

## 황산 표면개질 메조다공 실리카를 이용한 푸르푸랄 제조에 관한 연구

김은규, 김셋별,<sup>†</sup> 박은덕,<sup>†</sup> 김상욱\*

아주대학교 분자과학기술학과  
경기도 수원시 영통구 원천동 산 5번지

<sup>†</sup>아주대학교 에너지시스템학부  
경기도 수원시 영통구 원천동 산 5번지

(2010년 3월 30일 접수; 2010년 6월 20일 수정본 접수; 2010년 6월 22일 채택)

## Dehydration of D-Xylose into Furfural Using Propylsulfonic Acid Modified Mesoporous Silica

Eun Gyu Kim, Saet Byul Kim,<sup>†</sup> Eun Duck Park,<sup>†</sup> and Sang Wook Kim\*

Department of Molecular Science and Technology, Ajou University  
San 5 Woncheon-dong, Yeongtong-gu, Suwon 443-749, Korea

<sup>†</sup>Division of Energy Systems Research, and Division of Chemical Engineering and  
Materials Engineering, Ajou University  
San 5 Woncheon-dong, Yeongtong-gu, Suwon 443-749, Korea

(Received for review March 30, 2010; Revision received June 20, 2010; Accepted June 22, 2010)

### 요 약

MCM 41, HMS, SBA 15와 같은 메조다공 실리카에 post-synthesis와 co-condensation 방법으로 황산이 결합된 촉매를 제조하였다. 이 메조다공 실리카들을 자일로즈 탈수화반응의 촉매로 사용하여 푸르푸랄을 합성하였으며 관련된 반응특성을 연구하였다. 그 결과, 친환경적 용매인 물을 사용한 경우에도 양호한 전환율과 선택도를 얻을 수 있었다. 아울러 실리카 표면에 황산의 양이 증가할수록 자일로즈의 전환율이 증가하는 것을 알 수 있었고, 동일한 반응 조건에서 다른 고체산 촉매인 제올라이트와 감마알루미나를 사용했을 때 보다 양호한 선택도 결과를 얻었다.

주제어 : 메조포러스 실리카, 푸르푸랄, 탈수화반응, 고체산

**Abstract:** Sulfonic acid (-SO<sub>3</sub>H) functionalized mesoporous silica containing HMS, SBA 15(S15), MCM 41(M41) were synthesized by post-synthesis and co-condensation method. Their catalytic performance is tested by dehydration reaction of D-xylose to furfural. As a result, good conversion and selectivity was obtained using water as an environmentally friendly solvent. Additionally, increased amounts of sulfuric acid in catalysts resulted in improved conversion of D-xylose. All of the acid-functionalized mesoporous silica showed higher selectivity than other solid acids such as  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and zeolite.

**Keywords :** Mesoporous silica, Furfural, Dehydration, Solid acid

\* To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: swkim@ajou.ac.kr

### 1. 서 론

푸르푸랄의 분자식은  $C_5H_4O_2$ 로 전형적인 액체 알데히드 형태이고 탄수화물계에 속하는 5탄당 (pentose, 펜토오스)으로부터 만들어지는 물질이다. 푸르푸랄은 석유화학공정에서 생성되는 화합물이 아닌 각종 농업 유기폐기물이나 재생이 가능한 바이오메스로 합성이 가능한 천연화합물로서 그 활용도가 매우 높으며, 아래의 Figure 1과 같이 파생되는 화학제품들이 다양하다[1,2,4,5].

푸르푸랄은 그 자체로도 최종 생산물의 가치가 있으며, 폴리에스터, 폴리이미이드, 폴리우레탄과 같은 고분자의 단량체로서 이용이 가능하다. 푸르푸랄은 산촉매 하에서 가수분해에 의한 두 단계의 탈수화반응 과정을 거쳐 합성이 이루어지는데 다음 Figure 2와 같은 과정을 거치게 되며 산의 농도가 전환율에 영향을 끼친다 [1,3].

대체적으로 푸르푸랄의 합성공정에서는 주로 액상 산촉매인 황산이 이용되어 왔다. 하지만 이런 균질계 촉매를 이용한

반응을 할 때 촉매의 재활용, 장치의 부식, 촉매와 생성물 간의 분리가 어렵고 황산을 회색시키기 위한 과량의 물이 필요하기 때문에 환경적인 문제 등 여러 가지 단점이 존재한다. 또한 촉매를 사용하지 않는 Rosenlew공정에 있어서는 다양한 부반응들이 일어나고 긴 반응시간으로 인해 푸르푸랄의 생산성이 떨어지는 단점이 존재한다[6]. 따라서 이러한 문제들을 해결하기 위해 환경친화적이고 푸르푸랄의 전환율과 선택도를 높일 수 있는 불균질 촉매 개발의 필요성이 대두되고 있다.

1992년 Beck이 개발한 M41S의 한 종류인 MCM 41의 합성법 개발 이후로 다양한 메조다공 실리카의 합성법이 보고되었다[7]. 이러한 메조다공 실리카의 특징은 긴 알킬 체인이 달려있는 암모늄염이나 아민 계열의 계면활성제나 소수성기와 친수성기를 가진 블럭공중합체를 이용해 표면적이 200~1000  $m^2/g$  정도로 매우 높고 20~500 Å 정도의 균일한 세공 크기를 가지고 있다. 또한 계면활성제의 알킬 체인의 길이에 따라서 세공크기의 조절이 가능하다. 이런 물질의 특성을 이용하여 분자체의 역할을 수행할 수 있으며, 다른 다공성 물질을 합성하는데 있어 template로서도 이용이 가능해 많은 분야에 있어서 연구가 진행되고 있다. 이러한 다양한 메조다공 실리카에 3-mercaptopropyl trimethoxysilane (3-MPTMS)을 이용해 황산이 결합된 메조다공 실리카를 합성하고 촉매로서 다른 유기물질에서의 탈수화반응에 적용했을 때 선택도가 크게 증가한다는 여러 연구결과가 나왔으며[6,8], MCM 41에 황산이 결합된 촉매를 자일로즈의 탈수화반응에 적용했을 때에도 다른 황산이 결합된 Amberist 15나 하이브리드 황산보다도 높은 선택도를 나타낸다는 결과가 보고되었다[6]. 그러나 기공크기와 다른 메조다공 실리카(HMS, SBA 15)에 관한 연구는 이루어지지 않았다. 우리는 황산이 결합된 다양한 메조다공 실리카를 자일로즈의 탈수화반응을 통한 푸르푸랄의 생성반응에 적용하여 촉매의 세공 크기, 황산의 함유량이 푸르푸랄의 생성반응에 끼치는 영향을 연구해 보았다.

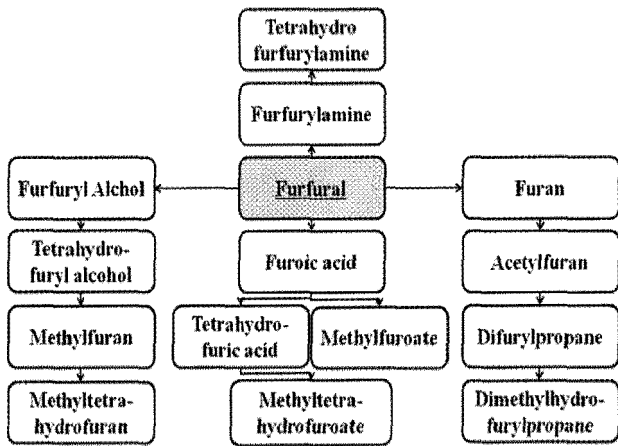


Figure 1. Versatile derivatives of furfural.

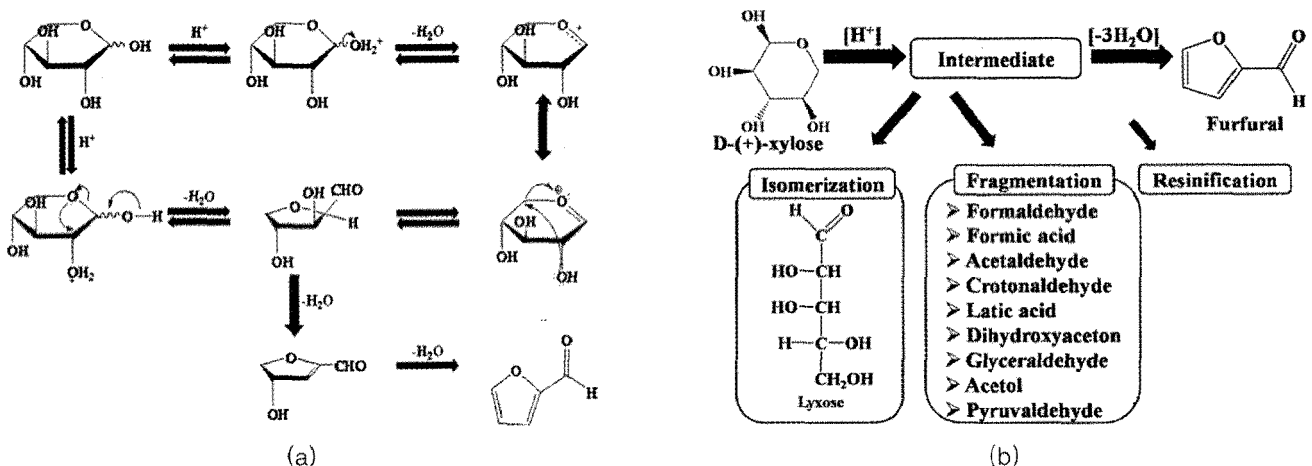


Figure 2. Reaction mechanisms: (a) Dehydration of D-xylose into furfural and (b) schematic of the reaction and its side products

**Table 1. Physical properties of mesoporous materials**

Catalysts	Surface Area <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> /g)	Pore Diameter <sup>b</sup> (nm)	Pore Volume <sup>c</sup> (cm <sup>3</sup> /g)
MCM 41	~ 950	~ 2.6	1.22
MCM 41 - SO <sub>3</sub> H	748	2.2	0.09
SBA 15	~ 931	5.8 ~ 6.3	0.85
post-SBA 15 -SO <sub>3</sub> H <sup>d</sup>	526.5	6.3	0.92
co-SBA 15 -SO <sub>3</sub> H(0.1) <sup>e</sup>	456.5	3.5	0.4
co-SBA 15 -SO <sub>3</sub> H(0.2)	215.1	3.5	0.23
post-SBA 15 -SO <sub>3</sub> H <sup>f</sup>	509.7	6.3	0.99
HMS	1102	2.5	0.82
post-HMS-SO <sub>3</sub> H	512.6	2.6	0.33
co-HMS-SO <sub>3</sub> H(0.1)	617.8	3.4	0.41
co-HMS-SO <sub>3</sub> H(0.2)	386.1	3.8	0.21

a: Surface area calculated by BET method, b,c: Pore diameter and volume calculated by BJH method, d: Mesoporous silica of using post-synthesis method, e: Mesoporous silica of using co-condensation method (3-MPTMS/(TEOS+3-MPTMS) f: After reaction 170°C for 1h in H<sub>2</sub>O

## 2. 실험방법

### 2.1. MCM 41

MCM 41은 J. Rathousky 연구팀에서 사용한 방법을 이용하여 실리카의 전구체로 sodium metasilicate (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Sigma-Aldrich)와 계면활성제로는 cetyltrimethyl ammonium chloride (CTMACl) (25 wt% solution in water, Aldrich)를 이용하여 1 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>: 0.329 CTMACl: 1.88 CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (ethyl acetate, EAc)(98% anhydrous, aldrich): 440 H<sub>2</sub>O의 물 비율로 합성을 하였다[10].

### 2.2. SBA 15

SBA 15는 Stucky 연구팀에서 사용한 방법을 이용하여 계면활성

제로 poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol) (MW: 5800) (EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>, P123, Aldrich)과 실리카의 전구체로 tetraethylorthosilicate (TEOS) (98 %, Sigma-Aldrich)를 사용하고 HCl (50 g 35~37 wt% Hydrochloric acid, Sam Chun Chemicals)과 H<sub>2</sub>O를 사용하였다. ITEOS: 0.015 P123: 5.1 HCl: 141 H<sub>2</sub>O의 물 비율로 합성을 하였다[11].

### 2.3. HMS

HMS는 Pinnavia 연구팀에서 사용한 방법을 이용하여 Dodecylamine (DDA) (98 %, Sigma Aldrich)을 계면활성제로 이용하고 실리카의 전구체로서 TEOS를 사용하였다. 1 TEOS: 0.27 DDA: 9.1 EtOH: 29.5 H<sub>2</sub>O의 물 비율로 합성을 진행하였다[12].

### 2.4. 황산이 결합된 메조다공 실리카 (post-Synthesis Method)

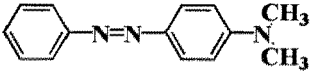
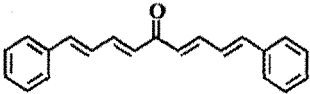
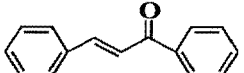
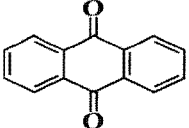
2 g의 메조다공 실리카를 진공 상태에서 150°C에서 2 시간 동안 건조 시킨 뒤, 2 ml (10 mmol/g)의 3-MPTMS (95 %, Sigma-Aldrich)와 20 ml의 정제된 톨루엔으로 12 시간 동안 환류 반응시킨다. 반응이 끝나면 여과 후 헥산으로 세척한 뒤 상온에서 건조시키면 티올이 결합된 메조다공 실리카가 얻어진다. 다음으로 60 ml의 30 wt% 과산화수소용액을 이용하여 -SH를 -SO<sub>3</sub>H로 산화시켰다. 반응이 끝난 실리카를 여과 후 과량의 H<sub>2</sub>O와 EtOH로 세척하고 실리카의 무게 비율이 1 wt%가 되도록 1 M 황산에 현탁시킨다[9].

### 2.5. 황산이 결합된 메조다공 실리카 (co-Condensation Method (co-SBA 15, co-HMS))

#### 2.5.1. co-SBA 15

기본적인 SBA 15 합성 물 비율 (1 TEOS: 0.015 P123: 5.1

**Table 2. List of Hammet indicators used acid strength measurement**

Indicator	Molecular Structure	pKa	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] %	Base	Acid
Dimethyl yellow (butter yellow)		3.3	3*10 <sup>-4</sup>	Yellow	Red
Dicinalal acetone		-3.0	48	Yellow	Red
Benzalacetophenone		-5.6	71	Colorless	Yellow
Anthraquinone		-8.2	90	Colorless	Yellow

HCl: 141 H<sub>2</sub>O)에서 TEOS와 3-MPTMS의 양만을 변화시켜 합성하였다. TEOS와 3-MPTMS의 비율 (TEOS/(TEOS + 3-MPTMS))을 0.1과 0.2로 맞추어 반응시켰다. 전체 합성 물 비율은 (1-X) TEOS: X 3-MPTMS: 0.015 P123: 5.1 HCl: 141 H<sub>2</sub>O 이었으며, 오븐에서의 반응이 끝난 후 계면활성제의 제거는 Soxhlet 추출기를 이용하였다. (EtOH 225 ml/ 촉매 1.5 g) 황산의 산화반응은 post-Synthesis 방법과 동일하게 진행하였다[13].

2.5.2. co-HMS

co-SBA 15와 마찬가지로 TEOS/(TEOS + 3-MPTMS)의 비율을 0.1과 0.2로 하여 기본적인 HMS 합성법에 맞추어 실

험을 진행하였다. (1-X) TEOS: X 3-MPTMS: 0.27 DDA: 9.1 EtOH: 29.5 H<sub>2</sub>O의 반응 물 비율로 합성을 진행하였으며, 계면활성제 제거 과정과 산화반응은 위의 과정과 동일하게 진행하였다[14].

2.6. 촉매반응

모든 촉매와 자일로즈, 용매의 비율을 동일하게 맞추어 실험을 진행하였다. 온도가 일정한 기름중탕 조건의 고압 반응기에 0.3 g의 촉매와 0.9 g의 자일로즈, 30 ml의 H<sub>2</sub>O를 넣고 밀봉하여 반응시켰다. 반응 중의 고압반응기에 가해지는 열을 일정하게 유지되도록 하였으며, 160°C에서 2 시간, 170°C에서 1

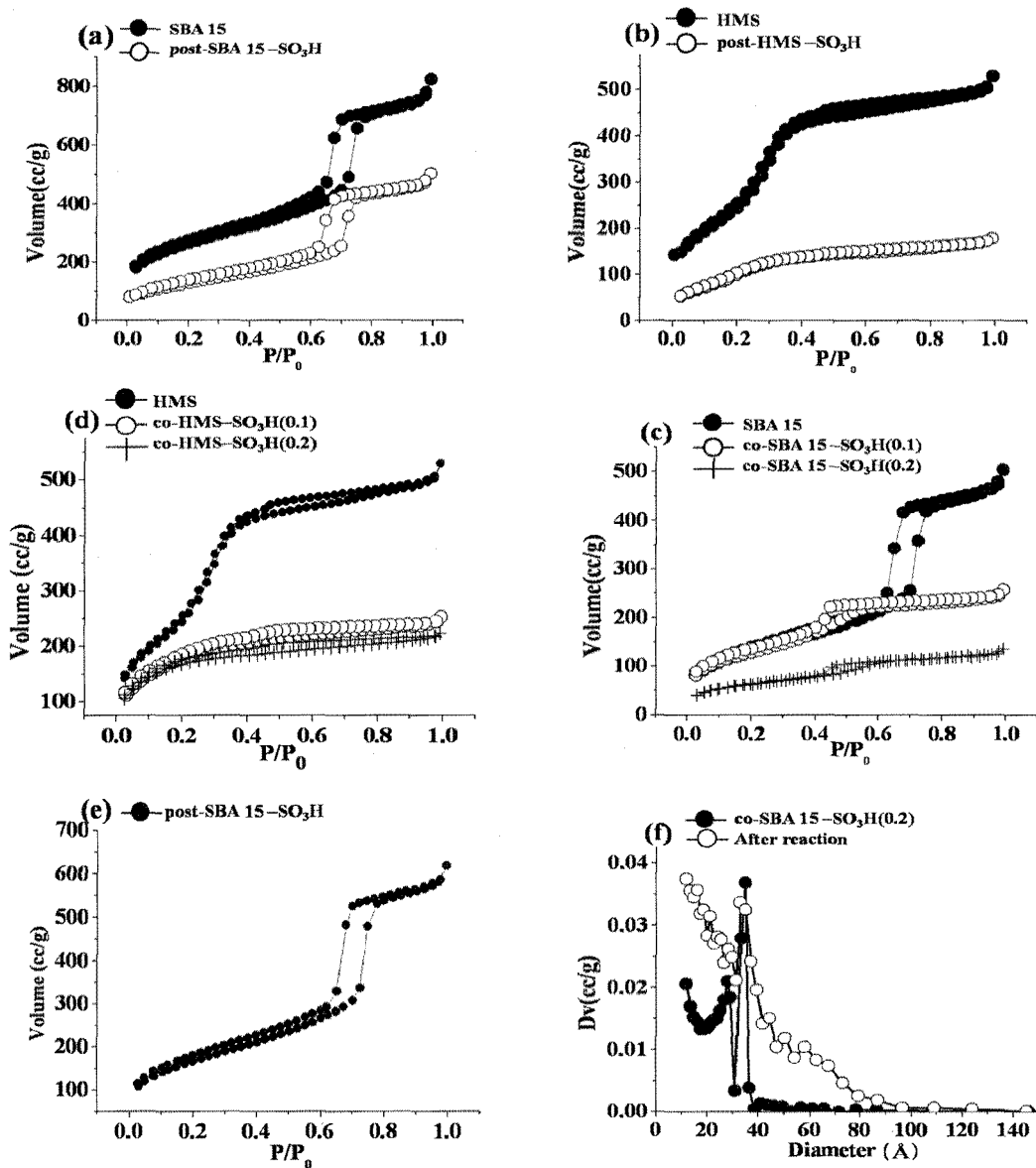


Figure 3. Isotherm of mesoporous silica and sulfonic acid group functionalized mesoporous silica (a) SBA 15 and post-SBA 15-SO<sub>3</sub>H, (b) HMS and post-HMS-SO<sub>3</sub>H, (c) SBA 15 and co-SBA 15-SO<sub>3</sub>H (d) HMS and co-HMS-SO<sub>3</sub>H. (e) post-SBA 15-SO<sub>3</sub>H of after catalytic performance and (f) pore size distribution of co-SBA 15-SO<sub>3</sub>H by BJH method.

시간 동안 교반 후 상온으로 냉각시켰다. 생성물과 촉매를 분리하기 위해 원심분리 후, 0.5  $\mu\text{m}$  membrane 필터로 분리하였다.

## 2.7. 촉매 산세기 측정 (Hammet test)

Table 2에 나와있는 시약을 벤젠과 함께 0.1 wt% 용액으로 만들어, 고온 건조된 촉매 10 mg에 1~2 방울 정도로 떨어뜨려 지지약의 색 변화로 산세기를 측정하였다[15].

## 2.8 분석방법

### 2.8.1. 촉매의 물리적 특성분석

촉매의 표면적, 세공크기 및 부피 분석은 Autosorb-1 (Quantachrome)을 이용하여 질소흡착을 통해 측정하였다. 측정 전에 순수한 메조다공 실리카는 300°C에서 4 시간 동안 진공건조를 하고 황산이 결합된 실리카는 60°C에서 진공 건조 후 측정을 하였다. 표면적은 Brunauer-Emmett-Teller (BET)식에 의해, 기공의 크기 및 부피는 Barrett-Joyner-Halenda (BJH)식에 의해 측정하였다. 촉매의 표면적, 세공 크기 및 부피는 Table 1에 나타내었다. 3-MPTMS와 메조다공 실리카의 결합여부를 알아보기 위해 Nicolet 6700 FT-IR을 이용하여 4  $\text{cm}^{-1}$ 의 분해능으로 측정하였다. 촉매와 KBr을 1:10 비율로 혼합하여 펠렛 형태로 측정하였다. 촉매의 구조 및 기공크기는 투과전자 현미경 (Transmission Electron Microscope, TEM: FEI Morgagni™)으로 분석하였다.

### 2.8.2. 촉매 활성 분석

활성은 자일로즈의 전환율 및 푸르푸랄의 선택도로 측정하였으며, 이를 위해 이중 파장 흡수 검출기 (Waters)와 반사율계 (refractometer, Waters)가 설치된 high performance liquid chromatography (HPLC) (Waters, 1525 Binary HPLC pumps)를 이용하였다. 반응 용매 내의 생성물들과 자일로즈의 분리를 위해 양이온 교환 컬럼 (PL Hi-Plex H 300 x.7, Varian)과 0.01 M 황산 용액을 이용하였다.

## 3. 결과 및 토의

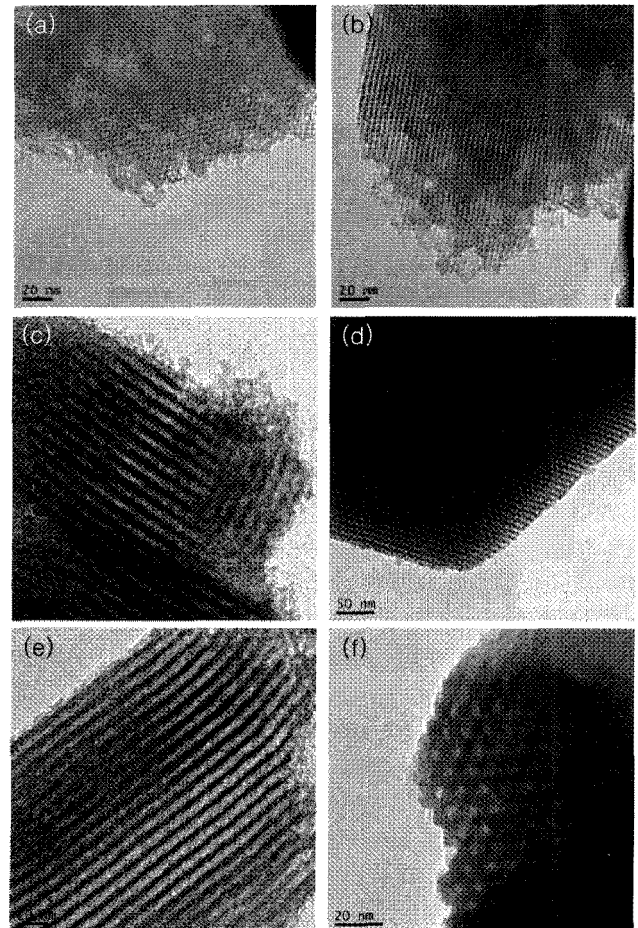
### 3.1. 메조다공실리카의 구조 분석

#### 3.1.1. 표면적 및 세공크기 측정

측정된 메조다공 실리카들의 질소 흡착등온선 그래프는 IUPAC 흡착등온형태 IV[16]의 구조로, 합성된 실리카가 메조다공 형태를 가지고 있다는 것을 보여주고 있다. (Figure 3) Post-synthesis 합성의 경우 흡착등온선으로 알 수 있듯이 황산이 결합된 메조다공 실리카의 구조는 유지되는 반면, 약간의 표면적 감소로 나타남을 알 수 있다. (Table 1) 황산이 결합되지 않은 메조다공 실리카의 경우 748~1102  $\text{m}^2/\text{g}$ 의 비교적 높은 표면적을 가지고 있으나, 황산의 함유량이 가장 높은 co-SBA 15-SO<sub>3</sub>H<sub>(0.2)</sub> (3-MPTMS/(TEOS+3-MPTMS)=0.2)과 co-HMS-SO<sub>3</sub>H<sub>(0.2)</sub> (3-MPTMS/(TEOS+3-MPTMS)=0.2)는 표면적이 215  $\text{m}^2/\text{g}$ 와 386  $\text{m}^2/\text{g}$ 으로 황산 함유량이 적은 메조다공 실리카에 비해 매우 낮은 표면적을 가지고 있다.

### 3.1.2. TEM에 의한 구조 분석

TEM을 이용하여 황산이 결합되기 전후의 구조를 분석하였다. Figure 4에서 (a)와 (b)는 황산이 결합되기 전 MCM 41의 TEM 사진이다. 두 사진에서 보면 알 수 있듯이 MCM 41의 기공이 균일하게 규칙적으로 배열되어 있으며, (a)의 사진을 통해, BJH 방법에 의해 계산된 기공크기와 동일한 2.2 nm의 균일한 기공크기를 관찰할 수 있었다. (c)는 MCM 41에 황산이 결합된 후에도 기공배열이 일정하게 유지되어 있다는 것을 보여주고 있다. (d)는 합성된 SBA 15의 TEM 사진이다. 사진에서 보면 알 수 있듯이 SBA 15도 기공이 규칙적으로 배열되어 있음을 알 수 있다. (e)와 (f)는 황산이 결합된 post-SBA 15-SO<sub>3</sub>H의 TEM 사진이다. (f)에서 보면 황산이 결합된 후에도 기공의 규칙적인 배열 형태와 SBA 15의 기본구조인 6각형 구조를 잘 이루고 있다는 것을 보여주고 있다. TEM 사진을 통해 황산이 결합한 후에도 메조다공 실리카의 기공 붕괴나 구조 변형이 없음을 알 수 있다.



**Figure 4. TEM image of Catalysts ; (a) TEM images of MCM 41 in direction of pore axis and (b) perpendicular MCM 41 and (c) MCM 41 functionalized sulfonic acid groups in direction of perpendicular; (d) TEM images of SBA 15 in direction of pore axis and (e) SBA 15 functionalized sulfonic acid groups in direction of perpendicular and (f) in direction of pore axis.**

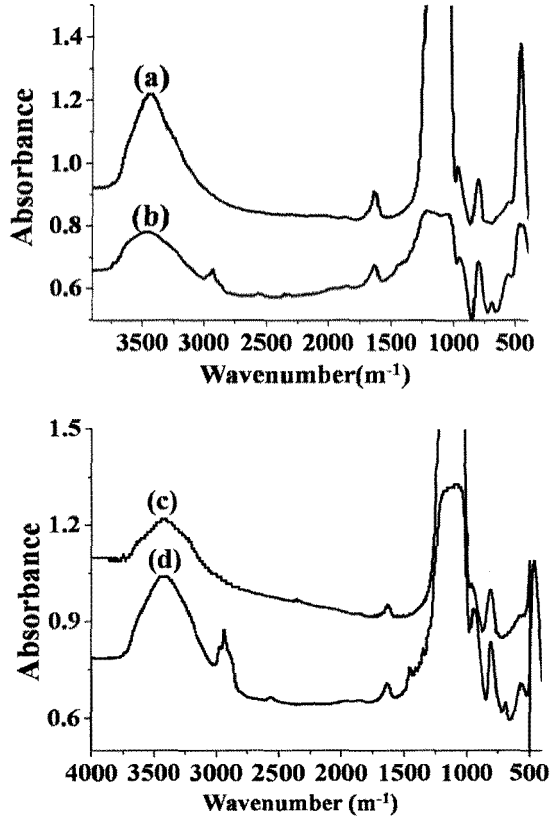


Figure 5. FT-IR images of mesoporous silica; (a) SBA 15, (b) co-SBA 15-SH<sub>(0.2)</sub>, (c) HMS and (d) co-HMS-SH<sub>(0.2)</sub>.

3.1.3. FT-IR에 의한 구조 분석

Figure 5 에서 보면 알 수 있듯이 1000~1110 cm<sup>-1</sup>에서 실리카의 Si-O-Si의 이완 파장이 관찰되었으며, 이는 TEOS의 축합반응에 의해 실리카가 합성 되었다는 것을 보여준다. 합성된 메조다공 실리카는 모두 3200~3600 cm<sup>-1</sup>사이에서 실리카 표면의 SiOH에 의한 -OH 이완을 나타내었다. 2800~ 3000 cm<sup>-1</sup> 사이에서 나온 IR 흡수 파장은 C-H이완에 의한 IR 흡수파장이며, 이는 메조다공 실리카에 결합된 3-MPTMS의 프로필기에 대한 흡수파장을 나타내는 것으로서 실리카와 3-MPTMS가 성공적으로 결합되었다는 것을 의미한다. co-Condensation 방법에 의해 합성된 메조다공 실리카에서만 SH기 2580~2600 cm<sup>-1</sup>의 IR 흡수파장이 미약하게 관찰 되었다. 이는 co-Condensation 방법에 의해 합성된 메조다공 실리카가 다량의 SH기를 가지고 있음을 의미하며(6%), SH기의 IR 흡광도가 약하기 때문에 상대적으로 SH기의 함유량이 적은 다른 메조다공 실리카에서는 관찰되지 않았다.

3.1.4. CHNS 원소 분석

CHNS 원소분석기로 촉매를 분석하였을 때, co-HMS-SO<sub>3</sub>H<sub>(0.2)</sub>와 co-SBA 15-SO<sub>3</sub>H<sub>(0.2)</sub>의 황 함량은 6 % 이상을 나타내었고 다른 촉매의 황 함량은 2~3 %를 나타내었다. 이는 마찬가지로 황산의 함량을 의미한다.

Table 3. LC data of dehydration of D-xylose into furfural

Catalysts	Conversion (%) of D-xylose	Selectivity (%) of furfural	Yield(%) of furfural	S Contents (mmol/g) <sup>a</sup>
No catalyst	20.9	49.2	10.3	0
post-MCM 41-SO <sub>3</sub> H	33.2	67.1	22.3	0.59
post-SBA 15-SO <sub>3</sub> H	25.9	52.9	13.7	0.87
co-SBA 15-SO <sub>3</sub> H(0.1) <sup>b</sup>	36.2	61.3	22.2	1.17
co-SBA 15-SO <sub>3</sub> H(0.2)	48.9	69.2	33.8	2.02
post-HMS-SO <sub>3</sub> H	19.2	70.3	13.5	0.4
post-HMS-SO <sub>3</sub> H	47.3	74.1	35	0.4
co-HMS-SO <sub>3</sub> H(0.2)	36	68	24.5	2.09
H-Ferrierite(20) <sup>d</sup>	76.3	31.7	24.2	0
b-Zeolite (25)	91.3	43.5	39.7	0
H-ZSM-5 (23)	88.1	34.8	30.7	0
H-Y (5.1)	97.5	30.4	29.6	0
H-Mordenite (20)	72	37	26.6	0
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95.5	23.4	22.3	0

Reaction condition: 0.3g catalyst, 0.9g d xylose, and 30ml H<sub>2</sub>O at 170°C for 1h  
 a: S Contents of mesoporous silica through CHN analysis, b: TEOS and 3 MPTMS mole ratio of mesoporous silica synthesized by co condensation method, c: Reaction condition: 0.3g catalyst, 0.9g d xylose, and 30ml H<sub>2</sub>O at 160°C for 2h. d: Si and Al mole ratio(Si/Al) of zeolite

3.2. 메조다공 실리카의 산도(acidity) 측정 (Hammett 시약)

Hammett 시약을 이용하여 촉매의 산세기를 측정하였다. Table 2에는 지시약의 평형상수 순서대로 나열되었으며, 각각의 촉매는 동일 순서로 측정하였다. 그 결과 황산의 함유량이 높은 촉매일수록 산세기가 증가함을 알 수 있었다. 과량의 황산이 결합된 co-HMS-SO<sub>3</sub>H<sub>(0.2)</sub>와 co-SBA 15-SO<sub>3</sub>H<sub>(0.2)</sub>만이 평형 상수 값 -5.6 ~ -8.0을 나타내었고 2~3 %의 황산 함량을 가진 나머지 다른 촉매들은 -3.0 ~ -5.6의 평형상수 값을 나타내었다. Hammett 지시약에 의한 색 변환은 촉매 내의 황산 함유량에 따라서 산세기가 결정됨을 의미하며 황산의 양이 많을수록 강산임을 나타내고 있다.

3.3. 메조다공 실리카의 촉매 활성 분석

3.3.1. 황산 함유량에 따른 영향

HPLC로 촉매반응 후 자일로스의 전환율과 푸르푸랄의 선택도를 측정하였다. 황산 함량이 상대적으로 높은, co-Condensation 방법에 의해 만들어진 메조다공실리카가 36.2~ 48.9 %의 높은

자일로즈 전환율을 보였다. (Table 3) 황산의 함유량이 가장 적은 post-HMS-SO<sub>3</sub>H의 경우 (0.4 mmol/g) 19.2 %의 낮은 전환율을 나타냈다. SBA-15의 경우 0.87~2.02 mmol/g의 황산의 함유량을 보이며 이 경우에도 황산의 함량에 따라서 전환율이 비례하여 증가하는 결과를 보이고 있다. (Figure 6) HMS의 경우에도 post-HMS-SO<sub>3</sub>H와 co-HMS-SO<sub>3</sub>H<sub>(0.2)</sub>의 황산의 함유량이 0.4 mmol/g와 2.09 mmol/g의 차이를 보이며, 이에 따라서 전환율이 19.2 %에서 36 %로 향상된 결과를 보였지만 선택도에서는 69~70 %로 큰 차이를 보이지 않았다. SBA 15도 유사하게 선택도에 대한 황산 함량의 영향은 나타나지 않았다. 하지만 제올라이트와 같은 다른 고체산들보다 황산이 결합된 메조포러스 실리카의 경우 선택도 높게 나왔다. Figure 7에서 보면 알 수 있듯이 다른 고체산의 선택도는 30~40% 정도의 낮은 선택도를 보이지만 메조포러스 실리카의 경우에는 post-SBA 15 - SO<sub>3</sub>H (선택도 52.9%)를 제외하고 모두 60% 후반대로 높은 선택도를 보이고 있다. 이는 황산이 푸르푸랄 생성에 있어서 촉매적 특성이 더 우수하다는 사실을 보여주고 있다. Figure 6 과 Figure 7에서 보여주는 결과는 황산의 함량에 따라서 전환율은 증가하고 황산이 푸르푸랄의 생성반응에서 다른 고체산점들보다 높은 선택도를 보인다는 결과를 보여주고 있다.

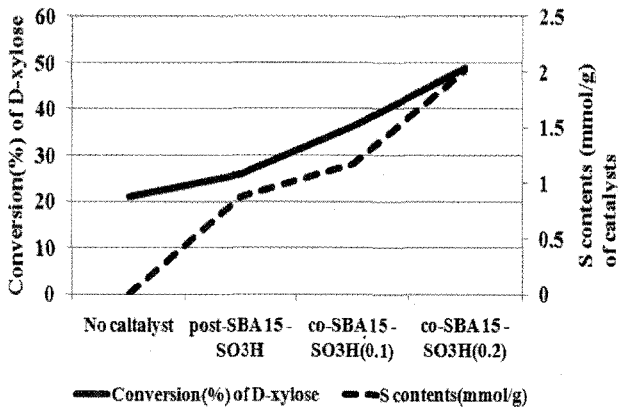


Figure 6. Conversion and S contents of sulfonic acid functionalized mesoporous silica.

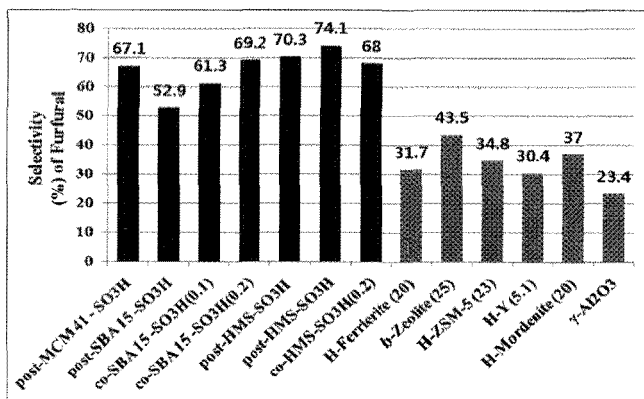


Figure 7. Selectivity of furfural by catalytic reaction.

### 3.3.2. 기공크기에 의한 영향

다른 고체산보다 황산이 결합된 메조다공 실리카가 선택도에서 매우 향상된 결과가 나왔다. 모든 메조다공 실리카의 선택도는 52.9 ~ 70.3%로 제올라이트나 감마 알루미늄에 비해서 양호한 결과가 나왔다. 메조다공 실리카 중에서는 post-SBA 15-SO<sub>3</sub>H의 경우, 상대적으로 낮은 52.9%의 선택도가 나왔다. 그 이유는 정확히 알 수는 없으나, post-SBA 15-SO<sub>3</sub>H의 기공크기가 5.7 nm로 다른 메조다공 실리카들의 기공보다 (2.5~3.8 nm) 크기 때문에 판단된다. 기공크기가 Å 수준인 제올라이트의 경우와 기공크기가 6.2 nm 인 감마 알루미늄의 경우에도 선택도 면에서 감소하는 경향을 보이고 있다. 위의 결과로 미루어 적당한 수준의 기공 크기가 양호한 선택도를 유도함을 알 수 있다. 이 실험에서 적정 기공 크기는 2 ~ 4 nm 수준일 것으로 판단된다. 이와 같은 결론이 Table 3과 Figure 7에서 유추 할 수 있었다.

### 3.3.3. 촉매의 안정성 및 생성물 분석

Post-SBA 15-SO<sub>3</sub>H로 촉매 반응 후, 촉매를 회수하여 BET를 이용하여 표면적 및 기공크기를 측정하였고, (Figure 3.) Hammet 시약으로 산세기를 재측정하였다. 흡착등온선으로 알 수 있듯이 170℃의 고온반응에서도 촉매의 구조가 무너지지 않고 메조다공의 구조가 유지되고 있었다. 이는 촉매의 고온반응 후에도 촉매의 강도가 유지됨을 의미하며, Hammet 시약으로 촉매의 산세기를 재측정하였을 때 평형 상수가 -3.0 ~ -5.6으로 유지됨을 알 수 있었다. 하지만 post-synthesis 방법으로 합성된 촉매의 경우에는 반응 후에도 구조의 규칙성을 유지하나 co-Condensation 방법에 의해 합성된 촉매는 Figure 3에서 보면 알 수 있듯이 다소 구조 규칙성이 무너지는 모습을 관찰할 수 있었다.

푸르푸랄의 생성반응에서 여러 논문에서 분석한 다른 부 반응물들은 HPLC의 반사율 계와 이중 파장 흡수 검출기를 통하여 분석하려 했으나 검출되는 양이 푸르푸랄의 생성량에 비해 상대적으로 너무 적은 양이 검출되어 분석이 어렵다. 또한 반응 후 촉매를 회수하였을 때, 촉매의 원래 색인 흰색이 아닌 갈색을 띠었다. 이 갈색고체를 정제하기 위해 알코올류, 헥산, 아세톤등 여러 유기용매로 세척을 하였지만 촉매의 색이 흰색으로 돌아오지는 않았다. 이는 생성된 푸르푸랄이 열적으로 안정하지 못해 고온상태에서 고분자화 되기 때문이라는 논문이 보고되어 있다[4,17]. 푸르푸랄의 생성반응의 부 반응물은 여러 유기산과 이성질체인 Lyxose, 푸르푸랄의 고분자화에 따른 resin형성 등이 부 반응물들로 보고되어 있지만 반응 방식이 회분식으로 진행되어 중간 형성체를 분석하기 어려워 다른 부 반응물의 분석은 하지 못하였다.

## 4. 결론

황산이 결합된 MCM 41, SBA 15, HMS를 post-Synthesis 방법과 co-Condensation 방법으로 합성하였다. 이렇게 합성된 촉매를 자일로즈 탈수화 반응을 통한 푸르푸랄의 생성반응에

적용하여 촉매 특성에 관한 연구를 수행하였다. 합성된 촉매는 모두 메조다공 구조를 가지고 있으며 다른 고체산들에 비해 비교적 높은 선택도를 보이고 황산의 양에 따라서 전환율이 증가하는 결과를 나타냈다. 메조다공 실리카 위에 황산이 결합되어 있어 기존의 공정에서 나타난 부식성 문제, 촉매와 생성물의 분리문제를 해결할 수 있었다. co-SBA 15-SO<sub>3</sub>H<sub>(0.2)</sub>의 경우 반응 시간이 1 시간임에도 불구하고 전환율이 48.9%, 선택도가 69.2%로 촉매로서의 우수한 특성을 보이고 있다. 다른 촉매들 모두 2~3 nm의 균일한 메조기공에 의해서 선택도 면에서도 우수한 특성을 나타내었으며, 촉매의 반응 후 회수하여 촉매의 기공 구조 및 산세기를 측정하였을 때에도 촉매 특성이 변하지 않았음을 알 수 있었다. 푸르푸랄의 생성반응에 있어서 유기용매가 아닌 H<sub>2</sub>O를 반응 용매로 사용하기 때문에 환경친화적인 공정에 적용할 수 있는 가능성을 보여주고 있다.

## 감 사

본 연구는 한국지식경제부의 "전략기술개발사업"에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. [http://www.furan.com/furfural\\_industrial\\_chemical\\_intermediate.html](http://www.furan.com/furfural_industrial_chemical_intermediate.html)
2. Zeitsch, K.J., "The Chemistry and Technology of Furfural and Its Many By-Products, first ed., in: Sugar Series," Elsevier, The Netherlands, 13, 2000.
3. Ahmad, T., Kenne L., Olsson, K., and Theander, O., "2-Furaldehyde and Formic acid from Pentoses in Slightly Acidic Deuterium Oxide Studied by 1H NMR Spectroscopy," *Carbohydr. Res.*, **276**(2), 309-320 (1995).
4. Antal Jr, M.J., Leesomboon, T., Mok, W.S., and Rochards, G.N., *Carbohydrate Res.*, **217**(1), 71- 85 (1991).
5. Moreau, C., Belgacemb, M. N., and Gandinib, A., "Recent Catalytic Advances in the Chemistry of Substituted Furans from Carbohydrates and in the Ensuing Polymers," *Top. Catal.*, **27**(1-4), 11 (2004).
6. Dias, A. S., Pillinger, M., and Valente, A. A., "Dehydration of Xylose into Furfural over Micro-Mesoporous Sulfonic Acid Catalysts," *J.Catal.* **229**(2), 414-423 (2005).
7. Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., Chu, C. T. W., Olson, D. H., Sheppard, E. W., McCullen, S. B., Higgins, J. B., and Schlenker, J. L., "A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates," *J. Am. Chem. Soc.*, **114**(2), 10834-10843 (1992).
8. Bossaert, W. D., De Vos, D. E., Van Rhijn, W. M., Bullen, J., Grobet, P. J., and Jacobs, P. A., "Mesoporous Sulfonic Acids as Selective Heterogeneous Catalysts for the Synthesis of Monoglycerides," *J. Catal.*, **182**(1), 156-164 (1999).
9. Saravanamurugan, S., Sujandi, Prasetyanto, E. A., Park, S. E., "Liquid-Phase Reaction of 20-Hydroxyacetophenone and Benzaldehyde over SO<sub>3</sub>H-SBA-15 Catalysts: Influence of Microwave and Thermal effects," *Micropor. Mesopor. Mat.*, **112**(113), 97-107 (2008).
10. Schulz-Ekloff, G., Rathouský, J. and Zukal, A., "Controlling of Morphology and Characterization of Pore Structure of Ordered Mesoporous Silicas," *Micropor. Mesopor. Mat.*, **27** (2-3), 273-285 (1999).
11. Zhao, D., Fengm, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G. H., Chmelka, B. F., and Stucky, G. D., "Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50300Angstrom Pores," *Science*, **279**(#5350), 548(1998).
12. Tanev, P.T., and Pinnavaia, T. J., "A Neutral Templating Route to Mesoporous Molecular Sieves," *Science*, **267**(#5159), 865-867 (1995).
13. Margolese, D., J. A. Melero, Christiansen. S. C., Chmelka B. F., and Stucky, G. D., "Direct Syntheses of Ordered SBA-15 Mesoporous Silica Containing Sulfonic Acid Groups," *Chem. Mater.*, **12**(8), 2448-2459 (2000).
14. Mori Y. and Pinnavaia, T. J., "Optimizing Organic Functionality in Mesostructured Silica: Direct Assembly of Mercaptopropyl Groups in Wormhole Framework Structures," *Chem. Mater.* **13**(8), 2173-2178 (2001).
15. Benesi, H. A., "Acidity of Catalyst Surfaces. I. Acid Strength from Colors of Adsorbed Indicators," *J. Am. Chem. Soc.*, **78**(21), 5490-5494 (1956).
16. Schneider. P., "Adsorption Isotherms of Microporous-Mesoporous Solids Revisited," *Appl. Catal. A: Gen.*, **129**(2), 157-165 (1995).
17. O'Neill, R., Najeeb M., Vanoye, L., and Aiouche, F., "Kinetics of Aqueous Phase Dehydration of Xylose into Furfural Catalyzed by ZSM-5 Zeolite," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**(9), 4300-4306, ( 2009).