

# 저온(低溫) 산분해(酸分解)에 관한 연구

제일보 : 전분박섬유소의 가수분해(加水分解)

양 창 일

Yang Chang-il: A Study of Acid Hydrolysis on Low Temperatures.

Part I: Hydrolysis of starch cakes' cellulose.

## -SUMMARY-

The comparative test on hydrolysis of starch cakes' cellulose which is cooked on hot rollers and dried on air, respectively, was carried out by a gaseous transport method in the range of  $-20$  to  $20^{\circ}\text{C}$ .

The most optimum temperature and water content of the hydrolysis were measured.

Liquid  $\text{CO}_2$  of starch cakes' cellulose was sprayed throught an internal single pipe for the effective evolving of successfully existing reactive heat between Hydrochloric acid and cellulose.

The results were determined by the cellulose quantitative method.

## I 머 릿 말

감저나 마령서를 원료로 하는 전분제조공업중의 부산물로서 전분박은 전국적으로 약 1만 5천 톤 제주도만 하더라도 약 1만톤 부산(副産)되며 그대로 방치하여 버리든가 가축사료로 이용될 뿐이다. 전분박(澱粉粕)은 섬유소가 다량 함유되어있어 영양가치가 극히 낮다. 고로 저자는 이 섬유소를 가수분해 하여 포도당화 함으로서 농축사료의 첨가물 양조업 항생물질(antibiotics) 비타민(vitamin)의 원료 및 효모배양액등 식품 및 약품의 직접적 제일차 원료로 개발코져 함이 주목적이며 본 연구 방법은 기타의 유류자원인 벼짚, 보리짚, 밀짚, 조짚, 감저의 넝쿨, 휴지 및 목재류등에도 이용될 수 있다. 짚은 한국에서 연간 3백30만톤이나 생산되고 있는 실정이다.

섬유소의 당화법은 그 역사가 약 백년이며, 지금의 Bergius 법은 생산원가가 극히 높고 또 반응열의 제거법 및 염산의 회수법(回收法)등에 허다한 난점이 있다. 고로 저자는 원료 유동화(流動化)법인 Bergius법의 결점인 염산과 섬유소의 반응열을 액화  $\text{CO}_2$ 로 섬유소에 직접 흡착 분무 수송되도록 함으로 냉각이 균일화 되고 머우기 교체분말을  $\text{CO}_2$  및 염산가스(gas)로 수송하므로 균일한 교반은 물론이고 당화액중의 염산의 농도가 42% 이상이 됨으로 Bergius 법의

난점의 하나인 염산의 회수를 간단히 성취시킬 수 있다는 점, 또 기체로 수송하므로 자연적인 교반의에도 압력을 가할 수 있다는 점 및 그 공정장치가 간단한 점에서 특히 한국의 조국근대화 작업중의 농산가공 분야에 획기적 방법이라고 사료되어 결과를 얻었으므로 발표하는 것이다.

## II 연구사

전분이나 섬유소의 당화는 전분인 경우 발효법이 우수함은 주지의 사실이며, 섬유소의 당화는 공업적 발효 균주(菌株)의 문제로 산가수분해법으로 공업적 성장을 시도하여 공업화하고 있다. 그러나 이 산가수분해법도 허다한 운용적 난점이 있어 완전한 공업화는 아직도 속제로 남아 있다.

저자는 이미 언급한 바와 같이 이 산가수분해법의 난점을 완전히 해결하였으므로 이 연구의 중요성이 있다.

산가수분해법에는 염산법, 황산법 및 혼산법등이 있고 황산법은 당화후의 황산의 회수와 기류수송이 어려워 염산법 및 혼산법이 장족의 발전을 하여왔다.

섬유소의 산가수분해 연구사는 원료를 목재로 하여 당화액은 주로 주정(酒精)원료로하는 연구를 기본으로 하여왔다. 그러나 최근에 이르러 짙을 원료로 하여, Bergius 법을 이용하는 당화법을 연구개발하기 시작하였다.

전분은 0.6% 염산으로 1~2기압 및 120°C에서 60분이면 거이 가수분해되며 Staudinger<sup>1)2)3)4)5)</sup>는 섬유소는 물과 더불어 마쇄하면 보다 적은 분자량의 섬유소로 변환한다고 하였고, Williams는 이것은 뜨거운 물에서 용해물중에 환원당을 확인하였으며, 당변성물인 Furfural의 생성도 확인하였다. 1856년 Melson<sup>6)</sup>은 회염산(稀鹽酸)으로 섬유소의 당화를 시도하였으나 실패하였고, Payen<sup>7)</sup>이 섬유소의 산가수분해법의 원 창조자로 당화법에 성공을 보았다.

Thorn<sup>8)</sup>은 1873년 18~25%의 환원당을 얻었으며, 1886년 스위스의 Varrentrapp가 공업적 산가수분해법을 시도하였으나 실패로 끝났고, 1892년 Zetterland<sup>9)</sup>는 0.7%염산 5배량을 사용하여 8시간 0.1기압에서 19%의 발효성당을 얻을 수 있었다고 하였고, 1910년 미국의 조지타운에서 Ewen과 Tomlison<sup>10)</sup>이 처음으로 산가수분해법의 목재당화법을 이용한 공장을 설립하였으나 실패로 Dupon Powder Co에 넘겨 주었지만, 후에 Madison 목재연구소에서 공업화하였다.

1916년 독일의 Alexander는 Classen의 지도로 Manheim과 Stettin에 독일의 첫 목재주정공장을 설립할 수 있었으나, 이 방법은 조지타운의 방법을 이용한 것 뿐이었다. 1930년 Fougue<sup>11)</sup>는 CO<sub>2</sub>를 당화액중의 Ca의 제거목적으로 사용하였으며, 독일의 목재당화법은 황산당화법인 Scholler법으로 Hamburg를 중심으로 공장이 설립되었으며, 우리 한국에서도 해방전 신의주에 목재당화 주정공장의 설립 움직임이 있었다.

1940년 Brownlee<sup>12)</sup>는 목재에 수증기를 분무시켜 저분자의 분자량으로 한후 산당화하는 방법을 개발하였는데, 저자의 증저법은 일부러 수증기를 분무시키지 않으며 전분박은 처음 부산시에 90% 이상의 수분이 함유되고 있으므로 Hot roller로 건조를 시키면서 새어나오는 증기로 자연적인 증저를 주목적으로 하는 방법이다.

농염산(濃鹽酸)에 의한 연구는 1923년 Hagglund<sup>13)</sup>가 40% 염산으로 당량이 현저히 증가함을 발견하였고, 1920년 Terrisse와 Levy<sup>14)</sup>는 40% 염산에 염화수소(鹽化水素)를 추가하여 25°C에서 당이 60% 생성함을 보았다.

1925년 Pearl<sup>15)</sup>은 불활성 gas에 염화수소를 혼합하여 기계적 교반하에 섬유소를 당화시키는 법을 안출(案出)하였다. 일찍이 1856년 Bechamp<sup>16)</sup>는 섬유소는 염산의 농도가 39% 이상이어야 비로소 당화가 활발히 진행된다고 하였다. 최근의 섬유소의 당화법의 공로자는 Willstätter와 Zechmeister이다.

그들은 염산법 섬유소 당화법에 있어서 염화수소를 습윤(濕潤)섬유소계와 습윤 고체계에서 실시하는 방법과 염화수소를 수용액의 형태로 목재에 작용해서 당화도중에 염화수소를 흡입시키는 방법등을 제안하였었다. 후자는 지금의 Bergius 법으로 섬유소의 수송이 편리하고 Lignin의 분리에 좋으나 거대한 장치와 염산의 소비가 많고 당수량도 좋지 않은 결점이 있으며, 전자는 훌륭하고도 이상적 방법이나 섬유소의 기계적 수송 및 Lignin의 분리가 어려운 반면에 염산의 회수가 좋고 당화율도 좋으나 기계적 수송방법을 사용해야 하고, 또 교반방법이 어려워 패기되다싶이한 것이다.

저자는 액화된 CO<sub>2</sub> 및 염화수소 가스로 섬유소의 분말을 흡인(吸引) 압출(壓出) 수송(輸送)함으로써 자동적인 전면 냉각과 수송적 교반을 할 수 있는 방법으로 연구의 주목적이 있다. Koch<sup>17)</sup>는 당농도를 높이는 방법으로 40% 염산이면 10~20°C에서 40%이하이면 30~50°C로 반응시켜야 한다고 하였다. 다음에 염산의 회수법 및 기타의 산당화법(황산법제외)의 연구사를 보면 불화수소가스를 이용해서 10°C에서 5분간 반응하여 환원당을 94~98%까지 얻을 수 있었다. Willstätter<sup>18)</sup>는 70~75% 불화수소로 면화(綿花)를 단시간에 100% 가수분해시킬 수 있었으며, 1941년 Hasche<sup>20)</sup>는 혼산법으로 gas 수송법이 아닌 정지교반법이지만 먼저 섬유소를 회염산으로 습윤시킨후 여기에 아황산을 주입한 다음 증발하여 섬유소를 냉각시킨후에 염화수소가스를 흡입시키므로써 섬유소중의 염산농도는 50%가 되었으며, 70~80%의 당을 얻을 수 있었다고 보고 하고 있는데, Bergius법의 진보에 의한다. Bergius법의 개량법으로<sup>21)</sup> 40~44%의 염산으로 가수분해 시키면서 염화수소가스로 압력을 가하는 방법도 있다. Ulman<sup>23)</sup>은 1941년 반응열의 제거목적으로 액체산소를 직접섬유소에 추가하고 교반기를 장치하여 상압하에서 섬유소가 수분이 0~66% 함유되도록 하고 염화수소가스를 흡입시키면서 20°C를 유지하여 반응온도를 0°C이하에서 반응시키는 것이 최고의 당을 얻을 수 있었다고 보고 하고 있다. 마즈

막으로 난점인 염산회수역사를 살펴보면 염산은 42% 이상의 농도가 100% 염산증기를 발생하며, 진공하에 공불혼합물(共沸混合物)은 잔유물 중에 겨우 3%의 염산이 남는다고 보고 하고 있다.<sup>23,24)</sup>

이상의 연구사를 조사한바 한결같이 염산을 이용하였을때, 100% 당화법은 없으며, 섬유소의 염산함량이 60% 이상 되도록 하고 반응열을 균일하게 제거시키며, 계속적으로 압력을 가함과 동시에 반응물을 균일하게 교반하여 주어야 100% 염산가수의 회수 및 당화를 할 수 있다고 생각되며, 그렇게 하자면 섬유소의 당화법은 직접 섬유소의 분말표면에 조금도 시간적 공간을 주지 않고 냉각시켜 주어야만 함으로 기계적 교반은 도저히 불가능 함도 알았다. 따라서 저자는 이러한 점을 개량하여 연구한 결과 섬유소분말을 액화된 CO<sub>2</sub> 및 염산가스로 흡인 수송 분산(分散) 및 냉각시키는 방법을 발견하였으므로 이 연구의 중요성이 있는 것이다.

## II 재료 및 방법

전분박의 공시료는 제주 한림산 중승 100호(식부일자 6월 22일, 수확일자 11월 25일)를 다음의 조작기(操作機)와 조작방법으로 즉시 사용하였다.

### 1) 감저마쇄(甘藷磨碎)

750kg/h의 감저를 길이 42cm 치립(齒立) 2~3mm 철로된 중공(中空) 마쇄 roller를 1,300 R.P.M.으로 회전 절삭(切削) 하면서 가수(加水)하고 총 가수량은 1,200ℓ이었다.

### 2) 사별조작(篩別操作)

전분미(澱粉粟)를 경사도 1/7의 80목(目) 진동사에 165kg/h로 추가(注加)하였고, 진동속도는 5회/초 진폭(振幅)은 13cm였다. 80목을 거친 전분미는 전분유(澱粉乳)를 120목 경사도 1/9의 진동사를 거치게 한후 박장(粕場)으로 수송시켰는데 80목사는 총 12대(台)였다. 다음 박장의 전분박을 즉시 전분박공시료로 하였다.

### 3) 전분박기초성분정량(澱粉粕基礎成分定量)<sup>25)</sup>

사별 전분박(수분함량 90%이상)을 20~30°C로 예열(豫熱)하여 수분함량이 10~40%로한 것을 원반마쇄기로 분쇄하고 100목사 통과인 것을 비교공시료 1.로 하고 다음 시험을 하였다.

#### ①. 수분(水分)

마쇄시료 2g을 상법으로 105°C로 함량이 되도록 건조하여 정량하였다.

#### ②. 조지방(粗脂肪)

Soxhlet 지방추출기에서 ethyl ether(b. p. 34.6°C)로 추출(抽出)하여 정량하였다.

③. 조회분(粗灰分)

650°C에서 전기로로 회화시켜 중량법으로 정량하였다.

④. 조담백질(粗蛋白質)

Microkjeldahl법에 의한 전질소(全窒素)를 정량하고, 여기에 6.25를 곱하여 조담백질량으로 하였다.

⑤. 조섬유소(粗纖維素)

조지방 정량 잔사를 건조방냉하고 3.137g을 평취(秤取)한후 1.25%황산및 1.25%가성소—다로 각각 추출하여 ethyl alcohol 및 ether로 세척(洗滌)후 건조 방냉 평량하고 (W<sub>1</sub>) 이것을 500°C 이하에서 회화 방냉 평량(W<sub>2</sub>) 하여 다음식에 의하여 산출하였다.

$$\text{조섬유\%} = 100 \times \frac{W_1 - W_2}{\text{공시료량}}$$

⑥. 가용성무질소물(可溶性無窒素物)

가용성 무질소물 = 100 - (수분 + 조담백질 + 조지방 + 조섬유 + 회분)

⑦. 유리포도당정량(遊離葡萄糖定量): Somogyi 변법

공시료의 조제 : 전분박 10g을 정용후라스크에 넣고 CaCO<sub>3</sub> 1~3g을 가하여 중화하고 50%(V) ethyl alcohol 125ml을 가한 후 1시간 탕욕상(湯浴上)에서 저불(煮沸)하고 하루밤 방치하였다. 다음 95%ethyl alcohol을 표선(標線)까지 추가혼합(注加混合) 방치한 후 이것 200ml을 취(取)하고 탕욕상에서 20~30ml가 되도록 농축한다. 다음 이액을 100ml 정용후라스크에 넣고 중성초산연 포화용액을 가한 후 침전이 생기지 않을 때까지 가하고 표선까지 증유수를 가한 후 혼합하고 여과하였다.

이 여액에 무수 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 가하여 과량의 Pb를 제거시킨 후 이것을 시료액으로 하였다.

⑧. 전분정량: Somogyi 변법

시료의 조제 및 방법

전분박 5g을 염산으로 가수분해한 후 유리포도당으로부터 감(減)하여 0.93을 곱하여 산출하였다.

4. 증저(蒸煮)

생전분박(生澱粉粕)을 기리 1m 직경 45cm 표면온도 110~130°C의 철제 2중 Hot roller를 매분 2~4회 이상 회전하여 수분함량이 10~40%된 것을 증저법 및 공시료 II. 로 하였다. 이것의 기초성분 정량 분석치는 <표2>에 나타내었다.

5) 가수분해실험(加水分解實驗)

① 상압에비실험(常壓豫備實驗)

공시료 I. (풍진)과 공시료 II. (증저)를 사용하였고, 수분함량이 10~40%인 것을 각각의 후라스크에 1/3정도 취하고 드라이아이스(Dry ice)로 후라스크를 냉각시키면서 몸매에 충전된 염화수소 gas를 충분히 주입하고 기계적 교반하에 1시간 가수분해하고(-20°C~20°C) 다음 Dry ice를 제거한후 자연반응열(40°C내외)로 계속하여 30분 반응을 완결하였고, 잔사에 대하여 수분 섬유소 및 염산의 정량분석을 하였고, 그 분석치는 <표3>과 <표4>에 나타내었다.

② 가압에비실험(加壓豫備實驗)

2.25ℓ bombe 각각에 온도계 압력계 및 교반기를 장치하고 bombe 주위에는 Dry ice로 냉각 하였으며, bombe 내에 공시료 I. 과 공시료 II. 를 각각 1/3 정도 충전한 후 염화수소 bombe로부터 1ℓb/sec로 염화수소를 주가하면서 1시간 반응시켰으며, 내용물의 온도는 -20°C~20°C로 조절하였다.

다음 Dry ice와 염화수소를 차단하고 반응열(50°C)로 계속하여 30분 반응하고 반응을 완결하였고, 그 분석치는 <표5> 및 <표6>에 나타내었다.

③ 기류수송실험 I(氣流輸送實驗): 염화수소법

내경(內徑) 1/2인치 eslon관의외에 2개의 2.25ℓ 철제 bombe의 상술한 실험 ②의 장치를 그대로 사용하였고, 길이 20m의 수송관의 전방 50cm점에 100목 통과 공시료를 우단에 염화수소 bombe를 자단에 연결시키고 관내의 전분박분말시료의 수송도중에 과량의 수분에 의한 점착(粘着)을 우려하여 150목 통과 연탄회를 미리완전 가스(可燃) 건조 분쇄하고 염산의 반응이 없는 것을 확인하여 공시료의 양에 1/8을 혼화하여 균일하게한 후 Pipe 입구로 부터 액체 CO<sub>2</sub> 및 염화수소 bombe를 콕크를 동시에 열어 공시료를 Pipe내부로 흡인 분산 수송시켰는데, 도중에 냉각되는 염화수소 gas는 시료를 균일하게 분산 수송시켜주며, 전장율(全長)을 20m/sec의 속도로 수송되도록 염화수소의 압력을 주었다. 이 때의 압력은 압력계에서 처음 10ℓb/h였고 Pipe 출구의 온도는 -20°C~20°C로 액체 CO<sub>2</sub> gas 흡입량을 조절하였다. 다음 전 스위치를 닫고서 수기를 외부에서 가온시켜 내용물의 온도가 30°C~40°C가 되도록한 후 30분간 교반하고 수기의 콕크를 열어 수기내의 부유 gas를 치환한 후 곧 내용물의 잔유물에 대하여 수분 염소 및 염산을 상법에 준하여 분석정량하였고, 그 분석치는 <표7> 및 <표8>에 나타내었다.

④ 기류수송실험 II(염화수소법)

내경 1인치 관을 ③의 실험장치와 똑 같이 장치한후 같은 방법으로 염화수소-섬유소-액체 CO<sub>2</sub> 공동체로 산분해하였고, 이때 수송관의 첫 압력을 10ℓb/sec로 조절하였다. 그 분석치는 <표9>에 나타내었고, 공시료 II에 대하여 실험하였다.

⑤. 기류수송실험Ⅲ(염산증발법)

내경이 1.5인치관 및 저자가 직접 고안한 염산증발장치를 이용하였고 이것은 내화타일(耐火)로 37% 공업용 염산증발법으로 전기코일에 의한 발생된 염산 gas를 이용하는 방법으로 상단(上端)에만 금속관을 사용하고 기타의 부속부(附屬部)는 실험 ③, 및 ④. 의 기류수송 장치를 이용하였고, 관의 길이 20m 중에서 전방에서 시료의 흡입측에 다음 전방에서 10m측에 또 금속관측에 총 3부위에 액체 CO<sub>2</sub> gas를 분입(噴入) 되도록 하였고, 금속관의 내부를 지나는 염산 gas는 액체 CO<sub>2</sub>와 접촉하였을 때, 일시적으로 온도가 상승하였으나 곧 -15°C로 하강하였으며, 전장 20m를 10ℓ b/sec의 압력으로 통과하였고, 출구의 온도는 -20°C~20°C로 조절하였다. 이하 조작방법과 분석법은 상술한 바와 같고, 그 분석치는 <표10>에 나타내었다. 다음 2인치 이상의 실험은 염산증발기의 용량과 이에 따른 압력효과와 난점으로 효과가 없었으므로 1인치의 실험은 여기에서 그쳤다.

<표1> 「풍진」		시	험	성	적	<표2> 「증저」	
재	공					재	공
료	시					료	시
성	료					성	료
분						분	
수분	14.35					수분	21.54
조식유	7.92					조회분	6.02
조담백질	5.73					조담백질	5.21
조지방	1.22					조지방	0.97
조식유	15.91					조식유	13.99
유리포도당가	2.97					유리포도당가	11.36
전분가	32.43					전분가	23.87
가용성무질소물	54.87					가용성무질소물	52.27

기 초 성분 분석 표

<표3> 상압하에서의 공시료1「풍진」의 가수분해분석표(간사증)

온도°C	-20			-10			0			10			20		
	수	섬	염	수	섬	염	수	섬	염	수	섬	염	수	섬	염
10	—	4.6	67	18.4	5.4	59	31.4	7.9	52	32.4	11.0	42	38.7	11.8	38
20	18.9	4.3	74	22.5	4.8	67	35.1	7.3	58	38.3	10.3	49	42.3	11.5	43
30	18.5	5.7	66	19.8	7.3	57	27.3	9.7	51	34.6	11.1	46	40.5	12.3	37
40	18.2	6.5	63	19.3	8.2	51	27.1	10.8	47	33.7	11.9	41	39.3	12.7	34

논문집 제 2 집

<표4> 상압하에서의 공시료 II 「증저」의 가수분해 분석표 (잔사중)

수분% 공시료 II 「증저」	-20			-10			0			10			20		
	수	섬	염	수	섬	염	수	섬	염	수	섬	염	수	섬	염
10	17.2	4.0	72	19.3	4.9	63	26.3	7.4	59	28.3	9.2	49	33.8	10.5	40
20	17.8	3.6	78	21.5	4.2	69	28.7	6.8	62	32.6	8.5	56	39.9	9.7	45
30	17.3	4.9	72	20.6	6.6	91	27.0	8.1	57	30.2	9.3	52	37.7	10.8	41
40	16.8	4.3	69	19.8	7.1	57	26.6	8.8	51	29.7	9.4	43	37.5	11.2	37

<표5> 가압하에서의 공시료 I 「풍건」의 가수분해 분석표 (잔사중)

수분% 공시료 I 「풍건」	-20			-10			0			10			20		
	수	섬	염	수	섬	염	수	섬	염	수	섬	염	수	섬	염
10	14.8	3.3	80	15.6	3.9	71	21.1	5.0	63	24.9	7.8	56	29.2	8.8	48
20	15.0	3.0	82	15.7	3.7	75	25.3	5.3	65	25.1	7.0	61	29.5	7.7	52
30	14.6	3.7	77	15.2	3.9	70	22.7	5.9	60	24.8	7.2	57	29.0	9.0	46
40	14.0	3.5	73	14.9	4.5	66	22.5	5.9	59	23.4	8.0	50	28.8	9.8	41

<표6> 가압하에서의 공시료 III 「증저」의 가수분해 분석표 (잔사중)

수분% 공시료 III 「증저」	-20			-10			0			10			20		
	수	섬	염	수	섬	염	수	섬	염	수	섬	염	수	섬	염
10	17.2	4.0	72	19.3	4.9	63	26.3	7.4	59	28.3	9.2	49	33.8	10.5	40
20	8.8	3.2	84	13.3	3.8	91	8.3	4.3	72	21.2	4.6	67	27.9	4.8	64
30	8.5	2.8	82	12.6	4.0	73	16.3	4.6	67	19.8	5.2	65	25.6	6.8	61
40	7.85	3.1	80	12.4	4.0	73	16.0	4.9	63	18.1	6.5	62	25.5	7.9	53

<표7> 공시료 I의 1/2 inch관에 의한 가수분해 잔사분석표

수분% 공시료 I 「풍건」	-20			-10			0			10			20		
	수	섬	염	수	섬	염	수	섬	염	수	섬	염	수	섬	염
10	8.8	2.5	82	11.6	3.0	81	13.9	3.5	74	20.9	4.6	68	23.0	5.2	64
20	9.8	1.3	85	12.3	3.0	82	18.6	3.5	76	21.3	4.0	69	23.5	5.1	65
30	8.9	2.9	81	12.0	3.6	79	18.3	3.8	68	20.8	4.8	66	22.2	5.1	65
40	8.7	2.9	82	11.8	3.8	78	18.3	3.9	66	21.0	5.0	66	18.8	5.2	63

저온(低溫) 산분해(酸分解)에 관한 연구

<표8> 공시료 I 의 1/2 inch 관에 의한 가수분해 잔사분석표

※ 수-수분 섬-섬유소 열-열산

온도°C	-20			-10			0			10			20		
	수	섬	열	수	섬	열	수	섬	열	수	섬	열	수	섬	열
10	9.5	2.3	83	8.8	2.6	80	15.8	3.6	74	18.4	4.4	67	23.8	4.1	67
20	9.7	1.5	84	10.3	1.9	84	16.1	3.6	45	21.4	3.8	70	24.6	4.3	68
30	9.1	2.5	82	9.0	2.8	80	15.4	3.8	70	19.8	3.9	69	23.9	4.7	64
40	9.1	2.8	82	10.0	3.5	77	15.2	3.8	68	19.8	4.8	65	24.1	4.9	64

<표9> 공시료 II의 1 inch 관 통과후의 가수분해 잔사분석표

온도°C	-20			-10			0			10			20		
	수	섬	열	수	섬	열	수	섬	열	수	섬	열	수	섬	열
10	8.9	3.0	79	9.2	2.7	82	14.8	3.9	76	19.5	4.8	69	24.1	4.3	69
20	8.5	2.1	84	9.2	2.5	81	12.3	3.3	74	20.6	4.8	68	23.8	4.5	71
30	9.2	2.3	83	9.0	2.7	80	13.8	3.5	75	21.3	5.2	72	23.9	4.5	73
40	9.4	2.8	82	9.1	2.9	81	14.6	3.7	77	21.5	5.0	71	23.0	4.8	74

<표10> 공시료 II의 1.5 inch 관 통과후 가수분해 잔사분석표

온도°C	-20			-10			0			10			20		
	수	섬	열	수	섬	열	수	섬	열	수	섬	열	수	섬	열
10	9.5	3.0	84	10.5	3.3	85	15.3	3.8	78	18.4	5.2	68	22.4	6.3	58
20	9.1	2.8	82	9.8	2.9	80	14.8	3.2	74	17.5	4.8	66	19.5	5.8	66
30	10.3	2.9	84	11.6	3.0	82	15.2	3.5	77	19.6	5.5	70	22.6	6.0	58
40	10.6	3.0	83	11.7	3.1	83	15.5	3.8	78	20.8	6.3	71	23.0	6.0	60

#### IV 결과 및 고찰

상압 예비실험과 가압 예비실험을 한 결과 전분박은 그 자체에 Pectin 등 점착성 물질로 기인하여 분쇄가 용이하지 않았고, 공업적 건조법 및 증저법으로 Hot roller를 이용함으로써 분쇄가 쉬웠으며, 또 부패방지의 효과도 보았다.

섬유소의 산가수분해법은 섬유소가 산과 접촉 하였을때 흡착열(吸着熱)과 반응열(反應熱)을 효과적으로 제거시킬 수 있어야 하며, 적어도 열산의 농도가 42% 이상 이라야 섬유소가 효과

적인 산분해되며, 또 압력을 가할 수 있어야 하고, 물리적 교반을 수반하여야 함으로 기류수송법이 공업적 우위를 점하는 이유라 하겠다. 냉각법으로는 2중관을 이용할 수 있겠으나, 본 연구법은 단일관 (Single pipe)만을 사용하였다.

저자는 냉각제로 액체  $CO_2$ 를 이용 하였으며, 이 방법은 액체  $CO_2$  gas를 염산증기와 동시에 또 반응공정중의 수계의 부위(部位)를 액체  $CO_2$  gas를 공시료에 직접 접촉시키므로써 가장 효과적으로 생성열과 흡착열 및 반응열을 제거할 수 있었고, 무기물(알카리토류)등을 반응관내에서  $CO_2$  gas에 의하여 분리시킬 수 있으므로 더욱 효과적인 방법이라고 생각한다.

다음 풍건물(風乾物)과 증저물(蒸餾)의 가수분해 실험을 비교하여 보면 증저물이 효과가 컸고, 수기내의 잔유물 중에는 염산농도가 90% 정도까지 성취할 수 있었으므로, 염산의 회수가 쉬운편 아니라 이 반응은 연속적으로 진행시킬 수 있다는 점에서 공업적 방법이라고 자부하며, 또한 장치가 간단하였다. 그리고 섬유소는 수분의 다과(多過) 및 다소로 가수분해가 쉬운 것이 아니고 또 염산증기가 많다하여 효과적인 것이 못되며, 섬유소에 수분이 20% 내외이고 그 반응온도는  $0^{\circ}C$  이하에서 줄곧 반응시켜야 함을 발견하였고, 최종온도를  $40^{\circ}C$ 로 상승시켜주는 것은 반응내용물중에 염산농도 및 침투효과에 기인하는 것이며, 본 실험에서는 세로 열을 외부에서 가하여 줄 필요가 없었다. 또 수송관의 패쇄 우려로 연탄회를 이용하였는데, 이것은 관내의 수분의 양이 다량일 경우에 점착성을 예방코져 이용하였고, 염산과 반응 하여서는 안된다. 다만 물리적으로 수송속도의 증가목적으로 이용될 뿐이다. 더우기 전분질이 함유된 시료에는 반드시 추가할 필요가 있으며, 투입량 및 립도(粒度)는 본실험의 성적으로 좋았다.

수송관의 내경은 1 inch 정도가 우수하였고, 1/2 inch는 압력을 가하기는 좋으나 다량의 실험에 효과가 비교적 적고 2 inch 이상은 양산공정인 경우에 효과적이겠으나, 염산증발 장치가 크게할 필요성이 있어서 1.5 inch에서 그쳤다.  $CO_2$  gas는 발효공업중의 부산물로 자가공급할 수 있으며, 염산과 동시에 회수하여 물리적법으로 제거하였다.

## V 적 요

전분박은 풍건물보다 증저물이 분해는 물론 부패방지 및 산분해능력에 효과적이었고, 수분이 20% 내외이고, 반응온도는  $0^{\circ}C$  이하에서 염산 gas 기류수송법으로 그 길이가 20m/sec로 수송시켜야만 되었다.

액체  $CO_2$ 는 시료분말의 전표면을 또 염산 gas와의 반응열 제거 목적으로 균일하게 냉각시킬 수 있었고, 연탄회는 반응도중 전분박중의 수분에 의한 Pipe 관 내부의 점착예방의 목적으로 이용하였다. 따라서 액체  $CO_2$ 는 시료분말의 표면을 크게 냉각시킴과 수송력을 보조할 수 있었다는 점에서 2중관을 이용한 냉각법을 배제할 수 있었을뿐 아니라 유동화법의 반응기를 크게할

필요성이 없고, 염산의 회수능력 및 반응능력도 장치가 간단하였으므로 섬유소의 산가수분해법의 획기적공업법을 완성하였다고 사료된다.

끝으로 본실험을 완성함에 있어 연구비를 하사하여 주신 박정희대통령각하와 지도를 하여주신 동경대학 초방(전국대응용미생물 연구소 소장) 교수 상보근박사 및 조언을 하여주신 서울약대 용문화박사 중앙약대 양형호박사 김형욱교수님께 감사드리며, 자료를 제공하여준 도 농촌진흥원과 시험공정을 기꺼히 응하여준 한림읍 동진산업사(東進澱粉)에도 감사를 드린다.

(박사학위논문)

참 고 문 헌

- 1) Hawley and Wise: The Chemistry of Wood (1958)
- 2) Shorger; Chemistry of Cellulose and Wood (1965)
- 3) E. Hagglund: Holzchemie (1955)
- 4) H. Staudinger und Wolteuer: Ber, 67, 1159 (1941)
- 5) H. H. Schulbauch, H. Elsmer und V. Prochownick: Angew Chem.,  
     "                    "                    45, 245 (1932)  
     "                    "                    47, 130(1934)  
     "                    "                    47, 132 (1934)
- 6) G. F. Melson: Dingl. Polyt., 138, 426, (1856)
- 7) A Payen: " " , 185, 308, (1867)
- 8) W. Thorn: " " , 210, 24(1873)
- 9) C. G. Zetterland: Wagners Jahres Bericht., 18, 579(1892)
- 10) R. Demuth: Angew Chemie 26, 786(1913)
- 11) H. R. Fougue: F. P. 673, 582(1930)
- 12) D. Brownlee; Industry and Chemistry, 159, 671(1940)
- 13) E. Hagglund; Svensk Kemish, 35, 2 (1923)
- 14) H. Terrisse und M. Levy: E. P. 143, 212, 154, 170. ;E. P. 511, 924, (1920)
- 15) Pearl; A. P. 1, 677, 406. (1928)
- 16) A. Bechamp: Ann. Chem., 48, 458(1856)
- 17) F. Koch, M. Levy: Deterr., 13, 857, (1930)
- 18) Helserish, Bottger und Hagen: Diss Bottger, Greifs
- 19) R. Willstä'tter: Ber, 46, 2406(1913)
- 20) R. C. Hasche: A. P. 2, 235, 095(1941)
- 21) H. Berzelius; Holzhydrolyse, AG, D. R. P. 64, 813(1937)
- 22) K. Hesi und M. Ulman: Ber, 74, 119—145(1941)
- 23) Casrier und Arand: Sciences, 1791205(1924)
- 24) E. Berl und Staudinger: Angew Chem., 43, 1019 (1930)
- 25) P. N. Odinzow und Medwedon: Holzchem. Ind., 3, 14(1940)
- 26) Daniel: Phy. Chem. (1957)

- 27) F. Bergius: *Angew. Chem.*, BD, 258 (1930)
  - " : *Ind. Eng. Chem.*, 29, 247 (1937)
  - " : *Ind. Eng. Chem., News edd.*, 14, 364 (1936)
  - " : *Chemistry und Industry*, 152, 1045 (1933)
  - " : *Z. F. Spirit*, 60, 309 (1957) ; 61, 81 (1938)
- 28) A. Ya. Kolossova and Z. M. Potegaylo: *Purification and Pentose Hydrolysis of Corncobs* (1960)
- 29) G. I. Goroknov and Korsakov: *Food Glucose Recovery from Wood* (1960)
- 30) M. Ulmann: *Starke*, 5, 290 (1953)
- 31) L. M. Tolman and W. B. Smith: *Am. Chem. soc.*, 28, 1476 (1906)
- 32) C. I. Yang: *Effects on the dehydration of starch cakes' and the repowder of sweetpotatoes by Yang's centrifugal press and double grinder*, *J. Cheju Univ.*, 9 (1967)
- 33) 中村一郎 : *栄養學實驗書*, 朝倉書店 (1955)