

청정소재제품기술

활성탄에 담지된 귀금속 촉매를 이용한 셀룰로우스의 폴리올로의 전환

유수진, 김셋별, 김용태, 박은덕*

아주대학교 에너지시스템학부, 화공·신소재공학부
443-749 경기도 수원시 영통구 원천동 산 5

(2010년 2월 22일 접수; 2010년 3월 21일 수정본 접수; 2010년 3월 22일 채택)

Conversion of Cellulose into Polyols over Noble Metal Catalysts Supported on Activated Carbon

Su Jin You, Saet Byul Kim, Yong Tae Kim, and Eun Duck Park*

Division of Energy Systems Research and Division of Chemical Engineering and
Materials Engineering, Ajou University,
San 5 Wonchun-Dong, Yeongtong-Gu, Suwon, 443-749, Korea

(Received for review February 22, 2010; Revision received March 21, 2010; Accepted March 22, 2010)

요 약

결정성의 셀룰로우스를 수소분위기하에서 다양한 귀금속 촉매를 이용하여 폴리올로 전환시키는 연구를 수행하였다. 촉매는 단일 귀금속(Pt, Ru, Ir, Rh, Pd)을 활성탄에 습식함침법으로 담지시켜서 제조하였으며, Pt/ γ -Al₂O₃와 Pt/H-mordenite를 비교촉매로 사용하였다. 생성물은 고압액체크로마토그래피로 분석하였다. 촉매는 질소흡착, X-선 회절법, 유도결합플라즈마분광법(ICP-AES), 수소-승원환원분석(H₂-TPR), 그리고 일산화탄소 화학흡착을 통하여 분석하였다. 셀룰로우스의 전환율은 사용한 촉매와 연관관계가 낮은 것으로 나타났으며 활성탄에 담지된 귀금속 촉매중에서 Pt/AC가 높은 폴리올의 수득률에 바람직한 것으로 조사되었다.

주제어 : 셀룰로우스, 수소화 분해반응, 폴리올, 귀금속 촉매, 활성탄

Abstract : In this work, the conversion of crystalline cellulose into polyols in the presence of hydrogen was examined over noble metal (Pt, Ru, Ir, Rh, and Pd) catalysts supported on activated carbon. For comparison, Pt/ γ -Al₂O₃ and Pt/H-mordenite were also investigated. Several techniques: N₂ physisorption, X-ray diffraction (XRD), inductively-coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES), temperature-programmed reduction with H₂ (H₂-TPR) and CO chemisorption were employed to characterize the catalysts. The cellulose conversion was not strongly dependent on the types of the catalyst used. Pt/AC showed the highest yields to polyols among activated carbon-supported noble metal catalysts, viz. Pt/AC, Ru/AC, Ir/AC, Rh/AC and Pd/AC.

Keywords : Cellulose, Hydrogenolysis, Polyol, Noble metal catalyst, Activated carbon

1. 서 론

현재 에너지원으로는 대부분 천연가스 및 석유등을 포함한 화석연료를 사용하고 있으나 이들은 지구온난화 현상의 대표적인 원인인 이산화탄소를 다량으로 배출하는 문제점을 안고 있

으며 최근에 화석연료의 고갈에 따른 원자재의 가격상승은 다른 대체에너지의 개발을 촉진시키고 있다[1].

여러 대체에너지 중 바이오매스(biomass)는 에너지와 화학 원료로 활용이 가능한데 특히 에너지원으로 활용되면서 발생 되는 이산화탄소는 바이오매스의 생성과정에 재활용되기 때

* To whom correspondence should be addresses.
E-mail : edpark@ajou.ac.kr

문에 궁극적으로 이산화탄소를 배출하지 않는 에너지 자원으로 인식되고 있다. 또한 바이오매스는 화학구조상 다른 화석 자원에 비해 산소가 풍부히 포함되어 있으므로 화학제품을 제조할 때 용이한 장점을 갖고 있어서 바이오매스의 활용이 최근에 크게 주목을 받고 있다.

바이오매스는 크게 식품류와 비식품류로 나눌 수 있다. 식품류는 쌀, 감자, 옥수수 같은 식용으로 사용할 수 있는 바이오매스를 일컬으며 기본성분은 전분으로 이루어져 있다. 전분은 글루코스가 α -글리코시드결합으로 연결되어 있는 구조이며, 물에도 용해가 되며 분해도 쉽게 이루어져서 반응성이 좋은 편이다. 그렇지만 전분을 에너지 원료로 사용할 경우 식품의 가격상승을 피할 수 없기 때문에 바람직하지 않다.

비식품류의 경우 셀룰로우스, 헤미셀룰로우스, 리그닌 등으로 구성되어 있다. 비식품류의 대표적인 물질인 목질계의 경우 바이오매스의 대부분을 차지하고 있어 매우 풍부할 뿐만 아니라 식용으로의 사용도 용이하지 않아서 에너지원이나 화학제품의 원료로서 사용하기 적합하다. 목질계의 구성은 셀룰로우스가 40-50%정도 차지하고 있으며, 그 외에는 헤미셀룰로우스가 25-30%, 리그닌이 25-30%, 그 외의 유기물질(왁스, 단백질, 지방산 등)으로 이루어져 있다[2,3].

최근에, 비식품류의 가장 높은 비중을 차지하고 있는 셀룰로우스를 전환하여 석유화학에 기반을 둔 연료 및 화학물질을 대체하려는 노력이 진행되고 있다[1-8]. 셀룰로우스는 β -1,4 글리코시드 결합으로 인해 매우 견고한 구조를 이루고 있다. 그래서 일반적인 용매에 잘 녹지 않는다. 때문에 높은 셀룰로우스의 전환율을 달성하기 위해서는 셀룰로우스와 촉매간의 접촉성을 높이는 것이 관건이다. 견고한 구조를 무너트리고 무결정한 구조를 만들기 위해 물리적 방법으로는 밀링, 분쇄, 조사, 증기를 이용하는 방법이 주로 사용되고 있으며 화학적인 방법으로는 용해, 알칼리, 산, 팽윤, 산화 처리를 사용할 수 있다[3]. Onda et al.[9]은 셀룰로우스를 물리적 방법인 밀링으로 전처리한 후 황산을 담지한 활성탄을 촉매로 사용하여 가수분해반응을 수행하였을 때 90% 이상의 글루코스 선택도를 나타내었다. 그러나 공정적인 면에서, 전처리공정이 추가된다면 경제성이 낮아지게 된다.

최근에 이러한 전처리공정 없이 결정형 셀룰로우스를 전환하려는 연구가 진행되고 있다. 셀룰로우스로부터 다양한 폴리올들이 제조될 수 있는데, 최근에 이러한 폴리올로부터 개질 반응[10, 11], F-T[12], 수소화반응[13] 등을 통한 차세대 대체물질 합성공정이 제안되었다.

셀룰로우스로부터 폴리올을 생산하기 위해 고압의 수소 분위기에서 금속을 고체상에 담지한 촉매를 사용한 반응이 연구되고 있다[14-21]. Fukuoka와 Dhepe[14]는 지지체로는 γ - Al_2O_3 , HUSY(Si/Al=40), SiO_2 - Al_2O_3 와 HUSY(Si/Al=20)이 HZSM-5, H β , HMOR, SiO_2 , FSM-16, ZrO_2 , TiO_2 , C보다 좋은 활성을 보인다고 하였다. 금속으로는 Pt, Ru을 담지한 촉매가 좋은 수득률을 보이며 Pd, Ir, Ni을 담지한 촉매는 상대적으로 낮은 수득률을 보였다[14]. 그리하여 Pt/ γ - Al_2O_3 를 사용하였을 경우 높은 핵시톨 수득률을 얻을 수 있었다 [14].

최근에 Zhang et al.[16-19]은 마찬가지로 수소의 존재하에서 텅스텐 탄화물을 담지한 촉매를 사용하여 높은 에틸렌글리콜의 수득률을 달성할 수 있음을 보고하였다. 하지만 이러한 텅스텐 탄화물을 담지한 촉매는 반응 중 텅스텐 금속의 침출 및 부분산화로 인한 비활성화를 나타내었다[19].

본 연구에서는 활성탄에 담지된 다양한 귀금속계 촉매를 이용하여 폴리올을 제조하기 위한 연구를 수행하였다.

2. 실험방법

2.1. 촉매 제조

모든 촉매는 습식함침법으로 제조하였다. 금속의 전구체는 다음과 같다; Platinum(IV) chloride(Aldrich), Ruthenium(III) chloride hydrate(Strem), Iridium(III) chloride hydrate(Strem), Rhodium(III) nitrate hydrate(Fluka), Palladium(II) chloride(Aldrich). 지지체로는 활성탄(AC, Aldrich, $S_{\text{BET}} = 582 \text{ m}^2/\text{g}$)을 사용하였고, 제올라이트인 NH_4 -mordenite(MOR, zeolyst CBV21A($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$), $S_{\text{BET}} = 471 \text{ m}^2/\text{g}$)를 873 K에서 소성을 한 것을 사용하였다. Palladium(II) chloride의 경우에는 1-2 ml의 37% HCl(Sigma-Aldrich)을 섞어주어 H_2PdCl_4 의 형태로 전환한 후에 제조하였다. 상용촉매로는 1 wt.% Pt/ γ - Al_2O_3 (Aldrich, $S_{\text{BET}} = 94 \text{ m}^2/\text{g}$)를 사용하였다. 모든 촉매들은 1시간 동안 수소를 흘려주면서 673 K에서 환원을 시켜주었다.

2.2. 촉매의 특성 분석

473 K에서 건조를 시킨 촉매를 수소-승온환원분석(H_2 -TPR)을 수행하여 환원의 정도 및 환원이 되는 온도구간을 확인하였다. 0.10 g의 촉매를 10 vol.% H_2/Ar 분위기 하에서 673 K까지 10 K/min의 속도로 상승시키면서 열전도도 검출기의 신호를 측정하였다. 촉매의 분산도를 알아보기 위하여 일산화탄소의 화학흡착을 AutoChem 2910(Micromeritics)을 사용하여 수행하였다. 0.10 g의 촉매를 반응기에 넣은 후 673 K에서 1시간 동안 수소로 환원시킨 후 상온에서 펄스주입을 통하여 화학흡착을 수행하였다.

환원한 촉매들은 유도결합 플라즈마 분광법(ICP-AES)분석을 통하여 담지된 금속의 함량을 파악하였다. 또한 Autosorb-1(Quantachrome)를 사용하여 액체질소 온도에서 질소의 물리흡착을 통해 촉매의 비표면적을 측정하였다.

셀룰로우스의 결정성을 확인하기 위해 X-선 회절분석(X-ray diffraction, XRD)을 수행하였다. X-선 회절분석은 Rigaku D/MAC-III를 사용하여 Cu K α radiation($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$)에서 50 kV와 30 mA에서 수행하였다. 셀룰로우스의 결정화도는 다음의 식을 통하여 계산할 수 있다[3].

$$D_c (\%) = (I_{\text{cry}} - I_{\text{am}}) / I_{\text{cry}} \times 100 \quad (1)$$

여기서 D_c 는 셀룰로우스의 결정화도(%), I_{cry} 는 $2\theta = 22.5^\circ$ 에서 측정되는 셀룰로우스의 (002) 결정면의 피크의 최고높이를 나타내며, I_{am} 은 $2\theta = 18^\circ$ 에 측정되는 셀룰로우스의 무

정형의 피크의 최고높이를 나타낸다.

셀룰로우스의 화학적 조성을 파악하기 위하여 Vario EL III을 사용하여 CHN분석을 수행하였다.

2.3. 반응실험

0.50 g의 셀룰로우스 (Sigma-Aldrich)와 50 ml의 물 그리고 0.15 g의 촉매를 오토클레이브에 주입한 다음 수소로 6 MPa의 압력을 가한 다음 상온에서 60분만에 반응온도로 가열한 후 정해진 반응온도에서 반응을 수행하였다. 대표적인 반응온도와 반응시간은 각각 518 K과 30분으로 하였다. 전환율을 구하기 위하여 얻어진 반응물을 원심분리를 한 후에 상등액을 따라내고, 물로 충분히 행귀 주었다. 잔여물을 충분히 건조시킨 후 무게를 재서 전환율을 구하는데 사용하였다. 위에서 따라낸 상등액은 고압액체크로마토그래피(HPLC, waters, 1525 Binary HPLC Pumps)로 분석을 하였다. 컬럼은 PL Hi-Plex H(Varian), PL Hi-Plex Pb(Varian)와 PL Hi-Plex Ca (Varian)을 사용하여 refractometer detector(Waters)를 통하여 수행하였다. 셀룰로우스의 전환율과 폴리올들의 수득률은 다음의 식에 의거하여 구하였다.

$$X_c (\%) = (M_{c0} - M_c) / M_{c0} \times 100 \quad (2)$$

$$Y_{p_i} (\%) = M_{p_i} / (M_{c0} \times y_c) \times 100 \quad (3)$$

여기서 X_c 는 셀룰로우스의 전환율, M_{c0} 는 셀룰로우스의 초기 질량, M_c 는 셀룰로우스의 반응 후 질량, Y_{p_i} 는 각 폴리올의 수득률, M_{p_i} 는 생성된 폴리올의 탄소 질량 그리고 y_c 는 CHN 분석에 의한 탄소 분율이다.

3. 결과 및 토의

3.1. 셀룰로우스의 분석

CHN분석 결과 사용한 셀룰로우스에는 탄소, 수소 그리고 질소가 각각 40.740 wt.%, 6.200 wt.%와 0.064 wt.%로 포함

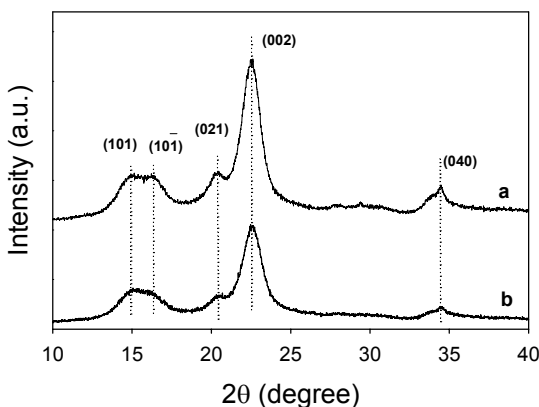


Figure 1. The XRD patterns for cellulose before (a) and after the reaction for 30 min at 518 K (b).

Table 1. Physicochemical properties of the supported noble metal catalysts

Catalyst	Metal component (%)	Amount of chemisorbed CO ^a ($\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$)	[CO/Metal] ^a
Pt/H-mordenite	0.94	14.9	0.31
Pt/ γ -Al ₂ O ₃ ^b	1.00	26.4	0.51
Pt/AC	0.57	10.8	0.28
Ru/AC	0.31	17.6	0.57
Ir/AC	0.84	6.4	0.15
Rh/AC	0.41	40.4	1.01
Pd/AC	0.74	2.4	0.03

^a CO chemisorption was conducted at 300 K in He.

^b Commercial catalyst.

되어 있는 것을 확인하였다.

셀룰로우스는 글루코스가 β -1,4글루코시딕결합과 수소결합으로 연결되어 있는 구조로서 매우 견고한 구조를 이루고 있다. 이러한 견고한 구조는 셀룰로우스의 분해를 어렵게 하기 때문에 다른 물질로의 전환이 매우 어렵게 한다. 이 결정성을 파악하기 위해 Figure 1과 같이 X-선 회절분석을 수행하였다. 본 실험에서 반응물로 사용한 셀룰로우스의 경우 $2\theta = 15^\circ$, 16° 그리고 22.5° 에서 결정성 셀룰로우스에 해당하는 XRD 피크가 나타나는 것을 볼 수 있었다. XRD 피크의 강도를 이용하여 셀룰로우스의 결정화도를 계산할 수 있는데 본 실험에서 반응물로 사용한 셀룰로우스의 경우, 결정화도는 66%인 것으로 확인되었다. 반응 후 셀룰로우스는 결정화도가 67%인 것으로 조사되어 반응에 의해 결정화도의 큰 변화가 없음을 확인할 수 있었다.

Sasaki et al.[22,23]는 초임계수에서 셀룰로우스의 분해에 대하여 연구하였다. 초임계수에서는 셀룰로우스의 수소결합들이 깨져서 분해가 무척 쉽지만, 초임계 상태가 아닌 경우에는 셀룰로우스의 결정성 구조가 유지되기 때문에 셀룰로우스의 표면에서만 분해반응이 일어난다고 설명하였다.

3.2. 제조한 촉매의 특성 분석

Table 1에서 반응에 사용한 촉매들의 물리화학적 특성을 살펴보았다. 각 촉매에서 금속의 함유량, CO의 화학흡착량 및 이를 통한 분산도를 나타내었다. 제조된 촉매의 환원특성을 파악하기 위하여 수소-승온환원분석을 실행하였으며, 그 결과를 Figure 2와 같이 나타내었다. Pt/H-mordenite와 Pt/ γ -Al₂O₃는 환원피크가 나타나지 않았으나 Pt/AC에서는 2개의 작은 환원피크가 관찰 되었다. 이는 대부분의 백금이 상온에서 수소에 의해 환원됨을 의미한다.

반면에 Pt를 제외한 다른 금속에서는 뚜렷한 환원피크를 볼 수 있었다. Ir/AC에서는 435 K과 460 K에서 두 개의 피크가 겹쳐진 모양을 나타냈다. 이것의 이유는 지지체위의 Ir산화물의 입자의 크기가 작은 것이 먼저 환원이 되고, 곧이어 큰 것이 환원이 되었기 때문이다. 환원피크의 가장 높은 점의 온도

Table 2. Conversions of cellulose and yields of polyols in the absence of catalyst and in the presence of Pt catalysts supported on H-mordenite, γ -Al₂O₃ and activated carbon (AC)^a

Catalysts	Catalyst weight (mg)	Conversion (%)	Yield (%)						
			Sorbitol	Ethylene Glycol	Glycol	Manitol	Propylene Glycol	Glycerol	Erythritol
-	0	71.0	0.2	0.6	-	0.5	0.5	0.2	
Pt/H-mordenite	150	79.9	0.6	3.3	0.8	4.1	2.8	0.3	
Pt/ γ -Al ₂ O ₃	150	66.5	0.7	4.5	0.4	3.1	1.4	0.5	
Pt/AC	150	69.4	3.2	4.1	1.0	3.8	1.2	0.4	

^aReaction condition: the weight of cellulose = 0.5 g, the weight of water = 50 g, reaction temperature = 518 K, reaction time = 30 min, H₂ pressure = 6 MPa.

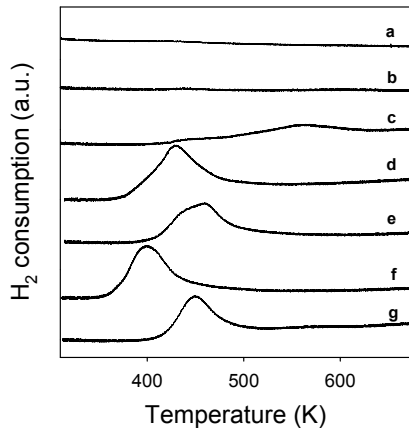


Figure 2. Temperature-programmed reduction (TPR) patterns for supported noble metal catalysts, viz. Pt/H-mordenite (a), Pt/ γ -Al₂O₃ (b), Pt/AC (c), Ru/AC (d), Ir/AC (e), Rh/AC (f) and Pd/AC (g).

위치는 다음과 같은 순서로 감소하는 것으로 나타났다: Ir > Ru > Pd > Rh. 환원피크의 넓이로 상온에서 673 K까지 소모된 수소의 양을 계산해 볼 수 있었는데, 이는 다음과 같은 순서로 감소하는 것으로 나타났다: Ru > Ir > Pd > Rh.

3.3. 다양한 지지체에 따른 셀룰로우스의 전환율과 폴리올의 수득률

셀룰로우스의 전환반응에 대한 촉매의 역할과 지지체의 영향을 살펴보기 위하여 촉매를 사용하지 않은 경우와 세가지 다른 지지체에 담지된 Pt 촉매를 대상으로 비교 실험을 수행하였고 그 결과를 Table 2 에 제시하였다. Pt/H-mordenite를 사용한 경우에는 셀룰로우스의 전환율이 촉매를 사용하지 않은 경우나 Pt/ γ -Al₂O₃ 혹은 Pt/AC를 사용한 경우보다 높게 나타났다. 반면에 Pt/ γ -Al₂O₃ 혹은 Pt/AC를 사용한 경우에는 촉매를 사용하지 않은 경우와 비슷한 셀룰로우스의 전환율을 보였다. 셀룰로우스가 분해되면 다양한 화합물의 생성이 가능한 것으로 알려져 있는데 셀로비오스와 같은 수용 올리고머와 글루코스, 글루코스가 분해된 물질들(젓산, 아세트산, 부티르산 등), 퓨란기(HMF, 푸르푸랄 등)가 대표적이다[22, 23]. 촉매를 사용하지 않은 경우에는 촉매를 사용한 경우보다 폴리올의 수

율이 현저히 낮음을 확인할 수 있었다. 이는 본 시스템에서 촉매가 셀룰로우스의 전환에는 직접적으로 관여하지 않으나 셀룰로우스로부터 전환된 중간체로부터 폴리올로의 전환반응에는 관여함을 의미한다. 물이 473 K이상의 온도가 되면 H⁺ 이온을 만들어 내게 되는데, 이 이온은 산촉매로 작용하여 셀룰로우스의 분해반응에 관여한다고 하였다[15, 24]. 따라서 셀룰로우스의 전환은 용매로 사용된 물에서 발생하는 H⁺ 이온에 의해서 주로 진행됨을 알 수 있다. 담지된 Pt 촉매에서 지지체의 영향을 살펴 보면 생성된 폴리올의 분산도 면에서 차이를 보였다. 헥시톨인 소르비톨과 마니톨의 수득은 활성탄을 지지체로 한 경우에 눈에 띄게 높게 나오는 것을 볼 수 있었다. 이는 일반적으로 활성탄이 다른 금속산화물 지지체에 비하여 수소화반응에 우수한 지지체로 잘 알려져 있는 것과 일치한다 [25]. 저급 폴리올인 프로필렌글리콜은 H-mordenite를 사용한 경우에 우세하게 나왔다. γ -Al₂O₃를 지지체로 한 촉매의 경우에는 에틸렌글리콜의 수득률이 4.5 %로 가장 높게 나왔으며, 이는 활성탄과 H-mordenite에서 얻을 수 있는 폴리올 중 가장 높은 수득률이다. 이러한 미세한 폴리올 수율의 차이는 지지체의 표면 산점과 백금촉매의 분산도의 차이에 기인한 것으로 예상된다. 즉, 활성탄은 표면 산점의 농도가 낮으며, H-mordenite는 루이스산점과 브뢴스테드 산점을 가지고 있으며, 알루미늄은 루이스산점을 갖고 있는 것으로 알려져 있다. 또한 CO의 흡착량을 기준으로 볼 때 Pt의 분산도는 다음의 순서로 감소하였다: Pt/ γ -Al₂O₃ > Pt/H-mordenite ~ Pt/AC.

3.4. 활성탄에 담지된 금속의 효과

담지된 금속이 셀룰로우스의 폴리올로의 전환반응에 미치는 영향을 파악하기 위하여 활성탄에 담지된 Pt, Ir, Rh, Pd 촉매를 이용하여 동일한 조건에서 반응실험을 수행하고 그 결과로 얻어진 폴리올의 수득률을 Table 3 에 제시하였다.

셀룰로우스의 전환율은 사용된 촉매의 종류와 관계없이 약 70 %로 비슷하게 나왔으며 저급 폴리올인 에틸렌글리콜과 프로필렌글리콜의 수득률은 다음의 순서로 감소하였다: Pt > Ru > Ir > Rh ~ Pd. Pt/AC를 사용한 경우에는 에틸렌글리콜과 프로필렌글리콜의 수득률이 가장 높게 나오는 것을 볼 수 있었으며, 헥시톨의 수득률도 가장 높게 나타났다. 헥시톨

Table 3. Conversions of cellulose and yields of polyols over activated carbon-supported noble metal catalysts^a

Catalysts	Conversion (%)	Yield (%)					
		Sorbitol	Ethylene Glycol	Manitol	Propylene Glycol	Glycerol	Erithritol
Pt/AC	69.4	3.2	4.1	1.0	3.8	1.2	0.4
Ru/AC	61.6	3.0	3.9	0.9	2.2	1.0	0.7
Ir/AC	69.8	2.4	2.9	0.8	1.7	0.7	0.7
Rh/AC	68.5	1.8	2.1	0.6	1.4	0.7	0.6
Pd/AC	72.4	1.3	1.7	0.4	1.4	1.1	1.0

^aReaction condition: the weight of cellulose = 0.5 g, the weight of water = 50 g, the weight of catalyst = 0.15 g; reaction temperature = 518 K, reaction time = 30 min, H₂ pressure = 6 MPa.

Table 4. Conversions of cellulose and yields of polyols over activated carbon-supported noble metal catalysts^a

Catalysts	Catalyst weight (mg)	Conversion (%)	Yield (%)					
			Sorbitol	Ethylene Glycol	Manitol	Propylene Glycol	Glycerol	Erithritol
Pt/AC	88	64.4	1.3	3.3	0.9	1.4	0.5	0.5
Ru/AC	54	70.7	1.1	2.5	0.6	1.2	0.9	0.5
Ir/AC	150	69.8	2.4	2.9	0.8	1.7	0.7	0.7
Rh/AC	24	65.4	0.3	1.1	-	1.2	0.7	0.5
Pd/AC	399	77.7	0.5	1.7	0.3	1.9	1.9	0.3

^aReaction condition: the weight of cellulose = 0.5 g, the weight of water = 50 g, reaction temperature = 518 K, reaction time = 30 min, H₂ pressure = 6 MPa.

의 수득률 또한 다음과 같은 순서로 감소하였다: Pt > Ru > Ir > Rh ~ Pd. 앞서 Table 1에서 제시한 바와 같이 사용된 각 귀금속 촉매의 금속 함량과 각 귀금속의 분산도가 다르기 때문에 이에 따른 영향을 줄이기 위하여 일산화탄소의 화학흡착이 위 구해진 활성점의 농도를 동일하게 맞추어 셀룰로우스의 전환 반응을 수행하여 그 결과를 Table 4에 제시하였다. 앞서서와 마찬가지로 셀룰로우스의 전환율은 큰 차이가 없었으며, 에틸렌글리콜의 수득률은 다음과 같은 순서로 감소하였다: Pt > Ir > Ru > Pd > Rh. 프로필렌글리콜의 수득률은 Pd/AC와 Ir/AC가 우세하게 나왔으며, 헥시톨 수득률은 Ir/AC가 많이 나왔다. 표면 활성점을 고려하더라도 Pt/AC를 사용한 경우에 에틸렌글리콜 수득률은 3.3%로 가장 높은 수득률을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

3.5. 반응조건에 따른 셀룰로우스의 전환율과 폴리올의 수득률

반응조건에 따른 셀룰로우스의 전환율과 폴리올의 수득률을 살펴보기 위하여 반응온도를 변화시키며 반응을 수행하여 Figure 3과 같은 결과를 얻었다. 온도가 498 K에서 538 K로 증가할 때, 셀룰로우스의 전환율은 36.6%에서 96.6%까지 일정하게 증가하였다. 이 결과는 온도가 올라갈수록 셀룰로우스를 가수분해시킬 수 있는 H⁺이온의 농도가 증가하기 때문이다[15,24]. 에틸렌글리콜의 수득률은 반응온도가 498 K에서 538 K로 증가할수록 0.9%에서 4.5%로 일정하게 증가하였으며, 프로필렌글리콜과 헥시톨의 수득률은 0.5%에서 2.4%,

1.1%에서 2.6%로 증가하였다. 에틸렌글리콜의 수득률 증가폭은 프로필렌글리콜과 헥시톨 수득률에 비해 증가폭이 큰 것을 확인할 수 있었다.

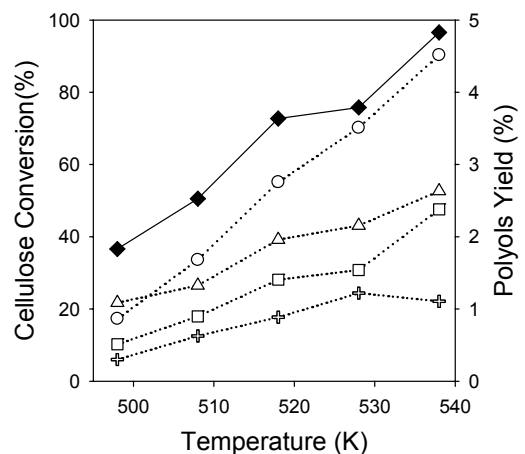


Figure 3. Variations of the cellulose conversion and the yields of polyols at different reaction temperature over Pt/AC. Left-hand axis: conversion of cellulose (◆); Right-hand axis: yield for ethylene glycol (○), propylene glycol (□), hexitols (△), other polyols (+). Reaction condition: the weight of cellulose = 0.5 g, the weight of water = 50 g, the weight of catalyst = 50 mg; reaction time = 30 min, H₂ pressure = 6 MPa.

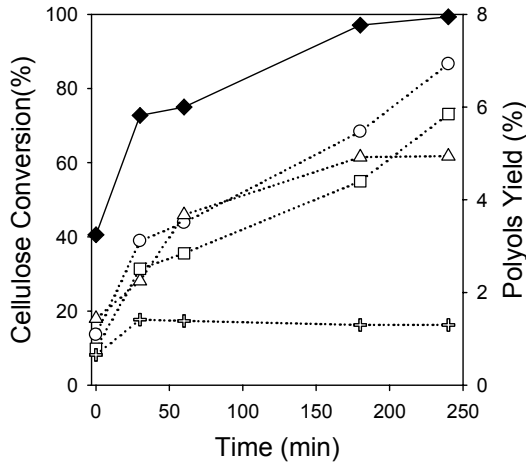


Figure 4. Variations of the cellulose conversion and the yields to polyols with reaction time over Pt/AC. Left-hand axis: conversion of cellulose (◆); right-hand axis: yield for ethylene glycol (○), propylene glycol (□), hexitols (△), other polyols (+). Reaction condition: the weight of cellulose = 0.5 g, the weight of water = 50 g, the weight of catalyst = 50 mg; reaction temperature = 518 K, H₂ pressure = 6 MPa.

반응시간을 0 min에서 240 min까지 다르게 하여 반응실험을 수행하여 Figure 4 와 같은 결과를 얻었다. 셀룰로오스의 전환율의 경우에는 40.1%에서 99.3%까지 반응시간의 증가에 따라 증가하였다. 에틸렌글리콜 수득률은 6.9%까지 증가하였으며 프로필렌글리콜은 5.9%까지 증가하였다. 헥시톨은 반응시간이 180 min에서 수렴하여 수득률이 4.9%를 보였다.

4. 결 론

활성탄에 담지한 단일 귀금속 촉매(Pt, Ru, Ir, Rh, Pd)를 이용하여 수소의 존재하에서 셀룰로오스의 폴리올로의 전환 반응을 수행한 결과 셀룰로오스의 전환율은 사용한 촉매의 종류에 크게 의존하지 않으며 용매로 사용한 물에서 생성된 H⁺ 이온의 농도에 의존함을 알 수 있었다. 즉 반응온도 및 반응시간이 증가함에 따라 셀룰로오스의 전환율은 증가하는 것으로 조사되었다. 반면에 폴리올의 수득률은 사용한 촉매의 종류에 따라 영향을 받는 것으로 나타났다. 서로 다른 표면 산점을 갖는 H-mordenite, γ -Al₂O₃ 그리고 활성탄에 담지한 Pt 촉매를 사용하여 반응 실험을 하였을 때 H-mordenite가 셀룰로오스의 전환율이 가장 높게 나타났으며, Pt/AC의 경우 헥시톨의 수득률이 가장 높게 나타났다. 반면에 에틸렌글리콜은 Pt/ γ -Al₂O₃ 에서 프로필렌글리콜은 Pt/H-mordenite에서 가장 높게 나왔다. 활성탄에 담지된 귀금속 촉매중에서 Pt/AC가 가장 높은 폴리올의 수득률을 보임을 확인할 수 있었다.

감 사

이 연구는 지식경제부 지원의 산업원천기술개발사업 “신규

혁신 화학공정 및 신촉매 개발” 과제 일부로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- Rinaldi, R., and Schüth, F., “Design of Solid Catalysts for the Conversion of Biomass,” *Energ. Environ. Sci.*, **2**(9), 610-626 (2009).
- Huber, G. W., Iborra, S., and Corma, A., “Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering,” *Chem. Rev.*, **106**(9), 4044-4098 (2006).
- Dhepe, P. L., and Fukuoka, A., “Cellulose Conversion under Heterogeneous Catalysis,” *Chem. Sus. Chem.*, **1**(12), 969-975 (2008).
- Klemm, D., Heublein, B., Fink, H. P., and Bohn, A., “Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw material,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**(22), 3358-3393 (2005).
- Dhepe, P. L., and Fukuoka, A., “Cracking of Cellulose over Supported Metal Catalysts,” *Catal. Surv. Asia.*, **11**(4), 186-191 (2007).
- Fukuoka, A., and Dhepe, P. L., “Sustainable Green Catalysis by Supported Metal Nanoparticles,” *Chem. Rec.*, **9**(4), 224-235 (2009).
- Mamleev, V., Bourbigot, S., Bras, M. L., and Yvon, J., “The Facts and Hypotheses relating to the Phenomenological Model of Cellulose Pyrolysis Interdependence of the Steps,” *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **84**(1), 1-17 (2009).
- Kamm, B., “Production of Platform Chemicals and Synthesis Gas from Biomass,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**(27), 5056-5058 (2007).
- Onda, A., Ochi, T., and Yanagisawa, K., “Selective Hydrolysis of Cellulose into Glucose over Solid Acid Catalysts,” *Green. Chem.*, **10**(10), 1033-1037 (2008).
- Cortright, R. D., Davda, R. R., and Dumesic, J. A., “Hydrogen from Catalytic Reforming of Biomass-Derived Hydrocarbons in Liquid Water,” *Nature*, **418**(6901), 964-967 (2002).
- Huber, G. W., Shabaker, J. W., and Dumesic, J. A., “Raney Ni-Sn Catalyst for H₂ Production from Biomass-Derived Hydrocarbons,” *Science*, **300**(5628), 2075-2077 (2003).
- Simonetti, D. A., Rass-Hansen, J., Kunkes, E. L., Soares, R. R., and Dumesic, J. A., “Coupling of Glycerol Processing with Fischer-Tropsch Synthesis for Production of Liquid Fuels,” *Green Chem.*, **9**(10), 1073-1083 (2007).
- Huber, 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**(5727), 1446-1450 (2005).
- Fukuoka, A., and Dhepe, P. L., “Catalytic Conversion of Cellulose into Sugar Alcohols,” *Angew. Chem. Int. Ed.*,

- 45(31), 5161-5163 (2006).
15. 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. Ed.*, **46**(40), 7636-7639 (2007).
 16. 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.*, **47**(44), 8510-8513 (2008).
 17. Ji, N., Zhang, T., Zheng, M., Wang, A., Wang, H., Wang, X., Shu, Y., Stottlemyer, A. L., and Chen, J. G., "Catalytic Conversion of Cellulose into Ethylene Glycol over Supported Carbide Catalysts," *Catalysis Today*, **147**(2), 77-85 (2009).
 18. 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," *Chem. Sus. Chem.*, **3**(1), 63-66 (2010).
 19. 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**(6), 862-864 (2010).
 20. 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**(1-2), 167-174 (2009).
 21. 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," *Chem. Sus. Chem.*, **3**(1), 67-70 (2010).
 22. Sasaki, M., Fang, Z., Fukushima, Y., Adschiri, T., and Arai, K., "Dissolution and Hydrolysis of Cellulose in Subcritical and Supercritical Water," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**(8), 2883-2890 (2000).
 23. Sasaki, M., Adschiri, T., and Arai, K., "Kinetics of Cellulose Conversion at 25MPa in Sub- and Supercritical Water," *Aiche. J.*, **50**(1), 192-202 (2004).
 24. Nolen, S. A., Liotta, C.L., Eckert, C. A., and Gläser, R., "The Catalytic Opportunities of Near-critical Water: A Benign Medium for Conventionally Acid and Base Catalyzed Condensations for Organic Synthesis," *Green. Chem.*, **5**(5), 663-669, (2003).
 25. Auer, E., Freund, A., Pietsch, J., and Tacke, T., "Carbons as Supports for Industrial Precious Metal Catalysts," *Appl. Catal. A: Gen.*, **173**(2), 259-271 (1998).