

## 다양한 산 촉매에서 자이란 가수분해 특성

나병일 · 이재원<sup>†</sup>

전남대학교 농업생명과학대학 산림자원학부  
500-757 광주광역시 북구 용봉로 77  
(2013년 8월 7일 접수, 2013년 12월 7일 수정본 접수, 2013년 12월 12일 채택)

### Study on the Hydrolysis Kinetics of Xylan on Different Acid Catalysts

Byeong-II Na and Jae-Won Lee<sup>†</sup>

Department of Forest Products and Technology, Chonnam National University, 77 Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju 500-757, Korea  
(Received 7 August 2013; Received in revised form 7 December 2013; accepted 12 December 2013)

#### 요 약

본 연구에서는 120~150 °C에서 다양한 산 촉매에 의한 자이란 가수분해 거동을 조사하였다. 또한 자이란에서 자이로스 생성과 자이로스로부터 푸르푸랄 분해에 대한 kinetic 인자를 분석하였다. 높은 반응온도와 산 촉매 농도는 자이란 가수분해와 자이로스 분해를 촉진하였다. 최대 반응속도상수( $k_1$ )에 대한 가수분해 조건은 산 촉매에 따라 다르게 나타났다. 황산, 옥살산, 말레산 중에서 자이란 반응속도상수( $k_1$ )는 황산 100 mM로 120 °C에서 반응하였을 때 0.0241 min<sup>-1</sup>로 가장 높게 나타났다. 하지만 황산은 옥살산, 말레산과 비교하여 자이로스 분해를 더욱 유도하여 상대적으로 높은 푸르푸랄을 생성하였다. 자이란 분해에 관여하는 활성화 에너지는 황산에서 가장 높게 나타났다.

**Abstract** – In this study, we investigated kinetic model for the acid-catalyzed xylan hydrolysis at temperature 120~150 °C. Also, we analyzed the kinetic parameters for xylose production and furfural decomposition. The hydrolysis of xylan and the degradation of xylose were promoted by high reaction temperature and acid concentration. The optimal hydrolysis condition for the highest reaction rate constants ( $k_1$ ) was different depending on the acid catalysts. Among sulfuric, oxalic and maleic acid, the xylan reaction rate constants ( $k_1$ ) to xylose had the highest value of 0.0241 min<sup>-1</sup> when 100 mM sulfuric acid was used at 120 °C. However, sulfuric acid induced more xylose degradation compared to oxalic and maleic acid hydrolysis. The activation energy for xylan degradation was the highest when sulfuric acid was used.

Key words: Kinetic, Acid-catalyzed Hydrolysis, Xylose, Furfural

#### 1. 서 론

오늘날 인류는 인구증가와 산업화로 인한 화석연료 고갈의 문제를 가지고 있다. 특히 화석연료 사용으로 겪어야 하는 국제유가의 상승 문제는 심각한 상태이다. 이러한 문제로 인하여 신재생에너지 개발과 함께 세계 각국은 화석연료를 대체할 안정적인 에너지 자원을 탐색하고 있다[1,2].

바이오에탄올 생산으로 미국에서는 옥수수, 브라질에서는 사탕수수에 의존하고 있으며 리그노셀룰로오스계 바이오매스를 이용한 바이오에탄올 생산은 최근에 와서 관심이 모아지고 있다[3,4,5]. 리그노셀룰로오스계 바이오매스는 풍부한 탄소화물을 포함하고 있으며 옥수수, 사탕수수와 같이 식량과 경쟁하지 않아도 되는 장점을 가지

고 있다[6]. 또한 글루코오스를 포함한 이종의 당을 얻을 수 있어 바이오에탄올 생산뿐만 아니라 석유화학 대체물질인 고부가가치 산물을 생산할 수 있다.

리그노셀룰로오스계 바이오매스는 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌의 유기적 구조로 이루어져 있어 유용 가능한 당 생산을 위해 전처리 과정이 필요하다. 바이오매스에 따라 다양한 전처리 방법이 소개되어 왔는데 그 중 묽은 산 전처리가 대표적이다. 기존의 산 촉매 전처리는 주로 황산을 이용했다. 하지만 장치의 부식 및 환경오염을 일으킨다는 단점 때문에 최근에는 말레산, 옥살산과 같은 유기산을 이용하는 연구도 수행되고 있다[7,8]. 이와 같은 유기산 촉매는 전처리 과정에서 발효저해물질생산을 최소화하고 산 촉매를 회수할 수 있다는 장점을 가지고 있다[9].

지금까지 산 촉매를 이용한 자이란 분해거동에 대한 연구는 황산에 제한되어 연구되고 있다[8,10]. Kootstra 등은 황산 촉매는 저농도(50 mM)에서도 자이로스 생성에서 높은 분해속도상수를 나타낸다고 보고하였지만 유기산 촉매에 대한 연구는 거의 보고되고 있지 않다[8].

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ljw43376@chonnam.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.

본 연구에서는 황산과 다른 유기산 촉매를 사용하여 활엽수 헤미셀룰로오스 대표성분인 자이란 가수분해를 수행하여 전처리 조건에 따른 자이란 분해거동을 분석하고자 한다. 산 촉매 전처리 과정에서 자이란은 자이로스로 분해되며 전처리 조건에 따라 푸르푸랄과 같은 자이로스 분해산물을 생산하기도 한다. 이러한 분해산물 생산은 자이로스 수율을 감소시킬 뿐만 아니라 에탄올 발효에 저해요인이 된다. 따라서 본 연구에서는 산 촉매의 종류 및 가수분해 조건에 따른 자이란 가수분해 반응속도를 분석하여 최적의 유용 가능한 당 생산 조건을 확립하는 자료를 제공하고자 한다.

## 2. 실험

### 2-1. 공시재료 및 가수분해

Beech wood xylan(>90%)을 Sigma Aldrich에서 구입하여 사용하였다. 산 촉매 가수분해는 screw cap이 달린 시험관(Finex, USA)을 사용하여 oil bath에 침지시켜 산 촉매 종류, 농도, 반응시간, 반응온도에 따라 가수분해를 수행하였다(Table 1). 자이란 0.1 g에 산 촉매 용액 4 ml를 첨가하여 가수분해 하였다.

Table 1. Acid-catalyzed hydrolysis conditions of xylan

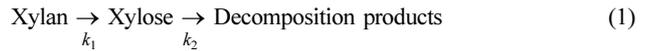
Factor	Condition
Acid catalyst	Oxalic acid, Maleic acid, Sulfuric acid
Concentration of acid catalyst (mM)	25, 50, 100, 150
Temperature (°C)	120, 130, 140, 150
Reaction time (min)	5, 10, 20, 40, 80

### 2-2. 가수분해산물 분석

자이란 가수분해산물에 포함된 자이로스와 푸르푸랄 농도는 HPLC(Waters 2695 system)를 이용하여 측정하였다. Aminex HPX-87H column(300×7.8 mm, Bio-rad, Hercules, USA)을 사용하였으며, 컬럼 온도는 55 °C로 유지시켰다. 이동상은 5 mM 황산을 사용하였고 flow rate은 0.6 ml/min으로 60분 동안 분석하였다. 검출기는 refractive index detector(Waters 2414 system)를 사용하였다. HPLC 분석을 위해 시료는 0.22 μm로 여과한 후 희석배율을 조절하여 준비하였다.

### 2-3. 산 촉매에 의한 자이란 분해속도론

산 촉매에 따른 리그노셀룰로오스계 바이오매스의 헤미셀룰로오스 분해거동에 대한 기초자료를 획득하기 위해 모델 물질을 자이란을 선택하였다. 산 촉매에 의한 자이란 분해는 두 개의 분해 메커니즘으로 설명된다[10,11]. 먼저 자이란이 1차적으로 올리고머로 분해된 후 자이로스, 푸르푸랄로 순차적으로 분해된다는 반응과 올리고머의 중간산물을 거치지 않고 바로 자이란에서 자이로스로 분해되고 더 나아가서 푸르푸랄로 분해된다는 메커니즘을 가지고 있다. 본 연구에서는 후자의 분해 메커니즘을 적용하여 식 (1)의 two-fraction model을 사용하였으며 자이란 분해속도는 식 (2)에 의해 유도하였다 [8,12].



( $k_1$ : 자이란으로부터 자이로스 생성에 관여하는 반응속도상수,  $k_2$ : 자이로스 분해로 분해산물 생성에 관여하는 반응속도상수)

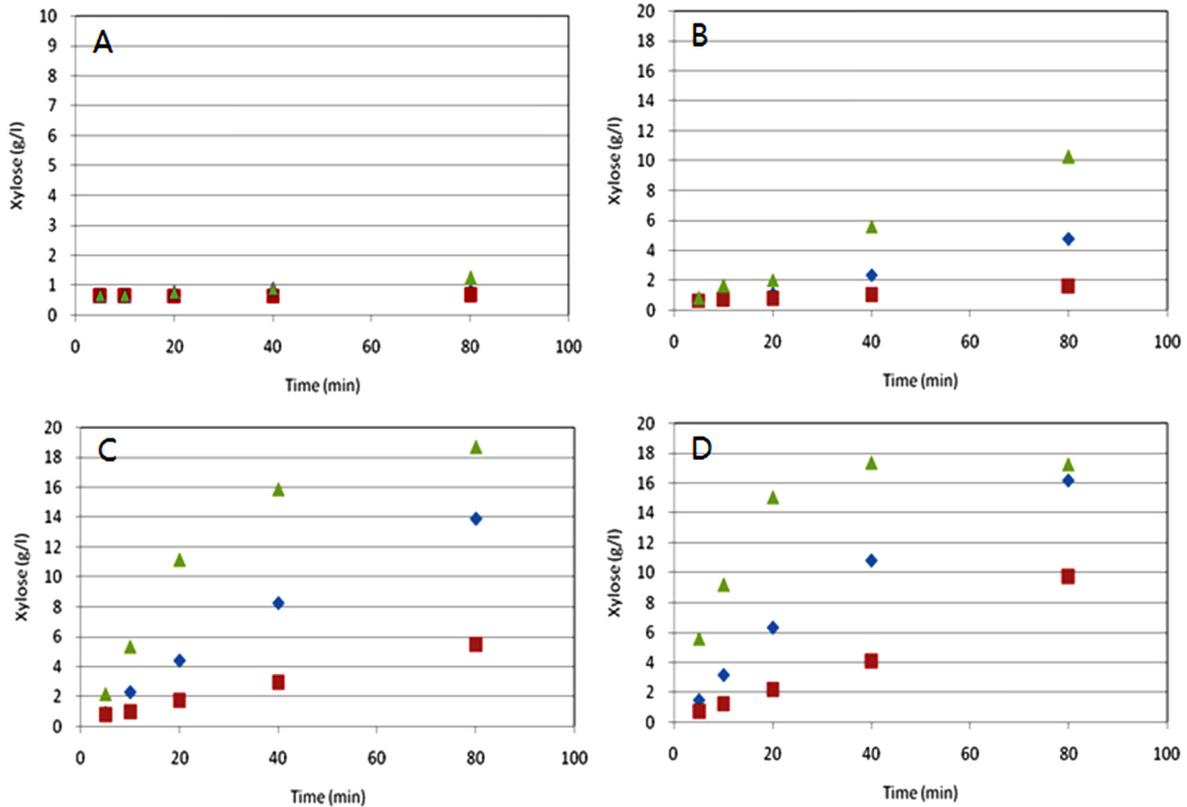


Fig. 1. Effect of acid catalyst concentration and reaction time on xylan hydrolysis at 120 °C (A: 25 mM, B: 50 mM, C: 100 mM, D: 150 mM, ▲: sulfuric acid, ◆: oxalic acid, ■: maleic acid).

$$-dC/dt = k_1 \times C \quad (2)$$

(C: 자이란 농도, t: 반응시간,  $k_1$ : 반응속도상수)

식 (2)에 의해 얻어진 반응속도상수로부터 다음 식 (3)을 이용하여 활성화 에너지( $E_{ai}$ )와 빈도인자( $A_i$ )를 얻을 수 있다.

$$k_i = A_i \exp(-E_i/RT) \quad (3)$$

( $A_i$ : 빈도인자( $\text{min}^{-1}$ ),  $E_i$ : 활성화 에너지( $\text{kJ/mol}$ ), R: 보편기체상수 ( $8.3143 \times 10^{-3} \text{ kJ/mol}$ ), T: 반응온도(K))

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 가수분해 조건(반응온도, 반응시간, 촉매 종류, 촉매 농도)에 따른 자이란 분해거동

120 °C에서 서로 다른 산 촉매를 이용하여 자이란을 가수분해 하였을 때 분해거동은 Fig. 1, Table 2와 같다. 모든 농도에서 황산 촉매를 사용하였을 경우 자이로스 생산이 촉진되었음을 확인하였다. 다음으로 옥살산, 말레산의 순으로 나타났다. 저농도인 25 mM에서

는 가수분해가 느리게 진행되어 황산 촉매에서 80분간 반응하였을 때 최대 1.26 g/l의 자이로스를 생성하였다. 50~100 mM까지 반응시간이 증가함에 따라 촉매에 따른 자이로스 생성에 큰 차이를 보였으나 150 mM의 고농도 산 촉매에서는 그 차이가 줄어들었음을 확인하였다. 이것은 황산 촉매에서 생성된 자이로스가 분해산물로 분해되어 나타난 결과로 사료된다. 120 °C에서 각 촉매와 농도에 따른 반응속도상수( $k_1$ )를 비교하면, 옥살산과 말레산은 150 mM에서 최대 반응속도상수( $k_1$ )를 나타낸 반면 황산의 경우 100 mM에서 0.0241  $\text{min}^{-1}$ 으로 가장 높은 반응속도상수( $k_1$ )를 나타냈다. 이것은 100 mM에서 최대 자이로스 생성이 이루어져 150 mM 농도에서는 생성된 자이로스가 분해되어 반응속도상수가 감소한 것을 나타낸다. 반응시간에 따른 분석결과 50 mM까지는 짧은 반응시간에서는 촉매에 따라 자이로스 생성에 큰 차이를 보이지 않았으나 100 mM 이상에서는 짧은 반응시간에서도 촉매에 따라 자이로스 생성에 큰 차이를 나타냈다.

130 °C에서 산 촉매 농도에 따른 자이란의 분해거동 결과는 Fig. 2, Table 3과 같다. 촉매 농도 및 반응시간에 관계없이 황산 촉매에서 높은 자이로스 생성을 나타냈으며, 100 mM 이상에서 황산은 짧은 반응시간에 높은 자이로스를 생성하였다. 반면 반응시간이 길어

Table 2. Value of  $k_1$  for xylan hydrolysis at different acid catalyst and concentration (120 °C) (unit:  $\text{min}^{-1}$ )

Concentration (mM)	Oxalic acid	Maleic acid	Sulfuric acid
25	0.0003	0.0002	0.0005
50	0.0035	0.0011	0.0087
100	0.0124	0.0035	0.0241
150	0.0168	0.0072	0.0184

Table 3. Value of  $k_1$  for xylan hydrolysis at different acid catalyst and concentration (130 °C) (unit:  $\text{min}^{-1}$ )

Concentration (mM)	Oxalic acid	Maleic acid	Sulfuric acid
25	0.0005	0.0003	0.0017
50	0.0130	0.0045	0.0183
100	0.0212	0.0105	0.0204
150	0.0180	0.0190	0.0187

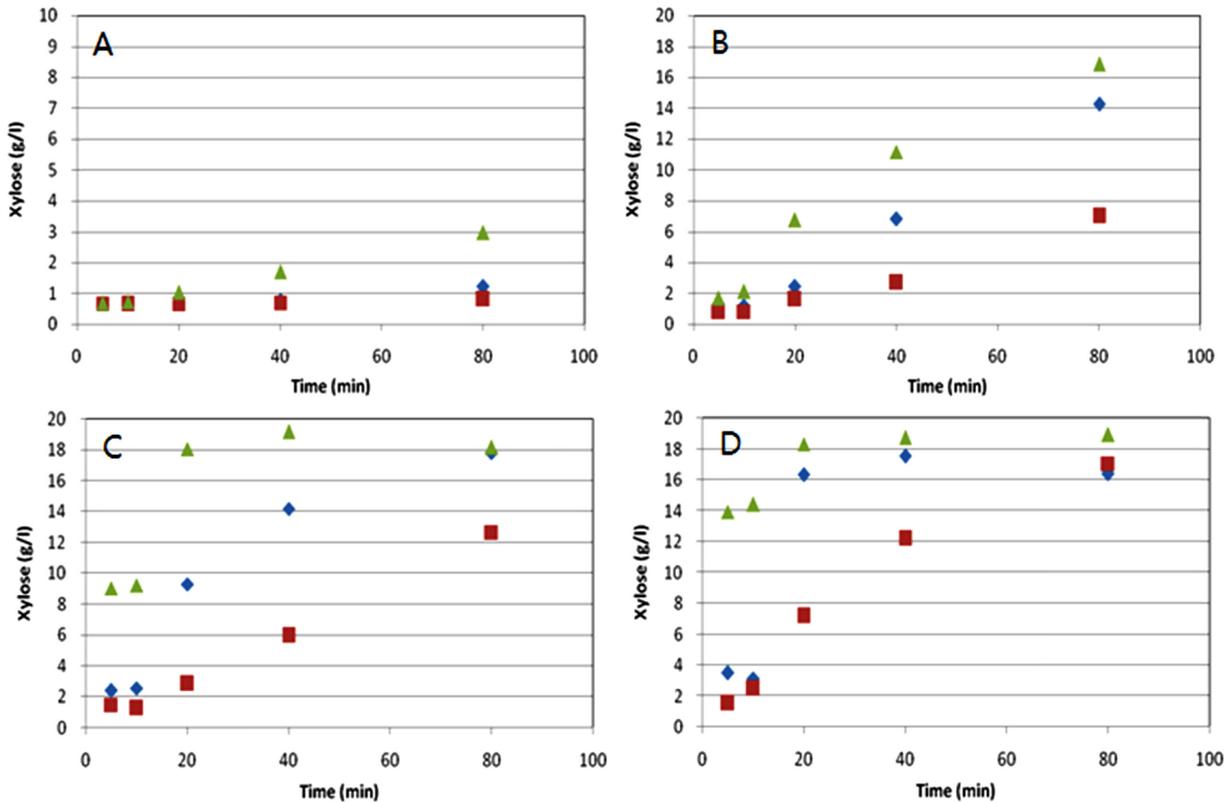


Fig. 2. Effect of acid catalyst concentration and reaction time on xylan hydrolysis at 130 °C (A: 25 mM, B: 50 mM, C: 100 mM, D: 150 mM, ▲ : sulfuric acid, ◆: oxalic acid, ■: maleic acid).

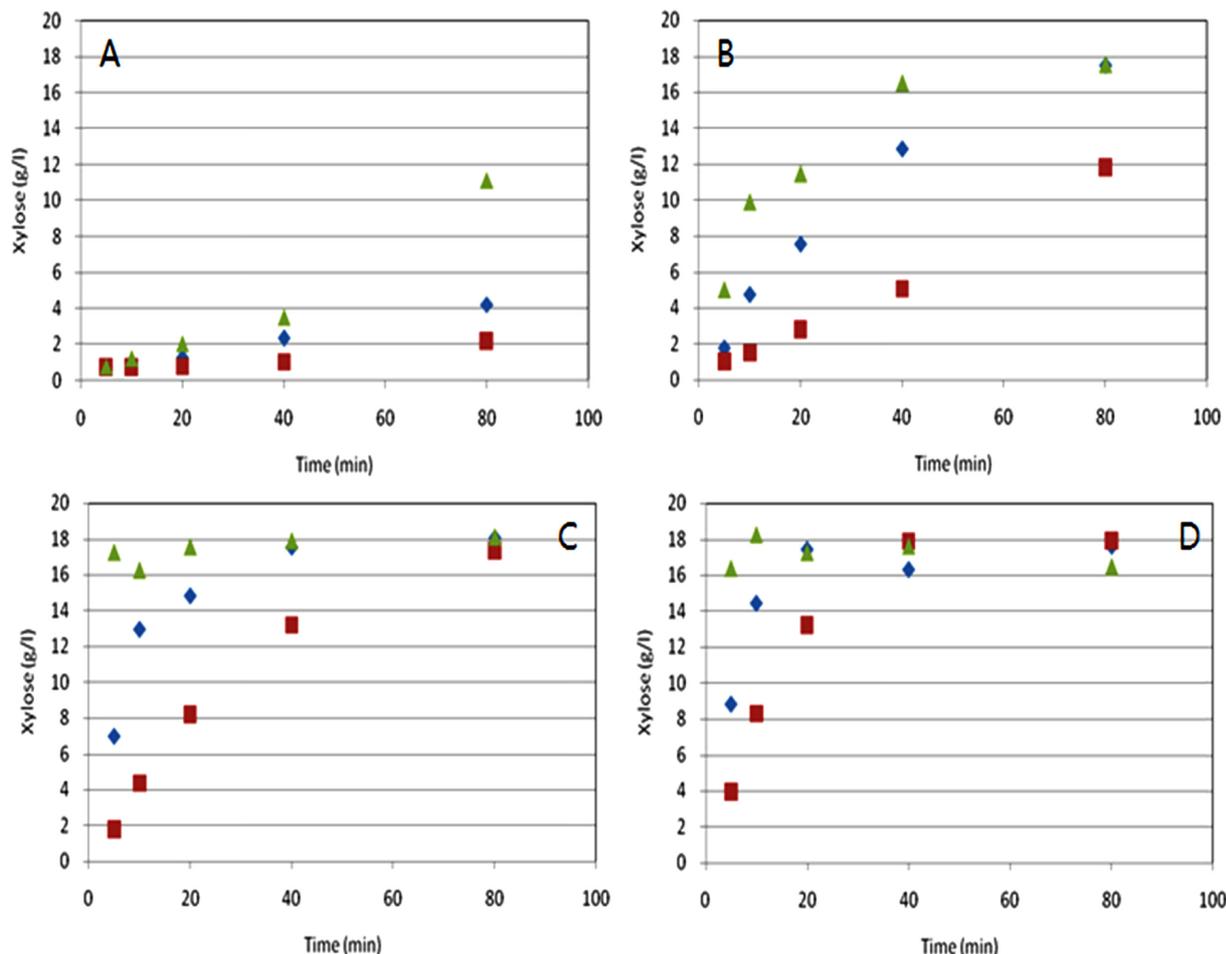


Fig. 3. Effect of acid catalyst concentration and reaction time on xylan hydrolysis at 140 °C (A: 25 mM, B: 50 mM, C: 100 mM, D: 150 mM, ▲: sulfuric acid, ◆: oxalic acid, ■: maleic acid).

Table 4. Value of  $k_1$  for xylan hydrolysis at different acid catalyst and concentration (140 °C) (unit:  $\text{min}^{-1}$ )

Concentration (mM)	Oxalic acid	Maleic acid	Sulfuric acid
25	0.0025	0.0011	0.0084
50	0.0196	0.0094	0.0190
100	0.0191	0.0195	0.0120
150	0.0152	0.0214	0.0071

지면서 자이로스 생성은 감소하였으며 자이로스 분해를 유도하였다. 반응속도상수( $k_1$ )를 비교한 결과 옥살산과 황산에서는 100 mM에서 최대 반응속도상수( $k_1$ )를 나타냈고 말레산은 0.0190  $\text{min}^{-1}$ 로 150 mM에서 가장 높은 값을 나타냈다. 황산 최대 반응속도상수는 120 °C와 비교하여 낮은 값을 나타냈다. 따라서 황산 촉매를 이용하여 가수분해를 수행할 경우 120 °C가 적합한 것으로 사료된다.

140 °C에서 서로 다른 산 촉매를 이용하여 가수분해 하였을 때 지이란의 분해거동은 Fig. 3, Table 4와 같다. 25 mM에서는 촉매종류와 반응시간에 관계없이 낮은 농도의 자이로스가 생성되었다. 100 mM 이상에서 황산 촉매는 짧은 반응시간에 최대 자이로스 생성을 보였으며 촉매 간의 자이로스 생성의 차이는 120, 130 °C와 비교하여 감소하였다. 반응속도상수( $k_1$ ) 측면에서 옥살산, 황산은 50 mM에서 최대값을 나타냈으며 말레산은 150 mM에서 0.0195  $\text{min}^{-1}$ 로 최대값을 나

타냈다. 옥살산 반응속도상수 최대값은 130 °C에서보다 낮은 값을 나타내어 옥살산 촉매에 대한 최적반응온도는 130 °C로 사료된다.

150 °C에서 산 촉매 종류에 따른 지이란의 분해거동은 Fig. 4, Table 5와 같다. 50 mM 이상에서 황산과 옥살산은 짧은 반응시간에 최대 자이로스가 생성되었으며 말레산은 80분 반응에도 자이로스 생성은 약 16 g/l를 나타냈다. 반면 100 mM 이상에서는 산 촉매 종류에 관계없이 최대 자이로스 생성을 나타냈으며 특히 황산은 반응시간이 증가함에 따라 자이로스 생성이 감소됨을 확인할 수 있었다. 반응속도상수( $k_1$ ) 측면에서 옥살산은 50 mM, 황산은 25 mM에서 최대값을 나타냈으며 말레산은 100 mM에서 최대값을 나타냈다. 하지만 반응 온도에 따른 결과를 비교하면 140 °C에서 0.0214  $\text{min}^{-1}$ 으로 최대값을 나타내어 말레산 촉매에 대한 반응온도는 140 °C가 적합하다.

종합하면 지이란에서 자이로스 생성에는 촉매의 종류와 반응온도에 따라 서로 다른 반응속도상수( $k_1$ )를 나타냈으며 최대값 또한 서로 다른 조건에서 나타났다. 따라서 효율적인 자이로스 생성을 위해서는 각각의 최적의 조건에서 가수분해가 진행되면 바람직할 것으로 사료된다. 이와 같은 결과는 기존의 결과와 유사하였다[10].

### 3-2. 자이로스로부터 푸르푸랄 생성에 대한 분해거동

반응온도, 산 촉매 종류에 따라 지이란 가수분해 과정에서 생성된 푸르푸랄 분석으로 자이로스에서 푸르푸랄로의 반응속도상수( $k_2$ )를

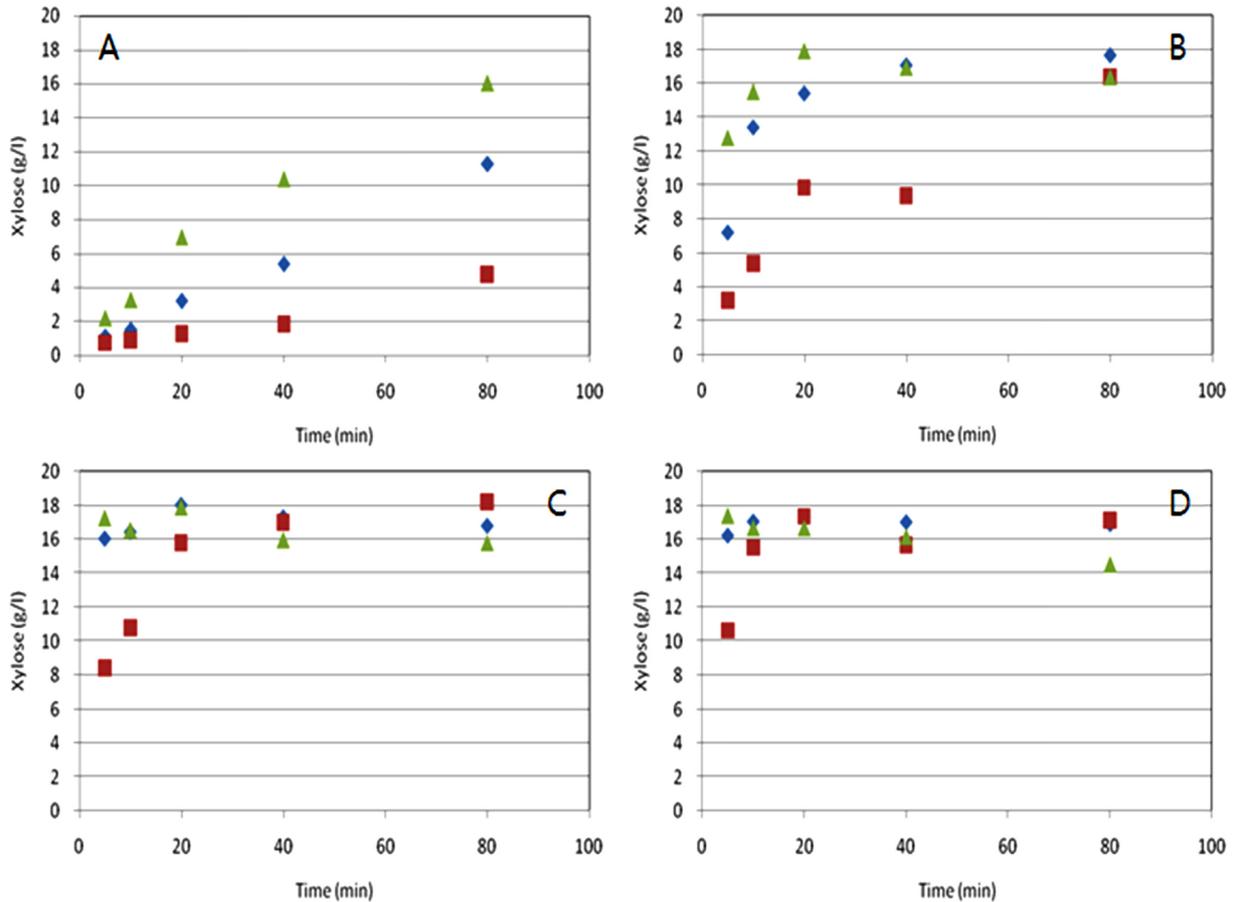


Fig. 4. Effect of acid catalyst concentration and reaction time on xylan hydrolysis at 150 °C (A: 25 mM, B: 50 mM, C: 100 mM, D: 150 mM, ▲: sulfuric acid, ◆: oxalic acid, ■: maleic acid).

Table 5. Value of  $k_1$  for xylan hydrolysis at different acid catalyst and concentration (150 °C) (unit:  $\text{min}^{-1}$ )

Concentration (mM)	Oxalic acid	Maleic acid	Sulfuric acid
25	0.0087	0.0028	0.0159
50	0.0172	0.0155	0.0103
100	0.0090	0.0194	0.0051
150	0.0087	0.0126	0.0031

Table 6. Value of  $k_2$  for xylose degradation at different acid catalyst and concentration (130 °C) (unit:  $\text{min}^{-1}$ )

Concentration (Mm)	Oxalic acid	Maleic acid	Sulfuric acid
25	-	-	-
50	-	-	0.0026
100	-	-	0.0040
150	-	-	0.0062

구하였으며, 결과는 Table 6, 7, 8과 같다.

120 °C에서 옥살산과 말레산에 의한 자이로스로부터 푸르푸랄 생성은 모든 농도에서 이루어지지 않았다. 하지만 황산 150 mM에서 0.23 g/l의 푸르푸랄이 검출되었다. 따라서 낮은 반응온도에서는 산 촉매 농도와 반응시간에 관계없이 자이로스로부터 푸르푸랄 생성은 거의 이루어지지 않았다. 이것은 자이란으로부터 자이로스 생성에 대한 결과에서 확인하였듯이(Fig. 2) 자이란에서 낮은 농도의 자이로스가 생성되었기 때문이다.

Table 7. Value of  $k_2$  for xylose degradation at different acid catalyst and concentration (140 °C) (unit:  $\text{min}^{-1}$ )

Concentration (Mm)	Oxalic acid	Maleic acid	Sulfuric acid
25	-	-	-
50	-	-	0.0037
100	0.0042	-	0.0076
150	0.0058	0.0024	0.0165

Table 8. Value of  $k_2$  for xylose degradation at different acid catalyst and concentration (150 °C) (unit:  $\text{min}^{-1}$ )

Concentration (Mm)	Oxalic acid	Maleic acid	Sulfuric acid
25	-	-	0.0039
50	0.0078	0.0032	0.0071
100	0.0091	0.0080	0.0187
150	0.0154	0.0078	0.0237

130 °C에서 옥살산과 말레산 촉매로 가수분해하였을 때 120 °C와 마찬가지로 푸르푸랄을 발견할 수 없었다. 하지만 황산의 경우 50 mM, 80분에서는 0.2g/l의 푸르푸랄이 검출되었다. 자이란으로부터 자이로스 생성에 대한 결과와 비교 분석하면 황산 촉매의 경우 150 mM에서 자이로스 생성은 최대 18.95 g/l을 나타냈으며 자이로스 생성과 함께 0.42 g/l의 푸르푸랄 생성이 이루어졌음을 확인할 수 있다. 하지만 옥살산의 경우 150 mM에서 최대 17.54 g/l의 자이로스를 생성하였지만 푸르푸랄은 생성되지 않았다. 이것은 기존 연구결과에서

**Table 9. Kinetic parameters for xylan hydrolysis at 25 mM**

	Pre-exponential factor, $A_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	Activation energy, $E_1$ (kJ/mol)	Arrhenius fit $R^2$
Oxalic acid	$6.35 \times 10^{17}$	161.42	0.96
Maleic acid	$1.23 \times 10^{13}$	127.07	0.96
Sulfuric acid	$5.90 \times 10^{18}$	165.98	0.98

**Table 10. Kinetic parameters for xylan hydrolysis at 50 mM**

	Pre-exponential factor, $A_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	Activation energy, $E_1$ (kJ/mol)	Arrhenius fit $R^2$
Oxalic acid	$2.27 \times 10^7$	72.70	0.74
Maleic acid	$1.42 \times 10^{13}$	120.54	0.96
Sulfuric acid	$1.60 \times 10^{-1}$	8.44	0.39

언급한 것과 같이 옥살산, 말레산과 같은 dicarboxylic acid가 가수분해 과정에서 당에서 푸르푸랄과 같은 당분해산물 생성을 저해한다는 결과와 일치하였다[9,13].

140 °C에서의 푸르푸랄 생성은 모든 산 촉매에서 나타났다. 황산 촉매에서는 50 mM, 20분부터 생성되었으며(0.2 g/l), 옥살산은 100 mM, 80분(0.32 g/l)부터, 말레산은 150 mM, 80분(0.18 g/l)부터 푸르푸랄이 생성되었다. 다른 산 촉매 비교하여 황산 촉매 100 mM에서 150 mM 까지 반응속도상수( $k_2$ )는 급격하게 증가하였다. 즉 지이로스에서 푸르푸랄로의 분해가 급속하게 진행되었음을 나타내고 있다. 130 °C의 결과와 마찬가지로 황산 촉매에서 지이로스에서 푸르푸랄로 분해가 빠르게 진행됨을 확인하였다.

150 °C에서 푸르푸랄 생성은 옥살산, 말레산의 25 mM를 제외하고 모든 조건에서 이루어졌다. 반응속도상수( $k_2$ )를 분석한 결과 황산은 농도에 따른 그 값이 급격하게 증가하였으며 지이로스 생성과 관련하여 다른 산 촉매 보다 높은 반응속도상수( $k_2$ )를 나타냈다.

따라서 지이로스와 푸르푸랄 생성에 반응속도상수 측면에서 황산은 고농도의 지이로스 생성을 유도하지만 동시에 푸르푸랄 생성을 동반하여 당분해산물 생성을 억제하고 최대의 당을 생산하기에는 옥살산, 말레산이 적합한 촉매로 사료된다.

### 3-3. 지이란 가수분해에 대한 반응동역학 모델

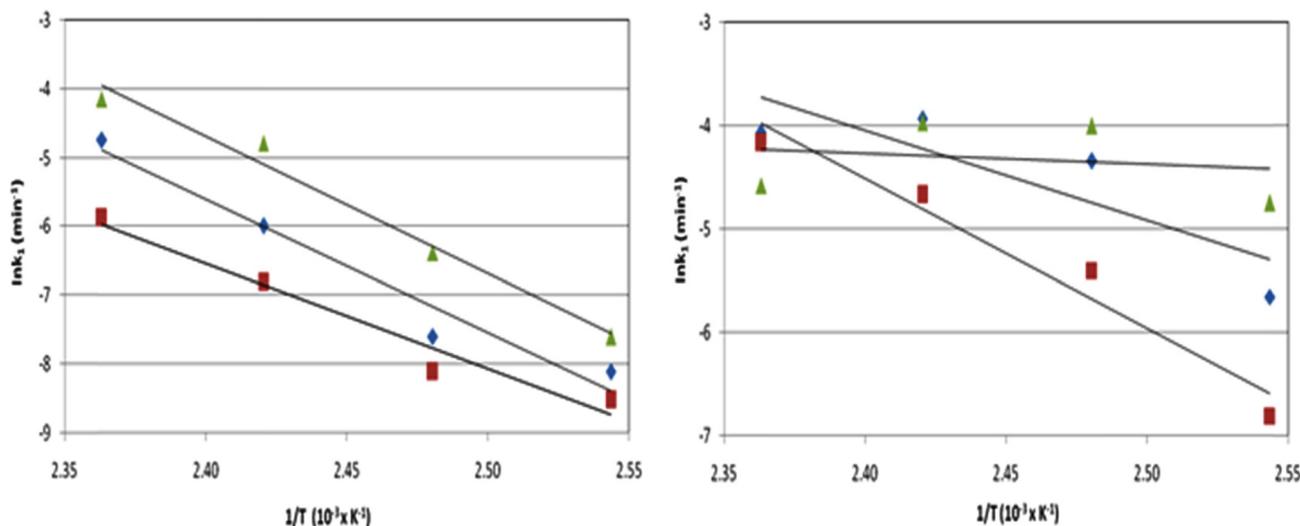
반응동역학 인자를 위해  $\ln(k)$ 와  $1/T$ 에 대한 관계를 Fig. 5에 나타냈다. 각각의 활성화 에너지는 아레니우스의 식에 의해 구하였다. 본 연구에서 지이로스에서 푸르푸랄 생성에 대한 반응동역학 모델은 제시하지 못하였다. 그 이유는 푸르푸랄 생성이 모든 조건에서 이루어지지 않았기 때문이다. 지이란에서 지이로스 생성에 대해서도 100 mM과 150 mM에서 얻어진 실험값과 반응동역학 모델 사이에 큰 차이를 나타내어 25 mM과 50 mM에 대한 반응동역학 모델을 제시하였다. 고농도의 산 촉매에서는 지이란으로부터 지이로스 생성이 짧은 반응시간에 이루어져 정확한 반응동역학 모델을 유도하기 어려웠다. 25 mM에서는 모든 산 촉매에서 높은  $R^2$  값을 나타내어 반응동역학 모델과 실험값이 높은 수준으로 일치하였다. 하지만 50 mM에서는 말레산에서 높은  $R^2$  값을 나타낸 반면, 옥살산과 황산에서 상대적으로 낮은  $R^2$  값을 나타냈다.

활성화 에너지 측면에서 기존 헤미셀룰로오스 가수분해에서와 (44~180 kJ/mol) 유사한 활성화 에너지를 얻을 수 있었다[14,15]. 25 mM에서 황산을 이용하였을 때 지이로스 분해하는데 가장 많은 에너지가 소모됨을 예측할 수 있다(Table 9,10).

## 4. 결 론

리그노셀룰로오스계 바이오매스에서 헤미셀룰로오스는 산 촉매에 의해 우선적으로 분해된다. 헤미셀룰로오스는 분해되어 단당류뿐만 아니라 당 분해산물을 동시에 생산한다. 따라서 본 연구에서는 여러 가지의 산 촉매, 농도, 온도에 따른 헤미셀룰로오스 분해거동을 이해하고자 활엽수 헤미셀룰로오스 주성분인 지이란을 모델물질로 하여 가수분해거동을 분석하였다.

각 촉매에 따라 황산은 120, 100 mM, 옥살산은 130, 100 mM, 말레산은 140, 150 mM에서 지이로스 생성에 관여하는 가장 높은 반응속도상수( $k_1$ )를 나타냈다. 산 촉매 종류에 따라 지이로스 생성 최적 조건에 차이를 나타냈으며 황산은 낮은 반응온도에서 옥살산과 말레산은 상대적으로 높은 반응온도에서 지이로스 생성이 촉진되었다. 지이로스로부터 푸르푸랄 생성은 지이란으로부터 지이로스 생성



**Fig. 5. Arrhenius plot of xylose degradation by different acid catalysts and (left: 25 mM, right: 50 mM, ▲: sulfuric acid, ◆: oxalic acid, ■: maleic acid).**

을 고려하였을 때 황산은 자이로스 생성과 동시에 푸르푸랄 생성이 이루어지는 것을 확인할 수 있었으며 반면 옥살산과 말레산은 당분해산물 생성을 억제하였다. 옥살산 말레산과 같은 dicarboxylic acid 촉매는 헤미셀룰로오스를 선택적으로 단당으로 분해하는 특징을 가지고 있다. 이것은 효소가수분해를 흉내내는 biomimetic 효과로 설명할 수 있으며, 효소가수분해에서 기질과 효소의 산-염기 메커니즘에 의해 가수분해가 촉진되는 것과 유사하다. 하지만 푸르푸랄 생성을 저해하는 이유에 대해서는 보다 구체적인 연구가 필요하다. 이와 같이 다양한 온도와 산 촉매에 따른 자이란 분해거동에 대한 분석은 리그노셀룰로오스계 바이오매스에 포함되어 있는 헤미셀룰로오스 분해에 적용할 수 있을 것으로 판단되며, 산 촉매 전처리를 위한 경제적이면서 효율적인 당 생산에 관여하는 자료를 제공할 수 있다.

## 감 사

본 연구는 산림청 ‘산림과학기술개발사업(과제번호: S121313L030110)’의 지원에 의하여 이루어진 것입니다.

## References

1. Sun, Y. and Cheng, J., “Hydrolysis of Lignocellulosic Materials for Ethanol Production,” *Bioresour. Technol.*, **83**, 1-11(2002).
2. Jensen, J. E., Morinelly, K. R., Gossen, K. R., Brodeur-Campbell, M. J. and Shonnard, D. R., “Effects of Dilute Acid Pretreatment Conditions on Enzymatic Hydrolysis Monomer and Oligomer Sugar Yields for Aspen, Balsam, and Switchgrass,” *Bioresour. Technol.*, **101**, 2317-2325(2010).
3. Soderstrom, J., Pilcher, L., Galbe, M. and Zacchi, G., “Two-step Steam Pretreatment of Softwood by Dilute H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Impregnation for Ethanol Production,” *Biomass Bioenergy*, **24**, 475-486(2003).
4. Han, M., Kim, Y., Kim, Y., Chung, B. and Choi, G. W., “Bioethanol Production from Optimized Pretreatment of Cassava Stem,” *Korean J. Chem. Eng.*, **28**, 119-125(2011).
5. Kim, J., “The Characteristics of Alkaline Pretreatment Methods of Cellulosic Biomass,” *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONG-HAK)*, **51**, 303-307(2013).
6. Wingre, A., Galbe, M. and Zacchi, G., “Energy Consideration for a SSF-based Softwood Ethanol Plant,” *Bioresour. Technol.*, **99**, 222-231(2008).
7. Kenealy, W., Horn, E. and Houtman, C., “Vapor-phase Diethyl Oxalate Pretreatment of Wood Chips,” *Holzforchung*, **61**, 223-229(2007).
8. Kootstra, A. M. J., Mosier, N. S., Scott, E. L. and Beeffink, H. H., “Differential Effects of Mineral and Organic Acids on the Kinetics of Arabinose Degradation Under Lignocellulose Pretreatment Conditions,” *Biochem. Eng. J.*, **43**, 92-97(2009).
9. Lee, J. W. and Jeffries, T. W., “Efficiencies of Acid Catalysts in the Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass over a Range of Combined Severity Factors,” *Bioresour. Technol.*, **102**, 5884-5890(2011).
10. Carrasco, F. and Roy, C., “Kinetic Study of Dilute-acid-pre-hydrolysis of Xylan Containing Biomass,” *Wood Sci. Technol.* **26**, 189-208(1992).
11. Tellez-Luis, S. J., Ramirez, J. A. and Vazquez, M., “Mathematical Modelling of Hemicellulose Sugar Production from Sorghum Straw,” *J. Food Eng.*, **52**, 285-291(2002).
12. Rahman, S. H. A., Choudhury, J. P. and Ahmad, A. L., “Production of Xylose from Oil Palm Empty Fruit Bunch Fiber Using Sulfuric Acid,” *Biochem. Eng. J.*, **30**, 97-103(2006).
13. Mosier, N. S., Sarikaya, A., Ladisch, C. M. and Ladisch, M. R., “Characterization of Dicarboxylic Acids for Cellulose Hydrolysis,” *Biotechnol. Progress*, **17**, 474-480(2001).
14. Liu, X., Lu, M., Ai, N., Yu, F. and Ji, J., “Kinetic Model Analysis of Dilute Sulfuric Acid-catalyzed Hemicelluloses Hydrolysis in Sweet Sorghum Bagasse for Xylose Production,” *Ind. Crops Products*, **38**, 81-86(2012).
15. Shu, C. Y., Alan, B. and David, R. S., “Kinetic Characterization For Dilute Sulfuric Acid Hydrolysis of Timber Varieties and Switchgrass,” *Bioresour. Technol.* **99**, 3855-3863(2008).