

목재셀룰로오스의 산촉매 가수분해 반응속도론

이민규*, 송승구**

Kinetics on Acid Catalyzed Hydrolysis of Wood Cellulose

Lee Min-gyu*, Song Seung-koo**

Summary

The experimental analysis of batch hydrolysis of wood cellulose 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.

Hydrolysis of cellulose : $k_1 = 6.6 \times 10^{16} (S)^{1.6} \exp(-39,500/RT)$

Decomposition of glucose : $k_2 = 6.4 \times 10^{12} (S)^{1.1} \exp(-30,800/RT)$

Results showed that the sugar yield and concentration would increase with reaction temperature and acid concentration.

서론

최근 인구의 증가와 한정된 석유자원의 인식은 새로운 자원 및 대체에너지개발의 필요성을 증가시켰으며, 자연계에 널리 분포되어 있는 섬유질의 자원을 산업적으로 이용하기 위한 시도가 활발히 진행되기 시작하였다. 자연적인 광합성에 의한 태양에너지 축적기능을 가진 식물자원의 활용은 장기적인 안목으로 볼때 재생산가능한 바이오매스자원을 이용하는 것으로 삼림자원, 농촌의 벚짚등 농업부산물, 그리고 신문지등의 섬유질 도시폐기물 등의 바이오매스 에너지자원을 이용하여 다량

의 바이오에너지를 생산하는 것은 대체에너지개발의 일환으로 많은 연구 (Church and Wooldridge, 1981; Song et al., 1986; Tran and Chambers, 1986)가 이루어지고 있다.

Hall (1979)은 광합성에 의해 바이오매스이 형태로 연간 저장되는 에너지는 3×10^{21} J로서 이는 세계의 연간에너지 소비량(3×10^{16} J)의 약 10배에 해당하는 막대한 량인 것으로 추정된다고 보고하였으며, Nystrom (1976)는 재생산가능한 자원인 바이오매스의 주종을 이루고 있는 셀룰로오스는 연간 생산량이 약 1,500억톤에 달하여 대체에너지로서의 이용에 많은 관심과 연구를 통해 그 활용이 기대되어 진다고 하였다.

* 공과대학 화학공학과

** 부산대학교 화학공학과

이러한 섬유질 물질들은 헤미셀룰로오스 및 셀룰로오스형태의 탄수화물을 함유하고 헤미셀룰로오스는 pentose 및 hexose의 고분자이며 셀룰로오스는 hexose의 고분자로서 이들 고분자들은 촉매에 의해 가수분해되어 xylose 및 glucose등의 단당류로 변환될 수 있으며, 이는 차후 연결되는 발효공정에 의해 석유화학공업의 기초원료로 이용할 수 있는 알콜을 생산할 수 있다.

셀룰로오스 분해반응의 촉매로는 무기산(Fagen et al., 1971; Grethlein, 1978; Fanta et al., 1984; Gonzalez et al., 1986)과 효소(Szczodrak et al. 1986; Detroy et al., 1980; Fan and Lee, 1983) 등이 사용되어지며, 효소에 의한 반응은 효소의 선택적인 반응성으로 부산물이 적은 반응물을 생성하는 장점을 가지는 반면, 효소가격이 비싸고 오랜 반응을 요하며 산에 의한 반응은 복잡한 반응부산물 및 부식등의 단점을 가지고 있다.

셀룰로오스로 부터의 당생성반응은 생성된 당의 분해반응으로 연결되므로 이들 두 반응에 따르는 반응조건은 수율결정에 중요한 역할을 하고 있다. 일반적으로 두 반응 과정에서 가수분해반응 과정부분의 속도를 보다 증가시키는 조건을 찾아 수율을 증대시키고자 하고 있으며, 특히 활성화에너지 관점에서 고찰한 Saeman(1945)은 높은 반응온도는 글루코오스 수율의 증가를 얻을 수 있다고 발표하였고, church(1981), Fagan(1971) 및 Grethlein(1978) 등에 의한 반응속도론 및 그에 따른 공정개발 연구에 의해서도 증명되었다.

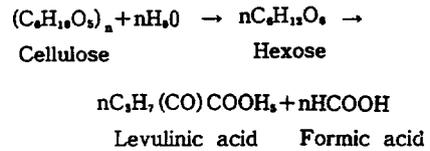
본 연구에서는 목재셀룰로오스의 당화반응에서 몇가지 반응속도모델을 검토하고, 반응조건을 변화시켜 수율의 증대를 기하고자 하며 운전조건 및 경제적인 면에서 실행 가능한 온도와 비교적 높은 산용액의 농도범위내에서 반응속도론적 고찰로 반응속도상수, 활성화에너지등의 파라메타를 컴퓨터를 이용하여 비선형 회귀방식(nonlinear regression)에 의해 구하고자 하였다.

이 론

1. 산촉매 가수분해 메카니즘

목재의 주성분은 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌이며 개략적으로 4:3:3의 비율로 구성되어 있고, 셀룰로오스는 anhydroglucose 단위들이 서로 1,4β-glucosidic 결합에 의해 연결된 다당류 $((C_6H_{10}O_5)_n)$ 이며, 헤미셀룰로오스는 uronic acid 등을 포함한 다당류인 xylans, manans, galactans 등으로 구조식은 $(C_6H_8O_5)_{n1} \cdot (C_6H_{10}O_5)_{n2}$ 으로 표시된다. 리그닌은 4개 이상의 탄소가 다양하게 치환되어 있는 phenyl propan이 단위로 구성된 방향족의 망상고분자이다.

셀룰로오스의 산가수분해는 Fig.1과 같이 수소이온에 의하여 glucoside 결합이 분해되는 것으로 기본반응은 긴 셀룰로오스사슬이 산촉매작용에 의하여 다음과 같이 경량적으로 가수분해를 일으켜 hexose로 변하며



hexose는 다시 탈수소되어 수지산 물질이나 levulinic 산, 개미산 등으로 변화한다.

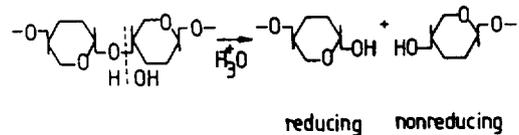


Fig. 1. Mechanism of acid hydrolysis of polysaccharides.

공업화를 위한 목재의 당화공정에 대해서는 여러가지 공정이 제안되었지만 사용하는 산의 농도와 반응온도에 따라 셀룰로오스의 가수분해는 저온에서 강산을 사용하는 공정과 고온고압하에서 묽은 산을 사용하는 공정의 두가지로 대별할 수

있다.

그러나 강산에 의한 반응은 가수분해반응의 촉매로 사용되는 산의 대량소비 및 반응생성물의 분리등에 따른 비경제성문제로 인하여 공업적으로 묽은산을 이용한 가수분해반응이 일반적이며, 묽은 산에 의한 목재셀룰로오스의 가수분해는 목재셀룰로오스-I → 수화셀룰로오스-II → 수용성 다당류-III → 단당류와 같은 경로로 진행된다고 표현할 수 있다. 반응 I은 매우 빨리 일어나므로 상대적으로 온화한 가수분해 조건에서 행해질 수 있으며, 반응 II는 느리게 진행되고 1차반응을 따르며 셀룰로오스 산가수분해에 있어서 율속반응이 되며, 반응 III은 oligomer의 가수분해과정으로서 빠르게 진행된다.

2. 반응속도모델

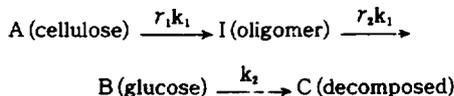
Model I : 셀룰로오스를 산에 의해 가수분해할 때, 셀룰로오스의 글루코오스 단위가 하나씩 떨어져 나감으로써 글루코오스가 생성되고 생성된 글루코오스는 다시 분해되어 hydroxy-methyl-furfural과 같은 분해물질이 생성되는 다음과 같은 의사 비가역 연속 1차반응으로 보면,



미분반응속도식으로부터 글루코오스의 농도는 다음과 같은 식으로 얻어진다.

$$C_B = C_{A0} \frac{k_1}{k_1 - k_2} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] + C_{B0} \exp(-k_2 t) \quad (1)$$

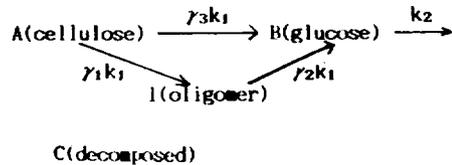
Model II : 셀룰로오스의 산촉매 가수분해시 글루코오스단위가 하나씩 떨어져 나가기 보다는 수개의 글루코오스단위가 떨어져, 다음과 같이 먼저 oligomer가 형성된 연후에 다시 글루코오스가 생성된다고 보면



글루코오스의 농도는 다음과 같은 식으로 얻어진다.

$$C_B = \frac{\gamma_1 \gamma_2 k_1 C_{A0}}{\gamma_2 - \gamma_1} \left[\frac{[\exp(-k_2 t) - \exp(-\gamma_1 k_1 t)]}{\gamma_1 k_1 - k_2} - \frac{[\exp(-k_2 t) - \exp(-\gamma_2 k_1 t)]}{\gamma_2 k_1 - k_2} \right] + \frac{\gamma_2 k_1 C_{I0}}{\gamma_2 k_1 - k_2} [\exp(-k_2 t) - \exp(-\gamma_2 k_1 t)] + C_{B0} \exp(-k_2 t) \quad (2)$$

Model III : 셀룰로오스의 양쪽 끝에 위치한 글루코오스는 1번과 4번위치의 탄소사이에 결합하고 있지 않기 때문에 중간에 위치한 글루코오스단위와는 달리 탄소에 수산기가 있으며, 1번 탄소는 수산기를 가진 hemiacetal결합을 하므로 쉽게 가수분해될 것으로 보아 다음과 같이 셀룰로오스중의 일부는 가수분해에 의해 바로 글루코오스가 얻어지고, 또한 셀룰로오스중의 일부는 oligomer 생성단계를 거쳐 글루코오스가 생성된다고 보면



글루코오스의 농도는 다음과 같은 식으로 얻어진다.

$$C_B = \frac{\gamma_3 k_1 C_{A0}}{[(\gamma_1 + \gamma_2) k_1 - k_2]} [\exp(-k_2 t) - \exp(-(\gamma_1 + \gamma_3) k_1 t)] + \frac{\gamma_1 \gamma_2 k_1 C_{A0}}{(\gamma_2 - \gamma_1 - \gamma_3)} \left[\frac{[\exp(-k_2 t) - \exp(-(\gamma_1 + \gamma_3) k_1 t)]}{[(\gamma_1 + \gamma_3) k_1 - k_2]} - \frac{[\exp(-k_2 t) - \exp(-\gamma_2 k_1 t)]}{(\gamma_2 k_1 - k_2)} \right] \quad (3)$$

$$+ \frac{\gamma_2 k_1 C_{10}}{(\gamma_2 k_1 - k_2)} [\exp(-k_2 t) - \exp(-\gamma_2 k_1 t)]$$

$$+ C_{B0} \exp(-k_2 t)$$

여기서 $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ 이면 식(3)은 식(1)과 같아지며, 또한 $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ 이면 식(2)와 같아진다.

실험 방법

1. 시 료

참나무를 나무분쇄기로 톱밥상태의 미세분말로 분쇄하여 40~100mesh로 분쇄한 뒤 시료 400g을 0.2% 황산수용액 3.960ml에 섞어 150°C에서 1시간 동안 반응시켜 쉽게 분해되는 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스를 제거한 후 남은 고체를 세척 건조하여 시료로 사용하였다.

전처리된 시료에 일정량의 산용액을 첨가후 균일하게 분포시켜 고체-액체의 비율을 조정하여 산용액이 잘 침투되도록 하고, 이와 같이 준비된 시료를 밀폐된 용기에 저장하여 실험에 사용하였다.

2. 반응기

가수분해반응을 위해 사용한 회분식 반응기는 길이 14.48cm, 내경 1.6m, 두께 1mm의 스테인레스 스틸관을 사용하였다. 반응기는 양단에 플렌지를 달아 O-ring으로 밀폐하고, 플렌지의 중심부에는 1/8in. 플러그를 겨우계끔 나사를 내어 반응기 내 압력조절 및 반응기의 온도변화를 조사할 수 있도록 반응기내에 thermocouple probe를 꽂을 수 있도록 하였다.

3. 실험방법

약 10~11g의 산용액이 균일하게 분포된 시료를 반응기내에 채우고 일정온도로 oil bath내에서 정해진 온도에도달했을 때를 반응시작 시간으로 하

고, 일정시간(10분 간격)마다 반응기를 하나씩 꺼집어 내어 찬물에서 반응을 중지시켰다. 반응기내의 반응물질을 20ml정도의 증류수로서 씻어 모은 다음 여과하여 얻은 액체성분은 분석을 위해 5°C에서 보관하고 고체성분은 수차례 세척하여 105°C에서 2시간동안 건조시켜 데시케이터내에 보관하였다.

4. 당분석

회분식 반응기는 실험에서 얻어진 액체시료를 약 1% 글루코오스 용액이 되게끔 희석하고 용액내의 산성분을 제거하기 위해 수산화바륨을 넣어 pH가 6-7이 되게 하고, 고상물질을 제거하기 위해 원심분리기(Fisher, Micro-Centrifuge, Model 235B)로써 두번 원심분리(15,000rpm)하였다. 분리된 시료는 Water Associate Model ALC 200의 HPLC(High Performance Liquid Chromatography)를 이용하여 Aminex Q-15S로 충전된 column으로 Differential Refractometer로 분석하였으며, 시료의 chromatogram을 Fig.2에 도시하였다.

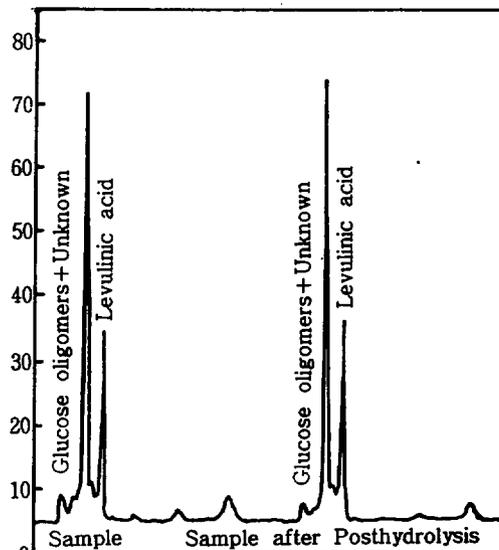


Fig. 2 HPLC chromatograms for a sample and its posthydrolysis products at 120°C and 4% sulfuric acid for 1hr.

실험결과 및 고찰

1. 목재시료 분석

전처리 전후시료를 105°C에서 2시간동안 건조시켜 추출물, 리그닌, 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스 등의 조성을 Tappi Standard (1978)에 의거 분석하여 Table 1에 나타내었다. 전처리 과정에서 많은 헤미셀룰로오스와 추출물이 분리되었다.

Table 1. The composition of hardwood.

Sample	Composition, %			
	Cellulose	Hemicellulose	Lignin	Extractive
Red Oak	46.1	23.3	23.9	7.0
Prehydrolyzed Red Oak	57.0	6.5	36.5	-

2. 반응속도모델

황산농도 4~13%, 온도 170~190°C의 범위에서 반응속도 실험을 행하였다. 반응시간에 따른 글루코오스의 농도변화에 관한 실험결과와 식(1)부터 식(3)까지의 반응속도식으로 비선형화시킨 계산치들 반응온도 및 황산의 농도에 대하여 Fig.3부터 Fig.5에 나타내었다. 그림에서 보여주는 바와같이 본 실험범위내에서 새반응속도식은 실험결과와 거의 일치하였으며, 황산의 농도와 반응속도가 높을수록 짧은 시간에 최대 글루코오스 농도에 도달하였고 그 값도 증가하여 수율이 증가하였다.

실험결과를 식(1)부터 식(3)으로 비선형화시킨 결과 $r_1 < r_2 < r_3$ 로써, 이들 세속도식이 본 실험범위내에서 서로 일치하는 것은 셀룰로오스로부터 oligomer의 생성단계가 본 실험조건에서는 율속단계이기 때문으로 생각되었다. 반응온도 및 황산의 농도가 낮은 경우에는 oligomer 생성과정을 거치지 않는 반응속도식 I은 oligomer 생성과정을

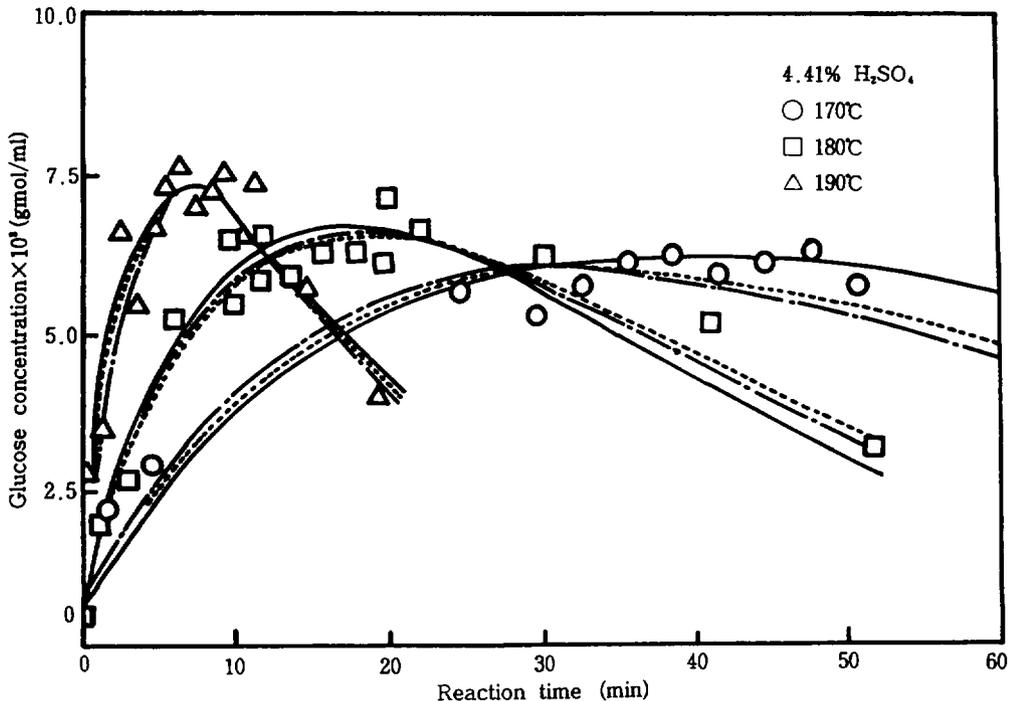


Fig. 3. Glucose concentration versus reaction time.

(- : Model I, - · - : Model II, — : Model III)

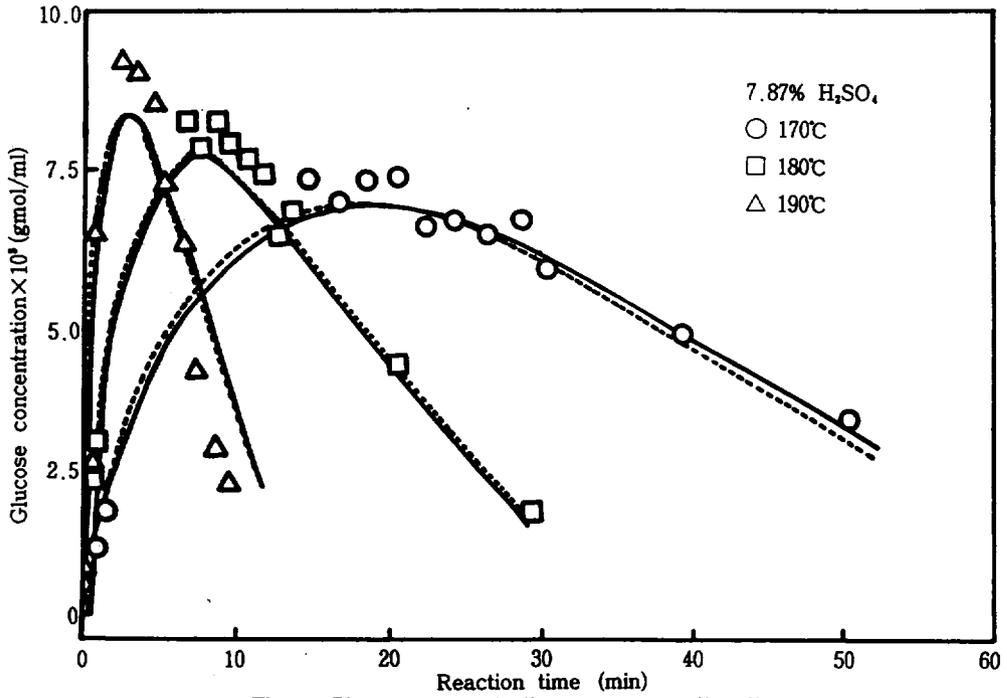


Fig. 4. Glucose concentration versus reaction time.
 (---: Model I, ····: Model II, —: Model III)

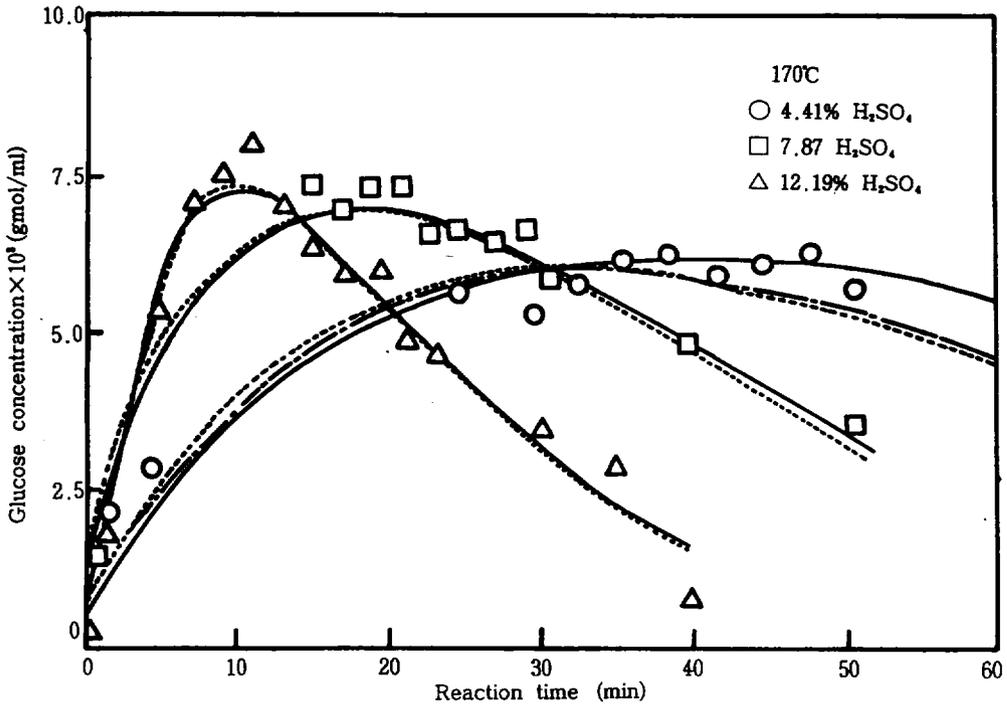


Fig. 5. Glucose concentration versus reaction time.
 (---: Model I, ····: Model II, —: Model III)

거치는 반응속도식 II 및 III과 다소 차이를 보였는데, 이는 반응온도 및 산농도가 낮은 조건하에서는 높은 조건에 비해 목재셀룰로오스로부터 생성된 oligomer의 글루코오스로 변하는 속도가 상대적으로 느리기 때문으로 생각되었다. 또한 본 실험범위내에서 목재셀룰로오스의 산촉매 가수분해 반응은 식 (1)과 같은 의사 비가역 연속 1차반응으로 충분히 근사됨을 알 수 있었다.

3. 반응속도식

반응속도는 반응온도 및 황산농도의 증가에 따라 크지므로, 온도 및 산의 농도영향을 검토하기 위하여 반응속도상수를 산의 농도항을 첨가한 다음과 같은 Arrhenius 형태의 식으로 나타내었다.

$$k_1 = k_{10} \cdot S^{n_1} \cdot \exp(E_1/RT) \quad (4)$$

일정한 황산농도하에서 반응속도의 대수값을 반응온도 역수에 대해 다음의 식으로

$$\ln k_1 = \ln(k_{10} \cdot S^{n_1}) - E_1/RT \quad (5)$$

도시하면 Fig.6과 같이 되고, 여기서 활성화에너지, E_1 를 구할 수 있다. 마찬가지로 주어진 온도하에서 반응속도상수의 대수값을 황산농도의 대수값으로

$$\ln k_1 = \ln(k_{10} \cdot S^{n_1}) + n_1 \cdot \ln S \quad (6)$$

의 형태로 Fig.7과 같이 도시하면 기울기로 부터 황산농도의 지수값을 구할 수 있다.

실험에 의해 얻어진 값을 사용하여 비선형회귀 방식에 의해 구한 반응속도상수들을 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서 보여지는 바와같이 글루코오스 생성반응의 활성화에너지 값이 글루코오스 분해반응의 값보다 크며, 산의 지수값도 글루코오스의 생성반응의 값이 더 큰 영향을 보여주고 있으므로 Saeman(1945)의 결과와 같이 온도가 높아질수

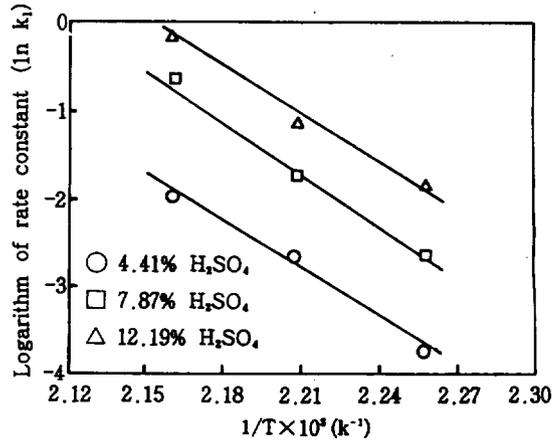


Fig. 6. Effect of temperature on observed rate constant.

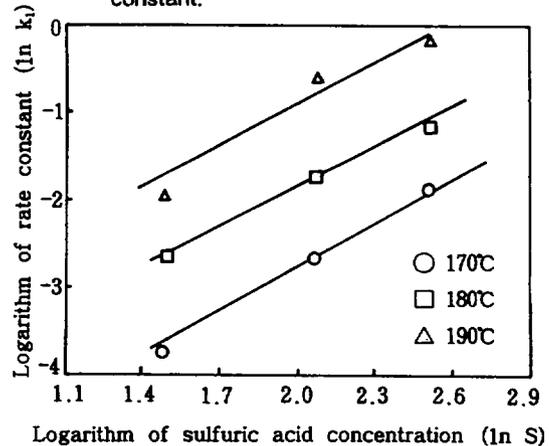


Fig. 7. Effect of acid concentration on observed rate constant.

Table 2. Kinetic parameters in hydrolysis of wood cellulose

$$K_i = K_{i0} (S)^{n_i} \exp(-E_i/RT)$$

i	$K_{i0}, \text{min}^{-1} (\%W/V)^{n_i}$	n_i	$E_i, \text{cal/gmol}$
1 (Formation)	6.6×10^{16}	1.64	39,500
2 (Deconposition)	6.4×10^{12}	1.10	30,800

록, 산의 농도가 높을수록 최고점의 글루코오스 농도가 증대함을 알 수 있었다. 그러나 반응온도

및 산농도가 너무 높아지면 반응시간이 감축으로 공정의 취급상에 어려움이 따르게 된다.

적 요

목재셀룰로오스의 가수분해에서 새가지 반응속도모델을 검토한 결과, 가수분해 반응은 A(셀룰로오스)→B(글루코오스)→C(분해물질)의 비가역 연속 1차반응으로 근사됨을 보여주었으며, 황산농도 4~12%, 반응온도 170~190°C에서 구한 반응속도상수는 다음과 같았다.

셀룰로오스의 가수분해 (A→B) :

$$k_1 = 6.6 \times 10^{18} (S)^{1.64} \exp(-39,500/RT)$$

글루코오스의 분해 (B→C) :

$$k_2 = 6.4 \times 10^{12} (S)^{1.1} \exp(-30,800/RT)$$

반응속도식 결과에 의하면 당생성 수율 및 당농도는 반응온도 및 산농도가 증가함에 따라 증가하였으나, 그에 따른 반응시간의 감축으로 공정 취급상의 어려움을 안고 있었다.

기호 설명

A : cellulose

B : glucose

C : decomposed materials

C : concentration of cellulose (gmol/l)

C_{A0} : initial concentration of cellulose (gmol/l)

C_B : concentration of glucose (gmol/l)

C_{B0} : initial concentration of glucose (gmol/l)

C_I : concentration of oligomer (gmol/l)

C_{I0} : initial concentration of oligomer (gmol/l)

E_i : activation energy for rate constant k_i (cal/gmol)

I : oligomer

i : reaction index (1 for hydrolysis, 2 for decomposition)

k_i : general first order rate constant (min⁻¹)

k_{io} : frequency factor for rate constant k_i (min⁻¹ (%w/v)^{n_i})

n_i : acid concentration exponent for rate constant k_i

R : universal gas constant (cal/gmol · K)

S : acid concentration (%W/V)

t : time (min)

T : absolute temperature (K)

Greek Letters

γ₁, γ₂, γ₃ : weighting variables

참 고 문 헌

- Church, J. A and D. Wooldridge, 1981. Continuous High-Solids Acid Hydrolysis of Biomass in a 1½-in. Plug Flow Reactor. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 20 : 371~378.
- Detroy, R. W., L. A. Lindenfelser, G. St. Julian, Jr. and W. L. Orton, 1980. Saccharification of Wheat-Straw Cellulose by Enzymatic Hydrolysis Following Fermentative and Chem. Pretreatment. *Biotechnol. and Bioeng. Symp.*, No.10 : 135~148.
- Fagen, R. D., H. E. Grethlein, A. O. Converse and A. Porteous, 1971. Kinetics of the Acid Hydrolysis of Cellulose Found in Paper Refuse. *Environmental Science and Technology*, 5 : 545~547.
- Fan, L. T. and Y. Y. Lee, 1983. Kinetic Studies of Enzymatic Hydrolysis of Insoluble Cellulose. *Biotechnol. and Bioeng.*, 25 : 2707~2733.
- Fanta, G. F., T. P. Abbott, A. I. Herman, R. C. Burr and W. M. Doane, 1984. Hydrolysis of Wheat Straw Hemicellulose with Trifluoroacetic Acid. *Biotechnol. and Bioeng.*, 26 : 1122~1125.

- Gonzalez, G., J. Lopez-Santin, G. Caminal and C. Sola, 1986. Dilute Acid Hydrolysis of Wheat Straw Hemicellulose at Moderate Temperature. *Biotechnol. and Bioeng.*, 28 : 288~293.
- Grethlein, H. E., 1978. Chemical Breakdown of Cellulosic Materials. *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, 28 : 296~308.
- Grethlein, H. E., 1978. Comparison of Economics of Acid and Enzymatic Hydrolysis of Newsprint. *Biotechnology and Bioengineering*, 20 : 503~525.
- Hall, D. O., 1979. *Nature* 278 : 114.
- Nystrom, J. M., 1976. *Proc. Biochem.*, 11 : 26.
- Saeman, J. F., 1945. Kinetics of Wood Saccharification. *Ind. & Eng. Chem.*, 37 : 43~52.
- Song, S. K., M. G. Lee and Y. Y. Lee, 1986. Acid Catalyzed Hydrolysis of Wood Cellulose Containing Small Amount of Water and Counter-Current Extraction. *Hwahak Konghak*, 24(5) : 351~359.
- Szczodrak, J., Z. Ilczuk, J. Rogalski and A. Leonowicz, 1986. Intensification of Oak Sawdust Enzymatic Hydrolysis by Chem. or Hydrothermal Pretreatment. *Biotechnol. and Bioeng.*, 28 : 504~510.
- Tappi Standard, 1978. Numerical Index of TAPPI Official Standards and Provisional Methods. T203 os-74, T204 os-74, T204 os-76.
- Tran, A. V. and R. P. Chambers, 1986. Behaviors of Southern Red Oak Hemicelluloses and Lignin in a Mild Sulfuric Acid Hydrolysis. *Biotechnol. and Bioeng.*, 28 : 811~817.