

고체산 촉매에 의한 이온성액체로 전처리된 셀룰로오스의 가수분해

김수진, 주인범, 이창하¹, 서동진, 서영웅*
 한국과학기술연구원 청정에너지연구센터,
¹연세대학교 화학공학과
 (ywsuh@kist.re.kr*)

Hydrolysis of Cellulose Pretreated by Ionic Liquids over Solid Acid Catalysts

Soo-Jin Kim, In Bum Ju, Chang-Ha Lee¹, Dong Jin Suh, Young-Woong Suh*
 Clean Energy Research Center, Korea Institute of Science and Technology,
¹Department of Chemical Engineering, Yonsei University
 (ywsuh@kist.re.kr*)

1. 서론

재생 가능한 바이오매스로부터 에너지 및 연료, 화학물질 등을 생산하는 것은 화석연료의 전환과정에서 생성되는 이산화탄소의 감소를 통하여 지구 온난화를 예방할 수 있다. 이와 같은 바이오매스에는 광합성에 의하여 생성되는 녹말(starch), 셀룰로오스(cellulose) 등의 다양한 식물성분들이 포함되는데, 이들 물질들은 주로 바이오알코올(바이오에탄올 및 바이오부탄올)을 생산하는 원료물질이다. 이중 셀룰로오스는 직선형의 글루코오스 고분자 사슬이 수소결합으로 강하게 결합되어 있는 crystalline phase 및 보다 덜 질서정연하게 배열된 amorphous phase로 구성되어 있다. 일반적인 셀룰로오스 처리공정에서는 전자인 crystalline phase보다는 amorphous phase 만이 활용되는 특징을 가진다. 이에 셀룰로오스의 crystalline phase를 효과적으로 활용하는 방법이 셀룰로오스의 활용에 있어서 매우 중요하다.^[1] 지금까지 셀룰로오스 가수분해는 주로 액체산 또는 효소를 촉매로 사용하였다. 액체산을 촉매로 사용하는 경우 주생성물인 글루코오스 이외에도 HMF(hydroxymethyl furfural), levulinic acid, formic acid와 같은 2차 생성물들이 생성되는 특징을 가지며 액체산에 의하여 비롯되는 환경적인 측면에서 문제를 가진다.^[2] 한편 효소를 사용하여 셀룰로오스 가수분해반응을 수행하는 경우 셀룰로오스의 비수용성 때문에 효소에 의한 가수분해 반응속도가 낮은 단점이 있다. 따라서 새로운 촉매를 사용하여 셀룰로오스 가수분해반응을 효율적으로 진행시킬 필요성이 있다. 이에 본 연구에서는 기존의 액체산 또는 효소 대신에 고체산 촉매인 제올라이트를 사용하였다.^[3] 이는 촉매의 회수를 용이하게 하는 장점을 가지며 최종적으로 셀룰로오스 가수분해반응을 연속식 공정으로 수행할 수 있을 것으로 판단된다. 또한 본 연구에서는 셀룰로오스의 crystalline phase를 amorphous phase와 유사한 상태로 만들기 위하여 이온성 액체를 사용하였다.^{[4],[5]} 그리고 얻어진 셀룰로오스를 반응물로 하여 회분식 반응기에서 가수분해반응을 수행하였다.^[6] 그리고 고체산 촉매의 활성을 비교하기 위하여 반응물로서 수용성인 셀로비오스(cellobiose)를 사용하였다.

2. 실험방법

촉매 전처리방법은 다음과 같다. NH₄ 형태의 제올라이트를 증류수로 24시간 동안 세척하여 Cl⁻ 이온을 제거한 후, 110°C에서 24시간 동안 건조시켰다. 건조된 제올라이트는 공기분위기 하에서 540°C에서 소성하여 H-form 제올라이트를 준비하였다. 위 과정을 3회 반복하여 제올라이트가 충분한 산도를 갖도록 하였다.

셀로비오스 및 셀룰로오스의 가수분해반응은 다음과 같은 순서로 진행하였다. 반응기에 셀로비오스 0.2 g, 증류수 20 mL, 제올라이트 0.1 g을 넣고, 반응기 내부를 질소로

purging 후 교반을 시작하였다. 반응기 온도를 설정온도까지 상승시킨 후 4시간 동안 반응을 진행하였다. 반응 종료 후, 반응기 온도를 상온까지 냉각시키고 반응기에서 반응 혼합물을 회수하고 원심분리를 통하여 촉매를 제거한 후 여액을 당분석용 컬럼이 장착된 HPLC로 분석한다.

셀룰로오스 전처리는 다음과 같다. 반응기에 셀룰로오스 0.2 g, 이온성 액체 1-butyl-3-methylimidazolium chloride([BMIM]Cl) 3.8 g을 넣고 질소분위기를 유지하였다. 최초에는 반응물을 교반하지 않다가 반응온도가 70°C가 되었을 때 교반을 시작하였다. 이는 사용한 이온성 액체(m.p. 70°C)가 상온에서 고체 상태이므로, 승온 중 셀룰로오스의 손실을 유도할 수 있기 때문이다. 반응온도는 130°C까지 승온시킨 후 2시간 동안 유지하였다. 반응 혼합물을 냉각시킨 후, Regenerated 셀룰로오스(RCL)와 이온성 액체에 증류수를 넣었다. 혼합물에서 [BMIM]Cl가 RCL로부터 탈착될 수 있도록 약 5초간 초음파 세척과정을 거쳤다. 이를 원심분리한 후 증류수와 [BMIM]Cl가 섞여 있는 상층부를 제거하였다. 이와 같은 과정을 5회 정도 반복하여 최대한 이온성 액체를 제거하고자 하였다.

3. 결과 및 고찰

셀룰로오스 가수분해에 앞서 셀로비오스를 반응물로 하여 가수분해반응을 수행하였다. 셀로비오스 가수분해반응은 촉매의 유/무, 촉매의 종류, 반응시간, 반응온도 등의 변화에 따른 글루코오스 수율을 조사하였다. 본 연구에서 사용한 고체산 촉매인 제올라이트가 존재하는 경우 무촉매 실험에 비하여 약 20%의 수율 향상을 보임으로써 셀로비오스 가수분해반응에 촉매의 효용성을 확인할 수 있었다(Fig. 1). 다양한 고체산 촉매 중에서 ZSM-5의 촉매 활성이 가장 우수한 것으로 관찰되었다. 또한 반응시간과 반응온도가 증가할수록 글루코오스 수율이 증가하였지만, 반응이 진행됨에 따라 생성된 글루코오스가 다시 분해반응을 일으켜 부생성물을 생성하는 것으로 관찰되었다.

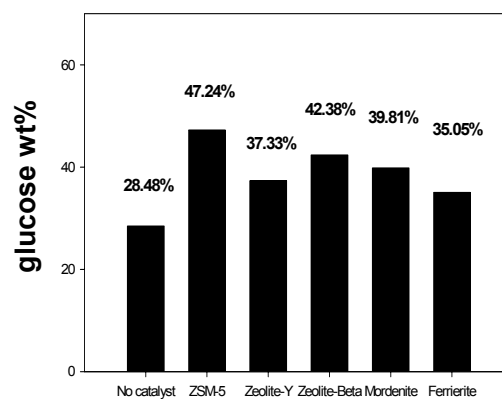


Fig. 1. Yield of glucose produced by cellobiose hydrolysis using different zeolites.

셀로비오스의 가수분해 실험결과를 바탕으로 셀룰로오스 가수분해반응을 수행하였다. 전처리를 하지 않은 셀룰로오스를 반응물로 가수분해한 결과, 글루코오스가 전혀 생성되지 않았다. 이와 같은 결과로부터 셀룰로오스 crystalline phase에 존재하는 수소결합의 결합력을 약하게 해주는 전처리과정이 필요하다는 결론을 도출하였고 이를 위하여 이온성 액체를 사용하였다. 이온성 액체는 셀룰로오스의 표면적을 증가시키고 셀룰로오스의 물에 대한 접근성을 향상시켜 셀룰로오스 가수분해의 반응속도를 증가시켜 글루코오스의

수율을 증가시킬 뿐만 아니라 전처리시 사용한 이온성 액체는 순도 면에서 변화가 거의 없이 재사용이 가능하다.

문헌에 따르면, 순수한 셀룰로오스를 이온성 액체에 넣어 처리한 결과 [BMIM]Cl가 셀룰로오스의 수소 결합을 깨는데 가장 효과적이었다. 또한 [C₆mim]Cl이나 [C₈mim]Cl과 같이 사슬이 긴 작용기를 가지는 이온성 액체의 경우 Cl⁻ 농도가 약해지면서 셀룰로오스의 용해도가 감소하는 결과를 보였다.^[7] 문헌에서 보고된 이온성 액체(1-allyl-3-methylimidazolium[AMIM] chloride)에 셀룰로오스가 용해되는 메커니즘은 다음과 같다(Fig. 2). 특정 온도 이상에서 [AMIM]Cl는 [AMIM]⁺와 Cl⁻로 나누어지고, Cl⁻는 셀룰로오스의 hydroxyl proton과 결합하여 이온성 액체의 양이온은 셀룰로오스의 hydroxyl oxygen과 결합한다. 이 과정을 통해 셀룰로오스의 수소결합을 방해하여 용해를 돕게 되며 이렇게 처리된 셀룰로오스를 효소로 가수분해한 결과 전처리가 없는 경우에 비하여 글루코오스 수율을 약 2배 정도 향상시켰다.^[8]

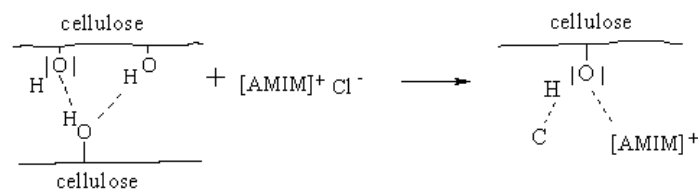


Fig. 2. Mechanism of cellulose dissolution into ionic liquid, [AMIM]Cl.

셀룰로오스 가수분해반응은 전처리 후 보관시간, 전처리 후 [BMIM]Cl 세척 유/무, 반응 시간, 반응온도 등의 변화에 따른 글루코오스 수율을 조사하였다. 셀룰로오스를 [BMIM]Cl로 130°C에서 2시간 동안 처리하고 160°C에서 4시간 동안 ZSM-5 촉매로 가수분해반응을 수행한 결과, 처리하지 않았을 때 전혀 생성되지 않았던 글루코오스가 약 26.29%(2.76 mg/mL)의 수율로 관찰되었다(Fig. 3).

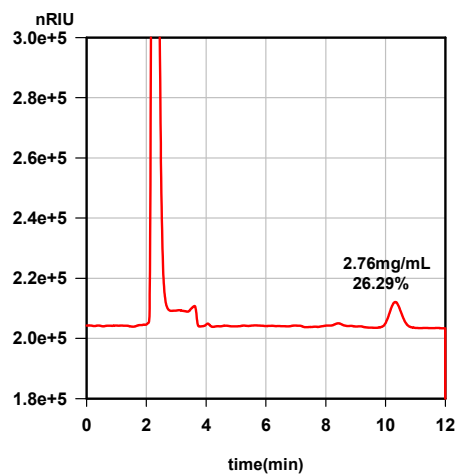


Fig. 3. HPLC chromatogram of samples obtained after hydrolysis of cellulose regenerated by [BMIM]Cl.

이온성 액체로 전처리된 셀룰로오스(RCL)을 상온에서 보관하는 시간이 가수분해반응에 상당한 영향을 미치는 것을 관찰하였다. 보관하는 시간이 길어짐에 따라 글루코오스의 수율이 감소하였다. 전처리 후 시간이 경과함에 따라 RCL에 함유되어 있는 수분이 증발하면서 완전 건조 또는 일부 건조되어 이온성 액체에 의하여 amorphous phase로 전환된 셀룰로오스가 다시 crystalline phase로 전환되는 것으로 유추된다. 셀룰로오스를 [BMIM]Cl와 130°C에서 2시간 동안 반응시킨 후, [BMIM]Cl 를 세척하지 않고 160°C에서 4시간 동안 가수분해반응을 수행한 결과 글루코오스 수율을 증가시킬 수 있었다. 이 결과로부터 가수분해반응 동안 이온성 액체가 존재하는 경우 셀룰로오스의 형상을 지속적으로 amorphous phase로 존재하게 하여 고체산 촉매의 가수분해를 촉진시키는 것으로 풀이된다. 셀룰로오스를 서로 다른 이온성 액체([BMIM]Cl, [BMIM]OAc, [BMIM]NO₂)로 130°C에서 2시간 동안 전처리를 수행한 후 ZSM-5 촉매로 160°C에서 4시간 동안 가수분해반응을 수행한 결과, 글루코오스가 전혀 생성되지 않았다. 셀룰로오스를 [BMIM]Cl와 130°C에서 2시간 동안 전처리한 후 반응 시간과 반응 온도가 증가할수록 글루코오스의 수율이 증가하였다.

4. 참고문헌

- [1] H. Zhao, J. H. Kwak, Z. C. Zhang, H. M. Brown, B. W. Arey, and J. E. Holladay, "Studying cellulose fiber structure by SEM, XRD, NMR and acid hydrolysis," *Carbohydrate Polymers* **68**, 235-241 (2007).
- [2] N. S. Mosier, C. M. Ladisch, M. R. Ladisch, "Characterization of acid catalytic domains for cellulose hydrolysis and glucose degradation," *Biotech. Bioeng.* **79**, 610-618 (2002).
- [3] A. Fukuoka and P. L. Dhepe, "Catalytic conversion of cellulose into sugar alcohols," *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 5161-5163 (2006).
- [4] P. Wasserscheid and W. Keim, "Ionic liquids-new "Solutions" for transition metal catalysis," *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 3772-3789 (2000).
- [5] J. F. Brennecke and E. J. Maginn, "Ionic liquids: Innovative fluids for chemical processing," *AIChE Journal* **47**, 2384-2389 (2001).
- [6] A. P. Dadi, S. Varanasi, C. A. Schall, "Enhancement of cellulose saccharification kinetics using an ionic liquid pretreatment step," *Biotech. Bioeng.* **95**, 904-910 (2006).
- [7] R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, and R. D. Rogers, "Dissolution of cellulose with ionic liquids," *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 4974-4975 (2002).
- [8] H. Zhang, J. Wu, J. Zhang and J. He, "1-Allyl-3-methylimidazolium chloride room temperature ionic liquid: A new and powerful nonderivatizing solvent for cellulose," *Macromolecules* **38**, 8272-8277 (2005).