

글루코오스의 분해반응에 미치는 금속이온의 영향

이민규*, 이송우**, 허 목***, 송승구****

Effect of Metal Ions to a Glucose Decomposition Reaction

Lee Min-gyu*, Lee Song-woo**, Huh Mok***, Song Seung-koo****

ABSTRACT

The objective of this research was to study the chemical kinetics of the decomposition of glucose in the presence of acid catalyst and metal ion. In this experiment, the range of variables investigated was covered temperature from 160°C to 180°C and concentration of 4% to 11%(W/V) sulfuric acid and metal sulfate concentrations, 1.0×10^{-3} to 2.5×10^{-2} gmol/l.

It is shown that glucose disappearance follows a first-order reaction mechanism and the glucose decomposition reaction is dependent on both the reaction temperature and the catalyst concentration. And the presence of chromic ion accelerates the decomposition reaction of glucose, but presence of ferric and nickel ion rarely influence the reaction.

서 론

바이오매스는 풍부한 자원, 광범위한 분포, 그리고 태양에너지에 의한 주기적인 재생이 그 장점으로 고갈되어가는 화석자원을 대신하기 위한 대체에너지 원료로서 관심의 대상이 되어오고 있다. 목질계 바이오매스의 총축적량은 1.84×10^{12} 톤으로 추정되며, 연간 석유 소비량의 약

10배에 달하는 1.7×10^{10} 톤/년의 재생산력을 가지고 있다(佐左木惠諺, 1989). 국내에는 1988년 현재 2.12×10^8 톤(건조중량)의 바이오매스 자원부존량을 가지고 있으며, 매년 7×10^6 톤의 재생산량을 가지고 있다(홍 등, 1989).

셀룰로오스는 강산에 의해 발효가능한 당으로 전환될 수 있다는 것을 1819년에 Braconnot가 발견한 이래, 많은 연구자들은 비교적 값싼 셀룰

* 화학공학과

** 삼성전관 연구실

*** 해양과학대학 환경공학과

**** 부산대학교 화학공학과

로오스로부터 에탄올과 같은 고가의 생산품을 생산할 수 있다는 것에 매료되었다(Sherrard & Kressman, 1945). 셀룰로오스의 글루코오스로 가수분해는 목재나 다른 리그노셀룰로오스로부터 연료 및 화학물질들을 생산하는 중요한 단위조작 중의 하나이며, 반응은 높은 온도에서 목은산, 또는 효소에 의한 촉매반응으로서 이들 메카니즘을 활용하는 여러가지 제한된 기술들에 대한 연구가 진행되어왔다.

반응기 형태면에서 보면 목재가수분해에 대한 회분식공정(Hall et al., 1956; Wenzl, 1970)이 1913년부터 1923년까지 Geogotown, S.C에서 운전되었으며, 15분 안에 생성된 당의 수율은 155°C, 23% 황산조건에서 14%로부터 175°C, 0.5-2% 황산조건에서 23%로 증가하지만 더 높은 온도에서는 생성된 당의 분해로 말미암아 수율의 감소가 야기된다. 그러나 셀룰로오스의 구조상의 구조상의 문제, 반응장치 및 반응조건의 제한등으로 인해 수율 및 생성글루코오스의 농도에 한계점을 가지므로 수율을 높이고 글루코오스의 농도를 증가시키는 방향으로써 반응기 형태의 개선 및 최적반응조건을 찾는 연구등이 많이 이루어져 왔으며, 보다 경제적인 가수분해공정의 개발에 관심을 가지게 되었다.

Grethlein(1978)은 온도가 높아짐에 따라 가수분해속도가 증가한다는 것에 착안하여 플러그 흐름 반응기내로 산-셀룰로오스 슬러리를 통과시키는 연속적인 공정을 설계하여 230°C, 1% 황산 조건하에서 15초동안으로 글루코오스를 1%이상의 농도로서 약 50%의 수율로 얻었으며, Church & Wooldridge(1981)은 직경 1.5인치 정도의 플러그 흐름반응기를 사용하여 200-225°C, 15% 황산농도에서 체류시간 4.5분동안에 글루코오스를 40-41%의 수율로 얻을 수 있음을 보고하였다.

Scholler(1940)는 Collins(1944)와 Faith(1945)에 의해 창안된 percolation 반응기를 사용하고 당수율을 증가시키기 위하여 생성된 당을 제거함으로써 4%당용액을 5%의 수율로 얻을 수 있는 개량된 공정을 제시하였으며, 또한 Harris & Berglinger(1946)에 의한 Madison 공정에서는 연속 percolation반응을 행함으로써 알콜생산단가를 감소시켰다.

이와같이 Madison wood sugar process에서 사용된 것과 같은 충전층 통과형(packed bed flow through type; percolation or chromatographic) 반응기는 반응기내에 고상의 원료물질을 충전하여 산용액이 반응기의 한쪽 끝에서 다른쪽 끝으로 천천히 흐르게 되어있는 장치로써 연속적으로 반응이 일어나고 동시에 생성물을 회수할 수 있게 되어있다. 이는 반응기의 운전중 생성되는 당생성물은 즉시 반응기 밖으로 제거되므로 당의 분해를 줄일 수 있으며, 액상반응물을 고상반응물로부터 쉽게 분리하여 얻을 수 있는 잇점을 가지고 있으므로 회분식반응기에 비하여 수율을 증대시킬 수 있음이 증명되었다(Saeman, 1945; Wenzl, 1970). 최근에 Switzland(Mendelsohn & Wettstein, 1981), Newzealand(Uprichard & Burton, 1982)등지에서 이 반응기 개발에 대한 많은 관심과 연구가 진척되고 있다.

셀룰로오스 당화공정의 촉매로 사용되는 무기산으로는 황산과 염산이 일반적이는데 염산은 휘발성인 반면, 황산은 비휘발성이므로 염산을 사용할시는 가수분해후 진공중류에 의하여 재순환되어 질 수 있는 장점을 가지고 있으나 심각한 반응기 재질의 부식문제를 야기하며, 비휘발성인 황산은 산의 회수에 아주 큰 어려움을 안고 있다. 반응속도론(Saeman, 1945; Church, 1981; Grethlein, 1978; Song et al., 1986)

에서 예측된 바와같이 반응온도가 높을수록 반응 수율이 증가하므로 고온에 따른 반응시간의 기술적 조건문제와 산에 견디는 재질의 선택 및 산의 회수등 경제적 어려움을 수반하고 있으며, 반응기 재질의 관점에서 보면 무기산의 사용에 따라 내부식성인 스테인레스 스틸이 많이 사용되고 있으나 반응기 재질 중의 일부 금속성분이 글루코오스의 분해반응에 영향을 미치는 것으로 생각된다(Grethlein & Converse, 1980). 따라서 이러한 글루코오스의 분해반응에 영향을 미치는 금속성분들이 규명된다면 공업적 응용시 글루코오스의 분해를 적게하는 성분의 반응기 재질을 선택함으로써 글루코오스의 수율을 증대시킬 수 있으리라 보여진다.

본 연구에서는 공업적으로 널리 사용되고 있는 스테인레스 스틸재 반응기 재질중에 함유된 금속 성분과 같은 금속이온 성분을 함유한 황산용액으로 순수 글루코오스를 가수분해시키므로써 금속이온에 의한 글루코오스 분해반응의 촉매적 영향을 검토하고자 하였다.

재료 및 방법

1. 시 약

실험에 사용된 시약은 주로 글루코오스($C_6H_{12}O_6$, Junsei Chemical Co., EP), 황산(H_2SO_4 , Junsei Chemical Co., GR), 황산크롬($Cr_2(SO_4)_3$, Junsei Chemical Co., EP), 황산철(III) ($Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, Wako Pure Chemical Co., EP), 황산니켈($NiSO_4 \cdot 6H_2O$, Shinyo Chemical Co., GR) 등 이었다.

2. 실험 방법

내경 6mm, 두께 1mm, 길이 220mm인 pyrex

유리관을 반응기로 만들어 사용하였으며, 촉매로 사용된 무기산 즉, 황산의 농도를 4, 7 및 11% (W/V)로 변화시키고 반응온도를 160, 170 및 180°C로 달리하면서 회분식 실험을 행하였다.

한쪽 끝이 밀봉된 pyrex유리질 반응기속에 10% (W/V) 글루코오스용액 1.5ml와 일정한 농도의 금속이온(황산염으로 주입)을 함유한 황산용액 2ml를 넣고 밀봉한 후 일정 온도로 유지된 dowtherm을 열매체로한 oil bath(신일과학, sensitivity: $\pm 1.0^\circ C$)속에 담구어 주어진 반응조건 하에서 반응을 행하고, 일정시간마다 반응기를 끄집어 내어 급냉시켰다. 냉각된 반응기는 절단하여 내용물을 따루어 내어 원심분리시켜 반응중에 생기 고형물질을 분리한 뒤 상층액을 당분석을 위한 용액으로 사용하였다.

3. 글루코오스 분석

글루코오스의 정량분석은 DNS(3,5-dinitrosalicylic acid)법에 따랐으며, 분석에 사용된 시약은 DNS(Kanto Chemical Co., GR), 페놀(Junsei Chemical Co., EP), 가성소다(Junsei Chemical Co., EP)와 Rochelle염(Shinyo Chemical Co., EP)이다.

U.V(Model: CECiL)를 사용하여 U.V흡수도에 대한 글루코오스농도의 검량선을 Fig.1에 도시하였다. 검량선의 농도범위는 0.02-0.12% (W/V)이며, 최소자승법에 의해 얻어진 직선식은 $Y=6.2660X-0.0746$ (상관계수: 99.5)로 나타났다. 그러나 온도와 시료의 보관기간에 따라 흡수도에 다소 차이를 보임으로 해서 일정기간마다 검량선을 재작성하여 보정하였다.

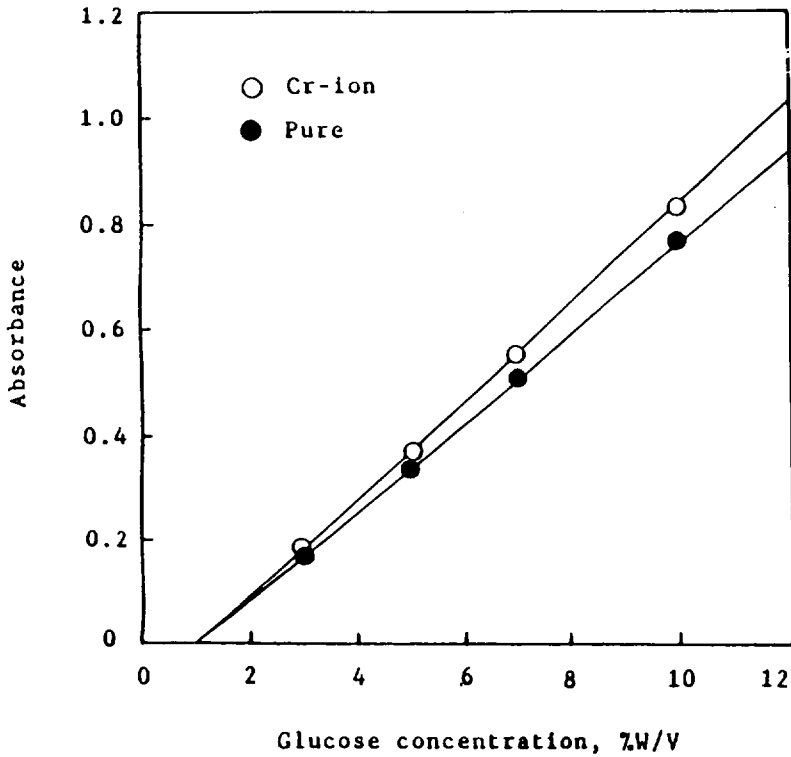


Fig.1. Calibration curve for determining glucose concentration.

실험결과 및 고찰

1. 순수 글루코오스의 분해반응

황산의 농도를 4-11% (W/V), 반응온도를 160-180°C로 변화시키면서 반응시간에 따른 초기 글루코오스 농도에 대한 미반응 글루코오스 농도비의 대수값을 Fig.2-4에 나타내었다. Fig.2-4에서 보여지는 바와같이 글루코오스의

분해반응은 글루코오스 농도에 대해 1차반응으로 잘 표시되었으며, 반응온도 및 황산의 농도가 증가함에 따라 분해반응이 빨라짐을 알 수 있었다. 이는 Saeman(1945)이 행한 Douglas Fir의 가수분해실험에서 글루코오스가 levulinic acid로 분해시의 결과와 잘 일치하였다.

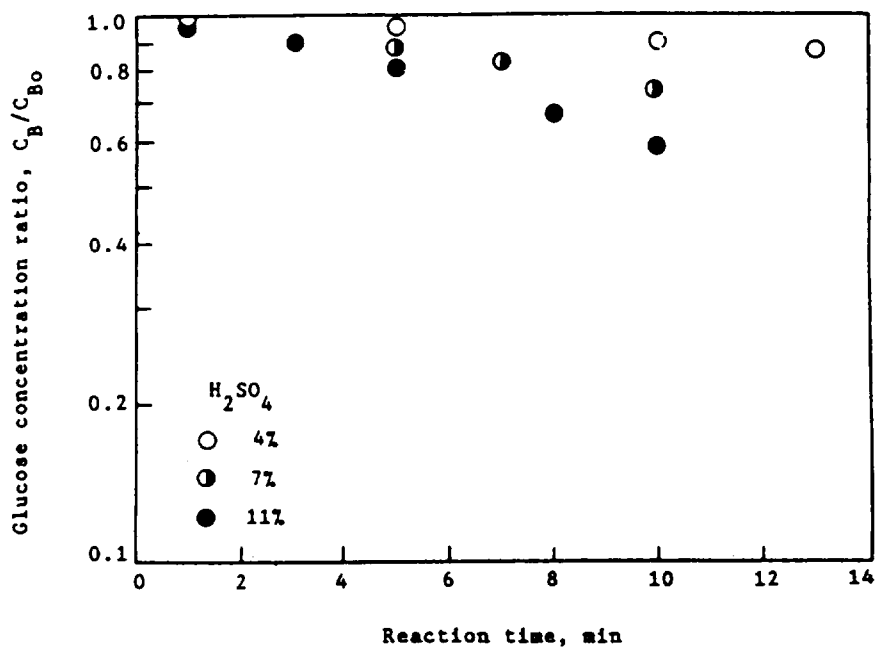


Fig.2. Glucose concentration ratio versus reaction time(160°C).

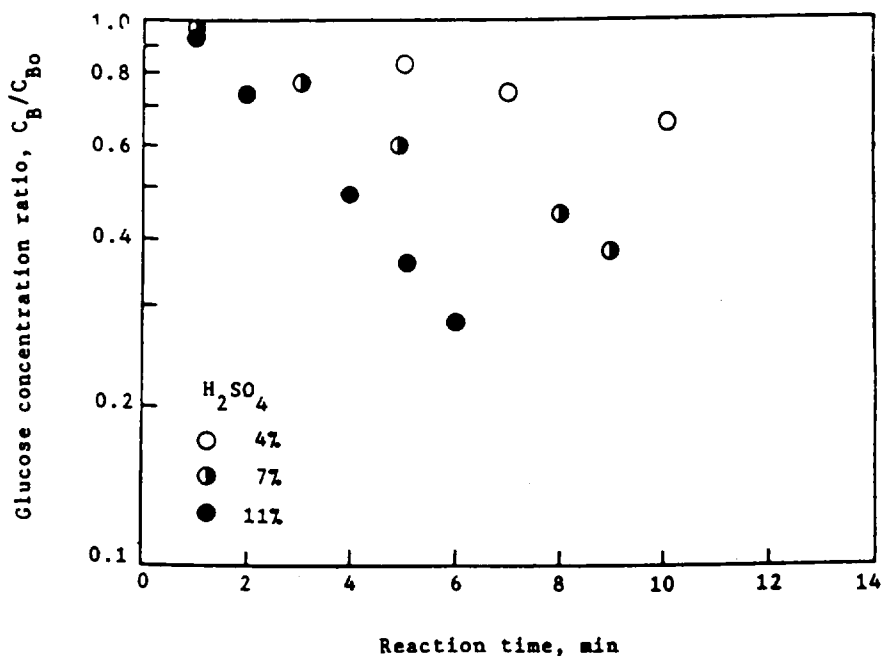


Fig.3. Glucose concentration ratio versus reaction time(170°C).

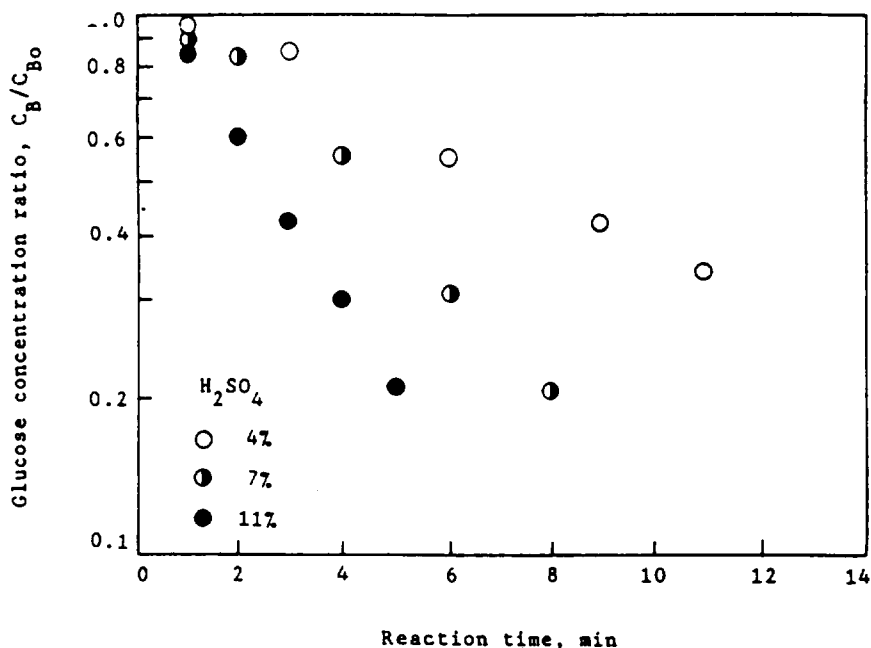


Fig.4. Glucose concentration ratio versus reaction time(180°C).

2. 금속이온의 영향

산촉매 가수분해의 반응기로 사용되는 내부식성 SS-316 반응기의 내벽으로부터 생성되는 금속이온이 글루코오스의 분해반응에 미치는 촉매적 영향을 검토하기 위하여 순수 글루코오스를 사용하여 여러가지 금속이온을 함유한 황산용액으로 가수분해시킴으로써 여러가지 금속이온(Cr³⁺, Ni²⁺, Fe³⁺)의 영향을 검토하였다.

우수한 내부식성 및 내약품성으로 인해 화학공업의 많은 반응기에 사용되고 있는 SS-316 재질은 부성분원소들이 Table 1과 같은 조성을 가지고 있으며, 특히 내부식성 및 내약품성이 우수한 스테인레스 스틸 표면에 피막되어 있는 Cr 및 내부식성 금속으로 이용되어지는 Ni 등이 많은 비중을 차지하고 있음을 알 수 있었다.

Table 1. Chemical analysis of 316 stainless steel tube*

Element	%
Mn	1.520
C	0.050
P	0.027
S	0.005
Si	0.510
Ni	13.000
Cr	16.600
Mo	2.120

* Supplied by Tube Sale, Forest Park, Ga. U.S.A.

이들 금속이온들이 본 실험의 반응조건인 7% 황산, 170°C 온도에서 반응시간에 따라 반응기내에서 용출되는 양을 원자흡광광도계(PERKIN-

ELMER2389)로 분석한 결과는 Table 2와 같았다.

Table 2. Concentration of metal ion in SS-316 tube at 7% sulfuric acid and 170°C

Reaction time, min	Cr-ion gmol/l	Fe-ion gmol/l	Ni-ion gmol/l
1	0.38	0.19	0.545
3	0.288	0.3	0.695
5	0.942	0.61	1.37
6	0.88	0.73	1.52
8	0.89	0.9	1.526

스테인레스 스틸 반응기내에서 용출되는 이들 금속이온들이 글루코오스의 분해반응에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 같은 조건에서 이들 금속이온의 농도를 변화시켜 글루코오스의 분해반응을 조사한 결과를 Fig.5-7에 도시하였다.

Fig.5-7에서 보면 Ni 및 Fe 이온은 반응초기에는 다소 영향을 미치는 듯하나 전반적으로 미소한 영향을 보이며, Cr 이온은 저농도에서는 분해반응에 영향이 미소하였으나 농도가 증가할수록 크게 영향을 미치는 것을 알 수 있다. Table 2에서 보여지는 반응시간 8분대에서 용출되는 Cr 이온(0.89gmol/l)은 크게 영향을 미치

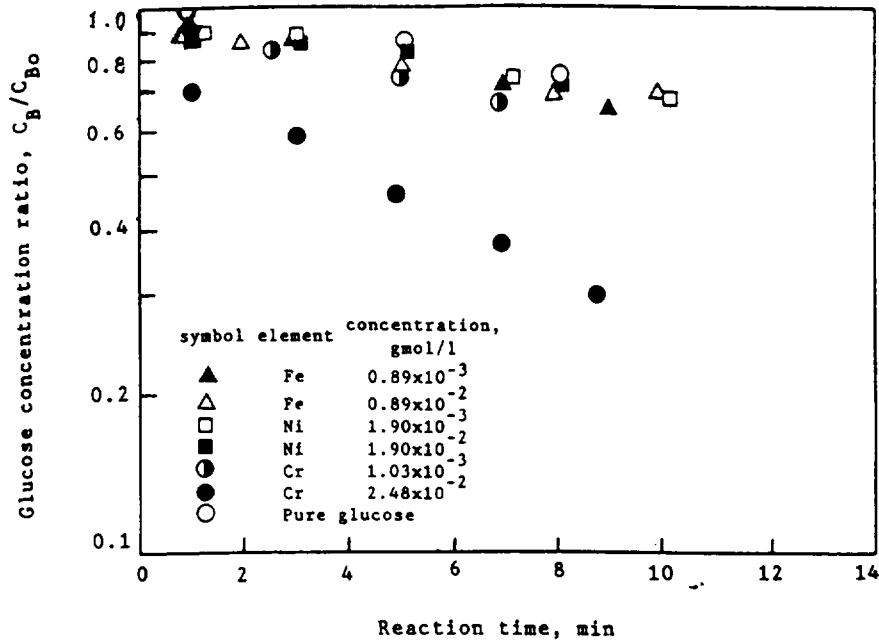


Fig.5. Comparison of glucose decomposition behavior of different ion, concentration (170°C and 4%(W/V) sulfuric acid).

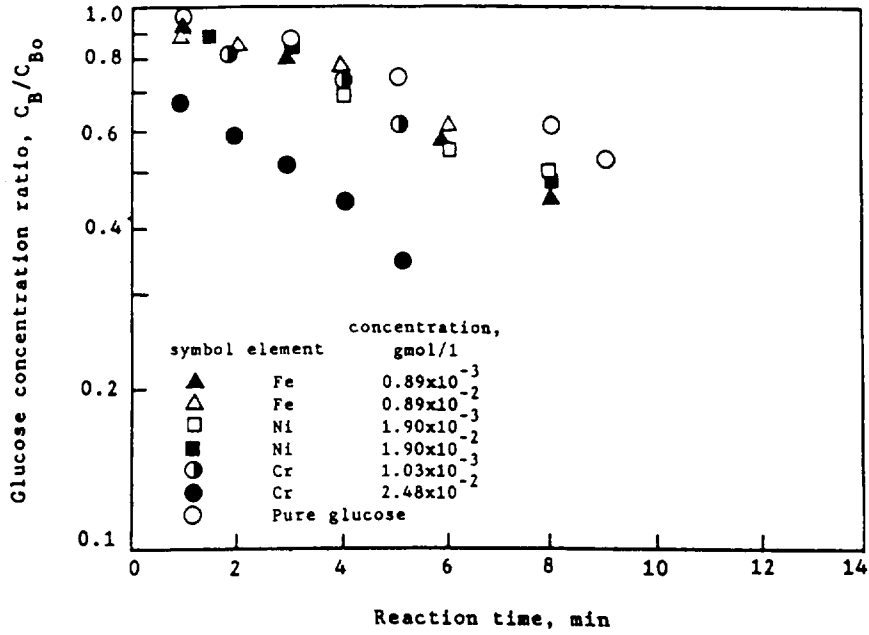


Fig.6. Comparison of glucose decomposition behavior of different ion concentration (170°C and 7% (W/V) sulfuric acid).

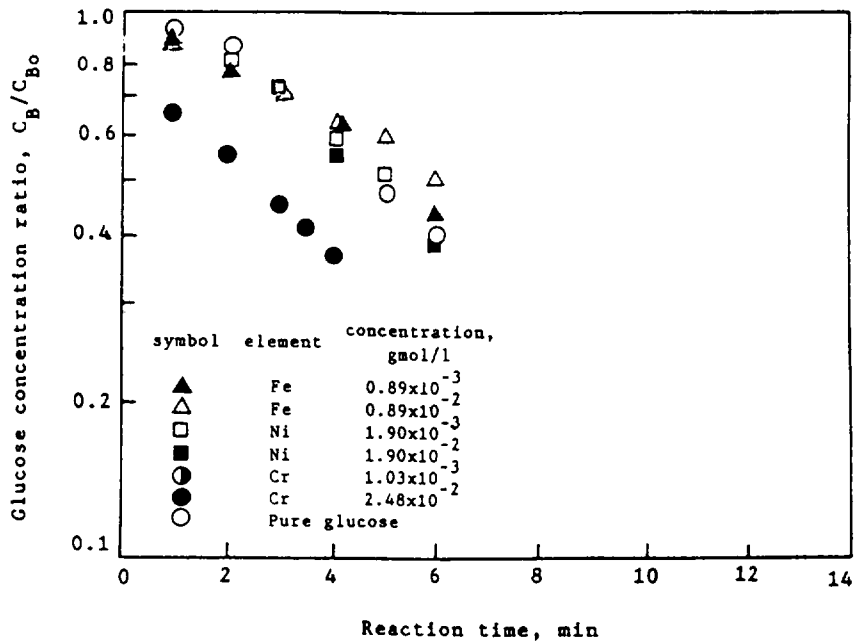


Fig.7. Comparison of glucose decomposition behavior of different ion concentration (170°C and 11% (W/V) sulfuric acid).

는 실험농도($2.48 \times 10^{-2} \text{ g mol/l}$)의 30배 이상이므로 실제 반응기내에서 용출되는 Cr 이온 농도는 글루코오스의 분해반응에 매우 큰 영향을 미칠 것으로 생각되었다.

Cr 이온 $2.48 \times 10^{-2} \text{ g mol/l}$ 존재시 분해반응은 반응초기 1분동안에 급격한 글루코오스의 분해반응에 영향을 미쳐 반응속도를 증가시키나 반응생성물이 생성됨에 따라 hydroxyl-methylfurfural, levulinic acid 및 acetic acid 등의 electron rich oxygen과 Cr 이온과의 착염의 형성에 의해서 Cr 이온의 영향이 감소하는데 기인된다고 생각되어지며, Cr이 피막된 SS-316 반응기의 경우에 촉매인 산에 의해 Cr 이온이 계속적으로 용해되어 반응시간 전역에 걸쳐 분해반응이 이루어지고 있음을 알 수 있다. 또한 Fig. 4와 5에서 보여지는 바와같이 Cr 이온의 농도가 증가함에 따라 반응속도가 빨라지며, 특히 반응초기에는 기울기가 급격히 감소하다가 반응진행에 따라 그 기울기가 둔화됨을 알 수 있다.

3. 반응속도상수

글루코오스의 분해반응에 있어서 온도 및 산농도의 영향을 검토하고자 하였다. 순수한 글루코오스의 분해반응(Fig. 2-4) 및 Cr 이온 $2.48 \times 10^{-2} \text{ g mol/l}$ 존재시 글루코오스의 분해반응(Fig. 8-10)의 각 경우에 있어서 분해반응속도는 반응온도나 촉매인 황산의 농도가 증가함에 따라

빨라지므로 속도상수는 산의 농도항을 첨가한 다음과 같은 Arrhenius 형태의 식으로 표현될 수 있다.

$$k = k_0 \cdot S^n \cdot \exp(-E/RT)$$

이 식으로 부터 구해진 글루코오스 분해반응의 활성화에너지 및 황산농도의 지수값은 Table 3과 같았다.

Table 3. Kinetic parameters of decomposition of glucose in free and Cr-ion ($2.48 \times 10^{-2} \text{ g mol/l}$)

$$k = k_0 \cdot S^n \cdot \exp(-E_2/RT)$$

	n_2 , Acid exponent	E_2 , cal/gmol
Free-ion	1.1	35,000
Cr-ion	0.5	33,000

Table 3에서 보여지는 바와 같이 $2.48 \times 10^{-2} \text{ g mol/l}$ 의 Cr 이온 존재하에서 속도상수값은 순수 글루코오스 분해반응의 속도상수값보다 작으므로 Cr이온의 존재하에서는 글루코오스의 분해가 보다 촉진됨을 알 수 있었다.

따라서 Cr 이온은 글루코오스의 분해반응을 촉진시키므로 글루코오스를 생성시키는 당화공정에서의 반응기로는 크롬재질이 포함된 스테인레스 스틸 보다 유리질의 반응기, 즉 범랑과 같은 무기질이 벽면에 피막되거나 Ni과 Fe이 합금으로 된 특수강 재질의 반응기가 적합한 것으로 생각되었다.

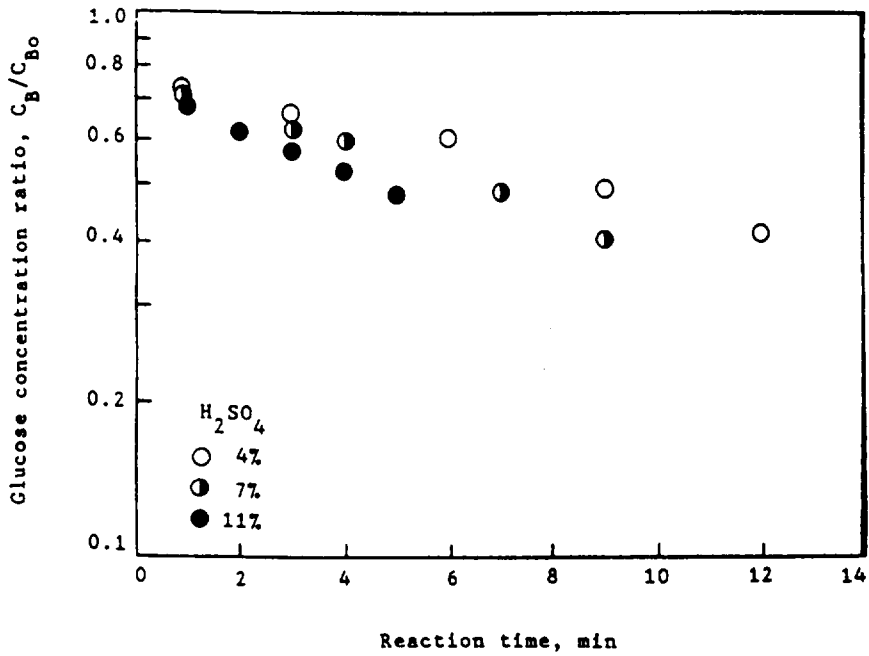


Fig.8. Glucose decomposition behavior (160°C and $2.48 \times 10^{-2} g/mol/l$ Cr-ion).

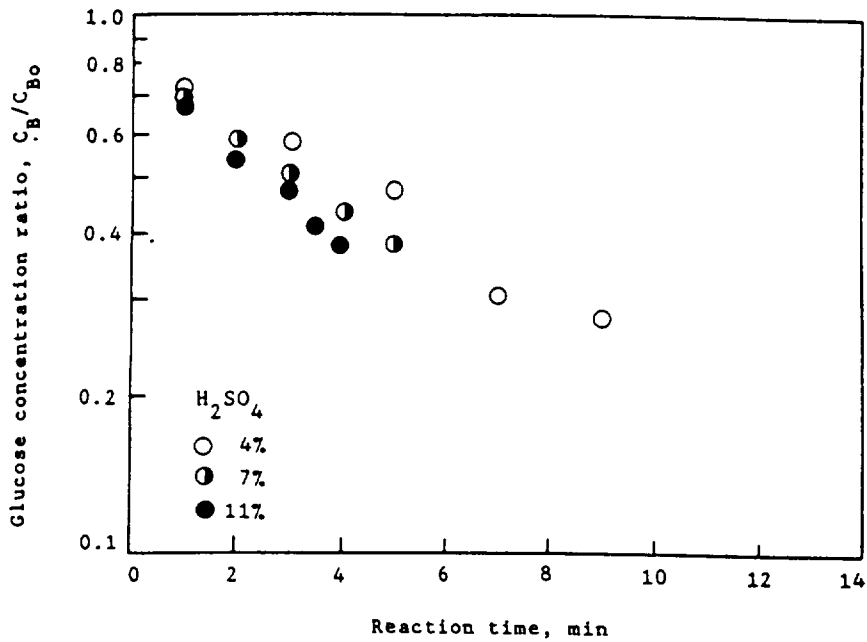


Fig.9. Glucose decomposition behavior (170°C and $2.48 \times 10^{-2} g/mol/l$ Cr-ion).

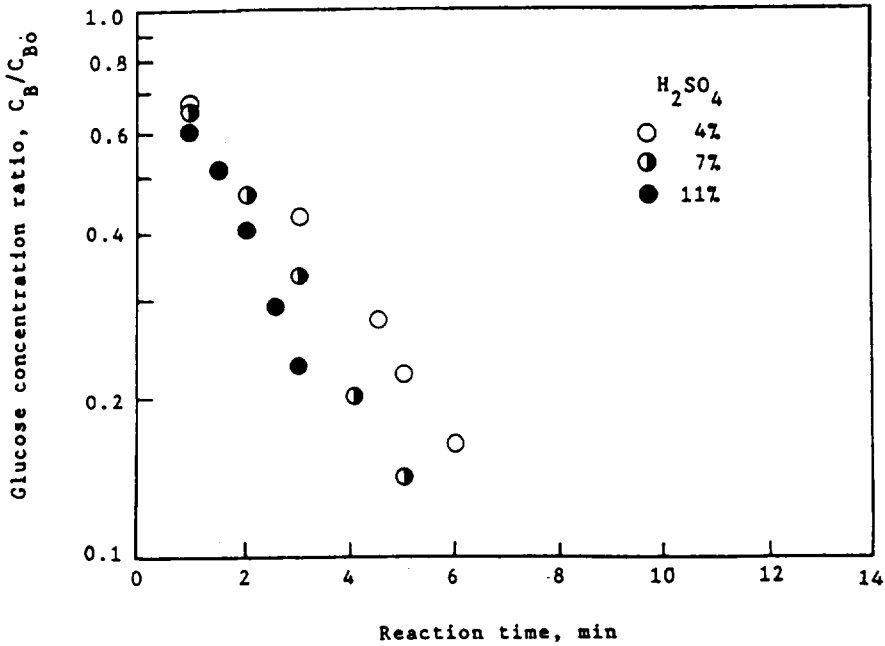


Fig.10. Glucose decomposition behavior (180°C and $2.48 \times 10^{-2} \text{ g mol/l}$ Cr-ion).

결 론

순수 글루코오스를 온도와 촉매로 사용된 농도를 변화시키면서 일부 금속의 황산염을 첨가하여 금속이온이 글루코오스의 분해반응에 미치는 영향을 고찰해본 결과는 다음과 같았다.

1. 금속염의 존재유무에 관계없이 황산의 농도와 반응온도가 증가함에 따라 분해속도는 증가하였다.
2. 실험결과를 Arrhenius형의 반응속도식을 이용하여 활성화에너지 및 황산농도의 지수를 구한 결과는 다음과 같았다.

순수한 글루코오스인 경우;

$$k = k_0 \cdot S^{1.1} \cdot \exp(-35,000/RT)$$

Cr 이온 ($2.48 \times 10^{-2} \text{ g mol/l}$) 이 존재한

글루코오스인 경우;

$$k = k_0 \cdot S^{0.5} \cdot \exp(-33,000/RT)$$

3. Cr 이온의 존재하에서 글루코오스의 분해반응은 급격히 증가하는 것을 알 수 있었으며, 또한 Cr의 분해반응의 생성물과 복합체를 형성하여 반응시간에 따라 미치는 영향은 감소함을 알 수 있었다.
4. 당화반응에 이용되는 반응기는 유리질로 내벽을 피복한 반응기 또는 철과 니켈등의 합금으로 이루어진 반응기가 적합한 것으로 사료되었다.

기 호 설 명

C : glucose concentration (%W/V)

C_0 : initial glucose concentration (%W/V)	n : exponent of sulfuric acid concentration
C_t : residual glucose concentration (%W/V)	R : universal gas constant (cal/gmol · K)
E : activation energy (cal/gmol)	S : sulfuric acid concentration (%W/V)
k : first order rate constant (min^{-1})	T : reaction temperature (K)
k_0 : frequency factor ($\text{min}^{-1}(\%W/V)^{-n}$)	t : reaction time (min)

참 고 문 헌

- 1) 佐左木惠彦, 1989. 바이오매스-生産と轉換(上), 學習出版 センタ-東京, 69.
- 2) 홍종준 등, 1989. 바이오매스 자원조사 및 에너지 평가 분석, 한국동력자원 연구소 연구보고서 JE-89-17.
- 3) Church, J.A. and D.Wooldridge, 1981. Continuous High-Solids Acid Hydrolysis of Biomass in a 1 $\frac{1}{2}$ -in. Plug Flow Reactor, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 20 : 371-378.
- 4) Collins, G., 1944. Wood Hydrolysis to Become a Source of War Alcohol, Chem. and Met. Eng., 51(7) : 100.
- 5) Faith, W.L., 1945. Development of the Scholler Process in the United States, Ind. Eng. Chem., 37(1) : 9.
- 6) Grethlein, H. and A.O.Converse, 1980. Acid Hydrolysis of Biomass, SERI Contractors Conference, Berkeley, California, Sept., 1-3.
- 7) Grethlein, H.E., 1978. Chemical Breakdown of Cellulosic Materials, J. Appl. Chem. Biotechnol., 28 : 296-308.
- 8) Grethlein, H.E., 1978. Comparison of Economics of Acid and Enzymatic Hydrolysis of Newsprint, Biotechnology and Bioengineering, 20 : 503-525.
- 9) Hall, J.A., J.F.Saeman, and J.F. Harris, 1956. Wood Saccharification, Unasylva, 10(1) : 7.
- 10) Harris, E.E. and E.Beglinger, 1946. Madison Wood Sugar Process, Ind. Eng. Chem., 38 : 890.
- 11) Mendelshon, H.R. and P. Wettestein, 1981. Chem. Eng., 1981 : 62.
- 12) Rugg, B. and W. Brenner, 1980. Proceedings Bio-Energy '80 World Congress and Exposition, Atlanta, April 21-24.
- 13) Rugg, B. et al., 1980. Preparation of Glucose Substrates for Fermentation from Cellulosics Using the NYU Continuous Acid Hydrolysis Process. Biomass Symposium, Arizona, August, 10-15.
- 14) Saeman, J.F., 1945. Kinetics of Wood Saccharification, Ind. & Eng. Chem., 37 : 43-52.

- 15) Scholler, H., U.S. Patents. 1, 164, 771(1927); 1, 890, 304(1932)., 2, 188, 193(1940).
- 16) Sherrard, E.C. and F.W. Kressman, 1945. Review of Process in the United States Prior to World War II, Ind. Eng. Chem., 37: 5-8.
- 17) Song, S.K., M.G. Lee, and Y.Y. Lee, 1986. Acid Catalyzed Hydrolysis of Wood Cellulose Containing Samall Amount of Water and Counter-Current Extraction, Hwahak Konghak, 24(5): 351-359.
- 18) Uprichard, J.M. and R.J.Burton, 1982. in Proceedings of the Fifth International Alcohol Fuel Symposium, Dunedin, Newzealand, Vol.1, 317-324.
- 19) Wenzl, H.F.J., 1912. The Chemical Technology of Wood, New York, Academic Press, 32-149.