

포름산 및 황산 촉매를 이용한 자일로스로부터 푸르푸랄 생산

이승민 · 김준석[†]

경기대학교 화학공학과
16227 경기도 수원시 영통구 광교산로 154-42
(2023년 7월 27일 접수, 2023년 8월 17일 수정본 접수, 2023년 9월 25일 채택)

Furfural Production From Xylose by Using Formic Acid and Sulfuric Acid

Lee Seungmin and Kim Jun Seok[†]

Department of Chemical Engineering, Kyonggi University,
Gwanggyosan-ro, Yeongtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do, 16227, Korea
(Received 27 July 2023; Received in revised from 17 August 2023; Accepted 25 September 2023)

요 약

푸르푸랄(furfural)은 리그노셀룰로오스 바이오매스(lignocellulose biomass)의 헤미셀룰로오스(hemicellulose) 성분 중 하나인 자일로스(xylose)로부터 생산되는 플랫폼 화학물질이다. 푸르푸랄은 페놀류 화합물이나 바이오 연료 등의 중요한 원료로 사용될 수 있다. 본 연구에서는 푸르푸랄 생산공정에서 일반적으로 사용되는 산 촉매인 황산(sulfuric acid)과 친환경적 촉매인 포름산(formic acid) 두 가지 촉매를 이용하여 회분식 반응 시스템(batch system)에서 자일로스로부터 푸르푸랄을 생산하기 위한 조건을 비교 및 최적화하였다. 자일로스의 초기 농도(10 g/L~100 g/L), 반응 온도(140~200 °C), 황산 촉매(1~3 wt%), 포름산 촉매(5~10 wt%), 반응 시간에 따라 자일로스로부터 푸르푸랄 수율에 미치는 영향을 조사하였다. 촉매 종류에 따른 최적 조건은 다음과 같았다. 황산 촉매의 경우, 3 wt%의 촉매농도, 50 g/L의 초기 자일로스 농도, 180 °C의 온도 10분의 반응시간에서 최대 58.97%의 푸르푸랄 수율을 얻었다. 포름산 촉매의 경우, 5 wt%의 촉매농도, 50 g/L의 초기 자일로스 농도, 180 °C의 온도, 150 분 반응 시간에서 65.32%의 푸르푸랄 수율을 확보하였다.

Abstract – Furfural is a platform chemical that is produced from xylose, one of the hemicellulose components of lignocellulosic biomass. Furfural can be used as an important feedstock for phenolic compounds or biofuels. In this study, we compared and optimized the conditions for producing furfural from xylose in a batch system using two types of catalysts: sulfuric acid, which is commonly used in the furfural production process, and formic acid, which is an environmentally friendly catalyst. We investigated the effects of xylose initial concentration (10 g/L~100 g/L), reaction temperature (140~200 °C), sulfuric acid catalyst (1~3 wt%), formic acid catalyst (5~10 wt%), and reaction time on the furfural yield. The optimal conditions according to the type of catalyst were as follows. For sulfuric acid catalyst, 3 wt% of catalyst concentration, 50 g/L of xylose initial concentration, 180 °C of temperature, and 10min of reaction time resulted in a maximum furfural yield of 59.0%. For formic acid catalyst, 5 wt% of catalyst concentration, 50 g/L of xylose initial concentration, 180 °C of temperature, and 150 min of reaction time resulted in a furfural yield of 65.3%.

Key words: Xylose, Furfural, Acid catalytic conversion, Formic acid, Sulfuric acid

1. 서 론

한정된 화석연료 자원은 빠르게 고갈되고있고 석유자원에 대한 수요 증가하여 환경문제를 야기하고 있다. 전 세계적으로 에너지

및 기후 환경의 위기를 극복하기위해 화석연료의 대체를 위한 지속 가능하고 재생 가능한 바이오매스(Biomass)의 활용에 대한 연구가 주목받고 있다[1]. 셀룰로오스(cellulose), 헤미셀룰로오스(hemicellulose), 리그닌(lignin)으로 구성된 바이오매스는 세계에서 중요하고 재생 가능한 에너지 자원이다. 그 중에서도, 리그노셀룰로오스 바이오매스(lignocellulosic biomass)는 재생 가능하며 세계에서 가장 풍부한 비식용 바이오매스 자원이다. 헤미셀룰로오스는 자연계에 두 번째로 많이 존재하며 일반적인 다당류의 형태로 존재한다. 이러한 다당류는 수많은 화학제품의 합성을 위해 저렴한 단가로 대량공급이

[†] To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jskim84@kyonggi.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

가능한 원료로 사용되고 있다. 이러한 다당류 중 5탄당으로부터 전처리를 통하여 자일로스(xylose)를 얻을 수 있다. 자일로스는 리그노셀룰로오스 바이오매스 성분 중 헤미셀룰로오스에 포함된 당이며 푸르푸랄(furfural)은 리그노셀룰로오스 바이오매스로부터의 주요 성분 중 하나인 자일로스의 산 촉매 탈수반응을 통해 생성될 수 있다[1-3]. 푸르푸랄을 원료로 하는 물질은 아몬드 껍질, 옥수수대, 사탕수수 등과 같이 다양하다[4].

푸르푸랄은 플라스틱, 나일론, 윤활제, 제약, 바이오 연료와 같이 화학적 생산물의 합성을 위한 중간 매개체로 이용되며 다양한 바이오 케미칼 산업 제품의 생산에 널리 사용되는 중요한 플랫폼 화학 물질이다. 2019년부터 전 세계 푸르푸랄의 시장 규모는 5억 5100만 달러로 평가되었으며 2023년부터 2030년까지 연 평균 7%의 성장률을 보일 것으로 평가된다. 자일로스로부터 푸르푸랄을 생산하는 것은 재생 가능하고 지속 가능한 원료를 활용할 수 있는 잠재력 때문에 전세계적으로 상당한 관심을 끌고있으며 자일로스로부터 푸르푸랄을 생산하기 위해 가장 일반적인 공정에 사용되는 산성 촉매는 황산과 염산과 같은 산이 이용된다[5,6].

최근 푸르푸랄 생산 연구 중 산 촉매로 사용되는 화학물질은 촉매가 용매에 용해 되는지 여부에 따라 크게 균일촉매(homogeneous)와 비균일(heterogeneous) 촉매로 구분된다. 균일촉매는 무기산과 유기산이 있으며 높은 촉매 활성도와 선택성을 가지고 반응물과 잘 혼합되어 확산 저항이 적고 반응 메커니즘을 분석하기 용이하여 최적화 연구에 많이 이용된다. 비균일 촉매는 주로 고체 산촉매로 반응물과의 다른 상에 존재하기 때문에 촉매를 회수하여 재사용이 가능하고 열 안정성이 높아 고온에 사용할 수 있어 최근 연구를 많이 하고있다. 하지만 비균 일 촉매는 촉매 활성도와 선택성이 비교적 낮고 비활성화가 되기 쉬워 반응 메커니즘의 분석과 최적화 연구에 어려움이 있다[7-9]. 푸르푸랄 생산을 위한 공정은 일반적으로 균일 촉매를 통해 Fig. 1의 두 단계 공정을 따른다. 첫 번째 공정은 산 촉매 가수분해를 통해 헤미셀룰로오스 성분의 단량체인 펜토스(Pentose)로 전환되는 공정이다. 두 번째 공정은 펜토스(pentose)성분인 자일로스 단량체의 탈수(dehydration)반응을 통해 푸르푸랄을 생성하는 공정이다. 균일촉매의종류로는 황산(sulfuric acid), 염산(hydrochloric acid), 인산(phosphoric acid)과 같은 무기산 촉매 그리고 포름산(formic acid), 아세트산(acetic acid)과 같은 유기산 등이 있다[10-12].

대부분의 푸르푸랄 생산 공정에서는 황산, 염산, 인산과 같이 가격이 저렴하고 쉽게 구할 수 있는 무기산을 촉매로 사용한다. 하지

만 반응 혼합물에서 촉매를 회수하기 어렵고 많은 양의 산성폐기물과 중화 공정에 사용되는 화학물질은 많은 비용과 비효율적인 문제가 생기며 장비의 부식과 부반응으로 인해 생기는 부산물은 환경에 해로운 화합물을 생성할 수 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 촉매로 유기산촉매를 이용한 연구도 활발하다. 유기산은 장비의 부식성이 비교적 낮고 증류를 통해 촉매 회수를 회수하여 재사용이 가능한 장점을 있다. 유기산 촉매 중 포름산은 재사용 가능하여 친환경적이고 저렴해서 경제성이 우수한 산촉매로 평가되며 일반적인 공정에서 회수율은 80~90% 정도로 알려져 있다. 또한 포름산은 푸르푸랄의 알데하이드(aldehyde group)그룹에서 가수분해의해 생성될 수 있어 푸르푸랄 공정의 부산물이며 자일로스를 푸르푸랄로 탈수시키는데 효과적인 촉매로 알려져 최근에 연구되고 있다[13-15].

푸르푸랄의 일반적인 상업적 공정은 펜토스 함량이 높은 원료를 산성조건에서 150~200 °C 사이의 온도로 가열되며, 푸르푸랄의 수율이 60% 미만으로 이론적 수율에 근접하지 못한다[16]. 또한 자일로스에서 푸르푸랄로 전환하는 공정에서 푸르푸랄은 여러 개의 작용기를 가지고 있기 때문에 이성질화, 축합반응, 수지화 등의 부반응이 발생할 수 있으며 이는 푸르푸랄로의 전환수율에 영향을 미쳐 공정 효율을 낮출 수 있다. 푸르푸랄과 자일로스 사이의 반응 또는 자일로스 탈수과정에서의 생기는 중간체(intermediates)들은 낮은 수율의 주요 원인이 된다. 따라서 적절한 초기농도, 촉매 농도, 온도와 반응 시간 등을 조절하여 푸르푸랄의 수율을 높일 수 있는 최적화 연구가 필요하다[17-19].

본 연구에서는 비교적 높은 순도의 푸르푸랄을 생산하기 위해 자일로스를 탈수화 하는 반응으로 상용 촉매 및 친환경 촉매를 이용하였다. 상용 촉매와 친환경 촉매로는 황산과 포름산을 이용하였고 각각 촉매의 농도 범위는 1~3, 5~10 wt%로 설정하였다. 두 가지 촉매를 이용하여 자일로스로부터 효율적인 푸르푸랄 생산을 위해 탈수화 반응 조건을 최적화하는 것을 목표로 하였고 회분식 반응기를 통해 최적 반응조건의 변수 및 범위로는 자일로스의 초기 농도(10~100 g/L), 반응 시간(0~600 min) 반응 온도(140~200 C)로 두었다. 이를 통해 친환경적이고 경제적인 푸르푸랄 생산 공정의 개발에 큰 기여를 할 것으로 사료된다.

2. 실험

2-1. 재료

본 연구에서 시료로 사용된 푸르푸랄(furfural ≥ 99%, Cas No.98-

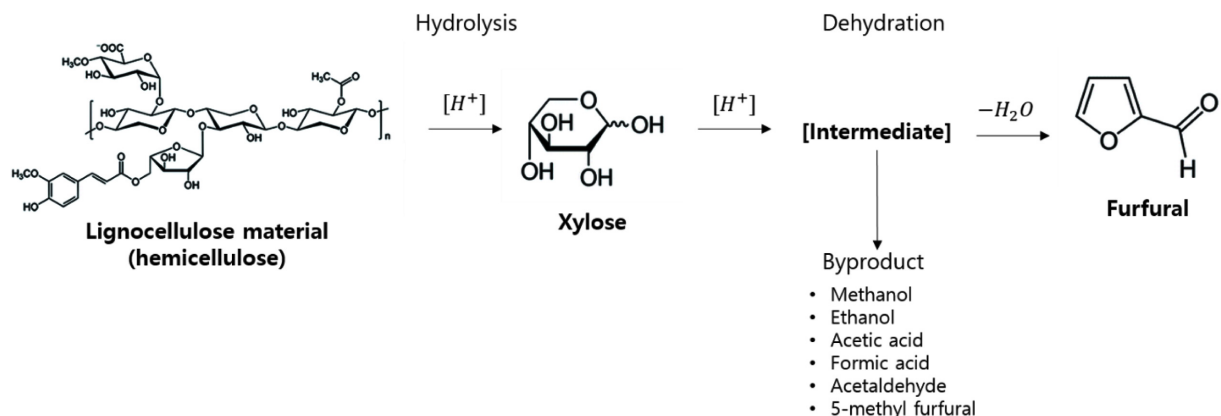


Fig. 1. Conversion pathway of hemicellulose into furfural.

01-1), 자일로스(D-+)-Xylose Cas No : 58-86-6), 탄산칼슘(Calcium carbonate(98%) Cas No : 471-34-1)은 Sigma-Aldrich Co. USA)로부터 구입하였으며, 산 촉매로 쓰인 포름산(formic acid $\geq 99\%$, Cas No : 64-18-6), 황산(sulfuric acid $\geq 98\%$, Cas No. 7664-93-9)은 DAEJUNG chemicals& metals로부터 구입하여 사용하였다.

2-2. 자일로스의 회분식 산촉매 전환 공정

푸르푸랄의 자일로스는 수용액 상에서 녹으므로 $1\text{g} \pm 0.0003$, $5\text{g} \pm 0.0003$, $10\text{g} \pm 0.0003$ 을 취해 산촉매 100 mL와 함께 혼합하여, 10, 50, 100 g/L로 초기 자일로스 농도를 설정하였다. 산촉매는 이전연구를 참고하여 황산(1~3 wt%)과 포름산(5~10 wt%)을 사용하였다[13]. 자일로스의 산촉매 전환 반응을 위하여 길이 7.48in 직경 1/2in, 용적 15 mL의 회분식 반응기(Stainless steel)를 사용하였다. 초기 자일로스 농도별로 일정량 회분식 반응기에 넣어 산소가 존재하는 상태로 오일 중탕기(Oil bath)에 투입되어 적절한 온도 조건을 찾기 위해 반응 온도(140~200 °C), 시간(0~600 min)에 따라 반응이 진행되었다. 반응온도까지의 예열 시간은 각 조건에 따라 큰 차이가 없었으며 푸르푸랄의 수율과 선택도에 미치는 영향에도 큰 차이가 없었다. 본 연구에 적용된 전체적인 산촉매 전환 공정도는 Fig. 2에 나타내었으며 모든 실험은 2회 이상 실시하였으며, 평균값을 구하여 결과를 구하였다.

2-3. 생성물 분석

자일로스의 산촉매 탈수 반응 이후 취한 시료용액은 탄산칼슘을 사용하여 중화 과정을 거친 후, 14,000 rpm로 5분간 원심분리기(Centrifuge 5415C, Eppendorf)를 통해 고상과 액상을 분리하였다. 푸르푸랄은 HPLC (Water, USA)를 이용하여 정량을 진행하였다. 이동상은 5 mM의 황산 용액으로 0.6 mL/min의 유속으로 운전하였다. 분석에 사용된 column은 Biorad사의 Aminex HPX-87H (300×7.8)를 사용하였고, detector는 Waters 410 RI (Refractive Index)를 사용하였다. RI 검출기와 칼럼(column)의 온도는 각각 50 °C와 60 °C로 설정되었다. Fig. 3에서 자일로스와 푸르푸랄의 머무름 시간은 각각 10.8 min과 50.6 min에 나타난다. 자일로스 전환율, 생성된 푸르푸랄 수율, 푸르푸랄 선택도는 식 (1)-(3)을 이용하여 계산하였다 [13,20,21].

$$\text{Xylose conversion (\%)} = 1 - \frac{\text{Moles of reacted xylose}}{\text{Initial moles of xylose}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{Furfural yield (\%)} = \frac{\text{Moles of furfural produced}}{\text{Initial moles of xylose}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{Furfural selectivity (\%)} = \frac{\text{furfural yield}}{\text{Xylose conversion}} \times 100\% \quad (3)$$

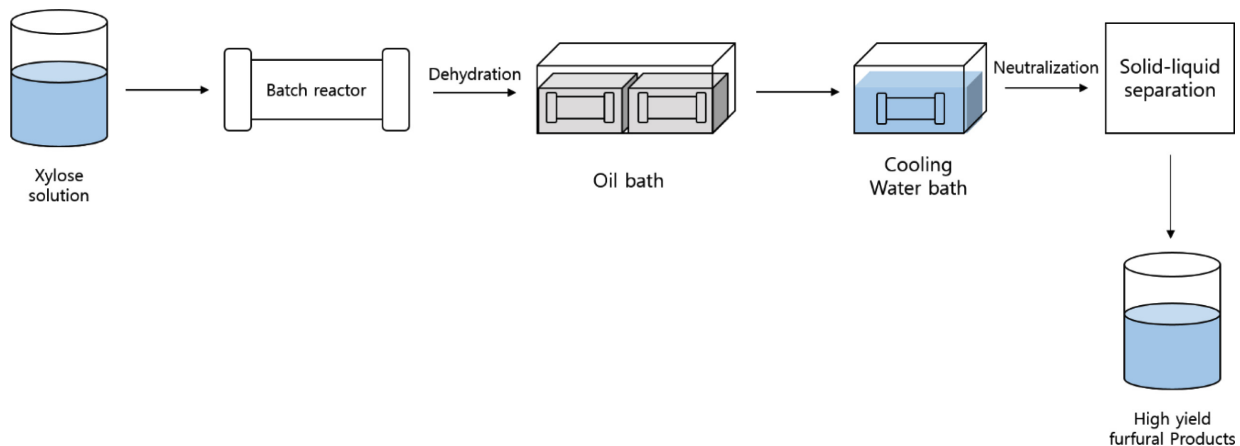


Fig. 2. Experimental setup for batch catalytic conversion of xylose.

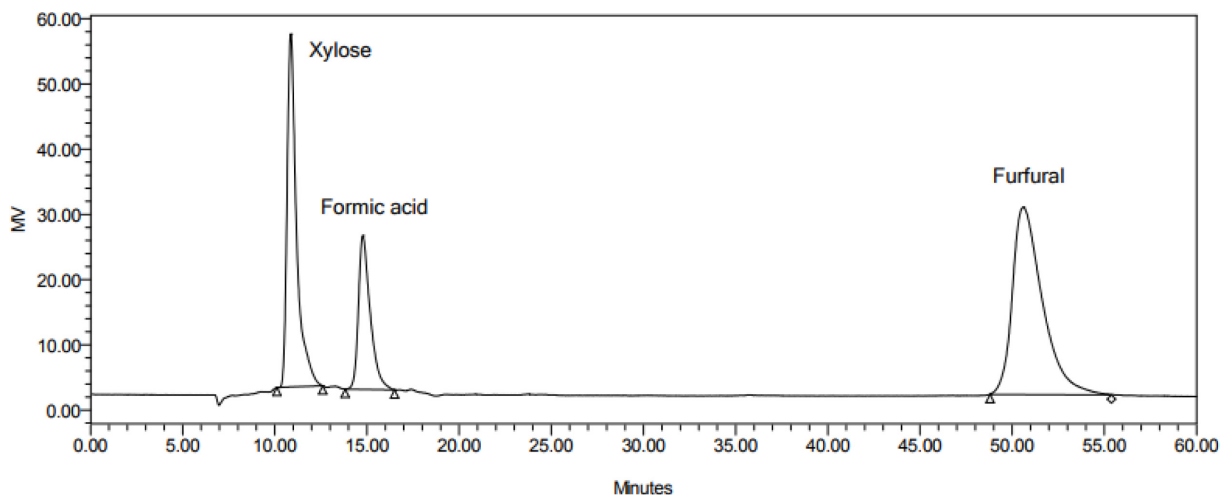


Fig. 3. Chromatograms of xylose using acid catalyst process.

3. 결과 및 고찰

3-1. 푸르푸랄 생산하기 위한 최적 조건

자일로스로부터 푸르푸랄을 생산하기 위한 최적화 조건은 Table 1에 나타난 바와 같이 자일로스 초기 농도를 10, 50, 100 g/L로 변화시키고, 산 촉매로 황산과 포름산을 각각 1~3, 5~10 wt%의 농도 범위로 사용하였다. 반응 온도는 140, 160, 180, 200 °C로 설정하고, 반응 시간은 각 조건에 따라 푸르푸랄 최대 수율이 나올 때까지 반응 시켰다. 효율적인 푸르푸랄 생산공정을 설계하기 위해서는 위에서 푸르푸랄의 최대 수율뿐만 아니라 각 조건에 따라 효율적으로 푸르푸랄을 생산하면서 경제적인 측면을 고려하여야 한다. 또한 부반응으로 인해 생기는 부산물로 푸린(furin), 하이드로메틸푸린(hydroxymethylfurfural), 포름알데히드(formaldehyde), 포름산(formic

acid) 등이 생성되는데 이러한 부산물들은 푸르푸랄의 수율과 선택도에 영향을 준다. 그러나 포름산은 푸르푸랄의 중간체인 포름알데히드와 가수분해되어 재생성되므로 푸르푸랄의 수율과 선택도를 증가시키는 역할을 한다. 따라서 본 연구는 부반응으로 인한 부산물의 생성을 최소화하고, 반응온도, 반응시간, 총매농도, 초기 자일로스 농도 등을 변화시켜 푸르푸랄 최대 수율 일 때의 반응 조건과 결과를 측정하여 Table 2에 나타내었으며 최적 조건을 도출하고자 한다.

3-2. 온도의 영향

Table 2에서 반응 온도가 증가할수록 푸르푸랄 최대 수율과 선택도가 증가하는 결과가 나왔다. 이는 반응 온도가 높아질수록 자일로스의 탈수 반응이 빠르게 진행되는 것을 알 수 있다. 하지만 반응

Table 1. Range of experimental conditions for producing furfural using acid catalysts

Acid Catalyst	Temperature (°C)	Reaction time (min)	Concentration (wt%)	Xylose initial concentration (g/L)
H ₂ SO ₄	140 ~ 200	0 ~ 240	1 ~ 3	10 ~ 100
HCOOH	140 ~ 200	0 ~ 600	5 ~ 10	10 ~ 100

Table 2. Maximum furfural yield in the xylose dehydration reactions

Initial xylose Concentration	Acid Catalyst	Temperature (°C)	Time (min)	Xylose conversion (%)	Furfural yield (%)	Furfural selectivity (%)
100g/L	H ₂ SO ₄ 1 wt%	140	150	74.98	32.41	43.23
100g/L	H ₂ SO ₄ 1 wt%	160	150	84.89	38.22	45.02
100g/L	H ₂ SO ₄ 1 wt%	180	30	88.10	45.39	46.46
100g/L	H ₂ SO ₄ 1 wt%	200	15	78.92	41.23	52.24
100g/L	H ₂ SO ₄ 2 wt%	140	210	77.53	35.03	45.18
100g/L	H ₂ SO ₄ 2 wt%	160	90	94.67	37.37	39.47
100g/L	H ₂ SO ₄ 2 wt%	180	10	95.40	48.00	50.31
100g/L	H ₂ SO ₄ 2 wt%	200	10	98.89	39.45	39.89
100g/L	H ₂ SO ₄ 3 wt%	140	180	84.21	32.46	38.56
100g/L	H ₂ SO ₄ 3 wt%	160	90	99.03	37.37	37.74
100g/L	H ₂ SO ₄ 3 wt%	180	10	99.19	51.72	52.15
100g/L	H ₂ SO ₄ 3 wt%	200	5	99.34	37.35	37.60
100g/L	HCOOH5 wt%	140	600	74.50	31.32	42.03
100g/L	HCOOH5 wt%	160	300	92.57	49.62	53.61
100g/L	HCOOH5 wt%	180	120	92.06	53.94	58.60
100g/L	HCOOH5 wt%	200	10	98.48	41.20	41.83
100g/L	HCOOH10 wt%	140	600	70.06	32.45	46.32
100g/L	HCOOH10 wt%	160	300	92.57	49.62	53.61
100g/L	HCOOH10 wt%	180	120	94.46	50.73	53.59
100g/L	HCOOH10 wt%	200	35	96.93	45.69	47.14
50g/L	H ₂ SO ₄ 3 wt%	180	10	93.46	58.97	63.09
50g/L	HCOOH5 wt%	160	360	68.96	51.92	75.29
50g/L	HCOOH5 wt%	180	150	95.72	65.32	68.23
50g/L	HCOOH5 wt%	200	5	93.86	52.26	55.68
50g/L	HCOOH10 wt%	160	180	97.37	50.16	51.51
50g/L	HCOOH10 wt%	180	120	98.20	51.56	52.50
50g/L	HCOOH10 wt%	200	20	96.85	48.44	50.01
10g/L	H ₂ SO ₄ 3 wt%	180	10	99.31	65.79	66.24
10g/L	HCOOH5 wt%	160	180	95.90	62.05	64.70
10g/L	HCOOH5 wt%	180	30.	95.38	52.06	54.58
10g/L	HCOOH5 wt%	200	20	98.67	65.69	66.58
10g/L	HCOOH10 wt%	160	180	96.442	62.17	64.47
10g/L	HCOOH10 wt%	180	60	100	48.95	48.95
10g/L	HCOOH10 wt%	200	15	100	68.64	68.64

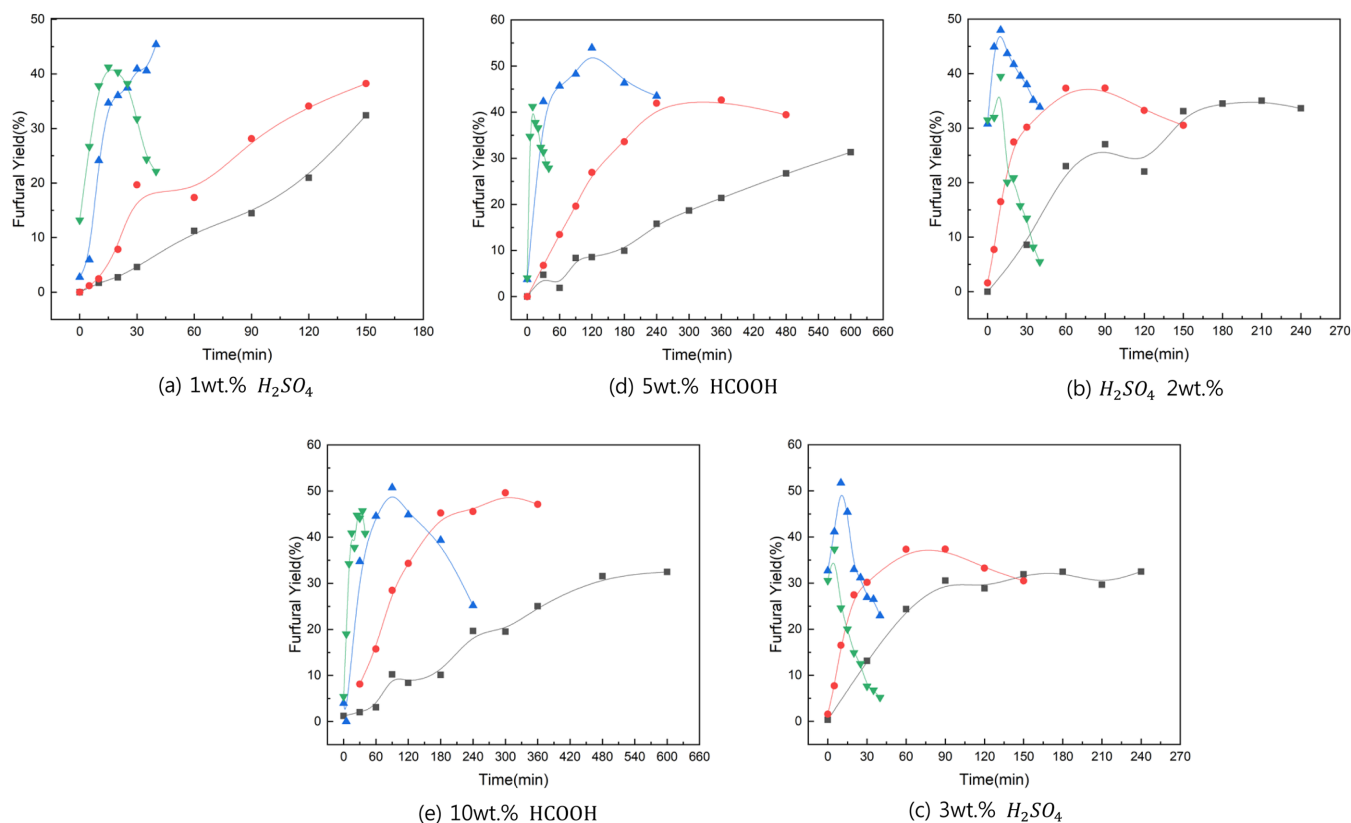


Fig. 4. Furfural yield of 100g/L initial concentration of xylose using acid catalyst at different temperature (a), (b), (c) : 1~3 wt% concentration of H_2SO_4 ; (d), (e) : 5 ~ 10 wt% concentration of $HCOOH$ (■ 140 °C, ● 160 °C, ▲ 180 °C, ▼ 200 °C).

온도가 높을수록 푸르푸랄의 부반응이 발생하여 푸르푸랄 수율과 선택도가 감소하는 경우도 있다. 예를 들어 황산 촉매의 경우 온도가 증가할수록 푸르푸랄의 수율이 증가하였지만 푸르푸랄의 최대 수율은 온도가 가장 높은 200 °C 보다 180 °C에서 더 높게 나왔다. 이는 황산 촉매가 비교적 고온에서 푸르푸랄의 부반응을 촉진하기 때문으로 판단된다. 따라서 반응 온도에 따라 자일로스의 탈수 반응을 촉진하면서 푸르푸랄의 부반응을 최소화 할 수 있는 최적의 온도를 찾아야 한다. 온도의 영향을 비교하기 위해 초기 자일로스의 농도를 100 g/L로 설정하고 산 촉매 종류와 농도 별로 반응 시간에 따라 푸르푸랄의 수율을 나타낸 그래프를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4의 (a), (b), (c)는 각각 황산 1, 2, 3 wt% 농도의 산촉매로 반응시켰을 때 시간에 따른 푸르푸랄 수율을 나타낸 그래프이다. 황산 촉매의 경우 촉매의 농도와 온도가 증가할수록 푸르푸랄이 생성 속도가 증가하고 비교적 더 높은 농도의 푸르푸랄을 얻을 수 있었다. 예를 들어 Fig. 4의 (c)에서 반응 온도를 140 °C에서 180 °C까지 증가시키면 푸르푸랄 최대 수율도 32.41%에서 51.72% 증가함을 확인하였다. 온도가 140 °C의 경우 자일로스의 탈수반응이 비교적 느리고 푸르푸랄의 수율이 낮으며 긴 시간을 요구하기 때문에 140 °C는 공정에 적합하지 않다고 판단된다. 또한 반응 온도가 200 °C에서처럼 비교적 반응 온도가 높으면 푸르푸랄 수율과 선택도가 감소하는 경향을 보였다. 이는 온도가 증가함에 따라 부반응이 발생하는 속도도 증가하고 추가적으로 푸르푸랄의 중합반응이 일어나서 푸르푸랄 수율과 선택도가 감소하는 결과로 이어진다.

Fig. 4의 (d), (e)는 각각 포름산 5, 10 wt% 농도의 산촉매로 반응시켰을 때 반응 온도별로 시간에 따른 푸르푸랄 수율을 나타낸 그

래프이다. 포름산도 마찬가지로 반응 온도가 증가할수록 푸르푸랄 수율이 증가하는 경향이 나타났으며 전체적인 경향은 큰 차이없이 비슷하게 나왔다. 140 °C의 경우 600 min간 시간 동안 반응 시켜도 최대 수율이 31.32% 공정상 비효율 적으로 판단된다. 촉매 농도의 경우 180 °C에서 푸르푸랄의 최대 수율은 포름산 촉매 5 wt%와 10 wt% 각각 53.94%와 50.74%로 수율은 비슷하지만 5 wt%에서 더 높은 수율의 푸르푸랄을 얻을 수 있었다. 이는 포름산 촉매 농도가 증가함에 따라 용매의 점성의 증가와 부반응이 더 빠르게 발생하여 푸르푸랄 생성이 억제되었음을 의미한다.

전체적인 온도를 고려하였을 때 140 °C의 경우 푸르푸랄의 최대 농도를 생산하는데 까지 최소 210~600 min의 비교적 긴 시간을 요구하며 최대 농도도 더 높은 온도에 비해 비교적 많이 낮아 생산성이 떨어져 공정에 적합하지 않다. 포름산과 황산 촉매 모두 180 °C 온도 조건에서 최대 수율을 확보할 수 있었다. 따라서 자일로스 초기농도 100 g/L을 공정에 사용할 경우 최적 온도는 180 °C가 적합하다.

3-3. 황산과 포름산 촉매 농도의 영향

Fig. 5와 Fig. 6에서는 자일로스의 초기 농도 100 g/L 공정의 적합한 온도인 180 °C에서의 황산촉매 그리고 포름산 촉매의 농도에 따른 최적 조건을 찾고 비교하고자 자일로스의 전환율(Xylose conversion), 푸르푸랄의 수율과 선택도로 나타내었다. Fig. 5의 (a) 황산 촉매의 농도에 따른 자일로스 전환율을 나타낸 그래프이다. 황산 촉매의 농도가 증가할수록 자일로스 전환율이 빠르게 증가하는 것을 확인 할 수 있다. 이는 황산이 강한 산 촉매로서 자일로스의

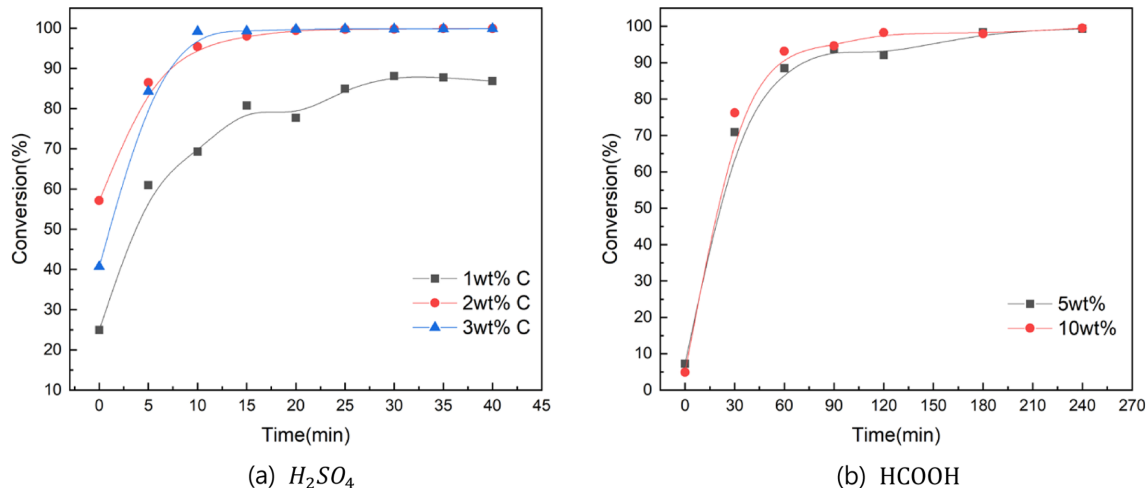


Fig. 5. Conversion of xylose 180 °C for comparison of sulfuric acid and formic acid (a) H_2SO_4 , (b) $HCOOH$.

탈수반응을 더 촉진하기 때문이다. 1 wt% 황산 촉매의 경우 40 min까지 반응 시켜도 자일로스는 100% 전환되지 않았으며 2 wt%와 3 wt% 황산촉매의 경우 20 min 이후부터 자일로스는 100% 전환되었다. 이는 황산 촉매 농도의 변화가 자일로의 탈수 반응의 활성화에너지에 변화를 주어 전환율에 영향을 주며 비교적 낮은 농도인 1 wt%의 경우 공정에 불리하다는 것을 의미한다.

Fig. 5의 (b)에서는 포름산 촉매를 사용하였을 때 자일로스 전환율을 나타낸 그래프이다. 5 wt%와 10 wt%의 자일로스 전환율의 경향은 큰 차이가 없으며 비교적 더 농도가 더 높은 10 wt% 포름산 촉매의 자일로스 전환율이 더 높았다. 포름산 촉매를 사용한 경우에는 황산 촉매를 사용한 경우보다 반응 온도와 반응 시간이 더 요구되었다. 이는 포름산 촉매가 황산 촉매보다 약한 산촉매로서 산 성도가 낮아 자일로스 탈수화 반응을 느리게 진행시키기 때문이다. 하지만 포름산 촉매를 사용한 경우에는 최대 푸르푸랄의 수율은 황산 촉매를 반응 시켰을 때보다 더 향상되었다. Fig. 6의 (a)는 황산 촉매를 사용하였을 때 시간에 따른 푸르푸랄의 수율과 선택도를 나타낸 그래프이다. 황산 촉매의 농도가 증가할수록 푸르푸랄의 최대 수율은 40.53%에서 51.72%까지 증가하지만 푸르푸랄 수율과 선택도가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 황산 촉매의 농도가 증가함에 따라 푸르푸랄의 부반응, 축합반응 등 푸르푸랄 생성을 억제시키는 반응을 촉진시키기 때문이다. 따라서 최적 반응 조건을 선택하여 적절한 촉매 농도를 선택하는 것이 중요하다.

Fig. 6의 (b)는 포름산 촉매를 사용하였을 때 시간에 따른 푸르푸랄의 수율과 선택도를 나타낸 그래프이다. 5 wt%와 10 wt% 포름산 촉매 농도의 경우 수율과 선택도 경향은 비슷하지만 황산 촉매와 다르게 촉매의 농도가 증가할수록 푸르푸랄의 최대 수율, 푸르푸랄의 수율, 선택도 모두 감소하였다. 이는 5 wt%의 포름산 촉매가 10 wt% 산촉매 보다 약한 산촉매로 푸르푸랄의 부반응을 비교적 느리게 진행시켜 푸르푸랄의 수율이 비교적 더 높게 나온 것으로 판단된다. 이는 포름산의 농도가 증가할수록 푸르푸랄에서 부반응 생성물로의 반응을 가속화하여 푸르푸랄의 수율을 감소시키는 역할을 한다. 결과적으로 황산촉매는 3 wt%, 포름산 촉매는 5 wt%의 산 촉매 농도가 자일로스로부터 푸르푸랄 생산에 효과적인 농도이다.

황산촉매와 포름산 촉매를 비교하였을 때, 황산촉매가 포름산 촉매보다 자일로스 전환율이 높은 것을 확인할 수 있다. 이는 황산이

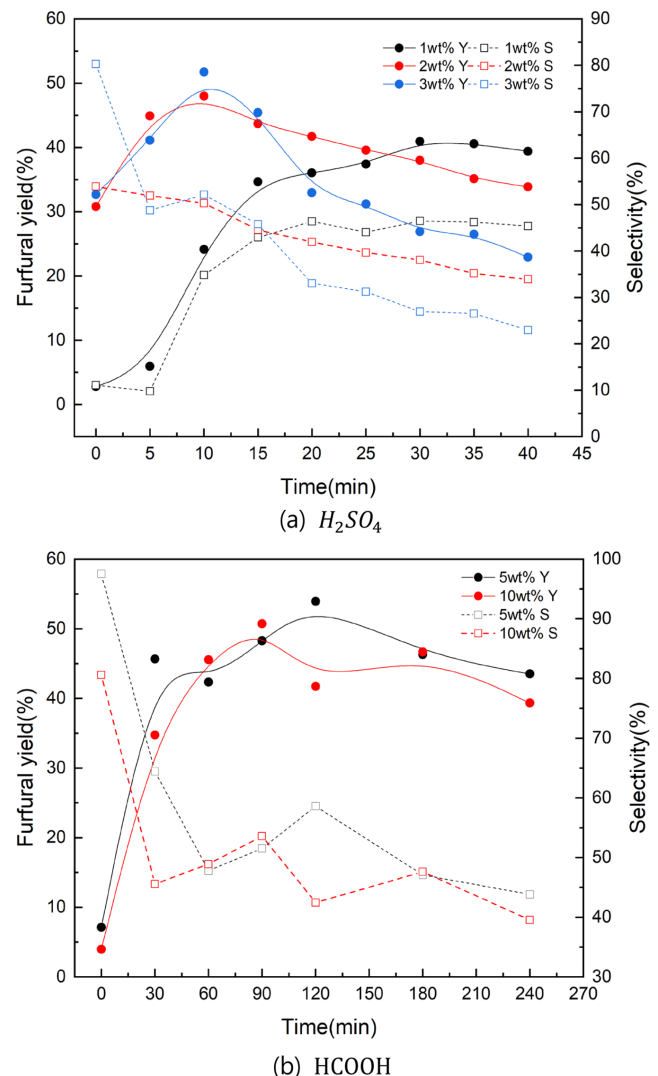
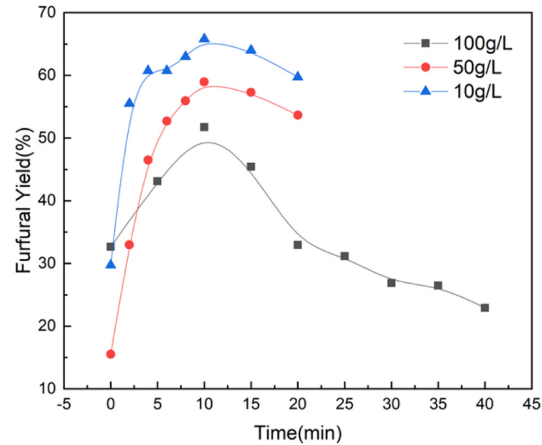
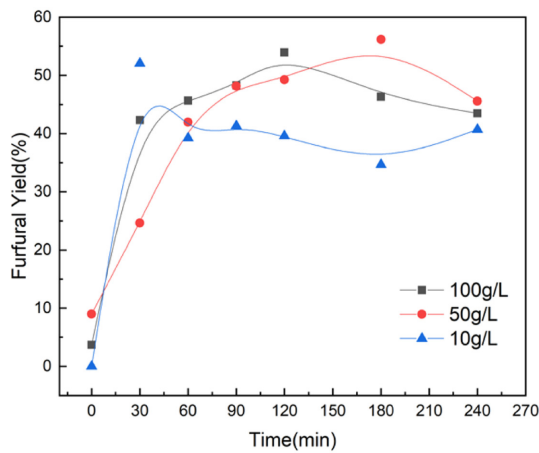
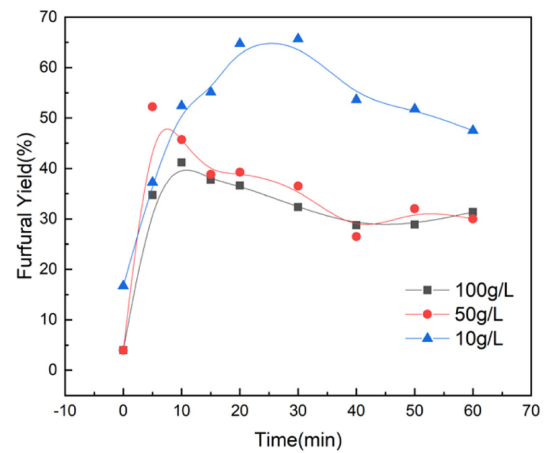


Fig. 6. Furfural yield and selectivity at 180 °C for comparison of sulfuric acid and formic acid (a) H_2SO_4 , (b) $HCOOH$ (Y = furfural yield, S = furfural selectivity).

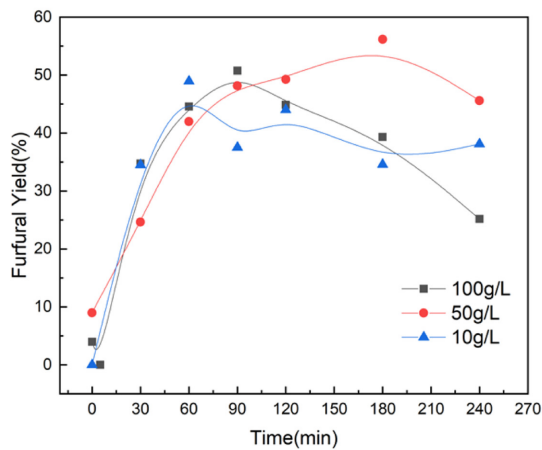
포름산보다 자일로스 탈수화 반응을 더 빠르게 진행시킨다는 것을 의미하는 것 뿐만 아니라 푸르푸랄의 부반응도 비교적 더 빠르게

(a) H_2SO_4 3wt.%, 180 °C

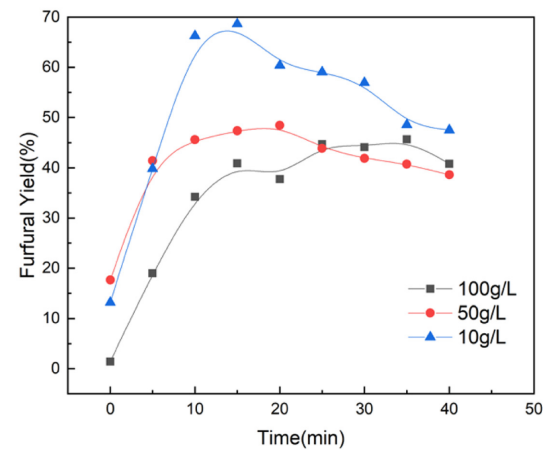
(b) HCOOH 5wt.%, 180 °C



(d) HCOOH 5wt.%, 200 °C



(c) HCOOH 10wt.%, 180 °C



(e) HCOOH 10wt.%, 200 °C

Fig. 7. Effect of Furfural yield with initial concentration of xylose, (a) H_2SO_4 3 wt% at 180 °C, (b) HCOOH 5 wt% at 180 °C, (c) HCOOH 10 wt%, (d) HCOOH 5 wt% at 200 °C, (e) HCOOH 10 wt% at 200 °C.

진행시키는 것으로 판단할 수 있다. 또한 최대 농도까지의 반응 시간을 고려하게 된다면 황산촉매의 경우 10 min 에서 푸르푸랄의 최대 수율 51.72%에 도달하였고 포름산 촉매의 경우 120 min까지 반응시켜야 푸르푸랄 최대 수율 53.94%에 도달 할 수 있었다. 따라서 황산촉매가 포름산 촉매보다 반응 시간적인 측면에서는 더 효과적이다. 푸르푸랄의 최대 수율과, 전환율, 선택도, 반응 시간 등 황산

촉매와 포름산 촉매의 장단점을 고려하여 최적의 산촉매를 선택하여야 한다.

3-4. 자일로스 초기 농도의 영향

자일로스 초기 농도에 따라 푸르푸랄의 수율에 미치는 영향을 분석하기위해 황산 촉매와 포름산 촉매를 구분하여 초기 자일로스 농

도에 따른 푸르푸랄의 수율을 나타낸 경향을 Fig. 7에 나타내었다. 초기 자일로스의 농도가 100 g/L에서 50, 10 g/L로 달라졌기 때문에 초기 농도에 따른 산 촉매의 농도, 반응 온도의 영향도 고려해야 한다. 초기 농도에 따라 푸르푸랄 최대 수율을 나타낸 실험 값을 Table 2에서 확인할 수 있다. 실험 값 데이터를 비교한 결과 적절한 산 촉매의 농도는 황산 촉매 3 wt%, 포름산 촉매는 5, 10 wt% 이며 온도는 180 °C와 200 °C로 판단된다.

Table 2의 초기 자일로스 농도가 10 g/L에서 100 g/L로 증가함에 따라 얻어진 푸르푸랄의 최대 수율과 선택도는 68.64%에서 45.39%로 68.64%에서 46.46%로 감소하였다. 즉 초기 자일로스 농도가 증가함에 따라 푸르푸랄의 최대 수율 및 선택도는 감소한다. 이는 초기 자일로스 농도의 증가가 탈수화 반응을 통해 푸르푸랄로 전환되는 속도보다 푸르푸랄이 부반응으로 전환되는 속도가 증가하는 것으로 판단된다. 또한 희석된 초기 자일로스 농도는 푸르푸랄로의 반응 경로 중 중간체에서 부반응을 감소하는 역할을 하며, 회분식 반응기 내에 푸르푸랄의 부반응 생성물의 양은 초기 자일로스 농도가 증가함에 따라 증가하여 푸르푸랄의 생성을 방해하는 역할을 한다[11]. 초기 자일로스 농도가 낮을수록 자일로스에서 푸르푸랄로 부반응을 감소하는 역할을 한다. 따라서 초기 자일로스 농도는 수용액 상에서 푸르푸랄의 수율에 큰 영향을 준다[17,22].

Fig. 7의 (a)는 180 °C, 황산 촉매 3 wt% 조건에서 반응 시간에 따른 푸르푸랄의 수율을 초기 농도별로 나타낸 그래프이다. 100 g/L의 초기 자일로스 농도 35 min의 반응에서 51.72%의 푸르푸랄 수율을 얻었으며 초기 농도를 낮춘 50 g/L과 10 g/L 자일로스 초기 농도 20 min과 10 min의 반응에서 각각 58.97%, 65.79%를 확보하였다. 따라서 황산 촉매 3 wt%에서 초기 자일로스 농도가 증가함에 따라 푸르푸랄의 최대 수율은 낮아지는 경향을 확인하였다.

Fig. 7의 (b)와 (c)는 180 °C에서 초기 자일로스 농도에 따른 푸르푸랄 수율을 나타낸 그래프이며 각각 포름산 촉매 5 wt%와 10 wt% 나타낸 그래프이다. (b)와 (c)의 그래프에서는 자일로스 초기 농도 50 g/L에서 최대 수율이 나왔으며 푸르푸랄 최대 수율은 각각 150 min과 반응 시간 120 min에서 65.32%와 51.56%가 나왔다. 반응 온도 180 °C에서는 포름산 촉매 농도는 10 wt% 보다 5 wt%가 푸르푸랄 최대 수율을 13.76% 더 확보할 수 있어 더 효율적이다.

Fig. 7의 (d)와 (e)는 200 °C에서 초기 자일로스 농도에 따른 푸르푸랄 수율을 나타낸 그래프이며 각각 포름산 촉매 5 wt%와 10 wt% 나타낸 그래프이다. (d)와 (e)의 그래프에서는 자일로스 초기 농도 10 g/L에서 최대 수율이 나왔으며 푸르푸랄 최대 수율은 각각 반응 시간 20 min과 15 min에서 65.69%와 68.64%가 나왔다. (d)와 (e)의 자일로스 초기 농도 10 g/L에서 푸르푸랄 최대 수율이 다른 조건에 비해 가장 높았으며 포름산 촉매 5 wt%와 10 wt% 수율의 큰 차이가 없다.

황산과 포름산 촉매는 모두 자일로스의 탈수반응과 푸르푸랄의 부반응을 촉진할 수 있는 산 촉매이다. 하지만 포름산은 황산보다 더 높은 수율의 푸르푸랄을 생산할 수 있다. 이는 포름산이 푸르푸랄의 부반응으로 생기는 생성물이기 때문에 부반응을 더욱 억제하는 역할을 한다. 또한 자일로스와 함께 가수분해되어 포름알데히드(formaldehyde)를 생성하는데, 이것은 다시 푸르푸랄과 가수분해되어 포름산을 생성한다. 따라서 포름산은 푸르푸랄의 재생성을 촉진하고 부반응을 억제하는 역할을 하기 때문에 황산보다 더 높은 수율의 푸르푸랄을 생산할 수 있다.

결론적으로 초기 자일로스 농도가 증가함에 따라 푸르푸랄의 수율과 선택도는 명확하게 감소했음을 확인하였다. 하지만 상업적 공정에서 초기 자일로스 농도가 너무 낮으면 푸르푸랄의 생성하기 위해 더 큰 반응기와 반응 온도 및 반응 시간이 필요하게 된다. 따라서 생산성을 고려하면 자일로스 농도가 너무 낮으면 안되며 최적의 초기 자일로스 농도는 황산 촉매의 경우 촉매 농도 3 wt%, 180 °C의 온도조건에서 푸르푸랄 수율 58.97% 확보한 50 g/L이고 포름산 촉매의 경우 촉매 농도 5 wt%, 180 °C의 온도조건에서 65.32%의 푸르푸랄의 수율을 확보한 50 g/L 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 자일로스로부터 푸르푸랄을 생산을 최적화 하기 위한 연구를 하였다. 황산과 포름산 두 가지 촉매를 사용하였으며, 자일로스로부터 푸르푸랄을 생산하기 위한 실험을 반응 온도, 반응 시간, 촉매 농도, 초기 자일로스 농도 등의 변수에 따라 푸르푸랄 수율 및 선택도를 측정하고 최적화 조건을 도출하였다.

결과적으로 상업적 공정을 고려하면, 포름산 촉매와 황산촉매 모두 180 °C의 온도와 50 g/L의 자일로스 초기 농도에서 푸르푸랄 생산의 최적 조건이라고 판단된다. 이때 최적의 산 촉매의 농도는 황산 촉매 3 wt%, 포름산 촉매 5 wt%이다. 이러한 조건에서, 황산 촉매와 포름산 촉매의 푸르푸랄의 수율은 각각 58.97%와 65.32%를 확보하였으며, 선택도는 63.09%와 68.23다.

포름산 촉매와 황산촉매는 자일로스의 초기 농도가 증가함에 따라 푸르푸랄의 최대 수율이 감소하는 경향이 나타났다. 포름산 촉매는 황산촉매보다 푸르푸랄 최대 수율과 선택도가 높았는데, 이는 포름산 촉매가 자일로스의 탈수 반응을 더 효과적으로 촉진하고 푸르푸랄의 부반응을 억제하는 역할을 하기 때문이다. 또한 포름산 촉매는 황산 촉매보다 장비의 부식성이 낮고, 회수 가능한 장점을 나타내었다.

감 사

본 연구는 2022년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구임(MTHF 생산을 위한 중간체 생산기술 개발 RS-2022-00156181).

References

1. Lu, H. X., Yang, W. Y., Shi, Y. X., Wang, H. B., Mao, H., Sang, L. and Zhao, Z. P., "Fast and Continuous Conversion of Xylose to Furfural in Micropacked Bed Reactors," *Chemical Engineering Science*, **266**, 118256(2023).
2. Yan, K., Wu, G., Lafleur, T. and Jarvis, C., "Production, Properties and Catalytic Hydrogenation of Furfural to Fuel Additives and Value-added Chemicals," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **38**, 663-676(2014).
3. Yemiş, O. and Mazza, G., "Acid-catalyzed Conversion of Xylose, Xylan and Straw Into Furfural by Microwave-assisted Reaction," *Bioresource Technology*, **102**(15), 7371-7378(2011).
4. Machado, G., Leon, S., Santos, F., Lourega, R., Dullius, J., Mollmann, M. E. and Eichler, P., "Literature Review on Furfural Production From Lignocellulosic Biomass," *Natural Resources*, **7**(3),

- 115-129(2011).
5. Adhami, W., Richel, A. and Len, C., "A Review of Recent Advances in the Production of Furfural in Batch System," *Molecular Catalysis*, **545**, 113178(2023).
 6. Modelska, M., Binczarski, M. J., Dziugan, P., Nowak, S., Romanowska-Duda, Z., Sadowski, A. and Witońska, I. A., "Potential of Waste Biomass From the Sugar Industry as a Source of Furfural and Its Derivatives for Use as Fuel Additives in Poland," *Energies*, **13**(24), 6684(2020).
 7. Liu, Y., Ma, C., Huang, C., Fu, Y. and Chang, J., "Efficient Conversion of Xylose Into Furfural Using Sulfonic Acid-functionalized Metal-organic Frameworks in a Biphasic System," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **57**(49), 16628-16634(2018).
 8. Jin, S., Hao, Z., Zhang, K., Yan, Z. and Chen, J., "Advances and Challenges for the Electrochemical Reduction of CO₂ to CO: From Fundamentals to Industrialization," *Angewandte Chemie*, **133**(38), 20795-20816(2021).
 9. Vogt, C. and Weckhuysen, B. M., "The Concept of Active Site in Heterogeneous Catalysis," *Nature Reviews Chemistry*, **6**(2), 89-111(2022).
 10. Hu, S. L., Cheng, H., Xu, R. Y., Huang, J. S., Zhang, P. J. and Qin, J. N., "Conversion of Xylose Into Furfural Over Cr/Mg Hydrotalcite Catalysts," *Molecular Catalysis*, **538**, 113009(2023).
 11. Yang, W., Li, P., Bo, D. and Chang, H., "The Optimization of Formic Acid Hydrolysis of Xylose in Furfural Production," *Carbohydrate Research*, **357**, 53-61(2012).
 12. Suxia, R., Haiyan, X., Jinling, Z., Shunqing, L., Xiaofeng, H. and Tingzhou, L., "Furfural Production From Rice Husk Using Sulfuric Acid and a Solid Acid Catalyst Through a Two-stage Process," *Carbohydrate Research*, **359**, 1-6(2012).
 13. Tongtummachat, T., Jaree, A. and Akkarawatkhoosith, N., "Continuous Hydrothermal Furfural Production From Xylose in a Micro-reactor with Dual-acid Catalysts," *RSC Advances*, **12**(36), 23366-23378(2022).
 14. Zhang, X., Xu, S., Li, Q., Zhou, G. and Xia, H., "Recent Advances in the Conversion of Furfural Into Bio-chemicals Through Chemo- and Bio-catalysis," *RSC Advances*, **11**(43), 27042-27058(2021).
 15. Xu, S., Yang, J., Li, J. and Shen, F., "Highly Efficient Oxidation of Biomass Xylose to Formic Acid with CeO_x-Promoted MnO_x Catalyst in Water," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* (2023).
 16. Almhofer, L., Bischof, R. H., Madera, M. and Paulik, C., "Kinetic and Mechanistic Aspects of Furfural Degradation in Biorefineries," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **101**(4), 2033-2049(2023).
 17. Yang, W., Li, P., Bo, D., Chang, H., Wang, X. and Zhu, T., "Optimization of Furfural Production From D-xylose with Formic Acid as Catalyst in a Reactive Extraction System," *Biore-source Technology*, **133**, 361-369(2013).
 18. de Carvalho, R. S., de A. Rodrigues, F., Monteiro, R. S. and da Silva Faria, W. L., "Optimization of Furfural Synthesis From Xylose Using Niobic Acid and Niobium Phosphate as Catalysts," *Waste and Biomass Valorization*, **10**, 2673-2680(2019).
 19. Köchermann, J., Schreiber, J. and Klemm, M., "Conversion of D-xylose and Hemicellulose in Water/ethanol Mixtures," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **7**(14), 12323-12330(2019).
 20. Choudhary, V., Sandler, S. I. and Vlachos, D. G., "Conversion of Xylose to Furfural Using Lewis and Brønsted Acid Catalysts in Aqueous Media," *Acs Catalysis*, **2**(9), 2022-2028(2012).
 21. Lee, S. M., Han, S. and Kim, J. S., "Levulinic Acid Production from Lignocellulosic Biomass by co-solvent Pretreatment with NaOH/THF," *Korean Chemical Engineering Research*, **61**(2), 265-272(2023).
 22. Yang, T., Li, W., Su, M., Liu, Y. and Liu, M., "Production of Furfural From Xylose Catalyzed by a Novel Calcium Gluconate Derived Carbon Solid Acid in 1,4-dioxane," *New Journal of Chemistry*, **44**(19), 7968-7975(2020).
 23. Han, S., Lee, S. M. and Kim, J. S., "Kinetic Study of Glucose Conversion to 5-hydroxymethylfurfural and Levulinic Acid Catalyzed by Sulfuric Acid," *Korean Chemical Engineering Research*, **60**(2), 193-201(2022).

Authors

Lee Seungmin: Graduate Student, Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, Suwon 165227, Korea; smlee4102@gmail.com

Kim Junseok: Professor, Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, Suwon 165227, Korea; jskim84@kyonggi.ac.kr