

재생가능한 바이오매스 자원인 억새로부터 화학중간체 푸르프랄의 생산

정귀택[†]

부경대학교 생물공학과
608-737 부산광역시 남구 용소로 45
(2014년 2월 16일 접수, 2014년 3월 19일 수정본 접수, 2014년 3월 22일 채택)

Production of Chemical Intermediate Furfural from Renewable Biomass Miscanthus Straw

Gwi-Taek Jeong[†]

Department of Biotechnology, Pukyong National University, 45 Yongso-ro, Nam-gu, Busan 608-737, Korea
(Received 16 February 2014; Received in revised form 19 March 2014; accepted 22 March 2014)

요 약

본 연구는 재생가능한 목질계 바이오매스 자원인 억새를 이용한 푸르프랄의 생산가능성을 평가하였다. 또한, 억새 줄기로부터 푸르프랄의 생산을 위한 반응조건을 찾기 위하여 고/액 비, 반응온도, 촉매량, 그리고 반응시간의 영향을 조사하였다. 최종적으로 억새로부터 1:10의 고/액 비, 반응온도 150 °C, 3% 황산, 그리고 반응시간 60분의 반응조건에서 5.1 g/L의 푸르프랄을 생산하였다. 이러한 결과는 재생가능한 자원으로부터 석유를 대체할 수 있는 귀중한 화학물질로 전환할 수 있는 기초 정보를 제공하는 것이다.

Abstract – In this work, the possibility of Miscanthus as renewable lignocellulosic biomass was evaluated for production of furfural. Also, to find the reaction conditions of furfural production from Miscanthus straw, the effects of solid-to-liquid ratio, reaction temperature, catalyst amount, and reaction time were investigated. Finally, 5.1 g/L furfural was produced from Miscanthus straw in the condition of solid-to-liquid ratio at 1:10, reaction temperature at 150 °C, sulfuric acid at 3%, and reaction time of 60 minutes. This result will provide basic knowledge for converting renewable resources into valuable chemicals substituted for fossil fuels.

Key words: Miscanthus Straw, Furfural, Bioenergy, Acid Hydrolysis

1. 서 론

화석에너지의 고갈과 환경오염의 심화로 재생가능한 저공해 자원에서부터 화석 에너지로부터 얻어왔던 에너지 및 화학 산업용 소재를 대체할 에너지원 및 소재를 얻고자 하는 많은 연구가 이루어지고 있다[1-5]. 목질계나 해조류 바이오매스 자원의 구성성분 중 탄수화물(carbohydrate)은 열화학적, 생물화학적 방법을 통하여 연료 및 화학소재로 유용하게 전환할 수 있다[1,4-6]. 미국 에너지성에서는 당(sugar)을 이용한 생물학적 및 열화학적 전환공정을 통하여 화석에너지의 대체에 필요한 12가지의 기본 구성화합물(Top Value Added Chemicals from Biomass)을 제시하였고[7], furfural과 그 유도체들은 화석에너지로부터 생산되는 플라스틱 합성이나 정밀화학 공정에

서 사용되고 있는 많은 종류의 화학소재를 합성하는데 사용될 수 있다[1,3,4].

목질계 바이오매스 자원 중 탄수화물은 주로 육탄당(hexose)인 glucose, galactose, mannose, fructose 등과 오탄당(pentose)인 arabinose와 xylose 등으로 구성되어 있다. 이 중 오탄당은 탈수반응을 통하여 furfural로 전환될 수 있다[1,4,6]. 식용작물을 이용한 바이오에너지(바이오연료, 화학원료)의 생산은 식량문제 등의 문제를 일으켰다. 따라서 바이오에너지의 생산원료는 옥상 비식용 작물(miscanthus, rice straw, rapeseed straw) 또는 해조류 자원을 이용하거나, 배양 및 공급의 안정성을 유지하기 용이한 박테리아, 곰팡이, 미세조류와 같은 생물유래의 바이오매스 자원을 생산원료로 사용하여야 한다[1,4,5,8,9].

억새(Miscanthus)는 한국을 포함한 동북아시아 지역이 자생지로 국내에는 참억새(*Miscanthus sinensis*, 2배체)와 물억새(*M. sacchariflorus*, 4배체)가 주로 자생한다. C₄ 광합성 경로를 갖는 작물인 억새는 연간 생산가능량이 8~30 ton/ha로 포플러나 스위치그래스에 비해 많다고 보고되고 있다. 미국과 유럽에서는 참억새와 물억새의 자연교잡형인 *Miscanthus x giganteu* (3배체)가 바이오에너지 생산용으로 사용하기

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: gtjeong@pknu.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.

위한 재배 연구가 이루어지고 있으며, 일부에서는 에탄올 생산용으로 연구가 진행되고 있다[10-12].

본 연구에서 실험재료로 사용한 억새는 구성성분 중 탄수화물의 구성이 주로 glucose와 xylose로 되어 있으며, 생물학적 또는 열화학적 공정을 통하여 glucose는 ethanol, 5-HMF나 levulinic acid로 전환이 가능하고, 오탄당인 xylose는 ethanol, furfural과 같은 바이오연료 또는 화학소재를 생산하는데 이용 가능하다[1,12-14].

본 연구에서는 최근 목질계 바이오매스 자원으로 각광을 받고 있는 억새(Miscanthus)를 이용하여 화학 중간체로 사용되는 furfural을 생산하는데 있어 잠재적인 유용한 자원으로 사용될 수 있는지 평가하기 위하여 산가수분해법(hydrothermal acidic-catalyzed reaction)을 적용하여 furfural로의 전환 조건을 탐색하였다.

2. 재료 및 방법

2-1. 실험재료

실험재료로 사용한 억새 줄기(Miscanthus straw)는 전남 영산강 주변에서 2010년 10월에 채취한 것을 세척하여 이물질을 제거한 후 건조기를 이용하여 60 °C에서 이틀간 건조하였다. 균일한 실험재료를 이용하기 위하여 건조된 억새는 줄기부분만을 취하여 분쇄하여(200 um 이하) 밀폐용기에 밀봉저장하면서 실험에 사용하였다. 실험에 사용한 시약으로는 황산(96.7%), calcium carbonate, furfural은 Sigma-Aldrich Co.(USA)의 것을 사용하였다. 그 외의 표준물질은 표준분석용 시약을 사용하였다.

2-2. 실험방법

산가수분해법을 이용하여 억새 줄기로부터 네 가지 반응인자(고/액 비, 반응온도, 촉매농도, 반응시간)를 대상으로 furfural로의 전환 실험을 수행하였다. 각각의 실험은 스테인리스 스틸 재질의 내용적 50 mL의 회분식 반응기를 사용하여 수행하였다. 일정량의 억새 분말을 30 mL의 황산 수용액에 10분간 침지한 후 실험을 시작하였다. 반응기 내의 온도는 PID 온도 컨트롤러가 설치된 기름 중탕기를 이용하여 설정한 온도로 조절하였다. 반응기 내의 반응물의 혼합은 자석교반기를 사용하여 약 200 rpm으로 교반하였다. 반응기를 기름 중탕에 넣은 후 반응기 내의 온도가 설정한 반응온도에 도달하는 시점에 반응을 시작하였으며, 대략 5분 정도가 소요되었다. 반응이 끝나면 반응기를 즉시 수돗물을 사용하여 실온으로 빠르게 냉각시켜 반응을 중지하였다. 반응종료 후 생산물 중의 상등액은 calcium carbonate를 이용하여 중화한 다음 15,000 rpm, 20분간 원심분리하여 얻은 상등액을 HPLC로 분석하였다[5].

2-2-1. 고/액 비의 영향

Furfural 생산에 미치는 고/액 비(solid-to-liquid ratio)의 영향을 알아보기 위하여 1:6에서 1:15까지의 조건에서 실험을 수행하였다. 액체의 양을 30 mL로 고정하여 고체(억새)의 양을 변화하였다. 반응온도 150 °C, 촉매로 3% sulfuric acid, 그리고 반응시간을 60분으로 설정하여 반응 후 생성된 furfural의 양을 측정하여 비교하였다.

2-2-2. 반응온도의 영향

반응온도에 따른 furfural 생산에 미치는 영향은 고/액 비 1:10, 3% sulfuric acid의 조건에서 반응온도를 120~195 °C까지 변화시키면서

반응 후 생성된 furfural의 양을 측정하여 비교하였다. 또한 furfural의 생성에 미치는 반응시간의 영향을 알아보기 위하여 각 온도조건에서 15, 30, 60, 90분 동안 반응을 실시하여 생성된 furfural의 양을 측정하였다.

2-2-3. 촉매농도 및 반응시간의 영향

Furfural의 생산에 미치는 촉매농도의 영향을 알아보기 위하여 촉매농도를 0.5~10%로 변화를 주었다. 반응은 고/액 비 1:10, 반응온도 150 °C의 조건에서 설정된 촉매농도 하에서 15, 30, 60, 90분 동안 반응을 실시하여 생성된 furfural의 양을 측정하였다.

2-3. 분석방법

시료 중의 xylose와 furfural의 농도 분석은 HPLC (Agilent 1100, USA)를 사용하였다. 컬럼은 Aminex 87H (Biorad, USA), 이동상은 5 mM sulfuric acid를 0.6 mL/min의 유속으로 사용하였다. 컬럼의 온도조건은 65 °C로 설정하여 RID로 검출하였다. 표준물질로는 표준급의 xylose와 furfural을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 산 가수분해에 의한 furfural 생산

고온 산가수분해법을 이용하여 억새로부터 furfural로의 전환 실험을 수행하였다. 본 실험에는 네 가지 반응인자(고/액 비, 반응온도, 촉매농도, 반응시간)에 따른 xylose와 furfural의 생산에 미치는 영향을 조사하였다. 억새의 주요 구성 당은 glucose와 xylose로 구성되어 있다. 일반적으로 furfural은 xylose와 같은 오탄당으로부터 탈수반응(dehydration)에 의해 생성된다고 알려져 있다[1,4,6,13,14].

3-1-1. 고/액 비의 영향

Furfural 생산에 미치는 고/액 비(solid-to-liquid ratio)의 영향을 알아보기 위하여 1:6에서 1:15까지의 조건에서 실험을 수행하였다. 반응온도 150 °C, 촉매로 3% sulfuric acid를 사용하여 60분 동안 반응 후 생성된 xylose와 furfural의 양을 비교하였다(Fig. 1). 고/액 비가 증가할수록 xylose와 furfural의 농도는 선형적으로 감소하였다. 이는

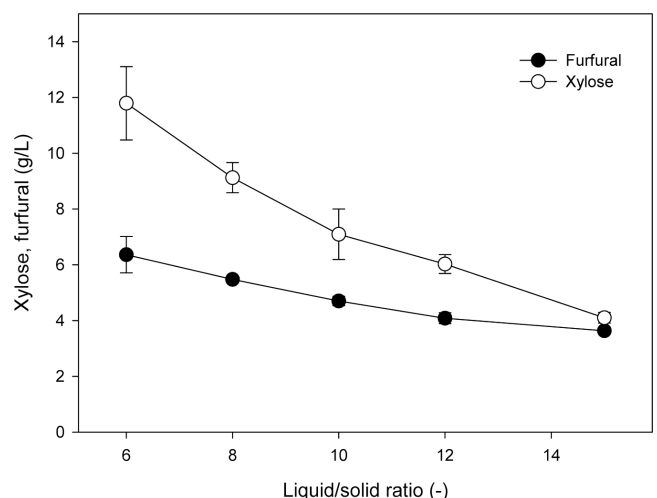


Fig. 1. Effect of solid-to-liquid ratio on the formation of xylose and furfural.

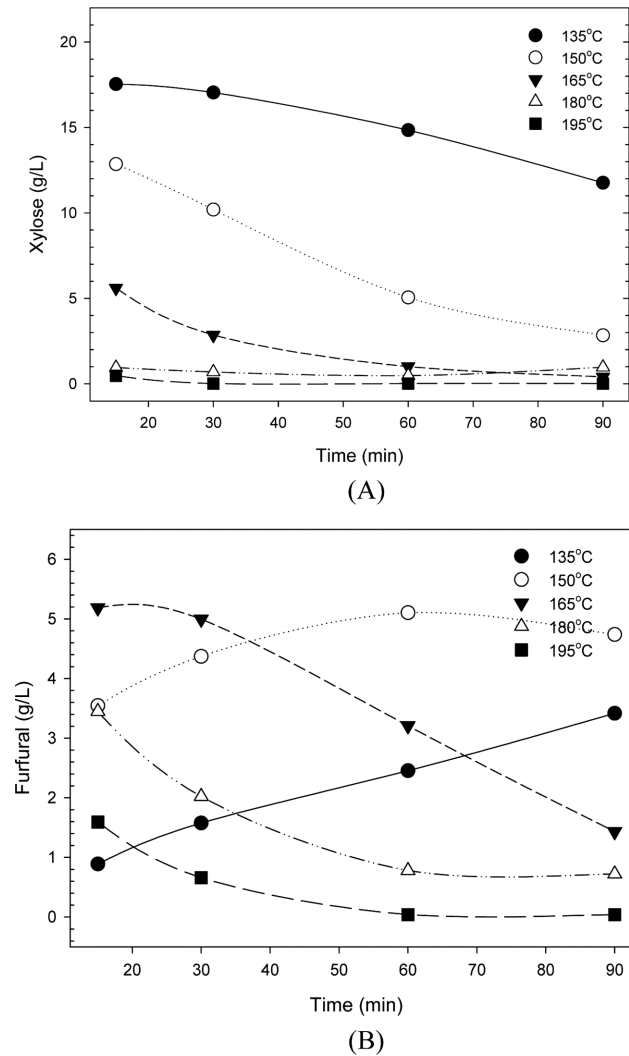


Fig. 2. Effect of reaction temperature on the formation of xylose (A) and furfural (B).

xylose와 furfural로 전환될 수 있는 반응에 사용된 액체의 양이 감소하기 때문이다. 낮은 고/액 비의 경우에는 생산물의 농도는 높으나 액의 양은 상대적으로 낮아 전체적인 수율의 면에서 1:10의 비율에서 가장 우수하였다. 이후 실험에서는 고/액 비를 1:10으로 설정하여 실험을 수행하였다.

3-1-2. 반응온도의 영향

반응온도에 따른 furfural 생산에 미치는 영향은 고/액 비 1:10, 3% sulfuric acid의 조건에서 반응온도를 120~195 °C까지 변화시키면서 반응 후 생성된 xylose와 furfural의 양을 비교하였다(Fig. 2). Fig. 2A는 반응온도에 따른 xylose의 생성을 나타낸 것이다. 가장 낮은 135 °C에서 가장 높은 xylose 농도가 확인되었다. 반응온도가 증가함에 따라 xylose의 양은 감소하였다. 이는 액체의 헤미셀룰로오스(hemicellulose) 성분 중 xylan이 가수분해 되면서 xylose가 생성되는 과정에서 높은 반응온도에서는 xylose의 생성과 함께 xylose가 다시 탈수반응을 일으켜 furfural로 전환된 것으로 판단된다. 또한 반응시간이 증가함에 따라 xylose의 농도가 감소하는 경향을 나타내었다.

Fig. 2B는 반응온도에 따른 furfural의 생성량을 나타낸 것이다.

135 °C와 150 °C에서는 반응시간이 지남에 따라 furfural의 생성이 증가하였다. 그러나 165 °C 이상에서는 반응시간이 지남에 따라 furfural의 농도가 감소하였다. 이는 일정 반응온도 이상에서 생성된 furfural이 다른 화합물로 전환되는 것으로 판단된다. 본 연구에서는 어떠한 물질로 전환되는지에 대해서는 분석하지 않았다. 150 °C에서는 반응 60분에 가장 높은 농도의 furfural이 생성되었으며, 그 이후에는 감소하는 경향을 나타내었다. 165 °C에서는 15분에 가장 높다가 그 이후에는 급속히 감소하는 경향을 나타내었다. 이후 실험에서는 반응온도를 150 °C로 설정하여 실험을 수행하였다. Yemis와 Mazza [15]는 wheat straw를 대상으로 마이크로웨이브를 조사하여 xylose와 furfural의 생성을 검토한 결과, 반응온도가 증가함에 따라 그리고 반응시간이 증가할수록 선형적으로 xylose의 농도는 감소하였다. 반면에 furfural은 증가하는 경향을 보고하였다.

3-1-3. 촉매농도의 영향

Furfural의 생산에 미치는 촉매농도의 영향을 알아보기 위하여 촉매농도를 0.5~10% 까지 변화시키면서 xylose와 furfural의 생성량을 비교하였다. 반응은 고/액 비 1:10, 반응온도 150 °C의 조건에서 설

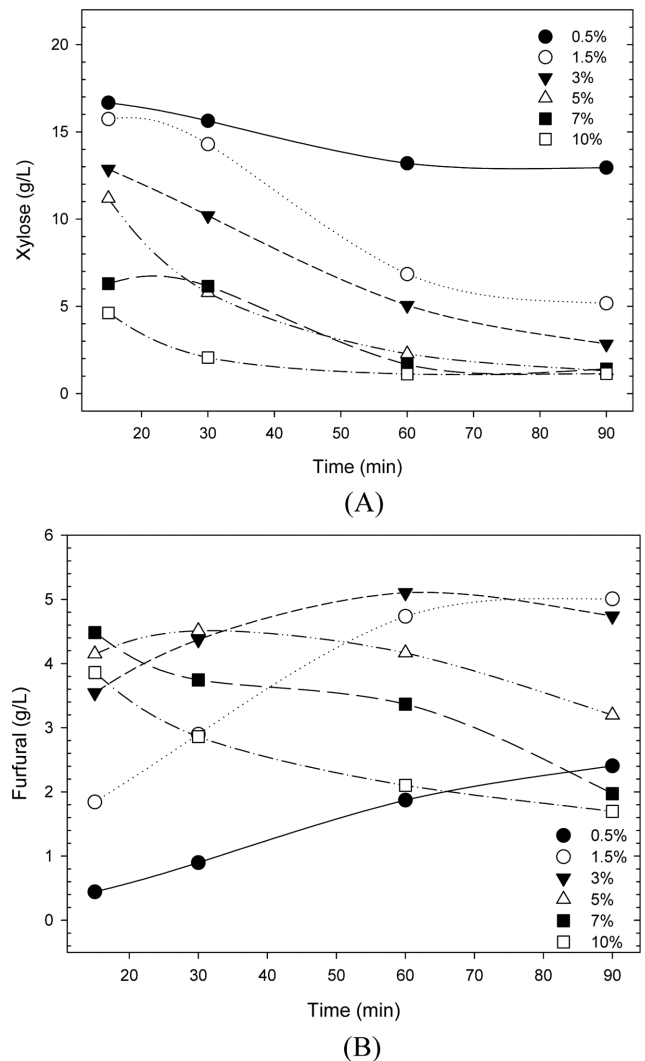


Fig. 3. Effect of catalyst concentration on the formation of xylose (A) and furfural (B).

정된 촉매농도 하에서 15, 30, 60, 90분 동안 반응하여 생성된 xylose와 furfural의 양을 비교하였다(Fig. 3). Fig. 3A는 xylose 생성에 미치는 촉매농도의 영향을 나타낸 것이다. 촉매농도가 낮을수록 많은 양의 xylose가 생성되었다. 또한 반응시간이 지날수록 xylose의 농도가 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 높은 농도의 촉매와 긴 반응시간에서는 억새로부터 생성된 xylose가 탈수반응의 진행으로 furfural로 전환됨을 나타내고 있다. Fig. 3B는 furfural 생성에 미치는 촉매농도의 영향을 나타낸 것이다. 0.5~3%의 낮은 촉매 농도에서는 촉매농도가 증가할수록 furfural의 농도도 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 반응시간이 증가함에 따라 furfural의 생성량이 증가하는 경향을 나타내었다. 5% 이상의 촉매농도에서는 촉매농도가 증가함에 따라 furfural의 생성이 감소하는 경향을 나타내었고, 반응시간의 증가에 의해서도 감소하였다. 이는 일정 촉매농도 이상에서는 생성된 furfural이 중합반응, 분해 등으로 인해 다른 화합물로 전환되는 것으로 판단된다. 비교할만한 연구결과로는 Vazquez 등 [16]은 sorghum straw를 대상으로 6% 인산을 이용하여 134 °C, 300분의 조건에서 13.7 g furfural/L와 4 g xylose/L를 생성하였다. Yemis와 Mazza [15]는 wheat straw를 대상으로 마이크로웨이브를 조사하에서 HCl을 촉매로 하여 pH 0.22, 146 °C, 84 mL/g L/S ratio, 31분의 조건에서 높은 furfural 생성을 보고하였다.

3-1-4. 반응시간의 영향

억새로부터 xylose와 furfural의 생성에 미치는 반응시간의 영향을 알아보기 위하여 반응온도 150 °C, 고/액 비 1:10, 3% sulfuric acid를 촉매로 사용한 조건에서 15~90분 동안 반응을 실시하여 생성된 xylose와 furfural의 양을 Fig. 4에 나타내었다. 반응시간이 경과함에 따라 xylose의 농도는 지속적으로 감소하였다. 그러나 furfural의 농도는 반응 60분까지는 증가(5.1 g/L)하다가 그 후에는 감소하는 경향을 나타내었다. Mansilla 등[17]에 의하면 furfural의 산업적 공정에서의 수율은 rice husk, beech bark, hardwood를 사용하여 0.06 g furfural/g initial dry matter에서 corn stover를 사용하여 0.10 g furfural/g initial dry matter 정도의 범위에서 수율이 보고되고 있으며, Vazequez 등 [16]에 의하면 sorghum straw에 황산을 촉매로 사용하여 0.1336 g furfural/g initial dry matter의 수율을 보고하였다.

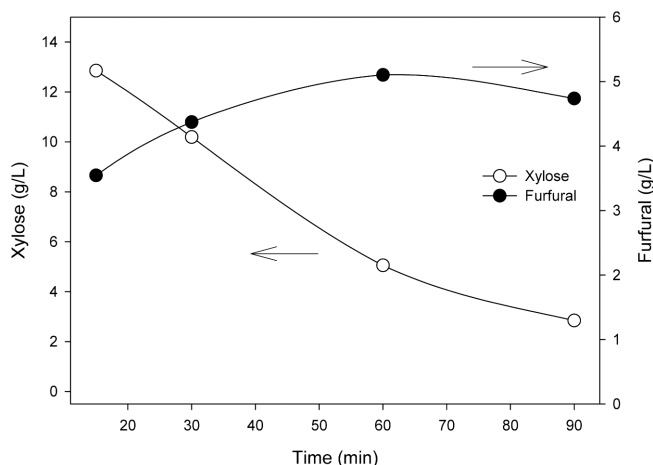


Fig. 4. Effect of reaction time on the formation of xylose and furfural.

4. 결 론

본 연구에서는 바이오에너지 작물로 유망한 목질계 자원인 억새를 대상으로 산 촉매를 사용하여 미국 에너지성(DOE)에서 선정한 Second-Tier group 화합물 중 하나인 furfural의 생산에 요구되는 반응조건을 조사하였다. Furfural의 생산을 위하여 고온 산 가수분해 반응조건을 탐색한 결과, 억새로부터 고/액 비 1:10, 반응온도 150 °C, 촉매농도 3%, 그리고 반응시간 60분에서 5.1 g/L의 furfural을 얻을 수 있었다.

감 사

이 논문은 2011학년도 후기 부경대학교의 지원을 받아 수행된 연구(PK-2011-2-35)입니다. 이에 감사드립니다.

References

- Hayes, D. J., Fitzpatrick, S., Hayes, M. H. B. and Ross, J. R. H., "The Biofine Process - Production of Levulinic Acid, Furfural, and Formic Acid from Lignocellulosic Feedstocks," pp. 139-164. In: B. Kamm, P. R. Gruber, M. Kamm (eds.). *Biorefineries - Industrial Processes and Products*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim(2006).
- Faaij, A. P. C., "Developments in International Bioenergy Markets and Trade," *Biomass Bioenergy*, **32**, 657-659(2008).
- Demibras, A., "Progress and Recent Trends in Biofuels," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **33**, 1-18(2007).
- Jeong, G. T. and Park, D. H., "Production of Sugars and Levulinic Acid from Marine Biomass *Gelidium amansii*," *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **161**, 41-52(2010).
- Jeong, G. T. and Park, D. H., "Production of Levulinic Acid from Marine Algae *Codium fragile* Using Acid-hydrolysis and Response Surface Methodology," *Korean Society for Biotechnology and Bioengineering Journal*, **26**, 341-346(2011).
- Cha, J. Y. and Hanna, M. A., "Levulinic Acid Production Based on Extrusion and Pressurized Batch Reaction," *Industrial Crops and Products*, **16**, 109-118(2002).
- The Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) and the National Renewable Energy Laboratory (NREL), Top value added chemicals from biomass, volume I - Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas. <http://www.osti.gov/bridge> (2004).
- Lee, S. J., Go, S., Jeong, G. T. and Kim, S. K., "Oil Production From Five Marine Microalgae for the Production of Biodiesel," *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, **16**, 561-566(2011).
- Han, J. G., Oh, S. H., Choi, W. Y., Woong, K. J., Seo, H. B., Jeong, K. H., Kang, D. H. and Lee, H. Y., "Enhancement of Saccharification Yield of *Ulva pertusa kjellman* for Ethanol Production Through High Temperature Liquefaction Process," *KSBB Journal*, **25**(4), 357-362(2010).
- Moon, Y. H., Koo, B. C., Choi, Y. H., Ahn, S. H., Bark, S. T., Cha, Y. L., An, G. H., Kim, J. K. and Suh, S. J., "Development of "Miscanthus the Promising Bioenergy Crop," *Korean Journal of Weed Science*, **30**(4), 330-339(2010).
- Seo, S. G., Lee, J. E., Jeon, S. B., Lee, B. H., Koo, B. C., Suh, S.

- J. and Kim, S. H., "Current Status on Miscanthus for Biomass," *Korean Journal of Plant Biotechnology*, **36**(4), 320-326(2009).
12. Kang, K. Y., Park, D. H. and Jeong, G. T., "Effects of NH_4Cl and MgCl_2 on Pretreatment and Xylan Hydrolysis on Miscanthus Straw," *Carbohydr. Polym.*, **92**, 1321-1326(2013).
13. Kim, J. S., "Production of Levulinic Acid from *Gelidium amansii* Using Two Step Acid Hydrolysis," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**, 438-442(2013).
14. Kim, T. H., Jeon, Y. J., Oh K. K. and Kim, T. H., "Production of Furfural and Cellulose from Barley Straw Using Acidified Zinc Chloride," *Korean J. Chem. Eng.*, **30**, 1339-1346(2013).
15. Yemis, O. and Mazza, G., "Optimization of Furfural and 5-hydroxymethylfurfural Production from Wheat Straw by a Microwave-assisted Process," *Bioresour. Technol.*, **109**, 215-223(2012).
16. Vazquez, M., Oliva, M., Tellez-Luis, S. J. and Ramirez, J. A., "Hydrolysis of Sorghum Straw Using Phosphoric Acid: Evaluation of Furfural Production," *Bioresour. Technol.*, **98**, 3053-3060(2007).
17. Mansilla, D. H., Baeza, J., Urzua, S., Maturana, G., Villasenor, J. and Duran, N., "Acid-catalysed Hydrolysis of Rice Hull: Evaluation of Furfural Production," *Bioresour. Technol.*, **66**, 189-193(1998).