

수지 촉매에 의한 Polyfructan의 가수분해

김성배·이동근·최주홍
경상대학교 공과대학 화학공학과

Hydrolysis of Polyfructan by Resin Catalysts

Sung Bae Kim, Dong Keun Lee and Joo Hong Choi
Department of Chemical Engineering
Gyeongsang National University

ABSTRACT

Hydrolysis of inulin was investigated employing various commercially available resin catalysts for the production of high grade fructose syrup. The particle size and porosity of the resin significantly affected the distribution of the products, indicating that the intraparticle diffusion of reactants controls the selectivity as well as the reaction rate. To confirm the effect of the intraparticle diffusion, two different types of resin catalysts were prepared: the one having sulfonic acid group distributed uniformly throughout genular microparticles (A-type) and the other having sulfonic acid group located mainly at the exterior surface of genular microparticles (E-type). The results were found that the reaction rate and the selectivity of the E-type catalyst were higher than those of the A-type catalyst.

서론

Fructose는 천연당중에서 당도가 가장 큰 당으로서 설탕에 비해 당도가 약 1.7배나 높을 뿐 아니라 insulin에 의존하지 않아도 되는 등 여러가지 이점이 있어 최근 그 수요가 상당한 속도로 증가하고 있다(1). 현재 fructose syrup은 주로 옥수수 실탄을 효소를 이용해 가수분해한 다음 이성화시켜 얻어지고 있으나 생성물의 42%만이 fructose이어서 이 syrup을 설탕정도의 당도로 올리기 위해 이온교환수지 등에 의한 분리공정을 이용하여 55%의 fructose syrup으로 만들어 판매되고 있다. 그러나 이 공정을 사용해 고농도의 fructose 생산을 위해서는 fructose를 농축시키는 분리공정에 많은 비용이 소요되므로 대체공정으로 polyfructan이 풍부하게 포함된 원료작물을 선택하여 inulin(일반적으로 중합도가 최소한 30이상인 polyfructan)을 추출하여 fructose로 가수분해시

키는 공정을 생각할 수 있다(2).

탄수화물을 가수분해시키는 일반적인 방법으로는 산이나 효소를 사용하는 방법이 있다. 효소에 비해 산을 사용하는 방법의 최대 결점은 생성된 당이 연속적으로 분해되어 다른 부산물이 생성된다는 점이다(3-7). 또 액체산을 사용하면 사용한 산을 생성물에서 다시 제거시켜야 되는 어려운 점이 수반하게 된다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 고분자 수지촉매를 가수분해 반응에 사용할 수 있는데, 고체산에 의한 가수분해는 액체산에 의한 방법보다 당이 분해되는 것을 상당히 감소시킬 수 있는 것으로 밝혀졌다(8). 그러나 polyfructan의 가수분해는 당화와 당분해 반응을 포함하는 연속반응이고 반응이 고체내의 기공에서 일어나므로 기공내에서의 확산이 생성물의 분포에 큰 영향을 미치게 된다(9-14). 또 반응물의 분자량이 생성물의 분자량보다 상대적으로 아주 크기 때문에 기공의 크기나 황산기의 분포가

촉매의 선택성에 아주 큰 영향을 미친다.

본 연구의 목적은 inulin의 가수분해에 적용될 수 있는 촉매로서 상업적으로 이용 가능한 촉매를 선택하여 성능을 비교 분석하고 polyfructan의 가수분해 반응에 관련된 수지촉매내에서 확산의 영향을 고찰하였다. 그리고 황산기가 겔입자의 전체에 균일하게 분포되어 있는 경우와 겔입자의 외부표면에만 주로 존재하는 경우의 두가지 서로 다른 황산기 분포를 지니는 다공성 수지촉매를 제조하여 선택성을 비교하였다.

재료 및 방법

원료물질 및 촉매

Inulin은 dahlia tuber에서 얻어진 것으로 Sigma Chemical 제품을 사용하였고, 반응에 사용한 inulin 용액은 증류수에 inulin이 5.5%(w/v)가 되게 녹여 mixed bed resin을 사용해 양이온을 제거시켰다. 이 처리후 용액의 pH는 6.1이고 specific conductivity는 $10\mu\text{mos}/\text{cm}^2$ 이었다. 수지촉매로서 상업적으로 이용 가능한 것은 Amberlite 118H, 120-P와 200, Dowex 50W×2-100, 200, 400, 50W×4-100, 50W×8-100 그리고 Nafion 1200EW 이었고, 황산기 분포가 다른 두가지 종류의 다공성 수지촉매는 이미 발표된 방법에 의해 제조하였다(15).

반응실험

연속반응을 위한 실험장치의 개략도는 Fig. 1과 같다. 연속반응기는 관형의 충전반응기로서 부피가 57ml이고 반응온도는 oil bath로 조절하였다. 반응유체의 증발을 방지하기 위해 전체 반응계는 질소를 사용하여 60psig로 가압시켰다. 실험장치의 자세한 조작방법은 이미 발표된 방법과 유사하다(8). 회분식반응을 위해서는 reflux condenser를 붙인 가지달린 flask를 사용했다.

분석방법

Table 1. Characteristics of resin catalysts

Resin	Type	Crosslinkage (%)	Wet Mesh	Capacity (meq/dry g)	Max. Operating Temp. (°C)
Dowex 50W×2-100	gel	2	50-100*	5.3	150
Amberlite 200	macroreticular	20	16-50	4.3	150
Amberlite IRA-118H	gel	4.5	16-50	4.9	120
Amberlite 120-P	gel	8	16-50	4.4	120
Nafion	gel	uncrosslinked	60-100*	0.8	250

*indicates dry mesh

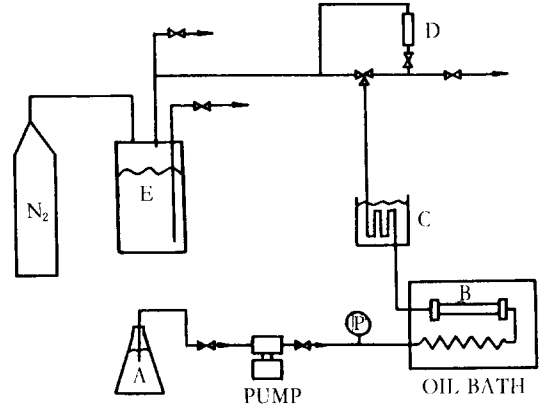


Fig. 1. Schematic diagram for reactor set-up.
A: Feed reservoir B: Reactor
C: Cooling tank D: Sample holder
E: High pressure vessel

분석은 HPLC(Waters Associate)를 사용하여 fructose와 inulin양은 RI detector로, hydroxymethyl furfural(HMF)은 RI와 연속적으로 연결된 UV detector로 278nm에서 측정했다. Column은 calcium 형태의 Bio-Rad Q15S 이온교환수지를 충전한 것을 사용하였다.

결과 및 고찰

여러 수지촉매의 반응활성도

Inulin을 가수분해시키기 위해 먼저 Nafion, Dowex 50W×2-100, Amberlite 200, 118H와 120-P를 사용하여 반응활성도를 비교하였고, 이들 촉매의 중요한 특성치는 Table 1에 수록하였다. 실험은 연속반응기를 사용하였고 반응온도는 90°C이고 모든 촉매는 물에 젖은 상태에서 부피가 57ml인 관형의 반응기에 채워졌다. Fig. 2는 각 촉매에 대해 체류시간의 함수로서 반응경로를 나타내었

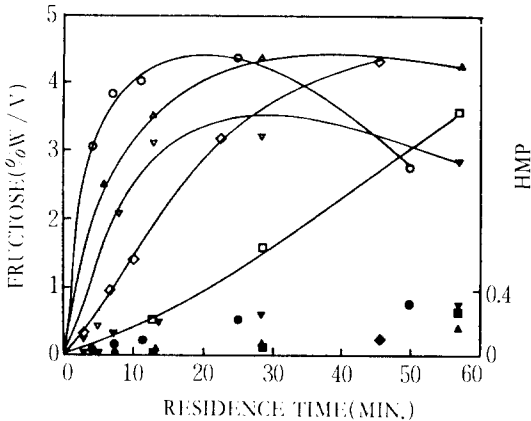


Fig. 2. Reaction progression in inulin hydrolysis by various resin catalysts at 90°C. (○●: Dowex 50W×2-100, △▲: Amberlite 200, ◇◆: Nafion, ▽▼: Amberlite 118H, □■: Amberlite 120-P)

다. Dowex 50×2-100은 사용된 촉매중 가장 높은 반응활성도를 보였고, 이같은 높은 활성도는 입자크기가 다른 촉매보다 작고 낮은 가교도에 기인하는 것으로 믿어진다. Amberlite 200은 Dowex수지보다 활성도가 약간 떨어졌지만 최대로 얻을 수 있는 fructose 수율은 비슷한 것으로 나타났다. 다공성 수지인 Amberlite 200은 36%의 높은 기공율(porosity)과 평균 80Å의 큰 기공을 가지는 반면(16), 겹형의 수지는 보통 10~20Å의 아주 작은 기공을 가진다(17). 반응물의 분자가 큰 경우 높은 기공율과 큰 기공은 반응물이 수지내로 쉽게 침투할 수 있도록 허용하기 때문에 아주 중요한 인자들이다. 그러나 높은 기공율과 큰 기공으로 인해 생긴 void volume은 수지의 ionic capacity를 줄일 수 있다. Amberlite 120-P는 가장 낮은 활성도를 보이는데, 같은 겹형 수지인 IRA-118H와 비교해 보면 활성도의 차이는 120-P의 높은 가교도로 설명될 수 있다. Nafion은 낮은 ion capacity 때문에 비교적 낮은 활성도를 나타내지만 HMF 생성 또한 아주 적어 높은 선택도(fructose 생성 / fructose 분해)를 보였다. 지금까지 고찰한 결과를 종합해 보면 촉매활성도와 HMF생성의 두가지 점에서 Dowex 50W×2-100과 Amberlite 200이 inulin 가수분해에 가장 적합한 촉매인 것으로 생각할 수 있다. 그러나 비활성도는 반응온도를 상승시키므로써 높일 수 있다는 사실을 고려할 때, 위 두수지의 최고허용온도가 150°C이고 Nafion의

허용온도가 250°C이므로 Nafion의 낮은 활성도는 이 실험의 온도 90°C보다 약간 올리므로써 만회할 수 있다. 이와 같은 촉매로서의 열적인 안정성과 높은 선택성을 생각할 때 Nafion 또한 inulin 가수분해에 적합한 촉매라 생각된다.

입자크기와 기공율의 영향

앞의 결과를 종합해 보면 수지의 입자크기와 기공율은 inulin의 가수분해 반응에 아주 큰 영향을 미친다고 생각할 수 있다. 이 두인자의 영향을 보다 자세하게 고찰하기 위해 가교도는 같고 입자크기가 다른 세종류의 Dowex 50W수지를 촉매로 채택하였다. 반응은 100°C에서 회분식으로 수행되었고 촉매는 inulin용액 80 ml에 3g이 사용되었다. Fig. 3은 반응속도에 미치는 입자크기의 영향을 나타낸다. 반응속도는 명백히 입자크기가 감소함에 따라 증가하였고, 이는 수지입자의 표면 또는 표면근처에 있는 황산기만이 황성기로서 사용되거나 내부확산이 반응속도를 지배한다는 것을 의미한다. 수지입자의 기공율은 일반적으로 가교도에 반비례한다. 그러므로 낮은 가교도를 가진 수지는 반응물에 대해 높은 침투율을 가진다. Fig. 4는 dry mesh 크기가 같을 때 가교도에 따른 영향을 나타내는데, 반응속도는 가교도가 낮아짐에 따라 현저히 증가하는 것을 보여준다.

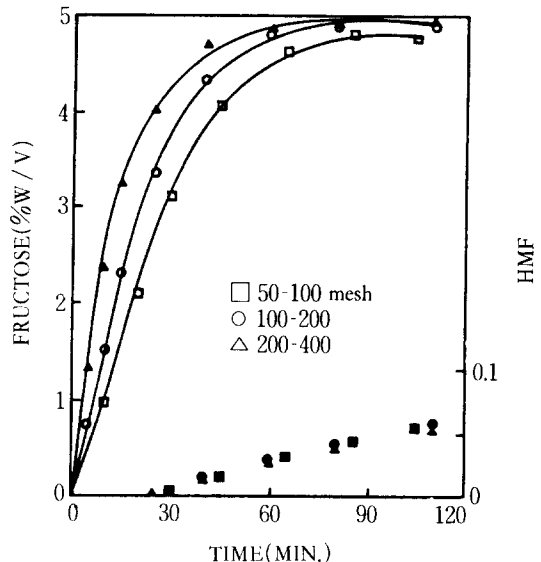


Fig. 3. Effect of particle size on reaction rate.(Dowex 50W resin, 2% crosslinkage)

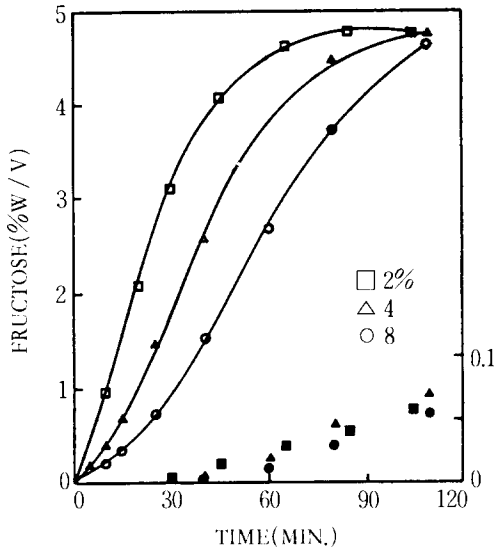


Fig. 4. Effect of crosslinkage on reaction rate. (Dry Mesh Size 50-100)

이것은 입자내에서 반응물의 확산효과가 상당하다는 것을 의미한다. 이 실험에서 사용한 각 수지의 dry mesh는 같지만 반응이 수용액내에서 일어나므로 수지가 수용액에서는 팽윤되어 실제로는 각각 다른 입자크기를 가진다. 예를 들면 2% 가교도를 가진 수지(팽윤인자=1.9)는 실제로 12% 가교도를 가진 수지(팽윤인자=1.35)보다 크다(18). Fig. 4에서 또 한가지 알 수 있는 것은 최대 fructose 농도에서 HMF의 생성이 가교도가 증가함에 따라 증가한다는 점이다. 실제 입자크기가 2%일 때가 8%일 때보다 크지만 HMF생성이 적다는 것은 입자내 확산이 반응속도 뿐아니라 선택도에도 영향을 미친다는 것을 암시한다.

황산기 분포에 따른 영향

Inulin 가수분해시 입자내부의 확산이 반응속도와 선택도에 영향을 미친다는 점을 보다 명확하게 설명하기 위해 두가지 종류의 촉매를 제조하여 실험하였다. 제조된 수지촉매의 가교도는 40%이고 그 크기는 약 16~25 dry mesh였다. 이 16~25 dry mesh 크기의 수지 입자는 10⁻⁶m 크기의 미세 갭입자들로 구성되어 있고 미세 갭입자사이 거시세공과 미세입자의 두개의 연속상으로 이루어져 있으며 연속되는 거시세공은 반응물과 황산기의 접촉을 용이하게 한다. 이 실험에 사용된 두종류의 수지촉매는 미세 갭입자 전체에 황산기가 균일하게 부착된 촉매(A형)와 미세 갭입자의 외부표면에 황산

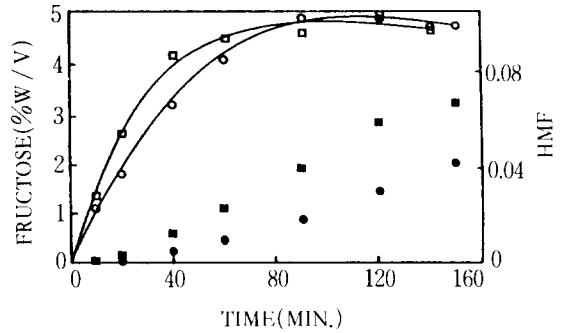


Fig. 5. Reaction progression by same amount of A- and E-type resin catalysts. (□ ■: A-type, ○ ●: E-type)

기가 주로 부착된 촉매(E형)였다.

Fig. 5는 A형 및 E형 촉매를 사용하여 inulin을 가수분해시켰을 때 생성된 fructose와 HMF의 농도를 시간에 따라 나타낸 그림이다. 이 실험에서는 A형 및 E형 촉매를 똑같이 2.5g (dry resin)을 사용했는데 A형 촉매의 황산기 농도는 1.71 meq/g 이고 E형 촉매는 0.87 meq/g 이므로 실제 반응에서는 A형 촉매를 사용할 때가 E형 촉매를 사용할 때보다 황산기 농도가 약 2배이다. 그러나 그림에서 초기반응속도만 계산한다면 약 1.4배정도이므로 E형 촉매에 비해 A형 촉매의 반응활성기가 모두 이용되지 못하고 있음을 알 수 있다. 이는 거대분자인 inulin이 갭입자 내부의 확산저항으로 인해 미세갭입자 내부에 존재하는 황산활성기가 반응에 참여하기 어렵기 때문으로 생각된다. Fig. 5에서 특이한 점은 초기 반응속도는 A형 촉매를 사용할 때가 크나 80분쯤 지나면 E형 촉매를 사용한 경우 fructose 농도가 A형 촉매인 경우보다 높다는 점이다. 이는 반응초기에 생성된 fructose가 반응물인 polyfructan과 경쟁적으로 촉매와 접촉해서 A형 촉매의 경우가 E형 촉매의 경우에 비해 fructose가 더 많이 분해되어 Fig. 5에서 나타난 바와 같이 HMF가 더 많이 생성되었음을 알 수 있다. 즉 E형 촉매가 A형 촉매보다 선택도가 더 높다는 것을 의미한다. Fructose가 분해되면 HMF가 생기고 이 HMF 또한 중합에 의해 쉽게 resin같은 물질로, 또는 산촉매가 존재하면 formic acid나 levulinic acid로 변할 수 있고, 이들 부산물때문에 가수분해된 용액자체가 초기 부색에서 반응이 진행됨에 따라 점점 갈색쪽으로 진해진다. 그러나 HMF의 다른 물질들은 분석상의 어려움 때문에 fructose의 분해정도를 정확히 알 수가 없어 HMF가 당분해정도의 직접적인 척도로 사용될 수 없지만 Fig.

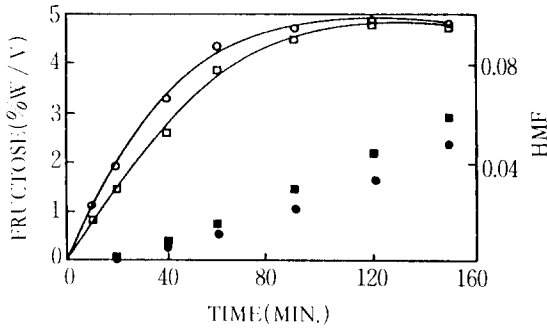


Fig. 6. Reaction progression by same sulfonic group capacity of A- and E-type catalysts. (□■: A-type, ○●: E-type)

5에서 나타난 HMF의 농도(fructose 농도 척도의 1/50)는 간접적으로 당분해정도를 나타내는 기준으로는 사용될 수 있다.

Fig. 6에서는 A형과 E형 촉매가 사용된 양은 달리고 전체 황산기 농도가 같게 사용되었을 때 나타난 결과이다. 초기 반응속도만 본다면 E형 촉매의 경우가 A형 촉매의 경우보다 약 1.3배정도 크므로 E형 촉매가 A형 촉매에 비해 반응활성이 높게 나타나고 있다. 이는 거대분자인 inulin이 켈입자 내부에 존재하는 황산기로 접근하기 어렵기 때문인 것으로 생각된다. 반응진행 경로를 살펴보면 전체적으로 E형 촉매의 경우가 A형 촉매의 경우보다 HMF생성이 적고, 최대 fructose가 생성되는 점에서 fructose와 HMF의 농도를 두 경우 비교하면 E형 촉매일 때가 fructose 농도는 더 높고 HMF 농도는 더 낮다. 이는 다시 한번 E형 촉매의 선택도가 A형 촉매보다 높다는 사실을 확인시켜 준다. 그러나 Fig. 6에 나타난 바와 같이 생성된 fructose의 최대농도나 HMF의 농도를 비교해 본다면 그다지 큰 차이는 없다. 이것은 미세 켈입자의 크기가 10^{-8} m로 아주 작고, 켈입자의 가교도가 40%로 일반적인 켈입수지보다 아주 높기 때문에 생성된 fructose가 켈입자를 통해 내부로 쉽게 침투하지 못하기 때문인 것으로 믿어진다.

요 약

거대분자인 Inulin을 가수분해시켜 고농도의 fructose syrup을 생산하기 위해 상업적으로 이용 가능한 수지촉매를 사용하여 반응활성도를 비교하였다. 사용된 수지촉매의 입자크기와 기공율이 생성물의 분포에 상당한 영향을 미쳤다. 이는 반응물의 내부확산이 반응속도

뿐만 아니라 선택도를 지배하는 것을 의미한다. 내부확산의 영향을 알아보기 위해 황산기가 미세 켈입자 전체에 균일하게 부착된 촉매(A형 촉매)와 미세 켈입자 외부표면에 황산기가 주로 부착된 촉매(E형 촉매)를 제조하였다. 실험결과 E형 촉매가 A형 촉매에 비해 반응속도도 크고 선택도도 더 높은 것으로 나타났다.

감 사

이 논문은 1989년도 교육부 지원 한국학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구 조성비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. H. Ylikahli and R. Pelkonen (1980), *Carbohydrate Sweeteners in Foods and Nutrition*, Academic Press, London.
2. S. E. Fleming and J. W. D. GrootWassink(1979), *CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **12**, 1.
3. B. B. Chubey and D. G. Dorrell(1974), *Can. Inst. Food Sci. Technol. J.*, **7**(2), 98.
4. F. A. Dykins, et al. (1933), *Ind. Eng. Chem.*, **25** (10), 1165.
5. J. W. Eichinger, et al.(1932), *Ind. Eng. Chem.*, **24** (1), 41.
6. F. A. Dykins, et al(1933), *Ind. Eng. Chem.*, **25**(8), 937.
7. S. zhong, et al. (1985), "A Study of Acid-Catalyzed Hydrolysis of Jerusalem Artichoke Juice in an Autoclave", Presented at the First International Conference on Jerusalem Artichoke and Other Bio-Energy Resources, Daejeon, Korea.
8. S. B. Kim and Y. Y. Lee (1985), *Biotechnol. and Bioeng. Symp.*, **15**, 81.
9. C. L. Levesque and A. M. Craig(1948), *Ind. Eng. Chem.*, **40**(1), 96.
10. V. C. Haskell and L. P. Hammett (1949), *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1284.
11. G. Bodamer and R. Kunin (1951), *Ind. Eng. Chem.*, **43**(5), 1082.
12. E. W. Reed and J. Dranoff (1964), *I & EC Fundamentals*, **3**(4), 304.
13. E. R. Gilliland, et al. (1971), *I & EC Fundamentals*,

- 10(2), 185.
14. R. D. MacBean, et al. (1979), *Austral. J. Dairy Technol.*, P. 53.
 15. D. K. Lee, et al. (1991), *HWAHAK KONGHAK*, **29**(1), 49.
 16. L. Rigal, et al. (1981), *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **20**, 719.
 17. R. Kunin (1958), *Ion Exchange Resins*, John Wiley & Sons Inc., N. Y.
 18. Dow Cemical Co. (1959), *Dowex: Ion Exchange*, Midland, Michigan.
- (Received; November 13, 1990, Accepted; December 30, 1990)**