

섬유소계 바이오매스의 2단 전처리를 통한 레블린산 생산

안형균 · 김봉구 · 이지은 · 김현준 · 김준석[†]

경기대학교 화학공학과
16227 경기도 수원시 영통구 광교산로 154-42
(2024년 12월 23일 접수, 2024년 12월 30일 수정본 접수, 2025년 1월 7일 채택)

Levulinic Acid Production from Cellulosic Biomass by Two-stage Pretreatment

Hyeong Gyun Ahn, Bong Gu Kim, Ja Eun Lee, Hyunjoon Kim and Jun Seok Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Kyonggi University 154-42, Gwanggyosan-ro, Suwon, Gyeonggi, 16227, Korea
(Received 23 December 2024; Received in revised from 30 December 2024; Accepted 7 January 2025)

요 약

본 연구에서는 탈회분, 탈리그닌의 2단 전처리를 거친 왕겨 고품분의 산 촉매 전환을 통해 레블린산 생산을 최적화 하였다. 레블린산 생산 최적화를 위한 비교군으로는 글루코오스, 알파셀룰로오스, 아비셀의 산 촉매 전환을 수행하였다. 실험은 반응 온도(160-200 °C), 반응 시간(0-240 min), 촉매로 사용한 황산 농도(1.0-3.0 wt.%), 기질 대 촉매 비율 100 g/L 조건으로 오일베스 반응 시스템에서 회분식 반응기를 사용하여 수행되었다. 글루코오스의 산 전환을 통해서 레블린산 생산 반응 진행 양상을 확인하고 2단 전처리된 왕겨의 비교군으로는 중합체인 알파셀룰로오스와 아비셀의 산 전환을 통해 리그닌이 없는 셀룰로오스 물질의 산 전환 특성을 확인하였다. 결과적으로 2단 전처리된 왕겨의 산 전환은 반응 온도 180 °C, 황산 농도 3.0 wt.%, 그리고 반응 시간 120분에서 44.75%의 레블린산 수율을 확보하였다. 다양한 공정 조건에서 레블린산 수율의 결과값을 통해 반응표면분석법을 이용하여 반응을 최적화 하였으며, 2단 전처리된 왕겨의 레블린산 생산에 대한 논의를 진행하였다.

Abstract – This study optimized levulinic acid production through acid-catalyzed conversion of two-stage pretreated rice husk solids involving de-ashed and delignification. As comparative substrates for levulinic acid production optimization, acid-catalyzed conversions of glucose, α -cellulose, and avicel were performed. The experiments were conducted in a batch reactor using an oil bath reaction system under the conditions of reaction temperature (160-200 °C), reaction time (0-240 min), sulfuric acid concentration (1.0-3.0 wt.%) as the catalyst, and a substrate-to-catalyst ratio of 100 g/L. The acid conversion of glucose was employed to observe the reaction profile of levulinic acid production, while α -cellulose and avicel were used as comparative polymers to examine the acid conversion characteristics of lignin-free cellulose materials against the two-stage pretreated rice husk. Consequently, the acid conversion of the two-stage pretreated rice husk achieved a levulinic acid yield of 44.75% under the conditions of 180 °C reaction temperature, 3.0 wt.% sulfuric acid concentration, and 120 min of reaction time. The results of levulinic acid yield across various process conditions were further analyzed using response surface methodology (RSM) to optimize the reaction, and a detailed discussion on levulinic acid production from the two-stage pretreated rice husk is provided.

Key words: Levulinic acid (LA), Lignocellulosic biomass (LCBs), Rice Husk (RH), Pretreatment, Acid catalytic conversion

1. 서 론

기후변화와 환경 오염이 심화되면서, 에너지 산업에서의 화석연료의 의존을 줄이기 위해 바이오매스, 수력, 풍력 및 태양에너지와

같은 재생 가능한 자원에 대한 연구가 확대되고 있다[1,2]. 화석연료는 연소 과정에서 이산화탄소와 같은 온실가스를 방출하여 지구 온난화를 가속화하지만, 바이오매스는 탄소 중립적인 에너지원이라는 장점이 있다[3]. 이는 바이오매스의 특성으로, 대기중으로 방출된 이산화탄소를 흡수하여 생체 물질을 합성하며 연소과정을 통해 다시 방출하는 순환 구조를 가지고 있기 때문이다[4,5]. 이러한 바이오매스의 구성성분인 당(sugars), 리그닌(lignin)과 같은 물질은 연료, 전기 및 열 에너지원으로 활용될 수 있다[6-9]. 특히 바이오매스 유래 에탄올, 바이오 디젤과 같은 바이오 연료는 기존의 화석연료

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jskim84@kgu.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.

와 호환이 가능하다[10]. 따라서 바이오매스는 환경 지속 가능성을 높이면서 동시에 에너지 안보를 강화하는 중요한 대체 에너지원으로 자리 잡고 있다[11,12].

바이오매스는 원료와 가공 방식에 따라 1~3세대로 구분된다. 1세대 바이오매스는 사탕수수, 옥수수와 같은 식용 작물이 있을 바이오 연료로 사용한다. 하지만, 식용 작물을 이용하면서 식량 안보의 문제와 가격 상승의 문제가 발생할 수 있다는 단점이 있다. 반면, 2세대 바이오매스는 농업 폐기물, 목재와 같은 비식용 자원인 리그노셀룰로오스(lignocellulosic biomass; LCBs)를 활용하여 식량 생산과의 경쟁을 피할 수 있다. 3세대 바이오매스는 해조류, 미세조류와 같은 해양에서 자라는 식물을 일컫는다. 3세대 바이오매스 또한 비식용 자원을 사용하기 때문에 1세대 바이오매스와의 경쟁을 피할 수 있지만, 기술적 문제와 지리적 문제 등과 같은 도전과제가 남아있는 상태이다[13,14].

LCBs는 원료마다 그 구성은 조금씩 다르지만, 보통 35-50%의 셀룰로오스(cellulose), 20-35%의 헤미셀룰로오스(hemicellulose), 5-30%의 리그닌, 그리고 회분(ash)이나 단백질(protein), 지질(lipid), 탄닌(tannin), 왁스(wax), 무기물질(inorganic compounds) 등과 같은 기타 물질(others)로 구성되어 있다[15]. 이러한 LCBs를 구성하는 다양한 물질을 이용하여 유용한 물질을 생산해낼 수 있으며, 특히 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스를 이용한 연구가 많이 진행되어오고 있다. 셀룰로오스는 글루코오스(glucose) 단량체가 β-1, 4-글루코시드 결합을 이룬 복합체로 산 가수분해(acid hydrolysis)를 통해 5-HMF(5-hydroxymethyl furfural), 레블린산(levulinic acid; LA), 폼산(formic acid)과 같은 물질을 생성할 수 있다[16-19]. 헤미셀룰로오스는 글루코오스, 갈락토오스(galactose), 자일로오스(xylose), 아라비노오스(arabinose), 만노오스(mannose) 등으로 구성된 복합체이며, 주로 자일로오스 단량체의 복합체인 자일란(xylan)으로 구성되어 있다. 헤미셀룰로오스의 산 가수분해를 통해 폼산, 퍼퓨랄(furfural; FuR)과 같은 물질을 생성할 수 있다[20-25]. 두 물질로부터 유래된 레블린산과 퍼퓨랄은 화학적 합성 과정을 통해 메틸테트라하이드로퓨란(2-methyltetrahydrofuran; MTHF)이라는 화합물을 생성할 수 있다[18,19,25]. MTHF는 기존 석유계 연료에 첨가되어 연료의 성능을 향상시킬 수 있으며, 옥탄가가 증가하여 엔진의 성능을 개선할 수 있다는 장점이 있다. 또한, MTHF가 LCBs로부터 생산이 가능하기 때문에 지속 가능한 연료로서 사용 가능하다는 장점이 있다[26].

LCBs의 원료 중 왕겨(rice husk; RH)는 쌀을 생산할 때 발생하는 부산물로 쌀에서 왕겨가 차지하는 비율은 약 20% 정도이다. 2023/24년 쌀 생산량은 5억 2,390만 톤에 달하며, 이로 인해 부산물인 왕겨의 상당한 공급이 보장된다[27]. 하지만, MTHF의 중간체인 레블린산과 퍼퓨랄을 더 효율적으로 생산하기 위해서 왕겨의 전처리(pretreatment) 공정이 필수적으로 요구된다. 왕겨는 LCBs로서 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 그리고 리그닌이 복잡하게 얽혀있는 구조를 가지고 있다[28-30]. 비정형의 페놀류 화합물인 리그닌은 LCBs 구조에서 셀룰로오스와 복합체 구조(lignin-cellulose complex; LCC)를 이루어 효소나 촉매의 공격으로부터 저항성을 가지는 물질이다[31]. 따라서, 셀룰로오스나 헤미셀룰로오스를 이용하기 위해서 왕겨의 리그닌을 추출/제거해야 한다. 또한, 왕겨를 이루는 구조 외벽에 10%-20%의 실리카(silica) 성분의 회분을 가지고 있다. 회분 또한 외부 화학 공격에 대한 추가적인 보호 장벽 역할을 하기

때문에 이를 제거하는 전처리 또한 필수적으로 요구된다[32].

다양한 전처리 방법 중 수산화나트륨(sodium hydroxide; NaOH)을 이용한 왕겨의 전처리는 선택적으로 회분을 제거하는(de-ashing) 방법으로, 탈회분된 왕겨의 고품분에서 회분의 함량을 크게 감소하는 것으로 알려져 있다[33]. 이후 두번째 공정으로 유기용매인 에탄올(ethanol; EtOH)을 이용한 유기용매 분획(organo-solv-fractionation) 전처리 과정을 거치게 되면, 리그닌의 제거뿐만 아니라 고품분 내의 당의 순도를 유지할 수 있다[34,35]. 유기용매 분획 전처리 과정에서 고품분(주로 셀룰로오스로 구성되며, 헤미셀룰로오스 또한 존재)과 액상 성분(주로 헤미셀룰로오스의 자일란으로 구성)이 생성된다. 탈회분 및 탈리그닌 제거의 두 단계 전처리를 통해 얻은 고품분에서는 레블린산, 액상 가수분해물에서는 퍼퓨랄을 생산하는데 활용할 수 있다.

본 연구의 목적은 왕겨를 원료로 사용한 두 단계 전처리 산물인 고품분의 산 촉매 전환을 통해 각각 레블린산 생산을 최적화하는 것이다. 최적화를 위해 시약급 글루코오스, 셀룰로오스 나노 크리스탈 물질인 아비셀(avicel), 그리고 리그닌이 100% 제거된 알파셀룰로오스(α-cellulose)의 산 촉매 전환을 조사하였다. 이후 실험에 사용된 세 가지 공정 변수인 반응 온도, 반응 시간, 촉매 농도 간의 상관관계를 반응표면분석법(response surface methodology; RSM)의 Box-Behnken Design을 통해 전처리된 왕겨로부터 레블린산 수율을 최적화에 대한 논의를 진행하였다.

2. 실험

2-1. 사용 재료 및 시료

2-1-1. 사용 재료

전처리 및 산 전환 공정에 사용된 바이오매스는 왕겨(RH)이다. 왕겨는 2017년에 재배되었으며, local rice-processing complex (RPC; Kimpo, Republic of Korea)에서 구매하여 사용하였다. 왕겨는 45±5 °C의 대류 건조 오븐(FC-RP-1500, Lab house, Seoul, Korea)에서 48 시간 이상 건조하였으며, 실험에 사용하기 전 자동 제습 건조기에 보관하였다. 이때 왕겨의 수분 함량은 오븐 건조 무게 기준 4.6%의 수분을 함유하고 있었다.

산 전환 공정에서 사용된 고품분 사용을 위해 왕겨의 전처리 및 대량생산은 주식회사 슈가엔(Sugaren Co., Ltd. #B207, Seogwan, 152, Jukjeon-ro, Suji, Yongin, Gyeonggi, 16890, Korea)에서 수행되었다. 왕겨는 회분과 리그닌 성분을 많이 포함하고 있기 때문에 탈회분 전처리와 탈리그닌 전처리로 2단 전처리 공정을 거쳤다. 왕겨의 탈회분 전처리는 수산화나트륨과 혼합하여 얻을 수 있는 고품분 형태이며, 탈리그닌된 왕겨는 유기용매인 에탄올과의 반응을 통해 리그닌이 충분히 제거된 고품분 형태인 C6(glucan-riched)와 액상 성분인 C5(xylan-riched)로 분류된다. 본 연구에서는 2단 전처리된 고품분 형태의 C6 성분을 사용하였고, 비교군으로 시약급 글루코오스(Sigma, Cas No. 50-99-7), 아비셀(avicel; Sigma, Cas No. 9004-34-6), 그리고 알파셀룰로오스(α-cellulose; Sigma, Cas No. 9004-34-6, Lot #BCBZ2017)를 사용하였다.

2-1-2. 분석 시료

전처리 결과물과 산 전환 공정의 결과 분석을 위한 분석 시료로는 D-(+)-glucose, D-(+)-xylose (Sigma, Cas No. 58-86-6), formic

acid (Sigma, Cas No. 64-18-6), levulinic acid (Sigma, Cas No. 123-76-2; LA), 5-HMF (hydroxymethylfurfural; Cas No. 67-47-0), furfural (Sigma, Cas No. 98-01-1)을 사용하였으며, 촉매로 사용한 황산(SAMCHUN, Cas No. 7664-93-9)은 증류수와 혼합하여 1.0-3.0 wt.%로 희석하였다. 산 전환 공정을 거친 생성물의 성분 분석을 위해 탄산칼슘(DUKSAN, Cas No. 471-34-1)을 사용하여 중화시켰다.

2-2. 실험 방법

2-2-1. 왕겨의 탈회분 전처리 공정

알칼리성 분획 공정을 통해 왕겨에서 헤미셀룰로오스와 회분을 동시에 제거하였다. 탈회분 전처리를 위한 lab scale 반응기는 내경 10.7 mm, 길이 150 mm, 내부 용적 13.5 mL의 튜브형 반응기를 사용하여 오븐 건조된 왕겨 1.0 g과 수산화나트륨 용액 10 mL을 사용하여 고:액 비율이 1:10이 되도록 한 뒤 반응시켰다. 실험 조건은 반응 온도 116-184 °C, 반응 시간 6-74 min, 그리고 수산화나트륨 농도 6.0%(w/v)를 사용하였다. 설정된 반응 온도에 도달하였을 때 실리콘 오일로 옮겨 반응시킨 후 실험에 사용한 체류시간이 되면 급냉시켜 반응을 중단하였다.

산 전환 공정을 위한 전처리된 왕겨의 대량 생산은 주식회사 슈가엔에서 진행되었으며, 해당 왕겨를 제공받아 사용하였다[36].

2-2-2. 탈회분 전처리된 왕겨의 탈리그닌 전처리 공정

탈회분된 왕겨의 탈리그닌 전처리를 위해 유기용매인 에탄올을 이용한 분획 공정을 이용하였다. 에탄올을 사용하게 되면 액상 성분에는 자일란과 리그닌을 용해시키고 잔류 고형분에는 글루칸의 함량을 높일 수 있다. 실험 조건은 반응 온도 130-170 °C, 에탄올 농도 60%(v/v), 그리고 반응 시간 30-120 min에 따른 유기용매 분획을 수행하였다. 에탄올을 이용한 유기용매 분획 공정에 황산을 첨가하게 되면 반응의 가속도를 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라 리그닌의 용해성을 높일 수 있다[36]. 탈리그닌 전처리에 사용된 실험 방법은 탈회분 전처리에서 사용했던 공정과 같다. 다만, 탈리그닌 전처리는 내경 21.0 mm, 길이 140 mm, 그리고 내부 용적 48.5 mL의 반응기를 사용하였다.

2-2-3. 시료 준비

2단 전처리가 끝난 왕겨는 고형분과 액상 가수분해물로 분류되게 된다. 전처리가 끝난 고형분 왕겨의 표면적은 일정하지 않다. 따라서, 높은 반응 표면적을 가질 수 있게 물리적 방법으로 커터밀(cutter mill)을 사용하였으며, 잘게 잘린 왕겨는 40 mesh의 체를 이용하여 균일한 크기를 갖게 하여 실험을 수행하였다.

2-2-4. 산 전환 배치반응

글루코오스, 아비셀, 알파셀룰로오스, 전처리된 왕겨의 산 전환 반응은 SS-316 회분식 반응기(외경 12.7 mm × 길이 195 mm, 내부 용적 19 mL)를 사용하여 수행되었다. 산 전환 반응은 고형분의 경우 기질 0.5 g과 황산 촉매 5 mL를 혼합하여 1:10의 고액 비로 설정하였고, 반응 온도는 160-200 °C, 반응 시간은(0-240 min)으로 설정하였다. 반응 시스템은 Fig. 1에 나타내었으며, 회분식 반응기를 예열시키기 위한 예열용 오일베스와 특정 시간대까지 반응을 유지시키기 위한 주 오일베스, 그리고 반응이 끝난 반응기의 냉각을 위한 냉각베스로 이루어져 있다. 두 오일베스는 모두 온도 설정이

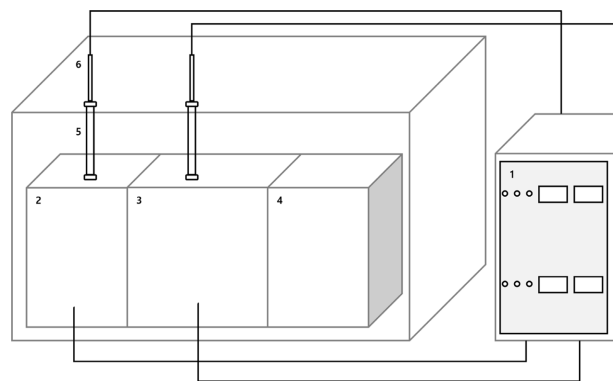


Fig. 1. Schematic diagram of the batch reaction system: (1) temperature controller; (2) oil bath for pre-heating batch reactor; (3) oil bath for acid catalytic conversion; (4) cooling bath; (5) SS-316 batch reactor for thermocouple installation; (6) thermocouple [37].

가능하도록 온도 조절장치가 장착되어 있다. 예열용 오일베스에서 회분식 반응기가 실험에 설정한 반응 온도까지 도달하는 시간(pre-heating time)은 반응온도가 160-200 °C로 증가함에 따라 240-270 초가 소요되었다. 모든 실험은 3회 이상 실시되었으며, 결과는 평균값으로 계산되었다.

2-2-5. 전처리된 바이오매스의 성분분석 및 산 전환 생성물 분석

전처리가 완료된 고형분의 왕겨는 NREL/TP-510-42618의 분석 방법을 토대로 고체 성분분석이 진행되었으며, 산 전환을 통해 나온 액상 생성물은 고성능 액체 크로마토그래피(high-performance liquid chromatography; HPLC)를 통해 성분분석이 이루어졌다. 주 분석물질은 당당류(glucose, xylose), 유기산(formic acid, LA) 그리고 퓨란계 화합물(5-HMF, FuR)이므로 HPLC 장치는 Bio-Rad Aminex HPX-87H 컬럼(300 mm × 7.8 mm; Bio-Rad, Inc., Hercules, CA, USA)과 굴절률(refractive index; RI) 검출기를 통해 분석하였다. 이동상은 5 mM의 황산을 사용하였으며, 유속은 0.6 mL/min으로 펌프를 통해 컬럼으로 흘려주었다. 컬럼 오븐의 온도는 60 °C이며, RI 검출기의 온도는 50 °C로 설정하였다. 산 전환 공정에서 사용된 황산은 환원당의 검출에 영향을 미칠 수 있다. 따라서, 이를 줄이기 위해 분석 이전에 각 샘플들을 모두 탄산칼슘을 이용하여 중화하였다. HPLC 장치에 샘플을 주입하기 전에 14,000 rpm으로 5분간 원심분리 시켜 액상 반응물과 탄산칼슘에 의한 염(salt)을 분리하였으며, 0.45 μm의 시린지 필터(syringe filter)로 불순물을 여과시켜 주었다.

글루코오스의 전환율은 식 (1), 그리고 글루코오스로부터 레블린산으로의 이론적 최대 전환율을 고려한 레블린산의 수율은 식 (2)를 통해 계산되었다.

$$\text{Glucose conversion (\%)} = \frac{\text{(moles of reacted glucose)}}{\text{(moles of initial glucose in substrate)}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Levulinic acid yield (\%)} = \frac{\text{(moles of produced levulinic acid)}}{\text{(moles of initial glucose)}} \times 100 \quad (2)$$

2-2-5. 반응표면분석법(response surface methodology; RSM)

반응표면분석법은 복잡한 공정이나 시스템에서 입력 변수들이

결과에 미치는 영향을 분석하고, 반응 최적 조건을 찾는 데 사용되는 도구이다. 예를 들어, 화학 공정, 제조 공정, 식품 공학 등에서 사용되며, 실험 설계를 통해 데이터를 효과적으로 수집하고 수집한 데이터를 분석하여 수학적 모델을 만들어내는 과정에서 중요한 역할을 한다[38]. 주로, 응답 표면을 분석하여 최적 조건을 예측해낼 수 있으며, 이를 통해 실험을 줄이고 비용을 절감할 수 있는 장점을 가지고 있다. 본 연구에서는 세 개의 독립변수를 갖는 Box-Behnken Design (BBD)을 사용하였다. 각 변수는 황산 농도, 반응 온도, 반응 시간으로 설정하였다[39].

3. 결과 및 고찰

3-1. 왕겨의 전처리 결과

Fig. 2에 고품분 형태의 전처리 전 왕겨와 탈회분 전처리된 왕겨, 그리고 탈회분/탈리그닌 2단 전처리된 왕겨의 조성을 블록 다이어

그램(block flow diagram; BFD)으로 나타내었다. 전처리 전 왕겨에는 글루칸 34.4%, 자일란 15.6%, 리그닌 24.2%, 회분 16.2%를 함유하고 있다. 왕겨에 존재하는 리그닌과 회분은 왕겨의 직접적인 이용에 저해작용을 일으키는 물질이다. 본 실험에서 적용한 전처리 공정에서 탈회분 전처리를 먼저 진행하면 왕겨 겉면에 존재하는 다량의 실리카 회분이 제거되면서 왕겨 내부에 위치하고 있는 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 그리고 리그닌과의 접근성이 향상된다. 이후 접근성이 향상된 탈회분 왕겨의 유기용매 분획 공정을 통해 더 효과적으로 리그닌을 제거할 수 있게 된다.

먼저, 회분을 제거하기 위한 공정으로는 화학적 전처리 방법인 알칼리 전처리 공정에서 수산화나트륨을 이용한 탈회분 전처리를 진행하였다. 수산화나트륨은 전처리 과정에서 왕겨의 겉면에 위치한 실리카 성분의 회분과 반응하여 sodium silicate 형태로 회분을 녹여내는 효과가 있다[40,41]. 또한, 리그닌과 리그닌 사이의 에테르 결합, 헤미셀룰로오스와 리그닌 사이의 에테르/에스터 결합, 그리

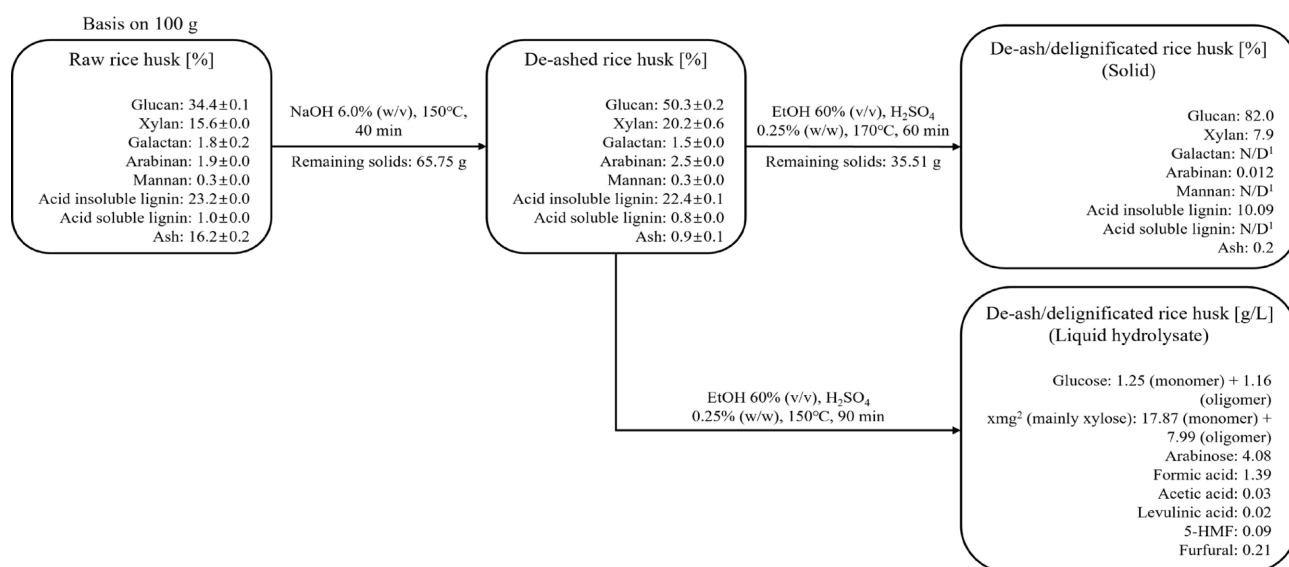


Fig. 2. Block flow diagram of two-stage pretreatment of rice husk; De-ashed pretreatment was optimized at NaOH concentration 6.0% (w/v), reaction temperature 150 °C, reaction time 40 min; De-ash/delignified pretreatment was optimized at EtOH concentration 60% (v/v), reaction temperature 150 °C, reaction time 90 min; Noted: N/D means not detected and xmg means xylose, mannose, galactose which was derived from hemicellulose in lignocellulosic biomass.

Table 1. Remaining mass yield of organosolv fractionated RH at different reaction conditions

Substrate	Reaction conditions		Remaining mass yield			
	Temperature [°C]	Reaction time [min]	Glucan [wt.%]	Xylan [wt.%]	Ash [wt.%]	Lignin [wt.%]
De-ashed RH	130	30	48.09	16.23	0.0	16.09
		60	47.82	14.86	0.14	13.86
		90	49.17	14.36	0.0	13.19
		120	47.35	12.84	0.13	12.53
	150	30	48.08	11.66	0.0	12.15
		60	48.42	9.05	0.0	10.48
		90	48.36	6.39	0.0	8.69
		120	49.28	6.06	0.0	9.37
	170	30	47.49	3.80	0.76	8.53
		60	47.29	2.63	0.71	5.68
		90	46.99	1.97	0.61	7.01
		120	46.80	1.51	0.67	4.91

고 리그닌-셀룰로오스 복합체 구조(LCC)를 쪼개어 헤미셀룰로오스와 리그닌을 가수분해물 상태로 녹여낸다. 회분 제거 공정은 수산화나트륨 용액 1.0-6.0%(w/v), 반응시간 6-74 min, 반응 온도 116-184 °C로 설정하여 회분 제거율을 최적화하였다. 최적의 탈회분 공정은 수산화나트륨 6.0%를 사용하였을 때 반응 시간 40분, 반응 온도 150 °C에서 얻어낼 수 있었다. 최적의 공정 조건에서 탈회분 왕겨의 고형물 보존율은 65.75%를 얻어낼 수 있었다. 이때 회분의 함량은 16.2%에서 0.9%로 감소하였으며, 회분 함량의 감소에 따라 글루칸과 자일란의 상대적 함량이 각각 34.4%에서 50.3%, 15.6%에서 20.2%로 증가하였다. 따라서, 수산화나트륨을 사용한 탈회분 공정은 글루칸과 자일란의 보존과 함께 높은 탈회분율을 보임을 확인할 수 있었다.

Table 1에 탈회분 전처리 이후 탈리그닌 전처리의 결과를 나타내었다. 탈리그닌 전처리로는 에탄올을 사용한 유기용매 분획 공정을 사용하였다. 에탄올은 바이오매스에서 리그닌과 자일란을 선택적으로 제거하여 가수분해물로 녹여내며, 고형분 형태에는 높은 글루칸 함량을 가지게 할 수 있다는 장점이 있다[42,43]. 따라서, 탈회분 왕겨에 남아있는 높은 함량의 리그닌을 제거하기 위해 에탄올을 이용한 유기용매 분획 전처리 공정을 진행하였다. 유기용매 분획 공정은 용매인 에탄올 60%(v/v)을 제조하여 촉매로 묶은 황산 0.25%(w/w)를 첨가하여 반응성을 향상시켰고, 반응시간 0-120 min, 반응온도 130-170 °C로 설정하여 전처리를 진행하였다. 탈회분 왕

겨의 유기용매 분획 공정을 이용한 탈리그닌 전처리된 왕겨의 고형물 보존율은 약 54%를 얻어낼 수 있었다. 유기용매 분획 공정의 결과로 고형분에서 글루칸의 함량은 반응 온도와 반응 시간이 증가할수록 점점 감소하는 경향을 보였다. 하지만, 탈회분 전처리된 왕겨의 글루칸 함량이 50.2%임을 감안하면 글루칸의 질량은 93.1%에서 98.1%로 높은 수준의 보존율을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 자일란의 경우 반응온도 170 °C에서 상당량 감소한 것을 확인할 수 있었으며, 130-170 °C의 반응 온도 조건에서 19.6%에서 92.5%가 고형분에서 제거되었음을 확인하였다. 리그닌의 함량 또한 반응 온도와 반응 시간이 증가함에 따라 30.6%에서 78.8%의 제거율을 확인하였다.

Fig. 3은 Table 1의 질량함량을 반응 온도 변화에 따라 반응 시간 별로 고형물의 성분 함량으로 나타낸 것이다. 고형분의 경우 반응 온도가 증가함에 따라 글루칸 성분이 57.1%에서 84.6%까지 증가하였으며, 자일란은 19.3%에서 2.7%까지 감소하였고 리그닌은 19.1%에서 8.9%까지 감소하였다. 특히, 반응 온도 170 °C에서 반응 시간 60분, 120분에서 리그닌의 함량이 각각 10.09%, 8.9%로 다른 공정 조건에 비해 비교적 높은 탈리그닌화율을 보였다. 하지만, 동일한 반응 온도에서 반응 시간이 길어짐에 따라 고형물 보존율이 감소하기 때문에 탈리그닌율이 상대적으로 높고 고형물 보존율 또한 적절히 유지될 수 있는 조건인 170 °C, 60분의 공정 조건을 산 전환 반응에 사용할 고형물로 선택하였다.

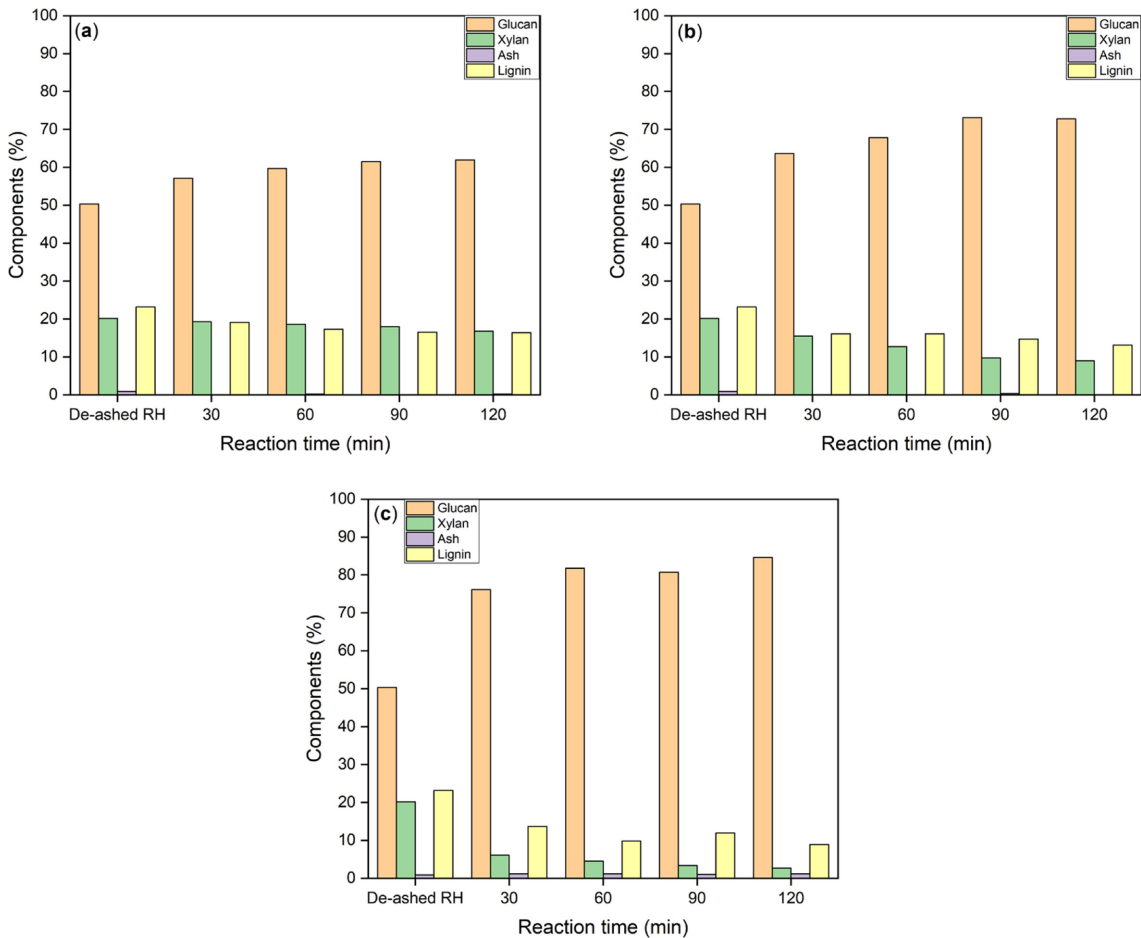


Fig. 3. Results for component changes by reaction time in delignification pretreatment of de-ashed RH using organosolv fractionation; Pre-treatment conditions: EtOH 60% (v/v), H₂SO₄ 0.25% (w/v), solid to catalyst ratio of 1:10; (a) 130 °C, (b) 150 °C, (c) 170 °C

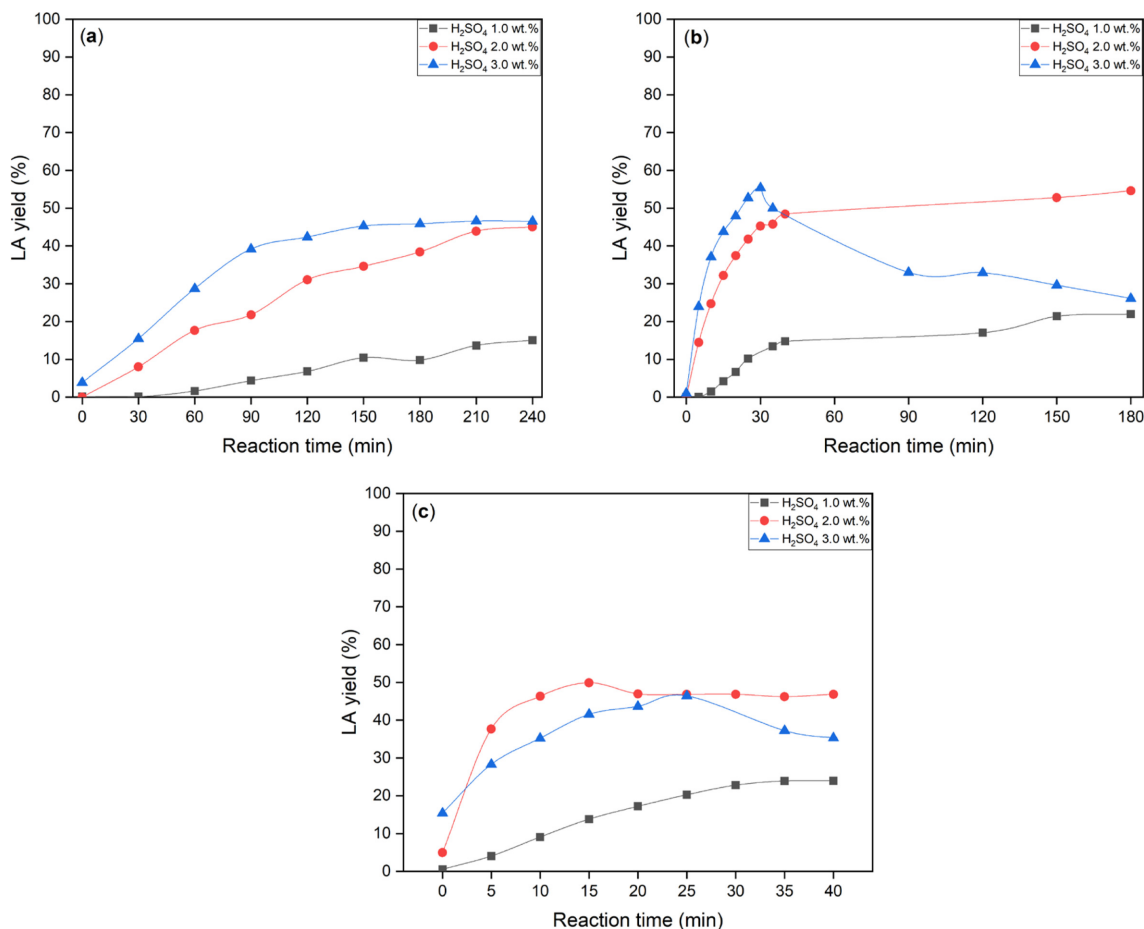


Fig. 4. Acid catalytic conversion process from glucose to LA yield using sulfuric acid (1.0-3.0 wt.%); (a) 160 °C, (b) 180 °C, (c) 200 °C

결과적으로 수산화나트륨을 사용한 왕겨의 전처리 과정을 통해 왕겨를 구성하고있는 실리카 회분을 약 94.4%를 제거할 수 있어 수산화나트륨이 탈회분 공정에 효과적임을 알 수 있었다. 또한, 탈리그닌 전처리로 실시한 에탄올을 이용한 유기용매 분획 공정은 탈회분된 왕겨에서 자일란과 리그닌의 제거뿐만 아니라 높은 글루칸 함량을 얻어낼 수 있는 전처리임을 확인할 수 있었다.

3-2. 레블린산 전환

시약급 글루코오스, 알파셀룰로오스, 아비셀, 그리고 전처리된 왕겨의 산 전환은 SS-316 회분식 반응기에 기질대 촉매비 1:10(0.5 g/5 mL)으로 설정하여 실험이 수행되었다. 반응 조건은 황산 농도(1.0-3.0 wt.%), 반응온도(160-200 °C)를 사용하였다. 일반적으로 바이오매스의 전환은 황산과 같은 무기산을 사용하면 150-230 °C의 반응 온도 범위에서 레블린산을 생산할 수 있다[44]. 무기산인 황산은 바이오매스 전환에 많이 이용되고 있다. 하지만, 높은 농도의 황산을 사용하게 되면 반응기의 부식 등의 문제가 수반되어 주기적인 반응기 교체가 요구된다. 또한, 반응에 사용한 황산은 재활용이 어렵다는 단점이 존재한다. 따라서, 본 실험에서는 3.0 wt.%의 황산 농도까지만 적용하였다. 반응 온도의 경우, 200 °C 이상의 반응 온도는 너무 높은 공정 비용이 요구되며 레블린산의 과분해 반응이 촉진되어 많은 양의 레블린산을 생산하는데 한계가 존재한다. 이러한 문제점들을 고려하여 반응 시간은 황산 농도 1.0 wt.%일 때 최대 240분, 2.0 wt.%일 때 최대 180분, 3.0 wt.%일 때 최대 40분으로 설정하여 레블린

산 수율(LA yield) 및 반응성을 비교하였다.

시약급 글루코오스의 초기 글루코오스 함량은 약 80.91 g/L, 알파셀룰로오스의 초기 글루칸 함량은 79.95 g/L, 아비셀의 초기 글루칸 함량은 95.40 g/L, 전처리된 왕겨의 글루칸 함량은 82.0 g/L였으며, 각 기질에 대한 글루코오스 전환율과 레블린산 수율은 각각 식 (1), (2)를 통해 계산되었다.

3-2-1. 글루코오스로부터 레블린산 전환

Fig. 4는 글루코오스로부터 레블린산 전환 과정에서 반응 온도(160-200 °C)와 황산 농도(1.0-3.0 wt.%)가 미치는 영향을 나타내었다.

반응 온도 160 °C(Fig. 4(a))에서 3.0 wt.%의 황산 조건은 레블린산 수율이 반응 시간 240분일 때 46.51%, 글루코오스 전환율은 98.07%로 반응 온도 160 °C 조건에서 가장 높은 반응성을 보였다. 하지만, 모든 황산 농도에 대해 레블린산의 최대 전환율을 나타내는 변곡점이 확인되지 않았으며, 이는 주어진 반응 시스템 내에서 반응 시간이 부족하거나 반응 조건이 적합하지 않음을 의미한다. 따라서, 160 °C는 글루코오스 전환율이 높더라도 레블린산 생산 효율이 낮아 본 연구의 최적 조건에서 제외하였다.

반응 온도 180 °C(Fig. 4(b))는 1.0 wt.%와 2.0 wt.%에서의 황산 농도에서 레블린산 수율의 변곡점은 확인되지 않았다. 하지만, 3.0 wt.%에서는 반응 시간 30분에서 변곡점을 확인할 수 있었는데, 이때의 레블린산 수율은 55.39%, 글루코오스 전환율은 99.14%로 글루코오스가 충분히 반응하여 레블린산으로 반응이 진행되었음을

알 수 있었다.

반응 온도 200 °C(Fig. 4(c))는 2.0 wt.%의 황산 농도에 대해서도 변곡점을 확인할 수 있었다.

또한, 변곡점이 나타나는 반응 시간도 180 °C 조건보다 더 빠르게 나타났다. 2.0 wt.%의 황산 농도에서는 반응 시간 15분에서 레블린산 수율이 49.92%, 3.0 wt.%의 황산 농도에서는 반응 시간 25분에서 레블린산 수율이 46.44%임을 확인하였고 두 조건 모두 100%의 글루코오스 전환율을 확인하였다. 반응 온도가 200 °C일 때 2.0 wt.%의 황산 농도가 3.0 wt.%일 때보다 레블린산 생성 속도와 생성량 모두 높게 나타났는데, 이는 상대적으로 높은 농도의 산은 레블린산이 유기산, 올레핀 등으로 분해되거나, 재중합 반응을 통해 휴민(humins)과 같은 고분자 물질을 형성하는 부반응을 촉진시키기 때문이다[45-47]. 따라서, 3.0 wt.% 황산 농도에서는 레블린산의 생성과 부반응이 동시에 빠르게 진행되기 때문에 변곡점이 나타나는 반응 시간이 2.0 wt.%보다 느리며 수율 또한 낮다고 판단된다.

결과적으로, 단량체인 글루코오스로부터 레블린산 생산은 반응 온도 180 °C와 200 °C에서 각각 3.0 wt.%, 그리고 2.0 wt.%의 황산을 사용하였을 때 최종 수율 측면에서 가장 효과적인 반응 조건으로 나타났다. 이러한 결과를 바탕으로 셀룰로오스로 구성된 알파셀룰로오스와 아비셀, 그리고 리그노 셀룰로오스(LCBs)에서도 동일한 조건이 적용 가능한지 평가하였다.

3-2-2. 알파셀룰로오스로부터 레블린산 전환

Fig. 5는 알파셀룰로오스로부터 레블린산 전환 과정에서 반응 온도(180 °C, 200 °C)와 황산 농도(1.0-3.0 wt.)가 미치는 영향을 나타내었다.

반응 온도 180 °C(Fig. 5(a))는 글루코오스와 유사하게 황산 농도 1.0 wt.%와 2.0 wt.%에서 레블린산 수율이 완만하게 증가하는 경향을 확인하였다. 3.0 wt.%는 반응 시간 35분에서 50.05%의 레블린산 수율을 보였으며, 이 이후로 레블린산의 농도가 서서히 감소하는 것을 확인하였다. 글루코오스와 비교하였을 때 변곡점이 나타나는 시간이 지연되었으며, 레블린산 수율도 약 5.3% 감소하였다. 모든 황산 농도에서 알파셀룰로오스는 글루코오스보다 레블린산 수율이 낮는데, 그 이유는 알파셀룰로오스는 고순도의 셀룰로오스 형태로 글루코오스에 비해 구조가 복잡하기 때문에 레블린산으로 전환되기 위해 더 많은 에너지가 필요하기 때문이다[48].

반응 온도 200 °C(Fig. 5(b))는 2.0 wt.%와 3.0 wt.%의 황산 농도에서 변곡점을 확인할 수 있었다. 2.0 wt.%는 반응 시간 25분에서 44.91%의 레블린산 최대 전환이 일어났으며, 3.0 wt.% 또한 반응 시간 25분에서 43.81%의 레블린산의 최대 전환을 확인할 수 있었다. 글루코오스의 반응과 마찬가지로 알파셀룰로오스 또한 2.0 wt.%가 3.0 wt.%보다 레블린산의 최대 전환율 측면에서 더 우세한 반응 조건임을 확인할 수 있었다.

알파셀룰로오스는 글루코오스에 비해 복잡한 구조로 인해 레블

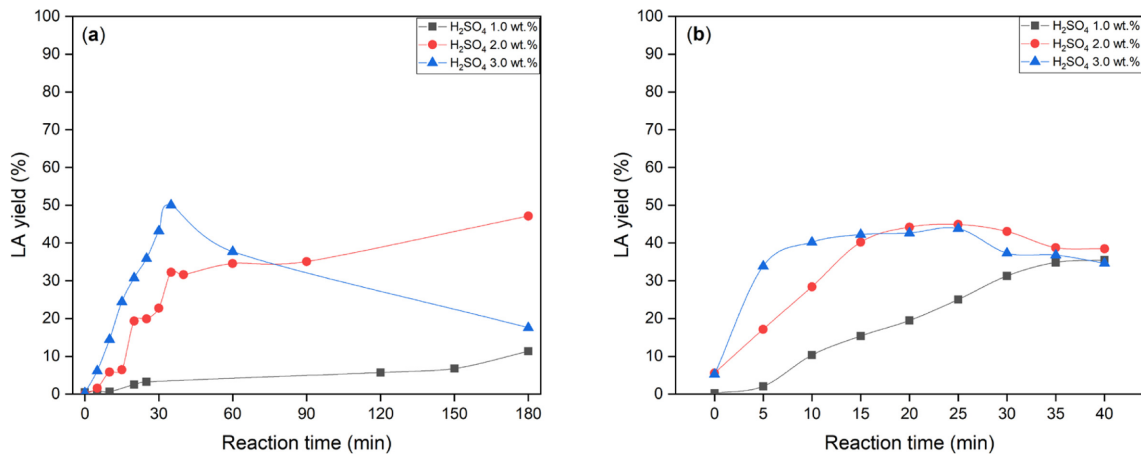


Fig. 5. Acid catalytic conversion process from α -cellulose to LA yield using sulfuric acid (1.0-3.0 wt.%); (a) 180 °C, (b) 200 °C.

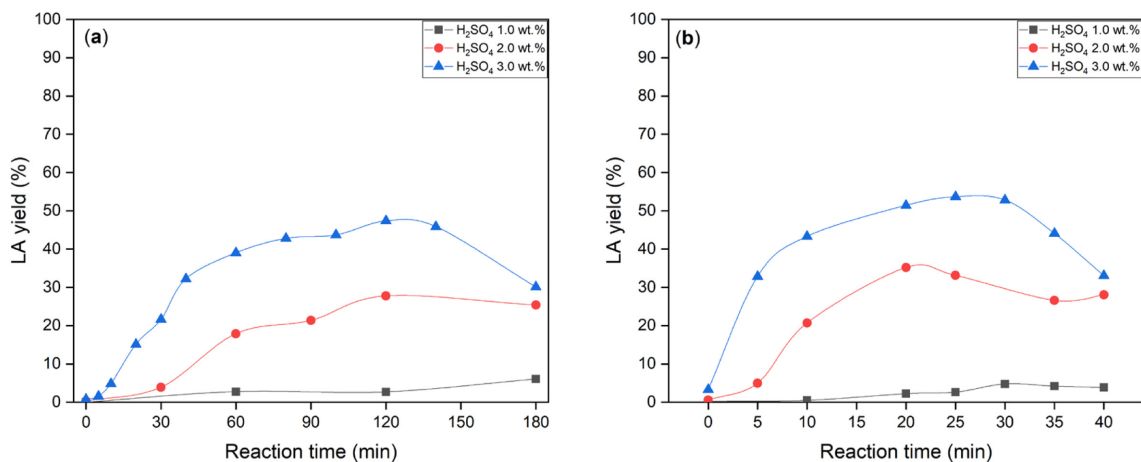


Fig. 6. Acid catalytic conversion process from avicel to LA yield using sulfuric acid (1.0-3.0 wt.%); (a) 180 °C, (b) 200 °C

린산 수율이 다소 낮았으나, 글루코오스와 유사한 반응의 거동성을 확인할 수 있었다. 특히, 3.0 wt.%의 황산 농도는 초기 반응 속도가 빠르지만 후반부의 발생으로 인해 수율이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 셀룰로오스와 같은 복잡한 기질에서도 적절 황산 농도와 반응 시간을 설정하는 것이 중요함을 시사한다.

3-2-3. 아비셀로부터 레블린산 전환

Fig. 6는 아비셀로부터 레블린산 전환 과정에서 반응 온도(180 °C, 200 °C)와 황산 농도(1.0-3.0 wt.%)가 미치는 영향을 나타내었다. 아비셀은 글루코오스와 알파셀룰로오스와는 다르게 1.0 wt.%의 황산 농도에 대해 반응성이 거의 없는데, 이는 셀룰로오스 나노크리스탈의 형태인 아비셀로부터 낮은 농도의 황산은 레블린산 생산에 적합하지 않음을 의미한다. 또한, 반응 온도 180 °C(Fig. 6(a))와 200 °C(Fig. 6(b)) 모두 황산 농도 3.0 wt.%의 변곡점이 알파셀룰로오스와 비교하였을 때 늦은 반응 시간에서 나타났다. 알파셀룰로오스를 제조하기 위한 전처리 공정은 리그노셀룰로오스 바이오매스(LCBs)에서 셀룰로오스를 분리하여 고순도의 셀룰로오스를 제조하는데 반해 아비셀의 경우 제조를 위한 전처리 조건이 더 가혹한 조건에서 일어난다[49]. 따라서, 이 과정에서 비결정성 셀룰로오스가 모두 빠져나가 반응이 더디게 진행되었다고 판단된다. 즉, 전처리의 정도가 너무 가혹한 아비셀보다 알파셀룰로오스가 산 전환 공정의 레블린산 생산 측면에서 더 유리하다는 점을 확인할 수 있었다.

3-2-4. 2단 전처리된 왕겨로부터 레블린산 전환

전처리된 왕겨는 리그노셀룰로오스 기반 바이오매스로서 알파셀룰로오스와 아비셀과는 다르게 회분(ash), 그리고 리그닌(lignin)과 같은 물질을 포함하고 있다.

반응 온도 180 °C(Fig. 7(a))는 1.0 wt.%의 황산 농도에서 거의 반응성을 보이지 않았다. 2.0 wt.% 또한 알파셀룰로오스와 아비셀에 비해 반응성이 매우 낮은 것으로 확인할 수 있다. 3.0 wt.%는 반응 시간 120분에서 레블린산 수율은 44.75%, 반응 시간 180분은 44.63%로 약간 낮아졌지만 큰 변화는 확인되지 않았다.

반응 온도 200 °C(Fig. 7(b))는 1.0 wt.%의 황산 농도에서 반응성이 180 °C일때보다 개선되었으나 여전히 변곡점이 확인되지 않아

왕겨의 전환 효율이 여전히 제한됨을 확인할 수 있었다. 2.0 wt.% 일 때 또한 반응 시간 40분에서 32.19%로 여전히 증가하는 경향을 나타낸다. 3.0 wt.%에서는 반응 시간 20분에서 변곡점을 확인할 수 있었으며, 이때의 레블린산의 최대 전환 수율은 43.76%였다.

같은 반응 온도 조건인 180 °C에서 전처리된 왕겨는 알파셀룰로오스보다 변곡점이 나타나는 반응 시간이 늦으며 레블린산의 최대 전환 수율도 약 5% 이상 낮은 것으로 확인되었다. 전처리를 통해 회분과 리그닌을 부분적으로 제거하여 반응성이 개선되었지만 잔존하는 리그닌과 셀룰로오스의 복합 구조가 여전히 산 전환을 통한 셀룰로오스로부터 레블린산의 전환을 제한하는 것으로 판단된다. 회분과 리그닌의 구조적 영향 외에도 산 전환을 통해 생성된 물질 자체가 저해제로 작용할 수 있다. 글루코오스의 탈수 반응을 통해 생성된 레블린산의 중간체인 5-HMF는 재수화 반응을 통해 레블린산을 생성하지만, 재수화 반응 외의 반응 경로를 통해 휴민(humin)을 생성할 수 있기 때문에 레블린산 생산에 영향을 미칠 수 있다[50]. 또한, 2단 전처리된 왕겨에는 회분과 리그닌 외에도 자일란이 포함되어 있다.

자일란은 산 전환을 통해 피푸랄을 생성하게 되며, 글루칸으로부터 레블린산 생산의 경쟁 반응을 통해 저해제로서 작용하여 레블린산의 최대 전환에 영향을 미칠 것으로 판단된다.

3-3. 반응표면분석법을 이용한 레블린산 수율 최적화

전처리된 왕겨로부터 레블린산 수율에 영향을 미치는 변수들의 최적조건을 확인하기 위해 반응표면분석법(Response Surface Methodology; RSM)의 Box-Behnken Design(BBD)을 사용하였다. 독립변수로는 실험조건으로 사용한 황산 농도(X_1), 반응 온도(X_2), 반응 시간(X_3)으로 설정하였으며, 종속변수로는 레블린산 수율로 설정하였고 각 조건은 Table 2에 나타내었고, BBD의 대응 결과값은 Table 3에 나타내었다. RSM은 2단 전처리 과정을 거친 왕겨로

Table 2. BBD for levulinic acid yield from two-stage pretreated RH

Variable	Factor	Levels		
Catalyst concentration [wt.%]	X_1	1.0	2.0	3.0
Reaction temperature [°C]	X_2	160	180	200
Reaction time [min]	X_3	60	120	180

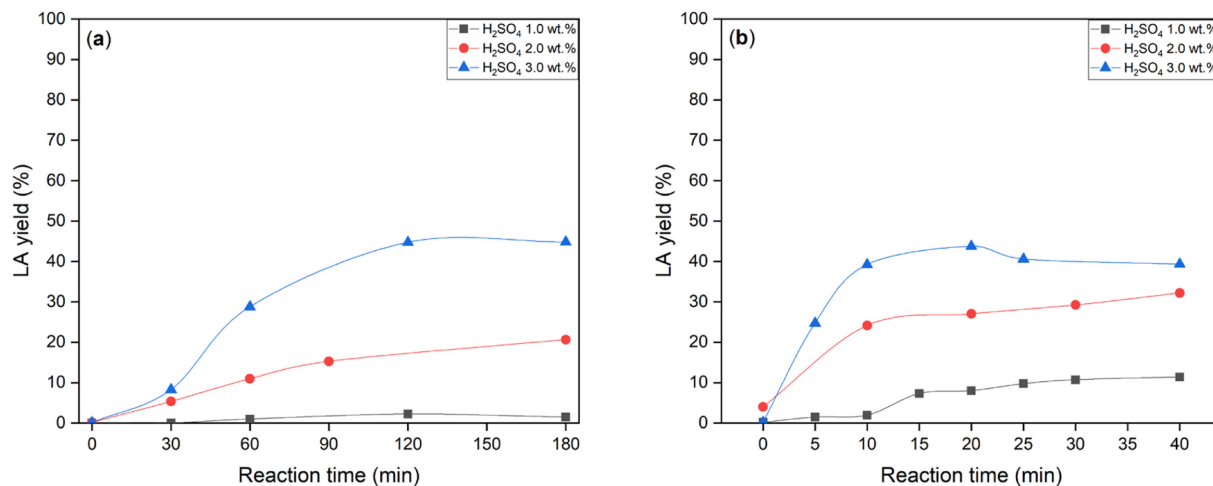


Fig. 7. Acid catalytic conversion process from two-stage pretreated RH to LA yield using sulfuric acid (1.0-3.0 wt.%); (a) 180 °C, (b) 200 °C.

Table 3. Results of coded factor levels for a BBD

Run	X ₁	X ₂	X ₃	Levulinic acid yield (%)
1	2.0	160	180	4.230
2	3.0	160	120	5.304
3	2.0	180	120	22.055
4	2.0	160	60	2.02
5	2.0	180	120	20.469
6	2.0	200	180	39.109
7	1.0	180	180	6.893
8	2.0	180	120	33.035
9	2.0	180	120	31.784
10	3.0	200	120	28.306
11	1.0	160	120	0.121
12	3.0	180	60	28.79
13	2.0	200	60	29.656
14	2.0	180	120	31.294
15	1.0	180	60	1.851
16	1.0	200	120	23.523
17	3.0	180	180	44.63

Table 4. ANOVA for response surface quadratic model; Levulinic acid yield

Source	Mean Square	F value	p-value Prob > F
Model	308.81	3.86	0.0442
X ₁	696.43	8.71	0.0213
X ₂	1482.92	18.56	0.0035
X ₃	132.40	1.66	0.2390
X ₁ X ₂	0.040	5.005E-004	0.9828
X ₁ X ₃	29.15	0.36	0.5649
X ₂ X ₃	13.12	0.16	0.6975
X ₁ ²	142.29	1.78	0.2239
X ₂ ²	243.24	3.04	0.1246
X ₃ ²	7.94	0.099	0.7618
Lack of Fit	139.07	3.91	0.1103

부터 황산을 이용한 산 전환으로 생성된 레블린산의 수율에 대한 최적 조건을 조사한다. 배치 반응을 통한 산 전환의 결과값을 토대로 레블린산의 최적 수율에 대한 예측 모델을 얻을 수 있었다. 예측 모델 결과의 타당성을 확인하기 위해 분산분석(ANOVA)을 확인하였다(Table 4). 레블린산 수율에 대한 결정계수(R²)는 0.8324로 나타났다. 이는 모델이 실험 데이터를 83% 이상 설명할 수 있음을 의미한다. 적합도 검증(F-value, Prob>F) 결과는 각각 3.86과 0.0442로 모델이 통계적으로 유의미하다는 것을 알 수 있었다. 모형 부적합성(lack of fit)의 (Prob>F)는 0.1103으로 모델의 부적합성이 유의미하다는 점을 나타냈으며, 이는 모델의 부적합성이 유의미하지 않다는 뜻으로 설정한 독립변수에 따른 종속변수들의 값이 모델에 잘 적합함을 의미한다.

Fig. 8은 실험에서 사용한 두 변수를 x축과 y축으로 표시하면서 나머지 한 변수는 중간(0) 수준으로 유지하여 레블린산 수율에 대한 변수들의 영향을 등반응 등고선 및 3D 표면 곡선으로 나타내었다. 반응 시간을 120 min으로 고정하였을 때는 반응 온도가 황산 농도보다 영향이 더 큰 것으로 나타났으며(Fig. 8(a), (d)), 반응 온도를 180 °C로 고정하였을 때는 반응 시간에 대한 영향을 미비하고 황산

농도의 영향이 더 큰 것으로 나타났다(Fig. 8(b), (e)). 마지막으로 황산 농도를 2.0 wt.%로 고정하였을 때는 반응 온도가 반응 시간보다 레블린산 수율에 매우 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다(Fig. 8(c), (f)). 결과적으로 레블린산 수율에 가장 큰 영향을 미치는 변수는 반응 온도임을 알 수 있었으며, 그 다음으로는 황산 농도, 반응 시간이 반응에 영향을 주는 변수임을 알 수 있었다.

위에서 해석한 결과는 ANOVA 예측 모델의 방정식인 식 (3)에서도 확인할 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{Predicted levulinic acid yield (\%)} = & 27.73 + 9.33 * X_1 + 13.61 \\ & * X_2 + 4.07 * X_3 - 0.10 * X_1 * X_2 + 2.70 * X_1 * X_3 + 1.81 * \\ & X_2 * X_3 - 5.81 * X_1^2 - 7.60 * X_2^2 - 1.37 * X_3^2 \end{aligned} \quad (3)$$

식 (3)에서도 각 변수들 앞에 있는 계수의 크기는 반응 온도(X₂)가 13.61로 레블린산 수율에 미치는 영향이 가장 크며, 황산 농도(X₁)가 9.33, 반응 시간(X₃)이 4.07로 그 다음으로 영향을 미치는 것으로 확인된다. 하지만, 반응 온도와 황산 농도를 계속 높인다고 해서 레블린산의 수율이 높지 않다는 것은 본 실험의 결과에서 변곡점이 생기는 것을 통해 확인할 수 있었으며, 식 (3)에서도 2차항의 계수의 부호가 음수이므로 적절한 반응 조건을 통해 레블린산의 수율을 최적화하는 것이 중요하다. RSM에 의한 변수의 최적 조건은 황산 농도 3.0 wt.%, 반응 온도 190 °C, 반응 시간 220분이며, 이때 45.2187%의 레블린산 수율을 얻을 수 있다. 하지만 반응 온도의 증가와 반응 시간의 증가에 따라 얻을 수 있는 레블린산의 수율이 Fig. 7(a)의 황산 농도 3.0 wt.%의 결과에 비해 크지 않기 때문에 공정 규모의 확대를 고려하였을 때 비효율적이다. 따라서, 본 실험에서 적용한 반응 온도 180 °C, 황산 농도 3.0 wt.%, 그리고 반응 시간 120분의 결과가 2단 전처리된 왕겨로부터 레블린산 생산을 위한 적합한 공정 조건이라고 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 왕겨의 탈회분, 탈리그닌의 두단계 전처리를 통해 얻은 고형물로부터 레블린산 전환 효율에 미치는 영향을 확인하였다. 황산을 촉매로 사용한 산 전환 공정의 비교군으로는 글루코오스, 알파셀룰로오스, 그리고 아비셀을 사용하여 다양한 기질의 특성과 반응 조건 간의 상관관계를 확인하였다. 또한, 반응 온도(160-200 °C), 황산 농도(1.0-3.0 wt.%), 그리고 반응 시간(0-240 min) 등의 변수에 따른 결과값을 통해 레블린산의 전환 수율을 확인하였다.

글루코오스의 산 전환을 통해 레블린산 생산의 반응 진행 양상을 확인할 수 있었으며, 중합체인 알파셀룰로오스와 아비셀의 산 전환을 통해 리그닌이 없는 셀룰로오스 물질의 산 전환 특성 또한 확인하였다. 레블린산의 최대 전환 지점이 나타나는 변곡점을 통해 전처리 정도가 상대적으로 약한 알파셀룰로오스가 아비셀보다 레블린산 생산이 더 효과적임을 알 수 있었다. 리그노셀룰로오스 바이오매스(LCBs)인 전처리된 왕겨의 산 전환을 통한 반응 진행의 양상과 반응표면분석법의 결과를 분석하였을 때 반응 온도 180 °C, 황산 농도 3.0 wt.%, 그리고 반응 시간 120분이 적합한 조건임을 확인하였고, 이때 44.75%의 레블린산 수율을 확보하였다.

결과적으로, 주어진 전처리 조건 내에서 최적의 전처리 결과를

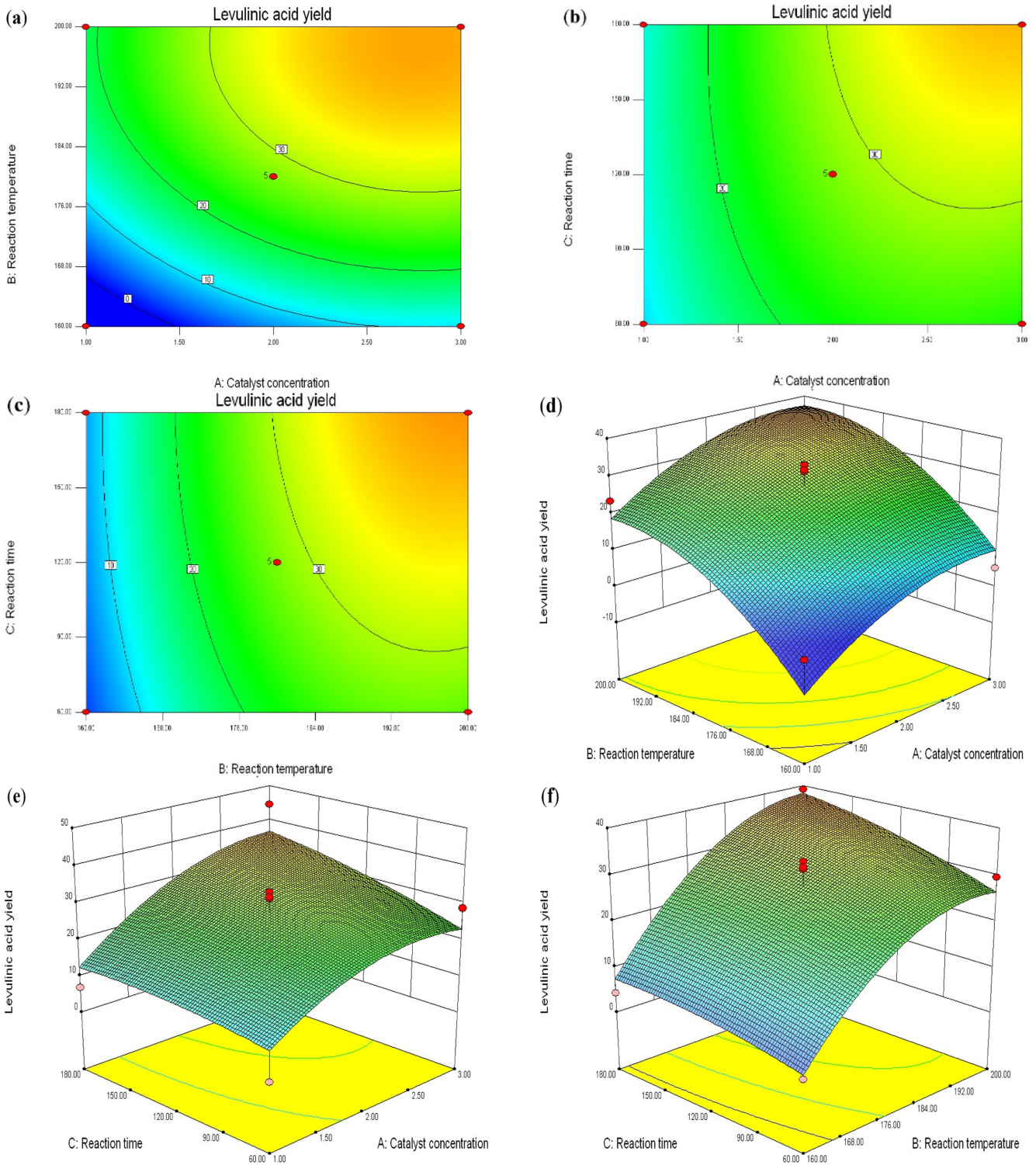


Fig. 8. Response surface contour and 3D surfaces for acid catalyzed conversion of two-stage pretreated rice husk

갖는 왕겨로 산 전환을 수행하여 최적의 레블린산 수율을 확보하였다. 하지만, 2단 전처리된 왕겨에도 리그닌과 회분을 포함하고 있기 때문에 알파셀룰로오스보다 레블린산 수율이 낮으며, 최대 전환 지점이 나타나는 반응 시간이 더 많이 소요됨을 확인하였다. 따라서, 더 효율적인 전처리를 통해 알파셀룰로오스의 반응성과 유사한 형태의 왕겨를 이용할 수 있을 것이라 판단된다.

감 사

이 연구는 2024년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원 (KEIT)연구비 지원에 의한 연구임(바이오매스 유래 용매급 메틸테트라하이드로푸란(MTHF) 생산 및 분리정제 공정개발, 2050000035, RS-2022-00156181, 산업통상자원부).

References

- Ibitoye, S. E., Mahamood, R. M., Jen, T., Loha C. and Akinlabi, E. T., "An Overview of Biomass Solid Fuels: Biomass Sources, Processing Methods, and Morphological and Microstructural Properties," *Journal of Bioresources and Bioproducts*, **8**(4), 333-360(2023).
- Vassilev, S. V., Vassileva, C. G. and Vassilev, V. S., "Advantages and Disadvantages of Composition and Properties of Biomass in Comparison with Coal: An Overview," *Fuel*, **158**, 330-350(2015).
- Nahak, B. K., Preetam, S., Sharma, D., Shukla, S. K., Syvajarvi, M., Toncu, D. and Tiwari, A., "Advancements in Net-zero Pertinency of Lignocellulosic Biomass for Climate Neutral Energy Production," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **161**, 112393 (2022).
- Alami, A. H., Alasad, S., Ali, M. and Alshamsi, M., "Investigating Algae for CO₂ Capture and Accumulation and Simultaneous Production of Biomass for Biodiesel Production," *Sci. Total Environ.*, **759**, 143529(2021).
- Goel, C., Mohan, S. and Dinesha, P., "CO₂ Capture by Adsorption on Biomass-derived Activated Char: A Review," *Sci. Total Environ.*, **798**, 149296(2021).
- Liao, J. J., Latif, N. H. A., Trache, D., Brosse, N. and Hussin, M. H., "Current Advancement on the Isolation, Characterization and Application of Lignin," *Int. J. Biol. Macromol.*, **162**, 985-1024(2020).
- Yu, O. and Kim, K. H., "Lignin to Materials: A Focused Review on Recent Novel Lignin Applications," *Applied Sciences*, **10**(13), 4626(2020).
- Shrivastava, A. and Sharma, R. K., "Lignocellulosic Biomass Based Microbial Fuel Cells: Performance and Applications," *J. Clean. Prod.*, **361**, 132269(2022).
- Rodionova, M. V., Bozieva, A. M., Zharmukhamedov, S. K., Leong, Y. K., Chi-Wei, Lan, J., Veziroglu, A., Veziroglu, T. N., Tomo, T., Chang, J. and Allakhverdiev, S. I., "A Comprehensive Review on Lignocellulosic Biomass Biorefinery for Sustainable Biofuel Production," *Int. J. Hydrogen Energy*, **47**(3), 1481-1498(2022).
- Shahir, S. A., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Imran, A., Fattah, I. M. R. and Sanjid, A., "Feasibility of Diesel-biodiesel-ethanol/Bioethanol Blend as Existing CI Engine Fuel: An Assessment of Properties, Material Compatibility, Safety and Combustion," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **32**, 379-395(2014).
- Antar, M., Lyu, D., Nazari, M., Shah, A., Zhou, X. and Smith, D. L., "Biomass for a Sustainable Bioeconomy: An Overview of World Biomass Production and Utilization," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **139**, 110691(2021).
- Ali, F., Dawood, A., Hussain, A., Alnasir, M. H., Khan, M. A., Butt, T. M., Janjua, N. K. and Hamid, A., "Fueling the Future: Biomass Applications for Green and Sustainable Energy," *Discover Sustainability*, **5**(1), 156(2024).
- Lee, R. A. and Lavoie, J., "From first-to Third-generation Biofuels: Challenges of Producing a Commodity from a Biomass of Increasing Complexity," *Animal Frontiers*, **3**(2), 6-11(2013).
- Maliha, A. and Abu-Hijleh, B., "A Review on the Current Status and Post-pandemic Prospects of Third-generation Biofuels," *Energy Systems*, **14**(4), 1185-1216(2023).
- Mankar, A. R., Pandey, A., Modak, A. and Pant, K. K., "Pretreatment of Lignocellulosic Biomass: A Review on Recent Advances," *Bioresour. Technol.*, **334**, 125235(2021).
- Hayes, D. J., Ross, J., Hayes, H. B. and Fitzpatrick, S., "The bio-fine process: Production of Levulinic Acid, Furfural and Formic Acid From Lignocellulosic Feedstocks".
- Vila-Santa, A., Islam, M. A., Ferreira, F. C., Prather, K. L. J. and Mira, N. P., "Prospecting Biochemical Pathways to Implement Microbe-based Production of the New-to-nature Platform Chemical Levulinic Acid," *ACS Synth. Biol.*, **10**(4), 724(2021).
- Seemala, B., Haritos, V. and Tanksale, A., "Levulinic Acid as a Catalyst for the Production of 5-Hydroxymethylfurfural and Furfural from Lignocellulose Biomass," *ChemCatChem*, **8**(3), 640(2015).
- Victor, A., Sharma, P., Pulidindi, I. N. and Gedanken, A., "Levulinic Acid is a Key Strategic Chemical from Biomass," *Catalysts*, **12**(8), (2022).
- Lavarack, B. P., Gri, N. B. G. J. and Rodman, D., "The Acid Hydrolysis of Sugarcane Bagasse Hemicellulose to Produce Xylose, Arabinose, Glucose and Other Products".
- Delbecq, F., Wang, Y. and Len, C., "Conversion of Xylose, Xylan and Rice Husk Into Furfural Via Betaine and Formic Acid Mixture as Novel Homogeneous Catalyst in Biphasic System by Microwave-assisted Dehydration," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **423**, 520(2016).
- Dussan, K., Girisuta, B., Lopes, M., Leahy, J. J. and Hayes, M. H. B., "Conversion of Hemicellulose Sugars Catalyzed by Formic Acid: Kinetics of the Dehydration of D-Xylose, L. Arabinose, and D-Glucose," *ChemSusChem*, **8**(8), 1411(2015).
- Bao, Y., Du, Z., Liu, X., Liu, H., Tang, J., Qin, C., Liang, C., Huang, C. and Yao, S., "Furfural Production from Lignocellulosic Biomass: One-step and Two-step Strategies and Techno-economic Evaluation," *Green Chem.*, **26**(11), 6318(2024).
- Bariani, M., Boix, E., Cassella, F. and Cabrera, M. N., "Furfural Production from Rice Husks Within a Biorefinery Framework," *Biomass Conv. Bioref.*, **11**(3), 781(2020).
- Zhou, Q., Ding, A., Zhang, L., Wang, J., Gu, J., Wu, T. Y., Gu, X. and Zhang, L., "Furfural Production from the Lignocellulosic Agro-forestry Waste by Solvolysis Method - A Technical Review," *Fuel Processing Technology*, **255** (2024).
- Gundekari, S. and Karmee, S. K., "Catalytic Conversion of Levulinic Acid into 2-methyltetrahydrofuran: A Review," *Molecules*, **29**(1), (2024).
- Food and Agriculture Organization of the United Nations. <https://www.fao.org/faostat/en/>. Accessed 27 Sep. (2024).
- Mankar, A. R., Pandey, A., Modak, A. and Pant, K. K., "Pretreatment of Lignocellulosic Biomass: A Review on Recent Advances," *Bioresour. Technol.*, **334**, 125235(2021).
- Chen, H., Liu, J., Chang, X., Chen, D., Xue, Y., Liu, P., Lin, H. and Han, S., "A Review on the Pretreatment of Lignocellulose for High-value Chemicals," *Fuel Processing Technology*, **160**, 196(2017).
- Kumari, D. and Singh, R., "Pretreatment of Lignocellulosic Wastes for Biofuel Production: A Critical Review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **90**, 877(2018).
- Zhao, Y., Shakeel, U., Rehman, M. S. U., Li, H., Xu, X. and Xu, J., "Lignin-carbohydrate Complexes (LCCs) and Its Role in Biorefinery," *J. Clean. Prod.*, **253**, 120076(2020).
- Kumar, S., Sangwan, P., Dhankhar, R. M. V. and Bidra, S., "Utilization of Rice Husk and Their Ash: A Review," *Res. J. Chem.*

- Env. Sci.*, **1**(5), 126-129(2013).
33. Bazargan, A., Bazargan, M. and McKay, G., "Optimization of Rice Husk Pretreatment for Energy Production," *Renewable Energy*, **77**, 512-520(2015).
 34. Park, Y. C., Kim, T. H. and Kim, J. S., "Effect of Organosolv Pretreatment on Mechanically Pretreated Biomass by Use of Concentrated Ethanol as the Solvent," *Biotechnol Bioproc E*, **22**(4), 431(2017).
 35. Kim, T. H., Ryu, H. J. and Oh, K. K., "Improvement of Organosolv Fractionation Performance for Rice Husk Through a Low Acid-catalyzation," *Energies*, **12**(9) 1800(2019).
 36. Jung, H. J. and Oh, K. K., "NaOH-Catalyzed Fractionation of Rice Husk Followed by Concomitant Production of Bioethanol and Furfural for Improving Profitability in Biorefinery," *Applied Sciences*, **11**(16), 7508(2021).
 37. Ahn, H. G., Lee, J. E., Kim, H., Jung, H. J., Oh, K. K., Heo, S. H. and Kim, J. S., "Optimized Furfural Production using the Acid Catalytic Conversion of Xylan Liquor from Organosolv-fractionated Rice Husk," *Polysaccharides*, **5**(4), 552-566(2024).
 38. Bezerra, M. A., Santelli, R. E., Oliveira, E. P., Villar, L. S. and Escalera, L. A., "Response Surface Methodology (RSM) as a Tool for Optimization in Analytical Chemistry," *Talanta*, **76**(5), 965-977(2008).
 39. Ao, S., Gouda, S. P., Selvaraj, M., Boddula, R., Al-Qahtani, N., Mohan, S. and Rokhum, S. L., "Active Sites Engineered Biomass-carbon as a Catalyst for Biodiesel Production: Process Optimization using RSM and Life Cycle Assessment," *Energy Conversion and Management*, **300**, 117956(2024).
 40. Taiye, M. A., Hafida, W., Kong, F. and Zhou, C., "A Review of the Use of Rice Husk Silica as a Sustainable Alternative to Traditional Silica Sources in Various Applications," *Environmental Progress & Sustainable Energy*, **43**(6) e14451(2024).
 41. Bazargan, A., Bazargan, M. and McKay, G., "Optimization of Rice Husk Pretreatment for Energy Production," *Renewable Energy*, **77**, 512-520(2015).
 42. Alves-Ferreira, J., Lourenco, A., Morgado, F., Duarte, L. C., Roseiro, L. B., Fernandes, M. C., Pereira, H. and Carvalho, F., "Delignification of Cistus ladanifer Biomass by Organosolv and Alkali Processes," *Energies*, **14**(4), 1127(2021).
 43. Sporck, D., Reinoso, F. A. N., Rencoret, J., Gutierrez, A., Del Rio, J. C., Ferraz, A. and Milagres, A. M. F., "Xylan Extraction from Pretreated Sugarcane Bagasse using Alkaline and Enzymatic Approaches," *Biotechnology for Biofuels*, **10**(296), (2017).
 44. Pileidis, F. D. and Titirici, M., "Levulinic Acid Biorefineries: New Challenges for Efficient Utilization of Biomass," *ChemSusChem*, **9**(6), 562-582(2016).
 45. Wassenberg, A., Esser, T., Poller, M. J. and Albert, J., "Investigation of the Formation, Characterization, and Oxidative Catalytic Valorization of Humins," *Materials*, **16**(7), 2864(2023).
 46. Seretis, A., Diamantopoulou, P., Thanou, I., Tzevelekidis, P., Fakas, C., Lilas, P. and Papadogianakis, G., "Recent advances in Ruthenium-catalyzed Hydrogenation Reactions of Renewable Biomass-derived Levulinic Acid in Aqueous Media," *Front. Chem.*, **8**, (2020).
 47. Liu, S., Cheng, X., Sun, S., Chen, Y., Bian, B., Liu, Y., Tong, L., Yu, H., Ni, Y. and Yu, S., "High-Yield and High-Efficiency Conversion of HMF to Levulinic Acid in a Green and Facile Catalytic Process by a Dual-Function Brønsted-Lewis Acid HSCl₄ Catalyst," *ACD Omega*, **6**(24), (2021).
 48. Liu, C., Lu, X., Yu, Z., Xiong, J., Bai, H. and Zhang, R., "Production of Levulinic Acid from Cellulose and Cellulosic Biomass in Different Catalytic Systems," *Catalysts*, **10**(9), 1006(2020).
 49. Adeleye, O. A., Bamiro, O. A., Albalawi, D. A., Alotaibi, A. S., Iqbal, H., Sanyaolu, S., Femi-Oyewo, M. N., Sodeinde, K. O., Yahaya, Z. S., Thiripuranathar, G. and Mena, F., "Characterizations of Alpha-Cellulose and Microcrystalline Cellulose Isolated from Cocoa Pod Husk as a Potential Pharmaceutical Excipient," *Materials*, **15**(17), 5992(2022).
 50. 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

Hyeong Gyun Ahn: Graduate Student, Department of Chemical Engineering, Graduate school, Kyonggi University, Suwon, 16227, Republic of Korea; miffy7256@kyonggi.ac.kr

Bong Gu Kim: Undergraduate student, Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, Suwon, 16227, Republic of Korea; rlaqhdn2@naver.com

Ja Eun Lee: Undergraduate Student, Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, Suwon, 16227, Republic of Korea; jamong0724@kyonggi.ac.kr

Hyunjoon Kim: Professor, Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, Suwon, 16227, Republic of Korea; hjkim68@kyonggi.ac.kr

Jun Seok Kim: Professor, Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, Suwon, 16227, Republic of Korea; jskim84@kgu.ac.kr