



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

이온성 액체 촉매를 이용한
단당류 및 다당류 바이오매스의
5-히드록시메틸푸르푸랄로의 전환 반응 연구



2012년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

화 학 공 학 과

박 용 범

공 학 석 사 학 위 논 문

이온성 액체 촉매를 이용한
단당류 및 다당류 바이오매스의
5-히드록시메틸푸르푸랄로의 전환 반응 연구

지도교수 우 희 철

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.



2012년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

화 학 공 학 과

박 용 범

박용범의 공학석사 학위논문을 인준함.

2012년 2월 24일



주	심	공학박사	임 준 혁 (인)
위	원	이학박사	김 주 창 (인)
위	원	공학박사	우 희 철 (인)

목 차

목차	i
List of Tables	iv
List of Figures	v
Abstract	ix
1. 서론	1
2. 이론적 배경	3
2-1. 바이오매스 및 바이오리파이너리	3
2-1-1. 바이오매스를 이용한 바이오리파이너리 기술	3
2-1-2. 5-히드록시메틸푸르푸랄 전환 기술	6
2-2. 바이오매스 전환을 위한 이온성 액체 응용	10
2-3. 선행연구조사	12
3. 반응실험	16
3-1. 실험시약 및 재료	16
3-2. 촉매 제조	16
3-2-1. 고정화 산성 이온성 액체 촉매제조 방법	16
3-2-2. 금속염화물을 포함한 루이스 산 이온성 액체 촉매제조 방법	20
3-3. 실험 방법	21
4. 결과 및 토론	22

4-1. 촉매 특성분석	22
4-1-1. 산성 이온성 액체 촉매 합성 및 고정화 유무 확인.....	22
4-1-2. 금속염화물을 포함한 루이스 산 이온성 액체 촉매 산도 및 물성평가.....	26
4-2. 단당류 프룩토오스의 탈수화 반응연구	29
4-2-1. 다양한 고체 산 촉매에 대한 영향.....	29
4-2-2. 반응온도 및 반응시간에 대한 영향.....	31
4-2-3. 프룩토오스에 대한 산 촉매 중량 비율 영향.....	34
4-2-4. 프룩토오스에 대한 이온성 액체 몰 비율 영향.....	34
4-2-5. 다양한 금속염화물을 포함한 루이스 산 이온성 액체 촉매에 대한 영향.....	37
4-2-6. 반응온도 및 반응시간에 대한 영향.....	39
4-2-7. 프룩토오스에 대한 촉매 몰 비율 영향.....	41
4-2-8. 프룩토오스에 대한 금속염화물 몰 비율 영향.....	41
4-3. 단당류 글루코오스의 탈수화 반응연구	44
4-3-1. 다양한 금속염화물을 포함한 루이스 산 이온성 액체 촉매에 대한 영향.....	46
4-3-2. 반응온도 및 반응시간에 대한 영향.....	46
4-3-3. 프룩토오스에 대한 촉매 몰 비율 영향.....	48
4-3-4. 프룩토오스에 대한 금속염화물 몰 비율 영향.....	48
4-4. 다당류 셀룰로오스의 직접 전환 반응연구	51
4-4-1. 반응촉매계에 대한 영향.....	51
4-4-2. 다양한 금속염화물 촉매에 대한 영향.....	54
4-4-3. 다양한 산 촉매에 대한 영향	56
4-4-4. 불균일계 산 촉매의 온도에 대한 반응활성 영향.....	58
4-4-5. 반응온도 및 반응시간에 대한 영향	60
4-4-6. 셀룰로오스에 대한 고정화 산성 이온성 액체 촉매	

중량 비율 영향.....	62
4-4-7. 셀룰로우스에 대한 금속염화물 촉매 물 비율 영향	62
4-4-8. 셀룰로우스에 대한 이온성 액체 용매 물 비율 영향	63
4-4-9. 셀룰로우스에 대한 물 함유량 영향	63
4-4-10. 촉매의 재사용성 평가	68
5. 결론.....	70
참고문헌	72



List of Tables

Table 2-1. Catalysts for dehydration of hexoses	9
Table 2-2. Literature survey of production of 5-HMF from monosaccharide	14
Table 2-3. Literature survey of production of 5-HMF from polysaccharide	15
Table 4-1. The property of acidic ionic liquid catalysts	25
Table 4-2. The property of $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{Cl}-\text{MCl}_x$ catalysts	28
Table 4-3. Comparison of acid solid acid catalyst activity on fructose	30
Table 4-4. Comparison of $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]-\text{MCl}_x$ catalyst activity on fructose	38
Table 4-5. Comparison of $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]-\text{MCl}_x$ catalyst activity on glucose	45
Table 4-6. Activity comparison of metal chloride catalysts on cellulose	55
Table 4-7. Activity comparison of acid catalysts on cellulose	57

List of Figures

Figure 2-1. Biomass-derived platform chemicals.	5
Figure 2-2. Reaction pathway of 5-Hydroxymethylfurfural.	8
Figure 3-1. The preparation of acidic ionic liquid catalyst.	19
Figure 3-2. The synthesis of immobilized acidic ionic liquid catalyst.	19
Figure 3-3. The preparation of Lewis-acidic ionic liquid catalyst containing metal chloride.	20
Figure 3-4. Carousel 12 Plus Reaction Station apparatus scheme.	21
Figure 4-1. The ^1H -NMR spectrum of (a) [ASBI][TfO], (b) [ASCBI][TfO], (c)[ASBI][HSO ₄], (b)[ASCBI][HSO ₄]	23
Figure 4-2. FT-IR spectra of; (a) silica gel, (b) SiO ₂ -MPS, (c) SiO ₂ -[ASBI][TfO], (d) SiO ₂ -[ASCBI][TfO], (e) SiO ₂ -[ASBI][HSO ₄], (f) SiO ₂ -[ASCBI][HSO ₄].	24
Figure 4-3. FT-IR spectra of pyridine adsorbed on [Me ₃ NC ₂ H ₄ OH]Cl-MCl _x catalysts.	27
Figure 4-4. Effect of reaction temperature on SiO ₂ -[ASBI][HSO ₄] Reaction condition: fructose(0.200 g), catalyst(0.02 g), [bmim][Cl] (3.980 g), 383 K, 2 h.	32
Figure 4-5. Effect of reaction time on SiO ₂ -[ASBI][HSO ₄]. Reaction conditions: fructose(0.200 g), [bmim][Cl](3.980 g), SiO ₂ -[ASBI]-[HSO ₄](0.02 g), 383 K.	33
Figure 4-6. Effect of SiO ₂ -[ASBI][HSO ₄] weight ratio to fructose.	

Reaction condition: fructose(0.200 g), [bmim][Cl](3.980 g), 383 K, 2 h.	35
Figure 4-7. Effect of ionic liquid molar ratio on fructose.	
Reaction condition: fructose(0.200 g), SiO ₂ -[ASBI][HSO ₄] (0.02 g), 383 K, 2 h.	37
Figure 4-8. Effect of time and temperature on [Me ₃ NC ₂ H ₄ OH]-2FeCl ₄ .	
Reaction condition: fructose(0.045 g), catalyst(0.02 g), DMSO(3 mL).	40
Figure 4-9. Effect of [Me ₃ NC ₂ H ₄ OH]-2FeCl ₄ molar ratio on fructose.	
Reaction condition: fructose(0.045 g), DMSO(3 ml), 393 K.	42
Figure 4-10. Effect of FeCl ₃ molar ratio on [Me ₃ NC ₂ H ₄ OH]-2FeCl ₄ .	
Reaction condition: fructose(0.045 g), Catalyst(0.02 g), DMSO(3 mL), 393 K.	43
Figure 4-11. Effect of reaction time and reaction temperature on [Me ₃ NC ₂ H ₄ OH]-2AlCl ₄ . Reaction condition: glucose(0.045 g), catalyst(0.02 g), DMSO(3 mL).	
Figure 4-12. Effect of [Me ₃ NC ₂ H ₄ OH]-2AlCl ₄ molar ratio on fructose.	
Reaction condition: glucose(0.045 g), DMSO(3 ml), 393 K	49
Figure 4-13. Effect of AlCl ₃ molar ratio on [Me ₃ NC ₂ H ₄ OH]-2AlCl ₄ .	
Reaction condition: glucose(0.045 g), Catalyst(0.02 g), DMSO(3 mL), 393 K.	50
Figure 4-14. Comparison of different catalytic system on cellulose.	

Reaction conditions: cellulose(0.200 g), [bmim][Cl](4.309 g), CrCl ₃ -6H ₂ O(0.033 g), SiO ₂ -[ASBI][HSO ₄](0.040 g), MgSO ₄ (0.040 g), 2 h.	53
Figure 4-15. Catalytic activity of solid acid catalysts on temperature.	
Reaction condition: cellulose(0.200 g), [bmim][Cl](4.309 g), CrCl ₃ -6H ₂ O(0.033 g), acid catalysts(0.040 g), 403 K, 2 h.	59
Figure 4-16. Effect of time and temperature on cellulose.	
Reaction condition: cellulose(0.200 g), [bmim][Cl](4.309 g), CrCl ₃ -6H ₂ O(0.033 g), SiO ₂ -[ASBI][HSO ₄](0.040 g).	61
Figure 4-17. Effect of SiO ₂ -[ASBI][HSO ₄] weight ratio on cellulose,	
Reaction condition: cellulose(0.200 g), [bmim][Cl](4.309 g), CrCl ₃ -6H ₂ O(0.033 g), 403 K, 2 h.	64
Figure 4-18. Effect of CrCl ₃ -6H ₂ O molar ratio on cellulose.	
Reaction condition: cellulose(0.200 g), [bmim][Cl](4.309 g), SiO ₂ -[ASBI][HSO ₄](0.040 g), 403 K, 2 h.	65
Figure 4-19. Effect of [bmim][Cl] molar ratio on cellulose.	
Reaction condition: cellulose(0.200 g), CrCl ₃ -6H ₂ O(0.033 g), SiO ₂ -[ASBI][HSO ₄](0.040 g), 403 K, 2 h.	66
Figure 4-20. Effect of H ₂ O molar ratio on cellulose.	
Reaction condition: cellulose(0.200 g), [bmim][Cl](4.309 g), CrCl ₃ -6H ₂ O(0.033 g), SiO ₂ -[ASBI][HSO ₄](0.040 g), 403 K, 2 h.	67
Figure 4-21. Reusability of SiO ₂ -[ASBI][HSO ₄].	

Reaction condition: cellulose(0.200 g), [bmim][Cl](4.309 g),
CrCl₃·6H₂O(0.033 g), 403 K, 2 h.69



A Study on the Conversion of 5-Hydroxymethylfurfural from
Mono- and Polysaccharides Using Ionic Liquid Catalysts

Yong Beom Park

Department of Chemical Engineering, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

The purpose of this study, which involves ionic liquid, was to investigate not only solvents but also catalysts for the conversion of cellulose to 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF). Two kinds of ionic liquid catalysts were prepared; one an immobilized acidic ionic liquid catalyst and the other a Lewis acid ionic liquid catalyst containing metal chloride. The structure and acidic properties of the catalysts were examined by using Hydrogen nuclear magnetic resonance (^1H -NMR) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) measurements.

The first result was to prepare immobilized acidic ionic liquid catalysts for conversion of fructose to 5-HMF. Generally, 5-HMF is formed through the process of dehydration of fructose in an acid catalyst. Acidic ionic liquids (ILs)-modified silica gels with $-\text{SO}_3\text{H}$ and $-\text{SO}_2\text{Cl}$ functional groups (SiO_2 -[ASBI][HSO_4], SiO_2 -[ASCBI][HSO_4], SiO_2 -[ASBI][TfO], SiO_2 -[ASCBI]

[TfO)], were used in fructose dehydration. The effects of the reaction time, temperature, reactant concentration (molar ratio of [BMIM]Cl solvent to fructose) were studied. The results showed that the performance of SiO_2 -[ASBI][HSO_4] (immobilized by the grafting of 3-allyl-1-(4-sulfobutyl) imidazolium hydrogen sulfate on silica gel) was better than those of the well known Amberlyst-15 and DOWEX50x8 catalysts at 383 K for 2 h, after which a 5-HMF yield of 73% was obtained.

In the second result, a Lewis acid ionic liquid catalyst containing metal chloride was investigated for its catalytic activity in the dehydration of glucose. Metal chloride salts, such as SnCl_2 , ZnCl_2 , AlCl_3 , FeCl_3 and CuCl were screened, and used to obtain 5-HMF from glucose. During 2 h of reaction at 393 K, the glucose was selectively converted to 5-HMF, and the 5-HMF yield was 63% from $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{-2AlCl}_4$ (choline chloride ionic liquid containing AlCl_3).

It is well known that direct production of 5-HMF from cellulose is difficult to achieve because of its complicated reaction steps, such as hydrolysis, isomerization and dehydration. In the third result, an environmental benign method was investigated for enhancing the 5-HMF yield from cellulose using metal chloride ($\text{CrCl}_3\text{-6H}_2\text{O}$) and an immobilized acidic ionic liquid catalyst (SiO_2 -[ASBI][HSO_4]). The results showed that 40% of the 5-HMF yield was obtained under reaction at 403 K for 2 h. Furthermore, SiO_2 -[ASBI][HSO_4] catalyst was also recycled three times. These results suggest that the SiO_2 -[ASBI][HSO_4] catalyst contributes to the reactions of hydrolysis and dehydration, and that the Cr cations of $\text{CrCl}_3\text{-6H}_2\text{O}$ play a role in enediol formation from glucose.

1. 서론

산업혁명의 발전과 함께 화석자원은 에너지와 화학제품 생산에 많이 사용되고 있다[1]. 그러나 화석자원은 재생이 불가능하고 사용량이 제한되어 있어 고갈에 대한 위험이 존재하며 또한, 온실가스를 발생시켜 지구온난화를 일으킨다는 문제점을 지니고 있다[2]. 최근 화석자원을 대체할 수 있는 신재생에너지 개발에 대한 연구가 주목 받고 있으며, 그 중 바이오매스로부터 바이오연료 및 화학제품을 생산하는 연구가 활발히 이루어지고 있다[3]. 바이오매스는 화석자원과 달리 이산화탄소의 흡수를 통해 재생될 수 있으며, 대기중의 이산화탄소를 저감할 수 있는 장점이 있다[4].

바이오매스의 주요 구성원소는 탄소, 수소, 산소 등으로 이루어져 있어 바이오연료 및 화학제품을 제조할 수 있다. 그 중 대표적으로 목질계 바이오매스는 헤미셀룰로우스, 셀룰로우스, 리그닌 등의 주요 구성성분으로 이루어져 있으며, 이를 생물학적 또는 열화학적 변환을 통하여 바이오에탄올, 바이오오일 등과 같은 바이오연료와 polyol, sorbitol, furfural, 5-HMF 등과 같은 기초화학원료를 생산할 수 있다. 기초화학원료인 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF; 5-hydroxymethylfurfural)은 셀룰로우스로부터 가수분해, 탈수화 반응을 통해 제조할 수 있으며, 이러한 5-HMF는 석유기반의 화학제품 및 연료를 대체할 화학 중간체로써 중요하다[5].

셀룰로우스로부터 5-HMF를 생산하기 위해서는 먼저 글루코오스로 전환되기 위한 가수분해 반응이 필요하며, 이후 글루코오스의 이성질화 반응에 의해 생성되는 프룩토오스의 탈수화 반응이 일어나야 한다[6,7]. 또한, 이와같은 복잡한 반응단계를 극복하기 위하여 최근에는 셀룰로우스로부터 5-HMF로 직접 전환 반응에 대한 연구결과도 보고되고 있다[8,9].

본 연구에서는 청정용매인 이온성 액체를 활용하여 셀룰로우스로부터 5-HMF로의 전환 반응에 대하여 연구하였다. 이온성 액체는 셀룰로우스를 용해시키는데 높은 활성을 지닌 반응용매로 알려져 있으며[10], 이러한 특성으로부

터 산성 이온성 액체 촉매를 제조하여 프룩토오스의 탈수화 반응에 적용하였다 [11,12]. 이에 이온성 액체를 반응용매 및 촉매로 사용하여 단당류 프룩토오스, 글루코오스로부터 5-HMF 전환 반응에 대하여 반응활성을 평가하였으며, 다당류 셀룰로우스로부터 5-HMF 직접 전환 반응에 대한 반응활성도 평가하였다.



2. 이론적 배경

2-1. 바이오매스 및 바이오리파이너리

2-1-1. 바이오매스를 이용한 바이오리파이너리 기술

19세기 이후 산업혁명이 일어남과 동시에 석탄이 에너지원으로 사용되었으며 20세기 초부터는 석유와 천연가스와 같은 에너지원의 사용량이 급격히 늘어났다. 현재, 전세계적으로 우리가 사용하고 있는 대부분의 에너지 의존량은 85% 이상을 화석자원이 차지하고 있다. 그러나 이러한 화석자원의 사용량이 증가하면서 그에 따른 이산화탄소 및 황산화물, 질소산화물의 배출량이 증가하여 지구온난화가 일어나고 있으며, 화석자원의 잠재량이 지구상에서 점점 고갈되어 가고 있다. 이와 같은 문제점을 지니고 있는 화석자원을 대체하면서 환경오염을 감소시킬 수 있는 청정에너지(clean energy)로서의 의미를 지닌 대체에너지의 개발이 이루어지고 있다[13]. 그 중에서도 바이오매스란, 태양에너지에 의한 광화학작용을 이용하여 물과 탄산가스로 합성된 유기물을 말하며, 지구상의 식물, 수목, 초목이 이에 해당한다. 바이오매스의 장점으로 연소했을 때 발생하는 이산화탄소가 광화학작용으로 다시 바이오매스에 흡수되어 탄소 중립(carbon neutral)을 이룰 수 있다. 또한, 목재, 초목뿐만 아니라, 폐재, 식물잔재, 폐기물까지 광범하게 걸친 바이오매스가 향후의 에너지 및 화학원료로 전환될 가능성을 나타내고 있다[14].

이에 최근, 바이오매스를 활용하려는 시도가 크게 늘고 있으며, 바이오리파이너리의 관심이 급증하고 있다. 바이오리파이너리(bio-refinery)는 기존 산업체계에서 석유가 담당하던 역할을 재생가능한 자원인 바이오매스로 대체할 수 있다는 개념이다. 지금까지 석유리파이너리를 통해 휘발유, 경유, 디젤과

같은 연료와 수많은 화학원료를 생산할 수 있듯이, 바이오 리파이너리는 바이오에탄올, 바이오디젤 등과 같은 연료와 바이오플라스틱 등의 화학원료를 생산할 수 있다. 더욱이 태양열 및 태양광, 풍력, 지열 등과 같은 대체 에너지원들과 비교하여 바이오 리파이너리는 에너지 및 화학원료를 생산할 수 있다는 점이 더 부각되고 있다.

석유리파이너리는 이미 많은 화합물로 전환하기 위한 반응 및 공정에 대하여 많은 연구결과가 보고되고 있다[15]. 현재 바이오 리파이너리에 관한 연구는 아직 모든 것이 밝혀지지 않았으나 1차 생성물(proteins, oils, lignin, hemicellulose, cellulose, starch)을 통하여 C2~C6 화합물을 전환시키기 위한 연구가 진행중에 있다[16].



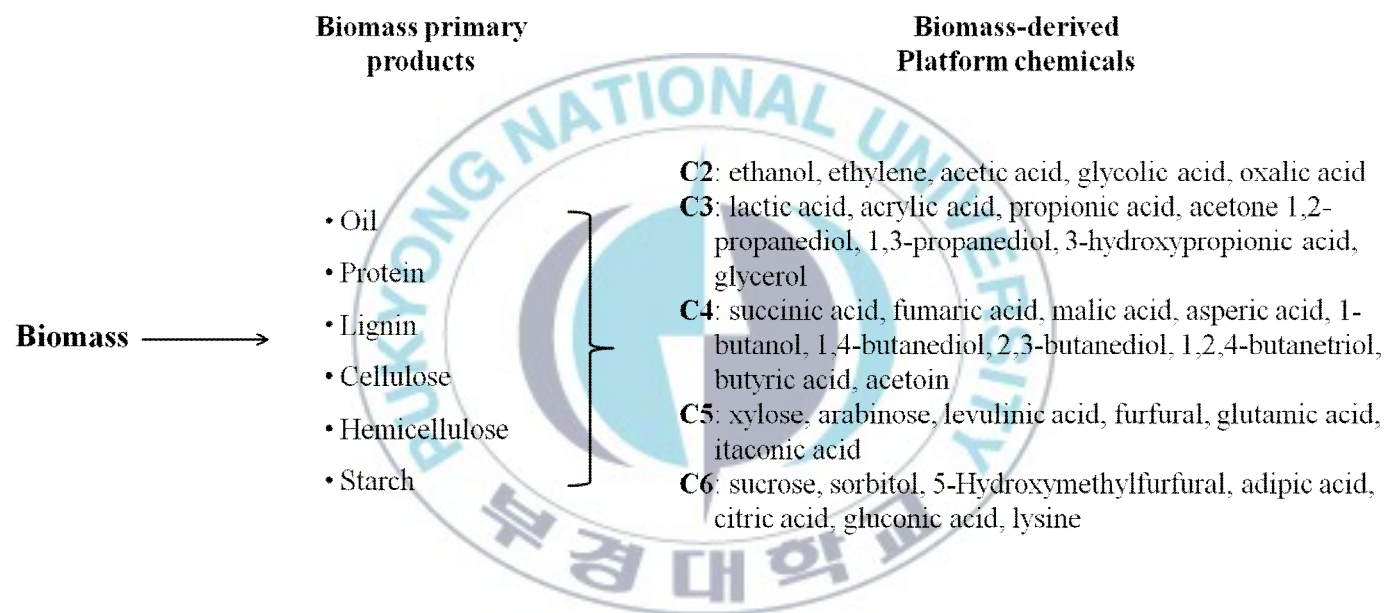


Figure 2-1. Biomass-derived platform chemicals.

2-1-2. 5-히드록시메틸푸르푸랄 전환 기술

5-히드록시메틸푸르푸랄(5-hydroxymethylfurfural; 5-HMF)은 OH 작용기를 지니고 있는 친수성 성질의 케톤계 고리화합물 구조이다. 5-HMF는 석유 리파이너리로부터 생산될 수 있는 C6 화합물 및 중간체물질이며 또한, 각종 농업 유기 폐기물이나 재생이 가능한 바이오매스로부터 제조가 가능한 화합물으로써 다양한 방면에 활용도가 높다고 할 수 있다. 이러한 5-HMF는 수소화 반응, 산화 반응, 재수화 반응을 통하여 levulinic acid, formic acid, 5-hydroxymethylfuroic acid, 2,5-furandicarboxyaldehyde와 같은 화학원료로 전환할 수 있다[17].

5-HMF로 전환하기 위해서는 Figure 2-3과 같이 탄소원자 6개를 지니는 6탄당 단당류로부터 산 촉매하에서 세 개의 물분자가 빠지는 탈수화 반응이 요구되어 진다. 일반적으로 6탄당(hexose)의 경우, 케톤헥소스(keton hexose)인 프룩토오스가 5-HMF를 전환하는 데 있어 기본원료인 것으로 알려져 있다 [18]. 이에 Table 2-1에는 프룩토오스의 탈수화 반응에 대한 산 촉매와 공정들의 종류를 나타내었다[19-21]. 산 촉매로는 유기산, 무기산, 유기, 무기염, 루이스 산 그리고 이온교환수지 또는 제올라이트로 나눌 수 있다. 또한, 반응공정은 (1) 403 K 이하의 수용액 상태 공정, (2) 403 K 이상의 수용액 상태 공정, (3) 비수상 공정, (4) 유기용매 혼합공정과 (5) 유기용매/마이크로웨이브의 공정으로 나눌 수 있다. 수용액 상태의 공정은 간편하고 다루기 쉬운 공정이나 5-HMF의 수율이 낮게 나타난다. 이를 보완하기 위하여 무기산 촉매나 이온교환수지를 사용할 경우 5-HMF의 수율이 증가한다고 알려져 있다. 그러나 무기산 촉매를 사용할 경우에는 반응기를 부식시키고 재사용이 힘들다는 단점 또한 존재한다[22]. 수용액을 사용하지 않고 유기용매(dimethylformamide(DMF), acetonitrile, poly(glycol ether), dimethylsulfoxide(DMSO))를 사용하는 공정에서는 특히 DMSO를 사용하였을 경우 선택적으로 높은 5-HMF 수율을 얻을

수 있다고 알려져 있다[23]. 또한, 물과 유기용매와의 혼합 용매공정은 단당류의 유기용매에 대한 용해도를 증가시키며 n-부탄올, 다이옥산과 폴리에틸렌글리콜등의 유기용매를 사용할 경우에는 부산물인 levulinic acid를 감소시키는 경향을 보여준다. 이는 DMSO, n-부탄올, 다이옥산, 폴리에틸렌글리콜 등의 유기용매가 levulinic acid의 생성을 저하시키고 5-HMF의 선택도를 높여주는 결과를 나타낸다. 최근에는 연속식 반응기에서 불균일계 산 촉매와 유기용매와의 혼합용매공정으로 고-액-액 반응기를 pilot plant에 적용한 공정도 개발되고 있다[24].



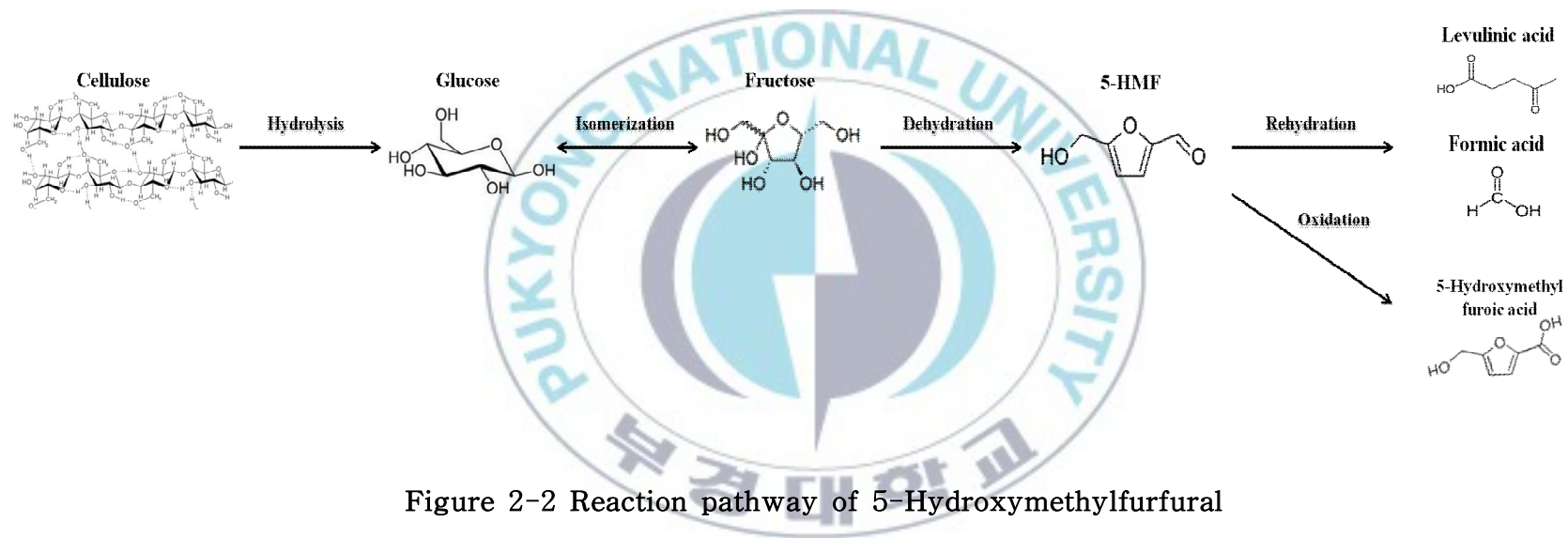


Figure 2-2 Reaction pathway of 5-Hydroxymethylfurfural

Table 2-1. Catalysts for dehydration of hexoses

organic acids	oxalic acid, levulinic acid, maleic acid, p-toluenesulfonic acid
inorganic acids	phosphoric acid, sulfuric acid, hydrochloric acid, iodine or hydroiodic acid
salts	(NH ₄) ₂ SO ₄ /SO ₃ , pyridine/PO ₄ ³⁻ , pyridine/HCl, aluminum salts, Th and Zr ions, zirconium phosphate, Cr, Al, Ti, Ca, In ions, ZrOCl ₂ , VO(SO ₄) ₂ , TiO ₂ , V, Zr, Cr, Ti porphyrins
Lewis acids	ZnCl ₂ , AlCl ₃ , BF ₃
others	ion-exchange resins, zeolite

2-2. 바이오매스 전환을 위한 이온성 액체 응용

1980년대부터 강화되어진 환경규제와 더불어 대기오염에 따른 환경오염의 문제점이 대두되어지면서, 휘발성 유기용매의 사용의 규제가 강화되고 있다. 또한, 많은 화학공정에 있어 용매분리 및 재사용을 위한 에너지의 필요성이 급증하고 있다. 이에 환경과 에너지의 두 문제를 동시에 해결할 수 있으며 휘발성 유기용매를 대체할 수 있는 청정용매가 요구되고 있다. 최근 이러한 청정용매로써 이온성 액체, 초임계 유체, 아임계수 등이 기대되어지고 있다. 이들 중 이온성 액체는 이온만으로 구성된 액체를 일컬으며, 유기용매와 다른 독특한 성질로 인하여 다양한 유기 화학 반응에서 청정용매 및 촉매로써 이용되고 있다. 이온성 액체에 대한 활용도는 최근 독일 BASF를 시작으로 미국, 일본, 유럽에서 그 활용이 증가하였으며 약 10개의 분야에서 상업화가 이루어졌다. 그 적용 범위는 연료전지 및 태양전지의 전해질, 윤활유, 열매체, 추출 및 분리매체, 유기화학반응, 바이오매스 전환 반응 등의 다양한 목적으로 활용되고 있다[25-26].

이온성 액체를 유기화학반응과 바이오매스 전환 반응에 적용되는 여러 가지 기술들이 존재한다. (1) 이온성 액체 자체를 반응용매 및 촉매로 이용하는 방법, (2) 수용액상에서 보조 또는 공유 용매로써 이온성 액체를 이용하는 방법 (3) 수용액과 이상계 또는 다상계 시스템을 이용하는 방법, (4) 이온성 액체를 담체에 고정화하여 불균일 및 이상계 형성 촉매계로 제조하는 방법, (5) 이온성 액체가 반응이 끝난 후 생성물과 이상계를 형성하여, 재사용할 수 있는 이상계 시스템 방법이 있다.

이온성 액체를 바이오매스의 전환기술에 적용한 경우는 2002년 미국 알라바마 대학교의 Rogers 교수의 연구진에 의하여 목질계 바이오매스의 기본 성분인 셀룰로오스를 용해하기 위하여 이온성 액체가 세계 최초로 적용되었다[26]. 가열, 초음파, 마이크로웨이브 등의 다양한 방법을 적용하여 이온성 액체

용매하에서 셀룰로오스를 용해시켜 보았으며, Cl 음이온을 지니며, N을 포함하는 이미다졸리움 양이온으로 이루어진 [bmim][Cl] 이온성 액체 용매가 가장 우수하다는 결과를 보였다[27].

또한, 프룩토오스 및 글루코오스로부터 기초화학원료를 생성하기 위하여 이온성 액체를 이용한 연구도 보고되고 있다. 2007년 SCIENCE 에서는 [emim][Cl] 이온성 액체 반응용매와 함께 Al, Cr, Fe, Cu, V, Mo, Pd, Pt, Ru, Rh 등의 다양한 금속염화물 촉매를 사용하여 글루코오스로부터 5-HMF로 전환하는 연구결과가 보고되고 있다[28]. 또한, [bmim][BF₄], [bmim][PF₆]의 산성 이온성 액체를 용매를 프룩토오스의 탈수화 반응에 적용한 결과도 보고되었다. 이후, 산성 이온성 액체를 담체에 고정화시켜 불균일계 촉매로써 사용하는 연구도 알려져 있으며, 산성 이온성 액체 용매와 DMSO 유기용매를 혼합하여 반응용매로 사용할 경우, 5-HMF의 높은 수율을 보인다고 나타났다[29].



2-3. 선행연구조사

5-HMF의 생성에 관한 연구는 여러 반응용매(수용액, 유기용매 등)와 촉매(무기산, 유기산, 이온교환수지 등)가 사용되어졌으며 이러한 연구결과가 많이 보고되고 있다. 또한, 최근에는 이온성 액체를 용매 및 촉매로 5-HMF 전환 반응에 적용한 연구결과도 보고되고 있다. 먼저 단당류의 탈수화 반응에 대한 연구결과를 Table 2-2에 요약하였다. 프룩토오스는 이미 알려져 있듯이, 산 촉매하에서 반응이 일어난다. 무기산인 황산을 촉매로 사용할 경우 5-HMF의 수율이 86%로 높은 값을 나타내었으나, 반응기의 부식을 일으키고 촉매의 재사용이 어렵다는 단점이 존재한다[30]. 또한, 루이스 산을 지니는 금속염화물 촉매도 탈수화 반응에 영향을 끼친다는 것을 확인하였다[31]. 이온성 액체와 DMSO를 혼합한 반응용매에서 Amberlyst-15 촉매를 적용한 결과, 상온에서도 5-HMF의 높은 수율이 나타남을 보였으며 이러한 결과는 반응용매가 5-HMF 전환에 대한 높은 반응활성을 나타낸다고 보고되고 있다[32]. 또한, 산성을 띄는 이온성 액체를 제조하여 반응용매 및 촉매로 사용한 결과, 5-HMF 수율이 70% 이상 나타난다고 보고되고 있다[33].

글루코오스에 대한 5-HMF 전환 반응 연구결과는 Table 2-2에 나타내었다. 글루코오스로부터 5-HMF를 전환하는 데 있어 금속염화물계 촉매를 사용하였을 때, 높은 반응활성을 나타낸다고 알려져 있으며[34,35] 그 중에서 CrCl_2 를 사용한 경우 가장 높은 반응활성으로 보고된다[31]. 연구결과에 따르면 CrCl_2 가 글루코오스로부터 5-HMF로 전환하기 위한 enediol 중간체를 생성시키는 데 높은 활성을 지닌 것으로 보고되었다[31]. 또한, DMSO, DMA의 유기용매상에서 산 촉매를 사용할 경우에도 5-HMF가 생성된다고 보고되었다[36,37].

셀룰로오스로부터 5-HMF를 직접 전환하기 위한 반응은 훨씬 어려운 반응이라고 알려져 있으며, 이에 대한 직접 전환 반응연구 결과를 Table 2-3에 나

타내었다. 셀룰로우스의 직접 전환 반응에서는 일반적인 유기용매보다는 [bmim][Cl] 이온성 액체 반응용매와 금속염화물 촉매를 사용한 연구가 가장 많이 보고되고 있다[38]. 셀룰로우스의 가수분해 반응과 프룩토오스의 탈수화 반응에 필요한 산 촉매와 글루코오스로부터 5-HMF로의 직접 전환 반응에 가장 우수한 반응활성을 보이는 금속염화물 촉매를 동시에 사용하여 5-HMF의 수율을 향상시키는 연구도 보고되고 있다[37]. Zhang의 결과에서는 프룩토오스, 글루코오스 각각에 대하여 5-HMF의 높은 수율을 나타낸 CrCl_2 , CuCl_2 두 종류 이상의 금속염화물을 혼합하여 셀룰로우스에 적용하였으며, 43%의 5-HMF 수율이 나타남을 보였다[40]. 또한, 산성 이온성 액체를 반응용매로 사용하여 Co계 촉매로부터 5-HMF를 직접 전환한 결과도 보고되고 있다[41].

지금까지 조사한 연구결과를 바탕으로 미루어 좀더 친환경적이고 효율적으로 5-HMF를 제조하기 위해서 (1) 기존의 높은 반응활성을 보이는 촉매의 재사용성 업그레이딩 (2) 기존의 산 촉매에 대한 반응속도 및 생성물 수율을 향상시키는 방향 (3) 반응공정의 단순화 및 친환경적 공정을 나타내는데 중점을 두어야 한다고 여겨진다. 이에 본 연구에서는 무기 산 촉매인 금속염화물을 이온성 액체와 혼합하여 금속염화물을 포함하는 이온성 액체 촉매와 고정화 산성 이온성 액체 촉매를 제조하여 반응활성을 알아보았다.

Table 2-2. Literature survey of the production of 5-HMF from monosaccharide

Materials	Solvent	Catalyst	Temperature (K)	Time (min)	5-HMF yield (%)	Ref.
fructose	[bmim][Cl]	H ₂ SO ₄	393	120	86	[30]
fructose	[bmim][Cl]	CrCl ₂	373	360	65	[31]
fructose	[bmim][Cl]/DMSO	Amberlyst-15	298	360	78	[32]
fructose	DMSO	[ASBI][Tf]	373	4	78 ^a	[33]
	DMSO	IM-SiO ₂ -[ASBI][Tf]	373	4	70 ^a	
glucose	[bmim][Cl]	H ₂ SO ₄	393	120	12	[30]
glucose	[bmim][Cl]	CrCl ₂	373	360	66	[31]
glucose	[bmim][Cl]	CeCl ₃	413	360	3	[34]
	[bmim][Cl]	PrCl ₃	413	360	7	
	[bmim][Cl]	NdCl ₃	413	360	8	
glucose	[emim][BF ₄]	SnCl ₄ ·5H ₂ O	373	180	53	[35]
glucose	DMSO	HCl	363	120	21.2	[36]
glucose	DMA	CrCl ₂	373	240	60	[37]
	DMA/LiCl	CrCl ₂	373	300	60	

a: microwave experiment

Table 2-3. Literature survey of the production of 5-HMF from polysaccharide

Materials	Solvent	Catalyst	Temperature (K)	Time (min)	5-HMF yield (%)	Ref.
cellulose	[bmim][Cl]	CrCl ₃ ·6H ₂ O	373	240	17	[38]
cellulose	[bmim][Cl]/ [emim][HSO ₄]	H ₂ SO ₄	373	240	8	[39]
cellulose	[emim][Cl]	CuCl ₂ /CrCl ₂	393	240	43	[40]
cellulose	DMA/LiCl	CrCl ₂ /HCl	413	120	22	[37]
cellulose	DMA/LiCl/ [emim][Cl]	CrCl ₂ /HCl	413	120	54	[37]
cellulose	[ASBI][HSO ₄]	CoSO ₄	373	240	30	[41]

3. 반응실험

3-1. 실험시약 및 재료

고정화 산성 이온성 액체 촉매 제조를 위해 사용된 시약은 Merck사의 실리카겔 60(0.063~0.200 mm)과 Aldrich사의 순도 95% 3-mercaptopropyl-trimethoxysilane(3-MPS), 99% 1,4-부탄술포(1,4-butane sultone), Alfa사의 순도 99% 1-알릴이미다졸 (1-allylimidazole), 삼전화학의 순도 99% 염화티오닐 (thionyl chloride), 99.7% 아세톤, 99.5% 디에틸에테르, Junsei Chemical사의 순도 98% 진한황산, 99.5% 톨루엔, 98% 아조비스이소부틸니트릴(AIBN)을 사용하였다.

금속염화물을 포함한 루이스 산 이온성 액체 촉매 합성을 위한 시약 및 재료는 다음과 같으며, Choline chloride (98%), SnCl_2 (98%), ZnCl_2 (98%), AlCl_3 (95%), FeCl_3 (97%), CuCl (90%), $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%)를 Sigma-Aldrich에서 구입하여 사용하였다.

5-HMF 제조를 위한 반응물질로 단당류인 프룩토오스(fructose, 99%), 글루코오스(glucose, 99%)와 다당류인 셀룰로오스(cellulose, 99%)를 Sigma-Aldrich에서 구입하였으며, 반응용매인 이온성 액체 1-butyl-3-methyl-imidazolium chloride([bmim]Cl, 98%)와 DMSO (Dimethylsulfoxide, 99%)는 각각 Sigma-Aldrich와 JUNSEI에서 구입하였다.

3-2. 촉매 제조

3-2-1 고정화 산성 이온성 액체 촉매제조 방법[42]

먼저 산성 이온성 액체 제조방법은 하기 Figure 3-1에 요약하여 나타내었

다. 먼저 250 mL 용량의 플라스크에 1-알릴이미다졸과 1,4-부탄술포를 1:1의 몰 비율로 273 K에서 천천히 넣고 고체가 될 때까지 상온에서 24시간 동안 교반하였다. 반응 완료 후 생성된 침전물을 디에틸에테르로 세척하고 여과하여 상온에서 진공상태로 건조하였다. 제조한 알릴이미다졸리움(allyimidazolium)과 진한 황산 또는 트리플루오르메탄술포닉산을 1:1 몰 비율로 넣고 2~3일 동안 액체상이 될 때까지 313 K에서 교반하였다. 생성된 액체상의 이온성 액체를 디에틸에테르로 세척한 후 여과하여 323 K에서 2시간 동안 진공상태에서 건조함으로써 브뢴스테스산 이온성 액체를 제조하였으며, 이를 각각 [ASBI][HSO₄], [ASBI][TfO]라 명명하였다. 루이스산 이온성 액체 제조는 상기 브뢴스테스산 이온성 액체에 염화티오닐을 1:1 몰 비율로 천천히 넣은 후 8시간 동안 환류 반응시켰다. 생성물을 디에틸에테르로 세척하고 323 K에서 2시간 동안 진공상태로 건조하였고, 이를 각각 [ASCBI][HSO₄], [ASCBI][TfO]라 명명하였다.

위와 같이 제조한 산성 이온성 액체를 실리카겔에 고정화하여 불균일계 산성 촉매로 제조한 방법은 하기 Figure 3-2에 나타내었다. 먼저 산성 이온성 액체를 고정하기 위해서 실리카겔 담체 표면에 티올(-SH)의 관능기를 고정화시키는 반응을 하였다. 이러한 반응은 150 mL의 정제된 톨루엔 용액에 20 g의 실리카겔과 4.2 mL의 3-MPS를 넣고 20시간 동안 환류 반응시켰다. 반응이 끝나면 속실텐(soxhlet) 추출장치에서 톨루엔으로 침전물을 12시간 동안 세척한 뒤 383 K에서 건조시키면 실리카겔의 표면에 티올(thiol)이 결합된 SiO₂-MPS의 담체가 얻어진다.

다음순서로, 불균일계 산성 이온성 액체 촉매 제조는 담체인 SiO₂-MPS 표면의 티올 작용기와 산성 이온성 액체의 알릴기와 반응시켜 고정화하였다. 고정화 반응은 150 mL의 정제된 아세토니트릴 용매에 20 g의 SiO₂-MPS를 충분히 분산시킨 후 0.02 mol의 산성 이온성 액체와 0.001 mol의 AIBN을 넣고 30시간 동안 환류 반응시켰다. 반응 완료 후 침전물은 여과하여 아세토니트

닐, 아세톤, 디에틸에테르 용매 순서대로 세척하고 323 K에서 6시간 동안 진공 상태에서 건조하였다. 이를 각각 $\text{SiO}_2\text{-[ASBI][HSO}_4\text{]}$, $\text{SiO}_2\text{-[ASBI][TfO]}$, $\text{SiO}_2\text{-[ASCBI][HSO}_4\text{]}$, $\text{SiO}_2\text{-[ASCBI][TfO]}$ 라 명명하였다.

상기의 산성 이온성 액체가 담지된 촉매와 반응활성을 비교하기 위해 $\text{SiO}_2\text{-MPS}$ 의 티올 말단기에 브뢴스테드산과 루이스산을 도입한 촉매를 제조하였다. 즉, 술폰기($-\text{SO}_3\text{H}$)가 결합된 실리카겔 촉매 제조는 200 mL의 30 wt% 과산화수소 용액에 20 g의 $\text{SiO}_2\text{-MPS}$ 와 0.003 mol의 진한 황산을 상온에서 20시간 동안 반응하여 티올기($-\text{SH}$)를 술폰기로 산화시켰다. 반응이 끝난 후 실리카겔을 여과하여 과량의 증류수로 세척하고 다시 0.05 M의 황산 수용액에 6시간 동안 현탁시킨 후 증류수로 세척하여 373 K에서 12시간 동안 건조하였다. 이를 $\text{SiO}_2\text{-R-SO}_3\text{H}$ 라 명명하였다. 염화술폰기($-\text{SO}_2\text{Cl}$)가 결합된 실리카겔 촉매 제조는 20 mL의 디클로로메탄 용매에 20 g의 $\text{SiO}_2\text{-R-SO}_3\text{H}$ 와 18 g의 염화티오닐을 넣고 16시간 동안 환류 반응시켰고, 이를 $\text{SiO}_2\text{-R-SO}_2\text{Cl}$ 라 명명하였다.

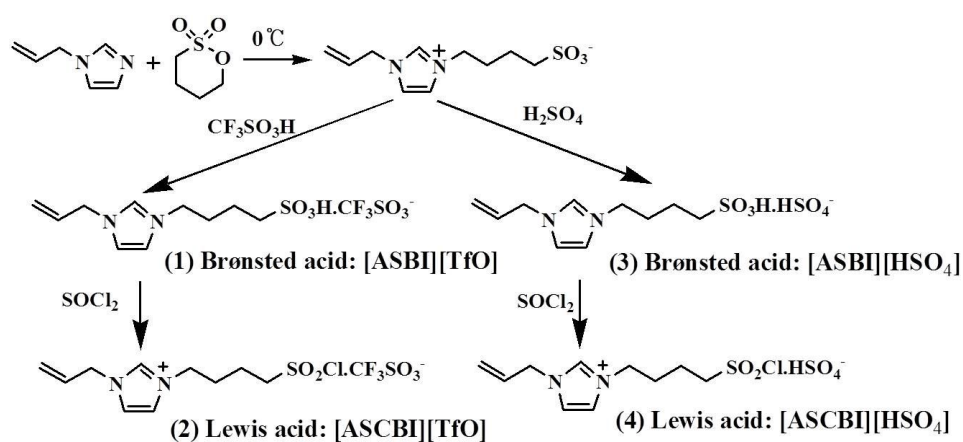


Figure 3-1. The preparation of acidic ionic liquid catalyst.

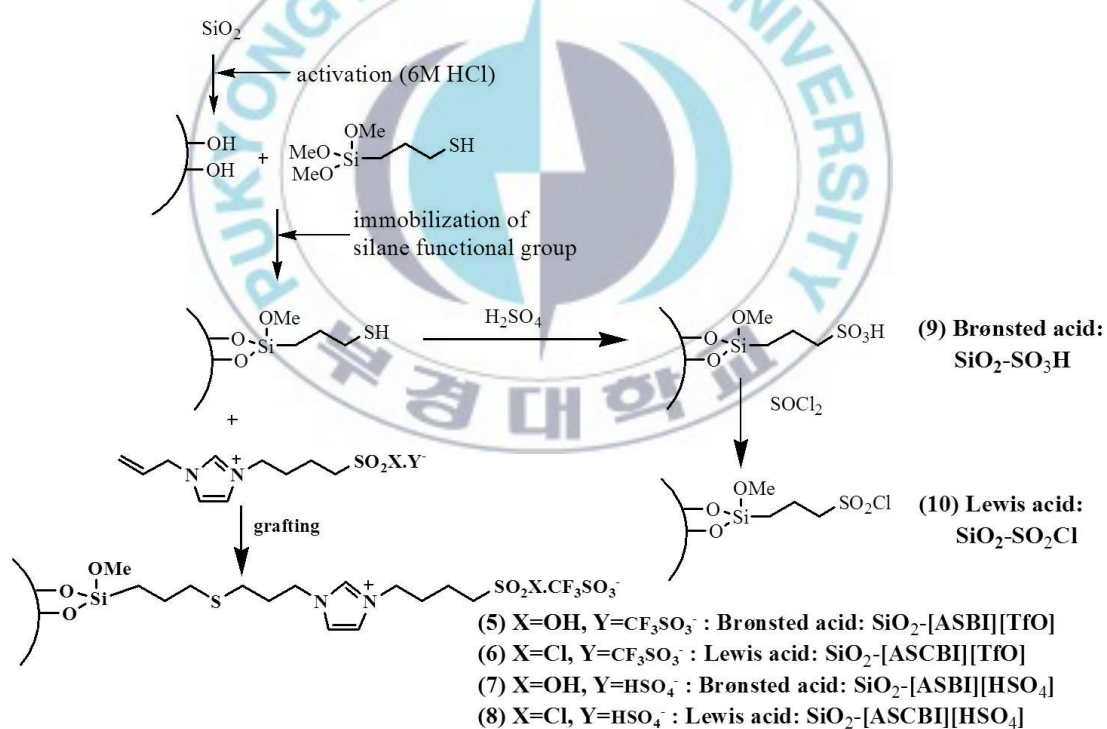


Figure 3-2. The synthesis of immobilized acidic ionic liquid catalyst.

3-2-2 금속염화물을 포함한 루이스 산 이온성 액체 촉매제조 방법[43]

일반적으로 알려진 5종류의 루이스산 금속염화물(SnCl_2 , ZnCl_2 , AlCl_3 , FeCl_3 , CuCl , $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)에 콜리늄(cholinium)계 이온성 액체를 첨가하여 루이스산 이온성 액체 촉매를 제조하였다. 이온성 액체인 염화콜린($[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{Cl}$, choline chloride)과 금속염화물인 SnCl_2 , ZnCl_2 , AlCl_3 , FeCl_3 , CuCl , $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 원하는 몰 비율로 250 mL 용량의 둥근바닥플라스크에 넣고 질소 분위기를 유지하며 393 K의 실리콘 오일 온도 내에서 액체가 될 때까지 교반하여 촉매를 제조하였다. 이에 AlCl_3 은 열과 공기와 수분에 대해 매우 민감하므로 질소 분위기에서 디클로로메탄의 용매상에서 원하는 몰 비율로 염화콜린을 넣어 혼합하여 상온에서 녹인 후 용매를 제거하여 촉매를 제조하였다.

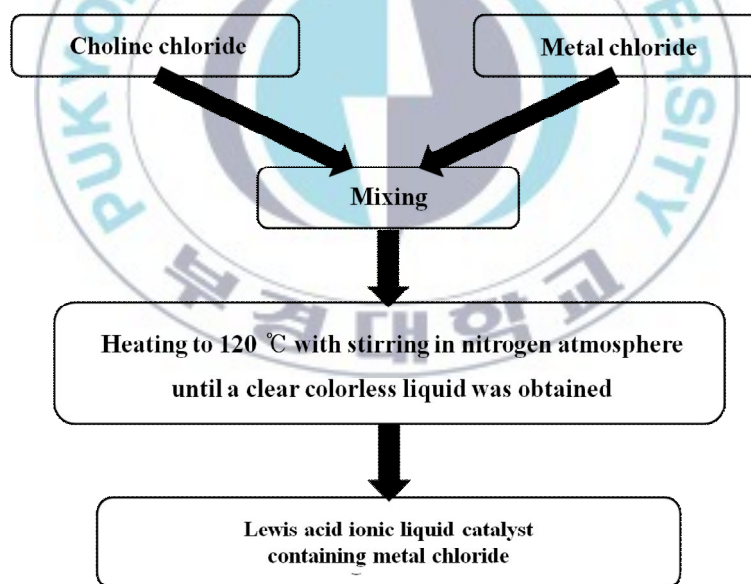


Figure 3-3. The preparation of Lewis acidic ionic liquid catalyst containing metal chloride.

3-3. 촉매 반응 실험

단당류 및 다당류 바이오매스로부터 5-HMF로의 전환 반응연구를 위한 반응장치는 Figure 3-4와 같이 Radleys사에서 제조한 Carousel 12 Plus Reaction Satation의 45 mL 용량의 glass tube reactor에서 수행하였다. tube reactor 안에 원하는 반응물과 촉매를 넣은 후, 반응시간과 반응온도에 따라서 마그네틱바를 교반하여 실험을 진행하였다. 반응 후에는 tube reactor를 저온 항온조에서 상온까지 냉각한 후, 분석바이알에 담았다. 이를 분석하기 위하여 Shimadzu LC-20A Model의 HPLC를 이용하였으며, Bio-Rad Aminex HPX-87H Column에 column온도는 80℃, 이동상 용매로 5mM H₂SO₄ 0.5ml/min의 조건하에, 단당류인 fructose, glucose는 RI detector로, 5-HMF는 UV detector로 정량 및 정성 분석을 하였다.

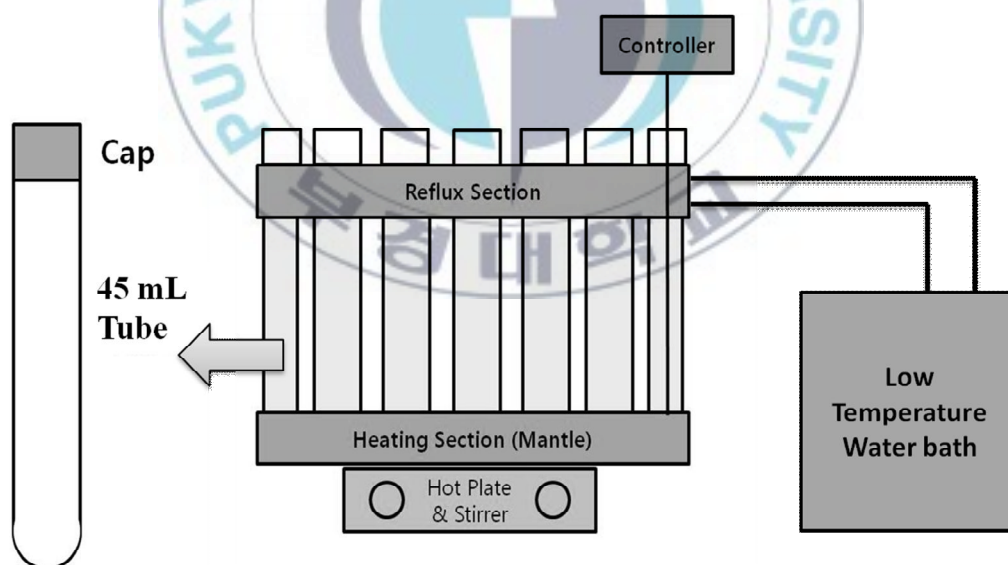


Figure 3-4. Carousel 12 Plus Reaction Station apparatus scheme.

4. 결과 및 토론

4-1. 촉매 특성분석

4-1-1. 산성 이온성 액체 촉매 합성 및 고정화 유무 확인

4가지의 산성 이온성 액체에 대한 합성 유무 및 분자구조는 Figure 4-1에서 보는바와 같이 $^1\text{H-NMR}$ 로 확인하여, 모두 성공적으로 합성되었음을 알 수 있었다. 핵자기공명 분석은 DMSO-d_6 (dimethyl- d_6 sulfoxide)를 사용하였다. 또한, 산성 이온성 액체에 대한 물성평가를 Table 4-1에 나타내었다.

실리카겔과 3-MPS, 산성 이온성 액체와의 성공적인 결합여부를 알아보기 위해 적외선분광법을 실시하였다. Figure 4-2에서 보는 바와 같이 b 곡선의 2934 cm^{-1} 영역 부근에서 나타나는 흡수파장은 C-H 이완에 의한 흡수파장이다. 이는 실리카겔에 결합된 3-MPS의 프로필기에 대한 흡수파장이며, 이는 실리카겔과 3-MPS가 성공적으로 결합되었다는 것을 의미한다. 그러나 2580 cm^{-1} 영역 부근에 나타나는 S-H기의 흡수파장이 정확히 관찰되지 않았는데, 이는 S-H기의 IR 흡광도가 약하기 때문에 상대적으로 S-H기의 함유량이 적은 실리카겔 표면에서는 관찰되지 않았다. c-f 곡선의 1562 cm^{-1} 영역 부근에서 이미다졸 링(imidazole ring)의 C=C 진동 피크를 확인을 통해 산성 이온성 액체가 SiO_2 -MPS 표면의 티올기와 결합하여 성공적으로 고정화가 된 것을 확인하였다.

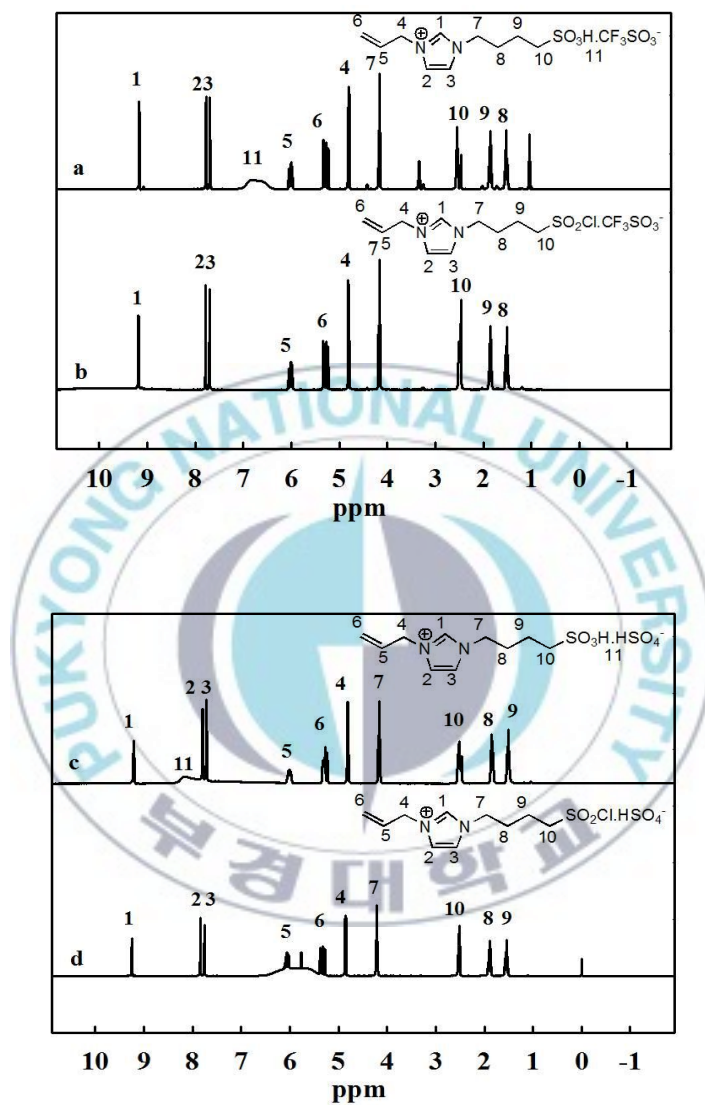


Figure 4-1. The ^1H -NMR spectrum of; (a) [ASBI][TfO], (b) [ASCBI][TfO], (c) [ASBI][HSO₄], (d) [ASCBI][HSO₄]

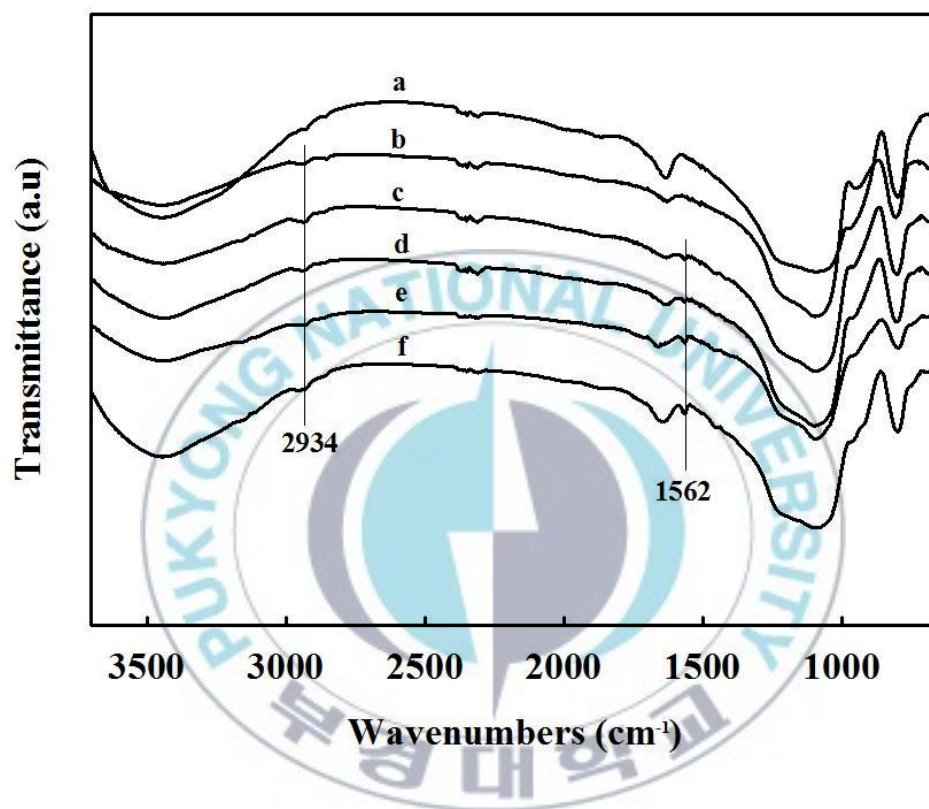


Figure 4-2. FT-IR spectra of; (a) silica gel, (b) SiO_2 -MPS, (c) SiO_2 -[ASBI][TfO], (d) SiO_2 -[ASCBI][TfO], (e) SiO_2 -[ASBI][HSO_4], (f) SiO_2 -[ASCBI][HSO_4]

Table 4-1. The property of acidic ionic liquid catalyst

Name	[ASBI][HSO ₄]	[ASCBI][HSO ₄]
Formula		
Weight (g)	551	142
Yield (%)	93	90
Conv. (%) (by TLC)	95	99
Water (ppm)	2,600ppm	1) Halide : 2,000ppm 2) Water : 7,600ppm

4-1-2. 금속염화물을 포함한 루이스 산 이온성 액체 촉매 산도 및 물성평가

제조된 촉매의 루이스 산은 피리딘 흡수 및 적외선분광법으로 쉽게 확인할 수 있었다. 미리 KOH와 제올라이트 4A로 건조한 피리딘을 제조된 이온성 액체 촉매에 질량 비율 1 : 3으로 천천히 넣은 후 충분히 분산시켜 준비하였다. 사용된 기기는 적외선 분광기(JASCO FT/IR-5300)로 파동수 $1300 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 범위에서 ATR(attenuated total reflection) 방법으로 시료의 투광도를 측정하였다. 그 결과, 1435 cm^{-1} 영역의 순수한 피리딘의 링 진동 피크가 촉매에 따라 1443 cm^{-1} 에서 1450 cm^{-1} 의 영역으로 이동된 것으로부터 강한 루이스산이 생성됨을 확인할 수 있었다. 특히, $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{Cl}-2\text{SnCl}_3$ 와 $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{Cl}-2\text{ZnCl}_3$ 의 촉매들이 1450 cm^{-1} 의 영역의 강한 루이스산을 지녔음을 보여주었다. 또한, 상기 제조한 금속염화물계 루이스산 이온성 액체 촉매 중 $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{Cl}-2\text{SnCl}_3$, $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{Cl}-2\text{ZnCl}_3$, $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{Cl}-2\text{AlCl}_3$ 의 3 종류에 대한 제조 수율 및 수분 함유량을 정리한 결과를 Table 4-2에 나타내었다.

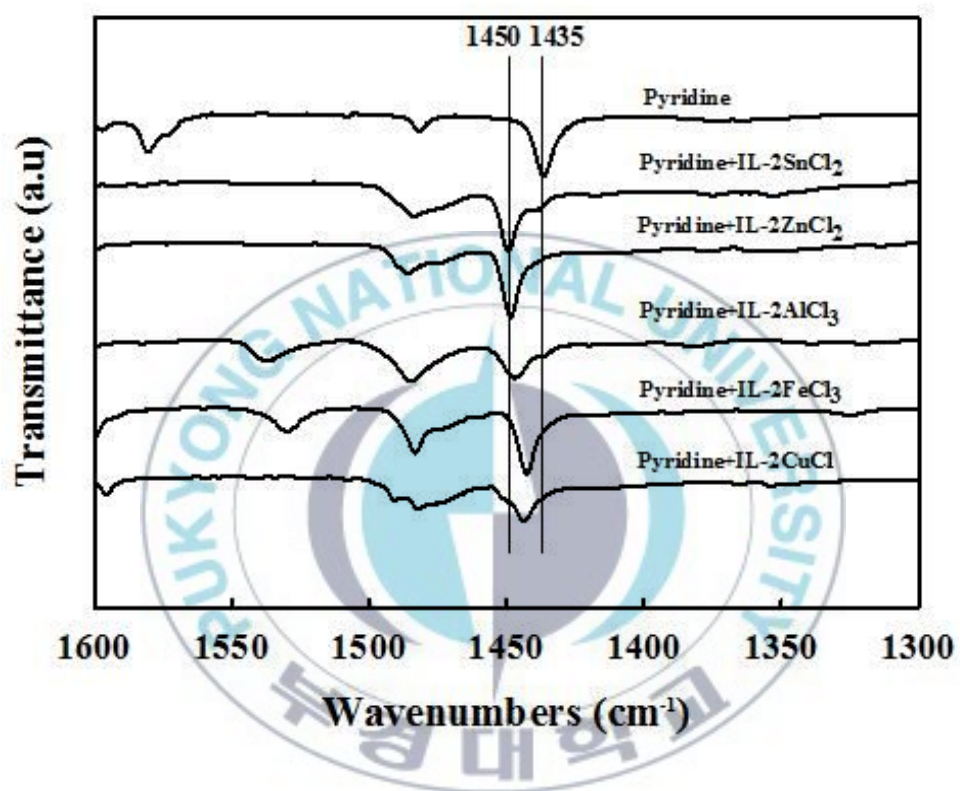


Figure 4-3. FT-IR spectra of pyridine adsorbed on $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{Cl}$ - MCl_x catalysts.

Table 4-2. The property of [Me₃NC₂H₄OH]Cl-MCl_x catalysts

Name	[Me ₃ NC ₂ H ₄ OH]Cl- 2ZnCl ₂	[Me ₃ NC ₂ H ₄ OH]Cl- 2SnCl ₂	[Me ₃ NC ₂ H ₄ OH]Cl- 2AlCl ₃
Formula			
Weight (g)	160	156	125
Yield (%)	72	88	80
Conv. (%) (by TLC)	95	99	90
Water (ppm)	3,200	6,200	5,100

4-2. 단당류 프룩토오스로부터 탈수화 반응연구

4-2-1. 다양한 고체 산 촉매에 대한 영향

프룩토오스 원료로부터 탈수화 반응의 활성을 알아보기 위하여 본 연구에서 제조한 고정화 산성 이온성 액체 촉매와 함께 이온교환수지(Amberlyst-15, DOWEX50x84) 촉매를 반응실험에 사용하여 Table 4-3에 촉매활성을 비교한 결과를 나타내었다. 반응실험은 반응온도 383 K에서 2시간 동안 수행하였다. 그 결과, 제조한 고정화 산성 이온성 액체 촉매 4종은 90% 이상의 프룩토오스 전환율과 60% 이상의 5-HMF 수율을 나타내었다. 특히, HSO_4^- 음이온을 지니는 $\text{SiO}_2\text{-[ASBI][HSO}_4\text{]}$, $\text{SiO}_2\text{-[ASCBI][HSO}_4\text{]}$ 의 촉매가 상대적으로 5-HMF 수율이 높게 나타났다. 또한, HSO_4^- 음이온을 지니면서 브뢴스테드 산성인 $-\text{SO}_3\text{H}$ 작용기를 지니는 $\text{SiO}_2\text{-[ASBI][HSO}_4\text{]}$ 의 촉매에서는 5-HMF의 재수화 반응으로부터 생성되는 levulinic acid의 수율이 적게 나타나면서 5-HMF의 수율은 높게 나타남을 확인하였다. 이러한 특성은 상용화 고체 산인 Amberlyst-15에 비하여 5-HMF의 선택도가 높은 결과를 보이는데, 이는 Amberlyst-15의 SO_3H 작용기와 비슷한 활성을 보인다는 것을 알 수 있으며, HSO_4^- 음이온이 프룩토오스의 탈수화 반응 활성에 영향을 끼친다는 것을 알 수 있다.

Table 4-3. Comparison of acid solid acid catalyst activity on fructose

No.	Catalyst	Fructose Conversion ^a (%)	5-HMF Yield ^a (%)	Levulinic acid Yield ^a (%)	Others Yield ^a (%)
1	SiO ₂ -[ASBI][HSO ₄]	97.5	75.3	23.6	2.6
2	SiO ₂ -[ASCBI][HSO ₄]	98.3	69.7	26.5	2.1
3	SiO ₂ -[ASBI][TfO]	94.8	65.1	23.8	5.9
4	SiO ₂ -[ASCBI][TfO]	92.6	61.0	26.2	5.4
5	Amberlyst-15	99.9	63.9	34.1	1.9
6	DOWEX50x8	98.9	62.9	32.8	3.2

^aReaction condition: fructose(0.200 g), catalyst(0.02 g), [bmim][Cl] (3.980 g), 383 K, 2 h.

4-2-2. 반응온도 및 반응시간에 대한 영향

상기에서 우수한 반응활성을 보인 촉매로 $\text{SiO}_2\text{-[ASBI][HSO}_4\text{]}$ 을 선정하여 최적의 반응조건 탐색을 위해 다양한 변수실험을 실시하였다. 먼저 다른 조건의 변수는 고정시키고 반응온도 및 반응시간에 따른 반응활성에 대한 결과를 Figure 4-4, Figure 4-5에 나타내었다. 먼저 Figure 4-4에서는 반응온도에 대한 5-HMF의 영향을 나타내었다. 그 결과, 393 K 이상의 반응온도에서는 5-HMF의 수율이 감소하는 경향을 보이면서 그와 동시에 levulinic acid의 수율이 증가하는 경향을 보였다. 이는 반응온도가 증가함에 따라서 5-HMF의 재수화 반응활성이 높아지면서, 5-HMF의 수율이 감소한다는 것을 알 수 있다. 또한, Figure 4-5에서는 반응시간에 대한 결과를 나타내었으며, 반응시간 2시간까지 5-HMF 수율이 급격히 증가함을 보였다. 그러나 그 이후의 반응시간에서는 5-HMF의 수율이 조금씩 감소함을 보였으며, 그와 동시에 levulinic acid의 수율이 증가하는 경향을 보였다. 즉, $\text{SiO}_2\text{-[ASBI][HSO}_4\text{]}$ 촉매를 사용하였을 경우, 선택적으로 5-HMF의 수율이 높게 나타나는 반응온도 및 반응시간의 최적조건이 있으며, 이 후에는 촉매의 산도에 의하여 levulinic acid의 수율이 증가한다고 사료된다.

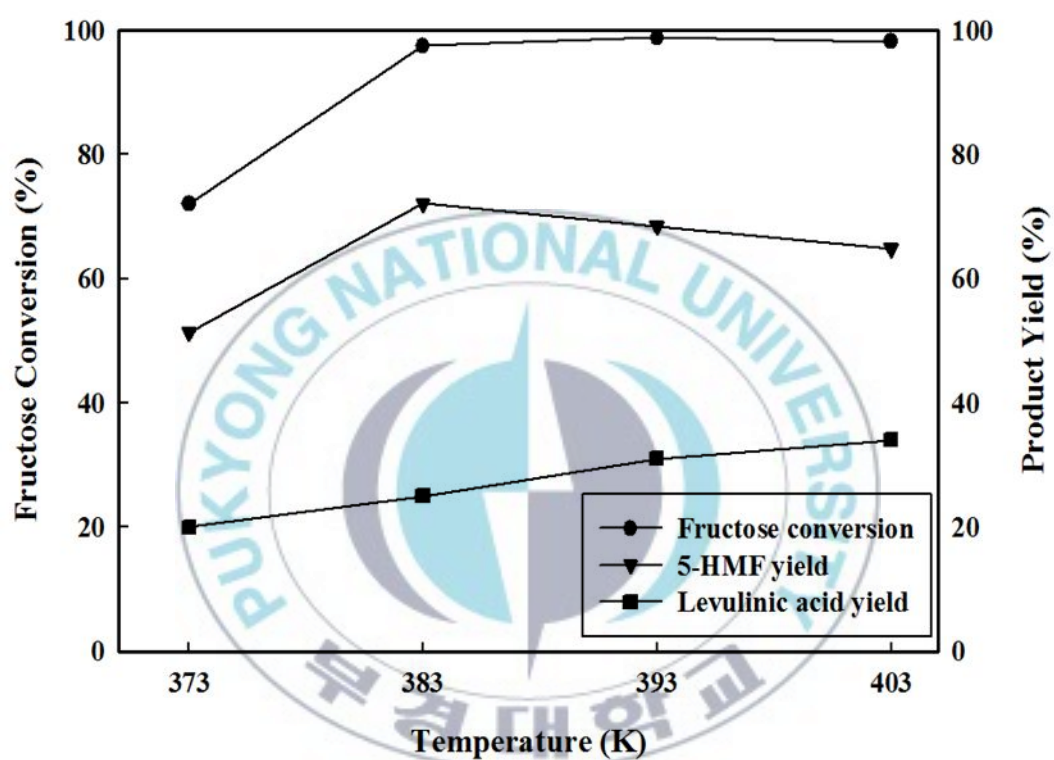


Figure 4-4. Effect of reaction temperature on $\text{SiO}_2\text{-[ASBI][HSO}_4\text{]}$. Reaction conditions: fructose(0.200 g), $[\text{bmim}][\text{Cl}]$ (3.980 g), $\text{SiO}_2\text{-[ASBI]-[HSO}_4\text{]}$ (0.02 g), 2 h.

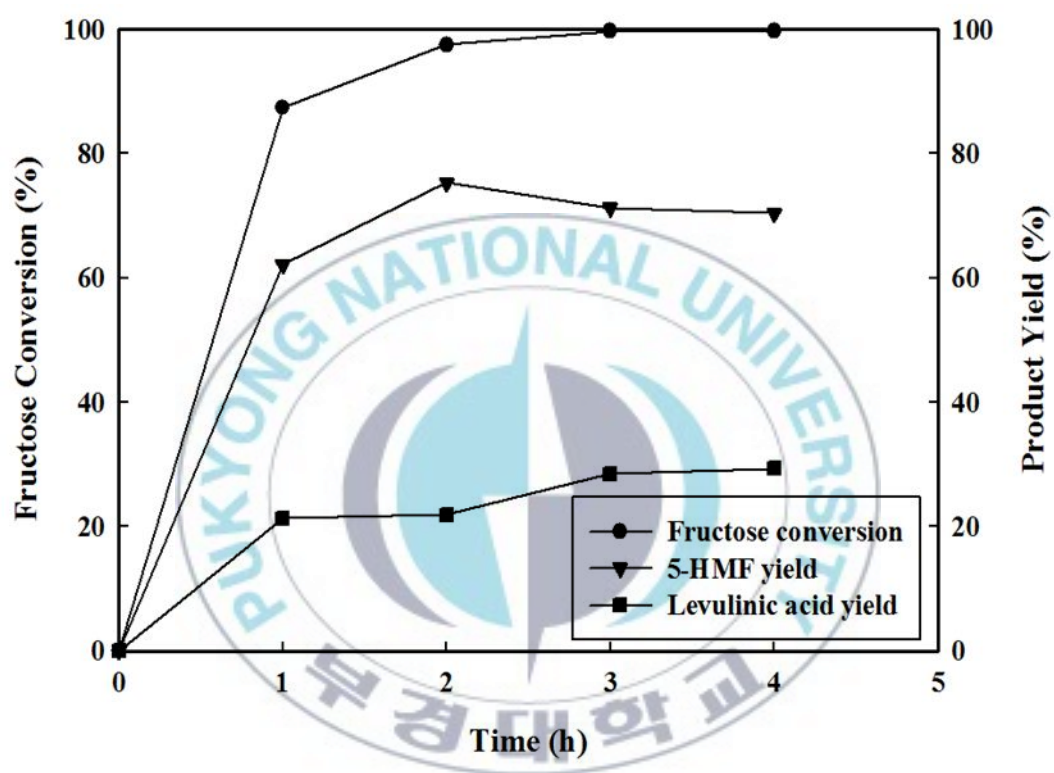


Figure 4-5. Effect of reaction time on $\text{SiO}_2\text{-[ASBI][HSO}_4\text{]}$. Reaction conditions: fructose(0.200 g), $[\text{bmim}][\text{Cl}]$ (3.980 g), $\text{SiO}_2\text{-[ASBI]-[HSO}_4\text{]}$ (0.02 g), 383 K.

4-2-3. 프룩토오스에 대한 산 촉매 중량 비율 영향

원료 프룩토오스에 대하여 고정화 산성 이온성 액체의 중량 비율에 따른 반응활성을 나타낸 결과를 Figure 4-6에 나타내었다. 이에 중량 비율이 증가할수록 반응활성은 증가하였으나, 중량 비율 0.1 이상에서는 더 이상의 5-HMF의 수율이 증가하지 않았다. 이러한 경향을 통하여 이온성 액체 용매인 [bmim][Cl]이 프룩토오스의 탈수화 반응에 촉매로써 반응활성을 나타낸다고 할 수 있으며[10], 고정화 산성 이온성 액체 촉매를 첨가함으로써 5-HMF의 수율이 증가하면서 동시에 levulinic acid의 수율도 증가함을 보인다. 이러한 경향은 SiO_2 -[ASBI][HSO_4]의 촉매량에 따른 영향보다는 반응온도 및 반응시간에 따라 반응활성이 달라진다고 여겨진다.

4-2-4. 프룩토오스에 대한 이온성 액체 용매 물 비율 영향

Figure 4-7은 프룩토오스의 원료에 대한 [bmim][Cl]의 물 비율에 대한 영향을 알아보았다. 그 결과 물 비율 20까지는 5-HMF의 수율이 증가하였으며, 그 이상의 비율에서는 더 이상 수율이 증가하지 않아 20 물 비율이 최적임을 알 수 있었다. 상기에서 설명하였듯이, 이온성 액체인 [bmim][Cl]이 프룩토오스의 탈수화 반응에 영향을 끼친다는 것을 확인 할 수 있으며 물 비율이 20 이상일 경우에는 평형상태에 이르러 5-HMF의 수율에 영향을 끼치지 않는다고 여겨진다.

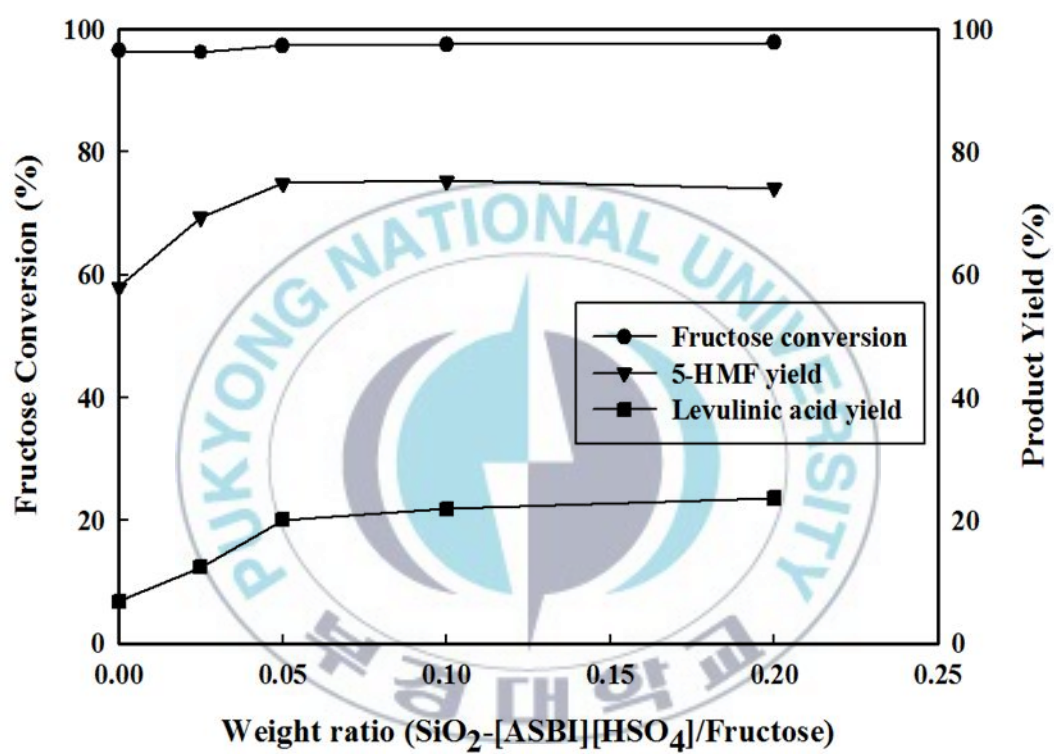


Figure 4-6. Effect of SiO₂-[ASBI]-[HSO₄] weight ratio to fructose.
Reaction condition: fructose(0.200 g), [bmim][Cl](3.980 g), 383 K, 2 h.

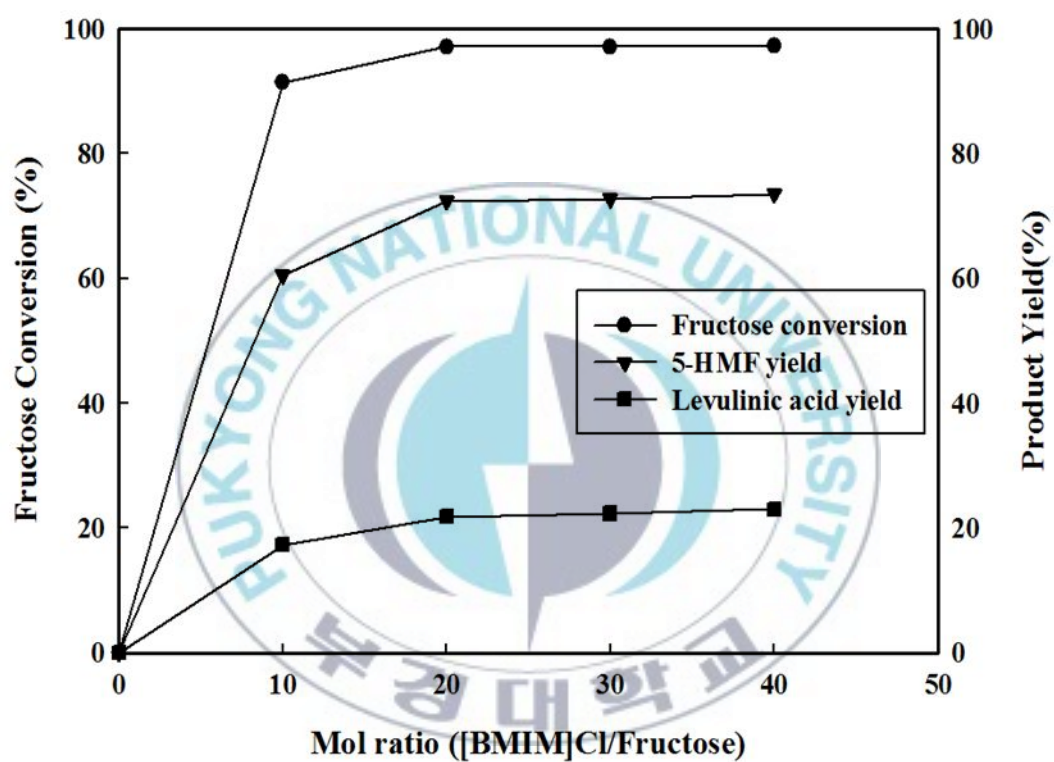


Figure 4-7. Effect of ionic liquid molar ratio on fructose. Reaction condition: fructose(0.200 g), SiO₂-[ASBI][HSO₄](0.02 g), 383 K, 2 h.

4-2-5. 다양한 금속염화물을 포함한 루이스 산 이온성 액체 촉매에 대한 영향

루이스 산을 지닌 금속염화물을 이온성 액체상에 고분산 시켜 수분에 안정하고 보다 강한 루이스 산을 지닌 촉매를 제조하여 프룩토오스 원료에 대해 5-HMF 제조에 대한 촉매활성을 살펴보았다. 이에 Table 4-4에서는 Fe, Cr, Cu, Al, Zn, Sn계의 금속염화물에 따른 반응활성을 알아보기 위하여 반응온도를 393 K로 반응시간을 4시간으로 고정하여 반응실험을 수행한 결과를 나타내었다. 그 결과, 프룩토오스 원료에 대해 Fe, Cr, Cu, Al, Zn계 금속염화물 이온성 액체 촉매에서 90% 이상의 전환율과 50~85%의 5-HMF 수율을 나타내었다. 이를 통하여 Fe, Cr, Cu, Al, Zn계 금속염화물은 Sn계 금속염화물 보다 프룩토오스의 탈수화 반응에 활성을 나타낸다고 여겨진다. 또한, 이러한 결과는 촉매가 지니는 루이스 산 영향에 의하여 탈수화 반응활성이 달라지는 것이 아니라, 금속염화물에 의하여 반응활성이 달라진다고 여겨진다. 그 예로써 Fe계 금속염화물을 사용하였을 경우에는 프룩토오스의 전환율 및 5-HMF의 수율이 높은 만큼 levulinic acid의 수율도 10% 이상을 나타내었다. 그러나 Cu계 금속염화물을 사용하였을 경우에는 오히려 프룩토오스의 전환율과 5-HMF의 수율이 상대적으로 조금 낮은 값을 나타내었지만 levulinic acid의 수율이 낮은 값을 나타내면서 5-HMF를 선택적으로 전환하기 위해서는 Cu계 금속염화물의 반응활성이 좋다고 여겨진다.

Table 4-4. Comparison of [Me₃NC₂H₄OH]-MCl_x catalyst activity on fructose

No.	Catalyst	Fructose Conversion ^a (%)	5-HMF Yield ^a (%)	Levulinic acid Yield ^a (%)	Others Yield ^a (%)
1	[Me ₃ NC ₂ H ₄ OH]-2FeCl ₄	96.6	81.9	13.2	1.5
2	[Me ₃ NC ₂ H ₄ OH]-2CrCl ₄	92.1	79.1	12.4	0.6
3	[Me ₃ NC ₂ H ₄ OH]-2CuCl ₃	90.4	78.4	7.8	4.2
4	[Me ₃ NC ₂ H ₄ OH]-2AlCl ₄	97.1	62.5	21.3	13.3
5	[Me ₃ NC ₂ H ₄ OH]-2ZnCl ₄	95.1	52.1	18.4	21.6
6	[Me ₃ NC ₂ H ₄ OH]-2SnCl ₃	99.4	2.0	28.3	69.1

^aReaction condition: fructose(0.045 g), catalyst(0.02 g), DMSO(3 mL), 393 K, 4 h.

4-2-6. 반응온도 및 반응시간에 대한 영향

본 반응의 최적의 반응조건 탐색을 위해 우수한 반응활성을 보인 $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{-2FeCl}_4$ 촉매에 대하여 변수실험을 실시하였다. Figure 4-8은 반응온도와 반응시간에 따른 촉매활성을 나타낸 결과이다. 그 결과, 383 K 이상의 온도에서 촉매의 반응활성이 나타남을 확인할 수 있었다. 또한, 413 K의 높은 반응온도인 경우에는 시간이 증가할수록 5-HMF의 수율이 감소함을 보였다. 반응시간에 대한 영향을 알아보았을 때, 383 K의 낮은 반응온도 범위에서 큰 변화를 나타내었으나, 393~413 K의 반응온도 범위에서는 큰 차이를 보이지 않았다. 이에 $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{-2FeCl}_4$ 촉매의 반응활성은 반응시간보다 반응온도에 대한 영향이 크다는 것을 알 수 있었다.



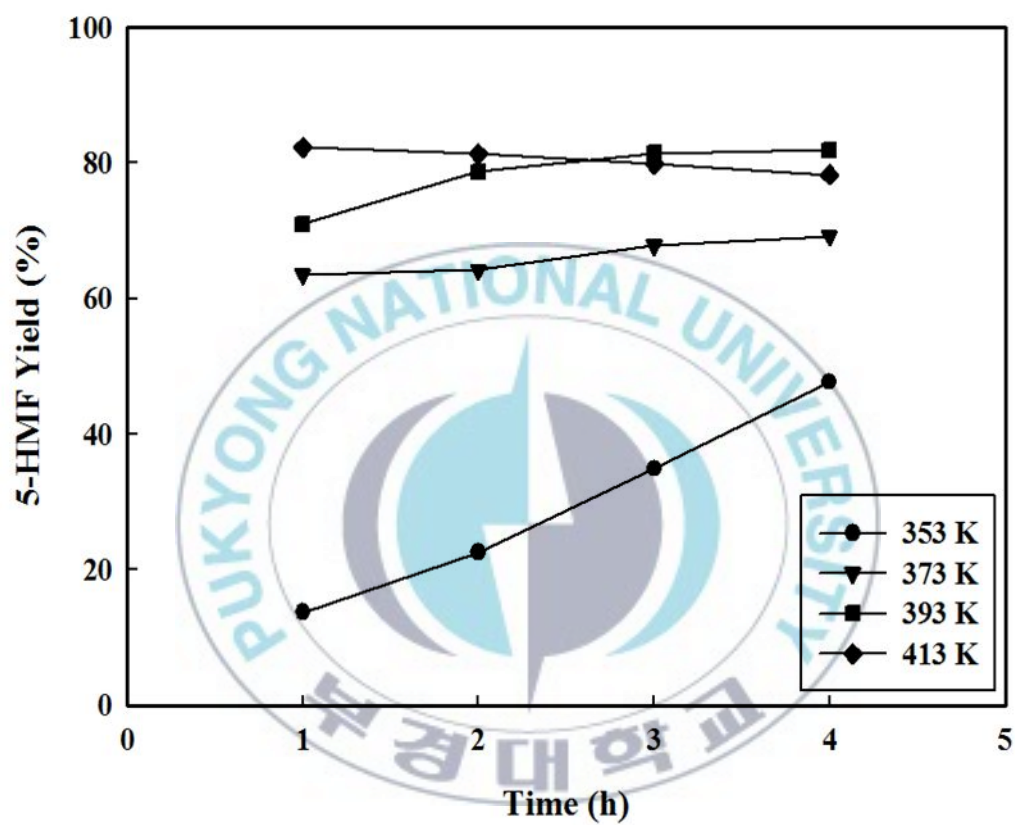


Figure 4-8. Effect of time and temperature on $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{-}2\text{FeCl}_4$.
Reaction condition: fructose(0.045 g), catalyst(0.02 g), DMSO(3 mL).

4-2-7. 프룩토오스에 대한 촉매 물 비율 영향

Figure 4-9은 프룩토오스에 대한 $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{-2FeCl}_4$ 촉매 물 비율에 따른 반응활성을 나타낸 결과이다. 물 비율 3~9 mol% 범위에서 반응시간 1 시간 안에 약 80%의 5-HMF 수율을 나타내었고, 반응시간이 증가하여도 3~9% 물 비율 범위에서 5-HMF의 수율에 큰 변화가 없음을 알 수 있었다. 이는 촉매량에 따라서는 촉매 반응활성에 큰 영향을 끼치지 않는다고 여겨진다.

4-2-8. 프룩토오스에 대한 금속염화물 물 비율 영향

Figure 4-10에서는 $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{-2FeCl}_4$ 촉매에 대하여 금속염화물의 물 비율에 따른 5-HMF의 반응활성을 살펴보았다. 그 결과, FeCl_3 의 물 비율이 0.5~2의 범위에서는 크게 5-HMF의 수율이 증가하지 않았으며, 물 비율이 3일 경우에는 5-HMF의 수율이 감소함을 보였다. 이러한 경향을 통하여 FeCl_3 의 물 비율이 2일 때, 5-HMF 임을 알 수 있었으며, 이는 이온성 액체와 혼합되는 FeCl_3 의 물 비율이 3 이상일 경우에는 촉매의 반응활성이 5-HMF의 재수화 반응에 영향을 끼쳐 levulinic acid가 생성되어 5-HMF 수율이 감소한다고 여겨진다.

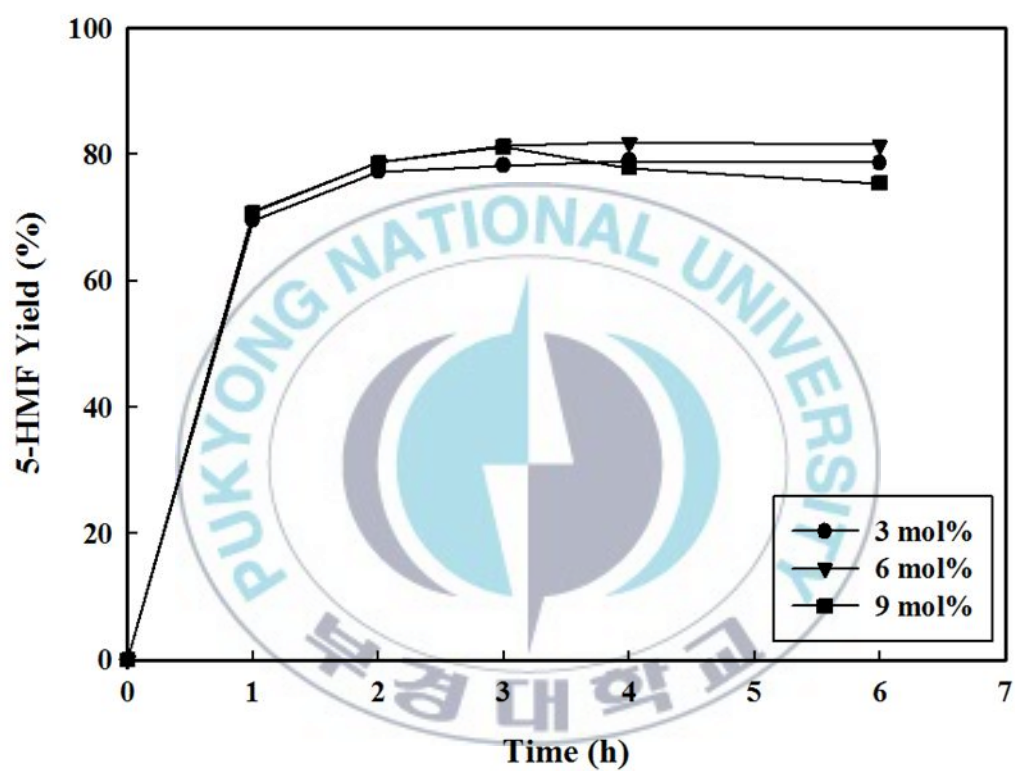


Figure 4-9. Effect of $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{-}2\text{FeCl}_4$ molar ratio on fructose.
 Reaction condition: fructose(0.045 g), DMSO(3 ml), 393 K.

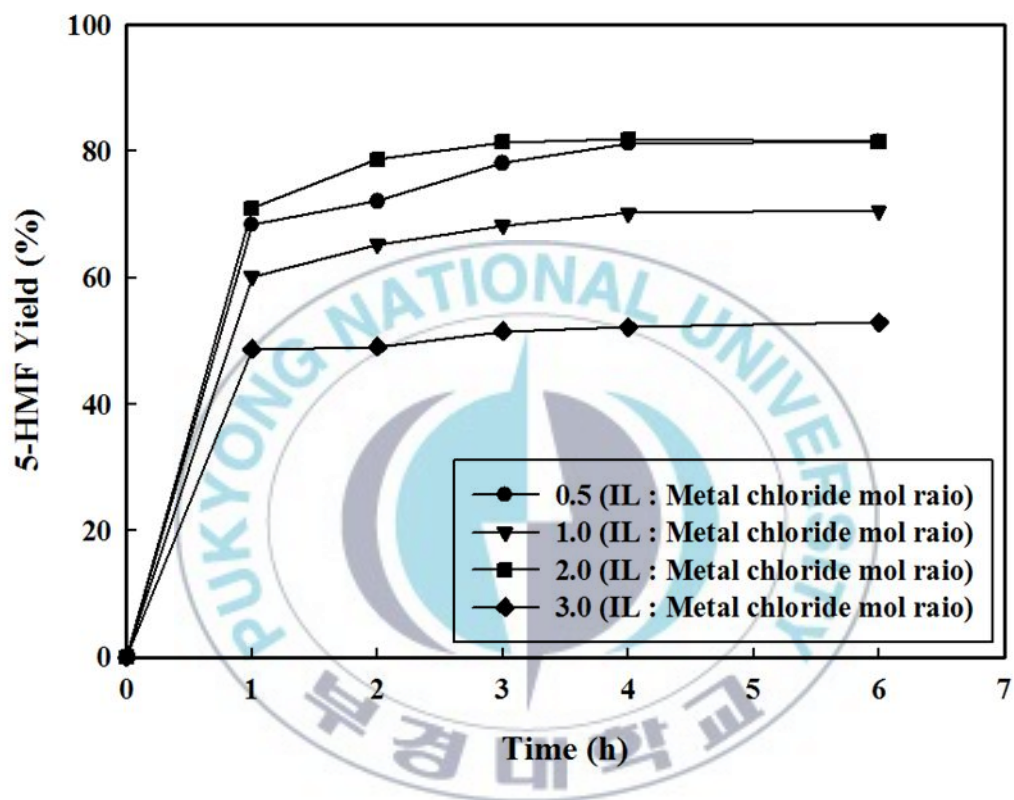


Figure 4-10. Effect of FeCl_3 molar ratio on $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{-2FeCl}_4$.
 Reaction condition: fructose(0.045 g), Catalyst(0.02 g), DMSO(3 mL), 393 K.

4-3. 단당류 글루코오스로부터 탈수화 반응연구

4-3-1. 다양한 금속염화물을 포함한 루이스 산 이온성 액체 촉매에 대한 영향

글루코오스로부터 5-HMF를 전환하기 위해서는 이성질화 반응, 탈수화 반응의 2단계가 필요하다. 이에 글루코오스로부터 5-HMF로 직접 전환하는데 효율적인 촉매로 알려진 금속염화물을 보다 반응활성을 높이며 수분 및 열에 안정화시키기 위해 이온성 액체와 혼합하여 그 반응활성을 알아보았다. 이에 Al, Cr, Cu, Al, Zn, Sn계의 다양한 금속염화물에 대한 반응활성을 Table 4-5에 나타내었다. 그 결과, Al과 Cr계 금속염화물을 사용할 경우, 55~65%의 5-HMF 수율을 나타내었다. 이러한 경향을 통하여 공기와 수분에 아주 민감한 성질을 지닌 Al계 금속염화물은 이온성 액체와 혼합하여 보다 공기와 수분에 안정한 촉매로써 글루코오스로부터 5-HMF를 전환시키는 데 높은 반응활성을 나타낸다고 사료되어진다. 또한, Cr계 금속염화물을 사용한 경우의 결과는 최근 알려져 있는 Cr계 금속이온이 글루코오스로부터 5-HMF로 쉽게 전환시키는 enediol 중간체를 생성시키는데 높은 활성을 나타낸다는 사실을 뒷받침하고 있다.[14].

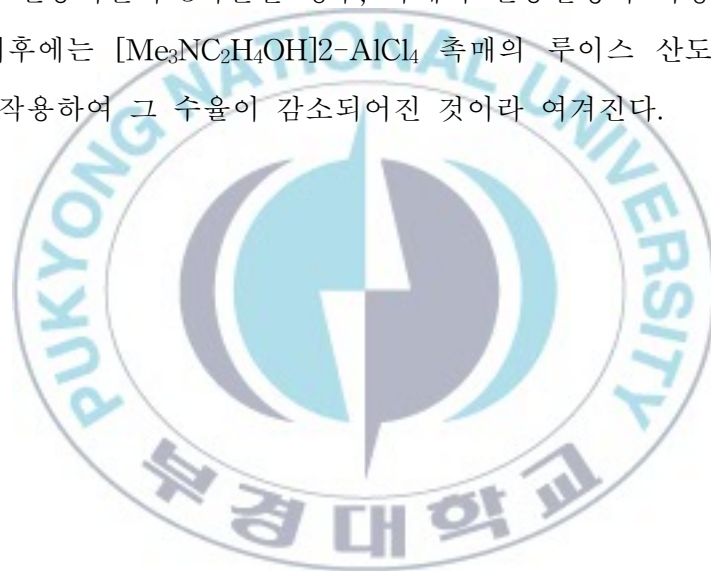
Table 4-5. Comparison of [Me₃NC₂H₄OH]-MCl_x catalyst activity on glucose

No.	Catalyst	Glucose Conversion ^a (%)	5-HMF Yield ^a (%)	Levulinic acid Yield ^a (%)	Others Yield ^a (%)
1	[Me ₃ NC ₂ H ₄ OH]-2AlCl ₃	95.7	64.4	26.0	5.3
2	[Me ₃ NC ₂ H ₄ OH]-2CrCl ₃	82.3	52.4	21.7	8.2
3	[Me ₃ NC ₂ H ₄ OH]-2SnCl ₃	97.3	24.1	37.2	35.9
4	[Me ₃ NC ₂ H ₄ OH]-2FeCl ₃	65.6	6.6	27.6	31.4
5	[Me ₃ NC ₂ H ₄ OH]-2ZnCl ₃	55.6	5.6	18.7	31.3
6	[Me ₃ NC ₂ H ₄ OH]-2CuCl ₃	90.6	1.8	33.4	56.4

^aReaction condition: glucose(0.045 g), catalyst(0.02 g), DMSO(3 mL), 393 K, 4 h.

4-3-2. 반응온도 및 반응시간에 대한 영향

상기 금속염화물을 포함한 루이스 산 이온성 액체 촉매를 스크리닝 한 결과, 우수한 반응활성을 보인 $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{-2AlCl}_4$ 촉매에 대하여 최적조건을 찾기 위한 변수실험을 실시하였다. 이에 Figure 4-11은 반응온도와 반응시간에 따른 촉매활성을 나타낸 결과이다. 그 결과, 반응초기인 1~2시간 동안에는 induction period가 있음을 알 수 있으며, 3시간의 반응시간에서 가장 높은 5-HMF의 수율을 나타냈으며, 반응온도가 높을수록 수율이 높게 나타났다. 이러한 경향은 반응시간이 3시간일 경우, 촉매의 반응활성이 가장 높게 작용하며 3시간 이후에는 $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{-2-AlCl}_4$ 촉매의 루이스 산도가 5-HMF의 부반응에도 작용하여 그 수율이 감소되어진 것이라 여겨진다.



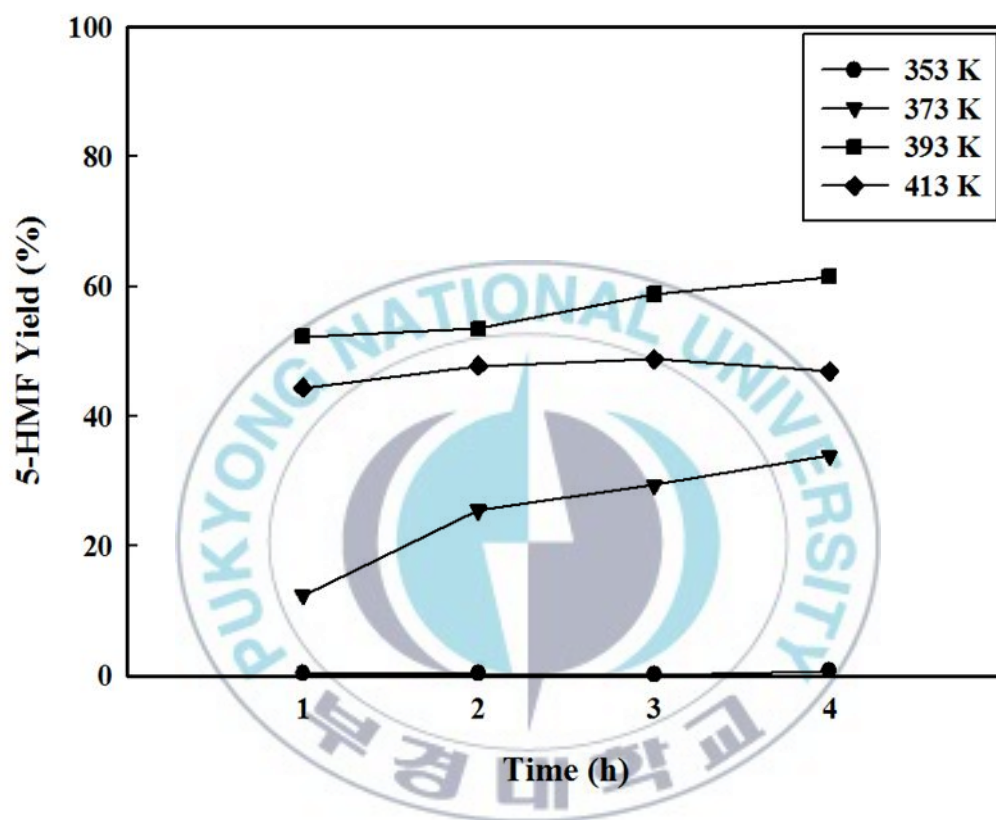


Figure 4-11. Effect of reaction time and reaction temperature on $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{AlCl}_4$. Reaction condition: glucose(0.045 g), catalyst(0.02 g), DMSO(3 mL).

4-3-3. 글루코오스에 대한 촉매 물 비율 영향

Figure 4-12는 원료 글루코오스에 대하여 금속염화물을 포함한 이온성 액체 촉매의 물 비율에 따른 반응활성을 비교한 결과이다. 그 결과, 반응시간 3 시간까지 촉매의 물 비율이 3~9 mol% 범위일 때, 유사한 반응활성을 나타내었다. 그러나 3 시간 이후에는 촉매의 물 비율이 9 mol% 일 경우 5-HMF의 수율이 감소하는 경향을 보였다. 이러한 경향은 $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{-2AlCl}_4$ 촉매의 물 비율이 9 mol%, 393 K, 3 시간 동안의 반응조건에서는 촉매의 활성이 강하여 levulinic acid를 생성시켜 5-HMF의 수율을 감소시킨다고 여겨진다.

4-3-4. 글루코오스에 대한 금속염화물 물 비율 영향

Figure 4-13에서는 $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{-2AlCl}_4$ 촉매의 AlCl_3 금속염화물 물 비율에 따른 5-HMF의 반응활성을 살펴보았다. 그 결과, 물 비율이 0.5~2의 범위에서 부터는 크게 5-HMF의 수율이 큰 차이를 보이지 않았으며, 물 비율 3에서는 5-HMF 수율이 감소함을 알 수 있었다. 이러한 경향은 금속염화물의 물 비율이 3 이상일 경우에는 촉매의 활성이 levulinic acid를 생성시키는 5-HMF의 재수화 반응에도 나타나 5-HMF의 선택도가 감소되어진다고 여겨진다.

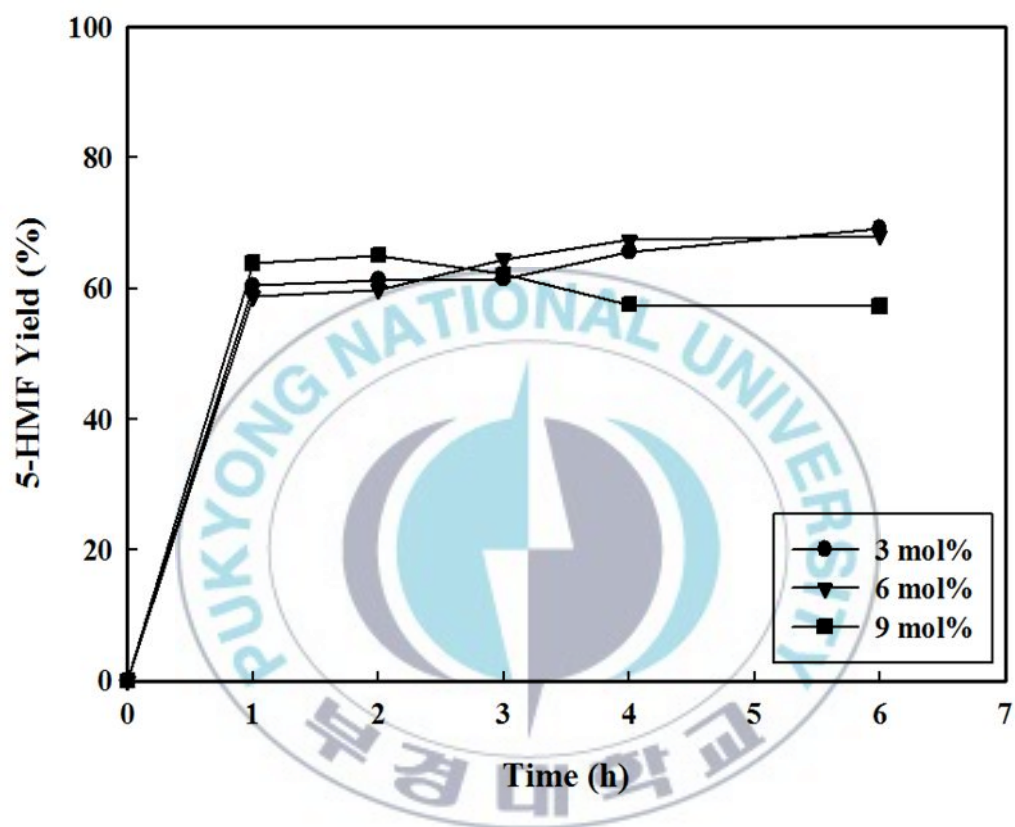


Figure 4-12. Effect of $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{AlCl}_4$ molar ratio on fructose. Reaction condition: glucose(0.045 g), DMSO(3 ml), 393 K.

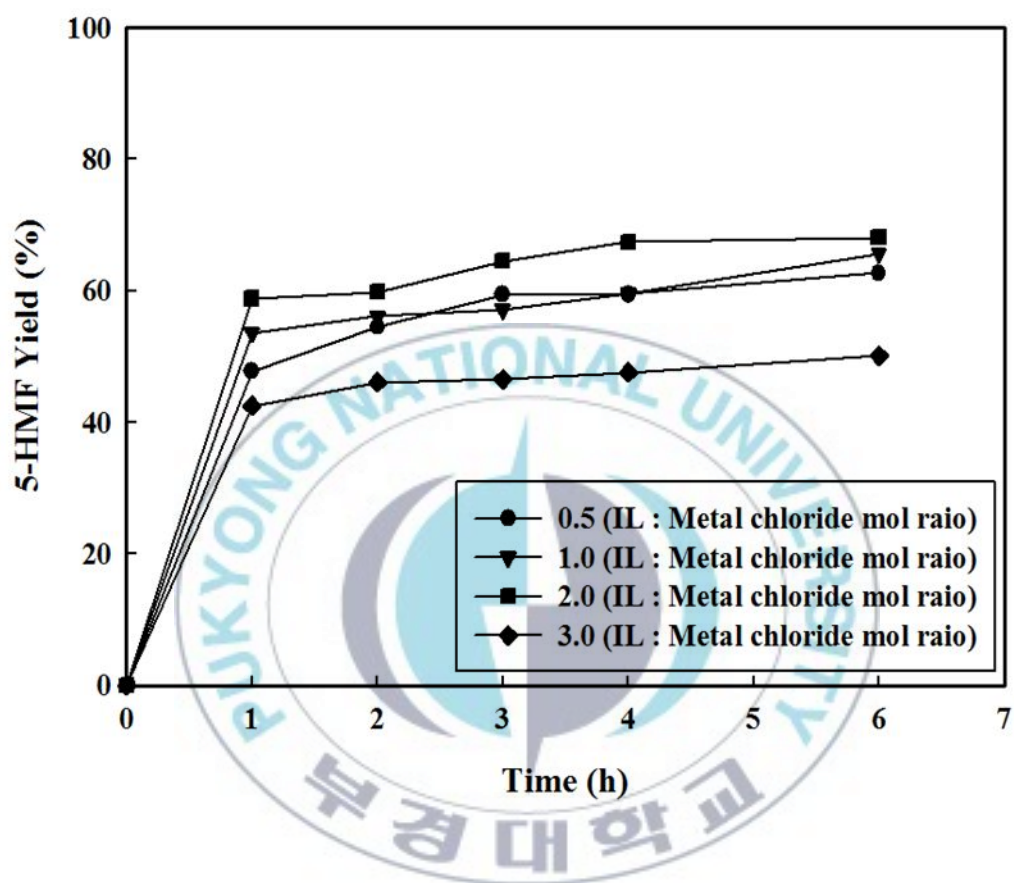


Figure 4-13. Effect of AlCl_3 molar ratio on $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{AlCl}_4$.
 Reaction condition: glucose(0.045 g), Catalyst(0.02 g), DMSO(3 mL), 393 K.

4-4. 다당류 셀룰로우스로부터 직접 전환 반응연구

4-4-1. 반응촉매계에 대한 영향

다당류 셀룰로우스로부터 5-HMF를 전환하기 위해서는 가수분해, 이성질화, 탈수화 반응의 3단계가 필요하다. 이에 셀룰로우스를 원료로 하여 반응용매 및 촉매에 대하여 5-HMF로의 직접 전환 반응활성을 알아보기 위한 결과를 Figure 4-14에 나타내었다. 그 결과 393 K이상의 반응온도에서 제3염화크롬수화물 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 과 고정화 산성 이온성 액체 촉매 $\text{SiO}_2\text{-[ASBI][HSO}_4\text{]}$ 를 동시에 사용하였을 경우 40%의 5-HMF 수율로 우수한 반응성을 나타내었다. Figure 4-14의 결과에 따르면, 먼저 반응용매의 영향을 살펴보았을 때, [bmim][Cl]을 사용하였을 경우 5-HMF의 수율이 낮음을 보였다. 이는 [bmim][Cl]이 셀룰로우스를 가수분해하는 데 있어 글루코오스를 생산하기 위한 전처리 용매로써 높은 활성을 보이나 5-HMF로 직접 전환하는 촉매로써는 낮은 활성을 지닌다고 여겨진다. 이는 [bmim][Cl]이 셀룰로우스의 가수분해 반응에 필요한 산 촉매의 역할을 하지 않는다는 것을 알 수 있다. 또한, 고정화 산성 이온성 액체 촉매 $\text{SiO}_2\text{-[ASBI][HSO}_4\text{]}$ 를 단독으로 첨가하여 사용하였을 경우 5-HMF의 수율이 향상되지 않음을 보였으나 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 을 단독으로 첨가하여 사용하였을 경우 온도가 증가할수록 5-HMF의 수율이 향상됨을 나타내었다. 이는 셀룰로우스로부터 5-HMF를 전환할 때, 산 촉매에 의한 영향보다 상대적으로 금속염화물의 금속성분에 의한 영향이 셀룰로우스 구조를 5-HMF로 직접 전환하는데 더욱 기인한다고 여겨진다. 그 이유는 금속염화물 또한, Cl^- 음이온을 지닌 루이스 산 촉매이나 산세기는 고정화 산성 이온성 액체 촉매가 더 강하기 때문에 금속염화물의 금속이온이 셀룰로우스의 5-HMF 직접 전환에 영향을 끼친다는 것을 알 수 있다. 한편, $\text{SiO}_2\text{-[ASBI][HSO}_4\text{]}$ 와 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 동시에 사용하였을 경우 5-HMF의 수율이 급격히 향상함을 보

였는데 이러한 경향은 고정화 산성 이온성 액체 촉매 $\text{SiO}_2\text{-[ASBI][HSO}_4\text{]}$ 가 강한 산세기를 지니는 산 촉매로써 셀룰로우스 가수분해 반응활성을 증가시키는 작용을 하여 단당류 글루코오스의 수율을 증가시키며, 그와 동시에 $\text{CrCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 촉매는 셀룰로우스로부터 전환된 글루코오스를 enediol 중간체를 생성시켜 5-HMF로 쉽게 전환하는 촉매로써 반응중에 작용된다는 것을 알 수 있다[14]. 그러나 $\text{CrCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 MgSO_4 염기성 촉매를 동시에 사용할 경우, 5-HMF의 수율에 큰 변화가 보이지는 않았다. 이는 알려진 대로 셀룰로우스의 가수분해 반응과 단당류의 탈수화 반응에는 염기성 촉매 보다 산성 촉매가 더 큰 영향을 끼친다는 것을 알 수 있다.



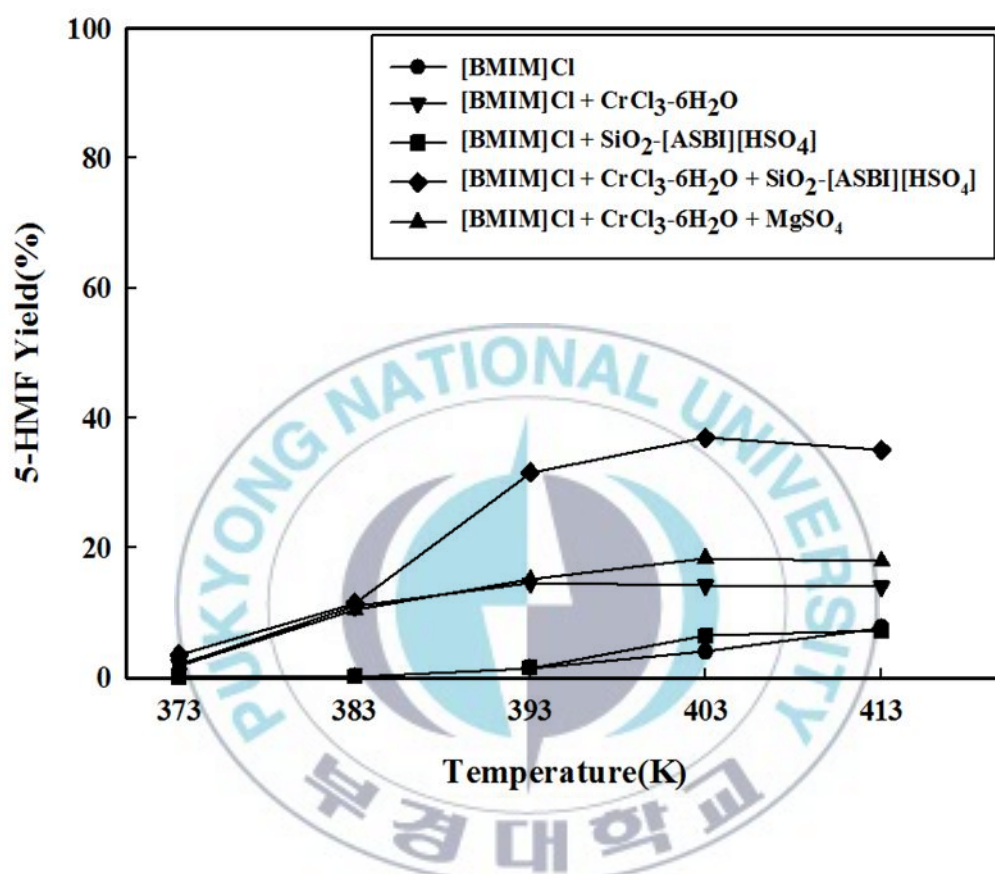


Figure 4-14. Comparison of different catalytic system on cellulose. Reaction conditions: cellulose(0.200 g), [bmim][Cl](4.309 g), CrCl₃·6H₂O(0.033 g), SiO₂-[ASBI][HSO₄](0.040 g), MgSO₄(0.040 g), 2 h.

4-4-2. 다양한 금속염화물 촉매에 대한 영향

Table 4-6은 다양한 금속염화물 촉매에 대하여 셀룰로우스로부터 5-HMF로의 직접 전환 반응성을 알아보기 위한 비교 실험을 나타낸 결과이다. 다른 반응조건과 고정화 산성 이온성 액체 촉매인 $\text{SiO}_2\text{-[ASBI][HSO}_4\text{]}$ 를 고정시키고 금속염화물 촉매를 달리하여 반응실험을 수행하였다. 이 결과, $\text{Cr} > \text{Al} > \text{In} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Sn}$ 금속의 순서로 높은 5-HMF 수율을 나타내었으며, 그 중 Cr계 금속염화물이 높은 반응활성이 보였으며 그 중 수화물 형태의 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 촉매가 가장 높은 반응활성을 보였다. 이러한 결과는 Cr계의 금속성분이 단당류 글루코오스로부터 enediol 중간체를 형성하는데 있어 글루코오스를 glucopyranose구조로 바꾸는 데 가장 낮은 Gibbs 자유에너지를 지니고 있으므로 이러한 반응활성이 나타나는 것이라 알려져 있다[44] 그러나 실질적으로 Gibbs 자유에너지의 크기는 Al이 가장 높은 값을 지닌다. 그러나 Al계 금속염화물의 경우, 수분과 공기에 대하여 아주 민감한 성질을 지니고 있으므로 비활성화가 일어나 5-HMF 수율이 낮게 나타난다고 여겨진다. 또한, Cr금속계와 같은 족인 Mo, W 금속성분 또한 낮은 Gibbs 자유에너지를 지니고 있지만 높은 반응온도에서는 반응활성이 나타나지 않는다고 알려져 있다[45]. 다른 결과로 Cr(II) 금속염화물에 비하여 Cr(III) 금속염화물이 더 높은 반응활성을 보이는데, 이는 금속염화물의 Cl음이온의 전자수가 증가할수록 이온성 액체 용매인 [bmim][Cl]와의 고분산화가 이루어져 셀룰로우스로부터 5-HMF로의 직접전환 반응에 영향을 끼치는 것이라 여겨진다. 또한, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 수화물 형태에서 셀룰로우스를 [bmim][Cl] 이온성 액체 용매에 용해될 때, 이온성 액체에 대하여 5 mol%의 범위내에서 물이 존재할 경우, 셀룰로우스의 용해도가 증가한다는 결과[46]로 미루어보아 5-HMF로 직접 전환 반응에 영향을 끼친다는 것을 알 수 있다

Table 4-6. Activity comparison of metal chloride catalysts on cellulose

No.	Metal chloride ionic liquid catalyst	Acid catalyst	5-HMF Yield ^a (%)
1	–	SiO ₂ -[ASBI][HSO ₄]	4.0
2	SnCl ₂	SiO ₂ -[ASBI][HSO ₄]	1.1
3	ZnCl ₂	SiO ₂ -[ASBI][HSO ₄]	0.7
4	CuCl ₂	SiO ₂ -[ASBI][HSO ₄]	6.9
5	InCl ₃	SiO ₂ -[ASBI][HSO ₄]	12.5
6	AlCl ₃	SiO ₂ -[ASBI][HSO ₄]	12.7
7	CrCl ₂	SiO ₂ -[ASBI][HSO ₄]	15.2
8	CrCl ₃ -6H ₂ O	SiO ₂ -[ASBI][HSO ₄]	37.0

^aReaction conditions: cellulose(0.200 g), [bmim][Cl](4.309 g), metal chlorides(0.033 g), SiO₂-[ASBI][HSO₄](0.040 g), 403 K, 2 h.

4-4-3. 다양한 산 촉매에 대한 영향

Table 4-7은 다른 반응조건과 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 금속염화물 촉매를 고정시키고 산 촉매 종류를 달리하여 5-HMF 반응활성에 우수한 산 촉매를 탐색한 결과이다. 그 결과, 무기산 촉매(H_2SO_4 , HCl), 상용화 고체 산(Amberlyst-15, DOWEX50x8), 제조한 고정화 산성 이온성 액체 촉매의 순으로 높은 5-HMF 수율이 나타남을 확인하였다. 또한, 고정화 산성 이온성 액체 촉매 4종은 모두 비슷한 반응 수율을 나타내었지만, 그 중에서 상대적으로 $\text{SiO}_2\text{-[ASBI][HSO}_4\text{]}$ 촉매가 가장 높은 5-HMF 수율을 나타내었다. 무기산 촉매를 사용한 경우에는 5-HMF의 수율이 낮음을 보였는데, 이러한 경향은 무기산이 지니는 분자 상태의 산도에 의해 셀룰로우스로부터 단당류로 전환되는 반응활성은 선택적으로 원하는 생성물인 5-HMF로의 전환 반응 5-HMF의 생성물을 levulinic acid 전환하는 부반응을 비롯하여 여러 가지 반응을 일으켜 5-HMF의 선택도를 떨어지게 만든다고 여겨진다. 또한, 고정화 산성 이온성 액체 촉매가 상용화 고체 산보다 높은 반응활성을 보인 이유는 고정화 산성 이온성 액체 촉매는 담체 표면에 적절히 분산되어진 형태로 술폰기(SO_3H)와 이온성 액체의 이미다졸 양이온, HSO_4^- 음이온의 루이스 및 브뢴스테드의 다양한 관능기를 가지고 있어 단순히 술폰기를 가진 이온교환수지 촉매보다 촉매반응에 높은 활성을 보여 5-HMF가 선택적으로 높게 전환되는 것으로 사료된다.

Table 4-7. Activity comparison of acid catalysts on cellulose

No.	Acid catalysts	Metal chloride ionic liquid catalyst	5-HMF Yield ^a (%)
1	–	CrCl ₃ -6H ₂ O	14.2
2	H ₂ SO ₄	CrCl ₃ -6H ₂ O	14.5
3	HCl	CrCl ₃ -6H ₂ O	15.8
4	Amberlyst-15	CrCl ₃ -6H ₂ O	24.6
5	DOWEX50x8	CrCl ₃ -6H ₂ O	31.7
6	SiO ₂ -[ASCBI][HSO ₄]	CrCl ₃ -6H ₂ O	35.6
7	SiO ₂ -[ASBI][HSO ₄]	CrCl ₃ -6H ₂ O	37.0
8	SiO ₂ -[ASCBI][TfO]	CrCl ₃ -6H ₂ O	35.7
9	SiO ₂ -[ASBI][TfO]	CrCl ₃ -6H ₂ O	35.3

^aReaction conditon: cellulose(0.200 g), [bmim][Cl](4.309 g), CrCl₃-6H₂O(0.033 g), acid catalysts(0.040 g), 403 K, 2 h.

4-4-4. 불균일계 산 촉매의 온도에 대한 반응활성 영향

상기에서는 제조한 고정화 산성 이온성 액체 촉매를 비롯하여 상용화 고체 산 촉매 등의 불균일계 산 촉매계일 경우, 무기산의 균일계 산 촉매계보다 높은 5-HMF 수율을 보인다는 결과를 알 수 있었다. 이에 각 불균일계 산 촉매에 대하여 반응온도에 따라서 반응활성이 어떻게 변화하는지를 알아보았으며, Figure 4-15에 그 결과를 나타내었다. 그 결과, 제조한 고정화 산성 이온성 액체 촉매를 사용하였을 경우 373~413 K의 반응온도 범위에서 4종 모두 5-HMF 수율이 유사한 경향을 나타내었다. 그러나 상용화 고체 산 (Amberlyst-15, DOWEX50x8)을 사용하였을 경우에는 고정화 산성 이온성 액체와 유사한 경향을 보이거나, 403 K 이상에서 5-HMF 수율이 감소함을 보였다. 이러한 경향은 제조한 고정화 산성 이온성 액체 촉매의 산성 관능기가 높은 반응온도에서도 열적 안정성을 지니며 또한, 반응중에 생성되어지는 수분에도 안정하다는 특성을 보인다는 것을 알 수 있다. 반면에 상용화 고체 산은 높은 반응온도와 반응 중에 생성되는 수분에 의한 영향으로 촉매의 관능기의 산점밀도가 감소하여 반응활성이 감소된 것이라 여겨진다.

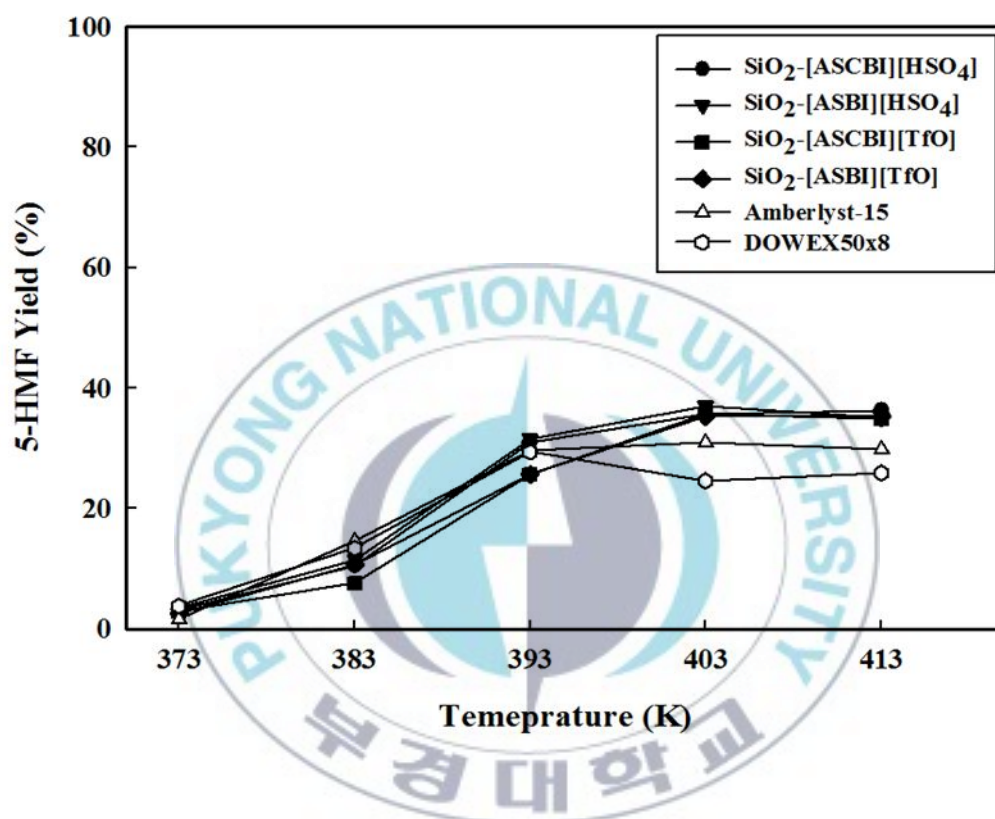


Figure 4-15. Catalytic activity of solid acid catalysts on temperature. Reaction conditon: cellulose(0.200 g), [bmim][Cl](4.309 g), CrCl₃-6H₂O(0.033 g), acid catalysts(0.040 g), 403 K, 2 h.

4-4-5. 반응온도 및 반응시간에 대한 영향

본 반응계의 최적의 촉매들을 스크리닝 하였고, 원료에 대한 용매, 촉매의 물 비율 조건을 고정시킨 후, 반응온도와 반응시간에 따른 촉매활성을 나타낸 결과를 Figure 4-16에 나타내었다. 이 결과, 반응온도 393~403 K 온도범위에서 2시간 동안의 짧은 반응시간까지 약 40%의 5-HMF 수율에 도달하는 반응평형을 나타냈다, 그러나 373~383 K 온도 이하에서는 6시간까지 약 20%의 5-HMF 수율로 천천히 증가하는 경향을 나타냈으며, 반응평형에 도달하지 않음을 알 수 있다. 이는 393 K 이하의 낮은 반응온도에서는 고분자로 이루어진 셀룰로오스의 가수분해 반응이 원활히 이루어지지 않아 5-HMF로 전환하기 위한 글루코오스 생성이 잘 이루어지지 않은 것으로 사료되어진다.



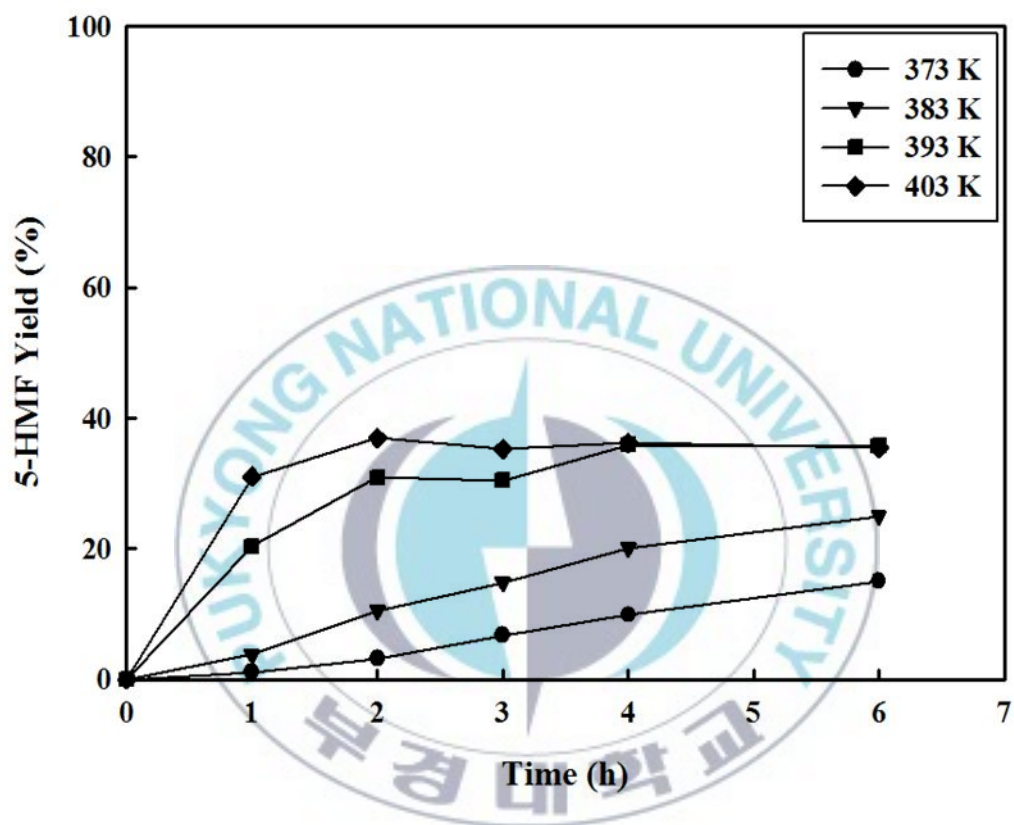


Figure 4-16. Effect of time and temperature on cellulose. Reaction condition: cellulose(0.200 g), [bmim][Cl](4.309 g), $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.033 g), SiO_2 -[ASBI][HSO_4](0.040 g).

4-4-6. 셀룰로우스에 대한 고정화 산성 이온성 액체 촉매 중량 비율 영향

Figure 4-17은 원료인 셀룰로우스에 대하여 고정화 산성 이온성 액체 촉매의 중량비에 따른 영향을 나타내었다. 셀룰로우스에 대하여 0~0.15 중량비의 범위에서 반응실험을 수행하였다. 그 결과, 0.05 중량비의 범위까지 5-HMF의 수율이 급격히 증가하였고, 0.05 중량비에서 5-HMF 전환 반응이 평형에 도달하였다. 이는 셀룰로우스로 5-HMF를 직접 전환하는 반응에서 가수분해 반응 및 탈수화 반응의 최적활성이 SiO_2 -[ASBI][HSO_4] 촉매의 0.05 중량비 조건에서 나타난다는 것이라 여겨진다.

4-4-7. 셀룰로우스에 대한 금속염화물 물 비율 영향

Figure 4-18은 원료인 셀룰로우스에 대하여 금속염화물 촉매의 물 비율 변화에 따른 영향을 나타내었다. 그 결과, 금속염화물 촉매의 물 비율이 0.025에서 최대 5-HMF 수율을 나타내었으며, 더 이상 증가하지 않는 경향을 보였다. 이러한 경향은 글루코오스로부터 5-HMF를 전환하기 위해 Cr 금속이온의 영향이 0.025 물 비율에서 최적의 반응활성을 나타낸다고 여겨진다. 또한, 의 [Cl]음이온에 의한 루이스 산도가 증가하여 5-HMF로부터 levulinic acid가 생성되어 5-HMF 수율이 증가하지 않는다고 여겨진다.

4-4-8. 셀룰로우스에 대한 이온성 액체 용매 물 비율 영향

이온성 액체 용매로 사용되었던 [bmim][Cl]의 [Cl]음이온은 셀룰로우스의 1,4-glycosidic 결합을 깨부수어 단당류 글루코오스를 생성시키는데 영향을 끼친다고 알려져 있다[9]. 이에 셀룰로우스 원료에 대하여 [bmim][Cl]의 물 비율에 따른 셀룰로우스의 용해도와 5-HMF의 수율에 대한 영향을 알아보기 위한 실험결과를 Figure 4-19에 나타내었다. 그 결과, 원료 셀룰로우스에 대하여 [bmim][Cl]의 물 비율이 20일 경우에 가장 높은 5-HMF의 수율을 나타내었으며, 그 이후에는 반응이 평형에 도달함을 보였다. 이는 셀룰로우스로부터 5-HMF를 직접 전환하는 반응에 있어 이온성 액체 [bmim][Cl]의 물 비율이 20일 때, 5-HMF로 전환하기 위한 단당류를 생성시키는데 가장 많은 영향을 끼친다고 여겨진다.

4-4-9. 셀룰로우스에 대한 물 함유량 영향

Figure 4-20에는 본 반응계에서 셀룰로우스의 가수분해 반응에 필요한 물의 함유량을 달리하여 5-HMF의 수율을 평가한 결과를 나타내었다. 이 결과 물의 함유량이 증가할수록 5-HMF의 수율이 감소됨을 알 수 있었다. 이러한 경향은 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 수화물 형태의 물로도 셀룰로우스의 가수분해 반응에 충분하다고 여겨지며 이 이상 물의 함유량이 증가할수록 반응계에 포함된 물이 5-HMF 전환 반응의 비활성화를 일으킨다고 여겨진다. 즉, 셀룰로우스의 가수분해 반응의 비활성화와 동시에 생성물인 5-HMF의 재수화 반응으로 levulinic acid가 생성되어 5-HMF의 수율이 감소되는 것이라 여겨진다.

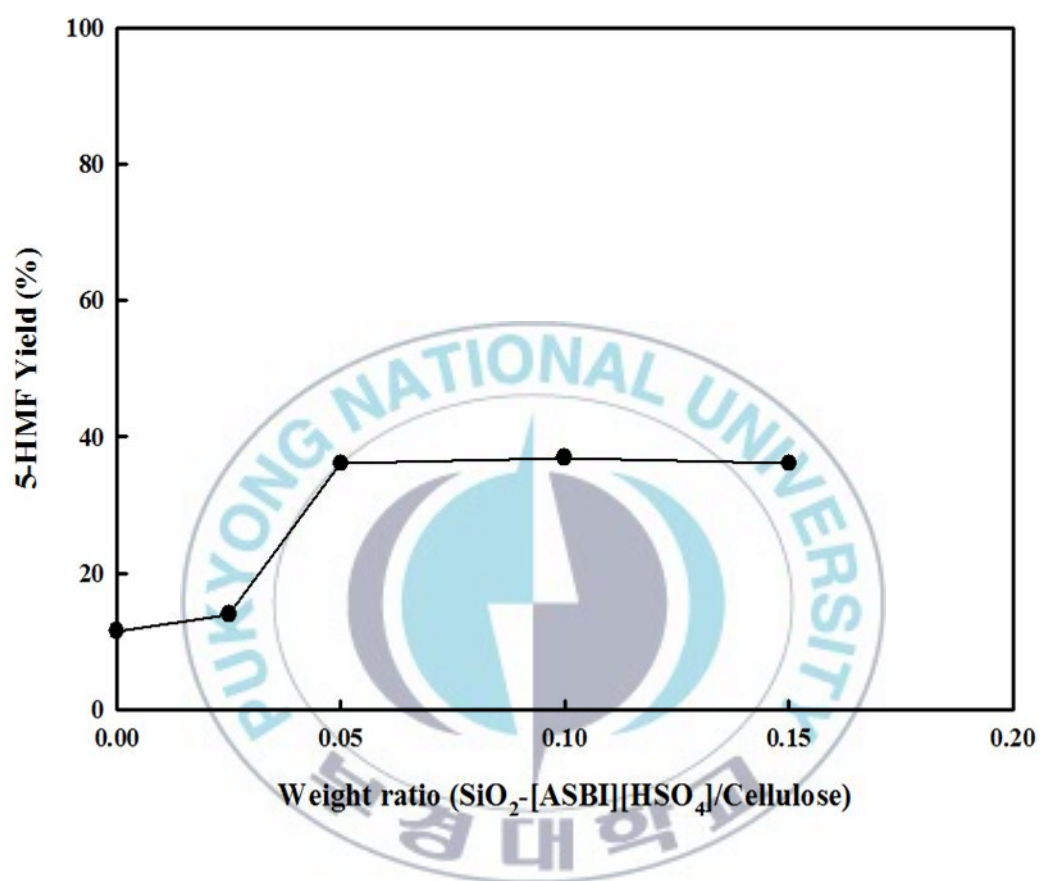


Figure 4-17. Effect of SiO_2 -[ASBI][HSO_4] weight ratio on cellulose. Reaction condition: cellulose(0.200 g), [bmim][Cl](4.309 g), $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.033 g), 403 K, 2 h.

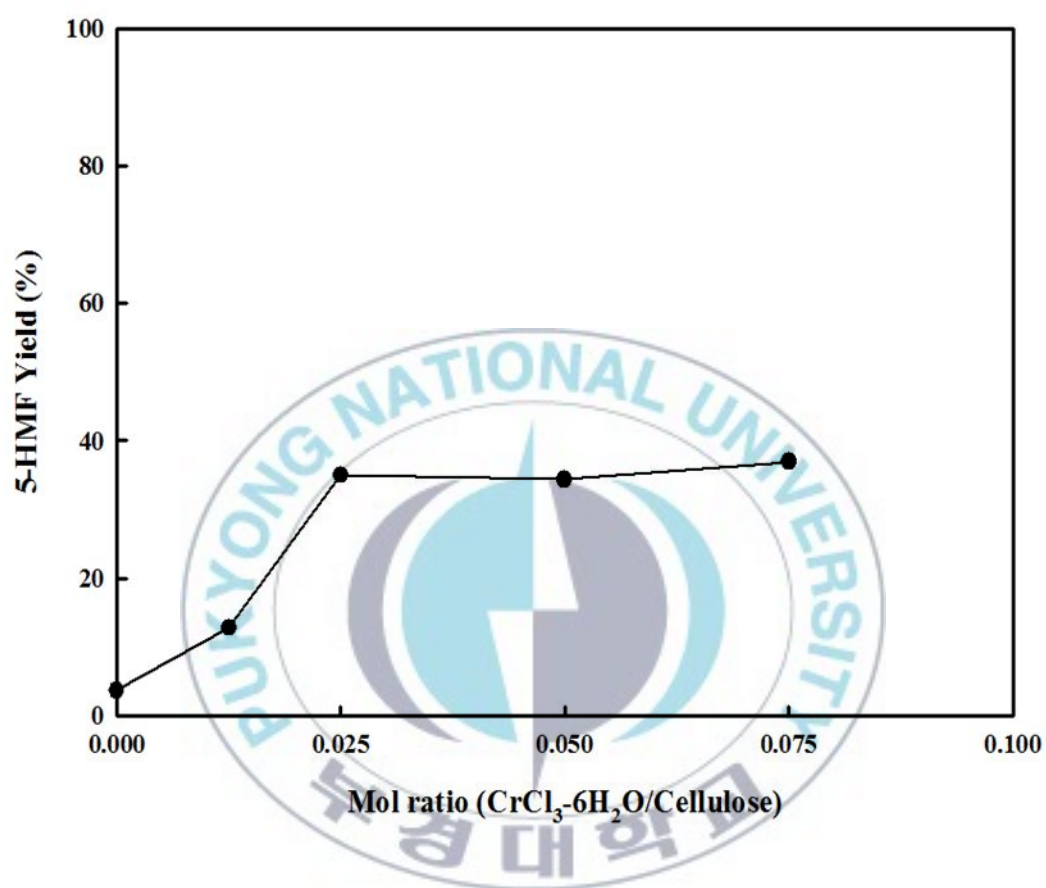


Figure 4-18. Effect of CrCl₃·6H₂O molar ratio on cellulose. Reaction condition: cellulose(0.200 g), [bmim][Cl](4.309 g), SiO₂-[ASBI][HSO₄](0.040 g), 403 K, 2 h.

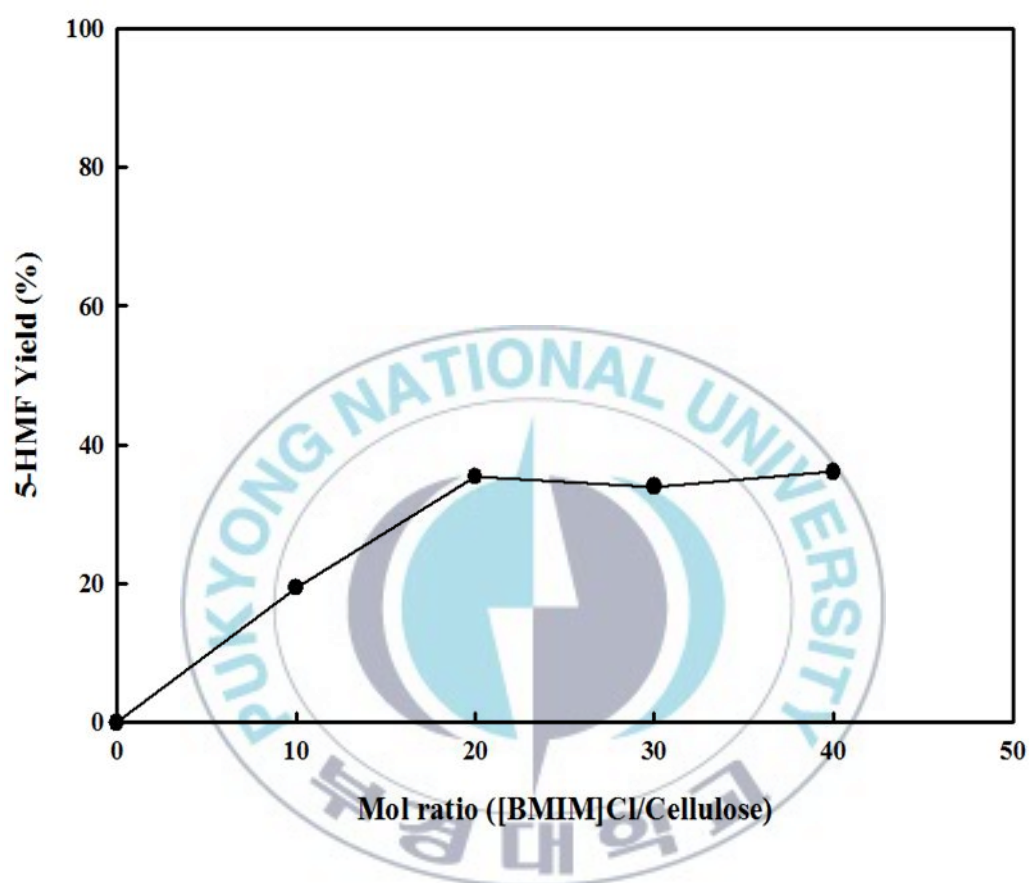


Figure 4-19. Effect of [bmim][Cl] molar ratio on cellulose. Reaction condition: cellulose(0.200 g), $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.033 g), SiO_2 -[ASBI][HSO_4](0.040 g), 403 K, 2 h.

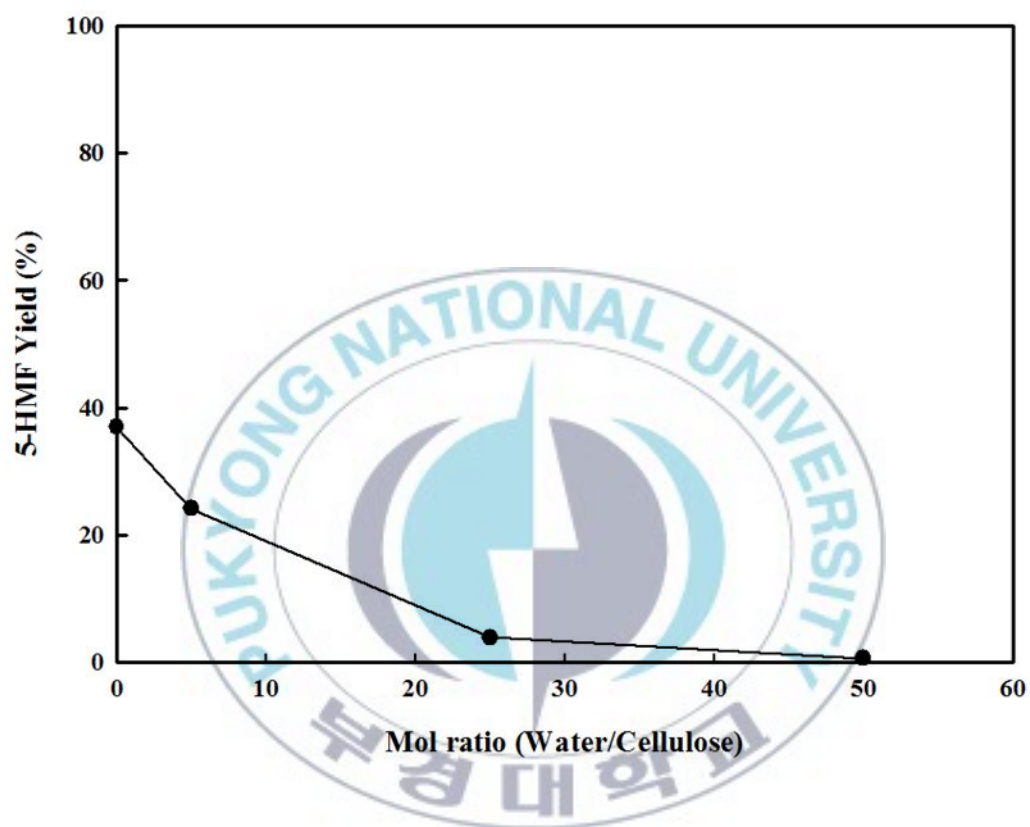


Figure 4-20. Effect of H_2O molar ratio on cellulose. Reaction condition: cellulose(0.200 g), [bmim][Cl](4.309 g), $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.033 g), SiO_2 -[ASBI][HSO_4](0.040 g), 403 K, 2 h.

4-4-10. 촉매의 재사용성 평가

Figure 4-21는 고정화 산성 이온성 액체 촉매 $\text{SiO}_2\text{-[ASBI][HSO}_4\text{]}$ 에 대한 재사용성을 나타낸 결과이다. 촉매는 반응 완료 후 회수 후 건조하여 사용하였으며, 3회까지 32% 이상의 5-HMF 수율을 유지하였으며, 그 이후에는 촉매의 성능이 저하됨을 알 수 있다. 그러나 제조한 고정화 산성 이온성 액체 촉매는 황산 또는 염산의 처리를 통해 쉽게 재생이 가능하며, 고정화 산성 이온성 액체 촉매는 상용 촉매인 Amberlyst-15와 비교하여 다양한 관능기를 지닌 동시에 반응활성도 우수하여 상용화 촉매로 개발 시에 다양한 반응에 우수한 성능을 가진 촉매로써 기대가 된다.



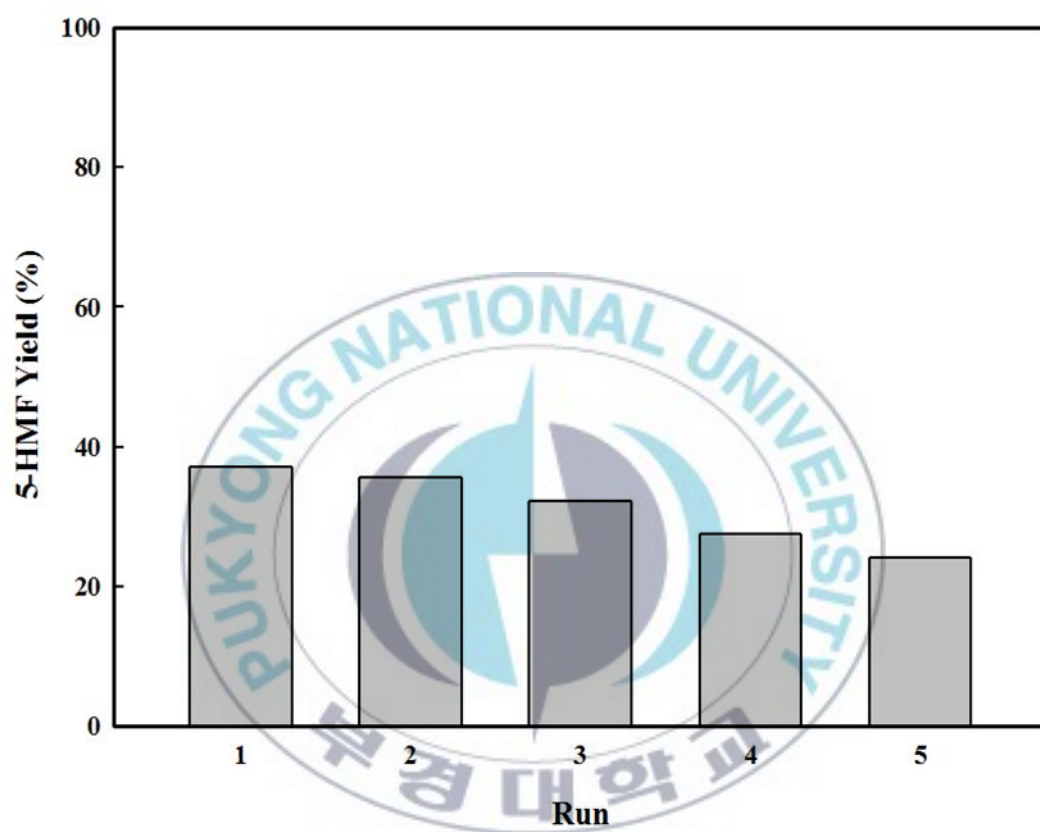


Figure 4-21. Reusability of $\text{SiO}_2\text{-[ASBI][HSO}_4\text{]}$. Reaction condition: cellulose(0.200 g), [bmim][Cl](4.309 g), $\text{CrCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.033 g), 403 K, 2 h.

5. 결론

본 연구에서는 단당류인 프룩토오스와 글루코오스의 5-HMF 전환 반응과 다당류인 셀룰로오스의 5-HMF의 직접 전환 반응에 대하여 이온성 액체 촉매를 적용하여 그 반응활성을 알아보았다. 반응에 사용된 촉매는 불균일계 고정화 산성 이온성 액체 촉매와 금속염화물을 포함한 이온성 액체 촉매를 각각 제조하여 사용하였다.

고정화 산성 이온성 액체 촉매는 산성을 띄는 작용기(SO_3H , SO_2Cl)를 지닌 이미다졸리움 양이온에 음이온(HSO_4^- , CF_3SO_3^-)을 지닌 산성 이온성 액체를 제조하여 이를 실리카겔 담체에 고정화하여 4종류(SiO_2 -[ASBI] $[\text{HSO}_4^-]$, SiO_2 -[ASCBI] $[\text{HSO}_4^-]$, SiO_2 -[ASBI] $[\text{TfO}]$, SiO_2 -[ASCBI] $[\text{TfO}]$)의 촉매를 제조하였다. 금속염화물을 포함한 이온성 액체 촉매는 염화콜린 이온성 액체에 염화주석(II) 또는 염화아연(II), 염화알루미늄(III), 염화철(III), 염화구리(II), 염화크롬(III)의 금속염화물을 각각 혼합하여 6종류($[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]-2\text{SnCl}_2$, $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]-2\text{ZnCl}_2$, $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]-2\text{AlCl}_3$, $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]-2\text{FeCl}_3$, $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]-2\text{CuCl}_2$, $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]-2\text{CrCl}_3$)의 촉매를 제조하였다. 제조된 촉매의 합성유무 및 산도는 수소 핵자기공명분광기와 적외선 분광기를 사용하여 확인하였다.

고정화 산성 이온성 액체 촉매를 사용하여 프룩토오스의 탈수화 반응을 수행한 결과, SiO_2 -[ASBI] $[\text{HSO}_4^-]$ 촉매를 사용할 경우, 이온교환수지(Amberlyst-15, DOWEX 50x8)보다 상대적으로 약 10% 높은 반응활성을 보였으며, 반응온도 383 K에서 2시간 동안 최대 73%의 5-HMF 수율을 보였다.

금속염화물을 포함한 이온성 액체 촉매를 이용하여 프룩토오스 및 글루코오스 각각에 대한 탈수화 반응을 수행하였으며, 프룩토오스의 탈수화 반응에서는 염화철(III)을 포함한 이온성 액체 촉매가 최대 82%의 우수한 반응활성을 보였으며, 글루코오스의 탈수화 반응에서는 염화알루미늄(III)을 포함한 이

온성 액체 촉매가 최대 64%의 우수한 반응활성을 보였다.

셀룰로우스로부터 5-HMF로 직접 전환하기 위해 사용된 촉매는 SiO_2 -[ASBI][HSO_4]와 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 이며, 이러한 촉매는 셀룰로우스의 가수분해와 글루코오스의 탈수화 반응이 연속적으로 일어나 쉽게 5-HMF를 제조할 수 있다. 그 반응활성은 반응온도 403K에서 2시간 동안 40%의 5-HMF 수율을 보였다.

탈수화 반응 중에 5-HMF의 생성과 함께 5-HMF가 재수화 반응이 일어나 부생성물인 levulinic acid가 생성되는 것을 확인하였다. levulinic acid는 탈수화 반응 중에 생성되는 물이 5-HMF와 산 촉매하에서 재수화 반응을 일으키며 생성되어진다. 이러한 문제를 해결하기 위해서는 적절한 산성도의 세기를 가진 촉매가 요구되며, 반응 중에 생성되는 물을 제거할 수 있는 공정이 필요할 것으로 사료된다.



참고문헌

1. Hubeer, G. W., Chheda, 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., Noordermeer, M. A., "Biomass to biofuels, a chemical perspective", *Green Chem.*, **8**, 861-867 (2006).
3. Zakrzewska, M. E., Ewa Bogel-Lukasik, E. and Bogel-Lukasik, R., "Ionic Liquid-Mediated Formation of 5-Hydroxymethylfurfural-A Promising Biomass-Derived Building Block", *Chem. Rev.*, **111**, 397-417 (2011).
4. Oliver-Bourbigou, H., Magna, L. and Morvan, D., "Ionic Liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications", *Appl. Catal. A*, **373**, 1-56 (2010).
5. Qi, X., Watanabe, M., Aida, T. M. and Smith, R. L., "Efficient process for conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural with ionic liquids", *Green Chem.*, **11**, 1327-1331 (2009).
6. James, O. O., Maity, s., Usman, L. A., Ajanaku, K. O., Ajani, O. O., Siyanbola, T. O., Sahu, S. and Chaubey, R., "Towards the conversion of carbohydrate biomass feedstocks to biofuels hydroxymethylfurfural", *Energy & Environmental Science*, **3**, 1833-1850 (2010).
7. Shimizu, K., Uozumi, R. and Satsuma, A., "Enhanced production of hydroxymethylfurfural from fructose with solid acid catalysts by simple water removal methods", *Catalysis Communications*, **10**, 1849-1853 (2009).
8. Ohara, M., Takagaki, A., Nishimura, S. and Ebitani, K., "Syntheses of 5-hydroxymethylfurfural and levoglucosan by selective dehydration of glucose using solid acid and base catalysts", *Appl. Catal. A.*, **383**,

149–155 (2010).

9. Knill, C. J. and Kennedy, J. F., “Degradation of cellulose under alkaline conditions”, *Carbohydrate Polymers*, **51**, 281–300 (2003).
10. Kim, S. J., Dwiarmoko, A. A., Choi, J. W., Suh, Y. W., Suh, D. J. and Oh, M. H., “Cellulose pretreatment with 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride for solid acid-catalyzed hydrolysis”, *Bioresource Technology*, **101**, 8273–8279 (2010).
11. Plechkova, N. V. and Seddon, K. R., “Applications of ionic liquids in the chemical industry”, *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 123–150 (2008).
12. Smiglak, M., Holbrey, J. D., Griffin, S. T., Reichert, W. M., Swatloski, R. P., Katrizky, A. R., Yang, H., Zhang, D., Kirichenko, K. and Rogers, R. D., “Ionic Liquids via reaction of the zwitterionic 1,3-dimethylimidazolium-2-carboxylate with protic acids. Overcoming synthetic limitations and establishing new halide free protocols for the formation ILs”, *Green Chem.*, **9**, 90–98 (2007).
13. Oxley, J. D., Prozorov, T. and Suslick, K. S., “Sonochemistry and Sonoluminescence of Room-Temperature Ionic Liquids”, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 11138–11139 (2003).
14. Zhang, Z. and Zhao, Z. K., “Microwave-assisted conversion of lignocellulosic biomass into furans in ionic liquid”, *Bioresource Tech.*, **101**, 1111–1114 (2010).
15. Biesen, A., Christensen, T. B., Fu, W., Gorbaney, Y. Y., Hansen, T. S., Jensen, J. S., Kitgaard, S. K., Pedersen, S., Riisager, A., Stahlberg, T. and Woodley, J. M., “Process integration for the conversion of glucose to 2,5-furandicarboxylic acid”, *Chem. Eng. Res. Des.*, **87**, 1318–1327 (2009).
16. Zhu, Y., Kong, Z. N., Stubbs, L. P., Lin, H., Shen, S., Anslyn, E. V.,

- Maguire, J. A., "Conversion of Cellulose to Hexitols Catalyzed by Ionic Liquid-Stabilized Ruthenium Nanoparticles and a Reversible Binding Agent", *Chem.Sus.Chem*, **3**, 67–70 (2010).
17. Ilgen, F., Ott, D., Kralisch, D., Reil, C., Palmberger, A. and Burkhard K., "Conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural in highly concentrated low melting mixtures", *Green Chem.*, **11**, 1948–1954 (2009).
18. 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**, 982–985 (2007).
19. Rinaldi, R., Schuth, F., "Design of solid catalysts for the conversion of biomass", *Energy Environ. Sci.*, **2**, 610–626 (2009).
20. Netrabukkana, R., Lourvanij, K. and Rorrer, G. L., "Diffusion of glucose and glucitol in microporous and mesoporous silicate aluminosilicate catalysts", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 458–464 (1996).
21. Telalovic, S., Ng, J. F., Maheswari, R., Ramanathan, A., Chuah, G. K. and Hanefeld, U., "Synergy between Bronsted acid sites and Lewis acid sites", *Chem. Commun.*, 4631–4633 (2008).
22. Moreau, C., Durand, R., Razigade, S., Duhamet, J., Faugeras, P., Rivalier, P., Ross, P. and Avignon, G., "Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over H-Mordenites", *Appl. Catal. A*, **145**, 211–224 (1996).
23. Baek, J. Y., Yun, H. J., Kim, N. D., Choi, Y. H. and Yi, J. P., "Dehydration Reaction of Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural over Various Keggin-type Heteropolyacids", *Clean Technology*, **16**, 220–228 (2010).
24. Moreau, C., Durand, R., Pourcheron, C. and Razigade, S., "Preparation

- of 5-hydroxymethylfurfural from fructose and precursors over H-form zeolites”, *Ind. Crops Prod.*, **3**, 85–90 (1994).
25. Zhu, S., Wu, Y., Chen Q., Yu, Z., Wang, C., Jin S., Ding, Y. and Wu, G., “Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: a mini-review”, *Green Chem.*, **8**, 325–327 (2006).
26. Swatloski, R. P., Spear, S. K., Holbrey, J. D. and Rogers, R. D., “Dissolution of Cellulose with Ionic Liquids”, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 4974–4975 (2002).
27. Dad I, A. P., Varanasi, S. and Schall, C. A., “Enhancement of cellulose saccharification Kinetics using an ionic liquid pretreatment step”, *Biotech. Bioeng.*, **95**, 904–910 (2006).
28. Shao, H., Holladay, J. E., Brown, H. and Zhang, Z. C., “Metal Chlorides in Ionic Liquid Solvents Convert Sugar to 5-Hydroxymethylfurfural”, *Science*, **316**, 1597–1600 (2007).
29. Lansalot-Matras, C. and Moreau, C., “Dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural in the presence of ionic liquids”, *Catalysis Commun.*, **4**, 517–520 (2003).
30. Sievers, C., Musin, I., Marzioletti, T., Valenzuela-Olarte, M. B., Agrawal, P. K. and Jones, C. W., “Acid-catalyzed conversion of sugars and furfurals in an ionic-liquid phase”, *Chem.Sus.Chem*, **2**, 65–671 (2009).
31. Yong, G., Zhang, Y. and Vinh, J. Y., “Efficient Catalytic System for the Selective Production 5-Hydroxymethylfurfural from Glucose and Fructose”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 9345–9348 (2008).
32. Qi, X., Watanabe, M., Aida, T. M. and Smith, R. L., “Efficient Catalytic

- Conversion of Fructose into 5-Hydroxymethylfurfural in Ionic Liquids at Room Temperature”, *ChemSusChem*, **2**, 944–946 (2009).
33. Bao, Q., Qiao, K., Tomida, D. and Yokoyama, C., “Preparation of 5-hydroxymethylfurfural by dehydration of fructose in the presence of acidic ionic liquid”, *Catalysis Communicatiaons*, **9**, 1383–1388 (2008).
34. Stahlberg, T., Sorensen, M. G. and Riisager, A., “Direct conversion of glucose to 5-(hydroxymethyl)furfural in ionic liquids with lanthanide catalysts”, *Green Chem.*, **12**, 321–325 (2010).
35. Hu, S., Zhang, Z., Song, J., Zhou, X. and Han, B., “Efficient conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by a common Lewis acid SnCl₄ in an ionic liquid”, *Green Chem.*, **11**, 1746–1749 (2009).
36. Tong, X. and Li, Y., “Efficient and Selective Dehydration of Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural Catalyzed by Bronsted-Acidic Ionic Liquids”, *Chem.Sus.Chem*, **3**, 350–355 (2010).
37. 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).
38. Li, C., Zhang, Z. and Zhao, Z. K., “Direct conversion of glucose and cellulose to 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid under microwave irradiation”, *Tetrahedron Letters*, **50**, 5403–5405 (2009).
39. Lima, S., Neves, P., Antunes, M. M., Pillinger, M., Ignatyev, N. and Valente, A. A., “Conversion of mono/di/polysaccharides into furan compounds using 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids”, *Appl. Catal. A*, **363**, 93–99 (2009).
40. 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.*, **361**, 117–122 (2009).
41. TaO, F., Song, H. and Chou, L., “Catalytic conversion of cellulose to chemicals in ionic liquid”, *Carbohydrate Research*, **346**, 58–63 (2011).
42. 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. Res.*, **48**, 583–588 (2010).
43. Choi, J. H., Park, Y. B., Lee, S. H., Cheon, J. K. Choi, J. W. and Woo, H. C., “Synthesis Biodiesel from Soybean Oil Using Lewis Acidic Ionic Liquids Containing Metal Chloride Salts”, *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**, 643–648 (2010).
44. Kevin, M. S., “Paramagnetic organometallic Cr(II)/Cr(III) redox-active catalysts”, *Coor.Chem.Rev.*, **250**, 1023–1031 (2006).
45. Guan, J., Cao, Q., Guo, X. and Mu, X., “The mechanism of glucose conversion to 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by metal chlorides in ionic liquid: A theoretical study”, *Computational and Theoretical Chemistry*, **963**, 453–462 (2010).
46. 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).

감사의 글

2년동안의 석사과정을 통하여 본 학위논문이 완성되게끔 도움을 주신 우희철 교수님께 먼저 진심으로 감사드립니다. 항상 부족한 저에게 많은 가르침으로 일깨워 주셨고, 언제나 지치지 않는 열정을 보여주신 교수님을 보며 많은 것을 느끼고 알게 되었습니다.

학부과정부터 열성적으로 수업을 가르쳐 주시며 여러 가지 가르침을 주신 임준혁 교수님과 바쁘신 와중에도 저의 부족한 논문을 심사해주신 김주창 교수님께도 감사하는 마음을 전합니다.

지난 3년간 이 실험실에서 너무 많은 사람들과 만나면서 사회에 대한 첫걸음을 시작하며 또 많은 것을 배웠습니다. 항상 꼼꼼하시며 격려해주시는 소연선배, 바쁜 시간을 내어주시면서 저에게 많은 것을 가르쳐주고, 힘든일과 즐거운 일을 함께한 재형선배, 같이 석사과정을 하면서 서로 힘내라고 격려한 Phuoc, 외국생활에도 잘 적응하고 열심히 하는 Duc, 이제 석사과정이 되면서 한걸음 내딛는 성찬, 우형이에게도 깊은 감사의 마음을 전합니다. 또 같이 있는 않지만 갑순선배, 영호선배, 민정선배, 형록선배, 성오선배, Khoa, 재훈이형, 인영, 미나, 새롬, 혜리, 은미누나와 함께 했던 실험실 생활을 잊지 못할 것입니다.

저의 길을 항상 격려해주시고 한편으로는 걱정해주시던 사랑하는 아버지, 어머니, 여동생에게 앞으로도 좀 더 행복한 모습을 보여드리고 싶습니다. 또 고등학교 때부터 항상 같이 해오면서 웃음을 잃지 않게 해준 철가방 친구들

영국, 해성, 인국, 동원, 진현, 민중, 지현, 건필, 진우, 상용, 용혁, 태홍, 병욱,
동준, 형주, 인훈, 종환, 건우, 시영이에게도 너무 고맙다고 말하고 싶습니다.

이제 석사과정을 마치고 앞으로의 길을 향해 또 한 걸음 내딛고 있습니다.
많은 분들이 격려해주시고 걱정해주시는 만큼 그 성원에 보답하여 더욱 더 열
심히 노력하고 뜻하는 바를 이루도록 하겠습니다. 모든 분들의 행복을 기원합
니다.

