

## 微生物处理에 의한 볏짚으로부터 Furfural 製造에 관한 研究(Ⅱ) — 산처리에 의한 Xylose로 부터 Furfural 제조 —

金雨植 · 劉仁相 · 姜信根

延世大学校 工科大学 化学工学科

(1984년 4월 16일 접수, 1984년 5월 24일 채택)

## Production of Furfural From Rice Straw by Microbial Treatment (Ⅱ) — Production of Furfural from Xylose by Acid Treatment —

Woo Sik Kim, In Sang Yoo and Sin Keun Kang

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering,  
Yonsei University, Seoul 120, Korea*

(Received 16 April 1984; accepted 24 May 1984)

### 요 약

본 연구는 미생물을 이용한 볏짚으로부터 Furfural 제조에 관한 제 2 단계 연구로서, 제 1 보 (화학공학 Vol 21, No. 5, Oct, 1983)의 연구결과로 얻어진 Xylose를 산처리하여 Furfural을 세조하는데 있어서의 제반조작 조건과 반응기구에 대하여 연구하였다.

Xylose로부터 Furfural로의 전환에 있어서 회분, 등온 반응조건에서 Furfural수율은 초기 Xylose농도, 황산의 농도, 반응온도 및 반응시간의 함수임을 확인하였으며 초기 Xylose농도가 낮을 때 Root의 반응속도식과 잘 일치하였다.

본 실험에서 0.2N황산을 사용하여 초기 Xylose농도가 0.0067gmol/L 이고 반응온도가 200°C, 반응시간 10분일때 최대 수율 72%를 얻을 수 있었다.

**Abstract**— This study is the second step on the production of furfural from rice straw by microbial treatment, based on the first research (HWAHAK KONGHAK, Vol 21, No 5, Oct. 1983).

The reaction condition and mechanism of furfural production from xylose by acid treatment have been studied. The xylose was obtained from rice straw by the first step research. Furfural yield at batch-isothermal condition was a function of initial xylose concentration, sulfuric acid concentration, reaction temperature, and reaction time. And when the initial xylose concentration was low, the results were consistent with those of Root's reaction mechanism.

Maximum furfural yield was obtained under conditions of sulfuric acid concentration, 0.2N, initial xylose concentration 0.0067gmol/L, reaction temperature 200°C, and reaction time 10 minutes.

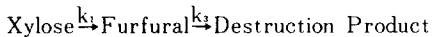
## 1. 서 론

Furfural은 고밀도, 열안정성 및 회수성과 같은 용매로서의 특성을 가지며, 선택적인 추출용매로서 산업적으로 카페인, 탄화수소 물질로부터 Butadiene의 정제 등에 사용되는 바(1, 2, 8, 10), 효소를 이용하여 벃질의 Hemicellulose 성분을 가수 분해시켜 Xylose를 만들고(5, 6), 이를 산처리하여 Furfural을 얻을 수 있다(3, 4).

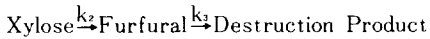
본 연구는 미생물 처리에 의한 벃질로부터 Furfural 제조에 관한 연구의 일환으로서 이미 발표한 제 1보(17) (화학공학 Vol 21, No 5, Oct 1983)에 이은 제 2단계 연구이다. 본 연구에서는 제 1보의 연구 결과로부터 얻은 Xylose를 황산으로 처리하여 Furfural을 제조하는데 있어서의 세반 조작 조건을 규명하고, Xylose로부터 Furfural로의 전환에 대한 반응기구를 확인하였다.

## II. 이론적 배경

Xylose로부터 Furfural 제조에 관한 속도식은 William과 Dunlop(11)에 의해 다음과 같이 제시되었으나, 실험결과와 잘 일치하지 않았다.



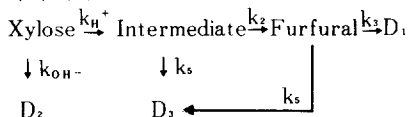
또한 Wilson(12)은 아래와 같은 반응기구를 가정하고 실험치에 근사한 속도식을 얻으려 했으나 초기 Xylose농도변화에 대한 값과 산농도에 대한 값의 영향을 규명치 못하였다.



↓  $k_1$

Destruction Product. ( $k_1 = k_2 + k_3$ )

그후 Dunlop과 Peters(7)는 Furfural 생성 반응기구에서 Xylose로부터 Furfural로 반응되기 전 어떤 물질이 중간체로 있음을 밝혔으며, 이를 바탕으로 Root(9) 등은 Furfural과 Furfural 전조물간에 2차 반응이 진행됨을 가정하고 다음과 같은 반응기구를 제시하였다.



여기서  $k_1 = k_{H^+} + k_{OH^-}$  인데 본 연구의 실험결과에 의하여 0.2N 이상의 산을 사용할 경우에는 수산화

이온에 의한  $D_2$ 로의 반응이 일어나지 않으므로  $k_1 = k_{H^+}$ 가 되어 다음과 같이 반응속도식을 표시할 수 있다.

$$\frac{dC_1^*}{dt} = k_1 C_X^* - k_2 C_1^* - k_3 C_{X0} C_F^* C_1^* \dots \dots \dots (1)$$

$$\frac{dC_F^*}{dt} = k_2 C_1^* - k_3 C_F^* - k_4 C_{X0} C_F^* C_1^* \dots \dots \dots (2)$$

단,  $C_X^* = C_X / C_{X0}$ ,  $C_1^* = C_1 / C_{X0}$ ,  $C_F^* = C_F / C_{X0}$

여기서 준정상상태로 가정하면  $\frac{dC_1^*}{dt} = 0$ 이 되며, 식(1)에서  $C_1^*$ 를 구하여 식(2)에 대입하고, Furfural의 최대수율을 얻기 위하여  $k_2 \gg k_3 C_{X0} C_F^*$ 로 가정하고 식(2)를  $k_2$ 로 나누어 주면

$$\frac{dC_F^*}{d(k_1 t)} = C_X^* - a C_F^* - b C_X^* C_F^* \dots \dots \dots (3)$$

여기서  $a = k_3 / k_1$ ,  $b = k_4 C_{X0} / k_1$ 이다.

또한  $-d(k_1 t) = \frac{dC_X^*}{C_X^*}$ 이므로 식(3)은 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$\frac{dC_F^*}{dC_X^*} - \left( \frac{a}{C_X^*} + b \right) C_F^* = -1 \dots \dots \dots (4)$$

이식을  $C_F^*$ 에 관하여 적분하면

$$C_F^* = e^{bc_X^*} \left[ F(a, b) e^{-ak_1 t} - C_X^* F(a, b C_X^*) \right] \dots (5)$$

여기서

$$F(a, b C_X^*) = \frac{1}{b C_X^*} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(b C_X^*)^{n+1}}{(n+1-a)n!}$$

그런데 식(5)에서  $k_1 t$ 가 크면  $C_X^* \approx 0$ 가 되어 Furfural의 수율은  $k_1 t$ 에 따라 식선의 관계를 가지며 식(5)는

$$C_F^* = F(a, b) e^{-ak_1 t} \dots \dots \dots (6)$$

이 되고, 이식으로부터  $a, b, F(a, b)$  값을 구할 수 있다.

## III. 실험

실험에 사용한 재료로는 경기도산 벃질을 효소 가수분해하여 얻은 Xylose와 비교실험을 위하여 순수 Xylose인 D-Xylose (Sigma No. X-2000)을 사용하였으며 실험장치는 Fig. 1과 같다.

비교실험을 위하여 순수 D-Xylose를 증류수에 녹여 #Funnel 1에 도입시킨 후 반응기로 유입시킨다. 한편 산용액은 Funnel 2부터 반응기에 Xylose용액과 같은 부피로 서서히 도입시킨 다음 3atm의 수증기를 수증기 발생장치로부터 반응기 도입관의 가열장

치를 이용하여 과열증기의 형태로 원하는 반응온도가 얻어질 때까지 각 온도에 따라 5~25분간 계속 도입한다. 반응온도에 도달하면 수증기의 유입을 중지하고 정해진 반응시간 동안 반응시킨 다음 상부의 증기 출구관을 통하여 누적 생성된 Furfural을 Furfural의 농도가 최대한 얻어지는 시간까지 수증기 증류에 의해 연속적으로 추출하여 10~12°C로 냉각되어 있는 사관 냉각기를 통하여 응축물로 받아낸다. 이와 같이 얻어진 응축물 중 5mL를 취하여 Aniline Acetate용액 0.1mL를 첨가시켜 10분간 발색시킨 다음 분광광도계(Shimadzu double beam spectrophotometer U. V-200S)를 이용하여 흡광도를 278nm에서 측정한 후(13), 흡광도와 검량곡선으로부터 Furfural의 농도를 측정하였다.

위와 같이하여 얻은 기본조건을 바탕으로 효소가수분해에 의하여 볏짚으로부터 얻은 Xylose 용액으로부터의 Furfural 제조실험을 수행하였다. 한편 본 실험의 조작조건은 Table 1과 같다.

Table 1. Operating Conditions of Reactor

Reactor Diameter (cm)	14
Reactor Height (cm)	20
Reactor Material	Stainless Steel
Initial Xylose Concentration (g/L)	1-12
Reactor Temperature (°C)	120-200
Reactor Pressure (atm)	3
Sulfuric Acid Concentration (N)	0.05-0.40

#### IV. 실험결과 및 고찰

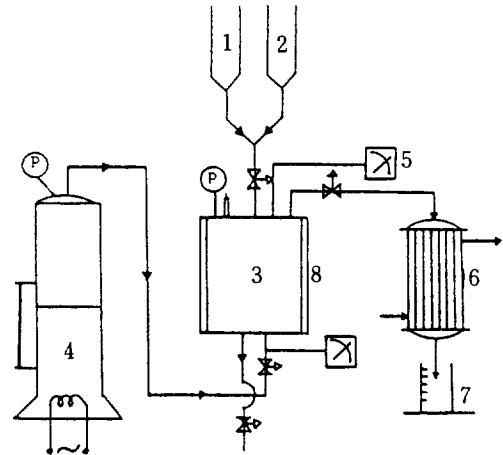
##### 1) 반응온도의 영향

반응온도가 Furfural 생성에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 초기 Xylose 농도를 1g/L, 황산의 농도를 0.2N로 하고 온도를 120°C에서부터 200°C까지 변화시켜가면서 Furfural의 생성량을 실험하였다. Fig. 2에서와 같이 온도가 낮을 경우에는 생성량이 적다가 온도가 증가하면서 현저히 증가함을 알 수 있었으며 180°C 이상에서는 비교적 일정한 량의 Furfural이 생성됨을 알 수 있었다. 이는 온도가 증가할수록 Furfural이 분해되는 분해속도에 대한 활성화 에너지가 Xylose가 중간체로 전환되는 분해속

도에 대한 활성화 에너지 보다 작기 때문에 사로 된다.

##### 2) 반응시간의 영향

반응시간이 Furfural의 생성에 미치는 영향을



- 1. Funnel 1
- 2. Funnel 2
- 3. Reactor
- 4. Steam Generator
- 5. Temperature Controller
- 6. Condenser
- 7. Mass Cylinder
- 8. Heating Band

Fig. 1. Schematic Diagram of Experimental Apparatus

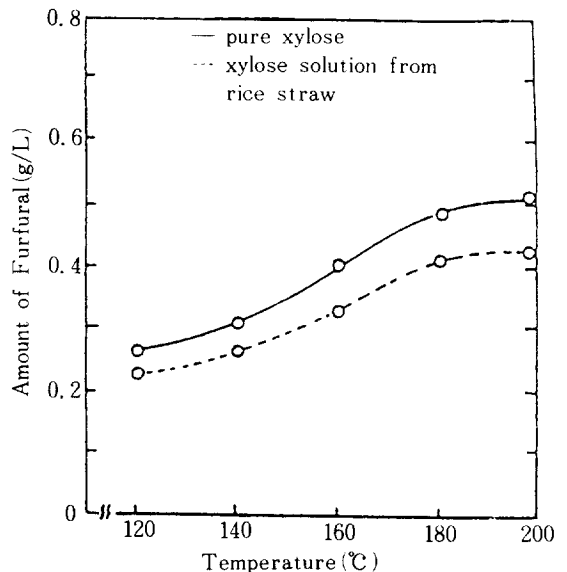


Fig. 2. Effect of Temperature on the Amount of Furfural ( $C_{X_0} = 1.0 \text{ g/L}$ ,  $1:1$ ,  $k, t = 2.0$ ,  $C_H = 0.2 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ )

고찰하기 위하여 초기 Xylose 농도를 1g/L, 황산의 농도를 0.2N, 반응온도를 200°C로 하고 반응시간을 일정하게 변화시켜 가면서 실험하였다.

Fig. 3에서와 같이 반응시간에 따라 Furfural의 생성량이 증가하다가 감소하는 경향을 나타냈으며, 최대 생성량을 얻을 수 있었던 시간은 10분이었다. 그 이상의 반응시간을 유지하면 Furfural이 다른 물질로 분해하여 Furfural량을 감소시킴을 알 수 있었다.

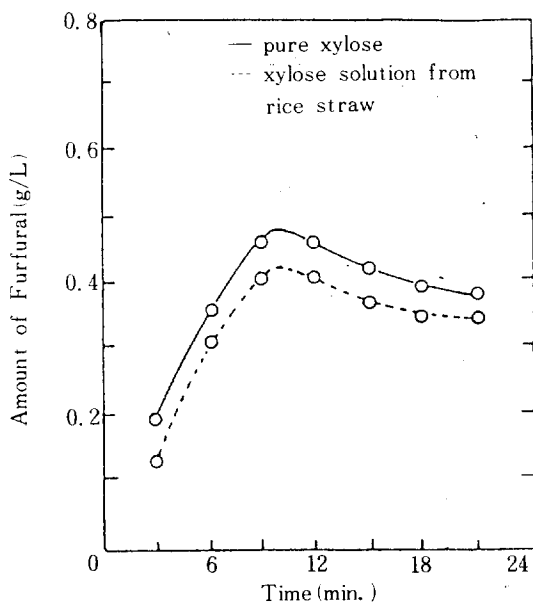


Fig. 3. Effect of Time on the Amount of Furfural at 200°C

( $C_{X_0} = 1.0 \text{ g/L}$ ,  $C_H = 0.2 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ , 1:1)

### 3) 황산의 농도에 따른 영향

황산의 농도가 Furfural의 생성에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 초기 Xylose 농도를 1g/L, 반응온도를 200°C, 반응시간 10분으로 하고, 황산의 농도를 0.05-0.4N로 변화시켜 가며 Furfural의 생성량 변화를 실험한 결과 Fig. 4와 같이 황산의 농도가 증가함에 따라 Furfural의 생성량이 많아짐을 알 수 있었으며 0.2N 이상에서는 비교적 일정한 량의 Furfural을 얻을 수 있었다.

0.05N에서 0.1N로 변화시 생성량의 급격한 변화는 0.1N 이하의 저농도의 경우에 있어서 Xylose의 분해 속도상수  $k_1$ 이 수소이온 농도에 의한 속도상수

$k_H^+$ 와 수산화 이온에 의한 속도상수  $k_{OH^-}$ 의 합으로 나타남에 기인하며, 속도상수  $k_1$ 은 수소이온농도  $H^+$ 에 비례하므로 수산화 이온이 많은 저농도산에서는 Furfural이 적게 생성됨을 알 수 있었다.

### 4) 초기 Xylose농도의 영향

초기 Xylose농도가 Furfural 생성에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 0.2N  $H_2SO_4$ , 반응온도 200°C, 반응시간 10분에서 초기 Xylose 농도를 1-12g/L로

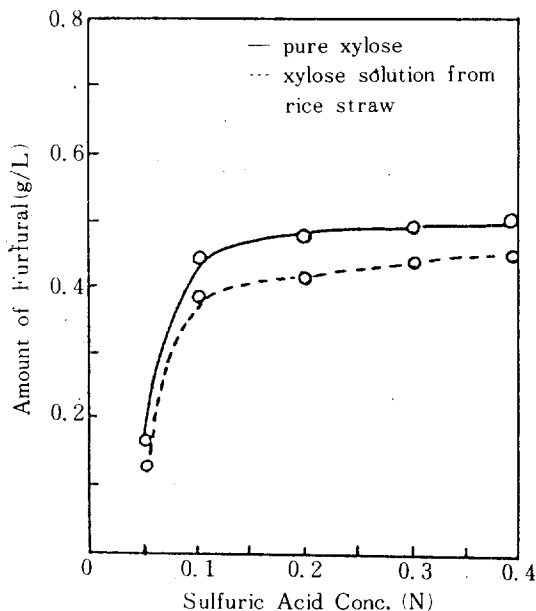


Fig. 4. Effect of Sulfuric Acid Conc. on the Amount of Furfural at 200°C

( $C_{X_0} = 1.0 \text{ g/L}$ , 1:1, 10min.)

변화시켜가면서 Furfural의 생성량 변화를 실험하였다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 초기 Xylose농도가 증가할수록 Furfural의 생성량이 많아짐을 알 수 있었다. 그러나 수율면에서는 Fig. 7과 같이 초기 Xylose농도가 증가할수록 수율이 떨어짐을 알 수 있었는데 이는 Fetzer(15)의 연구에서 나타난 바와 같이 단당류의 다당류로의 재전환이 일어나기 때문에 기인한 것으로 사료된다.

### 5) Glucose의 영향

Furfural생성시의 Glucose의 영향을 고찰하기 위하여 순수 Xylose용액에 Glucose를 첨가하고 수율

에 미치는 영향을 실험해 본 결과는 Fig. 6 과 같다. Fig. 6 과 같이 Xylose 용액에 Glucose 농도를 Xylose 의 2 배로 첨가하였을 때 Furfural의 최대수율이 첨가하기 전보다 약 15%정도 감소함을 보이는데 이것은 Glucose 가 Furfural의 생성에 억제세 작용을 하기 때문에 기인한다고 사료된다. 실제로 Fig. 2, 3, 4, 5 에서 보는 바와 같이 볏짚으로부터 얻은 Xylose에 의해 생성된 Furfural이 순수 Xylose의 경우보다 10% 정도 적은 수율을 나타내었음을 보였는데 이는 볏짚으로부터 생성된 Xylose 용액속에 Glucose가 Xylose 농도의 1.5배 가량 포함되어 있는 것으로부터 알수 있었다.

#### 6) 반응속도식의 확인

본 실험계에서의 반응속도식을 확인하기 위해서 실험값  $C_f^*$ 와 이론값  $C_f^*$ 를 비교하였다. 이를 위하여 먼저 식(5)의  $a, b, F(a, b), F(a, b, C_x^*)$  값을 결정해야 하는바, Fig. 7, 8에서의  $k_{it}$ 값으로부터 위의 값들을 구하였다. 즉  $k_{it}$ 가 3 이상인 부분에서는  $C_f^*$ 가  $k_{it}$ 를 따라 직선적인 관계를 나타내므로  $C_x^*=0$ 이라 할 수 있으며 따라서 식(6)으로부터  $a, b, F(a, b), F(a, b, C_x^*)$  값을 구할 수 있다. 여기서  $k_{it}$  값은 반

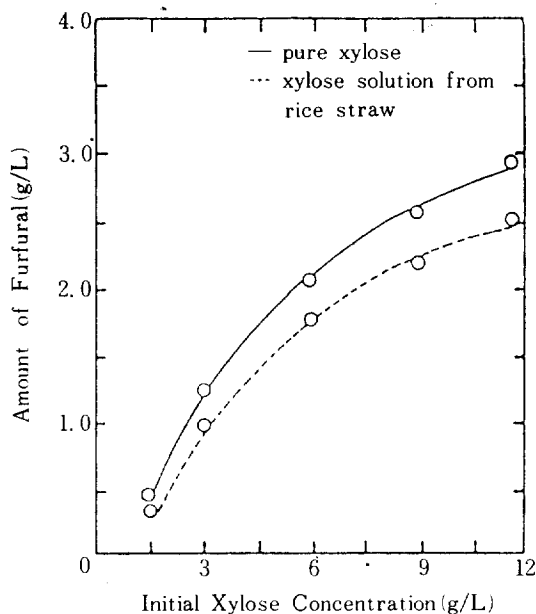


Fig. 5. Effect of Initial Xylose Concentration on the Amount of Furfural at 200°C ( $C_H^+ = 0.2N H_2SO_4$ , 1:1, 10min.)

응후의 잔존 Xylose 농도를 Somogyi-Nelson법 [16]에 의하여 측정 한 후  $\ln C_x^*$ 와 시간의 관계로부터 구한 기울기 값이다.

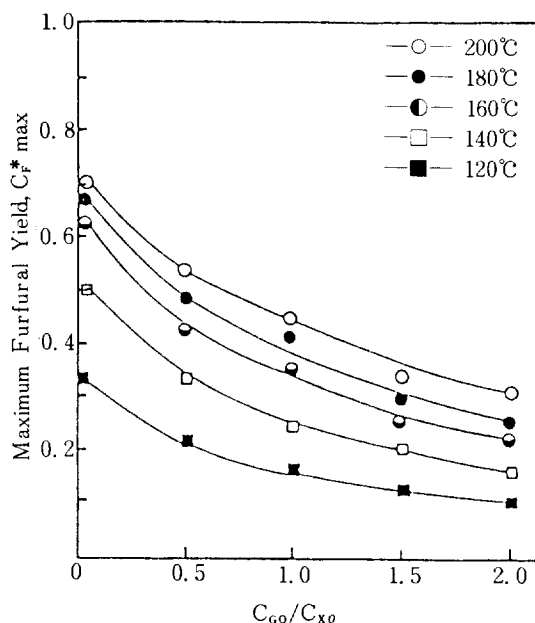


Fig. 6. Effect of Glucose in Pure Xylose on Maximum Furfural Yields. ( $C_{X0} = 0.0067 \text{ gmol/L}$ ,  $C_H^+ = 0.2N H_2SO_4$ , 1:1)

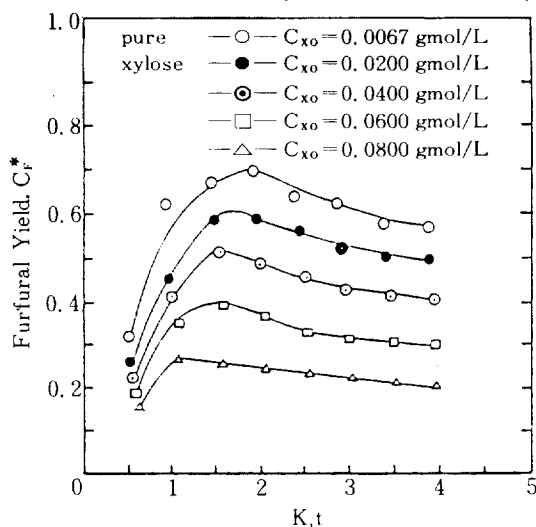


Fig. 7. Effect of Initial Xylose Concentration on Furfural Yields at 180°C. ( $C_H^+ = 0.2N H_2SO_4$ , 1:1)

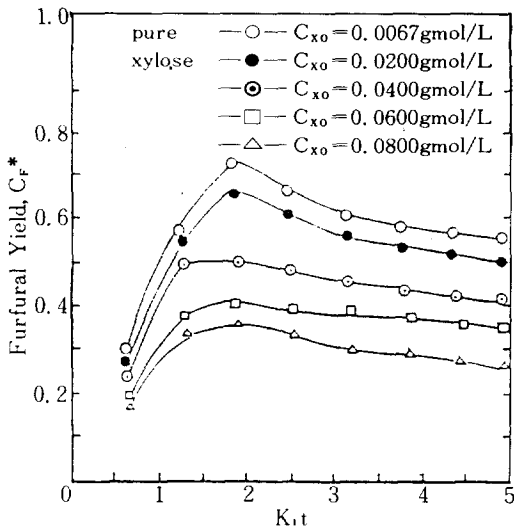


Fig. 8. Effect of Initial Xylose Concentration on Furfural Yields at 200°C.  
( $C_H^+ = 0.2N H_2SO_4, 1:1$ )

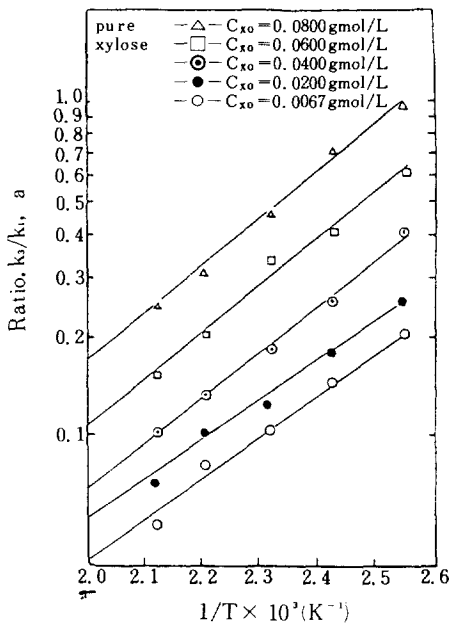


Fig. 9. Plot of a vs. Reciprocal Temperature

또한 각 온도 및 농도에 따른 a, b 값은 Fig. 9, 10에 나타냈으며,  $k_1t$ 에 대한 반응속도식의  $C_F^*$  값과 실험에서 구한  $C_F^*$  값의 비교 결과를 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 11과 같이 초기 Xylose 농도가 낮을수록 속도식의  $C_F^*$  값과 실험치의  $C_F^*$  값이 잘 일치함을 알 수 있다. Fig. 12는 각각의 Xylose 초기농

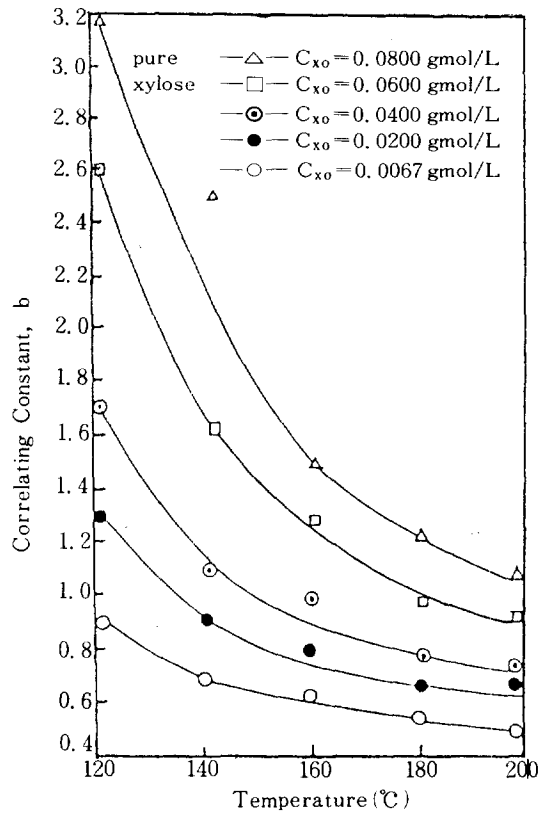


Fig. 10. Plot of b vs. Temperature

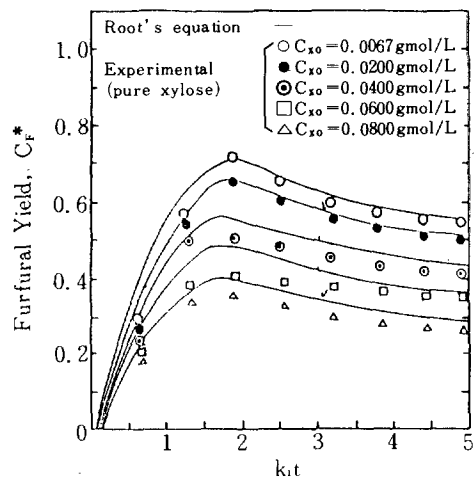


Fig. 11. Comparison of Theoretical Equation by Root with Experimental Results at 200°C  
( $C_H^+ = 0.2N H_2SO_4, 1:1$ )

도에 있어서 최대수율을 나타내는  $k_1t$ 에서 반응온도 변화에 따른 Furfural의 최대수율을 반응속도식

과 비교한 결과이다. Fig. 12에서 보는 바와같이 초기 Xylose농도가 낮을때 반응속도식과 본 실험결과 는 잘 일치함을 알 수 있었다.

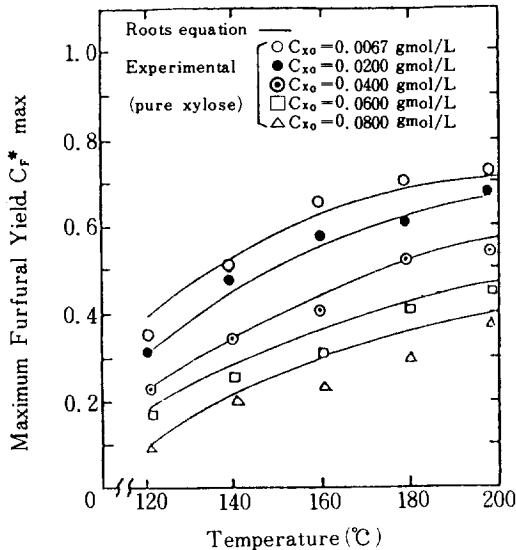


Fig. 12. Maximum Furfural Yield,  $C_f^*$  max.  
( $C_H^+ = 0.2N$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1:1)

## V. 결 론

1) Xylose로부터 Furfural로의 전환에 있어서 Furfural의 수율은 회분, 등은 반응조건에서 초기 Xylose농도가 감소하고, 반응온도가 증가할수록 증가 하였으며, 본 실험조작 조건에서는 0.2N 황산을 사용하여 초기 Xylose농도가 0.0067gmol/L인 Xylose 용액을 200°C에서 10분간 반응시켰을 때 본 실험범 위내에서 최대수율 (72%)을 얻을 수 있었다.

2) 볏짚에서 얻은 Xylose로부터의 Furfural수율은 순수한 Xylose의 경우보다 10% 감소하였으며, 볏짚에서 얻은 Xylose용액속에 포함된 Glucose가 Furfural생성에 억제제 역할을 함을 확인하였다.

3) Xylose로부터 Furfural 전환에 있어서 초기 Xylose농도가 낮을때 Root의 반응속도식과 잘 일치 함을 확인하였다.

## 참고문헌

1. Chen, W. P. and Anderson, A. W. :Biotech. &

Bioeng., **22**, 519 (1980).

2. Alvin, O. C. and Grethlein, H. E. :Sol. Energy Res. Inst. Energy Syst. Conf. Proc., 3rd 91 (1980).
3. McKibbins, S. W. Harris, J. F. Saeman, J. F. and Neill, W. K. :Forest Prod. J. **12**, 17 (1962).
4. Bains, B. S. Puri S. C. and Chawla, J. S. : Reg. Res. Lab. Jammu-Tawi India, **14**, 201 (1977).
5. Irving, S. G. : "Biotech. & Bioeng. Symp. No 6", John Wiley, 293 (1976).
6. Szabo M. and Hodossy, G. :Proc. Conf. Appl. Chem. Unit Oper. Process, 3rd, 493 (1977).
7. Dunlop, A. P. :Ind. Eng. Chem., **40**, 204 (1948).
8. Harris, J. F. and Smuk, J. M. :Forest Prod. J., **11**, 303 (1961).
9. Root, D. F. Saeman, J. F. Harris, J. F. and Neill, W. K. :Forest Prod. J., **9**, 158 (1959).
10. Kirk-Othmer, : "Encyclopedia of Chemical Technology," 3rd ed., Wiley-Interscience, Vol. 11 499, (1979).
11. Williams, D. L. and Dunlop, A. P. :Ind. Eng. Chem., **40**, 239 (1948).
12. Wilson, B. W. J. Council Sci. Ind. Research, **20**, 258 (1948).
13. Miyazaki, K. :Mokuzai Gakkaishi, **20**, 123 (1974).
14. Fetzner, W. R. Crosby, E. K. Engel, C. E. and Kirst, L. C. :Ind. Eng. Chem., **45**, 1075 (1953).
15. Somogyi, M. :J. Biol. Chem., **19**, 195 (1952).
16. 김우식, 유인상 "효소가수분해 - 고정화법을 이용한 Xylose 생성에 관한 연구," 화학공학, **21**, 5, 269 (1983).

## Nomenclature

- a : Ratio ( $k_3/k_1$ ) (dimensionless)
- b : Ratio ( $k_3C_{X0}/k_2$ ) (dimensionless)
- C : Concentration (gmol/L)
- $C^*$  : Dimensionless concentration ( $C/C_{X0}$ )
- $C_0$  : Initial concentration (gmol/L)
- D : Destruction product

F : Furfural	t : Time (min. )
F <sub>1</sub> : Function (defined by equation (6))	T : Absolute temperature (°K)
G : Glucose	X : Xylose
I : Intermediate product	<u>Subscripts</u>
k <sub>1</sub> : First-order xylose disappearance rate constant (min. <sup>-1</sup> )	F : Furfural
k <sub>2</sub> : First-order rate constant (min. <sup>-1</sup> )	G : Glucose
k <sub>3</sub> : "Apparent" first-order furfural disappearance rate constant (min. <sup>-1</sup> )	I : Intermediate product
k <sub>4</sub> : First-order rate constant (min. <sup>-1</sup> )	max : Maximum
k <sub>5</sub> : Second-order rate constant (L/gmol·min)	H <sup>+</sup> : Acid
n : Integer	OH <sup>-</sup> : Base