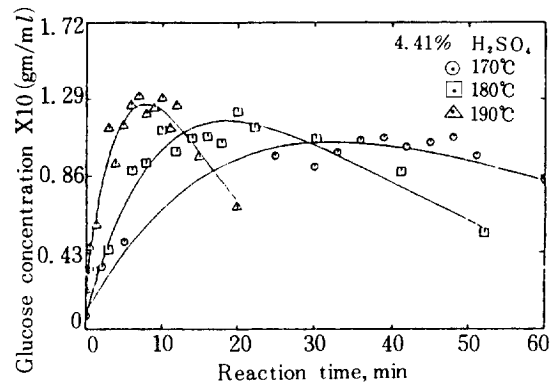


Fig. 5. Experimental data in batch hydrolysis of cellulose at 4.41% H_2SO_4 (—; best fit model curve for individual run).

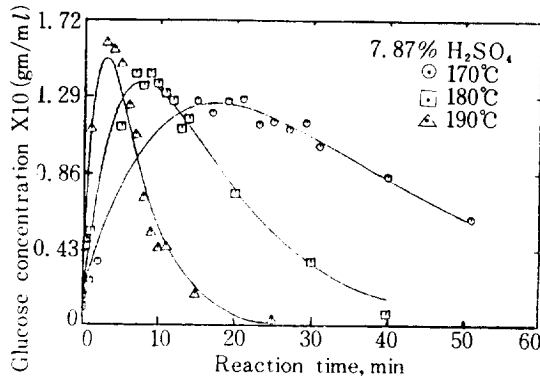
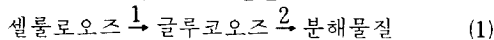


Fig. 6. Experimental data in batch hydrolysis of cellulose at 7.87% H_2SO_4 (—; best fit model curve for individual run).

값의 글루코오스의 농도 및 수율이 더 높아짐을 알 수 있었으나 이 경우 반응시간이 극히 짧아지므로 실험상의 난점으로 본 실험에서는 확인하지 못하였다.

셀룰로오스의 산촉매 가수분해의 반응속도를 검토하기 위해 반응속도 모델을



과 같은 연속 1 차 반응으로 가정하였을때 글루코오스의 농도는 다음과 같이 표현된다.

$$C_B = C_{A0} (k_1 / (k_1 - k_2)) (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}) + C_{B0} e^{-k_2 t} \quad (2)$$

본 연구에서 초기 ($t = 0$)에는 글루코오스가 존재하지 않으므로 $C_{B0} = 0$ 이다. 따라서 글루코오스 농도가 최대가 되는 시간과 농도는

$$t_{max} = (\ln(k_2/k_1)) / (k_2 - k_1) \quad (3)$$

그리고

$$C_{B, max} = C_{A0} (k_1/k_2)^{k_2/(k_2-k_1)} \quad (4)$$

로 나타내어진다.

온도 및 산의 농도 영향을 검토하기 위해 반응속도 상수를 산의 농도항을 첨가한 다음과 같은 Arrhenius 형태의 식으로 나타내었다.

$$k_i = k_{i0} (S)^{n_i} \exp(E_i/RT) \quad (5)$$

이와같은 반응모델에서 실험에 의해 얻어진 값을 사용하여 컴퓨터로 비선형 회귀 방식에 의해 구한 반응속도 상수를 타연구자들의 값과 함께 Table 2에 기술하였다.

대체적으로 어느정도의 범위내에서 같은 값을 나타내며 글루코오스 생성반응의 활성화에너지의 값이 글루코오스 분해반응의 값보다 크며, 산의 지수값도 글루코오스의 생성반응의 값이 큰 경향을 보여주고 있으므로 앞에서 언급한 바와같이 온도가 높을수록, 산의 농도가 높을수록 수율의 증대를 가져옴을 나타낸다. 특히 본 실험에서 행한 소량의 수분을 함유한 목재 셀룰로오스의 가수분해는 고농도의 글루코오스를 높은 수율로 얻을 수 있음을 확인하였다. 본 실험에서 구한 반응속도 상수를 바탕으로 온도에 따른 수율과 그 수율을 얻는데 필요한 반응시간을 Fig. 7, 8에 도시하였다.

앞에서 설명한 바와같이 온도가 증가하고 또한

Table 2. Kinetic parameters from previous investigations & this study.

	$k_i = k_{i0} (S)^{n_i} \exp(-E_i/RT)$			
	Church & Wooldridge[4]	Saeman[2]	Fagan & Grethlein[6]	This study
$k_{10}, \text{min}^{-1} (\% \text{ w/v})^{-n_1}$	4.40×10^{18}	1.73×10^{19}	2.80×10^{20}	6.6×10^{16}
n_1	1.00	1.34	1.78	1.64
$E_1, \text{cal/gmol}$	42,900	42,900	45,100	39,500
$k_{20}, \text{min}^{-1} (\% \text{ w/v})^{-n_2}$	2.80×10^{12}	2.38×10^{14}	4.90×10^{14}	6.4×10^{12}
n_2	1.80	1.02	0.55	1.10
$E_2, \text{cal/gmol}$	30,000	32,870	32,800	30,800
Substrate	Oak sawdust	Douglas fir	Kraft paper	Red oak
Temp., $^{\circ}\text{C}$	175-205	170-190	180-230	170-190
Acid %	1-4	0.4-1.6	0.2-1.0	4-13

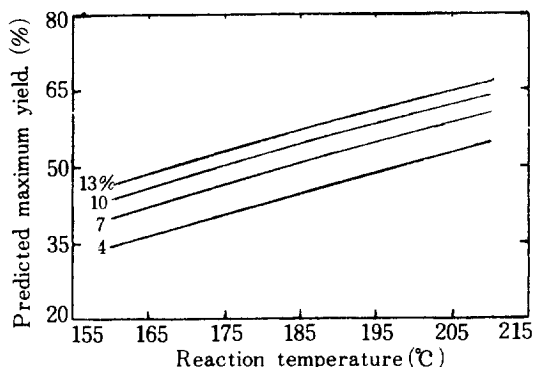


Fig. 7. Effect of reaction temperature on yield at various acid concentrations (wt %).

산의 농도가 증가함에 따라 수율은 증가하나, 반응 시간은 감소하여 210°C 에서 13%의 황산을 사용하여 반응하는 경우는 실제 생산공정에서 취급하기가 어려울 정도로 빨리 진행 (반응시간 20초) 이 되므로 반응온도와 황산의 농도는 어느 정도의 한계점을 가지므로 반응중 온도를 변화시켜 수율을 높이면서 취급이 쉬운 공정이 요구되어진다.

3-2. 온도를 변화시키는 회분식 반응실험

(batch experiments using varying temperature profile)

앞절에서 고찰되어진 바와같이 높은 반응온도에서 높은 수율을 얻을 수 있으나 실제적인 공정의 운영면에서 반응시간의 짧음이 큰 어려움으로 나타난다. 본 실험에서는 글루코오스 생성이 주된 반응으로 생각되어지는 반응초기에 반응기의 온도를

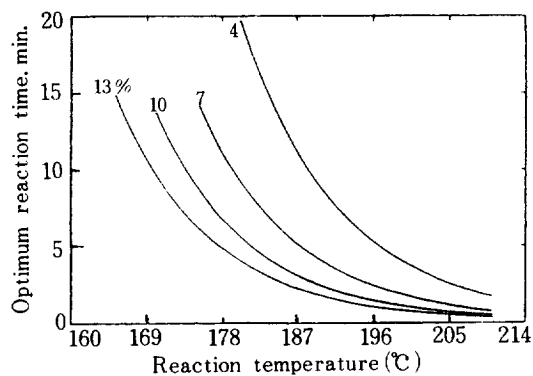


Fig. 8. Optimum reaction time as function of reaction temperature at various acid concentrations (wt %).

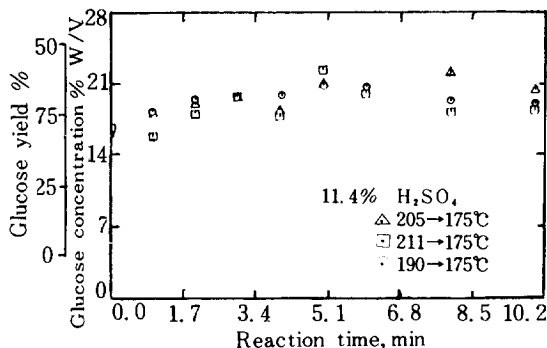


Fig. 9. Glucose concentration and yield in variational temperature batch scheme; red oak.

고온 (205°C) 으로 올린 직후 글루코오스의 분해반응을 억제시키기 위하여 저온 (175°C) 으로 온도를 낮추는, 즉 온도를 변화시키면서 반응을 시킨 실험을 몇차례 한 결과를 Fig. 9, 10에 표시하였다. 이때 반응시작 시간은 반응기가 목적온도 (205°C) 에 달했을 때를 기준으로 하였으며, 매 일분 간격으로 시료를 취하여 당분석과 수율을 구하였다. 선처리되지 않은 시료의 경우는 20-22% 정도의 높은 농도의 글루코오스를 60-64%의 수율로 얻을 수 있었으며 이는 최대온도 205°C, 11.4% 황산농도에서 얻어지며 반응시간은 약 5분이었다. 또한 선처리된 시료의 경우는 19%의 당을 57-61%의 수율로 얻을 수 있었다. 앞서의 반응속도 모델로부터의 이론적인 수율은 205°C의 일정반응 온도에서 63.7%이며 최적 반응시간은 28.2초임에 비하여 5분동안의 반응시간을 갖게 하므로 취급의 어려움을 배제하였다. 또한 결과에서 나타난 이 두 시료의 차이

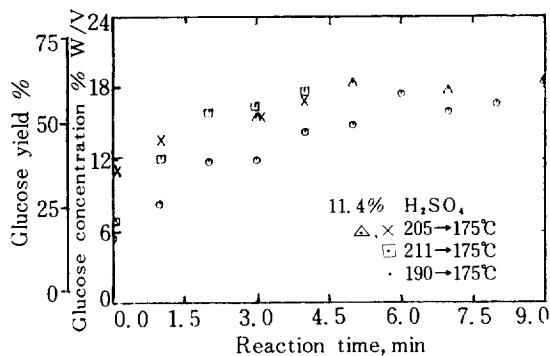


Fig. 10. Glucose concentration and yield in variational temperature batch scheme; prehydrolyzed red oak.

점은 선처리되지 않은 시료는 쉽게 가수분해 되는 셀룰로오스 성분을 함유하고 있으므로 총괄수율이 약간 증가한 것이라 보여진다. 그러나 많은 양의 가용성 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스 성분은 셀룰로오스 가수분해시에 거의 분해되어지므로 실제 공정에서 선처리되지 않은 시료의 사용은 효율을 증대시키는 의미에서 바람직하지 못하다. 또한 Fig. 10에는 앞서와 같은 조작의 실험을 190℃와 211℃ 온도에서 행하여 그 결과를 나타내었으나 190℃의 경우는 온도가 낮음에 따라 수율이 낮게 나타났으나 211℃의 경우는 205℃의 경우와 비슷한 결과를 보여주고 있다.

위의 실험으로 반응온도가 증가하면 수율이 증가함은 사실이나 반응시간의 단축으로 인한 취급상의 어려움으로 인해 반응조건을 정확히 조정할 수 없으므로 수율이 감소하는 것으로 나타났으며, 본 실험 범위내에서의 셀룰로오스 가수분해 최적 온도는 205℃로 나타났으나 넓은 온도 범위와 반응시간의 폭넓은 실험결과가 없으므로 명확한 설명을 기술하기는 어렵다.

3-3. 향류식 추출실험

앞서의 반응속도 검토에서 소량의 수분 함유시의 가수분해 반응으로 셀룰로오스로부터 고농도의 글루코오스를 높은 수율로 얻을 수 있음을 확인하였다. 그러나 이를 실제 생산공정에 사용하기 위해서는 생성당을 회석치 않고 회수할 수 있는 유용한

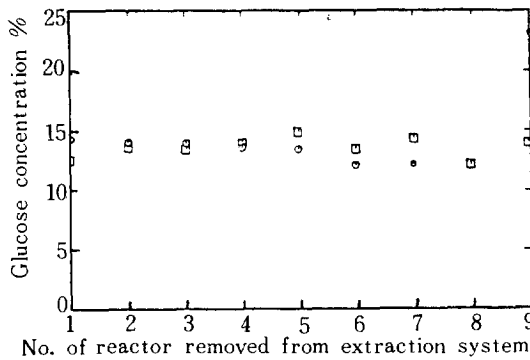


Fig. 11. Profile of glucose concentration from counter-current leaching system. solid sample: prehydrolyzed at 205→175℃ and 11.4% H₂SO₄, initial glucose concentration; 18 to 19% in solid sample.

추출공정이 필요하므로 Fig. 1과 같은 향류식 추출장치를 이용하여 추출된 생성당의 농도와 차례로 제거된 반응기의 수와의 관계를 Fig. 11에 나타내었다. 반응기내에 생성된 당을 반응기내의 액체성분에 해당되는 양만큼 추출하였을때 약 15%의 농도로 얻을 수 있었으며 이같은 반응기내에 반응된 글루코오스의 80% 회수율을 나타내었다.

3-4. 공정의 경제성 비교

연구 내용에서 언급된 바와같이 실제적인 당화반응 공정에서 생성당의 농도가 높을수록 생성당의 농축에 따르는 증발열등의 에너지가 적게 소요되며, 당농도가 높게 발효공정에 주입되면 생성알콜의 농도가 증가하므로 알콜증류에 따르는 막대한 에너지를 감소시킬수 있으므로 경제적이긴 하나 실제적인 경제성 검토는 발효공정에 대한 미생물의 고찰 없이는 곤란하다. 현재 이용되고 있는 효소 및 박테리아등의 미생물에 의한 발효공정에서의 경제적인 기질(substrate) 농도는 10~15%이며, 20%이상의 당농도에서 효율적으로 거동하는 미생물도 발표되어져 있다[14].

이러한 점을 고려하여 발효공정에 기질로 이용되는 글루코오스 농도를 20%로 기준하여 각 공정에

Table 3. Calculation basis for cost estimation to produce 20% glucose solution.

Calculation basis	Prices: wood- \$30/O. D. ton sulfuric acid- \$52/ton steam, 150 psig- \$5/1000 lb		
	Wood composition: 46% cellulose, 24% HC, 24% lignin		
Process details:	Madison	Counter-current	Low water hydrolysis(LWH) counter-current extraction
Yield (glucose/cellulose)	55%	71%	65%
Product concentration	5%	5%	20%
Liquid/solid ratio	7.5:1	9.1:1	1.6:1
Heat recovery from product stream	90%	90%	0
Reaction conditions	190 C	190 C	205 C
Acid %	0.5	0.5	10

*Evaporation efficiency=4 lb water removal/lb of steam @ 150 psig

Table 4. Costs to produce 20 % glucose solution (with HC credit)

	Basis: 1 gal. of anhydrous EtOH		
	Madison	Counter-current	Low water hydrolysis(LWH) counter-current extraction
Raw material	51.5	43.5	46.0
Steam	54.3	49.5	17.6
Acid	5.3	5.0	20.3
	111.2¢	98.0¢	83.9¢

서의 생산가격을 Table 3의 계산기준을 기초로 하여 Table 4에 표시하였다.

Table 4에서 보여지는 바와같이 전처리시에 추출된 헤미셀룰로오즈등을 타발효공정의 원료로 이용한다고 가정하면 침투식 반응기가 주축으로된 Madison process는 1 gallon의 알콜을 위한 20% 글루코오스를 생산하는데 111.2cents가 필요하며, 향류식 공정은 98.0cents 그리고 본 연구에서 검토된 소량의 수분 함유시의 가수분해와 향류식 추출장치를 병합했을 경우는 83.9cents로 타공정보다 적어도 15% 이상의 경비를 절감할 수 있었다. 위의 결과는 이론적인 측면과 실험실에서 얻어진 데이터로 만들어졌으므로 실제 공업화에 이용되어지기에는 아직도 많은 연구가 이루어져야 될 것으로 생각되어진다.

4. 결 론

1. 4-12%의 황산농도에서 소량의 수분을 함유한 셀룰로오스의 가수분해 실험으로부터의 가수분해 반응은 $A(\text{셀룰로오스}) \rightarrow B(\text{글루코오스}) \rightarrow C(\text{분해물질})$ 의 비가역 연속 1차반응을 만족함을 보여주었으며 속도상수는 다음과 같았다.

셀룰로오스의 가수분해 ($A \rightarrow B$)

$$k_1 = 6.6 \times 10^{16} (\text{s})^{-1} \exp(-39500/RT)$$

글루코오스의 분해 ($B \rightarrow C$)

$$k_2 = 6.4 \times 10^{12} (\text{s})^{-1} \exp(-30800/RT)$$

반응속도식 결과에 의하면 당생성 수율 및 당농도는 반응온도 및 산농도가 증가함에 따라 증가하나, 반응온도가 210°C에 이르면 이때의 반응 시간

은 20초 정도로 짧아지므로 공정상의 문제가 심각해진다.

2. 온도를 변화시키는 2단계 반응조건 실험에서 소량의 수분을 함유한 셀룰로오스의 가수분해 반응은 높은 당농도 및 수율을 얻을 수 있음을 보여주었으며, 전처리를 행하지 않은 경우에는 11.4% 황산, 최고 205°C 반응온도에서의 회분식 가수분해로부터 20-22%의 글루코오스 용액을 60-64%의 수율로 얻었으며 전처리된 시료의 경우는 같은 조건하에서 19% 글루코오스를 57-61% 수율로 얻었다.

3. 향류식 추출기를 사용하여 반응 생성물의 추출을 검토한 결과 6개의 반응기를 한 추출계로 한 경우 반응기내의 18-19%의 글루코오스를 15%의 농도를 추출할 수 있었으며, 이것은 약 80%의 회수율을 의미한다.

4. 소량의 수분을 함유한 회분식 가수분해 및 향류식 추출계를 병용함으로써 목재 셀룰로오스로부터 발효공정에서 요구되는 고농도의 글루코오스를 생산할 수 있었으며 또한 그에 따른 고농도 알콜생성으로 증발, 증류등의 농축공정에서의 에너지를 크게 감소시키므로 타공정들(percolation process 및 counter-current process)에 비해서 15%이상의 경비를 절감할 수 있었다.

감 사

본 연구의 수행을 위하여 연구비를 지원해 준 한국과학재단에 감사드립니다.

NOMENCLATURE

- C_A : concentration of cellulose, %w/v
- C_{A0} : initial concentration of cellulose, w/v
- C_B : concentration of glucose, %w/v
- C_{B0} : initial concentration of glucose, %w/v
- E_i : activation energy for rate constant k_i , cal/gmol
- n_i : acid concentration exponent for rate constant k_i
- i : reaction index (1 for hydrolysis, 2 for decomposition)

- k_i : general first-order rate constant, min^{-1}
 k_{i_0} : frequency factor for rate constant k_i ,
 $\text{min}^{-1} (\%w/v)^{-n_i}$
 S : sulfuric acid concentration, wt%
 T : temperature, K
 t : time, min

REFERENCES

- Harris, E.E. and Beglinger, E.: *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 890 (1946).
- Saeman, J.F.: *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 43 (1945).
- Grethlein, H.E.: *Biotechnology and Bioengineering*, **20**, 503 (1978).
- Church, J.A. and Wooldridge, D.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **20**, 371 (1981).
- Song, S.K. and Lee, Y.Y.: *Chem. Eng. Commun.*, **17**, 23 (1982).
- Fagan, R.D. et al.: *Environmental Science Technology*, **5**, 545 (1971).
- Grethlein, H.E.: *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **28**, 296 (1978).
- Thompson, D.R. and Grethlein, H.E.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **18**, 166 (1979).
- Rugg, B. and Brenner, W.: Proceedings Bio-Energy '80 World Congress and Exposition. Atlanta, April 21-24 (1980).
- Rugg, B. et al.: Biomass Symposium, Arizona, August 10-15 (1980).
- Tappi Standard: T204 os-76, T204 os-74, T203 os-74, (1978).
- Wise, L.E. et al.: *Paper Trade Journal*, **122**, 11 (1946).
- Freitas, R. et al.: Private communication conducted in (1981).
- Holcberg, I.B. and Margalith, P.: *European J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **13**, 133 (1981).