

황산 촉매를 이용한 글루코오스로부터 5-HMF 및 레블린산 생산을 위한 동역학적 연구

한석준 · 이승민 · 김준석[†]

경기대학교 화학공학과
16227 경기도 수원시 의의동 산 94-6
(2021년 8월 31일 접수, 2021년 12월 2일 수정본 접수, 2021년 12월 14일 채택)

Kinetic Study of Glucose Conversion to 5-hydroxymethylfurfural and Levulinic Acid Catalyzed by Sulfuric Acid

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

Department of chemical Engineering, Kyonggi University,
154-52, Gwanggyosan-ro, Yeongtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do, 16227, Korea
(Received 31 August 2021; Received in revised from 2 December 2021; Accepted 14 December 2021)

요 약

바이오매스로부터 얻는 5-HMF(5-hydroxymethylfurfural)과 레블린산(LA; levulinic acid)는 그린 플랫폼 화학물질로, 폭넓은 응용분야를 가지며 바이오연료 및 바이오 화학물질로써 사용된다. 본 연구에서는, 글루코오스(D-glucose) 분해로부터 레블린산 형성의 kinetic를 다양한 온도 및 황산 농도를 통해 연구하였다. 실험은 황산 촉매(1-3 wt%)을 사용하였으며, 온도(140-200 °C)는 넓은 범위에서 수행되었다. 글루코오스 용액은 10 ml 황산 용액에 글루코오스 1g을 용해시켜 만들었다. 반응 속도는 온도에 따라 증가하였고 활성화 에너지는 이전에 보고된 값과 유사한 경향을 보였다. 5-HMF의 최대 농도에 대한 반응 시간은 온도가 증가함에 따라 감소하였다. 또한, 산 농도가 증가함에 따라 5-HMF의 분해속도가 빨라졌다. 황산 촉매의 농도가 증가함에 따라 레블린산의 최대 농도에 도달하는 시간이 줄어들었다. 온도를 계속 높이는 것은 레블린산의 최대 농도를 감소시켰고 휴민의 양을 증가시켰다. 결과를 통해 얻은 kinetic parameters는 5-HMF과 레블린산의 mechanism를 이해하는데 도움을 준다. 또한, 이 연구의 결과는 바이오매스에서 고농도의 레블린산 및 5-HMF를 얻어내는데 유용한 정보를 제공한다.

Abstract – 5-HMF(5-Hydroxymethylfurfural) and LA(levulinic acid) derived from biomass are green platform chemicals, which have a wide of potential applications as biofuels and biochemicals. In this study, the kinetics of LA formation from glucose decomposition with various concentration of sulfuric acid at different temperature was investigated. The experiments were performed in a broad temperature (140-200 °C), using H_2SO_4 (1-3 wt%) as the catalyst. Glucose solution was made by dissolving 1 g of glucose in 10 ml of H_2SO_4 solution. The reactions rates increased with temperature and the activation energy showed a similar tendency to previous reported values. Reaction time for maximum concentration of 5-HMF decreased as the temperature increased. Furthermore, the decomposition of 5-HMF was fast as the acid concentration increased. Reaction time to reach maximum concentration of levulinic acid was reduced as the acid concentration increased. Continuing to raise the temperature decreased the maximum concentration of levulinic acid and increased the amount of humins. On the basis of results, kinetic parameters help to understand mechanism of LA and 5-HMF. In addition, this study provides useful information to achieve high concentration of LA and 5-HMF from biomass.

Key words: Kinetic study, Glucose conversion, 5-Hydroxymethylfurfural, Levulinic acid, Sulfuric acid

1. 서 론

현대사회는 환경에 부정적이고 유한한 화석 연료에 의존하여 발전해 왔으며, 이는 석유 화학 제품의 가격 상승 및 지구온난화 등의 문제로 이어졌다. 이에 따라 바이오매스, 수력, 풍력 및 태양에너지 같은 재생 가능한 자원 개발에 관심이 증가하고 있다[1]. 이 중 바

[†]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.

이오매스는 상대적으로 짧은 시간에 보충되며 공급이 무한하기 때문에 재생 가능한 자원으로써 관심을 받고 있다[2]. 따라서 바이오매스에서 유래한 화학물질은 석유기반 연료 및 화학물질의 잠재적 대안으로 연구되어 왔으며, 이에 따라 바이오매스를 화학물질로 전환하는데 있어서 효율적이고 경제적인 공정을 개발하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 5-HMF(5-hydroxymethylfurfural)는 바이오 연료, 바이오 플라스틱 및 바이오 화학물질과 같은 광범위한 응용 분야를 가지면서 가장 유망한 퓨란계열 물질이며, 레블린산(LA; levulinic acid) 또한 다목적 화학물질로 다양한 잠재적 용도를 가진 중요한 화학물질로서 연료 첨가제, 코팅 재료, 향료, 제약 화합물, 바이오 연료 등에 이용되고 있다[3,4].

식량 고갈문제로 인해 장기적으로 불안한 1세대 바이오매스를 대신해 풍부한 자원인 2세대 바이오매스에 대한 많은 연구가 이루어지고 있으며, 그 중 목질계 바이오매스는 일반적으로 헤미셀룰로오스(25~35%), 셀룰로오스(40~50%), 리그닌(15~20%)으로 구성되어 있다[5]. 셀룰로오스는 주로 육탄당인 글루코오스(D-glucose)의 단량체로 형성되어 있다. 육탄당은 자연에 존재하는 가장 풍부한 단당류이다. 현재, 육탄당을 퓨란으로 바꾸는 것은 매우 관심을 받고 있는 과제이며, 퓨란 물질로는 5-HMF, DFF(2,5-diformylfuran), FDCA(2,5-furandicarboxylic acid) 등이 있다. 5-HMF는 방향족 알데히드, 방향족 알코올인 동시에 퓨란이기 때문에 다기능 분자이므로 고부가치 화학물질이다. 또한 바이오매스에서 전환되는 많은 화학물질의 경로에 있기 때문에 다른 고부가치 화학물질로 변할 수 있는 다목적 중간체로서 매우 중요하다. 예를 들어, 5-HMF는 레블린산, DMF(dimethylfuran), FDA(2,5-furandicarboxylic acid), DFF(2,5-diformylfuran) 등의 중간체이다[6,7,8].

글루코오스의 분해물은 크게 가역적 반응 생성물, 비가역적 반응 생성물, 구조 이성질체로 나눌 수 있다[9]. 가역적 반응 생성물은 1,6-anhydroglucose 등이 있으며, 비가역적 반응 생성물에는 5-HMF, 레블린산, 폼산(formic acid) 등이 있고 구조 이성질체에는 과당이 대표적이다[10]. 글루코오스가 5-HMF 및 레블린산으로 되는 전환 경로는, 글루코오스가 이성질화 되어 과당으로 된 후 탈수반응을 거쳐 5-HMF가 된다. 이후 재수화를 통해 5-HMF는 LA로 된다. 5-HMF 및 LA로 가는 과정에서 산 촉매를 사용하면, 크게 Lewis 산과 Brønsted 산 영향을 나누어서 볼 수 있다. $AlCl_3$ 같은 Lewis 산은 글루코오스가 과당으로 이성질화되는데 도움을 준다. 반면에, 황산같은 Brønsted 산은 탈수 과정을 촉진시켜 과당에서 5-HMF로 전환을 촉진시키고 5-HMF 가수분해의 주된 원인으로 작용한다[8,11].

일반적으로 공정 유용성으로 인해 물을 용매로 많이 사용한다. 최근에는, 물을 용매로 사용할 시 일어나는 5-HMF의 재수화 같은 부반응을 제거하기 위해 극성 비양성자성 용매와 같이 사용하려는 연구가 많이 진행되고 있다. 또한 이온성 액체를 사용할 시, 셀룰로오스 가수분해 반응의 물리적 및 화학적 장벽을 극복 할 수 있어 이 역시 관심을 받고 있다. 이러한 용매 시스템은 5-HMF 등의 화학제품 수율을 올리는 데는 만족스러운 결과를 가져왔지만, 제품 분리에서는 다운스트림 화학 공정에 대한 도전일 수 있다. 예를 들어, 2상 용매는 많은 양의 유기 추출제가 필요하며, 이온성 액체는 비싸고 용액에서 증발하는데 어려움이 따른다[12,13,14]. 따라서, 육탄당에서 5-HMF와 레블린산으로 전환하는데 배치 연구를 벗어난 대부분의 공정에서는 황산 촉매를 사용한다. 따라서 황산을 이용한

kinetic 연구는 매우 중요하다[15]. 얻어낸 kinetic parameters는 레블린산과 5-HMF로 가는 mechanism를 파악하는데 도움을 주며, 바이오매스(biomass)로부터 높은 농도의 5-HMF 및 레블린산을 얻어내는데 유용한 정보를 제공한다.

본 연구에서는, 다양한 온도 및 황산 농도 범위에서 글루코오스로부터 5-HMF 및 레블린산 생산을 위한 동역학 연구를 진행하였다.

2. 실험

2-1. 재료

본 연구에서 원료 및 분석에 사용된 시료인 글루코오스, 5-HMF (5-hydroxymethylfurfural, $\geq 98\%$), 레블린산(Levulinic acid, $\geq 98\%$), 탄산칼슘(Calcium carbonate (98%))는 Sigma-Aldrich Co. (USA)로부터 구입하였으며, 산 촉매로 쓰인 황산(Sulfuric Acid $\geq 98\%$)은 DAEJUNG chemicals & metals로부터 구입하여 사용하였다. 본 연구의 시료는 상업적으로 시판된 후 다른 화학적 처리 없이 사용되었다.

2-2. 산 가수분해

글루코오스 그리고 5-HMF의 황산 촉매 반응 실험을 위하여 길이 7.48 in 직경 1/2 in, 용적 15 ml의 회분식 반응기를 사용하였으며, 회분식 반응기는 내화학성이 강한 스테인리스 스틸(Stainless steel)로 제작되었다. 글루코오스와 5-HMF는 황산 촉매와 각각 1:10, 0.1:10의 고:액 비로 하였으며, 황산 촉매는 10 ml를 첨가하였다. 반응기는 오일 중탕기(Oil bath)에 투입되어 반응온도(140-200 °C), 반응시간(0-240 min)에 따라 산 가수분해가 수행되었다. 반응 이후 취한 시료 용액은 탄산칼슘을 사용하여 중화 과정을 거친 후, 14000 rpm의 교반속도로 2분간 Eppendorf 제조사의 Centrifuge 5415C를 통해 고상과 액상으로 분리하였다. 분리된 상층 용액은 0.22 μm 나일론 시린지 필터를 이용하여 미세입자를 제거한 후 사용하였다.

2-3. 성분분석

글루코오스와 5-HMF 가수분해 반응 이후 용액은 HPLC (High Performance Liquid Chromatography; 19.3 Waters Co. USA)로 분석하였으며, 이 때 5.0 mM의 황산 용액을 이동상으로 하여 0.6 ml/min의 유속으로 운전하였다. HPLC에 사용된 컬럼은 Bio-Rad사의 Aminex HPX-87H Column을 사용하였고 컬럼의 온도는 60 °C로 설정하였다. 검출기는 Waters 5.6 410 RI Detector (Refractive Index)를 사용하였고 검출기의 온도는 50 °C로 설정하여 정성 및 정량 분석하였다.

모든 실험은 2회 이상 실시하였으며(평균값 \pm 표 준편차)를 구하여 결과를 구하였다.

글루코오스 및 5-HMF 전환율은 식 (1), (2)를 이용하였으며, 5-HMF 및 LA 수율은 식 (3), (4)를, 5-HMF 및 레블린산 선택도는 식 (5), (6)를 사용했다.

$$X_{Glu} = \frac{\text{Moles of glucose reacted}}{\text{Moles of initial glucose}} \quad (1)$$

$$X_{5-HMF} = \frac{\text{Moles of 5-HMF reacted}}{\text{Moles of initial 5-HMF}} \quad (2)$$

$$X_{5-HMF} = \frac{\text{Moles of 5-HMF reacted}}{\text{Moles of initial 5-HMF}} \quad (3)$$

$$Y_{LA} = \frac{\text{Moles of LA}}{\text{Moles of initial glucose}} \quad (4)$$

$$\sigma_{LA} = \frac{Y_{LA}}{X_{Glu}} \quad (5)$$

$$\sigma_{5-HMF} = \frac{Y_{5-HMF}}{X_{Glu}} \quad (6)$$

3. 결과 및 고찰

3-1. 황산 촉매를 이용한 글루코오스 분해에 대한 Kinetics 및 활성화에너지

Fig. 1에 글루코오스 분해에 대한 Kinetic 모델 반응식을 표현했으며, 이 반응식에서는 총 4가지 과정을 나타내었다[11,16].

- 1) 글루코오스 탈수를 통한 5-HMF 생성
- 2) 글루코오스 분해를 통한 휴민 생성
- 3) 5-HMF 수화를 통한 레블린산 생성
- 4) 5-HMF 분해를 통한 휴민 생성

본 연구에서 사용한 Kinetic model에 대한 가설을 다음과 같다[16].

- 1) 모든 반응 속도 방정식은 1차 반응을 사용한다.
- 2) 글루코오스 및 5-HMF의 분해는 일련의 비가역적 반응이다.
- 3) 글루코오스, 5-HMF, 레블린산 외 생성물은 휴민으로 간주한다.

가설을 통해 식 (7), (8)를 정의했으며, 반응 속도를 기초하여 식 (9), (10), (11)의 미분방정식을 얻었다.

$$k_G = k_1 + k_2 \quad (7)$$

$$k_H = k_3 + k_4 \quad (8)$$

$$-\frac{dC_{Glu}}{dt} = (k_1 + k_2)C_{Glu} \quad (9)$$

$$\frac{dC_{5-HMF}}{dt} = k_1 C_{Glu} - (k_3 + k_4)C_{5-HMF} \quad (10)$$

$$\frac{dC_{LA}}{dt} = k_3 C_{5-HMF} \quad (11)$$

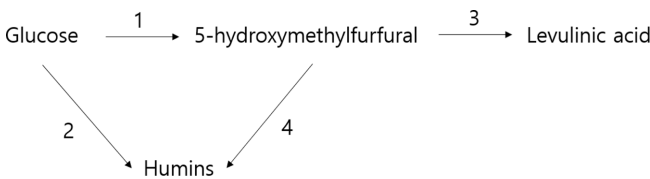


Fig. 1. A reaction scheme for glucose decomposition into LA.

미분방정식을 풀어서 식 (12), (13), (14)을 얻었다.

$$C_{Glu} = C_{Glu,0} e^{-k_G t} \quad (12)$$

$$C_{5-HMF} = \frac{k_1 C_{Glu,0}}{k_H - k_G} (e^{-k_G t} - e^{-k_H t}) \quad (13)$$

$$C_{LA} = \frac{k_1 k_3 C_{Glu,0}}{k_H - k_G} \left[\frac{k_H (1 - e^{-k_G t}) - k_G (1 - e^{-k_H t})}{k_G k_H} \right] \quad (14)$$

반응 속도 상수 및 활성화 에너지는 다음과 같은 과정을 통해 얻어졌다[16].

- 1) 글루코오스 분해 속도(k_G)는 시간에 대한 $-\ln(1-X_{Glu})$ 의 그래프의 기울기로 얻어내었다.
- 2) 5-HMF 분해 속도(k_H)는 시간에 대한 $-\ln(1-X_{5-HMF})$ 의 그래프의 기울기로 얻어내었다.
- 3) k_1 과 k_3 는 식 (13), (14)를 비선형 회귀분석을 이용하여 계산하였다.
- 4) k_2 와 k_4 는 식 (7), (8)를 통해 계산하였다.
- 5) Arrhenius plot를 이용하여 활성화 에너지(E_a)를 구하였다.

Table 1는 1 wt% 황산 촉매에서 온도에 따른 속도 상수와 글루코오스에서 레블린산으로 분해에 대한 활성화 에너지를 나타내었다. 모든 반응의 속도상수가 온도가 증가할수록 커진다는 것을 알 수 있었다.

3-2. 활성화에너지

Table 2는 Brønsted 산을 이용하여 글루코오스가 레블린산으로 분해되는 이전 운동 모델의 활성화 에너지를 나타내었다. 이전 운동 모델에서는, 글루코오스 분해를 통한 5-HMF 생성에 대한 활성화 에너지(E_1)가 86-160 kJ/mol 범위를 나타내었으며, 5-HMF 수화를 통한 레블린산 생성에 대한 활성화 에너지(E_3)는 56-111 kJ/mol 범위였다. 이를 본 연구에서 구한 활성화 에너지와 비교하였으며, 글루코오스 분해를 통한 5-HMF 생성에 대한 활성화 에너지(E_1) 105.75 kJ/mol과 5-HMF 수화를 통한 레블린산 생성에 대한 활성화 에너지(E_3) 99.45 kJ/mol은 이전 운동 모델의 활성화 에너지와 비슷한 경향이 나왔다는 것을 확인 할 수 있었다.

글루코오스 분해를 통한 휴민 생성에 대한 활성화 에너지(E_2)는 5-HMF 생성에 대한 활성화 에너지(E_1)보다 높은 값을 가졌으며, 5-HMF 분해를 통한 휴민 생성에 대한 활성화 에너지(E_4)는 레블린산 생성에 대한 활성화 에너지(E_3)보다 큰 값을 가졌다. 또한 휴민으로 가는 두 경로 중 5-HMF 분해를 통한 휴민 생성에 대한 활성화 에너지(E_4)가 더 작은 값을 가졌다.

Table 1. Kinetic parameters for glucose decomposition using sulfuric acid catalyst

Temperature (°C)	Reaction rate constant (min ⁻¹)						k_1/k_G
	k_G	k_1	k_2	k_H	k_3	k_4	
140	0.0018	0.0011	0.0007	0.0029	0.0018	0.0011	0.6111
160	0.0048	0.0027	0.0019	0.0071	0.0044	0.0027	0.5625
180	0.0349	0.0193	0.0156	0.0047	0.0279	0.0191	0.5530
200	0.0842	0.0440	0.0402	0.1010	0.0577	0.0433	0.5226
Parameter	Reaction						
	1	2	3	4			
E_a (kJ·mol ⁻¹)	105.75	115.65	99.45	105.27			
R ²	0.9709	0.9740	0.9717	0.9710			

Table 2. Precious kinetic models using Brønsted acid catalysts

Model	T (°C)	Catalyst	E_a (kJ·mol ⁻¹)	A (min ⁻¹)	Ref
	98-200	H ₂ SO ₄	$E_{a1} = 152$ $E_{a2} = 165$ $E_{a3} = 111$ $E_{a4} = 111$	N.A	[17]
	170-210	H ₂ SO ₄	$E_{a1} = 86$ $E_{a2} = 57$ $E_{a3} = 209$	N.A	[18]
	140-180	HCl	$E_{a1} = 160$ $E_{a2} = 51$ $E_{a3} = 95$ $E_{a4} = 142$	$A_1 = 1.02 \cdot 10^7$ $A_2 = 47.5 \cdot 10^7$ $A_3 = 98.7 \cdot 10^7$ $A_4 = 20.4 \cdot 10^7$	[19]
	170-230	H ₃ PO ₄	$E_{a1} = 121$ $E_{a2} = 56$	N.A	[20]

N.A = Not Available

활성화에너지 중 글루코오스 분해를 통한 휴민 생성에 대한 활성화 에너지(E_2)가 가장 컸으며, 레볼린산 생성에 대한 활성화 에너지(E_3)는 가장 작았다. 이는 글루코오스 분해를 통한 휴민 생성 속도상수(k_2)가 다른 반응 속도상수보다 작은 값을 가졌고, 5-HMF 수화를 통한 레볼린산 생성속도상수(k_3)가 가장 큰 값을 가졌기 때문이다.

이 연구에서 얻은 활성화에너지의 차이가 Table 2에 제시된 논문들의 활성화 에너지보다 차이와 다르다는 것을 알 수 있다. 이는 각 연구마다 가정한 Model, 온도범위, 촉매, 활성화 에너지 구하는 방법이 모두 다르기 때문이다. Table 2를 보면, 앞서 말한 변수들이 모두 다르다는 것을 알 수 있으며, 이 변수들은 모두 활성화에너지 값에 영향을 미쳐, 제시한 연구에 따라 활성화 에너지의 값이 다르게 만든다. 본 연구와 동일한 Model 및 촉매를 사용한 [17]를 비교해보자면, [17]의 논문은 본 연구가 사용한 활성화에너지를 구하는 방식이 다르다. 따라서 활성화에너지 값이 다르게 나온다. 하지만, 각 활성화에너지의 경향성을 보면, 동일한 경향의 결과를 얻은 것을 알 수 있다.

3.3. 글루코오스 분해반응

Table 1은 반응 온도가 증가할수록 글루코오스 분해속도상수(k_G)가 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 반응 온도를 올리면 글루코오스 분해가 빠르게 된다는 것을 의미하며, Fig. 2의 (a)에서도 온도가 올라갈수록 동일한 반응시간 안에 더 많은 양의 글루코오스가 분해되는 것을 볼 수 있다. 또한 온도가 증가할수록 k_1/k_G 값이 감소하였다. 이는 온도가 올라갈수록 글루코오스 분해속도가 5-HMF 형성속도보다 빠르게 증가한다는 것을 나타낸다.

k_G 는 5-HMF의 형성속도상수(k_1)보다 항상 큰 것을 볼 수 있다. 글루코오스 전체가 5-HMF로 전환되지 않았다는 것을 의미하며, 이를 통해 실험적 레볼린산의 농도는 글루코오스에 대한 이론적 레볼린산의 농도에 도달 할 수 없다는 것을 나타낸다.

Fig. 3에서 황산 촉매의 농도가 높아질수록 글루코오스 분해가 더 빠르게 진행되는 것을 볼 수 있다. 황산 같은 Brønsted 산은 글루코오스의 탈수 과정을 촉진시키기 때문에, 황산 촉매의 농도

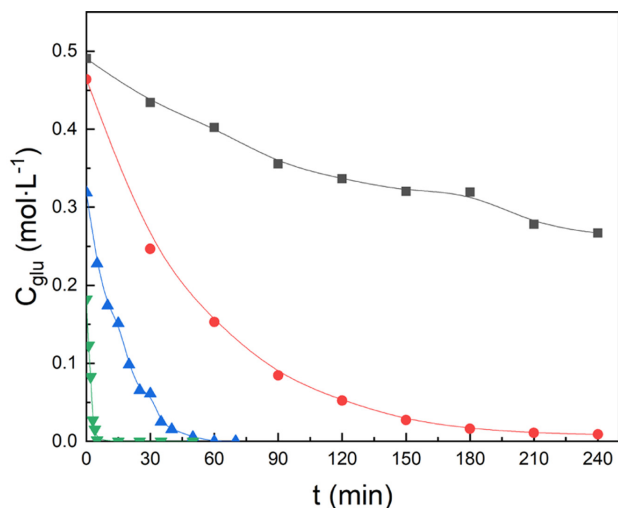
가 높아지면서 글루코오스가 더 빠르게 분해되는 것으로 판단된다.

3-4. 5-HMF 분해 및 생성반응

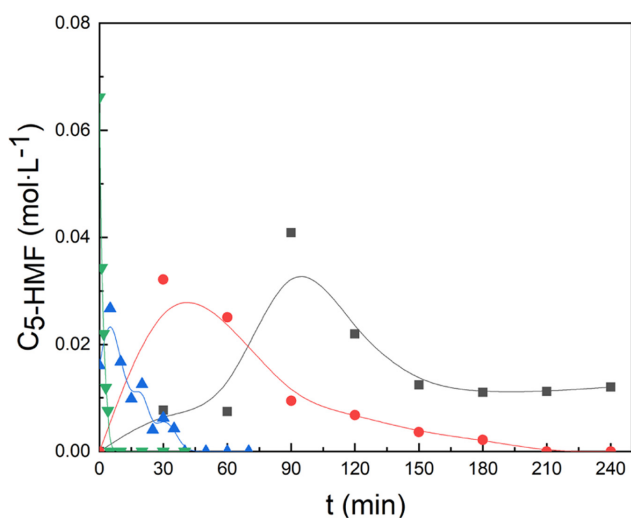
Kinetic model의 가정에서 글루코오스가 분해하여 5-HMF로 되는 것으로 나타냈지만, 글루코오스에서 5-HMF로 가는 경로의 mechanism은 복잡하여 여러 중간체가 형성되고 분해될 수 있다. 5-HMF가 불안정한 중간체인 것은 5-HMF 분해속도상수(k_H)가 5-HMF의 형성속도상수(k_1)보다 높다는 것을 통해 알 수 있다. 이를 통해 5-HMF는 불안정한 중간체이고 빠른 속도로 레볼린산 및 휴민으로 분해된다는 것을 알 수 있으며, Fig. 3를 통해 레볼린산과 다르게 5-HMF는 증가하다 감소하는 것을 볼 수 있었다.

Fig. 4를 보면, 140 °C에서 200 °C로 온도가 증가할수록 전체적인 5-HMF 선택도가 낮아지는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 글루코오스 분해를 통한 휴민 생성에 대한 활성화 에너지(E_2)가 전체 활성화 에너지 중 가장 큰 값을 가져, 온도에 민감하기 때문이다. 따라서 온도가 증가할수록 5-HMF 분해를 통한 휴민 생성이 유리해지면서, 온도가 증가할수록 5-HMF 선택도가 낮아지는 것으로 보인다. Fig. 2의 (b)를 통해, 온도가 증가할수록 5-HMF 최대 농도에 대한 반응시간이 짧아지는 것을 볼 수 있다. 이는 Table 1를 통해 볼 수 있듯이 온도가 증가할수록 k_H 가 증가하기 때문이다. 따라서 온도를 낮추는 것이 5-HMF의 최대 농도에 대한 반응시간을 길게 가져갈 수 있지만, 온도를 낮출수록 5-HMF의 최대 농도에 도달하는 반응시간이 길어지기 때문에 온도를 계속 낮추는 것은 5-HMF 공정에서 유리하지 않다고 판단된다.

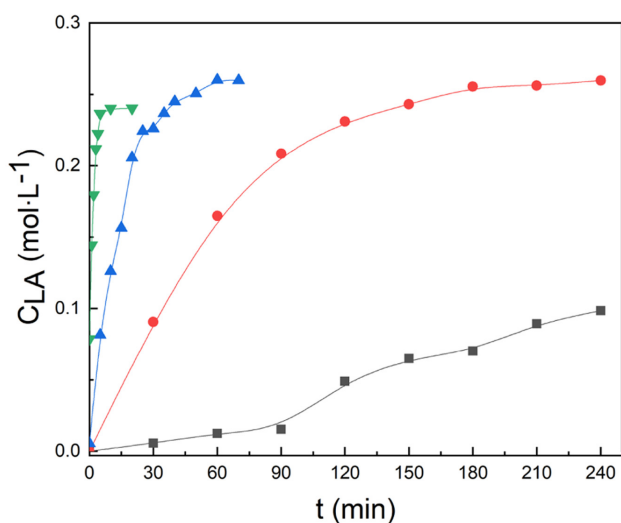
Table 3는 황산 촉매에 따라 최대 농도의 5-HMF 일 때의 5-HMF 선택도를 나타낸 것으로, 황산 촉매의 농도가 높아질수록 최대 농도의 5-HMF 일 때의 5-HMF 선택도가 크다는 것을 볼 수 있다. 따라서, 황산 촉매의 농도가 높아질수록 5-HMF의 최대 농도가 증가하는 것을 Fig. 3를 통해 볼 수 있었다. 또한, 황산 촉매의 농도를 높일수록 5-HMF가 더욱 빠르게 분해되는 것을 Fig. 3를 통해 알 수 있었다. 이는 Brønsted 산이 5-HMF의 가수분해를 촉진하기 때문에, 황산 촉매의 농도를 높일수록 5-HMF가 더 빠르게 분해되는



(a) Glucose



(b) 5-HMF



(c) Levulinic Acid

Fig. 2. Concentration of C_{Glu} , C_{5-HMF} and C_{LA} during the hydrolysis of 3 wt% H_2SO_4 (■ 140 °C, ● 160 °C, ▲ 180 °C, ▼ 200 °C).

것으로 판단된다. 따라서, 황산 촉매의 농도를 높이는 것이 더 큰 5-HMF의 최대 농도를 얻을 수 있지만, 황산 촉매의 농도를 높일수록 5-HMF가 빠르게 분해되기 때문에 촉매의 농도를 계속 높이는 것이 5-HMF 공정에서 유리하지 않다고 판단된다.

3-5. 레블린산 전환율 및 선택도

온도가 높아질수록 레블린산의 농도가 일정한 값에 도달하는 반응시간이 줄어드는 것을 Fig. 2의 (c)를 통해 확인 할 수 있었다. 이는 온도가 올라갈수록 모든 반응속도가 높아지기 때문에, 글루코오스 분해에서 레블린산 형성까지의 시간이 줄어들었기 때문이다. Fig. 5는 X_{Glu} 가 0.99일 때 온도에 따른 레블린산의 최대농도를 나타낸다. Fig. 5를 통해 온도가 높아질수록 레블린산의 최대 농도가 줄어드는 것을 확인할 수 있었는데, 이는 활성화 에너지를 통해 해석할 수 있었다. 5-HMF 분해를 통한 휴민 생성에 대한 활성화 에너지 (E_4)는 레블린산 생성에 대한 활성화 에너지(E_3)보다 큰 값을 가졌다. 따라서 휴민 생성 과정이 온도에 더 민감하다는 것을 의미하기 때문에, 온도가 올라갈수록 휴민 생성에 더 유리하고 레블린산 생성을 억제하는 것을 나타낸다. 이는 Fig. 6에서 나타낸 레블린산 선택도에서도 볼 수 있었다. Fig. 6는 X_{Glu} 가 0.95일 때 나타낸 레블린산 선택도이며, 이를 통해 온도가 올라갈수록 레블린산 선택도가 낮아지는 것을 알 수 있었다. 이런 경향은 본 실험과 다른 조건 ($X_{Glu} = 0.9$, $C_{Glu,0} = 0.1 - 1$ M, 황산 촉매 0.5 M)으로 진행되었던 실험에서, 온도가 증가함에 레블린산의 선택도가 감소했다고 보고된 연구와 같은 경향을 보였다[17]. 따라서 온도를 높이는 것은 레블린산의 최대 농도에 도달하는 반응시간을 짧게 가져갈 수 있지만, 온도를 계속 올릴수록 얻을 수 있는 레블린산의 최대 농도가 줄어든다는 점과 휴민의 양이 늘어난다는 것을 고려할 필요가 있다. 또한 약 250 °C 이상의 높은 온도를 가지게 되면 레블린산의 분해를 이끌 수도 있다[18].

Fig. 7의 (a)를 보면 황산 촉매의 농도가 커질수록 레블린산의 최대 농도에 도달하는 반응시간이 줄어드는 것을 볼 수 있었다. 이는 황산 촉매가 글루코오스 분해 및 5-HMF의 가수분해를 촉진시켰기 때문으로 보인다. Fig. 7의 (b)는 X_{Glu} 가 0.99일 때 나타낸 시간에 대한 레블린산의 농도 그래프이다. 3 wt% 황산 촉매를 사용할 때가 2 wt% 황산 촉매를 사용할 때보다 레블린산의 최대 농도가 컸지만, 그 차이가 크지 않는 것을 볼 수 있다. 따라서 황산 촉매의 농도가 레블린산의 최대 농도에 큰 영향을 주지는 않는 것으로 보이며, 이는 Fig. 3의 (d)와 (h)를 통해서도 확인 할 수 있다. Fig. 3의 (d)와 (h)는 200 °C로 진행하였기 때문에, 글루코오스가 빠른 시간 안에 거의 다 분해되었으며, 이에 따라 레블린산의 최대농도에 빠르게 도달하였다. 최대 농도를 비교하면, 거의 차이가 없는 것을 볼 수 있으며 이는 앞서 설명한 것을 뒷받침 해준다. 이런 경향은 본 실험과 다른 조건 ($C_{Glu,0} = 0.5$ M, 황산 촉매 0.1-1 M, 170 °C)으로 진행되었던 실험에서, 황산 촉매의 농도가 증가할수록 레블린산의 최대농도가 증가했지만 그 차이가 크지 않아 황산 촉매의 농도가 레블린산의 농도에 작은 영향을 가진다고 보고된 연구와 비슷한 경향을 가진다[17]. 따라서, 황산 촉매의 농도를 높이는 것은 레블린산의 최대 농도를 높이는 데 큰 기여를 하지 않지만, 황산 촉매의 농도를 높일수록 최대 농도에 도달하는 반응시간을 줄일 수 있기 때문에 이를 고려할 필요가 있다.

앞서 언급하였듯이, 글루코오스 분해를 통한 휴민 생성에 대한

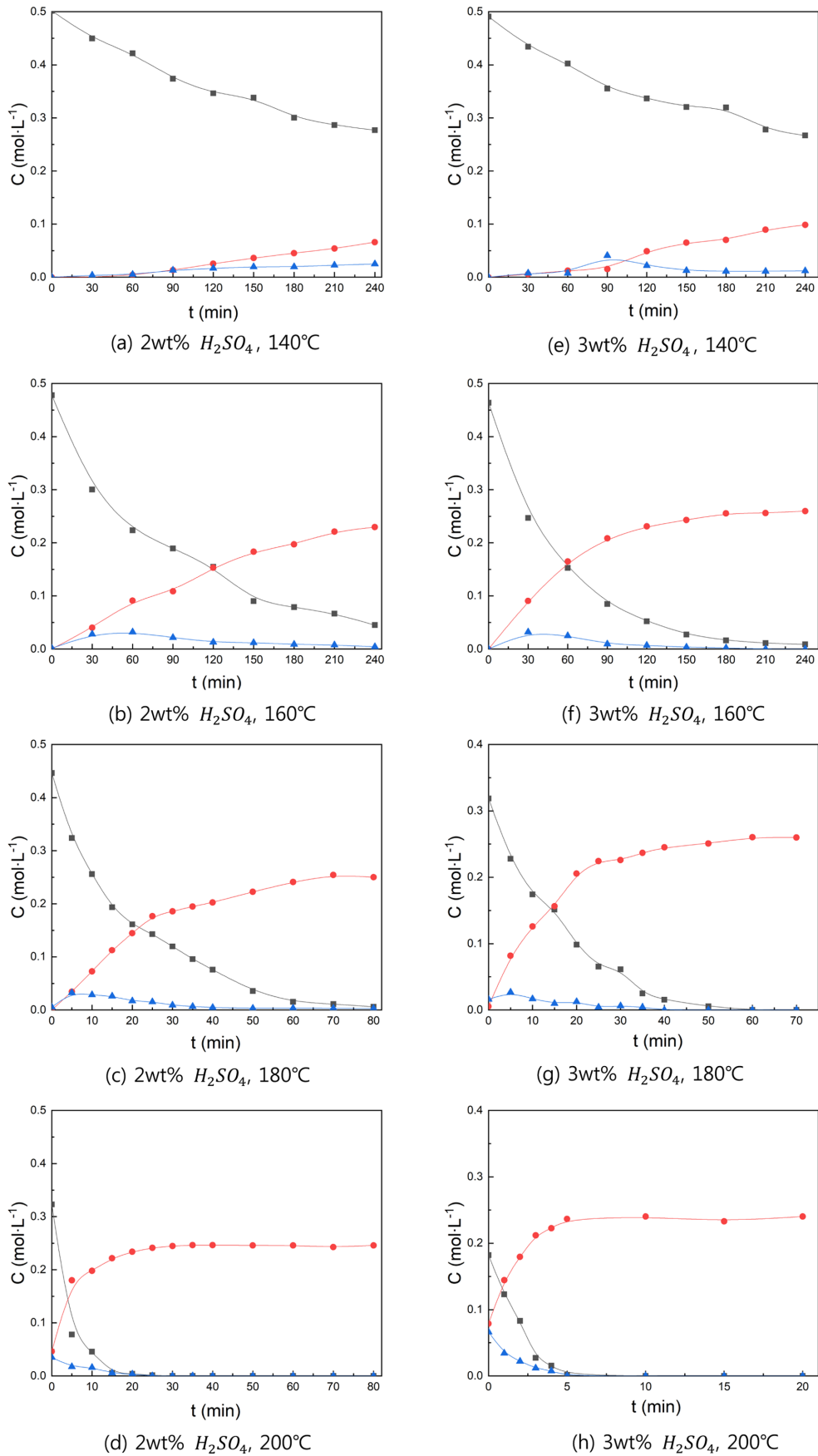


Fig. 3. (a), (b), (c), (d) : Concentrations during the hydrolysis of 2wt% H_2SO_4 at different temperatures; (e), (f), (g), (h) : Concentrations during the hydrolysis of 3 wt% H_2SO_4 at different temperatures (■ glucose, ▲ 5-HMF, ● LA).

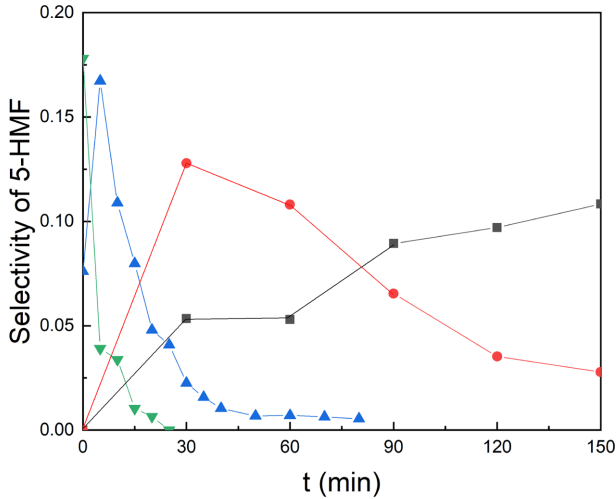


Fig. 4. Effect of reaction temperatures on 5-HMF selectivity (■ 140 °C, ● 160 °C, ▲ 180 °C, ▼ 200 °C).

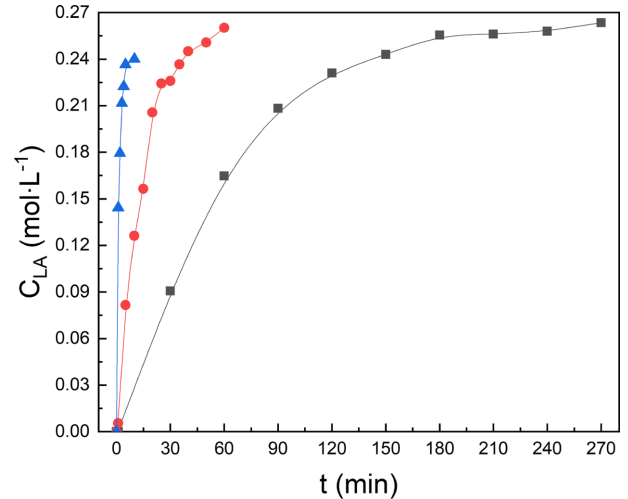


Fig. 5. Concentration of LA at different temperatures (3 wt% H_2SO_4 , $X_{Glu} = 0.99$, ■ 160 °C, ● 180 °C, ▲ 200 °C).

Table 3. 5-HMF selectivity at maximum concentration of 5-HMF on different concentration of H_2SO_4

H_2SO_4	160 °C	180 °C	200 °C
2 wt%	0.108	0.167	0.178
3 wt%	0.149	0.175	0.196

활성화 에너지(E_2)가 5-HMF 분해를 통한 휴민 생성에 대한 활성화 에너지(E_4)보다 크다. 이는 휴민 생성시, 글루코오스 분해를 통한 휴민 생성보다 5-HMF 분해를 통한 휴민 생성이 더 크게 작용한다는 것을 나타낸다. 또한 글루코오스 분해를 통한 휴민 생성에 대한 활성화 에너지(E_2)는 5-HMF 생성에 대한 활성화 에너지(E_1)보다 높으며, 5-HMF 분해를 통한 휴민 생성에 대한 활성화 에너지(E_4)는 레블린산 생성에 대한 활성화 에너지(E_3)보다 큰 값을 가졌기 때문에, 5-HMF 및 레블린산 생성보다 휴민 생성 과정이 온도에 더 민감하다. 이는 부반응 등을 억제하여 휴민을 줄이려고 한다면, 저온으로 갈수록 5-HMF 및 레블린산 생산이 유리하다는 것을 의미할 수 있다.

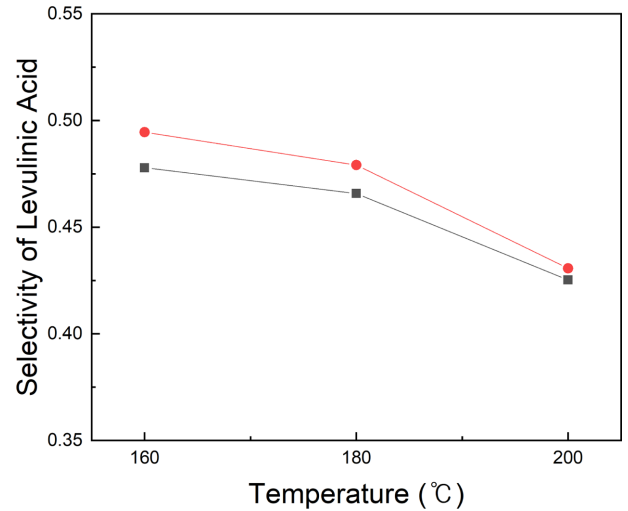


Fig. 6. Selectivity of LA at $X_{Glu} = 0.95$ (■ 2 wt% H_2SO_4 , ● 3 wt% H_2SO_4).

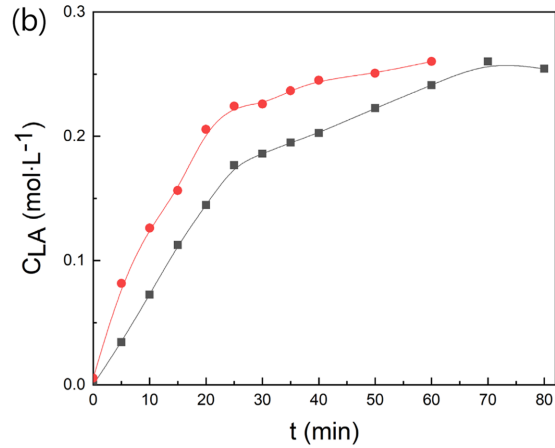
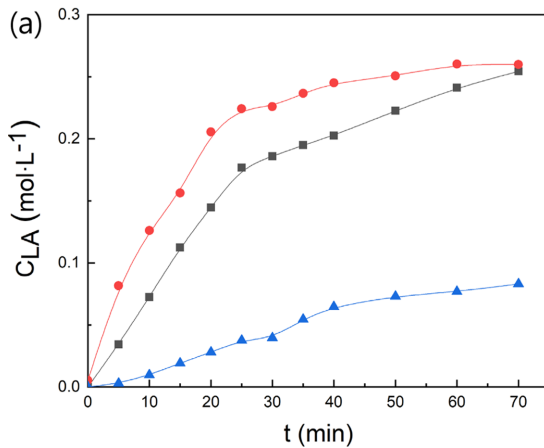


Fig. 7. (a) : Concentrations of LA at different concentration of H_2SO_4 ; (b) : Concentrations of LA at different concentration of H_2SO_4 and $X_{Glu} = 0.99$ (▲ 1 wt% H_2SO_4 , ■ 2 wt% H_2SO_4 , ● 3 wt% H_2SO_4).

감 사

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

Nomenclature

- $C_{Glu,0}$: Initial concentration of glucose [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$]
 C_{Glu} : Concentration of glucose [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$]
 C_{5-HMF} : Concentration of 5-HMF [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$]
 C_{LA} : Concentration of LA [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$]
 k_G : Reaction rate constants of glucose decomposition [min^{-1}]
 k_H : Reaction rate constants of 5-HMF decomposition [min^{-1}]
 k_1 : Reaction rate constants of reaction 1 [min^{-1}]
 k_2 : Reaction rate constants of reaction 2 [min^{-1}]
 k_3 : Reaction rate constants of reaction 3 [min^{-1}]
 k_4 : Reaction rate constants of reaction 4 [min^{-1}]
 E_G : Activation energy of glucose decomposition [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]
 E_H : Activation energy of 5-HMF decomposition [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]
 E_1 : Activation energy of reaction 1 [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]
 E_2 : Activation energy of reaction 2 [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]
 E_3 : Activation energy of reaction 3 [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]
 E_4 : Activation energy of reaction 4 [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]

References

- Lakshmanan, V. I. and Gorain, B. (Eds.). "Innovations and Breakthroughs in the Gold and Silver Industries: Concepts, Applications and Future Trends," Springer Nature. (2019).
- De Corato, U., De Bari, I., Viola, E. and Pugliese, M. "Assessing the Main Opportunities of Integrated Biorefining from Agro-bioenergy co/by-products and Agroindustrial Residues Into High-value Added Products Associated to Some Emerging Markets: A Review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **88**, 326-346(2018).
- He, O., Zhang, Y., Wang, P., Liu, L., Wang, Q., Yang, N., Li, W., Champagne, P. and Yu, H., "Experimental and Kinetic Study on the Production of Furfural and HMF from Glucose," *Catalysts*, **11**(1), 11(2021).
- Ramli, Nur Aainaa Syahirah, and Nor Aishah Saidina Amin. "Optimization of Renewable Levulinic Acid Production from Glucose Conversion Catalyzed by Fe/HY Zeolite Catalyst in Aqueous Medium," *Energy Conversion and Management* **95**, 10-19(2015).
- Alonso, D. M., Bond, J. Q. and Dumesic, J. A. "Catalytic Conversion of Biomass to Biofuels," *Green Chemistry*, **12**(9), 1493-1513(2010).
- Rosatella, A. A., Simeonov, S. P., Frade, R. F. and Afonso, C. A. "Hydroxymethylfurfural (HMF) as a Building Block Platform: Biological Properties, Synthesis and Synthetic Applications," *Green Chemistry*, **13**(4), 754-793(2011).
- Tong, X., Ma, Y. and Li, Y. "Biomass into Chemicals: Conversion of Sugars to Furan Derivatives by Catalytic Processes," *Applied Catalysis A: General*, **385**(1-2), 1-13(2010).
- Menegazzo, F., Ghedini, E. and Signoretto, M. "5-Hydroxymethylfurfural (HMF) Production from Real Biomasses," *Molecules*, **23**(9), 2201(2018).
- Conner, A. H., Wood, B. F., Hill Jr, C. G. and Harris, J. F. "Kinetic Modeling of the Saccharification of Prehydrolyzed Southern Red Oak," *Cellulose: Structure, Modification and Hydrolysis*, 281-296(1986).
- Kabyemela, B. M., Adschiri, T., Malaluan, R. M. and Arai, K. "Glucose and Fructose Decomposition in Subcritical and Supercritical Water: Detailed Reaction Pathway, Mechanisms, and Kinetics," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **38**(8), 2888-2895(1999).
- Choudhary, V., Mushrif, S. H., Ho, C., Anderko, A., Nikolakis, V., Marinkovic, N. S., Frenkel, A. I., Sandler S. I. and Vlachos, D. G., "Insights into the Interplay of Lewis and Brønsted Acid Catalysts in Glucose and Fructose Conversion to 5-(hydroxymethyl) Furfural and Levulinic Acid in Aqueous Media," *Journal of the American Chemical Society*, **135**(10), 3997-4006(2013).
- Zhao, Yuan, et al. "Influence of a Lewis Acid and a Brønsted Acid on the Conversion of Microcrystalline Cellulose into 5-hydroxymethylfurfural in a Single-phase Reaction System of Water and 1,2-dimethoxyethane," *RSC Advances* **8**, 7235-7242 (2018).
- van Putten, Robert-Jan, et al. "Hydroxymethylfurfural, a Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources," *Chemical Reviews* **113**, 1499-1597(2013).
- Mukherjee, Agneev, Marie-Josée Dumont, and Vijaya Raghavan. "Sustainable Production of Hydroxymethylfurfural and Levulinic Acid: Challenges and Opportunities," *Biomass and Bioenergy* **72**, 143-183(2015).
- Fachri, B. A., Abdilla, R. M., Bovenkamp, H. H. V. D., Rasrendra, C. B. and Heeres, H. J., "Experimental and Kinetic Modeling Studies on the Sulfuric Acid Catalyzed Conversion of d-fructose to 5-hydroxymethylfurfural and Levulinic Acid in Water," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **3**(12), 3024-3034(2015).
- Weiqi, W. and Shubin, W., "Experimental and Kinetic Study of Glucose Conversion to Levulinic Acid Catalyzed by Synergy of Lewis and Brønsted Acids," *Chemical Engineering Journal*, **307**, 389-398(2017).
- Girisuta, B., Janssen, L. P. B. M. and Heeres, H. J., "Green Chemicals: A Kinetic Study on the Conversion of Glucose to Levulinic Acid," *Chemical Engineering Research and Design* **84**, 339-349(2006).
- Chang, Chun, Xiaojian, M. A. and Peilin, C. E. N., "Kinetics of Levulinic Acid Formation from Glucose Decomposition at High Temperature," *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **14**, 708-712(2006).
- Weingarten, Ronen, et al., "Kinetics and Reaction Engineering of Levulinic Acid Production from Aqueous Glucose Solutions," *ChemSusChem* **5**, 1280-1290(2012).
- Baugh, Kent D., and Perry L. McCarty, "Thermochemical Pre-treatment of Lignocellulose to Enhance Methane Fermentation:

I. Monosaccharide and Furfurals Hydrothermal Decomposition and Product Formation Rates," *Biotechnology and bioengineering*, **31.1**, 50-61(1988).

Authors

Seokjun Han: Undergraduate student, Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, Suwon, Korea; happydayhsj@gmail.com

Seung Min Lee: Master's course, Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, Suwon, Korea; i0221660@gmail.com

Jun Seok Kim: Professor, Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, Suwon, Korea; jskim84@kyonggi.ac.kr