

2012년 8월
碩士學位論文

수용성 셀룰로오스의 라디칼 분해 특성
및 메탄올 제조에 관한 연구

朝鮮大學校 大學院

環境工學科

金 柱 一

수용성 셀룰로오스의 라디칼 분해 특성 및 메탄올 제조에 관한 연구

A Study on the Depolymerization and Preparation of
Methanol from Water Soluble Cellulose by Liquid Phase
Catalytic Radical Oxidation

2012年 8月 24日

朝鮮大學校 大學院

環境工學科

金 柱 一

수용성 셀룰로오스의 라디칼 분해 특성 및 메탄올 제조에 관한 연구

指導教授 李仁化

이 論文을 工學碩士 學位申請 論文으로 提出함.

2012年 6月

朝鮮大學校 大學院

環境工學科

金 柱 一

金柱一의 碩士學位論文을 認准함

委員長 朝鮮大學校 教授 李 在 郁 ①

委 員 朝鮮大學校 教授 李 知 易 ①

委 員 朝鮮大學校 教授 李 仁 化 ①

2012年 6月

朝 鮮 大 學 校 大 學 院

TABLE OF CONTENTS

Table of Contents	i
List of Tables	iii
List of Figures	v
Abstract	viii
제1장 서론	1
제1절. Biomass의 연료화	1
제2절. 바이오연료의 연구 현황 및 배경	4
제2장 이론적 고찰	9
제1절 목질계 셀룰로오스	9
제2절 셀룰로오스의 저분자화	11
제3절 셀룰로오스의 라디칼 분해	12
제3장 재료 및 실험 방법	16
제1절 재료	16
제2절 실험방법	17
1. 수용성 셀룰로오스를 이용한 알코올 제조 공정	17
2. 감압회분식반응장치	20
3. GC-MS(Gas Chromatograph - Mass Spectrometer) 분석	21
4. GC-FID(Gas Chromatograph - Flame Ionization Detector) 분석	22

5. HPLC(High perfomance liquid chromatography) 분석	23
제4장 결과	24
제1절 Methyl cellulose 라디칼 분해 반응에 따른 GC분석	28
1. Methyl cellulose의 농도에 따른 생성물 GC분석	28
1.1 정성 분석(GC-MS)	30
1.2 정량 분석(GC-FID)	32
2. Methyl cellulose의 농도 및 시간에 따른 생성물 GC분석	35
2.1 정성 분석(GC-MS)	37
2.2 정량 분석(GC-FID)	40
3. Methyl cellulose 5 wt%의 반응온도에 따른 생성물 GC분석	43
3.1 정성 분석(GC-MS)	45
3.2 정량 분석(GC-FID)	47
4. Methyl cellulose 15 wt%의 전처리 시간에 따른 생성물 GC분석	49
4.1 정성 분석(GC-MS)	50
4.2 정량 분석(GC-FID)	51
제2절 Methyl cellulose 라디칼 분해 반응에 따른 HPLC분석	52
1. Methyl cellulose 15 wt%의 생성물 HPLC분석	52
제5장 결론	60
Reference	62

LIST OF TABLE

Table 1. Domestic Forest Conserved Amount	2
Table 2. Biofuel Productivity for Major Country	3
Table 3. Experiment Condition Radical Degradation of Water Soluble Cellulose Derivatives	19
Table 4. Analytical Conditions of Gas Chromatograph-Mass Spectro meter	22
Table 5. Analytical Conditions of Gas Chromatograph-FID	23
Table 6. Qualitative Analysis from the Disintegration of the Cellulose	26
Table 7. Qualitative Analysis of Condensed Liquid from Methyl Cellulose Reaction with Various Concentra tions	30
Table 8. Determination of the Quantitative Factor for Ethanol as a Internal Standard Compound	32
Table 9. Concentration of the Methanol by Internal Standard Analysis with Condensed Liquid from Methyl Cellulose Radical Reaction	33
Table 10. Relative Concentrations Analyzed from Condensed Liquid by the Methyl Cellulose of the Various Concentration and Time	37
Table 11. Concentration of the Methanol by Internal Standard Analysis with Condensed Liquid from Methyl Cellulose of the Various Concentration Radical Reaction	40
Table 12. Qualitative Analysis from Condensed Liquid by the Various Temperature of Methyl Cellulose 5 wt% ..	45
Table 13. Concentration of the Methanol by Internal Standard	

Analysis with Condensed Liquid by the Various Temperature of Methyl Cellulose 5 wt%	47
Table 14. Qualitative Analysis of Product Distribution with Pretreatment Time of Methyl Cellulose 15 wt% ...	50
Table 15. Concentration of the Methanol by Internal Standard Analysis with Condensed Liquid by Pretreatment Time of the Methyl Cellulose 15 wt%	51
Table 16. Average Molecular Weight Analysis of MC 15 wt% Aqueous Solution	54
Table 17. Average Molecular Weight Analysis after the 15 hours Pretreatment of Mehtyl Cellulose 15 wt%	55
Table 18. Average Molecular Weight Analysis of Residue after the 15 hours Pretreatment of Mehtyl Cellulose 15 wt% and Decompression Reaction	56
Table 19. Average Molecular Weight Analysis after the 30 hours Pretreatment of Mehtyl Cellulose 15 wt%	57
Table 20. Average Molecular Weight Analysis of Residue after the 30 hours Pretreatment of Mehtyl Cellulose 15 wt% and Decompression Reaction	58

LIST OF FIGURE

Figure 1. Biofuels carbon cycle	3
Figure 2. Biofuel relation overseas tendency looked at as the paper number	7
Figure 3. Biofuel relation interior of a country tendency looked at as the paper number	7
Figure 4. Coupling structure of the cellulose	10
Figure 5. Volatile alcohol production by the disintegration of the cellulose	14
Figure 6. Experimental procedure for preparation of alcohol from water soluble cellulose	17
Figure 7. Schematic diagram of rotary evaporator	21
Figure 8. A chromatogram of GC-MS typical of the condensed liquid from the cellulose	25
Figure 9. Qualitative analysis of condensed liquid from methyl cellulose with various concentrations	31
Figure 10. Chromatogram analyzed result of the uses the internal standard method ethanol and methanol	32
Figure 11. Concentration of the methanol by internal standard analysis with condensed liquid from methyl cellulose radical reaction	34
Figure 12. Relative concentrations for methanol analyzed from condensed liquid by the methyl cellulose of the various concentration and time	39
Figure 13. Concentration of the methanol by internal standard	

analysis with condensed liquid from methyl cellulose of the various concentration radical reaction	41
Figure 14. Accumulated amount of the methanol by internal standard analysis with condensed liquid from methyl cellulose of the various concentration radical reaction ·	42
Figure 15. Qualitative analysis from condensed liquid by the various temperature of methyl cellulose 5 wt% ···	46
Figure 16. Concentration of the methanol by internal standard analysis with condensed liquid by the various temperature of methyl cellulose 5 wt%	48
Figure 17. Relative concentrations for methanol from condensed liquid by pretreatment time of the methyl cellulose 15 wt%	50
Figure 18. Concentration of the methanol by internal standard analysis with condensed liquid by pretreatment time of the methyl cellulose 15 wt%	51
Figure 19. Calibration curve of the standard material as a function of molecular weight	53
Figure 20. Typical HPLC average molecular weight analysis of methyl cellulose 15 wt% aqueous solution	54
Figure 21. Typical HPLC average molecular weight analysis after the 15 hours pretreatment of methyl cellulose 15 wt%	55
Figure 22. Typical HPLC average molecular weight analysis of residue after the 15 hours pretreatment of methyl cellulose 15 wt% and decompression reaction	56
Figure 23. Typical HPLC average molecular weight analysis	

	after the 30 hours pretreatment of methyl cellulose 15wt%	57
Figure 24.	Typical HPLC average molecular weight analysis of residue after the 30 hours pretreatment of methyl cellulose 15 wt% and decompression reaction	58
Figure 25.	Number and weight average molecular weight of methyl cellulose 15 wt% after 15hr and 30 hours pretreatment	59

ABSTRACT

A Study on the Depolymerization and Preparation of Methanol from Water Soluble Cellulose by Liquid Phase Catalytic Radical Oxidation

Kim, Ju Il

Advisor : Prof. Lee, In Hwa Ph.D.

Department of Environmental Engineering,
Graduate School of Chosun University

Depolymerization and liquid phase radical oxidation were conducted with water soluble cellulose such as methyl cellulose(MC), carboxymethyl cellulose(CMC), hydroxypropyl methyl cellulose(HPMC), hydroxyethyl cellulose(HEC) and hydroxypropyl cellulose(HPC). Hydrogen peroxide and iron were added in the rotary evaporator by controlling the pressure and temperature. Many volatile carbons such as methanol, carbon dioxide, formaldehyde, acetaldehyde, formic acid, acetone, acetic acid and water were formed after radical oxidation it was found that major product is methanol through the GC-MS analysis. Among the water soluble cellulose, MC showed the highest yield of methanol analysed by internal standard quantitative method.

The reactions of MC were performed under the conditions of 1 wt% to 15 wt% concentration dissolved in water added hydrogen peroxide 3 wt% and iron(III) sulfate 2 wt% reaction temperature from 90 to 140°C step by increased

10°C, reaction pressure of 300 to 500 mbar, and reaction time of 1 to 4 hour. The highest methanol yield was obtained in the concentration of 350 mg/L at 90°C while the portion of methanol was increased with up to 140°C compound to the other volatile compounds. The concentration dependency for methanol forming increased from 1 wt% - 6 wt %. To find best reaction time we carried sampling and analysed the condensed liquid in every each 1 hour, the methanol yield was decreased during reaction time 1 to 4 hours.

제1장 서론

제1절. Biomass의 연료화

화석연료 사용증가에 따른 온실가스(CO₂)의 발생은 지구 온난화 문제를 초래하면서 세계는 친환경적인 에너지를 개발하는데 노력하고 있다. 또한 화석연료의 고갈로 인한 유가 불안정과 에너지 안보 위협의 해소를 위한 새로운 에너지원의 개발이 중요한 문제로 부각되고 있다[1-2].

바이오매스는 현대사회의 에너지 수요에 기여할 수 있는 재생 가능 에너지의 원천이며 생물체를 기반으로 한 에너지원 및 자원을 의미하는 것으로 나무, 곡물, 식물, 가축분뇨, 농작물 및 각종 음식물 쓰레기 등이 이에 포함된다[3]. 이러한 바이오매스는 지구상에서 1년간 약 1,550억 ton이 발생되어 석유의 매장량과 비슷한 수준으로 추정되고 있다. 바이오매스는 지역에 따라 자원 잠재량의 차이가 크며, 이를 얻기 위해서는 넓은 면적의 토지가 필요하다. 우리나라의 국토는 2010년 기준 약 3/4 즉, 국토면적의 64%가 산지로 구성되어 국민 1인당 국토가용면적이 최하위로 산지전용에 대한 수요가 매우 커 미국, 브라질과 같이 옥수수나 사탕수수를 생산하여 보급하는 것은 현실적으로 어려울 수 있다. 우리나라의 지형적 특성을 고려할 때 목질계 바이오매스 자원을 이용하여 바이오에너지 관련 바이오메탄올, 바이오에탄올, 바이오디젤 등의 연구가 필요할 것으로 보인다[4].

목질계 바이오매스는 우리 주변에서 쉽게 발견할 수 있는 농작물, 목재, 폐목재, 부산물, 잔류섬유, 축산분뇨, 도시쓰레기 등의 재생에너지로 쓰일 수 있는 모든 유기물 중 셀룰로오스(Cellulose) 및 리그닌(Lignin)으로 구성된 목질계 자원(Lignocellulosic resource)을 의미하며 이들에서 파생된 제품이나 그것의 폐기물 즉 목재, 폐목재, 종이 등을 포함한다[3]. 이러한 목질계 바이오매스는 다른 바이오매스 자원과 비교하여 양적으로 풍부하고 약 50% 정도가 셀룰로오스로 구성되어 있으므로 활용 가치가 매우 크다고 할 수 있다. Table 1은 2007년 산림청에서 발표한 국내에서 성장하고 있는 목질계 바이오매스의 축적량을 나타내는 것으로써 2000년 기준 2005년에 506,377 천m³ 으로 약 24%가 증가한 것으로 조사되었다.

Table 1. Domestic forest conserved amount.

Year	Total forest tree accumulated amount (km ³)	The per(ha) unit area accumulated amount (m ³)
2000	407,576	63.5
2001	428,347	66.8
2002	448,456	69.9
2003	468,168	73.1
2004	489,061	76.4
2005	506,377	79.2

또한 바이오매스는 바이오에탄올, 바이오디젤, 바이오메탄올, 부탄올, 바이오가스 등과 같은 바이오연료(Biofuel)를 얻을 수 있는 매우 중요한 자원이다. 바이오연료에서 식물추출 기름(vegetable oil)은 디젤엔진 연료에 이용되고 있으며 대표적으로 미국은 콩, 유럽은 유채와 해바라기, 말레이시아, 인도네시아, 태국은 야자, 필리핀에서는 코코넛이 이용되고 있다. 바이오에탄올은 휘발유 엔진에 직접 사용 가능한 가장 보편적인 대체연료로서 밀, 옥수수, 사탕수수, 카사바 등에서 추출된 설탕을 발효, 정제, 탈수과정을 거쳐 생산되며 현재 미국, 중국, 인도 등 여러 국가에서 널리 사용되고 있다. 바이오부탄올은 아세톤, 에탄올의 발효를 통해 생산하나, 현재 높은 비용 및 까다로운 생산 공정으로 인해 널리 사용되고 있지 못하다. 바이오가스는 유기물 및 작물에서 혐기성미생물을 이용하여 생산하고 있다[5]. 이러한 바이오매스를 기반으로 한 바이오연료는 태양에너지를 원천으로 광합성을 통해 대기 중의 이산화탄소를 흡수한다는 점과 그것을 가용하여 대체에너지로 사용 할 수 있다는 장점이 있다.

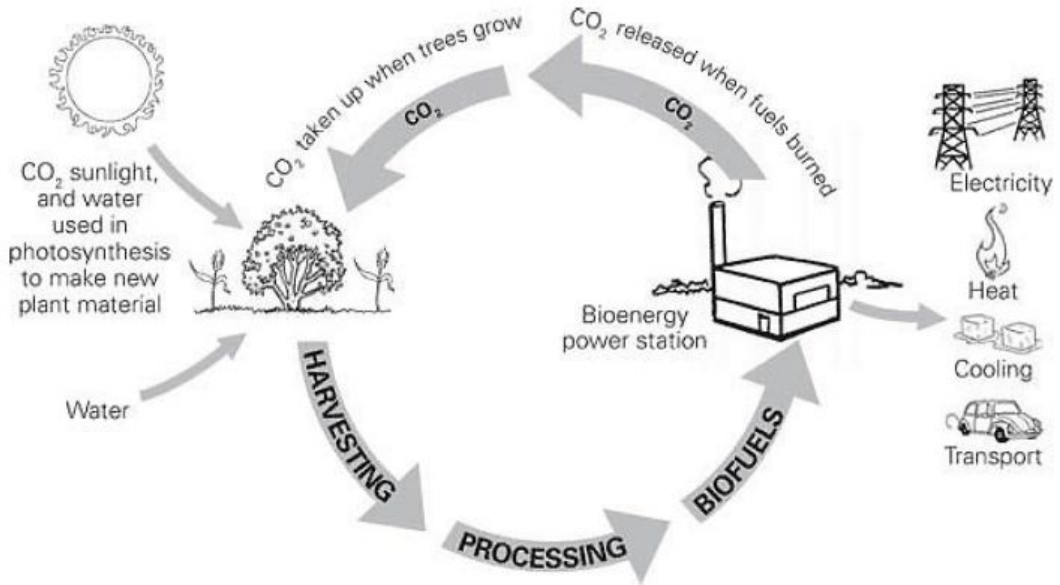


Figure 1. Biofuels carbon cycle[6].

바이오연료 중 가장 널리 사용되는 바이오텐셀(biodiesel)은 콩기름, 유채기름, 폐식물기름, 해조유 등을 원료로 하여 얻은 식물성 오일에 알코올 및 촉매를 이용해 반응시켜 생산한다. 이때 알코올은 메탄올, 에탄올이 주로 사용되며 촉매로는 산 촉매와 알칼리 촉매, 생화학적 촉매로 구분된다. 유리지방산(free fatty acid, FFA)이 높을 경우 산 촉매를 이용하며, 낮을 경우 알칼리 촉매를 이용한다. 일반적으로 3가의 지방산에 글리세롤(glycerol)이 결합한 트리글리세리드(triglyceride)로부터 글리세롤을 분리한 다음, 지방산메틸에스테르(fatty acid methyl ester, FAME)를 만들어 내는 에스테르화 반응(transesterification)을 거쳐 얻어진다. 바이오텐셀은 높은 세탄가(cetane number)와 양호한 윤활성 등의 장점이 있지만, 애그플레이션(agflation)으로 인한 농작물 가격 상승이 문제점으로 지적되고 있다. 따라서 바이오매스의 생물전환(bioconversion)을 통하여 생산되는 알코올 연료가 산업계의 많은 관심을 받고 있으며, 대표적 바이오알코올인 바이오에탄올의 생산량 또한 빠르게 상승하고 있는 추세이다.

바이오에탄올 및 바이오메탄올은 연소효율이 좋고, 대기오염 유발이 적다는 장점으로 인해 널리 연구되고 있다. 추가적인 탄소의 배출이 없이 자원의 자연 순환원리를 따르고 있어 차세대 친환경적인 에너지로 각광을 받고 있으며, 화석연료에 비

해 이산화탄소를 비롯한 오염물질 배출이 적어 청정연료로 평가받고 있고, 재생 가능한 자원에 기반하고 있으며, 원료 공급원이 다양하다는 장점이 있다[7].

Table 2는 2007년도 기준 각 국가별 바이오연료 생산량을 나타내는 것으로써 바이오에탄올과 바이오디젤의 생산량이 가장 많은 국가는 미국이고 그 다음 브라질, EU 순으로 기록되었다. 전체적인 합계를 보면 바이오에탄올의 생산량이 바이오디젤 생산량보다 약 5배 정도 많은 것을 알 수 있다.

바이오연료에 대한 경제적 가치의 중요성이 대두되면서 전 세계에서는 바이오에탄올과 바이오디젤에 대한 수요 및 생산력이 급격하게 증가하고 있는 추세이다. 2007년도 기준으로 미국과 브라질이 전체 생산량의 약 81%를 생산하고 있다. 바이오에탄올의 수급과 전망은 2010년부터 2020년까지 미국과 캐나다 등의 북미가 계속적하여 높은 생산량을 보일 것으로 예상되며, 브라질의 남미가 두 번째로 많은 생산을 하여 바이오에탄올 소비를 할 것으로 예상된다[8].

Table 2. Biofuel productivity for major country.(million liter)

Country(2007)	Bioethanol	Biodiesel	Total
USA	26,500	1,688	28,188
Canada	1,000	97	1,097
E U	2,253	6,109	8,361
Brazil	19,000	227	19,227
China	1,840	114	1,954
Total	50,593	8,235	58,827

제2절. 바이오연료의 연구 현황 및 배경

나무나 풀 혹은 보리짚 따위의 셀룰로오스를 포함하고 있는 바이오매스 물질을 분해하여, 그것으로부터 새로운 대체에너지를 얻으려는 연구는 많은 사람들에 의하여 수행되고 있다. Figure 2-3은 논문수로 살펴본 바이오연료 관련 국외 및 국내 동향을 나타내었다. 전 세계적으로 바이오연료 관련 논문은 1990년대 초반 발표되

기 시작하여 지속적으로 증가하는 추세를 보이며, 특히 2000년대 후반부터 바이오매스를 이용한 바이오에탄올 및 바이오디젤과 같은 바이오연료의 연구가 활발하게 발표되고 있다. 바이오연료 관련 논문의 총 15,000여 건 중 국내 연구자들의 논문은 1990년대 후반부터 게재되기 시작하였고 2010년 현재까지 약 250여 건으로 나타났다[9]. 국내의 바이오연료 관련 논문은 화학공학, 생화학, 유전학 및 분자생물학 분야 등 여러 분야에서 활발히 연구가 진행 중에 있다. 여러 분야에서의 연구 논문이 나타나고 있지만 그 중 몇 개 논문의 연구 내용 및 연구 결과를 소개하면 다음과 같다.

첫 번째, 단국대학교에서 연구하고 한국수소 및 신에너지학회 논문집에 2004년 게재된 “셀룰로오스의 분해특성 및 연료물질 생성”이라는 논문에서는 셀룰로오스에 대한 열분해·액화반응을 시행하여 열화학적 전환에 따른 분해 특성을 조사하고, 고옥탄가의 연료물질 및 석유화학 원료 대체물질의 전환 수율과 생성물의 농도 변화 등을 검토하여 대체에너지 생성에 대한 가능성을 연구하였다. 연구 결과 셀룰로오스를 400 °C에서 40분간 열분해·액화 반응시킨 경우 액상 생성물의 연소열량 6,920 cal/g, 질량 수율 34.0 %, 에너지 수율 57.9 %로 가장 효율가치가 큰 반응 조건으로 판단되었다[10].

두 번째, 경원대학교에서 연구하고 한국폐기물자원순환학회에 2010년 게재된 “폐지를 이용한 셀룰로오스 에탄올 생산공정에서 전처리과정의 영향”이라는 논문에서는 복사지, 신문지, 갱지 등을 원료로 셀룰로오스 에탄올을 생산하기 위해 산 및 알칼리 전처리과정에 따른 폐지의 리그닌의 함량변화 및 셀룰로오스 에탄올의 생산 수율과의 상관성을 연구하였다. 연구 결과 10 wt%의 황산을 이용하여 전처리과정을 진행하였을 때 가장 우수한 셀룰로오스 에탄올 수율을 얻는 것으로 나타났다. 또한 황산을 이용하여 전처리과정 후 리그닌의 제거특성을 확인한 결과 황산의 첨가량이 증가함에 따라 폐지의 리그닌 함량은 감소하였으며, 최적 황산 첨가량은 10 wt%인 것으로 연구 결과로 나타났다[11].

세 번째, 경북대학교와 한국에너지기술연구원에서 연구하고 한국화학공학회에 2001년 게재된 “연속식 장치를 이용한 아임계 및 초임계수하에서의 셀룰로오스 가수분해 특성”이라는 논문에서는 고압에서 셀룰로오스 슬러리를 정량적으로 공급할 수 있는 슬러리 펌프를 사용한 연속식 공정을 이용하여 셀룰로오스 분해반응 특성을 규명하고 온도, 압력, 체류시간 변화에 따른 셀룰로오스 전환율, 반응속도 변화 및 가수분해/열분해 반응 생성물의 농도 변화에 관하여 연구하였다. 연구 결

과 각 온도에서 압력이 증가함에 따라 가수분해율이 증가함을 보였고, 체류시간이 증가함에 따라 가수분해율은 감소하고, 열분해율은 증가함을 보였다[12].

네 번째, 충북대학교의 2001년 공학석사 학위논문인 “수용성 셀룰로오스 유도체의 라디칼 분해 및 속도론적 고찰” 이라는 논문에서는 수용성 셀룰로오스 유도체인 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC), 하이드록시프로필 셀룰로오스(HPC), 하이드록시프로필메틸 셀룰로오스(HPMC), 하이드록시에틸 셀룰로오스(HEC) 등을 라디칼 분해할 때, 셀룰로오스 유도체의 농도, 개시제의 종류 및 농도, 분해온도 및 시간이 분해속도에 미치는 영향을 조사하여 최적 분해조건 규명에 관한 연구를 하였다. 연구 결과 분해시간에 따라 수용성 셀룰로오스의 분해물의 점도 및 분자량을 조절할 때 개시제로써 과산화수소에 비해 과황산칼륨과 과황산암모늄의 분해능이 우수하였고 분해온도가 60 °C에서는 2시간, 70 °C에서는 1시간 이내에 분해반응이 거의 완결되는 것으로 나타났다. 또한 분해 온도 60 °C에서 시간에 따른 초기 분해속도 상수는 HEC, HPMC, HPC, CMC 순으로 나타났다. 이렇게 바이오 연료 관련 논문은 전 세계적으로나 국내에서 그 연구가 활발히 진행되고 있어 앞으로 화석연료를 대체 가능한 연료 물질의 연구 개발에 더욱 매진해야 할 것으로 사료된다[13].

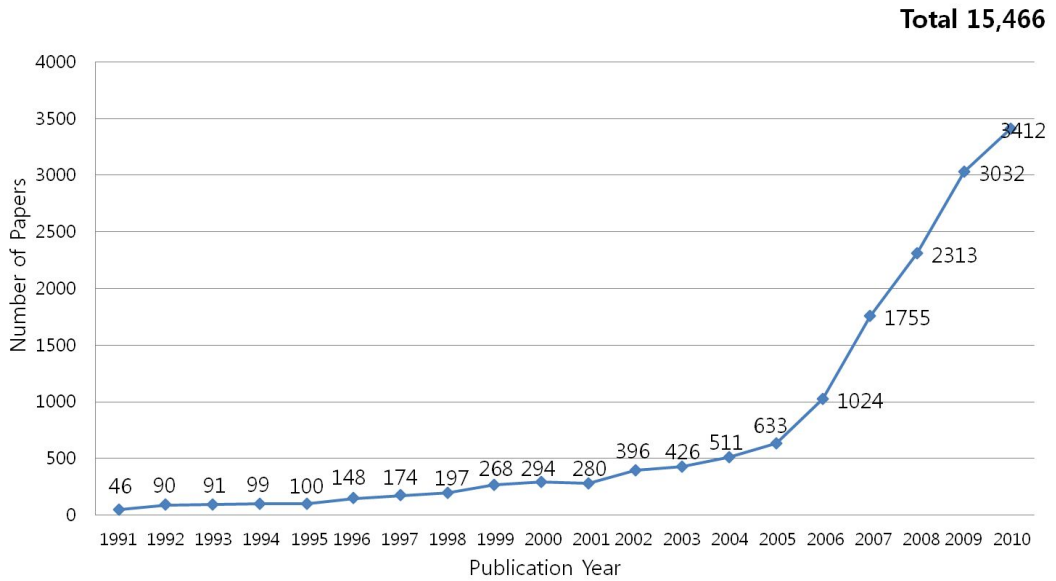


Figure 2. Biofuel relation overseas tendency looked at as the paper number.

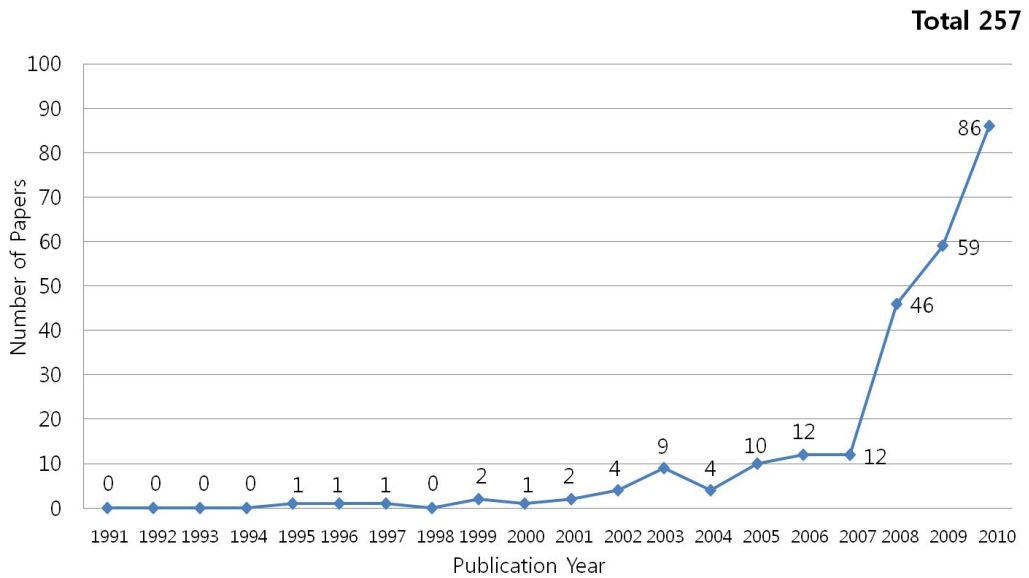


Figure 3. Biofuel relation interior of a country tendency looked at as the paper number.

1, 2, 3세대의 바이오연료는 바이오에탄올과 바이오디젤이 있으며 그 중 바이오에

탄올은 현재까지 전 세계적으로 연구가 가장 활발하게 진행 중에 있으며 또한 가장 상용화 되어있는 바이오연료이다. 1세대 바이오연료인 바이오에탄올은 곡물, 식물, 농작물 등의 식용 작물을 이용하여 제조함에 따라 자원 이용이 식량 공급을 위협한다는 것이 문제점으로 부각되어 2세대 바이오에탄올은 밀의 줄기, 목재 및 억새 등 다양한 곡물을 이용하여 바이오에탄올을 제조하였다. 3세대 바이오연료로 바이오디젤은 조류에서 추출한 연료를 이용하여 제조한다. 1990년대 초 식물성 유지를 에스테르 반응으로 만든 바이오디젤이 출현하고, 이로써 대체에너지로서의 바이오디젤에 대한 연구가 가속화 되었다. 바이오에탄올과 마찬가지로 바이오디젤은 에너지의 근원이 태양에너지이므로 고갈의 문제가 발생하지 않으며 폐자원으로도 활용이 가능한 장점이 있다. 하지만 바이오디젤은 조류연료의 높은 비용 문제로 인해 아직 상업화나 실용화 되지 못하고 있는 실정이다. 현재 가장 대표적인 바이오디젤 연구는 미세조류의 지질을 추출하여 바이오디젤로 전환하는 연구가 전 세계적으로 활발히 진행되고 있다[14].

메탄올은 유기성 폐기물로부터 발생하는 합성가스나 바이오가스로부터 생산이 가능하며 합성된 메탄올은 정제를 거쳐 연료나 화학물질의 원료 및 환경 시설에 필요한 탄소원으로 이용이 가능하다. 또한 4세대 연료로써 목재, 폐목재 등의 목질계 셀룰로오스를 이용한 바이오메탄올은 기술적으로 아무런 문제가 없이 연료로 사용이 가능하며 실제로 석유를 대체할 수 있는 것으로 알려져 있다. 오히려 성능, 환경적인 측면에서 기존 가솔린이나 디젤에 비해 훨씬 우월하지만 현재 경제성의 벽에 부딪혀 상용화가 어렵다는 것이 단점으로 꼽히고 있다.

본 연구에서는 수용성 셀룰로오스 유도체인 메틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 하이드록시프로필셀룰로오스, 하이드록시에틸셀룰로오스, 하이드록시프로필메틸셀룰로오스 등을 선택하여 라디칼을 분해할 때 라디칼 개시제의 종류, 분해온도 및 시간이 분해속도에 미치는 영향을 고려하여 최적 분해조건을 설정하였다. 생성된 증기는 반응기의 압력을 감압하여 증기생산을 용이하게 하였다. 또한 반응물이 포함된 증기를 연속적으로 응축·회수하여 최종 생성물로서 메탄올을 주생성물로 하는 휘발성 유기물을 얻는 기존 화석연료의 대체물질의 생성에 대한 가능성을 파악하고자 하였다.

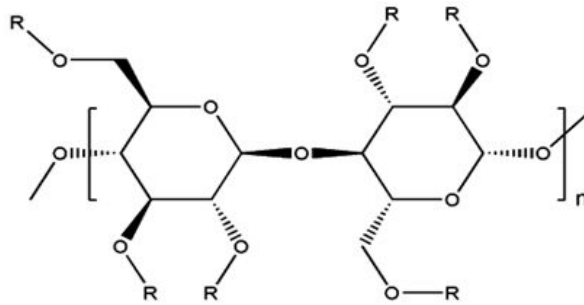
제2장 이론적 고찰

제1절 목질계 셀룰로오스

셀룰로오스는 목재 및 곡류로부터 얻어지며 지구상에 존재하는 가장 풍부한 천연 고분자 유기물의 하나로서 매년 약 $4 \times 1,011$ 톤씩 생산되고 있는 것으로 알려져 있으며 이를 에너지로 환산하면 약 $3 \times 1,021$ J에 해당한다. 벌목되는 목재 총량 중 5%가 아황산염이나 황산염 펄핑에 의해 셀룰로오스로 생산되며 이 중 약 500만 톤이 정제된 셀룰로오스로 가공된다. 정제된 셀룰로오스는 분자 내에서 3번 위치의 히드록시기와 인접한 글루코오스 잔기의 산소 원자 간의 수소결합, 분자 간 6번 위치의 히드록시기간의 수소 결합, 글리코시드의 산소결합에 의하여 물에 용해되지 않는 특성을 가지고 있다. 정제된 셀룰로오스의 35%는 화학적 부산물인 셀룰로오스 에스테르와 셀룰로오스 에테르로 전환되는데 이는 수용성을 나타내며 여러 기술로 응용이 가능하다. 응용분야는 식품산업, 제약산업, 미용산업, 석유산업 등이다[15].

셀룰로오스는 β -D-글루코피라노오스(β -D-glucopyranose) 단위로 구성되어 있으며, 하나의 글루코피라노오스 분자의 1번 탄소에 붙어 있는 수산기와 다른 하나의 4번 탄소에 붙어 있는 수산기가 탈수 반응하여 얻어진 β -D-글루코사이드 결합(β -D-glucosid linkage)으로 연결된 축합고분자이다. 선형 분자인 D-글루코오스(D-glucose)는 고리형태를 이루는 β -D-글루코피라노오스와 평형상태로 존재하기 때문에 사슬 말단을 이루는 1번 탄소(C-1)의 수산기는 알데히드가 갖는 환원성을 나타내고, 4번 탄소(C-4)의 수산기는 비환원성을 나타낸다. 가수분해에 의해 주 사슬이 절단되는 경우에도 각각 1개의 환원성 말단기와 비환원성 말단기가 발생한다[16].

셀룰로오스의 유도체는 반복단위에 존재하는 수산기의 위치에 따라서 분자의 크기와 입체장애의 영향으로 선택성을 보인다. 아세틸화, 메틸화, 에틸화, 하이드록시에틸화, 카르복시메틸화에 있어서 수산기의 반응성은 C-6의 1급 알코올이 가장 크고, C-2, C-3의 2급 알코올 순으로 낮아진다.



Cellulose: R = H
 Methyl cellulose: R = CH₃ (40-90%) or H

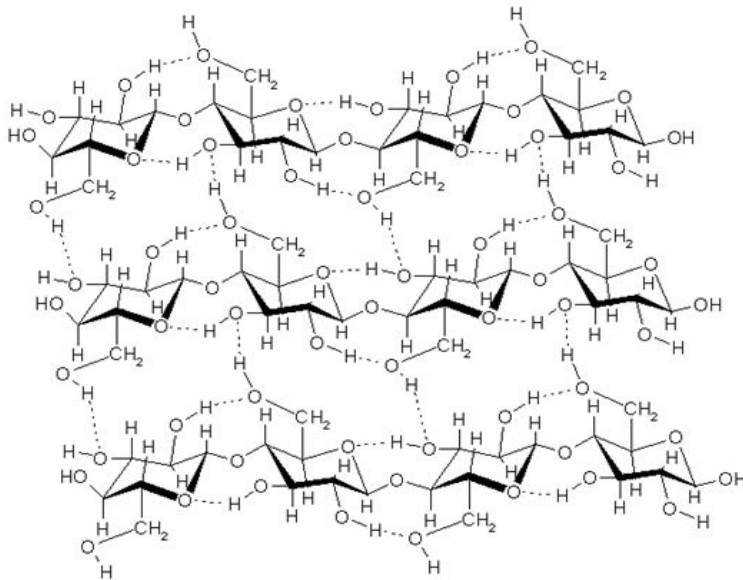


Figure 4. Coupling structure of the cellulose.

일반적으로 셀룰로스는 베타 포도당을 구성하는 1번 탄소에 결합된 -OH와 또 다른 베타 포도당 분자의 4번 탄소에 결합된 -OH가 반응하여 물이 빠져나가면서 글루코시드 결합이 형성되고, 계속 같은 방법으로 수 많은 베타 포도당이 연결되어 있는 고분자를 말한다. 두 개의 베타 포도당이 연결되어 형성된 이당류 분자를 셀로비오스(cellobiose)라고 부른다. 셀로비오스는 계속해서 수천 수만 개의 베타 포도당과 결합하고, 글루코시드 결합이 계속되면 셀룰로스가 만들어 진다. 일반적으로 셀룰로스는 글루코스(C₆H₁₀O₅)를 반복 단위로 한 결정성이 큰 선형의 축합 고분자로 각 단량체에 존재하는 -OH 그룹 사이의 수소결합으로 인한 단단한 고분자 사

슬로 이루어져 있으며 그 결합방식으로 인해 일반 유기용매에는 잘 녹지 않는다. 따라서 -OH 그룹을 아세틸화 또는 에테르화 반응에 의해 치환하면 다양한 유도체를 얻을 수 있다. 이와 같이 -OH기를 개질하면 분자간 수소결합을 억제할 수 있으므로 용해도의 증가를 기대할 수 있다. 이와 같은 방법으로 제조된 셀룰로스 유도체에는 셀룰로스 나이트레이트(CN), 셀룰로스 아세테이트(CA), 셀룰로스 디아세테이트(CDA), 셀룰로스 프로피오네이트(CAP), 메틸 셀룰로스(MC), 에틸 셀룰로스(EC) 등이 있다. 이중 메틸 셀룰로스는 일반적으로 알칼리 존재하에서 셀룰로스에 디메틸황산을 작용시켜 합성하는데, 제조 조건에 따라 치환도가 다른 여러 가지 메틸셀룰로스가 생긴다. 일반적으로 백색 고체이나, 메틸화 정도에 따라 다소 다르다. 치환도 0.1~0.9(OCH₃이 2~16 %)의 것은 4~10 % 수산화나트륨 수용액에 녹고, 1.6~2.0(OCH₃이 26.5~32.6 %)의 것은 찬물에 녹으며, 2.4~2.6(OCH₃이 34~38 %)의 것은 유기용매에 녹아 끈끈한 용액이 된다. 수용성인 것은 풀·점조제(粘稠劑)·화장품·식품 등에 사용되고, 알칼리에 녹는 것은 피륙의 가장자리를 굳히거나 필름제조 등에 사용된다.

제2절 셀룰로오스의 저분자화

셀룰로오스의 경우 분자량이 크게는 300 kDa 이상으로 유지되는 고분자이며, 셀룰로오스의 종류에 따라 성질이 다르지만 거의 대부분 분자량이 200 kDa 이상일 경우 용해시키기 어렵고 용해시켰을 경우 용액의 점도가 높아져 가공에 큰 문제가 된다. 분자량이 큰 셀룰로오스를 물리적, 화학적, 생물학적, 그리고 광화학적 방법 등을 사용하여 분자량을 조절 하는 것을 분자량 조절이라 정의한다. 분자량 조절을 위한 대표적인 방법으로는 물리적 방법, 생물학적 방법, 화학적 방법, 광학적 방법 등이 있다[17-19].

셀룰로오스를 저분자화 할 때 물리적 방법의 대표적인 방법으로는 초음파(ultrasound) 방법이나 microwave를 이용한 방법이 있다. 근래에 들어 초음파를 이용한 다당류의 저분자화와 관련된 문헌이 많이 보고되어지는데 초음파를 이용하는 방법은 특별한 후처리(post-treatment) 공정이 필요하지 않고 상온에서 공정이 가능하며 제조된 반응물의 분자량 분산도(PDI : polydispersity index)가 매우 좁은

값을 얻을 수 있다는 장점이 있다. 하지만 대량 반응이 어렵고 반응 효율이 낮아 대량 생산에는 적합하지 않는 단점이 있다[20].

생물학적인 방법은 갈색, 흰색 곰팡이를 직접 바이오매스에서 자라게 하여 이용하거나 이러한 미생물로부터 얻어진 Phenol oxidase, laccases, 과산화수소 생성효소 등과 같은 리그닌 분해효소들을 이용하는 방법 최근에 많이 사용되고 있다. 하지만 효소를 이용한 생물학적 방법은 저분자화 반응이 완료된 후 효소의 제거가 어려우며, 효소 자체의 안정성도 문제 시 되고 있고 또한 반응 시간이 오래 걸린다는 단점이 있다.[21-23]. 즉, 분자량의 조절이 어렵고 분해효소의 잔류 가능성 때문에 생물학적인 분자량 조절 방법은 응용 분야가 제한적이고 산업분야에서는 적합하지 못한 것으로 사료된다.

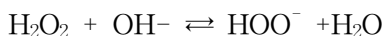
과산화수소나 오존과 같은 강산이나 강염기를 이용한 화학적인 방법은 대량반응이 쉽고 분자량의 조절이 어느 정도 가능하다는 장점이 있지만 저분자화 반응이 매우 불규칙하게 진행되고 회수율(yield)이 낮으며 반응 종료 후 처리 공정에 많은 비용이 든다는 단점을 갖는다[24-25].

감마선이나 전자빔을 이용한 광학적인 방법은 근래 들어 많이 사용되는 다당류의 저분자화 방법이다. 광학적인 방법은 발생 전원의 세기조절이 가능하여 공정제어의 편리성, 정확성, 에너지 효율성, 그리고 제품의 균일성을 가지며 연속 공정이 가능해 대량 생산이 가능하며, 전분(starch)이나 셀룰로오스(cellulose)들의 저분자화에는 매우 효과적인 것으로 보고되고 있다.[26-29] 그러나 아직 식품이나 의·약품에 방사선의 이용이 상당히 제한적이고 장치 설비비용이 매우 비싸다는 단점이 있다.

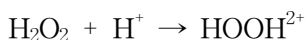
제3절 셀룰로오스의 라디칼 분해

다당류 고분자의 파괴는 과산화수소와 오존 등은 금속이온과 반응하여 발생하는 $\cdot\text{OH}$ 의 강력한 산화력으로서 유기물을 산화시키는 반응을 이용하는 것이다. 과산화수소는 일반적으로 약한 산성 상태로 공급되는데 이는 pH 6 이상에서는 분해가 많이 일어나고 pH가 상승함에 따라 분해속도가 증가하기 때문이다. 과산화수소의 주로 산화 반응에 사용되는데 흔히 발생기 산소 또는 활성을 가진 산소가 분자 안에 있기 때문이라고 생각하기 쉬우나 실제적으로 과산화수소의 분자 속에 두 산소

원자는 구별할만한 특이한 성질을 가지 않는다. 과산화수소와 오존의 반응성이 우수한 이유는 분자 속의 O-O 결합력이 약하기 때문이다. 그리고 유기화합물과의 반응에서는 무기화합물과의 반응과는 달리 약한 산화제로 작용한다. 과산화수소와 오존은 금속 촉매가 존재하면 O-O결합이 파괴되어 라디칼이 생성되므로 활성화되어 여러 물질을 산화 분해시킨다. 반응 경로와 생성되는 물질의 종류는 반응물의 조성 과 특성에 따라 매우 다르며, 반응 pH와 사용된 촉매에 따라 같은 유기물이라 하여도 다른 결과를 나타내는 다양한 반응을 일으킨다. 특히 과산화수소는 비교적 독성이 없고, 취급이 용이하며 산화반응 중에 생성되는 부산물은 독성이 매우 낮기 때문에 환경적 측면에서 안전하다고 볼 수 있다. 또한 자연 분해되면 물과 산소로 되어 다른 산화제에 비하여 환경적 측면에서 안전하고, 사용이 간편하며, 선택적인 산화반응을 하는 장점을 갖고 있다. 과산화수소의 성질을 살펴보면, 산성용액에서 다음의 평형반응이 정방향으로만 진행되기 때문에 과산화수소는 매우 안정하다.

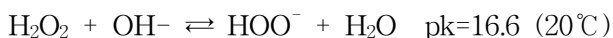


더욱 과산화수소가 수소이온과 반응함으로써 옥소늄이 생성된다.

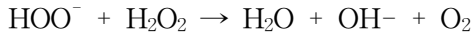


이들 옥소늄 이온은 과산화수소 분자를 친전자성(electrophilic character) 으로 만들어 과산화수소의 안정성을 높여준다. 용액 속에 산, 알코올 또는 케톤 같은 과산화 수소보다 더 친핵성(nucleophile) 물질들이 존재하면 양성자결합(protonation)이 이루어져 새로운 친전자성 중간체가 생성되고 이들은 다시 과산화 수소와 반응하게 되므로 과산화수소의 소모량을 증가시킨다.

알칼리 용액에서 과산화수소는 OH^- 와 반응하여 HO^{2-} (perhydroxyl ion)를 생성한다.



이 평형반응은 알칼리성이 증가할수록 진행되고, HOO^- 은 OH^- 보다 200배 이상으로 반응성이 우수하기 때문에 과산화 수소의 분해반응이 일어난다.



그러므로 알칼리 용액에서 HOO^- 가 공격할 수 있는 유기물이 존재하면 위의 반응들의 경쟁적으로 일어나므로 과산화수소의 분해가 촉진된다. 한편 과산화수소는 산성이나 중성상태에서 낮은 산화 상태의 금속 이온이 존재할 때 자유 라디칼을 생

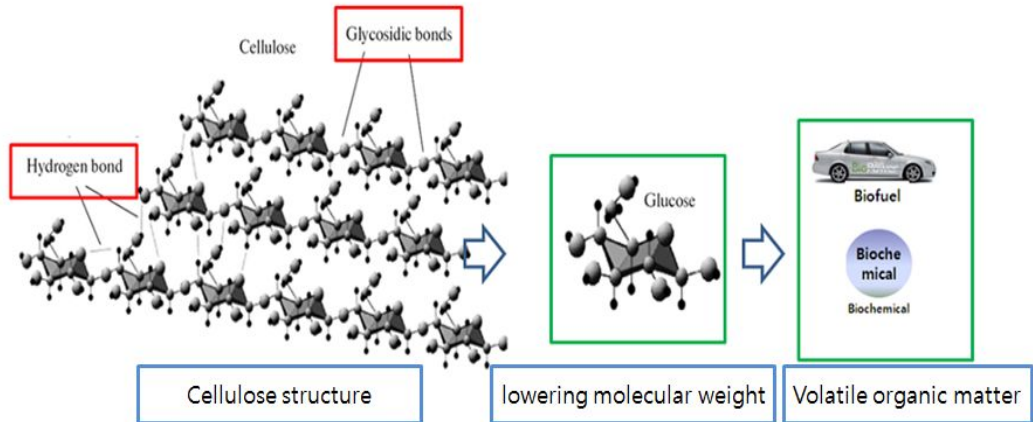
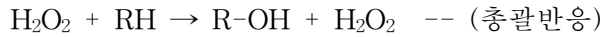
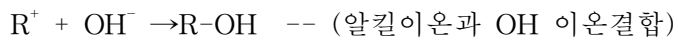
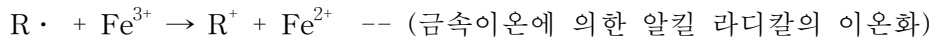


Figure 5. Volatile alcohol production by the disintegration of the cellulose.

성시키는 특성을 갖는다. 과산화수소가 활성화되면 $\cdot\text{OH}$ 및 $\text{HO}_2\cdot$ 이 형성되고 이들의 산화·환원 전위는 2.8V로 매우 높아 친전자성 유기물을 산화분해 시킬 수 있다.

수용성 다당류는 분자량이 크고 클루코시딕 결합(glycosidic bonds)로 결합되어 있기 때문에 용이하게 분해되지 않는다. 이러한 고분자를 분해하기 위해서는 강력한 화학반응을 요구하는데 본 연구에서는 라디칼 반응을 일으키는 과산화수소와 같은 라디칼 생성제를 사용하고 라디칼의 생성과 높은 에너지를 갖는 화학종을 생산하는 역할로서 금속이온을 도입한다. 라디칼의 생성은 철 및 구리, 바나듐, 니켈, 마그네슘과 같은 전이금속 류와 은, 백금, 로듐, 파라듐과 같은 귀금속염의 첨가에 의해 가속화된다. 라디칼 반응은 고분자 사슬을 파괴하는 동시에 알코올을 생성하는데 기여한다. 예를 들어 과산화수소를 라디칼 개시제로 사용하였을 때 OH 라디칼이 생성되고 셀룰로오스 및 알지네이트의 고분자 사슬을 공격하여 알킬라디칼을 생성시키며 이는 OH 이온과 반응하여 알코올이 생성되는 것이다.



$\cdot\text{OH}$ 은 유기물과의 반응에서 친전자성을 가지므로 다당류 중에 전자 공여체 그룹을 가진 화합물과의 반응이 훨씬 빨리 진행된다.

제3장 재료 및 실험 방법

제1절 재료

본 실험에서 사용한 재료는 지엘켄사에서 제조한 카르복시메틸셀룰로오스(Carboxy Methyl cellulose, CMC)와 Shin Etsu 화학사에서 제조한 메틸셀룰로오스(Methyl cellulose, MC) 15 centi poise를 사용하였다. 또한 sigma사에서 구입한 하이드록시프로필 셀룰로오스(Hydroxypropyl cellulose, HPC) 80,000, 100,000, 1,000,000 molecular weight(mass)와 80-125 centi poise(2% in H_2O_2 , 20°C)의 하이드록시 에틸 셀룰로오스(Hydroxyethyl cellulose, HEC), 40-120 centi poise(2% in H_2O_2 , 20°C)의 하이드록시프로필 메틸셀룰로오스(Hydroxypropyl methyl cellulose, HPMC)를 사용하였다. 개시제로써 저분자화 시키는데 사용한 과산화수소(Hydrogen peroxide, H_2O_2)는 대정화금에서 제조한 30% 순도의 것을 처리 없이 사용하였으며, 쇼와화학품 주식회사에서 제조한 황산제이철(III) sulfate, $Fe_2(SO_4)_3$ 과 대정화금에서 제조한 98%의 과황산칼륨(Potassium persulfate, $K_2S_2O_8$)을 사용하였다.

제2절 실험방법

1. 수용성 셀룰로오스를 이용한 알코올 제조 공정

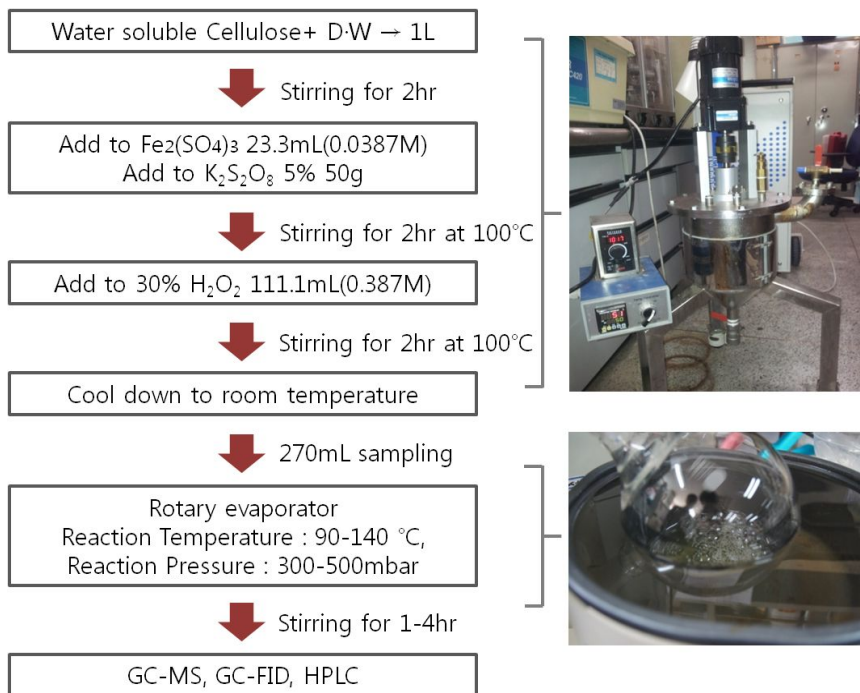


Figure 6. Experimental procedure for preparation of alcohol from water soluble cellulose.

수용성 셀룰로오스 유도체를 분해할 때 수용성 셀룰로오스 유도체 용액의 농도, 반응온도 및 반응시간을 변화시켜 분해실험을 행하였다. 수용성 셀룰로오스를 중량 비로 수용액 1, 2, 3, 4, 5, 6, 15 wt% 로 1000 L 제조하기 위하여 증류수와 2시간 동안 교반하여 녹인다. 이때 두 가지의 방법으로 실험을 행하였는데 첫 번째 실험은 전처리를 거치지 않고 바로 감압반응기에서 촉매제와 개시제를 첨가하여 반응시켰다. 촉매제로는 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 을 0.0387 Mole/L로 하여 첨가하고 여기에 라디칼 분해 개시제인 H_2O_2 3 % 0.387 Mole/L를 첨가하여 반응용기에 넣고 반응온도 70-140 °C, 반응압력 300-500 mbar, 반응시간 1-4시간으로 변화시켜 실험을 행하였다. 두 번째 실험은 감압 반응을 하기 전 전처리를 실시하였는데 임펠러 반응기를 사용하여 촉매제와 개시제를 첨가함으로써 고분자인 셀룰로오스를 저분자화 시켰다. 위와 동일한 촉매제를 첨가하고 난 후 온도를 100 °C에서 2시간 동안 가열 반응 시켰다. 2시간 반응이 끝난 후 개시제인 H_2O_2 3 % 0.387 Mole/L와 KPS($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) 5 % (50 g)를 첨가하여 반응용기에 넣고 반응온도 100 °C에서 시간 별로 전처리를 실시하였다. 전처리가 종료된 시료는 감압 회분식 반응기(Lotary Evaporator)상에서 위와 동일하게 실험을 행하였다. 전처리와 감압 반응을 통해 얻어진 시료는 용축물과 잔류물로 구분하여 회수하였으며, GC-MS, GC-FID, HPLC를 이용하여 정성 및 정량, 평균분자량을 측정하였다.

Table 3. Experiment condition radical degradation of water soluble cellulose derivatives.

Cellulose	Conc. of Cellulose(wt%)	Conc. of H ₂ O ₂ (wt%)	Conc. of K ₂ S ₂ O ₈ (wt%)	Temp.(°C)	Time(hrs.)
MC	1	3	-	90	4
	2				
	3				
	4				
	5				
	6				
MC	5	3	-	90	4
				100	
				110	
				120	
				140	
MC	15	3	5	90	5
CMC	3	3	-	70	4
				80	4
				100	2
				120	2
HPMC	3	3	-	100	2
				5	
HEC	3	3	-	100	4

2. 감압회분식반응장치(Rotary Evaporator)

본 연구에서 용매 분리 및 농축에 사용한 감압회분식반응장치는 농축플라스크에 있는 시료의 온도를 조절해주는 수조(Heating Bath)와 회전 속도를 조절해 주는 콘트롤러 그리고 증발된 용매를 냉각시켜주는 둥근 나선 모양의 Glass Assembly, 감압을 걸어주는 Vacuum Controller System, 대기압 이하의 압력에서 기체를 흡입하여 대기압에서 배출하는 데 사용되는 Vacuum Pump, Distillation Chiller로 구성되어있다. 시료가 들어있는 농축플라스크의 온도를 조절해주는 수조(Heating Bath)는 Water Bath용으로는 20-95 °C 사이에서 온도를 설정할 수 있으며, 물 대신 오일을 사용하면 보다 높은 온도에서의 고비점 물질 응축이 가능하다. 표준 증류를 위한 Glass Assembly 장치는 대용량의 시료를 연속적으로 주입할 수 있게 설계되어 있으며, 내부에 온도 센서가 있어 증기 온도 측정이 가능하다. 온도 변화를 방지하기 위해 냉 온수를 지속적으로 공급, 순환시켜 온도를 강제로 일정하게 유지해주는 Distillation Chiller는 냉각 시 단순히 실온의 수돗물을 순환시켜 냉각하는 방식과 냉매를 이용하여 냉각시킨 물을 순환시켜 냉각하는 방식이 있다.

실험은 다양한 온도 조건과 압력 조건에서 교반속도 약 40rpm으로 수행하였으며 먼저 일정량의 셀룰로오스 수용액과 과산화수소, 황산제이철을 농축플라스크에 투입한 후 반응기 본체에 고정시키고 수조(Heating Bath)의 온도를 설정하여 가열하면서 Vacuum Pump로 공기를 빼낸다. 저온에서 냉각수를 공급하여 증류 속도를 증가시키기 위해 Distillation Chiller의 냉각 온도를 영하 10 °C로 설정한다. Vacuum Controller System에서 압력은 서서히 감압시켜줌으로써 반응을 안정화시킨다. 수조의 열을 골고루 전달하고 증발을 좀 더 쉽게 일으켜 표면적을 넓게 해주기 위하여 농축플라스크를 40rpm으로 회전시켜준다. 반응 후 응축된 시료는 반응기의 농축플라스크를 분리하여 여과하지 않고 용액과 잔류물로 분리한다. 응축 분리된 반응 용액은 GC-MS를 이용하여 용액 내 주성분들의 분포를 확인하였다.

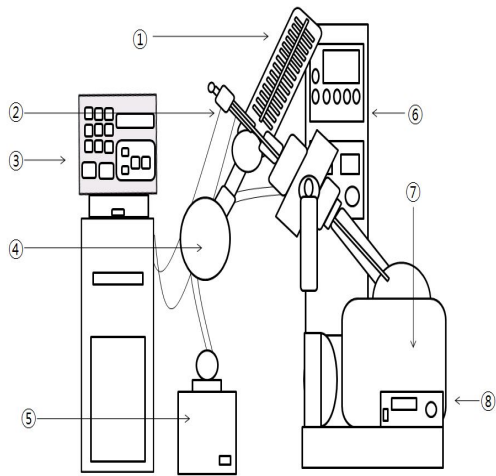


Figure 7. Schematic diagram of Rotary Evaporator.

- ① 냉각부(Glass Assembly)
- ② H₂O₂ 주입부
- ③ Distillation Chiller
- ④ Receiving Flask
- ⑤ Vacuum Pump
- ⑥ Vacuum Controller System
- ⑦ 반응수조(Heating Bath)
- ⑧ 반응수조 온도 Controller

3. GC-MS(Gas Chromatograph - Mass Spectrometer) 분석

고압회분식반응기 및 감압회분식반응기에서 반응 후 분해되어진 시료는 Gas Chromatograph (Shimadzu GC-2010) - Mass Spectrometer(Shimadzu GCMS - QP2010 Plus)를 사용하여 분석하였다. MSD(Mass Spectrometer Detector)를 사용하였고 분석 조건은 Oven temp. 50 °C 등온으로 Injector temp. 220 °C, Detector temp. 200 °C, Split Ratio(분열 비율)는 100 : 1, 전류는 100mA로 고정하였으며 운반가스로는 30 mL/min He(99.999%) 가스를 사용하였다. 컬럼은 폴리에틸렌글리콜

(Poly ethylene glycol) 정지상으로 코팅된 DB-WAX capillary column(Lenth 30 m × Diam. 0.250 mm × Film 0.25 μm)을 이용하여 초기 온도 50 °C에서 분당 20 °C 씩 240 °C 까지 올렸고 마지막 유지 시간을 5분을 주어 총 분석 시간은 15.5 분으로 하였다.

Table 4. Analytical conditions of Gas Chromatograph-Mass Spectrometer.

Instruments	Parameters
Chromatographic system	Shimadzu GC-2010, QP2010 Plus
Detector	MSD(Mass Spectrometer Detector)
Column	DB-WAX(30 m * 0.25 mm * 0.25 μm)
Inlet temperature	220 °C
Injection temperature	1 μℓ
	Initial 50 °C, 1min
Oven temperature	20 °C/min to 240 °C
	Final 240 °C
Detector temperature	250 °C
Carrier gas	Helium

4. GC-FID(Gas Chromatograph - Flame Ionization Detector) 분석

고압회분식반응기 및 감압회분식반응기에서 반응 후 분해되어진 시료는 Gas Chromatograph - Flame Ionization Detector(HEWLETT PACKARD - HP 6890 Series GC System)를 사용하여 분석하였다. 분석 조건은 oven temp. 50 °C 등으로 Injector temp. 220 °C, Detector temp. 250 °C, Split Ratio(분열 비율)는 45 : 1, 운반가스로는 30 mL/min He(99.999%) 가스를 사용하였으며, 45 mL/min H₂(99.999%)와 350 mL/min Air를 사용하였다. 컬럼은 폴리에틸렌글리콜(Poly ethylene glycol) 정지상으로 코팅된 DB-WAX capillary column(Lenth 30 m × Diam. 0.250 mm × Film 0.25 μm)을 이용하여 초기 온도 50 °C에서 분당 20 °C 씩 240 °C 까지 올렸고 마지막 유지 시간을 5분을 주어 총 분석 시간은 GC-MS와 마찬가지로 15.5 분으로 하였다.

Table 5. Analytical conditions of Gas Chromatograph-FID.

Instruments	Parameters	
Chromatographic system	HP 6890 Series GC System	
Detector	FID(Flame Ionization Detector)	
Column	DB-WAX(30 m * 0.25 mm * 0.25 μ m)	
Inlet temperature	220 $^{\circ}$ C	
Injection temperature	1 μ l	
Oven temperature	Initial 50 $^{\circ}$ C, 1 min	
	20 $^{\circ}$ C/min to 240 $^{\circ}$ C	
	Final 240 $^{\circ}$ C	
Detector temperature	250 $^{\circ}$ C	
Carrier gas	Helium	
Detector gas	Air	350 mL/min
	Hydrogen	45 mL/min
	Helium make-up gas	30 mL/min

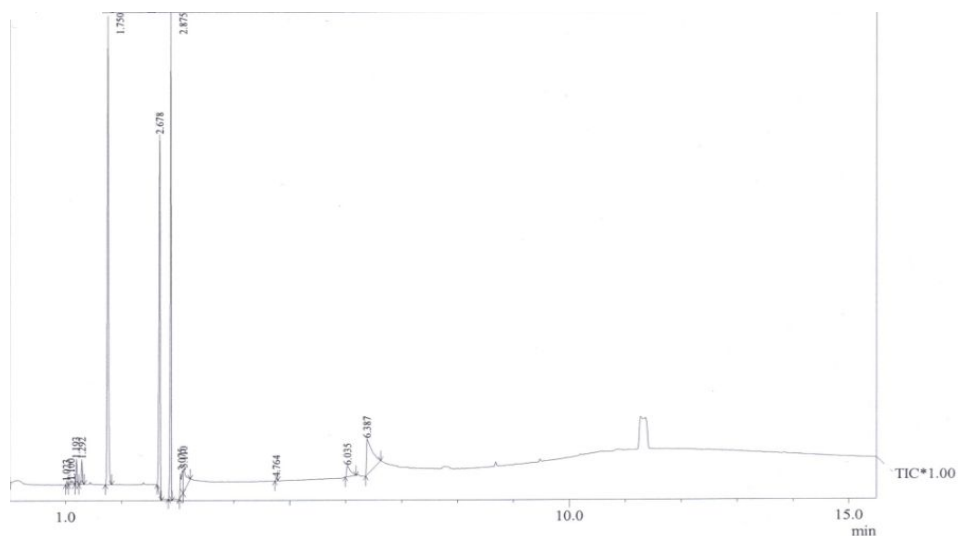
5. HPLC(High performance liquid chromatography) 분석

비휘발성 성분 또는 열적으로 불안정한 물질을 쉽게 분리하기 위하여 사용된 고효율 액체 크로마토그래피 분석 장비는 SHIMADZU사의 HPLC를 사용하였다. 겔 침투크로마토그래프(GPC)를 사용하여 셀룰로오스 유도체의 평균분자량을 측정하였으며, 컬럼은 Asahipak 컬럼(GF-7m HQ, 7.5mm \times 300mm)과 Asahipak 가드컬럼(GF-1G 7B, 7.5mm \times 50mm)(Showa Denko America)을 연결하여 사용하였다. Pump mode는 Isocratic flow, Pump flow는 0.5 mL/min, Oven Temperature는 35 $^{\circ}$ C(maximum Temperature : 85 $^{\circ}$ C)로 하여 총 분석 시간은 35분으로 하였다.

셀룰로오스 수용액을 0.5 %(w/v)로 희석하여 20 μ L 씩 시료 주입기로 컬럼에 주입하였으며, 이동상과 셀룰로오스 유도체 용액은 0.45 μ m 막여과기(미국, Milipore Inc.)를 이용하여 여과한 후 사용하였다. 검량선 작성 시 표준물질은 Pullulan을 사용하였으며 분자량별로 342-805,000까지 총 10개의 표준물질을 분석하였다.

제4장 결과

수용성 셀룰로오스 유도체인 MC, CMC, HPMC, HEC, HPC, PDB(Potato Dextrose Broth), pure cellulose 등을 선택하여 라디칼 분해할 때 셀룰로오스의 종류 및 농도, 개시제의 종류, 분해온도 및 시간이 분해속도에 미치는 영향을 고려하여 최적 분해조건을 설정하였다. 생성된 증기는 반응기의 압력을 감압하여 증기생산을 용이하게 하고 반응물이 포함된 증기를 연속적으로 응축·회수하여 최종 생성물로서 메탄올을 주생성물로 하는 휘발성 유기물을 얻고자 하였다. 셀룰로오스 농도 1, 2, 3, 4, 5, 6, 15 wt%, 반응 온도 90-140 °C, 반응압력 300-500 mbar, 반응 시간 1-4시간으로 변화시켜 진행하였다. 반응 후 회수된 시료는 GC-MS, GC-FID, HPLC의 분석 장비를 이용하여 정성, 정량, 평균 분자량 등을 측정하였다. 라디칼에 의한 수용성 셀룰로오스 유도체 분해 시 개시제로 인산, 과산화수소, 황산제이철을 사용하였을 때, 셀룰로오스 유도체의 분해에 미치는 영향을 분석한 결과 인산을 사용하였을 경우에는 거의 분해가 일어나지 않았으며, 과산화수소와 황산제이철을 사용하였을 경우 분해가 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 인산을 사용하여 분해시킨 결과 인산의 개시효율이 매우 작아서 라디칼 생성이 어렵기 때문에 분해율이 저조한 것으로 판단된다. 반면에 과산화수소와 황산제이철을 동시에 사용하였을 경우 쉽게 라디칼을 생성하고, 그 생성된 라디칼이 셀룰로오스 유도체 사슬을 공격함으로써 분해가 일어나는 것을 확인할 수 있었다. Figure 8과 Table 6은 셀룰로오스 종류 및 농도별, 반응온도별, 반응시간별로 반응 후 응축물을 GC-MS로 정성 분석한 결과이다.



Peak Report TIC											
Peak#	R.Time	L.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	A/H	Mark	Name	
1	1.023	1.000	1.050	105852	0.19	74716	0.21	1.41		Carbon dioxide (CAS) Dry ice \$\$ R 74	
2	1.100	1.050	1.167	227890	0.40	92452	0.26	2.46	V	Formaldehyde (CAS) BFV \$\$ Fyde \$\$	
3	1.193	1.167	1.233	825201	1.46	624275	1.73	1.32	V	Acetaldehyde (CAS) Ethanal \$\$ Acetal	
4	1.292	1.233	1.333	761306	1.35	610328	1.69	1.24	V	Formic acid, methyl ester (CAS) Methyl	
5	1.750	1.708	1.825	17286074	30.62	11514918	31.88	1.50		Methanol (CAS) Carbinol \$\$ Methylol	
6	2.678	2.633	2.708	13350684	23.65	8835657	24.47	1.51		Water (CAS) Ice \$\$ Water vapor \$\$ D	
7	2.875	2.833	2.900	12541574	22.22	11974383	33.15	1.04		Water (CAS) Ice \$\$ Water vapor \$\$ D	
8	3.075	3.033	3.092	1722966	3.05	590027	1.63	2.92		Water (CAS) Ice \$\$ Water vapor \$\$ D	
9	3.110	3.092	3.225	2023286	3.58	556714	1.54	3.63	V	2-Propanone, 1-methoxy- (CAS) CH3C	
10	4.764	4.733	4.792	122430	0.22	83478	0.23	1.46		2-Propanone, 1-hydroxy- (CAS) Aceto	
11	6.035	5.992	6.183	1263544	2.24	275000	0.76	4.59		Acetic acid (CAS) Ethylic acid \$\$ Vine	
12	6.387	6.358	6.625	6220640	11.02	886344	2.45	7.01		Formic acid (CAS) Bilorin \$\$ Myrmicy	
				56451447	100.00	36119292	100.00				

Figure 8. A chromatogram of GC-MS typical of the condensed liquid from the cellulose.

Table 6. Qualitative analysis from the disintegration of the cellulose.

Cellulose	Reaction Temperature (°C)	Reaction Time (hour)	Area(%)								
			MeOH	CO ₂	Form aldehyde	Acet aldehyde	Formic acid methylester	Acetone	Acetic acid	Formic acid Bilirin	H ₂ O
CMC 3wt%	70	1	5.2	0.9	-	1.3	-	-	1.0	-	89.2
	80	1	1.1	1.7	-	4.1	-	0.7	0.6	-	91.2
	100	0.5	5.0	1.0	-	4.4	-	1.0	1.5	-	83.9
	120	0.5	1.7	2.9	-	8.3	-	1.7	1.3	-	80.8
MC 1wt%	90	1	16.4	2.1	-	-	8.2	-	-	-	73.3
MC 2wt%	90	1	38.1	0.5	-	0.9	2.2	-	-	-	54.6
MC 3wt%	90	1	41.2	0.4	-	3.0	1.2	0.5	-	-	50.4
MC 4wt%	90	1	32.2	-	0.5	3.4	3.9	0.8	-	-	59.2
MC 5wt%	90	4	27.55	-	-	1.32	1.21	-	-	9.92	44.03
	100	4	32.24	-	-	2.99	1.68	-	-	-	57.99
	110	4	32.69	-	0.49	3	2.27	-	-	-	57.15
	120	4	34.93	-	0.25	2.31	0.76	0.06	-	-	61.58
	130	4	36.35	-	0.41	4.48	0.88	0.62	-	-	57.26
	140	4	37.95	-	0.2	4.56	0.93	0.48	-	-	55.89

Cellulose	Reaction Temperature (°C)	Reaction Time (hour)	Area(%)								
			MeOH	CO ₂	Form aldehyde	Acet aldehyde	Formic acid methylester	Acetone	Acetic acid	Formic acid Bilorin	H ₂ O
MC 6wt%	90	1	32.68	-	0.2	3.46	1.5	0.25	-	-	60.69
MC 15wt%	90	4	49.94	-	-	0.81	0.56	-	-	3.86	54.17
HPMC (40-60cP) 3wt%	100	1	20.1	4.2	-	3.1	1.2	-	3.0	-	67.2
HPMC (80-120cP) 3wt%	100	1	22.4	0.9	0.3	3.6	-	0.5	2.7	-	63.0
HPC 3wt%	100	1	0.8	-	-	25.1	-	2.3	12.4	-	53.2
HEC 3wt%	100	1	4.3	1.3	-	3.2	-	4.2	4.4	-	72.5
Pure Cellulose	90	1	4.1	-	-	-	-	-	-	-	90.0

제1절 methyl cellulose 라디칼 분해 반응에 따른 GC분석

1. methyl cellulose의 농도에 따른 생성물 GC 분석

감압 회분식 반응기상에서 MC(methyl cellulose)의 농도에 따른 실험은 MC 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7wt% 수용액 270 mL와 과산화수소 3% 30 mL에 0.387 Mole/L의 황산 제이철 6.3 mL를 첨가하여 반응용기에 넣고 반응온도 90℃에서 교반속도 40rpm으로 반응시키면서 압력을 300 mbar까지 감압하였다. 여기서, 압력을 급하게 감압시키면 반응 용기에 있는 용액이 끓으면서 냉각 수취부로 역류하기 때문에 압력이 안정화 될 때까지 천천히 압력을 300 mbar까지 내려 안정화된 이후 반응물이 약 1/5 정도 남았을 때 응축물을 채취하였다. 채취한 응축물은 GC-MS를 이용하여 정성 분석 하였으며 GC-FID를 이용하여 내부표준법(Internal standard)으로 정량 분석 하였다.

GC-MS를 이용하여 정성 분석한 결과는 Table 7과 Figure 9에 나타내었다. 반응 온도 90 ℃에서 MC 1 wt%는 MeOH, Acetaldehyde, H₂O이 검출 되었으며 주요 물질인 MeOH은 4.24 area%로 검출되었다. MC 2 wt%에서는 MeOH, Carbon dioxide, Acetaldehyde, Acetic acid, Water이 검출 되었으며, 주요 물질인 MeOH은 22.19 area%로 검출되었다. MC 3 wt%에서는 MeOH, Carbon dioxide, Formaldehyde, Acetaldehyde, Formic acid, Formic acid Bilorin, Water이 검출 되었으며, 주요 물질인 MeOH은 24.17 area%로 검출되었다. MC 4 wt%에서는 MeOH, EtOH, Carbon dioxide, Acetaldehyde, Formic acid, Acetone, Acetic acid, Formic acid Bilorin, Water이 검출되었으며, 주요 물질인 MeOH은 35.16 area%로 검출되었다. MC 5 wt%에서는 MeOH, Formaldehyde, Acetaldehyde, Formic acid, Acetone, Water이 검출되었으며, 주요 물질인 MeOH은 39.83 area%로 검출되었다. MC 6 wt%에서는 MeOH, Carbon dioxide, Formaldehyde, Acetaldehyde, Formic acid, Acetic acid, Water이 검출되었으며, 주요 물질인 MeOH은 43.92 area%로 검출되었다. MC 7 wt%에서는 MeOH, Formaldehyde, Acetic acid, Formic acid Bilorin, Water이 검출되었으며, 주요 물질인 MeOH은 5.49 area%로 검출되었다.

GC-FID를 이용한 MeOH의 정량 분석 방법은 내부표준법인 EtOH factor를 기준으로 area를 정량 하였다. 응축물 0.99 mL에 농도를 알고 있는 0.01 mL을 주입하

여 시료를 만들고 그 중 1 μ l를 GC-FID로 분석하였으며 그 결과는 Table 8과 Figure 10에 나타내었다. 각 농도별로 얻어진 시료를 분석한 결과 MeOH의 농도는 MC 1 wt%에서 83.85 mg/L, MC 2 wt%에서 260.63 mg/L, MC 3 wt%에서 354.01 mg/L, MC 4 wt%에서 302.07 mg/L, MC 5 wt%에서 537.91 mg/L 마지막으로 MC 6 wt%에서 602.39 mg/L로 나타났다. 메탄올의 생성량은 MC 1, 2, 3, 4, 5, 6 wt%에서 각각 16.09, 57.86, 88.15, 87.60, 139.86, 144.57 mg/L로 나타났다.

GC-MS를 이용한 정성 분석 결과 MC 5, 6 wt%에서 MeOH의 area%가 각각 39.83, 43.92로 가장 높게 얻어졌으며, 이는 MC 5, 6 wt%가 반응의 최적 농도 조건임을 위의 실험을 통하여 알 수 있었다. GC-FID를 이용하여 메탄올의 생성량을 분석한 결과 역시 GC-MS와 마찬가지로 MC 5, 6 wt%에서 각각 139.86, 144.57 mg/L으로 가장 많은 MeOH을 얻어내었으며 이는 정성 분석 결과와 유사한 것으로 나타났다.

1.1 정성 분석(GC-MS)

Table 7. Qualitative analysis of condensed liquid from methyl cellulose reaction with various concentrations.

MC concentration (wt%)	Reaction Time (hour)	Product distribution (Area %)								
		MeOH	CO ₂	Form aldehyde	Acet aldehyde	Formic acid methylester	Acetone	Acetic	Formic acid Bilorin	H ₂ O
1	4	4.24	-	-	1.7	-	-	-	-	88.22
2	4	22.19	0.6	-	3.56	-	-	1.57	-	65.62
3	4	24.17	1.06	0.26	1.79	0.75	-	-	11.47	60.5
4	4	35.16	0.92	-	1.84	1.27	0.26	2.88	17.43	39.17
5	4	39.83	-	0.29	1.73	1.37	0.29	-	-	48.92
6	4	43.92	0.36	0.36	2.44	1.6	-	2.47	-	46

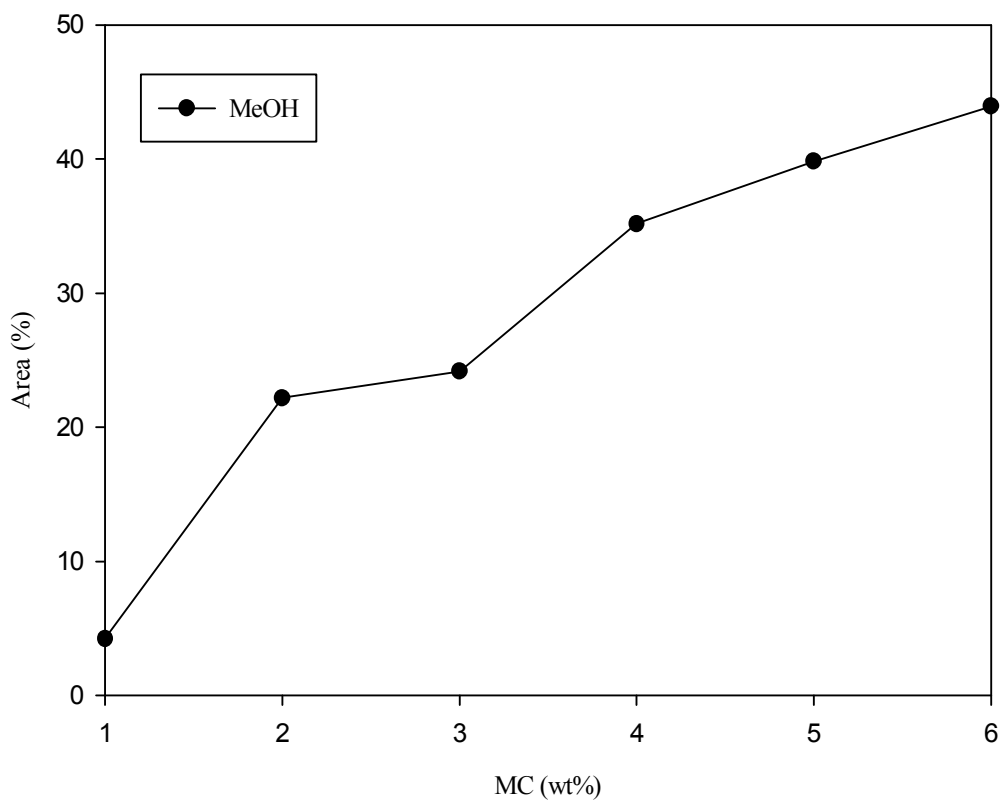


Figure 9. Qualitative analysis of condensed liquid from methyl cellulose with various concentrations.

1.2 정량 분석(GC-FID)

Table 8. Determination of the quantitative factor for ethanol as a internal standard compound.

Number	MeOH area	EtOH area	factor(f)
1	5654.8	10805.2	1.911
2	10735.8	21941.2	2.044
3	10705.1	21812.7	2.038
Average	9031.9	18186.4	1.997

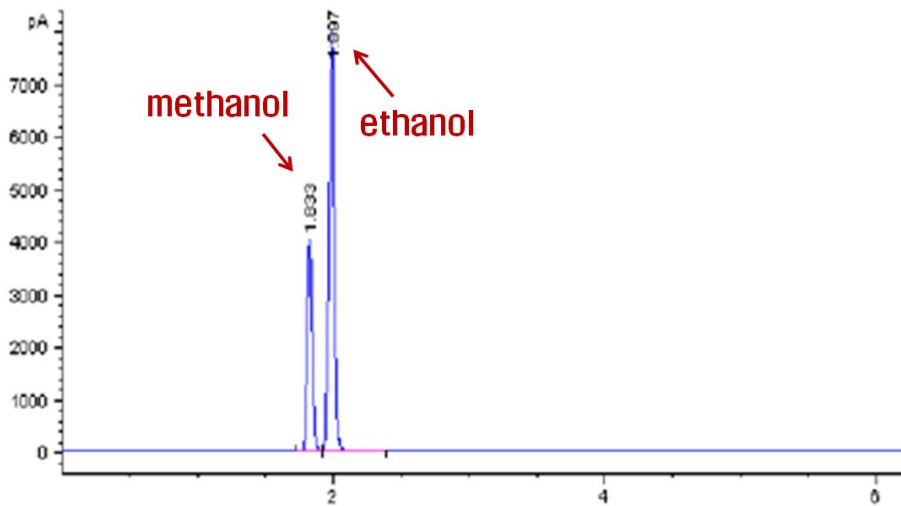


Figure 10. Chromatogram analyzed result of the uses the internal standard method ethanol and methanol.

Table 9. Concentration of the methanol by internal standard analysis with condensed liquid from methyl cellulose radical reaction.

MC concentration (wt%)	Reaction Time (hour)	MeOH concentration (mg/L)	Condensation amount (mL)	MeOH Product amount (mg/L)
1	4	83.85	192	16.099
2	4	260.63	222	57.860
3	4	354.01	249	88.149
4	4	302.07	290	87.599
5	4	537.91	260	139.858
6	4	602.39	240	144.573

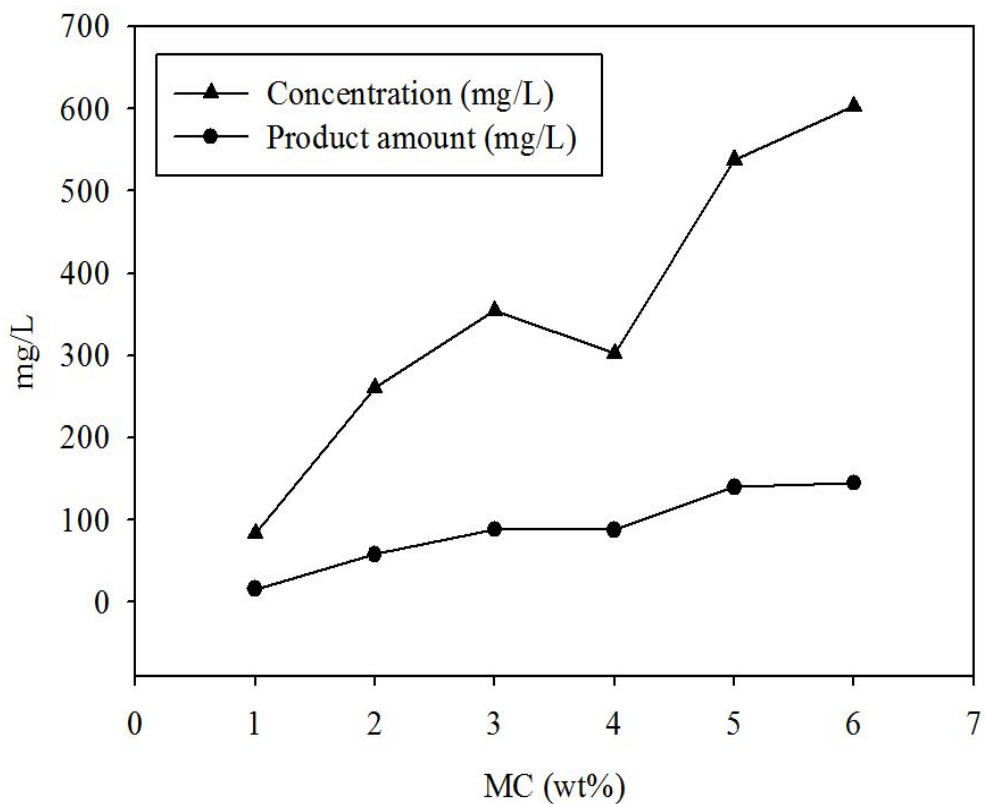


Figure 11. Concentration of the methanol by internal standard analysis with condensed liquid from methyl cellulose radical reaction.

2. methyl cellulose의 농도 및 시간에 따른 생성물 GC 분석

감압 회분식 반응기상에서 MC(methyl cellulose)의 농도 및 시간에 따른 실험은 MC 1, 2, 3, 4, 5, 6 wt% 수용액 270 mL와 과산화수소 3% 30 mL에 0.387 Mole/L의 황산제이철 6.3 mL를 첨가하여 반응용기에 넣고 반응온도 90 °C에서 교반속도 40rpm으로 반응시키면서 압력을 300 mbar까지 감압하였다. 여기서, 압력을 급하게 감압시키면 반응 용기에 있는 용액이 끓으면서 냉각 수취부로 역류하기 때문에 압력이 안정화 될 때까지 천천히 압력을 300 mbar까지 내려 안정화된 이후 1, 2, 3, 4시간에 각각 응축물을 채취하였다.

채취한 응축물은 GC-MS를 이용하여 정성 분석 하였으며 GC-FID를 이용하여 내부표준법으로 정량 분석 하였다.

GC-MS를 이용하여 정성 분석한 결과는 Table 10과 Figure 12에 나타내었다. 반응온도 90 °C에서 MC 농도 1 wt%의 1시간 반응 후 생성 물질은 MeOH, Carbon dioxide, Formic acid, Water이 검출 되었으며 주요 물질인 MeOH은 16.39 area%로 검출되었다. 2, 3, 4시간 반응 후 MeOH는 각각 12.04, 5.5, 4.92 area%로 검출되었다. MC 2 wt%의 1시간 반응 후 생성 물질은 MeOH, Carbon dioxide, Acetaldehyde, Formic acid, Water이 검출 되었으며, 주요 물질인 MeOH은 38.11 area%로 검출되었고 2, 3, 4시간 반응 후 MeOH는 각각 14.66, 7.35, 7.32 area%로 검출되었다. MC 3 wt%의 1시간 반응 후 생성 물질은 MeOH, Carbon dioxide, Acetaldehyde, Formic acid, Acetone, Water이 검출 되었으며, 주요 물질인 MeOH은 41.2 area%로 검출되었고 2, 3, 4시간 반응 후 MeOH는 각각 15.28, 5.87, 3.54 area%로 검출되었다. MC 4 wt%의 1시간 반응 후 생성 물질은 MeOH, Formaldehyde, Acetaldehyde, Formic acid, Acetone, Water이 검출 되었으며, 주요 물질인 MeOH은 32.24 area%로 검출되었고 2, 3, 4시간 반응 후 MeOH는 각각 19.69, 3.93, 2.19 area%로 검출되었다. MC 5 wt%의 1시간 반응 후 생성 물질은 MeOH, Formaldehyde, Acetaldehyde, Formic acid, Water이 검출 되었으며, 주요 물질인 MeOH은 43.26 area%로 검출되었고 2, 3, 4시간 반응 후 MeOH는 각각 39.08, 17.7, 8.54 area%로 검출되었다. MC 6 wt%의 1시간 반응 후 생성 물질은 MeOH, EtOH, Formaldehyde, Acetaldehyde, Formic acid, Acetone, Water이 검출 되었으며, 주요 물질인 MeOH은 32.68 area%로 검출되었고 2, 3, 4시간 반응 후

MeOH는 각각 11.58, 10.96, 4.61 area%로 검출되었다. MC 7 wt%의 1시간 반응 시 생성 물질은 MeOH, Formaldehyde, Acetic acid, Formic acid Bilorin, Water이 검출되었으며, 주요 물질인 MeOH은 5.49 area%로 검출되었고 2시간 반응 후 MeOH는 4.89 area%로 검출되었다.

GC-FID를 이용한 MeOH의 정량 분석 방법은 internal standard인 EtOH factor를 기준으로 area를 정량 하였다. 응축물 0.99 mL에 농도를 알고 있는 0.01 mL을 주입하여 시료를 만들었으며 그 중 1 μ l를 GC-FID로 분석하였다. 각 농도별 1시간 반응 후 얻어진 시료를 분석한 결과는 Table 11과 Figure 13-14에 나타내었다. MeOH의 농도는 농도별로 1시간 반응 시 MC 1 wt%에서 313.75 mg/L, MC 2 wt%에서 514.21 mg/L, MC 3 wt%에서 929.81 mg/L, MC 4 wt%에서 999.30 mg/L, MC 5 wt%에서 1770.48 mg/L, MC 6 wt%에서 1386.86 mg/L로 얻어졌으며, 반응 시간이 지속될수록 농도는 낮아지는 것으로 나타났다. MeOH의 누적생성량은 1, 2, 3, 4, 5, 6 wt%에서 각각 45.71, 63.69, 77.34, 89.10, 180.03, 148.05 mg/L로 나타났다.

GC-MS를 이용한 MC의 농도 및 시간에 따른 정성 분석 결과 MC 5 wt% 1시간 반응 후 MeOH의 area%가 43.26으로 가장 높게 얻어졌으며, 이는 MC 5 wt%가 반응의 최적 농도 조건이며, 1시간 반응 시 최적 반응시간임을 위의 실험을 통하여 알 수 있었다. GC-FID를 이용하여 MeOH의 농도 및 생성량을 분석한 결과 역시 GC-MS와 마찬가지로 MC 5 wt%에서 농도가 1770.48 mg/L으로 가장 높게 나타났다. 누적생성량이 180.03 mg/L로 MeOH가 가장 많이 생성되었다.

2.1 정성 분석(GC-MS)

Table 10. Relative concentrations analyzed from condensed liquid by the methyl cellulose of the various concentration and time.

MC Concentration (wt%)	Reaction Time (hour)	Product distribution (Area %)								
		MeOH	CO ₂	Form aldehyde	Acet aldehyde	Formic acid methylester	Acetone	Acetic acid	Formic acid Biloricin	H ₂ O
1	1	16.39	2.1	-	-	8.2	-	-	-	73.31
	2	12.04	-	-	-	3.23	-	-	-	84.73
	3	5.5	-	-	-	1.72	-	-	-	92.78
	4	4.92	3.92	-	-	-	-	-	-	91.16
2	1	38.11	0.5	-	0.89	2.22	-	-	-	54.6
	2	14.66	1.21	-	1.46	1.19	-	-	-	80.41
	3	7.35	-	-	0.64	-	-	-	-	92.01
	4	7.32	1.37	-	0.81	0.7	-	2.06	16.82	70.92
3	1	41.2	0.38	-	2.96	1.17	0.52	-	-	50.39
	2	15.28	-	-	2.26	0.67	0.3	3.05	-	78.44
	3	5.87	-	-	1.65	-	-	4.52	8.7	79.26
	4	3.54	-	-	1.06	-	-	4.87	12.07	78.46
	5	3.32	-	-	0.51	-	-	6.02	22.12	67.55

Product distribution (Area %)										
MC Concentration (wt%)	Reaction Time (hour)	MeOH	CO ₂	Form aldehyde	Acet aldehyde	Formic acid methylester	Acetone	Acetic acid	Formic acid Bilorin	H ₂ O
4	1	32.24	-	0.51	3.35	3.92	0.81	-	-	59.17
	2	19.69	-	0.37	1.51	1.26	-	3.2	-	65.58
	3	3.93	-	0.47	0.54	-	-	4.5	12.44	78.12
	4	2.19	-	0.37	0.21	-	-	4.93	23.13	68.78
5	1	43.26	-	0.25	0.32	0.52	-	-	-	55.65
	2	39.08	-	0.28	1.69	1.34	0.29	-	-	54.1
	3	17.65	-	0.46	0.32	0.35	-	-	-	80.94
	4	8.54	-	-	-	-	-	-	-	91.46
6	1	32.68	-	0.2	3.46	1.5	0.25	-	-	60.69
	2	11.58	-	0.5	0.26	-	-	1.86	10.52	68.86
	3	10.96	-	0.75	-	-	-	2.02	11.06	74.19
	4	4.61	-	0.39	-	-	-	2.99	14.52	76.79

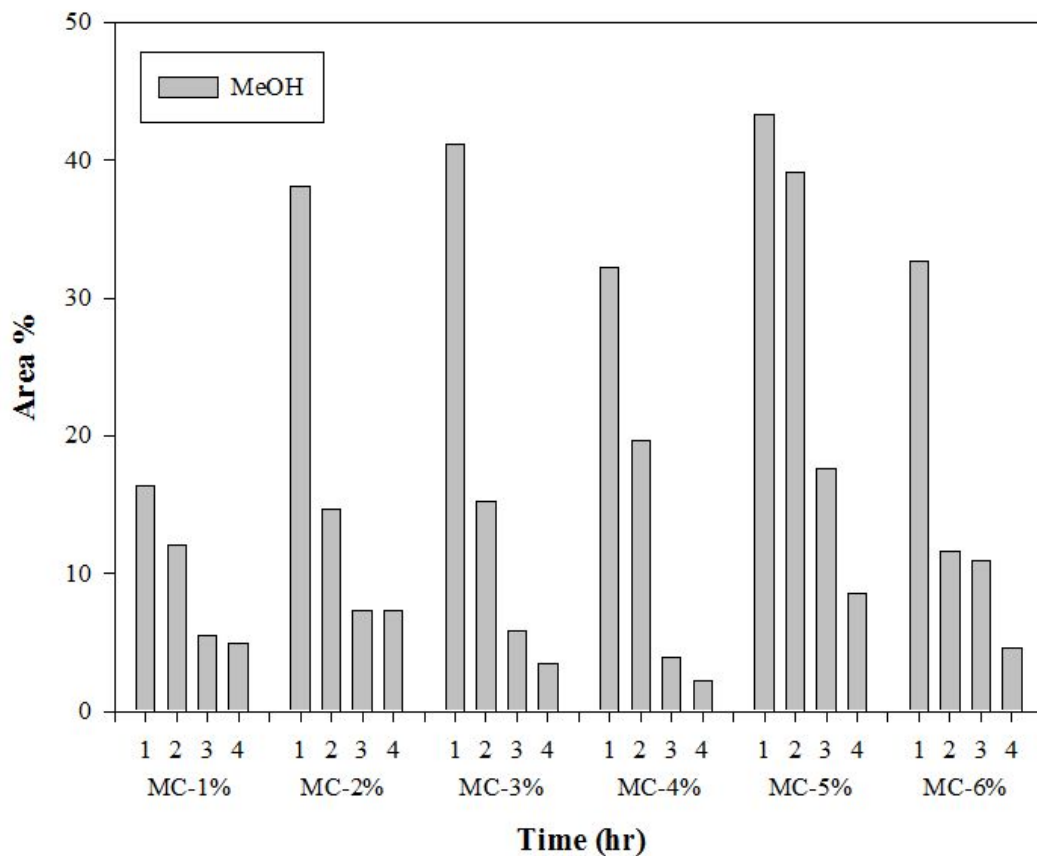


Figure 12. Relative concentrations for methanol analyzed from condensed liquid by the methyl cellulose of the various concentration and time.

2.2 정량 분석(GC-FID)

Table 11. Concentration of the methanol by internal standard analysis with condensed liquid from methyl cellulose of the various concentration radical reaction.

MC Concentration (wt%)	Reaction Time (hour)	MeOH concentration (mg/L)	Condensation amount (mL)	MeOH Product amount (mg/L)	MeOH accumulated Product amount (mg/L)
1	1	313.75	60.00	18.8251	18.8251
	2	223.31	71.00	15.8552	34.6803
	3	99.39	80.00	7.9516	42.6319
	4	65.41	47.00	3.0741	45.7060
2	1	514.21	71.00	36.5088	36.5088
	2	205.93	66.00	13.5915	50.1003
	3	114.92	67.00	7.6999	57.8001
	4	103.25	57.00	5.8854	63.6856
3	1	929.81	61.00	56.7185	56.7185
	2	231.48	66.00	15.2777	71.9963
	3	75.00	48.00	3.6001	75.5964
	4	54.56	32.00	1.7460	77.3423
4	1	999.30	65.00	64.9543	64.9543
	2	229.91	81.00	18.6226	83.5769
	3	56.04	77.00	4.3154	87.8923
	4	41.54	29.00	1.2046	89.0969
5	1	1770.48	80.00	141.6382	141.6382
	2	707.39	44.00	31.1251	172.7633
	3	175.32	25.00	4.3830	177.1463
	4	70.36	41.00	2.8849	180.0312
6	1	1386.86	94.00	130.3653	130.3653
	2	180.33	65.00	11.7214	142.0867
	3	116.46	38.00	4.4253	146.5120
	4	51.25	30.00	1.5374	148.0494

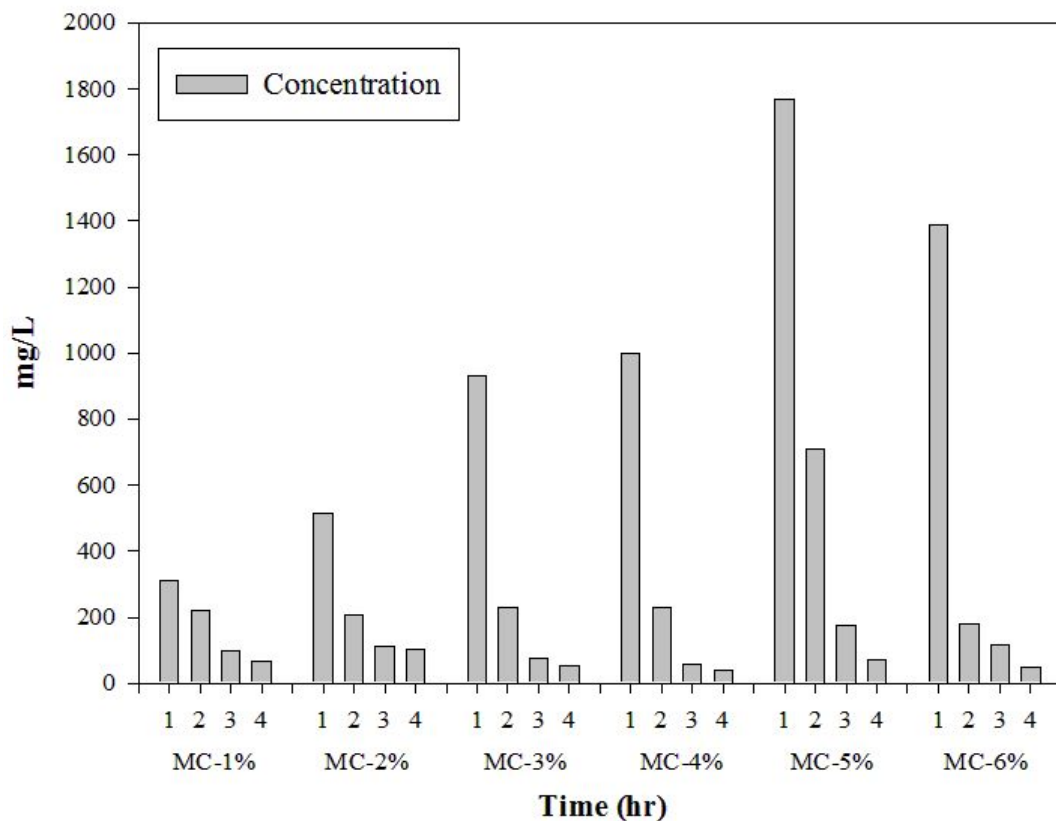


Figure 13. Concentration of the methanol by internal standard analysis with condensed liquid from methyl cellulose of the various concentration radical reaction.

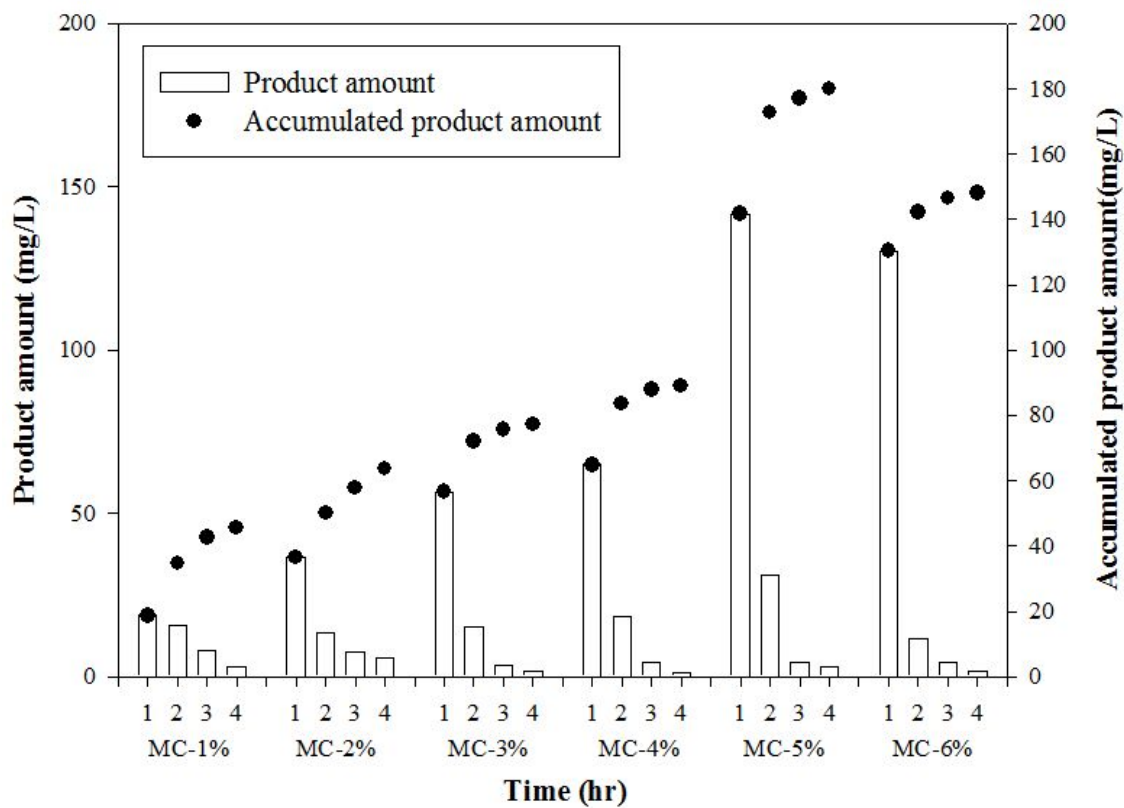


Figure 14. Accumulated amount of the methanol by internal standard analysis with condensed liquid from methyl cellulose of the various concentration radical reaction.

3. methyl cellulose 5 wt%의 반응온도에 따른 생성물 GC 분석

감압 회분식 반응기상에서 MC(methyl cellulose) 5 wt%의 반응온도에 따른 실험은 MC 수용액 270 mL(13.5 g)와 과산화수소 3 % 30 mL(0.3947 g)에 0.387 Mole/L의 황산제이철 6.3 mL(0.0975 g)를 첨가하여 반응용기에 넣고 반응온도 90, 100, 110, 120, 130, 140 °C에서 교반속도 40 rpm으로 반응시키면서 압력을 300 mbar까지 감압하였다. 여기서, 압력을 급하게 감압시키면 반응 용기에 있는 용액이 끓으면서 냉각 수취부로 역류하기 때문에 압력이 안정화 될 때까지 천천히 압력을 300 mbar까지 내려 안정화된 이후 반응물이 약 1/5 정도 남았을 때 응축물을 채취하였다.

채취한 응축물은 GC-MS를 이용하여 정성 분석 하였으며 GC-FID를 이용하여 내부표준법으로 정량 분석 하였다.

GC-MS를 이용하여 정성 분석한 결과는 Table 12와 Figure 15에 나타내었다. 반응온도 90 °C에서는 MC가 분해되어 MeOH, Acetaldehyde, Formic acid, 2-Propanone 1-methoxy, Formic acid Bilorin, Water이 검출 되었으며 주요 물질인 MeOH은 27.55 area%로 검출되었다. 반응온도 100 °C에서는 MeOH, Acetaldehyde, Formic acid, Water이 검출 되었으며, 주요 물질인 MeOH은 32.24 area%로 검출되었다. 반응온도 110 °C에서는 MeOH, Formaldehyde, Acetaldehyde, Formic acid, 2-Propanone 1-methoxy, Water이 검출 되었으며, 주요 물질인 MeOH은 32.69 area%로 검출되었다. 반응온도 120 °C에서는 MeOH, Formaldehyde, Acetaldehyde, Formic acid, 2-Propanone 1-methoxy, Acetone, Formic acid Bilorin, Water이 검출 되었으며, 주요 물질인 MeOH은 34.93 area%로 검출되었다. 반응온도 130 °C에서는 MeOH, Formaldehyde, Acetaldehyde, Formic acid, 2-Propanone 1-methoxy, Acetone, H₂O이 검출 되었으며, 주요 물질인 MeOH은 36.35 area%로 검출되었다. 반응온도 140 °C에서는 MeOH, Formaldehyde, Acetaldehyde, Formic acid, 2-Propanone 1-methoxy, Acetone, Water이 검출 되었으며, 주요 물질인 MeOH은 37.95 area%로 검출되었다.

GC-FID를 이용한 MeOH를 정량 분석 방법은 internal standard인 EtOH factor를 기준으로 area를 정량 하였다. 응축물 0.99 mL에 농도를 알고 있는 0.01 mL을 주입하여 시료를 만들었으며 그 중 1 μ L를 GC-FID로 분석하였다. 각 온도별로 얻어

진 시료를 분석한 결과는 Table 13과 Figure 16에 나타내었다. 90 °C에서 1870.15 mg/L, 100 °C에서 380.90 mg/L, 110 °C에서 322.61 mg/L, 120 °C에서 202.82 mg/L, 130 °C에서 232.12 mg/L 마지막으로 140 °C에서 287.72 mg/L가 얻어졌다. MeOH의 생성량은 90, 100, 110, 120, 130, 140 °C에서 각각 349.72, 143.75, 109.41, 88.18, 90.43, 100.08 mg/L로 나타났다.

GC-MS를 이용한 정성 분석 결과 140 °C에서 MeOH의 area%가 37.95로 가장 높게 얻어졌다. GC-FID를 이용하여 MeOH의 농도를 분석한 결과 90 °C에서 1870.15 mg/L으로 가장 높은 농도를 보였으며, MeOH의 생성량 역시 90 °C에서 349.72 mg/L로 가장 많은 생성량을 보였다.

3.1 정성 분석(GC-MS)

Table 12. Qualitative analysis from condensed liquid by the various temperature of methyl cellulose 5 wt%.

MC 5 wt%		Product distribution (Area %)						
Reaction Temperature (°C)	MeOH	Form aldehyde	Acet aldehyde	Formic acid methylester	2-Propanone 1-methoxy	Acetone	Formic acid Bilorin	H ₂ O
90	27.55	-	1.32	1.21	3.23	-	9.92	44.03
100	32.24	-	2.99	1.68	-	-	-	57.99
110	32.69	0.49	3	2.27	2.29	-	-	57.15
120	34.93	0.25	2.31	0.76	-	0.06	-	61.58
130	36.35	0.41	4.48	0.88	-	0.62	-	57.26
140	37.95	0.2	4.56	0.93	-	0.48	-	55.89

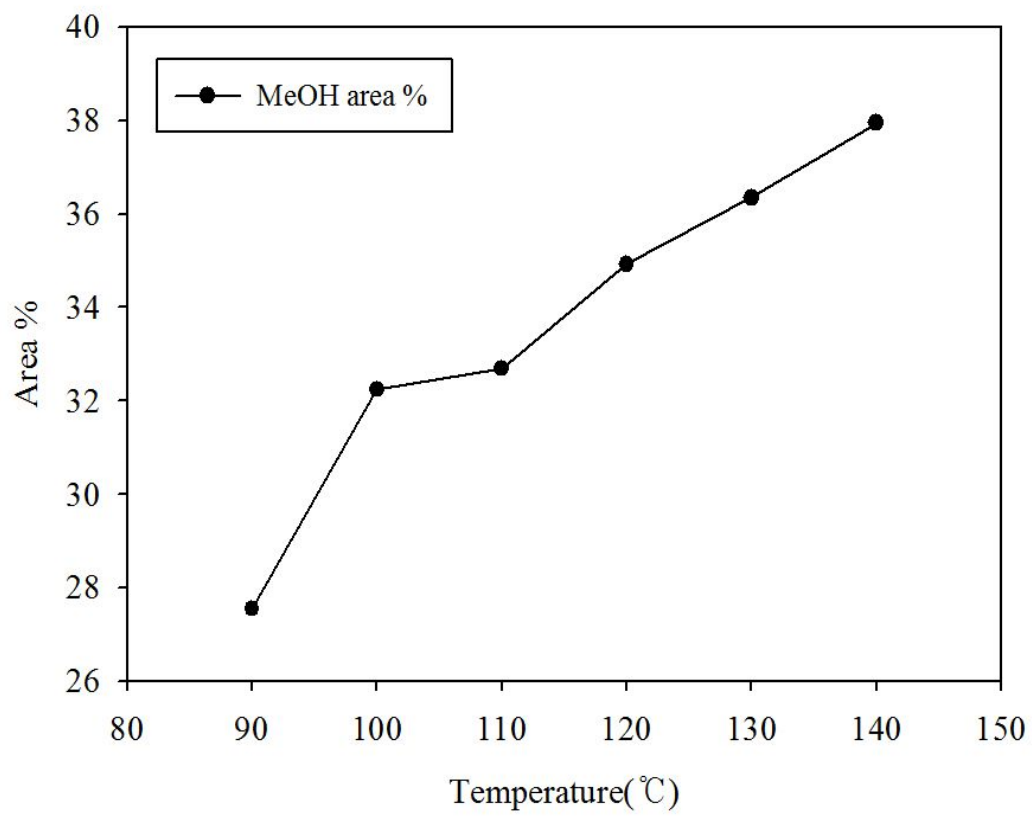


Figure 15. Qualitative analysis from condensed liquid by the various temperature of methyl cellulose 5 wt%.

3.2 정량 분석(GC-FID)

Table 13. Concentration of the methanol by internal standard analysis with condensed liquid by the various temperature of methyl cellulose 5 wt%.

Reaction Temperature (°C)	Reaction Time (hour)	concentration (mg/L)	Condensation amount (mL)	MeOH Product amount (mg/L)
90	4	1870.15	187	349.7182
100	4	380.90	217	143.7496
110	4	322.61	195	109.4080
120	4	202.82	250	88.1811
130	4	232.12	224	90.4251
140	4	287.72	200	100.0751

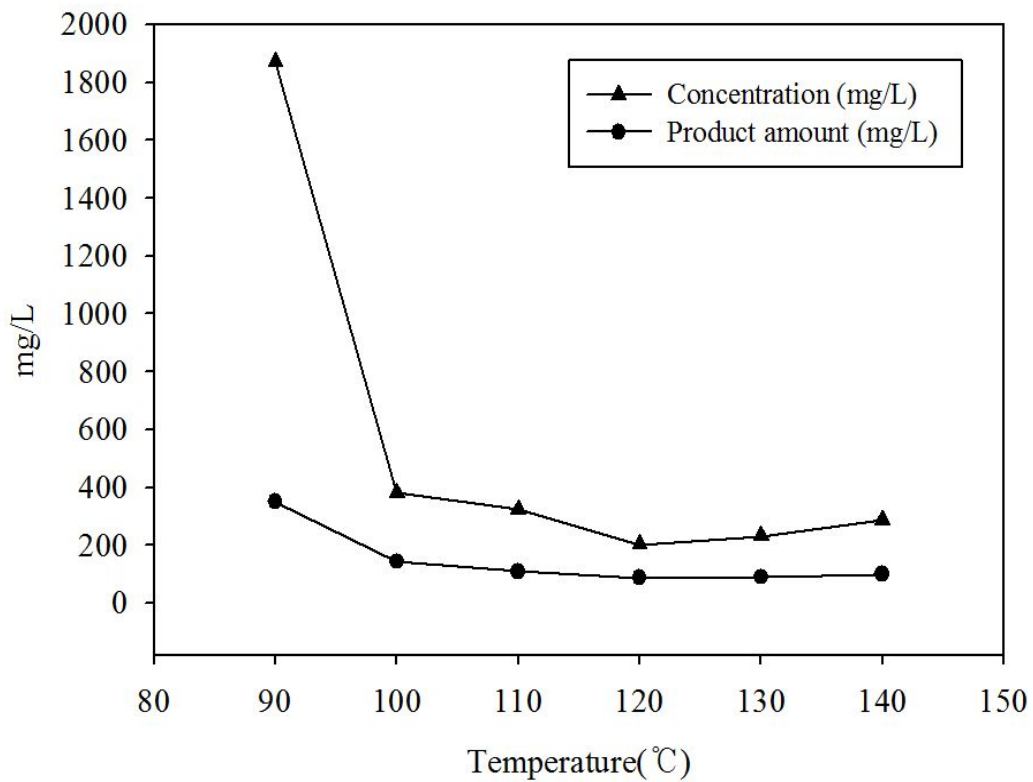


Figure 16. Concentration of the methanol by internal standard analysis with condensed liquid by the various temperature of methyl cellulose 5 wt%.

4. methyl cellulose 15 wt%의 전처리 시간에 따른 생성물 GC 분석

임펠러 반응기상에서 MC(methyl cellulose) 15 wt%의 반응시간에 따른 실험은 MC 수용액 1 L(150 g), H₂O₂ 111.1 mL, Fe₂(SO₄)₃ 23.3 mL, K₂S₂O₈ 50 g를 첨가하여 반응용기에 넣고 반응온도 100 °C에서 15시간과 30시간을 각각 전처리 하였다. 전처리가 끝나고 상온까지 식힌 후 감압 회분식 반응기상에서 반응온도 100 °C, 반응압력 500 mbar로 4시간 반응시켰다. 반응이 종료된 시료는 응축물과 잔류물로 구분하여 채취하였으며, 채취한 응축물은 GC-MS를 이용하여 정성 분석하였고, GC-FID로 측정된 후 내부표준법을 이용하여 정량 분석 하였다.

GC-MS를 전처리한 시간별로 얻어진 시료를 정성 분석한 결과는 Table 14와 Figure 17에 나타내었다. 15시간에서는 MC가 분해되어 MeOH, Acetaldehyde, Formic acid, Water, Acetic acid이 검출 되었으며 주요 물질인 MeOH은 49.94 area%로 검출되었다. 30시간에서는 MeOH와 Water 두 물질만 검출 되었으며, MeOH은 8.52 area%로 검출되었다.

GC-FID를 이용한 MeOH를 정량 분석 방법은 internal standard인 EtOH factor를 기준으로 area를 정량 하였다. 응축물 0.99 mL에 농도를 알고 있는 0.01 mL을 주입하여 시료를 만들었으며 그 중 1 μ l를 GC-FID로 분석하였다. 전처리 한 시간별로 얻어진 시료를 분석한 결과는 Table 15과 Figure 18에 나타내었다. 15, 30시간에서 구한 MeOH의 농도는 각각 1024.64 mg/L, 124.62 mg/L가 얻어졌으며, MeOH의 생성량은 15, 30시간에서 각각 69.68, 9.35 mg/L가 생성되었다.

정성 및 정량 분석 결과 전처리를 15시간 하였을 때 MeOH의 area%가 높게 얻어졌으며, 전처리 시간이 길어질수록 MeOH의 함량이 감소되는 것을 확인하였다.

4.1 정성 분석(GC-MS)

Table 14. Qualitative analysis of product distribution with pretreatment time of methyl cellulose 15 wt%.

Pretreatment Reaction Time (hour)	Decompression Reaction Time (hour)	Product distribution (Area %)				
		MeO H	Acet aldehyd e	Formicacid methylester	Acetic	H ₂ O
15	4	49.94	0.81	0.56	3.86	54.17
30	4	8.52	-	-	-	91.48

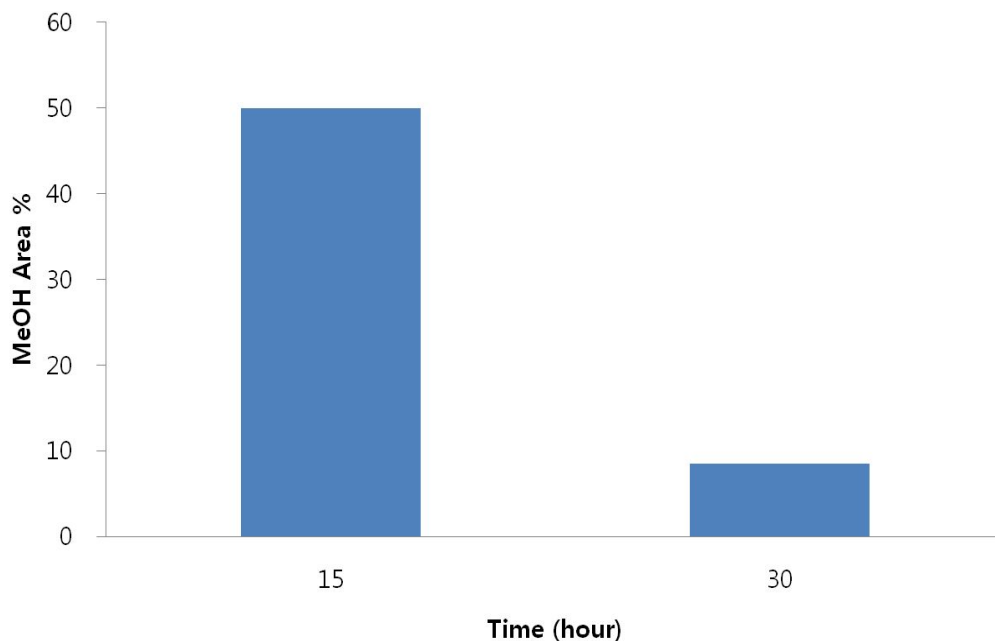


Figure 17. Relative concentrations for methanol from condensed liquid by pretreatment time of the methyl cellulose 15 wt%.

4.2 정량 분석(GC-FID)

Table 15. Concentration of the methanol by internal standard analysis with condensed liquid by pretreatment time of the methyl cellulose 15 wt%.

pretreatment		Decompression		
Reaction Time (hour)	Reaction Time (hour)	concentration (mg/L)	Condensation amount (mL)	MeOH Product amount (mg/L)
15	4	1024.64	68	69.675
30	4	124.62	75	9.347

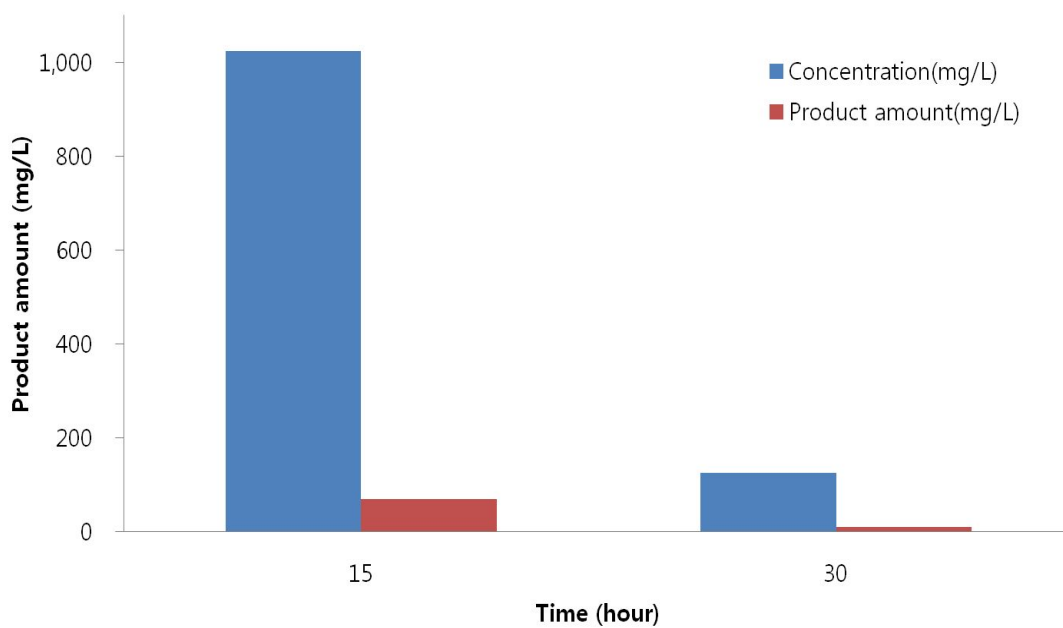


Figure 18. Concentration of the methanol by internal standard analysis with condensed liquid by pretreatment time of the methyl cellulose 15 wt%.

제2절 methyl cellulose 라디칼 분해 반응에 따른 HPLC 분석

1. methyl cellulose 15 wt%의 생성물 HPLC 분석

MC 15 wt% 수용액은 methyl cellulose 150 g과 증류수 850 mL을 섞어 제조 하였으며 이를 0.5배 희석한 시료를 syringe filter를 이용하여 여과한 후 HPLC에 20 μ l를 주입하여 분석하였다. 여과한 시료를 HPLC로 분석하기 전에 스탠다드 물질을 사용하여 검량선을 작성하였다. 스탠다드 물질은 분자량에 따라 342-805,000까지 총 10개의 물질을 차례대로 분석하였다. 검량선 작성 결과는 Figure 19와 같으며, 분석 결과 머무름 시간에 따라 분자량이 큰 물질이 먼저 검출이 되고 작은 물질이 나중에 검출되는 것을 확인하였다.

검량선을 이용하여 여과한 시료를 분석한 결과는 Table 16과 Figure 20에 나타난 것과 같이 MC의 수평균 분자량은 1,905,539-5,606,108로 나왔다. MC 15 wt% 수용액은 점도와 분자량이 높아 반응을 할 때 안정화가 잘 되지 않는다. 그렇기 때문에 전처리 과정이 필요한데 전처리 방법은 MC 15 wt% 수용액에 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2$ 와 H_2O_2 3%를 첨가한 후 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 5%를 넣고 임펠러 반응기에서 1차 전처리로 15시간, 2차 전처리로 30시간을 각각 반응을 시켜 전처리 MC 15 wt% 수용액을 얻어내었다.

15시간과 30시간 전처리 과정에서의 분해 반응시간이 수평균분자량에 미치는 영향을 조사하였으며 그 결과를 Table 17-20와 Figure 21-24에 나타내었다. 15시간 전처리 한 MC 15 wt%의 HPLC 측정 결과 반응물의 수평균분자량은 6-26,232,215로 나왔으며, 30시간 전처리 한 반응물의 수평균분자량은 3-12로 얻어졌다. 15시간 및 30시간 전처리를 거친 반응물은 다시 감압 회분식 반응기를 이용하여 100 $^{\circ}\text{C}$, 40 rpm으로 4시간동안 반응시켰으며 반응 후 남은 잔류물을 syringe filter로 여과한 후 HPLC로 분석하였다. 15시간 전처리를 하여 4시간의 감압 회분식 반응기에서 반응 후 남은 잔류물의 분석결과 수평균분자량은 9-46으로 얻어졌으며 30시간 전처리를 하고 4시간의 감압 회분식 반응기에서 반응 후 남은 잔류물의 수평균분자량은 1-164로 얻어졌다. Figure 25에 나타낸 것과 같이 15, 30시간 전처리 과정에서 분해 반응시간에 따라 수평균분자량은 감소하는 경향을 나타내었다.

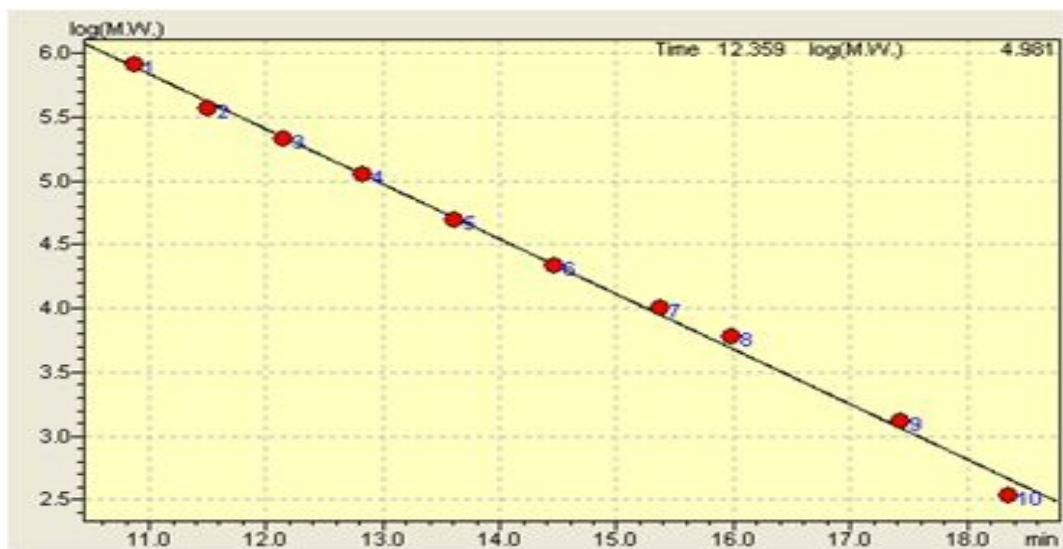


Figure 19. Calibration curve of the standard material as a function of molecular weight.

Table 16. Average molecular weight analysis of Methyl Cellulose 15 wt% aqueous solution.

#	Ret. Time	Number Ave.	Weight Ave.	Z Ave. M.W.	Z+1 Ave. M.	Viscosity Ave.	Mw/Mn	Mv/Mn	Mz/Mn
Total		3008166	4663200	7341010	12588077	0	1.55018	0.0	1.57424
1	8.897	5606108	6600050	8670067	13359127	0	1.17730	0.0	1.31364
2	9.457	1905539	2244741	2461598	2617692	0	1.17801	0.0	1.09661

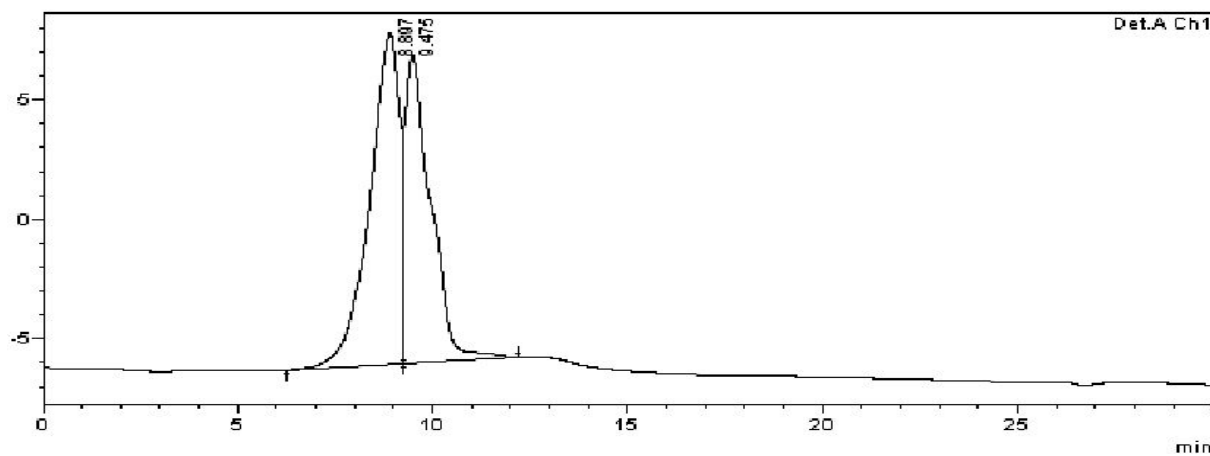


Figure 20. Typical HPLC average molecular weight analysis of Methyl Cellulose 15 wt% aqueous solution.

Table 17. Average molecular weight analysis after the 15 hours pretreatment of Methyl Cellulose 15 wt%.

#	Ret. Time	Number Ave.	Weight Ave.	Z Ave. M.W.	Z+1 Ave. M.	Viscosity Ave.	Mw/Mn	Mv/Mn	Mz/Mn
Total		11	1013865	30070602	31558241	0	88356.73526	0.0	29.65939
1	6.987	26232215	28323724	30071354	31558241	0	1.07973	0.0	1.06170
2	20.998	45	46	46	47	0	1.01278	0.0	1.01350
3	21.307	31	31	32	32	0	1.02094	0.0	1.01860
4	22.270	6	10	12	14	0	1.70212	0.0	1.27152

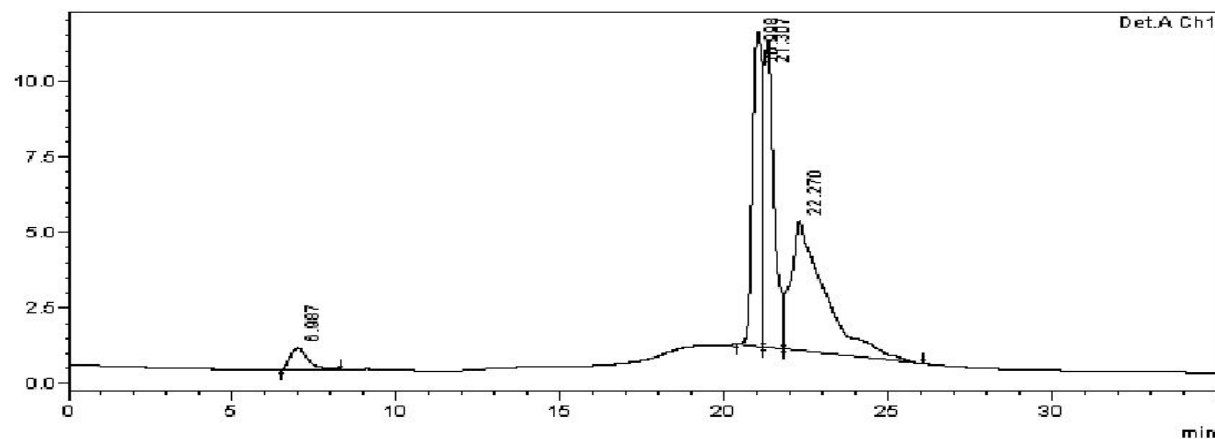


Figure 21. Typical HPLC average molecular weight analysis after the 15 hours pretreatment of Methyl Cellulose 15 wt%.

Table 18. Average molecular weight analysis of residue after the 15 hours pretreatment of Methyl Cellulose 15 wt% and decompression reaction.

#	Ret. Time	Number Ave.	Weight Ave.	Z Ave. M.W.	Z+1 Ave. M.	Viscosity Ave.	Mw/Mn	Mv/Mn	Mz/Mn
Total		19	778503	30342176	31945265	0	41293.49175	0.0	38.97503
1	6.979	265198833	28536757	30343323	31945265	0	1.07605	0.0	1.06331
2	20.923	46	46	47	48	0	1.01739	0.0	1.01835
3	21.309	31	31	32	32	0	1.01684	0.0	1.01493
4	22.301	9	11	12	14	0	1.17431	0.0	1.14442

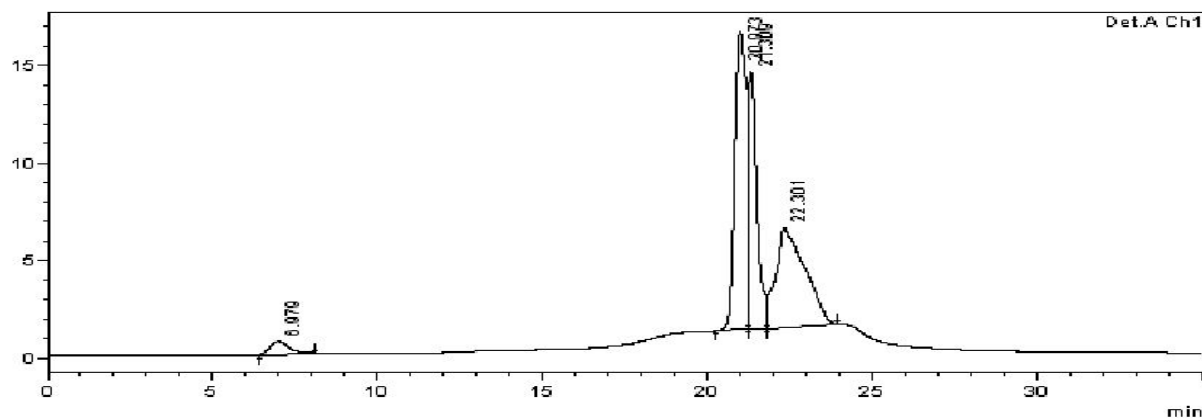


Figure 22. Typical HPLC average molecular weight analysis of residue after the 15 hours pretreatment of Methyl Cellulose 15 wt% and decompression reaction.

Table 19. Average molecular weight analysis after the 30 hours pretreatment of Methyl Cellulose 15 wt%.

#	Ret. Time	Number Ave.	Weight Ave.	Z Ave. M.W.	Z+1 Ave. M.	Viscosity Ave.	Mw/Mn	Mv/Mn	Mz/Mn
Total		5	9	14	20	0	1.71904	0.0	1.57421
1	22.500	12	13	17	21	0	1.16264	0.0	1.23110
2	23.263	3	4	5	5	0	1.26579	0.0	1.13559

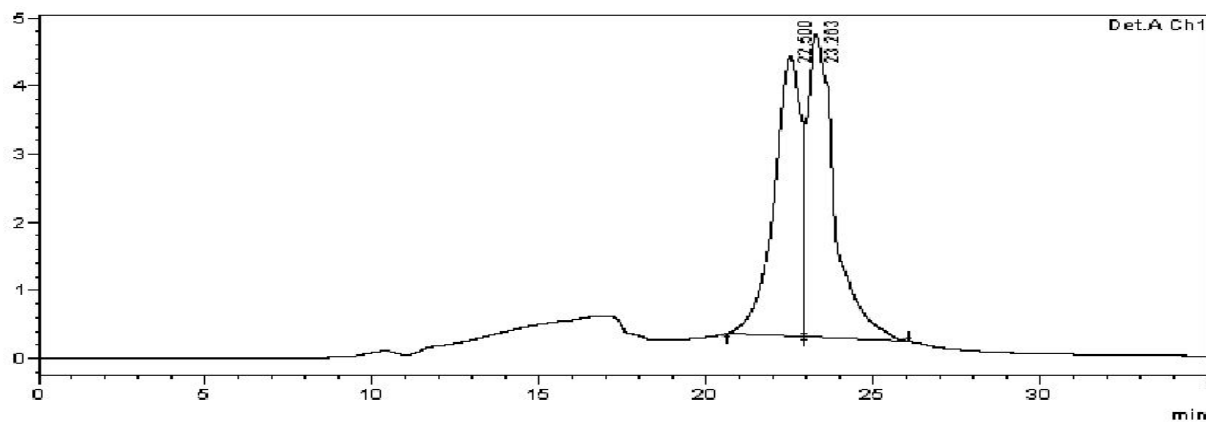


Figure 23. Typical HPLC average molecular weight analysis after the 30 hours pretreatment of Methyl Cellulose 15wt%.

Table 20. Average molecular weight analysis of residue after the 30 hours pretreatment of Methyl Cellulose 15 wt% and decompression reaction.

#	Ret. Time	Number Ave.	Weight Ave.	Z Ave. M.W.	Z+1 Ave. M.	Viscosity Ave.	Mw/Mn	Mv/Mn	Mz/Mn
Total		2	32	629	1357	0	17.34805	0.0	19.92610
1	20.301	164	349	816	1365	0	2.12400	0.0	2.34138
2	21.156	44	45	46	48	0	1.02442	0.0	1.02536
3	22.514	7	10	13	17	0	1.37992	0.0	1.32646
4	24.532	1	1	2	2	0	1.11740	0.0	1.10773
5	26.707	1	1	1	1	0	1.02509	0.0	1.02493
6	28.192	0	0	0	0	0	1.03172	0.0	1.02760

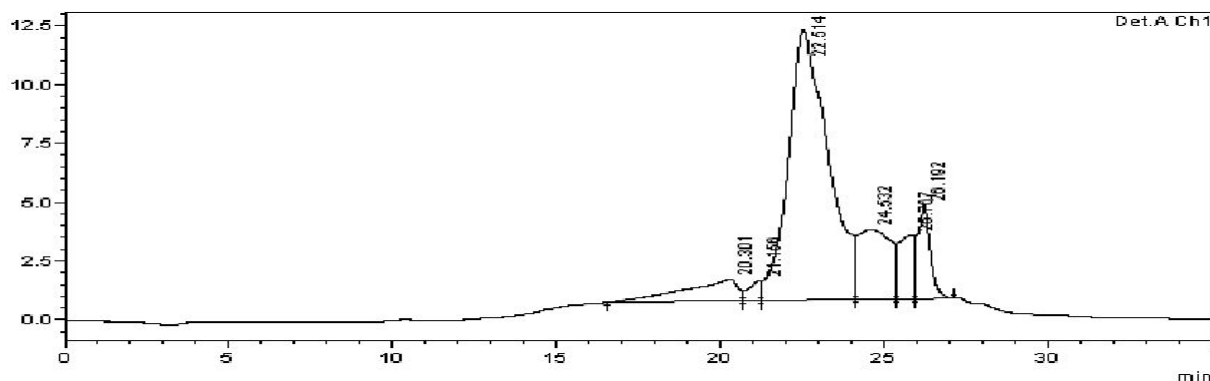


Figure 24. Typical HPLC average molecular weight analysis of residue after the 30 hours pretreatment of Methyl Cellulose 15 wt% and decompression reaction.

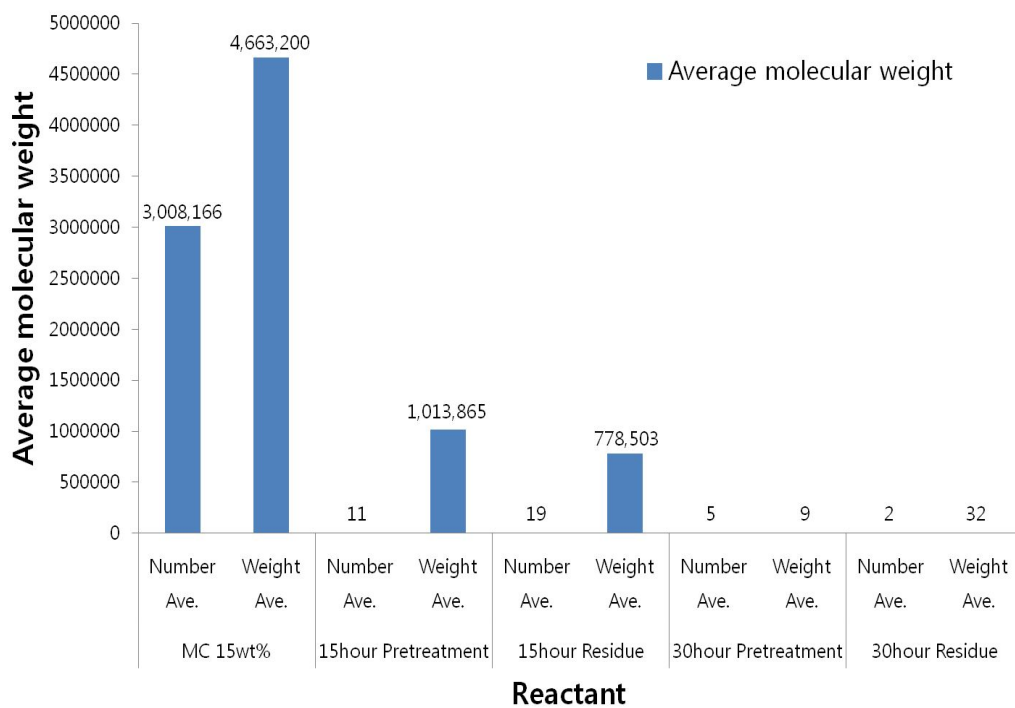


Figure 25. Number and weight average molecular weight of Methyl Cellulose 15 wt% after 15hr and 30 hours pretreatment.

제5장 결론

수용성 셀룰로오스 Methyl cellulose(MC)를 라디칼 분해 할 때 시료 용액의 농도, 개시제의 종류, 반응온도 및 반응시간에 따른 생성물 GC 분석 및 평균 분자량을 측정하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Methyl cellulose의 농도(1-6 wt%)에 따른 생성물을 분석 한 결과 MeOH, EtOH, carbon dioxide, Formaldehyde, Acetaldehyde, Formic acid, Acetone, Acetic acid, Formic acid Bilorin, H₂O이 검출 되었다. 주요 생성물인 MeOH의 GC-MS 분석 결과 5, 6 wt%일 때 각각 39.83, 43.92 area%로 가장 높게 얻어졌다. GC-FID로 분석한 메탄올의 농도는 마찬가지로 5, 6 wt%에서 각각 537.91, 602.39 mg/L로 높은 농도를 보였고 메탄올의 생성량은 5, 6 wt%에서 각각 139.86, 144.57 mg/L가 생성되었다. 이는 MC의 5, 6 wt%에서 분해능이 가장 우수한 것으로 나타나, MC의 분해반응에서 MC의 농도는 5, 6 wt%가 가장 최적 조건임을 알 수 있었다.
2. Methyl cellulose의 농도(1-6 wt%) 및 시간(1-4 hour)에 따른 생성물을 분석 한 결과 MeOH, EtOH, carbon dioxide, Formaldehyde, Acetaldehyde, Formic acid, Acetone, Acetic acid, Formic acid Bilorin, H₂O이 검출 되었다. 주요 생성물인 MeOH의 GC-MS 분석 결과 5 wt%에서 1시간 반응 후 43.26 area%로 가장 높게 검출되었다. GC-FID로 분석한 메탄올의 농도는 마찬가지로 5 wt%에서 1시간 반응 후 1770.48 mg/L으로 가장 높게 검출되었고 메탄올의 누적생성량은 5 wt%에서 180.03 mg/L가 생성되었다. 이는 MC의 분해반응에서 MC 농도 5 wt%, 초기 1시간 반응 시 MeOH의 생성량이 가장 높게 검출이 되었고 MC 농도 5 wt%가 다른 농도에 비해 메탄올 생성에 있어서 가장 최적 조건임을 알 수 있었다.
3. Methyl cellulose 5 wt%의 반응온도(90-140 °C)에 따른 생성물을 분석 한 결과 MeOH, Formaldehyde, Acetaldehyde, Formic acid, 2-Propanone 1-methoxy, Acetone, Formic acid Bilorin, H₂O이 검출 되었다. 주요 생성물인 MeOH의

GC-MS 분석 결과 반응온도 90, 100, 110, 120, 130, 140 °C에서 각각 27.55, 32.24, 32.69, 34.93, 36.35, 37.95 area%로 반응온도가 높을수록 메탄올의 area%는 증가하였다. GC-FID로 분석한 메탄올의 농도는 90, 100, 110, 120, 130, 140 °C에서 각각 1870.15, 380.90, 322.61, 202.82, 232.12, 287.72 mg/L로 90 °C에서 가장 높게 검출되었고 메탄올의 생성량 역시 90 °C에서 349.72 mg/L로 가장 많은 생성량을 보였다. 이는 MC 분해반응에서 MC 5 wt%의 반응온도 90 °C가 가장 최적 조건임을 실험을 통하게 알 수 있었다.

4. Methyl cellulose 수용액을 15 wt%로 제조하고 HPLC에서 표준물질로 작성한 검량선을 이용하여 분석한 결과 0.5% (30배)로 희석한 Methyl cellulose 수용액의 수평균 분자량은 1,905,539-5,606,108로 나타났다. 전처리 시간에 따른 분자량을 분석한 결과 15시간 전처리 한 시료의 수평균분자량은 6-26,232,215로 나왔으며, 30시간 전처리 한 시료의 수평균분자량은 3-12로 떨어졌다. 이는 전처리 시 메탈촉매제 및 과산화수소에 의하여 고분자 물질인 methyl cellulose가 저분자화 되었다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 전처리 한 시료를 감압반응 시켜 GC-MS로 분석한 결과 15시간 전처리 한 반응물의 메탄올 Area %는 49.94, 30시간 전처리한 반응물은 8.52로 나타났다. GC-FID로 분석한 메탄올의 농도는 15시간 전처리 시 1024.64 mg/L, 30시간 전처리 시 124.62 mg/L로 나타났으며 메탄올의 생성량은 15, 30시간 전처리에서 각각 69.68, 9.35 mg/L로 실험결과가 떨어졌다. 30시간 이상 전처리 시 분해과정에서 메탄올의 생성량이 매우 낮게 나타나는 것은 장시간 반응에 따른 과산화수소의 낮은 농도와 이미 분해반응이 종결되어 더 이상 MeOH의 생성은 없는 것으로 사료된다.

Reference

1. D.C. Lopes and A.J. Steidle Neto, Potential Crops for Biodiesel Production in Brazil : A Review. World Journal of Agricultural Sciences 7 (2): 206-217, 2011
2. Bamikole Amigun, JohannGorgens, HansieKnoetze, Biomethanol production from gasification of non-woody plant in South Africa: Optimum scale and economic performance, Energy Policy 38 312 - 322, 2010
3. 이정임, 경기개발연구원, A Study on the Energy Utilization of Woody Biomass, 9-10, 2009
4. 이미은, 서울시립대학교 학위논문, 바이오부탄올 생성을 위한 합산소 C4 화합물의 촉매반응 연구, 3-5, 2012
5. 강창용, 박현대, 바이오매스 이용의 사회경제적 유용성, 농촌경제 제29권 제5호: 79-95, 2006
6. Duke Nicholas School Of The Environment, <http://www.nicholas.duke.edu/thegreengrok/graphics/biofuelscarboncycle>, 2011
7. 배정환, 바이오디젤의 경제성 예측에 관한 연구, Korean energy economic review, vol. 7, 101-131, 2008
8. BT기술동향 보고서, 생명공학정책연구센터, 바이오에너지 연구 및 기술개발동향 바이오에탄올과 바이오디젤 중심으로, 23-25, 2010
9. BT기술동향보고서, 바이오에너지 연구 및 기술개발동향, 생명공학정책연구센터, 13-20, 2010
10. 이종집, 이병학, 셀룰로오스 분해특성 및 연료물질 생성(I). Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, 333-340, 2004
11. 이승범, 이재동, 폐지를 이용한 셀룰로오스 에탄올 생산공정에서 전처리과정의 영향. 한국폐기물자원순환학회, 553-557, 2010
12. 이우영, 박상도, 여상도, 연속식 장치를 이용한 아임계 및 초임계수하에서의 셀룰로오스 가수분해 특성. 한국화학공학회, 257-263, 2001
13. 신유식, 수용성 셀룰로오스 유도체의 라디칼 분해 및 속도론적 고찰. 충북대학교 공학석사 학위논문, 2001

14. 조병훈, 차형준, Biodiesel Production Using Microalgal Marine Biomass, KSBB Journal 25: 109-115, 2010
15. 송호준, 이승문, 최영민, 정의현, 산지브 마킨, 박진원, 카르복시메틸셀룰로오스 제조공정을 이용한 수용성 섬유 제조 및 파일럿 플랜트 개발. CLEAN TECHNOLOGY, 11(4) 189-194, 2005
16. Jhon Andrew and Nick Jelley, " Energy Science" Oxford press, 175-197, 2007
17. S. Koyanagi, N. Tanigawa, H. Nakagawa, S. Soeda, H. Shimeno Over sulfation of fucoidan enhances its antiangiogenic and antitumor activities. Biochem. Pharmacol. 65, 173-178, 2003
18. T. Nishino, H. Kiyohara, H. Yamada, H. Nagumo. An anticoagulant fucoidan from the brown seaweed Ecklonia kurome. Phytochem. 30, 535-539, 1991
19. D.J. Schaeffer, V.S. Krylov, Anti-HIV activity of extracts and compounds from algae and Cyanobacteria. Ecotoxicol. Environ. Safety 45, 208-227, 2000
20. 안신영, 저분자 chitosan, chitosan oligo당, 수용성 chitin의 항균성에 관한 연구, 이화여자 대학교 대학원 박사학위 청구논문, 2002
21. D.B. Choi, B.Y. Ryu, Y.L. Piao, S.K. Choi, B.W. Jo, W.S. Shin, H. Cho, Studies on Saccharification from Alginate using stenotrophomonas maltophilia JIEC 2, 182-186, 2008
22. Aiba, S. Preparation of N-acetylchitooligosaccharides by hydrolysis of chitosan with chitinase followed by N-actylation. Carbohydr. Res., 265, 323-328, 1994
23. W. S. Choi, K. J. Ahn, D. W. Lee, M. W. Byun, H. J. Park, Preparation of chitosan oligomers by irradiation. Polym. Degrad. Stab. 3, 533-538, 2002
24. Lingbin Lu, Ping Zhang, Yang Cao, Lin, Sujuan Pang, Huaming Wang, Study on Partially Oxidized sodium Alginate with Potassium Permanganate as the Oxidant., Journal of Applied Polymer Science, 113, 3585-3589, 2009
25. Haug, A., Larsen, B., & Smidsrod, O. Studies of the sequence of uronic acid residues in alginic acid. Acta Chemica Scandinavica, 21, 691-704, 1967
26. N. Nagasawa, H. Mitomo, F. Yoshii, T. Kume, Radiation induced degradation of sodium alginate. Polym. Degrad. Stab. 69, 279-285, 2000

27. G. Pompe, U. Lappan, L. Haussler, Analysis of the influence of the polymerisation degree on the thermal properties of irradiation modified poly(tetrafluoroethylene). *Thermochim. Acta.* 391, 257-269, 2002
28. D. M. Foley, E. Reher, F. Caporaso, S. Trimboli, Z. Musherraf, A. Prakash, Elimination of *Listeria monocytogenes* and changes in physical and sensory qualities of a prepared meal following gamma irradiation. *Food Microbiol.* 18, 193-204, 2001
29. D.W. Lee, W.S. Choi, M.W. byun, C.M. Lee, Effect of Irradiation on Degradation of Alginate., *J. Agric. Food Chem.*, 51, 4819-4823, 2003