

Keggin형 헤테로폴리산에 의한 과당의 5-하이드록시메틸퍼퓨랄로의 전환을 위한 탈수반응

백자연, 윤형진, 김남동, 최영보, 이종협*

서울대학교 화학공정신기술연구소, 화학생물공학부 에너지환경화학융합기술전공,
151-742 서울특별시 관악구 대학동 산56-1번지

(2010년 7월 21일 접수; 2010년 9월 17일 수정본 접수; 2010년 9월 20일 채택)

Dehydration Reaction of Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural over Various Keggin-type Heteropolyacids

Jayeon Baek, Hyeong Jin Yun, Nam Dong Kim, Youngbo Choi, and Jongheop Yi*

World Class University Pprogram of Chemical Convergence for Energy &
Environment (C₂E₂), School of Chemical and Biological Engineering, Seoul National University
San 56-1 Daehak-dong, Gwanak-gu., Seoul 151-742, Korea

(Received for review July 21, 2010; Revision received September 17, 2010; Accepted September 20, 2010)

요 약

과당(fructose)로부터 간단한 공정을 통하여 바이오디젤보다 우수한 청정에너지 연료로 알려진 5-하이드록시메틸퍼퓨랄(HMF)을 제조하는 청정공정을 개발하였다. 이 연구에서는 중심원소와 배위원소가 치환된 네 종류의 헤테로폴리산 $H_nXM_{12}O_{40}$ (중심원소 X = P, Si, 배위원소 M = W, Mo.)을 과당으로부터 HMF로 전환하는 탈수반응에 적용하고, 그 반응활성을 비교하였다. 헤테로폴리산의 산 세기는 중심원소가 P, 배위원소가 W일 때 더 높았으며 산 점의 수는 이와 반대되는 경향을 보였다. 과당의 HMF로의 탈수반응은 헤테로폴리산의 산 특성과 음이온의 연성(softness)과 밀접한 관련이 있으며, 촉매 활성점과 전환율이 상쇄 작용하여 네 종류의 헤테로폴리산 촉매는 서로 비슷한 활성을 보였다. 또한 반응에 사용된 헤테로폴리산은 반응온도보다 높은 200°C에서 열처리한 후에도 그 결정구조가 유지되는 것을 확인하였으며, 이를 통하여 헤테로폴리산의 반응활성이 안정적으로 유지됨을 확인할 수 있었다.

주제어 : Keggin형 헤테로폴리산, 과당, 5-하이드록시메틸퍼퓨랄, 탈수반응

Abstract : Four Keggin-type heteropolyacids, $H_nXM_{12}O_{40}$ (X = P and Si, M = W and Mo) that were substituted with heteroatom and polyatom were applied to the dehydration reaction of fructose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF). The results showed that the acid became stronger when the heteroatom and polyatom were substituted with P and W than the cases of Si and Mo, respectively. However, the amount of acidic sites increased with the decrease in the acid strength, resulting in the change of the catalytic activity of heteropolyacids in the dehydration reaction. The experimental results revealed that four different heteropolyacids produced similar amounts of HMF via the dehydration reaction of fructose due to the counterbalancing effect between the amount of active sites, which is related to the catalytic activity of heteropolyacids, and the softness of polyanion. In addition, it was observed that the prepared heteropolyacids showed good structural stability after heat treatment at 200°C.

Keywords : Keggin-type heteropolyacids, Fructose, 5-Hydroxymethylfurfural, Dehydration reaction

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jyi@snu.ac.kr.

1. 서 론

화석연료는 현재까지 전 세계적으로 운송수단의 연료뿐만 아니라 대부분의 생활 필수품에 대한 공급원료로 사용되고 있다. 그러나 화석연료는 재생이 불가능하고 그 매장량 역시 제한되어 있어서 고갈 위험에 대한 대책이 필요한 실정이다. 따라서 현재 다양한 분야에서 화석연료를 대체할 수 있는 에너지 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[1-4]. 그 중 바이오매스는 이러한 문제들을 해결할 수 있는 대체 에너지원 중 하나로서 높은 관심을 받고 있다. 바이오매스는 동물이나 식물, 미생물의 유기물 총량을 뜻하는 용어로서 전분질계, 셀룰로오스계, 당질계, 단백질계, 유기성 폐기물 등을 포함한다. 바이오매스의 가장 큰 장점은 화석연료와 다르게 고갈될 우려가 없다는 점이다. 더불어 연소를 통해 대기 중으로 방출되는 이산화탄소는 동식물 및 미생물의 성장을 통해 이전 몇 해 동안 대기중에서 얻은 것으로 대기 중 이산화탄소의 증가를 최대한 억제할 수 있다.

최근 과당을 5-하이드록시메틸퍼푸랄 (HMF)로 전환하는 기술 역시 바이오매스 자원을 활용하여 에너지원을 개발하는 연구로 주목 받고 있다[5]. 과당은 전분질계와 셀룰로오스계를 산당화 또는 효소당화시켜 글루코오스를 얻은 후 이성질화반응을 통하여 얻을 수 있다. 이렇게 얻은 과당은 그 분자로부터 물 세 분자가 빠지는 탈수반응에 의해 HMF로의 전환이 가능하다[5]. 특히, HMF로부터 얻은 물질인 2,5-dimethylfuran (DMF)은 에탄올에 비하여 에너지 밀도가 40% 정도 높아 화석연료를 대체하는 연료로서 사용될 수 있다[6]. 또한 HMF는 원유를 대체하여 정제 화학약품, 조제약, 고분자를 생산하는 매우 가치 있는 원료 중간체로 쓰일 수 있다[7].

과당을 탈수반응시켜 HMF를 얻는 연구는 크게 균일계 촉매와 비균일계 촉매 사용으로 나뉘어 볼 수 있다. 균일계 촉매를 이용하여 과당으로부터 HMF를 제조하는 연구는 Munavu 연구팀이 dimethylsulphoxide (DMSO)를 용매이자 촉매로 사용한 이래 란탄 이온, 무기산, 금속 염화물을 활용하여 진행되어 왔다[5,6,8-10]. 일반적으로 균일계 촉매는 분자 수준에서 반응이 일어나므로 촉매 활성은 매우 높지만 촉매 회수가 어렵기 때문에 재생하여 사용하기 어려운 단점이 있다. 또한 무기산과 같은 촉매는 독성이 강하고 반응시스템을 부식시킬 수 있기 때문에 그 사용이 역시 제한되고 있다. 비균일계 촉매는 반응시스템을 부식시킬 우려가 없고 반응 후 촉매의 회수가 가능하므로 경제성이 우수하다. 더불어 균일계 촉매시스템에 비해 공정 전환이 쉽고, 대량생산이 가능하여 산업적으로 활용 가치가 매우 높으므로 현재 고효율의 비균일계 촉매와 이를 이용한 공정의 개발연구가 많이 진행되고 있다. 비균일계 촉매 상에서의 과당 탈수반응은 Jow 연구팀이 제올라이트 비균일계 촉매를 응용한 이래 많은 연구팀들이 인산금속, 이온교환수지, 초강산, 헤테로폴리산 등 다양한 고체산촉매를 이용하여 시도하여 왔다[7,11-19]. 그 중에서 헤테로폴리산은 매우 큰 무기 촉매촉매로 산 및 산화환원 특성을 동시에 지니고 있다[20]. 따라서 다양한 반응의 촉매로 사용되며 산업적으로 역시 실제 공정에 많이 응용되고 있다[21-23]. 특히 헤테로폴리산은 액상반

응에서 무기산에 비해 휘발성이 낮고 부식에 대한 염려가 없으며 다루기에 안전하다는 장점이 있다[23]. 또한 헤테로폴리산은 물, 에탄올, 아세톤과 같이 산소 원자를 포함하고 있는 극성 유기 용매에 매우 잘 용해되어 의액상 (pseudo-liquid phase) 특성을 보인다[24]. 헤테로폴리산의 이러한 의액적 거동은 촉매반응이 분자 단위에서 일어나게 하며, 결과적으로 촉매와 반응물 간의 접촉 확률이 기타 고체촉매에 비하여 크게 증가한다. 즉, 헤테로폴리산은 극성 유기용매를 사용하는 액상반응에서 높은 촉매활성을 보이게 된다[25].

지금까지 헤테로폴리산을 촉매에 응용한 연구는 주로 중심 원소와 배위원소의 비율이 1:12인 Keggin 형 헤테로폴리산을 중심으로 진행되어 왔다[25-31]. 이는 Keggin 형 헤테로폴리산이 다른 구조를 가지는 헤테로폴리산에 비하여 합성방법이 간단하고 열적 안정성이 뛰어나 고온에서 일어나는 반응에 적용하기 쉽기 때문이다[22]. Keggin 형 헤테로폴리산은 일반적으로 $H_nXM_{12}O_{40}$ (중심원소 X = P, Si, As, Ge, B, etc, 배위원소 M = W, Mo, V, Co, etc.) 로 표현된다. 헤테로폴리산은 주로 $XM_{12}O_{40}^{n-}$ 음이온 2차 구조에 수소이온이 양이온으로 결합하여 있어 Brönsted 산성이 주를 이룬다. Keggin 형 헤테로폴리산 중에서 가장 널리 사용되었던 촉매는 $H_3PW_{12}O_{40}$ 로 열안정성이 높고, Brönsted 산 점이 강하며, 일반적으로 가장 많이 사용되는 무기산인 황산에 비해서도 그 산성도가 더 높다고 알려져 있다[32]. 헤테로폴리산 촉매가 가지는 큰 장점은 양이온, 중심원소, 배위원소를 치환함에 따라 촉매적 특성을 조절할 수 있다는 점이다[25,33,34]. 대부분 산 특성을 조절하는 연구가 많으며 Haber 연구팀은 Keggin 형 헤테로폴리산 $H_{3+n}PV_nMo_{12-n}O_{40}$ 촉매로 중심원소 Mo가 V으로 치환됨에 따라 산 특성이 달라짐을 피리딘(pyridine) 흡탈착실험을 통해 분석하였다[35].

현재까지는 헤테로폴리산을 이용하여 과당으로부터 HMF를 생성하는 연구는 거의 진행되지 않았다. Satsuma 연구팀이 헤테로폴리산의 양이온을 치환시킨 $H_3PW_{12}O_{40}$, $FePW_{12}O_{40}$, $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ 을 dimethylsulfoxide (DMSO) 용매 하에 반응한 연구가 유일하다[19]. 이 연구팀은 양이온이 치환된 헤테로폴리산의 암모니아 초기 흡착열과 HMF 초기 생성속도를 연관 지어 촉매활성을 비교하였다. 반응 결과 헤테로폴리산의 산 세기가 셀수록 HMF가 생성되는 속도가 증가하는 것으로 나타났다. 또한 양이온이 치환된 헤테로폴리산 촉매의 반응활성을 비교한 연구 외에 배위원소를 다른 원소로 치환시킨 헤테로폴리산 촉매를 1,4-부탄디올 탈수반응에 응용한 연구결과가 있다[33]. $H_3PMo_{12-n}W_nO_{40}$ 에서 Mo 대신 W로 치환되는 양이 증가함에 따라 산 세기가 증가하였으며, 탈수반응 역시 산 세기와 비례하여 좋은 활성을 보였다.

이 연구에서는 가격이 저렴한 과당으로부터 바이오디젤보다 우수한 청정에너지 연료로 알려진 HMF를 제조하는 청정공정을 개발하였다. 균일촉매 외에 재생 가능한 불균일촉매를 과당의 탈수반응에 적용하기 위하여 헤테로폴리산을 촉매로 선정하였다. 가장 널리 사용되는 Keggin 형 헤테로폴리산 $H_3PW_{12}O_{40}$ 외에 중심 원소를 Si로, 배위원소를 Mo로 치환한

$H_4SiW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_4SiMo_{12}O_{40}$ 의 물리화학적인 특성을 알아보았다. 특히 헤테로폴리산의 대표적인 특성인 산 세기와 산 점의 수를 암모니아 흡탈착으로 분석하였다. 또한 중심 원소와 배위원소가 치환된 네 종류의 헤테로폴리산을 DMSO를 용매로 사용하는 과당의 탈수반응에 적용하여 보았다. 이를 통하여 중심 원소와 배위 원소가 치환됨에 따라 헤테로폴리산 촉매가 반응에 미치는 영향을 살펴보고자 한다.

2. 실험

이번 연구에서는 일반적으로 알려진 여러 고체산촉매를 과당 탈수반응에 적용하였다. 이를 통하여 어떠한 고체산촉매가 가장 높은 반응활성을 보이는지 조사하였다. 여기서 사용한 고체산촉매는 alumina (γ -Alumina, Degussa), silica (Aerosil 200, Degussa), titania (P25, Degussa), zirconia nanopowder (Aldrich), ZSM-5 (H^+ -form, Silica/Alumina = 50) 이다. 촉매의 활성을 비교하기 위하여 반응실험을 다음과 같이 진행하였다. 1.101 g의 과당을 10 ml의 DMSO에 녹여 반응물로 사용하였으며, 촉매의 양은 과당의 양의 10 wt.%인 0.110 g을 사용하였다. 탈수반응은 10분간 진행하였다. 헤테로폴리산 촉매는 Keggin형 구조의 $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_4SiMo_{12}O_{40}$ (Junsei)을 사용하였다. 이들은 각각 중심 원소가 P와 Si, 배위 원소가 W와 Mo으로 이루어져 있다. 준비된 헤테로폴리산은 다른 가공을 거치지 않은 상태로 반응 실험에 적용하였다. 반응물과 생성물의 농도는 고성능 액체크로마토그래피 (high performance liquid chromatography) (Young Lin Instruments, Model YL9100)로 분석하였다. 반응물과 생성물은 각각 250 mm \times 4.6 mm Shodex Asahipak NH2P-50 4E 컬럼과 150 mm \times 4.6 mm Zorbax Eclipse XDB-C18 컬럼으로 분리하였으며 이중결합을 가지지 않는 과당은 굴절률 검출기(RI detector, YL9170-Young Lin Instrument)로, HMF는 자외선 검출기(UV detector, YL9120-Young Lin Instrument)로 검출하였다. 이때 사용된 자외선 검출 파장은 280 nm로 설정하였다.

촉매의 산 특성을 살펴보기 위하여 다음과 같이 암모니아 승온탈착분석을 수행하였다 (NH₃-Temperature Programmed Desorption, Autochem II 2920). 시료 양은 모두 0.1 g으로 동일하게 사용하였다. 먼저 헬륨을 150°C에서 1시간 동안 흘려 시료를 전처리 해주었다. 전처리 후 암모니아를 50°C에서 1시간 동안 흘리면서 촉매 표면에 암모니아를 흡착시켰다. 촉매 표면에 물리 흡착된 암모니아를 제거하기 위하여 헬륨을 100°C에서 30분 동안 흘려주었다. 흡착된 암모니아의 양은 200°C에서 600°C까지 10°C/min로 승온시키면서 측정하였으며, 열전도도 검출기(Thermoconductivity detector)로 검출된 피크를 적분한 값을 분석에 사용된 촉매의 질량으로 나누어 계산하였다.

헤테로폴리산의 결정구조는 X선회절분석기(X-ray diffractometer, D/max-2500/PC-Rigaku)를 이용하여 분석하였다. CuK α 복사선(wavelength = 0.154 nm)을 X선의 광원으로 사용하였

으며, 50 kV와 100 mA 조건에서 수행하였다.

3. 결과 및 토론

DMSO(Dimethylsulfoxide)는 용매로서의 기능 외에도 촉매로서의 기능을 지닌다[8]. DMSO 용매는 극성 유기용매로서 친수성인 과당과 소수성인 HMF (5-하이드록시메틸피루발)를 모두 녹일 수 있어 단일 반응기(one-pot) 시스템을 구현할 수 있다. 따라서 DMSO를 사용할 때에는 기존의 연구에서 HMF를 추출하기 위한 두 가지 용매상(biphasic system)[5]을 필요로 하지 않기 때문에 유기용매의 과다사용을 줄일 수 있다. DMSO는 HMF를 생성하는 평형반응에서의 속도결정단계를 바꾸어 반응이 더 빠르게 일어나게 해주며, acyclic 반응을 억제하여 부산물 생성을 막는다는 연구결과 보고가 있다[36]. 이번 연구에서는 촉매의 활성만 보기 위해서 먼저 용매로 사용된 DMSO의 온도에 따른 반응활성을 검토하였다. DMSO를 용매로 사용할 때 적절한 반응온도를 알아보기 위하여 DMSO만을 이용하여 반응 실험한 결과를 Figure 1에 나타내었다. 그림에서도 알 수 있듯이 DMSO만을 사용하였을 때 온도가 증가함에 따라 과당의 전환율이 선형적으로 증가하며, 14.3% (80°C)에서 88.2% (150°C) 사이의 높은 전환율을 보인다. 120°C 이상의 높은 온도에서는 DMSO가 촉매로서 활성을 보여 탈수반응을 통하여 HMF가 형성된다. 그러나 120°C 이하의 낮은 온도에서는 과당이 물 한 분자가 제거된 enol 형태나 물 두 분자가 제거된 (4R,5R)-4-hydroxy-5-hydroxy-methyl-4,5-dihydrofuran-2-carbaldehyde로 전환되며, 이로 인하여 HMF는 거의 형성되지 않는다[37]. 위 결과를 토대로 하여 HMF의 생성에 대한 DMSO의 활성을 최소화하고, 비균일촉매의 활성 정도만 살펴보기 위하여 반응온도를 120°C로 설정하였다.

Figure 2는 과당으로부터 HMF 전환반응에 좋은 촉매활성을 보이는 고체산촉매를 선정하기 위하여 alumina, silica, titania,

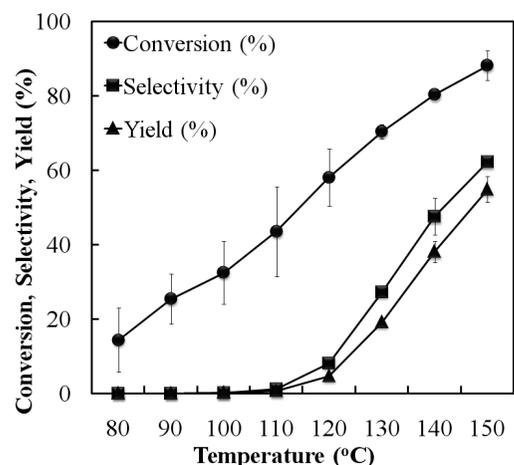


Figure 1. Dehydration reaction of fructose to HMF in DMSO solvent without any solid catalyst at various temperatures.

zirconia nanopowder, ZSM-5, H₃PW₁₂O₄₀로 반응 실험한 결과이다. 헤테로폴리산을 제외한 나머지 촉매들은 과당 전환율

이 약 20%에서 40%이지만, HMF에 대한 선택도가 매우 낮아 생성된 HMF의 수율이 전체적으로 10%에도 미치지 못하였다. 특히 silica의 경우에는 HMF를 전혀 형성시키지 못하였으며, alumina, titania, zirconia nanopowder 역시 HMF 생성에 대하여 낮은 활성을 보였다. 또한 ZSM-5는 표면에 수소양이온이 존재하여 Brønsted 산성을 가진다고 볼 수 있다. 그러나 Lewis 산성 특성을 가지는 것으로 잘 알려진 alumina나 silica에 비하여, 그 반응활성이 뚜렷하게 증가되지 않은 것으로 보아 산 특성의 종류가 반응활성에 큰 영향을 끼치지 않음을 알 수 있다. 이러한 대표적인 고체 촉매에 비해서 대표적인 헤테로폴리산 물질인 H₃PW₁₂O₄₀은 HMF 생성에 있어 매우 높은 활성을 보인다. 특히 HMF 수율이 약 43.2%로 다른 촉매에 비해서 그 성능이 월등함을 알 수 있다. 헤테로폴리산이 이처럼 높은 활성을 보이는 이유는 앞서 설명하였듯이 극성 유기용매에서 가지는 의약상 특성에 의하여 반응이 분자 단위에서 일어나기 때문이다. 즉, 촉매와 반응물이 높은 확률로 접촉함으로써 과당의 탈수화가 다른 고체촉매에 비해 크게 활성화된다고 볼 수 있다.

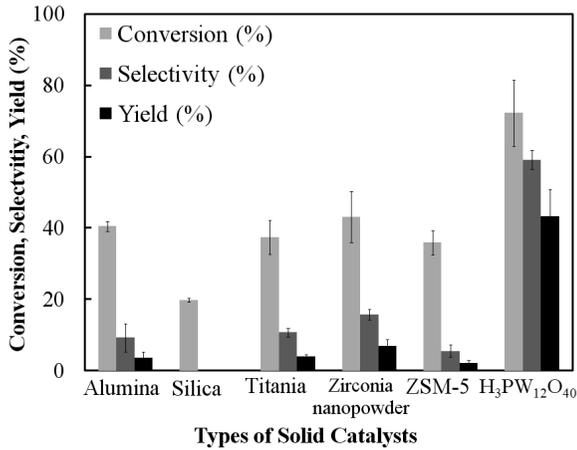
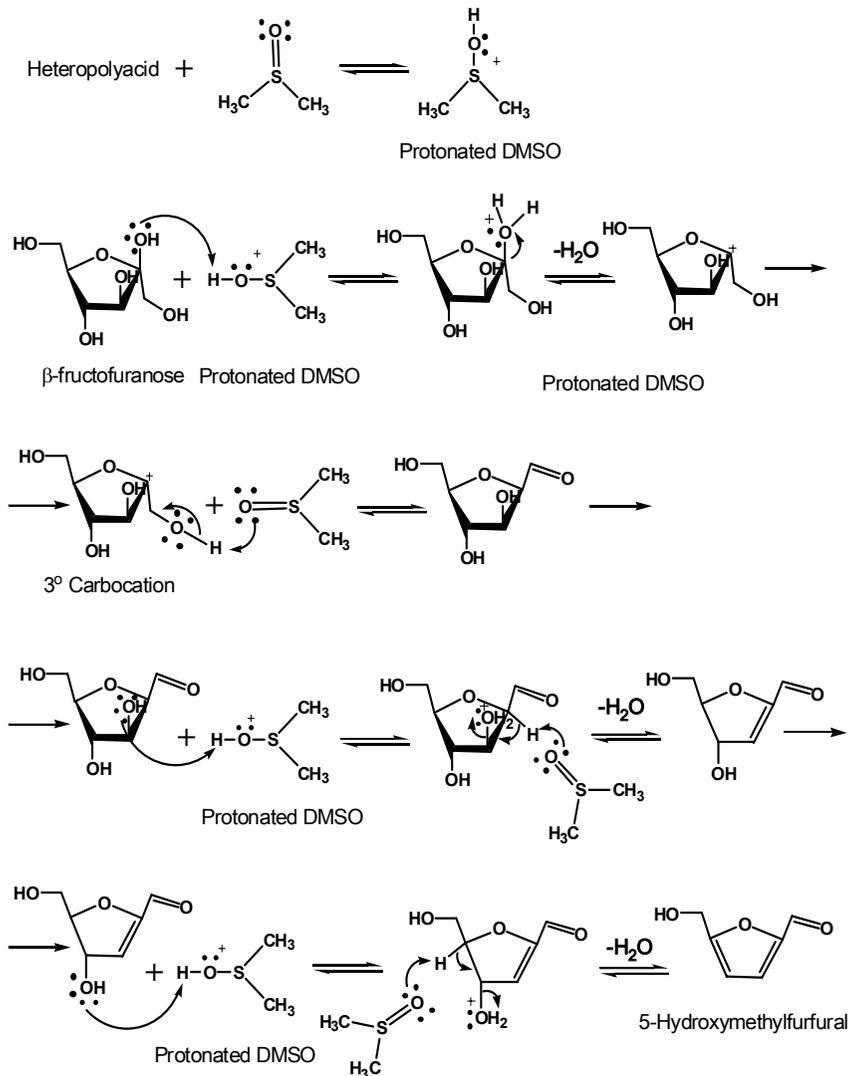


Figure 2. Dehydration reaction of fructose to HMF using various solid acid catalysts.



Scheme 1. Proposed dehydration reaction mechanism of fructose to HMF in DMSO solvent.

과당을 원료로 HMF가 형성되는 메커니즘은 이미 보고되었 고[36], 이를 기초로 하여 헤테로폴리산 촉매를 이용하였을 때 DMSO 용매 존재 하에 과당이 HMF로 탈수화되는 메커니즘 을 Scheme 1에 나타내었다. 기존 연구에 의하면 DMSO 용매 안에서 과당은 48% β-fructofuranose, 21% α-fructofuranose, 27% β-fructopyranose, 4% α-fructopyranose 형태로 존재한 다[38]. 그 중에서 탈수반응은 β-fructofuranose로부터 시작된 다고 알려져 있다[36]. β-Fructofuranose의 탈수반응은 다음 과 같이 진행된다. 먼저 헤테로폴리산이 가지는 Brønsted 산 특성은 DMSO 용매로 수소 양이온을 제공한다. 과당의 수산 기(hydroxyl)는 DMSO로부터 수소 양이온을 받고 물로 빠져 나가게 되고, 물이 빠져 나간 자리에 생성된 3° carbocation은 재배열을 통하여 카르브알데히드(carbaldehyde)를 형성한다. 비슷한 반응메커니즘으로 β-fructofuranose의 3,4-수산기도 수소 양이온을 가진 DMSO로부터 수소 양이온을 제공받아 물 로 빠져나가고 최종적으로 원하는 HMF를 얻게 된다.

헤테로폴리산 촉매의 산특성과 촉매활성과의 관계를 규명하 기 위하여 암모니아 승온탈착 분석을 수행하였다. Figure 3은 H₃PW₁₂O₄₀, H₄SiW₁₂O₄₀, H₃PMo₁₂O₄₀, H₄SiMo₁₂O₄₀ 를 600℃ 까지 승온시키면서 탈착되는 암모니아에 대한 승온탈착 결과 그래프이다. Figure 3을 근거로 하여 암모니아가 탈착되는 온도와 촉매로부터 탈착된 양을 Table 1 과 같이 정리하였 다. Figure 3에서 350℃ 와 550℃ 사이에 나오는 피크는 촉매 에 화학흡착되어 있던 암모니아가 탈착되는 것에 해당한다 [39]. 암모니아 승온탈착 그래프에서 암모니아가 탈착되는 온 도는 산 세기와 관련이 있으며 그 온도가 높을수록 산 세기가 셴을 의미한다[39]. 암모니아가 가장 많이 탈착되는 온도는 H₃PW₁₂O₄₀ (530℃) > H₄SiW₁₂O₄₀ (517℃) > H₃PMo₁₂O₄₀ (436℃) > H₄SiMo₁₂O₄₀ (430℃) 순으로 높아지고 이는 네 개 의 헤테로폴리산 중 H₃PW₁₂O₄₀가 가장 셴 산 세기를 보임을 나타낸다. 이러한 결과는 기존의 연구와 상응하는 결과로 일반 적으로 중심원소가 Si일 때보다 P일 때, 배위원소가 Mo일 때 보다 W일 때 더 강한 산 세기를 가진다[40]. 헤테로폴리산의 산 점의 수는 암모니아가 탈착된 양에 비례한다. Table 1에서

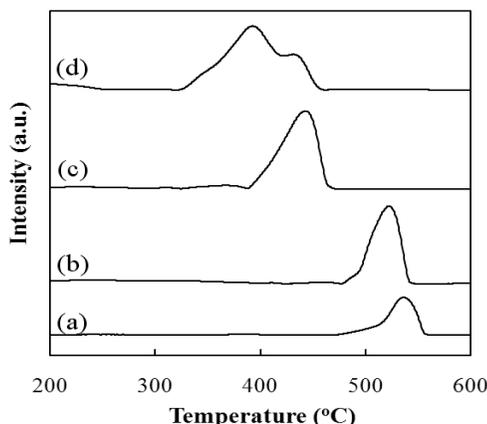


Figure 3. NH₃-TPD profiles of as prepared (a) H₃PW₁₂O₄₀, (b) H₄SiW₁₂O₄₀, (c) H₃PMo₁₂O₄₀, and (d) H₄SiMo₁₂O₄₀.

Table 1. Acidic properties of the Keggin-type heteropolyacids derived by NH₃-TPD profiles

Sample	Acid sites amount (mmol/g)	T _{max} (°C)
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	1.262	~530
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	2.130	~517
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	3.411	~436
H ₄ SiMo ₁₂ O ₄₀	3.912	~430

알 수 있듯이 암모니아가 탈착된 양을 비교해 보면 산 세기와 는 반대의 순서로 산 점의 수가 많아지는 것을 알 수 있다. 이 는 헤테로폴리산 촉매의 활성점이 증가함에 따라 단일 활성점 에서의 산 세기가 감소하는 것을 나타내며, 이러한 특성은 탈 수반응에 영향을 끼칠 것으로 예상된다.

촉매의 산 특성이 탈수반응 결과에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Keggin 형 헤테로폴리산인 H₃PW₁₂O₄₀, H₄SiW₁₂O₄₀, H₃PMo₁₂O₄₀, H₄SiMo₁₂O₄₀를 촉매로 사용하여 반응실험을 수 행하였다 (Figure 4). 실험 결과에서 보듯이 네 개의 산 촉매는 과당의 전환율에서는 약간의 차이를 보이나 전체적으로 HMF 선택도는 비슷하게 나타난다. 따라서 네 헤테로폴리산 촉매 모 두 과당 탈수반응 활성에 큰 차이를 보이지 않는다고 할 수 있 다. 과당 탈수반응에 영향을 미치는 인자들로는 헤테로폴리산 의 산 세기, 산 점의 수, 음이온의 softness를 들 수 있다. 암모 니아 승온탈착분석을 통해 측정된 헤테로폴리산의 산세기와 산 점의 수는 각각 촉매의 반응활성 효율과 반응빈도와 관련 있다고 생각할 수 있다. 이를 과당으로부터 HMF로 전환되는 반응과 연관지어 생각해 보면, 산 세기가 클 경우 단일 활성점 에서 과당이 HMF로 전환되는 효율이 크고, 산 점의 수가 증 가함에 따라 촉매 표면에서 일어나는 반응의 빈도수가 증가하 여 HMF의 수율이 증가할 것으로 생각된다. 또한 헤테로폴리 산 촉매 음이온의 softness 또한 과당의 탈수화 전환반응에 영 향을 줄 수 있다. 여기서 말하는 softness란 헤테로폴리산 촉매 음이온의 유동성과 관련이 있다. 헤테로폴리산은 DMSO와 같

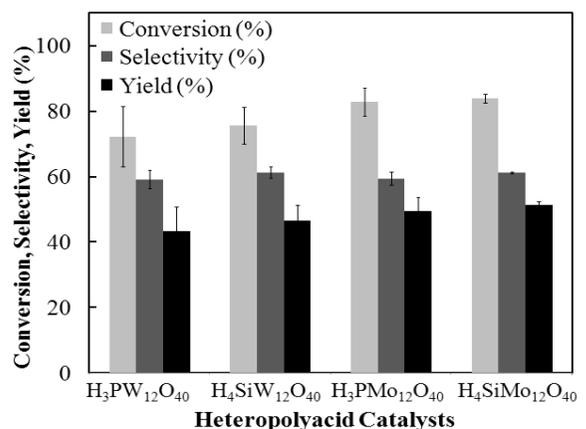


Figure 4. Results of the dehydration reaction over the various Keggin-type heteropolyacid catalysts.

은 용매에 음이온과 수소 양이온으로 분해되며, 이때 반응물인 과당이나 반응중간물질과 촉매 헤테로폴리산 음이온이 복합체를 형성하는데 있어 softness는 중요한 역할을 할 수 있다[25]. 즉, 헤테로폴리산 촉매 음이온의 softness가 증가할수록 과당이나 반응중간물질과 복합체를 안정적으로 형성할 수 있기 때문에 반응활성이 좋을 것으로 예상된다. 헤테로폴리산의 음이온은 약 염기로서 그 softness는 $H_4SiW_{12}O_{40} > H_3PW_{12}O_{40} > H_3PMo_{12}O_{40} > H_4SiMo_{12}O_4$ 순으로 감소한다[25]. 헤테로폴리산의 위 세 특성을 종합하여 보면 산 세기가 증가할수록, 산 점의 수가 많을수록, 음이온의 softness가 클수록 반응활성이 좋을 것으로 예상된다. 그러나 암모니아 승온탈착분석 결과에서도 알 수 있듯이 사용된 헤테로폴리산 촉매의 산세기는 $H_3PW_{12}O_{40}$ (530°C) > $H_4SiW_{12}O_{40}$ (517°C) > $H_3PMo_{12}O_{40}$ (436°C) > $H_4SiMo_{12}O_4$ (430°C) 순으로 증가하고 산 점의 수는 이와 반대되는 순으로 나타났다. 즉, 헤테로폴리산 촉매 중 $H_3PW_{12}O_{40}$ 경우를 살펴보면 산 점의 수가 적어 과당의 반응 빈도수는 감소하지만 산 세기가 크기 때문에 단일 활성점에서 HMF로 전환되는 효율이 높다. 반면에 $H_4SiMo_{12}O_4$ 의 경우에는 암모니아 탈착량이 많아 활성점의 수가 많은데 과당이 HMF로 전환되는 반응이 일어나는 빈도수는 많지만 산 세기

가작아 단일 활성점에서 HMF로의 전환율이 낮을 것으로 추정된다. 결과적으로 헤테로폴리산 촉매의 산 세기, 산 점의 수, 음이온의 softness 세 가지를 고려하면 이들 효과가 서로 상쇄되어 과당이 HMF로 전환되는 탈수반응에 있어서 네 종류의 헤테로폴리산이 비슷한 촉매활성을 보이는 것이라 생각된다.

Figure 5는 헤테로폴리산의 촉매로서의 열적 안정성을 알아보기 위하여 X선 회절분석한 그래프이다. 이번 반응실험에서 헤테로폴리산 촉매는 0.110 g을 사용하므로 시료의 양이 매우 적어 반응실험 후 촉매의구조적 특성을 분석하기가 어렵다. 따라서 반응온도보다 높은 200°C에서 4시간 동안 공기 분위기에서 소성하여 열적 안정성을 간접적으로 알아보았다. 일반적으로 헤테로폴리산에 대한 X선 회절분석 pattern은 헤테로폴리산의 2차 구조를 나타내며 피크의 pattern은 헤테로폴리산 구조에서 배위원소의 치환원소와 수화물의 정도에 따라 다양하게 나타날 수 있다[41-44]. Figure 5 (a)와 (b)는 각각 $H_3PW_{12}O_{40}$ 과 $H_4SiW_{12}O_{40}$ 의 X선 회절분석 피크 pattern을 나타낸 그래프로 모두 Keggin 형태의 2차 구조를 보인다. 200°C에서 4시간 소성한 후에도 n-수화물로 존재하던 두 헤테로폴리산 모두 안정한 cubic symmetry 형태라고 알려진 6-수화물 형태를 알 수 있다[41]. Figure 5 (c)와 (d)에서 알 수 있듯이

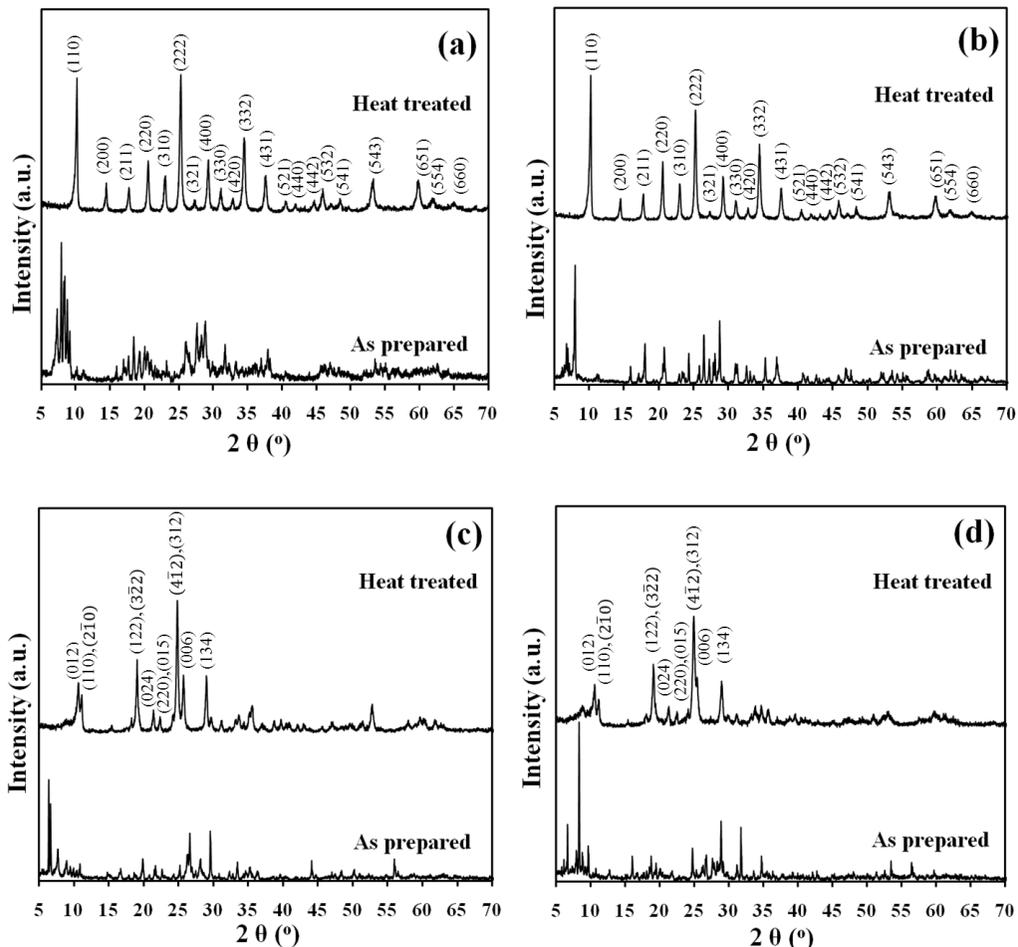


Figure 5. XRD patterns of the four Keggin-type heteropolyacid catalysts as prepared and heat treated. (a) $H_3PW_{12}O_{40}$, (b) $H_4SiW_{12}O_{40}$, (c) $H_3PMo_{12}O_{40}$, and (d) $H_4SiMo_{12}O_4$.

$H_3PMo_{12}O_{40}$ 과 $H_4SiW_{12}O_{40}$ 역시 열처리 후 무수화물인 trigonal symmetry의 Keggin 구조로 전환된다[44]. 헤테로폴리산을 과당의 탈수전환반응에 실질적으로 적용하기 위해서는 열적 안정성이 매우 중요하다. 특히 헤테로폴리산을 반영구적으로 사용하고, 높은 활성을 유지시켜주기 위해서는 그 결정구조 역시 유지하는 것이 좋다. 위 결과에서도 알 수 있듯이 헤테로폴리산은 실제 반응온도보다 높은 200°C 에서 열처리 후에도 수화물의 상태만 변할 뿐 Keggin형 구조는 유지한다. 즉, 200°C의 높은 온도에서도 헤테로폴리산의 산성 특성은 크게 변하지 않을 것으로 예상되며, 결과적으로 과당을 HMF로 전환하는 탈수반응에서도 그 안정성을 유지할 것으로 생각된다.

4. 결 론

이 연구에서는 재생 가능한 비균일촉매를 활용하여 과당으로부터 간단한 공정을 통하여 바이오디젤보다 우수한 청정에너지 연료로 알려진 5-하이드록시메틸페퓨랄을 제조하는 청정공정을 개발하였다. 여러 고체 산 촉매로 탈수반응시킨 결과 헤테로폴리산이 극성 유기용매에서의 의약상 특성으로 인하여 가장 높은 활성을 보였다. 중심 원소와배위원소가 치환된 Keggin형 헤테로폴리산의 물리화학적 특성을 알아보고 탈수반응에 미치는 영향을 알아보기 위하여 중심원소는 P과 Si로, 배위원소는 W과 Mo으로 각각 치환된 촉매인 $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_4SiMo_{12}O_4$ 를 사용하였다. 암모니아 승온탈착 분석을 통하여 $H_3PW_{12}O_{40} > H_4SiW_{12}O_{40} > H_3PMo_{12}O_{40} > H_4SiMo_{12}O_4$ 순으로 산 세기가 증가하는 것으로 측정되었으며, 산 점의 수는 이와 반대되는 순으로 나타났다. 과당이 HMF로 전환되는 탈수반응은 헤테로폴리산의 산 특성과 음이온의 softness와 밀접한 관련이 있으며, 이러한 특성들이 상쇄 작용하여 네 종류의 헤테로폴리산 촉매는 비슷한 활성을 보이는 것으로 나타났다. 또한 촉매의 물리화학적 특성을 비교해본 결과, 헤테로폴리산은 반응온도 이상인 200°C에서 열처리한 후에도 안정하게 Keggin 구조를 유지하는 것으로 확인되었다. 이러한 결과를 통하여 헤테로폴리산은 과당의 탈수화 전환반응에 높은 성능을 보이고, 반응온도에서 안정적인 촉매임을 확인하였다.

감 사

본 연구는 (주) GS 칼텍스와 교육과학기술부가 후원하는 한국과학재단의 세계수준의 연구중심대학육성사업(WCU, R31- 10013)의 연구비 지원으로 수행되었으며 지원에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Penner, S. S., "Steps Toward the Hydrogen Economy," *Energy*, **31**, 33-43 (2006).
2. Graboski, M. S., and McCormick, R. L., "Combustion of Fat and Vegetables Oil Derived Diesel Engines," *Prog. Energy*

- Combust. Sci.*, **24**, 125-164 (1998).
3. Farrell, A. E., Plevin, R. J., Turner, B. T., Jones, A. D., O'Hare, M., and Kammen, D. M., "Ethanol Can Contribute to Energy and Environmental Goals," *Science*, **311**, 506-508 (2006).
4. Demirbas, A., "Biodiesel for Future Transportation Energy Needs," *Energy Sources, Part A*, **32**, 1490-1508 (2010).
5. Roman-Leshkov, Y., Chheda, J. N., and Dumesic, J. A., "Phase Modifiers Promote Efficient Production of Hydroxymethylfurfural from Fructose," *Science*, **312**, 1933-1937 (2006).
6. Roman-Leshkov, Y., Barrett, C. J., Liu, Z. Y., and Dumesic, J. A., "Production of Dimethylfuran for Liquid Fuels from Biomass-Derived Carbohydrates," *Nature*, **447**, 982-986 (2007).
7. Qi, X., Watanabe, M., Aida, T. M., and Smith, R. L., Jr., "Catalytic Dehydration of Fructose into 5-Hydroxymethylfurfural by Ion-exchange Resin in Mixed-Aqueous System by Microwave Heating," *Green Chem.*, **10**, 799-805 (2008).
8. Musau, R. M., and Munavu, R. M., "The Preparation of 5-Hydroxymethyl-2-Furaldehyde (HMF) from D-Fructose in the Presence of DMSO," *Biomass*, **13**, 67-74 (1987).
9. Seri, K., Inoue, Y., and Ishida, H., "Catalytic Activity of Lanthanide (III) Ions for the Dehydration of Hexose to 5-Hydroxymethyl-2-Furaldehyde in Water," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74**, 1145-1150 (2001).
10. 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).
11. Jow, J., Rorrer, G. L., and Hawley, M. C., "Dehydration of D-Fructose to Levulinic Acid over LZY Zeolite Catalyst," *Biomass*, **14**, 185-194 (1987).
12. Moreau, C., Durand, R., Razigade, S., Duhamet, J., Faugeras, P., Rivalier, P., Ros, P., and Avignon, G., "Dehydration of Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural over H-Mormeties," *Appl. Catal. A: Gen.*, **145**, 211-224 (1996).
13. Qi, X., Watanabe, M., Aida, T. M., and Smith, R. L., Jr., "Selective Conversion of D-Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural by Ion-Exchange Resin in Acetone/Dimethyl Sulfoxide Solvent Mixtures," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 9234-9239 (2008).
14. Asghari, F. S., and Yoshida, H., "Dehydration of Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural in Sub-Critical Water over Heterogeneous Zirconium Phosphate Catalysts," *Carbohydr. Res.*, **341**, 2379-2387 (2006).
15. Carlini, C., Patrono, P., Galletti, A. M. R., and Sbrana, G., "Heterogeneous Catalysts Based on Vanadyl Phosphate for

- Fructose Dehydration to 5-Hydroxymethyl-2-Furaldehyde," *Appl. Catal. A: Gen.*, **275**, 111-118 (2004).
16. Armaroli, T., Busca, G., Carlini, C., Giuttari, M., Galletti, A. M. R., and Sbrana, G., "Acid Sites Characterization of Niobium Phosphate Catalysts and Their Activity in Fructose Dehydration to 5-Hydroxymethyl-2-Furaldehyde," *J. Mol. Catal. A.*, **151**, 233-243 (2000).
 17. Yan, H., Yang, Y., Tong, D., Xiang, X., and Hu, C., "Catalytic Conversion of Glucose to 5-Hydroxymethylfurfural over $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ and $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Solid Acid Catalysts," *Catal. Commun.*, **10**, 1558-1563 (2009).
 18. Qi, X., Watanabe, M., Aida, T. M., and Smith, R. L., Jr., "Sulfated Zirconia as a Solid Acid Catalysts for the Dehydration of Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural," *Catal. Commun.*, **10**, 1771-1775 (2009).
 19. Shimizu, K. I., Uozumi, R., and Satsuma, A., "Enhanced Production of Hydroxymethylfurfural from Fructose with Solid Acid Catalysts by Simple Water Removal Methods," *Catal. Commun.*, **10**, 1849-1853 (2009).
 20. Park, G. I., Barteau, M. A., Jung, J. C., and Song, I. K., "STM Studies of Keggin-Type and Wells-Dawson-Type Heteropolyacid Catalysts," *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**(2), 163-168 (2009).
 21. Kozhevnikov, I. V., "Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions," *Chem. Rev.* **98**, 171- 198 (1998).
 22. Timofeeva, M. N., "Acid Catalysis by Heteropoly Acids," *Appl. Catal. A: Gen.*, **256**, 19-35 (2003).
 23. 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: Gen.*, **285**, 126-131 (2005).
 24. Lee, W. Y., and Song, I. K., "Design of Heteropolyacid-Imbedded Polymer Films and Catalytic Membranes," *HWAHAK KONGHAK*, **38**(3), 317-329 (2000).
 25. Misono, M., "Heterogeneous Catalysis by Heteropoly Compounds of Molybdenum and Tungsten," *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **29**(2&3), 269-321 (1987).
 26. Kim, H., Kim, P., Lee, K.Y., Yeom, S. H., Yi, J., and Song, I. K., "Preparation and Characterization of Heteropolyacid/ Mesoporous Carbon Catalyst for the Vapor-Phase 2-Propanol Conversion Reaction," *Catal. Today*, **111**, 361-365 (2006).
 27. Kim, H., Youn, M. H., Jung, J.C., and Song, I. K., "UV-Visible Absorption Edge Energy of Heteropolyacids (HPAs) as a Probe of Catalytic Performance of HPAs in the Oxidative Dehydrogenation of Isobutyric Acid," *J. Mol. Catal. A*, **252**, 252-255 (2006).
 28. La, K. W., Jung, J. C., Kim, H., Baeck, S., and Song, I. K., "Effect of Acid-Base Properties of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ Catalysts on the Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol and Carbon Dioxide: A TPD Study of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ Catalysts," *J. Mol. Catal. A*, **269**, 41-45 (2007).
 29. Kim, H., Jung, J. C., and Song, I. K., "Chemical Immobilization of Heteropolyacid Catalyst on Inorganic Mesoporous Material for Use as an Oxidation Catalyst," *Catal. Surv. Asia.*, **11**, 114-122 (2007).
 30. Lee, J., Kim, H., La, K. W., Park, D. R., Jung, J. C., Lee, S. H., and Song, I. K., "Chemical Immobilization of $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ ($\text{PMo}_{10}\text{V}_2$) Catalyst on Nitrogen-rich Macroporous Carbon (N-MC) for Use as an Oxidation Catalyst," *Catal. Lett.*, **123**, 90-95 (2008).
 31. Hong, U. G., Park, D. R., Park, S., Seo, J. G., Bang, Y., Hwang, S., Youn, M. H., and Song, I. K., "Preparation and Oxidation Catalysis of $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ Catalyst Immobilized on Nitrogen-Containing Spherical Carbon," *Catal. Lett.*, **132**, 377-382 (2009).
 32. Shimizu, K., Furukawa, H., Kobayashi, N., Itaya, Y., and Satsuma, A., "Effects of Brønsted and Lewis Acidities on Activity and Selectivity of Heteropolyacid-based Catalysts for Hydrolysis of Cellobiose and Cellulose," *Green Chem.*, **11**, 1627-1632 (2009).
 33. Huixiong, W., Mei, Z., Yixin, Q., Haixia, L., and Hengbo, Y., "Preparation and Characterization of Tungsten-Substituted Molybdophosphoric Acids and Catalytic Cyclodehydration of 1,4-Butanediol to Tetrahydrofuran," *Chinese J. Chem. Eng.*, **17**(2), 200-206 (2009).
 34. Kozhevnikov, I. V., "Heteropoly Acids and Related Compounds as Catalysts for Fine Chemical Synthesis," *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **37**, 311-352 (1995).
 35. Serwicka, E. M., Bruckman, K., and Haber, J., "Acid-Base Properties of $\text{H}_{3+n}\text{PV}_n\text{Mo}_{12-n}\text{O}_{40}$ Heteropolyacids, Pure and Supported on $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$," *Appl. Catal.*, **73**, 153-163 (1991).
 36. Antal, M. J., Mok, W. S. L. Jr., and Richards, G. N., "Mechanism of Formation of 5-(Hydroxymethyl)-2-Furaldehyde from D-Fructose and Sucrose," *Carbohydr. Res.*, **199**, 91-109 (1990).
 37. Amarasekara, A. S., Williams, L. D., and Ebede, C. C., "Mechanism of the Dehydration of D-Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural in Dimethyl Sulfoxide at 150°C: an NMR Study," *Carbohydr. Res.*, **343**, 3021-3024 (2008).
 38. Bicker, M., Kaiser, D., Ott, L., and Vogel, H., "Dehydration of D-Fructose to Hydroxymethylfurfural in Sub- and

- Supercritical Fluids," *J. Supercrit. Fluids*, **36**, 118-126 (2005).
39. Park, D. R., Lee, S. H., Lee, J., Song, S. H., Kim, H., Song, J. H., and Song, I. K., "Acid Strength of $H_3PW_xMo_{12-x}O_{40}$ and $H_6P_2W_xMo_{18-x}O_{62}$ Heteropolyacid Catalysts as a Probe of Acid Catalysis for 2-Propanol Conversion Reaction," *Catal. Lett.*, **126**, 308-312 (2008).
40. Kozhevnikov, I. V., "Heteropoly Acids and Related Compounds as Catalysts for Fine Chemical Synthesis," *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **37**, 311-352 (1995).
41. Mioc, U. B., Dimitrijevic, R. Z., Davidovic, M., Nedic, Z. P., Mitrovic, M. M., and Colombari, P. H., "Thermally Induced Phase Transformations of 12-Tungstophosphoric acid 29-Hydrate: Synthesis and Characterization of PW_8O_{26} -Type Bronzes," *J. Mater. Sci.*, **29**, 3705-3718 (1994).
42. Black, J. B., Clayden, N. J., Gai, P. L., Scott, J. D., Serwicka, E. M., and Goodenough, J. B., "Acrolein Oxidation over 12-Molybdophosphate," *J. Catal.*, **106**, 1-15 (1987).
43. Xue, J., Yin, H., Li, H., Zhang, D., Jiang, T., Yu, L., and Shen, Y., "Oxidation of Cyclopentene Catalyzed by Tungsten-Substituted Molybdophosphoric Acids," *Korean J. Chem. Eng.*, **26**(3), 654-659 (2009).
44. Marosi, L., Platero, E. E., Cifre, J., and Arean, C. O., "Thermal Dehydration of $H_{3+x}PV_xM_{12-x}O_{40} \cdot yH_2O$ Keggin Type Heteropolyacids; Formation, Thermal Stability and Structure of the Anhydrous Acids $H_3PMO_{12}O_{40}$, of the Corresponding Anhydrides $PM_{12}O_{38.5}$ and of a Novel Trihydrate $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 3H_2O$," *J. Mater. Chem.*, **10**, 1949- 1955 (2000).