

설펜화 활성탄 촉매를 이용한 솔비톨의 아이소소바이드로의 탈수반응

강효윤*** · 황동원*† · 황영규*** · 황진수* · 장종산***†

*한국화학연구원 바이오리파이너리 연구그룹
305-600 대전광역시 유성구 신성로 19
**과학기술연합대학원대학교
305-350 대전광역시 유성구 가정로 217
(2012년 10월 26일 접수, 2012년 11월 28일 채택)

Selective Dehydration of Sorbitol to Isosorbide over Sulfonated Activated Carbon Catalyst

Hyo Yoon Kang***, Dong Won Hwang*†, Young Kyu Hwang***, Jin-Soo Hwang* and Jong-San Chang***†

*Biorefinery Research group/Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT),
Sinseoungno 19, Yuseoung-gu, Daejeon 305-600, Korea

**University of Science and Technology (UST), 217 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-350, Korea
(Received 26 October 2012; accepted 28 November 2012)

요 약

불균일계 고체산 촉매인 설펜기(Sulfonyl Group) 함유 활성탄 촉매를 이용하여 솔비톨(Sorbitol)의 아이소소바이드로(Isosorbide)의 탈수반응을 수행하였다. 설펜화 반응(Sulfonation)에 의해 제조된 설펜화 활성탄 물질에 대해 대표적인 상업용 산촉매인 설펜화 지르코니아(Sulfated ZrO_2)와 산성 이온교환수지 Amberlyst-36과 솔비톨 탈수반응의 촉매활성을 비교하였다. 설펜화 활성탄 촉매를 이용하여 423.15 K에서 솔비톨의 탈수 반응 결과, 100% 솔비톨 전환율과 52% 아이소소바이드 선택도를 얻었다. 설펜화 활성탄은 낮은 설펜기 농도(0.5 mmol/g)에도 불구하고 높은 표면적으로 인해 423.15 K에서 Amberlyst-36과 유사한 솔비톨 탈수 반응 특성을 보이며, Amberlyst-36 대비 473.15 K 이상 고온에서도 안정한 특성을 보이는 고체산 촉매로 판단되었다. 또한, 솔비톨 탈수반응 결과를 바탕으로 반응과 생성물의 분리를 동시에 할 수 있는 반응중류 공정에 설펜화 활성탄 촉매를 적용한 결과, 기존 황산 공정 대비 2배 이상 빠른 반응 시간에 단위 설펜산 농도 기준으로 4배 이상 높은 아이소소바이드 수율을 얻을 수 있었다.

Abstract – A sulfonated activated carbon (AC-SO₃H) was used as a solid acid catalyst for dehydration of sorbitol to isosorbide and its catalytic performance was compared with the commercial solid acid such as acidic ion exchange resin, Amberlyst-36, and sulfated copper oxide. The catalytic performance with 100% sorbitol conversion and 52% isosorbide selectivity was obtained over AC-SO₃H at 423.15 K. Although AC-SO₃H possessed only 0.5 mmol/g of sulfur content, it showed the similar dehydration activity of sorbitol to isosorbide with Amberlyst-36 (5.4 mmol/g) at 423.15 K. Based on the high thermal and chemical stability of AC-SO₃H, one-step reactive distillation, where isosorbide separation can be carried out simultaneously with sorbitol dehydration, was tried to increase the recovery yield of isosorbide from sorbitol. The reactive distillation process using AC-SO₃H, the turnover number of AC-SO₃H was 4 times higher than the conventional two-step process using sulfuric acid.

Key words: Sulfonated Activated Carbon, Isosorbide, Sorbitol, Dehydration, Reactive Distillation

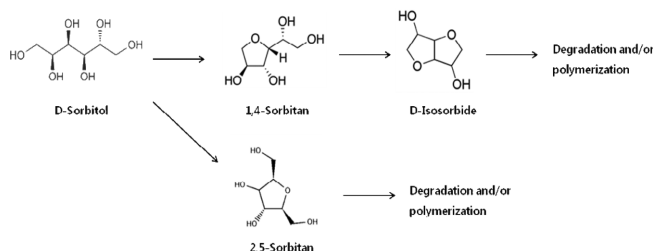
1. 서 론

지속적인 석유자원의 감소와 환경문제에 대한 관심의 증가로 현 대사회에서 재생가능한 자원으로부터 유용한 화합물을 얻는 공정의 개발은 시급하다[1,2]. 최근 재생가능한 탄소자원으로서 바이오매스 원료로부터 생물학적, 화학적 전환과정을 거쳐 산업용 화학제품, 연

료, 에너지 및 소재를 생산할 수 있는 바이오리파이너리(Biorefinery) 개념이 주목을 받고 있다[3]. 미국 DOE(Department of Energy)에서는 바이오리파이너리로부터 유용한 바이오화학 제품을 생산하기 위한 12개의 중요한 플랫폼(Platform) 중간체를 제시하였는데 포도당의 수소화 반응으로 얻을 수 있는 솔비톨은 그 중 하나이다[3]. Scheme 1과 같이, 솔비톨은 탈수반응을 통해 무수물 형태의 헥시탄(Hexitan)인 1,4-솔비탄(1,4-Sorbitan), 2,5-솔비탄(2,5-Sorbitan), 그리고 헥사이드(Hexide)인 아이소소바이드로 전환될 수 있다[4]. 이들 화합물 중에서 아이소소바이드는 의약품 중간체와 바이오플라스틱 합성용 단

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: dwhwang@kRICT.re.kr, jschang@kRICT.re.kr

‡ 이 논문은 전남대학교 서곤 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.



Scheme 1. Plausible reaction pathways of sorbitol dehydration.

량체로 유용하게 쓰일 수 있다. 아이소소바이드를 단량체로 고분자를 생성하면 유리전이온도(glass transition temperature)를 높이고 구조성능을 향상시킨 고분자를 얻을 수 있다고 알려져 있다[5,6]. 일반적으로 아이소소바이드는 균일계 산촉매인 황산, 질산, 인산 등을 이용한 솔비톨의 탈수반응으로부터 합성할 수 있다[7-9]. 그러나, 균일계 촉매를 이용한 전환 공정은 촉매활성은 높는데 반해 반응기의 부식 문제와 반응 후 촉매와 생성물의 분리 문제 때문에 고체산의 불균일계 촉매공정으로 대체하려는 연구가 그린화학의 주요 연구주제가 되어왔다[10,11].

마찬가지로 솔비톨의 탈수반응의 경우에도 최근에 균일계 산촉매 공정을 고체산 촉매로 대체하려는 노력이 일부 그룹에 의해 시도되었고 그 결과가 특허와 문헌으로 보고되었다[12]. 미국 Midland 사의 Moor와 Sanborn은 설펜기를 함유하고 있는 상업용 산성 이온교환수지 촉매인 Amberlyst-15와 Dowex 50WX4를 솔비톨 질량 대비 10 wt%를 사용하여 408.15 K의 반응온도와 0.9~1.2 kPa의 감압조건에서 100% 전환율에 64.5% 아이소소바이드 선택성을 얻었다[13]. 또한, Amberlyst-15를 촉매를 마이크로웨이브 반응기에서 403.15 K에서 반응한 경우 100% 전환율에 약 60% 아이소소바이드 선택성을 동일온도에서 일반적인 전기오븐을 사용한 결과보다 약 20~34배 빠르게 얻은 결과도 보고되었다[14]. 그러나 상업용 산성 이온교환수지 촉매는 고분자 소재의 열안정성을 고려할 때 453.15 K 이상의 반응이나 재생조건에서는 적용이 어려운 문제점이 있다. 이러한 문제점을 개선하기 위한 고체산 촉매 개발에 대한 노력으로 중국의 Huang 그룹에서는 주석, 지르코늄, 티타늄의 4족 금속 인산염 화합물을 솔비톨의 탈수반응 촉매로 적용하였고, 그 가운데 주석 인산염(SnPO_4)이 573.15 K에서 72.1% 솔비톨 전환율과 65.4% 아이소소바이드 선택성으로 가장 양호한 촉매활성을 보였다[15,16]. 또한, 설펜화 구리산화물(sulfated copper oxide)을 고체산 촉매로 적용한 경우 473.15 K에서 99.7%의 솔비톨 전환율과 67.5%의 아이소소바이드 선택성을 얻은 바 있다[17]. 그러나 단순히 황산구리염(copper sulfate pentahydrate)의 소성을 통해 제조된 설펜화 구리산화물은 물에 쉽게 용해되는 특성이 있어 수용액 상에서 진행되는 솔비톨 탈수반응에는 적합하지 않은 것으로 나타났다. 최근에 동일 그룹에서 여러 가지 금속산화물(SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2) 담체에 헤테로폴리산인 Tungstophosphoric Acid(PW)를 담지한 물질을 솔비톨 탈수반응에 적용한 결과 30% PW/ SiO_2 촉매가 523.15 K에서 95% 솔비톨 전환율과 56% 아이소소바이드 선택성으로 가장 좋은 촉매활성을 보였다[18].

기준에 제시된 고체산 촉매들의 반응결과를 요약하면, 이온교환수지의 경우 솔비톨 탈수 반응 특성은 우수하나 453.15 K 이상의 고온에서 적용에는 한계가 있으며, 산화물형태의 고체산은 촉매활성온도가 473.15 K 이상으로 높은 문제점이 확인되었다[19].

활성탄(Activated Carbon)은 고온에서의 화학적 안정성과 높은 표면적, 그리고 낮은 가격 덕분에 산업적인 촉매 담체로 널리 사용되고 있다[20]. 또한, 최근에는 설펜화 활성탄(Sulfonated Activated Carbon, AC- SO_3H)을 고체산 촉매로 사용하여 에스테르화 반응 및 아세틸화 반응 등 다양한 반응에 응용하려는 연구가 진행되어 왔다[21,22].

본 연구에서는 불균일계 고체산 촉매로서 설펜화 활성탄을 제조하고 솔비톨 탈수 반응에 적용하였으며, 그 결과를 상업용 이온교환수지 촉매 및 설펜화 지르코니아 촉매와 비교하였다. 아울러 설펜화 활성탄 촉매의 고온에서 안정한 특성을 바탕으로 솔비톨 탈수 반응 증류 공정에 적용하여 그 가능성을 검토하였다.

2. 실험

설펜화 활성탄 촉매의 제조과정은 다음과 같다. 먼저 유리 냉각기가 부착되어 있는 500 mL 크기의 2구 둥근 플라스크에 200 mL의 클로로포름 용매를 넣은 후 5.0 g의 활성탄(charcoal activated, granular, Duksan Pure Chemicals)과 2.5 g 과량의 염화설펜산(ClSO_3H)을 차례로 투입한 후 상온에서 30분간 혼합하였다. 그리고 혼합물을 343.15 K에서 4시간 동안 오일 중탕 하에서 환류시키면서 교반하였다. 반응종류 후 촉매는 에탄올과 물을 모두 사용해 반복적으로 황산염이 세척 액에서 발견되지 않을 때까지 유리 여과기로 세척하였다. 이 때 여과액 속에 황산염이 남아 있는지를 확인하기 위해 6 mol/L 염화바륨(BaCl_2) 수용액을 사용하였다. 세척된 촉매를 383.15 K 오븐에서 18시간 동안 건조하여 검정색 분말 형태의 설펜화 활성탄을 얻었다. 설펜화 활성탄 촉매의 활성 비교를 위해 설펜화 지르코니아(MEL Chemicals)와 Amberlyst-36(Rhom & Haas)을 구매하여 사용하였다.

설펜화 활성탄의 설펜기(SO_3H) 함유량은 원소분석기(Flash 2000, Thermo Scientific)로 분석했다. BET 표면적은 423.15 K에서 12시간 동안 진공상태에서 전처리 후 -469.15 K에서 질소흡착(Tristar3000, Micromeritics)을 통해 분석하였다. 촉매의 관능기 분석은 적외선분광법(Infrared spectroscopy, FT-IR)과 광전자분석기(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)를 사용해 분석하였다. 적외선분광기는 Extended

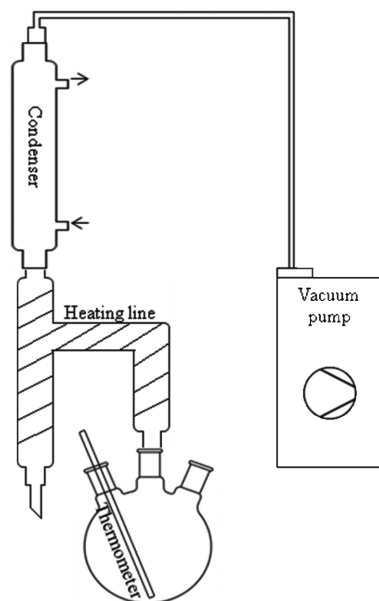


Fig. 1. Schematic representation of sorbitol dehydration and distillation equipment.

KBr beam splitter와 Mercury cadmium telluride (MCT)가 장착된 Nicolet Magna 560 IR spectrophotometer를 사용했고, 광전자분석기 (Escalab MK II spectrometer)는 1487.6 eV Al K18 X-ray excitation source를 사용하였다. 촉매시료의 열안정성은 염화암모늄(NH_4Cl) 분위기에서 포화된 시료를 열중량분석기(Shimadzu Q600, TA)를 이용해 298.15 K부터 573.15 K까지 질소 분위기 하에서 분석하였다.

솔비톨의 탈수반응은 Fig. 1에서와 제시된 반응시스템과 오일 중탕을 이용하여 반응온도를 423.15 K로 설정하여 수행하였다. 정해진 반응 조건에서 25 g의 솔비톨($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich)을 교반하여 녹인다. 반응은 감압펌프(CVC 3000, Vacuubrand, Germany)를 사용하여 13.3 kPa 감압 하에 수행한다. 반응온도인 423.15 K에 도달하면 미리 383.15 K 오븐에서 수분을 제거한 0.5 g 설폰화 활성탄을 플라스크안에 넣는다. 촉매를 넣는 시점부터 반응시간을 계산하였다. 반응 혼합물의 시료 채취 후 약 10배의 물에 녹여서 HPLC (Acme 9000, Younglin Instrument)로 성분을 분석하였다. HPLC 분석 조건은 굴절률(refractive index) 검출기와 Asahipak 컬럼(NH2P-50 4E, No. N712004)을 사용하였고, 아세토니트릴/물(80/20) 혼합액을 이동상으로 사용하여 이동상의 속도는 1.0 mL/min이고 굴절률 검출기와 컬럼 내부 온도는 308.15 K로 유지하였다.

반응종류 실험은 위에서와 동일하게 Fig. 1에서와 제시된 반응시스템을 사용하였으며, 오일 중탕을 이용하여 반응온도를 473.15 K로 고정하여 수행되었다. 10 g의 솔비톨을 100 mL 3구 둥근 플라스크에 넣고 반응온도인 473.15 K에 도달했을 때 0.2 g의 촉매를 첨가하여 1.3~2.0 kPa의 감압 하에 교반하며 반응하였다. 플라스크에서부터 분리되어 증류된 아이소소바이드 혼합액은 노란색을 띄며 278.15 K로 유지된 응축기로 액화하여 분리하였다.

3. 결과 및 고찰

설폰화 활성탄 촉매의 설폰기가 활성탄에 화학적으로 강하게 붙어있는지 아니면 단순히 물리적으로 표면에 흡착되어 있는지 살펴보기 위해 온도 의존형 적외선 분광기 셀(Cell)을 사용하여 298.15~573.15 K까지 분석하였다. $3,300\text{ cm}^{-1}$ 근처에서 관찰되는 넓은 진동수는 OH 신축진동(stretching vibration)띠를 나타내고 $1,040\text{ cm}^{-1}$ 와 $1,171\text{ cm}^{-1}$ 에 진동수의 존재는 SO_3 신축진동을 나타낸다. 또한, $1,277\text{ cm}^{-1}$ 와 $1,320\text{ cm}^{-1}$ 는 SO_3H 그룹의 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 신축진동을 나타내기 때문에 설

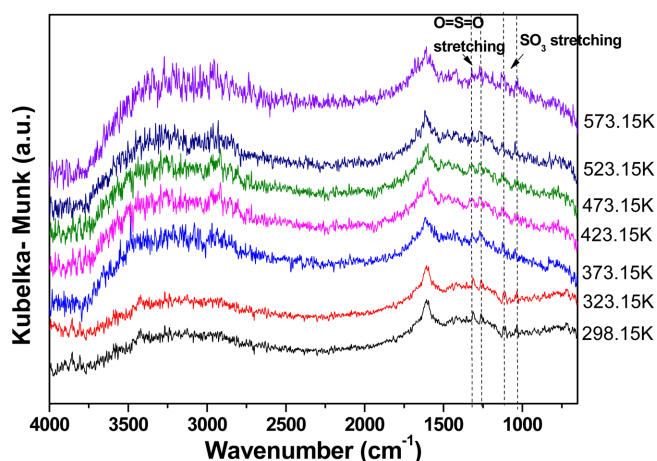


Fig. 2. Temperature-dependent FT-IR spectra of AC-SO₃H.

폰기가 활성탄 표면에 존재한다는 것을 확인할 수 있었다[23,24]. Fig. 2에서 보는 바와 같이 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 띠와 SO_3H 신축 진동띠는 523.15 K, 12시간 유지 시에도 특별한 크기의 감소를 보이지 않았으나, 573.15 K 이상에서는 설폰기의 탈착이 일부 시작되는 것으로 보인다. Fig. 3의 XPS 분석 결과에서도 168 eV에서 설폰기로 확인되는 S 2p 피크가 관측되었다[25].

활성탄, 설폰화 활성탄과 Amberlyst-36의 열안정성은 298.15~573.15 K의 온도범위에서 질소 분위기에서 TGA를 이용해 분석하였다. Fig. 4에서 보는 바와 같이, 모든 촉매에서 298.15~373.15 K의 온도 범위에서 감소하는 것은 물의 감소를 나타내며, 설폰화 활성탄은 498.15~523.15 K에서는 설폰기의 감소를 나타내었다. 상기 결과로 볼 때, 설폰화 활성탄 촉매는 423.15~473.15 K 반응 온도에서 안정하다는 것을 알 수 있었다. 반면에 Amberlyst-36의 경우 523.15 K 이상에서 급격한 무게 감소현상을 보였는데, 이는 고분자 골격구조가 붕괴되기 때문인 것으로 판단된다.

Table 1에서 보는 바와 같이, 활성탄과 설폰화 활성탄의 BET 표면적은 각각 1,150과 $710\text{ m}^2/\text{g}$ 로 확인되었다. 활성탄의 설폰화 과정을 통해 표면적이 일정량 감소하는 것으로 보여지지만 여전히 설폰화 활성탄의 표면적은 다른 고체산촉매에 비해 높은 것을 확인할 수 있다.

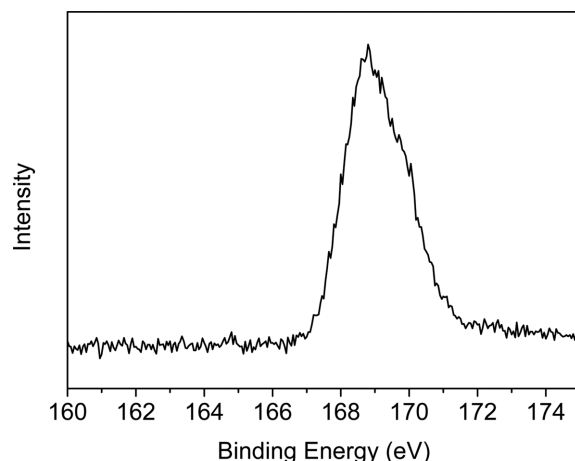


Fig. 3. X-ray photoelectron spectrum (XPS) of AC-SO₃H.

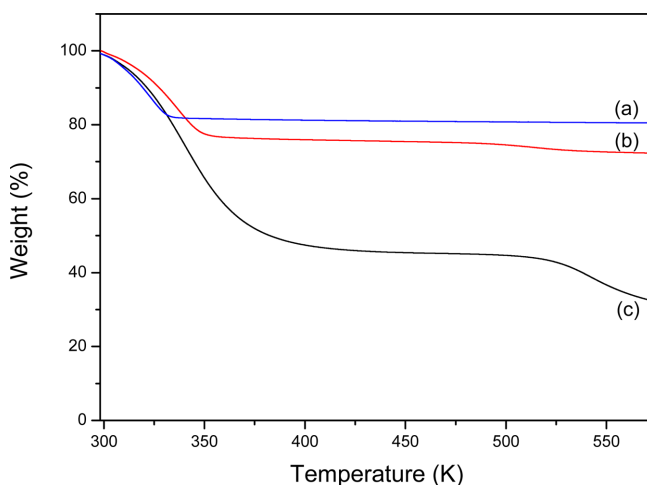


Fig. 4. Thermo gravimetric Analyzer (TGA) of AC, AC-SO₃H, Amberlyst-36 (a), Activated carbon (AC) (b), Sulfonated activated carbon (AC-SO₃H) (c), Amberlyst-36.

Table 1. Catalytic activities of various catalysts for dehydration of sorbitol to isosorbide

Catalysts	Sulfur Content (mmol g ⁻¹)	Surface Area (m ² g ⁻¹)	Sorbitol Conversion (%)	Product Selectivity (%)			Reaction Time (h)	Reaction Temperature (K)
				Isosorbide	1,4-Sorbitan	Unknown		
AC	0.2	1150	0	—	—	—	10	423.15
AC-SO ₃ H	0.5	710	100	52	25	24	8	423.15
Amberlyst-36	5.4	30	100	57	25	18	7	423.15
Sulfated ZrO ₂	0.9	360	51	5	76	20	6	423.15

Reaction condition : weight of catalyst, 0.5 g; weight of sorbitol, 25 g; vacuum pressure, 13.3 kPa.

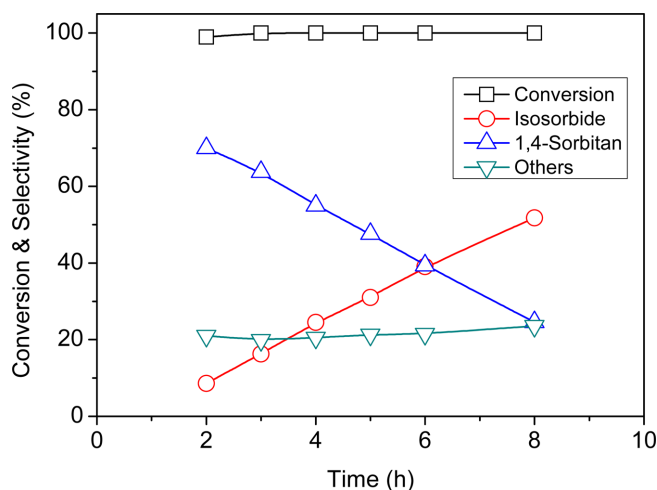


Fig. 5. Dehydration of sorbitol to isosorbide over AC-SO₃H. Reaction condition: the weight of sorbitol, 25 g; weight of catalyst, 0.5 g; reaction temperature, 423.15 K; vacuum pressure, 13.3 kPa.

Fig. 5에는 설폰화 활성탄을 이용하여 423.15 K에서 솔비톨 탈수 반응을 수행한 결과를 나타내었다. 일반적으로 솔비톨의 탈수반응은 총 2단계 반응으로 1몰의 물을 탈착하여 솔비톨에서 1,4-솔비탄과 2,5-솔비탄을 빠르게 생성하고, 반응이 더 진행되면 1,4-솔비탄에서 또다시 1몰의 물을 탈착하여 아이소소바이드를 생성하게 된다. 함께 생성된 2,5-솔비탄은 아이소소바이드로 전환되지 않으며, 초기 반응에서 일정량이 생성되어 반응시간 동안 큰 변화없이 유지되다가 아이소소바이드와 고분자화 되거나 분해된다[19]. Fig. 5의 Others로 표시된 것은 2,5-솔비탄 및 고분자 부산물이며, 1,4-솔비탄에서 아이소소바이드로 전환되는 반응은 솔비톨이 솔비탄으로 전환되는 반응보다 느리게 일어난다[19].

Table 1에 설폰화 활성탄과 함께 상용촉매인 Amberlyst-36과 설폰화 지르코니아를 이용한 탈수 반응 결과를 요약하였다. 설폰화 지르코니아는 51% 솔비톨 전환율과 5% 아이소소바이드 선택성의 낮은

반응성을 보였는데, 이는 설폰화 지르코니아의 촉매 활성온도가 423.15 K보다 더 높기 때문으로 생각된다[26]. Amberlyst-36은 100% 솔비톨의 전환율과 57% 아이소소바이드 선택성을 나타내었다. 이는 설폰화 지르코니아(0.9 mmol/g)보다 높은 설폰기 농도(5.4 mmol/g)에 기인하는 것으로 보인다.

한편, 설폰화 되지 않은 활성탄은 1,150 m²/g의 높은 표면적과 0.2 mmol/g의 황 함유량을 나타냈지만 솔비톨의 탈수반응은 거의 진행되지 않았다. 이것은 설폰기 형태의 브뢴스테드산점이 솔비톨 탈수 반응에서 중요한 활성점으로 작용한다는 것을 의미한다. 설폰화 활성탄의 경우, Amberlyst-36과 거의 유사하게 100% 솔비톨 전환율과 52% 아이소소바이드 선택성을 보여주었다. 설폰화 활성탄이 Amberlyst-36과 설폰화 지르코니아 보다 낮은 설폰기 농도(0.5 mmol/g)에도 불구하고 높은 촉매 활성을 나타내는 이유는 높은 BET 표면적에 기인하는 것으로 보인다.

이상의 결과로부터 설폰화 활성탄은 낮은 설폰기 농도에도 불구하고 높은 표면적으로 인해 423.15 K에서 Amberlyst-36과 유사한 솔비톨 탈수 반응 특성을 보이며, Amberlyst-36 대비 473.15 K 이상 고온에서도 안정한 특성을 보이는 고체상 촉매로 판단된다.

현재 상업적인 솔비톨 탈수를 통한 아이소소바이드 제조 공정의 경우, 1단계로 393.15 K 정도에서 황산을 촉매로 사용하여 아이소소바이드를 제조하고, 2단계로 453.15 K 정도에서 아이소소바이드를 솔비톨 반응액으로부터 증류하고 있다. 하지만, 453.15 K 이상의 고온에서는 아이소소바이드의 증류와 함께 아이소소바이드와 2,5-솔비탄과의 고분자화 그리고 생성물의 분해가 일어나기 때문에 최종 아이소소바이드 수율이 감소하는 문제가 있다[19]. 이러한 아이소소바이드의 변성을 막기 위해 증류 전 황산의 중화 과정이 필요하다[10-11].

상업용 공정의 이러한 문제점을 극복하기 위해 본 연구에서는 고온에서 안정하고 반응성이 우수한 설폰화 활성탄을 고체상 촉매로 이용하여 솔비톨 탈수 반응 증류 실험을 수행하였다. 이러한 반응 증류 공정을 도입하는 경우, 황산 촉매를 사용하여 솔비톨 탈수 반응 후 증류하는 2단계 공정 대비 공정 단순화 효과와 함께 아이소소바이드의 변성을 막아 최종적으로 아이소소바이드 수율의 향상 효과를

Table 2. Dehydration of sorbitol to isosorbide using one-step reactive distillation

Catalyst	Sulfur Content (mmol g ⁻¹)	Catalyst Weight (g)	Sorbitol Conversion (%)	Total Yield of Isosorbide (%)	Time (h)	Turnover Number ³
AC-SO ₃ H ¹	0.5	0.2	100	32	3	176
Sulfated ZrO ₂ ¹	0.9	0.2	100	32	4	98
H ₂ SO ₄ ²	10.2	0.1	100	50	6	40

¹Reaction condition: weight of catalyst, 0.2 g; weight of sorbitol, 10 g; reaction temperature, 423.15 K; vacuum pressure, 2.0 kPa.

²Reaction condition: weight of catalyst, 0.1 g; weight of sorbitol, 10 g; reaction temperature, 403.15 K; distillation temperature, 453.15 K; vacuum pressure, 13.3 kPa/1.3 kPa.

³Number of isosorbide produced (mmol)/Number of sulfur used (mmol).

기대할 수 있다. 한편, 솔비톨과 솔비탄, 그리고 부산물의 중합으로 인해 생성되는 물질은 모두 아이소소바이드의 증기화 조건(온도 433.15 K, 압력 1.3 kPa)보다 높기 때문에, 아이소소바이드를 반응혼합물로부터 증류를 통해 비교적 쉽게 분리할 수 있다[13].

Table 2에 설펜화 활성탄과 설펜화 지르코니아 사용하여 솔비톨 반응 증류 결과와 함께 황산을 이용하여 2단계로 반응 및 증류한 결과를 비교하였다. 솔비톨 반응 증류는 1.3~2.0 kPa 감압조건에서 473.15 K 온도에서 수행하였다. 이러한 반응 조건에서 설펜화 활성탄을 촉매로 이용하여 반응 증류를 진행하였을 때, 탈수반응이 진행됨에 따라 반응생성물인 아이소소바이드는 증기화되어 반응물로부터 빠르게 분리됨을 확인하였으며, 3시간 이내에 반응은 종료되었다. 설펜화 활성탄을 솔비톨 반응 증류에 이용한 경우 아이소소바이드의 최종 수율은 32%이었으며, 분리된 아이소소바이드의 순도는 98% 이상이었다. 한편 황산을 촉매로 사용한 경우 1단계에서 408.15 K, 13.3 kPa에서 3시간 동안 솔비톨 탈수 반응을 진행하고 2단계로 453.15 K, 1.3 kPa 조건에서 3시간 동안 증류를 통해 아이소소바이드를 분리해 보았다. 이 때, 아이소소바이드의 최종 수율은 50%이었다. 비록 황산을 촉매로 사용한 2단계 반응보다 설펜화 활성탄을 사용한 반응 증류 공정의 아이소소바이드 최종 수율이 낮았지만, 솔비톨 탈수 반응에 사용된 설펜산 농도를 감안한 Turnover Number 즉, 촉매 중 설펜산 단위 몰당 아이소소바이드 생성 몰수를 비교해 보면 설펜화 활성탄을 사용한 반응증류 공정의 반응성이 약 4배 이상 높은 것을 알 수 있다.

결론적으로 본 연구에서 제시하는 설펜화 활성탄을 이용한 솔비톨 탈수반응의 반응증류 공정의 경우 기존 황산 공정 대비 단위 설펜산 농도 당 높은 아이소소바이드 수율을 얻을 수 있고, 반응시간도 2배 이상 단축할 수 있는 장점이 있다. 그러나, 솔비톨 탈수반응에서 반응증류 공정을 확립하기 위해서는 향후 설펜화 활성탄 촉매의 장기 안정성 평가 및 반응조건에 따른 촉매활성 변화에 대한 보다 자세한 연구가 필요하다고 판단된다.

4. 결 론

설펜화 활성탄은 낮은 설펜기 농도에도 불구하고 높은 표면적으로 인해 423.15 K에서 Amberlyst-36과 유사한 솔비톨 탈수 반응 특성을 보이며, Amberlyst-36 대비 473.15K 이상 고온에서도 안정한 특성을 보이는 고체산 촉매로 판단된다. 또한, 솔비톨 탈수반응 결과를 바탕으로 반응과 생성물의 분리를 동시에 할 수 있는 반응증류 공정에 설펜화 활성탄 촉매를 적용한 결과, 기존 황산 공정 대비 2배 이상 빠른 반응시간에 단위 설펜산 농도당 4배 이상 높은 아이소소바이드 수율을 얻을 수 있었다.

감 사

본 연구는 한국화학연구원의 주요 연구사업(KK-1201-B0)와 산업기술연구회 협동연구과제(B551179-10-03-00)으로 진행되었으며, 이에 감사 드립니다.

참고문헌

1. Chheda, J. N., Huber, G. W. and Dumesic, J. A., "Liquid-Phase

- Catalytic Processing of Biomass-Derived Oxygenated Hydrocarbons to Fuels and Chemicals," *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **46**, 7164-7183(2007).
- Hubber, G. W. and Corma, A., "Synergies Between Bio- and Oil Refineries for the Production of Fuels from Biomass," *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **46**, 7184-7201(2007).
- Demirbas, A., "Biorefineries: Current Activities and Future Developments," *Energy Convers. Manage.*, **50**, 2782-2801(2009).
- Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) and National Renewable Energy Laboratory (NREL), Report: *Top Value Added Chemicals from Biomass. Volume: Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*(2004).
- Liu, A. G. and Luckett, C., "Sorbitol Conversion Process," US Patent 7,982,059(2008).
- Gohil, R. M., "Properties and Strain Hardening Character of Polyethylene Terephthalate Containing Isosorbide," *Polym. Eng. Sci.*, **49**, 544-553(2009).
- Bhatia, K. K., "Continuous Process for the Manufacture of Anhydro Sugar Alcohols and Reactor Useful Therefor," US patent 6,407,266 B2(2002).
- Fleche, G. and Huchette, M., "Isosorbide. Preparation, Properties and Chemistry," *Starch*, **38**, 26-30(1986).
- Hartmann, L. A., "Separation of Hexitan," US patent 3,484,459 (1969).
- Holladay, J. E., Hu, J., Wang, Y., Werpy, Y. A. and Zhang, X., "Method of Forming a Dianhydrosugar Alcohol," US patent 7,649,099 A1(2007).
- Fuertes, P., "Method for Preparing a Composition Containing at Least One Internal Dehydration Product for a Hydrogenated Sugar," US patent 8008477 A1(2008).
- Kurszewska, M., Skorupowa, E., Madaj, J., Konitz, A., Wojnowski, W. and Wiśniewski, A., "The Solvent-free Thermal Dehydration of Hexitols on Zeolites," *Carbohydr. Res.*, **337**, 1261-1268 (2009).
- Moore, K. M. and Sanborn, A. J., "Process for the Production of Anhydrosugar Alcohols," US patent 6,849,748 B2(2005).
- Khan, N. A., Mishra, D. K., Hwang, J.-S., Kwak, Y.-W. and Jung, S. H., "Liquid-phase Dehydration of Sorbitol Under Microwave Irradiation in the Presence of Acidic Resin Catalysts," *Res. Chem. Intermed.*, **37**, 1231-1238(2011).
- Gu, M., Yu, D. H., Zhang, H., Sun, P. and Huang, H., "Metal (IV) Phosphates as Solid Catalysts for Selective Dehydration of Sorbitol to Isosorbide," *Catal. Lett.*, **133**, 214-220(2009).
- Tang, Z. C., Yu, D. H., Sun, P., Li, H. and Huang, H., "Phosphoric Acid Modified NB₂O₅: A Selective and Reusable Catalyst for Dehydration of Sorbitol to Isosorbide," *Bull. Korean Chem. Soc.*, **12**, 3679-3683(2010).
- Xia, J. J., Yu, D., Hu, Y., Zou, B., Sun, P., Li, H. and Huang, H., "Sulfated Copper Oxide: An Efficient Catalyst for Dehydration of Sorbitol to Isosorbide," *Catal. Commun.*, **12**, 544-547(2011).
- Sun, P., Yu, D. H., Hu, Y., Tang, Z. C., Xia, J. J., Li, H. and Huang, H., "H₃PW₁₂O₄₀/SiO₂ for Sorbitol Dehydration to Isosorbide: High Efficient and Reusable Solid Acid Catalyst," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**, 99-105(2011).
- Yamaguchi, A., Hiyoshi, N., Sato, O. and Shirai, M., "Sorbitol Dehydration in High Temperature Liquid Water," *Green Chem.*, **13**, 873-881(2011).

20. Hara, M., Yoshida, T., Takagaki, A., Takata, T., Kondo, J. N., Hayashi, S. and Domen, K., "A Carbon Material as a Strong Protonic Acid," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2955-2958(2004).
21. Xunhua, M., Edgar, L., Changqing, L., Yijun, L. and James, G. G., "A Novel Sulfonated Carbon Composite Solid Acid Catalyst for Biodiesel Synthesis," *Catal. Lett.*, **123**, 1-6 (2008).
22. Khayoon, M. S. and Hameed, B. H., "Acetylation of Glycerol to Biofuel Additives over Sulfated Activated Carbon Catalyst," *Bioresour. Technol.*, **102**, 9229-9235(2011).
23. Hara, M., "Biodiesel Production by Amorphous Carbon Bearing SO_3H , COOH and Phenolic OH Groups, a Solid Brønsted Acid Catalyst," *Top. Catal.*, **53**, 805-810(2010).
24. Hasan, Z., Hwang, J.-S. and Jhung, S. H., "Liquid-phase Dehydration of 1-phenylethanol to Styrene over Sulfonated D-glucose catalyst," *Cat. Commun.*, **26**, 30-33(2012).
25. Okamura, M., Takagaki, A., Toda, M., Kondo, J. N., Domen, K., Tatsumi, T., Hara, M. and Hayashi, S., "Acid-catalyzed Reactions on Flexible Polycyclic Aromatic Carbon in Amorphous Carbon," *Chem. Mater.*, **18**, 3039-3045(2006).
26. Steven, X. S. and Ronald, A. K., "Activation of Sulfated Zirconia Catalysts Effect of Water Content on Their Activity in *n*-Butane Isomerization," *J. Chem. Soc.*, **94**, 1333-1338(1998).