

Percolation 공정에서 참나무의 전처리에 과산화수소가 미치는 영향

허 석 중 · 김 성 배 · 박 순 철

경상대학교 응용화학공학부 및 생산기술연구소, ¹한국에너지기술연구소 바이오매스연구소
(접수 : 1999. 5. 13., 게재승인 : 1999. 5. 28.)

Effect of Hydrogen Peroxide on Pretreatment of Oakwood in a Percolation Process

Sug Jung Hub, Sung Bae Kim[†], and Soon Chul Park¹

Division of Applied Chemical Engineering and RIIT, Gyeongsang National University, Chinju, Gyeongnam 660-701, Korea
¹Biomass Research Lab., Korea Institute of Energy Research, Taejeon 305-343, Korea

(Received : 1999. 5. 13., Accepted : 1999. 5. 28.)

The effect of hydrogen peroxide on pretreatment of oakwood was investigated. Reaction temperature was 170°C and reaction solutions used in pretreatment were aqueous ammonia, sulfuric acid and pure water. When 10% ammonia solution was used, the extents of delignification and hemicellulose recovery were 55% and 26%, respectively. These values were significantly higher as delignification and lower as hemicellulose recovery than those of acid hydrolysis. To overcome this problem, hydrogen peroxide was added into ammonia solution stream to increase hemicellulose recovery. But delignification and hemicellulose recovery were not increased as much as hydrogen peroxide loading was increased. And as hydrogen peroxide loading was increased, the decomposition of sugars solubilized from hemicellulose and cellulose were increased. So there were significant differences between the total amount in solid residue and liquid hydrolyzate, and the total amount in the original biomass. It was found that hydrogen peroxide added was reacted with substrate packed mostly in the front part of reactor. In order to increase hemicellulose recovery, it was necessary to treat with acidic solution than with alkali solution. Effect of hydrogen peroxide was higher in water than acid solution.

Key Words : pretreatment, hemicellulose, lignin, hydrogen peroxide

서 론

섬유질기질을 가수분해하여 발효 가능한 glucose를 생산하는 것은 주로 산이나 효소에 의해 이루어져 왔다. 섬유질기질의 주요 성분인 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 그리고 리그닌은 물리적·화학적으로 복잡한 구조를 형성하고 있기 때문에 가수분해공정에 앞서 전처리 공정이 필수적이다. 섬유질기질의 전처리방법으로 현재 가장 선호되고있는 공정은 약산에 의한 전처리 방법이다(1). 특히 저농도의 산을 사용하면 산을 회수할 필요가 없고, 비교적 높은 헤미셀룰로오스 수율과 당 농도를 얻을 수 있는 장점이 있다(2) 그러나 낮은 산 농도로 인한 높은 온도사용이 필수적이기 때문에 값비싼 내식성 재료로 된 장치가 필요하고, 생성된 당의 일부가 분해되어 다음 공정인 발효공정에서 알코올 발효를 저해하는 단점이 있다

그래서 미국 NREL(National Renewable Energy Laboratory)에서는 현재로는 산에 의한 전처리기술이 상당한 가능성이 있는 것으로 평가하고 있지만, 장기적으로는 생긴 당의 분해와 증화과정에서 생기는 상당량의 산업폐기물(gypsum)때문에 이러한 문제들을 해결하는 방향으로 연구를 진행하고 있다(1).

물은 산을 사용한 전처리방법을 대체할 수 있는 여러 유력한 방법중의 하나는 염기를 사용하여 먼저 리그닌을 제거하는 방법이다. 산을 사용하면 헤미셀룰로오스는 거의 모두 회수할 수 있지만, 리그닌의 대부분은 셀룰로오스와 같이 고체기질에 남아있어 효소에 의한 셀룰로오스의 가수분해율이 떨어진다. 또한 산과 반응한 리그닌은 발효에 유해한 저분자 물질로 전환될 뿐 아니라 남은 리그닌도 반응성이 떨어져 낮은 가격에 판매되어 공정의 부가가치를 높일 수 없다 염기에 의해 리그닌이 제거되는 방법은 오래전부터 펄프제조에서 사용되고 있어 전혀 새로운 방법은 아니다(3). 염기 단독 또는 염기에 산화제를 첨가하는 방법으로 최근 연구 개발된 방법으로는 상온 근처에서 가성소오다에 과산화수소를 넣어 처리하는 방법(Alkaline Hydrogen Peroxide)(4-9), 증기 폭쇄와 같은 원리로 암모니아를 사용하여 기질을 폭쇄시키는 방법(Ammonia Fiber Explosion)(10), 그리고 고온에서 암모니아

[†] Corresponding Author Department of Chemical Engineering, Gyeongsang National University Chinju, Gyeongnam 660-701

Tel 0591-751-5385, Fax 0591-753-1806
e-mail : sb_kim@nongae.gsnu.ac.kr

를 기질에 침투시킨 후 암모니아를 재회수하는 방법(Ammonia Recycled Percolation)(11-13) 등이 있다. 전처리에 사용되는 염기용액 중 암모니아는 리그닌 제거에서도 상당히 우수할 뿐만 아니라 사용 후 쉽게 분리되어 회수될 수 있고 인체에도 거의 해가 없으며 특히 값이 매우 싸다는 장점이 있다. 이들 방법에서는 염기가 주로 리그닌 제거에 사용되고 과산화수소는 산화제로 사용되어 리그닌 제거를 촉진하고, 리그닌과 탄수화물사이 결합을 끊는 역할을 한다(14,15) 그러나 사용된 과산화수소는 회분식반응기를 사용하여 가성소오다와 함께 첨가되어 60°C 이하의 낮은 온도에서 사용되었다. 이것은 기질이 나무와 같은 목질계 기질보다 상대적으로 가수분해가 잘 되는 밀짚과 같은 초본성 기질에 적용되었기 때문에 가능하였다.

본 연구에서는 전처리공정으로 성능이 입증된 percolation 공정(2)을 사용하여 고온에서 참나무를 전처리하였다. 이 연구의 목적은 참나무의 전처리에 산화제인 과산화수소가 리그닌 제거와 헤미셀룰로오스 회수에 미치는 영향을 조사하는데 있다. 선처리 방법으로는 주로 암모니아를 염기용액으로 사용하는 방법을 연구하였고 이들 결과를 황산과 물을 사용하여 얻은 결과와 비교하였다.

실험장치 및 방법

시료의 전처리

한국에너지기술연구소로부터 받은 참나무조각을 knife mill 을 사용하여 분쇄하고 체로 걸러서 20~60mesh의 크기를 시료로 사용하였다.

수분 함량 측정

미국 NREL의 Standard Procedure (16) #001에 따라서 일정한 시료를 건조 병에 담고 무게를 잰 다음 105±3°C 건조기에서 3시간 건조시킨 후, 무게의 차이를 이용하여 수분함량을 측정하였으며 이 실험에서 사용한 시료의 수분함량은 79%였다.

고체 기질의 당 함량

NREL SP. #002에 따라서 수분함량을 측정된 약 0.3g의 시료를 시험관에 넣고 72% 황산(비중 1.64) 3 mL를 주입한 다음 때때로 저어 주면서 2시간 동안 30°C의 항온조에 방치하였다. 그리고 2시간이 지난 후 항온조에서 시험관을 꺼내고 84 mL의 증류수를 가하면서 100 mL 병에 시료를 옮겨 담고 4% 황산용액이 되게 한 다음 121°C autoclave에서 45분간 반응시켰다. 반응 중 분해되는 당의 양을 보정하기 위해 시약급 glucose와 xylose도 위 순서대로 함께 반응시켰다. 반응 후 실온까지 식힌 시료는 15,000rpm으로 원심분리하고 calcium carbonate로 중화시킨 다음 한번 더 15,000rpm으로 원심분리한 후 HPLC로 분석하였다.

리그닌과 ash 함량

NREL SP. #003에 따라서 수분함량을 측정된 시료 약 1g을 시험관에 넣은 다음 72% 황산(비중·1.64)을 15 mL 주입하고, 때때로 저어주면서 2시간 동안 실온에 방치하였다. 정해진 시

간이 되면 1 L 플라스크에 560 mL의 증류수를 가하여 3% 황산용액이 되게 시료를 옮겨담고 환류냉각기를 설치하여 4 시간동안 가열하였다. 이것은 남아있는 고체 내에 잔류한 당을 추출하기 위한 것인데, 가열이 끝나면 시료를 여과하고 105±3°C 건조기에서 12시간 이상 건조시킨 후 남은 무게를 계산하여 리그닌 함량을 측정하였다. 그리고 ash 함량은 약 1g의 시료를 575±3°C의 전기로에서 3시간 이상 가열하여 남은 무게를 계산하여 측정하였다.

침출 액체 분석

반응 후 액체 저장탱크에 수집된 당 용액에 포함된 당은 대부분 oligomers이어서 이를 monomer로 전환하기 위하여 가수분해하였다. 먼저 침출된 액체 내에 녹아 있는 암모니아를 증발시키고 남은 액체를 여과시킨 다음 여과액 중 84 mL를 취하여 100 mL 병에 담고 72% 황산(비중 1.64) 3 mL를 가해서 4% 황산용액이 되게 한 후 121°C autoclave에서 45분간 반응시켰다. 반응중 분해되는 당의 양을 보정하기 위해 시약급 glucose와 xylose도 위 순서대로 함께 반응시켰다. 반응 후 실온까지 냉각한 시료는 두균 15,000rpm으로 원심 분리한 후 HPLC로 분석하였다.

당 분석

본 연구에서 사용한 column은 Bio-Rad회사의 Aminex HPX-87H column과 Aminex HPX-87C column으로 전자는 침출 액체 분석(Waters RI detector, 유량=0.6 mL/min, column 온도=65°C)에 사용하였고 후자는 초기 시료와 반응 후 남은 고체 기질에 포함된 당 함량 결정(Shodex RI detector, 유량=0.6 mL/min, column 온도=85°C)에 사용하였으며 이동상으로는 각각 0.005M 황산과 3차 증류수를 흘렸다. 그런데 이들 column으로는 xylose, mannose, galactose가 분리되지 않아 이들의 합을 xylan 기준으로 보정인자 0.88(=132/150)을 곱하여 xmg (xylan+mannan+galactan)로 표기하였다.

반응장치 및 공정흐름

본 연구에 사용된 percolation 반응장치의 개략도는 Figure 1과 같다. 반응장치는 반응용액, 과산화수소, 그리고 침출수를 저장하는 저장조에서 나온 액체가 duplex metering펌프(LDC minipump)를 거쳐 약 320°C까지 온도 조절이 가능한 drying oven(Isotemp programmable oven)내에 있는 반응기로 예열관을 통해서 유입되고 반응기를 통과한 반응액은 600 mL 크기의 고압반응기에 저장되는 형태이다. 반응기에 약 10g의 시료를 채우고 반응용액으로 12시간 동안 침지시켰다. 사용한 반응기의 내부 크기는 16×14.7cm (ID×L)이고 부피는 296cm³이었다. 반응기 내부 내용물이 원하는 반응온도에 도달하는 예열시간을 줄이기 위해 반응가열장치를 200°C에서 1시간 정도 미리 가열한 후 반응기를 drying oven에 넣고 유입·유출 부분을 연결한 다음 oven 온도를 230°C로 조정하였다. 그리고 반응기로 유입되는 반응용액이 증발되지 않게 미리 연결된 질소탱크를 사용하여 반응기내 압력을 암모니아의 경우 400psig, 황산과 물의 경우 200psig로 유지하였다. 반응기를 oven내에 설치한 시간으로부터 10분 후에 1 mL/min으로 반응용액을 흘렸다. 그리고 반응기내 온도가 165°C로 높아

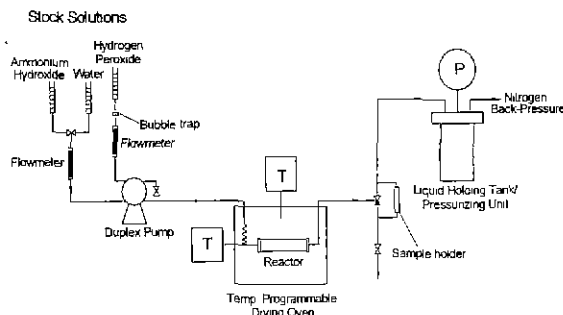


Figure 1 Schematic diagram of ammonia-hydrogen peroxide percolation process.

졌을 때 oven 온도를 170℃로 설정하면 예열시간을 약 20분으로 줄일 수 있었다 원하는 온도에 도달하는 시점을 반응시작 시간으로 하고 이때부터 미리 제조된 과산화수소용액을 정해진 시간동안 반응용액과 함께 흘렸다. 반응 종료 후 반응기내에 잔류하는 반응용액을 제거함과 동시에 잔류하고 있는 당을 침출하기 위해 증류수를 1 mL/min으로 50분간 흘렸다 침출이 끝나면 고압 반응기에 저장된 침출용액을 비이커에 옮겨 담고 부피를 측정하였다 암모니아의 경우 약 45분간 끓여서 암모니아를 증발시킨 후 부피를 측정하였고, 반응기 내의 고체는 여과 후 분석을 위해 하루 밤 동안 건조시켰다.

결과 및 토론

전처리에 사용된 반응용액으로 염기는 암모니아용액, 산은 황산용액 그리고 순수 물이 사용되었다. 그리고 이들 물질을 단독 또는 산화제인 과산화수소를 반응용액에 첨가하여 실험하였다. 참나무에 황산용액을 사용하여 전처리한 연구결과를 이미 발표되었고(2), 물을 사용하는 반응조건은 산을 사용하는 반응조건에서 유추하여 정할 수 있지만 암모니아용액을 참나무 전처리공정에 적용한 바가 없어 먼저 암모니아용액을 사용하는 전처리방법에 관해 실험하였다.

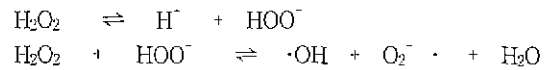
암모니아 농도에 따른 영향

반응조건 중 반응온도, 반응시간 그리고 반응용액의 유량은 많은 예비실험을 통하여 최적조건으로 170℃, 60분, 1 mL/min.으로

결정하였다 그래서 이 조건에서 암모니아 농도를 5~20%로 변화시키며 리그닌 제거율 (=1-고체상에 남아 있는 리그닌/초기 리그닌)과 헤미셀룰로오스 회수율 (=액상으로 회수된 xmg/초기 xmg)을 조사하였다(Table 1). 여기서 활엽수에 포함된 xmg가 전체 헤미셀룰로오스의 90%이상 차지하므로 xmg 대신 헤미셀룰로오스로 표기하였다. 암모니아수용액의 농도가 5%에서 20%로 증가함에 따라 고체 잔재물 비율은 72%에서 67%로 감소하였는데 각 성분의 제거 또는 회수율은 다소 차이를 보였다. 리그닌 제거율은 48%에서 66%로, 헤미셀룰로오스 회수율은 24%에서 30%로 높아졌고 셀룰로오스는 거의 용해되지 않고 고체상태로 남아 있었다 암모니아수용액의 농도가 5%에서 20%로 4배 증가함에 따라 리그닌 제거율은 약 1.4배 증가하였고 헤미셀룰로오스 회수율은 약 1.3배 증가하였다. 즉 암모니아수용액의 농도 증가에 비해 리그닌 제거율과 헤미셀룰로오스 회수율의 증가는 상대적으로 낮은 증가율을 나타내었다. 그리고 시판되고 있는 암모니아수용액의 농도가 약 30%인 것과 본 연구에 사용된 실험장치에서 과산화수소 흐름으로 인한 암모니아수용액의 농도가 반감된다는 사실을 고려할 때 암모니아를 사용한 실험의 기준 농도를 10%로 고정하여 실험하였다.

과산화수소 첨가량에 따른 영향

리그닌과 과산화수소의 반응은 비교적 복잡한 반응 메커니즘으로 진행되지만(5), 리그닌과 리그닌을 산화시키는 두 성분인 hydroxyl radical($\cdot\text{OH}$)과 perhydroxyl anion (HOO^-)사이 반응으로 간단히 표시할 수 있다.



이 반응은 pH에 따라 달라지고, 염기성 조건은 H^+ 이온을 중화시킴으로써 perhydroxyl anion 생성을 촉진시키고, perhydroxyl anion은 두 번째 반응을 통하여 hydroxyl radical의 생성을 가속화 시킨다.

과산화수소가 리그닌 제거와 다당류의 가수분해 반응을 촉진시킨다고 알려져 있기 때문에 과산화수소 첨가량에 따른 영향을 살펴보기 위하여 Table 2에 나타난 것처럼 첨가량을 기질 1g당 0.05g에서 0.5g까지 증가시키면서 실험하였다. 예상대로 과산화수소의 첨가량이 증가함에 따라 리그닌 제거

Table 1 Effect of ammonia concentration on the compositions of hydrolyzate and solid residue*.

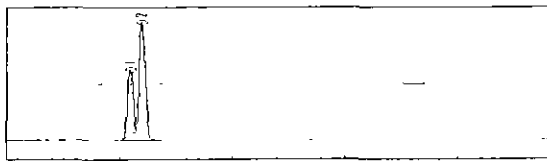
ammonia wt%	flow rate (mL/min)	% solid remaining	% glucan		% xmg		% klason lignin
			liquid	solid	liquid	solid	
untreated biomass		100.0	—	48.3	—	18.5	22.9
5	1.0	72.0	0.6	46.9	4.4	12.7	11.8
10	1.0	70.9	0.6	46.0	4.8	12.4	10.2
20	1.0	66.8	0.9	45.4	5.5	12.1	7.9

reaction condition · 170℃, 60min.

* all sugar contents are based on the original oven-dry untreated biomass and expressed as glucan, xylan, mannan and galactan equivalents.

율은 58%에서 78%로 상당히 증가하였지만 과산화수소 첨가량이 10배 증가한 것에 비하면 리그닌 제거율은 크게 변하지 않았다. 고체상에 남아있는 헤미셀룰로오스와 셀룰로오스는 첨가량에 따라 상당히 감소하였지만 액상에서의 증가량은 고상에서의 감소량만큼 크지 않아 가수분해에 의해 생긴 상당량의 당이 분해되어 없어지는 것을 알 수 있었다. 특히 셀룰로오스가 헤미셀룰로오스보다 더 많이 분해되어 없어지는 것을 알 수 있었다. 과산화수소를 사용하는 전처리의 목적은 리그닌 제거율과 헤미셀룰로오스 회수율을 동시에 높이고 셀룰로오스의 제거는 가능한 억제하는 것이므로 과산화수소량을 적당히 조절하는 것이 필요하다고 생각된다.

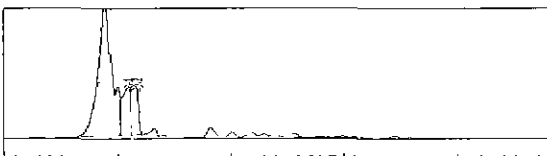
HPLC chromatogram of initial glucose and xylose
RI-detector timestop : 50 min



number	component	time	hight
1	glucose	10.783	20.914
2	xylose	11.826	35.434

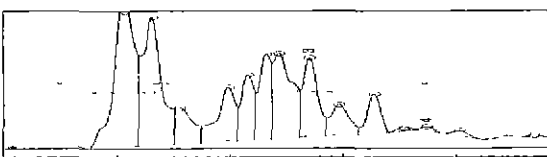
HPLC chromatogram after reaction

RI-detector timestop : 50 min



number	component	time	hight
1	glucose	10.866	7.908
2	xylose	11.533	7.862

UV-detector timestop : 50 min



number	component	time	hight
3	HMF	26.966	25.860
4	furfural	37.233	1.365

Figure 2. HPLC chromatograms before and after reaction with hydrogen peroxide (reaction condition : 121°C, 45min, ammonia concentration - 10wt%, H₂O₂ - 0.3%(w/v))

한편 과산화수소를 첨가했을 때 기질에서 분리된 셀룰로오스의 상당량이 분해되었기 때문에 과산화수소가 당의 분해에 어떤 영향을 미치는지 알아보기 위해 10% 암모니아수용액에 glucose, xylose와 과산화수소 농도가 각각 0.3%(w/v)이 되게 하여 121°C의 autoclave에서 45분간 반응시켰다. Figure 2에서 보여지는 바와 같이 초기 glucose와 xylose peak 크기가 상당히 작아진 것을 알 수 있고 RI와 UV 검출기에 나타난 것처럼 많은 새로운 peak들이 생겼다. 이들 peak을 확인하기 위하여 glycolic acid, glucuronic acid, mannonic acid, levulnic acid, acetic acid, arabinose, cellobiose 등을 표준 시약으로 넣어 RI와 UV 검출기에서 확인하고자 하였으나 정확히 확인할 수가 없었다. 그러나 이런 사실을 종합해 볼 때 과산화수소가 다당류 뿐만 아니라 glucose나 xylose와 같은 단당류의 분해도 상당히 촉진한다는 사실을 알 수 있었다. 그리고 과산화수소가 Fe²⁺ 촉매 하에서 면화콜 구성하는 셀룰로오스를 산화하여 이산화탄소로 분해시킨다는 사실(17)을 고려할 때 과산화수소가 탄수화물 분해에 상당한 영향을 끼치는 것으로 생각된다.

반응기내 위치에 따른 조성변화

암모니아수용액만 사용한 경우와는 달리 과산화수소를 사용했을 때 반응 후 기질속에 들어 있는 생성물을 침출하고 남은 고체기질의 색깔을 살펴보면 반응기의 입구부분에 있는 기질이 하얗게 표백된 것을 알 수 있었다. 염기성 조건하에서 과산화수소는 쉽게 가수분해되어 perhydroxyl anion (HO₂⁻)이 생기는데 이 음이온이 리그닌의 표백작용에 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다(15). 그래서 과산화수소가 주로 반응기 입구부분에서만 기질과 반응하고 입구에서 떨어진 부분에서는 과산화수소가 이미 분해되어 첨가체로써 영향이 없는 것으로 생각되었다. 이와 같은 생각을 증명하기 위하여 반응기내 중간부분을 100mesh 스크린을 사용하여 반응기를 전반부와 후반부로 나누어 같은 양의 기질을 충전한 후 반응시키고, 전반부와 후반부에 남아 있는 고체기질을 따로 채취하여 분석하였다.

Table 3은 이렇게 충전한 반응기를 암모니아수용액만 흘린 경우와 암모니아에 과산화수소를 첨가한 경우를 각기 달리 실험하여 남은 고체만 분석하여 나타난 표이다. 액상으로 용해된 헤미셀룰로오스나 셀룰로오스는 percolation 반응기 특성상 전·후반부에서 용해되어 나오는 성분이 한꺼번에 수집되어 두 부분의 액상을 분리할 수 없기 때문에 반응 후 남은 고체만 분석하였다. 반응 후 남은 고체의 비율을 살펴보면 과산화수소를 첨가한 경우 반응기 전반부에서는 암모니아수용액만 사용한 경우보다 6% 정도 작아 상당량의 기질이 과산화수소에 의해서 반응되어졌음을 알 수 있다. 그러나 후반부에서는 거의 같은 비율로 남아 있어 주입된 과산화수소가 주로 전반부에서 산화제 역할을 하는 것을 짐작할 수 있다. 한 가지 특이한 점은 과산화수소를 첨가한 경우 전반부와 후반부에 남아 있는 고체의 비율이 95% 차이가 났는데 암모니아수용액만 사용한 경우도 33%로 어느 정도 차이가 난다는 것이다. 이것은 반응 중 암모니아가 리그닌과 반응하여 없어지는 양이 약 1% 정도라는 사실을 고려할 때 이해하기 어려운 현상으로 생각된다(12). 리그닌, 헤미셀룰로오스 그리고 셀룰로오

Table 2. Effect of hydrogen peroxide loading on the compositions of hydrolyzate and solid residue*.

H ₂ O ₂ loading, g/g biomass	% solid remaining	% glucan		% xmg		% klason lignin
		liquid	solid	liquid	solid	
untreated biomass	100.0	—	48.3	—	18.5	22.9
0**	70.9	0.6	46.0	4.8	12.4	10.2
0.05	69.4	0.9	43.5	5.6	11.3	9.7
0.1	64.1	1.2	40.1	5.8	10.8	7.5
0.2	54.4	1.6	38.6	6.8	8.4	5.4
0.5	42.4	1.9	28.5	6.3	5.6	5.0

reaction condition : 170°C, 60min, ammonia stream - 20wt%, 0.5 mL/min, hydrogen peroxide stream - 0.5 mL/min

* all sugar contents are based on the original oven-dry untreated biomass and expressed as glucan, xylan, mannan and galactan equivalents.

** concentration and flow rate of ammonia solution = 10wt% and 1 mL/min.

Table 3. Composition variation of solid residue* with position inside reactor.

solution type	position inside reactor	% solid remaining	% glucan	% xmg	% klason lignin
untreated biomass		100.0	48.3	18.5	22.9
ammonia only**	front half	68.3	46.1	10.5	9.0
	rear half	71.6	46.7	12.9	10.8
ammonia with H ₂ O ₂	front half	62.2	42.7	8.7	6.6
	rear half	71.7	45.9	11.1	10.1

reaction condition : 170°C, 60min, ammonia stream - 20wt%, 0.5 mL/min.

hydrogen peroxide stream - 0.05g/g biomass, 0.5 mL/min

* all sugar contents are based on the original oven-dry untreated biomass and expressed as glucan, xylan, mannan and galactan equivalents.

** concentration and flow rate of ammonia solution = 10wt% and 1 mL/min.

스에도 위와 같은 현상이 나타나 과산화수소가 주로 반응기 전반부에서 이들 성분에 작용하는 것으로 생각된다.

복합적인 전처리 방법에 따른 영향

앞서 설명한대로 참나무를 암모니아 처리하는 경우 액상으로 용해된 헤미셀룰로오스의 회수율이 40% 이하였다 이것은 초본성 기질인 옥수수 대와 줄기의 혼합물을 같은 반응조건에서 암모니아(11)와 암모니아-과산화수소(13)로 전처리했을 때의 결과인 56%와 60~80%와 비교하면 상당히 낮은 것을 알 수 있다. 이것은 암모니아를 사용하는 공정의 공통적인 문제점으로 리그닌 제거나 헤미셀룰로오스 회수에 있어 암모니아가 농산 부산물이나 초본성 기질에는 효과적이지만 상대적으로 기질의 조직이 견고한 목질계 기질에는 효과적이지 못하다는 점이다 즉 참나무와 같은 목질계 기질은 170°C의 고온에서 암모니아에 과산화수소를 첨가하여도 리그닌 제거나 특히 헤미셀룰로오스 회수에는 한계가 있다는 것을 본 연구의 실험에서도 확인되었다 따라서 물, 산과 염기를 단독 또는 두 종류의 반응용액을 연속적으로 사용하는 방법 그리고 이들 용액에 과산화수소를 첨가하는 방법을 고안하여 반

응용액에 따른 전처리 결과를 비교하고자 하였다 (Table 4). 먼저 순수 물을 사용하여 가수분해하였는데 리그닌 제거율은 24%로 상당히 낮았지만 헤미셀룰로오스 회수율은 약 72%로 암모니아를 사용하는 것보다 월등하게 높았다. 이것은 반응 중 헤미셀룰로오스로부터 헤리되어 나오는 초산 등으로 인해 가수분해가 촉진된다는 것으로 알려져 있고(27), 실제 본 연구에서도 pH값을 제어 본 결과 약 3으로 170°C의 고온에서 이들 유기산이 상당한 촉매 작용을 하는 것으로 생각되었다. 두 번째로 물을 30분간 흘리고 암모니아로 30분간 반응하는 경우 리그닌 제거율이 42%로 물만 사용하는 경우보다 상당히 높았지만 헤미셀룰로오스 회수율은 물만 사용하는 경우와 거의 같았다 이와 같은 사실은 암모니아가 헤미셀룰로오스의 회수에는 별 영향을 미치지 않음을 암시한다

세 번째로 물을 30분간 흘리고 과산화수소를 첨가하여 암모니아용액을 30분 흘린 결과 리그닌 제거율이 45%로 약간 증가하였지만 헤미셀룰로오스 회수율은 거의 같았다. 이는 과산화수소가 리그닌 제거에는 조금 영향을 주지만 헤미셀룰로오스 회수에는 별 영향이 없음을 알 수 있다 마지막으로 물에 과산화수소를 첨가하여 반응시킨 결과 리그닌 제거

Table 4. Effect of combined pretreatment method on the compositions of hydrolyzate and solid residue*.

pretreatment condition	% solid remaining	% glucan		% xmg		% klason lignin
		liquid	solid	liquid	solid	
untreated biomass	100.0	—	48.3	—	18.5	22.9
ammonia**	70.9	0.6	46.0	4.8	12.4	10.2
water	68.4	1.7	45.6	13.4	3.5	17.4
water + ammonia** (30min each)	62.2	1.7	45.3	13.9	3.2	13.3
water + ammonia-H ₂ O ₂ ** (30min each)	60.6	1.6	44.9	14.1	3.5	12.7
water-H ₂ O ₂ **	60.9	2.2	44.5	14.3	2.2	14.5

reaction condition : 170°C, total reaction time = 60min, flow rate of total stream = 1 mL/min.

* all sugar contents are based on the original oven-dry untreated biomass and expressed as glucan, xylan, mannan and galactan equivalents.

** ammonia concentration in total stream = 10wt% and/or hydrogen peroxide loading = 0.05g/g biomass.

Table 5. Effect of hydrogen peroxide in acid hydrolysis on the composition of hydrolyzate and solid residue*.

H ₂ O ₂ loading, g/g biomass	% solid remaining	% glucan		% xmg		% klason lignin
		liquid	solid	liquid	solid	
untreated biomass	100.0	—	48.3	—	18.5	22.9
0	65.9	1.9	45.7	14.9	1.9	17.9
0.0063	64.9	2.3	44.4	15.4	1.6	17.4
0.0125	63.9	2.9	45.2	14.6	1.7	17.2
0.0250	61.3	4.1	43.5	13.4	0	15.9

reaction condition : 170°C, 15min, sulfuric acid concentration in total solution = 0.1wt%, flow rate of total stream=1 mL/min. leaching condition : pure water, 2 mL/min, 20min, 170→158°C.

* all sugar contents are based on the original oven-dry untreated biomass and expressed as glucan, xylan, mannan and galactan equivalents.

율은 약 37%로 낮아졌는데 이 수치는 물만 사용한 경우보다는 높은 수치이고 암모니아를 사용한 경우보다는 낮아 과산화수소가 리그닌 제거에 어느 정도 효과가 있음을 입증하고 있다. 헤미셀룰로오스 회수율은 약 77%로 상당히 높아 네가지 방법 중 제일 높았다. 그래서 네가지 방법중 헤미셀룰로오스의 회수율과 리그닌 제거율을 고려하면 물에 과산화수소를 약간 첨가시켜 주는 것이 제일 나은 방법으로 생각된다.

산 가수분해에서 과산화수소의 영향

과산화수소는 산성하에서 H⁺이온을 받아 H₂O₂⁻형태로 바뀌어 리그닌을 어느 정도 산화시킨다고 알려져 있다(18). 그래서 이미 발표된 바(2)와 같이 산 가수분해에서는 거의 모든 헤미셀룰로오스를 제거할 수 있지만 리그닌 제거율은 상당히 낮아 과산화수소를 첨가하면 어느 정도 낮출 수 있을 것으로 기대되어 과산화수소를 첨가한 산 가수분해 방법을 연구하였다. 황산을 사용할 경우는 0.1%에서도 가수분해 반응이 매우 빨리 일어나기 때문에 반응시간을 60분대신 15분으로 택하였다. Table 5에 나타난 바와 같이 헤미셀룰로오스 회수율은 과

산화수소 농도의 증가에 따라 높아지다 낮아지므로 최적인 과산화수소 농도가 존재하는 것으로 나타났고 이 경우에는 과산화수소 부하량이 기질 1g당 0.0063g일 때 약 83%로 가장 높았다. 그러나 이 조건에서 산만 사용하는 경우에 비해 헤미셀룰로오스 회수율은 약 3%, 리그닌 제거율은 약 2% 증가하여 그 효과는 크지 않아 산성용액에서는 과산화수소의 효과가 염기용액에서 보다 크지 않음을 알 수 있었다. 황산에 과산화수소를 첨가한 경우는 암모니아에 과산화수소를 첨가한 경우와는 반대로 셀룰로오스의 물질수지는 잘 맞으나 헤미셀룰로오스의 물질수지는 잘 맞지 않아 액상으로 회수된 상당량의 당이 분해되어 없어지는 것을 알 수 있었다.

요 약

참나무의 전처리에 과산화수소가 미치는 영향을 조사하였다. 반응온도는 170°C이고 전처리에 사용된 반응용액은 암모니아, 황산 그리고 순수 물이었다. 10% 암모니아용액을 사용한 경우 산을 사용하는 경우에 비해 리그닌 제거율은 55%로

상당히 높았지만 헤미셀룰로오스 회수율은 26%로 상당히 낮았다. 그래서 헤미셀룰로오스 회수율을 높이기 위해 암모니아 용액에 산화제인 과산화수소를 첨가하여 반응시켰는데 과산화수소 첨가량의 증가에 따라 리그닌 제거율과 헤미셀룰로오스 회수율의 증가는 크지 않았다. 그리고 과산화수소 첨가량의 증가에 따라 액상으로 용해된 당의 분해가 증가하여 전체 헤미셀룰로오스와 셀룰로오스의 물질수지에 문제가 있었다 반응기에 주입된 과산화수소는 주로 반응기의 전반부에 충전된 기질과 반응하는 것으로 나타났다. 헤미셀룰로오스 회수율을 높이기 위해서는 알칼리용액보다 산성용액에서 기질을 전처리하는 것이 필요하였고 산보다는 물을 사용하였을 때 과산화수소의 효과가 더 컸다

감 사

이 연구는 산업자원부의 산하기관인 에너지관리공단 부설 에너지자원기술개발지원센터의 지원하에 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. McMillan, J. D (1992), Processes for Pretreating Lignocellulosic Biomass : A Review, NREL/TP-421-4978, November.
2. Yum, D. M., S. B. Kim, and S. C. Park (1998), Dilute Acid Pretreatment of Woody Hemicellulose using a Percolation Process, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, 13 (3), 312-319.
3. Kleinert, T. N. (1966), Mechanisms of Alkaline Delignification 1. Overall Reaction Pattern, *Tappi*, 49(2), 53-57.
4. Gould, J. M. and S. N. Freer (1984), High-Efficiency Ethanol Production from Lignocellulosic Residue Pretreated with Alkaline H₂O₂, *Biotechnology and Bioengineering*, 26, 628-631.
5. Gould, J. M. (1984), Alkaline Peroxide Delignification of Agricultural Residues to Enhance Enzymatic Saccharification, *Biotechnology and Bioengineering*, 26, 46-52.
6. Abbott, T. and R. Peterson (1985), Products of Alkaline Peroxide Attack on Wheat Straw, Oak and Kenaf, *Biotechnology and Bioengineering*, 27, 1073-1076.
7. Wei, C. and C. Cheng (1985), Effect of Hydrogen Peroxide Pretreatment on the Structural Features and the Enzymatic Hydrolysis of Rice Straw, *Biotechnology and Bioengineering*, 27, 1418-1426.
8. Gould, J. M. (1985), Enhanced Polysaccharide Recovery from Agricultural Residues and Perennial Grasses Treated with Alkaline Hydrogen Peroxide, *Biotechnology and Bioengineering*, 27, 893-896.
9. Helmling, O., G. Arnold, H. Rzehak, G. C. Fahey, Jr., L. L. Berger, and N. R. Merchen (1989), Improving the Nutritive Value of Lignocellulosics: The Synergistic Effects between Alkaline Hydrogen Peroxide and Extrusion Treatments, *Biotechnology and Bioengineering*, 33, 237-241
10. Holtzapple, M. T., J. E. Lundeen, R. Sturgis, J. E. Lewis, and B. E. Dale (1992), Pretreatment of Lignocellulosic Municipal Solid Waste by Ammonia Fiber Explosion, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 34/35, 5-21.
11. Iyer, P. V., Z. Wu, S. B. Kim, and Y. Y. Lee (1996), Ammonia Recycled Percolation Process for Pretreatment of Herbaceous Biomass, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 57/58, 121-132
12. Yoon, H. H., Z. Wu, and Y. Y. Lee (1994), Ammonia-Recycled Percolation Process for Pretreatment of Biomass Feedstock presented at the 16th Symposium, on Biotechnology for Fuels and Chemicals, Gatlinburg, TN, May 9-13
13. Kim, S. B., and Y. Y. Lee (1996), Fractionation of Herbaceous Biomass by Ammonia-Hydrogen Peroxide Percolation Treatment, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 57/58, 147-156.
14. Dence, C. W. (1980), The Reactions of Hydrogen Peroxide with Lignin. Current Status. Symposium for Chemistry of Delignification with Oxygen, Ozone and Peroxide, p 199, Uni Publishers, Tokyo, Japan.
15. Sjöström, E. (1981), Wood Chemistry Fundamentals and Applications. p.49-82, Academic Press, New York
16. Ehrman, T. and K. Magill (1992), NREL-Chemical Analysis & Testing Standard Procedure, Golden, CO.
17. Fan, L. T., M. M. Gharapuray, Y. H. Lee (1987), Cellulose Hydrolysis, p 64, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York.
18. Sarkanen, K. V. and C. H. Ludwig (1971), Lignin : occurrence, formation, structure and reactions., p.468, Wiley-Interscience.