

다양한 구조 유도제로 합성된 SAPO촉매를 이용한 자일로오스의 탈수화반응

김새별* · 유수진* · 김용태* · 채호정** · 정순용** · 박은덕*†

*아주대학교 에너지시스템학부, 화공·신소재공학부
443-749 경기도 수원시 영통구 원천동 산 5번지
**한국화학연구원 그린화학연구단
305-600 대전시 유성구 신성로 19
(2010년 5월 12일 접수, 2010년 6월 1일 채택)

Dehydration of D-xylose over SAPO Catalysts Synthesized with Various Structure Directing Agents

Saet Byul Kim*, Su Jin You*, Yong Tae Kim*, Ho-Jeong Chae**, Soon-Yong Jeong** and Eun Duck Park*†

*Division of Energy Systems Research and Division of Chemical Engineering and Materials Engineering, Ajou University, Wonchun-Dong, Yeongtong-Gu, Suwon 443-749, Korea

**Green Chemistry Research Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Sinseongro 19, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea
(Received 12 May 2010; accepted 1 June 2010)

요 약

본 연구에서는 다양한 구조 유도제로 합성된 SAPO촉매를 이용하여 자일로오스의 탈수화 반응을 진행하였다. 구조 유도제로는 테트라에틸암모늄수산화물(TEAOH), 디프로필아민(DPA), 디에틸아민(DEA), 몰포린(Morpholine) 그리고 디에탄올아민(DETA)을 사용하였다. 촉매의 특성을 파악하기 위하여 질소 흡착-탈착 등온선, 암모니아 승온탈착(NH₃-TPD), 그리고 승온산화분석(TPO)을 이용하였다. 구조 유도제로 몰포린(Morpholine)을 사용하여 제조한 SAPO-34를 촉매로 사용하였을 경우 사용한 촉매중에서 푸르푸랄 수율이 가장 높았다. 고체산 촉매의 외부 표면적과 산농도가 자일로오스의 탈수화 반응에 영향을 주는 것으로 나타났다.

Abstract – We synthesized a variety of SAPO catalysts with various structure directing agents by the hydrothermal method and applied them to the D-xylose dehydration. Single or mixtures of organic amines, viz. tetraethylammonium hydroxide(TEAOH), dipropylamine(DPA), diethylamine(DEA), morpholine and diethanolamine(DETA) were used as structure directing agents. The N₂-isotherm, NH₃-temperature programmed desorption(TPD) and temperature programmed oxidation(TPO) were conducted to characterize SAPO catalysts. Among tested SAPO catalysts, the SAPO-34 synthesized with morpholine showed the highest furfural yield. The external surface area as well as the surface concentration of acid sites appeared to affect the catalytic activity for the dehydration of xylose into furfural.

Key words: D-xylose, Furfural, Dehydration, SAPO-34

1. 서 론

현재 대부분의 화학산업은 원유 및 천연가스와 같은 한정된 매장량을 갖는 화석자원을 근간으로 하고 있으므로 향후 다가올 자원 고갈시대를 대비할 새로운 자원의 개발이 필요한 시점이다. 또한 화석자원의 활용은 이산화탄소의 배출로 귀결되므로 지구 온난화의 적극적인 대응 방안으로서도 새로운 자원 발굴이 필요한 때이다. 바이오매스는 그 자체가 재생 가능하고 포괄적인 의미에서 이산화탄소의 배출이 없는 자원으로서 최근에 이의 활용에 대한 관심이 높아지고 있다[1].

바이오매스는 종에 따라서 그 구성성분이 다양하나 일반적으로 크

게 4 가지 주요 구성(셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌, 녹말)으로 이루어져 있다. 헤미셀룰로오스는 가수분해를 거치게 되면 공업적으로 당을 얻어낼 수 있다. 이러한 당 중에서 자일로오스는 헤미셀룰로오스의 5 탄당에서 생성되며, 자일로오스를 활용하여 에탄올, 자일리톨, 푸르푸랄, 푸르푸릴 알코올 등을 생산할 수 있다[2]. 자일로오스에서 생성되는 물질 중에서, 푸르푸랄은 푸란수지, 살충제, 용제, 플라스틱 등의 제조에 사용되며 연간 250,000 톤이 생산되고 있다. 푸르푸랄을 생산하는 방법으로는 사탕수수, 옥수수, 벼의 껍질, 귀리와 같은 농업적 원료로부터 펜토산을 생성한 후에, 산촉매에 의한 탈수화 반응을 통하여 펜토오스를 제조하고 수소이온이 펜토오스의 하이드록시 그룹과 반응하여 H₂O⁺로 변환되면서 3 개의 물분자를 내보내어 푸르푸랄을 형성하는 단계로 나뉘어져 있다[3].

푸르푸랄 상업 공정은 회분식 공정 또는 연속형 반응기를 사용한

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: edpark@ajou.ac.kr

공정이 있으며, 이 때 액상 무기산 촉매(황산, 인산, 질산 등)를 이용하고 있다[4-7]. 그러나, 액상 무기산 촉매를 사용할 경우 조작하는데 어려움이 있을 뿐 아니라 반응기의 부식, 환경오염과 같은 큰 단점을 가지고 있다[3]. 또한 긴 체류시간과 부반응(이성화, 분열, 축합, 수지화 등)으로 인해 푸르푸랄의 수득률 저하가 나타난다.

불균일 촉매는 회수가 편하며, 다루기가 쉽고, 환경오염을 줄일 수 있다는 이점이 있다. 따라서, 위에서 언급한 문제를 극복하기 위해 자일로오스에서 푸르푸랄로 변환하는 공정에 불균일 촉매를 이용한 연구가 보고되고 있다. 지금까지 보고된 대표적인 연구들은 다음과 같다. Moreau 등은 미세 다공성 물질인 제올라이트를 이용한 연구를 발표하였다[8]. 그들의 결과에 의하면 톨루엔과 물의 혼합용매에서 3차원 형태로 $7.4\text{\AA} \times 7.4\text{\AA}$ 의 세공크기는 갖는 HY Faujasite(15)는 30%의 자일로오스 전환율과 92%의 푸르푸랄 선택도를 나타냈으며, 1차원 형태로 $6.5\text{\AA} \times 7.0\text{\AA}$ 의 세공크기는 갖는 H-Mordenite(10)은 27%의 전환율과 96%의 선택도를 나타냈다. 제올라이트의 선택형상성에 의해 H-Mordenite(10)가 더 좋은 선택도를 갖음을 보고하였다[8]. 또한 톨루엔과 물의 혼합용매가 MIBK와 물의 혼합용액보다 푸르푸랄의 수득률면에서 더 바람직함을 확인할 수 있었다[8]. Lima 등은 선택적으로 알루미늄 금속이 치환한 제올라이트 NU-6을 이용하여 반응활성을 비교하였는데 표면적이 넓은 촉매가 활성이 더 좋다고 보고하였다[9]. Dias 등은 Keggin-type 헤테로폴리산을 이용한 연구를 통해, 촉매의 활성은 반응온도뿐 아니라 용매, 헤테로폴리산의 구성성분에 따라서 경향이 다르게 나타난다는 것을 밝혀냈다[10]. 지금까지 sulfonic acid functionalized MCM-41[3], niobium silicate [11], sulfated zirconia[12], SAPO-5[13], SAPO-11[13], SAPO-40[13], 제올라이트[8,14] 등을 불균일 촉매로 활용한 연구가 보고되었다.

일반적으로 SAPO 촉매의 경우, 제올라이트에 비해 산도의 조절이 용이한 것으로 알려져 있다[13]. 또한 SAPO 촉매의 합성시에 구조 유도제는 분자체의 구조에 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다[15]. 따라서 다양한 구조 유도제를 이용하면 다양한 구조의 SAPO 촉매를 제조할 수 있다.

따라서, 이번 연구에서는 다양한 구조를 갖는 SAPO 촉매를 제조하였고, 이를 자일로오스의 탈수화 반응에 적용해 보았다. 이번 실험에서는 구조 유도제로서 테트라에틸암모늄수산화물(TEAOH), 디프로필아민(DPA), 디에틸아민(DEA), 몰포린(Morpholine), 디에탄올아민(DEtA) 등의 유기 아민을 사용하였다. 주로 3 차원형태로 $3.8\text{\AA} \times 3.8\text{\AA}$ 세공크기를 갖는 SAPO-34를 제조하였고 구조 유도제에 따른 반응 활성 영향에 대해 살펴보았다.

용매는 주로 톨루엔과 물을 부피비로 7:3으로 혼합한 용매를 사용하였다. 자일로오스는 유기상에는 녹지 않고 수용액 상에서 녹으므로 주로 수용액상에서 반응이 진행되며, 반응에 의해 생성된 푸르푸랄은 수용액상보다 유기용매상에 친화도가 있어 생성되는 즉시 유기상으로 이동을 한다[16]. 이로 인해 축합과 같은 반응이 감소될 것이며 푸르푸랄의 수득률 증가에 기여할 것이다[10].

2. 실험

2-1. 촉매 제조

SAPO 분자체는 선행 연구결과에서 제시한 바와 같이 다양한 구조 유도제를 사용하여 수열 합성하였다[15-17]. 합성시 사용한 구조 유도제로는 SAPO-34 합성에서 널리 쓰이는 TEAOH(Sigma-aldrich),

DEA(Sigma-aldrich), DPA(Junsei Chemical co.), morpholine(Sigma-aldrich), DEtA(Sigma-aldrich)를 단독 또는 혼합하여 사용하였다. 합성에 사용된 구조산화물은 용융 실리카(Sigma, 99.9%)를 사용했으며, 알루미늄 전구체로 알루미늄이소프로폭사이드(Aluminum isopropoxide, AIPP, Aldrich, 98+%)를, 인산전구체로는 85 wt% 인산(Samchun)을 사용하였다. 구조 유도제를 하나만 사용하여 합성한 경우 반응물의 몰비는 $1.0 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1.0 \text{ P}_2\text{O}_5 : 0.3 \text{ SiO}_2 : 2 \text{ X(X: TEAOH, DEA, DPA, Morpholine, DEtA)} : 50 \text{ H}_2\text{O}$ 로 하였으며, 혼합 구조 유도제로 합성한 경우에는 $1.0 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1.0 \text{ P}_2\text{O}_5 : 0.3 \text{ SiO}_2 : 1.0$ 또는 $2.0 \text{ X} + 1.0 \text{ Y(X: DEA, DPA, Y: DPA, TEAOH)} : 50 \text{ H}_2\text{O}$ 몰비가 되도록 하였다. 단독 구조 유도제를 사용하여 합성한 경우는 알루미늄이소프로폭사이드와 구조 유도제를 균일하게 혼합한 용액에 용융 실리카를 가한 후 30 min간 상온에서 교반하였다.

혼합 구조 유도제를 사용한 경우는 알루미늄이소프로폭사이드에 제 1 구조 유도제를 균일하게 혼합한 용액에 인산과 물의 혼합용액을 천천히 가하며 2 h 동안 교반하였다. 생성된 용액에 용융실리카와 두 번째 구조 유도제의 혼합용액을 가한 후 30 min 간 교반하였다. 최종 혼합용액을 45 mL 수열합성반응기에 넣은 후 175 °C에서 48 h 동안 처리하여 결정모액을 얻었다. 결정모액은 증류수로 수회 세척, 여과한 후 120 °C에서 12 h 동안 오븐에서 건조하였다. 합성된 결정은 합성에 사용된 구조 유도제를 제거하기 위하여 소성로에서 500 °C에서 4 h 동안 처리하여 SAPO 분자체를 얻었다. 사용된 SAPO 촉매들을 구별하기 위하여 X-선 회절법으로 결정된 구조를 확인하여[15-17] 이를 표기하였고 각 촉매의 제조시에 사용한 구조 유도제를 괄호안에 병기하였다.

2-2. 촉매 특성 분석

SAPO 분자체의 표면적 측정은 Autosorb-1 apparatus(Quantachrome) 장치를 사용하였다. 소성된 촉매 0.10 g을 채운 후 4 h 동안 200 °C, 진공상태에서 전처리 후, 액체질소 온도 하에서 흡착기체로 질소가스를 사용하여 질소 흡착 및 탈착 등온선을 이용하여 표면적을 계산하였다. 미세기공 표면적, 외부 표면적 그리고 미세기공부피는 t-plot method를 이용하여 계산하였다[18]. 촉매의 표면 산성도는 열전도도 검출기(Thermal conductivity detector, TCD)가 장착된 AutoChem 2910(Micromeritics) 장치를 사용하여 암모니아 승온 탈착법으로 측정하였다. 소성된 촉매 0.10 g을 헬륨 30 mL min^{-1} 의 유량으로 500 °C에서 1 h 동안 전처리하여 세공 내에 존재하는 수분 및 흡착된 기체를 제거하였다. 150 °C까지 냉각 후 암모니아를 30 min 동안 흡착시킨 후, 헬륨을 흘려서 물리 흡착된 암모니아를 제거하였다. 5 °C min^{-1} 의 승온 속도로 500 °C까지 온도를 증가시키면서 탈착되는 암모니아를 열전도도 검출기로 분석하였다. 암모니아 승온탈착곡선은 Peakfit 4.01프로그램을 이용하여 가우시안 함수로 맞추어 면적을 계산하였으며 일정한 암모니아 물수를 펄스로 주입하여 구한 면적과의 비교를 통하여 정량분석을 수행하였다. 추가적으로 반응 후의 촉매 0.05 g을 이용하여 승온산화분석을 수행하였다. 상온에서 He으로 1 h 동안 전처리 후 2% O_2/He 을 이용하여 10 °C min^{-1} 승온 속도로 60 °C부터 800 °C까지 열전도도 검출기와 질량분석계 QMS 200(Pfeiffer Vacuum)로 분석하였다.

2-3. 촉매 활성 실험

푸르푸랄을 제조하기 위한 자일로오스의 탈수화 반응은 회분식 반

응기에서 수행하였다. 0.90 g 자일로오스, 0.10 g 촉매, 30 ml 용매를 회분식 반응기에 넣고, 질소로 10 min 동안 퍼지를 수행하였다. 반응용매로는 대부분 톨루엔과 물을 부피비로 7:3으로 조정된 혼합용매를 사용하였다. SAPO-34(morpholine)을 촉매로 사용한 경우에는 반응용매의 영향을 살펴보기 위하여 물 단독 혹은 DMSO단독으로 용매를 구성하여 실험을 수행하였다. 교반속도는 500 rpm으로 하고, 반응이 끝나면 상온으로 냉각시킨 후 0.2 μm 멤브레인 필터로 여과시켰다.

분석은 HPLC(Waters, 1525 Binary HPLC Pumps)를 이용하였고 2487 dual-wavelength absorbance detector(Waters)와 refractometer detector(Waters) 검출기를 사용하였다. 수용액상에 있는 생성물은 H^+ form ion exchange column(PL Hi-Plex H 300 \times 7.7, Varian)를 0.01 M 황산수용액 이동상을 사용하여 분석하였다. 유기상 안에 있는 푸르푸랄은 ODS column(Spherisorb ODS S10C18 250 \times 4.6, Waters)를 40 vol.% 메탄올수용액 이동상을 이용하여 정량하였다.

자일로오스의 전환율($X_{D\text{-xylose}}$)과 푸르푸랄의 선택도(S_{Furfural})는 아래의 식과 같이 계산을 하였다.

$$X_{D\text{-xylose}} = \frac{C_{D\text{-xylose},in} - C_{D\text{-xylose},out}}{C_{D\text{-xylose},in}}$$

$$S_{\text{Furfural}} = \frac{C_{\text{Furfural}}}{C_{D\text{-xylose},in} - C_{D\text{-xylose},out}}$$

$$S_{\text{Lyxose}} = \frac{C_{\text{Lyxose}}}{C_{D\text{-xylose},in} - C_{\text{Xylose},out}}$$

$C_{D\text{-xylose},in}$ 은 자일로오스의 초기농도를 말하며, $C_{D\text{-xylose},out}$ 은 반응후의 농도를 뜻한다. C_{Furfural} 은 반응후의 푸르푸랄의 농도이고, C_{Lyxose} 은 반응후의 리소스의 농도이다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매의 특성분석

다양한 구조 유도제에 따른 분자체의 구조적 특징은 이미 송 등 [15]과, 채 등 [17]이 보고한 바 있다. 문헌에 따르면 각각의 구조 유도제에 따라 여러 가지의 SAPO 분자체 구조로 합성이 되었다. 앞의 연구에서 X-선 회절분석과 주사 전자 현미경의 결과를 살펴본 결과, 구조 유도제를 단일로 사용한 경우 TEAOH, DEA, Morpholine을 사용하였을 때 대개 SAPO-34의 구조가 발달한 것을 볼 수 있다. DPA는 SAPO-11의 구조, DEtA를 사용한 경우 SAPO-5와 SAPO-11의 구조를 확인할 수 있었다. DEA, DPA, TEAOH중에서 2가지를 혼합하여 합성한 경우, 종류에 관계없이 SAPO-34 구조를 얻을 수 있었다.

Table 1. The physical properties of SAPOs

Catalyst	BET surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Langmuir surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Micropore surface area ^a ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	External surface area ^a ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Micropore volume ^a ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
SAPO-34 (TEAOH)	823.1	934.2	794.3	28.8	0.317
SAPO-34 (DEA)	631.3	734.7	561.6	69.6	0.225
SAPO-34 (morpholine)	585.3	695.6	481.3	104.0	0.193
SAPO-34 (DEA+TEAOH)	649.5	745.3	613.1	36.4	0.246
SAPO-34 (DPA+TEAOH)	644.6	769.2	564.9	81.7	0.231
SAPO-34 (DEA+DPA)	651.2	744.9	608.0	43.2	0.242
SAPO-11 (DPA)	237.9	287.0	174.7	63.2	0.069
SAPO-5/SAPO-11 (DEtA)	39.6	46.7	9.3	30.3	0.004

^aThe data were obtained by t-plot method [18]

단일 유도제를 사용하였을 경우, SAPO-34(DEA)는 7~8 μm 크기를 갖고 SAPO-11(DPA)는 10~20 μm , SAPO-34(TEAOH)는 0.5 μm 의 크기를 갖는다. 반면 두 가지의 구조 유도제를 혼합하여 합성한 경우 결정 크기가 변함을 알 수 있다. SAPO-34(DPA+TEAOH)의 경우 3 μm 의 크기를 갖고, SAPO-34(DEA+TEAOH)의 경우 0.5 μm , SAPO-34(DEA+DPA)의 경우 5 μm 로 결정 크기가 나타났다.

합성된 SAPO분자체의 비표면적은 Table 1에 제시하였다. 각 구조유도제의 종류에 따라 비표면적이 차이가 남을 확인할 수 있었다. SAPO-34(TEAOH)의 경우 비표면적과 세공부피가 제조한 촉매중에서 가장 높음을 알 수 있었다. 또한 구조 유도제를 혼합으로 사용한 경우에도 큰 비표면적과 미세 세공 부피를 얻음을 확인하였다. Table 1과 Table 2의 결과를 보면, SAPO-34(DEA+TEAOH)는 비표면적이 넓은 것에 비해 산점의 양이 SAPO-34(DPA+TEAOH)와 SAPO-34(DEA+DPA)보다 작다. 이는 SAPO-34 분자체에서 산점을 형성하는 실리콘의 분포도가 떨어짐으로 인해 나타난 것이라 보고 되었다[19].

Fig. 1은 합성된 SAPO 분자체의 암모니아 승온 탈착에 대한 결과이다. 암모니아 승온 탈착은 고체 산촉매의 표면에 있는 산점의 양과 세기에 대한 정보를 얻기 위해 자주 사용되는 분석이다. SAPO-34(TEAOH), SAPO-34(DEA), SAPO-34(Morpholine), SAPO-34(DEA+TEAOH), SAPO-34(DPA+TEAOH) 그리고 SAPO-34(DEA+DPA)는 350 $^{\circ}\text{C}$ 부근에서 암모니아의 탈착 피크가 나타났다. SAPO-11(DPA)와 SAPO-5/SAPO-11(DEtA)의 경우에는 전체적으로 산점의 양이 적었고, 250 $^{\circ}\text{C}$ 부근에서 암모니아의 탈착 피크가 관찰되었다. Lónyic 등은 300 $^{\circ}\text{C}$ 이하에서 나오는 암모니아의 탈착 피크를 약한 산점에 흡착된 암모니아에 기인한 것으로 보았으며, 300 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 나타난 암모니아의 탈착 피크는 강한 산점에 흡착된 암모니아에 기인한 것으로 제안하였다[20].

Table 2. The NH_3 -TPD results of SAPOs

Catalyst	Amount of desorbed NH_3^a ($\mu\text{mol NH}_3 \text{g}^{-1}$)		Total amounts of NH_3^a ($\mu\text{mol NH}_3 \text{g}^{-1}$)
	250 $^{\circ}\text{C}$ (L-peak)	350 $^{\circ}\text{C}$ (H-peak)	
SAPO-34 (TEAOH)	165.13	638.83	803.96
SAPO-34 (DEA)	147.27	314.15	461.42
SAPO-34 (morpholine)	208.89	323.49	532.38
SAPO-34 (DEA+TEAOH)	110.52	336.08	446.60
SAPO-34 (DPA+TEAOH)	158.76	380.11	538.87
SAPO-34 (DEA+DPA)	101.44	427.17	528.62
SAPO-11 (DPA)	96.80	62.08	158.88
SAPO-5/SAPO-11 (DEtA)	250.86	0.00	250.86

^aDetermined by NH_3 -TPD analysis

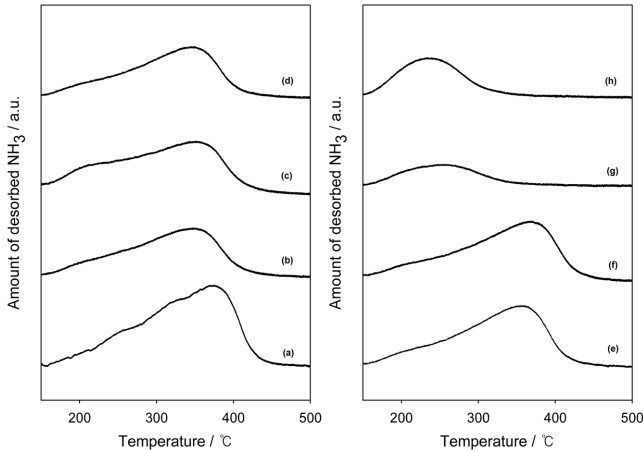


Fig. 1. Temperature-programmed desorption of ammonia (NH₃-TPD) for SAPO catalysts synthesized with different structure directing agents, viz. TEOAH (a), DEA (b), morpholine (c), DEA+TEAOH (d), DPA+TEAOH (e), DEA+DPA (f), DPA (g) and DEA (h).

Table 2는 Fig. 1에서 구한 산점의 양을 정량화 하여 나타내었다. 전체 산점의 양을 사용한 구조 유도제에 따라서 비교해 보면 SAPO-34(TEOAH) ≫ SAPO-34(DPA+TEAOH) > SAPO-34(morpholine) > SAPO-34(DEA+DPA) > SAPO-34(DEA) > SAPO-34(DEA+TEAOH) ≫ SAPO-5/SAPO-11(DEtA) > SAPO-11(DPA) 순으로 감소하였다. 고온 산점 분포의 양을 사용한 구조 유도제에 따라서 비교해 보면 SAPO-34(TEOAH) ≫ SAPO-34(DEA+DPA) > SAPO-34(DEA+TEAOH) > SAPO-34(DPA+TEAOH) > SAPO-34(morpholine) > SAPO-34(DEA) > SAPO-11(DPA) > SAPO-5/SAPO-11(DEtA) 순서로 감소함을 알 수 있다.

3-2. 촉매 활성 비교

3-2-1. 물리적 특성에 대한 영향

다양한 구조 유도제로 합성한 SAPO 분자체를 이용하여 자일로오스의 탈수화반응을 진행하였을 때, 자일로오스의 전환율을 사용한 구조 유도제에 따라서 비교해 보면 Table 3에서 보듯이 다음과 같은 순으로 감소한다: SAPO-34(morpholine) ≫ SAPO-34(DEA) > SAPO-34(DEA+DPA) > SAPO-11(DPA) > SAPO-5/SAPO-11(DEtA) ~ SAPO-34(DPA+TEAOH) ~ SAPO-34(DEA+TEAOH) ~ SAPO-34(TEOAH). SAPO-11(DPA)의 경우 다른 SAPO-34보다 비표면적이 낮음에도 불구하고 상대적으로 높은 자일로오스의 전환율을 보임을 알 수 있다. 푸르푸랄의 선택도는 다음과 같은 순서로 감소한다: SAPO-34(morpholine) > SAPO-34(DEA) ~ SAPO-34(DEA+TEAOH) > SAPO-34(DPA+TEAOH) > SAPO-34(TEOAH) ~ SAPO-34(DEA+DPA) > SAPO-11(DPA) > SAPO-5/SAPO-11(DEtA). SAPO-5나 SAPO-11의 구조를 갖는 분자체의 경우 SAPO-34의 구조를 갖는 분자체에 비하여 선택도가 매우 낮음을 확인 할 수 있다. 리소즈의 선택도는 다음과 같은 순서로 감소한다: SAPO-5/SAPO-11(DEtA) > SAPO-34(DEA+TEAOH) ~ SAPO-34(DEA) > SAPO-34(morpholine) > SAPO-34(TEOAH) > SAPO-34(DEA+DPA) > SAPO-11(DPA) > SAPO-34(DPA+TEAOH). 리소즈는 자일로오스의 이성질체로 반응 시 부가적으로 생성된다. 이성화 반응은 자일로오스가 산촉매를 만나 가수분해반응을 하여 열린 선형 사슬로 형성된다. 생성된 리소즈

또한 자일로오스와 같이 3개의 물분자를 잃으면서 푸르푸랄로의 전환이 된다[14]. 이는 리소즈의 선택도가 높다면, 푸르푸랄로의 전환의 가능성이 더 큼을 의미한다.

Table 1에서 제시한 것처럼 SAPO-34(TEOAH)는 가장 큰 비표면적과 미세 세공 부피를 갖고 있음에도 불구하고 낮은 자일로오스의 전환율을 보이는데 이는 외부 표면적이 28.8 m² g⁻¹로 비교적 작은 것에 기인한 것으로 해석된다. 반면에 SAPO-11(DPA)의 경우는 다른 SAPO-34에 비해 상대적으로 낮은 비표면적을 가짐에도 불구하고 자일로오스의 전환율이 높게 나타났는데 이는 외부 표면적이 63.2 m² g⁻¹로 비교적 높은 것에 기인한 것으로 해석될 수 있다. 이러한 결과들은 분자체촉매에서 외부 표면적이 반응활성에 기여하는 것을 확인시켜 준다.

SAPO-34(morpholine)의 경우 자일로오스의 전환율과 푸르푸랄 선택도가 다른 구조 유도제를 사용하여 만든 SAPO 분자체에 비해 좋음을 알 수 있다. Table 1을 보면 SAPO-34(morpholine)의 경우 외부 표면적이 104.0 m² g⁻¹로 가장 높음을 확인할 수 있다. Lima등은 자일로오스 탈수화 반응에서 SAPO분자체의 결정성, 형구학적 특성, 실리콘의 함량비, 산도 등이 촉매활성에 영향을 주는 것으로 보고했다[13]. 즉 SAPO-5(AFI구조)와 SAPO-11(AEL 구조)의 경우 1 차원적인 채널을 갖고 7.3Å×7.3Å과 6.5Å×4.0Å 세공크기를 갖고 SAPO-40(AFR)은 2 차원형태로 6.7Å×6.9Å과 3.7Å×3.7Å의 세공크기를 갖는다. 자일로오스 분자 직경은 6.8Å이고, 푸르푸랄은 5.7Å이다[14]. 이런 결정구조의 차이로 자일로오스와 푸르푸랄의 세공 내 확산에 영향을 미치며 반응활성에 차이를 가져온다고 보고하였다.

SAPO-5와 SAPO-11의 구조를 갖는 분자체의 경우 SAPO-34보다 푸르푸랄의 선택도가 매우 낮은 것으로 나타났는데 이는 각 구조가 갖은 구조적인 특징에 기인한 것으로 해석될 수 있다. SAPO-34(CHA구조)는 3차원적인 구조를 갖고 있으며 3.8Å×3.8Å의 작은 세공크기를 갖고 있다. 세공크기가 큰 SAPO-5와 SAPO-11의 경우 추가 반응이 기공내에서 진행되어서 선택도의 감소가 나타난 것으로

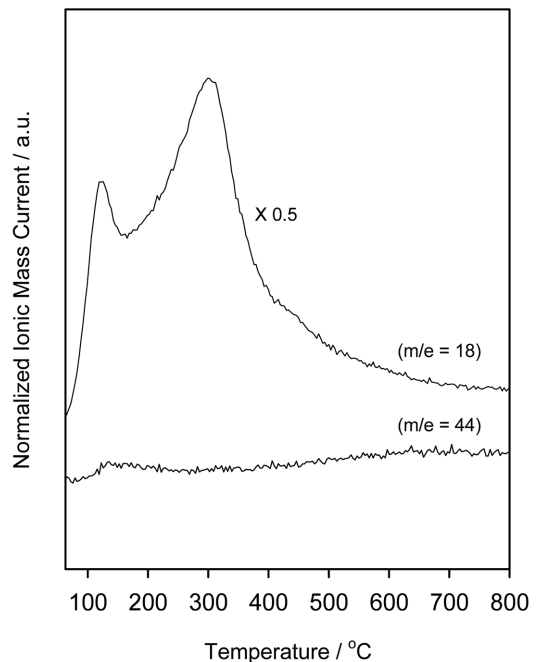


Fig. 2. The temperature-programmed oxidation (TPO) patterns of SAPO-34 (morpholine) after the D-xylose dehydration reaction.

이해할 수 있다.

Fig. 2은 촉매가 반응 중에 탄소침적이 되어 비활성화가 일어나는 지 확인하기 위해 반응 후의 촉매를 회수하여 승온산화분석을 진행한 결과이다. 120 °C와 300 °C에서 물(18 amu) 피크를 확인할 수 있었다. 반면 이산화탄소(44 amu)는 확인되지 않았다. 따라서 촉매는 탄소침적이 거의 일어나지 않음을 확인하였다.

3-2-2. 산도에 대한 영향

Fig. 1과 Table 2에 암모니아의 승온 탈착에 대한 결과를 나타냈다. SAPO-34의 경우 암모니아의 주요 탈착 피크가 350 °C 부근에 있음을 알 수 있다. Table 2에 암모니아의 승온 탈착 실험을 토대로 저온 산점과 고온 산점에 대한 값을 정량하여 나타냈다. SAPO-34는 저온 산점보다 1.5~4배 되는 고온 산점이 있음을 확인했다. 다양한 구조 유도제로 합성한 SAPO-34 구조를 보이는 촉매는 암모니아 승온 탈착 패턴이 같지만, 동일한 실리콘 함량으로 합성하였는데도 불구하고 전체 산점의 양은 다른 것을 확인할 수 있다. SAPO-34(TEAOH)의 경우 803.96 $\mu\text{mol g}^{-1}$ 로 다른 구조 유도제로 합성한 촉매보다 약 300 $\mu\text{mol g}^{-1}$ 정도 산점의 양이 많음을 보였다. 이는 산점을 형성하는 실리콘의 분포가 여러 가지 구조 유도제로 인해 서로 다른 산점의 분포를 갖는 것으로 보인다[21]. 하지만 산점의 양이 많은 촉매가 본 반응에서 반응 활성이 높지는 않았다. SAPO-34(TEAOH)는 가장 많은 산점이 분포되어 있음에도 불구하고 푸르푸랄의 수율은 3.84% 밖에 되지 않는다. 앞서서도 이야기 했듯이 반응성에 주는 인자는 산점의 분포뿐만 아니라 외부 표면적, 결정성 등 여러 가지가 있음을 의미한다.

DPA와 DEtA로 합성한 SAPO-5 또는 SAPO-11 구조를 가지고 있는 촉매는 대부분의 산점이 저온에 분포하여 있다. 고온 산점이 거의 없으며 전체 산점의 양도 적다. 이러한 원인에 의해서 Table 3에 제시된 것처럼 푸르푸랄의 수득률이 3~4% 밖에 되지 않는 것으로, 반응성이 좋지 않음을 확인할 수 있다.

3-2-3. 반응조건에 대한 영향

가장 높은 반응성을 보인 SAPO-34(morpholine)을 이용하여 반응 시간 및 용매에 따른 영향을 추가적으로 조사하였다. Fig. 3에 반응 시간에 따른 활성을 나타내었다. 반응시간이 길어짐에 따라 자일로

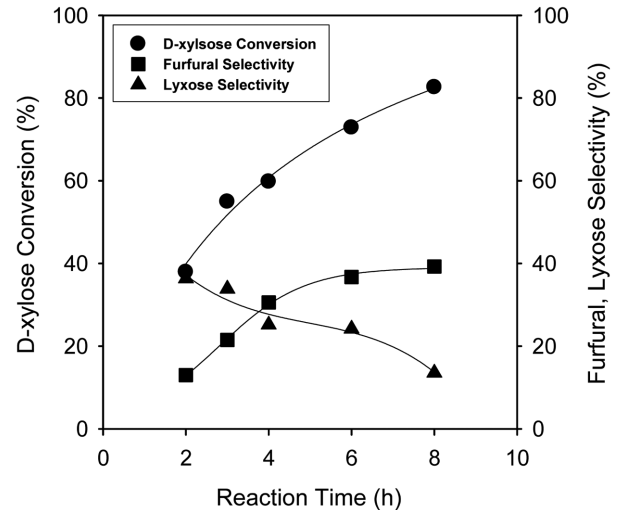


Fig. 3. Variations of D-xylose conversion, furfural selectivity and lyxose selectivity with a reaction time over SAPO-34 (morpholine). Reaction condition: D-xylose concentration = 0.20 M, Catalyst weight = 0.10 g, volume of solvent (water/toluene (v/v= 3:7)) = 30 ml; reaction temperature = 140 °C.

오스의 전환율은 증가하고 푸르푸랄의 선택도는 큰 폭으로 상승하다가 서서히 증가하는 것으로 나타났다. 릭소스는 시간이 지남에 따라 감소하는 것으로 나타났다. 자일로오스에서 빠르게 생성된 릭소스는 천천히 푸르푸랄로 전환이 되는 것으로 알려져 있다. O'Neill 등은 140~160 °C의 저온영역에서 자일로오스에서 릭소스로의 전환이 두드러진 것으로 보고하였다[14]. 본 연구에서도 140 °C에서 반응을 하였을 때 반응시간이 짧았을 경우 자일로오스에서 릭소스로의 전환이 높은 것으로 나타났다.

용매의 영향을 알아보기 위해 DMSO, 물 그리고 물/톨루엔의 혼합용매를 각각 용매로 사용하여 비교 실험을 수행하였다. DMSO는 극성, 비양자성 용매로 유전율이 크며 물과 유사한 격자구조를 가지고 있다. 푸르푸랄의 유기용매상과의 친화도를 이용하기 위해 물/톨루엔의 이중상 용매를 이용하였다. 반응활성은 Table 4에 나타냈다.

Table 3. The catalytic activity for dehydration of D-xylose over SAPOs

Catalyst	D-xylose Conversion ^a (%)	Lyxose Selectivity ^a (%)	Furfural Selectivity ^a (%)	Furfural Yield ^a (%)
SAPO-34 (TEAOH)	19.27	13.15	19.94	3.84
SAPO-34 (DEA)	41.21	26.03	24.83	10.23
SAPO-34 (morpholine)	59.79	25.17	30.55	18.27
SAPO-34 (DEA+TEAOH)	21.03	26.74	24.29	5.11
SAPO-34 (DPA+TEAOH)	22.18	2.36	20.27	4.50
SAPO-34 (DEA+DPA)	33.63	12.11	19.08	6.42
SAPO-11 (DPA)	28.44	10.72	14.43	4.10
SAPO-5/SAPO-11 (DEtA)	22.40	31.72	12.67	2.84

^aReaction condition: D-xylose = 0.20 M, solvent (Water/Toluene (v/v) = 3:7) = 30 ml; Catalyst weight = 0.1 g, Reaction temperature = 140 °C, Reaction time = 4 h

Table 4. The catalytic activity for dehydration of D-xylose over SAPO-34 (morpholine) in a different solvent system

Solvent	D-xylose Conversion ^a (%)	Lyxose Selectivity ^a (%)	Furfural Selectivity ^a (%)	Furfural Yield ^a (%)
DMSO	57.12	6.55	26.73	15.27
Water	28.44	39.52	30.16	8.58
Water/Toluene	59.79	25.17	30.55	18.27

^aReaction condition: D-xylose = 0.20 M, solvent (DMSO, Water, Water/Toluene (v/v) = 3:7) = 30 ml; Catalyst weight = 0.1 g, Reaction temperature = 140 °C, Reaction time = 4 h

DMSO 상에서 자일로오스의 전환율은 57.12%이며 리소스의 선택도는 6.55%로 가장 낮음을 확인할 수 있다. 수용액상에서 자일로오스의 전환율은 28.44%로 가장 낮고, 리소스의 선택도가 39.52%로 가장 높음을 볼 수 있다. 물/톨루엔의 혼합용매에서는 자일로오스 전환율이 59.79%, 푸르푸랄의 선택도는 30.55%로 가장 높음을 보였다. 푸르푸랄의 수율은 물/톨루엔의 혼합용매에서 가장 좋고 DMSO 단독 그리고 수용액상에서 진행한 순으로 감소함을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 다양한 구조 유도제를 이용하여 SAPO 분자체를 합성하여 자일로오스의 탈수화 반응을 진행하였다. SAPO 분자체를 합성한 결과 구조 유도제에 따라 결정성, 결정크기, 비표면적, 표면산특성 등이 달라짐을 확인하였다. 표면산도의 경우 구조 유도제에 따라 실리콘의 분포가 달라져 산점의 양이 서로 다르게 된다. 구조 유도제로 TEAOH를 사용하거나 두 가지 구조 유도제로 혼합하여 합성을 할 경우 비표면적과 미세 세공 부피가 커지는 것을 확인하였다. SAPO-34(morpholine)는 외부 표면적이 $104.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 로 가장 넓고 또한 반응활성도 가장 우수하였다. 암모니아 승온 탈착을 수행해 본 결과 SAPO-34(TEAOH)가 가장 많은 산점의 분포를 가졌다. 하지만 작은 외부 표면적으로 인해 많은 산점의 분포에도 불구하고 반응성은 낮았다. 반응시간이 길어짐에 따라서 자일로오스의 전환율과 푸르푸랄의 선택도는 증가하였고 리소스의 선택도는 감소하였다. 다양한 용매를 사용하여 푸르푸랄의 수율을 비교하였을 때 물/톨루엔 > DMSO > 물 순으로 감소하였다.

감 사

이 논문은 지식경제부 지원으로 수행하는 전략기술개발사업(C3-C6계 친환경핵심중간 화학원료 생산을 위한 신공정 개발)의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

- Lichtenthaler, F. W., "Towards Improving the Utility of Ketoses as Organic Raw Materials," *Carbohydr. Res.*, **313**, 69-89(1998).
- Moreau, C., Belgacem, M. N. and Gandini, A., "Recent Catalytic Advances in the Chemistry of Substituted Furans from Carbohydrates and in the Ensuing Polymers," *Top. Catal.*, **27**, 11-30(2004).
- Dias, A. S., Pillinger, M. and Valente, A. A., "Dehydration of Xylose into Furfural over Micro-Mesoporous Sulfonic Acid Catalysts," *J. Catal.*, **229**, 414-423(2005).
- Lavarack, B. P., Griffin, G. J. and Rodman, D., "The Acid Hydrolysis of Sugarcane Bagasse Hemicellulose to Produce Xylose, Arabinose, Glucose and Other Products," *Biomass Bioenerg.*, **23**, 367-380(2002).
- Demirbas, A., "Furfural Production from Fruit Shells by Acid-Catalyzed Hydrolysis," *Energy Sources Part A-Recovery Util. Environ. Eff.*, **28**, 157-165(2006).
- Sangarunlert, W., Piumsomboon, P. and Ngamprasertsith, S., "Furfural Production by Acid Hydrolysis and Supercritical Carbon Dioxide Extraction from Rice Husk," *Korean J. Chem. Eng.*, **24**, 936-941(2007).
- Vázquez, M., Oliva, M., Téllez-Luis, S. J. and Ramírez, J. A., "Hydrolysis of Sorghum Straw using Phosphoric Acid: Evaluation of Furfural Production," *Bioresour. Technol.*, **98**, 3053-3060(2007).
- Moreau, C., Durand, R., Peyron, D., Duhamet, J. and Rivalier, P., "Selective Preparation of Furfural from Xylose over Microporous Solid Acid Catalysts," *Ind. Crop. Prod.*, **7**, 95-99(1998).
- Lima, S., Pillinger, M. and Valente, A. A., "Dehydration of D-xylose into Furfural Catalyzed by Solid Acids Derived from the Layered Zeolite Nu-6(1)," *Catal. Commun.*, **9**, 2144-2148(2008).
- Dias, A. S., Pillinger, M. and Valente, A. A., "Liquid Phase Dehydration of D-xylose in the Presence of Keggin-type Heteropolyacids," *Appl. Catal. A*, **285**, 126-131(2005).
- Dias, A. S., Lima, S., Brandão, P., Pillinger, M., Rocha, J. and Valente, A. A., "Liquid-phase Dehydration of D-xylose over Microporous and Mesoporous Niobium Silicates," *Catal. Lett.*, **108**, 179-186(2006).
- Dias, A. S., Pillinger, M. and Valente, A. A., "Modified Versions of Sulfated Zirconia as Catalysts for the Conversion of Xylose to Furfural," *Catal. Lett.*, **114**, 151-160(2007).
- Lima, S., Fernandes, A., Antunes, M. M., Pillinger, M., Ribeiro, F. and Valente, A. A., "Dehydration of Xylose into Furfural in the Presence of Crystalline Microporous Silicoaluminophosphates," *Catal. Lett.*, **135**, 41-47(2010).
- O'Neill, R., Ahmad, M. N., Vanoye, L. and Aiouache, F., "Kinetics of Aqueous Phase Dehydration of Xylose into Furfural Catalyzed by ZSM-5 Zeolite," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 4300-4306(2009).
- Song, Y. H., Chae, H. J., Jeong, K. E., Kim, C. U., Shin, C. H., and Jeong, S. Y., "The Effect of Crystal Size of SAPO-34 Synthesized Using Various Structure Directing Agents for MTO Reaction," *J. Korean Ind. Chem.*, **19**, 559-567(2008).
- Chheda, J. N. and Dumesic, J. A., "An Overview of Dehydration, Aldol-Condensation and Hydrogenation Processes for Production of Liquid Alkanes from Biomass-derived Carbohydrates," *Catal. Today*, **123**, 59-70(2007).
- Chae, H. J., Park, I. J., Song, Y. H., Jeong, K. E., Kim, C. U., Shin, C. H. and Jeong, S. Y., "Physicochemical Characteristics of SAPO-34 Molecular Sieves Synthesized with Mixed Templates as MTO Catalysts," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **9**, 1-8(2009).
- Lippens, B. C., Linsen, B. G. and Boer, J. H. D., "Studies on Pore System in Catalysis I. The Adsorption of Nitrogen; Apparatus and Calculation," *J. Catal.*, **3**, 32-37(1964).
- Liu, G., Tian, P., Zhang, Y., Li, J., Xu, L., Meng, S. and Liu, Z., "Synthesis of SAPO-34 Templated by Diethylamine: Crystallization Process and Si Distribution in the Crystals," *Microp. Mesop. Mater.*, **114**, 416-423(2008).
- Lónyi, F. and Valyon, J., "On the Interpretation of NH₃-TPD Patterns of H-ZSM-5 and H-Mordenite," *Microp. Mesop. Mater.*, **47**, 293-301(2001).
- Tan, J., Liu, Z., Bao, X., Liu, X., Han, X., He, C. and Zhai, R., "Crystallization and Si Incorporation Mechanisms of SAPO-34," *Microp. Mesop. Mater.*, **53**, 97-108(2002).