제올라이트에 담지된 백금 촉매를 이용한 셀룰로우스의 폴리올로의 직접 전환

유수진 · 백인구 · 박은덕^{*,†}

아주대학교 에너지시스템학부
443-749 경기도 수원시 영통구 원천동 산 5
*아주대학교 화학·신소재공학부
443-749 경기도 수원시 영통구 원천동 산 5
(2011년 11월 30일 접수, 2012년 1월 11일 채택)

Direct Conversion of Cellulose into Polyols over Pt Catalysts Supported on Zeolites

Su Jin You, In Gu Baek and Eun Duck Park^{*,†}

Division of Energy Systems Research, Ajou University, San 5 Woncheon-dong, Yeongtong-gu, Suwon 443-749, Korea

**Division of Chemical Engineering and Materials Engineering,*

Ajou University, San 5 Woncheon-dong, Yeongtong-gu, Suwon 443-749, Korea

(Received 30 November 2011; accepted 11 January 2012)

요 약

셀룰로우스를 폴리올로 전환하기 위해 수소의 존재하에서 다양한 제올라이트에 담지된 백금촉매를 비교 연구하였다. 사용한 제올라이트로는 mordenite, Y, ferrierite, 그리고 β 이며 비교를 위하여 γ - Al_2O_3 , SiO_2 - Al_2O_3 , 그리고 SiO_2 에 담지한 백금촉매도 사용하였다. 촉매의 물리적 특성은 등온 질소흡착실험을 통하여 분석하였으며 표면 산점의 특성은 암모니아 승온탈착분석법으로 파악하였고 백금의 담지량은 유도결합플라즈마분광법을 사용하여 확인하였으며 백금의 분산도는 일산화탄소의 화학흡착과 투과전자현미경 사진을 통하여 결정하였다. 셀룰로우스의 전환율은 주로 반응온도나 반응시간에 영향을 받는 것으로 나타났는데, 이는 고온의 물에서 발생하는 가역적인 수소이온 때문이다. 사용한 촉매중에서 폴리올의 수득률은 Pt/H-mordenite(20)을 사용하였을 때에 가장 높게 나타났으며, Pt/Na-zeolite의 경우 Pt/H-zeolite에 비하여 활성이 낮은 것을 확인할 수 있었다. 폴리올의 수득률은 표면산점의 농도와 관련이 있음을 확인할 수 있었으며, 외부표면적 또한 폴리올의 수득에 영향을 주는 것을 확인할 수 있었다.

Abstract – The direct conversion of cellulose into polyols in H_2 was examined over Pt catalysts supported on various zeolites, viz., mordenite, Y, ferrierite, and β . For comparison, Pt catalysts supported on γ - Al_2O_3 , SiO_2 - Al_2O_3 , and SiO_2 were also tested. The physical properties of the catalysts were probed with N_2 physisorption. The surface acidity was measured with temperature programmed desorption of ammonia (NH_3 -TPD). The Pt content was quantified with inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES). The Pt dispersion was determined with CO chemisorptions and transmission electron microscopy (TEM). The conversion of cellulose appeared to be mainly dependent on the reaction temperature and reaction time because it depends on the concentration of H^+ ions reversibly formed in hot water. Pt/H-mordenite (20) showed the highest yield to polyols among the tested catalysts. Pt/H-zeolite was superior to Pt/Na-zeolite for this reaction. The polyol yield was dependent on the surface acid density and the external surface area.

Key words: Cellulose, Polyol, Platinum, Zeolite, Hydrogenolysis

1. 서 론

화석자원의 고갈과 지구 온난화 등 환경문제가 대두됨에 따라 이를 극복하기 위한 방안으로서 재생가능 자원의 활용에 대한 관심이 높아지고 있다. 그 중 바이오매스(biomass)는 궁극적으로 이산화탄소를 배출하지 않는 자원으로 평가되고 있으며 기본원소인 C, H, O를 풍부하게 가지고 있기 때문에 일반적인 화학물질로 전환하기에도

용이하다. 이 장점들에 의거하여, 바이오매스로부터 연료와 화학물질로 전환을 하기 위한 많은 방법과 가능성이 제시되었다[1].

바이오매스의 대부분을 차지하고 있는 목질계는 다양한 주요 고분자로 구성되어 있다. 즉, 셀룰로우스(cellulose, 40-50%), 헤미셀룰로우스(hemicelluloses, 25-30%), 그리고 리그닌(lignin, 25-30%)으로 주로 구성되어 있다. 그 중 셀룰로우스는 매우 풍부하고 인간이 식용으로 바로 이용할 수 없는 물질이기 때문에 연료와 화학물질로 전환하기에 매우 바람직한 출발물질이다. 하지만 셀룰로우스는 β -1,4 글리코시딕 결합(β -1,4 glycosidic bond)과 수소결합으로 이루어진

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

견고한 결정성 구조로서, 셀룰로우스가 원하는 물질로의 전환을 어렵게 할 뿐만 아니라 분해조차도 어렵게 한다. 이러한 결점을 극복하기 위하여, 밀링, 분쇄, 조사, 증기, 용해, 알칼리, 산, 팽윤, 산화 등과 같은 여러 가지 셀룰로우스의 분해방법이 다양하게 제시되고 있다[2]. 이러한 셀룰로우스의 분해방법을 전처리 공정에 두면 높은 수득률의 연료와 화학물질을 얻을 수 있지만, 사실상 공정의 비용효과 문제 때문에 상업화에 어려움이 있다. 따라서 전처리 공정 없이 셀룰로우스를 연료와 화학물질로 전환하는 공정의 연구의 필요성이 대두되고 있다.

함산소 탄화수소(oxygenated hydrocarbon)를 이용하여 수소를 생성하는 수상개질반응(aqueous-phase reforming)이 제시된 이후로[3], 바이오매스로부터 폴리올 생성의 중요성이 눈에 띄게 관심을 받고 있다. 유용한 원료이자 화학물질인 수소의 생성은 매우 중요하며[3], 더해서 폴리올도 그 자체만으로 상업적으로 매우 중요하다. 그 주요 적용범위는 PET (polyethylene terephthalate) 생성에 혼성중합체, 식품 산업에 향신료, 부동액, 잉크 등으로 다양하게 사용된다.

셀룰로우스를 이용하여 폴리올로 전환을 하는 반응은 다음과 같은 문헌에 보고되었다[4-19]. 수소 존재하에서, Pt/ γ - Al_2O_3 [4], Ru/C[5], Ru/CNT[6,7], Pt/Na(H)-ZSM-5[8], Pt/carbon black[9]과 같은 귀금속이 담지된 촉매들이 제시되었다. 귀금속 촉매 이외에도 다양한 비귀금속 촉매가 제시되었다[10-12]. Ni- W_2C /activated carbon[10], Ni-W/SBA-15[11], 그리고 Ni- W_xC /CMK-3[12]은 에틸렌 글리콜(ethylene glycol)에 높은 수득률을 얻을 수 있다고 보고되었으며, Ni_2P /activated carbon은 소르비톨(sorbitol)을 효율적으로 얻을 수 있다고 보고되었다[13]. 또한 이온성 액체(ionic liquid)[14], 헤테로폴리산과 Ru/C를 동시에 사용한 경우[15,16], 미네랄 산과 Ru/C를 동시에 사용한 경우[17,18], 미네랄 산과 Ru/USY를 동시에 사용한 사례[19]가 최근에 제시되었다.

셀룰로우스의 전환을 공업적으로 적용시킬 수 있는지 가능성을 확인하기 위하여, 본 연구에서는 공업적으로 가장 일반적으로 사용되는 고체산 촉매인 제올라이트를 사용하여 셀룰로우스의 폴리올로의 직접전환을 수행하여 보았다. 제올라이트는 촉매적 유용성(일정한 미세기공(micropore), 넓은 범위의 산점, 선택도 조절의 가능성)과 공정적으로서의 유연성(유체와의 쉬운 분리, 높은 공정 온도에서의 안정성, 재생시킬 수 있는 가능성, 무독성, 무부식성) 덕분에 공업적인 공정에 적용하기에 매우 적합하다[20]. 제올라이트는 정사면체인 TO_4 로 구성되어 있는(T는 일반적으로 Si나 Al) 결정성 알루미늄규산염(aluminosilicate)이며, 그 제올라이트의 가장 기본 단위의 배열(대표적으로 소달라이트(sodalite))은 채널의 크기, 모양, 차원성에 영향을 줄 뿐만 아니라 산점의 종류 및 농도에도 영향을 준다.

귀금속이 담지된 제올라이트의 경우 수소화반응(hydrogenation), 이성화 반응(isomerization), 크래킹 반응(cracking)등에 효율적인 촉매라고 알려져 있다[20,21]. 본 연구에서는 비슷한 산점의 양을 가지고 있는 다양한 제올라이트를 이용하여, 제올라이트의 구조 및 산점이 셀룰로우스의 폴리올로의 전환에 어떻게 영향을 주는지 연구하였다. 추가적으로 γ - Al_2O_3 , SiO_2 - Al_2O_3 , 그리고 SiO_2 를 지지체로 하여 동일한 반응에 적용을 하여 비교해 보았다.

2. 실험방법

2-1. 촉매 제조

사용된 지지체는 다음과 같다: Na-mordenite ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=13$, Zeolyst, CBV10A, $S_{\text{BET}}=383 \text{ m}^2/\text{g}$), Na-Y ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5.1$, Tosoh, 320NAA, $S_{\text{BET}}=823 \text{ m}^2/\text{g}$), NH_4 -mordenite ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=20$, Zeolyst, CBV21A, $S_{\text{BET}}=480 \text{ m}^2/\text{g}$), H-Y ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5.1$, Zeolyst, CBV400, $S_{\text{BET}}=631 \text{ m}^2/\text{g}$), NH_4 -ferrierite ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=20$, Zeolyst, CP914C, $S_{\text{BET}}=390 \text{ m}^2/\text{g}$), H- β ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=25$, Zeolyst, CP814E, $S_{\text{BET}}=508 \text{ m}^2/\text{g}$), γ - Al_2O_3 (Strem, $S_{\text{BET}}=213 \text{ m}^2/\text{g}$), SiO_2 - Al_2O_3 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6.6$, Sigma, $S_{\text{BET}}=572 \text{ m}^2/\text{g}$), SiO_2 (Sigma-Aldrich, $S_{\text{BET}}=348 \text{ m}^2/\text{g}$). 백금 전구체로 tetrammine platinum(II) nitrate를 사용하여 백금의 함량이 1 wt%가 되도록 촉매를 제조하였다. Pt/ γ - Al_2O_3 , Pt/ SiO_2 - Al_2O_3 , 그리고 Pt/zeolite는 건식 함침법으로 제조를 하였으며 Pt/ SiO_2 는 습식 함침법으로 제조를 하였다. 담지된 촉매들은 773 K에서 소성을 하였다. 모든 촉매는 반응을 하기 전에 1 시간 동안 수소를 흘려주면서 673 K에서 환원을 시켰다.

2-2. 촉매의 특성 분석

촉매의 BET 표면적은 액체질소의 온도에서 Autosorb-1 (Quantachrome)를 사용하여 질소의 물리흡착을 통하여 결정하였다. 측정 전에, 촉매는 473 K에서 6 시간 동안 진공상태로 전처리 하였다. 촉매의 미세 기공 표면적(micropore surface area)과 미세 기공 부피(micropore volume), 그리고 외부 표면적(external surface area)은 t-plot을 사용하여 계산하였다[22]. 각각의 값을 Table 1에 나타내었다.

제조된 촉매들의 백금 함량을 분석하기 위하여 유도결합 플라즈마 분광법(inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy, ICP-AES, JY-70Plus, Jobin-Yvon)을 수행하였으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

사용된 모든 촉매의 일산화탄소 화학흡착량은 Autochem 2910 (Micromeritics)와 열전도도 검출기를 사용하여 일산화탄소의 소모된 양을 측정하여 얻을 수 있었다. 촉매를 수소에 의해서 673 K에서 1

Table 1. Physical properties of the supported platinum catalysts

Catalyst ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)	BET surface area (m^2/g)	Micropore surface area (m^2/g) ^a	External surface area (m^2/g) ^a	Micropore volume (cm^3/g) ^a
Pt/Na-mordenite(13)	365	243	122	0.10
Pt/Na-Y(5.1)	454	368	47	0.19
Pt/H-mordenite(20)	463	325	138	0.14
Pt/H-Y(5.1)	593	455	138	0.19
Pt/H-ferrierite(20)	343	237	106	0.10
Pt/H- β (25)	545	286	259	0.15
Pt/ γ - Al_2O_3	184	0	184	0
Pt/ SiO_2 - Al_2O_3	467	0	467	0
Pt/ SiO_2	313	0	313	0

^aThe data were obtained by the t-plot method [22].

Table 2. Chemical properties of the supported platinum catalysts

Catalyst (SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	Pt content (wt%) ^a	CO chemisorption		The average particle size of Pt (nm) ^b	Acid amount (μmol NH ₃ /g) ^c
		CO uptake (μmol/g)	CO/Pt (%)		
Pt/Na-mordenite(13)	0.95	4.7	10	4.4±1.9	910
Pt/Na-Y(5.1)	0.84	6.9	16	2.9±0.7	214
Pt/H-mordenite(20)	0.94	5.6	12	4.1±1.4	624
Pt/H-Y(5.1)	0.84	9.8	23	1.8±1.3	486
Pt/H-ferrierite(20)	0.86	9.4	22	1.9±2.5	609
Pt/H-β(25)	1.06	20.9	39	1.7±2.7	474
Pt/γ-Al ₂ O ₃	0.84	17.5	41		407
Pt/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	1.04	5.1	10		476
Pt/SiO ₂	0.65	10.8	33		0

^aThe bulk composition was analyzed by ICP-AES.

^bThe average particle size of Pt was determined based on the bright-field TEM images.

^cThe total acidity was determined by quantifying the desorbed NH₃ by NH₃-TPD.

시간 동안 환원시킨 후에 상온으로 식혀서 전처리 하였다. 일산화탄소의 화학흡착은 300 K에서 헬륨을 30 ml/min을 흘리면서 일산화탄소의 펄스 주입으로 진행하였다.

제조된 촉매의 산량과 산세기를 파악하기 위하여 암모니아 승온탈착분석(temperature programmed desorption of ammonia, NH₃-TPD)을 열전도도 검출기가 장착된 Autochem 2910 (Micromeritics)과 질량 분석기(mass spectrometer, QMS 200, Pfeiffer Vacuum)를 사용하여 수행하였다. 촉매는 헬륨을 흘리면서 873 K에서 1시간 동안 전처리한 후 423 K까지 식혔다. 전처리된 촉매에 3 vol.% NH₃/He을 423 K에서 30 분 동안 흘려주어 암모니아를 충분히 흡착시켜 주고 헬륨을 1 시간 동안 흘려주어 퍼지를 해주었다. 후에 423 K에서 873 K까지 5 K/min의 속도로 온도를 올려주면서 열전도도 검출기와 질량 분석기를 확인하였다.

담지된 백금의 입자크기를 확인하기 위하여 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM, JEM-2100F (JEOL))을 이용하여 200 kV에서 분석을 수행하였다.

2-3. 반응 실험

셀룰로오스의 수소화반응을 통한 폴리올의 전환은 회분식 반응기에서 수행하였다. 사용된 미정질 셀룰로오스(Aldrich, microcrystalline)는 84%의 결정성을 가지고 있다[23]. 셀룰로오스 500 mg, 촉매 50 mg, 그리고 증류수 30 ml를 함께 섞은 다음, 그 혼합물을 85 ml의 고압 반응기에 넣어주었다. 그 반응기에 상온에서 수소를 6 MPa까지 채운 후 온도를 올리면서 700 rpm에서 반응시켰다. 반응기의 온도가 목표 온도에 도달하였을 때가 반응시간이 0이라 설정하였다. 반응 후에 고압반응기는 상온으로 식혔으며 얻어진 반응물을 원심분리를 한 후에 상등액을 따라내었다. 상등액은 0.2 μm 필터로 걸러주었으며 고성능 액체크로마토그래피(High Performance Liquid Chromatography, HPLC, YL 9100)와 RI 검출기(YL 9170)를 사용하여 폴리올의 수득률을 분석하였다. 반응 후의 고체 잔여물은 물로 여러 번 행귀준 후에 353 K에서 충분히 건조를 해주었다. 건조를 한 잔여물은 셀룰로오스의 전환율을 계산하는 데 이용되었다. 셀룰로오스의 전환율과 폴리올의 수득률을 계산하기 위하여 (1)과 (2)와 같은 식이 사용되었다.

$$X_R(\%) = (M_{R0} - M_R) / M_{R0} \times 100 \quad (1)$$

$$Y_P(\%) = M_P / (M_{R0} \times y_C) \times 100 \quad (2)$$

X_R 는 셀룰로오스의 전환율이며, M_{R0} 는 반응전의 셀룰로오스의 무

게, M_R 는 반응후의 셀룰로오스의 무게이다. Y_P 는 폴리올의 수득률이며, M_P 는 생성된 폴리올의 탄소 무게, y_C 는 CHN 원소분석을 통한 셀룰로오스의 탄소의 질량분율이다[23].

3. 결과 및 고찰

사용한 촉매의 BET 비표면적, 미세 기공 비표면적, 외부 비표면적, 미세 기공 부피를 N₂ 물리흡착을 통하여 결정하였으며, Table 1에 나타내었다. 백금을 담지한 촉매의 물리적 특성과 기존에 제시된 지지체 자체의 물리적 특성을 비교하였을 때, 그 물리적 특성의 변화가 크지 않음을 확인할 수 있었다[24]. 촉매의 물리적 특성에서, Pt/Na-Y(5.1)은 외부 비표면적이 47 m²/g로 가장 작은 값을 보였으며, Pt/H-β(25)의 경우 외부 비표면적이 259 m²/g로 제일 큰 값을 보였다. 그 외의 백금 담지 제올라이트 촉매들은 106-138 m²/g의 외부 비표면적을 보였으며 크게 차이가 나지 않았다.

촉매의 산점을 파악하기 위하여, 암모니아 승온탈착분석을 수행하였으며 Fig. 1에 나타내었다. 지지체의 표면에 있는 산점은 가수분해 반응과 탈수화반응에 관여할 것으로 보인다. Pt/H-zeolite, Pt/γ-Al₂O₃, 그리고 Pt/SiO₂-Al₂O₃의 암모니아 승온탈착분석을 보았을 때 두개의 영역으로 잘 나누어진 피크가 나왔으나, Pt/Na-zeolite의 경우 저온에서만 한 개의 탈착피크가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 또한 Pt/SiO₂의 경우에는 산점이 전혀 측정되지 않았다. Pt/H-mordenite(20), Pt/H-ferrierite(20), Pt/γ-Al₂O₃와 Pt/SiO₂-Al₂O₃의 경우 다른 촉매에 비하여, 보다 고온에서 피크가 나타나는 것을 볼 수 있으며 이는 이 촉매들에 존재하는 산점의 세기가 강한 것을 의미한다. 암모니아 승온탈착분석의 피크 면적을 통하여 구한 전체 산점의 양을 측정하였고, Table 2에 나타내었다. 순수한 지지체 자체의 산점의 양과 비교하였을 때[24], 백금이 담지됨으로써 전체 산점의 양이 다소 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 전체 산점의 양은 다음과 같은 순서로 감소하였다: Pt/Na-mordenite(13) > Pt/H-mordenite(20) > Pt/H-ferrierite(20) > Pt/H-Y(5.1) > Pt/SiO₂-Al₂O₃ > Pt/H-β(25) > Pt/γ-Al₂O₃ > Pt/Na-Y(5.1) >> Pt/SiO₂.

주요 활성점인 백금의 담지량과 분산도를 측정하여 Table 2에 제시하였다. 백금은 수소화반응과 역알돌 축합반응(retro-aldol condensation)에 관여하는 것으로 알려져 있다. 일산화탄소 흡착 이외에 백금의 분산도를 측정하기 위하여 추가로 Pt/zeolite에 대하여 TEM 사진과 백금의 입자 분포도를 구하여 Fig. 2에 나타냈다. 이전의 연

Fig. 1. Temperature-programmed desorption of ammonia (NH_3 -TPD) patterns for supported Pt catalysts, viz., Pt/Na-mordenite(13) (a), Pt/Na-Y(5.1) (b), Pt/H-mordenite(20) (c), Pt/H-Y(5.1) (d), Pt/H-ferrierite(20) (e), Pt/H- β (25) (f), Pt/ γ - Al_2O_3 (g), Pt/ SiO_2 - Al_2O_3 (h) and Pt/ SiO_2 (i).

Fig. 2. The bright-field TEM images and the particle size distributions of Pt/Na-mordenite(13) (a), Pt/Na-Y(5.1) (b), Pt/H-mordenite(20) (c), Pt/H-Y(5.1) (d), Pt/H-ferrierite(20) (e) and Pt/H- β (25) (f).

구에서 제올라이트에 피리딘을 흡착시켜 FT-IR 스펙트럼 분석을 수행하여 제올라이트의 산점의 양 뿐만 아니라 브뢴스테드 산점

(Brønsted acid)과 루이스 산점(Lewis acid)을 측정하였는데[25], 백금의 분산도가 제올라이트의 브뢴스테드 산점의 양이 많을수록 높게

Table 3. The conversion of cellulose and the yields to polyols over supported platinum catalysts^a

Catalysts (SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	Conversion (%)	Yield (%)			
		Sorbitol	Manitol	Ethylene glycol	1,2-Propanediol
^b	83	0.0	0.0	0.9	1.6
Pt/Na-mordenite(13)	93	1.0	0.0	6.2	5.7
Pt/Na-Y(5.1)	96	1.0	0.4	4.9	2.4
Pt/H-mordenite(20)	97	1.6	0.5	8.9	10.7
Pt/H-Y(5.1)	98	1.6	0.5	8.3	8.1
Pt/H-ferrierite(20)	91	1.2	0.2	8.9	10.7
Pt/H-β(25)	91	0.8	0.3	8.6	10.6
Pt/γ-Al ₂ O ₃	93	1.0	0.3	7.5	12.5
Pt/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	95	1.7	0.5	6.3	7.6
Pt/SiO ₂	96	1.3	0.5	1.1	0.3

^aReaction condition: the weight of cellulose=500 mg, the volume of water=30 ml, the weight of catalyst=50 mg; reaction temperature=518 K, reaction time=2 h, initial H₂ pressure=6 MPa.

^bData in parenthesis was taken from a literature [8].

나오는 것을 확인할 수 있었다. 담지된 백금은 브뢴스테드의 수소원자와 제올라이트의 산소와 강하게 상호작용을 가지고 있다고 알려져 있다[26].

위의 촉매들을 사용하여 셀룰로오스로부터 폴리올을 전환시키는 실험을 수행하였으며 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 셀룰로오스의 가수분해와 관련이 있는 셀룰로오스의 전환율은 고정된 반응온도와 반응시간에서 거의 비슷하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 셀룰로오스는 주로 473 K 이상의 물에서 생성되는 가역적인 수소이온에 의하여 글루코스로 가수분해 될 수 있다. 이전의 연구에서, 셀룰로오스의 전환율에 대한 반응온도와 반응시간의 효과를 확인하였고, 셀룰로오스의 전환율은 수소이온 때문에 반응온도와 반응시간이 증가할수록 증가하는 것을 보였다[8]. 촉매 없이 셀룰로오스의 폴리올로의 전환을 수행하였을 때, 셀룰로오스의 전환율은 촉매가 있을 때와 비교하여 다소 감소하는 것을 보였다. 이러한 결과를 통해서 볼 때 촉매가 셀룰로오스의 가수분해에 약간의 긍정적인 효과를 주는 것을 확인할 수 있다.

생성된 다양한 폴리올에 대한 분석을 수행하여 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 글리세롤(glycerol)과 1,3-프로판디올(1,3-propanediol)은 너무 작은 양이기 때문에 피크가 겹쳐 정량할 수 없었다. 촉매가 없는 경우에는, 에틸렌 글리콜과 1,2-프로판디올이 매우 낮은 수득률로 나타났고 헥시톨(hexitol, 소르비톨과 마니톨(manitol))은 검출되지 않았다. 반면에 촉매를 사용하였을 때, 에틸렌 글리콜은 1.1-8.9%의 수득률을 보였고 1,2-프로판디올은 0.7-12.5%의 수득률을 보였다. 헥시톨의 수득률은 0.8-2.2%를 나타내어 매우 작은 양인 것을 확인할 수 있었다. 에틸렌 글리콜의 수득률은 다음과 같은 순서로 감소하였다: Pt/H-mordenite(20)>Pt/H-ferrierite(20)>Pt/H-β(25)>Pt/H-Y(5.1)>Pt/γ-Al₂O₃>Pt/SiO₂-Al₂O₃>Pt/Na-mordenite(13)>Pt/Na-Y(5.1)>>Pt/SiO₂. 1,2-프로판디올의 수득률은 다음과 같은 순서로 감소하였다: Pt/γ-Al₂O₃>Pt/H-mordenite(20)>Pt/H-ferrierite(20)>Pt/H-β(25)>Pt/H-Y(5.1)>Pt/SiO₂-Al₂O₃>Pt/Na-mordenite(13)>Pt/Na-Y(5.1)>>Pt/SiO₂.

Pt/Na-mordenite(13)와 Pt/Na-Y(5.1)는 매우 작은 수득률을 나타냈다. 특히 Pt/Na-Y(5.1)의 경우 Pt/Na-mordenite(13)보다 높은 분산도를 가지고 있음에도 불구하고 낮은 수득률을 보이는데 이는 매우 낮은 외부 표면적인 것으로 예상된다. 외부 표면적이 매우 낮기 때문에 셀룰로오스가 분해된 물질의 반응이 잘 이루어지지 않은 것으로 판단된다. 기존의 연구에서 Pt/Na-ZSM-5(23)의 경우 마찬가지로 폴

리올의 수득이 거의 나타나지 않았다[8]. 셀룰로오스의 가수분해를 알칼리성의 용매에서 수행할 때 글루코스보다 더 분해된 물질이 주로 생성되는 것이 보고되었으며[27], 이는 알칼리성 이온이 폴리올의 생성에 좋지 않은 것을 짐작케 해준다.

사용된 모든 촉매에 대하여 그 촉매 활성을 Fig. 3과 같이 표면 산점의 밀도(surface acid density)와 관련시킬 수 있었다. 즉 1,2-프로판디올의 수득률, 에틸렌 글리콜의 수득률을 표면 산점의 밀도와 비

Fig. 3. The correlation between the yields to polyols (e.g., 1,2-propanediol and ethylene glycol) and the surface acid density of the supported Pt catalysts. Reaction condition: the weight of cellulose=500 mg, the volume of water=30 ml, the weight of catalyst=50 mg; reaction temperature=518 K, reaction time=2 h, initial H₂ pressure=6 MPa.

교해될 때 서로간에 상관관계가 있음을 확인할 수 있었다. 1,2-프로판디올은 표면 산점의 농도가 증가할수록 일정하게 증가하였다. 특히 Pt/H- β (25)의 경우 표면 산점의 농도에 비해 높은 1,2-프로판디올 수득률을 보이고 있는데, 이는 매우 높은 외부 표면적을 가지고 있기 때문으로 예상할 수 있다. 더해서 에틸렌 글리콜의 수득률은 표면 산점의 농도가 증가할수록 증가하다가 9%의 수득률에서 수렴하는 것처럼 보인다. Pt/SiO₂의 경우 높은 33%의 높은 백금 분산도에도 불구하고 산점의 양이 거의 없어서 폴리올의 수득이 거의 이루어지지 않는 것을 볼 수 있으며, Pt/SiO₂-Al₂O₃의 경우 산점의 양에 비해 제올라이트에 담지된 경우보다 낮은 폴리올 수득률을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 이전의 연구에서 높은 표면 산점의 밀도(2.4 $\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$)와 높은 백금의 분산도를 가진 Pt/H-ZSM-5(23)을 사용하여 동일한 조건에서 11.0%의 1,2-프로판디올의 수득률과 8.9%의 에틸렌 글리콜의 수득률을 얻었는데[8], 이는 Fig. 3의 상관관계와 일치하는 것임을 확인할 수 있다.

기존의 보고에 따르면 셀룰로오스의 폴리올로의 전환은 가수분해 반응(hydrolysis), 이성질체화 반응(isomerization), 수소화반응(hydrogenation), 역알돌 축합반응(retro-aldol condensation), 탈수화반응(dehydration)의 결합으로 이루어 지는 것으로 알려져 있다[28-30]. 반응의 첫번째 단계는 셀룰로오스의 글루코스로의 가수분해 반응이다. 이 가수분해 반응은 473 K 이상의 물에서 생성되는 수소이온에 의해서 일어나기 때문에 반응온도와 반응시간에 의존적이다. 글루코스의 수소화 반응으로 소르비톨로 전환될 수 있으며, 글루코스는 이성질체화 반응을 통하여 프룩토오스(fructose)에서 마니톨로 전환이 가능하다. 그 외의 다른 폴리올인 1,2-프로판디올, 에틸렌 글리콜의 경우에는 수소화반응, 역알돌축합반응, 탈수화반응을 통해 전환될 수 있다. 수소화반응과 역알돌 축합반응은 대부분 금속의 촉매 활성점에서 일어난다고 알려져 있으며, 탈수화반응은 산점에서 일어난다고 알려져 있다. 본 연구를 통하여 탈수화반응과 연관된 표면 산점의 농도가 폴리올의 생성에 보다 중요한 요인으로 작용함을 확인할 수 있다. Pt/zeolite의 경우, 외부 표면적이 폴리올의 생성에 중요한 인자인 것을 확인할 수 있었는데, 이는 셀룰로오스의 분해물질의 접근성 때문일 것이다.

4. 결 론

다양한 제올라이트에 담지된 백금 촉매와 SiO₂-Al₂O₃, γ -Al₂O₃, 그리고 SiO₂에 담지된 백금 촉매를 이용하여 수소의 존재하에서 셀룰로오스로의 폴리올로의 직접 전환반응을 수행한 결과 폴리올의 전체 수득률은 Pt/H-mordenite(20)가 가장 높은 것으로 확인되었다. 또한 Pt/Na-zeolite의 경우 Pt/H-zeolite 보다 매우 낮은 활성을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 폴리올의 수득률은 표면 산점의 농도와 관련이 있음을 확인할 수 있었는데, 표면 산점의 농도에 따라서 1,2-프로판디올의 수득률은 일정하게 증가하였고 에틸렌 글리콜의 수득률은 증가하다가 수렴하는 것을 보였다. 또한 높은 외부 표면적이 높은 폴리올의 수득률을 얻는데 도움을 주는 것을 알 수 있었다.

감 사

이 연구는 지식경제부 지원의 산업원천기술개발사업 “신규혁신 화학공정 및 신촉매 개발”과제 및 한국연구재단의 중점연구소사업

(2011-0030745)의 일부로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- Huber, G. W., Iborra, S. and Corma, A., “Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering,” *Chem. Rev.*, **106**, 4044-4098(2006).
- Rinaldi, R. and Schüth, F., “Design of Solid Catalysts for the Conversion of Biomass,” *Energy & Environmental Science*, **2**, 192-196(2009).
- Davda, R., Shabaker, J., Huber, G., Cortright, R. and Dumesic, J., “A Review of Catalytic Issues and Process Conditions for Renewable Hydrogen and Alkanes by Aqueous-Phase Reforming of Oxygenated Hydrocarbons over Supported Metal Catalysts,” *Appl. Catal. B: Environ.*, **56**, 171-186(2005).
- Fukuoka, A. and Dhepe, P. L., “Catalytic Conversion of Cellulose into Sugar Alcohols,” *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **45**, 5161-5163(2006).
- Luo, C., Wang, S. and Liu, H., “Cellulose Conversion Into Polyols Catalyzed by Reversibly Formed Acids and Supported Ruthenium Clusters in Hot Water,” *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **46**, 7636-7639(2007).
- Deng, W., Tan, X., Fang, W., Zhang, Q. and Wang, Y., “Conversion of Cellulose Into Sorbitol over Carbon Nanotube-Supported Ruthenium Catalyst,” *Catal. Lett.*, **133**, 167-174(2009).
- Wang, H., Zhu, L., Peng, S., Peng, F., Yu, H. and Yang, J., “High Efficient Conversion of Cellulose to Polyols with Ru/CNTs as Catalyst,” *Renew. Energy*, **37**, 192-196(2012).
- You, S. J., Baek, I. G., Kim, Y. T., Jeong, K.-E., Chae, H.-J., Kim, T.-W., Kim, C.-U., Jeong, S.-Y., Kim, T. J., Chung, Y.-M., Oh, S.-H. and Park, E. D., “Direct Conversion of Cellulose Into Polyols or H₂ over Pt/Na(H)-ZSM-5,” *Korean J. Chem. Eng.*, **28**, 744-750(2011).
- Kobayashi, H., Ito, Y., Komanoya, T., Hosaka, Y., Dhepe, P. L., Kasai, K., Hara, K. and Fukuoka, A., “Synthesis of Sugar Alcohols by Hydrolytic Hydrogenation of Cellulose over Supported Metal Catalysts,” *Green Chem.*, **13**, 326-333(2011).
- Ji, N., Zhang, T., Zheng, M., Wang, A., Wang, H., Wang, X. and Chen, J. G., “Direct Catalytic Conversion of Cellulose into Ethylene Glycol Using Nickel-promoted Tungsten Carbide Catalysts,” *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **47**, 8510-8513(2008).
- Zheng, M.-Y., Wang, A.-Q., Ji, N., Pang, J.-F., Wang, X.-D. and Zhang, T., “Transition Metal-Tungsten Bimetallic Catalysts for the Conversion of Cellulose into Ethylene Glycol,” *ChemSusChem*, **3**, 63-66(2010).
- Zhang, Y., Wang, A. and Zhang, T., “A new 3D Mesoporous Carbon Replicated from Commercial Silica as a Catalyst Support for Direct Conversion of Cellulose into Ethylene Glycol,” *Chem. Commun.*, **46**, 862-864(2010).
- Ding, L.-N., Wang, A.-Q., Zheng, M.-Y. and Zhang, T., “Selective Transformation of Cellulose into Sorbitol by Using a Bifunctional Nickel Phosphide Catalyst,” *ChemSusChem*, **3**, 818-821(2010).
- Zhu, Y., Kong, Z. N., Stubbs, L. P., Lin, H., Shen, S., Anslyn, E. V. and Maguire, J. A., “Conversion of Cellulose to Hexitols Catalyzed by Ionic Liquid-Stabilized Ruthenium Nanoparticles and

- a Reversible Binding Agent," *ChemSusChem*, **3**, 67-70(2010).
15. Geboers, J., Van de Vyver, S., Carpentier, K., de Blohouse, K., Jacobs, P. and Sels, B., "Efficient Catalytic Conversion of Concentrated Cellulose Feeds to Hexitols with Heteropoly Acids and Ru on Carbon," *Catal. Commun.*, **46**, 3577-3579(2010).
16. Palkovits, R., Tajvidi, K., Ruppert, A.M. and Procelewska, J., "Heteropoly Acids as Efficient Acid Catalysts in the One-step Conversion of Cellulose to Sugar Alcohols," *Catal. Commun.*, **47**, 576-578(2011).
17. Palkovits, R., Tajvidi, K., Procelewska, J., Rinaldi, R. and Ruppert, A., "Hydrogenolysis of Cellulose Combining Mineral Acids and Hydrogenation Catalysts," *Green Chem.*, **12**, 972-1112(2010).
18. Liang, G., Wu, C., He, L., Ming, J., Cheng, H., Zhuo, L. and Zhao, F., "Selective Conversion of Concentrated Microcrystalline Cellulose to Isosorbide over Ru/C Catalyst," *Green Chem.*, **13**, 839-842(2011).
19. Geboers, J., Van de Vyver, S., Carpentier, K., Jacobs, P. and Sels, B., "Efficient Hydrolytic Hydrogenation of Cellulose in the Presence of Ru-Loaded Zeolites and Trace Amounts of Mineral Acid," *Catal. Commun.*, **47**, 5590-5592(2011).
20. Venuto, P. B., "Organic Catalysis over Zeolites: A Perspective on Reaction Paths Within Micropores," *Microporous Mater.*, **2**, 297-411(1994).
21. Tanabea, K. and Hoelderich, W. F., "Industrial Application of Solid Acid±Base Catalysts," *Appl. Catal. A: Gen.*, **181**, 399-434 (1999).
22. Lippens, B. C., Linsen, B. G and Boer, J. H.D., "Studies on Pore Systems in Catalysts I. the Adsorption of Nitrogen; Apparatus and Calculatio," *J. Catal.*, **3**, 32-37(1964).
23. You, S. J., Kim, S. B., Kim, Y. T. and Park, E. D., "Conversion of Cellulose into Polyols over Noble Metal Vatalysts Supported on Activated Carbon," *Clean Technol.*, **16**, 19-25(2010).
24. Kim, Y. T., Jung, K.-D. and Park, E. D., "A Comparative Study for Gas-Phase Dehydration of Glycerol over H-Zeolites," *Appl. Catal. A: Gen.*, **393**, 275-287(2011).
25. Kim, S. B., You, S. J., Kim, Y. T., Lee, S., Lee, H., Park, K. and Park, E. D., "Dehydration of D-Xylose into Furfural over H-Zeolites," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**, 710-716(2011).
26. Treesukul, P., Srisuk, K., Limtrakul, J. and Truong, T. N., "Nature of the Metal-Support Interaction in Bifunctional Catalytic Pt/H-ZSM-5 Zeolite," *J. Phys. Chem. B*, **109**, 11940-11945 (2005).
27. Cabiacc, A., Guillon, E., Chambon, F., Pinel, C., Rataboul, F. and Essayem, N., "Cellulose Reactivity and Glycosidic Bond Cleavage in Aqueous Phase by Catalytic and Non Catalytic Transformations," *Appl. Catal. A: Gen.*, **402**, 1-10(2011).
28. Ji, N., Zhang, T., Zheng, M., Wang, A., Wang, H., Wang, X., Shu, Y., Stottlemeyer, A. L. and Chen, J. G., "Catalytic Conversion of Cellulose into Ethylene Glycol over Supported Carbide Catalysts," *Catal. Today*, **147**, 77-85(2009).
29. Li, N. and Huber, G. W., "Aqueous-Phase Hydrodeoxygenation of Sorbitol with Pt/SiO₂-Al₂O₃: Identification of Reaction Intermediates," *J. Catal.*, **270**, 48-59(2010).
30. Chheda, J. N., Huber, G. W. and Dumesic, J. A., "Liquid-Phase Catalytic Processing of Biomass-Derived Oxygenated Hydrocarbons to Fuels and Chemicals," *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **46**, 7164-7183(2007).