

NaOH/THF 공용매 전처리 목질계 바이오매스로부터 레볼린산 생산

이승민 · 한석준 · 김준석[†]

경기대학교 화학공학과
16227 경기도 수원시 영통구 광교산로 154-42
(2023년 1월 3일 접수, 2023년 1월 6일 수정본 접수, 2023년 1월 12일 채택)

Levulinic Acid Production from Lignocellulosic Biomass by co-solvent Pretreatment with NaOH/THF

Seung Min Lee, Seokjun Han and Jun Seok Kim[†]

Department of chemical Engineering, Kyonggi University, 154-42, Gwanggyosan-ro, Suwon, Gyeonggi 16227, Korea
(Received 3 January 2023; Received in revised form 6 January 2023; Accepted 12 January 2023)

요 약

목질계 바이오매스는 조성분간의 결합이 치밀하고 높은 함량의 리그닌을 포함하여 전처리 공정이 필수적이다. 전처리 용매 중 테트라하이드로퓨란(THF)은 유기용매로 재사용이 가능하다는 장점이 있다. THF는 가격이 저렴하고 다양한 반응 조건에서 선택적으로 리그닌을 제거하고 물 혹은 이온성 액체와 공용매로 사용된다. 수산화 나트륨(Sodium hydroxide)은 바이오매스 내 ether결합을 파괴하여 리그닌을 우선적으로 용해시키며 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스의 표면적을 확장시키는 역할을 한다. 본 연구에서는 NaOH/THF 공용매 전처리 공정을 적용하여 효과적 리그닌을 제거를 위한 전처리 특성을 파악하고 후속 공정인 산촉매 전환 공정을 통해 최적의 레볼린산 전환 수율을 얻었다. 전처리 공정은 NaOH/THF 공용매 비율을 16가지 부피 비율로 수행되었으며 반응조건은 180℃에서 60분으로 고정하였다. 최적의 공용매 조건은 NaOH(5 wt%)/THF 공용매 90:10(v/v%)이었으며 76.8% 글루칸을 수득과 함께 90.1%의 리그닌을 제거하였다. 전처리 후속 공정인 산촉매 전환 공정은 반응시간 30~90분, 반응온도 160~200 ℃로 수행하였을 때, 산촉매 전환 공정의 최적 조건은 180 ℃에서 반응시간 60분이었으며, 이 때의 레볼린산 전환수율은 84.7%이다.

Abstract – Lignocellulosic biomass is essential to pretreatment because of having rigid structures and a lot of lignin. Among methods of pretreatment, using THF solvents has the advantage of being easy to reuse. THF (Tetrahydrofuran) used as a co-solvent with water or ionic solvent that is inexpensive and can remove lignin over a wide range of reaction conditions. NaOH (Sodium hydroxide) has been demonstrated to preferentially solvate lignin from cellulose. Thus, NaOH was used as a pretreatment co-solvent for the fractionation of lignin by destroying the ether bond to amend for hydrolysis and expand the surface area of cellulose and hemicellulose. In this experiment, lignin was removed by the NaOH/THF co-solvent pretreatment process to characteristics for the pretreatment and obtain the optimal levulinic acid conversion yield through the acid catalyst conversion process. the NaOH/THF co-solvent system was conducted in various ratios of co-solvent under a total of 16 conditions. And the temperature was 180 ℃ during to 60 mins. The optimum condition of co-solvent is NaOH 5 wt%/THF 90:10(v/v%), 76.8% glucan content was obtained through this co-solvent pretreatment, and 90.1% lignin was removed. In the acid catalyst conversion process, which is a subsequent pretreatment process, the experiment was conducted under the conditions of 30 to 90 min of reaction time and 160 ℃ to 200 ℃ reaction temperature. The optimum condition of acid catalyst conversion process is 60min reaction time under of 180 ℃, and it obtained 84.7% of levulinic acid conversion yield.

Key words: Lignocellulosic biomass, CELF, Co-solvent Pretreatment, THF, NaOH, Levulinic acid

1. 서 론

[†] To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jskim84@kyonggi.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.

최근 전 세계적으로 코로나바이러스 감염증-19(Covid-19)의 확산과 러시아의 우크라이나 침공 이후로 일회용 플라스틱 및 마스크와 같은 폐기물이 발생하였고 전쟁으로 인해 석유가격이 급등하였다. 이는 화석연료의 고갈과 온실가스 방출로 인해 지속적인 환경

문제로 이어진다[1,2]. 이러한 문제를 해결하기 위해 전 세계적으로 친환경 정책인 탄소 배출량 Zero를 달성하는 ‘탄소 중립(Net-Zero)’ 정책에 따라 바이오매스와 같은 신재생에너지에 대한 관심이 증가하였다[3,4]. 바이오매스는 크게 1세대부터 3세대까지 분류된다. 1세대 바이오매스는 식용작물로부터 바이오디젤 또는 바이오에탄올을 생산하는 상업화에 진입한 기술로 가격 경쟁력을 확보하였지만, 식량자원의 에너지화에 따른 윤리적인 문제에 직면하게 되어 있다. 따라서 1세대 바이오매스인 식용작물을 대체하기 위해 지구 상에서 가장 풍부한 자원인 2세대 바이오매스인 목질계 바이오매스 연구가 주목받고 있다[5]. 목질계 바이오매스는 바이오 연료와 부가가치 화학물질 생산을 위한 에너지 자원으로 다양하게 연구되고 있다. 그중 바이오매스 전처리기는 셀룰로오스 분해에 대한 저항성을 감소시키는데 중요한 역할을 하며 목질계 바이오매스의 치밀한 구조를 분해하여 용유물질의 수율을 증진시키기 위해서는 목질계 구성 물질의 화학적 성상이 손상되지 않게 최소화된 전처리 공정이 요구된다고 할 수 있다[6].

전처리는 방법에 따라 물리적 전처리, 화학적 전처리 등으로 분류할 수 있다. 물리적 전처리는 볼 밀링(ball milling), 파쇄(crushing) 및 분쇄(grinding) 등이 있으며 바이오매스 입자 크기를 줄이거나, 고압의 반응기에서 순간적 가압과 고압을 통해, 내부 구조의 확장(swelling)을 통해 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스와 같은 고분자 물질의 분해, 바이오매스 내부를 구조적으로 열리게끔 만들어 다양한 종류의 분해를 위해 표면적을 증가시키는 방법이다. 하지만 물리적 전처리만으로는 리그닌과 헤미셀룰로오스의 제거가 불가능하여 바이오연료 및 바이오케미칼 생산에 있어 탈리그닌화 혹은 가수분해와 같은 화학적 전처리가 함께 수행되기도 한다. 한편 화학적 전처리 방법은 화학물질을 이용한 전처리 방법으로, 전처리에 사용되는 화학물질의 특성을 이용한다. 대표적으로 pH 특성을 이용하는 산(acid), 염기(alkaline) 그리고 중성의 유기용매(organic solvent) 혹은 물(water)을 이용한 방법이 있다. 산 전처리에 사용되는 화학물질은 주로 황산과 염산이며 주로 헤미셀룰로오스(hemicellulose) 제거와 셀룰로오스(cellulose)의 공극률을 높여 산 촉매와의 접근성을 높이는 역할을 한다. 알칼리 전처리에 사용되는 시약은 수산화나트륨과 수산화칼륨 등이 일반적으로 사용되며 주로 헤미셀룰로오스와 리그닌(lignin) 제거에 효과적이며 셀룰로오스의 팽윤(swelling)을 통해 효소 및 촉매와의 접근성을 높여주는 역할을 한다. 산 염기 전처리는 중화 공정이 필수적이며 장비의 부식을 야기하는 문제가 발생한다. 유기용매를 이용한 전처리의 경우 메탄올, 에탄올, 테트라하이드로퓨란, 아세톤과 같은 용매가 주로 사용되며 주로 리그닌 제거에 효과가 우수하다고 보고되고 있다. 또한 증류를 통해 회수가 용이하여 재사용이 가능한 장점을 가져 경제성이 우수하나 산 및 염기 전처리에 비해 발효당 생산성이 낮은 단점을 지닌다[7-9].

이러한 단점을 해결하기 위해 최근 목질계 바이오매스에서 탄화수소 연료 전구체 또는 발효당으로 활용도가 높아지고 있는 5-HMF(5-hydroxymethylfurfural), 레블린산(LA; levulinic acid), 푸르푸랄(furfural), 자일로오스(xylose) 그리고 글루코오스(glucose)의 수율을 향상시키기 위한 공용매로 THF(tetrahydrofuran)를 이용한 CELF(Cosolvent Enhanced Lignocellulosic Fractionation) 전처리 기술이 연구되고 있다[10]. 본 기술은 THF와 물의 혼합물을 단상 용매 시스템에서 전처리 용매로 사용되어 바이오매스에서 리그닌 성분을 제거하여 효소 및 촉매와의 접근성을 높여 바이오매스로부

터 발효당의 수율을 증진시키는데 매우 효과적이라 알려져 있다. THF는 끓는점이 66 °C이며 상대적으로 독성이 없어 광범위한 반응 조건에서 물과 혼합되어 공비를 형성하여 공용매의 끓는점을 낮출 수 있고 증류를 통해 회수와 재사용이 용이하여 공정상 비용 절감을 할 수 있는 친환경 용매이다. CELF 전처리 공용매로 이용되는 물 및 이온성 액체와 THF의 혼합물은 메틸화 혹은 아세틸화된 리그닌에 대한 용해도가 높아 리그닌을 우선적으로 용해시킴이 입증되었으며, 셀룰로오스로부터 리그닌을 효과적으로 제거하여 리그닌 중합에 의한 재침착을 방지하는 역할을 한다[11,12].

CELLF 전처리 공정 이후 산 촉매전환 공정은 170 °C 이상의 반응 온도에서 푸르푸랄(Furfural), 5-HMF, LA 등 높은 수율의 연료 전구체와 같은 화학 플랫폼 물질의 생산할 수 있다. 또한 바이오매스 전처리 선행연구로 180~200 °C 사이 그리고 반응시간 30~60 min에 리그닌 제거에 효율적이고 글루칸 함량도 상대적으로 높게 나왔다[13]. 이와 같은 플랫폼 물질은 바이오 연료, 바이오 플라스틱, 제약 및 폴리머 중간체 등 여러 응용분야에서 광범위하게 활용되고 있으며 화석 연료에 대한 의존도를 감소시키고 결과적으로 온실가스 배출량을 감소시키는 장점을 지닌다[14].

본 연구에서는 공용매로 수산화나트륨 수용액과 THF를 이용하여 목질계 바이오매스인 참나무(Oak wood)의 CELF 전처리를 진행하였다. 전처리는 공용매 부피, 반응 온도, 시간에 따라 성분 분석을 비교하였으며 전처리된 바이오매스는 산 촉매 전환공정을 통해 다양한 온도 범위에서 레블린산 전환 수율 증대를 위한 전처리 조건 최적화를 연구하였다.

2. 실험

2-1. 재료

본 연구에서 바이오매스 사용된 참나무(Oak wood)는 국내에서 채배해 2020년 수확되어 Cutter mill로 분쇄하여 체를 이용하여 0.25~0.5 mm의 분말을 분리하여 참나무는 참나무는 45 ± 5 °C에서 48시간동안 건조하여 중량의 변화가 없음을 확인하였다. 분석에 사용된 시료인 글루코오스, 레블린산(Levulinic acid, $\geq 98\%$), 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran Acid $\geq 99.9\%$), 수산화 나트륨(Sodium hydroxide $\geq 98\%$), 탄산칼슘(Calcium carbonate(98%) Cas No : 471-34-1)은 Sigma-Aldrich Co. USA)로부터 구입하였으며, 산 촉매로 쓰인 황산(sulfuric acid $\geq 98\%$)은 daejung chemicals & metals로부터 구입하여 사용하였다.

2-2. 전처리 바이오매스 성분분석

바이오매스의 성분은 미국신재생에너지연구소(National Renewable Energy Laboratory) NREL procedures LAP-002에 제시된 방법으로 수행하였다. 샘플 $0.3 \text{ g} \pm 0.0003$ 을 황산(72 wt%)과 혼합하여, 30 °C에서 2시간 동안 1차 산 가수분해를 시킨 뒤에 84 mL의 증류수로 희석한 후 1시간 동안 121 °C에서 2차 가수분해를 수행하였다. 가수분해 후 원심분리로 상등액을 분리하고 HPLC (Waters, USA)를 이용하여 각 성분에 대한 정량을 진행하였다[15]. 이동상은 5mM의 황산 용액으로 0.6 ml/min의 유속으로 운전하였다. 분석에 사용된 column은 Biorad사의 Aminex HPX-87H를 사용하였고, detector는 Waters 410 RI (Refractive Index)를 사용하였다. RI 검출기와 칼럼(column)의 온도는 각각 50 °C와 60 °C로 설정되었다. 모든 실험은

Table 1. Chemical composition of untreated oak wood

Component	Dry solids (w/w,%)
	Oak
Glucan	45.3
X, M, G	23.6
Arabinan	1.9
Lignin	24.7
others	4.7
Subtotal	100

3회 이상 실시하였으며, 평균값 \pm 표준편차로 표현하였다. 전처리된 바이오매스와 성분 비교를 위해, 전처리 되지 않은 참나무의 성분 함량을 Table 1에 나타내었다.

2-3. Co-solvent를 이용한 CELF 전처리

바이오매스는 참나무를 사용하였고, 99.9 wt%의 NaOH를 다양한 농도범위(1~7 wt%) 수용액으로 설정하여 THF와 부피비에 따른 공용매를 전처리에 적용하였다. 공용매의 부피비는 NaOH : THF (100 : 0, 95 : 5, 90 : 10, 80 : 20 v/v%)로 설정하였으며 전처리는 지름 2.5 cm, 높이 19.5 cm의 튜브형 회분식 반응기(batch reactor)에서 1:10의 고액비로 수행하였고, 전처리에 앞서 균일한 고액접촉을 위해 회분식 반응기에서 상온(25 °C)으로 2시간 침지(soaking)하였다. 침지 후 오일 중탕기(oil bath)로 반응온도 180 °C, 반응시간 60 min 동안 전처리를 수행하였다. 이 때 반응기의 예열시간(preheating time)은 5~6 min으로 일정하게 유지하였다. 본 연구에서 적용된 CELF 전처리 조건은 Table 2에 나타내었다. 전처리 후 바이오매스는 500 ml의 증류수를 첨가하여 감압 여과한 후 45 °C 오븐에서 48시간 중량의 변화가 없을 때까지 건조하고 잔류 고형물의 양(SR; solid remaining)을 식 (1)을 이용하여 측정하였고 성분 분석을 통해 식 (2)을 이용하여 리그닌 제거율을 비교하였다.

Solid remaining (%)

$$= \frac{\text{Untreated biomass (g)} - \text{Pretreated biomass (g)}}{\text{Untreated biomass (g)}} \quad (1)$$

Delignification (wt%) =

$$100 - \frac{\text{Pretreated lignin content [wt\%]}}{\text{Untreated lignin content [wt\%]}} \times \text{S.R.} \quad (2)$$

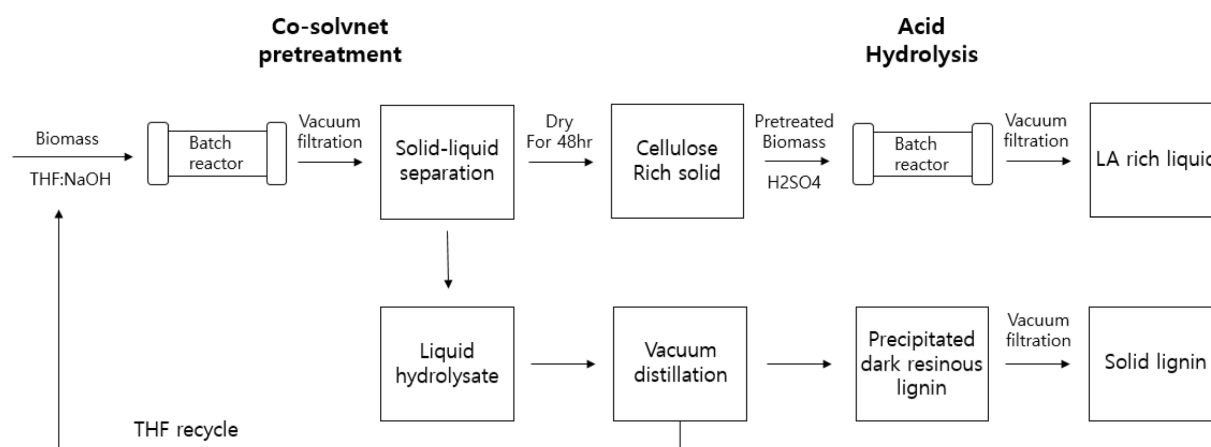
Table 2. List of pretreatment conditions applied in this work for CELF process of Oakwood

Sample	Temperature (°C)	Time (min)	NaOH (wt%)	NaOH:THF (v:v)
1	180	60	1	100 : 0
2	180	60	1	95 : 5
3	180	60	1	90 : 10
4	180	60	1	80 : 20
5	180	60	3	100 : 0
6	180	60	3	95 : 5
7	180	60	3	90 : 10
8	180	60	3	80 : 20
9	180	60	5	100 : 0
10	180	60	5	95 : 5
11	180	60	5	90 : 10
12	180	60	5	80 : 20
13	180	60	7	100 : 0
14	180	60	7	95 : 5
15	180	60	7	90 : 10
16	180	60	7	80 : 20

2-4. 산촉매 전환반응

공용매로 전처리된 참나무의 황산 촉매 반응을 위하여 길이 7.48in 직경 1/2in, 용적 15 ml의 회분식 반응기(Stainless steel)를 사용하였다. 전처리된 참나무 시료는 황산 용액(3.0 wt%)과 1:10의 고액 비로 반응하였다. 반응기는 오일 중탕기(Oil bath)에 투입되어 반응온도(160~200 °C), 반응시간(30~90 min)에 따라 반응이 진행되었다. 반응 이후 취한 시료 용액은 탄산칼슘을 사용하여 중화 과정을 거친 후, 14,000 rpm로 5분간 원심분리기(Centrifuge 5415C, Eppendorf)를 통해 고상과 액상으로 분리하였다. 분리된 상층 용액은 0.22 μ m 나일론 시린지필터를 이용하여 잔류 고형물을 제거한 후 레블린산(LA)을 HPLC (Waters, USA)를 이용하여 정량하였다. 생성된 레블린산은 식 (3)을 이용하여 수율을 계산하였다[16]. 본 연구에 적용된 전체적인 CELF 전처리 및 산 촉매 전환 공정도는 Fig. 1에 나타내었다.

$$\text{LA Yield (\%)} = \frac{\text{LA after acid hydrolysis [M]}}{\text{Glucose of Pretreated Oak wood [M]}} \times 100(\%) \quad (3)$$

**Fig. 1. Simplified biomass conversion process that integrates CELF pretreatment with Acid Hydrolysis.**

3. 결과 및 고찰

3-1. 잔류고형물(SR; solid remaining)

산 촉매 공정을 통한 전처리 이후 잔류 고형물의 양에 따라 레불린산, 푸르푸랄 등의 수율의 변동이 발생함으로 전처리된 바이오매스의 잔류성분(SR; solid remaining) 분석은 바이오매스 전처리에 필수적인 지표이다. 일반적으로, 잔류 고형물의 양은 산 촉매 공정을 통해 수득된 레불린산 및, 푸르푸랄 등의 전처리 산물의 양과 비례적인 관계를 가진다고 보고되고 있다[7]. CELF전처리 공정에서 온도, 시간, 농도는 매우 중요한 변수이다. 선행된 NaOH 전처리 연구에서 반응온도 180 °C, 반응시간 1시간 조건이 글루칸 함량과 리그닌 제거율에 효과적이라는 것을 보여주었다. 본 연구에서는 공용매를 사용하므로 농도비율을 중요 변수로 잡았으며, 이 외 온도 및 시간은 선행된 연구에서 찾은 온도 및 시간 조건을 이용하였다.

본 실험에서 적용된 전처리의 THF와 수산화나트륨의 공용매 비율에 따른 CELF 전처리 조건을 Table 2에 나타내었다. 온도 조건은 180 °C, 반응시간은 60 min로 설정하였으며, 전처리 공용매는 NaOH 수용액과 THF의 농도에 따라 16가지 조건을 적용하였으며 NaOH 수용액의 농도에 따라 4가지(1, 3, 5, 7 wt%) 그룹으로 실험을 수행하였다. 공용매의 효과 평가를 위해 하기 위해 1, 5, 9, 13번 조건에서는 순수한 NaOH 수용액을 이용하였으며 이 때의 NaOH : THF의 부피비는 100 : 0으로 설정하였다. 이외의 조건은 NaOH : THF의 부피 비율이 100 : 0, 95 : 5, 90 : 10, 80 : 20(v/v%)로 변화시켜 조건을 설정하였다. 각 전처리 조건에 따른 잔류 고형물 및 성분 함량에 대한 결과는 Table 3에 나타내었다.

Table 3에서 순수한 NaOH 용매로 전처리한 바이오매스 내 글루칸 함량보다 THF공용매로 전처리한 글루칸 함량이 더 높다는 것을 알 수 있다. 잔류 고형물을 기준으로 전처리 효율 평가시, 수산화나트륨의 적용 농도가 1, 3 wt%일때, 1-8번 조건에서는 9~16번 조건보다 상대적 많은 62.6~71.3%의 잔류 고형물의 양을 보였다. 반면 수산화나트륨의 적용 농도가 5, 7 wt%로 높아짐에 따라 9~16번 조건에서 잔류 고형물의 양은 35.2%까지 줄어들었다. THF함량을 높

일수록 잔류 고형물의 양에 큰 차이가 없었으나, 수산화나트륨의 농도가 높아질수록 잔류 고형물의 양이 감소함이 확인되었다. 따라서, 잔류 고형물의 양은 수산화나트륨의 적용 농도가 큰 요인으로 작용하며, 수산화나트륨의 농도 감소에 따라 리그닌 또는 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스의 제거율이 감소되어 고형물이 낮게 나타난 것으로 판단되었다.

3-2. 글루칸 함량

전처리에 있어 잔류 고형물 비율과 함께 고려해야 하는 요인으로 잔류 고형물의 글루칸 및 리그닌 함량이다. 글루칸 함량의 변화를 확인하기 위해, CELF 공용매 전처리 이후의 성분분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 전처리 바이오매스의 성분평가시, 글루칸 함량은 공용매의 수산화나트륨 수용액 농도의 따라 45.3%에서 84%까지 증가함을 보였다. 또한 공용매의 THF비율이 증가함에 따라 글루칸 함량이 비례하여 증가함을 확인할 수 있다. 이는 THF를 이용한 전처리에서 기존의 산과 염기를 이용한 전처리와는 차별적인 특성으로

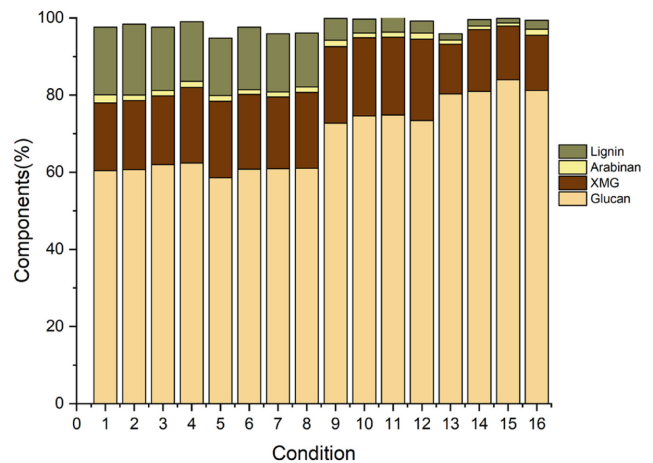


Fig. 2. Component of pretreated oak wood at 180 °C for 60 min (XMG; Xylan, Mannan, Galactan).

Table 3. The composition in pretreated oak wood

Sample number	Composition					
	S.R. [wt%]	Glucan [wt%]	X,M,G [wt%]	Arabinan [wt%]	Lignin [wt%]	Delignification [wt%]
untreated	100	45.3	24.6	1.9	23.7	0
1	71.3	60.4	17.6	2.1	17.5	47.4
2	68.2	60.7	17.9	1.4	18.4	47.1
3	71.1	62.0	17.8	1.4	16.4	50.9
4	70.9	62.4	19.6	1.6	15.4	53.9
5	65.1	58.6	19.8	1.5	14.9	59.1
6	65.5	60.8	19.4	1.2	16.2	55.2
7	67.3	60.9	18.6	1.3	15.1	61.2
8	62.6	61.0	19.7	1.4	14.0	63.0
9	54.1	72.7	19.9	1.6	5.7	87.0
10	54.3	74.6	20.3	1.2	3.6	91.8
11	56.2	74.8	20.2	1.3	4.4	90.1
12	52.0	73.4	21.1	1.6	3.1	93.2
13	37.8	80.3	12.9	1.1	1.6	97.4
14	40.3	80.9	16.1	0.9	1.7	97.1
15	37.5	84.0	13.9	0.8	1.2	98.1
16	35.2	81.2	14.3	1.6	2.3	96.6

리그닌 제거 또는 헤미셀룰로오스의 제거에 따른 글루칸 함량의 상대적인 증가로 판단된다. 하지만 XMG (Xylan, Mannan, Galactan)와 Arabinan의 함량의 변화에 유의한 차이가 없음에 기반할 때, 리그닌의 효과적 제거에 따른 글루칸 함량의 상대적 증가가 발생했다고 결론지을 수 있다.

일반적으로 고형물의 절대량은 글루칸의 함량과 함께 잔류고형물의 비율에 영향을 받음으로 전처리 된 바이오매스의 글루칸함량이 높더라도 잔류고형물 비율이 낮다면 회수된 고형물의 절대량이 낮을 가능성이 존재한다. 수산화나트륨 7 wt%로 적용된 공용매 조건(13~16)으로 전처리 된 바이오매스는 전처리 이전의 바이오매스보다 글루칸 함량이 낮았다. 이러한 결과는 15번 조건에서 전처리 된 바이오매스의 글루칸 함량은 84%이지만, 잔류 고형물의 양은 37.5%로 물질 수지를 고려하게 된다면 초기바이오매스 함량 0.5 g 대비 0.15 g의 글루칸 함량을 가지게 된다. 따라서 15번 조건에서 전처리 된 바이오매스는 31.5%의 글루칸 함량을 가지며, 이는 전처리 하지않은 바이오매스의 글루칸 함량(45.3%)보다 13.8%정도 낮아 결과적으로 전처리 조건 13~16을 적용한 바이오매스의 글루칸 함량은 다른 전처리 조건(1~12)에 비해 글루칸 함량이 비교적 낮게 나왔다.

THF와 수산화나트륨 1.3 wt%공용매 조건은 전처리 조건1~8에 해당되는데 전처리 된 바이오매스의 잔류 고형물을 고려한 물질 수지를 계산하면, 글루칸 함량은 평균적으로 41.2%로 비교적 높은 글루칸 수율이 나왔지만 리그닌 함량이 14~18.4%로 상대적으로 낮아 후속 산촉매 전환공정에 효율적이지 못함이 확인되었다.

따라서, 글루칸 함량 최대화를 위한 전처리 조건은 9-12번으로 판단되었으며, 이 조건들에서 전처리 후의 리그닌 함량은 3.1~5.7%로 전처리 이전의 바이오매스의 리그닌 함량 24.7%대비 77~84%의 리그닌이 제거되었음을 확인할 수 있었다. 최적조건으로 확인 된 11번 조건으로 글루칸 0.23 g이 포함된 참나무 0.5 g의 전처리를 수행하였을 때 잔류 고형물을 고려한 최종 글루칸 성분 0.22 g을 확보할 수 있었다.

3-3. 전처리 바이오매스의 탈리그닌화(Delignification)

바이오매스의 전처리 성능을 평가를 위해 잔류 고형물 기준 글루칸 함량과 함께 탈리그닌이 중요한 공정 종속변수로 인식되고 있다.

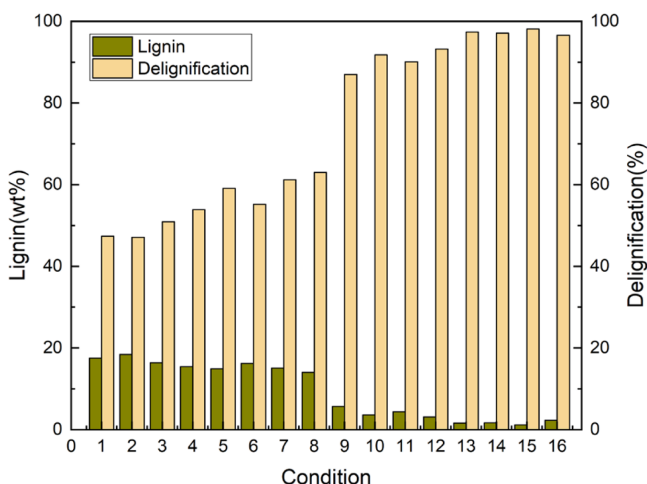


Fig. 3. Effect of co-solvent batch reaction on the delignification.

Fig. 3은 전처리 조건에 따른 리그닌 함량 및 전처리 전후의 리그닌 양을 기준으로 탈리그닌율을 구하여 나타내었다. 최대 탈리그닌율은 조건 15 (NaOH 7 wt%:THF = 90:10(v/v%))적용시 98.1%로 나타났다. 반면에 조건 2 (NaOH 1 wt%:THF = 95:5(v/v%))에서 탈리그닌율이 47.1%로 가장 낮았다.

앞서 언급하였듯이, 선행된 많은 연구에서 NaOH는 전처리에 많이 사용되고 있다. Fig. 3를 통해 NaOH만 사용할 때와 NaOH:THF 공용매 사용할 때의 리그닌 제거율을 비교하였다. NaOH 1 wt% 사용한 조건1부터 조건16까지 비교하면, 조건1(NaOH:THF = 100:0)에서 탈리그닌화율이 47.4%가이었지만, THF비율을 높이면서 탈리그닌화율의 전체 경향은 점차 증가하면서 53.9%까지 올라가는 것을 조건 5(NaOH:THF=80:20)에서 볼 수 있다. NaOH 5 wt% 사용한 조건9부터 조건12까지 비교하면, 조건 9(NaOH:THF = 100:0)에서 리그닌 제거율이 87%가이었지만, THF비율을 높이면서 리그닌 제거율의 전체 경향은 점차 오르면서 93.2%까지 올라가는 것을 조건 12(NaOH:THF = 80:20)에서 볼 수 있다. 이는 NaOH 3 wt%를 사용한 조건 5~8에서도 비슷한 경향을 볼 수 있다. 이는 THF가 리그닌의 재 침착을 방지하는 역할을 하기 때문에 추정된다[12]. 하지만, NaOH 7 wt%를 사용한 조건13-16에서는 탈리그닌화율의 큰 차이를 볼 수 없다. 따라서, THF의 효과는 매우 작아지고 NaOH요인이 매우 크게 작용하는 지점은 NaOH 7 wt% 이상 사용할 때라고 판단할 수 있다.

THF의 비율을 늘린다고 탈리그닌화율이 선형으로 증가하지 않는 것을 NaOH 1 wt% 사용한 조건1~4가지와 NaOH 3 wt% 사용한 조건 5~8까지 볼 수 있다. 이는 THF의 사용시 일정량의 부피비율을 가질 시 큰 효과를 가질 수 있다는 것을 보여주고 있다. NaOH 변화에 따른 1~4, 5~8, 9~12, 13~16조건범위를 보면, 각 조건범위에서 THF비율이 20%일 때 가장 큰 탈리그닌화율을 보여주고 있으며 NaOH만 사용할 때보다 더 큰 탈리그닌화율을 가진다는 것을 보여주고 있다.

전체적으로, 공용매의 수산화나트륨의 농도가 높아질수록 리그닌 제거율이 크게 높아졌으며, THF 비율이 10~20(v/v%)근처에서부터 큰 효과를 보여주고 있다.따라서 THF비율이 증가함에 따라 리그닌 제거율이 높아지는 경향성을 확인 할 수 있다. 이는 수산화나트륨이 바이오매스의 탈리그닌화에 매우 크게 효과적이며, 이러한 효과는 THF 함량이 증가함에 따라 리그닌만을 선택적으로 분리하여 셀룰로오스 또는 헤미셀룰로오스에 재결합을 방지하는 것에 판단되었다.

3-4. 산 촉매 전환반응

전처리된 바이오매스의 레불린산 수율을 측정하기 위해 전환 반응을 진행하였다. Fig. 4는 공용매 12가지 조건에서 전처리된 바이오매스의 레불린산 전환 수율을 확인하기 위해, 전처리한 바이오매스를 회분식 반응기에서 30~90 min까지 H₂SO₄ 3 wt%를 이용하여 산촉매 반응을 가한 후, LA (Levulinic acid)전환 수율을 (a)~(f)까지 나타내었다. 조건 (a)~(c)는 160 °C, (d)~(f) 180 °C에서 산촉매 전환 반응을 수행한 결과이다. 전체적으로 160 °C보다 180 °C에서 높은 농도의 레불린산을 생산하였는데 온도가 올라갈수록 모든 반응속도가 증가하고, 글루코오스 분해속도보다 레불린산 형성속도가 증가하여 레불린산 생산을 위한 공정 시간이 단축되었다 판단할 수 있었다. 이는 글루코오스로부터 LA생산 kinetic을 분석한 결과

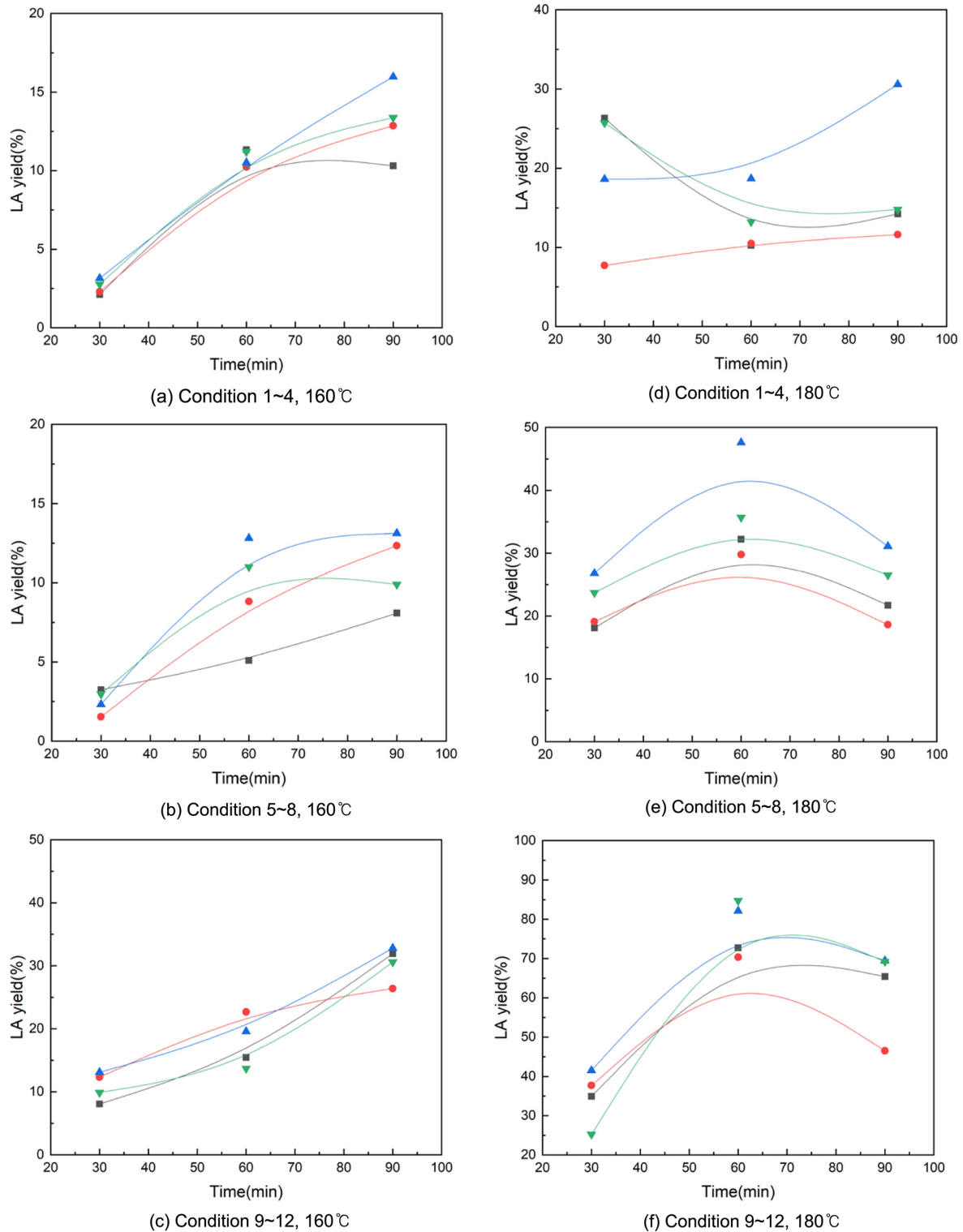


Fig. 4. LA yield of different temperature and different co-solvent ratio, (a), (b), (c): Condition of 3 wt% H_2SO_4 at 160 °C; (d), (e), (f) : Condition of 3 wt% H_2SO_4 at 180 °C (■ 100 : 0(v/v%), ▼ 95 : 5(v/v%), ▲ 90 : 10 (v/v%), ● 80 : 20(v/v%)).

글루코오스로부터 온도가 증가함에 따라 반응속도가 증가하며 이에 따라 LA 생산의 평형 농도에 도달하는 시간이 감소했다는 선행 연구와 유사한 경향을 보였다[17].

Fig. 4의 (a)와 (b)에서는 레불린산 수율에 있어 유의한 차이는 없었으며 2.6~15.9%의 낮은 레불린산 전환 수율을 나타내었다. 전체

리 바이오매스의 리그닌 성분함량이 상대적으로 높아 셀룰로오스에 대한 산촉매의 접근성이 감소함에 따라 물질대사가 원활히 발생되지 않았다고 판단된다. Fig. 4의 (c)에서는 LA생성이 전체적으로 비슷한 경향을 보였다. 160 °C에서는 90분까지 레불린산은 점진적으로 증가하는 경향을 나타내는데 이는 글루코오스의 분해를 통한

LA의 생산이 평형농도에 도달하지 않았으며, 90분 이후에도 더 높은 수율의 LA를 생성할 수 있다고 판단된다. Fig. 4의 (d),(e),(f)에서 같은 180 °C 온도에서도 LA 전환 수율에 큰 차이가 있었다. 조건 (f)에서 비교적 높은 수율의 레불린산을 얻을 수 있었는데 이는 (d),(e)에 비해 바이오매스 시료의 리그닌 함량이 적어 산촉매 전환에 효율적으로 판단된다. Fig. 4 그래프에서 각 온도에 따라 해당되는 전처리 조건을 비교할 수 있는데 11번 조건과 같은 동일한 바이오매스 함량에서부터 NaOH/THF 공용매 90:10(v/v%)조건에서 높은 수율의 레불린산 생산할 수 있었으며 최종적으로 잔류 고형물, 전처리 바이오매스의 글루칸 함량, 리그닌 제거율을 모두 고려했을 때 산촉매 전환 공정에 가장 유리한 공용매 전처리 조건은 11번 조건으로 판단되었다.

3-5. 반응 시간 및 온도의 영향

산촉매 H₂SO₄ 3 wt%를 이용하여 전처리된 바이오매스의 레불린산 전환을 위해서 반응온도 160~200 °C에서 30~90분 동안 반응하여 레불린산 전환 수율을 비교하였다. Fig. 5는 전처리 11조건의 바이오매스를 산촉매 반응시간과 온도에 따른 LA 전환수율을 나타낸 것이다. 전처리 11조건에서 글루칸의 최대 수율을 나왔으며 리그닌 제거율이 높아, 바이오매스 내 셀룰로오스 성분이 산 촉매와 효율적으로 반응했음을 판단할 수 있다. 레불린산의 최고 전환수율은 반응시간 60분, 반응 온도 180 °C에서 전처리 바이오매스 글루칸 성분 대비 84.7%를 확보할 수 있었다. 레불린산 생성은 반응 시간이 증가함에 따라 60분까지 증가하다가 이후에는 감소하는 경향을 보였고, 레불린산 반응이 진행되는 일정시간동안 증가하다가 부가적인 반응에 의해 목질계 케미컬 물질이 아닌 acetic acid, formic acid와 같은 과분해 반응에 의해 생기는 humin과 같은 물질로 전환되면서 레불린산의 수율이 감소한 것으로 판단된다[17]. 200 °C에서는 최대 전환수율은 54.1%으로 180 °C에 비해 LA생성량이 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 생성된 중간체 5-HMF와 레불린산의 고온의 반응 온도에서 중합반응이 일어나 humin과 같은 물질로 전환되면서 LA수율이 감소한 것으로 판단되며 반응 온도가 높기 때문에

LA 생성 속도가 빨라 포름산(formic acid)과 같은 물질로 과분해가 일어난 것으로 볼 수 있다. 공용매 11번 조건으로 전처리된 참나무 바이오매스로부터 최대 수율의 레불린산을 얻기 위한 산촉매 전환 공정의 최적 반응온도는 180 °C로 판단되었다.

4. 결 론

참나무는 활엽수(hard wood)계열에서도 비교적 글루칸 함량이 높은 밀도를 갖으며, 카보하이드레이트(carbohydrates) 함량이 풍부하여 플랫폼 화합물질인 레불린산 생산에 적합한 바이오매스이다.

본 연구에서 NaOH/THF 공용매의 부피 비율에 따른 CELF전처리를 진행하였으며, 황산을 이용한 산촉매 후속공정을 이용하여 최적의 레불린산 전환 조건을 제시하였다.

부피 비율에 따른 CELF 전처리에서는, NaOH 5 wt%와 THF가 90:10(v/v%)의 비율이 공용매의 최적 비율이었다. 11번 전처리 조건으로 글루칸 함량은 전처리 바이오매스 내 76.8%이었으며 초기 바이오매스 기준 43%의 글루칸 함량을 얻을 수 있었다. 잔류 고형물은 56.3%이었으며, 리그닌은 90.1%가 제거되었다.

공용매 전처리된 바이오매스를 산촉매 전환 공정을 통해, 레불린산 전환 공정을 진행하였다. 반응온도 180 °C, 산촉매 3 wt% (H₂SO₄) 조건에서 반응시간을 60 min 수행했을 때, 글루칸 함량 대비 84.7%의 레불린산을 생산할 수 있었다. 따라서 공정변수 최적화를 통해 전처리는 11번 조건 그리고 후속 산촉매 전환 공정에서 180 °C 60 min 조건이 도출되었으며 이를 통해 목질계 바이오매스로부터 플랫폼 케미컬 생산을 위한 기초 자료의 제공이 가능할 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 2021학년도 경기대학교 대학원 연구원장학생 장학금 지원에 의하여 수행되었음.

Nomenclature

CELF	: Cosolvent enhanced lignocellulosic fractionation
HMF	: 5-hydroxymethylfurfural
LA	: Levulinic acid
NREL	: National Renewable Energy Laboratory

References

1. Kumar, Abhinandan, Singh, P., Raizada, P., and Hussain, C. M., "Impact of COVID-19 on Green-house Gases Emissions: A Critical Review," *Science of The Total Environment*, **806**(1), 150349(2022).
2. Esfandabadi, Z. S., Ranjbari, M. and Scagnelli, S. D., "The Imbalance of Food and Biofuel Markets Amid Ukraine-Russia Crisis: A Systems Thinking Perspective," *Biofuel Research Journal*, **34**, 1640-1647(2022).
3. Kumar, P., Barrett, D. M., Delwiche, M. J. and Stroeve, P., "Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **48**(8), 3713-3729(2009).
4. Lay, C. H., Dharmaraja, J., Shobana, S., Arvindnarayan, S., Priya,

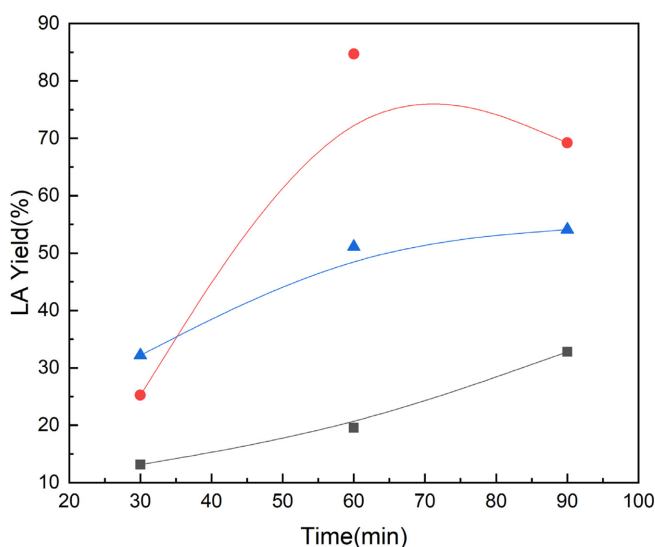


Fig. 5. Effect of reaction temperature on conversion of pretreated biomass which condition of 11 into Levulinic acid (■ 160 °C, ● 180 °C, ▲ 200 °C).

- R. K., Saratlae, R. and Kumar, G., "Lignocellulose Biohydrogen Towards Net Zero Emission: A Review on Recent Developments," *Biore-source Technology*, **364**, 128084(2022).
5. Park, J. H., Kim, T. H. and Kim, J. S., "The Effect of Enzymatic Hydrolysis by Ethanol Organosolv Pretreatment of Corn Stover," *Korean Chemical Engineering Research*, **54**(4), 448-452(2016).
6. Chen, W. H., Nizetić, S., Sirohi, R., Huang, Z., Luque, R., Papadopoulos, A. M. and Hoang, A. T., "Liquid Hot Water as Sustainable Biomass Pretreatment Technique for Bioenergy Production: A Review," *Biore-source Technology*, **344**, 126207(2022).
7. Kim, J. S., "Enhancement of Enzymatic Hydrolysis of Cellulosic Biomass by Organosolv Pretreatment Using High Concentration of Ethanol," *Korean Chemical Engineering Research*, **59**(1), 54-59(2021).
8. Deng, W., Feng, Y., Fu, J., Guo, H., Guo, Y., Han, B. and Zhou, H., "Catalytic Conversion of Lignocellulosic Biomass Into Chemicals and Fuels," *Green Energy & Environment* (2022).
9. Mirmohamadsadeghi, S., Chen, Z. and Wan, C., "Reducing Biomass Recalcitrance via Mild Sodium Carbonate Pretreatment," *Biore-source Technology*, **209**, 386-390(2016).
10. Cai, C. M., Zhang, T., Kumar, R. and Wyman, C. E., "THF co-solvent Enhances Hydrocarbon Fuel Precursor Yields from Lignocellulosic Biomass," *Green Chemistry*, **15**(11), 3140-3145 (2013).
11. Patri, A. S., Mohan, R., Pu, Y., Yoo, C. G., Ragauskas, A. J., Kumar, R. and Wyman, C. E., "THF co-solvent Pretreatment Prevents Lignin Redeposition from Interfering with Enzymes Yielding Pro-longed Cellulase Activity," *Biotechnology for Biofuels*, **14**(1), 1-13(2021).
12. Dharmaraja, J., S., Arvindnarayan, S., Francis, R. R., Jeyakumar, R. B., Saratale, R. and Kumar, G., "Lignocellulosic Biomass Conversion via Greener Pretreatment Methods Towards Biorefinery Applications," *Biore-source Technology*, **369**, 128328(2022).
13. Meng, X., Parikh, A., Seemala, B., Kumar, R., Pu, Y., Christopher, P. and Ragauskas, A. J., "Chemical Transformations of Poplar Lignin During Cosolvent Enhanced Lignocellulosic Fractionation Process," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **6**(7), 8711-8718(2018).
14. Rihko-Struckmann, L. K., Oluyinka, O., Sahni, A., McBride, K., Fachet, M., Ludwig, K. and Sundmacher, K., "Transformation of Remnant Algal Biomass to 5-HMF and Levulinic Acid: Influence of a Biphasic Solvent System," *RSC Advances*, **10**(42), 24753-24763(2020).
15. Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D. and Crocker, D. L. A. P., "Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass," *Laboratory Analytical Procedure*, NREL(2008).
16. Kim, J. S., "Production of Levulinic Acid from Gelidium amansii Using Two Step Acid Hydrolysis," *Korean Chemical Engineering Research*, **51**(4), 438-442(2013).
17. 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

Seung Min Lee: Master's course, Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, Suwon, Korea; smlee4102@gmail.com
Seokjun Han: Undergraduate student, Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, Suwon, Korea; happydayhsj@gmail.com
Jun Seok Kim: Professor, Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, Suwon, Korea; jskim84@kyonggi.ac.kr