

## 황산기가 도입된 감마 알루미나를 이용한 자일로즈 탈수화 반응을 통한 푸르푸랄의 생성

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

아주대학교 분자과학기술학과, <sup>†</sup>아주대학교 에너지시스템학부  
443-749 경기도 수원시 영통구 원천동 산 5번지

(2011년 1월 4일 접수; 2011년 2월 23일 1차 수정본 접수; 2011년 3월 7일 2차 수정본 접수; 2011년 3월 14일 채택)

### Dehydration of D-xylose into Furfural Using Sulfonic Acid Modified $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

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

<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 January 4, 2011; 1st Revision received February 23, 2011; 2nd Revision received March 7, 2011; Accepted March 14, 2011)

#### 요 약

산성, 중성, 염기성의 감마알루미나에 (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane (3-MPTMS)를 알루미나 기공 내에 도입하고 30 wt% 과산화수소수를 이용하여 황산기가 결합된 감마알루미나를 합성하였다. 1 M HCl 용액을 이용하여 3-MPTMS의 도입을 좀 더 용이하게 하였다. 합성된 촉매는 자일로즈 탈수화 반응을 통한 푸르푸랄 생성반응에 적용하여 촉매 특성을 분석하였다. 모든 촉매 반응에서 우수한 자일로즈 전환율을 보였고, 황산기가 도입된 촉매가 푸르푸랄의 선택도를 높이는 결과를 보였다.

**주제어 :** 감마 알루미나, 고체산, 바이오 매스, 푸르푸랄, 탈수화 반응

**Abstract :** All types of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> such as acidic, neutral and basic forms were chemically modified with (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane (3-MPTMS) and oxidized by 30 wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution. As a result, sulfonic acid modified  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts were obtained. Their formation was achieved more easily by treating 1M HCl solution. Their catalytic performance was tested by dehydration reaction of D-xylose to furfural. The sulfonic acid modified  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts showed high conversion (>90%) of D-xylose, and the selectivity to furfural was increased with the amount of sulfonic acid anchored on the catalyst.

**Keywords :**  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Solid acid, Biomass, Furfural, Dehydration reaction

#### 1. 서 론

푸르푸랄은 석유화학공정에서 합성하는 것이 아닌 농업폐기물이나 바이오매스(biomass)에서 추출이나 합성이 가능한 물질이다. 푸르푸랄은 곡물류에서 추출이 가능한 펜토산(pentosan)을 이용하여 탈수화 반응을 통해 합성된다[1-3]. 푸르푸랄은 퓨란계열 화합물의 시작물질로써 많이 이용되고 있으며, 이로부터 파생되는 다양한 물질들이 있다[4,5]. 푸르푸랄 생성반응은 온도와 반응 용매에 영향을 받는다. 푸르푸랄은 반응 온도가 높을수록 전환율과 선택도가 증가하며, 반응 용매를 단일 용매로 사용하였을 때보다 물과 톨루엔과 같이 이 상용매에서 선택도가 더 높다는 연구결과가 보고되었다[3].

현재 많은 연구팀이 단일 용매보다는 물과 톨루엔 또는 다이메틸설폭사이드(DMSO)를 같이 혼용하여 반응용매로 사용되고 있다. 현재 대부분의 공정에서는 푸르푸랄을 생성하는 데 있어서 염산이나 황산과 같은 액체산을 사용하고 있다[3,4].

하지만, 이와 같은 액체 산을 사용하였을 경우에는 촉매와 생성물 간의 분리가 어렵고, 장치의 부식 문제, 액체 산을 중화시키기 위해 많은 양의 물이 필요하게 된다. 또한, 촉매를 사용하지 않는 공정에서는 반응시간이 길어지고 많은 부반응이 일어난다는 연구결과가 보고되었다[3]. 따라서 이와 같은 문제를 해결하기 위해서는 고체산 촉매의 개발이 필요하고, 현재 많은 연구가 이뤄지고 있다. 대표적인 예를 들어보면, 과상 sulfated zirconia, 메조다공체 위에 담지된 sulfated zirconia, 알루미나가 담지된 메조다공체, 헤테로폴리산 등을 들 수 있다[6-11]. 감마 알루미나는 대표적인 고체산 촉매로 많이 이용되고 있는 물질 중의 하나로 그 표면적이 250 m<sup>2</sup>/g 정도로

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

높으며, 기공 부피가 0.5 cm<sup>3</sup>/g로 높은 기공 부피를 가지고 있는 메조다공 물질이다. 감마 알루미나는 보헤마이트(boehmite)나 깁사이트(gibbsite)와 같은 알루미늄산화물을 이용하여 합성한다. 알루미나는 소성온도에 따라서 비정형 알루미나에서 감마( $\gamma$ ), 시그마( $\delta$ ), 세타( $\theta$ ), 알파( $\alpha$ ) 형태로 그 구조가 변하며, 이는 소성 온도가 올라갈수록 비정형에서 알파까지 변하게 된다[12]. 감마알루미나는 크게 산성, 중성, 염기성의 형태를 가지고 있다. 이러한 특성은 감마알루미나 제조시 소성에 따른 감마알루미나 구조 내에 양이온이나 음이온 결핍으로 형성된다는 이론이 가장 많이 사용되고 있다[12,13]. 이런 감마알루미나는 내화학적 및 수열반응에 있어서 안정성이 우수하기 때문에 연속 공정이나 석유화학공정에서 촉매의 지지체나 촉매로서 많이 이용되고 있다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Strem, 97%), (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane (3-MPTMS, sigma-aldrich, 95%), 톨루엔과 자일렌(Sigma-Aldrich, anhydrous), 30 wt% hydrogen peroxide solution (Sigma-Aldrich, in H<sub>2</sub>O), 98 wt% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Samchun Chemicals)를 구매하여 그대로 사용하였다.

### 2.2. 반응

#### 2.2.1. 감마 알루미나 표면 산처리

3 g 감마알루미나를 30 mL의 1M HCl 용액에 넣고 60 °C에서 6시간 동안 교반 후 충분한 물과 에탄올로 여과, 세척하였다. 세척한 감마알루미나를 120 °C 오븐에서 밤새 건조를 하였다[14].

#### 2.2.2. 감마 알루미나 기공내에 티올기 도입

3 g의 감마알루미나를 150 °C, 진공상태에서 2시간 동안 건조 후, 질소 분위기에서 3 mL (10 mmol/g)의 3-MPTMS를 30 mL의 수분이 제거된 용매(톨루엔, 자일렌)에 넣고 12시간 이상 환류시켰다. 반응이 끝난 촉매를 헥산으로 여과, 세척하였다. 세척된 촉매를 60 °C 오븐에 넣고 6시간 이상 건조 시켰다[15].

#### 2.2.3. 티올기(-SH)에서 황산기(-SO<sub>3</sub>H)으로의 전환

건조된 촉매를 90 mL의 30 wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액에 넣고 5시간 동안 교반하여 산화반응을 시킨다. 반응이 끝난 후 알루미나의 무게 비율이 1 wt%가 되도록 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에 상온에서 2시간 동안 교반하며 현탁시킨다. 반응 종결 후, 촉매를 여과 후, 과량의 물과 에탄올로 세척한다. 이 과정을 모두 마치면, 황산기가 결합된 알루미나가 완성되고(Figure 1), 모든 형태의 알루미나에 실험을 하였을 때, 동일한 방법으로 합성을 진행하였다[15]. 결합된 황산의 양은 CHN원소분석기(LECO CHNS-932)로 정량하여 Table 1에 나타내었다.

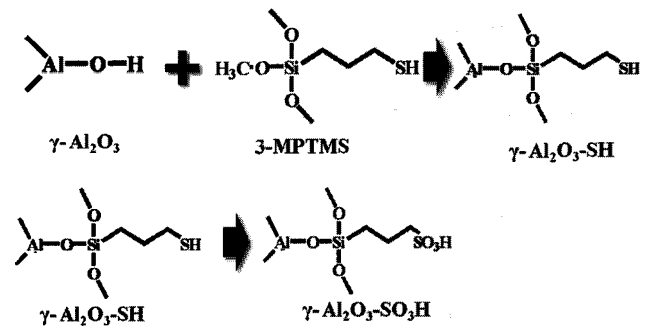


Figure 1. Schematic reaction mechanism of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>H.

Table 1. Sulfur contents of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>H by CHN elemental analysis

	Catalysts	Reaction solvent (temp.)	Sulfur (mmol/g)
without HCl Pre-treatment	Acidic- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SO <sub>3</sub> H	Toluene (110 °C)	0.11
	Neutral- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SO <sub>3</sub> H	Xylene (140 °C)	0.23
	Basic- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SO <sub>3</sub> H	Xylene (140 °C)	0.12
with HCl Pre-treatment <sup>a</sup>	Acidic- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SO <sub>3</sub> H	Toluene (110 °C)	0.66
	Acidic- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SO <sub>3</sub> H	Xylene (140 °C)	1.44
	Neutral- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SO <sub>3</sub> H	Xylene (140 °C)	0.60
	Neutral- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SO <sub>3</sub> H	Xylene (140 °C)	1.20

<sup>a</sup>: Treatment condition: stirring for 6 hat 60 °C

#### 2.2.4. 자일로스의 촉매 반응

촉매의 비율은 촉매 : 자일로스의 질량 비율을 1 : 3 (0.3 g catalyst: 0.9 g D-xylose), 1 : 9 (0.1 g catalyst: 0.9 g D-xylose)로 진행하였다. 반응용매는 용매의 양은 30 mL로 고정하고, 증류수 또는 증류수 : 톨루엔(3 : 7 = 9 mL H<sub>2</sub>O : 21 mL Toluene)의 두 가지를 비교하였다. 증류수로 실험할 때의 반응은 170 °C에서 1시간 동안, 증류수 : 톨루엔의 경우에는 140 °C에서 4시간 동안 교반한 다음 냉각시켰다. 고체산 촉매를 분리시키기 위해서 3,800 rpm에서 5분간 원심분리 후, 0.2  $\mu$ m 멤브레인 필터에 여과하였다[3].

## 2.3. 분석

### 2.3.1. 촉매의 물리적 특성 분석

촉매의 표면적, 세공 크기 및 부피 분석은 Autosorb-1 (Quantachrome)을 이용하여 질소 흡착을 통해 측정하였다. 측정 전에 순수한 감마알루미나는 300 °C에서 4시간 동안 진공 건조를 하고 황산이 결합된 알루미나는 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 2에 나타내었다[17].

### 2.3.2. 촉매의 산세기 측정

Hammet 시약으로 색변화에 따른 산세기를 측정하였다. 합

**Table 2.** Physical properties of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

	Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	Pore Volume (cm <sup>3</sup> /g)	Pore Diameter (nm)
A- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>a</sup>	218	0.50	6.2
A- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SO <sub>3</sub> H(T) <sup>b</sup>	193.2	0.49	6.2
A- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SO <sub>3</sub> H <sup>c</sup>	181.4	0.35	5.8
N- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	199.8	0.32	3.7
N- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SO <sub>3</sub> H	166.5	0.30	3.7
B- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>e</sup>	162.4	0.31	4.4
B- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SO <sub>3</sub> H	161.1	0.31	3.7

<sup>a</sup>: A- acidic

<sup>b</sup>: T- toluene as reaction solvent(b.p: 110 °C)

<sup>c</sup>: X- xylene as reaction solvent (b.p: 138~140 °C)

<sup>d</sup>: N-neutral

<sup>e</sup>: B-basic

**Table 3.** List of Hammet indicators and their properties

Hammet indicator	pKa	Base	Acid
Dimethyl yellow (butter yellow)	3.3	Yellow	Red
Dicinalamal acetone	-3	Yellow	Red
Benzalacetophenone	-5.6	Coloress	Yellow

성된 촉매의 산세기를 측정하기 위해 각각의 촉매를 80 °C 오븐에 밤새 건조하여 수분을 제거하였다. 수분을 제거한 0.1 g의 촉매를 각각의 바이알에 담아 산세기를 나타내는 시약의 색변화로 산세기를 측정하였다. 측정 결과는 Table 3에 나타내었다[16].

2.3.3. 촉매의 물리적 특성 분석

촉매의 표면적, 세공 크기 및 부피 분석은 Autosorb-1 (Quantachrome)을 이용하여 질소 흡착을 통해 측정하였다. 측정 전에 순수한 감마알루미나는 300 °C에서 4시간 동안 진공 건조를 하고 황산이 결합된 알루미나는 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[17].

2.3.4. 촉매 활성분석

촉매의 활성은 자일로즈의 전환율 및 푸르푸랄의 선택도로 측정하였으며, 이를 위해 이중 파장 흡광 검출기(Dual Wavelength Absorbance Detector, Waters)와 굴절율계(Refractive Index Detector, 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 × 7.7, Varian)과 전개 용매로 0.01 M 황산 용액을 이용하였다[3]. 전환율과 선택도, 수율은 다음의 식에 의해 계산되었다.

Conversion of d-xylose :  $(C_{xylose,in} - C_{xylose,out}) / C_{xylose,in}$

Selectivity of furfural :  $C_{furfural} / (C_{xylose,in} - C_{xylose,out})$

Yield :  $C_{furfural} / C_{xylose,in}$

$C_{xylose,in}$  : 투입된 자일로즈의 몰 농도

$C_{xylose,out}$  : 미반응 자일로즈의 몰 농도

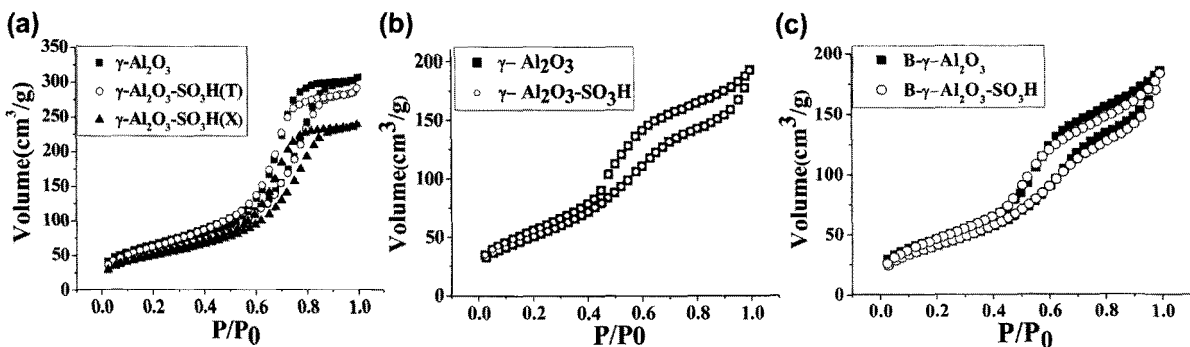
$C_{furfural}$  : 생성된 푸르푸랄의 몰 농도

3. 결과

3.1. 촉매의 물리적 특성분석

3.1.1. 촉매의 표면적, 기공크기 및 부피 분석

모든 형태의 감마 알루미나와 황산기가 결합된 감마알루미나를 BET를 통해 표면적, 기공크기, 및 부피를 측정하였다. 모든 감마알루미나의 질소 흡착등온선에서 각 단계 별로 기울기와 황산기가 결합된 후에도 구조가 붕괴되지 않고, 그 형태를 잘 이루고 있다는 것을 Figure 2에서 알 수 있다. 먼저 Figure 2(a)에서 보면 황산기가 결합되기 전의 감마 알루미나의 표면적과 기공 부피가 218 m<sup>2</sup>/g와 0.5 cm<sup>3</sup>/g에서 황산기의 결합량에 따라 그 변화량이 표면적은 193.2와 181.4 m<sup>2</sup>/g으로 기공 부피는 0.49와 0.35 cm<sup>3</sup>/g으로 황산기의 결합량이 증가할수록 표면적과 기공크기 및 부피가 감소된다는 사실을 알 수 있다. 이는 모든 타입의 감마 알루미나에서 이러한 경향성을 보이고 있으며, 이러한 사실을 Figure 2와 Table 2에서 그



**Figure 2.** N<sub>2</sub> isotherm of sulfonic acid modified (a) acidic, (b) neutral, and (c) basic  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Table 4.** Acidity test results of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>H with Hammet indicator

	Dimethylyellow (pKaL < 3.3)	Dicinamalacetone (pKaL < -3.0)	Benzalacetophenone (pKaL < -5.6)
A- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Red		Colorless
N- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yellow	Yellow	Colorless
B- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yellow	Yellow	Colorless
A- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SO <sub>3</sub> H(T)	Red	Red	Colorless
A- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SO <sub>3</sub> H(X)	Red	Red	Colorless
N- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SO <sub>3</sub> H(X)	Red	Red	Colorless
B- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SO <sub>3</sub> H(X)	Red	Red	Colorless

결과를 알 수 있다. 또한 모든 형태의 감마알루미나의 질소흡착등온선의 형태가 BET 그래프의 IV형식을 나타냄으로써 감마알루미나가 반응 후에도 메조 다공한 형태를 가지고 있다는 것을 알 수 있다[17].

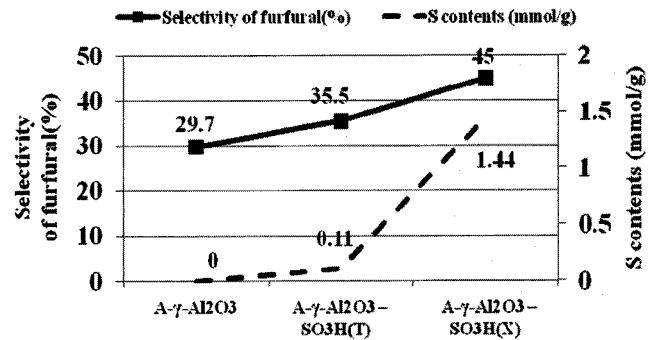
**3.1.2. Hammet 시약을 이용한 산세기 측정**

황산기가 결합되어 있는 감마알루미나의 산세기를 측정하기 위해, Hammet 시약을 통해 산세기를 측정하였다[16]. 이 방법은 각각의 pKa 값을 나타내는 시약의 색변화를 관찰하는 방법으로, 각각의 시약은 산성 상태와 염기성의 상태에서 그 색이 변하는데 이러한 지시약의 색 변화를 Table 3에 나타내었으며, 각각의 측정된 pKa 결과를 Table 4에 나타내었다. Table 3에 제시된 시약을 가지고 산 세기를 측정하였을 때 산성타입의 알루미나만 3.3 이하의 pKa값을 나타내고 다른 타입의 알루미나는 색 변화를 나타내지 않았다.

하지만 황산기가 결합된 이후에는 모든 형태의 알루미나가 -3.0과 -5.6 사이의 pKa값을 나타내는 것을 Hammet 시약의 색 변화로 알 수 있었다. 이러한 결과로 미루어 볼 때 어떤 형태의 감마알루미나도 황산기가 결합된 이후에 pKa -3.0과 -5.6 사이에서의 강산의 형태를 나타낸 것을 알 수 있으며, 이러한 산세기는 황산기에 의한 영향이라는 사실을 알 수 있다.

**3.1.3. CHN 원소분석기를 이용한 원소 분석**

모든 형태의 알루미나에 황산기를 도입 후, 이를 정량하기 위해 CHN 원소분석기로 황산기의 함유량을 측정하였다. 알루미나의 표면에 -OH기를 증가시키기 위해 1 M HCl 용액을 이용하였다. 이와 같이 알루미나 표면에 산 처리를 하였을 때, 산 처리를 하지 않았을 때보다 황산의 도입량이 증가된 결과를 알 수 있었다. 산 처리를 하지 않고, 3-MPTMS를 이용하여 황산기를 도입하였을 때에는 황산기의 함량이 산성, 중성, 및 염기성 알루미나에서 각각 0.11(톨루엔), 0.23(자일렌), 0.12(자일렌) mmol/g으로 나왔지만, 산 처리를 한 후에는 각각 0.66(톨루엔), 0.60(자일렌), 1.20(자일렌) mmol/g으로 크게 향상된 결과를 보였다. 따라서 위와 같은 결과를 미루어 보아 산 처리를 하였을 때, 표면의 -OH기의 증가로 인해 황산기의 도입량이 증가한다는 사실을 알 수 있었다. 또한, 반응 온도를 높임으로써 황산기의 도입량이 증가하는 결과를 보였다.



**Figure 3.** Sulfur contents and furfural selectivities of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>H T: Toluene, X: Xylene.

환류 반응을 통하여 알루미나 기공 내에 티올기를 도입할 때, 끓는점이 110 °C인 톨루엔을 사용하였을 때에는 황산기의 함유량이 산성, 중성, 및 염기성의 경우 각각 0.60 mmol/g으로 나왔지만, 끓는점이 138~139 °C인 자일렌을 사용하여 반응 온도를 높였을 때에 1.44 mmol/g으로 반응 온도를 높였을 때에 황산기의 함유량이 향상된 결과를 보였다.

**3.2. 촉매 활성 분석**

**3.2.1. 황산기 함유량의 영향**

합성된 촉매의 활성을 알아보기 위해, 이 촉매들을 자일로즈의 탈수화 반응을 통한 푸르푸랄 생성반응에 적용하였다. 모든 형태의 감마 알루미나에서 황산기가 결합되기 전과 후의 반응성을 비교하였다. 이를 HPLC를 통하여 분석하였으며, Table 5에 나타내었다. 이 결과를 보면 염기성 알루미나를 제외한 다른 알루미나에서 황산기가 결합된 후에 푸르푸랄의 선택도가 향상된 것을 알 수 있다. 일단 염기성 알루미나를 제외한 모든 타입의 알루미나에서 전환율은 90% 이상을 보이고 있다. 선택도 측면에서 볼 때 황산기가 결합된 알루미나의 선택도가 더 향상된 것을 Table 5에 나타난 결과를 통해 알 수 있었다. 또한, 황산기의 함유량이 증가할수록 푸르푸랄의 선택도가 향상된 것을 알 수 있다. 산성 알루미나의 경우 황산기가 결합되기 전의 알루미나의 선택도는 29.7%였지만 황산기의 함유량이 0.35 mmol/g에서 1.44 mmol/g으로 증가되었을 때, 푸르푸랄의 선택도도 35.5%에서 45.0%로 증가된 사

**Table 5.** Catalytic performance by dehydration of d-xylose into furfural

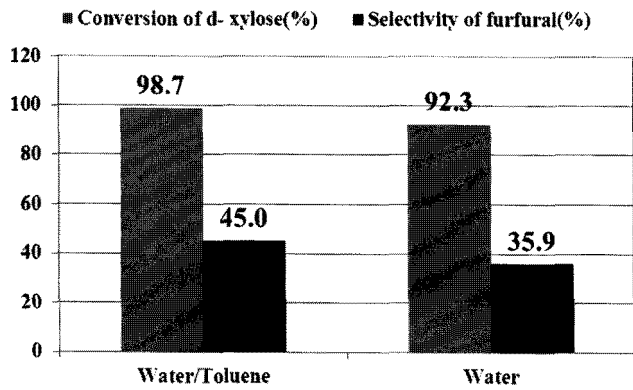
Catalyst	Reaction condition	Conversion of d-xylose (%)	Selectivity of furfural (%)	Yield of furfural (%)
A- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3 g, 140 °C, W/T	96.8	29.7	28.8
A- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SO <sub>3</sub> H(T) S: 0.66 mmol/g	0.3 g, 140 °C, W/T	96.2	35.5	34.2
A- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SO <sub>3</sub> H(X) S: 1.44 mmol/g	0.3 g, 140 °C, W/T	98.7	45.0	44.4
A- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SO <sub>3</sub> H(X)	0.3 g, 140 °C, W	92.3	35.9	33.1
N- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3 g, 140 °C, W/T	98.6	30.2	29.8
N- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SO <sub>3</sub> H S: 0.60 mmol/g	0.3 g, 140 °C, W/T	91.2	42.3	38.6
B- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3 g, 140 °C, W/T	76.6	23.7	18.1
B- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SO <sub>3</sub> H S: 1.20 mmol/g	0.3 g, 140 °C, W/T	88.6	35.4	31.4

실을 알 수 있었다. 산성알루미나 자체에도 산점이 존재하고 있어 전환률은 높지만 황산기가 결합된 알루미나 보다는 선택도가 낮은 것을 알 수 있다. 이는 루이스 산점만이 존재하는 산성알루미나 보다 황산기와 같은 브뢴스테드 산점이 푸르푸랄의 생성반응에 더 좋은 영향을 끼친다는 것을 보여 준다. 이와 같은 황산기의 영향은 다른 형태인 중성과 염기성 알루미나에서도 비슷한 경향성의 결과를 보이고 있다. 중성

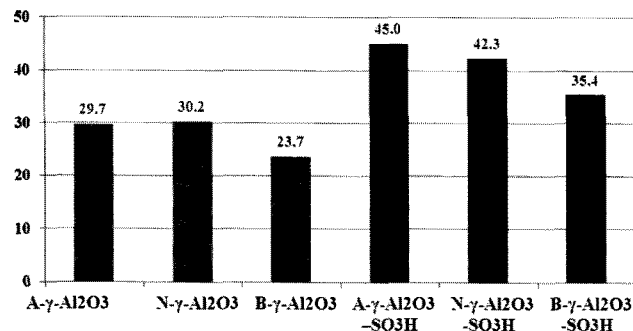
과 염기성 알루미나로 실험하였을 때, 푸르푸랄의 선택도는 각각 30.2%와 23.7%의 결과를 보였다. 하지만, 황산기가 결합된 이후에는 42.3%와 35.4%로 10% 이상의 선택도를 높이는 결과를 보였다. 황산기가 결합된 후의 알루미나 촉매의 푸르푸랄의 선택도를 Figure 5에 나타내었다.

**3.2.2. 용매의 영향**

촉매 활성 반응에 이상적인 용매 시스템을 찾기 위해 증류수를 이용한 경우와 증류수와 톨루엔을 3 : 7로 혼합한 혼합용매 시스템을 비교 실험 하였다. 증류수만을 용매로 이용하여 실험을 하였을 때보다 증류수와 톨루엔을 혼합하여 실험을 하였을 때, 전환율의 차이는 크게 없지만 선택도가 향상되는 결과를 얻을 수 있었다. 증류수에서 반응실험을 진행하였을 때의 선택도는 35.9%였지만 증류수와 톨루엔을 혼합하여 용매로 사용하였을 때에는 45.0%로 9.1% 정도 향상된 결과를 나타내고 있어 증류수를 사용하였을 때보다 톨루엔과 같은 유기용매와 증류수를 혼합하여 사용했을 때 푸르푸랄의 선택도를 더 높인다는 사실을 알 수 있었으며, 이를 Figure 4에 나타내었다. 이는 증류수 층에 녹아있는 자일로즈가 탈수화 반응을 통하여 푸르푸랄이 생성되고, 생성된 푸르푸랄은 유기용매 층으로 올라감으로써 선택도가 높아지기 때문이다[3]. 현재 푸르푸랄 생성반응을 연구하는 다른 팀에서도 단일 용매를 사용하는 것보다는 혼합용매 시스템을 많이 이용하고 있다[6-9]. 또한 비슷한 예로써 무극성 초임계 이산화탄소를 용매로 사용하여 생성된 푸르푸랄을 제거하는 것도 이와 유사한 방식이라 할 수 있다[10].



**Figure 4.** Comparison data of catalytic performance by reaction solvents.



**Figure 5.** Comparison data of furfural selectivity by  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>H A: acidic, N: neutral, B: basic.

**4. 결론**

모든 형태의 감마 알루미나에 3-MPTMS를 도입하고 산화시켜 황산기가 결합된 감마알루미나를 합성하였다. 이를 자일로즈 탈수화 반응을 통한 푸르푸랄 생성반응에 적용하여 촉매 특성을 확인하였다. 감마알루미나에 황산기 도입량을

높이기 위해 반응 용매를 톨루엔에서 자일렌으로 바꿨을 때, 더 높은 황산기 도입량을 보였다. 기존의 감마 알루미늄보다 황산기를 결합시켰을 때 푸르푸랄의 선택도가 향상된 결과를 보였다. 황산기의 결합량이 많을수록 푸르푸랄의 선택도가 향상된 결과를 보였고, 이는 루이스 산점보다는 브뢴스테드 산점이 푸르푸랄의 선택도를 높이는데 긍정적으로 작용한다는 것을 보여준다. 또한, 반응용매를 물과 같은 단일용매를 사용하지 않고 물과 톨루엔을 혼합하여 사용하였을 때에 푸르푸랄의 선택도가 좋아진다는 사실도 알 수 있었다. 이와 같은 실험결과 황산을 도입한 알루미늄이 자일로즈 탈수화 반응에 성공적으로 사용됨을 알 수 있었고 상업적 응용을 위해 추가적인 재사용실험을 진행할 것이다.

### 감 사

본 연구는 한국지식경제부의 “전략기술개발사업”과 한국연구재단 일반연구자지원사업(2009-0072725)에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. Zeitsch, K. J., “The Chemistry and Technology of Furfural and Its Many By-Products, 1st ed., in: Sugar Series,” Elsevier, The Netherlands, **13**, 2000.
2. 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,” *Carbohydrate Res.*, **276**(2), 309-320 (1995).
3. 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).
4. Antal Jr, M. J., Leesomboon, T., Mok, W. S., and Rochards, G. N., “Mechanism of formation of 2-furaldehyde from D-xylose,” *Carbohyd. Res.*, **217**, 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), 11-30 (2004).
6. Cunha-Silva, L., Lima, S., Ananias, D., Silva, P., Mafra, L., Carlos, L. D., Pillinger, M., Valente, A. A., Paz, F. A. A., and Rocha, J., “Multi-functional rare-earth hybrid layered networks: photoluminescence and catalysis studies,” *J. Mater. Chem.*, **19**, 2618-2632 (2009).
7. Dias, A. S., Lima, S., Pillinger, M., and Valente, A. A., “Acidic cesium salts of 12-tungstophosphoric acid as catalysts for the dehydration of xylose into furfural,” *Carbohydrate Res.*, **341**, 2946-2953 (2006).
8. Dias, A. S., Lima, S., Carriazo, D., Rives, V., Pillinger, M., and Valente A. A., “Exfoliated titanate, niobate and titanoniobate nanosheets as solid acid catalysts for the liquid-phase dehydration of D-xylose into furfural,” *J. Catal.*, **244**, 230-237 (2006).
9. 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).
10. Kim, Y. -C., and Lee, H. S., “Selective Synthesis from Xylose with Supercritical Carbon Dioxide and Solid Acid Catalyst,” *J. Ind. Eng. Chem.*, **7**(6), 424-429 (2001).
11. Mamman, A. S., Lee, J. -M., Kim, Y. -C., Hwang, I., Park, N. -J., Hwang, Y. K., Jang, J. -S., and Hwang, J. -S., “Furfural: Hemicellulose/xylose-derived biochemical,” *Biofuels, Bioprod., Bioref.*, **2**, 438-454 (2008).
12. Trueba, M., and Trasatti, S. P., “ $\gamma$ -Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**(17), 3393-3403 (2005).
13. Wilson, S. J., and Stacey, M. H., “The porosity of aluminum oxide phases derived from well-crystallized boehmite: Correlated electron microscope, adsorption, and porosimetry studies,” *J. Colloid Interface Sci.*, **82**(2), 507-517 (1981).
14. Pu, X., Jiang, Z., Hu, B., and Wang, H., “ $\gamma$ -MPTMS modified nanometer-sized alumina micro-column separation and preconcentration of trace amounts of Hg, Cu, Au and Pd in biological, environmental and geological samples and their determination by inductively coupled plasma mass spectrometry,” *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 984-989 (2004).
15. Saravanamurugan, S., Sujandi, Prasetyanto, E. A., and Park, S. E., “Liquid-Phase Reaction of 20-Hydroxyacetophenone and Benzaldehyde over SO<sub>3</sub>H-SBA-15 Catalysts: Influence of Micro wave and Thermal effects,” *Micropor. Mesopor. Mater.*, **112**(1-3), 97-107 (2008).
16. Benesi, H. A., “Acidity of Catalyst Surfaces. I. Acid Strength from Colors of Adsorbed Indicators,” *J. Am. Chem. Soc.*, **78**(21), 5490-5494 (1956).
17. Schneider, P., “Adsorption Isotherms of Microporous-Mesoporous Solids Revisited,” *Appl. Catal. A: Gen.*, **129**(2), 157-165 (1995).