

## 연속식 장치를 이용한 아임계 및 초임계수하에서의 Cellulose 가수분해 특성

이우영 · 박상도<sup>†</sup> · 여상도\*

한국에너지기술연구원 에너지환경연구부

\*경북대학교 화학공학과

(2000년 9월 22일 접수, 2001년 1월 9일 채택)

## Hydrolysis of Cellulose under Subcritical and Supercritical Water Using Continuous Flow System

Woo-Young Lee, Sang-Do Park<sup>†</sup> and Sang-Do Yeo\*

Energy and Environment Research Department, Korea Institute of Energy Research, Taejeon 305-343, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received 22 September 2000; accepted 9 January 2001)

### 요 약

바이오매스 물질의 주성분인 cellulose의 분해 반응특성을 규명하기 위해 반응조건을 아임계 및 초임계수 영역으로 구분하여 반응속도 변화 및 생성물의 수율 변화에 관해 고찰하였다. 실험은 시료인 cellulose 슬러리를 연속적으로 공급할 수 있는 고압용 슬러리 펌프를 사용하여 온도 330-400 °C, 압력 25-40 MPa, 체류시간 0.016-3.5 sec의 범위에서 연속식 장치로 수행되었다. Cellulose 분해반응속도는 아임계 영역에서는 압력의 영향없이 온도 증가에 따라 반응속도상수(k)가 선형적으로 증가함을 볼 수 있으나, 초임계 영역에서는 압력이 40 MPa인 경우 속도상수가 거의 선형적으로 증가함을 보이는 반면, 25 MPa인 경우 밀도의 급격한 감소(gas-like phase;  $\rho \approx 0.17$ )로 인해 아임계 영역에 비해 급격히 분해속도가 증가함을 보였다. 가수분해율은 각 온도에서 압력이 증가함에 따라 증가함을 보였으나, 체류시간이 증가함에 따라서는 가수분해율은 감소하고, 열분해율은 증가하는 경향을 나타내었다. 구체적인 실험결과로는 온도에 따라 아임계 영역인 330 °C에서 가수분해율 및 glucose 수율은 90.20 wt%와 39.68 wt%, 360 °C에서는 92.39 wt%와 35.19 wt%, 초임계 영역인 400 °C에서는 82.61 wt%와 21.20 wt%의 각각 최고치를 보였다. 결과적으로, 25 MPa에서는 아임계 영역에 비해 초임계 영역에서 cellulose 분해속도의 급격한 증가에 의하여 반응속도 상수가 증가하지만, 가수분해율과 glucose 수율은 초임계 영역에 비해 아임계 영역에서 훨씬 높은 것을 확인할 수 있었다.

**Abstract** – To identify the hydrolysis characteristics of cellulose, the main component of biomass, the decomposition rate and yield for conversion from cellulose into products were compared by varying reaction temperature, pressure and time in the range of the subcritical and supercritical water. A series of experiments were conducted to feed cellulose slurry continuously in the ranges of temperature 330-400 °C, pressure 25-40 MPa and residence time 0.016-3.5 sec with a high pressure slurry pump. The decomposition rate of cellulose increased linearly with increasing temperature without a pressure effect in the subcritical region. Meanwhile, in the case of 40 MPa at the supercritical region, the rate constant increased almost linearly like in the subcritical region but the decomposition rate at the pressure of 25 MPa increased drastically more than that of the subcritical water due to the extreme decrease in density(gas-like phase;  $\rho \approx 0.17$ ). It was shown that yields of hydrolysis products increased with increasing pressure at each temperature. However, as the residence time increases, yields of hydrolysis products decreased and those of pyrolysis products increased. The maximum yields of hydrolysis products and glucose were 90.20 wt% and 39.68 wt% at 330 °C in the subcritical region, 92.39 wt% and 35.19 wt% at 360 °C in the near-critical region and 82.61 wt% the 21.20 wt% at 400 °C in the supercritical region. Consequently, although the decomposition rate of cellulose jumped up at 25 MPa in the supercritical region, yields of hydrolysis products and glucose were much higher in the subcritical region than those in the supercritical region, considering the selectivity.

Key words: Cellulose, Subcritical Water, Supercritical Water, Hydrolysis

<sup>†</sup>E-mail: sdopark@kier.re.kr

## 1. 서 론

화석자원의 고갈과 환경 인식의 증가에 의해 화석연료를 대체할 자원으로 바이오매스 물질의 이용이 차츰 주목 받고 있다. 바이오매스 물질 중에는 화학 원료와 에너지원으로써 유용한 cellulose 성분이 50 wt% 이상 포함되어 있어 활용방안에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 기존의 바이오매스 물질의 이용 방법은 연소나 열분해 방법[1]에 의해 에너지 회수에만 중점을 두었으나, 이와 같은 경우에는 2차 공해문제를 유발할 수 있어 이를 극복하기 위한 새로운 방법으로 유기 폐기물의 주성분인  $\beta(1\rightarrow4)$  glycosic 결합으로 이루어진 cellulose[2]를 가수분해하여 oligomers나 glucose와 같은 유용한 유기 생성물로 회수하거나, 이를 정제 혹은 발효시켜 식품, 연료 및 유용한 화학물질 등의 원료로 사용하는 방법이 대두되고 있다.

Cellulose 가수분해에 널리 사용되는 방법으로는 산촉매 가수분해법[3]과 효소분해법[4]을 들 수 있는데, 산촉매 반응은 50-80 wt%범위의 가수분해 생성물 수율을 얻을 수 있으나, 반응속도가 너무 느리고, 고온에서 조업할 경우 산에 의한 장치의 부식 및 폐수 처리 문제점이 있고, 효소 반응 역시 반응속도가 매우 느리며, 장시간 운전시 효소의 활성이 저하되는 등의 단점이 있다. 이러한 제반 문제점을 극복하기 위한 새로운 시도로 무촉매 하에서 초임계 상태의 물을 이용한 cellulose 분해반응연구가 진행되고 있다[5].

초임계 영역에서는 온도나 압력의 제어, 조절을 통해 물리-화학적 성질이 급변하는 특성을 이용하여 초임계수( $T_c=647\text{ K}$ ;  $P_c=22.1\text{ MPa}$ )를 반응매체로 할 경우 바이오매스 물질을 쉽게 분해시킬 수 있는 기술원리를 적용함으로써, 반응물의 빠른 분해반응에 의해 생성물의 농도 제어 및 고수율의 생성물 회수가 가능하다[6, 7]. Cellulose 분해공정은 glucose와 oligomers로 분해되는 가수분해반응과 1차 생성된 glucose와 oligomers가 2차 분해되는 열분해 반응의 두가지 반응 경로로 이루어진다.

본 연구에서는 고압에서 cellulose 슬러리를 정량적으로 공급할 수 있는 슬러리 펌프를 사용한 연속식 공정을 이용하여 cellulose 분해반응특성을 규명하고자 아임계, 임계점근처 및 초임계 영역에서 온도, 압력, 체류시간 변화에 따른 cellulose 전환율, 반응속도 변화 및 가수분해/열분해 반응 생성물의 농도 변화에 관해 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시료

반응물로는 바이오매스 물질의 주성분인 cellulose의 분해특성을 고찰하기 위해 cellulose powder(Aldrich Co.;  $20\text{ }\mu\text{m}$ )를 model compound로 사용하였고, 분해생성물로는 Aldrich Co.로부터 구입한 D-cellobiose(99%),  $\alpha$ -D-glucose(99%), D-fructose(99%), DL-glyceraldehyde(95%), pyruvaldehyde(40%), glycolaldehyde dimer, 1,6-anhydro- $\beta$ -glucose(99%), 1,3-dihydroxyacetone dimer(97%), D-erythrose(60%), 5-hydroxymethyl furfural(99%)을 추가적인 정제없이 분석 시료로 사용하였다.

### 2-2. 실험장치 및 방법

초임계수를 반응 매체로 하는 연속식 cellulose 가수분해 장치를 Fig. 1에 도시하였으며, 실험장치는 용매인 초임계수 및 반응물의 공급부, 예열부, 반응부, 냉각부, 분리 장치부의 5부분으로 구성되어 있다.

초임계수는 순수 제조 장치(Milipore Co.)에서 제조한 D.I.(deionized) water를 사용하였고, D.I. water내에 용존 산소를 제거하기 위해 degasser(Jour Research, X-ActTM)를 사용하였다. 실험장치 각 부분의 온도측정을 위해 K-type 열전대를 사용하였으며, 시스템내 압력은 Heise gauge(CM-12")로 측정하였다. 그리고, 공급물질의 역류를 방지하기 위하여 check valve(SS-CHS4-1, Swagelok)를 설치하였으며, 또한 공정내의 over-pressure에 따른 안정성을 고려하여 relief valve(SS4R3A, Swagelok)를 설치하였다.

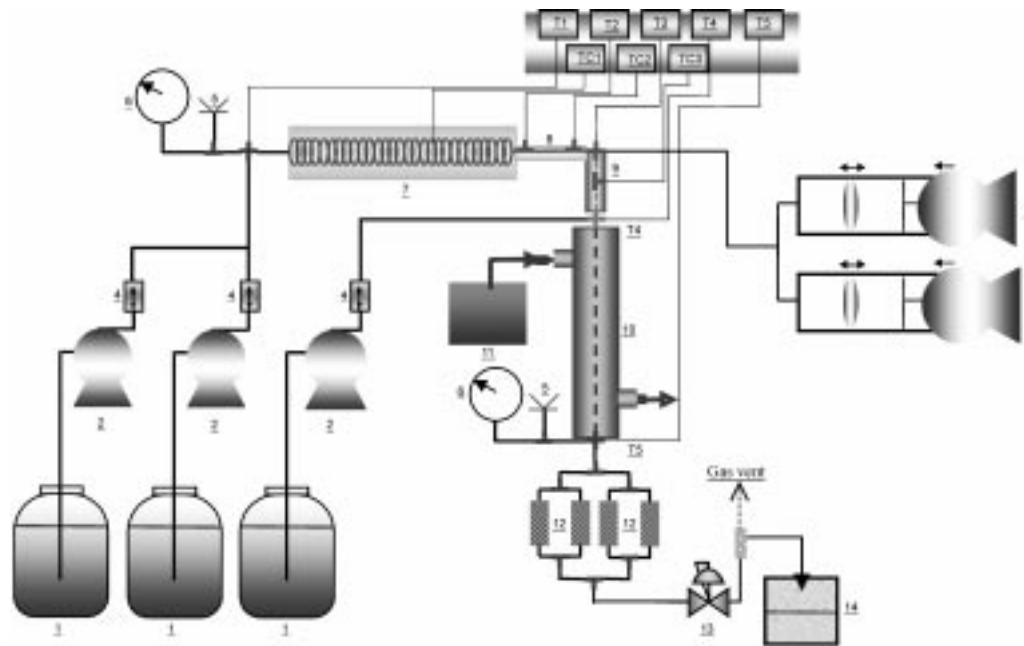


Fig. 1. Apparatus for cellulose decomposition.

- |                              |                         |                             |
|------------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| 1. Distilled water storage   | 6. High pressure gauge  | 11. Cooling water bath      |
| 2. High pressure pump        | 7. High temp. furnace   | 12. Line filters            |
| 3. High pressure slurry pump | 8. High temp. heat tape | 13. Back pressure regulator |
| 4. Check valve               | 9. Reactor              | 14. Sample collector        |
| 5. Relief valve              | 10. Heat exchanger      |                             |

D.I. water는 고압 pump(GL Science Co., PUS-11)를 사용하여 14 g/min의 유속으로 예열부로 공급하였고, 비수용성 반응물인 cellulose (10 wt%) 물질은 고압용 슬러리 펌프(최대허용압력 45 MPa)를 사용하여 6.5 g/min의 유속으로 반응부로 공급된다.

예열부는 전기로(SamSon Hi-Tech. Co. LTD.)내에 6 m stainless steel tube(1/4"OD)로 제작된 1차 예열부와 반응기로 유입되기 전에 미세한 온도제어를 위한 electric heating tape(SST051-060, Omega Co.)의 2차 예열부로 구분하였다. 예열수의 정확한 온도제어를 위하여 PID 제어방식인 온도조절기(R-201 Series, Reaction Engineering Co.)를 이용하였으며, 여기서 예열수의 온도는 반응온도, 예열수(Fp) 및 반응물(Fs) 유량과 steam table[8]로 enthalpy balance를 통해 설정하였다.

반응부는 예열된 용매인 초임계수와 cellulose 슬러리 물질이 서로 수평으로 혼합되면서 분해 반응을 시작한다. 반응 온도유지를 위해 예열부와 같이 반응기 외부에 electric heating tape를 사용하였고, 정확한 온도제어를 위해 PID 온도제어장치(DX-9, Samson Co.)를 사용하여, 반응부 내의 온도 오차를  $\pm 1^\circ\text{C}$ 로 유지하였다. 실험에 사용된 반응기는 stainless steel tube(1/16")를 사용하였고, 반응기 부피는 예열수와 반응물이 혼합되는 혼합지점에서 냉각수가 주입되기 전까지이며, 튜브의 길이를 달리하여 반응기 부피를 0.033-1.869 cm<sup>3</sup> 변화함으로써 체류 시간을 조절하였다. 체류시간( $\tau$ )은 유입 유량(F), 반응기의 부피(V) 및 온도, 압력 조건에 따른 밀도( $\rho$ )에 의해 아래 식 (1)과 같이 결정된다.

$$\tau = \frac{V\rho}{F} \quad (1)$$

냉각부는 반응기 내에서 유출된 분해반응 생성물의 2차 분해반응을 방지하기 위해 반응 출구쪽에 20 g/min의 냉각수(Fc)를 이용한 1차 냉각과 2중 관형의 열교환기로 2차 냉각을 병행하여, 반응 후 온도를 40  $^\circ\text{C}$  이하로 급냉하였다. 냉각부를 통과한 반응생성물 중 미반응 고체미립자 및 char를 제거하기 위하여 분리 장치부 내에 in-line filter(SS-8TF2-05, Swagelok)를 설치하였고, 전 공정에 대한 압력을 제어하기 위해 back pressure regulator(26-1722-24, Tescom)를 설치하여, 전 공정의 압력오차를  $\pm 0.1$  MPa 이내로 유지하였다.

### 2.3. 분석방법

분리 장치부에서 회수된 고체 잔류물을 건조기(vacuum oven, 80  $^\circ\text{C}$ )에서 24시간 건조 후, 잔여 cellulose 무게(W)를 측정하였다. 이때 cellulose 전환율(X)은 cellulose 무게 변화이므로 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다[9].

$$X = \frac{W_0 - W}{W_0} \quad (2)$$

여기서,  $W_0$ 는 반응전 cellulose의 무게이다.

Cellulose 분해반응에 의한 가수분해/열분해 생성물의 정량분석은 isocratic pump(2690XE), Autosampler(SM5), Sugar-pak 1(Waters Co.) column과 당 분석에 적합한 검출기인 RI detector(M2410)로 구성된 HPLC 2690 Alliance system(Waters Co.)으로 수행되었다. 용매인 D.I. water의 유량은 0.55 ml/min으로, column와 RI 검출기의 온도는 각각 80  $^\circ\text{C}$ 과 45  $^\circ\text{C}$ 로 운전되었고, 시료는 100  $\mu\text{l}$ 로 주입하여 분석하였다. 정량 분석은 각 생성물의 peak height를 이용한 외부표준물(External standard: ESTD)법에 의하여 측정하였다[9].

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. Cellulose 분해 경로 및 분해속도

Cellulose 분해실험을 통해 분해특성중 분해 경로 및 분해속도에 대해 살펴보았다. Fig. 2에 나타난 cellulose 분해 경로를 보면, cellulose의 구

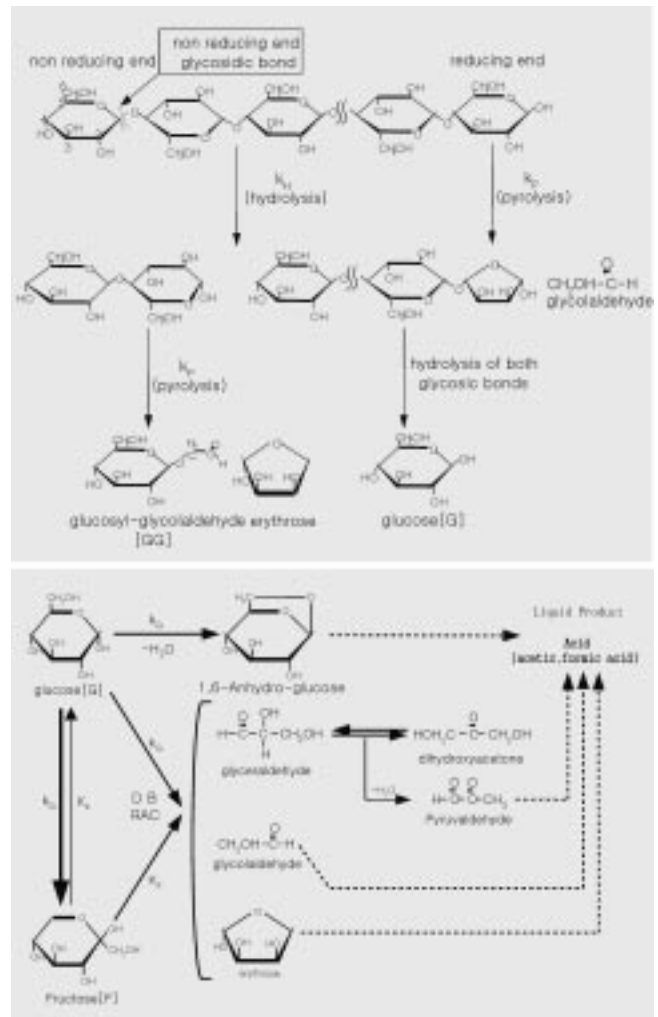


Fig. 2. Cellulose decomposition pathway.

조는 크게 non reducing end와 reducing end로 나누어지는데, non reducing end에서는 H<sup>+</sup>이온에 의한 가수분해반응이 지배적으로 일어나고, reducing end에서는 고리 열림에 의한 열분해반응이 주로 일어난다. Cellulose 분해반응은 가수분해반응과 열분해반응이 동시에 일어난다고 볼 수 있는데, cellulose 분해 초기에는 H<sup>+</sup>이온에 의해 cellulose chain이 끊어지면서 10량체 이상의 중간생성물로 생각되는 회백색의 침전물이 생성된다 [9]. 한편, 체류 시간의 증가로 인해 열분해 속도가 증가하여 수용성 생성물이 황색, 다갈색으로 변화하는데, 이는 열분해 물질중 hydroxymethyl furfural의 영향에 의한 것으로 추정된다. Cellulose 분해 생성물은 가수분해생성물과 열분해생성물로 나누어지는데, cellulose 분해생성물의 HPLC chromatogram 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 가수분해생성물에는 oligomers[cellobiose(Cel-2), cellotriose(Cel-3), cellutetraose(Cel-4), cellopentaose(Cel-5), cellohexaose(Cel-6), glucosyl-erythrose(GE), glucosyl-glycolaldehyde(GG)], glucose, fructose가 있으며, glucose와 fructose의 분해에 의해 생성된 열분해물질에는 pyruvaldehyde(PA), glyceraldehyde(GA), glycolaldehyde(GOA), dihydroxyacetone(DHA), 1,6-anhydro- $\beta$ -glucose(AHG), erythrose, hydroxymethyl furfural(HMF)이 있다.

Cellulose 분해에 대해 자세히 살펴보면, 짧은 체류시간에서 반응 후에 회수된 cellulose의 입경은 초기에 비해 작아졌고, 원료인 cellulose 결정은 분해시간이 경과됨에 따라 고체 표면으로부터 분해반응이 진행되며 반응후 미반응 cellulose 구조는 보존 유지된다고 생각할 수 있다. 따라서, cellulose 분해반응의 경우 입자의 바깥 표면에서 반응이 일어

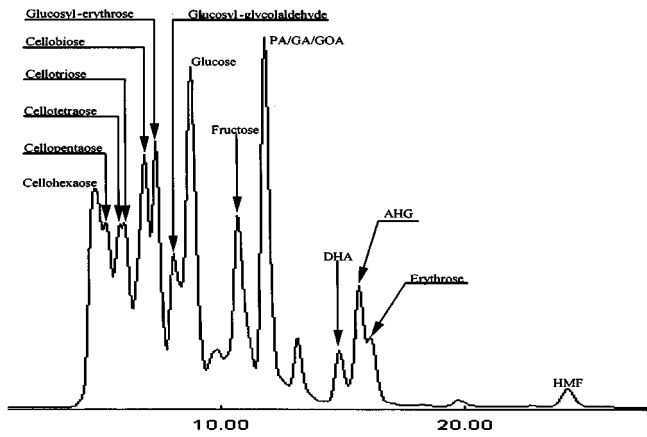
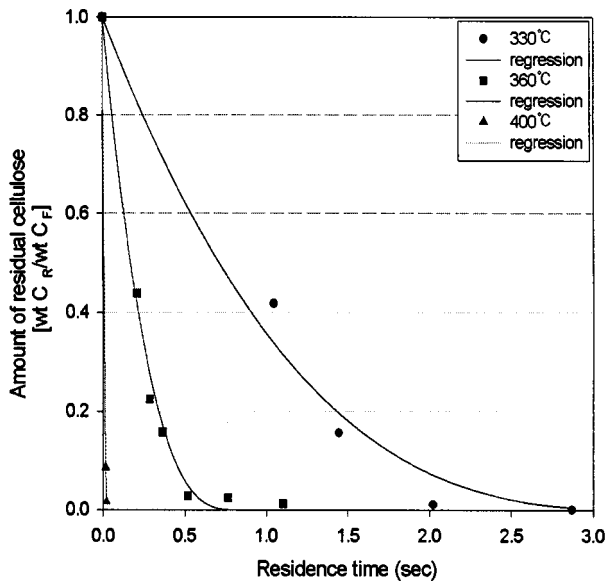
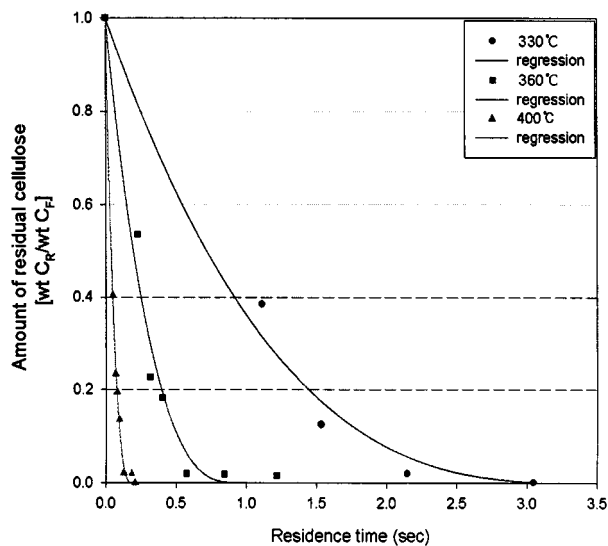


Fig. 3. A typical chromatogram of products from cellulose decomposition.  
(400 °C, 25 MPa,  $\tau=0.041$  sec)



(a) 25MPa



(b) 40MPa

Fig. 4. Cellulose decomposition with residence time.

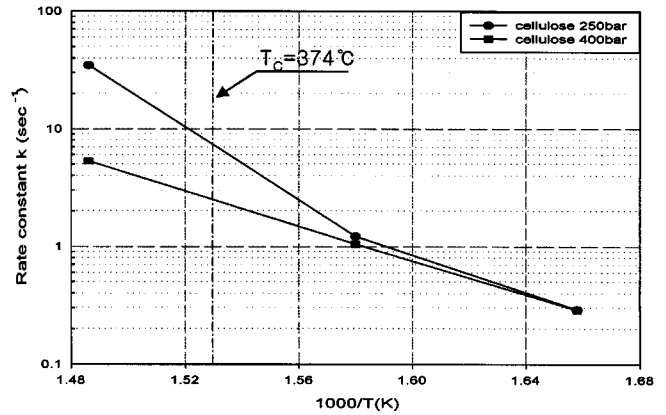


Fig. 5. Arrhenius plot of the decomposition rate constant of cellulose in the subcritical and supercritical water.

나며 반응이 진행되면서 감소한다고 보아 cellulose 분해 반응 model을 다음의 식 (3)과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{dV}{dt} = -k_s S \quad (3)$$

여기서,  $V[m^3]$ 는 cellulose의 부피,  $t[sec]$ 는 cellulose의 분해시간,  $k_s[m/s]$ 는 표면분해반응 속도상수,  $S[m^2]$ 는 cellulose의 표면적이다.

Cellulose 입자를 구형이라 가정하여, 식 (3)을 적분하면 다음의 식 (4)로 표현되고 이 식을 사용하여 실험결과를 regression하여 분해속도상수  $[k]$ 를 해석하였고 [10], Fig. 4에 나타내었다.

$$1 - X = (1 - kt)^3 \quad (4)$$

여기서,  $X[-]$ 는 cellulose의 전환율,  $k=k_s/R[sec^{-1}]$ 는 분해속도상수,  $R[m]$ 은 각 cellulose의 초기 반경이다.

온도 변화에 따른 분해속도상수를 Arrhenius plot한 Fig. 5를 보면 330, 360 °C에서는 25, 40 MPa 모두 선형적으로 증가하는 반면에 400 °C의 경우 40 MPa에서는 선형적으로 증가하나, 25 MPa에서는 급격히 증가함을 알 수 있는데, 25 MPa에서 급격한 증가는 40 MPa에 비해 밀도의 급격한 감소(gas-like phase)에 기인된 것으로 추정된다.

### 3-2. Cellulose 전환율 및 분해생성물

각 온도, 압력에서 체류시간 변화에 따른 cellulose 전환율 및 가수분해/열분해 생성물의 경향에 대해 고찰하였다.

먼저, 아임계 영역인 330 °C, 25-40 MPa에서 체류시간 변화에 따른 분해생성물의 경향을 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6의 (a)에서 cellulose 분해반응에 의한 전환율을 보면, 체류시간이 2.87 sec에서 완전 분해가 되었다. Oligomers는 시간이 1.44 sec에서 54.68 wt%로 최고치를 보였고, cellobiose, cellotriose, cellotetraose, cellopentaose, cellohexaose(Cel 2-6)의 감소에 의해 glucose 수율의 증가를 보였다. 체류시간이 2.87 sec에서 glucose 수율이 35.11 wt%로 최고치를 나타내었으며, 체류시간의 증가에 의해 열분해물의 증가를 볼 수 있었다. 체류시간이 1.44 sec에서 2.02 sec로 증가하면서 Cel 2-6의 수율이 49.58 wt%에서 31.62 wt%로 감소함에 따라 glucose는 8.26 wt%에서 29.39 wt%로 증가하였고, oligomers 중 열분해 반응경로로 가는 주 물질인 glucosyl-erythrose, glucosyl-glycolaldehyde의 수율이 5.10 wt%에서 9.26 wt%로 증가함으로 인해 열분해물 수율 또한 4.77 wt%에서 13.75 wt%로 증가함을 볼 수 있었다. 체류시간 2.87 sec에서 fermentation에 현저한 영향을 주는 hydroxymethyl furfural은 2.71 wt%의 수율을 나타내었다. Fig. 6의 (b)에서는 3.05 sec에서 cellulose가 완전히 분해되고, oligomers는 체류시간이 1.53 sec에

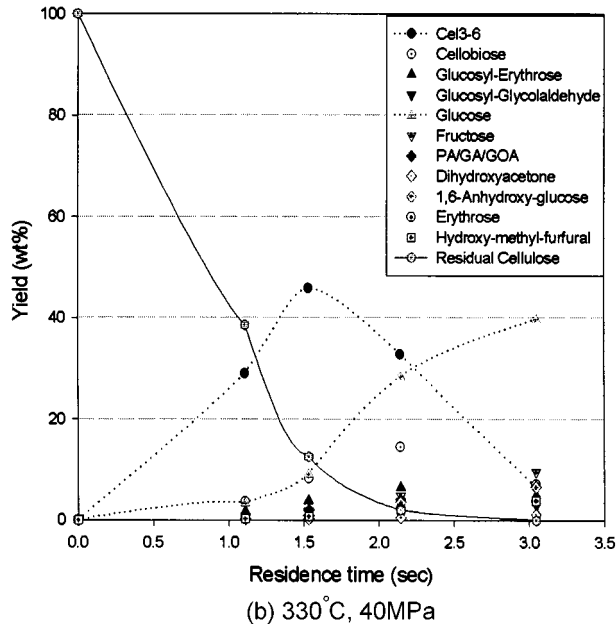
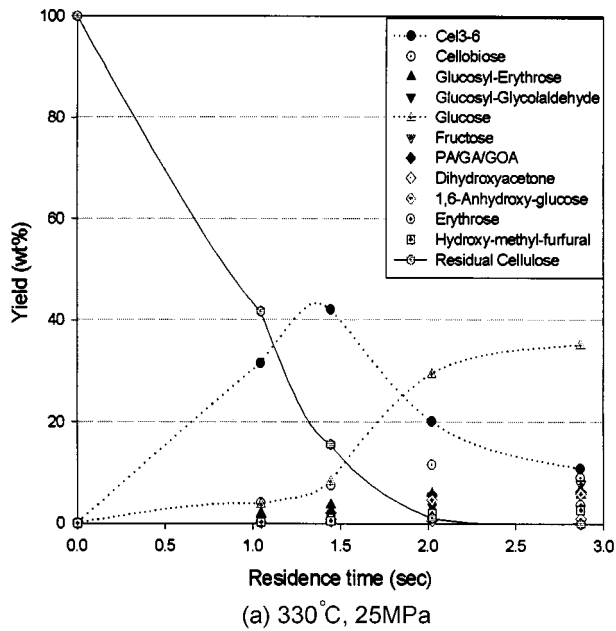


Fig. 6. Cellulose decomposition with residence time in subcritical region.

서 62.16 wt%로 최고치를 보이며, 체류시간이 3.05 sec에서 glucose 수율은 39.68 wt%를 보였는데, 이는 25 MPa와 비교시 압력의 증가로 인해 가수분해율이 증가함을 알 수 있었다. 체류 시간이 1.53 sec에서 2.15 sec로 증가하면서 glucose는 9.07 wt%에서 28.31 wt%로 급격히 증가하였고, 체류시간 3.05 sec에서 HMF는 3.87 wt%를 나타내었다.

임계점 근처인 360 °C에서의 분해생성물 경향을 나타낸 Fig. 7의 (a)에서는 cellulose분해는 1.10 sec에서 완전 분해되었고, oligomers의 최고 수율은 체류시간이 0.77 sec에서 67.45 wt%였다. 체류시간이 1.62 sec에서 glucose는 29.14 wt%로 최고 수율을 보였고, 체류시간이 0.77 sec에서 1.62 sec로 증가하면서 GE와 GG의 수율이 11.23 wt%에서 6.15 wt%로 감소로 인해 pyruvaldehyde, glyceraldehyde, glycolaldehyde 수율이 6.36 wt%에서 14.77 wt%로 증가하였고, 체류시간 2.27 sec에서 HMF가 4.41 wt%, 총 수율은 약 69.00 wt%를 보이는데, 나머지는 1 wt%의 char와 약 30 wt%의 유기산인 것으로 추정된다. Fig. 7의 (b)에서 보면, cellulose

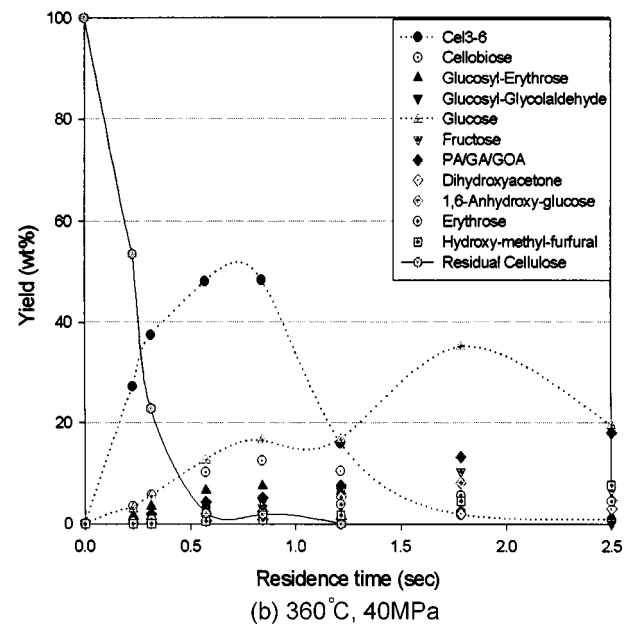
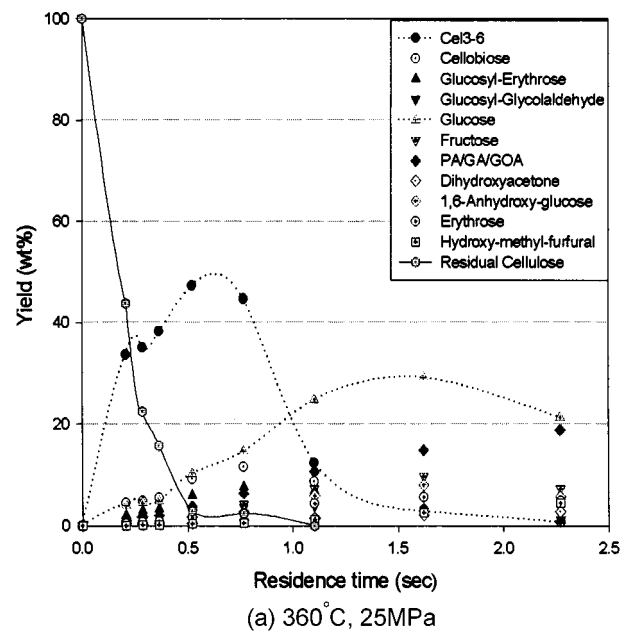
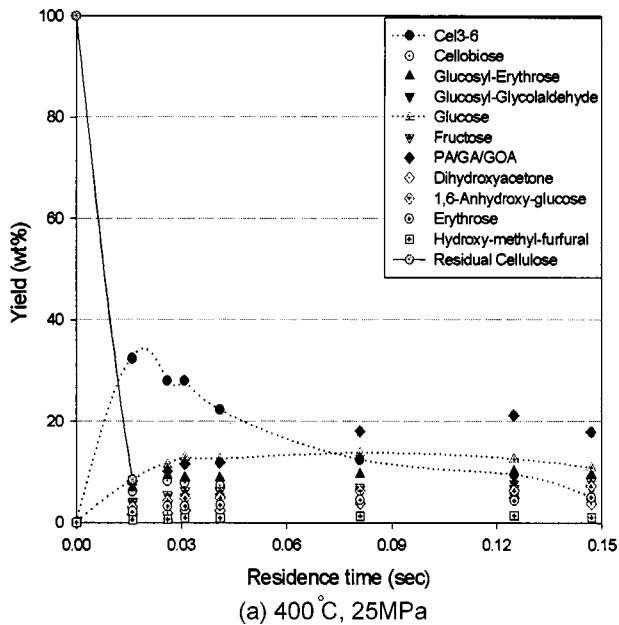


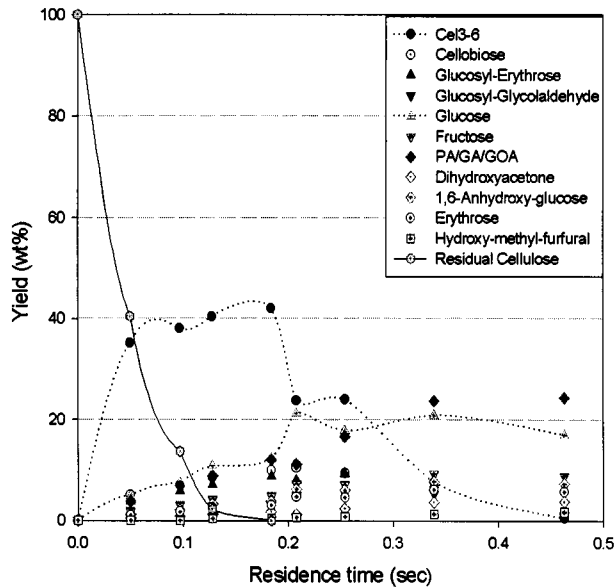
Fig. 7. Cellulose decomposition with residence time in near-critical region.

는 1.22 sec에서 완전히 분해되었고, oligomers는 체류시간이 0.84 sec에서 71.50 wt%, 체류시간이 1.79 sec에서 glucose는 35.19 wt%로 최고치를 나타낸다. 체류시간이 0.84 sec에서 1.22 sec로 증가하면서 Cel 2-6의 수율이 60.83 wt%에서 26.23 wt%로 급격히 감소하면서 glucose는 16.68 wt%에서 35.19 wt%로 급증함을 볼 수 있었고, 체류시간 2.50 sec에서 HMF의 수율이 7.60 wt%를 나타내었다.

마지막으로 초임계 영역인 400 °C에서 체류시간에 따른 분해생성물의 수율 변화를 나타낸 Fig. 8의 (a)를 보면 cellulose는 0.03 sec에서 완전히 분해되었다. 아임계 영역에 비해 밀도의 급격한 감소(gas-like phase)에 의해 분해시간이 현저하게 빠른 것을 볼 수 있다. Oligomers는 체류시간이 0.03 sec에서 50.49 wt%, 체류시간이 0.08 sec에서 glucose는 13.84 wt%로 최고 수율을 나타낸다. 체류시간 변화에 따른 oligomers 수율의 급격한 변화는 아임계 영역에 비해 적었으며, glucose 수율은 아임계 및 임계점 근처 영역에 비해 낮았다. GE/GG의 수율이 아임계 영



(a) 400 °C, 25MPa



(b) 400 °C, 40MPa

Fig. 8. Cellulose decomposition with residence time in supercritical region.

역에 비해 높은 것으로 보아 가수분해속도에 비해 열분해속도의 증가를 알 수 있고, 체류시간이 0.13 sec에서 PA/GA/GOA는 21.17 wt%, 0.15 sec에서 HMF는 1.10 wt%를 나타내었다. Fig. 8의 (b)에서는 cellulose는 0.18 sec에서 완전 분해되며, 이는 25 MPa에 비해 압력의 증가에 의해 초임계수의 물성이 liquid-like phase인 것으로 추정된다. Oligomers는 체류시간이 0.18 sec에서 65.60 wt%, 체류시간이 0.21 sec에서 glucose는 21.20 wt%로 최고치를 보인다. 체류 시간이 0.18 sec에서 0.21 sec로 증가하면서 Cel 2-6의 수율이 51.90 wt%에서 34.27 wt%로 감소에 의해 glucose yield가 12.21 wt%에서 21.10 wt%로 증가하였고, 체류시간 0.25 sec에서 HMF의 수율이 0.77 wt%를 나타내었다.

#### 4. 결 론

연속식 분해장치를 이용하여 아임계, 임계점 근처 및 초임계 영역에

서 온도, 압력, 체류시간 변화에 따른 전환율, 분해생성물의 농도 변화 및 반응속도 상수 변화에 관해 고찰하였다.

(1) Cellulose 분해속도는 아임계 영역에서 온도의 증가에 따라 선형적으로 증가함을 알 수 있었고, 특히 25 MPa의 압력에서는 초임계 영역에서 밀도의 급격한 감소(gas-like phase)로 인해 아임계 영역에 비해 급격히 분해속도가 증가하지만, 40 MPa에서는 분해속도가 온도의 증가에 따라 선형적으로 증가함을 알 수 있었다.

(2) 각 온도에서 압력이 증가함에 따라 가수분해율이 증가함을 보였고, 체류시간이 증가함에 따라 가수분해율은 감소하고, 열분해율은 증가함을 보였다. 330 °C에서 glucose 수율은 39.68 wt%, 360 °C에서 가수분해율은 92.39 wt%로 각각 최고치를 보였고, 400 °C에서는 82.61 wt%와 21.20 wt%를 나타내는 것으로 보아 아임계 및 임계점 근처 영역에서 가수분해를 및 glucose 수율이 높은 것을 확인하였다.

(3) 아임계 및 임계점 근처 영역에서는 oligomers의 급격히 감소함에 따라 glucose 수율의 급증을 볼 수 있으나, 반면에 초임계 영역에서는 oligomers의 감소에 의해 glucose의 증가보다는 열분해 반응의 주물질인 glucosyl-erythrose, glucosyl-glycolaldehyde 수율의 증가와 함께 열분해물 중 pyruvaldehyde, glyceraldehyde, glycolaldehyde 수율의 증가를 볼 수 있었고, 또한 아임계 및 임계점 근처 영역에 비해 초임계 영역에서 fermentation에 치명적인 HMF의 영향이 낮음을 실험 결과에서 볼 수 있었다.

(4) 결과적으로, 초임계 영역에서 밀도의 급격한 감소로 인해 cellulose 분해속도는 급격히 증가함을 알 수 있었으나, 가수 분해율과 glucose 수율은 초임계 영역에 비해 아임계 및 임계점 근처 영역에서 높은 것을 확인하였다.

#### 감 사

본 연구는 산업자원부가 지원하는 대체에너지 기술개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

#### 사용기호

- F : inlet flow rate [g/min]
- Fp : flow rate of preheating water [g/min]
- Fc : flow rate of cooling water [g/min]
- Fs : flow rate of reactant [g/min]
- V : volume of the reactor [cm<sup>3</sup>]
- $\rho$  : density of water [g/cm<sup>3</sup>]
- $\tau$  : residence time [s]
- X : conversion of cellulose [-]
- W : weight of residual cellulose [g]
- W<sub>0</sub> : weight of cellulose before reaction [g]
- k<sub>s</sub> : rate constant of surface decomposition reaction [m/s]
- S : surface area of cellulose [m<sup>2</sup>]
- k : decomposition rate constant(=k<sub>s</sub>/R) [sec<sup>-1</sup>]
- R : initial radius of each cellulose [m]

#### 참고문헌

1. Shafizadeh F.: in IUPAC- Carbohydrate Chemistry, IV Madison(1972).
2. Sjöström, E. and Chemistry, W.: "Fundamental and Applications," Academic Press, New York(1981).
3. Mok, W. S. L., Antal Jr, M. J. and Varhegyi, G.: *Ind. Eng. Chem.*

- Res.*, **31**, 94(1992).
4. Pourquie, J. and Vandecasteele, J.-P.: *Biomass Energy Ind.*, **2**, 2.52 (1990).
5. Adschi, T., Hirose, S., Maluan, R. and Arai, K.: *J. Chem. Eng., Japan*, **26**(6), 676(1993).
6. Klein, M. T., Torry, L. A., Wu, B. C. and Townsend, S.: *J. Supercritical Fluids*, **3**, 222(1990).
7. Baker, E., Sealock, G. L., Elliot, D. and Butner, R.: *Ind. Eng. Res.*, **32**, 1535(1993).
8. Kestin, J., Sengers, J. V., Kamgar-Parsi, B. and Levelt, S.: Thermo-physical Properties of Fluid H<sub>2</sub>O," *J. Phy. Chem. Ref. Data*, **13**(1), 175(1984).
9. Sasaki, M.: "Study of Cellulose Decomposition Pathways in Subcritical and Supercritical Water," Master Dissertation, Tohoku Univ., Sendai(1996).
10. Sasaki, M., Kabymela, B. and Adschi, T.: *the 4th International Symposium on Supercritical Fluids*, **Vol. B**, 583(1997).