

진한 황산 가수분해에서 2단계 산 가수분해 반응에서 일어나는 반응 동역학 (Kinetics)을 $^1\text{H-NMR}$ 을 사용한 연구

신수정, 김용환¹⁾, 조대행¹⁾, 성용주²⁾, 김병로, 조남석

충북대학교 농업생명환경대학 목재종이과학과, 광운대학교 공과대학 화학공학과¹⁾,

충남대학교 농업생명대학 환경소재공학과²⁾

Kinetics Study of 2nd Hydrolysis in Concentrated Sulfuric Acid Hydrolysis Process by $^1\text{H-NMR}$ Spectroscopy

Soo-Jeong Shin, Yong Hwan Kim¹⁾, Dae Haeng Cho¹⁾, Yong Joo Sung²⁾,
Byung-Ro Kim and Nam-Seok Cho

Department of Wood and Paper Science, Chungbuk National University,

¹⁾Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University,

²⁾Department of Biobased Materials, Chungnam National University

Abstract

Proton-NMR spectroscopic method was applied to kinetics study of concentrated sulfuric acid hydrolysis reaction. Xylan was used as model compounds. Without neutralization steps in proton-NMR methods, this analysis method is valid for analysis of xylose, furfural and formic acid in acid hydrolyzates.

Keywords:

$^1\text{H-NMR}$ spectroscopy, acid hydrolysis, xylan, xylose, furfural, kinetics

1. 서 론

신 재생에너지에 대한 관심이 커져가면서 목질계 바이오매스를 기반으로 재생에너지나 석유 화학 대체 물질에 대한 관심이 커져가고 있다. 바이오매스를 이용한 재생에너지 생산 기술은 이미 2차 대전이전부터 상용화 공장들이 가동되었다. 하지만 석유계 자원과의 경쟁에서 밀려나면서 공장이 폐쇄 되었지만 현재의 고유가, 석유 자원 고갈, 지구온난화의 심화가 목질계 기반 재생에너지의 생산을 다시 불러 오고 있다.

효소당화 공정은 목질계 자원의 복잡한 구조 때문에 적절한 전처리 후 효과적인 효소 조합에 의하여 단당류로 전환 시킬 수 있지만 전처리 비용과 효소의 비용이 상용화의 걸림돌로 작용하고 있다. 2000년대 들어 급격한 효소 비용의 절감과 효소의 역가 향상이 이런 걸림돌을 제거하여 가고 있다.

산 당화 공정은 산을 촉매로 가수분해 반응에 의하여 목재 내 다당류를 단당류로 전환시키는 공정으로 고온 끓은 산 가수분해 공정과 저온에서 1차 가수분해 후 희석하여 2차 가수분해를 실시하는 진한 산 가수분해 공정으로 대별된다. 끓은 산 가수분해는 고온에서 끓은 산에 의한 당화 공정으로 산의 사용량은 적지만 고온에서 가수분해에 의한 단당류 생성 반응과 생성된 당의 분해 반응이 경쟁적이기 때문에 당화 효율이 낮다. 진한 산 가수분해는 상대적으로 낮은 온도에 더 높은 산 농도에서 반응이 일어나면 당화 효율은 높지만 사용된 산의 중화 나 처리에 비용이 많이 드는 단점이 있다. Simulated Moving Bed (SMB) chromatography나 전기 투석에 의한 산 회수 처리 공정이 최근에 시도되고 있다.

진한 산 가수분해 공정은 끓은 산 가수분해에 비하여 2차 반응 산물이 적게 발생하지만 반응 온도와 시간에 따라 만들어지는 2차 반응 산물을 에탄올 발효나 부탄올 발효 또는 석유 화학 중간 물질을 만드는 미생물 발효 과정에서 억제제로 작용할 수 있기 때문에 2차 반응 산물의 생성과 분해는 진한 산 가수분해 공정의 조절 요인으로 매우 중요하다. 하지만 산 가수분해 후 반응 산물 분석을 위한 중화 과정에서 불용성 염에 이들 화합물들이 흡착되어 정확한 동역학 연구가 불가능하다.

본 연구에서 수소 핵자기 공명법을 사용하여 이런 난점을 해결하고자 하였다. 2차 가수분해 조건에서 물 대신 핵자기 공명 용매인 중수를 사용하여 반응을 시킨 다음 반응액을 여과 하여 중화 없이 핵자기 공명 분석이 가능하기 때문에 중화에 의한 반응 산

진한 황산 가수분해에서 2단계 산 가수분해 반응에서 일어나는 반응 동역학 (Kinetics)을 $^1\text{H-NMR}$ 을 사용한 연구

물을 손실을 일으키지 않아 2차 산 가수분해 반응 조건에서의 정확한 동역학 해석을 시도하였다.

2. 재료 및 방법

재료: Xylan, 황산, D-(-)-ribose와 중수 (deuterium hydroxide)는 시약등급은 Aldrich 사에 구입하여 사용하였다. $^1\text{H-NMR}$ 분광분석은 Brucker 500 MHz 분석기를 사용하여 충북대학교 공동실험실습관에 의뢰하여 분석하였다.

방법:

자이란 70.0mg과 0.8ml의 72% 황산과 30°C에서 1시간 동안 일차 가수분해 반응을 시킨 후 3.2ml의 중수 (D_2O , deuterium oxide)를 첨가하여 정해진 2차 가수분해 온도와 시간에서 반응을 시킨 후 냉각 시켰다. 냉각액에 30mg의 D-(-)-ribose를 표준 당으로 첨가 하며 xylose, furfural, formic acid의 농도를 측정하여 표준으로 사용하였다. 냉각 액에 표준 당화액을 넣은 후 잘 저어 표준 당화액이 완전하게 용해된 다음 여과하고 여과액을 수소 핵자기 공명 분석에 사용하였다. $^1\text{H-NMR}$ 분광분석은 Brucker 500 MHz 핵자기 공명기를 사용하여 충북대학교 공동실험실습관에 의뢰하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

수소 핵자기 공명법은 산성 조건에서 단당 분석을 하기 때문에 중화할 필요가 없고 중화과정에서 당이나 다른 반응 산물의 흡착이 없기 때문에 동역학 분석에 적합한 분석 방법에 적합하다. 본 연구에서는 자이란의 진한 산 가수분해에서 당화와 furfural로의 전환을 수소 핵자기 공명법으로 분석을 시도하였다. 수소 핵자기 공명법은 수소 피크의 적분값으로 상대적으로 농도를 비교하기 때문에 자이란 반응 산물은 산 반응 조건에서 여러 가지 산물로 전환되기 때문에 표준을 정할 수 없어서 2차 산 가수분해 반응 후 냉각 시킨 시료에 D-(-)-Ribose를 표준 당으로 첨가 하여 첨가된 ribose의 농도와 xylose, furfural의 농도를 비교하여 반응 동역학을 계산하였다. 본 연구에서 β -xylose의 적분 값을 1.0으로 기준으로 하고 다른 피크들의 상대적인 적분 값을 측정하여 당이나 furfural, formic acid의 농도 계산에 사용하였다.

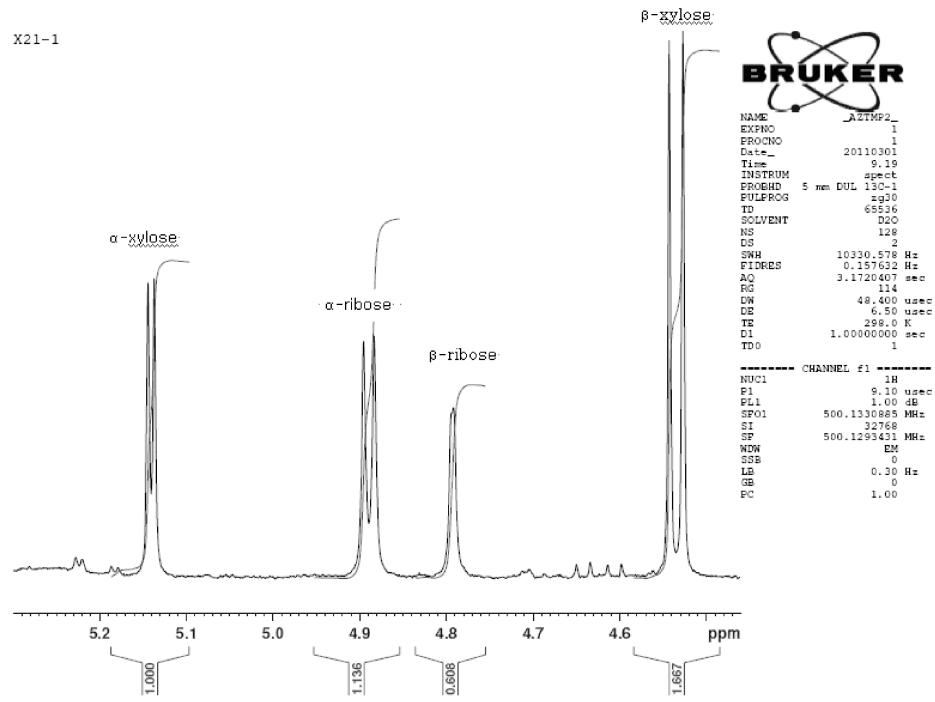


Fig 1. NMR spectrum of anomeric hydrogen peak in 45 min and 120 °C hydrolyzed in 2nd step hydrolysis of xylan

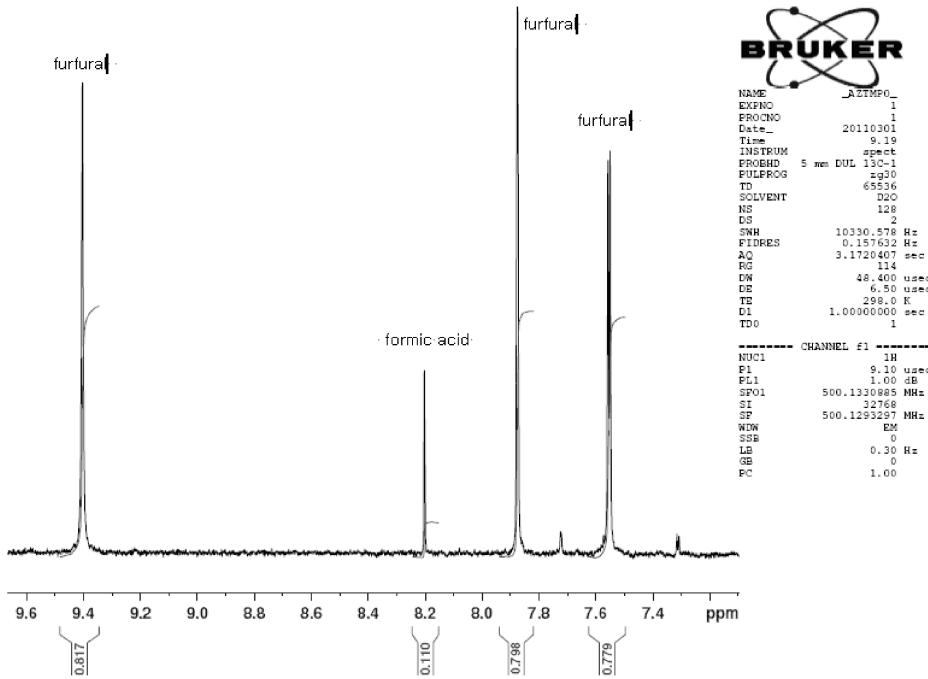


Fig 2. NMR spectrum of aromatic hydrogen peaks and formic acid peak in 45 min and 120 °C hydrolyzed in 2ndstep hydrolysis of xylan

Fig. 1과 Fig. 2는 anomeric 수소 영역에서 단당 피크 (Fig. 1) 과 방향족 수소 영역 및 개미산 피크 영역 (Fig. 2)를 보여 주고 있다. 그림 1에서 xylose 피크와 ribose 피크가 화연하게 분리 되어 이를 근거로 ribose와 xylose의 상대적인 농도 측정이 가능하다. 그림 2에서는 산 당화 과정에서 발생한 furfural과 formic acid에 대한 피크 적분으로 그림 1과 함께 상대적인 농도를 측정하면 당화액 내의 xylose, furfural, formic acid의 정량 분석이 가능하다.

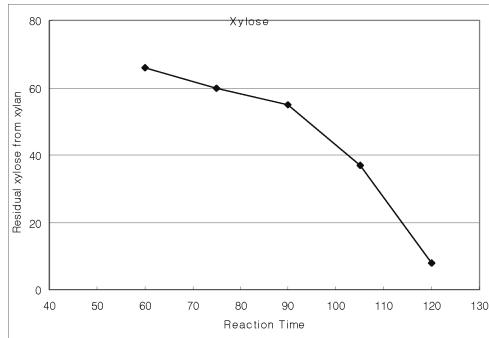


Fig 3. Xylose concentration after 2nd stage acid hydrolysis

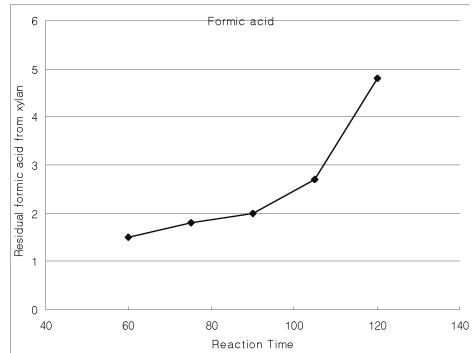


Fig 4. Formic acid concentration after 2nd stage acid hydrolysis

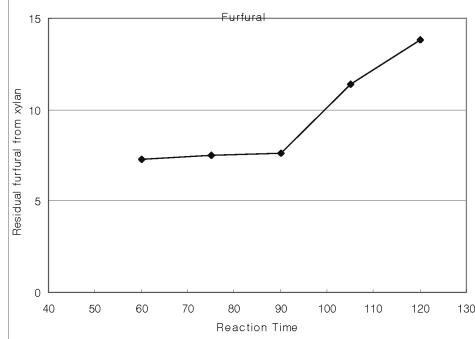


Fig 5. Furfural concentration after 2nd stage acid hydrolysis

그림 3은 120℃에서 2차 가수분해 반응 시간에 따른 xylose의 농도를 보여주고 있다. xylose에서 furfural로 전환이 시작되어 시간이 지남에 따라 xylose 농도가 감소하고 있다. 그림 4에서는 개미산, 그림 5에서는 furfural의 농도를 보여준다. 개미산과 furfural의 농도는 xylose의 농도가 급격하게 감소하는데 비하여 급격하게 증가하는데, 이는 다당에서 단당으로 전환된 후 이들 단당이 2차 반응으로 전환되기 때문이다.

4. 결론

수소 핵자기 공명법을 사용하여 진한 산 가수분해 공정의 2차 가수분해에서 단당류의 생성과 2차 반응 산물로의 전환에 관한 동역학 연구를 실시 하였다. 수소 핵자기 공명

진한 황산 가수분해에서 2단계 산 가수분해 반응에서 일어나는 반응 동역학 (Kinetics)을 $^1\text{H-NMR}$ 을 사용한 연구

법은 당화액의 중화를 필요로 하지 않기 때문에 이런 목적에 적합한 분석법으로 추천 한다.

인용문헌

- Maloney, M.T., Chapman, T.W. and Baker, A.J., Dilute acid hydrolysis of paper birch: Kinetics studies of xylan and acetyl group hydrolysis, Biotechnol. Bioeng. 27(3):355–361 (1985)
- Carrasco, F. and Roy, C., Kinetic study of dilute-acid prehydrolysis of xylan containing biomass, Wood Sci. Technol. 26: 189–208 (1992)
- Roberto, I.C., Mussatto, S.I. and Rodrigues, R. C.L.B., Dilute acid hydrolysis for optimization of xylose recovery from rice straw in a semi-pilot reactor, Ind.CropsProd.17:171–176(2003)
- Rahman, S.H.A., Choudhury, J.P., Ahmad, A.L. and Kamaruddin, A.H., Optimization studies on acid hydrolysis of oil palm empty fruit bunch fiber for production of xylose, Bioresour. Technol. 98:554–559 (2007)
- Shin, S.-J. and Cho, N.-S., Conversion factors for carbohydrate analysis by hydrolysis and $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy, Cellulose15,255–260(2008)