

鹽酸과 촉매 $AlCl_3$ 의 농도가 벗짚 Cellulose의 酸加水分解에 미치는 영향*1

李 丙 根*2

The Effect of HCl- $AlCl_3$ (Catalyst)Concentrations on Acid Hydrolysis of Ricestraw Cellulose*1

Byung-Guen Lee*2

ABSTRACT

81.9% of the cellulose delignified by acetosolv process was hydrolyzed in HCl- $AlCl_3$ hydrolysis system when $AlCl_3$ was used as catalyst in breaking down of glycosidic bond of cellulose. It was well compared that the HCl hydrolysis system without $AlCl_3$ as catalyst showed only 60~61% of the hydrolyzed yield. Also monosaccharide yield including glucose clearly increased when $AlCl_3$ was used. When concentration of HCl and $AlCl_3$ was increased, the hydrolyzed monosaccharide was increased within certain range. The monosaccharide yield out of the hydrolyzed reached 55.4% at optimum conditions which were identified as 20% of HCl solution, 0.03 Mol of $AlCl_3$, 120°C of reaction temperature and 7 hours of reaction time employed in this study.

1. 緒 論

1819년에 Braconnet, H. Ann¹⁾의 研究 이래로 木質物質의 酸加水分解 研究는 170년간이나 持續되어 왔다. 이러한 研究에 대한 實質的인 經濟性은 이미 100년전 世界 第1次大戰 동안에 産業化되어 工場이 設立될 만큼 進展되었으며, 대체에너지 자원으로서의 이러한 研究의 重要性은 지금까지 進行되어오고 있는 많은 研究들이 代辯해주고 있다.

酸加水分解 方法은 낮은 온도에서 強酸을 사

용하는 方法과 높은 온도에서 弱酸을 사용하는 方法으로 大別된다. 지금까지의 強酸法이나 弱酸法으로는 1938년부터 2次大戰 末까지 獨逸의 Regensburg에, 1932년부터 2次大戰 末까지 獨逸의 Mannheim에 工場이 세워졌으며, 여기에서는 41%의 鹽酸을 室溫 또는 그보다 낮은 溫度에서 加水分解에 使用하였다. 이외의 黃酸을 使用한 Oshima(1965)^{2), 4~6), 9~11)}의 研究가 있었고, Grethlein(1978)^{3, 7, 8, 10)} 등에 의해서 Plug-flow reactor를 利用한 多端式蒸解工程이 設計되었다. 이 工程에서는 250°C에서 1%의 黃酸

* 1. 接受 1991年 12月 24日 Received December 24, 1991

* 2. 영남대학교 농축산대학 College of Agriculture and Animal Science, Yeungnam University, Gyeongsang 712-749, Korea

을 사용했을 때 약 50%의 葡萄糖의 收率을 얻었다. 그러나 지금까지의 酸加水分解 연구에서 強酸을 사용할 경우 强산의 强한 부식성으로 인한 시설설비에 많은 경비가 요구되고 또한 설비 자체가 어렵거나, 약산을 사용할 경우 높은 반응압력과 온도를 요구하는 등의 어려움과 동시에 대부분의 單糖類의 收率이 50%정도로 낮게 나타난다는 것과, 많은 多糖類와 單糖類들이 혼합되어 나타나고 同一種類 單糖類의 收率이 높게 나타나지 않는 등의 問題點이 있었다. 본 연구는 목질 셀룰로오스의 酸加水分解에 있어서 이러한 결점들을 보완 개선하기위한 한 방법으로 기존의 酸加水分解法에 촉매의 사용을 부가함으로 목질 셀룰로오스의 酸加水分解에 어떤 영향을 미치는가를 조사해보는 것은 이 분야의 연구에 매우 바람직한 시도로 생각된다.

2. 材料 및 方法

2.1 시료의 조제 및 사용기기

영남대학교 농장에서 생산된 볏짚을 저장기간 동안 부패한 부분을 제거하고, 기건함수율이 9-11%가 되도록 건조하고 산가수분해의 시료로 공시하였다.

본 연구실험결과 얻어진 糖을 분석하기 위해 사용한 column은 HPLC 당분석 전용인 Aminex HPX-87C로서 경기도 이천군에 있는 "두산곡산 주식회사" 연구실에서 수행한 결과이다.

2.2 산가수분해

2.2.1 35% 염산가수분해법

반응온도 40-60℃, 반응시간 15-40시간, 시료 대 증해액의 비를 시료 1g에 대하여 증해액을 40cc로, 염산 35%의 수용액과 촉매로 농도가 0.01-0.1Mol인 AlCl₃를 사용하여 반응온도와 반응시간에 따른 변화를 HPLC로 분석, 비교하여 최적의 산가수분해 조건을 구하였다.

2.2.2 20% 염산가수분해법

반응온도 80-120℃, 반응시간 5-14시간, 시료 대 증해액의 비를 시료 1g에 대하여 증해액을 40cc로 염산 20%의 수용액과 촉매로 농도가 0.03Mol인 AlCl₃를 사용하여 반응온도와 반응시간에 따른 변화를 HPLC로 분석, 비교하여 최적의 산가수분해조건을 구하였다.

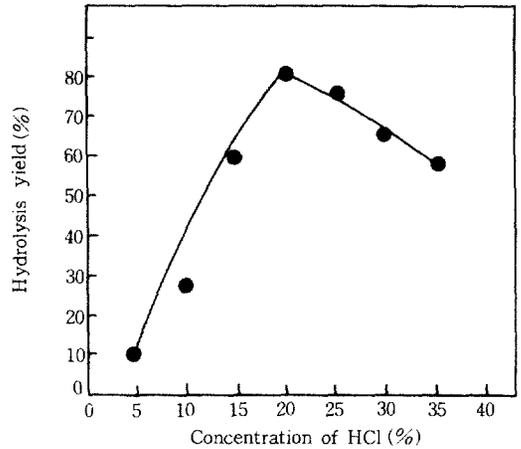


Fig.1 HCl concentration effect on hydrolysis yield in HCl-AlCl₃ hydrolysis system

3. 結果 및 考察

3.1 염산의 농도

Fig.1은 염산의 농도가 볏짚 셀룰로오스의 酸加水分解의 수율에 미치는 영향이 어떠한가를 나타내고 있다. 염산의 농도가 20%보다 진할수록 가수분해율은 현저한 감소를 보이고 있는데 물론 常壓下에서 진행하는 酸加水分解 反應은 염산의 농도가 진할수록 끓는 온도에 도달하는 반응온도가 낮아져 염산의 농도가 35%인 경우 반응온도를 45℃이상 올릴 수 없는 결과로 인해 酸加水分解 收率이 현저하게 낮아지나, 염산의 농도가 35%에서 시작하여 점점 묽어져 20%에 도달했을 때는 반응온도를 120℃로 올릴 수 있는 결과로 추측되지만 이때의 수율이 약 82%인 반면 35%염산을 사용한 경우 겨우 60%에 머무는 현상을 염산의 농도와 함께 종속관계라고 할 수 있는 반응온도와 밀접한 관계를 가져 염산의 농도에 따른 수율의 차이가 생겨난다고 볼 수 있다. 또한 예측¹²⁾되는 해석은 염산의 농도가 너무 진한 경우나 반응온도나 반응시간이 너무 높거나 길거나 하는 경우 축합반응등에 의한 역반응으로 酸加水分解 收率에 영향을 미친다고 본다.

3.2 AlCl₃의 농도

염산 20%를 사용하는 酸加水分解에서 촉매로

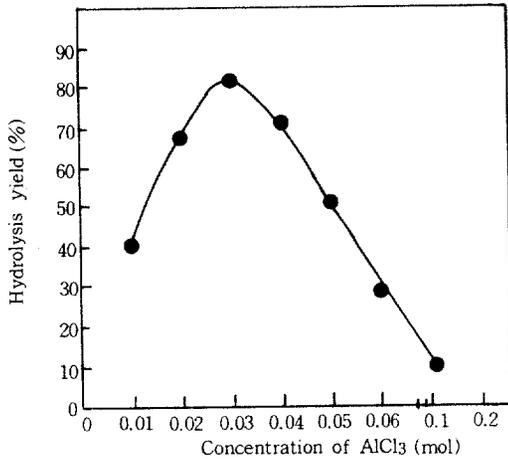


Fig.2 Concentration effect of catalyst AlCl₃ on hydrolysis yield in HCl hydrolysis system

사용하는 AlCl₃의 농도가 가수분해율에 어떤 영향을 미치는가를 찾기 위하여 AlCl₃의 농도를 0.01Mol로부터 0.2Mol에 이르기까지의 실험결과가 Fig.2에 나타나 있다. 이 Fig.에서 보듯이 AlCl₃의 농도가 0.03Mol인 경우 가장 높은 82%의 가수분해율을 나타내고 있는 결과를 촉매를 사용하지 않은 결과와 비교해볼 때 이 그래프상에는 나타나 있지 않으나 촉매를 사용하므로 약 6%의 가수분해율의 증가를 보이고 있다. 그리고 이 Fig.2에서 보는 바와 같이 AlCl₃의 농도가 0.03Mol 이상인 경우 염산의 농도가 20%인 경우와 마찬가지로 셀룰로오스의 炭化현상을 비롯한 가수분해 생성물의 축합반응 등으로 인하여 가수분해율의 현저한 감소를 나타내는 것으로 추측된다. 한편 Fig.6에서 설명하겠지만 가수분해 생성물 중에서 HPLC에 의해 단당류로 나타난 수율은 약 56%로서 최고치에 달하고 있음을 보여주고 있으며 AlCl₃의 농도가 0.03Mol 이상인 경우 그래프상에는 나타나 있지 않으나 단당류의 수율이 현저하게 감소됨은 이것 역시 단당류가 보다 저분자 형태의 알콜등으로 분해된 결과로 추측된다. 한편 Fig.3은 지금까지 실험결과를 종합적으로 표시한 그림이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 HCl-AlCl₃계에 의한 셀룰로오스의 酸加水分解율은 염산의 농도가 20% 그리고 AlCl₃의 농도가 0.03Mol인 경

우가 최고치를 나타내고 있으며 그 이상의 농도인 경우 셀룰로오스의 炭化現象, 축합반응 그리고 단당류보다 저분자 형태로 분해됨으로 나타난 결과로 추측된다. 그리고 각각의 조건이 만나는 점 즉 점선으로 표시된 농도 즉 17~18%의 염산농도와 0.036Mol의 AlCl₃일 때 酸加水分解 收率이 78%에 도달했을 때가 이론적으로 체적의 조건으로 판단될 수도 있으나 실제에 있어서는 염산의 농도는 이론적으로 판단될 수 있는 18%보다 약간 높은 20%, 촉매 AlCl₃의 농도는 이론적인 값 0.036Mol보다 약간 낮은 0.03Mol일 때가 가장 높은 수율을 보여주고 있다.

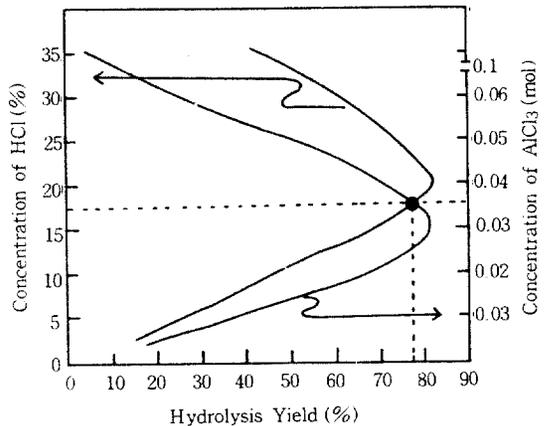


Fig.3 Coefficient of HCl and AlCl₃ concentration on hydrolysis yield in HCl-AlCl₃ hydrolysis system

3.3 반응시간

Fig.4는 염산의 농도가 20%와 35%의 酸加水分解에서 반응시간이 가수분해 收率에 어떤 영향을 미치는가에 대한 결과이다. 이 결과에서 보듯이 35%의 염산을 사용하는 경우 30시간 반응시킨 결과 收率이 약 61%에 도달하였으나 20%의 염산을 사용하는 경우 약 7시간 만에 82%에 도달함을 이 그래프는 보여주고 있다. 이 실험결과는 35%의 염산을 사용하는 경우 常壓下에서의 반응온도가 거의 끓은 온도와 일치하는 45℃ 이상을 유지시킬 수 없는 조건으로, 20%의 염산을 사용하는 경우 120℃까지 끌어올릴 수 있는 조건으로 인해 常壓下에서 酸加水分解反應에 있어서 염산의 농도 보다는 반응온

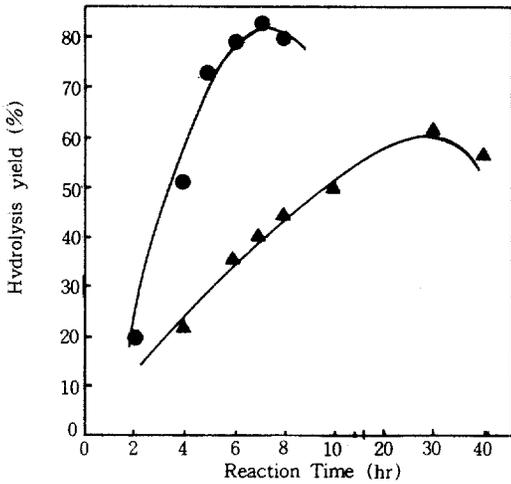
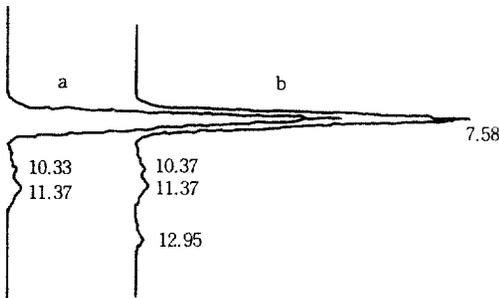


Fig. 4 Reaction time effect on hydrolysis yield in HCl-AlCl₃ hydrolysis system

도가 加水分解 收率에 보다 큰 영향을 미친다는 결과를 이 그래프는 보여주고 있다.

3.4 HPLC 分析置

Fig.5는 Aminex HPX-87C column을 사용



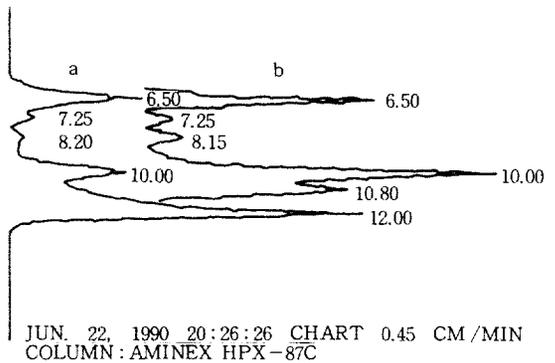
JUN. 22, 1990 20:48:49 CHART 0.45 CM/MIN
COLUMN: AMINEX HPX-87C

reaction time	a(30hrs)	b(40hrs)
polyose(7.58)	96.60(%)	96.36(%)
glucose(10.37)	1.44(%)	1.55(%)
unknown(11.37)	1.94(%)	1.54(%)
lower molecule than glucose(12.95)	0.01(%)	0.55(%)

Fig. 5 Polysaccharide and monosaccharide identified from ricestraw sugars by HPLC quantitative analysis in 35% hydrochloric acid hydrolysis system

하여 35%의 염산 용액에 의한 벗짚 셀룰로오스의 酸加水分解 生成物の HPLC 분석 결과이다. 이 그래프상의 a는 반응시간을 30시간 유지시킨 결과이고 b는 40시간 반응시킨 결과이다. 앞 Fig. 4 에서 고찰했듯이 반응시간이 30-40시간 이란 장시간이라 할지라도 촉매 AlCl₃를 사용하지 않고 또한 염산의 농도가 35%라는 강산이라 할지라도 分解生成物の 收率은 단당류와 올리고당을 포함하여 각각 3.40%와 3.64%라는 미미한 결과는 촉매 AlCl₃를 사용하지 않는 경우 염산에 의한 酸加水分解가 얼마나 미약한가를 보여주었다고 볼 수 있으며, 이 결과에 대한 설명이 Fig.6에서 다시 한번 확인된다.

Fig.6도 역시 Aminex HPX-87C column을 사용하여 20% 염산 용액과 0.03Mol의 AlCl₃를 촉매로 사용한 벗짚 셀룰로오스의 酸加水分解 生成物の HPLC 분석결과이다. 여기서 a는 반응시간을 5시간 b는 7시간 반응시킨 결과로서 a는 확인된 단당류인 글루코오스의 收率이 42.63%인 반면 7시간 반응시킨 b 그래프의 결과는 55.37%였으므로 단당류나 올리고당 그리고



JUN. 22, 1990 20:26:26 CHART 0.45 CM/MIN
COLUMN: AMINEX HPX-87C

reaction time	a(5hrs)	b(7hrs)
polyoses(6.5~8.2)	56.48(%)	18.17(%)
glucose(10.0)	42.63(%)	55.37(%)
unknown(10.8)	16.42(%)	19.85(%)
lower molecule than glucose(12.0)	8.90(%)	6.61(%)

Fig. 6. Polysaccharide and monosaccharides identified from ricestraw sugars by HPLC quantitative analysis in 20% of HCl and 0.03Mol of AlCl₃ hydrolysis system

단당류보다 저분자로 분해된 생성물의 합계는 a의 경우 67.5% b의 경우 84.83%에 도달했음이 그래프는 보여주고 있다. 이상과 같은 그래프상에 나타난 결과에 의하면 酸加水分解의 한 방법인 鹽酸 加水分解에 있어서 촉매 $AlCl_3$ 의 역할이 얼마나 至大한가를 다시 한번 확인시켜 주었다고 볼 수 있다.

4. 結 論

본 실험의 연구결과는 벗짚 셀룰로오스의 酸加水分解의 한 방법으로 鹽酸 加水分解의 鹽酸의 농도, 반응시간 그리고 加水分解率을 증가시키기 위해 사용한 촉매 $AlCl_3$ 의 영향을 단당류 및 올리고당으로의 전환율등을 벗짚 셀룰로오스의 酸加水分解에 있어 $HCl-AlCl_3$ 계에 의한 목질 셀룰로오스의 酸加水分解의 實用性 여부를 찾고자 하는데 목적이 있다.

1. 20% 염산의 경우 반응을 7시간 시킨 경우가 최적의 반응시간으로 나타났으며 그때의 수율은 5시간 시킨 경우보다 약 17% 증가하였으며 반응시간을 7시간 이상인 경우 올리고당을 포함한 단당류등을 합한 수율은 오히려 감소함을 보여주고 있으며 이는 촉합 반응등에 의한 역반응의 결과로 추측된다.

2. 올리고당을 포함하는 단당류의 수율을 증가시키기 위해 사용한 촉매 $AlCl_3$ 의 효과는 0.03Mol을 가했을 때 최고치에 달했으며 20%의 염산 수용액에 0.03Mol의 $AlCl_3$ 그리고 常壓下의 거의 끓는 온도인 $120^\circ C$ 에서 반응시간 7시간인 경우 이들의 수율은 81.9%에 도달하였다. 이는 앞으로 목질 셀룰로오스의 酸加水分解에 있어서 촉매 $AlCl_3$ 의 사용이 加水分解率과 단당류와 올리고당의 수율을 증가시키는데 매우 효과적이라는 사실을 보여주고 있으며 이는 지금까지 酸加水分解의 여러 애로 사항으로 인한 實用化의 부정적인 측면의 한 타개책이 될 것으로 확신하는 바이다.

參 考 文 獻

1. Braconnet and H. Ann 1819. *Chem. Phys.*, 12(2):172
2. Eickemeyer, R. and Hennecke, H. 1967.

New technical and economic possibilities for wood saccharification, *Holz-Zentralbl.*, 86:1374.

3. Grethlein, E. E. 1978. Acid Hydrolysis of cellulose biomass, Proc. and Annu. Fuels From Biomass symp. Kessselaer Polytechnic Institute., Troy, Vol.1:491-499
4. Grethlein, H. E. 1978. "A comparison of the economic of acid and enzymatic hydrolysis of Newsprint" *Biotechnol., Bioeng.*, 20,503
5. Klaus, G. 1979. Rapid hydrolysis of cellulose in homogeneous solution. *Advances in chemistry series*, No. 181:159-165.
6. Klaus, G. 1979. Acid-catalyzed solvolysis of cellulose acetate hydrogensulfate in solution. *Cellulose Chem. Technol.* 13:299-305.
7. Larry, L. S. and L. B. Dabid 1978. Chemical production by oxidative hydrolysis of lignocellulose. *Tappi.* 61.(4):65-68.
8. Lebedev, N. V. and A. A. Bannikova 1961. Hydrolysis of cellulose with concentrated HCl at defferent temperatures *Zh. Tr. Gos. Nauchn.-Issled Inst. Gidrolizni sulfitsn Spirit Prom.* 9. 7.
9. Oshima, M. 1965. Wood chemistry process Engineering Aspects, Noyes Derelopment, New York.
10. Saeman, J. F., 1945. "Kinetics of wood saccharification". *Ind. Eng. Chem* 37:43
11. Vyrodova, L. P. and Sharkov, V. I. 1964. "Effect of the concentrated sulfuric acid ratio and the presence of sugars on the solubility of cellulose" *Tr Gos. Natuchn-Issled Inst. Gidrohznitno sulfitno Spirit Prom.* 12:40.
12. Weiss, A. C. 1972. *J. Anim. Sci.* 35:109.