

## Chitosan으로부터 균일 산 촉매를 이용한 Ethyl Levulinate의 합성

정귀택<sup>†</sup> · 김성구

부경대학교 생물공학과  
48513 부산광역시 남구 용소로 45  
(2019년 12월 3일 접수, 2020년 2월 3일 수정본 접수, 2020년 2월 4일 채택)

## Synthesis of Ethyl levulinate from Chitosan Using Homogeneous Acid Catalyst

Gwi-Taek Jeong<sup>†</sup> and Sung-Koo Kim

Department of Biotechnology, Pukyong National University, 45, Yongso-ro, Nam-gu, Busan, 48513, Korea  
(Received 3 December 2019; Received in revised form 3 February 2020; accepted 4 February 2020)

### 요 약

본 연구에서는 갑각류의 껍질로부터 추출한 chitosan으로부터 황산을 촉매로 사용하여 가수분해 및 에스테르화 반응과 반응표면분석 실험계획법을 적용하여 화학 원료 및 연료로 사용 가능한 ethyl levulinate의 생산 가능성을 조사하였다. 반응물 중 수분함량의 영향을 조사한 결과, chitosan의 가수분해와 동시에 탈수반응과 ethyl levulinate로의 에스테르화와 반응은 5% 수분함량에서 가장 높았다. 반응표면분석 실험계획법을 이용하여 반응인자를 최적화한 결과, 200 °C, 3.19% chitosan, 0.49M 황산 촉매, 5% 수분함량(95% 에탄올 용매), 그리고 58분의 반응조건에서 30.1%의 ethyl levulinate의 생성 수율을 얻었다. 또한, ethyl levulinate의 생성 수율은 반응의 가혹도가 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 chitosan이 화학 원료 및 연료의 생산에 사용될 수 있는 바이오매스로서의 잠재력이 있다고 판단된다.

**Abstract** – In this study, the production of ethyl levulinate from chitosan using successive acid-catalyzed hydrolysis and esterification was investigated. To optimize and analysis the reaction factors and heir reciprocal interaction, response surface methodology was introduced. In the effect of water content in ethanol solvent, the production yield of ethyl levulinate was high at 5% water content (or 95% ethanol). As a result of optimization of reaction factors, 30.1% ethyl levulinate yield was obtained under the condition of 200 °C, 3.19% chitosan, 0.49M sulfuric acid, 5% water content, and 58 min. Finally, the formation yield of ethyl levulinate was tended to enhance by increase of combined severity factor. This result indicated that the potential of chitosan as feedstock for production of chemicals and fuels.

**Key words:** Chitosan, Ethyl levulinate, Acid hydrolysis, Esterification

### 1. 서 론

화석자원의 고갈과 기후변화의 가속화 문제를 극복하기 위하여 친환경 에너지 자원에 대한 지속적인 관심이 증가하고 있다[1,2]. 최근 석유 유래 자원을 대체하기 위하여 다양한 바이오매스 자원으로부터 화학 원료를 생산하고 대체하고자 하는 연구가 수행되고 있다[1-6].

본 연구에 사용한 chitosan은 poly-β-(1→4)-2-amino-2-deoxy-D-glucose로 새우나 게 등의 갑각류의 껍질이나 곤충의 외골격, mold, yeast,

fungi 등의 세포벽에 존재하는 chitin의 탈 아세틸화(deacetylation) 된 천연 고분자 물질이다[2,7-10]. Chitin과 chitosan의 자원량은 지구상에 cellulose 다음으로 풍부하다고 알려져 있다[2,3,10]. 현재 chitin과 chitosan은 의학, 건강식품, 화장품, 농업용, 폐수처리 등에 산업적으로 사용되고 있다[3,9-11]. 최근에는 chitin과 chitosan, 그리고 그 단량체인 glucosamine을 이용하여 다양한 화합물질들(퓨란 유도체, 질소 함유 퓨란 유도체, 유기산, 아미노당, 아민, heterocyclic pyrazine, hydroxymethylfurfural, levulinic acid 등)로의 전환 및 활용 연구가 수행되고 있다[2,3,5-7,12].

본 연구의 최종 산물인 ethyl levulinate (ethyl 4-oxopentanoate, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>)는 다양한 방면에 사용될 수 있고, 특히 산소함유 연료 첨가제, γ-valerolactone 생산 원료, 그리고 이산화탄소 흡수용 용매 등으로 사용되고 있다[13]. Ethyl levulinate는 다양한 바이오매스 유래의 기질로부터 다양한 종류의 산성 촉매를 사용하여 alcoholysis 반응을

<sup>†</sup>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.

통하여 얻을 수 있다고 알려져 있다. 사용 가능한 기질로는 levulinic acid, furfuryl alcohol, chloromethyl furfural, 단당류, 이당류, 다당류, 그리고 바이오매스 잔여물 등이 사용되고 있다[13-17]. Chitosan으로부터 ethyl levulinate로의 전환 반응경로는 chitosan의 가수분해, 가수분해된 단량체(glucosamine)의 탈수반응과 탈아민화에 의한 5-HMF 생성, 5-HMF의 재수화를 통한 levulinic acid 생성, 그리고 levulinic acid와 ethyl alcohol의 에스테르화 반응으로 구성된 연쇄 반응으로 구성된다고 알려져 있다[3,5,6,13-17].

본 연구에서는 해양 갑각류의 껍데기 유래의 chitosan으로부터 수송용 연료와 화학 원료로 사용 가능한 ethyl levulinate를 생산하기 위하여 산 가수분해와 에스테르화 반응을 수행하였다. 이를 위하여 실험계획법 중 반응표면분석법을 적용하여 반응인자를 최적화하고 인자들의 상호영향을 확인하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2-1. 실험재료

실험에 사용한 chitosan은 아미코젠씨엔씨(주) (경기도 성남)에서 구입한 것을 분체하여 200  $\mu\text{m}$  이하의 시료를 실험에 사용하였다. Chitosan은 89.69%의 deacetylation, 96.27% 글루코사민 함량의 특성이 있다. 황산(96.2%), 에탄올(99.99%), ethyl levulinate 및 기타 시약은 시약급을 사용하였다.

### 2-2. 실험방법

산 가수분해법과 에스테르화를 이용하여 chitosan으로부터 ethyl levulinate를 생산하기 위해서 50 mL 크기의 스테인리스 스틸 재질의 반응기를 사용하였다. 반응기에 설정량의 chitosan, 에탄올, 증류수, 그리고 황산 촉매를 첨가한 후 반응기를 마그네틱 바로 교반할 수 있는 oil bath에 넣고 반응기 내부온도가 설정 온도에 도달하면 실험을 시작하였다. 반응온도는 oil bath 내의 oil의 온도를 PID temperature controller로 조절하였다. 모든 실험에 사용한 반응물의 용량은 30 mL로 수행하였다. 반응물은 약 200 rpm으로 마그네틱 바를 이용하여 혼합하였다. 반응이 끝나면 반응기를 냉각수를 이용하여 빠르게 냉각하여 분석용 시료를 취하였다[4,5]. 시료는 원심분리(8,800 g-force, 10분) 하여 얻은 상등액을 GC를 이용하여 분석하였다.

반응에 사용한 에탄올 중 수분함량(에탄올과 증류수의 비)에 의한 영향은 반응온도 200  $^{\circ}\text{C}$ , chitosan 농도 2%, 촉매농도 3%, 반응시간 30분의 조건에서 수분함량을 0~100%로 설정하여 ethyl levulinate의 생성을 비교하였다. 반응시간이 ethyl levulinate의 생성에 미치는 영향을 조사하기 위해서 반응온도 200  $^{\circ}\text{C}$ , chitosan 농도 2%, 촉매농도 3%, 수분함량 5%의 조건에서 반응시간을 15~120분으로 설정하여 ethyl levulinate의 생성을 비교하였다. 또한, chitosan으로부터 ethyl levulinate의 생산을 위한 반응조건의 최적화를 위해 반응온도, chitosan 농도, 촉매농도, 반응시간을 변수로 하여 반응표면분석법을 사용하여 실험계획을 디자인하여 최적화 실험을 수행하였다.

### 2-3. 실험계획 및 통계분석

반응표면분석법을 사용하여 실험계획의 디자인과 통계분석은 Design-Expert 9 (Stat-Ease, Inc., USA) 프로그램을 이용하여 5-수준-4-인자의 Box-Behnken 설계법을 적용하여 반응온도, chitosan

**Table 1. Experimental design and results for response surface analysis of ethyl levulinate production from chitosan**

Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	Chitosan amount (%)	Catalyst conc. (M)	Reaction time (min)	ELA (%)
190	3	0.3	30	14.90
200	3	0.5	30	22.25
190	1	0.3	15	5.22
190	1	0.5	30	17.24
190	5	0.3	45	15.87
180	3	0.3	45	14.14
190	3	0.1	45	2.48
200	5	0.3	30	17.23
180	1	0.3	30	11.36
200	3	0.1	30	3.37
190	3	0.3	30	18.71
190	3	0.3	30	18.60
190	1	0.1	30	15.17
180	3	0.3	15	11.25
190	3	0.5	15	18.03
190	3	0.3	30	20.76
180	3	0.1	30	1.93
190	3	0.1	15	2.16
190	5	0.1	30	0.06
200	3	0.3	45	26.68
190	3	0.5	45	28.01
190	5	0.3	15	15.66
200	3	0.3	15	21.69
180	5	0.3	30	16.95
180	3	0.5	30	21.64
190	5	0.5	30	15.69
200	1	0.3	30	29.51
190	1	0.3	45	21.53
190	3	0.3	30	21.64

농도, 촉매 농도, 반응시간을 인자로 설정하여 실험계획을 수립하였다(Table 1). 실험 결과는 Design-Expert 9을 이용하여 회귀분석 및 변이분석(ANOVA)을 통하여 모델식의 구성 및 질(quality)을 평가하였다(Table 2)[4].

### 2-4. 분석 방법

시료 중의 ethyl levulinate의 농도는 가스크로마토그래피(YL6100, 영린기기)를 사용하였으며, DB-FATWAX UI capillary column (Agilent Technologies, USA)과 FID를 이용하여 측정하였다. 운반 가스로는 헬륨을 사용하였다. 주입구 온도는 240  $^{\circ}\text{C}$ , 오븐 온도는 80  $^{\circ}\text{C}$ (1분) - 10  $^{\circ}\text{C}/\text{분}$  - 240  $^{\circ}\text{C}$ (1분), 검출기 온도는 250  $^{\circ}\text{C}$ 의 조건을 이용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

본 연구는 게, 새우 등 갑각류의 껍질 유래의 chitosan을 원료로 하고, 황산을 촉매로 사용하여 산 가수분해, 탈수반응 및 에스테르화 반응을 하나의 반응기에서 동시에 수행하여 화학 원료 및 연료(또는 첨가제)로 사용 가능한 ethyl levulinate의 생산 가능성을 조사하였다.

Table 2. ANOVA results for response surface analysis of ethyl levulinate production from chitosan

Source	Sum of squares	DF	Mean square	F-value	Prob. > F <sup>a,b</sup>
Model	1534.0	14	109.57	5.85	0.0011
A: Temperature	157.4	1	157.44	8.41	0.0117
B: Biomass amount	28.8	1	28.78	1.54	0.2355
C: Catalyst conc.	795.3	1	795.31	42.47	0.0000
D: Reaction time	100.4	1	100.36	5.36	0.0363
AB	79.8	1	79.85	4.26	0.0580
AC	0.2	1	0.18	0.01	0.9239
AD	1.1	1	1.09	0.06	0.8126
BC	46.0	1	45.95	2.45	0.1396
BD	64.8	1	64.78	3.46	0.0840
CD	23.3	1	23.33	1.25	0.2831
A <sup>2</sup>	1.6	1	1.57	0.08	0.7762
B <sup>2</sup>	16.0	1	16.05	0.86	0.3703
C <sup>2</sup>	214.8	1	214.75	11.47	0.0044
D <sup>2</sup>	13.1	1	13.06	0.70	0.4176
Residual	262.2	14	18.73		
Lack of Fit	235.1	10	23.51	3.47	0.121019
Pure Error	27.1	4	6.78		
Cor Total	1796.2	28			

<sup>a</sup>Prob > F = level of significance.

<sup>b</sup>Values of “Prob > F” less than 0.05 indicate model terms are significant.

### 3-1. 반응물 중 수분함량이 미치는 영향

반응물 중의 수분함량이 ethyl levulinate의 생성에 미치는 영향은 반응온도 200 °C, chitosan 농도 2%, 촉매농도 3%, 반응시간 30분의 조건에서 수분 함량을 0~100%로 하여 비교하였다. 반응물 중 수분 함량이 미치는 영향을 조사한 결과, 5%의 수분함량에서 가장 높은 약 18.8%의 ethyl levulinate 생성 수율을 나타내었다. 수분함량이 증가할수록 ethyl levulinate 생성 수율은 감소하는 경향을 보였고, 100% 조건(ethanol 0% 조건)에서는 ethyl levulinate가 생성되지 않았다. 이는 연구에서 이루어지는 반응과정이 먼저 고분자인 chitosan이 모노머인 glucosamine으로 가수분해되고 더 나아가 과분해 반응(탈수반응과 재수화반응)을 거쳐 ethanol과의 에스테르화 반응을 통해서 ethyl levulinate로 전환되기 때문에 가수분해에 필요한 소량의 수분만이 필요한 것으로 판단된다[14]. 이후의 실험에서는 5%의 수분함량을 기준으로 실험을 수행하였다.

### 3-2. 반응시간이 미치는 영향

반응시간이 ethyl levulinate의 생성에 미치는 영향을 조사하기 위해서 반응온도 200 °C, chitosan 농도 2%, 촉매농도 3%, 수분함량 5%의 조건에서 반응시간을 15~120분으로 설정하여 ethyl levulinate의 생성을 비교하였다. 반응시간이 지남에 따라 ethyl levulinate의 생성 수율이 증가하였으며, 15분 이내에 80% 이상의 반응이 진행되었다. 반응 60분 정도에 약 15.5%의 수율을 보였고, 이후에는 유지되거나 일부 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 반응시간이 지남에 따라 생성물이 분해되거나 축합반응 등을 일으키는 것으로 판단된다.

### 3-3. Chitosan으로부터 ethyl levulinate의 생성조건의 최적화

Chitosan으로부터 ethyl levulinate의 생성을 위한 반응조건의 최적화를 위한 실험 디자인 조건과 이로부터 얻은 실험 결과를 Table 1에 나타내었다. 실험 결과 200 °C, 1% chitosan, 0.3 M 황산, 30분의

조건에서 가장 높은 29.51%의 ethyl levulinate 생성 수율을 얻었다. 가장 낮은 0.06%의 생성 수율은 190 °C, 5% chitosan, 0.1 M 황산, 30분의 조건에서 얻었다.

실험 결과를 다중 회귀 분석을 통하여 반응변수(반응온도, 바이오매스량, 촉매농도, 반응시간)를 독립변수로, ethyl levulinate 생성 수율을 종속변수로 하여 chitosan으로부터 ethyl levulinate 생성 수율(ELA yield(%))에 대해 다음과 같은 모델식을 얻었다(A는 반응온도(°C), B는 바이오매스 농도(wt%), C는 촉매농도(M), 그리고 D는 반응시간 (min)).

$$\text{ELA yield (\%)} = -20.6241 - 0.9119 A + 45.5123 B + 97.4268 C + 0.0701 D - 0.2234 AB - 0.1052 AC + 0.0035 AD + 8.4733 BC - 0.1341 BD + 0.8050 CD + 0.0049 A^2 - 0.3932 B^2 - 143.8476 C^2 - 0.0063 D^2$$

모델의 분석/평가 중 “Adeq. precision” 값은 signal to noise ratio를 나타내는데, 4 이상의 값이 바람직하다. 본 결과에서는 9.306을 나타내어 적절한 신호 값을 나타내었다. 모델식은 85.4%의 적합도를 나타내었으며, 이로부터 최적 조건을 추정할 수 있었다.

실험 결과를 이용하여 회귀분석과 변이분석(ANOVA)을 통하여 얻은 결과를 Table 2에 나타내었다. 예측된 모델 식의 F-value가 5.85이었으며, 모델의 중요도가 높게 나타났다. 예측된 모델 인자의 중요성은 분석 결과의 “Prob. > F”가 0.0500 이하일 때 중요하다고 판단하였다. 이로부터 3개의 1차식 계수(A, C, D)와 1개의 2차식 계수(C<sup>2</sup>)가 중요한 인자로 예측되었다.

Fig. 3에 chitosan으로부터 ethyl levulinate의 생성 모델식에 반응 인자가 미친 영향도를 나타내었다. 반응온도(A), 촉매 농도(C), 반응시간(C), AD, BC, CD, AA가 긍정적인 영향을 나타내었으며, 특히 촉매 농도가 가장 큰 영향을 나타내었다. 반면, 바이오매스 농도(B), AB, AC, BD, BB, CC, DD에서 부정적인 영향을 나타내었다.

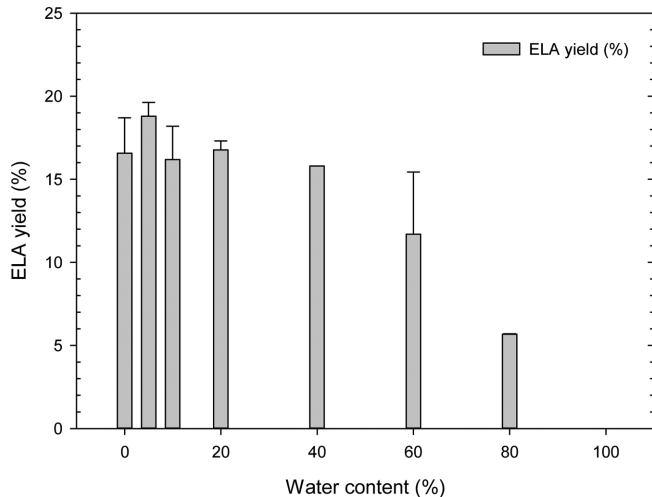


Fig. 1. Effect of water content on the production of ethyl levulinate from chitosan at 200 °C, 2% chitosan, 3% catalyst, 30 min condition.

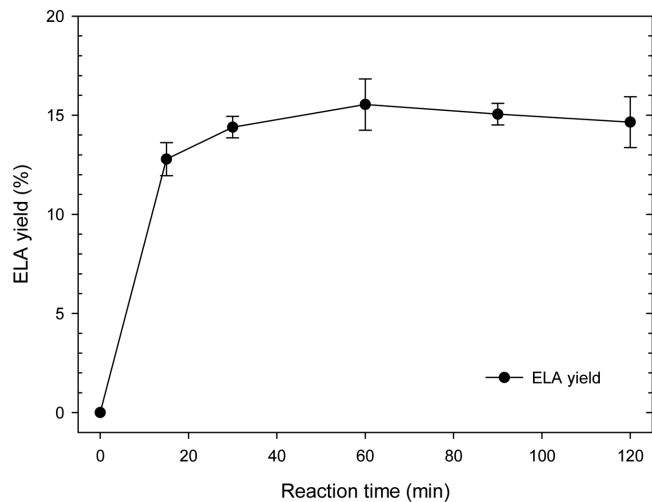


Fig. 2. Effect of reaction time on the production of ethyl levulinate from chitosan at 200 °C, 2% chitosan, 3% catalyst, water content 5% condition.

Fig. 4는 chitosan으로부터 ethyl levulinate의 생성에 영향을 주는 반응 인자들의 상호관계를 나타내었다. Fig. 4(A)는 일정한 촉매 농도(0.3 M)와 반응시간(30분)에서 ethyl levulinate 생성에 미치는 바이오매스 농도와 반응온도의 상호관계를 나타낸 것이다. 높은 온도 조건에서는 바이오매스 농도가 증가할수록 ethyl levulinate의 생성 속도가 감소하게 나타났다. 낮은 온도보다 높은 온도에서 바이오매스 농도의 증가에 따른 ethyl levulinate 생성 수율이 크게 감소하였다. 이는 낮은 온도 영역에서는 chitosan이 가수분해를 거쳐 과분해 반응(탈수반응, 재수화반응 등)과 에스테르화 반응이 연속적으로 일어나는 과정에서 전반적으로 낮은 생성 수율을 나타낸 것으로 판단된다[4,5,14]. 높은 온도 조건에서는 낮은 온도 조건에서보다 고온 반응에 의해 가수분해 등의 연속된 반응이 진행된 결과로 판단된다[15,17]. Fig. 4(B)에는 일정 바이오매스 농도(3%)와 반응시간(30분)의 조건에서 반응온도와 촉매농도가 ethyl levulinate의 생성에 미치는 영향을 나타내었다. 반응온도가 증가할수록 생성 수율의

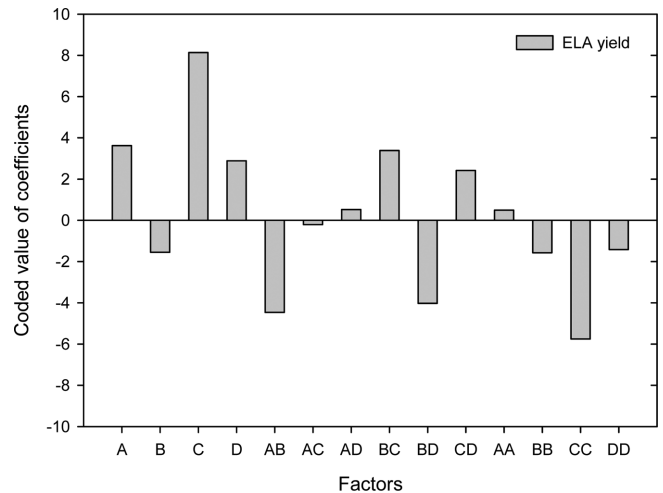
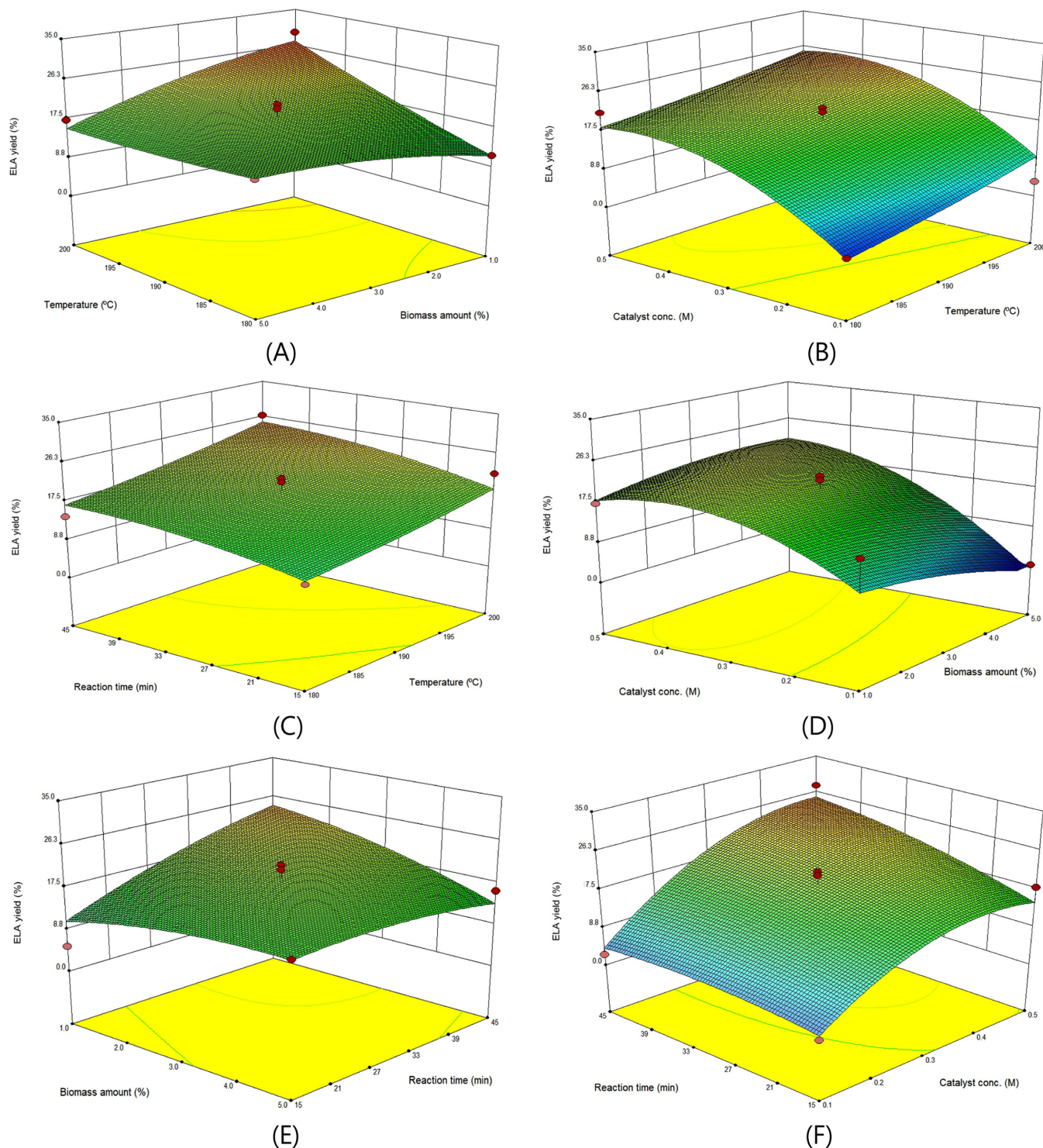


Fig. 3. Effect of explanatory factors on ethyl levulinate production from chitosan. A (Reaction temperature), B (Biomass concentration), C (Catalyst concentration), D (Reaction time).

증가 경향을 보였다. 또한, 촉매 농도가 증가할수록 ethyl levulinate의 생성 수율이 증가하였다. 이는 반응온도와 촉매 농도가 chitosan으로부터 ethyl levulinate의 생성에 중요한 인자로서 역할을 함을 나타낸 것이다. Fig. 4(C)는 일정한 바이오매스 농도(3%)와 촉매농도(0.3 M) 조건에서 반응온도와 반응시간이 ethyl levulinate 생성에 미치는 영향을 나타내었다. 낮은 반응온도 조건에서는 반응시간이 지남에 따라 ethyl levulinate의 생성이 크게 증가하지 않았으나, 높은 반응온도에서는 시간에 따른 생성 수율이 증가하였다. 긴 반응시간 조건에서는 반응온도의 증가에 따라 생성 수율도 증가하였다. Fig. 4(D)는 일정한 온도(190 °C)와 시간(30분) 조건에서 바이오매스 농도와 촉매 농도가 ethyl levulinate 생성에 미치는 영향을 나타내었다. 낮은 촉매농도에서는 바이오매스 농도가 증가할수록 생성 수율이 감소하는 경향을 보였으나, 높은 촉매 농도에서는 비교적 큰 변화를 나타내지 않았다. 일정 바이오매스 농도 조건에서는 촉매 농도가 증가할수록 생성 수율의 증가가 나타났다. Fig. 4(E)는 일정한 온도(190 °C)와 촉매농도(0.3 M) 조건에서 바이오매스 농도와 반응시간이 ethyl levulinate 생성에 미치는 영향을 나타내었다. 낮은 바이오매스 농도 조건에서는 반응시간이 지남에 따라 생성 수율의 증가를 보였으나, 높은 바이오매스 농도에서는 상대적으로 그 변화가 적었다. Fig. 4(F)는 일정한 반응온도(190 °C)와 바이오매스 농도(3%) 조건에서 촉매농도와 반응시간이 ethyl levulinate 생성에 미치는 영향을 나타내었다. 낮은 촉매 농도 조건에서는 반응시간에 따른 생성 수율의 변화가 크지 않았다. 그러나 높은 촉매 농도 조건에서는 반응시간에 따른 생성 수율의 증가를 나타내었다. 이러한 이유는 높은 촉매 농도 조건에서는 촉매(H<sup>+</sup>)에 의해 chitosan이 단량체로 가수분해되고 여분의 촉매(H<sup>+</sup>)와 높은 열에너지 조건에서 과분해 반응(탈수반응과 재수화반응)을 일으킨 후 에탄올과 에스테르화 반응을 일으키는 과정을 거쳐 ethyl levulinate의 생성 수율이 증가한 것으로 판단된다[4,5,14]. Chitosan으로부터 산 가수분해와 연속된 에스테르화 반응을 통한 ethyl levulinate의 생성 반응에 미치는 반응 인자들의 영향을 종합하여 보면, 실험계획법에 따라 계획된 실험범위 내의 조건에서 높은 반응온도, 낮은 바이오매스 농도, 높은 촉매농도, 그리고 긴 반응시간의 조건하에서 높은 수율의



**Fig. 4.** Response surface plot representing the effect of reaction temperature, biomass concentration, catalyst concentration, reaction time, and their reciprocal interaction on the production of ethyl levulinate from chitosan at a constant reaction condition. (A) At a constant 0.3 M catalyst and 30 min; (B) At a constant 3% biomass and 30 min; (C) At a constant 3% biomass and 0.3 M catalyst; (D) At a constant 190 °C and 30 min; (E) At a constant 190 °C and 0.3 M catalyst; (F) At a constant 190 °C and 3% biomass.

ethyl levulinate가 생성되었다.

실험계획법(반응표면분석법)을 바탕으로 얻은 모델식으로부터 chitosan으로부터 산 가수분해와 에스테르화 반응을 통해 생성된 ethyl levulinate의 생성 수율에 대하여 4가지 반응인자의 최적화 결과 다음과 같은 최적 반응조건을 얻었다. 200 °C, 3.19% 바이오매스

농도, 0.49 M 촉매 농도, 5% 수분함량, 그리고 58분의 반응시간의 조건하에서 30.1%의 ethyl levulinate의 생성 수율을 얻었다. Chang 등[17]은 wheat straw를 대상으로 한 ethyl levulinate 생성 연구에서 2.5% 산 농도, 183 °C, 19.8 액/고비, 반응시간 36분의 조건에서 17.91%의 수율을 보고하였다. 또한, Xu 등[15]은 cellulose를 기질로

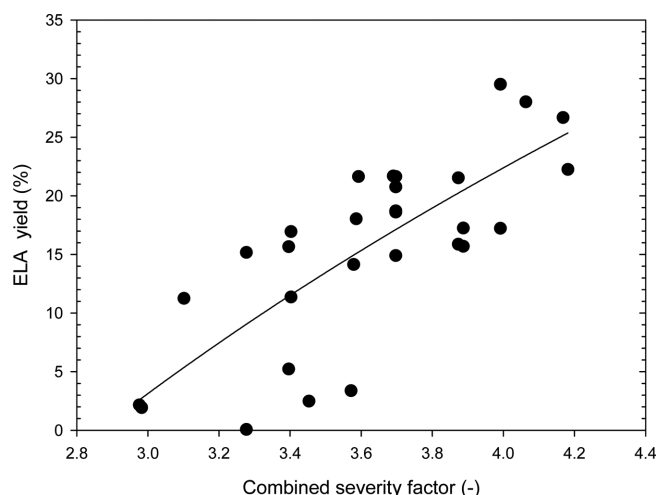


Fig. 5. Relationships of combined severity factor with conversion yield of ethyl levulinate from chitosan.  $CSF = \log [t \exp(T - T_{ref})/14.75]$  -  $pH$ ,  $T(t)$  is reaction temperature ( $^{\circ}C$ ),  $T_{ref}$  is reference temperature ( $100^{\circ}C$ ),  $t$  is reaction time (min), and 14.75 is arbitrary constant, and  $pH$  is the pH value of reactant [4,9,18,19].

사용하여  $188^{\circ}C$ , 1.2 wt% 황산, 30분의 조건에서 높은 ethyl levulinate 수율을 확보하였다. 여러 연구자에 의해 단당류(fructose, glucose 등), 다양한 원료(sucrose, maltose, inulin, cellulose, pine wood, wheat straw 등)로부터 ethyl levulinate의 생성 연구들[14]이 수행되었으나, 본 연구에서 사용한 chitosan을 원료로 한 연구는 보고되지 않았다. 다양한 원료를 구성하는 당의 종류, 결합구조, 그리고 함량 등이 다르므로 서로 다른 원료를 사용한 연구 결과의 직접 비교를 통한 우열의 판단은 쉽지 않다고 판단된다[5,14,18].

### 3-2. 반응 가혹도가 ethyl levulinate 생성 수율에 미치는 영향

반응 가혹도(combined severity factor; CSF)는 반응온도, 반응시간, 그리고 용액의 pH로 구성된 함수로서 반응의 세기에 의한 반응 결과의 평가를 위해 적용되고 있다[4,9,18-19]. 주로 목질계 바이오매스의 전처리 반응[9,19]과 해조류의 전처리/가수분해 반응 및 화학 원료로의 전환 반응 등에 적용되고 있다[18]. Fig. 5는 반응 가혹도가 chitosan으로부터 ethyl levulinate의 생성에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 실험에 적용된 반응 가혹도는 2.98에서 4.18의 범위를 나타내었다. 전반적으로 반응 가혹도가 증가할수록 ethyl levulinate의 생성 수율도 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 반응 가혹도가 반응온도가 높을수록, 반응시간이 길수록, 그리고 촉매농도가 높을수록(반응액의 pH가 낮을수록) 커지게 구성되어 있기 때문으로 판단된다. 일부 높은 반응 가혹도 조건에도 낮은 ethyl levulinate 수율을 보이는 부분은 바이오매스 농도에 의한 결과라 판단된다. 반응 가혹도에는 바이오매스 농도 인자는 고려하고 있지 않으나, 다른 인자들이 일정한 조건에서 바이오매스 농도가 증가하면 ethyl levulinate의 생성 수율이 감소하는 결과를 나타내어 반응 가혹도와 생성 수율 간의 관계에 상이한 분포를 나타내고 있는 것으로 판단된다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 감각류의 껍질 유래의 chitosan을 이용하여 하나의 반응용기에서 산 가수분해, 과분해 반응(탈수화 반응, 재수화반응),

그리고 에스테르화 반응으로 이어지는 연속반응을 통하여 화학 원료 및 연료로 사용 가능한 ethyl levulinate의 생산 가능성을 조사하였다. 반응물 중 용매(에탄올) 중 수분함량은 5%의 조건에서 ethyl levulinate 생성 수율이 가장 높게 나타났다. 반응 인자들의 상호작용이 ethyl levulinate의 생성 수율에 미치는 영향은 높은 반응온도, 낮은 바이오매스량, 높은 촉매농도, 그리고 긴 반응시간의 조건에서 증가하는 경향을 나타내었다. 반응표면분석법을 적용한 반응인자의 최적화 결과,  $200^{\circ}C$ , 3.19% chitosan, 0.49 M 황산 촉매, 5% 수분함량(95% 에탄올 용매), 그리고 58분의 반응조건에서 30.1%의 ethyl levulinate의 생성 수율을 얻었다. 이러한 결과는 감각류 껍질 유래의 chitosan과 그 단량체를 생물학적 방법과 열화학적 방법을 적용하여 석유 유래의 화학 원료 및 연료를 대체할 수 있는 자원으로서의 잠재력을 확인하였고, 향후 관련 분야의 기초 연구자료로 활용될 수 있다고 판단된다.

## 감 사

This research was supported by Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education, Science and Technology (NRF-2015R1D1A3A01015882, NRF-2018R1D1A3B07048973).

## REFERENCES

1. Kamm, B., Gruber, P. R. and Kamm, M., *Biorefineries - Industrial Processes and Products*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim(2006).
2. Hulse, M. J., "Shell Biorefinery: A Comprehensive Introduction," *Green Energy & Environment*, **3**, 318-327(2018).
3. Kim, H. S., Park, M. R., Jeon, Y. J., Kim, S. K., Hong, Y.-K. and Jeong, G. T., "Valorization of Chitosan as Food Waste of Aquatic Organisms Into 5-hydroxymethylfurfural by Sulfamic Acid-catalyzed Conversion Process," *Energy Technol.*, **6**, 1747-1754(2018).
4. Kim, H. S. and Jeong, G.-T., "Valorization of Galactose Into Levulinic Acid Via Acid Catalysis," *Korean J. Chem. Eng.*, **35**(11), 2232-2240(2018).
5. Kim, H. S., Park, M. R., Kim, S. K. and Jeong, G. T., "Valorization of Chitosan Into Levulinic Acid by Hydrothermal Catalytic Conversion with Methanesulfonic Acid," *Korean J. Chem. Eng.*, **35**(6), 1290-1296(2018).
6. Park, M. R., Kim, H. S., Kim, S. K. and Jeong, G. T., "Production of Levulinic Acid from Glucosamine Using Solid Acid Catalyst," *Korean Chem. Eng. Res.*, **56**(1), 61-65(2018).
7. Chen, X., Yang, H. and Yan, N., "Shell Biorefinery: Dream or Reality?," *Chem. Eur. J.*, **22**, 13402-13421(2016).
8. Yan, N. and Chen, X., "Sustainability: Don't Waste Seafood Waste," *Nature*, **524**, 155-157(2015).
9. Davis, S. P., *Chitosan: Manufacture, properties, and usage*, Nova Science Publishers, Inc., New York(2011).
10. Rinaudo, M., "Chitin and Chitosan: Properties and Applications," *Prog. Polym. Sci.*, **31**(7), 603-632(2006).
11. Muzzarelli, R. A. A. and Muzzarelli, C., "Chitosan Chemistry: Relevance to the Biomedical Sciences," *Adv. Polym. Sci.*, **186**, 151-209(2005).

12. Gao, X., Chen, X., Zhang, J., Guo, W., Jin, F. and Yan, N., "Transformation of Chitin and Waste Shrimp Shells Into Acetic Acid and Pyrrole," *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **4**, 3912-3920(2016).
13. Guan, Q., Lei, T., Wang, Z., Xu, H., Lin, L., Chen, G., Li, X. and Li, Z., "Preparation of Ethyl Levulinate from Wheat Straw Catalysed by Sulfonate Ionic Liquid," *Ind. Crop. Prod.*, **113**, 150-156 (2018).
14. Ahmad, E., Alam, M. I., Pant, K. K. and Haider, M. A., "Catalytic and Mechanistic Insights into the Production of Ethyl Levulinate from Biorenewable Feedstocks," *Green Chem.*, **18**, 4804-4823 (2016).
15. Xu, G., Chang, C., Fang, S. and Ma, X., "Cellulose Reactivity in Ethanol at Elevate Temperature and the Kinetics of One-pot Preparation of Ethyl Levulinate from Cellulose," *Renewable Energy*, **78**, 583-589(2015).
16. Hao, W., Tang, X., Zeng, X., Sun, Y., Liu, S. and Lin, L., "Catalytic Conversion of Glucose to Levulinate Ester Derivative in Ethylene Glycol," *BioResources*, **10**, 4191-4203(2015).
17. Chang, C., Xu, G. and Jiang, X., "Production of Ethyl Levulinate by Direct Conversion of Wheat Straw in Ethanol Media," *Biore-sour. Technol.*, **121**, 93-99(2012).
18. Park, M. R., Kim, S. K. and Jeong, G. T., "Biosugar Production from *Gracilaria verrucosa* with Sulfamic Acid Pretreatment and Subsequent Enzymatic Hydrolysis," *Biotechnol. Bioprocess Eng.*, **23**, 302-310(2018).
19. Banerji, A., Balakrishnan, M. and Kishore, V. V. N., "Low Severity Dilute-acid Hydrolysis of Sweet Sorghum Bagasse," *Applied Energy*, **104**, 197-206(2013).