

고체산에 의한 수크로오스 가수분해 반응속도론(Ⅱ)

이 민 규*

Kinetics on Hydrolysis of Sucrose by Solid Acid(Ⅱ)

*Lee Min-gyu**

Summary

Differential operation experiment was studied in order to investigate the kinetic mechanism with which oligomers, obtained through the pretreatment operation of wood cellulose saccharification process, were saccharified by means of solid acid catalyst. To avoid the effect of glucose decomposition, the kinetic experiments concerning rate constant determination were performed for the initial rate.

It was found that the activation energy for SK1B and PK212L obtained from the results of this differential operation experiments were in accord with those of integral method by batch experiments within experimental error. PK212L, which was a sulfonic acid of porous type, was expected to be a most favourable catalyst for the hydrolysis reaction of sucrose in a low temperature condition. But Nafion, which was a perfluorinated sulfonic acid, was expected to be a favourable catalyst in the higher temperature condition.

서 론

목질계 바이오매스는 단위 면적당 생산성이 높고 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스 등의 섬유소 함량이 높아, 이러한 섬유소를 먼저 글루코오스로 당화시킨 다음 알콜발효를 거치면 석유화학공업의

기초원료 및 대체 에너지자원으로 이용할 수 있는 에탄올을 생산할 수 있다.

농산 및 임산자원의 바이오매스는 대부분 직접 전환 공정에 의한 바이오에너지 생산 시스템의 수율 및 생산성은 매우 낮으나, 바이오매스의 전처리(pretreatment and/or hydrolysis)와 발효에 의한 2단계 공정으로 재생가능 자원인 바이오매스를 효율적으로 대체에너지로 전환시킬 수 있다. 바이

* 공과대학 화학공학과

오매스는 효소나 산에 의한 전처리로 hexose나 pentose로 당화되어 미생물이 쉽게 이용할 수 있다(Gonzalez et al., 1986; Sczodark et al., 1986; Song et al., 1986; Chung, 1989). 효소를 사용한 전처리(hydrolysis)는 효소의 선택적인 반응성으로 부산물이 적은 반응물을 생성하는 장점을 가지는 반면, 오랜 반응시간을 요하며 효소가 격이 비싸기 때문에 공정의 경제성이 낮을 뿐만 아니라, 또한 산에 의한 전처리는 값싼 촉매를 사용하지만 복잡한 반응부산물 및 산에 의한 장치의 부식, sugar degradation의 증가 등의 단점을 가지고 있다(Song et al., 1986).

셀룰로오스의 구조상의 문제, 반응장치 및 반응 조건의 제한등으로 인해 수율 및 생성 글루코오스의 농도에 한계점을 가지므로 수율을 높이고 글루코오스의 농도를 증가시키는 방향으로써 반응기 형태의 개선 및 최적반응조건을 찾는 연구(Lee and Song, 1991) 등이 많이 이루어져 왔으며, 대체 에너지자원의 개발이 충분한 경제성을 갖기 위해서는 자원의 이용방법, 대체에너지 생산 공정의 개선이 요구되어 보다 경제적인 가수분해공정의 개발에 관심을 가지게 되었다(Wright and D'agincourt, 1984).

산 당화방법을 이용한 공정은 아직도 기술적인 제약은 많지만, 과거 2차대전 전부터 황산, 염산 등을 사용한 Scholler나 Madison 공정등이 개발되었으며, 우리나라 신의주에도 공장이 세워졌고, 소련에서는 여러곳에서 가동중에 있다(Oshima, 1965). 최근 New Zealand에서도 pilot 규모로 시험 가동하였으며, 미국 TVA에서도 pilot규모로 꾸준히 연구하고 있다(Song, 1983).

셀룰로오스 당화공정의 촉매로 사용되는 무기산으로는 황산과 염산이 일반적인데, 염산은 휘발성인 반면 황산은 비휘발성이므로 염산을 사용할 시는 가수분해후 진공증류에 의하여 재순환되어 질 수 있는 장점을 가지고 있으나, 심각한 반응기 재질의 부식문제를 야기하며, 비휘발성인 황산은 산의 회수에 아주 큰 어려움을 안고 있다(Oshima, 1965).

셀룰로오스 가수분해에 있어서 무기산을 촉매로 사용시에 수반되는 산에 건디는 반응기 재질문제,

산의 회수에 따르는 경제적문제 등의 재반문제를 감안할때, 가능한 산을 적게 쓰는 방향으로 공정 개발이 전개되어야 할것으로 생각된다. 촉매로 사용된 산의 회수는 당화공정의 생산단가를 낮출 수 있는 중요한 요인일 뿐만 아니라 환경오염을 감소 시키므로 공정개발에 큰 비중을 차지하고 있으나 산의 종류에 따라 기술적 어려움을 내포하므로, 최근 일부 연구자들(Hardtler and Hylengren, 1961; Haggett, 1976; MacBEAN et al., 1979)은 고상의 고체산(solid superacid)을 바이오매스 전환공정 중의 가수분해 과정의 촉매로 사용하였다. Arai와 Ogiwara(1982)에 의하면 고상의 고체산은 종래 사용되어 오던 무기산인 황산 또는 염산보다 촉매능이 높을 뿐만 아니라 생성당의 분해 반응 속도를 낮출 수 있다고 보고 하였다.

고체산은 효소처럼 좋은 선택성을 보여주며 부식성이 적은 조건에서 반응이 가능할 뿐만 아니라 고체이기 때문에 촉매의 재사용이 가능하므로 고체산에 의한 바이오매스의 전처리 공정에 대한 연구가 요구된다. 고체산은 비균일상 촉매이므로 셀룰로오스나 헤미셀룰로오스 등의 고상반응물에 대한 촉매로는 이용할 수 없고 단지 액상반응물에 대해서 사용 가능하므로 목재셀룰로오스를 비교적 온화한 조건에 부분적으로 가수분해 시킴으로써 과량의 oligomer를 얻은 다음 이 가용성의 oligomer를 반응물로 하여 단당류로 전환시키는데의 촉매로 주로 이용되어 지고 있다(Kim et al., 1990).

무기산을 적게 사용하는 방안으로써 황산등과 같은 무기산 대신 고체산을 촉매로 사용하여 목재 셀룰로오스 당화공정중의 전처리조작에서 얻어지는 oligomer를 당화시키는 과정을 살펴보기 위하여 고체산 촉매하에서 이당류인 수크로오스의 가수분해반응에 대한 회분식 반응실험에서 촉매량, 입자크기, 가교도 및 기공율에 따른 영향과 기공 확산의 영향은 앞서에서 밝혔다(이 등, 1987).

본 연구에서는 이에 대한 후속으로 여러가지 종류의 고체산에 대한 반응속도실험을 미분반응조작을 통하여 행하여 비교하고, 고체산들의 조작온도에 따른 안정성을 살펴보고자 하였다.

실험장치 및 방법

가수분해반응을 위해 사용한 반응기는 길이 14.48cm, 내경 1.6m, 두께 1mm의 스테인레스 스틸(SS-316)관을 사용하였다. 반응기는 양단에 플렌지를 달아 O-ring으로 밀폐하고 플렌지의 중심부에는 1/8in. 플러그를 끼우게끔 나사를 내어 반응기내 압력조절 및 반응기의 온도변화를 조사할 수 있도록 반응기내에 열전대(thermocouple probe)를 꽂을 수 있도록 하였다.

반응물로는 이당류인 수크로오스를 초순수제조장치(Millipore사, milli-Q)에서 정제된 순수에 녹여 농도를 0.0876, 0.1461 및 0.204gmol/l로 하고 각각의 농도에 대하여 온도를 50, 60 및 70°C로 달리하면서 실험을 행하였으며, 사용한 촉매는 R-SO₃H형 수지인 Rohm & Hass사 제품의 Amberlyst-15, (주)삼양사의 시제품인 SK1B, PK212L 및 Dupont사에서 생산된 상품명 Nafion 1.200EW이다.

촉매로 사용한 고체산을 반응기내 일정량 충전한뒤 실험장치의 개략도를 나타낸 Fig.1에서와 같이 일정한 온도로 유지된 oil bath내에 담겨 반응기내의 온도가 oil bath 온도와 같아졌을때 반응물을 reciprocating pump(Milton Roy, Mini Pump Model 196-0065-003)로 공급하여 일정시간 동안 반응물을 취함으로써 반응기내 액체류시간(liquid retention time)을 측정하고 반응물용액은 분석시료로 사용하였다. 채취된 액체시료중의 글

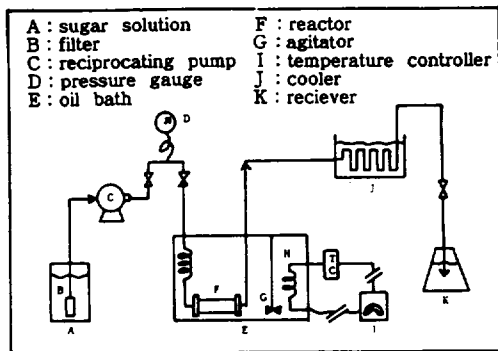


Fig.1. Schematic diagram of reactor set-up.

루코오스 함량은 DNS법(Miller, 1959)에 의해 파장 575nm에서 UV(Model: CECIL)흡수도를 측정하여 작성된 검량선으로부터 구하였다.

결과 및 고찰

1. 반응속도

수크로오스의 가수분해반응에 주목하고 가능한 생성된 글루코오스의 분해반응을 피하기 위하여 반응기내의 전화율이 5% 이내가 되도록 하여 미분반응조작을 행하면 속도식은 다음과 같이 구할 수 있다.

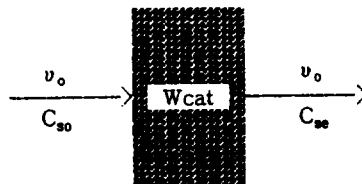


Fig.2. Differential Catalyst Bed.

Fig.2와 같은 미분반응기에서는 농도구배가 없는 것으로 가정되며, 반응물인 수크로오스에 대한 정상상태 몰수지는 다음과 같다.

$$v_o C_{so} - v_o C_{se} + (-r_s')(W_{cat}) = 0 \dots \dots (1)$$

이를 정리하면

$$-r_s' = \frac{v_o(C_{so} - C_{se})}{W_{cat}} = \frac{v_o C_{so} \Delta X_s}{W_{cat}} \dots \dots (2)$$

와 같이 되며, 여기서 식(2)는 미분반응조작경우에 반응속도식을 구하는 식이다.

이때 부피유량 v_o 를 크게 함으로써 농도차($C_{so} - C_{se}$)를 아주 적게 만들 수 있으며, 수크로오스의 농도를 0.0876, 0.1461 및 0.204gmol/l로 하고 각각의 농도에 대하여 온도를 50, 60 및 70°C로 달리하면서 가수분해를 행한 다음, 식(2)로부터 구한 반응속도의 변화는 Fig.3, 4 및 5와 같았다.

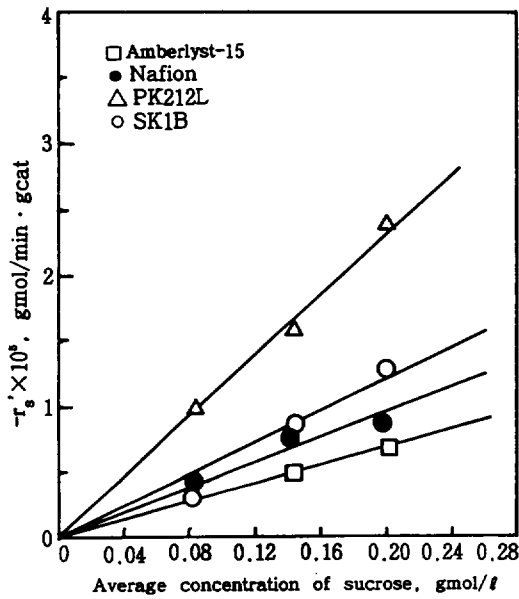


Fig. 3. Sucrose decomposition rate versus sucrose concentration at 50°C.

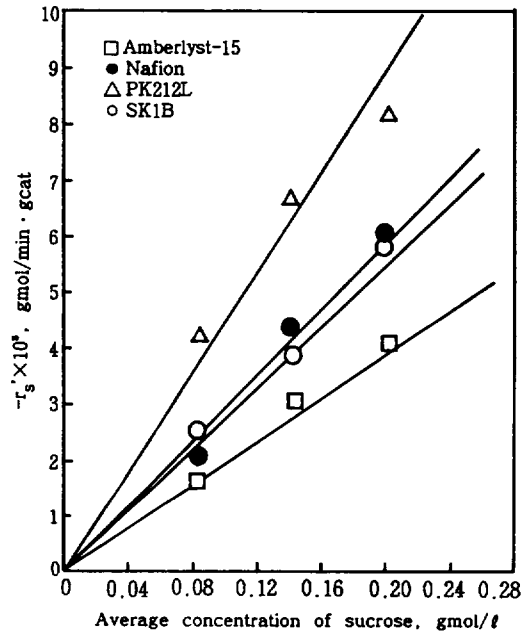


Fig. 5. Sucrose decomposition rate versus sucrose concentration at 70°C.

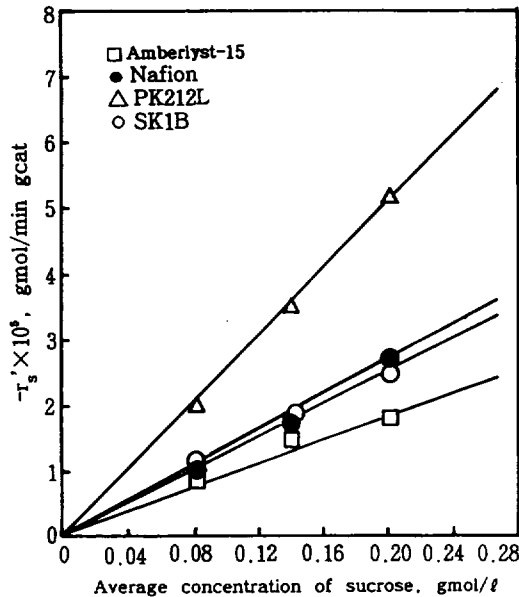


Fig. 4. Sucrose decomposition rate versus sucrose concentration at 60°C.

그림에서 보여지는 바와 같이 반응속도는 반응 온도가 증가할수록 증가함을 잘 알 수 있었으며, 또한 수크로오스의 농도변화에 따른 초기속도값은 원점을 지나는 직선으로 표현되므로 이의 기울기로부터 반응속도상수를 구하여 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Rate constants in hydrolysis of sucrose using various solid acid.

Solid acid	$k^* \times 10^6, \ell/\text{min} \cdot \text{gcat}$		
	50°C	60°C	70°C
PK212L	11.6	25.508	43.735
SK1B	5.9687	12.731	27.872
Amberlyst-15	3.4107	9.0385	20.372
Nafion	4.5093	12.715	29.706

사용한 촉매의 종류에 따른 수크로오스 가수분해반응의 활성화에너지를 구하기 위하여 Arrhenius식에 따라 반응속도상수의 대수값과 반응온도의 역수와의 관계를 Fig.6에 나타내었다. 이로부터 구한 활성화에너지는 Table 2와 같았다.

Table 2. Activation energy for various solid acid.

Solid acid	E, cal/gmol
SK1B	17,200
PK212L	14,600
Amberlyst-15	19,600
Nafion	20,700

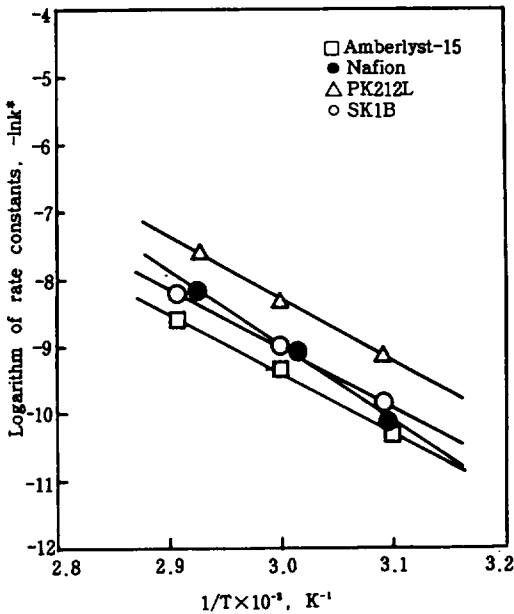


Fig. 6. Effect of temperature on observed rate constants.

Table 2에서 보여지는 바와 같이 SK1B 및 PK212L의 활성화에너지는 앞서 검토된 회분식 반응기에 의한 적분방법의 결과(이 등, 1987)와 실험오차 범위내에서 잘 일치하였으며, PK212L을 촉매로 사용시 활성화에너지값이 가장 작은 값으로, 그리고 Nafion을 촉매로 사용한 경우에 가장 큰 값을 나타내므로 본 실험조건 범위내에서는 PK212L이 가장 양호한 것으로 나타났다.

2. 조작온도

앞에서 검토한 바와같이 반응속도가 증가함에 따라 가수분해반응의 속도는 증가하므로 반응을

높은 온도에서 행하는 것이 양호할 것으로 보이나 높은 온도에서 가수분해를 행할 경우 이들 양이온 교환수지는 열에 대한 안전성이 제약을 받으므로 가수분해반응에 있어서의 반응속도는 수지의 활성을 떨어뜨리지 않고 장시간 사용하기 위해서 수지가 견딜수 있는 최대온도에서 조작하기 보다는 안전여유를 두어 조작하는 것이 일반적이다.

Rohm & Haas(1975)에 의하면 Amberlyst-15의 최대조작온도가 120°C, Diaion에서는 SK1B 및 PK212L의 최대조작온도가 120°C로 나타나 있다. 그러나 일반적으로 실제 조작은 100°C 이하에서 행하는 것이 보통이며 그 이상의 온도에서는 물리적 변형이 일어나므로 촉매로서의 이용에 매우 제약을 받는다. 그러나 Dupont사에서 생산된 상품명 Nafion은 polymeric perfluorosulfonic acid로서, 이는 주로 열적 또는 화학적 불안정성 및 낮은 전기적 저항이 문제되고 있는 membrane의 이용에 현재까지 생산되어 왔으며 teflon과 비슷한 구조로 이루어져 205°C까지 열적으로 안정(Kaspi and Olah, 1978)하므로 높은 온도조건에서의 가

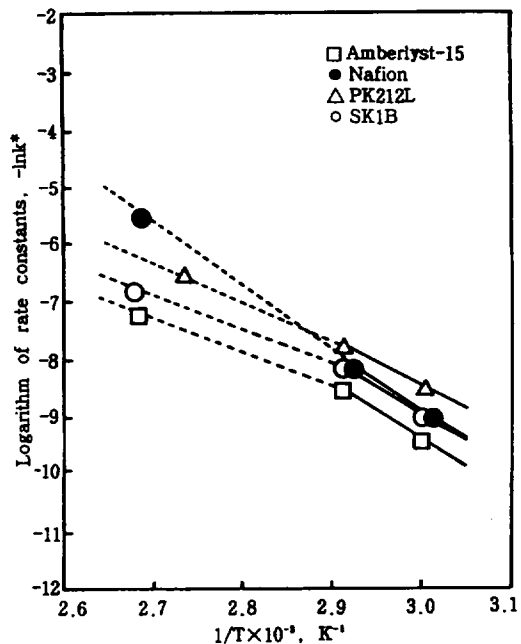


Fig. 7. Effect of temperature on various solid acids.

수분해반응의 촉매로는 타촉매보다 우수할 것으로 사료되었다.

고온에서 각 촉매들의 활성을 검토해 보기 위하여 100°C 및 150°C에서 동일한 실험을 행하여 본 결과, 150°C에서는 모든 촉매들의 경우에 대해 수크로오스 분해반응이 완결됨으로 해서 150°C에서는 활성의 검토가 곤란하므로 100°C에서의 결과를 Fig.7에 나타내었다.

Fig.7에서 보여지는 바와같이 SK1B, PK212L 및 Amberlyst-15의 경우에는 온도가 높아짐에 따라 다소 활성이 떨어짐을 볼 수 있으며, Nafion의 경우에는 활성이 그대로 유지됨을 알 수 있었다. 따라서 본실험의 결과를 토대로 유추해 볼 때, 대개의 촉매들이 100°C 이상의 반응온도에서는 활성이 떨어지나 Nafion은 그 이상의 반응온도에서도 활성이 유지되므로 Nafion은 100°C 이하의 저온에서보다 고온반응에서 유리한 촉매가 될 것으로 판단되었다.

적 요

고체산을 촉매로 하여 이당류인 수크로오스를 미분조작에 의해 가수분해한 결과는 다음과 같았다.

1. SK1B 및 PK212L의 활성화에너지는 회분식 반응기에 의한 적분방법의 결과와 본 미분조작 실험결과가 실험오차 범위내에서 잘 일치하였다.

2. PK212L을 촉매로 사용시 활성화에너지값이 가장 작은 값으로, 그리고 Nafion을 촉매로 사용한 경우에 가장 큰 값을 나타내 본 실험조건 범위 내에서는 PK212L이 가장 양호한 것으로 나타났다.

3. Nafion은 고온조건인 가수분해 반응에서 유리한 촉매가 될것으로 판단되었다.

기 호 설 명

C_{s0} : initial concentraion of sucrose (gmol/ ℓ)

C_{se} : effluent concentraion of sucrose (gmol/ ℓ)

E : activation energy (cal/gmol)

k^* : general first order rate constant (ℓ /min gcat)

$-r_s'$: reaction rate (gmol/min \cdot gcat)

v_o : flow rate (ℓ /min)

W_{cat} : weight of super acid in the reactor (gcat)

ΔX_s : conversion

참 고 문 헌

- Arai, K. and Y. Ogiwara, 1979. Hydrolysis of Dextrin in the Presence of Block Copolymer of Vinyl Alcohol and Styrene Sulfonic Acid. *J. of Polymer Sci.*, 17, 4041~4049.
- Chung, I. S., 1989. Fermentation of Xylose to Ethanol by *Pichia stipis*. *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, 4(2), 69~73.
- 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.
- Haggett, T.O.R., 1976. The Acid Catalysed Hydrolysis of Lactose Using a Cation Exchange Resin. *New Zealand J. of Dairy Sci. and Techno.*, 11, 176~179.
- Hardtler, N. and K. Hyllengren, 1961. Heterogeneous Hydrolysis of Cellulose with High Polymer Acids. *J. of Polymer Science*, 55, 779~785.
- Kaspi, J. and G. A. Olah, 1978. Heterogeneous Catalysis by Solid Superacids 4. *J. Org. Chem.*

- 43(16), 3142~3147.
- Kim, S. B., D. K. Lee, and J. H. Choi, 1990. Hydrolysis of Polyfructan by Resin Catalysts. *Korean J. of Biotechnol. Bioeng.*, 5(4), 397~402.
- Lee, M. G. and S. K. Song, 1991. Kinetics on Acid Catalyzed hydrolysis of Wood Cellulose. *Cheju Nat'l. Univ. Journ.*, 33, 261~269.
- 이민규, 서명교, 송승구, 1987. 고체산에 의한 sucrose 가수분해 반응의 반응속도론적 고찰 (I), *한국생물공학회지*, 1(2), 1~8.
- MacBEAN, R. D., R. J. Hall, and N. J. William, 1979. Heterogeneous Acid of Lactose with Cation Exchange Resins. *The Aust. J. of Dairy Technol.*, June 53~59.
- Miller, G. L., 1959. Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar. *Analytical Chemistry*, 31(3), 426~428.
- Oshima, M., 1965. "Wood Chemistry Process Engineering Aspects". Noyes Develop. Corp., New York, 1~119.
- Rohm and Haas Bulletin IE-214, 1975, May.
- Song, S. K., 1983. "Process and Kinetic Investigation on Acid Catalyzed Cellulose Hydrolysis", Doctorial Thesis, 1~225.
- 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. *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.
- Wright, J. D. and C. G. D'agincourt, 1984. Evaluation of Sulfuric Acid Hydrolysis Processes for Alcohol Fuel Production. *Biotechnol. and Bioeng. Symp.* 14, 105~123.