Korean Chem. Eng. Res., 64(4), 105177 (2026)
https://doi.org/10.9713/kcer.2026.64.4.105177
PISSN 0304-128X, EISSN 2233-9558

포름산을 이용한 글루코오스로부터 레블린산 생산 최적화

안형균 · 김준석†

경기대학교 화학공학과
16227 경기도 수원시 영통구 광교산로 154-42
(2026년 6월 18일 접수, 2026년 7월 2일 수정본 접수, 2026년 7월 29일 채택)

Optimization of Levulinic Acid Production from Glucose Using Formic Acid as a Catalyst

Hyeong Gyun Ahn and Jun Seok Kim†

Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, 154-42, Gwanggyosan-ro, Suwon, Gyeonggi, 16227 Korea
(Received 18 June 2026; Received in revised from 2 July 2026; Accepted 29 July 2026)

요 약

레블린산(levulinic acid)은 바이오매스로부터 생산 가능한 대표적인 플랫폼 화학물질로서 바이오연료 및 다양한 화학제품의 전구체로 활용될 수 있어 최근 많은 관심을 받고 있다. 본 연구에서는 글루코오스를 기질로 사용하고 포름산을 촉매로 이용하여 레불린산 생산 특성을 조사하였다. 반응 온도(160–200℃), 촉매 농도(1.0–10.0 wt.%), 반응시간(0–240 min)을 주요 변수로 설정하여 레블린산 생성 거동을 분석하였다. 사용한 변수들 중에서는 반응 온도와 촉매 농도는 레불린산 생성에 중요한 영향을 미치는 것으로 나타났다. 실험 결과 반응 온도 200℃, 포름산 농도 10.0 wt.%, 반응시간 210 min 조건에서 최대 22.35%의 레블린산 수율이 관찰되었다. 또한 반응표면분석법(Response Surface Methodology, RSM)을 이용하여 반응 조건을 최적화한 결과 반응 온도 199.52℃, 반응시간 203.73 min, 촉매 농도 5.53%에서 최대 23.05%의 레블린산 수율이 예측되었다.

Abstract – Levulinic acid is a representative biomass-derived platform chemical that has attracted considerable attention as a precursor for biofuels and various value-added chemicals. In this study, the production characteristics of levulinic acid from glucose using formic acid as a catalyst were investigated. Reaction temperature (160–200 ℃), catalyst concentration (1.0–10.0 wt.%), and reaction time (0–240 min) were selected as the main variables to analyze the formation behavior of levulinic acid. Among the variables investigated, reaction temperature and catalyst concentration were found to have significant effects on levulinic acid production. The maximum levulinic acid yield of 22.35% was obtained at a reaction temperature of 200 ℃, a formic acid concentration of 10.0 wt.%, and a reaction time of 210 min. Furthermore, the reaction conditions were optimized using Response Surface Methodology (RSM). The predicted maximum levulinic acid yield of 23.05% was obtained at a reaction temperature of 199.52 ℃, a reaction time of 203.73 min, and a catalyst concentration of 5.53 wt.%.

Key words: Glucose, Formic acid catalyst, Levulinic acid, Acid catalytic conversion

1. 서 론

최근 기후변화 및 화석연료 고갈 문제로 인해 지속 가능한 화학물질 생산 기술에 대한 관심이 증가하고 있다. 화석 기반 자원의 사용을 줄이고 탄소중립 사회로 전환하기 위한 노력으로 바이오매스를 활용한 화학물질 및 연료 생산 기술이 대안으로 제시되고 있다[1-3]. 바이오매스는 재생 가능한 탄소 자원으로서 다양한 플랫폼 화학물질의 생산 원료로 활용될 수 있으며, 특히 리그노셀룰로오스계 바이오매스(lignocellulosic biomass)는 풍부한 매장량과 낮은 비용으로 인해 차세대 바이오 리파이너리 공정의 주요 원료로 주목받고 있다[4-6].

리그노셀룰로오스계 바이오매스는 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌으로 구성되어 있으며, 이들 성분은 화학적 또는 생물학적 전환 공정을 통해 다양한 고부가가치 화학물질로 전환될 수 있다[7-9]. 특히 바이오매스로부터 생산 가능한 플랫폼 화학물질 중 하나인 레블린산은 다양한 화학제품과 바이오연료 생산에 활용될 수 있는 중요한 중간체로 알려져 있다[10-12]. 레블린산은 연료 첨가

†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.

제, 용매, 플라스틱, 의약품 및 농약 등의 제조에 활용될 수 있으며, 특히 2-methyltetrahydrofuran(2-MTHF), γ-valerolactone(GVL) 등 바이오연료 생산의 핵심 중간체로 활용될 수 있어 산업적 활용 가치가 높은 물질로 평가된다[10,13-15].

레블린산은 일반적으로 셀룰로오스 또는 당류(sugar)의 산 촉매 가수분해 반응을 통해 생산된다. 이러한 반응 과정에서 글루코오스는 산 촉매 조건 하에서 탈수 반응을 거쳐 5-HMF(5-hydroxymethylfurfural)를 형성하고, 이후 재수화 반응을 통해 레블린산과 포름산으로 전환된다[16-18]. 이와 같은 반응 경로는 반응 온도, 산 촉매 농도, 반응시간 등의 반응 조건에 크게 영향을 받으며, 부반응으로 휴민(humin)과 같은 고분자 부산물이 생성될 수 있다[19-21]. 따라서, 레블린산 생산 공정에서는 반응 조건의 최적화가 매우 중요하다.

지금까지 레블린산의 생산을 위해 다양한 무기산 촉매가 사용되어왔다. 황산이나 염산과 같은 강산 촉매는 높은 반응 활성을 나타내어 비교적 높은 레블린산 수율을 얻을 수 있는 것으로 보고된다[22-24]. 그러나 이러한 무기산 촉매는 반응기의 부식 문제를 유발, 반응 후 중화 과정의 필요성, 그리고 공정비용의 증가 및 폐수 처리 문제가 해결되어야 한다. 또한 강산 촉매를 사용하는 공정에서는 휴민의 생성이 증가하여 레블린산 수율이 감소하는 문제가 있다[25].

이러한 문제점을 해결하기 위해 무기산 촉매가 아닌 유기산 촉매나 심층 공융용매(deep eutectic solvent) 이용한 레블린산 생산 공정에 대한 연구가 진행되고 있다. 유기산은 무기산에 비해 상대적으로 부식성이 낮고 환경 친화적인 특성을 가지며, 반응 후 분리 및 재활용 가능하다는 장점을 가진다[26,27]. 그러나 포름산을 촉매로 이용한 글루코오스 기반 레블린산 생산 연구는 상대적으로 수율에 대해 제한적이며, 반응 조건에 따른 레블린산 생산 거동에 대한 체계적인 연구가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 글루코오스를 기질로 사용하여 포름산 촉매 조건에서 레블린산 생산 연구를 수행하였다. 반응 온도(160–200℃), 촉매 농도(1.0–10.0 wt.%), 반응시간(0–240 min)이 레블린산 생성에 미치는 영향을 분석하였으며, 반응표면분석(Response Surface Methodology, RSM)을 통해 레블린산 생산을 위한 최적 반응 조건을 도출하였다. 본 연구 결과는 유기산 촉매 기반 레블린산 생산 공정의 기초 자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

2. 실험 재료 및 방법

2-1. 사용 재료

본 연구에서 사용한 원료와 분석에 사용된 시료는 D-(+)-glucose, D-(+)-fructose, formic acid(Sigma, Cas No. 64-18-6), 5-HMF (hydroxymethylfurfural; Cas No. 67-47-0), levulinic acid(Sigma, Cas No. 123-76-2)를 사용하였다. 원료인 글루코오스는 45±5℃ 대류 건조오븐(FC-RP-1500, Lab house, Seoul, Korea)에서 24시간 이상 건조하였으며, 산 전환 공정에 사용하기 전 자동 제습 건조기에 보관하여 사용하였다. 촉매로 사용한 포름산은 증류수와 혼합하여 1.0-10.0 wt.%로 희석하여 사용하였다. 산 전환 공정 이후 생성물의 분석을 위해 탄산칼슘(DUKSAN, Cas No. 471-34-1)을 사용하여 중화한 뒤 HPLC 분석을 진행하였다.

2-2. 산 가수분해

글루코오스의 포름산 촉매 반응 실험은 SS-316 회분식 반응기(외경 12.7 mm, 길이 195 mm, 내부 용적 19 mL)를 사용하여 수행되었다. 산 전환 공정은 글루코오스 기질 0.5 g과 포름산 촉매 5 mL를 혼합하여 1:10의 고액 비로 설정하였으며, 반응 온도는 160-200℃, 반응시간 0-240 min으로 설정하여 수행되었다. 회분식 반응 시스템은 Fig. 1의 오일 중탕기에서 진행되었으며, 반응기를 예열시키기 위한 예열용 중탕기, 반응이 진행되는 중탕기, 그리고 반응이 끝난 이후 반응기를 냉각시키기 위한 냉각용 중탕기로 구성되어 있다. 예열용 중탕기와 반응 중탕기는 온도 설정이 가능하도록 온도 조절 장치를 달아 사용하였다. 예열용 중탕기는 실험에 설정한 온도에

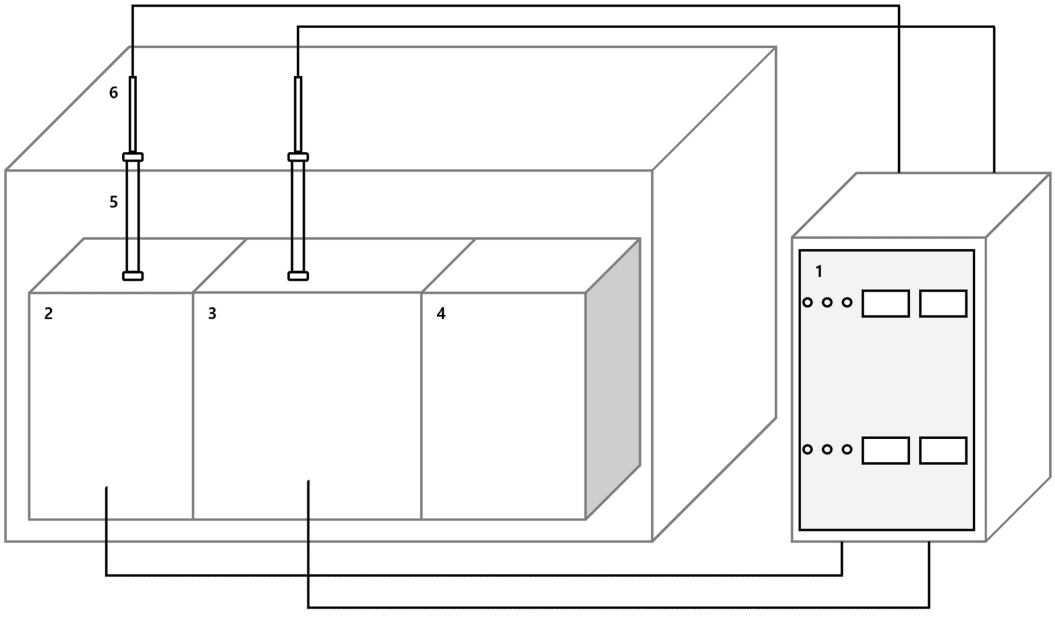

Fig. 1. Simple schematic diagram of oil bath system; (1) temperature controller for pre-heating bath and main bath, (2) pre-heating bath, (3) main bath, (4) cooling bath, (5) SS-416 reactor for thermocouple installation, (6) thermocouple for checking accurate temperature [28].

도달하기 위해 10℃ 더 높게 설정하였으며, 회분식 반응기가 실험에 설정한 반응 온도까지 도달하는 예열 시간은 반응 온도 160-200℃로 증가함에 따라 약 4 min 35 sec가 소요되었다. 반응시간은 설정된 목표 반응 온도에 도달한 이후부터 측정되었으며, 예열 시간은 반응시간에 포함하지 않았다. 모든 실험은 2회 이상 수행되었으며, 결과는 표준편차를 포함한 평균값으로 나타내었다.

2-3. 성분 분석

산 전환 공정 이후의 생성물 분석은 고성능 액체 크로마토그래피(high-performance liquid chromatography; HPLC)를 통해 진행되었다. 분석 물질은 단당류인 글루코오스, 유기산인 포름산과 레블린산, 그리고 퓨란계 화합물인 5-HMF이므로 HPLC의 컬럼은 Bio-Rad Aminex HPX-87H(300 mm × 7.8 mm; Bio-Rad. Inc., Hercules, CA, USA)을 사용하였으며, 검출기는 굴절률 검출기(refractive index detector; RI detector)를 사용하였다. 이동상은 5 mM의 황산을 사용하였으며, 펌프의 유속은 0.6 mL/min으로 설정하였다. 컬럼 오븐의 온도는 60℃, RI 검출기의 온도는 50℃로 설정하였다. 탄산칼슘을 통해 중화된 액상 생성물들은 HPLC 장치에 주입하기 전에 일부 성분이 염 형태로 존재할 수 있기 때문에 14,000 rpm으로 4분간 원심 분리하여 액상 생성물과 탄산칼슘에 의한 염을 분리하였고, 분리된 액상은 0.2 μm 시린지 필터로 여과를 진행하였다.

글루코오스의 전환율은 식 (1), 프럭토오스, 5-HMF와 레블린산의 수율은 식 (2), (3), (4)을 사용하였다.

$$Glucoseconversion(\%)=\left(\frac{Moles\ of\ reacted\ glucose}{Moles\ of\ initial\ glucose}\right)\times 100(\%) \quad (1)$$

$$Fructoseyield(\%)=\left(\frac{Moles\ of\ produced\ fructose}{Moles\ of\ initial\ glucose}\right)\times 100(\%) \quad (2)$$

$$5\text{-}HMFyield(\%)=\left(\frac{Moles\ of\ produced\ 5\text{-}HMF}{Moles\ of\ initial\ glucose}\right)\times 100(\%) \quad (3)$$

$$Levulinicacidyield(\%)=\left(\frac{Moles\ of\ produced\ levulinic\ acid}{Moles\ of\ initial\ glucose}\right)\times 100(\%) \quad (4)$$

2-4. 반응 최적화

포름산을 이용한 글루코오스로부터 레블린산 생산에 대한 반응 최적화는 반응표면분석법(response surface methodology; RSM)을 이용하여 수행되었다. 반응표면분석법은 복잡합 공정 및 시스템에서 다수의 독립변수가 반응값에 미치는 영향을 통계적으로 분석하고, 최적의 운전 조건을 도출하기 위한 실험계획 및 분석 기법이다. 본 방법은 화학 공정, 제조 공정 및 식품공학 분야 등 다양한 산업 공정에서 활용되고 있으며, 체계적인 실험 설계를 통해 효율적으로 데이터를 확보하고, 이를 바탕으로 경험적 수학모델을 구축하는 데 유용한 방법이다. 특히, 응답 표면(response surface)의 형태를 분석함으로써 변수 간 상호작용 효과를 평가하고, 최소한의 실험 횟수로 최적 조건을 예측할 수 있다는 장점과 수행된 실험 내에서 최적 조건을 도출할 수 있다는 장점을 가진다.

본 연구에서는 세 개의 독립변수를 고려한 Box-Behnken design (BBD)을 적용하였다. 독립변수는 반응 온도, 포름산 농도, 반응 시간으로 설정하였으며, 각 변수의 상호작용을 분석하여 최적 반응 조건을 도출하였다.

3. 결과 및 고찰

레블린산은 바이오매스 유래 플랫폼 화합물로서 다양한 고부가가치 화학제품 및 바이오연료의 전구체로 활용될 수 있어 산업적 관심이 높다. 기존 연구에서는 주로 무기산 촉매를 활용하여 글루코오스 및 셀룰로오스 바이오매스로부터 레블린산을 제조하였으며, 그 최대 수율을 Table 1에 나타내었다. 무기산을 사용하였을 때의 장점으로는 낮은 온도에서 반응이 원활히 이루어질 수 있다는 점과 유기산보다 낮은 농도의 산을 사용하여도 비교적 낮은 반응시간에서 최적의 수율을 확보할 수 있다는 점이 최적화 연구나 동역학 연구를 통해 보고된다. 하지만, 무기산은 높은 부식성으로 인해 내산성 반응기 사용이 요구되며, 반응 이후 중화 과정에서 다량의 염(salt)이 생성되어 공정 단순화에 제약이 따른다. 또한, 강산 조건에서는 부반응(side reaction)에 의한 휴민의 생성이 증가하여 탄소 수율이 감소하는 문제가 있다.

이러한 한계를 극복하기 위해 비교적 온화한 산성을 가지며 반응기 부식성이 낮은 유기산 촉매를 사용하고자 한다. 그 중 포름산은 수용액 상에서 안정적으로 존재하며, 반응 후 증류를 통해 비교적 용이하게 회수할 수 있다는 장점이 있다. 따라서, 포름산을 활용한 레블린산 생산 공정은 지속 가능한 바이오매스 전환 공정으로서 잠재적인 대안이 될 수 있을 것으로 판단된다.

본 연구에서 포름산을 촉매로 사용한 경우, 레블린산 수율은 약 23% 수준으로 무기산 촉매를 사용한 기존 연구 결과에 비해 상대적으로 낮다. 이러한 차이는 포름산의 산성이 황산이나 염산과 같은 강산에 비해 낮아 글루코오스의 탈수 반응 및 5-HMF 생성 반응이 제한적이기 때문이다. 따라서 본 연구에서의 수율 차이는 단순한 반응 조건의 영향뿐만 아니라 촉매의 본질적인 특성에 기인한 것으로 판단된다.

3-1. 포름산을 이용한 글루코오스로부터 레블린산 생성 특성

글루코오스로부터 레블린산이 생성되는 반응은 일련의 연속 반응으로 이루어진다. 먼저 글루코오스는 탈수 반응을 거쳐 5-HMF가 생성되며, 이후 재수화 반응을 통해 레블린산이 생성된다. 동시에 5-HMF와 반응 중간체는 축합 및 중합 반응을 통해 휴민(humin)으로 전환되는 부반응이 발생한다. 이러한 경쟁 반응은 최종 레블린산 수율에 중요한 영향을 미친다.

본 연구에서는 glucose 농도 100 g/L 조건에서 포름산을 촉매로

Table 1. Highest levulinic acid yield obtained by using different inorganic acid as catalyst

Glucose	Catalyst	Reaction conditions	Levulinic acid yield [%]	Reference
5.0 wt.%	H_2SO_4 5.0 wt.%	170℃, 120 min	34.0	Chang et al.[29]
10.0 wt.%	H_2SO_4 2.0 wt.%	200℃, 15 min	49.92	Ahn et al.[30]
10.0 wt.%	HCl 0.5N	160℃, 200 min	50.4	Weingarten et al.[31]
0.1 M	HCl 1M	180℃, 20 min	48.34	Meutia et al.[32]
5.0 wt.%	H_3PO_4 5.0 wt.%	160℃, 120 min	12.07	Ketaki et al.[33]

사용하여 반응온도(160–200℃), 촉매 농도(1.0–10.0 wt.%), 반응시간(0–240 min)이 레블린산 생성에 미치는 영향을 Fig. 2~4에 나타내었다. 또한 반응표면분석법(Response Surface Methodology, RSM)을 통해 반응 조건 최적화를 수행하였다.

RSM 분석 결과, 반응온도 약 199.52℃, 반응시간 약 203.73 min, 촉매 농도 약 5.53 wt.% 조건에서 글루코오스 전환율 98.79%와 레블린산의 수율이 약 23.0552%가 예측되었다. 이는 고온 및 적정 산 농도 조건에서 글루코오스의 탈수 반응과 5-HMF 재수화 반응이 동시에 촉진되어 레블린산 생성이 증가함을 의미한다.

3-2. 반응 온도가 레블린산 생성에 미치는 영향

반응 온도는 글루코오스의 탈수 반응과 5-HMF 재수화 반응 속도를 결정하는 중요한 반응 인자이다. Fig. 2에서 160℃ 조건에서는 전반적으로 레블린산 생성이 제한적으로 나타났다. 반응시간이 증가함에 따라 레블린산 수율은 점진적으로 증가하였으나 최대 수율은 비교적 낮은 수준에 머물렀다. Fig. 5에서 촉매 농도 1.0 wt.%, 5.0 wt.%, 10.0 wt.% 조건에서 각각 2.23%, 6.43%, 11.83%의 최대 수율이 240 min에서 나타났다. 이는 낮은 반응 온도에서 글루코오스의 탈수 반응 속도가 충분히 증가하지 못하기 때문으로 판단된다.

반응 온도를 180℃로 증가시켰을 경우 레블린산 생성이 크게 증가하였다. 특히 촉매 농도 5.0 wt.% 조건에서 240 min 반응 시 최대 19.94%의 레블린산 수율이 나타났다. 반면 촉매 농도 10.0 wt.% 조건에서는 최대 수율이 15.81%로 나타나 5.0 wt.% 조건보다 낮은 값을 보였다. 이는 높은 산 농도에서 중간 생성물인 5-HMF가 휴민으로 전환되는 부반응이 증가했기 때문으로 해석된다.

200℃ 조건에서는 가장 높은 레블린산 생성이 관찰되었다. 촉매 농도 1.0 wt.%, 5.0 wt.%, 10.0 wt.% 조건에서 각각 17.43%, 21.32%, 22.35%의 최대 수율이 나타났으며, 5.0 wt.%에서는 210 min에서 최대 수율에 도달하였다. 이러한 결과는 반응 온도 증가에 따라 글루코오스의 탈수 및 5-HMF 재수화 반응 속도가 크게 증가함을 의미한다.

전체적으로 반응 온도가 증가할수록 레블린산 생성이 향상되는 경향이 나타났으며, 이는 고온 조건에서 글루코오스의 전환 반응이 촉진되기 때문으로 판단된다. 특히 반응 온도의 증가는 탈수 및 재수화 반응을 동시에 촉진하는 반면, 일정 수준 이상의 조건에서는 중간체의 축합 반응 또한 증가하여 휴민 생성이 촉진될 수 있는 것으로 판단된다.

3-3. 포름산 농도가 레블린산 생성에 미치는 영향

포름산 농도는 글루코오스의 탈수 반응을 촉진하는 주요 인자이며 레블린산 생성에 직접적인 영향을 미친다. Fig. 6에 포름산 농도 1.0 wt.%, 5.0 wt.%, 10.0 wt.% 조건에서 레블린산 생성 거동을 비교하였다.

촉매 농도 1.0 wt.% 조건에서는 전반적으로 레블린산 수율이 낮게 나타났다. 반응 온도 160℃, 180℃, 200℃ 조건에서 각각 2.23%, 8.45%, 17.43%의 최대 수율이 나타났으며 반응 온도 증가에 따라 레블린산 수율이 증가하는 경향을 보였다. 이는 낮은 산 농도에서는 반응 온도가 주요 반응 속도 결정 인자로 작용하는 것을 의미한다.

촉매 농도를 5.0 wt.%로 증가시켰을 경우 레블린산 수율이 향상되었다. 특히 180℃ 조건에서 19.94%, 200℃ 조건에서 21.32%의 최대 수율이 나타났다. 이러한 결과는 적절한 산 농도 조건에서 글루코오스의 탈수 반응과 5-HMF 재수화 반응이 동시에 촉진되기 때문으로 판단된다.

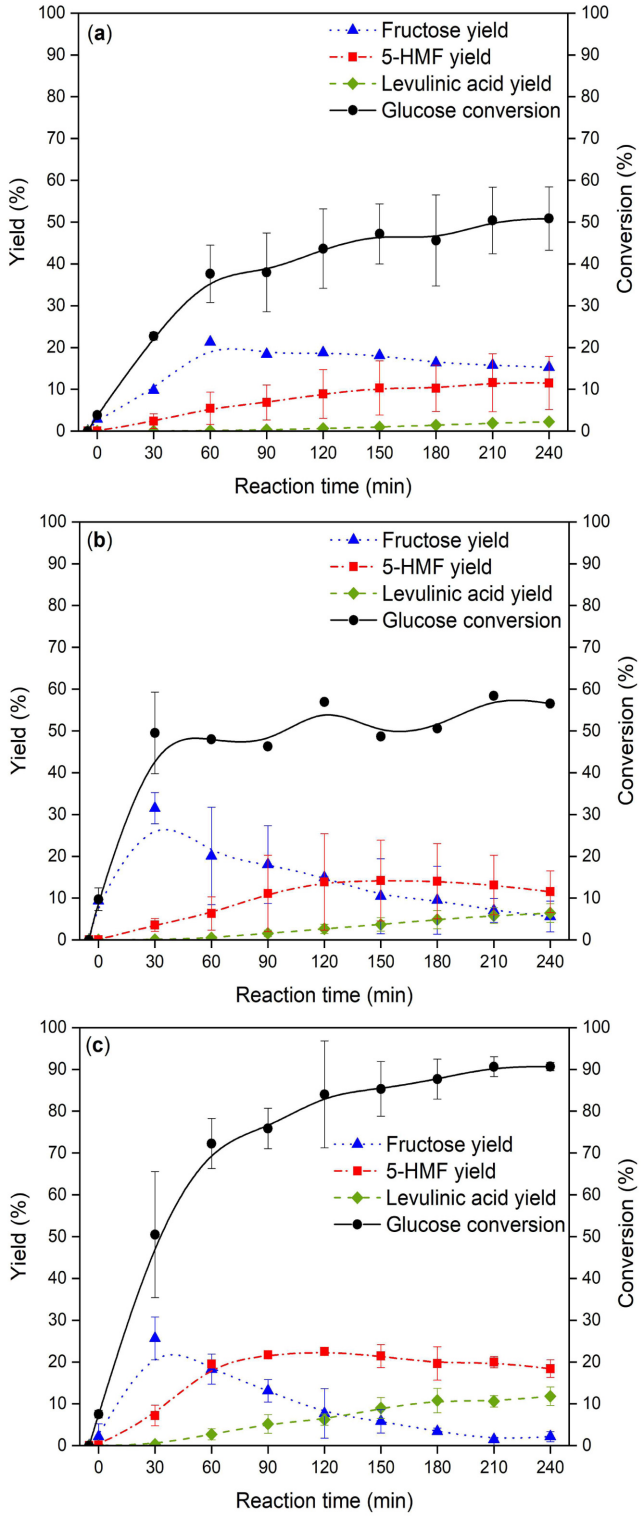

Fig. 2. Levulinic acid yield from glucose at 160 ℃ with different formic acid concentration, (a) 1.0 wt.%, (b) 5.0 wt.%, (c) 10.0 wt.%; reaction conditions (glucose concentration 100 g/L, reaction time 0-240 min).

반면 촉매 농도를 10.0 wt.%까지 증가시킨 경우 160℃ 및 200℃ 조건에서는 레블린산 수율이 증가하였으나 180℃ 조건에서는 오히려

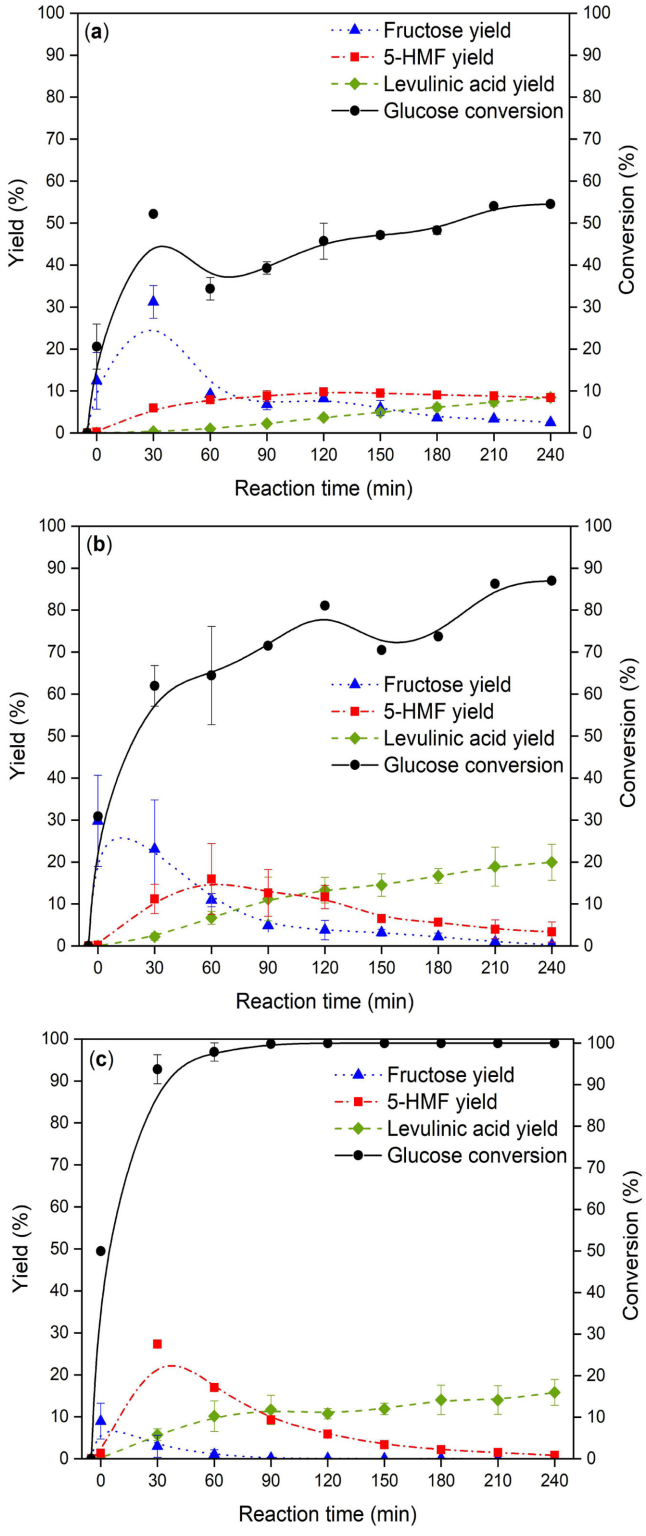

Fig. 3. Levulinic acid yield from glucose at 180 ℃ with different formic acid concentration, (a) 1.0 wt.%, (b) 5.0 wt.%, (c) 10.0 wt.%; reaction conditions (glucose concentration 100 g/L, reaction time 0-240 min).

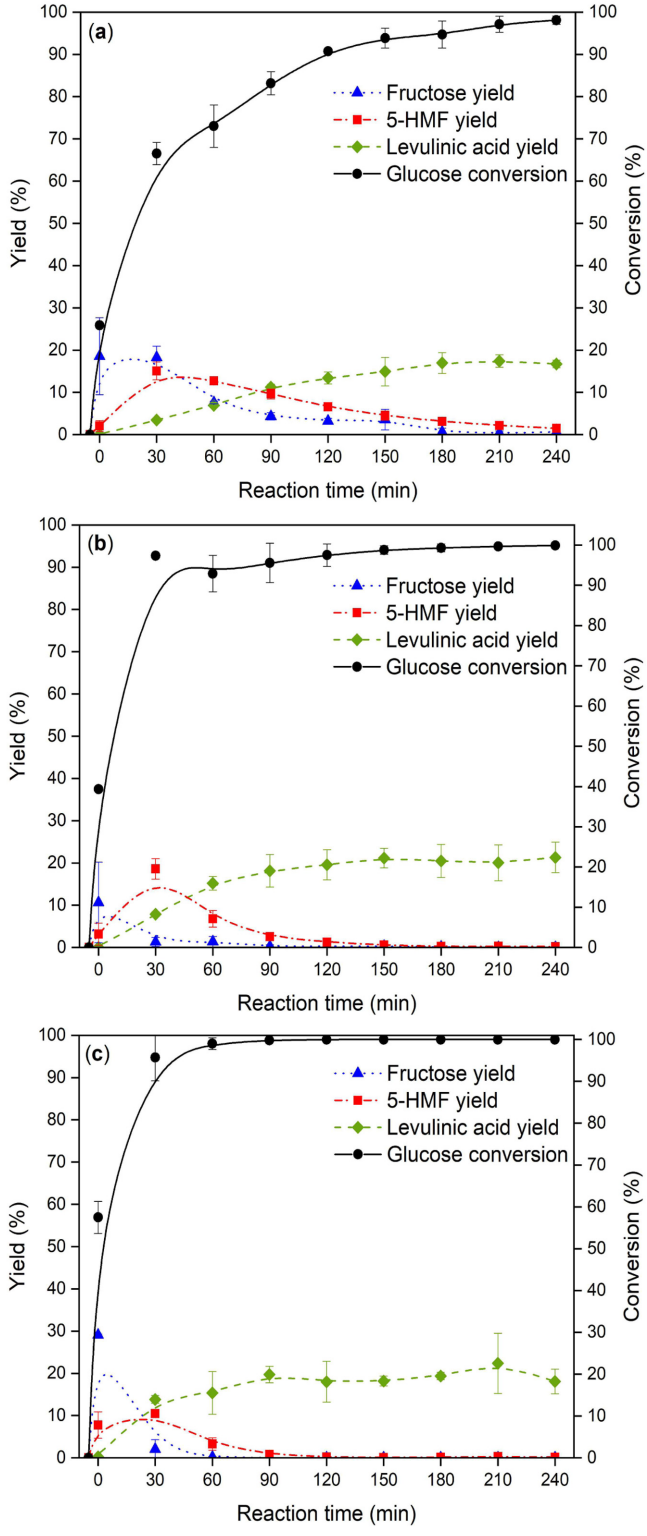

Fig. 4. Levulinic acid yield from glucose at 200 ℃ with different formic acid concentration, (a) 1.0 wt.%, (b) 5.0 wt.%, (c) 10.0 wt.%; reaction conditions (glucose concentration 100 g/L, reaction time 0-240 min).

수율이 감소하는 경향이 나타났다. 이는 높은 산 농도에서 5-HMF 및 기타 반응 중간체가 휴민으로 전환되는 부반응이 증가하기 때문으로 판단된다. 의 축합 및 중합 반응이 촉진되어 휴민 생성이 증가하고, 그 결과 레블린산으로 전환 가능한 중간체가 감소하기 때문으로 판단된다.

따라서 포름산 농도는 레블린산 생성에 중요한 영향을 미치며, 일정 수준 이상의 촉매 농도에서는 부반응 증가로 인해 레블린산 수율이 감소할 수 있음을 확인하였다.

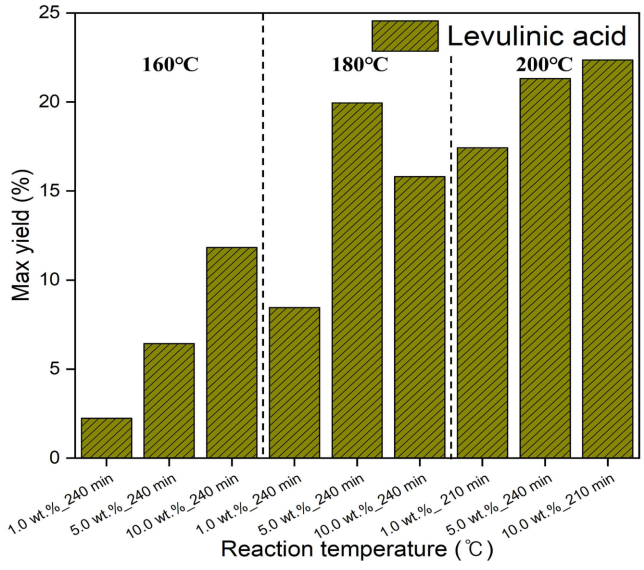

Fig. 5. Effect of reaction temperature on levulinic acid max yield from glucose using formic acid catalyst; reaction conditions (glucose concentration 100 g/L, reaction temperature 160-200℃).

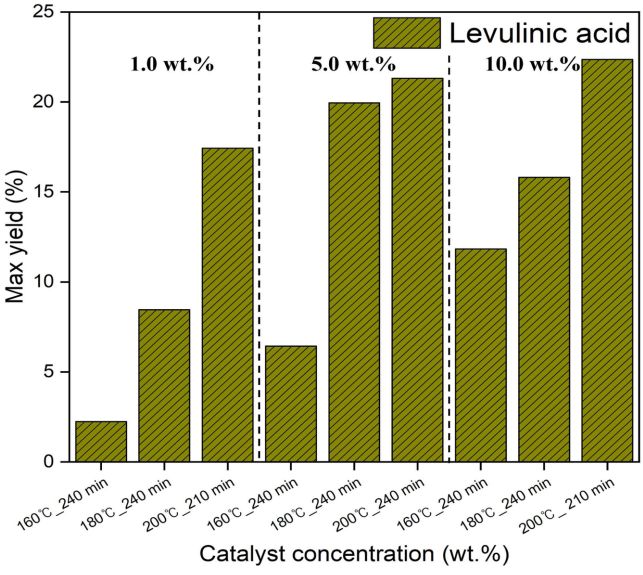

Fig. 6. Effect of catalyst concentration on levulinic acid max yield from glucose using formic acid catalyst; reaction conditions (glucose concentration 100 g/L, formic acid concentration 1.0-10.0 wt.%).

3-4. 반응시간에 따른 레블린산 생성 거동

반응시간에 따른 레블린산 생성 거동은 모든 반응 조건에서 유사한 경향이 나타났다. 반응 초기 단계에서는 글루코오스의 탈수 반응을 통해 5-HMF가 생성되며, 이후 반응이 진행됨에 따라 5-HMF의 재수화 반응을 통해 레블린산이 생성된다. 이후 반응시간이 증가함에 따라 휴민 생성과 같은 부반응이 증가하여 레블린산 수율 증가가 제한되는 경향이 나타난다.

160℃ 조건에서는 반응 속도가 비교적 느리기 때문에 레블린산 수율이 반응시간 증가에 따라 지속적으로 증가하는 경향이 나타났으며, 최대 수율은 240 min에서 관찰되었다.

반면 180℃ 및 200℃ 조건에서는 반응 초기 단계에서 레블린산의 생성이 빠르게 진행되었으며 일정 반응시간 이후에는 수율 증가가 완만해지는 경향이 나타났다. 특히 200℃ 조건에서는 5.0 wt.%의 포름산 촉매 농도에서 210 min 이후 레블린산 수율이 더이상 증가하지 않는 경향이 나타났는데, 이는 반응시간이 증가함에 따라 휴민의 형성 및 부반응이 증가하기 때문으로 판단된다.

이러한 결과는 레블린산 생산 공정에서 반응 온도와 반응시간의 적절한 조합이 중요함을 보여준다. 본 연구에서 수행한 RSM 분석에서도 약 200℃의 반응 온도와 약 200 min 수준의 반응시간이 높은 글루코오스 전환율과 레블린산 생산에 유리한 조건으로 예측되었다.

3-5. 포름산 촉매를 사용한 글루코오스로부터 레블린산 생산 최적화

글루코오스로부터 레블린산 수율에 영향을 미치는 변수들의 최적 변수를 확인하기 위하여 반응표면분석법을 이용한 최적화를 진행하였다. 독립변수로는 포름산 농도(A), 반응 온도(B), 반응시간(C)으로 설정하였으며, 종속변수로는 레블린산 수율로 설정하였다. 각 조건은 Table 2에 나타내었으며, 반응표면분석법의 대응 결과값은 Table 3에 나타내었다. 포름산 전환 반응을 통한 산 전환의 결과값을 토대로 레블린산의 최적 수율에 대한 예측 모델을 확보할 수 있었다. 예측 모델 결과의 타당성을 나타내는 인자인 분산분석(ANOVA)은 Table 4에 나타내었다. 레블린산 수율에 대한 결정계수(R^2)는 0.9674로 나타났으며, 조정된 결정계수는 0.9254로 나타났다. 이는 모델이 실험 데이터를 96% 이상 설명할 수 있음을 의미한다. 적합도 검증인 F value와 p value의 값은 각각 23.07, 0.0002로 포름산을 사용한 레블린산 생산 공정의 모델은 통계적으로 유의미하다는 것을 의미한다. 모형의 부적합성(lack of fit test)의 p value는 0.4877로

Table 2. RSM set-up for levulinic acid yield from glucose

Variable	Factor	Levels		
Catalyst concentration [wt.%]	A	1.0	5.0	10.0
Reaction temperature [℃]	B	160	180	200
Reaction time [min]	C	120	180	240

Table 3. Results of coded factor levels for RSM

Run	A	B	C	Levulinic acid yield (%)
1	5.0	200	240	21.3172
2	5.0	180	180	18.8922
3	5.0	180	180	14.5602
4	10.0	200	180	19.3769
5	1.0	180	120	3.6802
6	1.0	200	180	16.9620
7	5.0	180	180	15.2375
8	10.0	160	180	10.7966
9	5.0	180	180	17.5483
10	10.0	180	240	15.8073
11	5.0	180	180	17.1136
12	5.0	160	120	2.6512
13	1.0	160	180	1.4119
14	5.0	160	240	6.4307
15	10.0	180	120	10.7324
16	5.0	200	120	19.5792
17	1.0	180	240	8.4486

Table 4. ANOVA results of RSM quadratic model for levulinic acid yield

Source	Mean Square	F value	P value
Model	637.09	23.07	0.0002
A	85.87	27.98	0.0011
B	377.57	123.04	< 0.0001
C	29.55	9.63	0.0173
AB	13.59	4.43	0.0734
AC	0.074	0.024	0.8807
BC	1.04	0.34	0.5784
A^2	68.43	22.30	0.0022
B^2	3.06	1.00	0.3510
C^2	46.49	15.15	0.0060
Lack of Fit	9.07	0.97	0.4877

설정한 독립변수에 따른 종속변수의 값이 모델에 잘 적합함을 의미한다.

Fig. 7에 두 독립변수의 변화에 따른 레블린산 수율의 변화를 3D 그래프로 나타내었다. 분산분석과 3D 그래프의 예측 결과에서 나타난 레블린산 수율의 예측 모델의 방정식은 다음과 같은 식 (5)에서 확인된다.

$$\text{Predicted levulinic acid yield (\%)} = 17.08 + 3.28*A + 6.89*B + 1.93*C - 1.84*A*B + 0.14*A*C - 0.51*B*C - 4.10*A^2 - 0.85*B^2 - 3.32*C^2 \quad (5)$$

식 (5)에서 각 변수들 앞에 있는 계수의 크기는 반응 온도(B)가 6.89로 레블린산 수율에 미치는 영향이 가장 크며, 포름산 촉매 농도(A)가 3.28, 반응시간(C)이 1.93으로 영향이 큰 것으로 나타난다. 특히 촉매 농도와 반응시간의 상호작용 항은(AC) 두 변수의 증가가 반응 속도를 동시에 향상시키는 효과를 나타낸다. 반면, 이차항이 음의 계수로 나타나기 때문에 각 변수의 증가가 일정 수준 이상에서 레블린산 수율 감소로 이어질 수 있음을 의미하며, 이는 부반응 증가와 관련이 있는 것으로 판단된다. 하지만, Fig. 7(b)에서 포름산 촉매 농도와 반응시간를 계속해서 높인다고 해서 레블린산의 수율이 지속적으로 증가하지 않는다는 점을 변곡점이 생긴 것을 통해 확인할 수 있다.

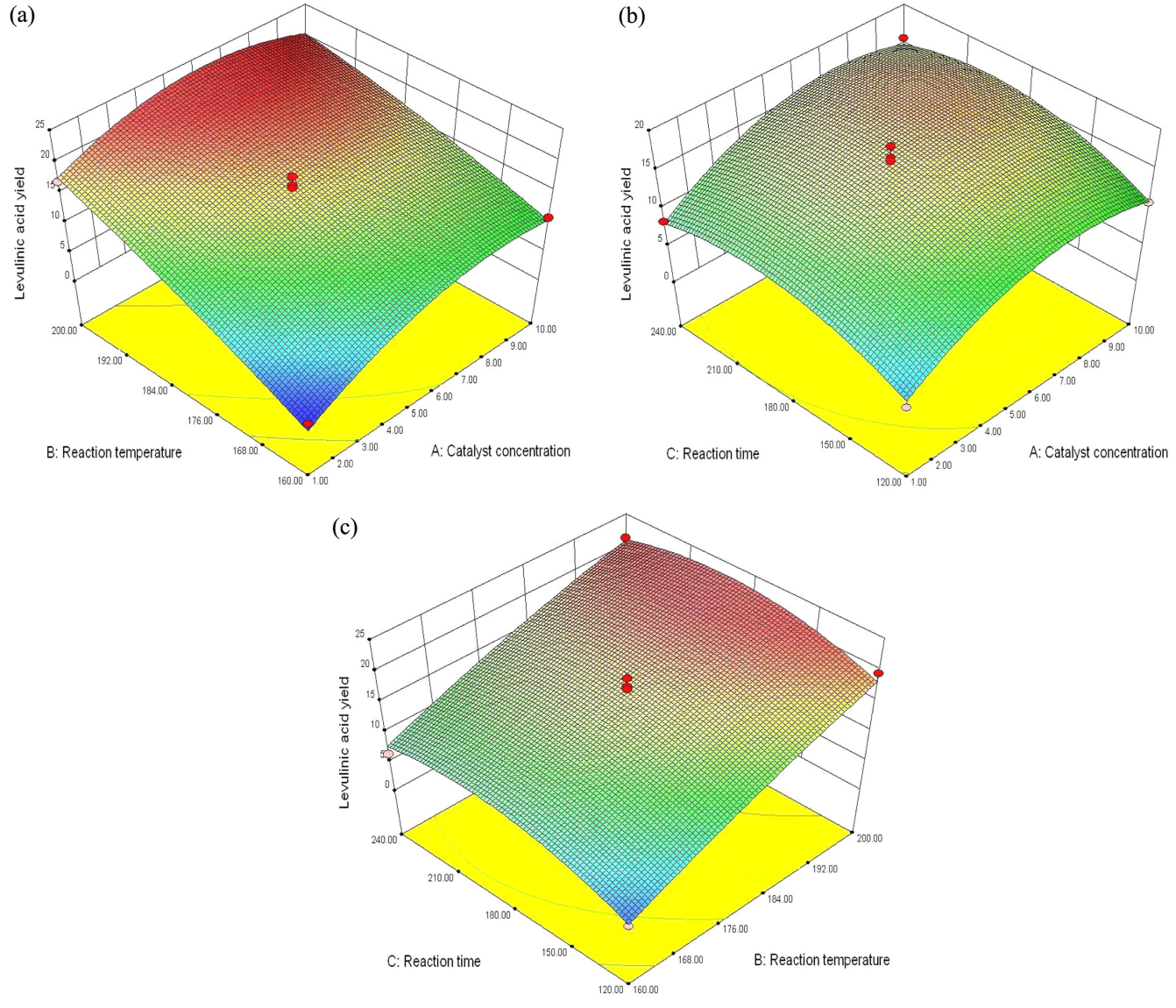

Fig. 7. Response 3D plots for levulinic acid yield using formic acid as catalyst.

비록 본 연구에서 도출된 레블린산 수율은 무기산 촉매 공정에 비해 낮은 수준이나, 포름산을 사용할 경우 반응기 부식성이 낮고 반응 후 포름산의 회수가 용이하다는 장점이 있다. 따라서 포름산 공정은 수율 중심의 접근보다는 공정 안정성 및 후처리 측면에서의 이점을 고려한 대안적인 공정으로서의 가능성을 가지는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 글루코오스를 기질로 사용하고 포름산을 촉매로 이용하여 레블린산 생산 특성을 조사하였다. 반응 온도(160–200℃), 촉매 농도(1.0–10.0 wt.%), 반응시간(0–240 min)의 변화가 레블린산 생산에 미치는 영향을 분석하였으며, 반응표면분석(Response Surface Methodology, RSM)을 통해 최적 반응 조건을 도출하였다.

반응 온도의 경우 160℃에서는 레블린산 수율이 낮게 나타났으며, 반응 온도가 증가함에 따라 레블린산 수율이 증가하는 경향이 확인되었다. 특히 200℃ 조건에서 가장 높은 레블린산 수율이 나타났으며, 촉매 농도 10.0 wt.% 조건에서 최대 22.35%의 레블린산 수율이 나타났다. 촉매 농도의 경우 낮은 농도(1.0 wt.%)에서는 레블린산 수율이 낮게 나타났으나 농도가 증가함에 따라 레블린산 수율이 증가하였다. 그러나 일부 조건에서는 높은 산 농도에서 휴민의 형성과 같은 부반응이 증가하여 레블린산 수율이 감소하는 경향도 확인되었다. 반응시간에 따른 레블린산 생산 거동을 분석한 결과, 반응 초기에는 글루코오스의 탈수 반응을 통해 5-HMF가 생성되고 이후 재수화 반응을 통해 레블린산이 생성되는 경향이 나타났으며, 대부분의 조건에서 210–240 min 구간에서 레블린산의 최대 수율이 관찰되었다.

RSM 분석 결과 반응 온도 199.52℃, 반응시간 203.73 min, 촉매 농도 5.53 wt.% 조건에서 98.79%의 글루코오스 전환율과 23.06%의 레블린산 수율이 예측되었으며, 이는 본 연구에서 수행한 실험 결과와 유사한 경향을 나타냈다. 이러한 결과는 포름산이 글루코오스를 기질로 한 레블린산 생산 반응에서 촉매로서 효과적으로 작용할 수 있음을 보여준다.

따라서 본 연구를 통해 포름산 촉매를 이용한 글루코오스 기반 레블린산 생산 공정의 반응 특성을 확인하였으며, 반응 온도와 촉매 농도가 레블린산 생산에 중요한 영향을 미치는 것을 확인하였다.

감 사

본 연구는 2025학년도 경기대학교 학술연구비(일반연구과제) 지원에 의하여 수행되었음.

References

1. Gustavsson, L., Haus, S., Lundblad, M., Lundström, A., Ortiz, C. A., Sathre, R., Le, T. N. and Wikberg, P., "Climate Change Effects of Forestry and Substitution of Carbon-intensive Materials and Fossil Fuels," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **67**, 612-624(2017).
2. Dinesha, P., Kumar, S. and Rosen, M. A., "Biomass Briquettes as An Alternative Fuel: A Comprehensive Review," *Energy Technology*, **7**(5), 1801011(2019).
3. Ibeto, C. N., Ofoefule, A. U. and Agbo, K. E., "A Global Overview of Biomass Potentials for Bioethanol Production: A Renewable Alternative Fuel," *Trends in Applied Sciences Research*, **6**(5), 410(2011).
4. Vu, H. P., Nguyen, L. N., Vu, M. T., Johir, M. A. H., McLaughlan, R. and Nghiem, L. D., "A Comprehensive Review on the Framework to Valorise Lignocellulosic Biomass as Biorefinery Feedstocks," *Sci. Total Environ.*, **743**, 140630(2020).
5. Kumar, B. and Verma, P., "Biomass-based Biorefineries: An Important Architype Towards a Circular Economy," *Fuel*, **288**, 119622(2021).
6. Basar, I. A., Liu, H., Carrere, H., Trably, E. and Eskicioglu, C., "A Review on Key Design and Operational Parameters to Optimize and Develop Hydrothermal Liquefaction of Biomass for Biorefinery Applications," *Green Chem.*, **23**(4), 1404-1446(2021).
7. Cai, J., He, Y., Yu, X., Banks, S. W., Yang, Y., Zhang, X., Yu, Y., Liu, R. and Bridgwater, A. V., "Review of Physicochemical Properties and Analytical Characterization of Lignocellulosic Biomass," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **76**, 309-322(2017).
8. Baruah, J., Nath, B. K., Sharma, R., Kumar, S., Deka, R. C., Baruah, D. C. and Kalita, E., "Recent Trends in the Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Value-added Products," *Frontiers in Energy Research*, **6**, 141(2018).
9. Jing, Y., Guo, Y., Xia, Q., Liu, X. and Wang, Y., "Catalytic Production of Value-added Chemicals and Liquid Fuels From Lignocellulosic Biomass," *Chem*, **5**(10), 2520-2546(2019).
10. Rackemann, D. W. and Doherty, W. O., "The Conversion of Lignocellulosics to Levulinic Acid," *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, **5**(2), 198-214(2011).
11. Pileidis, F. D. and Titirici, M., "Levulinic Acid Biorefineries: New Challenges for Efficient Utilization of Biomass," *ChemSusChem*, **9**(6), 562-582(2016).
12. Di Bucchianico, D. D. M., Wang, Y., Buvat, J., Pan, Y., Moreno, V. C. and Leveneur, S., "Production of Levulinic Acid and Alkyl Levulinates: A Process Insight," *Green Chem.*, **24**(2), 614-646(2022).
13. Xu, W., Chen, X., Guo, H., Li, H., Zhang, H., Xiong, L. and Chen, X., "Conversion of Levulinic Acid to Valuable Chemicals: A Review," *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **96**(11), 3009-3024(2021).
14. Ashok, R. P. B., Oinas, P. and Forssell, S., "Techno-economic Evaluation of a Biorefinery to Produce γ-valerolactone (GVL), 2-methyltetrahydrofuran (2-MTHF) and 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) from Spruce," *Renewable Energy*, **190**, 396-407(2022).
15. Gundekari, S. and Karmee, S. K., "Catalytic Conversion of Levulinic Acid Into 2-methyltetrahydrofuran: A Review," *Molecules*, **29**(1), 242(2024).
16. Girisuta, B., "Levulinic Acid From Lignocellulosic Biomass," (2007).
17. 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).
18. Lopes, E. S., Rivera, E. C., de Jesus Gariboti, J. C., Feistel, L. H. Z., Dutra, J. V., Maciel, F. R. and Tovar, L. P., "Kinetic Insights Into the Lignocellulosic Biomass-based Levulinic Acid Production by a Mechanistic Model," *Cellulose*, **27**(10), 5641-5663(2020).
19. Girisuta, B., Janssen, L. and Heeres, H. J., "Green Chemicals: A Kinetic Study on the Conversion of Glucose to Levulinic Acid,"

Chem. Eng. Res. Design, **84**(5), 339-349(2006).
20. Ramli, N. A. S. and Amin, N. A. S., "Kinetic Study of Glucose Conversion to Levulinic Acid over fe/HY Zeolite Catalyst," *Chem. Eng. J.*, **283**, 150-159(2016).
21. Weiqi, W. and Shubin, W., "Experimental and Kinetic Study of Glucose Conversion to Levulinic Acid Catalyzed by Synergy of Lewis and Brønsted Acids," *Chem. Eng. J.*, **307**, 389-398(2017).
22. Galletti, A. M. R., Antonetti, C., De Luise, V., Licursi, D. and Nassi, O. D. and Nasso, N., "Levulinic Acid Production from Waste Biomass," *BioResources*, **7**(2), 1824-1834(2012).
23. Jeong, H., Jang, S., Hong, C., Kim, S., Lee, S., Lee, S. M., Choi, J. W. and Choi, I., "Levulinic Acid Production by Two-step Acid-catalyzed Treatment of Quercus Mongolica Using Dilute Sulfuric Acid," *Bioresour. Technol.*, **225**, 183-190(2017).
24. Shen, J. and Wyman, C. E., "Hydrochloric Acid-catalyzed Levulinic Acid Formation From Cellulose: Data and Kinetic Model to Maximize Yields," *AIChE J.*, **58**(1), 236-246(2012).
25. Lopes, E. S., Leal Silva, J. F., de Oliveira Gonçalves, F., Andrade Morgado Negreiro P., Lopes, M. S., Maciel, M. R. W., Maciel Filho R. and Plazas Tovar L., "Overcoming the Humin Bottleneck in Levulinic Acid and Furfural Production From Biomass: A Review and Future Perspectives," *Energy Fuels*,(2026).
26. Lopes, E. S., Leal Silva, J. F., de Oliveira Gonçalves, F., Andrade Morgado Negreiro, P., Lopes, M. S., Maciel, M. R. W., Maciel Filho, R. and Plazas, T. L., "Overcoming the Humin Bottleneck in Levulinic Acid and Furfural Production From Biomass: A Review and Future Perspectives," *Energy Fuels*,(2026).
27. Di Bucchianico, D. D. M., Wang, Y., Buvat, J., Pan, Y., Moreno, V. C. and Leveneur, S., "Production of Levulinic Acid and Alkyl Levulinates: A Process Insight," *Green Chem.*, **24**(2), 614–646(2022).
28. 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).
29. Chang, C., Xiaojian, M. A. and Peilin, C., "Kinetics of Levulinic Acid Formation From Glucose Decomposition at High Temperature," *Chin. J. Chem. Eng.*, **14**(5), 708-712(2006).
30. Ahn, H. G., Kim, B. G., Lee, J. E., Kim, H. and Kim, J. S., "Levulinic Acid Production from Cellulosic Biomass by Two-stage Pretreatment," *Korean Chemical Engineering Research*, **63**(2), 208-219(2025).
31. Weingarten, R., Kim, Y. T., Tompsett, G. A., Fernández, A., Han, K. S., Hagaman, E. W., Conner, Jr W. C., Dumesic, J. A. and Huber, G. W., "Conversion of Glucose Into Levulinic Acid with Solid Metal (IV) Phosphate Catalysts," *Journal of Catalysis*, **304**, 123-134(2013).
32. Rochmadi, R., "Reaction Kinetics of Levulinic Acid Synthesis From Glucose Using Bronsted Acid Catalyst," *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*,(2021).
33. Nalawade, K. S. and Gogate, P. R., "Understanding the Effect of Reaction Parameters on the Production of Levulinic Acid from Glucose," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **102**(11), 3713-3722(2024).

Authors

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

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