

고정화 산성 이온성 액체 촉매와 금속염화물 촉매를 이용한 셀룰로우스의 5-HMF로의 직접 전환 연구

박용범, 최재형, 임한권^{†*}, 우희철*

부경대학교 화학공학과

608-739 부산시 남구 신선로 365

[†]대구가톨릭대학교 화학시스템공학과

712-702 경북 경산시 하양읍 하양로 13-13

(2014년 6월 19일 접수; 2014년 6월 20일 채택)

Direct Conversion for the Production of 5-HMF from Cellulose over Immobilized Acidic Ionic Liquid Catalyst with Metal Chloride

Yong Beom Park, Jae Hyung Choi, Han-kwon Lim^{†*}, and Hee-Chul Woo*

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University

365 Sinseon-ro, Nam-gu, Busan 608-739, Korea

[†]Department of Chemical Systematic Engineering, Catholic University of Daegu

13-13 Hayang-ro, Hayang-yep, Gyeongsan-si, Gyeongbuk 712-702, Korea

(Received for review June 19, 2014; Accepted June 20, 2014)

요 약

셀룰로우스(cellulose)를 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-hydroxymethylfurfural, 5-HMF)로 직접 전환하기 위해 이온성 액체 용매 하에서 다양한 금속염화물과 산 촉매를 비교 연구하였다. 사용한 금속염화물은 Sn(II), Zn(II), Al(III), Fe(III), Cu(II), Cr(III)를 포함한 염화물을 비교하였으며 산 촉매는 산성 이온성 액체를 고정화하여 사용하였다. 비교를 위하여 H₂SO₄, HCl, Amberlyst-15와 DOWEX50x8을 사용하였다. 제조한 촉매의 산도와 산 밀도 특성은 Hammett Indicator 지시약을 통하여 분석하였다. 5-HMF의 선택도 및 수율은 반응온도, 반응시간과 촉매 비를 통하여 확인하였다. 사용한 촉매들 중에서 5-HMF의 선택도는 CrCl₃·6H₂O와 SiO₂-[ASBI]HSO₄를 사용하였을 때에 가장 높게 나타났으며, 상용화 고체 산인 Amberlyst-15와 DOWEX50x8에 비하여 활성이 높다는 것을 확인할 수 있었다. 5-HMF의 선택도는 산 촉매의 산도와 반응에 사용된 촉매비에 영향이 있음을 확인할 수 있었으며, 반응 중 재수화 반응이 일어나 레블린산(levulinic acid)이 생성된다는 것을 확인하였다.

주제어 : 셀룰로우스, 5-히드록시메틸푸르푸랄, 이온성 액체, 탈수화 반응

Abstract : Various metal chlorides and acid catalysts in ionic liquid solvent were investigated to directly convert cellulose into 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF). Metal chlorides containing Sn(II), Zn(II), Al(III), Fe(III), Cu(II), and Cr(III) were used and acidic ionic liquid immobilized on silica gel as an acid catalyst and commercial acid catalysts (sulfuric acid, chloric acid, Amberlyst-15, DOWEX50x8) were used for comparison studies. The acid strength and amount of acid catalysts were probed with Hammett indicator. The selectivity and yield of 5-HMF were determined with reaction temperature, reaction time and catalyst ratio. A catalyst containing CrCl₃·6H₂O and SiO₂-[ASBI]HSO₄ showed the highest selectivity and it was found that this catalyst had higher activity than commercial solid acid catalysts such as Amberlyst-15 and DOWEX50x8. The selectivity of 5-HMF appeared to be mainly dependent on the acid strength and catalyst ratio, it was found that levulinic acid was produced from 5-HMF by rehydration.

Keywords : Cellulose, 5-hydroxymethylfurfural, Ionic liquid, Dehydration

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: woohc@pknu.ac.kr, hklim@cu.ac.kr

doi: 10.7464/ksct.2014.20.2.108

pISSN 1598-9721 eISSN 2288-0690

http://cleantech.or.kr/ct/

1. 서 론

화석자원의 고갈과 화석연료 사용에 따른 환경오염이 중요 시 됨에 따라 바이오매스를 원료로 하는 바이오에너지가 대두되고 있다. 바이오매스(biomass)는 화석자원과 달리 이산화탄

소, 빛과 물을 흡수하여 생성될 수 있는 생물을 의미하며 에너지로 전환될 수 있는 가능성과 더불어 이산화탄소의 저감 효과, 원료 공급의 지속 가능성 장점 등을 지니고 있다[1-3]. 바이오매스를 이용한 바이오에너지 생산 사례 중, 가장 대표적인 것은 사탕수수나 옥수수를 이용하여 바이오에탄올을 생산한 연구가 있다. 그러나 사탕수수나 옥수수 등의 농작물은 인류를 위한 식량이므로 목재, 간벌재, 건축과 공장폐재, 혹은 볏짚과 보릿짚 등 식량과 경쟁하지 않는 폐기물계 바이오매스를 에너지 자원으로 이용하는 것이 더 바람직하다고 할 수 있다[4]. 이러한 점에서 셀룰로오스는 2세대 바이오매스인 목질계의 주요 구성성분으로써 매우 풍부하고 인류의 식량으로 바로 이용할 수 없는 물질이기 때문에 에너지, 연료 및 화학물질로 전환하기에 바람직한 물질이다[5]. 셀룰로오스는 단위체인 글루코오스가 1,4-글리코시딕 결합(1,4-glycosidic bond)과 수소결합으로 이루어진 안정한 고분자 물질로써 생물학적 또는 열화학적 방법을 통한 기초화학원료로의 전환이 어려우며, 셀룰로오스의 분해도 어렵게 한다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 분쇄, 용해, 산, 알칼리 처리 등과 같은 다양한 전처리 방법이 연구되고 있다. 이러한 셀룰로오스의 전처리 공정은 대상물질에 대한 높은 수율을 얻을 수 있지만, 공정의 경제성 문제로 상업화에 어려움이 있다. 따라서 셀룰로오스의 전처리 공정 없이 기초화학원료를 직접 전환하는 공정의 연구가 필요하다[6].

5-HMF는 수산화 작용기를 지니고 있는 친수성 성질의 케톤계 고리화합물 구조로 화학중간체로써, 우수한 활용성을 보이고 있다. 5-HMF의 유도체로써 2,5-디메틸푸란(2,5-dimethylfuran, DMF)은 에탄올에 비하여 에너지 밀도가 40% 정도 높아 바이오연료로 사용할 수 있으며, 다른 유도체인 5-hydroxymethylfuranic acid, 2,5-furandicarboxyaldehyde와 레블린산(levulinic acid) 등은 중합반응을 통하여 플라스틱 및 고분자 물질로 활용 가능하다[7].

5-HMF는 일반적으로 단당류 프룩토오스(fructose)로부터 탈수화 반응에 의하여 생성된다. 그러나 프룩토오스는 자연적으로 존재하지 않기 때문에, 셀룰로오스(cellulose)의 가수분해를 통해 생성된 글루코오스의 이성질화 반응으로 얻을 수 있게 된다[8]. 즉 셀룰로오스로부터 5-HMF로 직접 전환하기 위해서는 가수분해, 이성질화 및 탈수화 반응이 이루어져야 하고, 이에 관한 연구가 보고되고 있다[9-14]. 반응에 관여하는 주요 인자는 반응용매와 반응촉매이다. 하지만, 셀룰로오스의 안정한 구조이므로 일반 유기용매에 용해되지 않는다. 2002년 Rogers가 발표한 이후, 염화 1-에틸-3-메틸 이미다졸리움(1-ethyl-3-methylimidazolium chloride, [EMIM]Cl)이라는 이온성 액체가 반응용매로 많이 사용되고 있다[9]. 반응촉매는 크게 금속염화물 촉매를 기반으로 많이 알려져 있는데, 이는 금속염화물의 금속이온이 글루코오스를 5-HMF로 전환하는데 주요한 역할을 하기 때문이다. 염화이온(Cl⁻)을 지니는 이온성 액체 용매하에서, 염화(III)크롬 육수화물(CrCl₃·6H₂O)[10], 염화(II)크롬(CrCl₂)과 염화(II)구리(CuCl₂)[11], 염화(II)

크롬(CrCl₂)과 염화루테튬(RuCl₂)[12]과 같은 금속염화물 촉매들이 사용되고 있다. 이 외에도 염화(II)크롬(CrCl₂)/염산(HCl)[13]을 사용하여 셀룰로오스의 가수분해를 증가시키거나 3-allyl-1-(4-sulfobutyl)imidazolium hydrogen sulfate ([ASBI]HSO₄)의 산성 이온성 액체 용매에서 황산코발트(CoSO₄)를 사용한 사례[14]가 최근 제시되었다. 그러나 이러한 반응계는 30~50%의 5-HMF 수율을 보이지만 반응 후, 균일하게 섞여있는 혼합액에서 5-HMF의 분리가 어렵고 촉매의 재사용이 힘든 단점을 보인다. 더욱이 산 촉매의 경우 반응기를 부식시키거나 폐수를 발생시킨다는 문제점도 지니고 있다. 이 연구에서는 친환경적이고 촉매를 재사용하기 위하여 불균일계 산 촉매인 Amberlyst-15, DOWEX50x8과 산성 이온성 액체를 고정화한 촉매를 제조 및 사용하여 셀룰로오스의 5-HMF로의 직접 전환 반응을 수행하여 보였다. 이온성 액체는 거대 양이온과 음이온으로 이루어진 액체로 양이온과 음이온에 따른 다양한 특성(산성, 염기성, 소수성, 친수성, 선택적 반응의 가능성)과 넓은 응용성(반응용매, 반응촉매 등)으로 인해 다양한 반응에 활용할 수 있는 물질이다[15]. 본 연구에서는 다양한 산성 작용기와 음이온이 포함된 고정화산성 이온성 액체 촉매를 제조하고, 이 촉매가 셀룰로오스의 5-HMF 직접전환에 미치는 영향을 평가하였다. 또한, 무기산 H₂SO₄, HCl와 상용화 고체산 Amberlyst-15, DOWEX50x8를 대조군으로 선정하여 촉매 성능을 비교하였다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

고정화 산성 이온성 액체 촉매 제조를 위해 사용된 시약으로는 Merck사의 실리카겔 60 (0.063~0.200 mm)과 Sigma-Aldrich의 순도 95%의 3-메르카토프로필-트리메톡시실란(3-mercaptopropyl trimethoxysilane, 3-MPS), 99% 1,4-부탄술폰(1,4-butane sultone), Alfa사의 순도 99% 1-알릴이미다졸(1-allylimidazole), 삼전화학의 순도 99% 염화티오닐(thionyl chloride), 99.7% 아세톤, 99.5% 디에틸에테르(diethylether), JUNSEI사의 순도 98% 진한황산, 99.5% 톨루엔(toluene), 98% 아조비스이소부틸니트릴(azobisisobutyronitrile, AIBN)를 사용하였다. 5-HMF 전환을 위한 반응물질과 반응용매는 Sigma-Aldrich사에서 99% 셀룰로오스와 98% [BMIM]Cl을 구입하였으며, 금속염화물 촉매로는 98%의 염화(II)주석(SnCl₂), 염화(II)아연(ZnCl₂), 염화(II)구리(CuCl₂)와 95%의 염화(III)알루미늄(AlCl₃), 97%의 염화(III)철(FeCl₃)은 JUNSEI에서 구입하였으며, 99%의 염화(III)인듐(InCl₃), 염화(II)크롬(CrCl₂), 염화(III)크롬(CrCl₃)과 염화(III)크롬 육수화물(CrCl₃·6H₂O)은 Sigma-Aldrich에서 구입하였다.

반응에 사용된 촉매인 산성 이온성 액체 촉매는 이온성 액체를 이루고 있는 양이온의 작용기와 음이온에 따라 각각 3-allyl-1-(4-sulfobutyl)imidazolium hydrogen sulfate ([ASBI]HSO₄), 3-allyl-1-(4-sulfobutyl)imidazolium trifluoromethanesulfonate

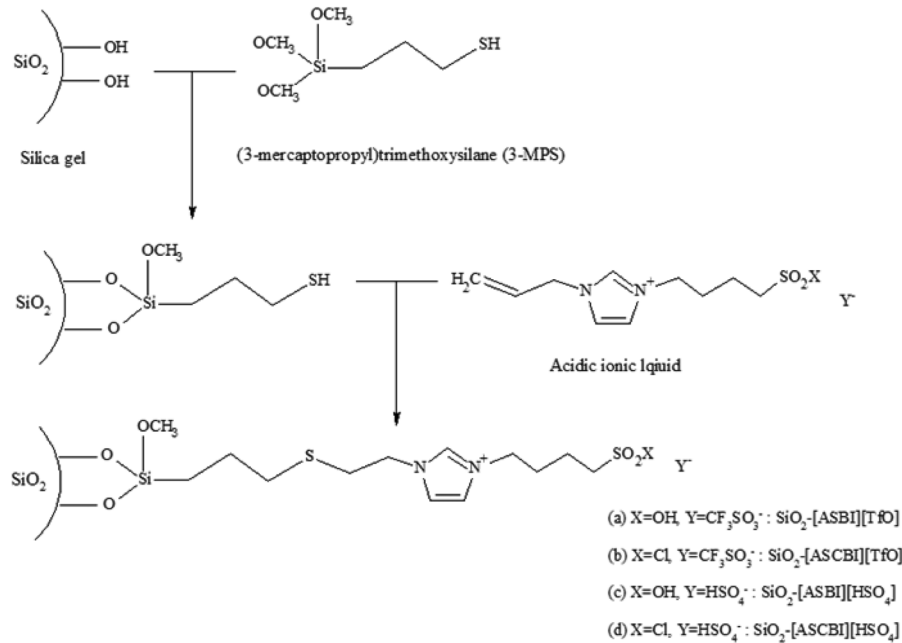


Figure 1. The synthesis of immobilized acidic ionic liquid catalysts.

([ASBI]TfO), 3-allyl-1-((4-sulfurylchloride)butyl)imidazolium hydrogen sulfate ([ASCBI]HSO₄), 3-allyl-1-(4-sulfurylchloride)butyl)imidazolium trifluoromethanesulfonate ([ASCBI]TfO)라 명명하였다. 이후, 실리카겔에 제조한 산성 이온성 액체를 고정화하여 SiO₂-[ASBI]HSO₄, SiO₂-[ASBI]TfO, SiO₂-[ASCBI]HSO₄, SiO₂-[ASCBI]TfO라 명명하였다. 각 촉매의 구조는 Figure 1에 나타내었다[16].

2.2. 촉매 특성분석

제조된 고정화 산성 이온성 액체 촉매가 지니는 산도 및 산 밀도는 Hammett indicator를 통하여 결정하였다. 본 실험에 사용한 Hammett indicator 지시약의 종류는 2-nitroaniline(pKa = -0.2), 4-nitrophenylamine(pKa = -2.4), 2,4-dichloro-6-nitroaniline (pKa = -3.2), 2,4-dinitroaniline(pKa = -5.6)과 chalcone(pKa = 5.6)을 사용하였다. Hammett indicator 지시약 0.035 g을 벤젠 40 mL에 용해시킨 용액에 촉매 0.1 g을 넣어 분산시킨 후 색 변화를 관찰하여 촉매의 산도인 pKa 값의 범위를 선정하였다.

각 촉매의 산 밀도는 Hammett indicator 지시약 1.5 mL와 벤젠 유기용매 4.5 mL를 혼합한 용액에 촉매 0.1 g을 분산시켰으며 2.6 N n-부틸아민(n-butylamine)으로 적정하였다. 촉매가 분산된 용액의 색이 Hammett indicator 지시약의 염기성으로 변할 때까지 적정하였으며 하기식으로부터 제조 촉매의 산 밀도를 계산하였다[17].

$$\text{Acid density (mmol/g)} = B_c \times B_v / X_a \quad (1)$$

B_c는 n-부틸아민 농도(mmol/mL)이며, B_v는 n-부틸아민 적정량(mL), X_a는 촉매 질량(g)이다.

2.3. 반응실험

5-HMF로의 직접 전환 반응을 위한 반응장치는 Radleys사에서 제조한 carousel 12 plus reaction station의 45 mL 용량의 유리 튜브 반응기에서 수행하였다. 반응기 내부에 반응용매 1.96 g, 셀룰로우스 0.10 g, 금속염화물 촉매와 산 촉매 각각 0.02, 0.01 g을 넣고 반응시간과 반응온도에 따라서 마그네틱 바로 교반하여 실험을 수행하였다. 반응기의 온도가 목표 온도에 도달하였을 때부터 반응을 시작하는 시점이라 설정하였다. 반응 후에는 반응기를 상온으로 냉각하였으며 얻어진 반응물을 고성능 액체크로마토그래피(high performance liquid chromatography, HPLC, Shimadzu LC-20A)에 주입하여 5-HMF 및 부생성물의 수율을 분석하였다. 반응 후의 고체 잔여물은 증류수로 여러 번 세척 및 건조시킨 후 셀룰로우스의 전환율을 계산하였다. 셀룰로우스로부터 생성되는 수율, 셀룰로우스의 전환율, 생성물의 선택도는 하기식으로부터 계산하였다.

Product yield (%) =

$$\frac{\text{Cellulose conversion} \times \text{Product selectivity}}{100} \quad (2)$$

Cellulose conversion (%) =

$$1 - \frac{\text{Moles unreacted cellulose}}{\text{Moles cellulose}} \times 100 \quad (3)$$

Product selectivity (%) =

$$1 - \frac{\text{Moles product}}{\text{Moles cellulose reacted}} \times 100 \quad (4)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매 특성분석 및 효과

Table 1은 Hammett indicator를 사용하여 얻어진 고정화 산성 이온성 액체 촉매와 상용화 촉매인 Amberlyst-15와 DOWEX50x8에 대한 산도 및 산 밀도의 결과값을 나타내고 있다. 고정화 산성 이온성 액체 촉매 4종류는 약 $-5.6 < pK_a < -4.4$ 사이의 값을 나타내었으며, 4종류 모두 유사한 범위의 pK_a 값을 나타내었다. 상용화 촉매인 Amberlyst-15는 $-3.2 < pK_a < -2.4$ 의 범위에서, DOWEX50x8은 $-2.4 < pK_a < -0.2$ 범위의 pK_a 값을 확인할 수 있었다. 각 촉매의 산 밀도를 계산한 결과, 고정화 산성 이온성 액체 촉매는 4종류 모두 3.54-4.35 mmol/g 범위의 산 밀도를 확인할 수 있었다. Amberlyst-15 촉매는 4.62 mmol/g, DOWEX50x8은 1.99 mmol/g의 산 밀도를 확인하였으며, 제조 촉매가 Amberlyst-15와 DOWEX50x8보다 높은 산도를 지니고 있음을 확인할 수 있었다.

셀룰로우스의 5-HMF 직접 전환에서 다양한 산 촉매와 금속염화물 촉매를 사용하여 5-HMF의 수율에 미치는 영향을 평가하였다. Table 2에서는 전이금속을 포함하는 금속염화물과 SiO_2 -[ASBI]HSO₄을 함께 사용하여 5-HMF의 수율 결과이다.

Table 1. Acid strength and density of acid catalysts by Hammett indicator

Acid catalysts	Acid strength range (pKa)	Acid density (mmol/g)
SiO_2 -[ASBI]HSO ₄	$-5.6 < pK_a < -4.4$	3.54
SiO_2 -[ASBI]TfO	$-5.6 < pK_a < -4.4$	3.88
SiO_2 -[ASCBI]HSO ₄	$-5.6 < pK_a < -4.4$	4.02
SiO_2 -[ASCBI]TfO	$-5.6 < pK_a < -4.4$	4.35
Amberlyst-15	$-3.2 < pK_a < -2.4$	4.62
DOWEX50x8	$-2.4 < pK_a < -0.2$	1.99

Table 2. The effect of different metal chlorides on 5-HMF production from cellulose

Metal chlorides	Acid catalysts	5-HMF yield (%)
-	SiO_2 -[ASBI]HSO ₄	4.02
SnCl ₂	SiO_2 -[ASBI]HSO ₄	1.17
ZnCl ₂	SiO_2 -[ASBI]HSO ₄	0.75
CuCl ₂	SiO_2 -[ASBI]HSO ₄	6.92
InCl ₃	SiO_2 -[ASBI]HSO ₄	12.54
AlCl ₃	SiO_2 -[ASBI]HSO ₄	12.73
CrCl ₂	SiO_2 -[ASBI]HSO ₄	30.27
CrCl ₃	SiO_2 -[ASBI]HSO ₄	37.48
CrCl ₃ -6H ₂ O	SiO_2 -[ASBI]HSO ₄	40.05

반응실험 결과, Cr(III), Cr(II), Al(III), In(III), Cu(II), Sn(II), Zn(II)의 금속이온을 포함한 촉매순서로 5-HMF 수율이 높다는 것을 확인하였으며, 그 중 크롬을 포함하는 염화물에서 가장 높은 활성을 보였다. 이는 크롬 이온이 피라노스(pyranose) 형태의 글루코오스를 퓨라노스(furanose) 형태의 프루토오스로 전환시키는데 가장 낮은 활성화 에너지를 지닌다는 사실과 부합한다[18]. 또한, [BMIM]Cl 이온성 액체 용매에 대하여 5 mol%의 범위 내에 수화물을 포함할 경우, 셀룰로우스의 전환율이 더 증가한다는 결과와 부합하여 수화물 형태인 CrCl₃-6H₂O를 사용할 경우 무수화물인 CrCl₃보다 높은 5-HMF 수율을 보였다[19].

Figure 2는 다양한 산 촉매에 따른 생성물의 수율의 결과이다. 제조한 고정화 산성 이온성 액체 촉매 4종에 대하여 모두 63.2~64.4%의 전환율과 55.6~60.9%의 5-HMF 선택도를 확인할 수 있다. 고정화 산성 이온성 액체 촉매를 각각 비교하면 HSO₄ 음이온이 TfO 음이온보다 높은 활성을 보였으며, 브뢴스테드 산을 보이는 SO₃H 작용기가 루이스 산을 나타내는 SO₂Cl 작용기보다 높은 활성을 나타냈다. 무기산인 염산을 사용할 경우 불균일계 산 촉매에 비하여 셀룰로우스의 전환율은 높게 나타난 반면에 5-HMF의 선택도는 낮게 나타났다. 염산과 같은 균일계 산 촉매는 반응계 내에서 분자 수준에서 반응이 일어나기 때문에 셀룰로우스의 전환율은 높으나 선택적으로 5-HMF를 전환하기에는 어려움이 있다. 상용으로 사용되는 불균일계 산 촉매인 Amberlyst-15는 고정화 산성 이온성 액체 촉매에 비하여 낮은 5-HMF의 선택도를 보였으나, 레볼린산의 선택도가 높은 것으로 보아 5-HMF의 재수화 반응에 영향을 끼치는 것으로 판단된다. DOWEX50x8은 약 57.1%로 고정

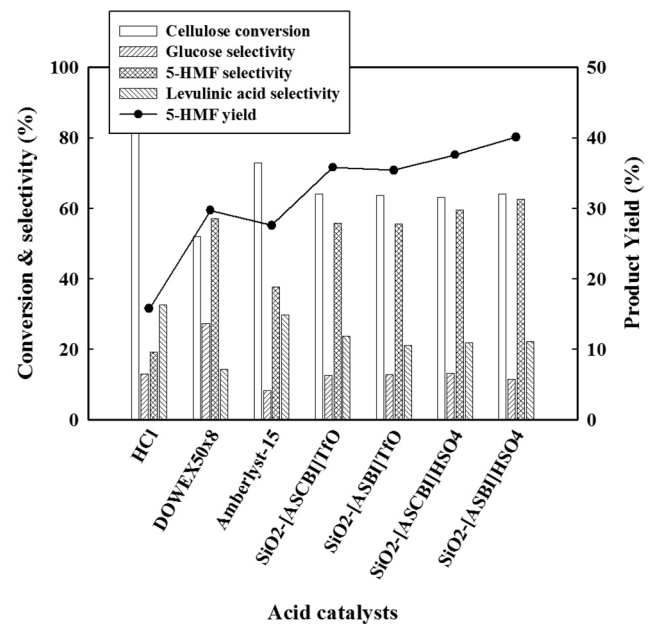


Figure 2. The correlation between product selectivity and acid catalysts. (conditions : cellulose (0.10 g), solvent (1.96 g), MCl_x (0.02 g), acid (0.01 g), 2 h); solvent : [BMIM]Cl, MCl_x : CrCl₃-6H₂O).

화 산성 이온성 액체 촉매를 사용할 경우와 비슷한 5-HMF 선택도를 나타냈으나 셀룰로오스의 전환율이 52.0%로 낮음을 보였다. 이를 통해 셀룰로오스로부터 5-HMF가 선택적으로 높게 전환되기 위해서는 사용되는 산 촉매의 적절한 산도 범위가 중요하다고 사료된다.

셀룰로오스의 5-HMF 직접 전환 반응은 가수분해, 이성질화와 탈수화 반응이 연속적으로 일어나야 한다. 3단계의 복잡한 반응은 각각 필요한 촉매가 다르며 사용되는 촉매에 따라서 생성물들이 변화될 수 있다. Figure 3은 셀룰로오스의 5-HMF 직접 전환 반응에서 4가지 형태의 촉매종류가 생성물에 어떠한 영향을 미치는지에 대한 결과를 나타내고 있다. 반응에 사용한 촉매의 종류는 먼저 이온성 액체 용매인 [BMIM]Cl를 단독으로 사용한 경우, [BMIM]Cl와 CrCl₃·6H₂O를 동시에 사용한 경우, [BMIM]Cl와 SiO₂-[ASBI]HSO₄를 동시에 사용한 경우 및 [BMIM]Cl, CrCl₃·6H₂O와 SiO₂-[ASBI]HSO₄를 동시에 사용한 형태로 나누었다. 첫 번째로 [BMIM]Cl 이온성 액체만을 사용할 때, 셀룰로오스의 전환율은 33.0%였고 글루코오스와 5-HMF가 각각 10.6, 4.0%로 낮게 생성되었다. 이는 [BMIM]Cl가 반응의 촉매적 기능보다 셀룰로오스를 용해시키는 용매로서의 기능으로만 작용한다는 것을 알 수 있다. [BMIM]Cl는 셀룰로오스의 단위체인 글루코오스의 C3와 C6에 위치한 수산기와 결합을 이루면서 구조를 깨어지게 한다. [BMIM]⁺은 전자쌍주개로 작용하는 산소원자와 결합하며, Cl⁻은 전자쌍받개로 작용하는 수소원자와 공유결합을 형성한다. 그 결과 셀룰로오스의 고분자 구조가 점차 깨어지면서 용해도가 증가하게 된다 [20,21]. 즉 반응에 사용한 [BMIM]Cl은 셀룰로오스의 단위체인 글루코오스의 수산기 결합을 분해하여 셀룰로오스의 용해도를 증가시키는 반응용매로 작용함을 알 수 있다.

반응용매 [BMIM]Cl 하에서 금속염화물계 촉매인 CrCl₃·6H₂O

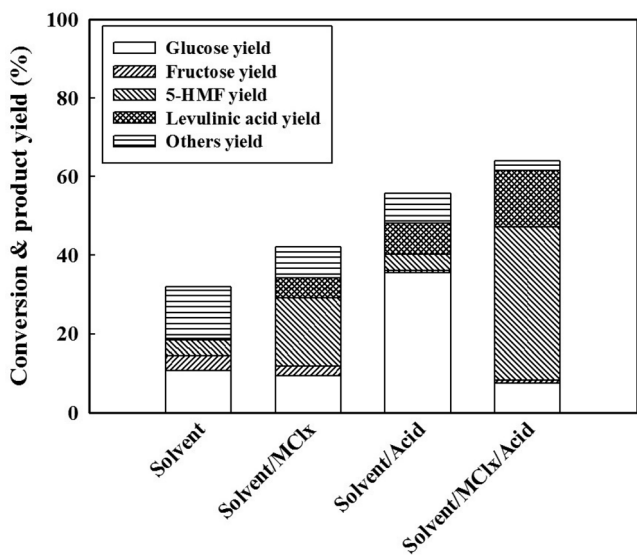


Figure 3. Direct conversion of cellulose into 5-HMF using different catalytic process. (conditions : cellulose (0.10 g), solvent (1.96 g), MCl_x (0.02 g), acid (0.01 g), 403 K, 2 h) ; solvent : [BMIM]Cl, MCl_x : CrCl₃·6H₂O, acid : SiO₂-[ASBI]HSO₄).

를 첨가하여 사용하였을 때, 셀룰로오스의 전환율은 46.0%로 증가하였으며 그와 동시에 5-HMF의 수율도 17.2%로 증가하는 경향을 보였다. 이는 CrCl₃·6H₂O가 셀룰로오스로부터 5-HMF를 직접 전환하는 데 촉매로 작용하는 것으로 판단된다. 먼저 CrCl₃·6H₂O가 지니는 수화물(H₂O)의 proton으로 인해 셀룰로오스의 1,4-글리코시딕 결합이 분해되면서 글루코오스가 생성된다. 가수분해 이후 생성된 글루코오스는 pyranose 구조를 띠게 되는데 이 때 크롬 이온을 통하여 furanose 구조의 프록토오스로 전환된다. 이후 탈수화 반응을 통해 5-HMF로 전환되어진다[22].

그러나 SiO₂-[ASBI]HSO₄를 첨가하여 사용하였을 때, 셀룰로오스의 전환율이 증가함과 동시에 글루코오스의 수율이 증가하였다. 이는 SiO₂-[ASBI]HSO₄가 지니고 있는 술폰산(SO₃H)의 작용기와 HSO₄ 음이온의 proton으로 인해 가수분해 효율이 증가한다고 사료된다[23]. 제조 촉매의 산도는 Hammtt indicator 적정을 통하여 측정하였는데 pKa 범위는 -5.6 < pKa < -4.4로 확인하였다. 그러나 -5.1 이하의 pKa 값에서 셀룰로오스의 전환율이 증가함과 동시에 글루코오스의 수율이 증가한다는 결과를 고려하면 제조촉매의 산도 범위는 -5.6 < pKa < -5.1이라 사료된다[24].

마지막으로, 두 촉매를 동시에 사용할 경우 5-HMF의 수율은 40%로써 단독으로 사용한 경우보다 크게 증가하였다. 이는 SiO₂-[ASBI]HSO₄를 사용함으로써 셀룰로오스의 전환율과 글루코오스의 수율이 증가하고 그와 동시에 CrCl₃·6H₂O를 통해 생성된 글루코오스가 5-HMF로 전환되어 수율이 증가하는 것으로 판단된다. 하지만 5-HMF의 수율이 증가하면서 레블린산의 수율도 증가하였다. 이는 레블린산은 산 촉매하에서 5-HMF의 재수화 반응에 의하여 생성되며, 이 반응계의 산 촉매인 SiO₂-[ASBI]HSO₄가 지니는 산 성질로 인해 5-HMF의 부반응인 재수화 반응이 일어나 레블린산이 생성된다는 것을 알 수 있다.

3.2. CrCl₃·6H₂O/SiO₂-[ASBI]HSO₄ 촉매하에서의 생성물 변화

Figure 4는 셀룰로오스의 5-HMF 직접 전환반응에서 가장 우수한 활성을 보인 CrCl₃·6H₂O/SiO₂-[ASBI]HSO₄의 촉매하에서의 반응온도에 따른 셀룰로오스의 전환율 및 생성물의 변화를 나타내고 있다. 반응온도가 증가할수록 셀룰로오스의 전환율이 31.0에서 74.0%로 증가하였고 5-HMF의 선택도도 373에서 403 K까지 11.6에서 60.9%로 증가하였다. 그러나 413 K의 반응온도에서는 5-HMF의 선택도가 47.4%로 감소하는 경향을 알 수 있는데 이는 레블린산의 선택도가 22.3에서 38.7%만큼 급격한 증가에 의한 것으로 판단되며, 403 K 보다 높은 반응온도에서는 셀룰로오스의 5-HMF로 직접 전환보다 5-HMF의 재수화 반응의 활성이 높아져 레블린산으로 전환되는 것이라 사료된다.

Figure 5는 CrCl₃·6H₂O/SiO₂-[ASBI]HSO₄ 촉매하에서의 반응시간에 따른 셀룰로오스의 전환율 및 생성물의 변화 결과이다. 반응시간이 증가할수록 셀룰로오스의 전환율이 57.0에서

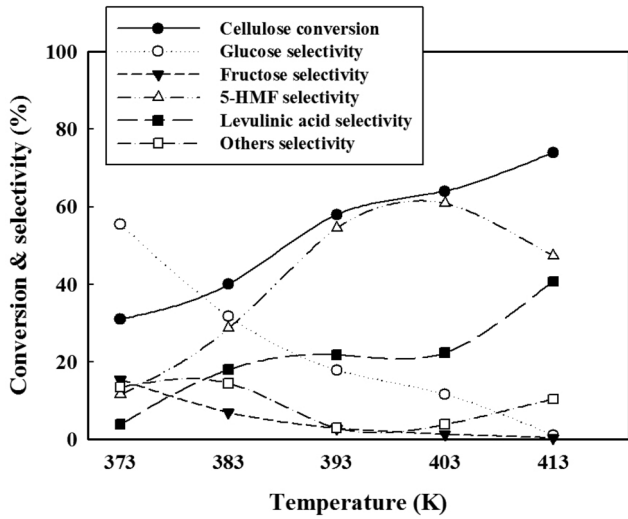


Figure 4. The effect of reaction temperature on conversion and selectivity from cellulose. (conditions : cellulose (0.10 g), solvent (1.96 g), MCl_x (0.02 g), acid (0.01 g), 2 h) ; solvent : [BMIM]Cl, MCl_x : $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, acid : SiO_2 -[ASBI]HSO₄).

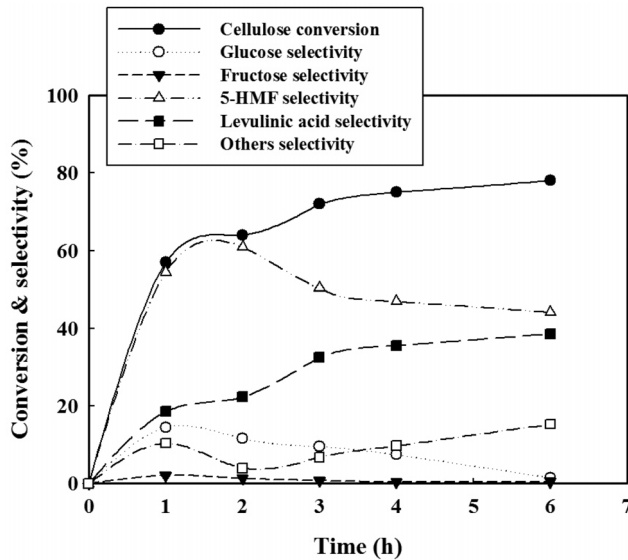


Figure 5. The effect of reaction time on conversion and selectivity from cellulose. (conditions : cellulose (0.10 g), solvent (1.96 g), MCl_x (0.02 g), acid (0.01 g), 403 K,) ; solvent : [BMIM]Cl, MCl_x : $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, acid : SiO_2 -[ASBI]HSO₄).

78.0%로 증가하는 경향을 보이거나 5-HMF의 선택도는 2시간에서 60.9%로 나타난 후 2시간 이후부터 44.1%로 감소한다는 것을 알 수 있었다. 그와 동시에 레블린산의 선택도는 18.6%에서 38.6%까지 지속적으로 증가하는 경향을 보였다. 이는 셀룰로우스의 5-HMF 직접전환 반응이 연속적으로 일어나는 반응이므로 반응시간이 증가할수록 연속반응의 최종산물인 레블린산의 선택도가 증가하였다고 사료되며, 셀룰로우스로부터 5-HMF의 높은 선택도를 얻기 위해서는 적절한 반응시간이 필요하다는 것을 알 수 있다.

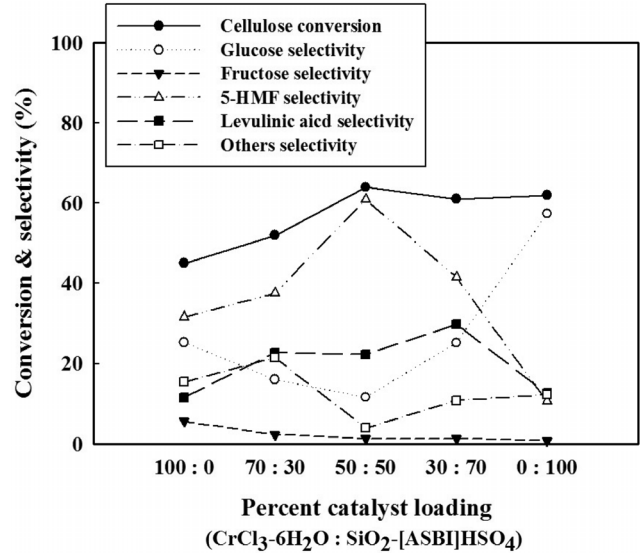


Figure 6. The effect of catalyst loading on conversion and yield from cellulose. (conditions : cellulose (0.10 g), solvent (1.96 g), 403 K, 2 h) ; solvent : [BMIM]Cl, MCl_x : $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, acid : SiO_2 -[ASBI]HSO₄).

Figure 6은 셀룰로우스에서 5-HMF 직접 전환반응에서 $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ 와 SiO_2 -[ASBI]HSO₄의 중량비에 따른 전환율 및 생성물의 변화 결과이다. 먼저 $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ 와 SiO_2 -[ASBI]HSO₄ 중량비 50 : 50 비율일 때 5-HMF의 선택도가 60.9%로 가장 높게 나타났다. 또한 단독으로 $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ 와 SiO_2 -[ASBI]HSO₄를 사용한 경우보다 동시에 사용하였을 때 5-HMF의 선택도가 높다는 것을 알 수 있다. 그러나 SiO_2 -[ASBI]HSO₄의 촉매 중량비가 50 이상일 때 레블린산의 선택도가 증가하였으며, 이는 SiO_2 -[ASBI]HSO₄가 지니는 강산성으로 인해 5-HMF가 레블린산으로 전환되는 것이라 판단된다.

3.3. SiO_2 -[ASBI]HSO₄ 촉매의 재사용성 평가

반응 후, SiO_2 -[ASBI]HSO₄ 촉매의 재사용성 평가 결과는 Table 3에 나타내었다. 반응 이후 반응용매에 불균일계로 존재하는 SiO_2 -[ASBI]HSO₄ 촉매는 필터링을 통하여 회수하고 건조시킨 후 재사용하였다. 5회까지 사용한 결과 촉매의 활성이 약 17.5% 감소되었으며 이는 술폰산(SO₃H) 작용기를 지닌 고정화 산성 이온성 액체 촉매의 반응활성이 크게 감소되지

Table 3. The reusability of SiO_2 -[ASBI]HSO₄ on direct conversion from cellulose to 5-HMF

Individual run	5-HMF yield (%)
1	40.05
2	38.14
3	37.22
4	34.87
5	33.18

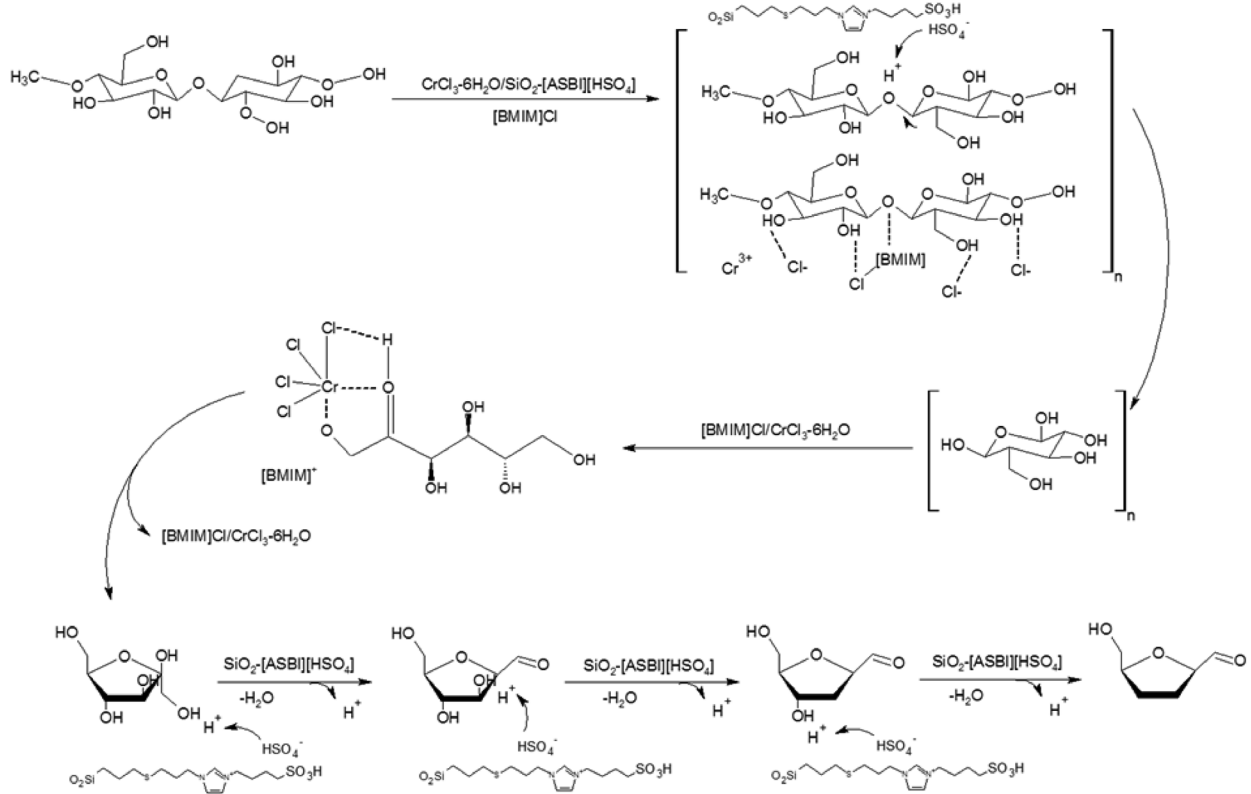


Figure 7. Proposal mechanism for direct conversion of cellulose to 5-HMF.

않고 유지될 수 있으며, 재사용이 가능하다는 것을 알 수 있다. 더욱이 이와 같은 특성을 지닌 고정화 산성 이온성 액체 촉매가 다양한 반응에서 활용될 수 있음을 보인다[25-28].

3.4. 반응메커니즘 평가

Figure 7에서는 본 연구에서 사용된 각각의 용매 및 촉매가 셀룰로오스의 5-HMF 직접 전환반응 메커니즘을 나타내었다. 가수분해 반응에 의해 셀룰로오스가 지니는 1,4-글리코시드 결합이 깨지게 된다. 이 때 SiO₂-[ASBI]HSO₄ 촉매의 수소이온이 글리코시드 결합의 산소원자와 결합하고 동시에 CrCl₃·6H₂O의 염화이온이 수산화작용기의 수소원자와 결합하게 된다. 또한, 용매로 사용된 이온성 액체 [BMIM]Cl에서 1-butyl-3-methylimidazolium 양이온이 글리코시드 결합의 산소원자와 공유결합을 이루게 된다. 이와 같은 용매와 촉매의 영향을 통해 글리코시드 결합이 끊어지게 되면서 단당류인 글루코오스로 전환되는 것으로 판단된다. 이후, CrCl₃·6H₂O의 크롬 이온이 생성된 글루코오스의 일반적 고리형 구조인 피라노스를 개환시켜 프루토오스로 전환시키는 주요한 역할을 한다. 프루토오스는 다시 SiO₂-[ASBI]HSO₄ 촉매의 수소이온이 수산화작용기와 결합되어 단계적으로 3개의 물분자가 빠지게 되고 최종적으로 5-HMF가 생성된다. 그러나 반응 중, SiO₂-[ASBI]HSO₄ 촉매의 수소이온이 과량으로 존재하여 재수화 반응을 통한 레불린산으로 전환되기 때문에 5-HMF의 선택도가 감소되는 것이라 사료된다[29].

4. 결론

실리카겔에 담지된 산성 이온성 액체와 금속염화물 촉매를 이용하여 셀룰로오스의 5-HMF 직접 전환반응을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. CrCl₃·6H₂O와 SiO₂-[ASBI]HSO₄ 촉매를 동시에 사용하였을 때 높게 나타났으며, 특히 403 k, 2시간 동안 반응시킨 결과, 5-HMF 수율은 40%로 높게 나타내었다. 본 연구에서 사용된 촉매 반응계에서 Cr(III)을 포함한 CrCl₃·6H₂O 금속염화물에서 가장 높은 활성을 보였으며, 제조한 촉매가 상용화 촉매인 무기산(H₂SO₄, HCl)과 불균일계 산 촉매(Amberlyst-15, DOWEX50x8)에 비하여 선택적으로 높은 활성을 보인다는 것을 알 수 있었다. 산 촉매에 따른 5-HMF의 수율은 촉매가 지니는 산도에 따라서 선택적으로 5-HMF가 전환됨과 동시에 5-HMF의 재수화 반응을 일으켜 레불린산으로 전환되는 것을 확인하였다.

감사

본 연구는 부경대학교 자율창의기술연구비(C-D-2013-0562)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

- Hubber, G. W., Ghgheda, J. N., Barrett, C. J., and Dumesic, J. A., "Production of Liquid Alkanes by Aqueous-Phase

- Processing of Biomass-Derived Carbohydrates,” *Science*, **308**, 1446-1450 (2005).
2. Petrus, L., and Noordermeer, M. A., “Biomass to Biofuels, A Chemical Perspective,” *Green Chem.*, **8**, 861-867 (2006).
 3. Zakrzewska, M. E., Ewa B. E., and Bogel R., “Ionic Liquid-Mediated Formation of 5-Hydroxymethylfurfural-A Promising Biomass-Derived Building Blok,” *Chem. Rev.*, **111**, 397-417 (2011).
 4. Zartman, W. H., and Adkins, H., “Hydrogenolysis of Sugars,” *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 4559-4563 (1993).
 5. Qi, X., Watanabe, M., Aida, T. M., and Smith, R. L., “Catalytic Conversion of Fructose and Glucose into 5-Hydroxymethylfurfural in Hot Compressed Water by Microwave Heating,” *Catal. Commun.*, **9**, 2244-2249 (2008).
 6. Rinaldi, R., and Schijth, F., “Design of Solid Catalysts for the Conversion of Biomass,” *Energy Environ. Sci.*, **2**, 192-196 (2009).
 7. Olusola O. J., Sudip, M., Lamidi, A. U., Kolawole, O. A., Olayinka, O. A., Tolu, O. S., Satanand, S., and Rashmi, C., “Towards the Conversion of Carbohydrate Biomass Feedstocks to Biofuels via Hydroxymethylfurfural,” *Energy Environ. Sci.*, **3**, 1833-1850 (2010).
 8. Akien, G. R., Qi, L., and Horvath, I. T., “Molecular Mapping of the Acid Catalysed Dehydration of Fructose,” *Chem. Commun.*, **48**, 5850-5852 (2012).
 9. Swatloski, R. P., Spear, S. K., Holbrey, J. D., and Rogers, R. D., “Dissolution of Cellulose with Ionic Liquids,” *J. Am. Chem. Soc.*, **12**, 4974-4975 (2002).
 10. Li, C., Zhang, Z., and Zhao, Z. K., “Direct Conversion of Glucose and Cellulose to 5-Hydroxymethylfurfural in Ionic Liquid under Microwave Irradiation,” *Tetrahedron Lett.*, **50**, 5403-5405 (2009).
 11. Su, Y., Brown, H. M., Huang, X., Zhou, X., Amonette, J. E., and Zhang, Z. C., “Single-step Conversion of Cellulose to 5-Hydroxymethylfurfural (HMF), A versatile Platform Chemical,” *Appl. Catal. A: General*, **361**, 117-122 (2009).
 12. Kim, B. R., Jeong, J. W., Lee, D. H., Kim, S. Y., Yoon, H. J., Lee, Y. S., and Cho, J. K., “Direct Transformation of Cellulose into 5-Hydroxymethyl-2-furfural Using Combination of Metal Chlorides in Imidazolium Ionic Liquid,” *Green Chem.*, **13**, 1503-1506 (2011).
 13. Binder, J. B., and Raines, R. T., “Simple Chemical Transformation of Lignocellulosic Biomass into Furans for Fuels and Chemicals,” *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 1979-1985 (2009).
 14. Tao, F., Song, H., and Chou, L., “Catalytic Conversion of Cellulose to Chemicals in Ionic Liquid,” *Carbohydrate Res.*, **346**, 58-63 (2011).
 15. Vasile, I. P., and Christopher, H., “Catalysis in Ionic Liquids,” *Chem. Rev.*, **107**, 2615-2665 (2007).
 16. Choi, J. H., Park, Y. B., Lee, S. H., Cheon, J. K., and Woo, H. C., “The Esterification of Oleic Acid Using Acidic Ionic Liquid Catalysts Immobilized on Silica Gel,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**, 583-588 (2010).
 17. Muruvet Y., Mehmet A., Yalcin, T., and Kadir, Y., “Acidity of Silica-Alumina Catalysts by Amine Titration Using Hammett Indicators and FT-IR Study of Pyridine Adsorption,” *Turkish J. Chem.*, **23**, 319-327 (1999).
 18. Guan, J., Cao, Q., Guo, X., and Mu, X., “The Mechanism of Glucose Conversion of 5-Hydroxymethylfurfural Catalyzed by Metal Chlorides in Ionic Liquid: A Theoretical Study,” *Computat. Theoretical Chem.*, **963**, 453-462 (2010).
 19. Vanoye, L., Fanselow, M., Holbrey, J. D., Atkins, M. P., and Seddon, K. R., “Kinetic Model for The Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass in the Ionic Liquid, 1-Ethyl-3-Methyl-Imidazolium Chloride,” *Green Chem.*, **11**, 390-396 (2009).
 20. Feng, L., and Chen, Z.-L., “Research Progress on Dissolution and Functional Modification of Cellulose in Ionic Liquids,” *J. Molecular Liquids*, **142**, 1-5 (2008).
 21. Kosan, B., Michels, C., and Meister, F., “Dissolution and Forming of Cellulose with Ionic Liquids,” *Cellulose*, **15**, 59-66 (2008).
 22. Zhao, H., Holladay, J. E., Brown, H., and Zhang, Z. C., “Metal Chlorides in Ionic Liquid Solvents Convert Sugars to 5-Hydroxymethylfurfural,” *Science*, **316**, 1597-1600 (2007).
 23. Kitano, M., Yamaguchi, D., Sugauma, S., Nakajima, K., Kato, H., Hayashi, S., and Hara, M., “Adsorption-Enhanced Hydrolysis of β -1,4-Glucan on Graphene-Based Amorphous Carbon Bearing SO₃H, COOH, and OH Groups,” *Langmuir*, **25**, 5068-5075 (2009).
 24. Silvia M. R., Jose M. C., and Jose L. G., “High Glucose Yields from The Hydrolysis of Cellulose Dissolved in Ionic Liquids,” *Chem. Eng. J.*, **181-182**, 538-541 (2012).
 25. Zhang, C., Fu, Z., Liu, Y., Dai, B., Zou, Y., Gong, X., Wang, Y., Deng, W., Wu, H., Xu, Q., Steven, R. K., and Yin, D., “Ionic Liquid-Functionalized Biochar Sulfonic Acid as A Biomimetic Catalyst for Hydrolysis of Cellulose and Bamboo under Microwave Irradiation,” *Green Chem.*, **14**, 1928-1934 (2012).
 26. Miao, J.-M., Wan, H., Saho, Y.-B., Guan, G.-F., and Xu, B., “Acetalization of Carbonyl Compounds Catalyzed by Acidic Ionic Liquid Immobilized on Silica Gel,” *J. Molecular Catal. A: Chem.*, **348**, 77-82 (2011).
 27. Miao, J.-M., Wan, H., and Guan, G.-F. “Synthesis of Immobilized Bronsted Acidic Ionic Liquid on Silica Gel as heterogeneous Catalyst for Esterification,” *Catal. Commun.*, **12**, 353-356 (2012).
 28. Feher, C., Krivan, E., Hancsok, J., and Skoda, R.-F., “Oligomerisation of Isobutene with Silica Supported Ionic Liquid Catalysts,” *Green Chem.*, **14**, 403-409 (2012).
 29. Ding, Z.-D., Shi, J.-C., Xiao, J.-J., Gu, W.-X., Zheng, C.-G., and Wang, H.-J., “Catalytic Conversion of Cellulose 5-hydroxymethyl Furfural Using Acidic Ionic Liquids and Co-catalyst,” *Carbohydrate Polym.*, **90**, 792-798 (2012).