

# 木質系 Biomass의 利用(Ⅱ)<sup>\*1</sup> - 爆碎材의 酸加水分解에 의한 糖化 -

梁載卿<sup>\*2</sup>·李鍾潤<sup>\*2</sup>·張竣福<sup>\*2</sup>

## Utilization of Ligno-cellulosic Biomass(Ⅱ)<sup>\*1</sup> - Saccharification of Exploded Wood by Acid Hydrolysis -

Jae Kyung Yang<sup>\*2</sup>·Jong Yoon Lee<sup>\*2</sup>·Jun Pok Chang<sup>\*2</sup>

### SUMMARY

This study was performed to obtain the optimal condition that hydrolyzed exploded pine(*Pinus densiflora*), oak(*Quercus serrata*) and birch wood(*Betula platyphylla var. japonica*) by using sulfuric acid.

The results obtained were summarized as follows:

In hydrolysis of wood meal with sulfuric acid, maximum yield of sugar appeared that pine was 12 hours, oak and birch were 24 hours with 65% sulfuric acid.

Futhermore, when wood meal and exploded woods were hydrolyzed with 65% sulfuric acid at 23°C for 6 hours(primary hydrolysis), diluted to 3% and hydrolyzed again at 100°C for 2 hours(secondary hydrolysis), the maximum sugar yield of wood meals were 6 hours, those of higher steam exploded pine wood was 3 hours, of lower steam exploded oak and birch woods were 6 hours.

The sugar analyses of exploded wood showed that the amount of arabinose and xylose residue rapidly decreased, content of hemicellulose decreased with increase of steaming time and pressure.

### 1. 緒 論

爆碎法은 우수한 前處理法으로서 飼料化, 糖化, 알코올醱酵, 펄프화등에 現在 많이 利用되고 있다.

糖化는 酸加水分解法과 酸素加水分解法으로 大別되며, 木材의 酸加水分解는 木材의 多糖類를 加水分解하여 各種의 可溶性糖類 및 不溶性 lignin을 各各 分離시키는 것으로 揮發性 副產物도 얻어지며, 얻어진 糖類나 lignin을 化學的 處

\*1. 接受 1989年 4月 18日 Received April 18, 1989

本 研究는 1987年 文敎部 自由公募課題 學術研究組成費에 의해 遂行되었음.

\*2. 慶北大學校 農科大學 College of Agriculture, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea.

리에 의해 轉換시켜 各種의 物質資源을 얻을수 있다.<sup>11)</sup>

酸加水分解法은 濃酸法과 稀酸法으로 나누며, 前者는 加水分解 反應이 不均一系로 進行되고, 後者는 加水分解 反應이 均一系로 進行된다<sup>12)</sup>.

木材의 酸加水分解는 1819년 프랑스의 Brac-onnot<sup>13)</sup>가 木材중의 cellulose를 濃黃酸으로 處理하여 glucose를 생산한 것이 그 시초로 제1차 세계 대전과 제2차 세계대전 사이에 미국, 독일, 일본 등에서 盛行하다가 그 이후 石油製品과의 競爭에 뒤떨어져 쇠퇴하였으며, 最近 天然資源의 고갈에 대비한 代替資源 및 에너지 研究, 開發에 대한 관심이 고조됨에 따라 木質系資源의 효율적 이용도 중요한 課題로 부각되고 있으며, 本質系 biomass의 酸加水分解도 다시 研究, 檢討되고 있다.

黃酸을 사용한 木材의 加水分解는 Voerkelius가 70% 黃酸을 사용하여 67%의 還元糖을 얻었으며, Classen<sup>14)</sup>은 木材에 50~80% 黃酸을 혼합하여 加壓한후, 다시 溫수처리하는 방법으로 60%의 糖을 얻었으며, Schoen등은 燻법 5g을 72% 황산으로 처리 회석한후 가열하여 1.36g의 還元糖을 얻었다.

稀酸을 사용한 木材의 加水分解는 Sherrard 등이 5% 黃酸을 사용하여 20%의 還元糖을 얻었으며, Simonsen<sup>15)</sup>은 稀酸을 사용한 木粉의 加水分解에 있어 酸의 濃度, 壓力, 時間과의 관계를 研究 하었는데 最適 條件은 0.5% 酸, 9氣壓, 15分 이라고 報告했다.

Wayman등<sup>16)</sup>은 亞黃酸가스를 觸媒로 하여 木質系 biomass를 加水分解하여 약 50~85% 糖을 얻었다고 보고 했으며, Beck등<sup>17)</sup>은 木材의 chip을 2단 加水分解하여 52~83%의 還元糖을 얻었다고 보고했다.

또한 官原등<sup>18)</sup>은 시판 cellulose를 酸加水分解하여 약 100%의 還元糖을 얻었다고 보고하였다.

本 實驗은 木材의 우수한 前處理法의 하나인 燻碎法을 利用하여 우리나라의 主要樹種인 소나무(*Pinus densiflora*)와 졸참나무(*Quercus serra-*

ta) 및 飼料化에 많이 利用되는 자작나무(*Betula platyphylla, var. japonica*)의 chip을 燻碎처리하여 이를 농황산법으로 加水分解한 後, 酸加水分解의 最適條件을 파악하여 代替資源으로 本質系 biomass의 效果的인 利用을 위한 基礎資料를 調查하는데 그 目的이 있다.

## 2. 材料 및 方法

### 2.1 一般分析 및 燻碎處理

試料調製, 一般分析 및 燻碎處理는 前報<sup>19)</sup>에서와 같은 方法으로 하였다.

### 2.2. 燻碎處理材의 酸加水分解法에 의한 糖化

本 실험에서는 黃酸을 사용한 濃酸法으로 다음과 같이 加水分解 하였다.

#### 2.2.1. 濃酸法에 의한 木粉의 加水分解

50ml삼각플라스크에 一定濃度의 黃酸 10ml와 木粉 0.5g을 넣은 後 실온에서 一定時間 동안 shaking water bath에서 Table 1의 條件으로 加水分解 시킨 다음 蒸溜水로 稀析, 反應을 中止 시킨후 1G3 glass filter로 濾過하고, 이 濾過液을 페놀-黃酸法<sup>20)</sup>에 의하여 還元糖을 定量 하였다.

#### 2.2.2. 濃酸法에 의한 2단 加水分解

50ml 삼각플라스크에 일정濃度의 黃酸 2ml와 시료 0.1g을 넣은 후 실온에서 일정時間 동안 shaking water bath에서 加水分解시킨 다음 증류수를 첨가하여 黃酸 濃度를 3%로 稀析한후 100℃ 욕조에서 일정時間 다시 加水分解한 다음 이 加水分解物을 1G3 glass filter로 여과, 이 여과액을 페놀-黃酸法<sup>20)</sup>에 의해 還元糖을 定量 하였으며, 加水分解 조건은 Table 2와 같다.

### 2.3. 燻碎處理材의 構成糖 分析<sup>20)</sup>

燻碎處理材의 構成糖 分析은 燻碎處理 試料 0.1g을 黃酸으로 加水分解 시킨 다음 alditol-acetate 誘導體로 만들어 G.L.C로 分析 하였다.

Table 1. Condition of acid hydrolysis

| Material  | Concentration of H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%) | Hydrolysis time(hr). |
|-----------|---|----------------------|
| Wood meal | 60, 65, 70, 75                                      | 6, 12, 24            |

Table 2. Conditions of primary and secondary hydrolysis

| Materials     | Primary hydrolysis                                  |                     | Secondary hydrolysis                                |                     |
|---------------|---|---------------------|---|---------------------|
|               | Concentration of H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%) | Hydrolysis time(hr) | Concentration of H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%) | Hydrolysis time(hr) |
| Wood Meal     | 65  | 1, 3, 6, 12         | 3   | 2                   |
| Exploded wood | 65  | 1, 3, 6, 12         | 3   | 1.2                 |

### 3. 結果 및 考察

木材의 酸加水分解는 低温에서 행하는 濃酸法과 高温에서 행하는 稀酸法으로 大別되며 주로 黃酸과 鹽酸이 사용된다.

本 실험은 黃酸을 사용한 濃酸法으로 木粉 및 爆碎處理材를 酸加水分解 하였다.

#### 3.1. 濃酸法에 의한 木粉의 加水分解

Fig.1~Fig.3은 소나무, 졸참나무 및 자작나무의 木粉을 酸加水分解한 結果로 黃酸의 濃度 및 加水分解 時間이 還元糖 收率에 미치는 影響을 分析하였다.

Fig.1은 室温에서 6時間 黃酸 濃度별 處理를 나타낸 것으로서 65% 黃酸濃度까지는 급격하게 增加 하지만, 그以後의 濃度에서는 서서히 增加 하였으며 세 樹種 모두 最大 還元糖 收率은 80~100% 程度였다.

Fig.2는 木粉을 실온에서 12時間 酸加水分解한 結果로 세 樹種 모두 黃酸濃度 65%까지는 급격하게 還元糖 收率이 增加하지만 오히려 그 이후의 濃度에서는 조금씩 減少 하였다. 이것은 이미 生成된 單糖이 濃酸에 의해 다시 역중합을 일으켜 cellobiose등으로 變化 되었기 때문이라고 推측되며, Schoenemann이 濃鹽酸을 사용한 加水分解에서 확인 하였다."

Fig.3은 木粉을 실온에서 24時間 加水分解한 結果를 나타낸 것으로 12時間의 결과와 비슷하였

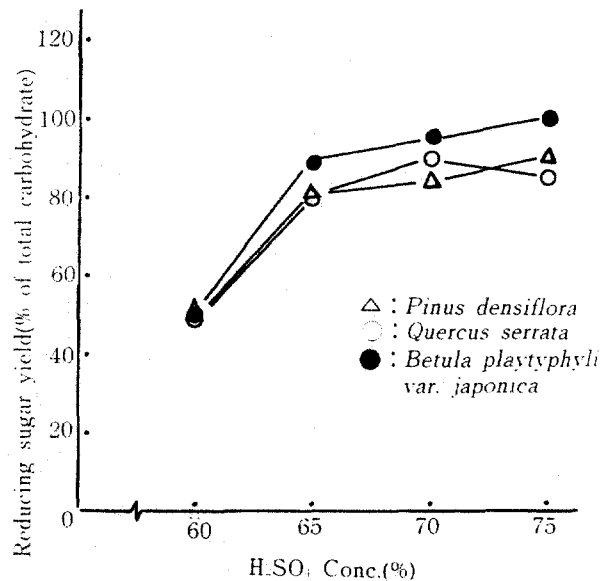


Fig.1. Effect of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration on the reducing sugar yield of wood meal. Conditions : 20°C 6hr.

으며, 樹種별로는 소나무가 앞의 結果와 마찬가지로 두 樹種에 비해 還元糖 收率이 높았다. Fig.1~Fig.3까지의 實驗結果를 종합해 보면 低濃度 黃酸에서는 長時間, 高濃度 黃酸에서는 短時間 加水分解가 유리하다는 것을 알수 있었으며, 소나무는 65% 黃酸, 12時間에서, 졸참 및 자작나무는 65% 黃酸, 24時間에서 최대의 還元糖을 얻을 수 있었다. 이러한 사실은 菅原등이 순수 cellulose를 실온에서 72% 黃酸으로 加水分解했을때 7時間에 약 100%의 糖을 획득한 것과 거의 일치된 結果를 보여주고 있다. 그러므로 65%

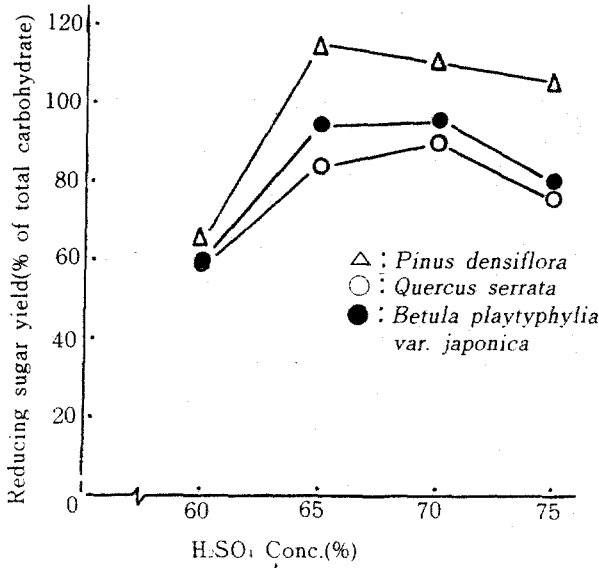


Fig. 2. Effect of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration on the reducing sugar yield of wood meal. Conditions : 20°C, 12hr.

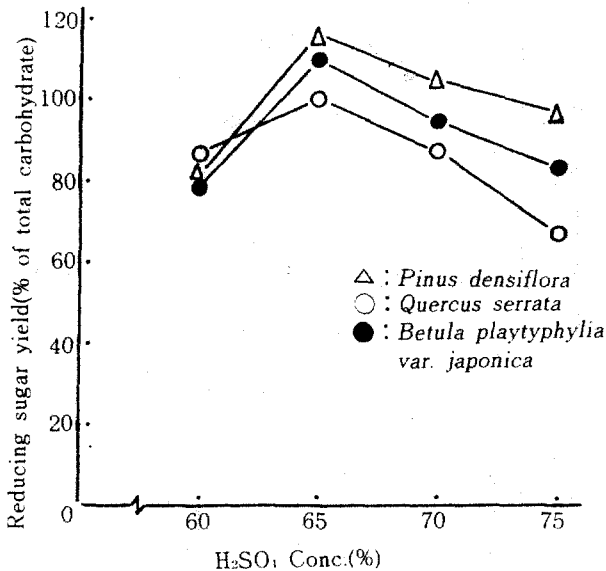


Fig. 3. Effect of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration on the reducing sugar yield of wood meal. Conditions : 20°C, 24hr.

黃酸濃도가 가장 유리하다고 판단되어 以下の實驗에서는 65%黃酸으로 加水分解하였다.

### 3. 2. 濃酸法에 의한 2단 加水分解

木粉의 加水分解 結果 최대 還元糖 收率에 도달하는데 長時間을 요하므로 時間단축을 위해 2

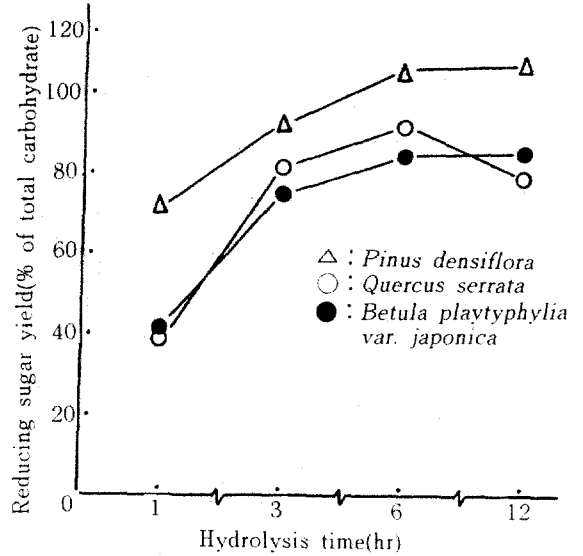


Fig. 4. Effect of hydrolysis time on the reducing sugar yield of wood meal.

Conditions : 65% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 20°C(primary hydrolysis)  
→3% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 100°C, 2hr(secondary hydrolysis)

단 加水分解를 시도하였다.

濃酸法에 의한 2단 加水分解는 최근에菅原 등이 순수 cellulose를 2단 加水分解한 結果 1단 加水分解에 비해 還元糖 收率이 약 20% 增加 되었다고 보고하였다. 그러나 2단 加水分解에 있어서 加水分解 時間에 대한 研究는 아직 없었으므로 本 실험은 木粉, 爆碎處理材 및 燻lignin 爆碎處理材를 2단 加水分解하여 加水分解 時間과 還元糖 收率에 대한 變化를 알아냄으로서 적정 加水分解 時間과 加水分解에 있어 爆碎處理의 유리함을 알고자 하였다.

Fig.4는 木粉을 2단 加水分解한 結果로 65% 黃酸으로 실온에서 時間을 변화시키면서 1단 加水分解한 후 2단 加水分解 하였다. 소나무 및 자작나무는 6時間 까지 還元糖 收率이 增加 하다가 그 이후에는 變化가 없었으며 졸참나무는 6時間 까지 增加 하다가 오히려 그 이후에는 減少하여 他樹種과는 다른 結果를 나타내었다. 세 樹種 모두 6時間 加水分解에서 최대 還元糖 收率에 도달한 것은 1단 加水分解에 비해 소나무는 6時間,

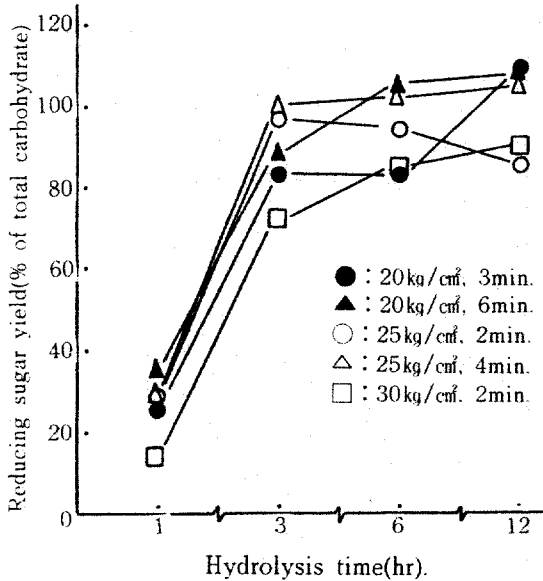


Fig. 5. Effect of hydrolysis time on the reducing sugar yield of exploded wood.  
 Conditions : 65% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 20°C(primary hydrolysis)  
 →3% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 100°C, 2hr(secondary hydrolysis)  
 Species : *Pinus densiflora*

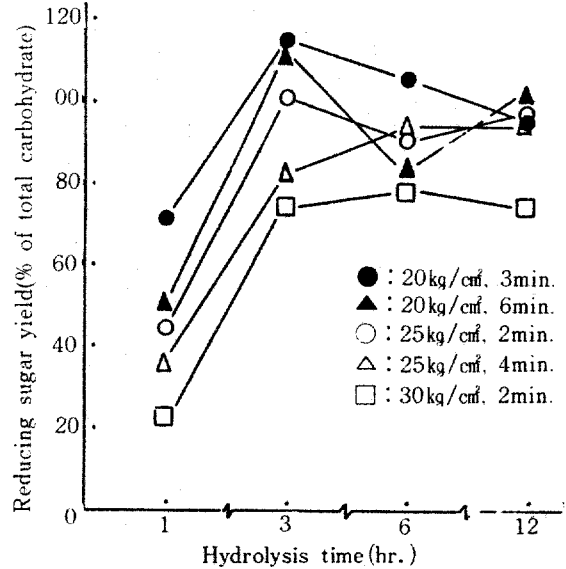


Fig. 7. Effect of hydrolysis time on the reducing sugar yield of exploded wood.  
 Conditions : 65% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 20°C(primary hydrolysis)  
 →3% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 100°C, 2hr(secondary hydrolysis)  
 Species : *Betula platyphylla var. japonica*

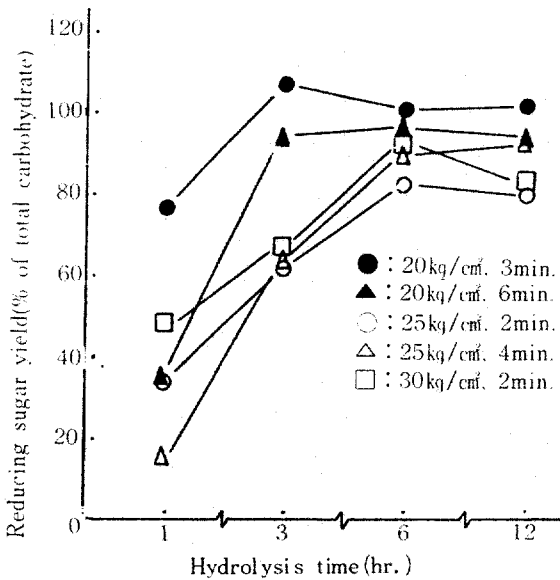


Fig. 6. Effect of hydrolysis time on the reducing sugar yield of exploded wood.  
 Conditions : 65% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 20°C(primary hydrolysis)  
 →3% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 100°C, 2hr(secondary hydrolysis) species: *Quercus Serrata*

줄참나무 및 자작나무는 18時間 단축되었다.

Fig. 5~7은 소나무, 줄참나무 및 자작나무의 爆碎處理 조건을 변화시켜 2단 加水分解한 結果로 加水分解 時間과 還元糖 收率과의 관계를 파악하여 酸加水分解에 유리한 爆碎조건과 爆碎處理의 유용성을 검토하고자 하였다.

Fig. 5는 소나무 爆碎處理材를 2단 加水分解한 結果로 3時間 加水分解까지는 모든 조건의 爆碎 시료의 還元糖 收率が 급격하게 增加하다가 그 이후에는 큰 변화가 없었다. 또한 3時間 加水分解에서 최대 還元糖 收率达到 하였으며, 그 收率は 80~100% 정도였다. 木粉에 비해 還元糖 收率が 약간 저조한 것은 爆碎處理材중의 相對的인 lignin量의 增加때문이라고 추측된다.

Fig. 6은 줄참나무 爆碎處理材의 結果로 최대還元糖 收率は 低壓處理材인 경우 3時間, 高壓處理材인 경우 6時間에 나타났으며 그 收率は 低壓處理材가 高壓處理材보다 다소 높았다. 高壓處理材로 갈수록 加水分解 時間의 延長과 還元糖 收

률이 저하 하는 것은 lignin의 coating효과로 인한 가수분해 속도와 lignin의 절대량에 기인한다고 추측된다.

Fig.7은 자작나무 爆碎處理材의 結果로 3時間 加水分解까지는 還元糖 收率이 급격하게 增加 하였으나 그 이후는 점차 감소 하였다. 低壓處理材의 還元糖 收率이 3時間 이후에 減少한 것은 1단 加水分解 時 이미 加水分解된 單糖이 濃酸에 의해 다시 역중합을 일으켜 cellobiose등으로 변화되었기 때문이라고 생각된다<sup>11)</sup>.

이상의 爆碎處理材 2단 加水分解 結果, 爆碎處理材는 木粉의 2단 加水分解에 비해 최대 還元糖 收率에 도달하는 加水分解 時間이 1/2로 단축되었으며, 이것은 爆碎處理가 木材의 酸糖化에 있어서 前處理法으로 유효하다는 것을 의미한다.

### 3.3. 爆碎處理材 및 酸加水分解液의 構成糖 分析

爆碎處理材 및 酸加水分解液의 構成糖 分析은 alditol-acetate法에 의하여 G.L.C.로 分析하였다.

Table 3은 爆碎處理材의 構成糖 分析結果를 나타낸 것으로 前報<sup>10)</sup>의 一般木粉의 構成糖 分析結果와 비교하면 소나무 爆碎處理材에서는 arabinose 殘基가 현저하게 減少하였고 xylose殘基는 少量 減少하였으며, 졸참나무 爆碎處理材에서는 arabinose殘基가 減少하였고 자작나무 爆碎處理材에서는 arabinose xylose 및 mannose殘基가 減少하였으며 이로 인하여 상대적으로 glucose殘基의 比率이 높아졌다. 이것은 爆碎處理중 hemicellulose의 加水分解 또는 熱分解에 의해 生成된 單糖이 furfural등의 2차적인 變化를 받아 流失되었기 때문이라고 생각된다.<sup>12,13)</sup> 同一 壓力에서 處理시간이 길어질수록 hemicellulose 含有量이 減少하였으며, 高壓일수록 그 差異는 커졌다. 즉 소나무의 경우 20kg/cm<sup>2</sup>, 3分에서 mannose잔기의 함유량이 17.0%에서, 동일 압력 6분에서는 16.0%, 25kg/cm<sup>2</sup>에서는 18.1%에서 14.7%로 減少하

Table 3. Sugar composition of exploded wood.

| Species                                 | Exploded condition                |               | Sugar composition(%) <sup>*</sup> |      |      |      |      |       |
|---|-----------------------------------|---------------|-----------------------------------|------|------|------|------|-------|
|   | Pressure<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | Time<br>(Min) | Ara.                              | Xyl. | Man. | Gal. | Glu. | Rham. |
| <i>Pinus densiflora</i>                 | 20                                | 3             | 0.8                               | 11.3 | 17.0 | T    | 70.7 | T     |
|   | 20                                | 6             | 0.9                               | 10.9 | 16.0 | T    | 71.9 | T     |
|   | 25                                | 2             | 1.5                               | 9.2  | 18.1 | 0.8  | 70.0 | T     |
|   | 25                                | 4             | 0.5                               | 6.7  | 14.7 | T    | 77.6 | T     |
|   | 30                                | 2             | 1.0                               | 7.7  | 18.9 | 1.0  | 71.1 | T     |
| <i>Quercus serrata</i>                  | 20                                | 3             | 1.2                               | 34.0 | 2.0  | T    | 62.6 | T     |
|   | 20                                | 6             | 0.5                               | 22.1 | 1.9  | T    | 74.7 | 0.8   |
|   | 25                                | 2             | 0.5                               | 25.6 | 2.6  | T    | 70.8 | 0.5   |
|   | 25                                | 4             | 0.7                               | 21.5 | 2.2  | T    | 75.3 | T     |
|   | 30                                | 2             | 1.1                               | 30.4 | 2.5  | T    | 65.6 | T     |
| <i>Betula platyphylla var. japonica</i> | 20                                | 3             | 0.5                               | 34.6 | 2.0  | T    | 62.8 | T     |
|   | 20                                | 6             | 0.7                               | 33.1 | 2.8  | T    | 63.1 | T     |
|   | 25                                | 2             | 0.8                               | 23.6 | 2.8  | T    | 72.4 | T     |
|   | 25                                | 4             | 0.6                               | 22.8 | 2.4  | T    | 73.9 | T     |
|   | 30                                | 2             | 1.1                               | 34.9 | 2.5  | T    | 61.2 | T     |

\* : based on exploded wood.

T : trace, below 0.5%.

였다. 다른 樹種에서도 結果는 비슷하게 나타났다. 이것은 爆碎時間이 길어질수록 hemicellulose의 加水分解가 많이 일어났음을 의미한다.

#### 4. 結 論

소나무 (*Pinus densiflora*) 와 졸참나무 (*Quercus serrata*) 및 자작나무 (*Betula platyphylla var. japonica*) 의 chip을 爆碎處理後 酸糖化의 最適條件 및 그 性狀을 分析 하였다.

1. 木粉의 糖化는 소나무 12時間, 졸참나무 및 자작나무는 24時間, 65% 黃酸에서 最大 還元糖 收率을 나타냈다.
2. 2단 加水分解에서 木粉은 6時間, 爆碎處理材의 소나무 低壓處理材는 3時間, 졸참 및 자작나무의 高壓處理材는 6時間 加水分解에서 各各 最大 還元糖 收率을 나타냈다.
3. 爆碎處理材의 구성당 分析結果 arabinose殘基의 현저한 減少와 소량의 xylose殘基의 減少가 나타나 爆碎處理時 5탄당의 2차적인 변질이 일어났음을 추측할 수 있었다.
4. 同一壓力下에서 爆碎時間이 길어질수록 hemicellulose의 含有量이 減少하였으며, 高壓일수록 그 차이는 커졌다.

#### 參 考 文 獻

1. 石田伸彦, 米澤保正, 近藤民雄. 1968. 木材化學(下), 公立出版株式會社, 東京 p.387.
2. 菅原康里, 高橋璋: 1988, 纖維學會誌, 44(1): 13-58.
3. Goldstein, I.S.: 1980, Tappi, 63(9): 141-143.
4. 西田乞二. 1948. 木材化學工業(下), 朝倉書店, 東京 p.441.
5. 三浦伊八郎, 西田乞二. 1948. 木材化學, 丸善出版株式會社, 東京 p.441.
6. Wayman, M., A. Tallevi and B. Winsbrow: 1984, Biomass, 6: 183-191.
7. Beck, M.J. and R.C.Strickland. 1984, Biomass, 6: 101-110.
8. 李鍾潤, 朴相珍, 李錫健, 趙南奭, 張峻福, 安炳祖 1989 목재공학 17(2).
9. 瓜谷郁三, 志村憲助, 中村道德, 船津勝. 1974. 還元糖의 定量法, 東京大學出版會, 東京 pp.45-47.
10. Bocharadt, L.G., C.V.Piper. 1970, Tappi, 53(2): 257-260.
11. 野口研究所木材化學研究會. 1961. 木材化學工業, 誠文堂, 東京 pp.26-27.
12. Browning, B.L. 1963. The Chemistry of Wood, Interscience Publishers, New York pp.564-569.
13. Goldstein, I.S. 1981. Organic Chemicals from Biomass, CRC Press, Boca Raton 81) p.12.
14. Wenzl, H.F.J. 1975. The Chemical Technology of Wood, Academic Press, New York pp.178-237.