

Two-stage 산 처리에 의한 목질계 바이오매스로부터 푸르푸랄 생산과 회수¹

신 경 진² · 정 소 연² · 이 흥 주³ · 이 재 원^{2,†}

Furfural Production and Recovery by Two-stage Acid Treatment of Lignocellulosic Biomass¹

Gyeong-Jin Shin² · So-Yeon Jeong² · Hong-Joo Lee³ · Jae-Won Lee^{2,†}

요 약

본 연구에서는 2단계 산 처리 방법을 이용하여 목질계 바이오매스로부터 푸르푸랄(furfural) 생산 조건을 탐색하고 생성된 푸르푸랄은 XAD-4 resin을 이용하여 회수하였다. 1차 산 처리 촉매로는 옥살산(oxalic acid)과 황산(sulfuric acid)을 사용하였다. 1차 산 처리로부터 얻어진 액상가수분해산물에 포함된 자일로스 농도는 옥살산과 황산 촉매에서 각각 18.86 g/l, 19.35 g/l로 유사한 값을 나타냈다. 반면 올리고머 함량은 황산 촉매에서 높은 값을 나타냈다. 옥살산 전처리와 2차 황산 처리(황산 0.1 ml, 90분)의 연속과정에서 최대 55.10%의 푸르푸랄 생산 수율을 나타냈다. 2차 산 처리 과정에서 반응시간이 증가할수록 푸르푸랄 생산 수율은 증가하였다. 생성된 푸르푸랄은 XAD-4 resin을 이용하여 대부분 회수하였다.

ABSTRACT

In this study, we investigated optimal reaction conditions for furfural production from lignocellulosic biomass by two-stage acid treatment. Furfural produced by this method was recovered using XAD-4 resin. Oxalic and sulfuric acid were used as catalysts for the first stage of treatment. The concentration of xylose in the hydrolysate obtained from the first stage was 18.86 g/l with oxalic acid and 19.35 g/l with sulfuric acid. The concentration of oligosaccharide was relatively high when sulfuric acid was used. Maximum yield of furfural, that is, 55.10% (6.71 g/l), was obtained when oxalic acid was used for the first stage and 0.1 ml of sulfuric acid was used for the second stage of treatment for 90 min. Furfural production yield increased with increasing the reaction time. Most of the furfural produced by this two-stage treatment method was recovered using XAD-4 resin.

¹ Date Received July 7, 2014, Date Accepted September 25, 2014

² 전남대학교 농업생명과학대학 산림자원학부. Department of Forest Products and Technology, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Republic of Korea

³ 전남대학교 농업생명과학대학 바이오에너지공학과. Department of Bioenergy and Technology, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Republic of Korea

[†] 교신저자(Corresponding author) : 이재원(e-mail: ljw43376@chonnam.ac.kr)

Keywords: two-stage acid treatment, lignocellulosic biomass, sulfuric acid, oxalic acid, furfural

1. 서론

인류의 무분별한 화석연료 사용이 화석연료의 고갈과 환경오염 등 여러 문제들을 야기하고 있다. 이에 세계 각국에서는 대체에너지 자원 중 하나인 바이오매스에 주목하고 있는 추세이다. 따라서 기존 화석연료에서 화학물질을 얻는 대신에 바이오매스를 원료로 바이오화합물을 생산하는 연구가 많이 이루어지고 있다(Zhu *et al.* 2010).

2세대 바이오매스인 목질계 바이오매스는 자연계에 그 양이 풍부하고 재생가능하며 대기 중의 이산화탄소를 증가시키지 않는 탄소중립적인 특성을 가진 청정에너지원이다(Silva *et al.* 2009). 목질계 바이오매스의 세포벽은 주로 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌으로 구성되어 있으며 유기적으로 연결되어 있어 이를 효율적으로 이용하기 위해서는 전처리 과정이 필요하다. 헤미셀룰로오스는 5탄당과 6탄당을 포함한 이중의 당으로 구성되어 있으며 자연계에 두 번째로 많이 존재한다. 특히 활엽수 헤미셀룰로오스는 자일란을 중심으로 glucuronoxylan이 주요성분으로 풍부한 자일로스를 포함하고 있다(Zakrzewska *et al.* 2011). 자일로스는 헤미셀룰로오스로부터 열처리 또는 산 촉매를 이용한 가수분해에 의해 생성되며, 이후 탈수 반응을 거쳐 푸르푸랄(furfural)로 전환된다(Oliver *et al.* 2010).

일반적으로 푸르푸랄은 에탄올 발효저해물질로 알려져 있다. 이것은 가수분해산물에 일정한 농도 이상을 포함하게 되면 에탄올 발효에 민감하게 영향을 준다(Delgenes *et al.* 1996). 따라서 에탄올 생산을 향상시키기 위해 가수분해산물에 포함된 발효저해물질을 제거하는 방법으로 물리, 화학적 방법을 사용하고 있다(Cheng *et al.* 2008; Weil *et al.* 2002). 하지만 푸르푸랄은 그 자체로도 활용 가치가 높다. 퓨란수지, 살충제, 용제, 플라스틱 등의 제조에 사용되며 6,6-Nylon, furfuryl alcohol resin의 원료가 되는 물질로 사용되는 등 매우 가치 있는 전구물질이다. 푸르푸랄에서 파생되는 화학물질에는 furfuryl alcohol,

furfurylamine, furan 등이 있으며, 이 화학물질들은 정밀화학품, 약, 화장품 등 합성을 위한 전구물질로 사용될 수 있다(Moreau *et al.* 2005; Dias *et al.* 2005).

본 연구에서는 산 촉매로 황산(sulfuric acid)과 옥살산(oxalic acid)을 사용하여 1차 산 처리를 수행하고 여기서 생성된 가수분해산물에 서로 다른 농도의 황산을 첨가하여 자일로스로부터 푸르푸랄을 생산하였다. 산 촉매로서 황산은 반응기의 부식을 야기시키고, 환경오염을 발생시키는 단점이 있다(Wyman 1999; Dias *et al.* 2005). 뿐만 아니라 다른 유기산 촉매와 비교하여 올리고머 생산을 촉진하는 특징을 가지고 있다(Rajeev *et al.* 2008). 반면 옥살산을 이용한 가수분해는 헤미셀룰로오스를 보다 효율적으로 분해시킬 수 있으며 올리고머보다 단당류 생산을 유도하는 특징을 가지고 있다(Lee *et al.* 2009; Lee *et al.* 2013). 따라서 황산과 옥살산을 촉매로 이용하여 동일한 조건하에 산 처리를 수행하여 자일로스 및 푸르푸랄 생산을 비교하였으며 2차 산 처리로 푸르푸랄 생산을 향상시키는 조건을 탐색하였다. 2단계 산 처리에 의해 생성된 푸르푸랄은 효율적인 활용을 위해 XAD-4 resin을 이용하여 회수하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

아카시아, 밤나무, 참나무로 구성된 활엽수 혼합수종은 (주)풍림에서 구입하였으며, 40~60 mesh로 분쇄한 후 실험에 사용하였다.

2.2. 자일로스 생산을 위한 1차 산 가수분해

산 촉매로는 옥살산과 황산을 사용하였다. 스테인레스 스틸 반응기에 전건 시료 50 g과 옥살산 0.1 M (pH 1.3), 황산 0.07 M (pH 1.3)의 산 촉매 용액 200

ml를 각각 투입하여 170℃에서 60분간 회전식 다이제스터로 전처리를 수행하였다. 전처리 후 고행 바이오매스와 액상 가수분해산물은 여과하여 분리하였으며 고행 바이오매스는 세척·건조한 후 성분 분석을 실시하였고, 액상 가수분해산물은 성분 분석 후 2차 산 처리에 사용하였다.

2.3. 고행 바이오매스 및 액상 가수분해산물 분석

전처리 전후의 바이오매스 구성성분 및 올리고머 분석은 NREL방법(Laboratory Analytical Procedure-Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass)에 의해 수행하였다(Sluite *et al.* 2008). 전처리 후 액상 가수분해산물 내의 주요 당(글루코오스, 자일로스, 아라비노오스) 및 당 분해산물(푸르푸랄, 아세트산, 5-hydroxymethylfurfural (HMF))은 HPLC (Waters 32695, USA)를 이용하여 분석하였다. 칼럼은 Aminex 87 H (300 × 7.8 mm, BIO-RAD)를 사용하였으며 Refractive index detector (Waters 2414, USA)를 사용하였다. 이동상으로는 5 mM 황산을 flow rate 0.6 ml/min으로 분석하였다. 분석용 시료는 0.45 µm filter를 통과시켜 적절한 희석배율을 적용하여 분석을 실시하였다.

2.4. 푸르푸랄 생산을 위한 2차 산 처리

1차 산 가수분해에서 회수된 액상 9 ml에 72% 황산을 각각 0.1 ml (최종 황산농도: 0.8%), 0.3 ml (최종 황산농도: 2.4%), 0.5 ml (최종 황산농도: 4.0%) 첨가한 후, screw cap이 달린 시험관(Finex, USA)에 2 ml씩 투입하였다. 시험관을 오일배스에 넣고 180℃에서 5, 10, 20, 60분 동안 반응하였다(Yemis and Mazza 2011; Liu *et al.* 2014). 72% 황산 0.1 ml를 첨가한 경우 최대 90분까지 반응을 진행하였다. 반응이 종료된 후, 반응을 멈추기 위해 증류수로 희석한 후 HPLC로 2차 산 처리 후 얻어진 산물의 성분을 분석하였다. 2차 산 처리에서 생성된 고행 성분인 휴민은 축합반응과 같은 부가 반응이 더 이

상 진행되지 않도록 신속하게 액상과 분리하여 전건 무게를 측정하였다.

푸르푸랄 생산 수율은 액상 가수분해산물에 포함된 헤미셀룰로오스를 구성하는 자일란과 아라비난을 기준으로 전환된 푸르푸랄의 이론적 수율과 생성된 푸르푸랄 양의 비로 정의된 식을 이용하였다(식 (1)). 푸르푸랄의 이론적 생산 수율은 72.7%로 적용하였다(Sangarunlert *et al.* 2007; Yoo *et al.* 2012).

$$\text{Furfural production yield (\%)} =$$

$$\frac{\text{Furfural [g] produced after second stage treatment} \times 100}{[(\text{Xylan} + \text{arabinan}) \times 0.7272]} \dots \dots \dots \text{식 (1)}$$

2.5 2차 액상 가수분해산물에서 푸르푸랄 회수

2차 산 처리에서 얻어진 액상 가수분해산물에 포함된 푸르푸랄을 회수하기 위하여 XAD-4 resin을 이용하였다. XAD-4 resin (Sigma Co.)과 Masterflex L/S Precision Tubing Pump (7518-00, Cole parmer, USA)를 연결시켜 회수실험을 진행하였다. 칼럼에 Amberlite XAD-4 resin을 전건 3 g 정도 충전시킨 후, 10 V 정전압 조건에서 시료를 흘려보내 칼럼 내에 흡착시켰다. 그 후 증류수로 충분히 씻어준 후에 탄올을 칼럼 내로 주입시켜서 흡착된 물질들을 용출시키는 탈착과정을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 1차 산 가수분해 후 고행 바이오매스 및 액상 가수분해산물 성분 분석

전처리 후 고행 바이오매스의 성분 분석 결과는 Table 1과 같다. 황산, 옥살산 전처리에 의해 자일란은 대부분 가수분해 되어 고행 바이오매스에는 검출되지 않았다. 전처리 과정에서 자일란이 분해되어 상대적으로 고행 바이오매스에 존재하는 리그닌 및 글

Table 1. Chemical composition of the pretreated mixed hardwood by oxalic and sulfuric acid pretreatment

(unit: %)				
Acid	Glucan	Xylan	Lignin	Acetyl group
Raw material	41.59 (0.11)*	15.34 (0.40)	25.28 (0.16)	2.86 (0.06)
Oxalic acid	62.55 (0.32)	-	30.76 (0.37)	0.40 (0.01)
Sulfuric acid	60.12 (0.80)	-	29.28 (0.14)	0.65 (0.02)

* The parenthesis contains the standard deviation.

Table 2. Sugar and inhibitors in the hydrolysate during oxalic and sulfuric acid one-step treatment

(unit: g/l)									
Acid	Glucose	Xylose	Arabinose	HMF	Furfural	Acetic acid	Formic acid	Oligomer	
								Xylose	Glucose
Oxalic acid	3.20 (0.10)*	18.86 (0.58)	0.52 (0.03)	0.85 (0.05)	2.89 (0.06)	12.34 (0.22)	1.42 (0.08)	3.81 (0.20)	1.88 (0.06)
Sulfuric acid	2.42 (0.12)	19.35 (0.79)	0.67 (0.12)	0.29 (0.01)	0.53 (0.02)	9.57 (0.06)	0.92 (0.06)	7.59 (0.12)	1.10 (0.01)

*The parenthesis contains the standard deviation.

*HMF (5-hydroxymethylfurfural)

루칸은 증가하였으며 산 촉매사이에 큰 차이를 나타내지 않았다. 황산, 옥살산으로 1차 가수분해 후 얻어지는 액상 가수분해산물 성분 분석 결과를 Table 2에 나타냈다. 모든 촉매에서 헤미셀룰로오스로부터 유래된 자일로스가 가장 많이 검출되었으며 상대적으로 글루코오스는 낮은 농도를 나타냈다. 이것은 산 처리에 의해 헤미셀룰로오스가 선택적으로 분해되었음을 의미하고 있으며 기존 연구결과와 일치하였다 (Lee *et al.* 2010). 옥살산을 촉매로 가수분해한 결과 푸르푸랄로 전환이 가능한 아라비노오스 0.52 g/l와 자일로스 18.86 g/l를 확인하였고 2.89 g/l의 푸르푸랄이 검출되었다. 황산 촉매에서 자일로스, 아라비노오스 함량은 옥살산 촉매에서와 유사하였다.

액상 가수분해산물 내에 존재하는 올리고머는 gluco-oligomer보다 xylo-oligomer가 더 많은 양을 차지하고 있었으며, 황산 촉매에서 얻어진 액상 가수분해산물은 고농도의 올리고머를 포함하고 있었다. 이것은 옥살산이 올리고머보다는 단당류 생성을 유도하는 특징에 기인한 것으로 사료된다(Lee and Jeffries 2011; Rajeev *et al.* 2008). 가수분해산물에 포함된 올리고머(xylo-oligomer)는 단당류로 분해된

후 푸르푸랄을 생산하기 때문에 가수분해산물을 이용하여 푸르푸랄로 전환하는데 단당류 생산을 유도한 옥살산 촉매가 긍정적인 영향을 줄 것으로 사료된다.

3.2. 2차 산 처리 후 액상 가수분해산물 분석

황산, 옥살산 촉매를 이용하여 산 처리를 수행한 후 얻어진 액상 가수분해산물을 이용하여 푸르푸랄 생산을 향상시키기 위해 2차 산 처리를 수행하였다. 반응온도를 180℃로 고정하고 반응시간과 황산 농도에 따른 푸르푸랄 생산량과 수율에 대한 결과는 Fig. 1, 2, Table 3과 같다. 1차 산 처리에서 옥살산 촉매로 얻어진 액상 가수분해산물에 72% 황산 0.1 ml를 첨가하고 반응시간을 90분으로 유지시켰을 때 최대 푸르푸랄(6.71 g/l)을 생산하였으며, 여기에 해당하는 수율은 55.10%이다. 푸르푸랄 생산 수율은 올리고머 함량을 고려하지 않았으며 1차 산 처리에서 얻어진 단당류를 기준으로 하였다. 반면 1차 산 처리에서 황산 촉매로 얻어진 액상 가수분해산물은 72%

Table 3. Yield of furfural Production from lignocellulosic biomass during two-stage acid treatment (%)

Acid catalyst for first stage of treatment	72% sulfuric acid for second stage of treatment (mℓ)	Time (min.)					
		0	5	10	20	60	90
Oxalic acid	0.1	20.83	25.25	29.07	33.58	53.04	55.10
	0.3	19.76	37.49	45.08	51.59	44.44	
	0.5	17.30	38.39	39.88	50.90	27.35	
Sulfuric acid	0.1	4.05	8.60	21.74	29.37	44.25	47.14
	0.3	3.72	29.43	43.94	47.74	42.53	
	0.5	3.35	40.83	45.04	44.33	33.88	

(unit: g/ℓ)

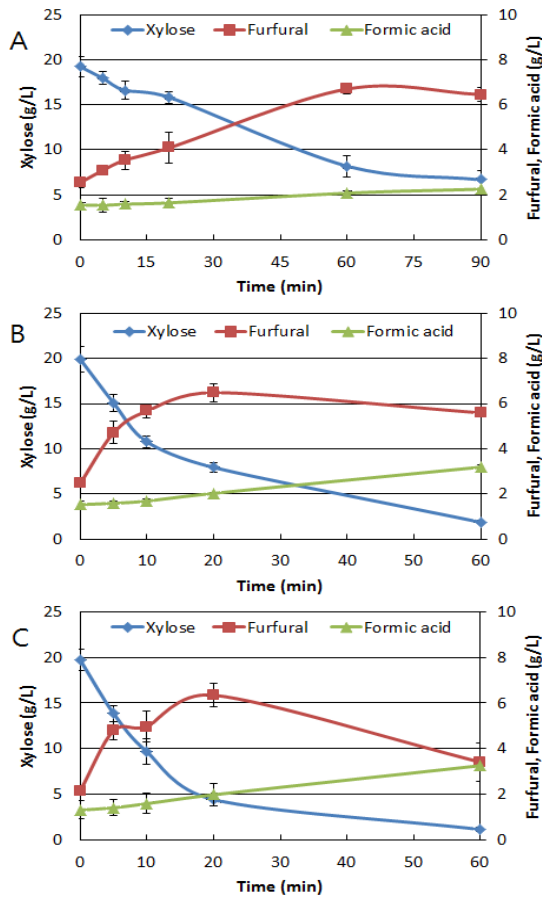


Fig. 1. Furfural production profile from oxalic acid pretreated hydrolysate with 72% sulfuric acid (A: 0.1 ml of 72% sulfuric acid, B: 0.3 ml of 72% sulfuric acid, C: 0.5 ml of 72% sulfuric acid).

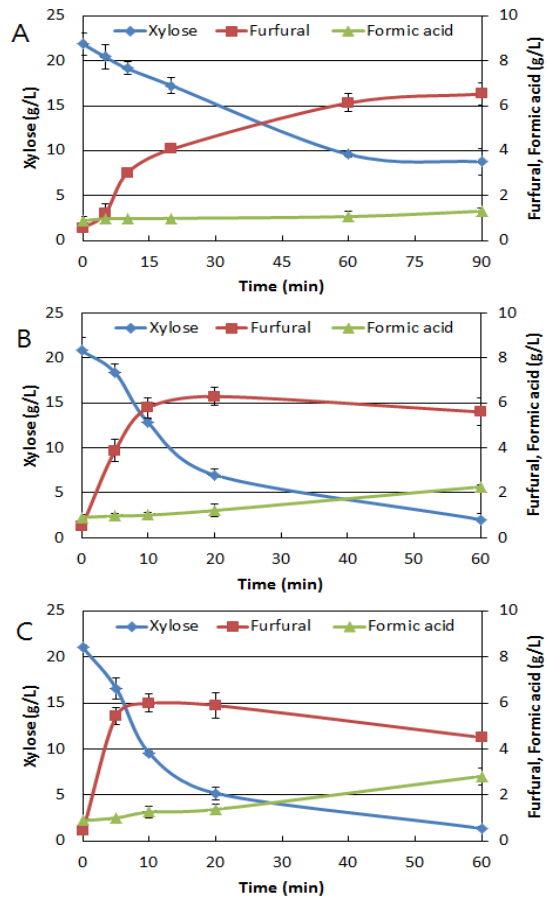


Fig. 2. Furfural production profile from sulfuric acid pretreated hydrolysate with 72% sulfuric acid (A: 0.1 ml of 72% sulfuric acid, B: 0.3 ml of 72% sulfuric acid, C: 0.5 ml of 72% sulfuric acid).

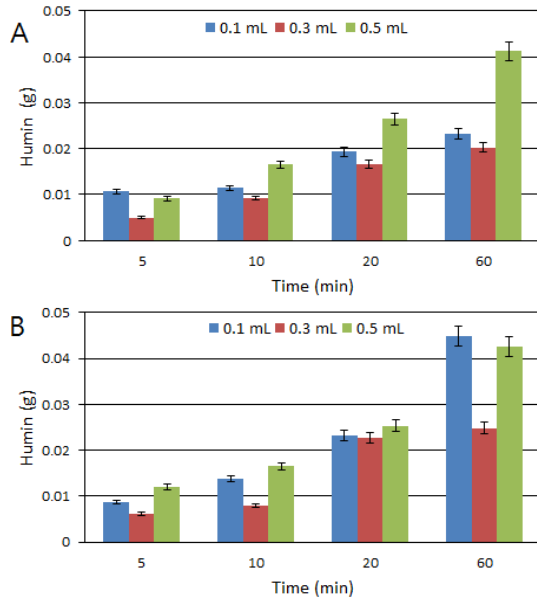


Fig. 3. Humin production depending on reaction time and sulfuric acid concentration at 180°C (A: oxalic acid for the first step of acid treatment B: sulfuric acid for the first step of acid treatment).

황산 0.3 mL를 첨가하고 20분 동안 반응하였을 때 6.50 g/l의 푸르푸랄을 생산하였다(수율 47.74%). 1, 2차 산 처리로부터 푸르푸랄 생산은 1차 산 처리에서 옥살산 촉매를 사용하였을 때 황산 촉매보다 상대적으로 높은 수율을 나타냈다(Table 2). 1차 산 가수분해산물에 포함된 당당류의 함량은 유사하였으나 푸르푸랄 생산에 차이를 나타낸 것은 올리고머 함량에 의한 것으로 푸르푸랄 생산 속도에 차이를 나타낸 것으로 사료된다.

2차 산 처리 과정에서는 72% 황산 첨가량에 관계없이 반응시간이 증가함에 따라 푸르푸랄 생산 수율은 증가하였다. 하지만 높은 반응조건(72% 황산 0.3, 0.5 mL 첨가, 60분 반응)에서 푸르푸랄 생산 수율은 감소하였다. 이것은 생성된 푸르푸랄의 분해가 더욱 진행되어 개미산(formic acid)으로 전환되었기 때문이다(Fig. 1, 2). 2차 산 처리 반응시간이 증가함에 따라 푸르푸랄 생산과 함께 자일로스는 감소, 개미산은 증가하였으며 특히 푸르푸랄이 감소될 때 급격하

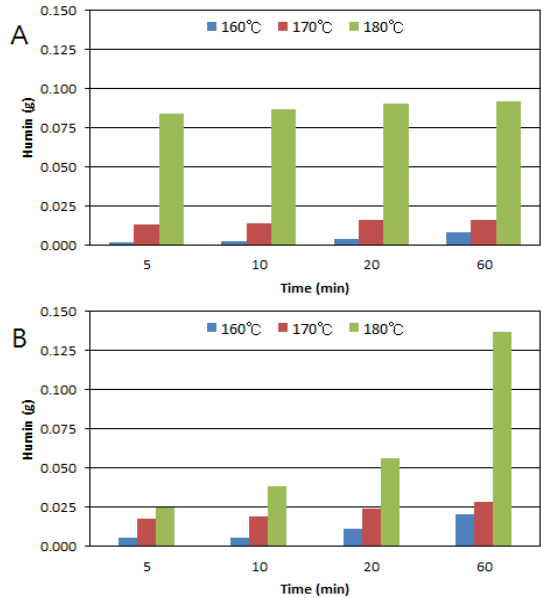


Fig. 4. Humin production depending on reaction time and reaction temperature (A: oxalic acid for the first step of acid treatment and 0.1 mL of 72% sulfuric acid for the second step of treatment, B: sulfuric acid for first step of acid treatment and 0.3 mL of 72% sulfuric acid for second step of treatment).

게 증가하였다. 이것은 기존 논문의 연구결과와 일치하였다(Cho *et al.* 2012). 1차 산 가수분해에 사용한 촉매 종류에 관계없이 2차 산 처리에 사용한 황산의 농도가 증가할수록(0.3, 0.5 mL) 푸르푸랄은 짧은 반응시간(20분)에서 높은 생산 수율을 나타냈다.

일반적으로 글루코오스와 자일로스는 산 가수분해 과정에서 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스로부터 얻어지는 당당류로 산 촉매에 의한 반응이 더욱 진행될 경우 탈수 반응이 연속적으로 일어나 각각 5-HMF (5-hydroxymethyl furfural) 및 푸르푸랄의 형태로 전환된다. 이와 같은 알데히드 구조는 산에 민감하게 영향을 받기 때문에 축합 반응으로 인하여 다른 구조로 전환될 수 있다(Cho *et al.* 2012; McKibbins *et al.* 1962). 반응온도가 높을 경우, 산성 조건에서 알데히드계열의 물질이 서로 축합되어 휴민이라는 고분자 물질이 형성된다. 이것은 물에 녹지 않는 고형

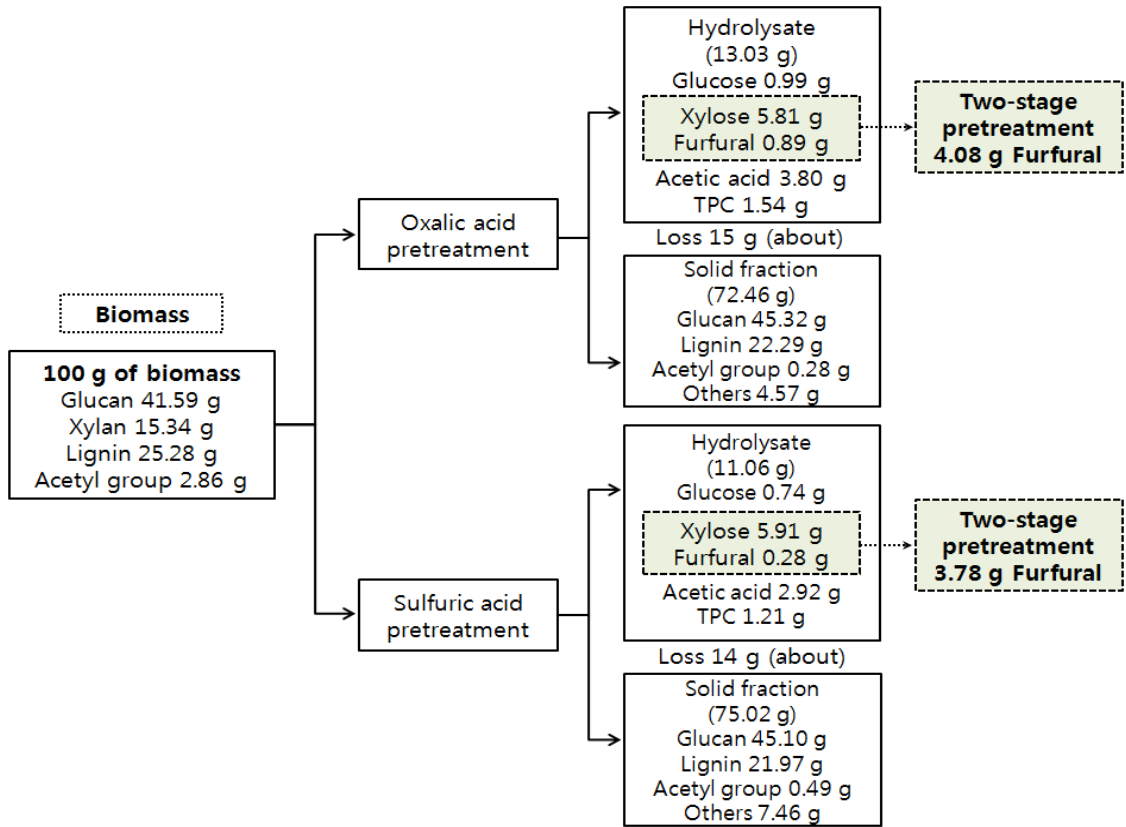


Fig. 5. Mass balance for furfural production by two-step pretreatment of mixed hardwood (second step for oxalic acid hydrolysate: 180°C, sulfuric acid of 0.8%, 90 min, second step for sulfuric acid hydrolysate: 180°C, sulfuric acid of 2.4%, 20 min).

의 고분자물질이다. 뿐만 아니라 푸르푸랄 생산 수율과 밀접한 관계를 가지고 있다(Root *et al.* 1959; Patil and Lund 2011). 따라서 본 연구에서는 푸르푸랄 생산 조건에서 휴민의 생산을 확인하였다(Fig. 3, 4). 반응온도를 180°C로 고정한 후 반응시간과 산 농도에 따른 휴민 생산을 확인한 결과 산 촉매 농도보다 반응시간에 민감하게 반응하였으며 반응시간이 증가할수록 휴민 생산은 증가하였다. 산 농도를 고정한 후 반응온도와 반응시간에 따른 휴민 생산에서는 반응시간 보다 반응온도에 민감하게 반응하였다. 따라서 휴민 생산량은 반응온도에 가장 큰 영향을 받는다는 것을 확인하였다. 이와 같은 반응인자를 고려

한다면 푸르푸랄 생산 수율을 향상시킬 수 있을 것이다.

바이오매스로부터(100 g) 푸르푸랄 생산에 대한 물질수지 분석은 Fig. 5와 같다. 각각 산 촉매에 대한 최적의 푸르푸랄 생산 조건에서 분석한 결과 옥살산 가수분해산물로부터 4.08 g, 황산가수분해산물로부터 3.78 g의 푸르푸랄을 얻었다.

3.3. 액상 가수분해산물로부터 푸르푸랄 회수

2차 산 처리에 의해 얻어진 액상 가수분해산물은

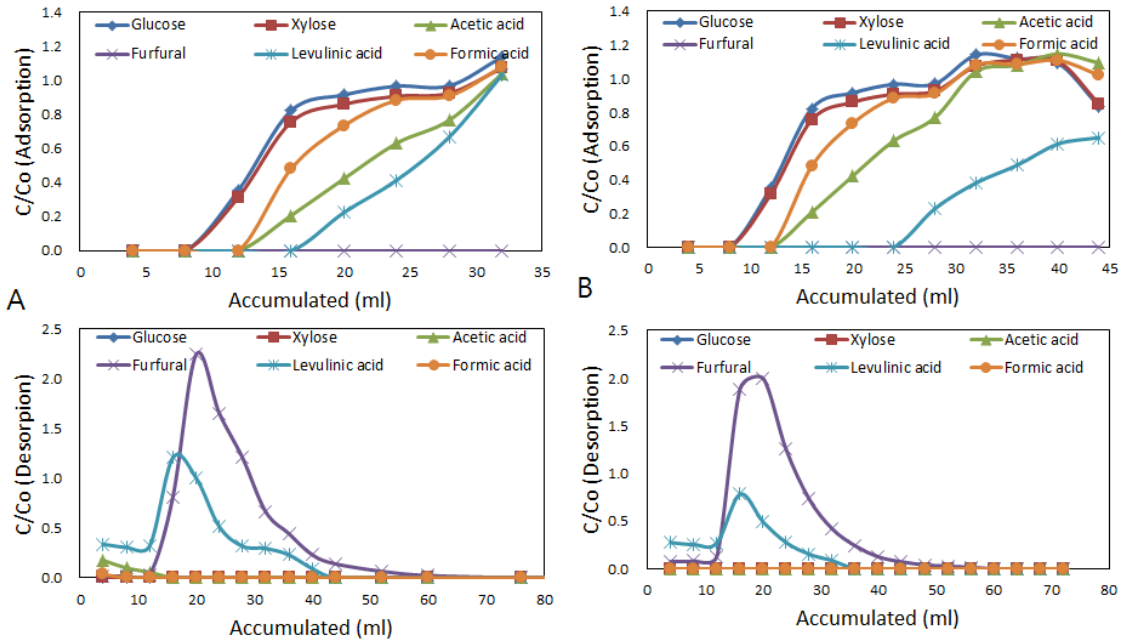


Fig. 6. Furfural recovery using XAD-4 resin based on adsorption and desorption (A: hydrolysate obtained when oxalic acid catalyst was used for the first stage of treatment and 0.1 ml of 72% sulfuric acid added for the second stage of treatment, reaction time was 90 min, B: hydrolysate obtained when sulfuric acid was used for the first stage of treatment and 0.3 ml of 72% sulfuric acid added for the second stage of treatment, reaction time was 20 min).

XAD-4 resin의 흡착 및 탈착공정에 의해 푸르푸랄을 회수하였다. 촉매에 따라 푸르푸랄 생산에 최적 조건으로부터 얻어진 액상 가수분해산물을 이용하여 푸르푸랄 회수를 수행하였다. XAD-4 resin은 주로 비이온성 물질을 제거하는데 효과적이며 푸르푸랄, HMF, 리그닌 분해산물과 같은 발효저해물질 제거 방법으로 널리 알려져 있다(Jeong *et al.* 2014). 푸르푸랄의 흡착 및 탈착 결과는 Fig. 6과 같다. 시간이 지날수록 흡착공정에서 비이온성인 푸르푸랄은 대부분 칼럼에 흡착되었고, 이온을 띠는 아세트산, 개미산 등 유기산은 흡착되지 않고 일정시간이 지난 후 바로 용출되었다. 레블린산은 일부가 칼럼 안에 흡착되었는데 이는 레블린산 구조에 소수성기가 존재하기 때문인 것으로 사료된다. 탈착공정에서 흡착되었던 푸르푸랄은 대부분 용출되었으며, 칼럼 내에 존재하는 레블린산 또한 용출되었다. 따라서 푸르푸랄

의 대부분을 회수하였음을 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서는 옥살산과 황산을 이용하여 가수분해를 수행한 후 72% 황산을 첨가하여 2차 산 처리로 푸르푸랄을 생산하였고, 이들을 회수하였다. 180℃의 고온에서 반응시간과 촉매 농도 따라 푸르푸랄 생산을 비교한 결과 옥살산으로 가수분해한 후 황산을 첨가하였을 때 비교적 낮은 황산 농도, 긴 반응시간에서 최대 푸르푸랄을 생산하였다. 반면 황산으로 가수분해한 후 황산을 첨가하여 2차 분해를 시도한 결과 옥살산 촉매에서보다 높은 촉매 농도, 짧은 반응시간에서 푸르푸랄 수율이 높았다. 이와 같은 차이는 1차 가수분해산물에 포함된 올리고머 함량에 기인한 것으로 사료된다. 푸르푸랄 생산에 영향을 미치

는 휴민은 반응온도에 가장 민감하게 반응하였다. 더 나아가 휴민과 푸르푸랄 생산에 대한 상관관계를 분석하여 반응조건을 고려한다면 푸르푸랄 생산 수율을 향상시킬 수 있을 것이다. 2차 산 처리로 얻어진 푸르푸랄은 XAD-4 resin을 이용하여 회수한 결과, 대부분의 푸르푸랄이 회수되었음을 확인하였다.

사 사

본 연구는 산림청 ‘산림과학기술개발사업 (S1213-14L030110)’의 지원에 의하여 이루어진 것입니다.

REFERENCES

- Cheng, K.K., Cai, B.Y., Zhang, J.A., Ling, H.Z., Zhou, Y.J., Ge, J.P., Xu, J.M. 2008. Sugarcane bagasse hemicellulose hydrolysate for ethanol production by acid recovery process. *Biochemical Engineering Journal* 38: 105-109.
- Cho, D.H., Kim Y.H., Park J.M., Sim J.H., Kim B.R., Shin S.J. 2012. Characteristics of xylose and glucuronic acid at concentrated sulfuric acid hydrolysis. *Journal of Korea TAPPI* 44: 9-14.
- Delgenes, J., Moletta, R., Navarro, J. 1996. Effects of lignocellulose degradation products on ethanol fermentations of glucose and xylose by *Saccharomyces cerevisiae*, *Zymomonas mobilis*, *Pichia stipitis*, and *Candida shehatae*. *Enzyme and Microbial Technology* 19: 220-225.
- Dias, A.S., Pillinger, M., Valente, A.A. 2005. Dehydration of Xylose into Furfural over Micro-Mesoporous Sulfonic Acid Catalysts. *Journal of Catalysis* 229: 414-423.
- Jeong, S.W., Trinh, L.T.P., Lee, H.J., Lee, J.W. 2014. Improvement of the fermentability of oxalic acid hydrolysates by detoxification using electro dialysis and adsorption. *Bioresource Technology* 152: 444-449.
- Lee, J.W., Rodrigues, R.C.L.B., Jeffries, T.W. 2009. Simultaneous saccharification and ethanol fermentation of oxalic acid pretreated corncob assessed with response surface methodology. *Bioresource Technology* 100: 6307-6311.
- Lee, J.W., Rodrigues, R.C.L.B., Kim, H.Y., Choi, I.G., Jeffries, T.W. 2010. The roles of xylan and lignin in oxalic acid pretreated corncob during separate enzymatic hydrolysis and ethanol fermentation. *Bioresource Technology* 101: 4379-4385.
- Lee, J.W., Jeffries, T.W. 2011. Efficiencies of acid catalysts in the hydrolysis of lignocellulosic biomass over a range of combined severity factors. *Bioresource Technology* 102: 5884-5890.
- Lee, H.J., Seo, Y.J., Lee, J.W. 2013. Characterization of oxalic acid pretreatment on lignocellulosic biomass using oxalic acid recovered by electro dialysis. *Bioresource Technology* 133: 87-91.
- Liu, H., Hu, H., Baktash, M.M., Jahan, M.S., Ahsan, L., Ni, Y. 2014. Kinetics of furfural production from pre-hydrolysis liquor (PHL) of a kraft-based hardwood dissolving pulp production process. *Biomass and Bioenergy* 66: 320-327.
- McKibbins, S.W., Harris, J.F., Saeman, J.F., Neill, W.K. 1962. Kinetics of the acid-catalyzed conversion of glucose to 5-hydroxymethyl-2-furfuraldehyde and levulinic acid. *Forest Products Journal* 12: 17-23.
- Moreau, C., Belgacem, M.N., Gandini, A. 2005. Recent catalytic advances in the chemistry of substituted furans from carbohydrates and in the ensuing polymers. *Topics in Catalysis* 27: 11-30.
- Patil, S.K.P., Lund, C.R.F. 2011. Formation and growth of humins via aldol addition and condensation during acid-catalyzed conversion of 5-hydroxymethylfurfural. *Energy and Fuels* 25: 4745-4755.
- Rajeev K., Charles E.W. 2008. The impact of dilute

- sulfuric acid on the selectivity of xylooligomer depolymerization to monomers. *Carbohydrate Research* 343: 290-300.
- Root, D.F., Saeman, J.F., Harris, J.F., Neill, W.K. 1959. Kinetics of the acid catalyzed conversion of xylose to furfural. *Forest Products Journal* 9: 158-164.
- Sangarunlert W., Piumsomboon P., Ngamprasertsith S. 2007. Furfural production by acid hydrolysis and supercritical carbon dioxide extraction from rice husk. *Korean Journal of Chemical Engineering* 24: 936-941.
- Silva, E.A.B., Zabkova, M., Araujo, J.D., Cateto, C.A., Barreiro, M.F., Belgacem M.N., Rodrigues, A.E. 2009. An integrated process to produce vanillin and lignin-based polyurethanes from kraft lignin. *Chemical Engineering Research and Design* 87: 1276-1292.
- Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D., Crocker, D. 2008. In: *Laboratory Analytical Procedure No. TP-510-42618*. NREL, Golden, CO.
- Weil, J.R., Dien, B., Bothast, R., Hendrickson, R., Mosier, N.S., Ladisch, M.R., 2002. Removal of fermentation inhibitors formed during pretreatment of biomass by polymeric adsorbents. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 41: 6132-6138.
- Wyman, C.E. 1999. Biomass ethanol: technical progress, opportunities, and commercial challenges. *Annual Review of Energy and the Environment* 24: 189-226.
- Yemis, O., Mazza, G. 2011. Acid-catalyzed conversion of xylose, xylan and straw into furfural by microwave-assisted reaction. *Bioresource Technology* 102: 7371-7378.
- Yoo, C.G., Kuo, M., Kim, T.H. 2012. Ethanol and furfural production from corn stover using a hybrid fractionation process with zinc chloride and simultaneous saccharification and fermentation (SSF). *Process Biochemistry* 47: 319-326.
- Zakrzewska, M.E., EwaBogel-Lukasik, E., Bogel-Lukasik, R. 2011. Ionic liquid-mediated formation of 5-Hydroxymethylfurfural-A Promising Biomass-Derived Building Block. *Chemical Review* 111: 397-417.
- Zhu, Y., Kong, Z.N., Stubbs, L.P., Lin, H., Shen, S., Anslyn, E.V., Maguire J.A. 2010. Conversion of cellulose to hexitols catalyzed by ionic liquid-stabilized ruthenium nanoparticles and a reversible Binding Agent. *ChemSusChem* 3: 67-70.