

## Percolation 공정에 의한 목질계 헤미셀룰로오스의 묽은산 전처리

염 동 문 · † 김 성 배 · <sup>1</sup>박 순 철

경상대학교 화학공학과 및 생산기술연구소, <sup>1</sup>한국에너지기술연구소 바이오매스연구소  
(접수 : 1998. 2. 11., 게재승인 : 1998. 3. 16.)

## Dilute Acid Pretreatment of Woody Hemicellulose Using a Percolation Process

Dong Moon Yum, Sung Bae Kim<sup>†</sup>, and Soon-Chul Park<sup>1</sup>

Dept. of Chemical Engineering and RIIT, Gyeongsang National University, Chinju, Gyeongnam 660-701, Korea

<sup>1</sup>Biomass Research Lab., Korea Institute of Energy Research, Taejeon 305-343, Korea

(Received : 1998. 2. 11., Accepted : 1998. 3. 16.)

The dilute-acid pretreatment/hydrolysis of hemicellulose in oak wood using a percolation reactor was investigated. The experimental conditions ranged 160~180°C and 0.05~0.2 wt.% sulfuric acid. XMG(xylan+mannan+galactan) recovery was higher when sulfuric acid was used as leaching solvent than water. Also it was important for high XMG recovery to keep leaching temperature higher after reaction. XMG recovery was increased as the flow rate of leaching solution, reaction temperature, and sulfuric acid concentration were increased. However, XMG recovery was decreased as the size of wood chips was increased. At an optimum condition (reaction condition= 170°C, 0.1% sulfuric acid, 1mL/min, 10min, leaching condition= 0.1% sulfuric acid, 2 mL/min, 20 min), the product yield and the sugar concentration were about 92% and 2.7%, respectively.

Key Words : hemicellulose, hardwood, acid hydrolysis, percolation reactor

### 서 론

현재 지구상에 재생 가능한 바이오매스를 에너지로 환산하면  $6.9 \times 10^{17}$  kcal/yr 이고, 인류는 이중 단지 7%에 해당하는  $4.7 \times 10^{16}$  kcal/yr만 이용하고 있다(1). 이들 바이오매스는 크게 식량 및 화학원료로 사용되는 진분질계와 종이, 목재, 농산 부산물 등의 원료로 사용되는 섬유질계로 나눌 수 있다. 섬유질계는 풍부한 양, 재생특성, 저렴한 원료비 등의 장점을 가져 에탄올 생산원료로서의 활용가능성이 높아 이를 이용한 에탄올 대량 생산 공정의 연구가 활발히 진행되고 있다(2, 3).

대부분의 섬유질 바이오매스는 수종에 따라 상당한 차이를 나타내나 대개 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌이 4 : 3 : 3의 비율로 구성되어 있다(4). 경제적인 관점에서는 이들 세 성분을 모두 이용하는 것이 필수적이지만, 이 성분들이 서로 복합적으로 결합된 구조로 되어 있어 세성분을 완전히 따로 분리하기가 쉽지 않다. 그러나 헤미셀룰로오스는 셀룰로오스보다 쉽게 가수분해되므로 이를 선택적으로 분리할 수 있다. 헤미셀룰로오스는 이질적인 두 부분, 즉 쉽게 가수분해되는 부분과 가수분해가 쉽

지 않은 부분으로 구성되어 있어 회수과정에서 생성된 당의 분해를 피할 수 없다. 그래서 헤미셀룰로오스를 높은 수율로 회수하기 위해서는 반응기나 반응조각 형태의 선택이 매우 중요하다. 회분식 반응기는 먼저 생긴 당이 계속해서 반응기내에 잔류하기 때문에 당분해를 피할 수 없어 결과적으로 높은 수율을 얻기 어렵다(5). 이와 같은 문제점은 percolation 반응장치를 사용하면 해결할 수 있다. Percolation 반응장치를 사용하면 생성된 당은 반응기에 계속 주입되는 산용액과 함께 제거되어 생긴 당의 체류시간을 가능한 짧게 해줄 수 있어 당의 분해를 최소화할 수 있기 때문이다(6). 또한 산용액의 유량을 잘 조정하면 비교적 높은 당농도의 용액을 얻을 수 있는 장점도 있다.

Percolation 반응장치를 이용한 공정은 세계 2차 대전 전후로 산업화된 적은 있었으나 경제성 문제와 여러 가지 조업상의 문제로 가동되지 못하였다(7). 최근 전처리 방법으로 이 공정의 중요성이 다시 인식되어 미국 NREL(National Renewable Energy Lab.)(8,9)과 Auburn 대학(6,10,11)을 중심으로 활발하게 연구되고 있다. 이 두기관에서 연구한 내용은 주로 percolation공정을 수치모사하여 조작방법에 따라 회수할 수 있는 헤미셀룰로오스의 수율을 비교한 연구였다. 수치모사에는 실험에서 생기는 여러 가지 문제점, 특히 원하는 반응온도까지 온도를 올리는데 상당한 시간이 걸리고 반응으로 생긴 당의 침출방법 등을 고려할 필요가 없어 실제보다 높은 수율을 얻을 수 있다. 그러나 percolation공정에서는 반응과 동시에 생긴 당이 침출되어야 하므로 침출공정이 매우 중요하다. 이 연구에서와 같이 묽은 황산을 사용하는 경우 상당량의 oligomers가

† Corresponding author : Department of Chemical Engineering, Gyeongsang National University Chinju, Gyeongnam 660-701, Korea  
Tel : 0591-751-5385 Fax : 0591-53-1806  
e-mail : sb\_kim@nongae.gsnu.ac.kr

생기므로(12) 이들 oligomers를 효과적으로 침출하는 방법에 따라 헤미셀룰로오스의 회수율이 달라진다. 이 연구의 목적은 일반적으로 헤미셀룰로오스 가수분해에 사용되는 황산농도인 1%내외보다 훨씬 낮은 농도인 0.05~0.2%를 사용하여 percolation공정을 운영하기 위한 기초자료를 확보하는데 있다. 그리고 헤미셀룰로오스의 수율이 영향을 미치는 중요 인자들을 찾아내어 이들 인자들의 영향을 살펴보고자 하였다.

## 실험장치 및 방법

### 시료의 전처리

한국에너지기술연구소에서 얻어온 참나무조각을 knife mill을 사용하여 분쇄한 후 3.5~4, 5~6, 7~8, 10~12, 40~100mesh 체로 걸러서 균일한 시료와 크기로 만들었다. 시료크기에 따른 영향을 고찰하는 실험을 제외한 모든 실험에서는 40~100mesh 크기의 시료를 사용하였다.

### 수분함량 측정

미국 NREL의 standard procedure(13) #001에 따라서 일정한 시료를 건조병에 넣어 무게를 잰 다음 105±3℃ 건조기에서 3시간 건조시킨 후의 무게 차이를 이용하여 수분함량을 측정하였으며, 이 실험에서 사용한 시료의 수분함량은 6.88%이었다. 시료 크기에 따른 영향을 고찰하는 실험의 모든 실험에서는 40~100mesh 크기의 시료를 사용하였다.

### 초기 당함량 결정

NREL standard procedure #002에 따라서 수분함량을 측정 한 약 0.3g의 시료를 시험관에 넣고 72% 황산(비중 1.64) 3mL를 주입한 다음 때때로 저어 주면서 2시간 동안 30℃의 항온조에 방치하고, 이것을 250mL 병에 다시 옮겨 담고 84mL의 증류수를 가하여 4% 황산용액이 되게 한 다음 121℃ autoclave에서 45분간 반응하였다. 반응 중 분해되는 당의 양을 보정하기 위해 시약급 glucose와 xylose도 위 순서로 함께 반응하였다. 반응 후 식힌 시료는 4,500, 15,000rpm으로 두 번 원심분리한 후 HPLC로 분석하였다.

### 2차 가수분해

반응후 액체 저장탱크에 수집된 당용액에는 아직도 상당한 양의 oligomers가 남아 있어 이들을 monomer로 전환하기 위하여 한 번 더 가수분해하였다. 2차 가수분해 반응은 반응을 촉진시킬만한 성분이 전혀 포함되어있지 않는 Pyrex glass tube (250mm length, 10mm O.D, 1.5mm wall thickness)를 사용하였다. 1차 가수분해 후 원심분리하여 따로 분리해둔 용액 3mL를 유리반응기에 넣고, 이 용액의 황산농도를 4%로 만들기 위해 30%황산 0.39mL를 첨가하였다. 반응은 121℃ autoclave에서 45분간 반응시키고 4,500, 15,000rpm에서 두 번 원심 분리한 후 HPLC로 분석하였다. 이때 1차 가수분해시 생성된 당이 2차 가수분해때 분해되는 것을 보정하기 위해 시약급 glucose와 xylose 0.3%(w/v)용액도 같은 방법으로 반응시켰다.

### 반응후 고체 잔재물에 남아있는 XMG

가수분해반응후 고체 잔재물에 남아있는 XMG(xylan+mannan+

galactan)의 농도를 알기위해 1차 가수분해를 마친 고체 잔재물을 증류수로 깨끗이 씻고 105℃±3℃ 건조기에서 하룻동안 건조시켜 무게를 잰 다음 처음 사용한 시료 무게에 대한 남아있는 시료 무게의 비율을 계산하고, 이 중 0.3g을 채취하여 시험관에 넣고 초기 당함량 결정의 절차에 따라 고체 잔재물에 포함된 당함량을 측정하였다.

### HPLC 분석

이 연구에서 사용한 column은 Bio-Rad사의 Aminex HPX-87H로 이동상은 0.005M 황산용액을 사용하였다. 그러나 이 column으로는 xylose, mannose, galactose가 분리되지 않아 모든 농도를 xylan, mannan, galactan을 합하여 XMG로 표기하였다. 현재 이들 세 당을 분리할 수 있는 column은 같은 회사의 HPX-87P column이 있지만, 이 column을 장기간 사용하기 위해서는 아주 어려운 전처리가 필요하고, 이렇게 전처리를 하여도 baseline이 불안정하여 정확한 값을 정량하기가 어려워 사용하지 않았다. 시료내에 포함되어있는 당의 농도측정을 위해 4,500, 15,000rpm으로 두 번 원심분리하여 HPLC(Thermo Separation Products)에서 당은 RI detector, furfural은 UV detector로 분석하였다.

### 반응장치 및 공정흐름

실험에 사용한 percolation 반응장치는 Figure 1에 나타내었다. 반응장치는 반응 용매인 황산과 침출수인 물을 저장하는 저장조에서 나온 액체가 고압의 반응에서 견딜 수 있는 metering 펌프(TSP minipump)를 거쳐 약 320℃까지 온도조절이 가능한 Drying Oven(Isotemp. Programmable Oven, Fisher Scientific)에 유입된다. Oven에 유입된 액체가 반응기에 들어가기 전에 충분히 예열되기 위해 preheating coil을 거쳐 packed bed형의 percolation reactor에 들어간다. 반응기에서 나온 생성물은 sample holder를 거쳐 600ml 크기의 고압반응기(Parr Instrument)에 저장된다. 가수분해반응은 반응기에 시료 약 9.7g을 넣고 미리 정해진 농도의 황산용액을 펌프로 약 30mL를 흘려 12시간동안 방치하여 시료에 황산용액이 soaking되게 하였다. 반응기 내부 내용물이 원하는 반응온도에 도달하는 preheating time을 줄이고 전체공정에서 생성된 당의 농도를 높이기 위해 반응가열장치를 200℃에서 1시간 정도 미리 가열한 후 반응기를 oven내 설치하고 oven의 온도를 230℃로 올렸다. 반응장치에 들어가는 산용액이 증발하는 것을 막기위해 미리 연결된 질소통을 사용하여 반응기내 압력을 160psig로 조절하였다. 가열을 시작한 시간으로부터 10분 후에 1mL/min으로 산용액을 흘리고, 15분 뒤에 oven온도를 200℃로 다시 조절하면 약 17분 뒤에 반응기의 내부온도가 원하는 온도에 도달되는데, 이 시점을 반응시간의 기준점으로 잡았다. 반응종료후 반응기내에 남아있는 산을 제거함과 동시에 가수분해된 고체에 잔류하는 당을 침출하기위해 물 또는 반응에 사용되는 황산용액과 같은 농도의 황산용액을 흘려 침출하였다. 반응생성물은 침출후 액체저장탱크에 수집된 것을 사용하였고 필요하면 반응시간에 따라 sample holder에서 분취하여 사용하였다. 반응생성물인 당화액은 액체저장탱크에서 메스실린더로 옮겨 정확한 양을 측정한 다음 4,500rpm에서 20분 동안 원심 분리시켰다. 원심분리액의 일부는 2차 가수분해용으로 준비해 두고 일부는 15,000rpm에서 10분 동안 한 번 더 원

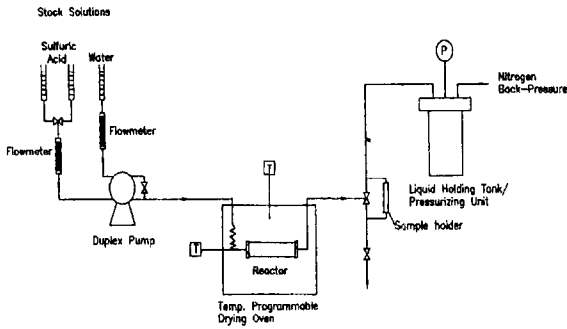


Figure 1. Schematic diagram of dilute-acid percolation process.

심분리하여 HPLC로 분석하였다. 반응기의 내부 크기는 1.6cm × 14.7cm(ID×L)이고 부피는 29.6cm<sup>3</sup> 이었고, 40~100mesh 참나무 시료를 9.7g 채울 수 있으며 이때 공극부피는 18.6cm<sup>3</sup>이었다. 액체저장조로부터 반응기 입구까지 포함된 빈공간의 부피는 NaCl을 tracer로 사용하여 측정하였는데 11.9cm<sup>3</sup>이었다.

### 결과 및 토론

#### 침지(soaking) 시간에 따른 영향

참나무 기질은 수분이 약 7% 포함되어 있지만 헤미셀룰로오스가 가수분해되기 위해서는 황산이 필요하므로 반응전 기질을 황산용액에 얼마동안 침지시켜 두어야 하는지를 결정하고자 하였다. Table 1은 40~100mesh 기질을 실온에서 0.2% 황산에 2, 6, 12시간 침지한후 같은 농도의 황산을 1mL/min으로 흘려 반응후 남은 고체와 액체속에 포함된 glucan과 XMG를 분석한 결과이다. 침지시간에 따른 영향은 반응시간이 15분이었을 때는 거의 없었지만 20분일 때는 약간 있는 것으로 나타났다. 그러나 반응시간이 20분일 때 기질을 12시간 침지시키면 사용한 기질에 포함된 XMG의 대부분을 회수할 수 있는 것으로 나타났다. 이 실험에서 사용한 반응조건이 이 연구에서 사용한 반응조건중 가

장 높은 조건임을 고려할 때 이보다 낮은 조건에서는 12시간정도이면 황산의 기질내 확산문제로 인하여 실험결과에 영향을 미치지 않을 것으로 판단되어 침지시간을 12시간으로 결정하였다. 그리고 12시간 침지시킨후 이 연구에서 사용한 반응조건중 가장 높은 조건인 180℃, 0.2% 황산용액을 사용했을 때 XMG는 고체 속에서 완전히 용해되어 나왔으나 glucan은 겨우 4.9%정도 분해되어 헤미셀룰로오스가 셀룰로오스로부터 선택적으로 분리될 수 있음을 알 수 있었다.

#### 반응시간의 영향

헤미셀룰로오스의 가수분해 반응에서 산농도와 반응시간 그리고 반응온도간에는 상호보완적인 관계가 이루어진다. 즉 높은 반응온도와 농도에서는 같은 양의 헤미셀룰로오스 분리에 필요한 반응시간이 그렇지 못한 경우보다 짧게 요구된다. 반응시간을 길게 하면 헤미셀룰로오스의 가수분해율을 증가시킬 수 있지만 당의 분해를 줄이고 당회수율을 높이며 당화액의 농도를 높이기 위해서는 산용액의 농도와 온도에 따른 최적 반응시간을 결정해야만 한다. 그래서 180℃, 0.2% 황산농도와 170℃, 0.1% 황산농도, 1mL/min에서 반응시간에 따른 실험을 하여 결과를 Table 2에 나타내었는데 액체시료에 포함된 glucan과 XMG는 침출방법에 따른 영향을 배제하기 위하여 반응후 증류수로 완전히 씻어낸 다음 수집된 여과액을 분석한 값이다. 반응시간의 증가에 따라 고체 잔재물의 비율은 약간 감소되었으나 glucan의 분해는 반응조건에 따라 거의 변화가 없음을 알 수 있었다. XMG는 180℃, 0.2% 황산농도에서는 3~5min 사이에서 그리고 170℃, 0.1% 황산농도에서는 10~15min 반응시간에서 완전히 분해됨을 알 수 있었다.

반응시간에 따라 기질의 반응진행정도를 알기 위하여 정해진 시간에 따라 반응생성물을 sample holder에서 분취하여 결과를 Figure 2에 나타내었다. 주어진 반응조건에서 furfural은 반응시간에 따라 거의 일정하게 생성됨을 알 수 있었고 glucose는 반응초기에는 시간에 따라 약간 증가하였으나 20분 이후에는 거의 일정하게 생성되었다. XMG monomer는 반응초기 급격히 증가하여 약 15~20min후에 최대농도에 도달한 후 급격히 감소하였

Table 1. Effect of soaking time on glucan and XMG recovery in residual solid and hydrolyzate.

reaction time (min)	soaking time (hour)	% solid remaining	% glucan			% XMG		
			solid	liquid	total	solid	liquid	total
	untreated		44.0	-	44.0	18.7	-	18.7
	2	61.8	42.5	1.4	43.9	0.00	15.3	15.3
15	6	61.5	42.0	1.5	43.5	0.00	15.5	15.5
	12	61.8	42.3	1.5	43.8	0.00	15.6	15.6
20	2	61.3	42.1	1.9	44.0	0.00	16.8	16.8
	6	60.1	41.9	1.9	43.8	0.00	17.5	17.5
	12	59.0	39.8	2.2	42.0	0.00	18.7	18.7

Reaction condition : 180℃, 0.2% sulfuric acid, 1mL/min, 40~100mesh.

Leaching condition : water, 1mL/min, 5min.

Note : All sugars content based on the original oven-dry untreated biomass.

Table 2. Effect of reaction time on glucan and XMG in residual solid and hydrolyzate.

Reaction condition	reaction time (min)	% solid remaining	% glucan			% XMG		
			solid	liquid*	total	solid	liquid*	total
	untreated		44.0	-	44.0	18.7	-	18.7
180°C, 0.2% sulfuric acid 1mL/min	0	74.8	44.3	0.5	44.8	9.8	7.6	17.4
	3	69.0	43.6	0.9	44.5	4.0	14.7	18.7
	5	62.8	42.9	1.0	43.9	0.0	17.5	17.5
170°C, 0.1% sulfuric acid 1mL/min	5	62.3	42.6	1.5	44.1	4.2	15.4	19.6
	10	62.5	42.0	1.3	43.3	2.3	15.8	18.1
	15	58.3	40.0	1.7	41.7	0.0	18.2	18.2

\* The amount recovered after the residual solid was washed thoroughly with water.

Note : All sugars content based on the original oven-dry untreated biomass.

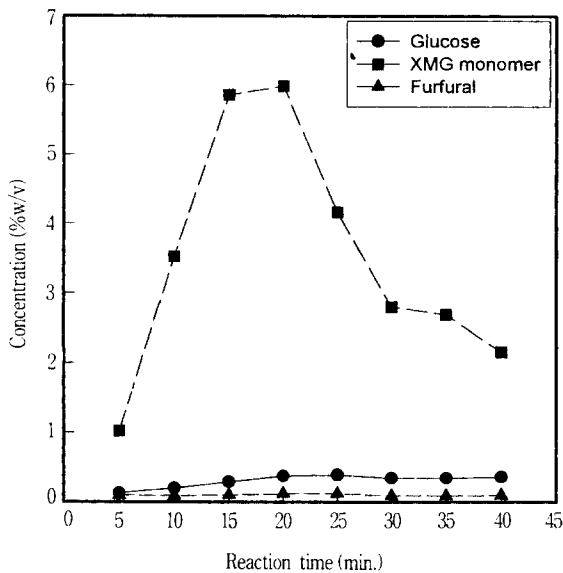


Figure 2. XMG monomer, glucose and furfural concentration profiles during the progressive reaction at 170°C, 1ml/min and 0.1% sulfuric acid.

으나 반응시간 약 40분후에도 2%대의 농도를 유지하고 있음을 알 수 있었다.

**침출 방법에 따른 영향**

반응기에 기질을 채웠을 때 공극부피가 약 18cm<sup>3</sup>이고 반응기에 황산용액의 유속이 1mL/min이라고 하면 원하는 온도에서 반응시간 10~20분동안에 고체기질에 포함된 XMG를 용해시켜 용해된 XMG를 모두 침출하여 회수할 수 없다. 물론 침출시간을 증가시키면 헤미셀룰로오스 회수율을 높일 수 있지만 회수된 액체 생성물에서 당농도가 낮아지는 것을 피할 수 없다. Figure 2에 보여진바와 같이 최대 XMG 농도는 15분과 20분 사이에 일어나며 40분이 지나도 XMG 농도는 약 2%대를 유지하기 때문에 반응시간과 침출시간을 합쳐 40분이상의 시간이 필요한 것을

알 수 있다. 일반적으로 이 연구에서 사용한 것과 같은 저농도의 산을 사용했을 때는 고체에 포함된 헤미셀룰로오스가 산과 접촉하는 기회가 충분하지 않아 특히 반응초기에 단당류가 아니라 oligomers류가 많이 생성됨을 선행 연구결과로 알고 있다 (12). 이런 oligomers류는 분자 크기가 커서 고체 기질로부터 쉽게 빠져나오지 못하고 갇혀있을 수 있기 때문에 침출수로 물 대신 황산용액을 사용하면 oligomers들이 monomer로 가수분해되면서 쉽게 빠져나올 수 있을 것으로 생각하여 침출수로 물과 황산용액을 사용하여 결과를 비교하였다.

Table 3의 자료는 170°C에서 10분간 반응후 반응기가 들어있는 oven의 가열스위치를 끄고 침출수로 물 또는 황산용액을 40분간 1mL/min으로 흘려보낸후 액체 저장탱크에 수집된 전체 액체를 분석한 결과이다. 그리고 이 Table은 침출온도에 따른 영향도 나타내고 있는데 첫째와 둘째의 결과는 반응후 oven문을 열고 반응기를 냉각시키면서 침출시킨 것이고, 셋째와 넷째 줄의 결과는 oven문을 열지 않고 높은 온도를 유지하면서 침출시킨 것이다. 침출수로 물을 사용한 경우 반응후 남아 있는 고체잔재물의 비율이 황산을 사용한 경우보다 약 6%정도 높았으며 고체기질에 포함된 XMG가 모두 반응되지 않고 일부 남아 있음을 알 수 있었다. 그리고 액체에 용해된 XMG 양도 침출수로 황산을 사용한 경우보다 0.4~1.4%까지 적었다. 반응후 온도를 높게 유지하는 경우가 낮게 유지한 경우보다 XMG 회수율이 높았지만 당분해물인 furfural의 농도도 약간 높았다. 그러나 침출수로 황산을 사용한 경우 고체잔재물에 남아 있는 XMG가 없는데도 액체생성물에 포함된 XMG양은 furfural을 고려하더라도 초기 기질에 포함된 XMG양에 미치지 못했다. 이런 현상을 설명하기 위해 침출수의 유속과 유량이 당수율에 미치는 영향을 다음과 같이 실험하였다.

**침출수의 유속에 따른 영향**

Table 3의 넷째 줄에 사용된 반응조건을 기준으로 두고 먼저 침출수의 유속을 두배로 하여 유량을 두배로 늘였다. 그 결과 Table 4의 둘째 줄의 자료에서 볼 수 있듯이 액체 생성물에 포함된 XMG양을 약 1.5%정도 증가시킬 수 있었다. 이같은 XMG양의 증가는 실제 고체속에 포함된 XMG가 모두 반응하

Table 3. Effect of leaching condition on glucan and XMG recovery in residual solid and hydrolyzate.

temp. (°C)	leaching solvent	% solid remaining	% glucan			% XMG			% furfural
			solid	liquid	total	solid	liquid	total	
170→63	H <sub>2</sub> O	63.5	42.9	0.9	43.8	4.2	13.3	17.5	0.58
170→67	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	57.5	41.8	1.2	43.0	0.0	14.7	14.7	0.61
170→151	H <sub>2</sub> O	63.5	40.2	2.1	42.3	2.1	15.6	17.7	0.83
170→150	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	58.0	42.6	1.5	44.1	0.0	16.0	16.0	0.76

Reaction condition : 170°C, 0.1% sulfuric acid, 1mL/min, 10min.

Leaching time : 1mL/min, 40min.

Note : All sugars and furfural content based on the original oven-dry untreated biomass.

Table 4. Effect of leaching flow rate on glucan and XMG recovery in residual solid and hydrolyzate.

flow rate (mL/min)	leaching time(min)	% solid remaining	% glucan			% XMG			% furfural
			solid	liquid	total	solid	liquid	total	
1	40(170→150°C)	58.0	42.6	1.5	44.1	0.0	16.0	16.0	0.76
2	40(170→135°C)	58.8	42.0	4.5	43.5	0.0	17.5	17.5	0.76
2	20(172→159°C)	61.8	42.1	1.5	43.6	0.0	17.2	17.2	0.73
4	10(172→159°C)	62.2	42.2	1.5	43.7	0.0	17.1	17.1	0.72

Reaction condition : 170°C, 0.1% sulfuric acid, 1mL/min, 10min.

Leaching condition : 0.1% sulfuric acid.

Note : All sugars and furfural content based on the original oven-dry untreated biomass.

여 남아있지 않지만 고체의 세공에 용해된 oligomers들이 고체의 세공에서 쉽게 빠져나올 수 없었기 때문이라고 생각할 수 있다. 그리고 사용한 침출수의 양을 40 mL로 고정하고 유속은 2, 4 mL/min으로 증가하여 XMG 회수율을 측정할 결과 유속이 증가할수록 XMG의 회수율이 약간 증가하였으나 생성된 furfural의 양은 거의 같았다. 유량을 증가시키면 XMG의 회수율을 높일 수 있지만 회수된 당용액의 농도가 감소하므로 XMG 회수율과 당농도를 고려할 때 침출수의 유속이 2 mL/min일 때가 가장 효과적임을 알 수 있었다. 그러나 침출용매로 황산을 사용하는 것보다 반응시간을 조금 늘리고 물로 침출하는 것이 황산의 사용량을 줄일 수 있으므로 반응시간을 Table 4에서 사용한 10분에서 15분으로 늘리고 침출시간에 따른 영향을 Table 5에서와 같이 조사하였다. 침출시간이 증가함에 따라 XMG 회수율이 조금씩 증가함을 알 수 있었으나, 동일한 XMG의 회수율을 얻기 위해 침출수로 물을 사용한 경우가 황산을 사용한 경우보다 약 2배 가까운 침출시간이 필요한 것을 알 수 있었다. 이와같은 현상은 두 경우 모두 고체기질에 포함된 XMG는 없지만 침출수로 물을 사용할 경우 고체세공속에 분자량이 큰 oligomers의 일부가 침출되지 않고 간헐적임을 짐작할 수 있다. 그러나 침출용매로 황산용액을 사용할 경우 반응과 침출시 같은 농도의 황산용액을 사용해야하므로 반응에 미치는 황산농도 및 다른 매개변수들의 영향을 비교 분석하기 어려워 이후 실험에서는 침출수로 물을 사용하였다.

#### 반응온도의 영향

약산에 의한 바이오매스의 가수분해반응은 필연적으로 높은

반응온도가 수반되므로 glucan과 당화 생성물의 분해를 최소로 줄이며 헤미셀룰로오스의 회수율을 최대 높일 수 있는 최적의 반응온도를 결정해야한다. 본 연구에서는 산농도는 0.05~0.2%로 아주 낮은 대신 헤미셀룰로오스 가수분해 반응온도로서는 비교적 높은 160~180°C를 사용하였다. Table 6에서 보여지는 바와같이 온도가 높아짐에 따라 고체잔재물의 비율은 온도가 10°C 증가함에 따라 약 4% 감소하였지만 glucan의 분해는 약간 증가하였고, furfural의 생성은 양적으로는 1% 이하였지만 비율은 크게 증가하였다. XMG 회수율은 온도에 따라 약간 증가하였고 160°C에서는 고체기질로부터 XMG가 완전히 제거되지 않음을 알 수 있었다.

#### 산 농도의 영향

바이오매스 가수분해 반응의 주요한 변수인 산농도는 경제적인 관점에서 보면, 첫째 산 자체의 가격이 전체 전처리 공정의 경제성을 좌우하는 주요 인자가 될 수 있고, 둘째 산의 농도가 높아지면 산의 회수, 처리, 중화에 소요되는 경비가 높아지며, 셋째로 높은 산농도는 장치의 부식성과 다음 단계인 발효공정에 해로운 부산물을 증가시킬 수 있으므로 묽은 산을 사용하여 헤미셀룰로오스를 가수분해하는 것이 효과적이라고 생각할 수 있다. 묽은 산을 이용한 가수분해 반응의 일반적인 산농도는 1% 내외이지만 여기서는 0.05~0.2%의 아주 낮은 산농도를 사용하여 170°C에서 실험하여 Table 7에 나타내었다. Table에 나타난 것처럼 산 농도가 0.05%일 경우 고체에 포함된 XMG가 모두 용해되지 않고 일부 남아 있음을 알 수 있었다. 산 농도가 0.1%와 0.2%의 경우 XMG 회수율은 같았으나 당 분해물인 furfural

Table 5. Effect of leaching time on glucan and XMG recovery in residual solid and hydrolyzate.

leaching time (min)	% solid remaining	% glucan			% XMG			% furfural
		solid	liquid	total	solid	liquid	total	
20	59.5	41.6	1.5	43.1	0.0	16.6	16.6	0.61
30	59.0	41.2	1.7	42.9	0.0	16.8	16.8	0.68
40	61.6	40.6	1.9	42.5	0.0	17.3	17.3	0.72

Reaction condition : 170°C, 0.1% sulfuric acid, 1mL/min, 15min.

Leaching condition : water, 2mL/min.

Note : All sugars and furfural content based on the original oven-dryuntreated biomass.

Table 6. Effect of reaction temperature on glucan and XMG recovery in residual solid and hydrolyzate.

reaction temp. (°C)	% solid remaining	% glucan			% XMG			% furfural
		solid	liquid	total	solid	liquid	total	
160	63.9	42.1	1.4	43.5	2.1	15.7	17.8	0.39
170	59.5	41.6	1.5	43.1	0.0	16.6	16.6	0.61
180	56.6	41.1	2.0	43.1	0.0	16.8	16.8	0.75

Reaction condition : 0.1% sulfuric acid, 1mL/min, 15min.

Leaching condition : water, 2mL/min, 20min.

Note : All sugars and furfural content based on the original oven-dry untreated biomass.

Table 7. Effect of acid concentration on glucan and XMG recovery in residual solid and hydrolyzate.

acid conc.(%)	% solid remaining	% glucan			% XMG			% furfural
		solid	liquid	total	solid	liquid	total	
0.05	59.8	41.9	1.4	43.3	1.2	16.3	17.5	0.53
0.1	59.5	41.6	1.5	43.1	0.0	16.6	16.6	0.61
0.2	57.4	40.8	1.9	42.7	0.0	16.7	16.7	0.76

Reaction condition : 170°C, sulfuric acid, 1mL/min, 15min.

Leaching condition : water, 2mL/min, 20min, 170→158°C.

Note : All sugars and furfural content based on the original oven-dry untreated biomass.

의 생성은 0.2%의 경우가 약 20% 높았다. 사용한 산의 양이 전처리 공정의 경제성에 큰 영향을 미친다는 사실을 고려할 때 XMG 회수율이 비슷하면 높은 농도의 산을 사용할 필요가 없다. 이런 사실들을 고려할 때 이 연구에서 사용한 산 농도중 0.1%가 가장 적당하다고 생각할 수 있겠다.

#### 시료 크기의 영향

시료의 크기가 공극률, 산의 침투, 생성된 당의 탈리와 같은 물질전달에 의해 헤미셀룰로오스 가수분해반응에 많은 영향이 있을 것으로 예상되어 바이오매스 기질을 3.5~4, 5~6, 7~8, 10~12, 40~100 mesh 크기에 따라 실험하였다. Table 8에 보여지는 바와 같이 시료의 크기가 증가할수록 당연히 물질전달 저항에 의하여 반응후 남아있는 고체 잔재물의 비율이 높았다. XMG양은 10~12, 40~100 mesh 크기의 시료에서는 완전히 용해되어 고체기질에 남아있지 않았지만 그 이상의 크기에서는 고체기질에 XMG가 남아있었다. 목질계 기질에서 확산은 주로

세로 방향(나뭇결)으로 일어난다고 알려져있다. 물질전달 영향을 고려한 percolation 반응기에서 물질전달 영향을 무시할 수 있는 이론적인 크기는 Cahela(5)는 0.1% 황산과 160°C에서 0.42cm라고 주장하였다. 그리고 Kim 등(14)은 0.83% 황산농도에서 반응중 온도를 150→180°C로 step-change하였을 때는 0.29cm, 140→180°C일때는 0.4cm로 반응조건에 따라 달라진다고 하였다. 그러나 Table 8의 결과에서는 물질전달 저항을 무시할 수 있는 크기는 이들이 발표한 이론적인 크기의 약 1/2수준인 0.2cm정도 였다. 이와같은 크기의 차이는 실험에서는 나뭇결 방향으로만 기질을 분쇄할 수 없어 가로, 세로 방향으로 무작위로 분쇄한 결과 때문인 것으로 생각할 수 있다.

#### 헤미셀룰로오스 회수율

회분식 반응기에서는 먼저 생긴 당이 반응기간중 반응기내에 잔류하기 때문에 당분해를 피할 수 없어 85%이상의 수율은 얻기 어렵다(5,12). 또한 반응이 끝난 후 고체잔재물에 남아 있는

Table 8. Effect of chip size on glucan and XMG recovery in residual solid and hydrolyzate.

chip size (mesh)	% solid remaining	% glucan			% XMG			% furfural
		solid	liquid	total	solid	liquid	total	
40~100	59.5	41.6	1.5	43.1	0.0	16.6	16.6	0.61
10~12	58.3	41.7	1.5	43.2	0.0	16.6	16.6	0.62
7~8	63.0	41.9	1.4	43.3	2.8	14.3	17.1	0.58
5~6	60.9	42.1	1.4	43.5	2.8	13.6	16.4	0.55
3.5~4	64.1	42.3	1.3	43.6	3.4	12.8	16.2	0.41

Reaction condition : 170°C, 0.1% sulfuric acid, 1mL/min, 15min.

Leaching condition : water, 2mL/min, 20min., 170→158°C.

Note : All sugars and furfural content based on the original oven-dry untreated biomass.

당을 회수하기 위해서는 상당량의 물이 필요하기 때문에 생성물에서 높은 당농도를 유지하기 어려워 별도의 당농축공정이 필요하다. 그러나 percolation 공정에서는 반응과 동시에 당이 침출되므로 비교적 높은 당농도의 생성물을 얻을 수 있고 생성된 당의 반응기 체류시간도 짧아 당의 분해를 최소화할 수 있다. 이 연구에서 최적의 반응조건으로 생각되는 0.1% 황산농도와 170°C에서 침출수로 황산용액을 사용하고 침출온도를 높게 유지했을 때 헤미셀룰로오스 회수율은 약 92%였고, 당농도는 약 2.7%였다. 이때 생긴 당의 분해율은 furfural을 기준으로할 때 약 4%였다. 이러한 결과는 최근에 percolation 반응장치에서 두 온도를 사용하여 140→170°C에서 0.73% 황산으로 약 92% 당수율과 2.5%의 당농도를 얻을 수 있다고 발표한 Torget 등의 결과(8)와 비교해보면 당수율은 비슷하지만 당농도에서 약간 높은 결과를 얻었음을 알 수 있다. 이와 같은 당농도의 증가는 침출공정에서 물을 사용하지 않고 황산용액을 사용하여 침출액체의 양을 줄일 수 있었기 때문이라고 생각된다. 침출수로 황산용액을 사용하면 산 사용량을 증가시킬 수 있으나 이 연구에서 사용한 산농도는 기존의 1%내외보다 매우 낮은 0.1%대이므로 공정의 경제성이나 반응후 산처리 등에 전혀 문제되지 않을 것으로 생각된다.

## 요 약

뮌 산을 사용하여 목질계 헤미셀룰로오스를 percolation 공정에 의해 전처리하였다. Packed-bed 형태의 percolation 반응기를 사용하여 160~180°C, 0.05~0.2% 황산을 사용한 실험결과 반응후 침출조건으로 높은 온도를 유지하며 침출수로 황산을 사용하는 것이 물을 사용하는 것보다 XMG 회수율에 있어 더 효과적이며 침출수의 유량이 증가할수록 XMG 회수율이 증가하였다. 그리고 반응온도와 황산농도가 높을수록 XMG 회수율이 증가하였다. 그러나 chip size가 증가할수록 물질전달 저항이 커져 XMG 회수율이 감소하였고 본 실험에선 약 10mesh까지는 물질전달 저항을 무시할 수 있었다. 한 최적조건(반응조건= 170°C, 0.1% 황산농도, 1mL/min, 10min, 침출조건= 0.1% 황산용액, 2mL/min, 20min)에서 헤미셀룰로오스의 회수율은 약 92%였고 이때 생성된 당용액의 농도는 약 2.7%였다.

## 감 사

이 연구는 통산산업부의 산하기관인 에너지관리공단 부설 에너지자원기술개발지원센터와 일부 1996년도 경상대학교 허영중 연구장학재단 학술연구조성비의 연구지원하에 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- Szmant, H. H. (1986), Industrial utilization of Renewable Resources, Technomic Publishing Co, Pennsylvania.
- Wyman, C. E. (1994), Ethanol from Lignocellulosic Biomass : Technology, Economics, and Opportunities, *Bioresource Technology*, **50**, 3-16.
- Ballerini, D., J. P. Desmarquest and J. Pourquie (1994), Ethanol Production from Lignocellulosic : Large Scale Experimentation and Economics, *Bioresource Technology*, **50**, 17.
- Bungay, H. R. and G. Beltort (1987), Advanced Bichemical Engineering, John Wiley and Sons. Inc., New York, p. 81-88.
- Kim, S. B. (1986), Kinetics and Process Investigation on Hydrolysis of Biomass Derived Substrates by Free and Solid Acids, Ph.D. Dissertation, Auburn University, AL.
- Cahela, D. R. (1982), Modeling of percolation reactor in hemicellulose hydrolysis, M.S. Dissertation, Auburn University, AL.
- Faith, W. L. (1945), Development of the Scholler Process in the United States, *Industrial and Engineering Chemistry*, **37**, 9-11.
- Torget, R. and T. Hsu (1994), Two-Temperature Dilute-Acid Prehydrolysis of Hardwood Xylan Using a Percolation Process, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **45/46**, 5.
- Torget, R., C. Hatzis., T. K. Hayward, T. Hsu, and G. P. Philippidis (1996), Optimization of Reverse Flow, Two-Temperature, Dilute-Acid Treatment to Enhance

- Biomass Conversion to Ethanol, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 57/58, 85-101.
10. Kim, B. J. (1993), Enhancement of Process Technology in Production of Useful Substances Lignocellulosic Substrates, Ph.D. Dissertation, Auburn University, AL.
  11. Chen, R., Y. Y. Lee & R. Torget (1996), Kinetics and Modeling Investigation on Two-Stage Reverse-Flow Reactor as Applied to Dilute-Acid Pretreatment of Agricultural Residues, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 57/58, 133-146.
  12. 김성배, 김석진, 염동문 박순철 (1997), 묽은 산에 의한 목질계 헤미셀룰로오스의 가수분해반응 속도론, *한국생물공학회지*, 12(4), 402-409.
  13. NREL (1992), Chemical Analysis & Testing Standard Procedure.
  14. Kim, B. J., Y. Y. Lee and R. Torget (1994), Modified Percolation Process in Dilute-Acid Hydrolysis of Biphasic Hemicellulose, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 45/46, 113-129.