

미래원천연구사업
차세대 수송용 바이오연료 생산을 위한
바이오·화학 융합기술개발

Development of integrated biological and chemical
technology for advanced transportation biofuel production

2017. 01

한국과학기술연구원

Korea Institute of Science and Technology

제 출 문

한국과학기술연구원 원장 귀하

본 보고서를 “미래원천연구사업”의 (세부과제 “차세대 수송용 바이오연료 생산을 위한 바이오·화학 융합기술개발”) 의 보고서로 제출합니다.

2017. 01.

주관연구기관명 : 한국과학기술연구원

주관연구책임자 : 엄 영 순

연 구 원	: 이 상 득
”	: 서 동 진
”	: 이 현 주
”	: 하 정 명
”	: 우 한 민
”	: 제 정 호
”	: 이 선 미
”	: 최 재 욱
”	: 공 경 택
”	: 윤 영 현

보고서 초록

과제관리번호		해당단계 연구기간	2014.1.1-2016.12.31	단계 구분	(1단계) / (3단계)	
연구사업명	중 사 업 명	미래원천 연구사업				
	세부사업명					
연구과제명	중 과 제 명					
	세부(단위)과제명	차세대 수송용 바이오연료 생산을 위한 바이오·화학 융합기술개발				
연구책임자	업 영 순	해당단계 참여연구원수	총 : 44 명 내부 : 11 명 외부 : 33 명	해당단계 연구비	정부: 2,97,4681 천원 기업: 천원 계: 2,97,4681 천원	
연구기관명 및 소속부서명	한국과학기술연구원 청정에너지연구센터		참여기업명			
국제공동연구	상대국명 :		상대국연구기관명 :			
위 탁 연 구	연구기관명 :		연구책임자 :			
요약 (연구결과를 중심으로 개조식 500자이내)					보고서 면수	
<p>o 목질계 바이오매스를 통합적으로 활용하여 차세대 바이오연료를 생산하기 위한 바이오·화학 융합 기술에서 요소기술별 연구내용 및 연구결과는 다음과 같음.</p> <p>가. C6 슈가 기반 가솔린 연료 생산</p> <p>- C5 이상 가솔린급 탄화수소 생산을 위한 C2~C4 바이오화합물 전구체 생산: 당 발효에 의한 아세톤-부탄올-에탄올 생산 수율 0.35 g/g 이상 달성</p> <p>- 아세톤-부탄올-에탄올의 화학적 전환을 통한 C5+ 가솔린급 탄화수소 연료 생산 : 아세톤 기반C5-C15 바이오가솔린 수율 80% 이상 달성</p> <p>나. C6 슈가 기반 항공유 연료 생산</p> <p>- 세계 최초 C10 바이오물질, 미어신 생산 기술 개발</p> <p>다. C5/C6 슈가 유도체 기반 디젤/가솔린 연료 생산</p> <p>- C5 슈가 유래 퓨란 유도체로부터 고탄소 디젤 연료 생산 수율 88.1% 달성</p> <p>- C5/C6 슈가 유래 퓨란 유도체로 가솔린급 방향족 탄화수소 생산 수율 82% 달성</p> <p>라. 리그닌 기반 가솔린 연료 생산</p> <p>- 초임계용매/촉매 융합 기술을 통한 리그닌의 고수율/고품질 바이오오일 전환: 리그닌 액화 수율 57.3%, 잔사 수율 6.1%, 바이오오일 분자량 545 g/mol, 산소 함량 17.6% 달성</p> <p>마. 공정 분석</p> <p>- 단위 공정 모사 및 상용화 가능성 검토</p>						
색 인 어 (각 5개 이상)	한 글	차세대 바이오연료, 목질계 바이오매스, 고탄소 탄화수소 연료, 리그닌				
	영 어	Advanced biofuel, Lignocellulosic biomass, Higher carbon number hydrocarbon fuels, Lignin				

요 약 문

I. 제 목

차세대 수송용 바이오연료 생산을 위한 바이오·화학 융합 기술 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

- 기후변화 대응 및 이산화탄소 배출 감축 목표를 이루기 위해 화석 연료 기반의 수송용 연료를 탄소중립적인 바이오연료로 대체하고자 하는 노력은 전세계적으로 시도되고 있음.
- 기존의 바이오연료 생산 기술은 식량 또는 비식량 바이오매스로부터 휘발유 대응 바이오에탄올, 경유 대응 바이오디젤 등을 생산하기는 하지만, 각 바이오연료가 가지는 근본적인 한계로 인해 기존의 석유 유래 휘발유, 경유의 물성과 차이가 있으며 완전히 대체하지 못함.
- 바이오에탄올의 경우, 공기 중의 물을 잘 흡수하고 각종 부산물을 쉽게 용해시켜 엔진 부식 및 불순물의 엔진 내 유입을 유발하여 화석 연료와 혼합하는데 한계가 존재하며, 바이오디젤의 경우에도 높은 농도로 혼합시 엔진 부식을 쉽게 시킨다고 알려져 있음.
- 따라서 기존의 석유계 수송용 연료와 동일한 물성을 가지는 바이오연료를 개발시 바이오연료 시장 확대 뿐 아니라, 현재 석유계 수송용 연료 시장에 미치는 파급 효과가 매우 클 것임.
- 본 제안기술에서는 바이오-화학 융합 기술을 통해 비식량 바이오매스로부터 석유와 완전히 혼용 가능한 고탄소 탄화수소 바이오연료를 생산하여, 석유계 연료를 기반으로 한 기존의 수송시스템을 유지하면서도 국가 RFS (Renewable Fuel Standard: 신재생 연료 혼합 의무화) 목표를 달성하는데 기여하고자 함.

III. 연구개발의 내용 및 범위

- ☐ C5 이상 탄화수소 생산을 위한 C2~C4 바이오화합물 생산 (수율 > 0.35 g/g)
- ☐ 바이오 생성물 기반 고탄소 연료전구체 제조 기술 개발
- ☐ C10 이상 고탄소 바이오탄화수소 전구체 생합성 연구
- ☐ 헤미셀룰로스 유래 당으로부터 촉매화학반응을 통해 고탄소 디젤 연료 생산
- ☐ C5/C6 슈가 유래 퓨란 유도체로부터 촉매화학반응을 통해 방향족 탄화수소 생산
- ☐ 리그닌 기반 가솔린 연료 생산 기술 연구

IV. 연구개발결과

- ☐ C5 이상 탄화수소 생산을 위한 C2~C4 바이오화합물 생산 (수율 > 0.35 g/g)
 - C2~C4 바이오화합물 (아세톤, 에탄올, 부탄올)을 생산하는 *Clostridium* 미생물 중

Clostridium acetobutylicum ATCC 824 와 *Clostridium beijerinckii* NCIMB 8052 균주를 이용하였으며, 아세트산을 첨가한 경우 C2~C4 화합물 생산 수율이 각각 0.33 g/L 와 0.38 g/L로 증가하였다.

□ 바이오 생성물 기반 고탄소 연료전구체 제조 기술 개발

- 미생물이 합성하는 acetone-ethanol-butanol 혼합물을 원료로 하여 촉매 반응시킴으로써 C5 이상의 탄소화합물을 합성하였다. 최적의 반응수율을 위한 촉매 및 반응 조건을 탐색하였고, 그 결과 원료인 아세톤 기준 81.4%의 수율로 C5-C15 탄화수소 혼합물을 합성하였다. 반응 후 촉매의 비활성화 원인을 규명하였고, 이를 극복하기 위한 방안을 제시하였다.

□ C10 이상 고탄소 바이오탄화수소 전구체 생합성 연구

- 본 연구의 최종목적은 목질계 바이오매스에서 유래한 발효당으로부터 바이오항공유와 같은 고순도 및 고열량의 C10바이오탄화수소의 전구체 물질을 미생물학적으로 생산하는 것이다. 기존의 바이오연료 물질이 같고 있는 낮은 열량을 높일 수 있는, 혁신적인 방법으로써 ‘Drop-in-fuel’의 개념에 적합한 후보연료물질이다. 따라서 유전공학적 기술을 통하여 세계 최초로 C10바이오탄화수소인 미어신을 생산할 수 있었다.

□ 헤미셀룰로스 유래 당으로부터 촉매화학반응을 통해 고탄소 디젤 연료 생산

- 고체산 촉매를 이용하여 퓨란의 중합체를 생성하고, 생성된 중합체의 수첨탈산소 반응을 통해 수송연료로 사용가능한 고탄소 탄화수소 연료 수율 88.1% 달성하였다.
- 고체산 촉매로는 Amberlyst-15를 이용하였고, 중합체의 수첨탈산소 반응을 위해서 다양한 수소화 촉매를 스크리닝하고 Ru/Alumina, Ru/TiO₂가 적합한 촉매임을 확인하였다. 특히, 고체산 촉매를 이용한 퓨란의 중합 반응에서 반응 혼합물에 포함된 물은 퓨란을 삼량체로 선택적으로 중합되도록 하는 효과가 있음을 확인하였다.

□ C5/C6 슈가 유래 퓨란 유도체로부터 촉매화학반응을 통해 방향족 탄화수소 생산

- C6 슈가 유래 퓨란 유도체인 2,5-디메틸퓨란으로부터 헤테로폴리산계 고체산 촉매인 HSiW/SiO₂를 사용하여 에틸렌과의 첨가고리화 및 탈수 연속 반응을 통해 82%의 수율로 가솔린 연료로 사용가능한 파라자일렌을 생산하였다.
- C5 슈가 유래 퓨란 유도체인 2-메틸퓨란으로부터 루이스산 촉매인 AlCl₃와 Na-Y 제올라이트를 사용하여 유사한 반응을 통해 70% 수율로 톨루엔을 생산하였다.
- 각 퓨란 유도체별 반응 경로와 촉매 산점 종류, 농도, 세기에 따른 반응 특성을 파악하

여, 최적의 반응 수율을 위한 촉매 특성을 도출하고, 촉매 비활성화 원인을 규명하였다.

□ 리그닌 기반 가솔린 연료 생산 기술 연구

- 초임계 에탄올 조건 (350°C & 100bar)에서 Ru/C-MgO/ZrO₂ 혼합물 촉매를 사용하여 크래프트 리그닌을 고수율(>80%), 고품질 바이오오일(Mw ~ 604g/mol, 산소함량 ~ 13.0%)로 직접 전환하는 액화 공정을 개발하였다.
- 전이금속과 염기 촉매(Ru/C-MgO/ZrO₂) 혼합물 사용시 반응 중 일차적으로 생성된 바이오오일의 재중합 및 재고분자화 반응이 억제되어 바이오오일의 분자량을 감소시키고 방향족 단량체 수율을 증가시키는 시너지 효과가 있음을 확인하였고, 다양한 반응 조건(염기 촉매 양, 수소 가스 첨가, 반응시간)에 따른 리그닌 분해 효율을 체계적으로 탐색하였다.
- Organosolv 리그닌 반응시 동일한 조건(350°C, Ru/C-MgO/ZrO₂ 촉매)에서 크래프트 리그닌 대비 낮은 분자량 (Mw ~ 545g/mol)과 높은 방향족 단량체(수율 ~ 13.6%)를 함유한 바이오오일을 생산할 수 있었다.

V. 연구개발결과의 활용계획

□ 기술적 측면

- 목질계 바이오매스 당화액 내 아세트산을 이용한 C2~C4 화합물 고수율 생산
- 당으로부터 합성가능한 아세톤-에탄올-부탄올 혼합물을 기반으로 수송 연료로 사용 가능한 가솔린계 C5 - C15 화합물을 합성하므로써 바이오매스 기반 가솔린 합성 원천 기술 확보
- 추가 대사공학 기술을 통한 바이오탄화수소 생산기술의 생산 원천 기술 확보
- 미활용당으로 잔류할 수 있는 5탄당의 촉매화학적 전환을 통한 높은 에너지 밀도의 유사 석유 연료 생산 기술 확보
- 옥탄당 및 오탄당 유래 플란 유도체로부터 가솔린 연료나 범용 석유화학제품으로 직접 사용이 가능한 방향족 BTX 화합물 생산 기술 확보
- 목질계 리그닌을 초임계 유체/촉매 융합 기술을 통하여 직접적으로 발전용 연료나 수소 첨가탈산소 공정 후 가솔린/디젤급 탄화수소로 전환 가능한 고품질 바이오오일로 전환하는 고효율 액화 공정 기술 확보

□ 경제·산업적 측면

- 기존 함산소 바이오연료인 바이오알코올, 바이오디젤과 대비되는 탈산소 연료 생산 공정 개발로 기존 석유화학산업에 바이오연료를 본격적으로 적용할 수 있는 기반 마련.
- 바이오매스로부터 기존 석유계 유래 수송용 연료와 동일한 물성 및 구조를 가진 드롭인

연료를 생산하는 원천 기술 개발로 바이오 연료 산업 저변 확대에 기여.

- 바이오매스를 이용한 그린에너지 생산과 관련된 신산업 및 신규 일자리 창출
- 바이오에너지 산업 종사자의 수익성 향상
- 바이오에너지 산업의 다변화에 기여

S U M M A R Y

I . Title

Development of integrated biological and chemical technology for advanced transportation biofuel production

II . Objectives

- Biomass is being investigated worldwide as a sustainable liquid fuel feedstock in order to reduce CO₂ emissions.
- Although bioethanol and biodiesel are currently used as transportation fuels after blending with petroleum-derived gasoline and diesel to some extent, the large differences in their structure and properties limit their wide use and blends to high-level.
- Bioethanol and biodiesel are highly hygroscopic and corrosive so that they can easily damage motor vehicle engines if the amounts of bioethanol and biodiesel are increased in blended fuels.
- It is imperative to develop the advanced biofuels which have identical structure and properties to petroleum-derived fuels.
- In this respect, the purpose of this research is to develop an integrated biological and chemical technology that can convert lignocellulosic biomass into drop-in fuels which can completely replace the petroleum-derived fuels.

III . Contents and Scope

- ☐ Production of C2~C4 bio-chemicals (yield > 0.35 g/g sugar)
- ☐ Development of catalyst and optimization of reaction condition for the conversion of acetone-butanol-ethanol mixture to C5 - C15 hydrocarbon
- ☐ Development of C10 bio-hydrocarbon biosynthesis
- ☐ Production of 88.1% yield of high carbon-number hydrocarbon fuels from pentose-derived furans via catalytic condensation and hydrodeoxygenation
- ☐ Production of BTX aromatic hydrocarbons from C5/C6 sugar-derived furans via Diels-Alder and dehydration reactions
- ☐ Production of high-yield and high-quality bio-oil from lignin via liquefaction process

IV. Results

☐ Production of C2~C4 bio-chemicals (yield > 0.35 g/g sugar)

- Among Clostridium strains which produce C2~C4 compounds (acetone-butanol-ethanol), Clostridium acetobutylicum ATCC 824 and Clostridium beijerinckii NCIMB 8052 were tested as promising C2~C4 compounds-producing microorganisms. When acetate was added as a co-substrate, the yields of C2~C4 compounds increased to 0.33 g/g and 0.38 g/g for Clostridium acetobutylicum ATCC 824 and Clostridium beijerinckii NCIMB 8052, respectively.

☐ Conversion of acetone-butanol-ethanol mixture to biogasoline

- Pd/C-CaO-catalyzed solvent-free α -alkylation of an acetone-butanol-ethanol (ABE) was conducted. Under optimized reaction conditions of 180 °C for 20 h, a yield of 78.1% of total alkylates was produced with mainly C₇-C₁₁ ketones and their alcohol forms. After alkylation, a consecutive hydrodeoxygenation was also investigated to obtain a 76% yield of C₇-C₁₁ n-alkanes. Characterization of the used catalysts showed that Pd/C slightly agglomerated after the alkylation but still retained its catalytic activity in the subsequent use cycle, whereas CaO was converted to CaCO₃ by the presence of CO₂ formed from the decomposition of aldol intermediates. To reactivate the used catalysts, heat-treatment at 500 °C for 3 h under H₂ gas could reform CaO and recover 90% catalytic activity. This reactivation method could retain over 80% activity of the catalyst after five continuous cycles. However, a reactivated catalyst treated with heat and H₂ was much less effective in the second cycle of one-pot alkylation and hydrodeoxygenation.

☐ Development of C10 bio-hydrocarbon biosynthesis

- The ultimate goal of this study is to produce biocatalyst precursors of high purity and high calorific value of C10 biohydrocarbons such as bio aerosol from fermentation sugars derived from woody biomass. It is a candidate fuel material suitable for 'Drop-in-fuel' concept as an innovative way to increase the low calorific value of existing biofuel materials. Therefore, it was possible to produce the world's first C10 bio-carbonated ointment seeds through genetic engineering technology.

☐ Development of cataysis processes to obtain high carbon-number hydrocarbon fuels

from hemicellulose-derived sugars

- High carbon-number hydrocarbon fuels are produced using condensation of furans and hydrodeoxygenation of condensates yielding 88.1%.
- Amberlyst-15 was used as a solid acid catalyst and various hydrogenation catalysts were screened for the hydrodeoxygenation of condensates. Ru/Alumina and Ru/TiO₂ exhibited the best activity. During the condensation, the addition of water to reaction mixture preferentially produced trimers to tetramers.

□ Production of BTX aromatic hydrocarbons from C5/C6 sugar-derived furans via Diels-Alder and dehydration reactions (>67% yield)

- Selective conversion of C6 sugar-derived 2,5-dimethylfuran into *p*-xylene (~82% yield) via Diels-Alder cycloaddition and dehydration reactions was achieved using silica-supported HSiW catalyst.
- C5-derived 2-methylfuran was also converted selectively into toluene via a similar pathway to *p*-xylene production over Lewis acid catalysts of AlCl₃ and Na-Y in a ~70% yield.
- Throughout this study, the role of acid sites and structure-activity correlations of a range of solid acid catalysts in the furan-to-BTX conversion reactions were elucidated and the causes of catalyst deactivation were investigated.

□ Production of high-yield and high-quality bio-oil from lignin via liquefaction process

- A novel strategy for the production of high-yield (>80%) and high-quality (low Mw value of 604 g/mol and low oxygen content of 13.0%) bio-oil from lignin was developed using a combined catalyst of Ru/C coordinated with MgO/ZrO₂ and supercritical ethanol (350°C and 100bar) as a solvent.
- The synergic role of the metal (i.e., Ru) and basic (i.e., MgO) sites during lignin depolymerization was elucidated, and the effects of reaction conditions (e.g., the amounts of base loading, external hydrogen gas, the reaction time) were investigated to optimize the lignin depolymerization efficiency.
- When organosolv lignin was used as a reactant, a lower bio-oil yield (~59%) was obtained compared to that of kraft lignin (~80%), but the quality of bio-oil was significantly improved, having a lower molecular weight (Mw ~ 545g/mol) and a higher aromatic monomer content (~13.6% yield).

V. Recommendations

☐ Technology aspects

- Production of C2~C4 compounds using acetate in lignocellulose hydrolysate with high yield values
- Acquisition of biomass-based gasoline synthesis technology
- Development for bio-hydrocarbon production technology through additional metabolic engineering technology
- The use of less-useful pentose for the production of valuable petroleum-like fuels.
- Development of catalytic technologies for the production of renewable aromatic hydrocarbons from C5/C6 sugars
- Development of a novel process that can produce high-yield and high-calorific bio-oil directly from lignin via Ru/C–MgO/ZrO₂ catalyzed depolymerization in supercritical ethanol

☐ Economy · Industry aspects

- The production of deoxygenated hydrocarbon fuels replacing current oxygenate fuels may improve the use of biomass in the petro-chemical industry.
- The production of drop-in fuels which have identical structures and compositions to petroleum-derived fuels will help expand the biofuel industry.
- Creation of new jobs related to green energy production
- Provision of new income and employment opportunities
- Diversification of the biofuel industry with the full spectrum of products (e.g, gasoline, diesel, jet fuels, and commodity chemicals)

C O N T E N T S

Chapter 1. Introduction	11
1. Backgrounds	11
2. Objectives	13
Chapter 2. Research Trend in Bioethanol Production Technology	15
1. The status of technology development in Foreign country	15
2. The status of technology development in Domestic	17
Chapter 3. Results	20
1. Production of C2~C4 bio-chemicals	20
2. Conversion of acetone-butanol-ethanol mixture to biogasoline	28
3. Development of C10 bio-hydrocarbon biosynthesis.	48
4. Producttion of high carbon-number hydrocarbon fuels using the catalytic conversion of hemicellulose-derived furans.	57
5. Production of BTX aromatic hydrocarbons from C5/C6 sugar-derived furans	71
6. Production of high-yield and high-quality bio-oil from lignin via liquefaction process	101
Chapter 4. Achievements and contribution to the related area	115
1. Yearly project milestones & achievements	115
2. Contribution to the related areas	125
Chapter 5. Application planning of the research development results	127
Chapter 6. References	129

목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요	11
제 1 절 연구개발의 배경 및 필요성	11
제 2 절 연구개발 목적 및 기대효과	13
제 2 장 국내외 기술개발 현황	15
제 1 절 해외 기술개발 동향	15
제 2 절 국내 기술개발 동향	17
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	20
제 1 절 C5 이상 탄화수소 생산을 위한 C2-C4 바이오화합물 생산	20
제 2 절 바이오 생성물 기반 고탄소 연료전구체 제조 기술 개발	28
제 3 절 C10이상 고탄소 바이오탄화수소 전구체 생합성 연구	48
제 4 절 헤미셀룰로오스 유래 퓨란계 화합물로부터 고탄소 디젤 생산 연구	57
제 5 절 C5/C6 슈가 유도체 기반 방향족 탄화수소 제조 기술	71
제 6 절 고수율의 리그닌 액화 공정 개발 및 바이오오일 품질 최적화	101
제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도	115
제 1 절 연차별 연구개발 목표 및 달성도	115
제 2 절 관련분야 기술 발전에의 기여도	125
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	127
제 1 절 기술적 측면	127
제 2 절 경제·산업적 측면	128
제 6 장 참고문헌	129

제 1 장 연구개발과제의 개요

제 1 절 연구개발의 배경 및 필요성

□ 정책적 필요성

- 국내 에너지 자급도 향상 : 세계 4위 에너지소비국인 우리나라는 대부분의 에너지자원을 화석연료에 의존하고 있으며 국가에너지의 97% 이상을 해외에서 수입하고 있는 실정이다. 최근 화석연료에서 신재생에너지 중심으로 변화하는 세계적인 흐름 속에서 화석연료를 기반으로 하는 국내 에너지수급 정책의 변화는 절실한 상황이므로 국가정책적인 측면에서 세계적으로 지속 성장 가능한 신재생에너지로서 큰 주목을 받고 있는 바이오매스를 이용한 바이오연료의 생산 및 보급 확대를 위한 연구에 보다 적극적으로 나서야 할 시점이다.
- 환경친화적 에너지원 : 2015년 12월 파리기후변화협약을 통하여 각국에서 온실가스 감축 목표를 설정하였으며, 우리나라는 2030년까지 이산화탄소 배출량을 37%까지 감축하는 것을 목표로 하고 있다. 일반적으로 바이오매스는 연료로 변환시켜 에너지로 사용하는 과정에서 발생하는 이산화탄소의 양이 식물 성장시 광합성으로 흡수되는 이산화탄소의 양과 동일하므로 대기 중의 이산화탄소를 증가시키지 않는 탄소중립적(CO₂-neutral) 특성을 가진 에너지원으로 국제사회에서 인정받고 있다. 또한 목질계 바이오매스는 화석연료와는 달리 연소과정에서 중금속과 NO_x, SO_x 등을 거의 발생하지 않기 때문에 환경친화적 에너지원이라 할 수 있다.

□ 사회경제적 필요성

- 지역 경제 활성화 : 목질계 바이오매스의 에너지 보급은 안정적 연료 공급을 위한 산림자원 조성 및 농촌 유희지 활용을 유도함으로써 지역경제 활동을 촉진하고 지역고용을 확대하여 농산촌 지역의 경제적 진흥에 기여할 수 있다.
- 석유 수입 대체 효과 : 세계 5위 석유 소비국인 우리나라의 2015년 석유 수입량은 약 10억 배럴(약 551억불)이며, 이중 약 20%가 휘발유 및 경유로 사용되고 있는데 전체 연료 사용량 중 5%를 바이오연료로 대체할 경우 약 5천억원, 10%를 대체할 경우 약 1조원의 수입 대체 효과가 기대된다.
- 부족한 국내 연구 역량 : 기존의 바이오연료 생산기술은 식량 또는 비식량 바이오매스로부터 휘발유 대체 바이오에탄올, 경유 대체 바이오디젤 등을 생산하는 기술이 주를 이루고

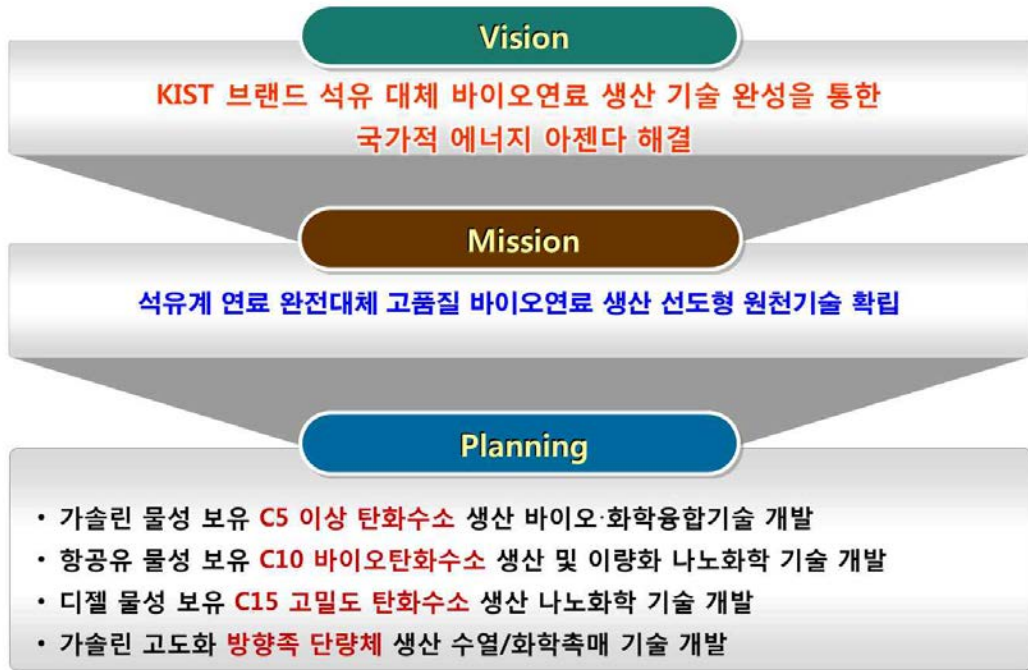
있으나, 각 바이오연료가 가지는 근본적인 한계로 인해 기존의 석유 유래 휘발유, 경유의 물성과 차이가 있으며 완전히 대체하지 못하여 차세대 바이오연료 생산 기술개발이 시급한 실정이다.

□ 기술적 필요성

- C2-C4 바이오 화합물 기반 고탄소 연료전구체 제조 기술 개발: 에탄올과 1-부탄올은 잘 알려진 상업화된 바이오연료로서, 당을 발효하여 현재 상업적으로 생산되고 있고, 석유 기반의 가솔린 또는 디젤과 혼합되어 사용된다. 그러나 에탄올과 1-부탄올은 낮은 에너지 함량, 높은 증기압, 부식성, 그리고 수용성 등과 같은 물리적 특성 때문에 화석연료로 대체될 수 없다. 따라서 바이오매스 유래 플랫폼 화학 물질로부터 가솔린, 제트 연료 그리고 디젤 범위의 더 높은 탄소 수의 알케인 합성이 관심을 끌고 있다. 이 새로운 방법 중 하나는 당의 발효 생성물인 아세톤, 부탄올 그리고 에탄올 혼합물 (ABE)을 더 긴 탄소 사슬 물질(C₅-C₁₁)의 혼합물을 만드는 것이다. C₅ - C₁₁ 탄화수소는 현재 자동차의 수송용 연료인 가솔린의 주성분으로, ABE를 효과적으로 가솔린으로 전환시킬 수 있다면 기존의 에탄올이나 1-부탄올이 갖는 바이오연료로서의 한계를 극복할 수 있을 것이다.
- C5/C6 슈가유도체 기반 디젤/가솔린 연료 생산 : 본 제안 기술에서는 원료 측면에서 식량 자원인 사탕수수, 옥수수, 대두유 등을 벗어나서 목질계, 초본계 및 셀룰로오스계 바이오매스를 원료로 활용할 수 있으며, 특히 바이오알코올 및 바이오화학제품 생산시 부산물 또는 활용이 어려운 원료로 취급되는 5탄당 등 미활용당을 원료로 사용하여 원료의 경제성을 확보하고 바이오알코올 생산 공정의 경제성을 높일 수 있다. 퓨란계 화합물의 중합을 통해 바이오매스, 특히 당유래 화합물 또는 연료가 가지는 저탄소 화합물의 한계를 극복하고 고탄소 탄화수소 연료를 생산하여 이로부터 석유 화학 및 정유 산업에서 직접 활용할 수 있는 바이오매스 유래 크루드오일을 공급할 수 있다.
- 리그닌 기반 가솔린 연료 생산 : 리그닌은 목질계 바이오매스 구성 성분 중 원료에 따라 10-30% 비중을 차지하며, 바이오알코올 생산 공정 중 다량의 부산물로 남게 된다. 현재 리그닌은 주로 바이오알코올 공정 등에서 공급열 등의 낮은 고형 연료로서만 활용되어 지고 있으며, 이러한 리그닌을 고부가가치해서 가솔린 연료 등으로 전환하게 되면, 전체 공정 경제성을 높일 수 있다. 하지만, 리그닌은 단단한 고분자 구조를 가지고, 열적으로 매우 안정하면서, 낮은 반응성을 가지므로 현재까지 다양한 화학 공정들(열분해, 가수분해, 초임계 액화, 수침 분해, 산화 반응)을 사용하여 많은 연구가 진행되고 있음에도, 리그닌을 선택적으로 저분자화하여 탄화수소 연료로 전환하는 효율적인 기술은 확립되지 못했다. 본 제안 기술에서는 초임계 액화와 촉매 기술을 융합하여 기존의 낮은 리그닌 분해 효율을 극복하고자 한다.

제 2 절 연구개발 목적 및 기대효과

1. 연구개발 목적



2. 기대효과

- 고가의 식물성 유지를 원료로 하는 기존의 바이오디젤이나 식량계 작물을 원료로 고에너지 증류 공정이 필요한 바이오에탄올과 비교하여 본 제안기술의 원료는 저가의 초본계, 목질계 바이오매스를 사용하여 탄화수소 바이오연료의 생산비용을 크게 낮출 수 있다.
- 석유고갈시 급격한 화학산업 구조 변화로 대량의 고용 불안 사태가 올 수 있으나, 본 제안기술은 기존의 석유화학산업 원료를 유지하는 것을 목표로 하여, 이미 세계적인 기술력을 가진 국내 석유화학산업이 석유고갈에 대응하여서도 지속적인 성장이 가능하게 되어 기존의 시장 및 고용 상황을 유지할 수 있으며, 신재생에너지 산업의 활성화로 새로운 고용도 창조할 수 있다.
- 미생물 재설계 개발 기술을 통하여, 바이오연료이외에 바이오화학제품의 생산 개발의 기술의 개발 시장에 진출이 가능하며 동시에 신재생에너지로 대체할 수 있는 사회적 기반시설 개발의 신시장을 창출할 것으로 기대된다.
- 미활용당의 활용을 통해 목질계/초본계 바이오매스의 전성분 활용을 달성할 수 있어 바

이오매스 활용 기술의 경제성을 높일 수 있으며, 특히 바이오알코올 및 글루코오스 활용 공정 기술의 경제성을 보조하여 이들 기술의 활용을 극대화할 수 있다.

- 종래의 바이오연료인 바이오디젤은 식물성 기름과 알코올의 에스테르 교환법에 의해 제조되어 첨가제로는 사용될 수 있었지만 순수한 탄화수소가 아니기 때문에 기존 연료를 온전히 대체할 수 없는데 반해, 본 기술에 의하면 부산물인 미활용당으로부터 요소축매 기술을 통해 고품질의 중질유를 직접 생산할 수 있기 때문에 그 경제적 파급효과가 매우 클 것으로 기대된다.
- 국내 연료 시장을 보면, '13년 국내 휘발유 5% 대체시(4.8억 리터) 약 3,840 억원의 내수 시장 형성 (국내 연간 휘발유 평균 ('05~'07년) 소비량 95.4억 리터, 리터당 판매가 800원 산정 ('06~'08년 브라질 바이오에탄올 판매가 평균 치 기준)이 가능할 것으로 예상된다.
- '18년 20% 대체 (19.1억 리터) 시 약 1조 5,280억원의 내수 시장 및 전세계 휘발유 2% 대체 (200억 리터) 시 약 16 조원 수출 시장을 형성 할 수 있을 것으로 기대 된다.
- 2015년 RFS의 도입으로 이미 국내 바이오디젤 시장이 형성되었으며, 추후 재생에너지 혼합비율이 증가 될 것으로 기대되는 시점에서 바이오연료 시장이 더욱 커질 것으로 기대된다. 이에 화석연료와 품질이 유사한 바이오연료가 개발 될 경우 수송용 연료 시장을 대체하는 재생에너지 공급이 가능하여 상당한 파급효과를 기대할 수 있을 것으로 예상된다.

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 국외 기술개발 동향

○ C5 이상 탄화수소 생산을 위한 C2-C4 바이오화합물 생산

- 기존의 C2-C4 바이오화합물은 그 자체로 연료로 사용하거나 (에탄올, 부탄올) 생물학적으로 생산되는 유기산(부티르산)을 화학적으로 전환시켜 알코올(부탄올)을 생산하는 연구가 국내외에서 진행되었으나, 생산된 C4 알코올은 화석연료 기반 가솔린과 근본적으로 다른 구조를 가지고 있어 연료로서 개선이 필요한 상황임.
- 최근 UC Berkeley의 F.D. Toste 팀은 Clostridium 을 이용한 ABE발효 및 용매를 이용한 ABE 추출, 추출된 ABE의 촉매 반응을 통한 C5-11 케톤계 바이오연료 합성 (Nature 2012, 491, 235-239)을 발표한 바 있으나, C2-C4 바이오화합물 생산비율의 최적화 등의 연구가 필요함

○ 바이오 생성물 기반 고탄소 연료전구체 제조 기술 개발

- 미국 Berkeley 대학의 Toste 교수팀은 ABE 혼합물의 C₅-C₁₉ 탄화수소로의 변환에 대한 선구적 연구를 발표했다. 이들은 다양한 전이 금속과 염기의 촉매 활성을 비교했고, Pd/C-K₃PO₄ 촉매 시스템이 가장 높은 촉매 활성을 보이는 것을 밝혀냈다. 145 °C, 20 h 조건으로 톨루엔 용매에서 ABE 혼합물이 반응했을 때 C₅-C₁₁ 케톤과 알코올의 총 수득률은 86%에 이르렀다. 발효된 당 용액에서 ABE 혼합물을 얻어내는 데 필요한 비용을 최소화하기 위해, 중국 Chinese Academy of Science의 Mu 교수팀은 Pd/C-KOH 또는 K₃PO₄와 물에서 반응을 수행했다. 물은 aldol condensation 반응 속도를 늦추는 것으로 알려져 있지만, 상당히 많은 양의 염기 존재 하에 180 °C, 24 h 조건에서 C₅-C₁₁ 케톤 생성물의 수득률을 70% 이상으로 얻는 데 성공했다.
- Pd-HT, Cu-HT와 같은 전이 금속-hydrotalcite 촉매도 관심의 대상인데, 그 이유는 최적 조건에서 과량의 n-부탄올이 있을 때 90% 이상의 높은 수득률을 보이기 때문이다. Toste 교수팀에 따르면, Pd-HT 촉매는 다른 촉매 시스템보다 더 낮은 비활성화 경향을 보였다.

○ C10이상 고탄소 바이오탄화수소 전구체 생합성 연구

- 세계 최고 수준의 바이오연료 연구소인 미국 에너지부(DOE) 협력 바이오에너지 연구소 (Joint BioEnergy Institute: JBEI)는, 2013년 고탄소함유 탄화수소 기반 차세대바이오연료 생산 연구로 2단계 (5년) (약 250억원/년) 진행하여 합성생물학과 대사공학을 이용한 차세대 바이오연료 생산기술을 중점적으로 연구하고 있으며, 바이오매스에서 직접 바이오연료를 생산할 수 있는 미생물을 개발함.
- DOE의 편딩과 프랑스의 토탈석유회사와 합작으로 고탄소함유 탄화수소 기반 차세대 바이

오 연료를 생산하는 Amyris Biotechnologies, LS9, 토탈 등 미래기술 구현을 위한 연구를 Airbus나 폭스바겐과 같은 엔진 회사들과 함께 진행되고 있음.

- 버클리 대학의 벨리시 교수 그룹에서는 발효당 이외의 이산화탄소를 이용하여, C10이상의 바이오탄화수소 물질을 생산하는 기술을 개발하였으며, 생산량 증대를 위해서 추가 기술개발을 하고 있음.

○ 텀핀계 화합물로부터 고탄소 연료 생산

- 미국 해군 전략무기센터(Naval air warfare center)의 Harvey 연구팀은 pinene의 이량화를 통한 C₂₀ 탄화수소 연료를 생산하는 방법을 연구함 (Energy Fuels 2010, 24, 267; Fuel 2012, 97, 560). 촉매화학적 전환을 통해 연료의 에너지 밀도를 높여서 고품질의 디젤 또는 항공유, 미사일 연료를 제조함.
- 중국 Tianjin 대학의 Zou 교수팀은 유사한 반응에 대해 MCM-41의 mesopore에 첨가된 산점을 활용하여 촉매 반응을 수행하여 pinene의 이량체를 제조함 (ChemCatChem 2012, 4, 1289).

○ 탄수화물 유래 퓨란계 화합물로부터 고탄소 디젤 생산 연구

- 스페인 ITQ의 Corma 교수팀은 헤미셀룰로오스에서 유래한 2개의 2-methyl furan 분자와 1개의 케톤 또는 알데히드 분자를 중합시키는 hydroalkylation, alkylation을 통해 고탄소 화합물을 만들고 여기에서 C10 이상의 고탄소 탄화수소를 만드는 공정을 제안함 (ChemSusChem 2011, 4, 1574; Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 2375). Sylvan process라 명명된 이 반응은 고탄소 디젤을 생산할 수 있는 방법으로 활용되기 시작함.
- 또한, 중국 Dalian Institute of Chemical Physics의 Zhang 교수팀은 유사하게 2-methyl furan으로부터 고탄소 디젤을 생산하는 연구를 수행함 (ChemSusChem 2012, 5, 1958).

○ 탄수화물 유래 퓨란계 화합물로부터 방향족 화합물 제조 연구 동향

- 미국 Univ. of Massachusetts의 P. J. Dauenhauer 교수팀은 C6 슈가로부터 유도된 2,5-dimethylfuran(DMF)을 에틸렌(ethylene)과의 고리화 첨가반응(cycloaddition)을 통하여 파라자일렌(para-xylene)을 합성하였다고 보고함. 제올라이트 Y 촉매와 반응 용매가 없는 조건에서 최고 75%의 p-xylene 선택도 (90% DMF 전환율)를 얻음.
- 미국 Honeywell UOP의 T. A. Brandvold 박사팀도 DMF와 ethylene의 cycloaddition 반응을 통하여 파라자일렌을 합성하였다고 보고함. 산 처리한 활성탄과 제올라이트 촉매를 가지고 최고 30 - 65%의 이론적 파라자일렌 수율을 획득하였다고 보고함.
- 미국 Univ. of California-Berkeley의 F. Dean Toste 교수팀은 에틸렌 대신 바이오디젤 부산물인 글리세롤로부터 유도될 수 있는 아크롤린(acrolein)을 사용하여 파라자일렌을 합성하였다고 보고함. 총 4 단계의 반응(DMF와 acrolein의 cycloaddition, oxidation, dehydration, decarboxylation)을 통하여 파라자일렌을 합성하였고, 최고 수율은 34%인 것으로 보고됨.

○ 리그닌 액화 공정 관련 연구 동향

- 스웨덴 Chalmers 공과대학의 M. Maschietti 교수 연구진은 아임계수 조건(350°C, 25MPa)에서 크라프트 리그닌의 분해 반응을 수행하였음. 공용매로 4% 내외의 페놀을 이용하고 탄산칼륨을 촉매로 이용하였을 때 70% 수준의 액화 수율(건조 전)을 얻을 수 있는 것으로 보고됨.
- 캐나다 Western 대학교의 C. Xu 교수 연구진은 300–350°C의 온도에서 organosolv 리그닌의 분해 반응을 수행하였음. 물과 에탄올을 용매로 이용하였고 루테튬과 니켈을 수소화 촉매로 이용하여 70% 수준의 액화 수율(아세톤-메탄올 추출)을 달성하였고 페놀 수지의 원료로 활용할 수 있음을 보였음.
- 프랑스 IFP Energies Nouvelles의 J. Barbier 박사 연구진은 370–390°C의 온도에서 리그닌 및 모델 화합물의 분해를 수행하였음. 물만을 용매로 사용하고 촉매를 사용하지 않는 조건에서 수용성 화합물 수율(탄소 수율)은 최대 30%, 메탄올 추출 성분은 60% 수준의 수율을 얻은 것으로 보고되었음.

제 2 절 국내 기술개발 동향

○ C5 이상 탄화수소 생산을 위한 C2–C4 바이오화합물 생산

- GS 칼텍스와 KAIST 이상엽 교수 연구팀이 공동으로 고성능의 바이오부탄올 생산용 균주를 개발하는 등 C4 알코올 직접 이용을 위한 연구가 진행된 바 있음.
- KIST 청정에너지연구센터는 목질계 바이오매스로부터 부티르산을 생산하고 이를 부탄올로 전환하는 바이오화합융합 기술 개발 연구를 진행하고 있음.
- 하지만, C5 이상 탄화수소 생산을 위한 기존의 C2–C4 바이오화합물 생산 최적 미생물 개발 및 생산량 조절에 대한 연구는 미미함.

○ 바이오 생성물 기반 고탄소 연료전구체 제조 기술 개발

- 국내에 바이오 기반의 부탄올, 에탄올 생산 연구는 일부 연구소와 기업을 중심으로 진행되었으나 아세톤-에탄올-부탄올을 원료로 Aldol 반응을 통한 고탄소 연료 전구체에 대한 연구는 아직 진행된 바 없음.

○ C10이상 고탄소 바이오탄화수소 전구체 생합성 연구

- 미생물을 이용한 아이소프레노이드계 화합물을 생산하는 연구는 국내에서는 카로테노이드, 진세노이드, 라이코펜 등 식용 및 약용 연구를 수행한 적이 있으나, 아이소프레노이드 및 그 유도화합물을 이용한 바이오연료의 생산 연구는 거의 없음.
- 경상대 김선원 교수 연구팀은 대장균에서 Mevalonate 경로를 재구성하여, 약품 전구물질 또는 고에너지 연료 전구물질인 파넨솔 (Farnesol)의 물질을 실험실 수준에서 생산한 바

있으나 (2010년), 학문적 지식과 생물학적 전환에 그치고 연료화 업그레이딩 융합기술 개발은 이루어지지 않고 있음.

- 카이스트 이상엽교수연구팀은 대장균을 대사공학적으로 재조합하여 가솔린 연료를 대체할 수 있는 short-chain hydrocarbon 물질을 생합성하는 것을 세계최초로 성공하였으며, 앞으로 생산량 증대의 연구개발을 기대하고 있음.

○ 탄수화물 유래 퓨란계 화합물로부터 고탄소 디젤 생산 연구 동향

- 국내에서 헤미셀룰로오스 유래 화합물로부터 다양한 플랫폼 화합물을 제조하는 연구과제는 많이 진행된 바 있으나, 주로 정밀화학제품이나 저분자 연료 생산에 집중하고 있음. 본 제안기술과 같이 고탄소 디젤의 생산 기술을 개발한 바 없음.
- 한국생산기술연구원은 퓨란계 화합물로부터 올리고머, 고분자 등을 생산하여 고부가 화학 제품으로 사용하는 연구를 수행한 바 있음.

○ 탄수화물 유래 퓨란계 화합물로부터 방향족 화합물 제조 연구 동향

- 국내에서 탄수화물 유래 퓨란계 화합물로부터 방향족 화합물을 생산하는 연구는 보고된 바 없음.

○ 리그닌 액화 공정 관련 연구 동향

- 연세대학교 최항석 교수 연구진은 다양한 고체상 촉매를 활용하여 크라프트 리그닌의 열분해 반응에 대한 연구를 수행하였음. 470-560°C의 반응 온도에서 30% 내외의 바이오오일 수율을 얻은 것으로 보고되었으며, 촉매의 종류에 따른 바이오오일 성분의 차이를 밝혔음.
- 서울대학교 최준원 교수 연구진은 아임계 및 초임계 에탄올을 이용한 organosolv 리그닌의 해중합 반응에 대한 연구를 수행하였음. 반응 온도 350°C, 반응 시간 40분의 조건에서 약 9.7%의 수율로 페놀계 화합물을 얻을 수 있는 것으로 보고됨.

표 1. 국내외 연구현황 요약표

연구수행기관	연구개발의 내용	연구개발성과의 활용현황
UC Berkeley	ABE 발효 및 추출, 추출된 ABE의 촉매 반응을 통한 C5-11 케톤계 바이오연료 합성	논문, 특허 (Nature 2012, 491, 235 - 239)
GS 칼텍스 & KAIST	고성능의 바이오부탄올 생산용 균주 개발	논문, 특허
KIST	목질계 바이오매스로부터 부티르산 생산 및 이를 이용한 부탄올 전환	논문, 특허
미국 Univ. of Wisconsin-Madison	Sorbitol 기반 다단계 연속반응을 통한 고탄소 연료합성	논문 게재 (Green Chem 2010)
UC Berkeley	대장균을 이용한 고탄소 탄화수소 개발	논문 (Nat. Commun. 2011), 특허
KAIST	대장균을 이용한 가솔린 생산 기술 개발	논문, 특허
JBEI/Amyris	효모균을 이용한 고탄소 탄화수소 개발	특허
서울대학교 (이학래)	국산재 고도이용을 위한 펄핑시 헤미셀룰로오스 추출 및 활용	미활용
(주)보락 (신현승)	목질계 바이오매스를 이용한 xylose, arabinose, cellulose 생산 공정 개발	미활용
코오롱인더스트리 (이효규)	작물계 원료로부터 푸르푸랄을 생산하는 신공정 개발	미활용
UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA (스페인)	퓨란계 화합물의 중합후 연료화 제안	US 13/714,542
Univ. of Massachusetts at Amherst	C6 슈가 유래 2,5-디메틸퓨란으로부터 에틸렌과의 첨가고리화 및 탈수 반응을 통한 파라자일렌 제조	ACS Catal. 2012, 2, 935
Honeywell UOP	Carbohydrate route to para-xylene and terephthalic acid	US20100331568 A1
Univ. of California at Berkeley	2,5-디메틸퓨란과 acrolein의 첨가고리화 반응을 통한 p-xylene 제조	Chem. Eur. J. 2011, 17, 12452
Chalmers University of Technology (스웨덴), Metso Power AB (스웨덴)	CSTR 반응기에서 크라프트 리그닌의 수열분해를 통한 바이오오일 제조	발전 연료로써의 바이오오일 활용 방법 연구
Western University (캐나다)	수열 분해를 이용한 리그닌으로부터 방향족 단량체의 회수	리그닌 유래 페놀 화합물을 이용한 페놀 수지의 합성 연구
IFP Energies Nouvelles (프랑스)	수열분해 반응을 통한 리그닌 모델 화합물 및 리그닌의 분해 연구	리그닌 유래 방향족 화합물을 이용한 석유 기반 화학 물질 대체 연구

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 C5 이상 탄화수소 생산을 위한 C2-C4 바이오화합물 생산

1. 연구 목적 및 내용

확보된 전처리 당화액의 주요 당성분은 글루코오스, 자일로스, 만노스 등이며, 이와 같은 바이오매스 유래 전처리 당화액을 이용한 C2~C4 바이오화합물 (아세트, 에탄올, 부탄올) 발효 생산에 대한 연구는 전세계적으로 활발히 진행되고 있다. 이런 연구에 활용되고 있는 다양한 미생물 중, Clostridium 종은 대표적인 바이오화합물 생산 균주로 알려져 있다.

따라서, 단당류를 사용하여 C2~C4 바이오화합물 발효 생산이 가능하다고 널리 알려진 Clostridium 균주를 기준으로 삼아, 새로운 C2~C4 바이오화합물 발효 생산 균주를 하수 슬러지로부터 스크리닝하고 선별하는 연구를 시도하였다. 미생물 발효를 통해 C2~C4 바이오화합물 생산한다고 알려진 Clostridium속 균주들은 유기산인 아세트산 첨가시 균주의 생육과 바이오화합물 생산이 증진된다고 알려져 있다. 따라서, 본 연구에서는 아세트산을 첨가하여 Clostridium속 균주들을 이용하여 C2-C4 생산 효율을 높이하고자 하였다.

2. 연구 방법

가. C2~C4 바이오화합물 생산을 위한 발효 균주 선별

문헌조사를 통해 바이오화합물 발효 생산 모델로 선정된 *C. beijerinckii* NCIMB 8052 균주의 발효 경향을 살펴보기 위해 RCM 배지에서 1, 2차 전배양 후, 변형된 P2 배지에서 본배양을 수행하였다. 본 배양에 사용된 배지는 리터당 5 g 효모추출물, 0.2 g 황산마그네슘, 0.01 g 황산망간, 0.01 g 황산철, 0.01 g 염화나트륨, 0.5 g 제1인산칼륨 (KH₂PO₄), 0.5 g 제2인산칼륨 (K₂HPO₄), 2 g 아세트산암모늄이 포함되어 있으며, 탄소원으로는 바이오매스에 다량 함유되어 있는 글루코오스 및 자일로스를 사용하였다. 배지의 초기 pH는 1 N 수산화칼륨을 이용하여 6.0~6.7로 조정되었으며, 배지의 혐기 상태를 조성하기 위해 아르곤 가스를 이용한 기체치환 후 섭씨 121도에서 15 분 멸균 후 실험에 사용하였다. 본 배양은 멸균된 배지에 5% (v/v) 2차 전배양액을 접종한 후, 진탕 배양기에서 섭씨 37도, 150 rpm의 회전 속도로 배양하며, 균주의 생육 및 발효산물을 분석하였다.

새로운 C2~C4 바이오화합물 발효 생산 균주의 스크리닝을 위하여, 본 연구에서는 서울시 폐수처리장의 혐기하수조에서 확보된 환경시료를 사용하였으며, 수거 직후 혐기 및 냉장

상태로 보관·운송되어 12 시간 이내에 미생물 스크리닝에 사용되었다. 균주의 분리를 위해 1 g의 하수 슬러지를 상기 변형 P2 배지 20 mL가 포함된 serum bottle에 현탁한 후, 그람음성균을 배제한 포자생성균을 확보하기 위해 섭씨 80도 건조 오븐에서 30 분간 정치열처리를 수행하였다. 그 후, serum bottle을 섭씨 37도, 150 rpm 조건의 진탕배양기로 옮겨 1 주일 배양하여 미생물 배양액을 확보하였다. 확보된 배양액은 106~108 cfu/mL 수준으로 희석되어, 10 g/L 부탄올과 5 g/L 글루코오스가 첨가되어 준비된 변형 P2 한천배지에 각각 100 µL 평판 도말되어 섭씨 37도에서 48 시간 정치배양되었다. 한천배지에서 확보된 단일 콜로니를 다시 변형 P2 배지에 접종하여 18~24 시간 배양한 후, 배양액을 50% 멸균 글리세롤액과 1:1 (v/v) 비율로 혼합하여 영하 80도 급속냉동고에 보관하고 실험에 사용하였다. 분리 균주의 발효생산 방법은 상기 *C. beijerinckii* NCIMB 8052 균주의 발효 방법과 동일하며, 탄소원의 변화가 있을 시 별도 기재하였다.

나. C2~C4 바이오화합물 생산 증가를 위한 아세트에이즈 영향 평가

C2~C4 생산 균주로는 기존 연구를 통해 얻어진 *Clostridium* WA와 *C. acetobutylicum* ATCC 824 균주를 이용하였다. 두 미생물 모두 2차 계대 배양한 시료를 실험에 이용하였다. 또한, 클로스트리디움 베이저린키(*Clostridium beijerinckii*, 영국 국립 산업 및 해양 박테리아 은행(The National Collection of Industrial, food and Marine Bacteria), NCIMB 8052)도 이용하여 test 했으며, 2차 계대 배양 후 실험에 이용하였다. 부탄올 발효배지로는 *Clostridium* WA의 경우 배지 총 부피 1리터당 20 g의 글루코스, 5 g의 효모 추출물, 0.2 g의 황산마그네슘, 0.01 g의 황산망간, 0.01 g의 황산철, 0.01 g의 염화나트륨, 0.5 g의 제1 인산칼륨(KH₂PO₄), 0.5 g의 제2 인산칼륨(K₂HPO₄), 2 g의 아세트산암모늄(ammonium acetate)를 포함하는 배지를 사용하였고, *C. acetobutylicum* ATCC 824의 경우 리터당 60 g의 글루코스, 1 g의 효모 추출물, 0.2 g의 황산마그네슘, 0.01 g의 황산망간, 0.01 g의 황산철, 0.01 g의 염화나트륨, 0.5 g의 제1 인산칼륨(KH₂PO₄), 0.5 g의 제2 인산칼륨(K₂HPO₄), 2 g의 아세트산암모늄(ammonium acetate)을 포함하는 배지를 사용하였다. *C. beijerinckii* 경우 배지 총 부피 1리터당 60 g의 글루코스, 1 g의 효모 추출물, 0.2 g의 황산마그네슘, 0.01 g의 황산망간, 0.01 g의 황산철, 0.01 g의 염화나트륨, 0.5 g의 제1 인산칼륨(KH₂PO₄), 0.5 g의 제2 인산칼륨(K₂HPO₄), 2 g의 아세트산암모늄(ammonium acetate)를 포함하는 배지를 사용하였다. 상기 각 배지는 아르곤 가스를 이용하여 기체치환 후 섭씨 121도에서 15분 멸균 후 실험에 사용하였다. 아세트산의 효과를 보기 위해 대조군이 되는 배지에는 아세트산암모늄을 황산암모늄(ammonium sulfate)으로 대체하였다. 상기 각 배지는 초기 pH를 3 N 수산화나트륨을 이용하여 6.5로 조정된 뒤, 아르곤 가스를 이용하여 기체치환 후 섭씨 121도에서 15분 멸균 후 실험에 사용하였다.

상기 배지를 이용하여 각각의 균주가 5% 접종하여 배양기에서 섭씨 37℃의 온도 및 200

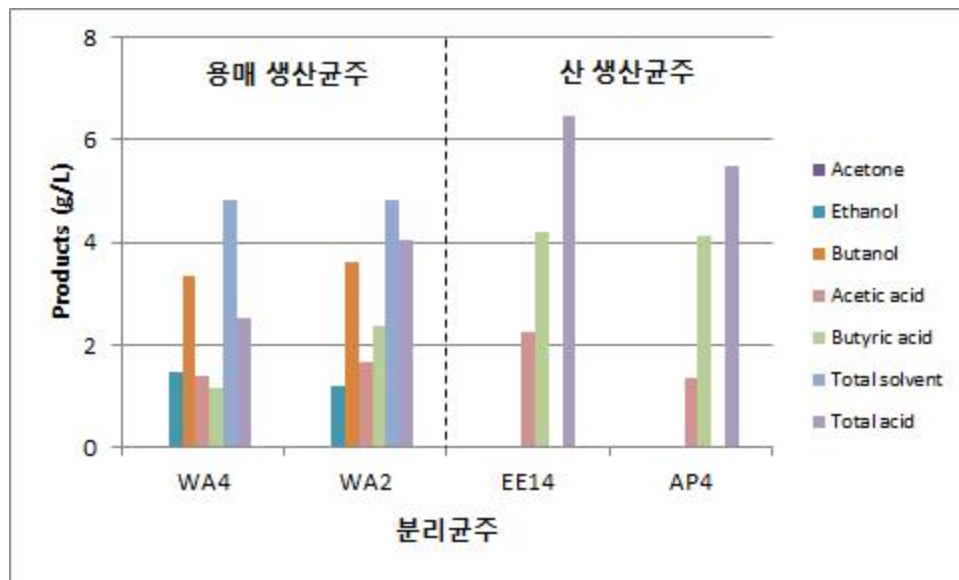
rpm의 회전 속도로 배양하며 균주의 생육을 관찰하였다. 미생물 생장은 분광광도계 (UVmini-1240, SHIMAZU)로 600 nm에서의 흡광도를 측정하였다. 아세톤, 에탄올, 및 부탄올의 농도는 불꽃 이온화 검출기(flame ionized detector)가 설치된 가스 크로마토그래피 (Agilent technology 6890N Network GC system)로 분석하였으며, 글루코스와 아세트산 그리고 부티르산의 농도는 액체크로마토그래프 (Agilent model 1200 liquid chromatograph)로 분석하였다.

3. 결과 및 토의

가. C2~C4 바이오화합물 생산을 위한 발효 균주 선별

상시 스크리닝 방법을 통하여 하수 슬러지로부터 수집 종의 균주가 분리되었으며, 각각의 균주의 바이오화합물 생산 성능을 살펴보기 위해, 20 g/L 글루코오스가 유일 탄소원으로 포함된 변형 P2 배지에서 30~50 시간 배양 후 발효산물을 분석하였다.

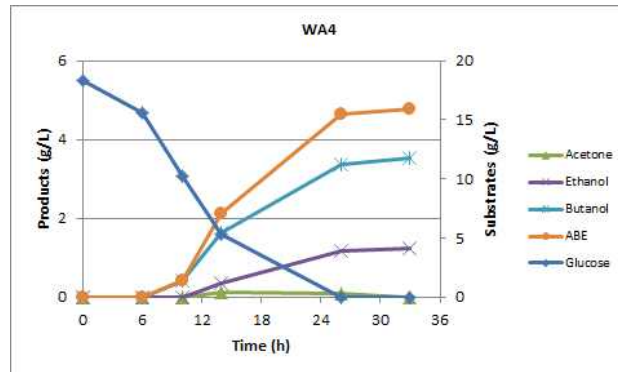
분석 결과에 기반하여, 분리균주는 바이오화합물 중 용매를 주요 산물로 생산하는 균과 산을 주요 산물로 생산하는 균으로 구분되었으며, 각 군에서 생산성이 높은 WA4, WA2, EE14, AP4 균주의 주요 발효산물은 아래 그림과 같다.



<분리균주의 주요 발효산물>

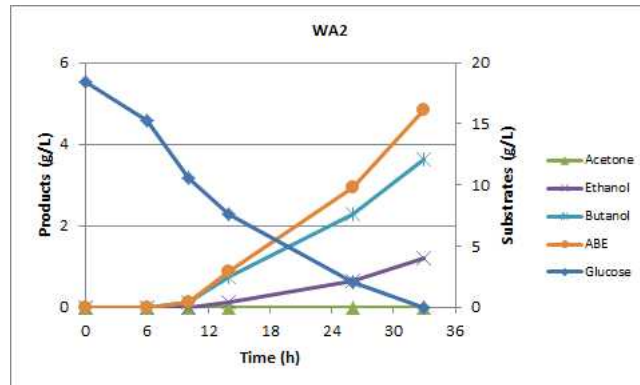
본 연구의 목적에 따라, 용매 생산균주 중 가장 높은 생산성을 보인 WA4와 WA2가 후보 균주로 선정되었으며, 후속 실험을 진행하여 발효 경향을 분석하였다. 분리균주 WA4는 32 시간 동안 18 g/L 글루코오스를 소모하여, 660 nm 광학밀도 기준 8 이상 생육하여, 주요 산물로 부탄올 및 에탄올을 각각 3.5, 1.2 g/L 생산하였다 (아래 그림). 아세톤의 경우 가

스크로마토그래피 분석에서 미량 검출되었다. 사용된 탄소원 대비 생산물의 수율은 0.26 g/g 수준으로 확인되었다.



<글루코오스가 유일 탄소원으로 사용된 분리균주 WA4의 발효 경향>

분리균주 WA2는 32 시간 동안 18 g/L 글루코오스를 소모하여, 660 nm 광학밀도 기준 5 수준의 생육을 나타냈으며, 주요 산물로 부탄올 및 에탄올을 각각 3.6, 1.2 g/L 생산하였다 (그림 04). WA4 분리균주와 마찬가지로 발효산물 중 아세톤은 가스크로마토그래피 분석에서 무시할만한 수준으로 미량 검출되었으며, 사용된 탄소원 대비 생산물의 수율은 0.26 g/g 수준으로 WA4 분리균주와 유사하였다.

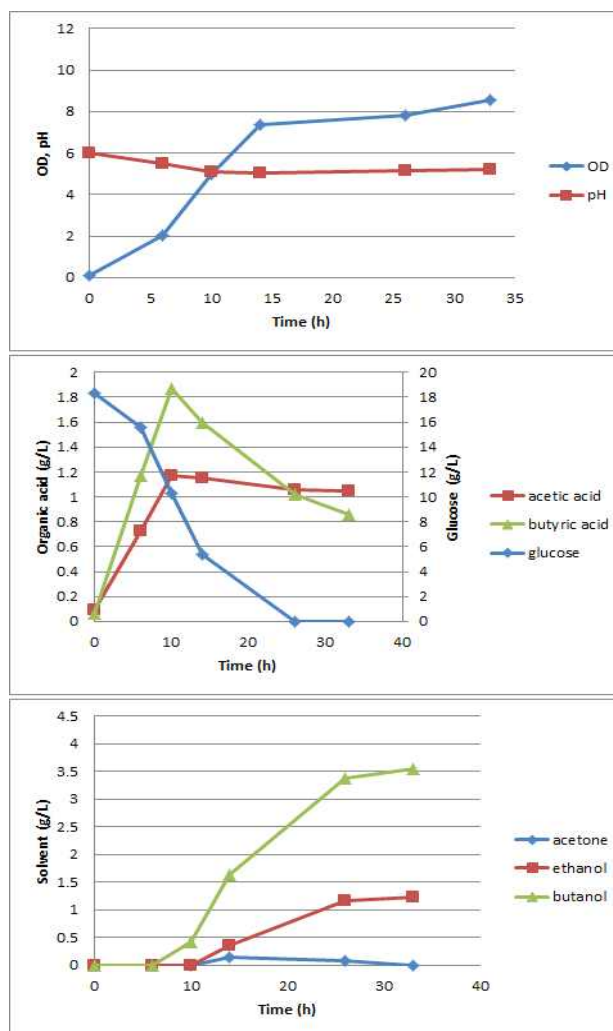


<글루코오스가 유일 탄소원으로 사용된 분리균주 WA2의 발효 경향>

결론적으로, 하수 슬러지로부터 다양한 종류의 탄소원 (글루코오스, 자일로스)을 사용하여 C2~C4 바이오화합물을 발효 생산할 수 있는 새로운 균주를 2 종 (WA4, WA2) 확보하였다. 특히 확보된 균주는 글루코오스와 자일로스가 혼합된 탄소원을 사용할 경우, 바이오화합물 발효 생산 연구에서 많이 사용되고 있는 *C. beijerinckii* NCIMB 8052 보다 높은 균체량 및 유사한 수준의 생산 수율을 나타냈다. 따라서 본 연구를 통해, 바이오매스 유래 탄소원을 이용해 효과적인 C2~C4 바이오화합물을 생산할 수 있는 균주가 확보되었음이 확인되었다.

나. C2~C4 바이오화합물 생산 증가를 위한 아세트이트 영향 평가

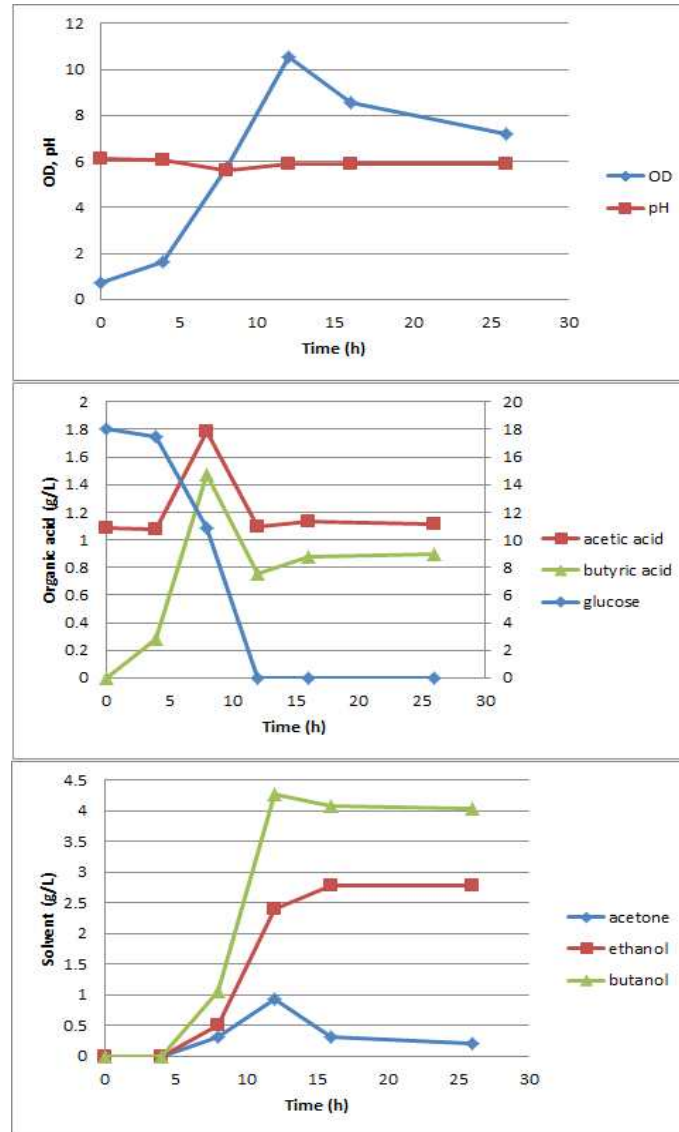
아세트산 첨가에 의한 C2~C4화합물 생산 증진 효과를 확인하기 위해 Clostridium WA4 균주를 이용하여 발효 경향을 확인 하였다. 아래 그림은 아세트산이 없는 배지에서 Clostridium WA의 균주 생육 및 발효 경향을 확인한 결과이다. 균주의 성장은 OD 기준으로 8.6까지 도달하는 것을 확인하였고, 18.3 g/L의 글루코스를 26시간만에 소모하는 것을 알 수 있다. 발효산물의 경우, 아세트산과 부티르산을 10시간까지 생산하다가 solvent 생산으로 re-assimilation되는 것으로 보여지며, 1.2 g/L의 에탄올과 3.5 g/L의 부탄올을 생산하여 총 4.7 g/L의 알코올 (알코올 생산 수율: 0.26 g/g)을 생산하는 것을 확인하였다.



<아세트산이 없는 배지에서의 Clostridium WA4의 생육 및 발효 경향>

하지만, 아세트산을 첨가한 배지에서는 (아래 그림) 최대 균주 성장이 OD기준 10.5로 18% 증가하였고, 글루코스 소모 측면에서 최대 이용속도가 아세트산을 안넣은 경우(1.2

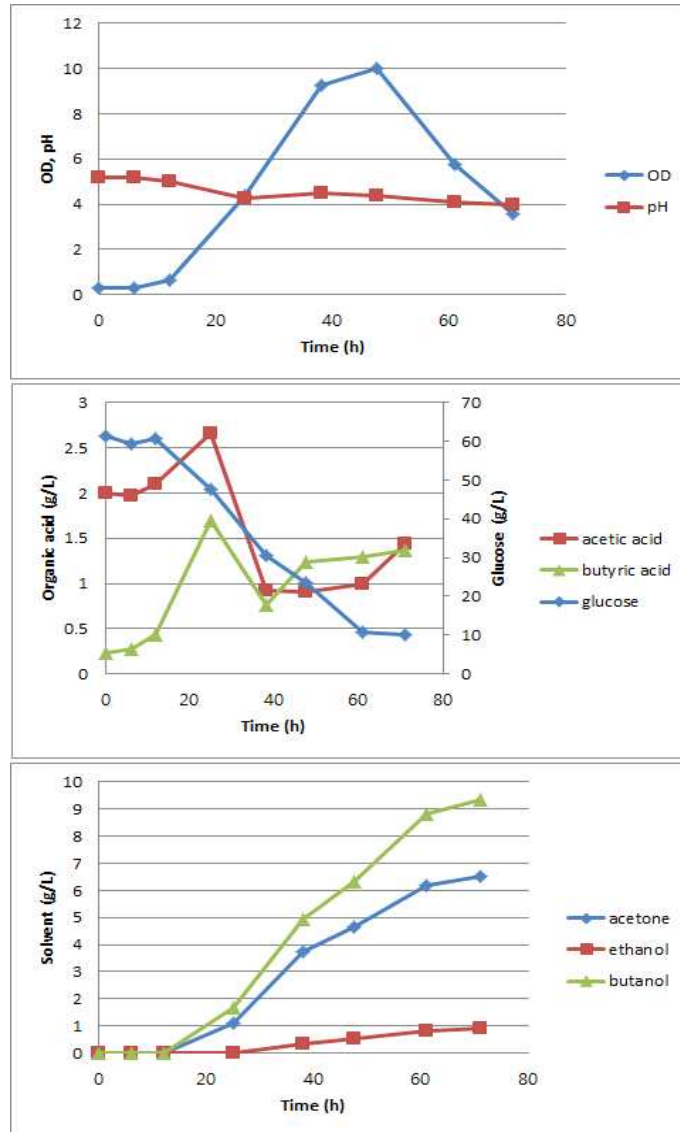
g/L/h, 10~14 시간) 보다 아세트산을 넣은 경우 (2.7 g/L/h, 8~12 시간) 2.2 배 빨라진 것을 알 수 있다. 알코올 생산의 경우 0.2 g/L의 아세톤과 2.8 g/L의 에탄올, 그리고 4.0 g/L의 부탄올을 생산하여 총 7.0 g/L의 C2~C4 화합물 생산으로 아세트산을 넣지 않은 경우에 비하여 33% 증가하였고, 알코올 생산 수율 역시 0.39 g/g으로 33% 증가되었다 (아래 그림).



<아세트산이 포함된 배지에서의 Clostridium WA4의 생육 및 발효 경향>

상기 결과와 같이 아세트산은 Clostridium WA4 배양에 상당히 긍정적인 효과를 보이는 것을 확인하였다. 하지만 아세톤은 가솔린 대체를 위한 C5 중합물 반응에 매우 중요한 물질인데, Clostridium WA4은 대사산물 중 아세톤의 생산이 미비하기 때문에 추가적으로 아세톤을 생산한다고 알려진 Clostridium acetobutylicum ATCC 824를 이용하여 균주 생육과 발효 경향을 확인하였다.

아세트산이 포함된 배지에서의 *C. acetobutylicum* ATCC 824의 생육 결과는 아래 그림과 같다. 배양 결과, *C. acetobutylicum*은 71시간 동안 51.02 g/L의 글루코스를 이용하여 6.5 g/L 아세톤과 1.0 g/L의 에탄올 그리고 9.4 g/L의 부탄올을 생산하여 16.9 g/L의 총 C2~C4 화합물을 생산하였다.

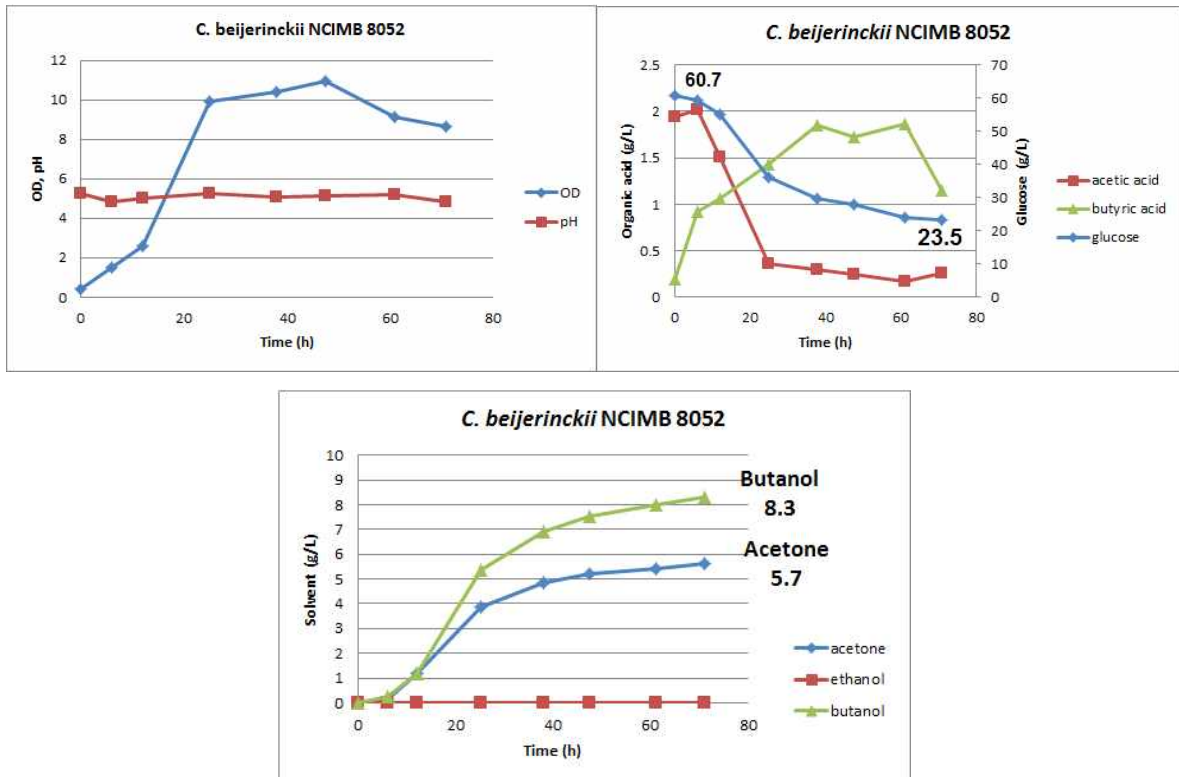


<아세트산이 포함된 배지에서의 *C. acetobutylicum* ATCC 824의 생육 및 발효 경향>

상기 결과와 같이 *C. acetobutylicum* ATCC 824은 아세트산이 있는 배지에서 아세톤을 포함한 C2~C4 바이오화합물을 0.33 g/g의 수율로 생산함을 확인하였다.

글루코스 60 g/L가 포함된 배지에서 *C. beijerinckii*의 생육 결과는 아래 그림과 같다. *C. beijerinckii*의 경우, 6시간 이후 solventogenesis로 전환되며 acetic acid를 re-assimilation 시키며 acetone과 butanol을 생산하는 것을 알 수 있다. butyric acid의 경

우 acetic acid와는 달리 엄격하게 assimilation되지는 않으나 solvento-genesis phase로 넘어간 6시간 이후 그 생산성이 절반 가량으로 줄어드는 것을 확인 할 수 있다. 발효 종료 시점인 71시간 이후 리터당 37.2 g의 글루코스를 이용하여 부탄올 8.3 g/L와 아세톤 5.7 g/L를 생산하여 총 14 g/L 생산한 것을 확인하였다. 즉, 상기 균주로부터 얻어진 ABE의 수율을 확인하였을 때, *C. beijerinckii*를 발효한 경우 $14.0/37.2 = 0.38 \text{ g/g}$ 의 수율을 얻었다.



<*C. beijerinckii*의 성장 및 발효산물 패턴>

4. 결론

*C. beijerinckii*을 이용하여 글루코스로부터 아세톤, 부탄올을 성공적으로 생산하였으며 수율이 0.38 g/g으로 목표치인 0.35 g/g 이상을 달성하였다.

제 2 절 바이오 생성물 기반 고탄소 연료전구체 제조 기술 개발

1. 연구 목적 및 내용

최근 신재생 에너지 원료로서 바이오연료의 기술 개발에 많은 관심이 집중되고 있다. 에탄올과 1-부탄올은 잘 알려진 상업화된 바이오연료로서, 당 발효로부터 생성되고 석유 기반의 가솔린 또는 디젤과 혼합되어 사용된다. 그러나 에탄올과 1-부탄올은 낮은 에너지 함량, 높은 증기압, 부식성, 그리고 수용성 등과 같은 물리적 특성 때문에 화석연료로 대체될 수 없다. 따라서 바이오매스 유래 플랫폼 화학 물질로부터 가솔린, 제트 연료 그리고 디젤 범위의 더 높은 탄소 수의 알케인 합성이 관심을 끌고 있다. 이 접근법 중 하나는 당의 발효 생성물인 아세톤, 부탄올 그리고 에탄올 혼합물 (ABE)을 더 긴 탄소 사슬 물질 (C_5-C_{11})로 만드는 것이다. 이는 아세톤과 에탄올 또는 부탄올의 연속된 aldol condensation (α -alkylation) 반응 후 생성물의 hydrodeoxygenation 반응을 통해 탄화수소가 형성되는 반응을 이용한다 (Scheme 2.1).

케톤과 일차 알코올의 α -alkylation 반응은 알코올을 알데하이드로 산화시켜 수소를 잃는 방식으로 진행된다. 생성된 알데하이드와 케톤 사이에서 aldol condensation 반응이 뒤따라 일어나면서 α,β -불포화 케톤을 형성한다. 그 다음, 불포화 케톤은 첨가된 수소에 의해 포화 케톤 또는 알코올로 환원된다. 따라서 이 반응은 산화, 환원을 위한 전이금속과 aldol condensation 반응을 위한 염기로 구성된 촉매 시스템을 요구한다.

이 반응을 위한 균일 또는 불균일 전이 금속-염기 촉매 쌍 조합은 다양하다. 전이 금속 촉매는 수소 이동에 관여하고, 미네랄 염기, 유기 염기 또는 고체 염기 촉매는 aldol-condensation 반응을 일으킨다. 대표적인 예로는 $RuCl_2(-PPh_3)_3$ 와 KOH, $[Ir(cod)Cl]_2/PPh_3$ 와 KOH, 그리고 Pd/AlO(OH)와 K_3PO_4 가 있다.

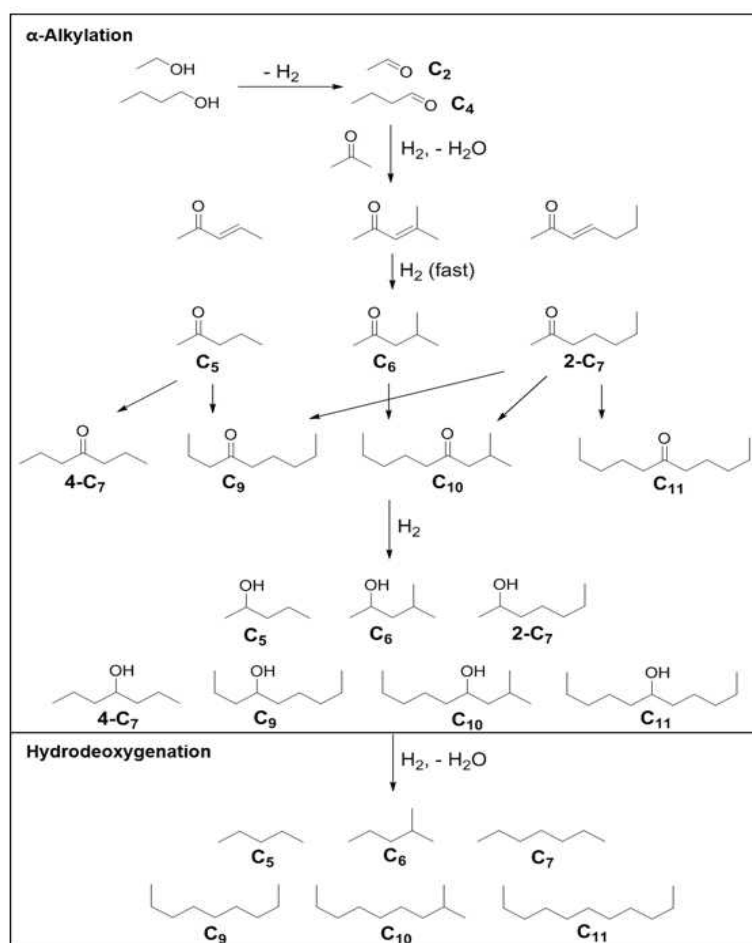
최근에, Anbarasan et al. 은 ABE 혼합물의 C_5-C_{19} 탄화수소로의 변환에 대한 선구적 연구를 발표했다. 이들은 다양한 전이 금속과 염기의 촉매 활성을 비교했고, Pd/C- K_3PO_4 촉매 시스템이 가장 높은 촉매 활성을 보이는 것을 밝혀냈다. 145 °C, 20 h 조건으로 톨루엔 용매에서 ABE 혼합물이 반응했을 때 C_5-C_{11} 케톤과 알코올의 총 수득률은 86%에 이르렀다. 발효된 당 용액에서 ABE 혼합물을 얻어내는 데 필요한 비용을 최소화하기 위해, Xu et al. 은 Pd/C-KOH 또는 K_3PO_4 와 물에서 반응을 수행했다. 물은 aldol condensation 반응 속도를 늦추는 것으로 알려져 있지만, 상당히 많은 양의 염기 존재 하에 180 °C, 24 h 조건에서 C_5-C_{11} 케톤 생성물의 수득률을 70% 이상으로 얻는 데 성공했다.

Pd-HT, Cu-HT와 같은 전이 금속-hydrothermalite 촉매도 관심의 대상인데, 그 이유는 최적 조건에서 과량의 n-부탄올이 있을 때 90% 이상의 높은 수득률을 보이기 때문이다. Sreekumar et al. 에 따르면, Pd-HT 촉매는 다른 촉매 시스템보다 더 낮은 비활성화 경향

을 보였다. 뿐만 아니라, KOH 또는 K_3PO_4 와 비교했을 때, 반응 온도가 더 높았음에도 불구하고, 생성 혼합물에 대한 염기 성분의 침출이 무시될 정도였다. 최근에 Onyestyak et al.은 Pd-HT 촉매 시스템을 아세톤과 에탄올의 기체상 연속 반응에 적용했다.

반면, aldol condensation 및 hydrodeoxygenation 반응 동안 같은 당량의 물이 함께 생성된다. 생성된 물은 염기 촉매 (KOH 또는 K_3PO_4)를 녹임으로써 불균일 촉매의 작용을 막을 수 있다.

본 연구에서는 용매가 없는 조건에서 C_5 - C_{11} n-알케인을 생성하기 위해 ABE 혼합물의 α -alkylation 반응과 연속된 hydrodeoxygenation (HDO) 반응에 대한 새로운 불균일 촉매 시스템인 Pd/C-CaO를 소개하고자 한다. 촉매의 양, 반응 온도, 반응 시간이 C_5 - C_{11} 생성물의 총 수득률에 미치는 영향을 조사했다. Alkylation 반응 후, XRD, TGA, XPS, TEM을 이용하여 촉매를 분석하여 촉매 비활성화에 대한 원인을 연구했다. 관찰된 현상에 근거하여, 촉매를 여러 번 재사용하는 동안 촉매 활성을 유지할 수 있는 Pd/C-CaO 촉매의 재활성화 방법이 제안되었다.



Scheme 2.1. α -alkylation 및 hydrodeoxygenation 반응을 통한 아세톤-부탄올-메탄올

(ABE)의 바이오가솔린으로의 전환.

2. 연구 방법

가. 실험에 사용된 물질

무수 등급의 아세톤, 부탄올, 에탄올은 Aldrich Chemical 회사로부터 구매하였고, Pd/C (5 wt%)와 포타슘 하이드록사이드 (KOH), 포타슘 포스페이트 (K_3PO_4), 포타슘 카보네이트 (K_2CO_3), 칼슘 옥사이드 (CaO)와 같은 염기 촉매는 다른 촉매 전구체와 함께 Sigma-Aldrich로부터 얻었다. 용매는 J.T. Maker에서 받아서 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

CaO는 사용 전에 800 °C에서 3시간 동안 하소시켰다. 마그네슘 옥사이드, 란타넘 옥사이드, Mg^{2+}/Al^{3+} 원자 비가 3인 Mg-Al hydrotalcite (HT)는 공침법으로 준비하였다.

나. 실험에 사용된 기기

GC 분석은 HP-5 모세관 컬럼 ($30\text{ m} \times 0.32\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$)과 FID 검출기가 장착된 Agilent 7890A GC로 수행하였다. 반응 후 모든 화학 구성성분의 GC 스펙트럼은 Fig. 3에 제공된다. 생성물의 구조는 GC-MS (HP 6890 GC, 5973 Mass spectrometer)를 이용하여 확인했다. X-선 회절 패턴 (XRD)은 Shimadzu X-선 회절 분석기 (XRD-6000, Japan)에 기록되었는데, 이 기기는 $10\text{--}90^\circ$ 에서 2θ 각도를 가진 니켈 필터된 CuK α 방사선을 사용한다. 열중량분석 (TG) 곡선은 TA 기기 (SDT-2960, USA)를 사용하여 측정하였다. X-선 광전자 스펙트럼 (XPS, PHI 5800 ESCA)은 284.6 eV에서 C (1s) 피크에 대해 보정된 단색화장치 (Al K α source)로부터 얻어졌다. TEM (transmission electron microscopy, 투과전자현미경) 이미지는 120 kV에서 전계 방출형 H-7600 전자 현미경을 이용해서 촬영되었다. Brunauer-Emmet-Teller (BET) 표면적은 Belsorp-mini II 기기 (BEL Inc., Japan)에 의해 결정되었다.

다. 실험 반응

(1) ABE 혼합물의 α -alkylation 반응

아세톤 (1.33 g, 23 mmol), 부탄올 (2.74 g, 37 mmol), 에탄올 (0.46 g, 10 mmol), CaO (0.52 g, 9.2 mmol), 5 wt% Pd/C (0.84 g, 0.1 mmol) 혼합물을 고압 반응기에 넣고 20 h 동안 180 °C에서 ABE 혼합물의 α -alkylation 반응을 진행시켰다. 반응 후, 반응기는 항온 수조에 넣고 실온으로 빠르게 식혀주었다. 반응 용액은 12 g의 톨루엔과 섞어주고, 고체 촉매와 생성물 용액을 분리하기 위해 여과시켰다. ABE의 전환율과 생성물의 수득률은 내부표준물 용액

(1 wt% n-decane in toluene)과 함께 GC (Agilent)를 이용하여 얻었다. 전환율과 수득률의 계산은 반응물과 생성물의 검정선에 근거하여 결정했다.

(2) ABE 혼합물의 hydrodeoxygenation 반응

ABE 혼합물의 α -alkylation 반응 후, 연속된 hydrodeoxygenation 반응을 위해 20 h 동안 반응기에 H_2 가스를 가하고 270 °C 까지 가열시켰다.

3. 결과 및 토의

가. 염기 촉매 선택

Pd/C-염기 촉매 혼합물을 이용해서 아세톤과 에탄올, 1-부탄올의 alkylation 반응을 진행시켰다. 전체 반응식은 Scheme 2.1에 나타나 있다. Pd/C는 ABE 혼합물의 α -alkylation 반응에 대한 가장 좋은 촉매로, 에탄올과 1-부탄올을 각각 에탄알 (C_2), 1-부탄알 (C_4)로 산화시키고, 이들은 아세톤과 반응하여 C_5 , C_7 케톤을 생성한다. 생성된 C_5 와 C_7 케톤은 C_2 와 C_4 알데하이드와의 연속된 반응을 통해 C_7 , C_9 , C_{11} 케톤 종을 형성한다. 반면, C_6 와 C_{10} 화합물은 각각 아세톤과 펜타논의 self-condensation 반응으로부터 생성될 수 있다.

Alkylation 반응에 의해 이중결합을 가진 케톤이 중간 생성물로서 형성된다. 그러나 이 반응에서 적은 양의 알코올과 함께 포화된 케톤만이 주 생성물로서 발견되었다. 이 결과는 Pd/C 존재 하에 이중 결합의 hydrogenation 반응이 빠르게 일어난다는 것을 의미한다.

용매가 없는 조건에서 150 °C로 20 h 동안 반응시키면서 Pd/C와 쌍을 이루는 염기의 촉매 활성을 비교했다. 아세톤, 부탄올, 에탄올의 몰 비는 2.3:2.7:1.0으로 설정했는데, 이는 발효 생성물의 조성 비이다. Pd와 염기 양은 아세톤의 양에 대해 각각 0.43 mol%, 0.2 eq.로 하였다. Fig.1은 알칼리 금속 염기인 KOH, K_3PO_4 , K_2CO_3 를 촉매로서 이용했을 때의 케톤 생성 수득률 (25.8–39.9%)이 MgO, La_2O_3 , hydrotalcite와 같은 다른 잘 알려진 불균일 염기 촉매를 사용했을 때의 수득률(1.6–7.9%)보다 더 우수하다는 것을 보여준다. 그 이유는 알칼리 금속 염기가 더 강한 염기도를 가지고 균일 촉매로서 작용했기 때문으로 생각된다. 특히, KOH 촉매 시스템은 다른 염기보다 double-alkylated ketone 생성물 (C_9 , C_{10} , C_{11} 총 수득률 20%)과 알코올 수득률(7.4%)이 더 높다.

흥미롭게도, CaO 촉매의 총 수득률 (28.0%)은 알칼리 금속 염기 촉매와 비슷한 수준을 보이는데, 이는 CaO의 염기도가 K_3PO_4 와 비교적 유사하기 때문이다 (pK_a (CaO) = 12.8, pK_a (K_3PO_4) = 12.4). 게다가 CaO의 물에 대한 용해도가 굉장히 낮아서 반응 용액에서 침출된 CaO 함량은 30 ppm (사용한 CaO의 0.05% 수준) 범위 내였다. 이것은 물이 함께 생성되는

반응에서 물에 녹는 촉매보다 더 좋은 이점을 가진다.

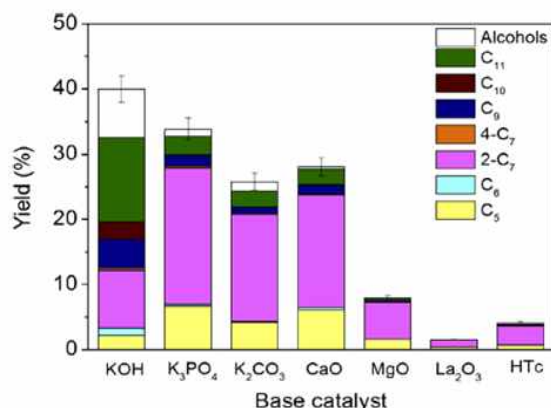


Fig. 2.1. ABE의 α -alkylation에서 염기 촉매의 영향. Conditions: acetone (23mmol), butanol (37mmol), ethanol (10mmol), base catalyst (4.6mmol), 5 wt% Pd/C (0.21g), 150 °C, 20 h.

나. 반응 조건의 최적화

(1) 촉매 양의 영향

Pd/C–CaO 촉매 시스템을 이용하여 aldol condensation반응에서 촉매 양이 미치는 영향을 연구하였다. Fig. 2는 Pd/C와 CaO의 사용 양 모두 생성물 수득률과 선택성에 영향을 미치는 것을 나타내는데, CaO 양이 더 뚜렷한 영향을 보였다. 동일한 양의 CaO (0.2 eq.)에서 Pd/C의 양을 0.43 mol%에서 1.72 mol%로 증가시켰더니 C₅–C₁₁의 총 수득률은 28.2%에서 45.0%로 높아졌다. Pd/C 양을 2.58 mol%로 더 증가시키면 총 수득률은 33%로 떨어지고 선택성도 약간 감소함을 보였다. 게다가 Pd/C를 5.18 mol%로 증가시켰을 때 알킬화된 생성물의 총 수득률과 선택성이 각각 18%, 63%로 떨어졌다. 기체 상 분석에서 에테인이나 부테인은 관찰되지 않은 반면, 상당히 많은 양의 프로페인이 형성됐음을 확인했다. 이 결과는 Pd/C 양이 많으면 이차 알코올의 hydrodeoxygenation 반응이 촉진된다는 것을 의미한다(Scheme 2.2, Fig. 2.4).

Fig. 2.2를 보면, Pd/C의 양을 1.72 mol%로 유지하고 CaO 양을 0.2 eq.에서 0.4 eq.로 증가시켰더니 선택성이 95%까지 올라갈 뿐만 아니라 최대 생성물의 총 수득률이 72.1%가 되었다. 그러나 CaO의 양을 0.8 eq., 1.6 eq.로 증가시켜 넣어주었더니 수득률(각각 49.5, 40%)과 선택성(각각 65.3, 51.3%)이 모두 감소했다. 그 이유는 Scheme 2.2와 Fig. 2.5에서 보여주듯이 Diels–Alder 반응뿐만 아니라 알데하이드와 1-부탄알의 Guerbet 반응 및 연속된 alkylation 반응에 의한 것으로 추정된다. 종합적으로, Pd/C 및 CaO 양의 증가는 부반응을 촉진시키는 경향이 있음이 밝혀졌고, 반응에 적당한 촉매 양은 아세톤의 양에 대해 CaO 0.4 eq.와 Pd/C 1.72 mol% 이다.

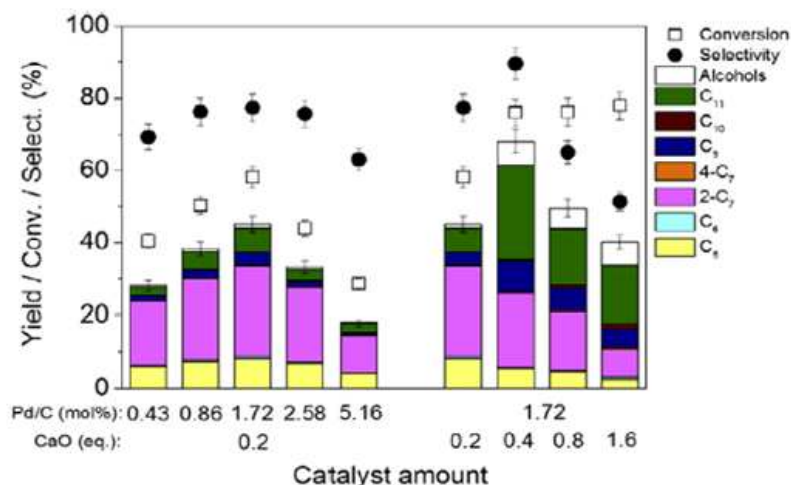


Fig. 2.2. ABE의 α -alkylation에서 촉매 양의 영향. 조건: acetone (23mmol), butanol (37mmol), ethanol (10mmol), 150 °C, 20 h. CaO 및 Pd/C는 각각 아세톤 양에 대한 양.

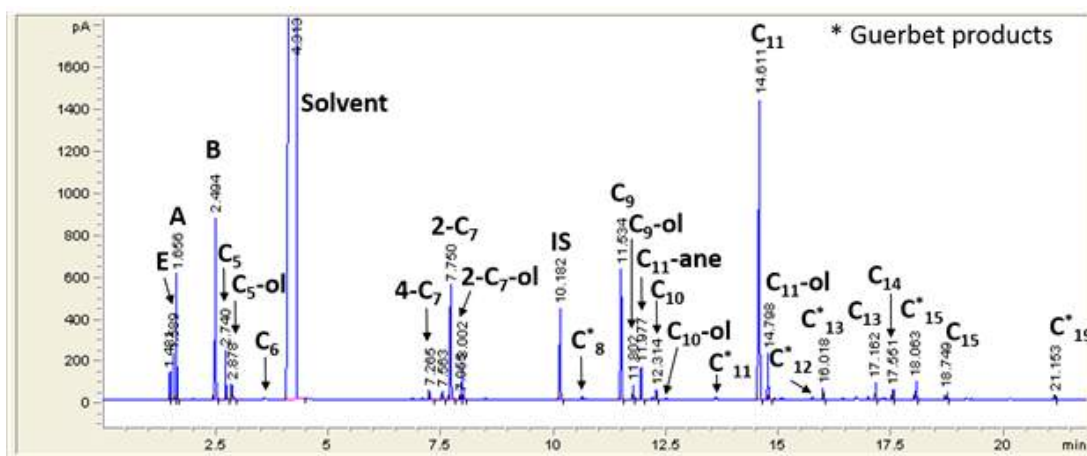
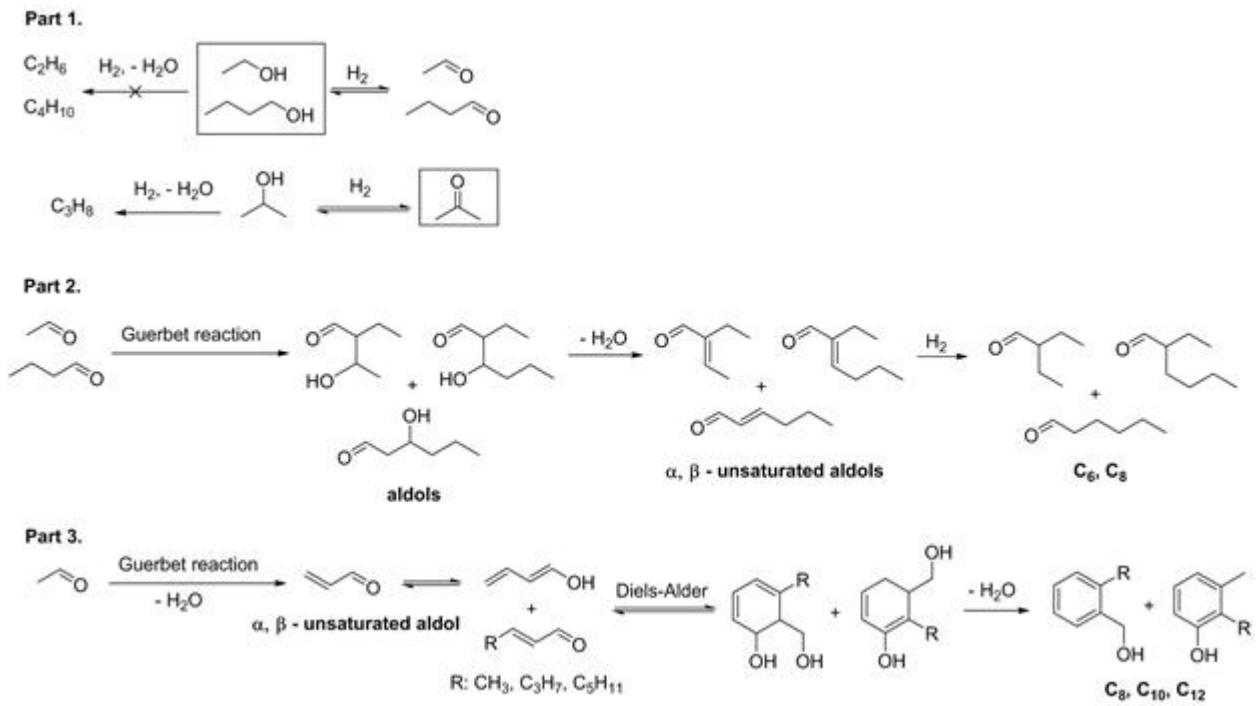


Fig. 2.3. ABE의 α -alkylation 반응 후 액체 샘플의 GC 크로마토그램. Conditions: 180 °C, 20 h. E: Ethanol, A: Acetone, B: Butanol, Solvent: toluene, IS (internal standard): n-decane. 검출된 주생성물: C₅: 2-one-pentane, C₅-ol: 2-ol-pentane, C₆: 2-one-4-methyl-pentane, 4-C₇: 4-one-heptane, 2-C₇: 2-one-heptane, 2-C₇-ol: 2-ol-heptane, C₉: 4-one-nonane, C₉-ol: 4-ol-nonane, C₁₀: 2-methyl-4-one-nonane, C₁₀-ol: 2-methyl-4-ol-nonane, C₁₁: 6-one-undecane, C₁₁-ol: 6-ol-undecane, C₁₁-ane:undecane. Other hydrocarbon slager than C₁₁ consist of C₁₃: 6-one-tridecane, C₁₄: 2-butyl-4-one-nonane, C₁₅: 6-one-pentadecane.



Scheme 2.2. ABE 혼합물의 α -alkylation 반응에서 일어날 수 있는 부반응.

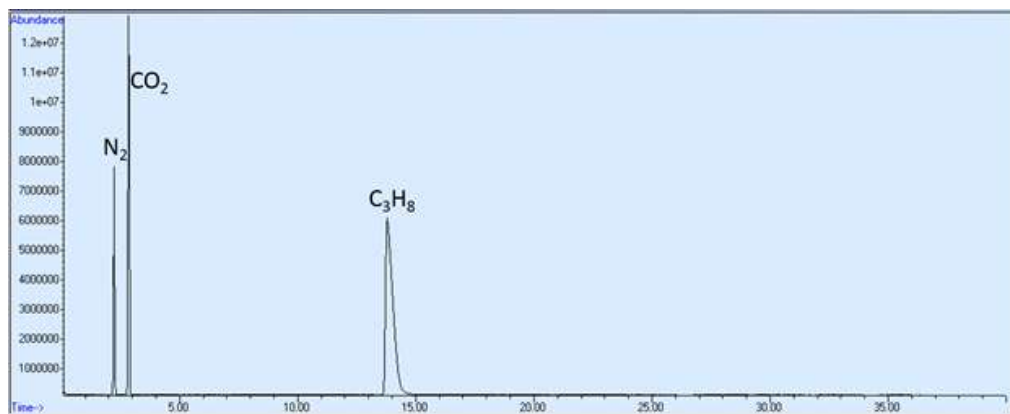


Fig. 2.4. ABE의 α -alkylation 반응 후 기체 상의 GC-MS 크로마토그램.

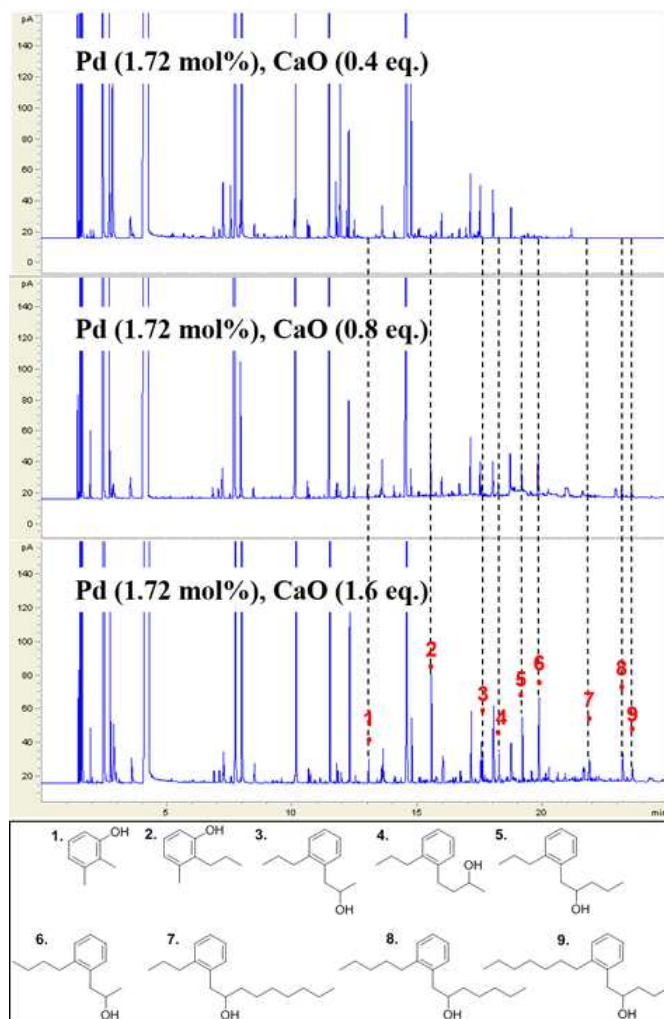


Fig 2.5. 염기 촉매 양을 다르게 하여 얻은 생성물의 GC-MS 분석 및 확인된 방향족 화합물의 구조.

(2) 반응 온도와 시간의 영향

최적화된 촉매 양과 관련하여 반응 온도와 시간의 영향을 조사하였다(Fig. 2.6, 2.7). Fig. 2.6은 반응 온도가 120 °C에서 180 °C로 증가함에 따라 알킬화된 생성물의 총 수득량이 53.0 %에서 78.1 %로 증가한 것을 보여준다. 210 °C 에서, 180 °C일 때의 총 수득량은 비슷하지만 C₇-C₁₁ 케톤의 hydrogenation 반응에 의한 알코올과 알케인 생성은 증가하였다.

180 °C에서, 반응 시간을 5 h에서 20 h로 늘려주었을 때, C₅-C₁₁의 수득률은 46.9 %에서 78.1 %로 증가하였다(Fig. 2.7). 반응 시간이 20 h을 넘어가면 알킬화된 생성물의 총 수득률은 같지만, 이 조건은 상당량의 C₅-C₁₁ 알코올과 소량의 포화 탄화수소 생성물의 형성을 보였다.

요약하면, 용매가 없는 조건에서 CaO (0.4 eq. to acetone)와 Pd/C (1.29 mol% of acetone) 촉매를 이용하여 180 °C에서 20 h동안 반응시켰을 때 ABE 혼합물의 α -alkylation 반응으로 얻어진 알킬화된 생성물의 총 수득률이 가장 높았다(78.1%).

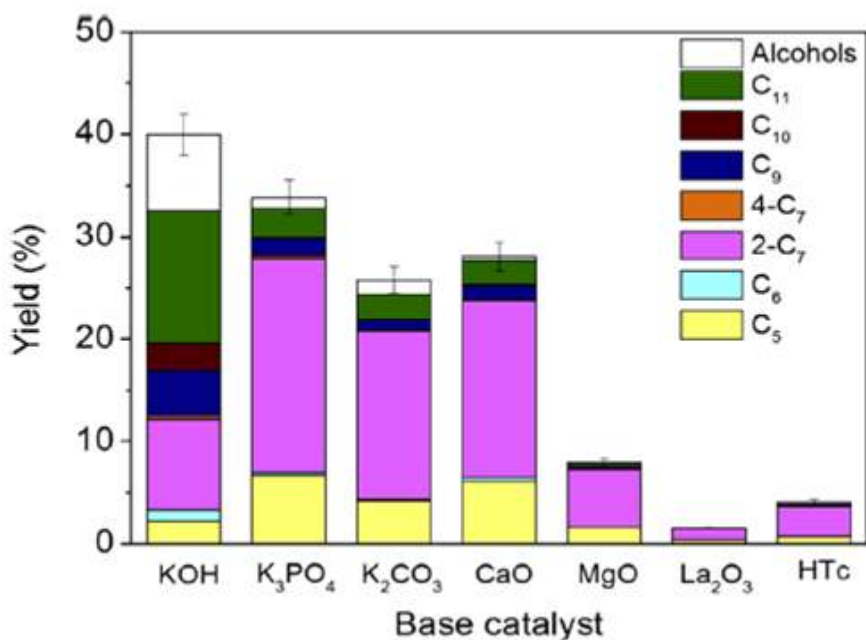


Fig. 2.6. ABE의 α -alkylation에서 반응 온도의 영향. Conditions: acetone (23mmol), butanol (37mmol), ethanol (10mmol), CaO (0.52g, 9.2mmol), 5 wt% Pd/C (0.84g), 20 h.

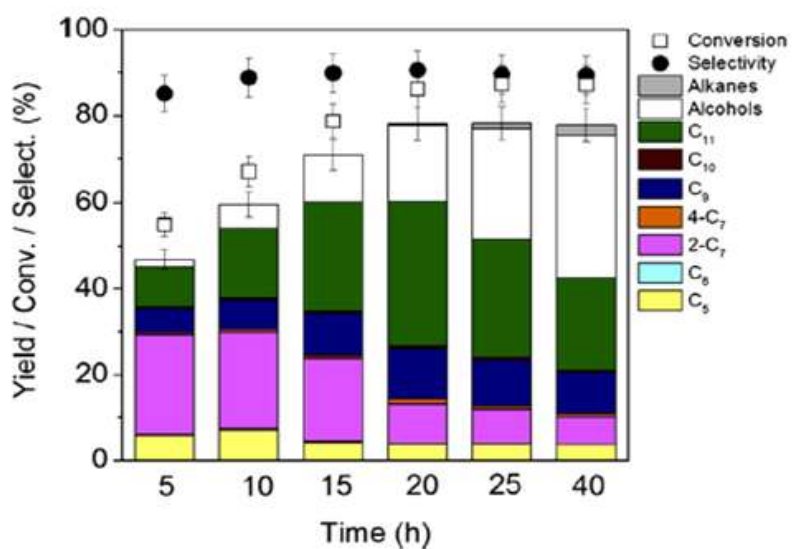


Fig. 2.7. ABE의 α -alkylation에서 반응 시간의 영향. Conditions: acetone (23mmol), butanol (37mmol), ethanol (10mmol), CaO (0.52g, 9.2mmol), 5 wt% Pd/C (0.84g), 180 °C.

(3) 용매의 영향

일부 화학반응에서, 반응열을 조절하고, 반응을 균일하게 하고, 또는 시스템의 극성을 변화시켜서 반응 속도를 가속화시키기 위해 용매의 사용은 필수적이다. 그러나 용매 사용은 종종 추가 비용과 반응을 위한 추가적인 에너지를 필요하게 한다.

발효 용액에서 ABE 혼합물을 회수하기 위한 많은 분리 기술들이 개발되어져 왔다. 특히, 글리세린 부티레이트는 *C. acetobutylicum*에 비독성을 보이고, 효율적으로 ABE 혼합물을 분리하는 물에 녹지 않는 용매로 확인되었다. 따라서 발효된 당 생성물로부터 순수한 ABE 혼합물을 분리할 수 있다. 이를 바탕으로 ABE 혼합물의 α -alkylation 반응에 대한 용매의 영향을 조사했다.

Fig. 2.8를 보면, 부탄올과 에탄올을 용매로서 사용했을 때, 용매가 없는 조건과 비교하여 총 생성물의 수득량에 추가적인 이점을 보이지 않지만, 생성물의 조성에는 영향을 미치는 것을 확인할 수 있다. 특히, 부탄올 또는 에탄올을 넣어주었을 때 총 수득률은 78.1 %에서 각각 80.9, 82.7 %로 약간 증가하였고, 선택성도 89 %에서 각각 91.9, 98.3 %로 약간 증가했다. 그 동안, 생성물의 조성이 변했다. 용매가 없는 조건에서 C_{11} 의 수득률은 33.8 %인데 부탄올 용매 시스템에서는 51 %로 증가하였고, C_9 와 4- C_7 의 수득률은 용매가 없는 조건에서 11.7, 1.13 %인 반해, 에탄올 용매 시스템에서는 25, 16.2 %로 증가하였다. 이러한 생성물 조성의 차이는 ABE 혼합물의 조성을 변화시킴으로써 생성물의 일부가 원하는 비율로 조정될 수 있음을 보여준다.

물은 ABE의 alkylation 반응을 늦추는 것으로 알려져 있다. 이 현상은 Pd/C-CaO 촉매 시스템에서 확인되었다. 물의 양의 증가는 전체 수득률을 계속적으로 감소시켜 78.1 %에서 42.8 %가 되었다(Fig. 2.9). 반면, 물의 존재는 다른 부산물의 생성을 억제시켜 선택성이 점점 증가하여 98% 이상의 선택성을 보였다. 흥미롭게도, 물은 C_{11} 의 수득률을 가장 많이 감소시켰는데, 이는 수용성인 C_4 알코올/알데하이드로부터 소수성인 2- C_7 성분의 상 분리로 생각할 수 있다. 또한 물 용매 시스템에서 균일 촉매 반응을 나타낼 수 있음을 나타낸다.

비극성 용매인 톨루엔의 첨가는 매우 낮은 생성물의 양 (10.3 %)을 보이는데, 이 결과는 Anbarasan et al.에서 보고한 결과와 큰 차이를 보인다. 그들은 염기의 양을 제외한 유사한 반응조건에서 알킬화된 생성물의 총 수득률은 70-85%에 이르렀다고 보고했다. 이때 염기 촉매로서 0.65-2.6 eq. K_3PO_4 가 사용되었다. 그럼에도 불구하고, 톨루엔 용매에 CaO 양을 증가시켜도 알킬화된 생성물의 총 양에는 두드러진 증가를 보이지 않았다.

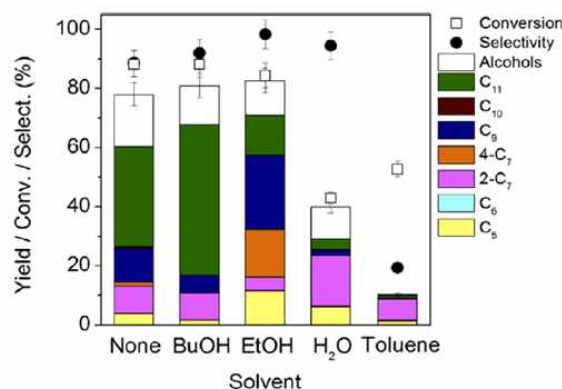


Fig. 2.8. ABE의 α -alkylation에서 용매의 영향. Conditions: acetone (23mmol), butanol (37mmol), ethanol (10mmol), solvent (4.54g), CaO (0.52g, 9.2mmol), 5 wt% Pd/C (0.84g), 180 °C, 20 h.

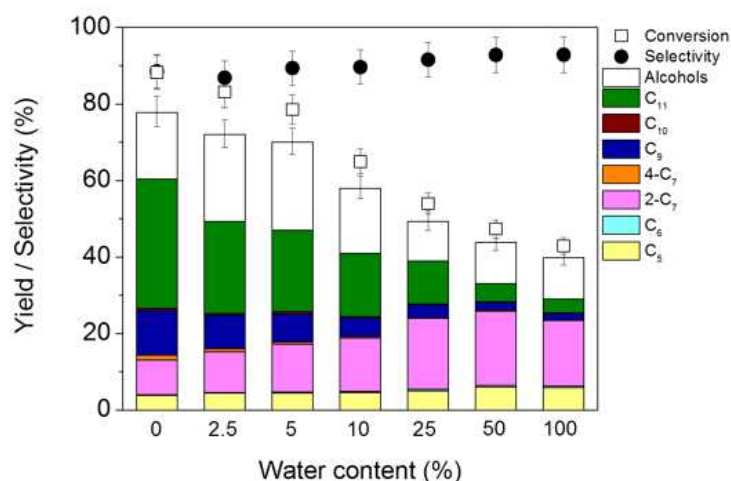


Fig. 2.9. ABE의 α -alkylation 반응에서 물 함량의 영향. Conditions: acetone (23 mmol), butanol (37 mmol), ethanol (10 mmol), CaO (0.52 g, 9.2 mmol), 5wt% Pd/C (0.84 g), 180 °C, 20 h. Water content (%) is based on the total weight of ABE mixture (4.54 g)

다. 촉매의 재사용

Pd/C-CaO의 재사용을 연구했다. 반응 후에는 생성물을 완전히 제거하기 위해 촉매 혼합물을 적어도 3번 에탄올 20mL로 씻어주었고, 재사용 전에 진공 하에서 50 °C로 밤새 건조시켰다. Fig. 10은 재사용한 촉매의 촉매 활성이 급격하게 떨어지는 것을 보인다. 처음 총 수득물은 78.1%인데, 촉매의 두 번째 사용에서 59.4 %로, 촉매의 세 번째 사용에서 13.3 %로 감소했다. 특히 촉매의 세 번째 사용에서는 다이부틸 에터, 다이에틸 에터, 부틸 에틸 에터와 같은

새로운 에테르 생성물이 7 % 수득률로 발견되었다. 이러한 비활성화 현상은 Pd/C 0.43 mol% 와 0.2 eq. 염기가 포함된 Pd/C-K₃PO₄ 및 Pd/C-K₂CO₃ 촉매 시스템으로 180 °C에서 20 h 반응시켰을 때도 관찰되었다(Fig. 11). Pd/C-K₃PO₄를 사용했을 때 알킬화된 생성물의 총량은 재사용 시 54.3 %에서 18.1 %로 감소하였다. Pd/C-K₂CO₃의 경우 총량은 49 %에서 18.5 %로 감소하였다.

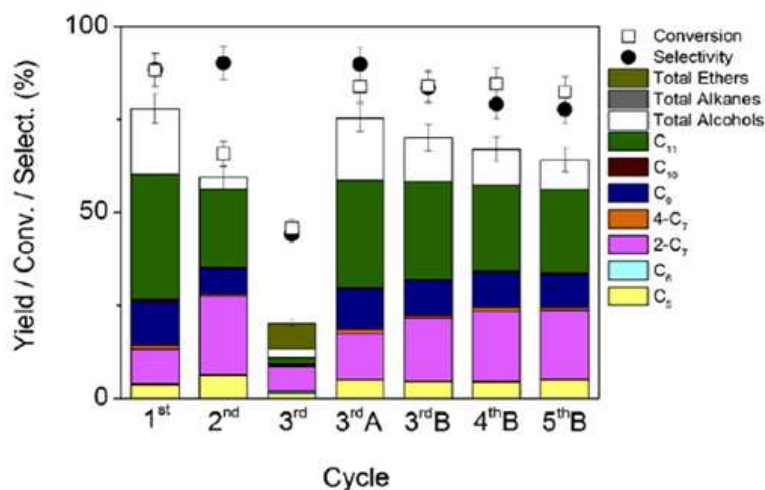


Figure. 2.10. ABE의 α-alkylation에서 Pd/C-CaO의 재사용. Conditions: acetone (23mmol), butanol (37mmol), ethanol (10mmol), CaO (0.52g, 9.2mmol), 5 wt% Pd/C (0.84g), 180 °C, 20 h. A: 재사용 전, 0.52 eq. CaO 첨가. B: 재사용 전, 500 °C로 3 h동안 H₂ 열처리 시킨 촉매.

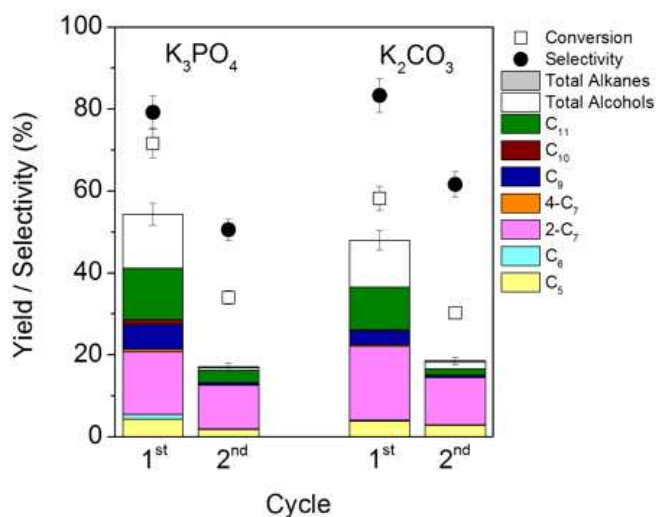


Fig. 2.11. ABE의 α-alkylation 반응에서 Pd/C-K₃PO₄와 Pd/C-K₂CO₃ 촉매의 재사용. Conditions: acetone (23 mmol), butanol (37 mmol), ethanol (10 mmol), Base (9.2 mmol), 5wt% Pd/C (0.84 g), 180°C, 20 h.

라. 촉매의 특성 분석

반응 후에 촉매의 변화를 이해하기 위해 XRD와 TGA를 이용하여 촉매의 특징을 규명했다. Fig. 2.12는 촉매 그 자체와 재사용한 촉매의 XRD 패턴에 대해 분명한 차이를 보인다. 촉매를 처음 사용 후 μ -CaCO₃ (vaterite), β -CaCO₃ (calcite) 형태로 CaCO₃가 나타나면서(Fig. 12b) 사용하지 않은 촉매에서의 CaO 상(Fig. 2.12a)은 보이지 않았다. 두 번의 촉매 사용 후, β -CaCO₃ (calcite)가 가장 두드러진 상이고, γ -CaCO₃ (aragonite)와 μ -CaCO₃ (vaterite)가 적은 양으로 관찰됐다. 이러한 결과는 TGA로 분석한 결과와 일치했다(Fig. 2.13). 재사용한 촉매의 TGA 곡선을 보면, CaCO₃의 CaO로 decarboxylation 반응에 의한 무게 소실이 발견됐다(Fig. 2.13b). Gines와 Iglesia가 기술한 바와 같이 CaCO₃가 발견된다는 것은 aldol condensation 반응 동안 CO₂가 형성했음을 말한다. 그들은 에탄올의 aldol condensation 반응에서 두 개의 다른 경로를 통해 이산화탄소가 생성될 수 있다고 설명했다. 먼저 반응 중간 생성물의 decarboxylation 반응이 일어나고, 다음에 H₂O와 CO의 water-gas shift 반응이 일어난다. 후자는 고온에서 알돌의 분해로부터 얻어진 포름산의 분해 생성물이다. 촉매의 처음 사용 후 GC-MS를 통해 기체 생성물에서 CO₂의 존재를 확인했다(Fig. 2.4).

Alkylation 반응 동안 Pd/C의 형태와 산화수는 변할 수 있고, 이는 촉매 비활성화에 대한 이유일 수 있다. 이를 확인하기 위해 XPS와 TEM을 이용하여 촉매를 분석하였다. 사용한 촉매의 XPS 스펙트럼은 Pd가 0의 원자가 상태로 존재함을 보여주고(Fig. 2.15), 이것은 반응 동안 Pd의 화학적 변화는 일어나지 않았다는 것을 말한다. 반면에, TEM은 Pd의 입자 크기가 반응 후 상당히 변했음을 보여준다(Fig. 2.14). 이 결과는 alkylation 반응 동안 Pd의 입자 크기가 증가하여 그 다음 반응에서 촉매 활성화에 영향을 줄 수 있음을 밝혔다. 그러나 흥미롭게도, Pd 입자 크기의 증가는 alkylation 반응성에 큰 영향을 주지 않는 것처럼 보인다. Fig. 10(3rdA)에서 보는 것과 같이, 두 번째 재사용한 촉매에 순수한 CaO (0.4 eq.)를 첨가하였을 때 알킬화된 생성물의 총량은 처음 사용한 촉매에서와 비슷했다. 이 결과를 볼 때, 사용한 Pd/C-CaO의 촉매 활성이 감소되는 이유는 CaO가 반응 중에 CaCO₃로 되면서 염기도가 감소하기 때문으로 여겨진다.

위에서 언급했듯이 촉매 비활성화 문제는 CaO-염기 촉매 시스템에만 국한되는 것이 아니라, Pd/C-K₃PO₄와 Pd/C-K₂CO₃ 촉매 시스템에서도 발견되었다(Fig. 2.11). K₃PO₄와 K₂CO₃ 촉매 시스템으로 반응 전후에 XRD 분석을 하였는데, 사용한 K₃PO₄-염기 촉매(Fig. 2.16)와 사용한 K₂CO₃-염기 촉매(Fig. 2.17)에서 각각 (K₂HPO₄, K₂CO₃, KHCO₃)와 (KHCO₃) 형성을 보였다. 이는 반응 중에 CO₂ 기체가 있기 때문이다. 새롭게 생성된 염기 물질들은 처음 염기 촉매보다 더 작은 염기도를 가진다.

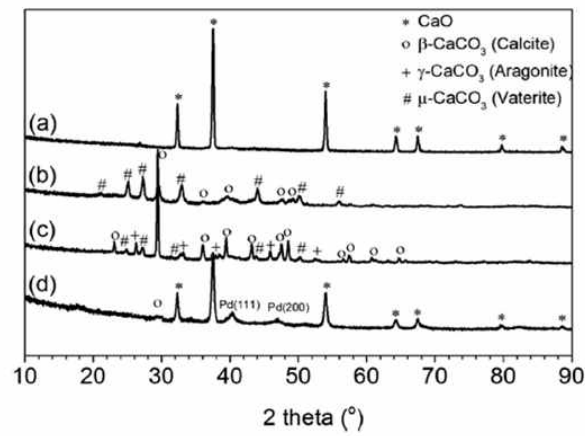


Fig. 2.12. α -alkylation에서 처음 촉매와 사용한 촉매의 XRD patterns. 반응 전 Pd/C 및 CaO 촉매 혼합물 (a), 첫 번째 사이클 후 (b), 두 번째 사이클 후 (c), 500 °C로 3 h동안 H_2 로 처리한 촉매의 두 번째 사이클 후 (d).

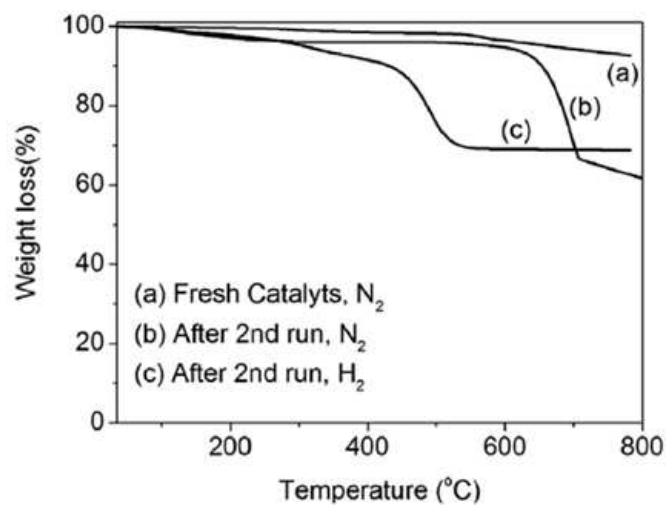


Fig. 2.13. α -alkylation 후 처음 촉매와 사용한 촉매의 TGA 결과.

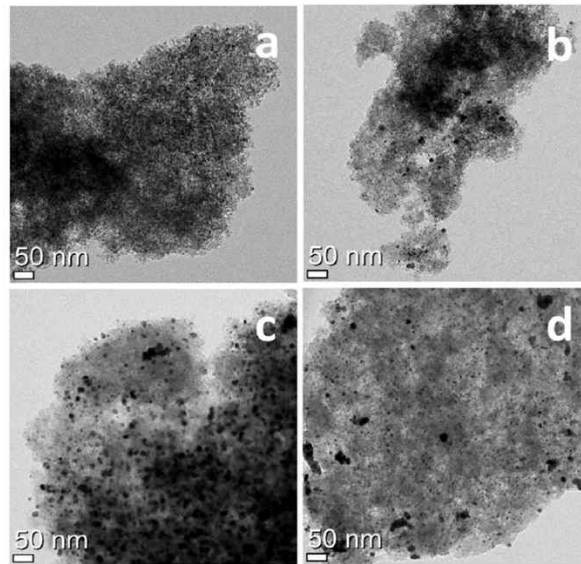


Figure. 2.14. TEM images. 처음의 Pd/C 및 CaO 촉매 (a), α -alkylation의 두 번째 사이클 후 촉매 (b), 두 번째 사이클 촉매를 500 °C로 3 h동안 H_2 로 처리한 후 촉매 (c), 연속된 alkylolation-hydrodeoxygenation의 첫 번째 반응 후 촉매 (d).

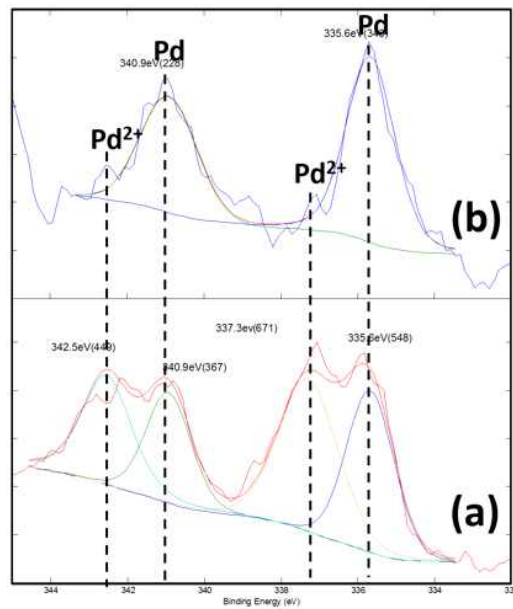


Fig. 2.15. Pd/C 촉매 자체의 XPS 스펙트럼 (a)과 α -alkylation 반응 후 Pd/C-CaO 혼합물의 XPS 스펙트럼 (b).

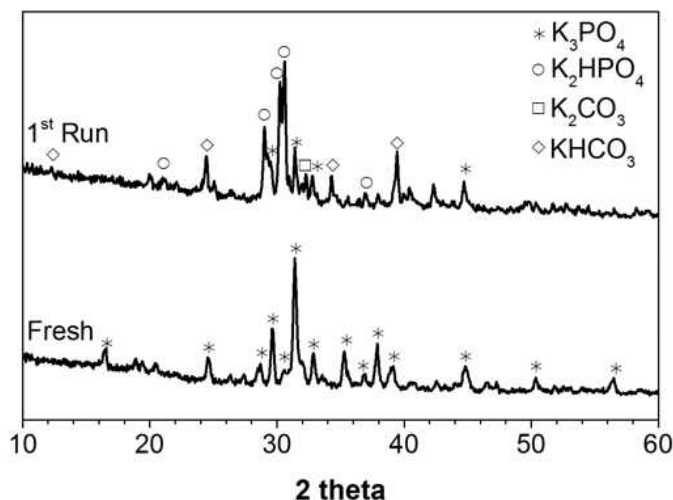


Fig. 2.16. Pd/C-K₃PO₄ 촉매 그 자체의 XRD 패턴과 α-alkylation 반응 후 Pd/C-K₃PO₄의 XRD 패턴 (1stRun).

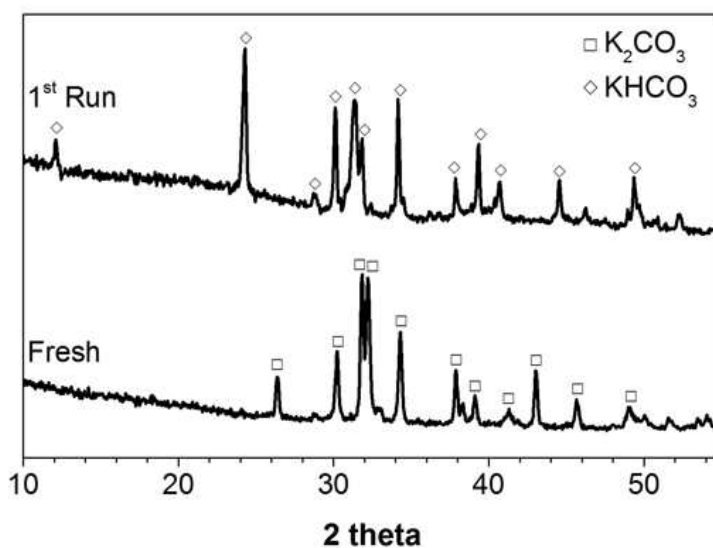


Fig. 2.17. Pd/C-K₂CO₃ 촉매 그 자체의 XRD 패턴과 α-alkylation 반응 후 Pd/C-K₂CO₃의 XRD 패턴 (1stRun).

마. 사용한 촉매의 재활성화

순수한 CaO를 첨가하는 대신에, 사용한 Pd/C-CaO 촉매를 H₂ 가스 하에서 500 °C로 3 h 동안 열처리를 함으로써 CaCO₃를 CaO로 전환시키고자 했다(Fig. 2.10 3rd B). 사실, CaCO₃를 CaO로 decarboxylation 시키는 반응은 Pd를 더 잘 소결시킬 수 있는 N₂ 가스 하에서 600 °C 이상 가열해주었을 때 일어나는 것으로 알려져 있다. 그러나 전이 금속과 수소가 존재할 때, CaCO₃의 decarboxylation 반응은 500 °C 이하에서 메테인과 CaO가 유리되면서 일어난다. 질

소와 수소 환경에서 사용한 촉매의 decarboxylation 반응을 관찰했다. Fig. 2.13을 보면, N₂에서 decarboxylation 반응은 620 °C에서 시작하고 700 °C 이상에서 끝난 반면(Fig. 2.13b), H₂에서는 200 °C보다 더 낮은 온도에서 무게 소실이 일어나고, 520 °C에서 decarboxylation 반응이 끝났다(Fig. 2.13c). 두 번 사용한 촉매를 H₂ 존재 하에 500 °C로 3 h동안 처리시켜 재생시킨 촉매의 XRD 패턴에서 CaO 상은 분명하게 나타나고 CaCO₃ 상은 작게 보인다 (Fig. 2.12d). 이 재생된 촉매를 ABE 혼합물의 alkylation 반응에서 재사용할 때, 처음 촉매의 90 % 반응성을 나타내었다. 재생된 촉매가 처음 촉매보다 약간 낮은 촉매 활성을 보이는 이유는 열 처리동안 Pd 입자 크기가 증가했기 때문으로 생각되고, 이는 XRD (Fig. 2.12d)와 TEM (Fig. 2.14c) 결과에서 확인할 수 있다.

Pd/C-CaO를 반복해서 재사용 해본 결과는 Fig. 2.10에 나타났다. 각 반응 후에 촉매는 분리하여 메탄올로 세척시키고, H₂ 존재 하에 500 °C로 3 h동안 처리해주었다. 그 결과, 처음 촉매의 80% 이상의 촉매 활성을 보였고, 연속된 5번의 재사용 반응 동안 이 결과가 유지되었다.

바. Hydrodeoxygenation

ABE 혼합물로부터 바이오가솔린 생성물을 얻기 위해서는 ABE 혼합물의 alkylation 반응 후 반응기에 H₂ 가스를 가함으로써 hydrodeoxygenation 반응이 일어나야 한다(Scheme 2.1). 반응 온도 180–270 °C 범위 내에서, 그리고 압력 250–1000 psig 범위 내에서 케톤, 알코올, 알케인의 수득률에 어떤 영향을 주는지 연구했다.

Fig. 18을 보면, 500 psig H₂, 180 °C 조건에서 hydrogenation 반응은 56% 수득률로 케톤을 알코올로 환원시키고, 총 알케인 양은 10.4%이다. 반응 온도를 210 °C 또는 240 °C로 올림으로써, 알케인 생성물은 각각 34.4 %, 60.3 %로 증가하였다. 마지막으로, 270 °C에서 20 h 이상 반응시켜주었을 때 hydrodeoxygenation 반응이 완전히 일어났고, 처음 반응한 아세톤에 비하여 74.7 % C₇–C₁₁ 알케인을 얻어낼 수 있었다. 반면, C₁₂–C₁₉ 알케인은 약 5% 수득률로 얻었다. 흥미롭게도, hydrodeoxygenation 반응 후의 생성물의 총 수득률과 선택성은 alkylation 반응 후와 유사하지만, 생성물은 주로 double-alkylated C₇–C₁₁이고, 이는 hydrodeoxygenation 반응 동안 alkylation 반응이 여전히 일어났음을 의미한다.

가장 높은 온도인 270 °C에서 H₂ 압력이 hydrodeoxygenation 반응 생성물에 어떤 영향을 주는지 실험했다(Fig. 2.20). H₂ 250 psig 압력 조건에서 hydrodeoxygenation 반응으로 47.4 % 알케인 생성물(60.9% yield of HDO)만을 얻었다. H₂ 압력을 500–1000 psig로 더 증가시키면 HDO 반응이 완전히 일어날 수 있는데, H₂ 압력이 500 psig 일 때 최적화된 수득률 96.6%에 도달할 수 있고, 74.7% 알케인 생성물을 얻었다.

또한, 연속된 alkylation–hydrodeoxygenation 반응(A–H 반응) 후에 촉매 재사용에 대해 연

구했다. Fig. 2.19에서 보듯이, 두 번째 one-pot A-H 반응에서 알킬화 유도 생성물의 총 수율은 22.8 %로 훨씬 감소했다. 특히 탄화수소 생성물이 상당히 감소했고, 알코올과 케톤 양은 증가했다. 게다가 부탄올과 에탄올로부터 나온 다이알킬 에터는 총 수율의 23.8 %로 얻어졌다. 이렇게 감소된 촉매 활성은 두 번째 A-H 반응 전에 CaO 0.4 eq.을 첨가해줌으로써 회복할 수 있다. 이때, 처음의 촉매 사용에서 기대되는 총 수율의 90 %가 얻어졌다(Fig. 2.19 2nd A). 그리고 사용된 촉매를 500 °C에서 3 h동안 H₂ 처리함으로써 활성화시켰는데, 처음의 촉매 사용과 비교했을 때 50 %의 수율만이 얻어졌다(Fig. 2.19 2nd B). 이 결과는 재활성화 과정 동안 Pd가 소결된 것이 alkylation 단계에서는 중요한 영향을 미치지 않지만 hydrodeoxygenation 반응에서는 중요하다는 것을 나타낸다. 따라서 비활성화된 Pd/C-CaO를 500 °C에서 H₂ 처리함으로써 재활성화시키는 것은 ABE의 alkylation에만 유효하다고 결론지을 수 있다.

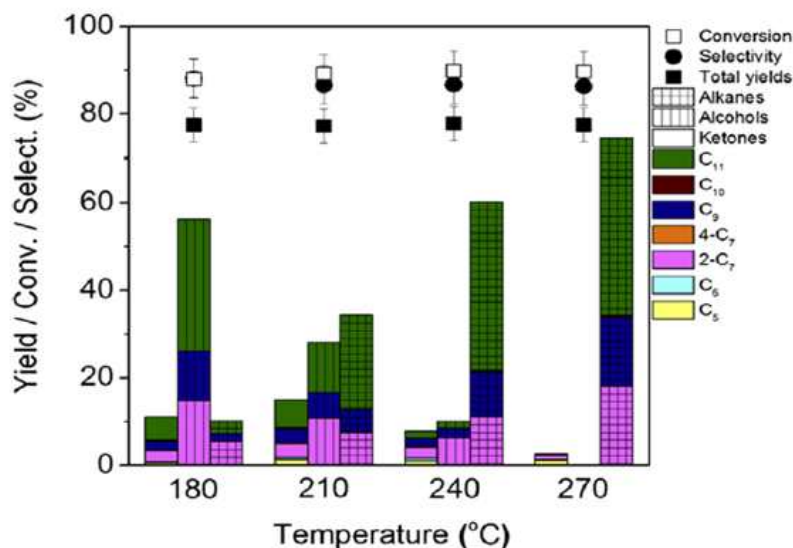


Fig. 2.18. α-alkylation 반응 후 hydrodeoxygenation 반응에서 알케인 생성물의 수율에 대한 반응 온도의 영향. Conditions: acetone (23mmol), butanol (37mmol), ethanol (10mmol), CaO (0.52g, 9.2mmol), 5 wt% Pd/C (0.84g), H₂ (200 psig), 20 h.

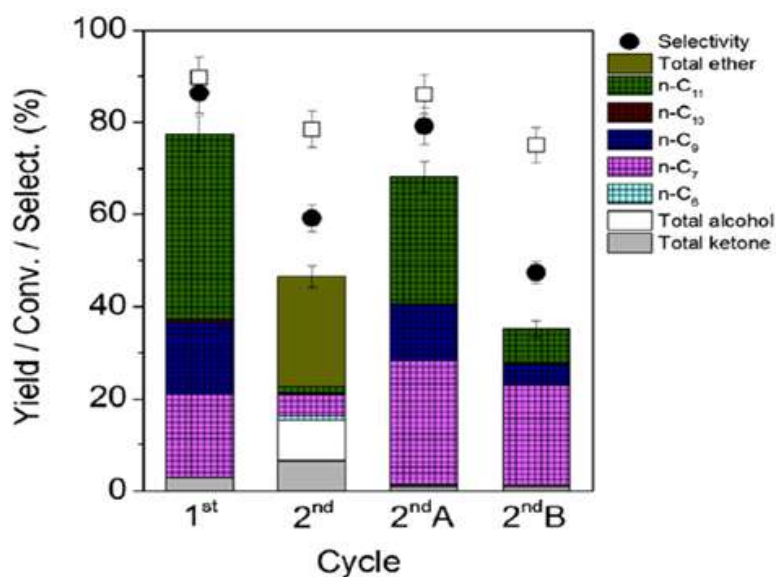


Fig. 2.19. ABE의 one-pot α -alkylation/hydro-deoxygenation에서 Pd/C-CaO 혼합물의 재사용. α -Alkylation conditions: acetone (23mmol), butanol (37mmol), ethanol (10mmol), CaO (0.52g, 9.2mmol), 5 wt% Pd/C (0.84g), 180 °C, 20 h. Hydrodeoxygenation conditions: H₂ 200 psig, 270 °C, 20 h. 2ndA: 첫 번째 사이클 후, CaO 0.52 eq. 첨가. 2ndB: 첫 번째 사이클 후, 500 °C로 3 h동안 H₂로 촉매 처리.

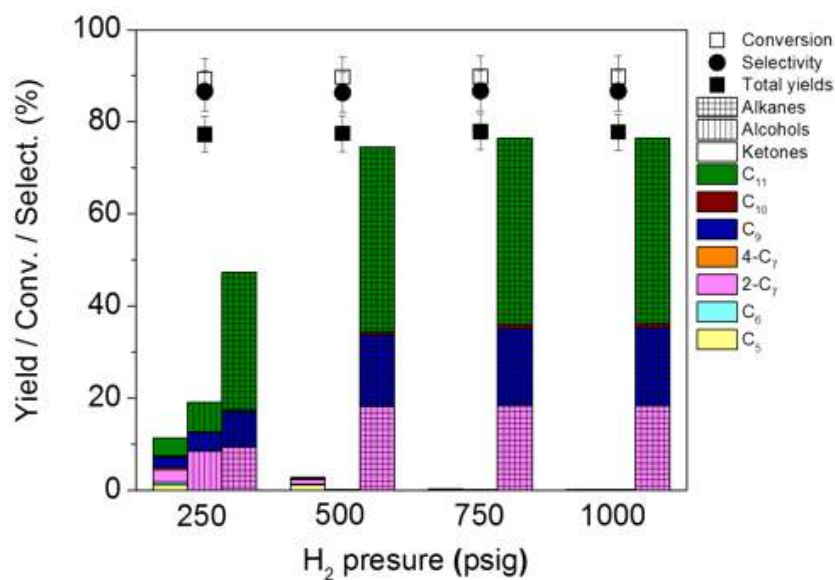


Fig. 2.20. 270 °C, 20 h 조건에서 HDO 반응의 수율에 대한 수소 압력의 영향.

4. 결론

용매가 없는 조건에서 Pd/C-CaO 불균일 촉매 시스템을 이용하여 2.3:2.7:1.0의 몰비를 가지는 아세톤-부탄올-에탄올(ABE) 혼합물의 α -alkylation 반응을 진행시켰다. 180 °C로 20 h 동안 반응시키는 최적화된 반응 조건 하에서 알킬화된 생성물의 수율은 78.1%이고, 주로 C₇-C₁₁ 케톤과 알코올 형태로 얻었다. Alkylation 반응 후에 연속된 hydrodeoxygenation 반응을 연구하였는데, C₇-C₁₁ n-알케인 76%를 얻었다. 사용된 촉매를 분석해보니 alkylation 후 Pd/C가 약간 응집되었지만 촉매 재사용에서 촉매 활성이 유지된 반면, 알돌 중간 생성물의 분해로부터 형성된 CO₂에 의해 CaO가 CaCO₃로 전환됨을 보여주었다. 사용된 촉매를 다시 활성화시키기 위해 H₂로 500 °C에서 3 h 동안 열처리하여 CaO를 재생시켰고, 촉매 활성을 90 % 회복했다. 이 재활성화 방법은 5번의 연속된 촉매 재사용 후에도 촉매 활성을 80% 이상 유지시킬 수 있었다. 그러나 H₂ 열처리에 의해 재활성화된 촉매는 one-pot alkylation 반응 및 hydrodeoxygenation 반응의 두 번째 사이클에서 훨씬 덜 효과적이었다.

제 3 절 C10이상 고탄소 바이오탄화수소 전구체 생합성 연구

1. 연구 목적 및 내용

본 연구의 최종목적은 목질계 바이오매스에서 유래한 발효당으로부터 바이오항공유와 같은 고순도 및 고열량의 C10바이오탄화수소의 전구체 물질을 미생물학적으로 생산하는 것이다. 기존의 바이오연료 물질이 갖고 있는 낮은 열량을 높일 수 있는, 혁신적인 방법으로써 ‘Drop-in-fuel’의 개념에 적합한 후보연료물질이다.

타겟 C10이상의 연료후보물질의 경우, 기존의 미생물학적 방법으로는 생산을 할 수 없다. 따라서, 타겟 화합물질을 생산할 수 있는 생화학반응을 미생물이 할 수 있겠끔 유전자 재조합을 통하여, 고탄소 바이오화합물을 생산할 수 있어야할 것이다.

고탄소 바이오화합물의 생합성 유전자의 경우, 식물에서 찾아볼 수 있으며, 그 유전자적 특성 및 단백질 구조를 분석하여, 미생물 내 유전자 발현에 적합하도록 유전공학적인 기술을 적극적으로 도입하여야한다.

따라서, 식물유래의 유전자를 재조합하여, 미생물에 도입하여 발효당으로부터 C10이상의 고탄소 바이오화합물질 및 탄화수소 전구체를 생산하는 것을 본 연구의 목적으로 하고 있다.

2. 연구 방법

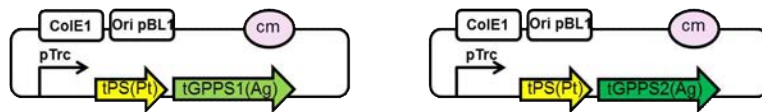
본 연구의 최종목적은 발효당에서 C10이상의 탄화수소 물질을 생산하는 것이다. 따라서, 관련 유전자를 재조합하여, 재조합 미생물의 개발이 필수이다. 따라서 바이오 연료로 사용할 수 있는 목적 물질(C10)의 생합성에 관여하는 유전자들의 발현량을 증가시키고자 기존에 재조합했던 유전자 앞부분의 신호서열을 제거하는 truncation을 시행하였다.

그 결과 PS(Pt) (1,917 bp), GPPS(Ag) (1,177 bp), PS(Ag) (1,914 bp) 였던 것을 tPS(Pt)(1,695 bp), tPS(Ag)(1,701 bp), tGPPS1(Ag)(891 bp), tGPPS2(Ag)(891 bp)인 truncation 버전으로 만들었고, Pinene Synthase(PS) 유전자 중 알파 파이닌을 효율적으로 생산하는 것으로 알려진 PS(Pt30)을 추가하였다.

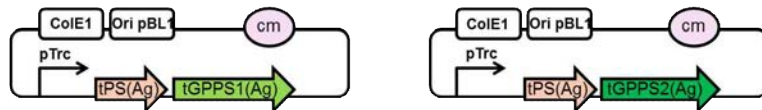
각 유전자는 pUC57 vector에 먼저 합성되었고, 그 유전자들을 E. coli와 C. glutamicum에

서 동시에 사용할 수 있는 벡터인 CoryneBrick 벡터(pBbEB1c)에서 사용할 수 있는 제한 효소(EcoRI, BglII, BamHI, XhoI)로 절단하고 동일효소로 벡터도 절단한 후 ligation 시킴. ligation 반응액은 E. coli DH5α 에 먼저 형질전환 시키고 chloramphenicol 항생제가 들어 있는 LB배지에서 자란 colony를 선별하고 plasmid를 추출해서 제한효소 처리와 DNA 시퀀싱을 통해 유전자 재조합이 되었는지 여부를 확인함. 그래서 (1) tPS(Pt)-tGPPS1 , (2) tPS(Pt)-tGPPS2 , (3) tPS(Ag)-tGPPS1 , (4) tPS(Ag)-tGPPS2 , (5) tPS(Pt30)-tGPPS1, (6) tPS(Pt30)-tGPPS2 총 6가지의 재조합 plasmid를 확보하였다.

1. pHW257 pBbEB1c-tPS(Pt)-tGPPS1(Ag) 2. pHW258 pBbEB1c-tPS(Pt)-tGPPS2(Ag)

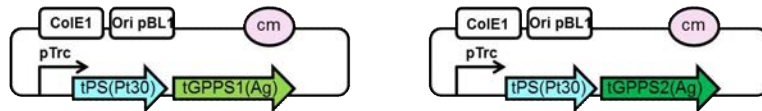


3. pHW259 pBbEB1c-tPS(Ag)-tGPPS1(Ag) 4. pHW260 pBbEB1c-tPS(Ag)-tGPPS2(Ag)



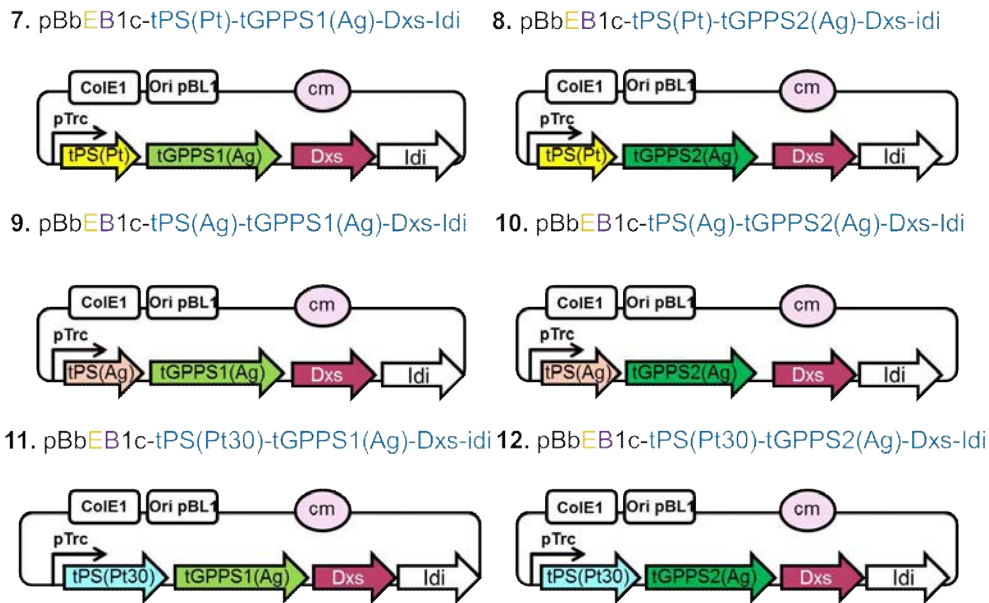
5. pBbEB1c-tPS(Pt30)-tGPPS1(Ag)

6. pBbEB1c-tPS(Pt30)-tGPPS2(Ag)



<그림 3.1> Truncated heterologous PS and GPPS in the CoryneBrick vectors

파이닌 생산에 관련된 대사경로(MEP; methylerythritol phosphate pathway)에서 속도결정 단계의 핵심 유전자로 알려진 DXS와 전구체의 합성을 증가시키는 IDI를 이전까지는 다른 벡터에 넣어서 PS-GPPS 벡터와 공동 발현시켰었는데, tPS-tGPPS 뒷부분에 클로닝하여 단일 plasmid로 구성하였다.



<그림 3.2> 코리네균주에서 다양한 조합의 PS/GPPS의 발현을 유도하기위한 플라스미드 벡터 개발

3. 결과 및 토의

가. C10 바이오탄화수소를 생산하기 위한 재조합 균주 개발

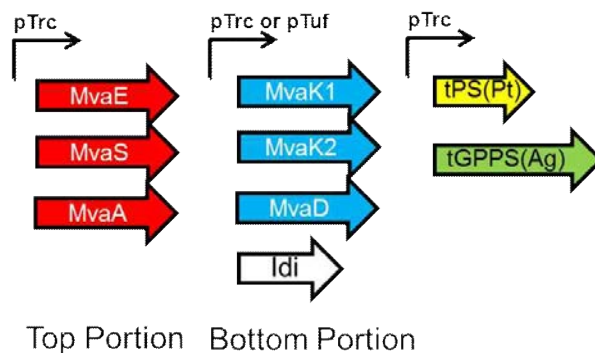
E. Coli DH5α 에서 확인된 완성 벡터들은 C. glutamicum 에 넣고 전기천공법으로 형질전환시켜 얻었다. chloramphenicol 항생제가 들어있는 BHIS 배지에서 선별된 colony를 plasmid 분리 또는 colony PCR을 통해 확인하였다. 그 결과 위의 plasmid가 삽입된 균주 12가지 완성되었다. 발현벡터의 프로모터 도입을 통하여, 기존의 유도성 프로모터가 아닌 constitutive 프로모터를 벡터에 도입해 유전자 발현의 효율성을 높이려고 하였다. 생산균주인 C. glutamicum ATCC 13032 의 유전자인 elongation factor Tu의 프로모터가 유도물질 없이도 상시발현 되므로 기존의 벡터인 pBbEB1c에서 trc 프로모터와 그것을 유도하는 lacI 부분을 벡터에서 들어내고 새로운 프로모터를 클로닝하였다.

프로모터가 존재하는 185bp upstream부터 유전자 바로 앞부분까지 26bp씩 상보적인 서열의 5'- 말단과 3'- 말단에 각각 AatII, EcoRI site를 가지는 프라이머로 만든 후 C. glutamicum 의 genomic DNA를 주형으로 사용해 PCR을 시행했다. PCR product와 벡터를 같은 제한효소 (AatII, EcoRI) 사용해 잘라주었고 ligation 시킴. ligation 반응액은 E. coli

나. C10 바이오탄화수소를 생산하기 위한 산업균주의 새로운 생합성 경로 구축

메발론산 합성경로의 도입을 위해서, 파이닌의 생산성을 향상시키기 위한 또 다른 전략으로는 *C. glutamicum* 에 내재되어 terpenoids를 생산하는 MEP pathway 대신 외부의 Mevalonate (MVA) pathway를 이용하는 방법을 구축하였다.

MVA pathway를 구축하기 위해 MvaE, MvaS, MvaA, MvaK1, MvaK2, MvaD 의 유전자를 코돈 최적화 시켜서 벡터에 삽입하였다. 각 유전자는 pUC57 플라스미드에 합성되었고 그것을 CoryneBrick (pBbEB1c) 벡터에서 사용할 수 있는 제한효소(EcoRI, BglII, BamHI, XhoI)로 절단하고 동일효소로 벡터도 절단한 후 ligation을 시행하였다. *E. coli* DH5α 에 형질전환 시키고 chloramphenicol 항생제가 들어있는 LB배지에서 자란 colony를 선별하고 plasmid를 추출해서 제한효소 처리와 DNA 시퀀싱을 통해 제대로 유전자가 삽입되었는지를 확인하였다.



<그림 3.5> 메발론산 경로를 이용하여 파이닌 생산을 위한 대사회로 경로 재구축

▶ 메발론산 (mevalonate, MVA) 대사경로의 도입

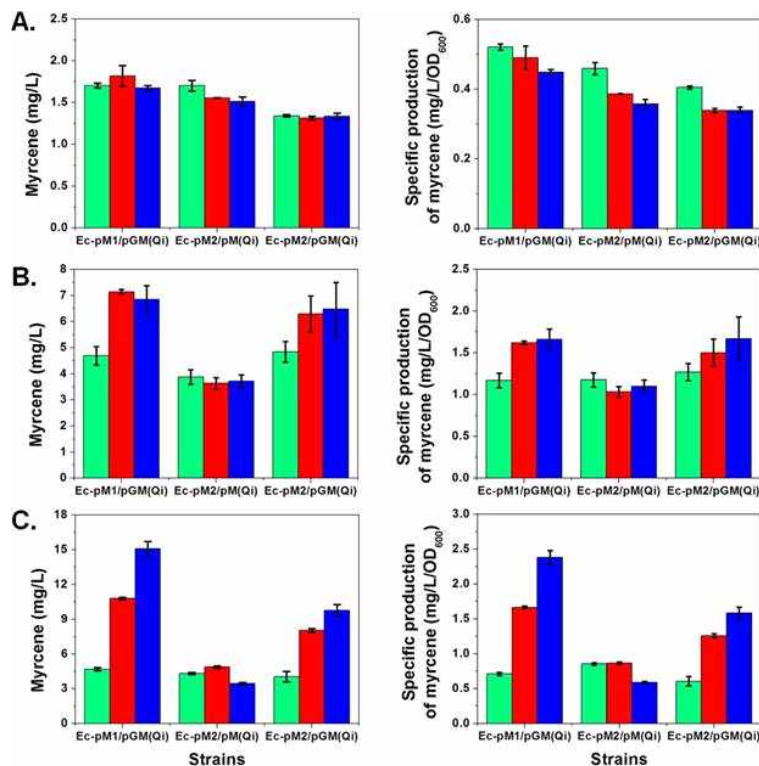
이전의 연구에서 C10 물질을 합성하기 위해 외래의 메발론산(mevalonate) 경로를 미생물에 도입하였고, MVA 경로는 acetyl-CoA에서 시작해 mevalonate 를 생산하는 top portion (MevT) 과 isoprenoid 전구체인 IPP 와 DMAPP을 만드는 bottom portion (MBI) 으로 구성하였다. 미어신 생산 경로는 Myrcene synthase(MS), GPPS(Ag) 이며, vector construction 후 대장균 (*E. coli* DH1) 에 도입시켰다.

▶ C10 바이오 탄화수소의 생산가능 *E. coli* 균주 개발

본 연구에서는 MVA 대사경로를 도입해 *E. coli* 균주에서 최초로 미어신을 생산하였다. C10 바이오 탄화수소의 하나인 미어신(myrcene)은 멘톨(menthol), 제라니올(geraniol) 등의 고부가가치 산물을 합성할 수 있는 핵심적인 중간물질이다.

다. 미생물균주를 이용한 C10 바이오탄화수소를 생산

재조합된 균주 (*Ec*-pM2/pM(Qi), *Ec*-pM1/pGM(Qi), *Ec*-pM2/pGM(Qi))를 각각 1% 포도당을 탄소원으로 준 세 종류의 배지 LB (그림 3.1A), EZ-rich (그림 3.1B), M9-MOPS (그림 3.1-6) 배지에서 250 ml flask, 37 oC, 200 rpm 조건에서 배양하였다.

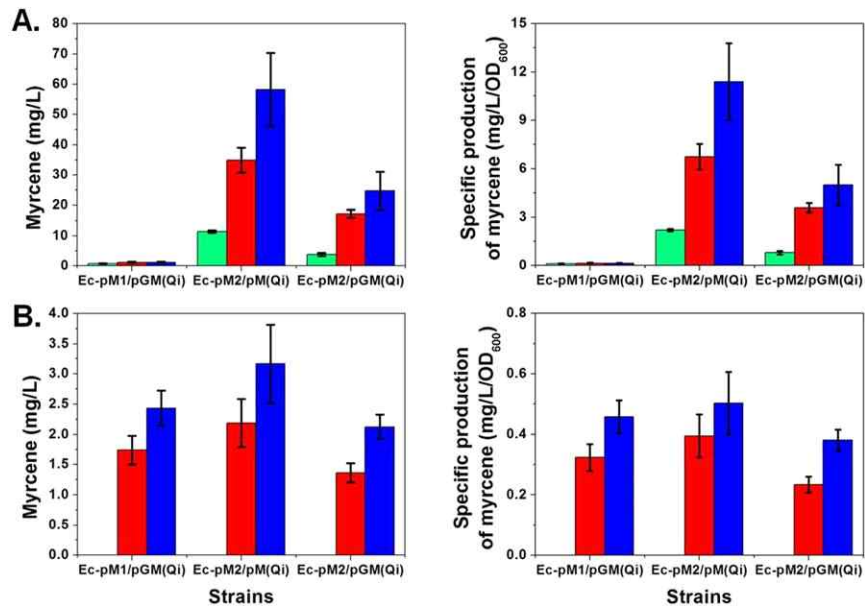


<그림 3.6> 재조합 균주에서 포도당을 이용한 C10 탄화수소 생산

그 결과, M9-MOPS 배지를 사용한 재조합 균주 *Ec*-pM1/pGM(Qi)의 조합이 15.08 ± 0.63 mg/L으로 가장 많은 미어신을 생산하였다 (그림 3.6).

또한 1% 글리세롤 조건에서 재조합 균주의 배양 시, 재조합된 균주 (*Ec*-pM2/pM(Qi), *Ec*-pM1/pGM(Qi), *Ec*-pM2/pGM(Qi))를 각각 1% 글리세롤을 탄소원으로 준 EZ-rich (그림 3.2A), M9-MOPS (그림 3.2-6) 배지에서 250 ml flask, 37 oC, 200 rpm 조건으

로 수행하였다.

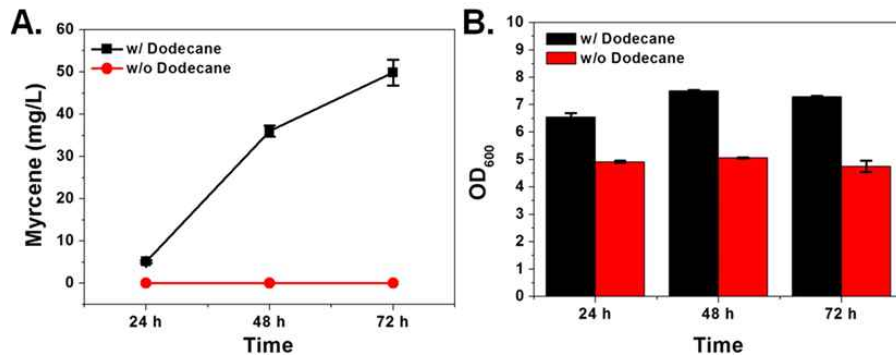


<그림 3.7> 재조합 균주에서 글리세롤을 이용한 C10 탄화수소 생산

재생 가능한 탄소원 중 *E. coli* 균주가 이용할 수 있는 글리세롤로 배양함. 글리세롤은 환원된 형태의 탄소원으로써 메발론산 경로를 이용할 때, NADPH 공급에 더 유리하고, 생산량을 증가시킬 수 있었다. Ec-pM2/pM(Qi) 균주를 EZ-rich 배지에서 1% 글리세롤 조건에서 배양했을 때, 가장 높은 수준의 미어신을 생산할 수 있었다. (58.19 ± 12.13 mg/L) (그림 3.7)

C10 바이오탄화수소의 in situ extraction의 경우, 미어신은 물에 대한 용해도가 낮고 (0.043 mM), 휘발성이 크므로 배양 중에 배지 상에서 바로 추출하지 못하고 유기 용매인 20% (v/v) dodecane 을 overlay 하여 수용액 층의 미어신을 dodecane 층으로 이동시킨 후 추출하는 방법을 이용하였다.

재조합 균주 Ec-pM2/M(Qi) 를 EZ-rich 배지에서 1% glycerol 조건에서 배양했을 때, dodecane 층에서는 생산물질이 시간에 따라 농축되어 추출됨을 알 수 있었다 (black square). 반면, dodecane 이 없을 때는 미어신이 휘발되어 손실되어 (그림 3.8). 세포 내에 미어신이 축적되면 그 독성 때문에 성장을 저해를 받는 것으로 판단하였다.



<그림 3.8> In situ extraction of volatile myrcene (dodecane 존재 유 (black square), 무 (red circle))

결과적으로, dodecane overlay 에 의해 미어신의 휘발이 방지되고 세포내의 독성도 제거되는 것을 확인할 수 있었으며, 추후 미어신의 생산을 증가시키기 위해서, 대사경로 상에서 bottle neck을 밝히고 해결할 수 있도록 시스템 생물학적인 연구가 필요할 것으로 판단한다.

라. C10 바이오탄화수소 생산을 향상시키기 위한 균주 개발 연구

Acetate 이용 균주개발에 관한 클로닝 관련 연구 결과는 목질계 바이오매스를 전처리한 당 화액에 존재하는 저해제 중의 하나인 아세트산을 탄소원으로 이용하여 고부가가치 산물을 만들 수 있는 균주를 개발하고자 하였고, 산업균주인 코리네박테리움 글루타미쿰 야생형은 아세트산을 독립 탄소원으로 이용해 성장할 수 있고, 그점을 이용해 대사공학적인 조작을 통해 바이오 탄화수소를 증산하고자 하였다.

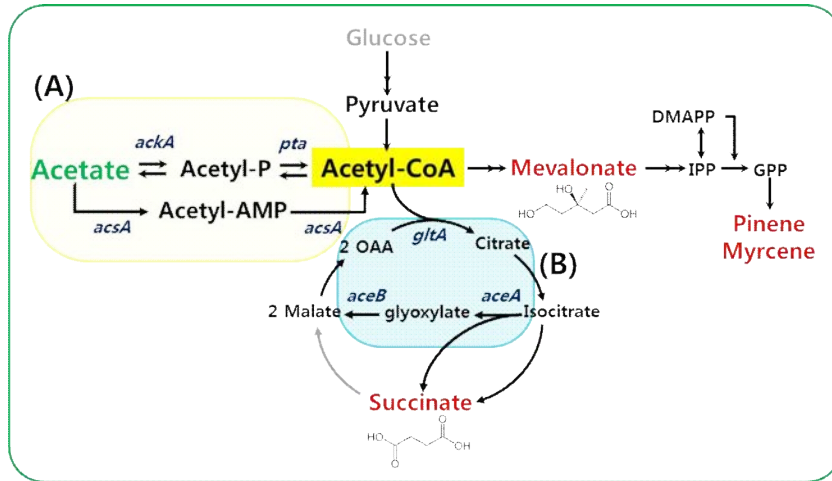
아세트산 이용의 초기단계에 필요한 유전자의 조합은 phosphotransacetylase (pta), acetate kinase (ack); acetyl-coenzyme A synthetase (acsA) 두가지 경로가 있으며, 아세트산으로부터 다양한 바이오화합물질 및 C10탄소수소를 증산하기위해서 아세트산으로부터 다음과 같은 대사경로를 구축하였다.

아세트산으로부터 숙신산의 생산경로 구축의 경우, 본 연구에서는 포도당에서 숙신산을 생산했던 코리네박테리아 균주 BL-1 과 BOL-1 에 유전자를 도입해 호기 및 혐기 조건에서 아세트산을 이용하는 균주로 개발하고자 하였다.

CoryneBrick vector 에 아세트산을 uptake 하는 단계인 pta-ackA 및 acsA를 클로닝 하였다 (그림 3.9). 아세트산이 Acetyl-CoA 로 합성된 후 숙신산으로 가는 carbon flux를 증

폭시키고자 TCA 회로 및 glyoxylate 경로 상의 유전자들도 구성하였다; citrate synthase (gltA), isocitrate lyase (aceA), malate synthase (aceB) (그림 3.9).

acsA 를 제외한 다른 유전자들은 모두 코리네박테리아의 유전자이며 PCR을 통해서 증폭시킨 후 클로닝 후 전기천공법을 통해 형질전환 시켰다.



<그림 3.9> In situ extraction of volatile myrcene

아세트산으로부터 메발론산 생산경로 구축을 위해서, 코리네박테리아에서 아세트산을 탄소 원으로 성장해 다른 탄소화합물을 합성하는 경로를 구축할 수 있었다. 기존의 메발론산 생산 벡터와 아세트산 이용 벡터를 동시에 형질전환 시켜 총 6가지 조합의 균주를 개발하였다. 본 실험도 BL-1, BOL-1 균주에 도입해 호기 및 혐기 배양조건에서 메발론산 생산을 최적화하는 연구를 진행하는 것이 필요하다.

제 4 절 헤미셀룰로오스 유래 퓨란계 화합물로부터 고탄소 디젤 생산 연구

1. 연구 목적 및 내용

- 경제적으로 실현 가능한 바이오 연료의 개발에 바이오 매스의 모든 탄소 공급원의 가치 증대가 도움이 될 수 있다. 나무와 풀을 포함한 리그노셀룰로오스의 사용은 리그노셀룰로오스의 60-70 %를 구성하는 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스로부터 셀룰로오스계 바이오알코올의 생산에 대한 연구와 연관된다. 글루코오스는 바이오 알코올로 쉽게 전환 될 수 있지만, hemicellulose의 xylose는 일반 산업 효모에 의해 쉽게 발효되지 않지만, xylose의 발효가 리그노셀룰로오스 기반 바이오 연료의 수익성을 향상시킬 수 있다. 자일로오스로부터 얻어지는 2-메틸퓨란(2-MF)은 2-MF 분자의 수첨알킬화/알킬화에 의해 고탄소 디젤연료로 전환된다. 2-MF는 고분자량 탄화수소의 탈수 및 선택적 수소화에 의해 얻어지며 고탄소 탄화수소를 생성한다. 황산 수용액은 고탄소 중합 전구체를 효율적으로 생산하는 균일계 촉매로서 사용된다. 반응후 재사용이 가능하기는 하지만, 반응기를 손상시키고 환경을 해칠 수 있다. 따라서, 환경 친화적인 촉매를 개발하면 좀더 사업화 가능한 공정을 개발하는데 도움이 될 것이다.
- 이 연구에서는 거대 망상 설 폰산 기반 폴리스티렌 이온 교환 수지인 Amberlyst-15를 사용하여 2-MF의 삼량체화 반응을 상용 고체산 촉매로 수행하였다. 높은 활성, 비독성, 비부식성 및 황산과 비교하여 재활용할 수 있기 때문에 친환경 촉매이다. Amberlyst-15는 또한 아세틸화 및 알돌 및 알돌 응축에 대한 효과적인 촉매로 사용되었다. 수용액에서 Amberlyst-15는 높은 선택과 우수한 수율로 화학 합성을 위한 간단하고 깨끗한 방법을 제공하기도 한다.
- 균일계 산 촉매를 고체산 촉매로 대체하는 것 외에도, 이 연구에서 반응 매질중 물의 효과가 조사되었다. 물은 화학 합성을 위한 휘발성, 가연성 및 독성 용제를 대체 할 수 있는 일반적인 환경 친화적인 용매이다. 물이 효율적인 첨가제(pro-moter) 및 활성화 매질이 된 유기 합성 분야에서 물을 사용할 때 반응성 및 선택성과 관련하여 추가적인 이점이 관찰되었다. 예를 들어, 물은 2,2,4-trimethylpentane 용매를 사용하는 반응에 비해 Diels-Alder 반응 속도를 700 배까지 향상시킵니다. Aza-Michael 반응을 통해 β -아미노 카르보닐 화합물의 합성시 물을 사용할 때 높은 선택성으로 빠른 반응 속도가 관찰된다. 그러나 대부분의 유기 화합물은 물에서 용해도가 낮고 많은 유기 화합물이 물에 의해 손상되기 때문에 유기 합성 응용 분야에서 물의 사용이 제한적이다. 용매 없는 유기화학 반응은 환경적으로 긍정적인 공정으로 개발되고 있다.

2. 연구 방법

가. 시약 및 재료

모든 물질은 추가 정제없이 사용하였다. Amberlyst-15 (수소 형태, 4.7 meqH⁺/g), p-톨루엔 술폰산 (p-TosOH), Nafion-NR50, Nafion-SAC-13, 5wt % Pd/charcoal, 무수 RuCl₃ 및 실리카-알루미나 (Aldrich, Milwaukee, WI, USA)로부터 구입 하였다. Amberlyst-15는 사용 전에 16시간 동안 95 °C에서 진공 건조시켰다. 황산 (H₂SO₄, 96%) 은 J.T. Baker (Central Valley, PA, USA). Alfa Aesar (Ward Hill, MA, USA)에서 2-메틸푸란 (2-MF)을 구입했습니다. Ru/SiO₂-Al₂O₃ (5 wt% Ru)는 실리카-알루미나 지지체를 Ru 염화물의 수용액에 첨가하여 습식 함침법을 사용하여 제조하였다. 생성된 혼합물을 실온에서 24 시간 동안 교반하고 진공 증발기를 사용하여 건조시켰다. 혼합물을 400 °C에서 2시간 동안 공기 중에서 하소시키고 400 °C에서 4시간 동안 H₂ 환류로 환원시켰다. aquaMAX Ultra 370 수질 정화 시스템 (Young LinInstrument, Anyang, Korea)을 사용하여 탈이온수 (18.2 MΩcm)를 제조 하였다.

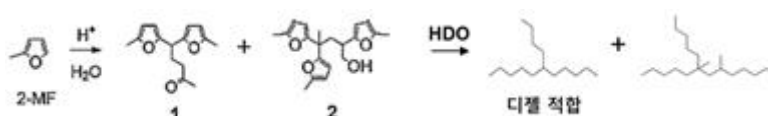
나. 2-MF의 중합 반응

2-메틸푸란의 중합은 100 mL 둥근바닥 플라스크에서 수행 하였다. 촉매 및 물(0-0.9 mL)을 실온에서 2-MF (5.4 mL, 0.038 mol)와 혼합 하였다. 반응 혼합물을 85 °C에서 3-56 시간 동안 환류시켰다. GC-MS 장치(Agilent 5975C 비활성 XL MSD, HP-5 ms 모세관 컬럼이 장착된 3 축 검출기, 60m × 0.25mm × 0.25μm)를 사용하여 분석 한 결과, ¹H-NMR (Agilent spectrometer 400 (Zorbax SB-C18이 장착 된 YL9100, 4.6m × 150mm × 5μm)을 사용하여 분석 및 정량 하였다.이 연구에서 사용 된 촉매는 Amberlyst-15 (0.15g), sulfu-ric Nafion-NR50 (0.15g) 및 Nafion-SAC-13 (0.15g)의 혼합물을 사용하여 실시 예 1과 동일한 방법으로 수행 하였다.

다. 중합체의 수첨탈산소 반응

중합된 생성물의 수첨탈산소화(hydrodeoxygenation, HDO)는 2 단계 반응 공정으로 수행 되었다. 반응 생성물(35 mL)은 먼저 Pd/C (5 wt%, 5 g)을 채운 batch 반응기에서 150 °C에서 21 시간동안 수소화 반응을 수행하였다. 수소 압력은 상온에서 60 bar였으며 반응 중 계속해서 수소 기체를 넣어서 반응기내 압력이 60 bar를 유지하도록 하였다. 이후 반응

생성물을 이용하여 다시 Ru/TiO₂ 촉매(5 wt%, 2.6 g)와 혼합하고 60 bar (280 °C에서 측정)의 수소 기체를 채운 고압 batch 반응기에서 반응 온도를 280 °C로 높여서 16 시간 동안 수첨탈산소 반응을 수행하였다. 반응중 수소 압력이 떨어지면 다시 수소 압력을 채워서 반응기 압력이 60 bar를 유지하도록 하였다. HP-5 ms 모세관 컬럼 (60 m × 0.25 mm × 0.25 μm)이 장착 된 GC-MS 장치 (Agilent 5975C 비활성 XL MSD 및 삼축 검출기)를 사용하여 최종 생성물의 혼합물을 분석하고 GC- MXT-1HT SimDist 컬럼 (60m × 0.25mm × 0.25μm)과 정량화를 위한 화염이온화 검출기 (FID)가 장착 된 FID 가스 크로마토 그래프 시스템 (Clarus 600 시리즈)으로 분석하였다.

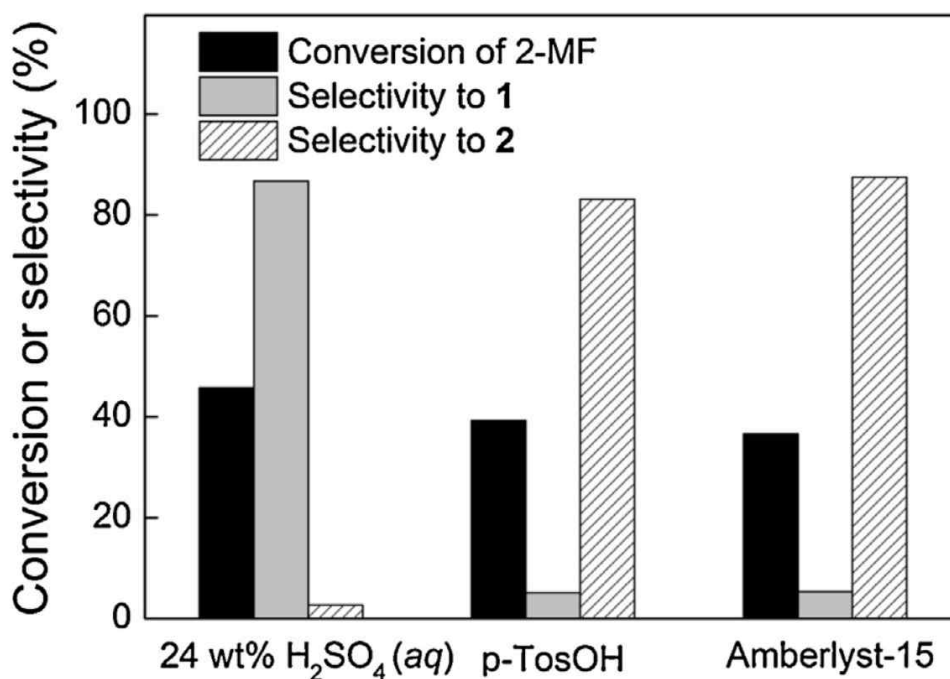


[그림 4.3.1] 2-MF의 중합에 의한 삼량체(1)와 사량체(2)의 생성 및 고탄소 디젤 연료 생성.

3. 결과 및 토의

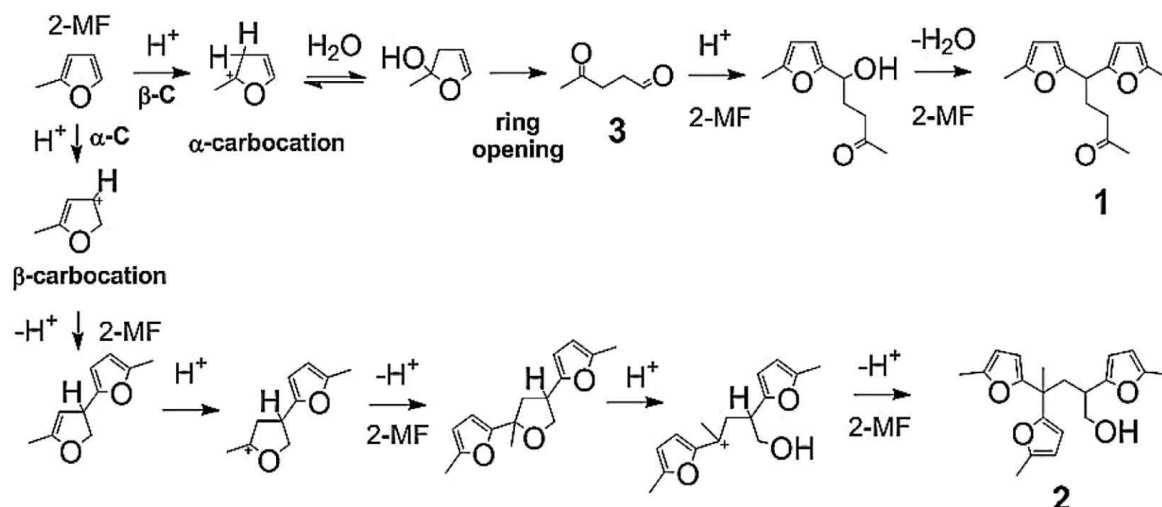
가. 2-MF의 중합 반응

황산(aq, 24wt %), p-톨루엔 술폰산 (pTosOH) 및 Amberlyst-15를 사용하여 C15 탄화수소를 생산하기 위한 2-MF의 삼량화를 85 °C에서 3 시간 동안 배치 반응기에서 수행하였다. HPLC 및 NMR 결과에 의해 확인 된 바와 같이, 37 내지 46 %의 전환율에서 모든 촉매에 대한 주요 생성물을 얻었다. 물의 사용에 의한 선택도 특성과 촉매 반응 시스템에 따른 사량체의 형성은 2-MF의 황산 촉매에 의한 중합 반응에 대한 문헌서 보고된 바 없다. p-TosOH 및 Amberlyst-15를 사용하는 촉매 반응은 우선적으로 사량체(p-TosOH 및 Amberlyst-15의 경우 83.1 및 87.5 % 선택성을 나타냄)를 생산하면서, 2-MF의 황산 촉매 반응은 삼량체(선택도 86.8 %)를 주로 얻었다. 모든 경우에서 사량체의 분자량보다 큰 분자량을 갖는 올리고머의 생성 또한 미량 생성물로 관찰되었다. 삼량체와 사량체로부터 얻을 수 있는 수첨탈산소 반응 생성물은 각각 6-butylundecane(C15 탄화수소)과 6,8-dimethyl-6-pentyltridecane(C20 탄화수소)이기 때문에 전구체 인 C15 탄화수소가 HDO 반응물로서 바람직하며 이는 이 연구에서 목표 물질로 삼았다.



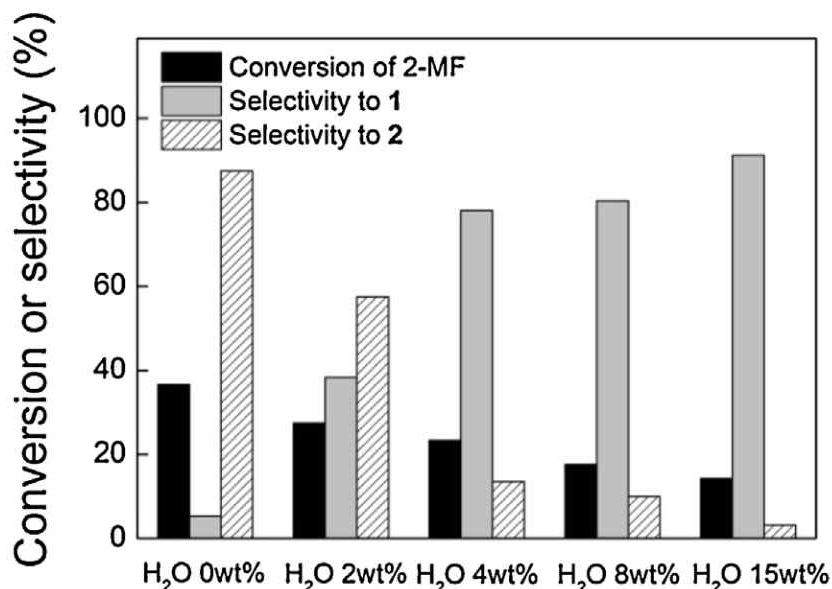
[그림 4.3.2] 24 wt % H₂SO₄ (aq), pTosOH 및 Amberlyst-15를 사용한 2-MF의 축합 결과. 2-MF (5.4 mL)를 H₂SO₄ (수용액, 24 wt %, 0.67 mL) 또는 p-TosOH (0.05 g) 또는 Amberlyst-15 (0.15 g)를 사용하여 85 °C에서 3 시간 동안 응축시켰다. 1: 삼량체, 2: 사량체.

황산 수용액에서 삼량체의 선택적 형성은 하나의 물 분자를 첨가하여 2-MF의 산 촉매 가수 분해 고리 개방을 통한 공정의 초기 단계에서 형성되는 4-옥소펜타날의 형성에 기인한다. 2 개의 2-MF 분자는 황산 촉매가 사용되었을 때 우선적으로 발생하는 삼량체를 생성하는 수첨알킬화/알킬화를 통해 축합되었다. 상대적으로 p-TosOH와 Amberlyst-15는 4 개의 2-MF 분자의 산 촉매 작용에 의한 알킬화에 의해 형성된 사량체를 우선적으로 생산하였다. 2-MF의 carbocation화는 일반적으로 알파 및 베타 위치에서 일어난다. 알파-carbocation은 양이온성 삼량량체 형성으로 베타-carbocation은 사량체로 중합된다. 물이 없는 경우, 알파-carbocation은 베타-carbocation보다 훨씬 낮은 농도로 생성된다. 따라서 2-MF의 사량화가 선호된다. 2-MF의 물 존재하 산성 촉매에서, 퓨란링만이 활성화되고 개환될 수있다. 물의 존재는 물과 더 반응하고 가수 분해 된 고리를 통해 삼량체를 형성하는 중간 생성물의 형성을 안정화시킬 수있다. 이러한 경로에 기초하여, 사량체의 형성은 삼량체를 수득하기 위해 억제되어야 하는데 물의 존재하지 않을 때에는 2-MF의 양이온성 사량화에 기인하였다. 삼량체를 생성하는 2-MF의 가속 가수 분해 고리 개방은 사량체의 형성을 억제하는 반응 메커니즘이다.



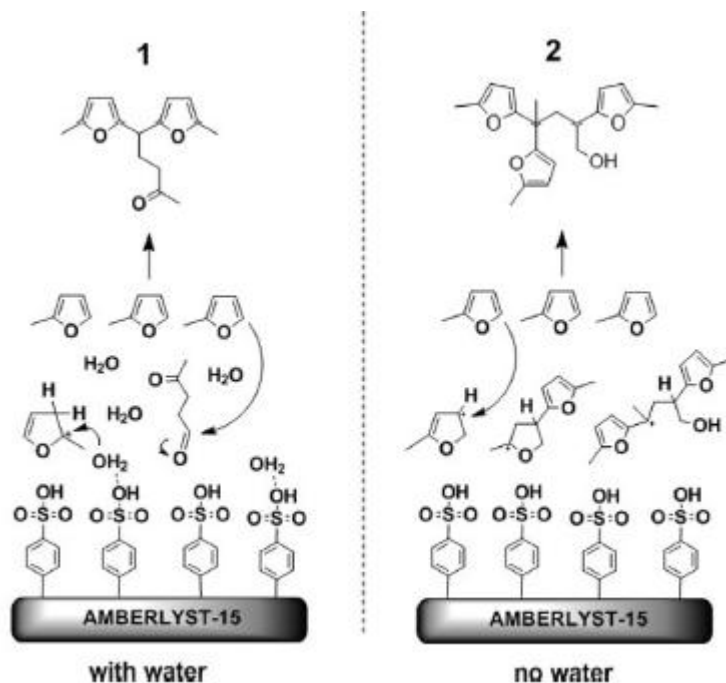
[그림 4.3.3] 산촉매하 개환 반응 경로 및 2-MF로부터 삼량체, 사량체 생산.

4개의 2-MF 분자의 양이온 성 테트라 머화가 테트라 머 2를 생성하는 반응 경로 (반응식 2) 이외에, 반응 설정 및 관측 된 축매 작용 결과는 황산 수용액에 존재하지만 p-TosOH 또는 Amberlyst-15는 2-MF의 고리 개방 및 이어서 삼량체를 생성 한 다음 삼량체를 생성하는 후속 알킬화를 담당했다. 황산 수용액 축매에 대해 반응 혼합물은 물 조성을 조절하여 중합생성물의 선택도를 조절할 수 있다. 물의 역할에 대한 추가적인 이해를 위해 물과 2-MF의 혼합물로 Amberlyst-15를 사용하여 일련의 실험을 수행하였다. 2-MF의 삼량체화를 위해 Amberlyst-15에 물을 첨가하면 삼량체에 대한 선택도가 향상되었다. 첨가된 물의 양이 증가함에 따라 삼량체에 대한 선택도는 15 wt%의 물에서 91%, 사량체는 3.2%로 감소했다. 이러한 결과는 Amberlyst15에 물을 첨가하면 2-MF의 고리 개방을 촉진시킨 다음 삼량체의 생성을 촉진한다는 것을 확인했다. 물의 존재하에서 2-MF의 사량화가 억제되었다.



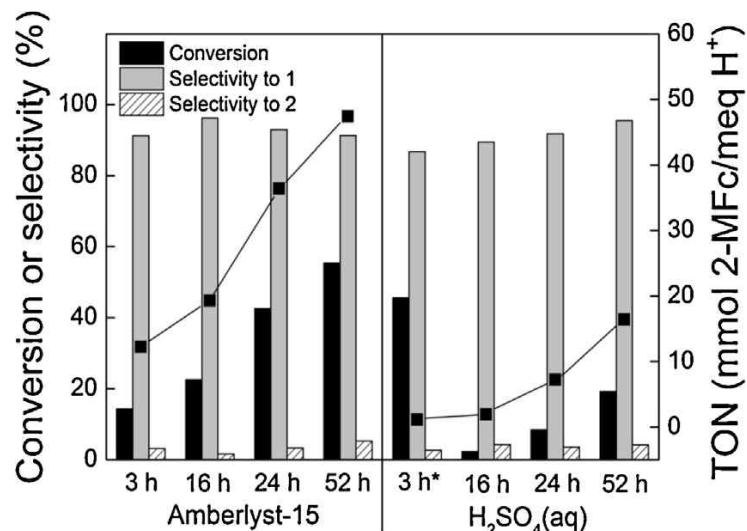
[그림 4.3.4] 첨가된 물의 양에 따라 Amberlyst-15를 사용하는 2-MF의 중합 결과. 85 °C에서 3 시간 동안 물 (0-15 중량 %)을 첨가하고 Amberlyst-15 (0.15 g)를 사용하여 2-MF (5.4 mL)를 농축시켰다.

물의 존재 하에서, 2-MF 사량체의 형성은 억제되었다. 평형은 삼량체의 형성으로 이동하고, 개환반응물과 2 개의 2-MF 분자 사이의 응축은 삼량체를 생성했다. 물의 존재하에서 삼량체에 대한 선택성은 Amberlyst-15에 대해 증가하였지만, 측정된 2-MF의 전환율은 감소하였다. 촉매 표면의 흡착층은 소수성 2-MF 분자가 물 분자가 흡착된 고체 산점로의 접근을 억제하여 2-MF의 가수 분해 고리 개방을 억제했다. 황산 수용액(24 wt%)과 Amberlyst-15 (15 wt% 수분)를 사용한 2-MF의 전환율은 각각 45.7%와 14.3%였다. 황산은 Amberlyst-15 (0.7 meqH⁺)에 비해 훨씬 높은 산도 (24 meqH⁺)를 가졌으므로 2-MF의 가수 분해 고리 개방도 반응정도(TON)가 촉매 활성의 비교를 위해 계산되었으며, 반응 시간에 따라 Amberlyst-15는 황산에 비해 TON이 2.9-11.1 배 더 높았다. 수성 황산에 대한 낮은 TON은 소수성 2-MF와 수성 황산이 서로 균질하게 혼합될 수 없기 때문에 2-MF의 촉매 작용이 반응 시스템에서 발생해야만 하는 반응 시스템의 2상 특성에 기인할 수 있다. 유기(2-MF)상과 수용액(황산)상 사이의 계면을 형성하고, 벌크 액상의 황산은 반응을 촉매 할 수 없다. Amberlyst-15의 경우 촉매 활성점이 고분자 수지 입자의 표면에 존재하며 황산 수용액에 비해 반응에 기여하지 않는 활성점이 적다.



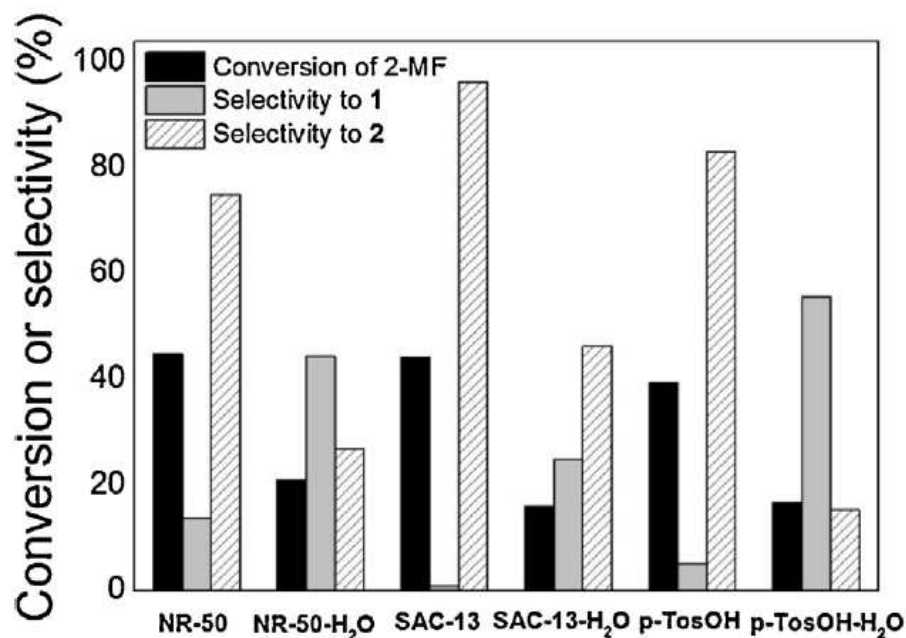
[그림 4.3.5] 물의 첨가 여부에 따른 Amberlyst-15에서 2-MF의 삼량화.

불완전한 촉매 결과에 대한 오해를 피하기 위해 2-MF의 촉매 전환이 포화되지 않았기 때문에 반응 시간을 16, 24, 52 시간으로 증가 시키려고 시도했다. 2-MF의 전환율은 52 시간에서 55.4%로 증가했다. 15 wt%의 물과 혼합 된 Amberlyst-15는 두 촉매가 동일한 산도를 나타내고 같은 양의 물을 함유하고있을 때 황산에 비해 2.8-6.7 배 더 높은 전환율 (2.9-10.2 배의 TON)을 나타냈다.



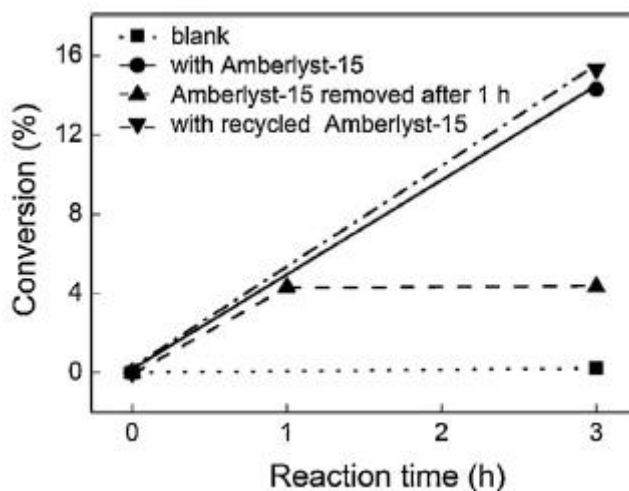
[그림 4.3.6] 반응 시간 (3-52 시간)에 따라 물 또는 황산 수용액에서 Amberlyst-15를 사용하여 2-MF를 응축시킨 촉매 반응 결과. (85 °C에서 물 (15 wt%) 또는 황산 수용액 (0.7 meqH⁺)에서 Amberlyst-15 (0.15 g, 0.7 meq H⁺)를 사용하여 2-MF (5.4 mL)를 응축시켰다.) *0.7 meqH⁺에서 무시할만한 촉매 활성이 관찰 되었기 때문에 3 h에서 더 많은 양의 황산 (24 meqH⁺)이 사용하였다.

선택적 촉매 반응 공정에 대한 물의 영향은 다른 고체 산 촉매, 이 경우에는 NafionNR-50 및 Nafion SAC-13을 사용하여 연구되었다. 이러한 고체산 촉매의 경우 물의 첨가는 Amberlyst-15에서 관찰된 바와 같이 삼량체에 대한 선택도를 향상시켰다. 이러한 결과는 2-MF의 삼량화에서 물의 역할을 확인하여 보다 높은 분자량을 갖는 2-MF의 중합을 억제했다.



[그림 4.3.7] Nafion NR-50, Nafion-SAC-13 및 p-TosOH를 사용하여 2-MF를 물의 첨가 여부에 따라 응축시킨 촉매 반응 결과. 85 °C에서 3 시간 동안 물(15 wt%)을 첨가 한 것과 물을 첨가하지 않은 경우에 대해 고체산 촉매 (0.15 g)를 사용하여 2-MF (5.4 mL)를 응축시켰다.

본 연구에서는 물 존재하에서 불균일 촉매 작용을 나타내려고 했기 때문에, 반응 혼합물에 용해된 균일한 산 촉매를 생산하는 고체산 촉매의 침출을 조사하였다. 반응 중에 Amberlyst-15의 침출이 발생했는지 여부를 조사하기 위해 2 시간 동안 반응을 계속 수행한 Amberlyst-15를 제거한 후 1 시간 동안 Amberlyst-15를 첨가하여 2-MF의 고밀도화를 수행했다. Amberlyst-15를 제거했을 때 2-MF의 전환율은 크게 증가하지 않았다. 그러나, 2-MF의 촉매 반응은 3 시간 동안 더 큰 전환율을 나타냈다. 이 결과는 Amberlyst-15의 침출이 본 연구에서 선택된 조건하에서 반응 운전 동안 무시할 만하다는 것을 의미한다. 사용된 Amberlyst-15를 에탄올로 세척하고 100 °C에서 16 시간 동안 진공 건조하여 새로운 Amberlyst-15와 거의 동일한 촉매 활성을 나타냈다. 삼량체에 대한 선택성은 촉매가 반응 전후에 따라 유의한 차이가 없었다.

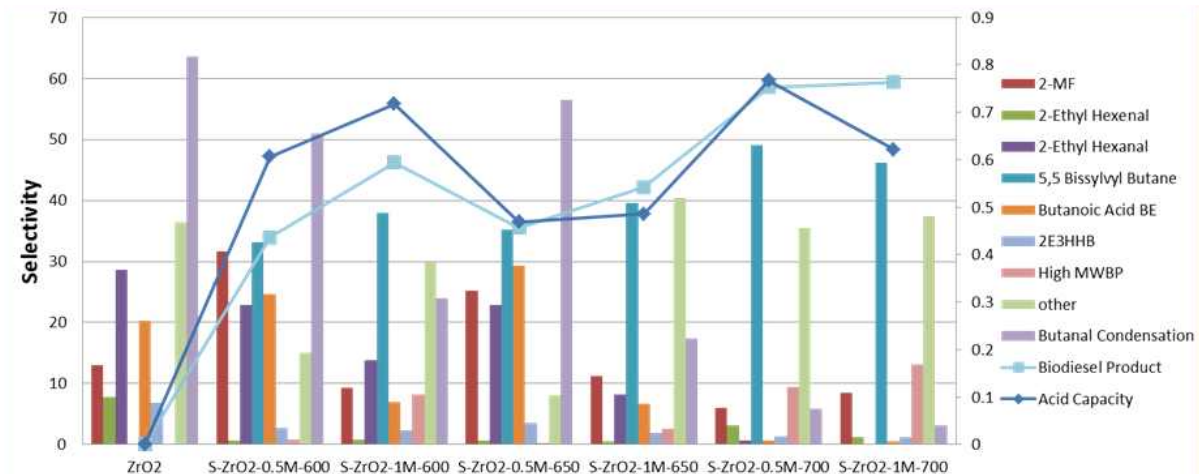


[그림 4.3.8] Amberlyst-15의 침출 검사 결과.
2-MF (5.4 mL)를 물(15 wt%)의 존재하에
85 °C에서 3 시간 동안 응축시켰다.

[표 4.3.1] 촉매 침출 검사 결과

	반응 시간 (h)	전환율 (%)	삼량체 선택도 (%)	사량체 선택도 (%)
Blank	3	~0	-	-
With Amberlyst-15	1	4.3	86.1	8.0
Amberlyst-15 removed after 1h	3	4.3	86.6	8.4
With Amberlyst-15	3	14.3	91.2	3.2
With recycled Amberlyst-15	3	15.3	84.4	12.6

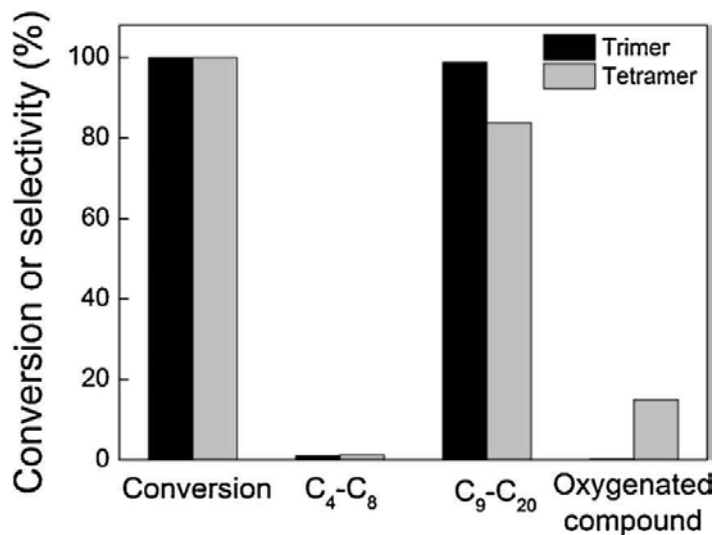
Amberlyst-15나 Nafion과 같은 고분자 resin계 촉매가 아닌 금속 산화물 고체산 촉매를 이용하여 중합 반응을 수행하였다. 물에 의한 개환 반응없이 반응을 진행하기 위하여 2-MF:butanal = 2:1 (mol/mol)의 비율로 zirconia와 sulfate zirconia를 사용하였다. 반응 결과 중합체의 수율이 60%까지 얻어졌으나 Amberlyst-15보다 높은 활성이 있다고 하기는 어렵다.



[그림 4.3.9] Zirconia 및 sulfate zirconia를 이용한 2-MF와 butanal의 중합 반응 결과. (물을 사용하지 않음.)

나. 중합체의 수첨탈산소화

2-MF의 축합 생성물을 수첨탈산소화하면 축합 경로에 따라 탄소수가 다른 탈산소 탄화수소가 생성되어 삼량체 및 사량체의 생성을 확인할 수 있다. 이 연구에서는 5 wt% Pd/charcoal과 5wt % Ru/SiO₂-Al₂O₃를 사용하여 2 단계 공정으로 진공 상태에서 건조하여 저분자량 탄화수소 (0.99% 수율, C4-8) 및 고분자량 탄화수소 (98.8% 수율, C9-20)를 함유한 탈산소 탄화수소로 완전히 전환되었다. 고분자량 탄화수소의 주성분은 6-부틸데칸 (C15 탄화수소)이다. 삼량체와 달리, 4 개의 산소 원자를 함유한 사량체는 6,8-디메틸-6-펜틸트리 데칸 (C20 탄화수소)을 주성분으로 함유하는 고분자량 탄화수소 (84% 수율, C9-20)로 전환되었다. 6-부틸운데칸 및 6,8-디메틸-6-펜틸 트리데칸의 구조는 GC/MS 분석에 의해 확인되었다. 분자 내에 산소 원자가 더 있었기 때문에, 사량체의 HDO는 완전하지 않았고, 산소화 된 화합물이 15% 얻어졌다.



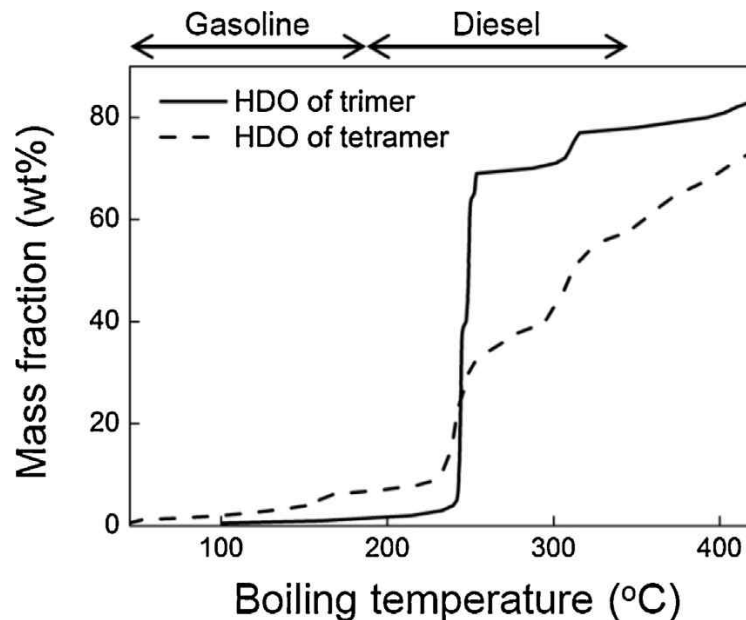
[그림 4.3.10] 삼량체 및 사량체의 촉매화학적 수첨 탈산소화를위한 전환 및 선택성.

[표 4.3.2] 삼량체 및 사량체로부터의 수첨탈산소화 생성물의 원소 분석 결과.

Compound	C(atom%)	H(atom%)	O(atom%)	O/C(atom/atom)	H/C(atom/atom)
삼량체 또는 사량체	41.7	50.0	8.3	0.20	1.2
C ₁₅ H ₃₂ 또는 C ₂₀ H ₄₂	31.9	68.1	0.0	0.00	2.1
삼량체의 HDO 생성물	31.9	68.1	0.0	0.00	2.1
사량체의 HDO 생성물	34.4	65.1	0.5	0.013	1.9

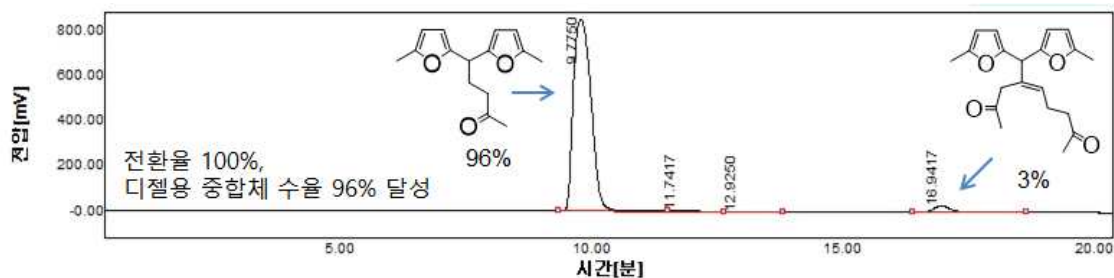
[

SimDistGC 분석은 삼량체과 사량체의 HDO 산물의 분포를 측정하는데 사용되었다. 삼량체의 액상 생성물은 180 - 340 °C의 끓는점을 갖는 부분이 75%, 사량체는 50% 디젤 성분을 함유하고 있다. 이러한 결과로부터 2-MF의 선택적 삼량화가 디젤의 바람직한 생산을 얻는 데 중요하며, 물의 첨가가 디젤 전구체인 C15 생성물을 얻는 효율적인 수단이라는 결론을 내릴 수 있다.



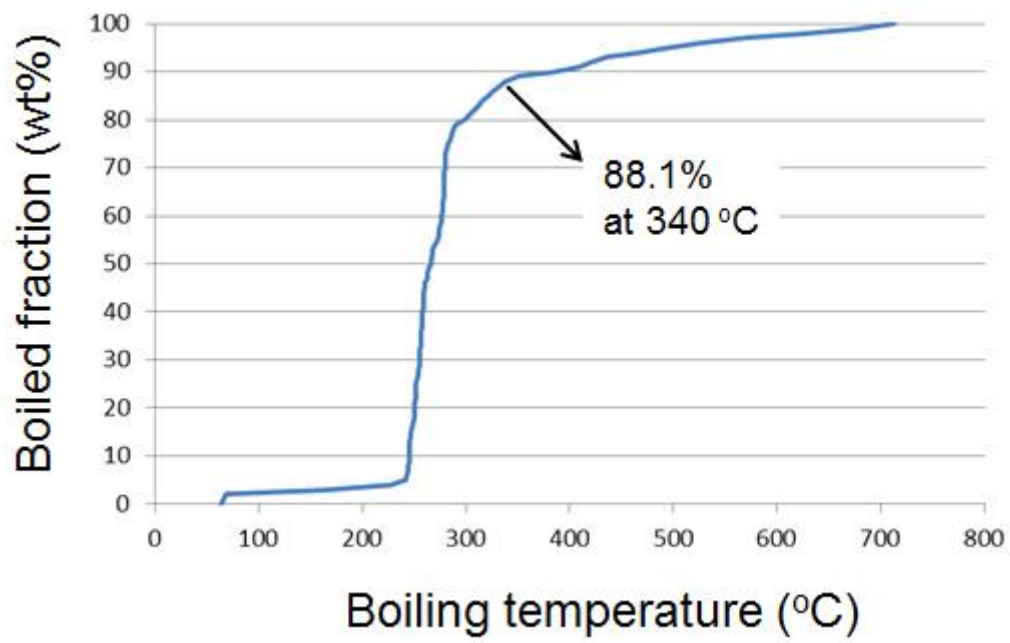
[그림 4.3.11] 삼량체 및 사량체의 HDO로부터 생성물의 SimDist-GC 결과.

Amberlyst-15를 이용하여 56시간동안 반응을 진행했을 때 96%의 삼량체 수율을 얻었다. 이러한 중합체를 원료로 반응을 수행하였는데 Ru/TiO₂가 가장 높은 수첨탈산소 활성을 보임을 확인하였다.



[그림 4.3.12] Amberlyst-15를 이용한 56시간 반응후 생성물.

생성된 중합체 혼합물은 5 wt% Ru/Alumina 촉매로 수소 60 bar에서 수첨탈산소 반응을 24시간동안 수행하였다. 그 결과 88.1%의 수송연료 적합 부분을 획득하였다.



[그림 4.3.13] 수첨탈산소 반응 생성물의 SimDist-GC 결과

제 5 절 C5/C6 슈가 유도체 기반 방향족 탄화수소 제조 기술

1. 연구 목적 및 내용

목질계 바이오매스로부터 획득된 당화액 (C5/C6 슈가)은 생물학적 전환의 경우에는 좋은 출발 물질이지만, 많은 수산기와 낮은 증기압으로 인해 촉매화학적 전환을 위해서는 좀 더 processing이 용이한 플랫폼 화합물로 전환되는 것이 유리하다. 더욱이 목질계 바이오매스의 15-20%를 차지하는 옥탄당의 경우, 생물학적인 전환이 매우 어려워서 옥탄당을 활용하는 촉매화학적 전환 기술은 그 가치가 매우 크다고 할 수 있다. 이러한 점에서 바이오매스 유래 슈가들의 탈수반응을 통해 획득되는 5-hydroxymethylfurfural과 furfural 같은 퓨란 화합물은 슈가 유래 고탄소 탄화수소 연료 및 고부가가치 케미컬을 촉매화학적으로 생산하기 위한 플랫폼 화합물(전구물질)로 지난 십년간 꾸준히 연구되어져 왔다.

본 연구에서는 이러한 퓨란 유도체를 가솔린 및 항공유 혹은 범용화학제품으로 직접 사용할 수 있는 방향족 BTX로 전환하는 고체산 촉매 및 공정 개발 연구를 수행하였다. 5-hydroxymethylfurfural과 furfural은 수첨탈산소 (Hydrodeoxygenation) 반응을 통해 산소기가 제거된 2,5-디메틸퓨란 (2,5-dimethylfuran) 및 2-메틸퓨란 (2-methylfuran)으로 전환 가능하며, 이후 에틸렌과의 첨가고리화 반응을 통해 각각 파라자일렌과 톨루엔으로 전환될 수 있다. 아래 그림 5.1은 바이오매스 유래 옥탄당의 탈수반응 및 수첨탈산소 반응으로부터 2,5-디메틸퓨란을 제조한 후, 에틸렌과의 첨가고리화 반응을 통해 파라자일렌으로 전환하는 반응 경로를 보여준다. 옥탄당 탈수반응 및 수첨탈산소 반응은 지난 십년간 꾸준히 연구되어져 왔으며, 고수율 및 고선택도로 2,5-디메틸퓨란을 생산하는 수첨탈산소 촉매 (CuRu/C) 및 탈수반응 공정 조건 (Biphasic reactor)은 논문 등에 이미 보고되어 있다. UOP에서는 이러한 2,5-디메틸퓨란과 에틸렌의 첨가고리화 및 탈수 반응을 통해 파라자일렌으로 전환하는 반응 경로 특허를 2010년에 최초로 출원하였고, 황산 처리한 활성탄이나 제올라이트 같은 고체산 촉매를 사용하여 30% 정도의 파라자일렌 수율이 가능하다고 보고하였다. 그 후 미국 메사추세츠 대학의 Dauenhauer 교수팀은 2,5-디메틸퓨란 전환에 대한 고체산 촉매의 역할 및 반응 메커니즘에 대한 연구를 수행하였으며, 제올라이트 Y 촉매를 사용하여 최고 67%의 파라자일렌 수율을 획득하였다고 보고하였다. 아울러 DFT 계산을 통하여 2,5-디메틸퓨란과 에틸렌의 첨가고리화 반응의 경우, 활성화 에너지가 33 kcal/mol 정도로 열적으로 진행이 가능한 반면 두 번째 단계인 Cycloadduct의 탈수반응의 경우, 활성화 에너지가 58 kcal/mol 정도로 촉매 없이는 진행이 불가하며, 제올라이트 같은 브뢴스테드 산 촉매를 사용하면, 이러한 탈수반응 활성화 에너지를 19 kcal/mol로 낮추어 줌으로서 반응을 용이하게 한다는 사실을 계산을 통하여 증명하였다. 이 후 2014년에 Dauenhauer 교수팀은 n-heptane과 같은 소수성 용매를 사용하면, 반응 중 생기는 물이 분리됨으로써, 부반

율을 억제하여 파라자일렌 수율을 80%까지 증가시킬 수 있다고 보고하였다. 그림 1에서 보듯이, 2,5-디메틸퓨란의 경우, 물과의 가수분해 반응으로 인해 2,5-hexanedione (HD)를 형성할 수 있는데, 소수성 용매가 사용되면, 이러한 물과 2,5-디메틸퓨란의 접촉을 억제함으로써 파라자일렌 생성 선택도를 증가시키는 것이 가능하다.

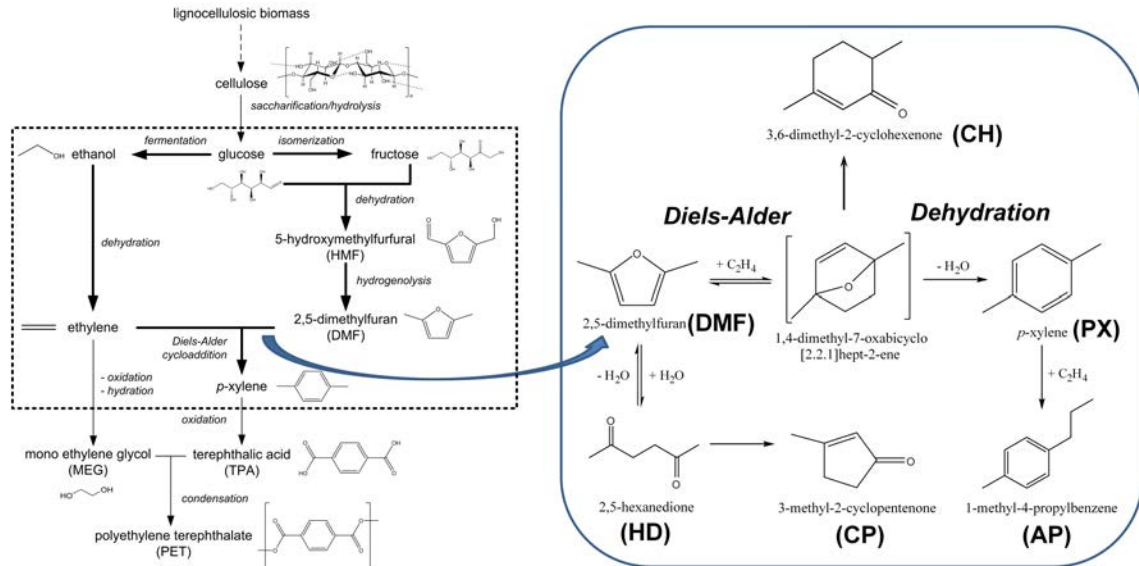


그림 5.1. 바이오매스 유래 육탄당으로부터 파라자일렌을 생산하는 전공정 모식도 (왼쪽) 및 2,5-디메틸퓨란의 파라자일렌 전환 반응 경로 (오른쪽)

최근에 Dauenhauer 교수팀은 2,5-디메틸퓨란 전환 반응에서 제올라이트 베타와 같은 브뢴스테드산 촉매 사용시 사용된 촉매의 양에 따라 두 개의 kinetic regime이 존재한다고 보고하였다. 즉, 사용된 촉매 양이 적어서 브뢴스테드 산점 농도가 충분치 않은 경우에는 탈수 반응이 율속 단계가 되어 촉매 양이 증가할수록 파라자일렌 생성율도 증가하지만, 어느 농도 이상을 넘어서면, 촉매량을 증가시켜도 생성속도는 더 이상 증가하지 않게 되는데, 이는 반응 율속 단계가 첨가고리화 반응으로 전환되기 때문이다. 따라서 탈수 반응이 율속 단계가 되는 kinetic regime에서는 촉매 내의 브뢴스테드 산점 농도 (e.g. Si/Al 비율)가 파라자일렌 수율에 영향을 줄 수 있지만, 첨가고리화 반응이 율속 단계가 되는 regime에서는 브뢴스테드 산점 농도는 전체 반응 속도에 영향을 주지 않게 된다.

본 연구에서는 이러한 2,5-디메틸퓨란의 첨가고리화 및 탈수 반응을 통한 파라자일렌 제조경로에 적용될 수 있는 새로운 고체산 촉매를 개발하고자 하였으며, 파라자일렌 수율 최적화를 위한 공정 조건을 도출하고자 하였다. 아울러 이러한 첨가고리화 반응 경로를 오탄당 유래 2-메틸퓨란으로 확장하여 미활용당인 오탄당으로부터 톨루엔을 생산하는 촉매 기술 또한 확립하고자 하였다.

2. 연구 방법

가. 실험에 사용된 물질

반응원료로는 2,5-디메틸퓨란(2,5-dimethylfuran)과 2-메틸퓨란(2-methylfuran)을 사용하였고, 반응용매로는 노말헵탄(n-heptane), 2-프로판올(2-propanol, IPA), 1,4-다이옥산(1,4-dioxane), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF)을 사용하였다.

나. 촉매 제조

(1) 실리카 알루미나 에어로젤 촉매

다양한 실리카 알루미나 비를 가진 실리카 알루미나 에어로젤 촉매를 제조하기 위해 AlCl_3 와 TEOS (98%)를 전구체로 사용하였다. 먼저, AlCl_3 를 61 mL 메탄올에 용해시킨 후, TEOS를 주입하고 30분 정도 교반시켰다. 최종 실리카 알루미나 비는 AlCl_3 와 TEOS의 혼합량을 조절하여 변화시켰다. 예를 들면, Si/Al 몰비가 1인 촉매의 경우, 21.41 mL TEOS 대비 24.88 g의 AlCl_3 가 사용되었다. 그 후 61% 질산 수용액을 0.18 mL 첨가하여 30분 정도 교반시킨 후, 7.2 mL의 물을 첨가하면서 1시간 정도 잘 교반시켰다. 이어서 프로필렌 옥사이드(PO)를 천천히 주입하면서 실리카 알루미나 졸을 젤화시켰다. 젤의 경우, 2일 동안 숙성(aging)시킨 후, 젤에 있는 갇혀 있는 메탄올을 70°C, 13 MPa에서 초임계 CO_2 건조를 통하여 제거하였다. 이후 5°C/분으로 600°C까지 올려 5시간 동안 유지시켜 하소(calcination)시켰다. 이러한 단계를 거쳐 메조기공이 발달한 실리카 알루미나 에어로젤 촉매를 제조하였다.

(2) 헤테로폴리산 촉매 (HPA 촉매)

Phosphotungstic acid hydrate ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, HPW, reagent grade)와 Silicotungstic acid hydrate ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, HSiW $\geq 99.9\%$)의 경우, 시그마 알드리치에서 구입하여 사용하였다. 먼저, 실리카 담체 중량 기준 (1 g) 15 wt%의 HPA를 실리카 초기 함침점 부피 용량의 메탄올에 용해시킨 후, HPA/메탄올 용액을 실리카에 천천히 함침시켰다. 함침 완료 후, HPA가 실리카 기공 안에 고르게 분포될 수 있도록 24시간 동안 공기 중에서 천천히 건조시킨 후, 건조 오븐에서 100 °C에서 24시간 동안 소성시켰다. 최종적으로 15wt%의 HPA가 담지된 실리카 촉매를 제조하였다 (15% HPA/ SiO_2). 담체가 HPA 활성화에 주는 영향을 알아보기 위해 알루미나 (Al_2O_3 , γ -phase, 99.97%), 지르코니아 (ZrO_2), 타이타니아 (TiO_2 , $\geq 99.5\%$, P25)를 Alfa Aesar 및 PlasmaChem으로부터 구입하여, 위와 동일한 방법으로 각 금속산화물 담체에 HPA를 담체 중량 기준 15%로 초기 함침법으로 담지하여, 15% HPA/ Al_2O_3 , 15% HPA/ TiO_2 , 15% HPA/ ZrO_2 촉매를 제조하였다.

(3) 이온 교환된 제올라이트 (M-Y 제올라이트, M=metal)

Na-Y (CBV100, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5.1$)와 Na-X ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2$)를 Zeolyst와 Tosoh Corporation으로부터 구매하여 기본 전구물질로 사용하였다. 이온 교환을 위해서, 1 g의 Na-Y 촉매를 0.1 M의 질산 금속염 혹은 염화 금속 수용액에 용해시킨 후, 80 °C에서 24 시간 동안 잘 교반시켰다. 그 후, 고형물을 여과하여 액상 물질과 분리한 후 100 °C에서 12 시간 동안 건조한 다음, 550 °C에서 6 시간 동안 하소하여 촉매를 제조하였다. Na-Y 촉매의 경우, 반응 전 세척을 위해 0.05 M의 탄산 수소 나트륨 수용액에 용해시킨 후, 상온에서 1 시간 동안 교반하였다. 여과 후, 상기 과정과 같이 건조 및 하소하여 반응에 사용되었다. 최종적으로 제조된 촉매는 Li-Y, Na-Y, K-Y, Cs-Y, Cu-Y, Zn-Y, Na-X 였다.

다. 실험 반응

촉매 반응실험은 교반기가 부착된 고압 회분식 반응기 (152mL)를 사용하여 수행하였고, 반응온도는 반응기 내부에 온도센서에 의해 조절하였다. 반응은 반응물과 용매 및 촉매를 일정량 주입하고, 에틸렌을 20-30 기압까지 주입한 후 300 rpm으로 교반하면서 반응 온도 까지 올려 유지하면서 수행하였다. 반응은 승온 시간을 제하고 4-24시간 정도 수행하였으며, 반응 후 생성물의 정량 분석은 GC-FID(Agilent Technologies, 7890B)로 수행하였다. 분석시 GC 컬럼은 에이치피-이노왁스(HP-Innowax, 30 m) 컬럼을 사용하였다.

3. 결과 및 토의

가. 2,5-디메틸푸란의 파라자일렌 전환 반응 연구

(1) 실리카 알루미나 에어로젤 촉매

기존 연구에 따르면 브뢴스테산점을 가지는 제올라이트 계열의 촉매가 파라자일렌 제조에 우수한 활성을 지닌다고 보고되어 있다. 하지만 제올라이트 계열의 촉매는 마이크로기공 (< 1 nm) 구조를 가지므로 반응물과 생성물의 물질 전달 및 촉매의 활성점과 반응물의 접촉 등에서 상당히 제한이 가해질 수밖에 없다. 따라서 본 연구에서는 브뢴스테드 산점을 지니면서 넓은 비표면적과 잘 발달된 메조기공을 가진 실리카 알루미나 에어로젤 촉매를 합성하여 2,5-디메틸푸란 전환 반응에 적용하여 보았다. 표 5.1에는 다양한 Si/Al 비를 가지고 합성된 에어로젤 촉매의 기공 구조 특성 및 암모니아 탈착 분석에 기반한 산점 농도 분석

결과를 보여준다. 제올라이트 베타 촉매 (H-BEA-25)에 비교하였을 때, 에어로젤 촉매는 넓은 비표면적과 메조기공 크기를 가진다는 것을 알 수 있다. 특히 에어로젤 촉매의 기공 특성은 Si/Al 비에 따라 크게 변화하였는데, Si/Al 비가 1~3 사이의 촉매가 가장 큰 메조기공 부피 (0.18~0.20 cm³/g)와 메조기공 크기 (24~28 nm)를 가졌다. 산점 농도의 경우, Si/Al 비가 감소할수록 증가하는 경향을 보여주었으며, 이는 실리카 알루미나 계열의 촉매에서는 배워된 Al의 수가 브뢴스테드 산점인 표면 히드록실기의 수를 결정하기 때문이다.

표 5.1. 실리카 알루미나 에어로젤 촉매의 기공 구조 특성 및 산점 농도 분석 결과

Catalyst	Si/Al ratio	Code	S _{BET} ^a (m ² g ⁻¹)	S _{micro} ^b (m ² g ⁻¹)	S _{external} ^c (m ² g ⁻¹)	V _{pore} ^d (cm ³ g ⁻¹)	V _{micro} ^e (cm ³ g ⁻¹)	V _{meso} (cm ³ g ⁻¹)	D _{meso} ^f (nm)	Acid sites (mmol.g ⁻¹)
H-BEA-25	12.5	CP814E	545	367	178	0.493	0.269	0.225	-	1.12
Si2Al	0.5	SAA-73	351	77	275	0.787	0.155	0.632	18.51	2.24
SiAl	1	SAA-57	411	68	343	1.387	0.180	1.207	28.07	1.16
7Si3Al	2.3	SAA-33	432	52	380	1.222	0.189	1.034	24.41	0.69
8Si2Al	4	SAA-23	473	87	386	0.905	0.208	0.698	24.41	0.60
9SiAl	9	SAA-12	189	39	150	0.259	0.084	0.175	3.77	0.63

^a BET surface area

^b Micropore area obtained by t-plot analysis

^c External surface area obtained by t-plot analysis combined with BET surface area

^d Single point adsorption total pore volume ($P/P_0=0.99$)

^e Single point adsorption micro pore volume ($P/P_0=0.20$)

^f Mean mesopore diameter obtained by BJH method

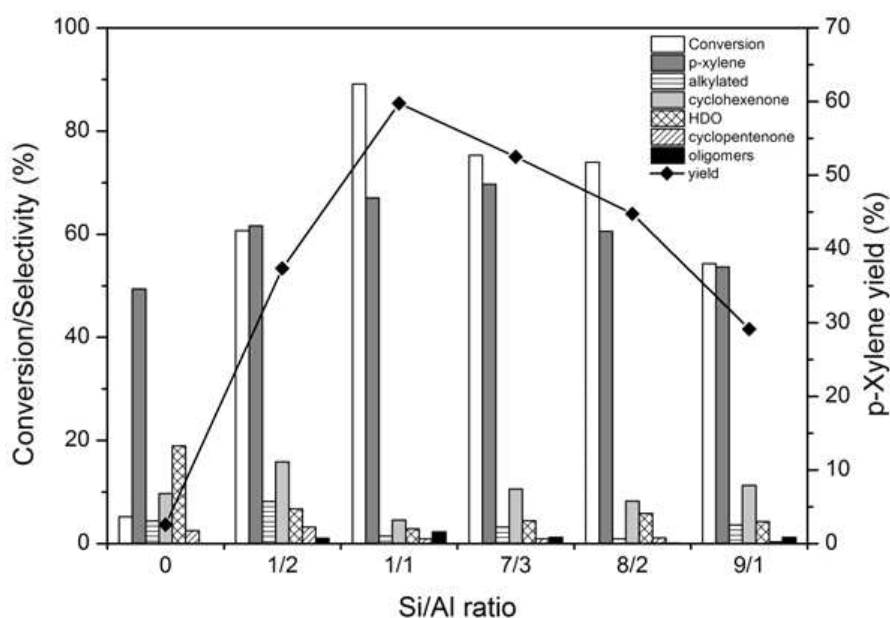


그림 5.2. 실리카 알루미나 에어로젤 촉매에서 Si/Al 비가 디메틸푸란 전화율과 파라자일렌 선택도에 주는 영향 (반응조건 : 0.7 M 2,5-디메틸푸란, 온도 523 K, 6시간 반응, 에틸렌

초기압력 30 bar, 용매: 1,4-다이옥산, 촉매량 : 0.15 g)

그림 5.2는 합성된 실리카 에어로젤 촉매를 사용한 2,5-디메틸퓨란 전환 반응 결과를 보여준다. 2,5-디메틸퓨란 전환율과 파라자일렌 수율은 에어로젤 촉매의 Si/Al비에 따라 크게 변화하였으며, Si/Al 비가 1인 SAA-57 촉매에서 가장 높은 전환율과 수율을 보여주었다. Si/Al 비에 따라 에어로젤 촉매의 산점 농도와 기공 특성이 같이 변화하게 되는데, 두 가지 변수다 촉매 활성도와 큰 연관성을 보여주지 않았다. 따라서 산특성에 따른 활성 변화를 보다 잘 관찰하기 위해 피리딘 흡착-IR 분석을 통해 촉매 내의 브뢴스테드 산 대 루이스 산의 비율을 측정해 보았다. 표 5.2는 에어로젤 촉매들의 피리딘 흡착-IR 분석 결과를 보여준다. 촉매의 활성이 촉매 내의 브뢴스테드 산점 농도와 상관관계가 있다는 것을 관찰 할 수 있었고, 가장 높은 활성을 보여주는 SAA-57이 가장 높은 브뢴스테드 산점 농도를 가진다는 것을 알 수 있었다. 따라서 테스트 된 조건에서 파라자일렌 생산 속도를 결정하는 반응율속 단계는 탈수 반응이며, 브뢴스테드 산점 농도가 전체 반응에 중요한 역할을 한다는 사실을 알 수 있다.

표 5.2. 피리딘 흡착 IR 분석에 따른 에어로젤 촉매들의 브뢴스테드/루이스 산 분포도

Catalyst	Al/(Si+Al)	ρ_{Bronsted} (mmol/g)	ρ_{Lewis} (mmol/g)	BA/LA
SAA-73	0.73	0.074	0.012	6.1
SAA-57	0.57	0.097	0.023	4.2
SAA-33	0.33	0.087	0.014	6.4
SAA-23	0.23	0.081	0.011	7.5
SAA-12	0.12	0.065	0.010	6.8

(2) 용매의 영향

다음으로 용매의 종류가 디메틸퓨란 전환율 및 파라자일렌 선택도에 주는 영향을 살펴보았다. 기존 연구에 따르면 헵탄과 같은 소수성 용매 사용시 2,5-디메틸퓨란의 가수분해 반응이 억제되어 파라자일렌 선택도를 증가시킨다고 보고되어 있다. 그림 5.3은 SAA-57 촉매를 사용하여 다양한 용매 조건에서 수행한 촉매 반응 결과를 보여준다. 다이옥산, THF, 헵탄, 이소프로필알코올 (IPA)의 네 가지 종류의 용매 중에서 극성 비양자성 용매인 다이옥산, THF가 높은 파라자일렌 수율을 보여주었고, 그 중에서도 다이옥산이 가장 높은 자일렌 수율을 보여주었다. 최종적으로는 SAA-57 촉매를 사용하여 다이옥산 용매 조건에서 디메틸퓨란 전환율 >90%와 파라자일렌 수율 >60%를 획득할 수 있었다.

극성 용매가 파라자일렌 수율을 증가시키는 이유는 첨가고리화 반응이나 탈수 반응 중 하

나의 속도를 증가시키기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 용매 종류가 두 단계 반응 중 어떤 반응에 영향을 미쳐서 파라자일렌 수율을 향상시키는지 알아보기 위해 촉매량을 변화시키며, 파라자일렌 초기 생산 속도를 다양한 용매 조건에서 측정하였다(그림 5.4). 기존 연구 결과와 동일하게 촉매 양(브뤼스테인 농도)에 따라 반응 율속 단계가 변화하는 것을 확인할 수 있었으며, 촉매량이 적을 때에는 탈수 반응이 파라자일렌 생산 속도 결정 단계이나, 촉매량이 많을 때에는 첨가고리화 반응이 속도 결정 단계라는 사실을 알 수 있었다. 촉매량이 적은 조건에서 다이옥산/THF 용매 사용시 자일렌 생산 속도가 헵탄 대비 크게 증가한다는 사실을 관찰할 수 있었으며, 이는 극성 용매가 탈수 반응 속도를 크게 증가시킨다는 것을 의미한다. 결론적으로 다이옥산 용매 사용시 탈수 반응 속도가 증대되어 파라자일렌 생산 수율이 증가한다는 것을 알 수 있었다.

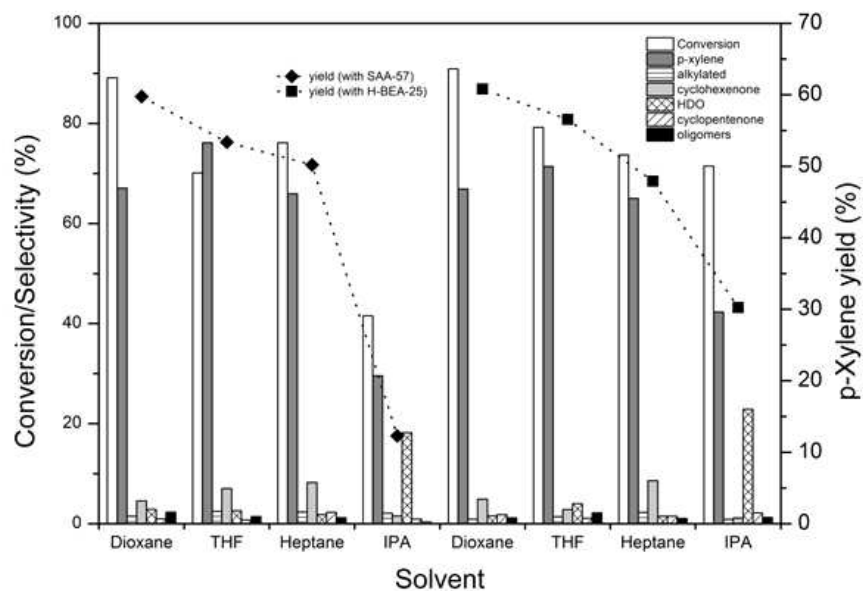


그림 5.3. SAA-57과 H-BEA-25 촉매를 사용하여 다양한 용매 조건에서 수행한 촉매 반응결과 (온도 250°C, 압력 30bar, 6시간)

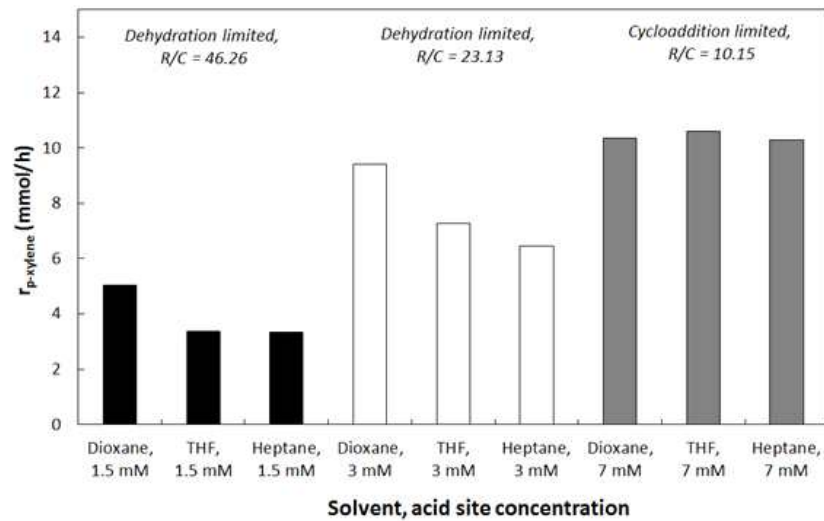


그림 5.4. H-BEA-25 촉매 양을 변화시키면서 다양한 용매 조건에서 수행한 촉매 반응결과 (온도 250°C, 압력 30bar, 1시간)

(3) 헤테로폴리산 촉매

앞서 연구에서 메조 기공을 가지는 브뢴스테드 산 촉매인 실리카 알루미나 에어로젤 촉매를 적용하여 2,5-디메틸퓨란 전환 반응을 수행한 결과, 최적 Si/Al 비(=1) 및 용매 조건(=다이옥산)에서 60%의 파라자일렌 수율을 획득할 수 있었다. 기공 구조보다는 촉매의 산 특성, 특히 브뢴스테드 산점의 농도가 활성에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있었고, 극성 용매 사용시 탈수 반응 속도를 증가시켜 파라자일렌 수율이 증대된다는 사실을 발견하였다. 따라서 2,5-디메틸퓨란 전환 반응에서 좀 더 강한 브뢴스테드 산 촉매를 적용시 수율 증대가 기대된다고 하겠다. 이에 3차년도에는 고체산 촉매 중 균일계 미네랄산 보다 강산 브뢴스테드 산점을 보유한 것으로 알려진 헤테로폴리산 촉매를 사용하여 2,5-디메틸퓨란 전환 반응 선택도를 향상시키고자 하였다.

가) 다양한 금속산화물 담체에 담지된 헤테로폴리산 촉매 특성 분석

다양한 헤테로폴리산 (Heteropolyacid, HPA) 중 Keggin 구조를 가지는 텅스텐 계열의 HPW와 HSiW를 사용하였고, 촉매 비표면적을 넓히기 위해 SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 의 다양한 금속산화물을 지지체로 사용하여 헤테로폴리산을 담지하였다. 담체 위에 고정된 헤테로폴리산의 구조 및 산점 특성 변화를 이해하기 위해 다양한 촉매 특성 분석을 실시하였다. 그림 5.5는 다양한 담체 위에 담지된 HSiW의 라만 분석 결과를 보여준다. 모든 Supported

HSiW 촉매들이 W=O stretching band와 관련된 998 cm^{-1} 파장에서 피크를 나타냄으로써, HSiW의 Keggin 구조가 담체 위에서 잘 유지되고 있음을 보여주었다. 피크 세기의 경우, 실리카 담체가 가장 크게 측정되었으며, 알루미나 담체가 가장 낮게 측정되었다. 이러한 결과는 실리카 담체 표면에 가장 많은 W=O 결합이 존재한다는 것을 의미한다.

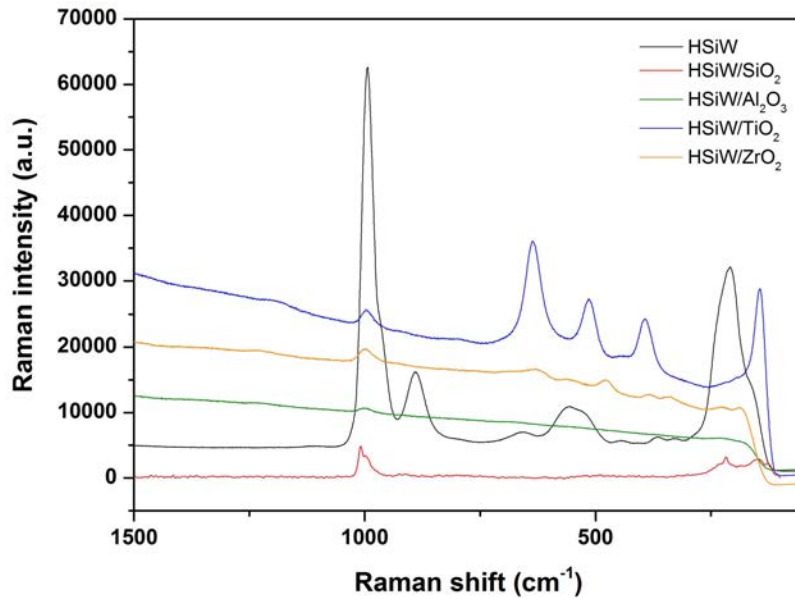


그림 5.5. Bulk HSiW 및 Supported HSiW 촉매들의 라만 분석 결과

그림 5.6은 다양한 금속산화물 담체 위에 담지된 HPW의 ^{31}P NMR 분석 결과를 보여준다. Keggin 구조를 가지는 수화된 HPW 분자들은 $-15 \sim -18\text{ ppm}$ 에서 강한 공명을 보이는 것으로 알려져 있다. 실리카, 알루미나, 타이타니아 담체에 담지된 HPW는 각각 -17.8 , -16.0 , -17.8 ppm 에서 강한 피크를 나타냄으로써 HPW의 Keggin 구조가 잘 유지되고 있음을 보여주었다. 반면 지르코니아에 담지된 HPW는 $-2 \sim -11\text{ ppm}$ 구간에 걸친 넓은 피크와 -17.8 ppm 에서 작은 shoulder 피크를 보여주었고, 이는 지르코니아 담체 위에서 Keggin 구조가 많이 분해된 상태로 존재한다는 것을 의미한다. 이러한 Keggin 구조 붕괴는 지르코니아의 강한 염기 특성으로 인해 발생하는 HPW와 지르코니아의 강한 상호 작용으로 인해 발생된다고 판단된다.

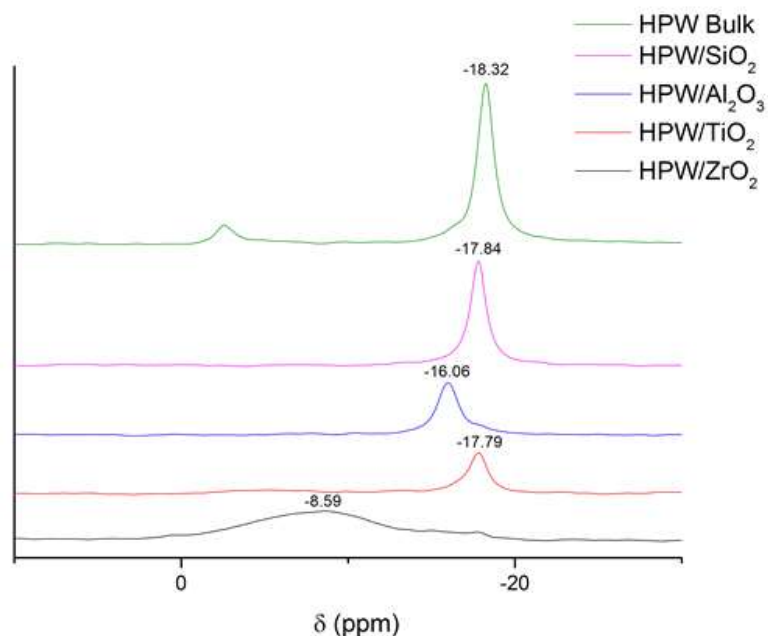


그림 5.6. Bulk HPW 및 Supported HPW 촉매들의 ^{31}P NMR 분석 결과

표 5.3은 금속 산화물 담체 및 담지된 HPA 촉매들의 기공 특성 및 산점 농도 분석 결과를 보여준다. 금속 산화물 담체들의 비표면적 및 전체 기공 부피는 $\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2 > \text{TiO}_2$ 순으로 감소하였으며, HPW와 HSiW를 담지하게 되면 전체적으로 비표면적과 기공 부피가 순수 담체 대비 감소하는 경향을 보여 주었다. HPA 분자들의 Keggin unit 하나의 단면적이 144 \AA^2 이라는 것을 고려하면, 촉매 담체 위에 담지된 15 wt% 양의 HPA가 submonolayer 존재하기 위해서 요구되는 담체의 비표면적은 $45 \text{ m}^2/\text{g}$ 이다. 사용된 모든 금속 산화물 담체들의 비표면적이 $45 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상이므로, 제조된 HPA 촉매들은 담체 위에 submonolayer로 구조를 이루고 있다고 판단되어진다.

그림 5.7은 다양한 담체 위에 담지된 HPA 촉매들의 온도에 따른 암모니아 탈착 분석 결과를 보여준다. 먼저 순수 담체들의 암모니아 탈착 커브를 살펴보면, 실리카의 경우 암모니아 탈착이 거의 일어나지 않음으로서 산점이 거의 존재하지 않은 반면, 알루미나, 지르코니아, 타이타니아는 강한 암모니아 탈착 피크를 보여주었다. 전체적으로 암모니아 탈착량(산점 농도)은 $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{SiO}_2$ 순서로 감소하였다 (표 5.3 참조). 모든 금속 산화물 담체들의 경우에 HPA가 담지된 후 암모니아 탈착량이 증가하는 경향을 보여주었으며, 이는 HPA의 담지가 담체 위에 새로운 산점을 만들었다는 사실을 의미한다. 특히 실리카에 담지된 HPW(1.05 mmol/g)와 HSiW(1.14 mmol/g) 촉매들이 다른 담체 대비 아주 높은 산점 농도를 보유한 것으로 나타났으며, 세 개의 다른 온도 ($150, 400, 475^\circ\text{C}$)에서 암모니아 탈착 피크를 보여주었다. Bulk HPA 촉매의 암모니아 탈착 커브에서 유추해 볼 때, 이러한 세

개의 피크들은 HPA에 흡착된 암모니아 분자들의 화학 결합 종류나 결정격자의 위치 차이 때문에 발생하는 것으로 판단된다. 다른 금속 산화물 담체들 역시 350–380 °C 온도에서 순수 담체에서는 관찰되지 않는 새로운 탈착 피크를 보여주었으며, 전체적인 HPA 촉매들의 산점 농도는 $\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2 > \text{TiO}_2$ 의 순서로 감소하였다.

표 5.3. 촉매들의 기공 특성 및 암모니아 탈착 분석을 통한 산점 농도 분석 결과

Entry	Catalyst	Si/Al	S_{BET}^a (m^2/g)	V_{pore}^b (cm^3/g)	D_{pore}^c (nm)	C_{acid}^d (mmol/g)
1	SiO_2	n.a.	176	1.48	58.1	0.02
2	Al_2O_3	n.a.	87	1.03	21.3	0.31
3	TiO_2	n.a.	58	0.69	43.6	0.28
4	ZrO_2	n.a.	89	0.41	7.1	0.17
5	HPW	n.a.	6.6	0.22	37.4	2.03
6	15%-HPW/ SiO_2	n.a.	150	1.62	37.4	1.05
7	15%-HPW/ Al_2O_3	n.a.	92	1.01	43.6	0.82
8	15%-HPW/ TiO_2	n.a.	48	0.73	76.5	0.36
9	15%-HPW/ ZrO_2	n.a.	77	0.34	6.3	0.50
10	HSiW	n.a.	5.8	0.19	37.4	2.30
11	15%-HSiW/ SiO_2	n.a.	152	2.28	43.6	1.14
12	15%-HSiW/ Al_2O_3	n.a.	103	1.01	21.3	1.04
13	15%-HSiW/ TiO_2	n.a.	51	0.66	23.6	0.40
14	15%-HSiW/ ZrO_2	n.a.	82	0.41	6.3	0.54
15	H-BEA-25	12.5	545	0.49	9.4	1.12
16	SAA-57	1	411	1.39	28.1	1.16
17	H-BEA-38	19	475	0.34	3.8	1.21
18	H-ZSM-5	15	358	0.23	2.4	1.10

Notation: ^aBET surface area, ^bSingle point total pore volume ($P/P_0=0.98$), ^cAverage pore diameter obtained by BJH method, ^d NH_3 -TPD total acid site; n.a.=not applicable.

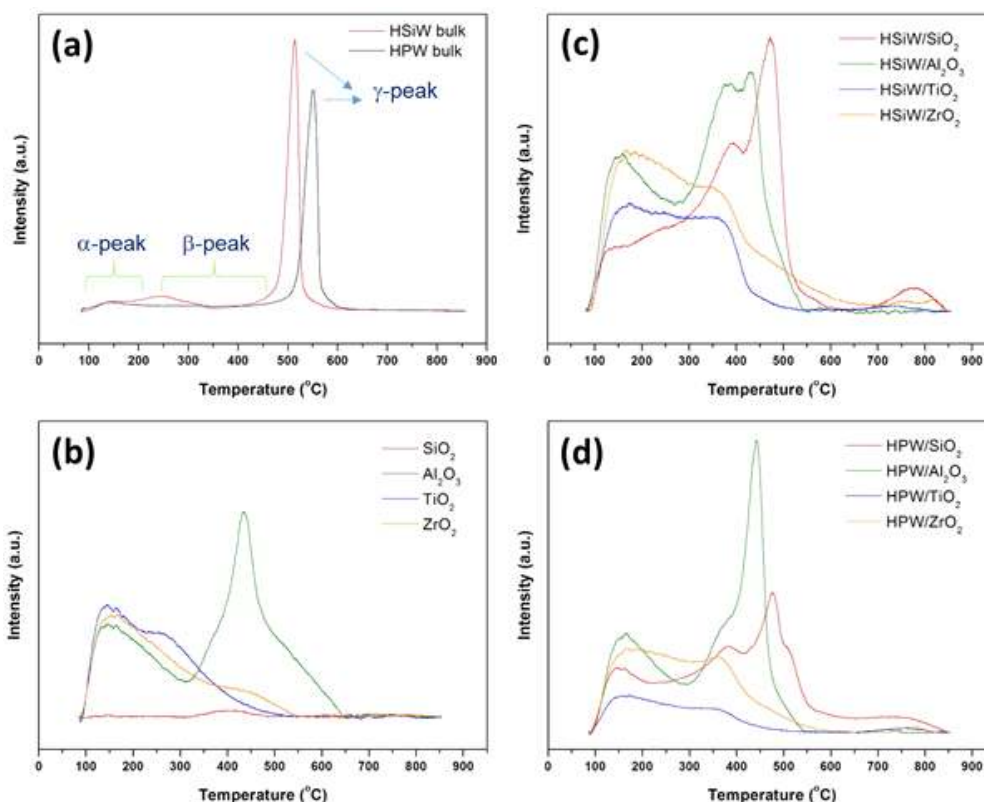


그림 5.7. 촉매 담체 및 헤테로폴리산 촉매들의 암모니아 탈착 분석 결과 - (a) Bulk HSiW and HPW, (b) Metal oxide supports, (c) Supported HSiW catalysts, and (d) Supported HPW catalysts.

나) 헤테로폴리산 촉매반응 실험결과

다양한 헤테로폴리산 촉매들을 2,5-디메틸퓨란 전환 반응에 테스트해 보았다. 그림 5.8은 1시간의 짧은 반응 시간에서 측정된 촉매들의 활성 결과를 보여준다. 비교를 위해서 기존에 2,5-디메틸퓨란 전환에 우수한 활성을 보여준 실리카 알루미나 에어로젤 (SAA-57)과 제올라이트 Beta (H-BEA-25 and H-BEA-38) 촉매들도 같은 조건에서 활성을 테스트 하였다. 그 결과 Bulk HPW와 HSiW 같은 헤테로폴리산들이 2,5-디메틸퓨란 전환에 꽤 우수한 활성을 보이며 (전환율 = 70%, 파라자일렌 선택도 = 45-50%), 금속산화물 담체 위에 담지되었을 때, 담체의 종류에 따라 그 활성이 크게 변화한다는 사실을 알 수 있었다. 담지된 HPA 촉매들의 경우, 2,5-디메틸퓨란 전환율과 파라자일렌 선택도 모두 $\text{HPA/SiO}_2 > \text{HPA/Al}_2\text{O}_3 > \text{HPA/TiO}_2 > \text{HPA/ZrO}_2$ 의 순서로 감소하는 경향을 보여주었으며, 촉매 무게 당 파라자일렌 생산 속도 역시 같은 순서로 감소함으로써, 실리카가 다른 담체 대비 HPA의 우수한 활성을 잘 유지시키는 것으로 나타났다. 이러한 실리카 담체의 우수한 활성은 실리

카의 다른 담체 대비 넓은 비표면적과 큰 기공 부피와 같은 물리적 특성과 더불어 높은 산점 농도 때문인 것으로 판단된다. 특히 HSiW/SiO₂ 촉매의 경우, 기존에 우수한 촉매라고 보고된 H-BEA-25 촉매나 1차년도에서 개발한 SAA-57 촉매보다도 더 높은 파라자일렌 생성 속도와 선택도를 나타냄으로써, 매우 우수한 촉매인 것으로 확인되었다.

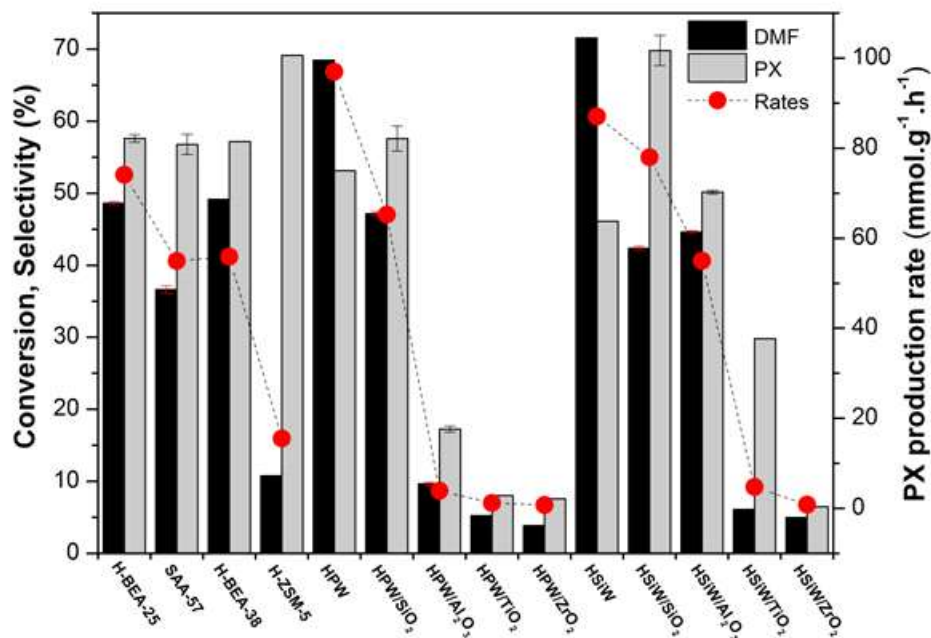


그림 5.8. Bulk HPA 및 다양한 금속산화물 담체 위에 담지된 HPA 촉매들의 2,5-디메틸퓨란 전환 반응 결과 (반응조건 : 0.7 M 2,5-디메틸퓨란, 온도 523 K, 1시간, 에틸렌 초기압력 20 bar, 용매: 1,4-다이옥산, 촉매량 : 0.15 g)

그림 5.9는 헤테로폴리산 촉매들의 6 시간의 긴 시간 반응 후에 활성 비교 결과를 보여준다. 1 시간 반응 결과와 유사하게 6 시간의 반응 후에도 실리카에 담지된 HPA 촉매가 다른 담체 대비 현저히 우수한 활성을 보여주었으며, 전체적으로 HPA/SiO₂ > HPA/Al₂O₃ > HPA/TiO₂ > HPA/ZrO₂의 순서로 활성이 감소하였다. HPW/SiO₂ 촉매의 경우, 81% 2,5-디메틸퓨란 전환율에 73%의 파라자일렌 선택도를 보여주었고, HSiW/SiO₂ 촉매의 경우, 94% 2,5-디메틸퓨란 전환율에 85%의 파라자일렌 선택도를 보여줌으로서, HSiW/SiO₂ 촉매 사용시 >80%의 높은 수율로 파라자일렌 생산이 가능함을 알 수 있다. 실리카 담체에 담지된 HPA 촉매가 다른 촉매 대비 높은 활성을 나타내는 이유를 규명하기 위해 산점 농도와 초기 반응 속도와의 상관 관계를 조사해 보았다. 다양한 Si/Al 비를 가진 실리카 알루미나 에어로젤 촉매를 이용한 촉매 반응 결과에서 나타났듯이, 파라자일렌 생산 속도는 촉매의 브뢴스테드 산점 농도에 직접적으로 비례한다. 암모니아 탈착량으로 정량한 산점 농도의 경우, 브뢴스테드 산점과 루이스 산점을 구별하지 않기 때문에 헤테로폴리산 촉매의 브뢴스테드 산점 농도를 헤테로폴리산 촉매의 암모니아 탈착량에서 담체의 기여분을 뺀 근사값으로 가

정하였다. 금속산화물 담체들은 대부분 루이스 산점을 지니고 있고, 담지된 헥테로폴리산은 대부분 브뢴스테드 산 특성을 나타내므로, 위와 같은 계산법은 어느 정도 합리적인 브뢴스테드 산 농도 계산법이라고 판단된다. 그림 5.10 (a)에서 보듯이 파라자일렌 생산 속도는 촉매들의 브뢴스테드 산점 농도와 직접적으로 비례하는 것으로 나타났다. 따라서 HPA/SiO₂의 다른 담체 대비 우수한 활성은 높은 브뢴스테드 산점 농도 때문인 것으로 판단된다. 일반적으로 산점 농도와 더불어 산세기 역시 촉매 반응 속도에 큰 영향을 주는 변수로 알려져 있다. 담지된 헥테로폴리산 촉매의 경우, 담체와 헥테로폴리산의 강한 상호 작용 때문에 Bulk HPA 대비 약한 산세기를 가진다고 알려져 있으며, 실리카의 경우, 다른 담체 대비 HPA와의 상호 작용이 상대적으로 약해서 HPA의 강한 산점 특성을 잘 유지시킨다고 보고되었다. Alharbi et al.에 따르면 암모니아 흡착에너지로 측정한 헥테로폴리산 촉매들의 산세기는 $HPW > HSiW > HPW/SiO_2 = HSiW/SiO_2 > HPW/TiO_2 > HPA/ZrO_2$ 의 순서로 감소한다. HPA 촉매들의 산세기에 따른 영향을 알아보기 위해 촉매들의 파라자일렌 생산에 대한 Turnover frequency (TOF)를 계산하여 이를 촉매들의 암모니아 흡착에너지와 비교하여 보았다. 그림 5.10 (b)에서 보듯이, 촉매의 산세기가 증가할수록 (높은 암모니아 흡착에너지를 가질수록) 파라자일렌 생산에 대한 TOF가 증가하는 경향을 나타내었으며, HPA/SiO₂ 촉매가 다른 촉매 대비 높은 TOF를 가진다는 것을 알 수 있었다. 따라서 HPA/SiO₂가 우수한 활성을 가지는 이유는 높은 브뢴스테드 산점 농도와 더불어 다른 촉매 대비 강한 산세기를 가졌기 때문인 것으로 판단된다.

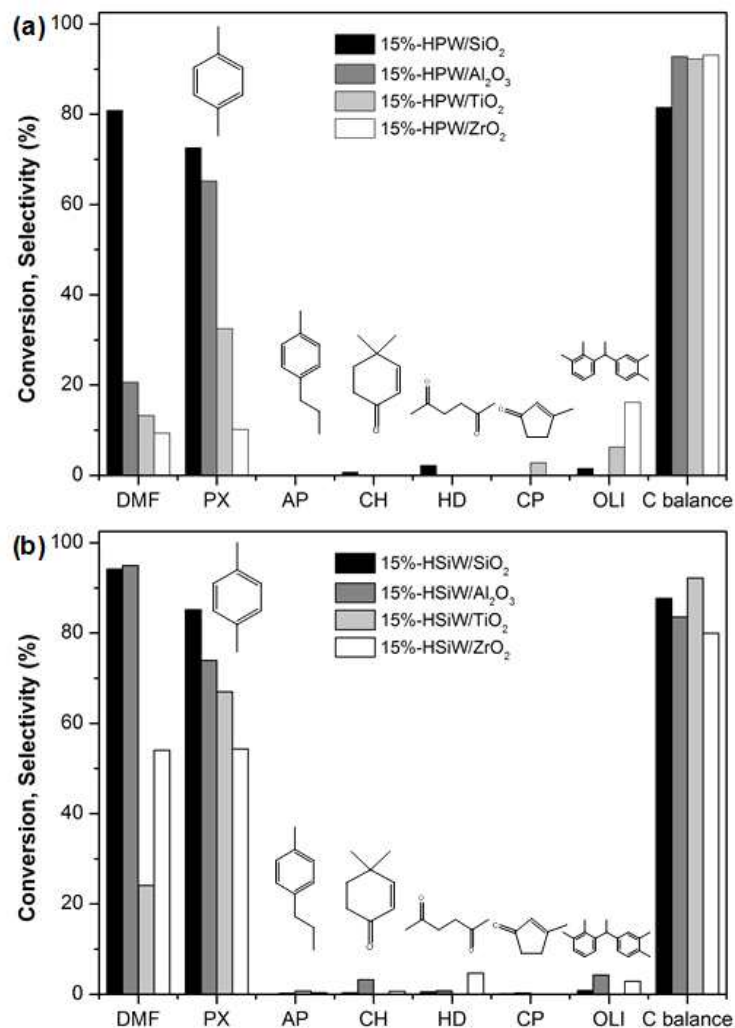


그림 5.9. Bulk HPA 및 다양한 금속산화물 담체 위에 담지된 HPA 촉매들의 2,5-디메틸푸란 전환 반응 결과 (반응조건 : 0.7 M 2,5-디메틸푸란, 온도 523 K, 6시간, 에틸렌 초기압력 20-30 bar, 용매: 1,4-다이옥산, 촉매량 : 0.15 g) Notation: *p*-Xylene (PX), Alkylated *p*-xylene (AP), 3,6-Dimethyl- 2-cyclohexenone (CH), 2,5-Hexanedione (HD), 3-Methyl-2-cyclopentenone (CP), and Oligomers (OLI).

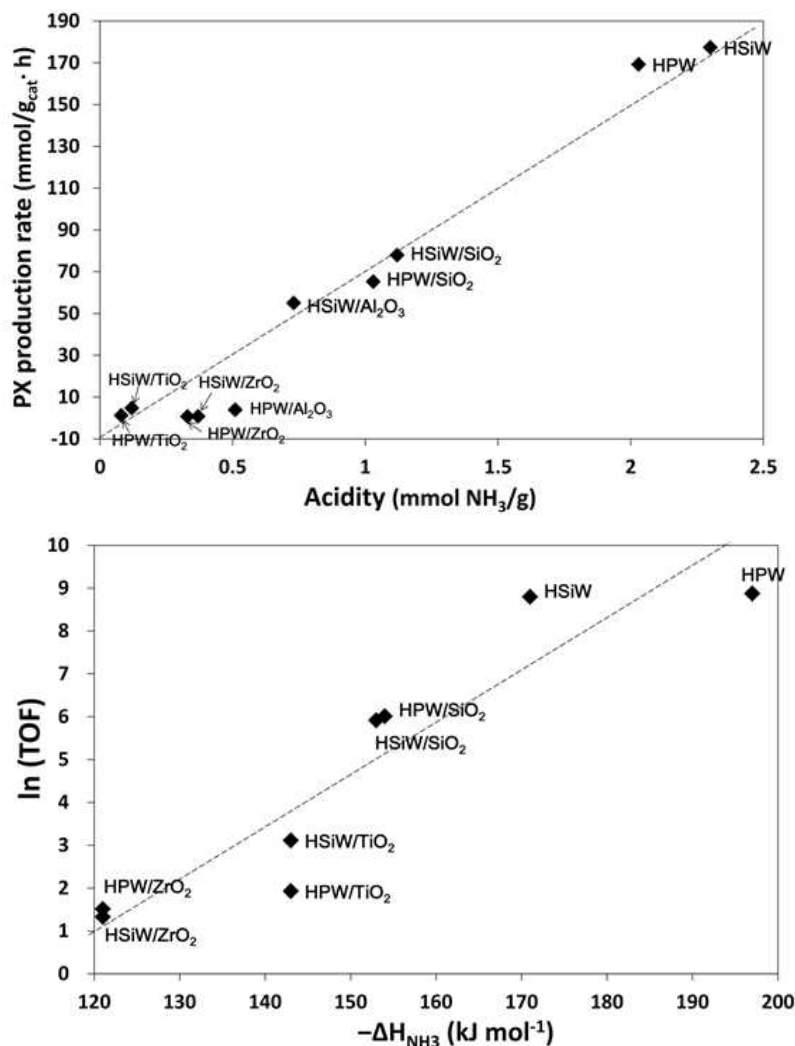


그림 5.10. Correlations (a) between surface acidity and PX production rate and (b) between initial heat of NH₃ adsorption and TOF.

다) 반응조건(온도, HPA loading, 반응시간)의 영향

최적 촉매인 HSiW/SiO₂를 사용하여 파라자일렌 수율 증대를 위한 반응 조건 최적화 연구를 수행하였다. 그림 5.11은 실리카 담체 위에 HSiW의 담지량 변화에 따른 2,5-디메틸퓨란 전환 반응 결과를 보여준다. HSiW 담지량을 5에서 15 wt%로 증가시킬수록 2,5-디메틸퓨란 전환율 및 파라자일렌 수율은 선형적으로 증가하였으나, 담지량을 20 wt%까지 증가시키면 2,5-디메틸퓨란 전환율은 다시 감소하기 시작하였다. 이러한 결과는 15 wt%의 HSiW 담지량이 최적 촉매 조성이며, 문헌에서 밝혀진 바와 같이 15 wt% 조건에서 HSiW 분자들이 담체 위에서 submonolayer coverage를 이루어 표면 산점 양이 최대화 될 수 있는 조건이기 때문이라고 판단된다. 다음으로 온도 변화에 따른 반응 결과를 그림 5.12에 나타내었

다. 온도를 200°C에서 275°C로 증가시킬수록 2,5-디메틸퓨란 전환율 및 파라자일렌 수율은 증가하였으며, 275°C에서 최대 96% 2,5-디메틸퓨란 전환율 및 85%의 파라자일렌 선택도를 획득할 수 있었다. 300°C로 온도를 증가시킨 경우, 2,5-디메틸퓨란 전환율은 275°C와 유사하나, 파라자일렌 선택도는 83%로 약간 감소하여 275°C가 파라자일렌 수율 최대화를 최적 온도임을 확인할 수 있었다.

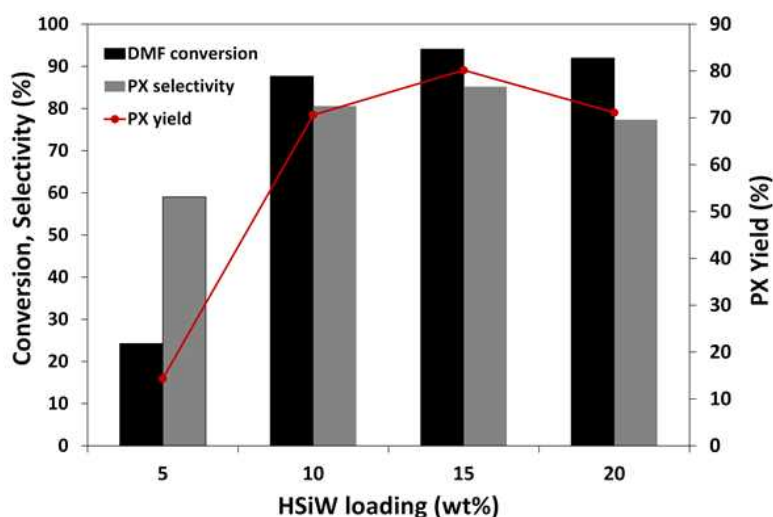


그림 5.11. 실리카 담체 위에 담지된 HSiW의 중량비 영향 (반응조건 : 0.7 M 2,5-디메틸퓨란, 온도 523 K, 6시간, 에틸렌 초기압력 30 bar, 용매: 1,4-다이옥산, 촉매량 : 0.15 g)

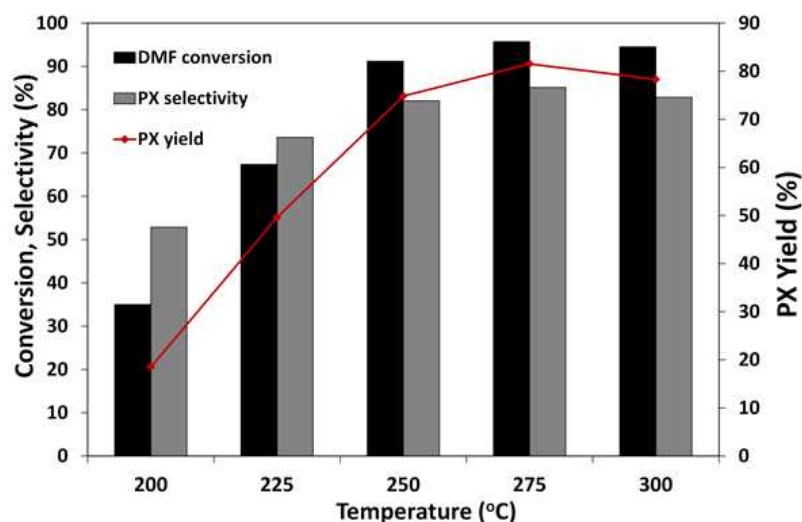


그림 5.12. 반응온도 변화에 따른 촉매 반응 결과 (반응조건 : 0.7 M 2,5-디메틸퓨란, 온도 523 K, 6시간, 에틸렌 초기압력 30 bar, 용매: 1,4-다이옥산, 촉매: 15%-HSiW/SiO₂)

마지막으로 그림 5.13은 반응시간에 따른 2,5-디메틸퓨란 전환율과 파라자일렌 수율 변화 그래프를 보여준다. HSiW/SiO₂ 활성과의 비교를 위해 현재까지 보고된 최적 촉매인

H-BEA-25를 같은 조건에서 테스트하여 그래프에 나타내었다. 두 촉매 모두 시간 변화에 따라 유사한 2,5-디메틸퓨란 전환율을 보여줌으로써, 반응 속도에 있어서는 유의미한 차이를 보여주지 않았다. 하지만, HSiW/SiO₂ 촉매는 강산 산점 보유 특성으로 인해 주어진 시간에서 H-BEA-25 대비 더 높은 파라자일렌 수율을 보여주었으며, 이는 HSiW/SiO₂ 촉매 사용시 2,5-디메틸퓨란이 부반응 없이 더 선택적으로 파라자일렌으로 전환된다는 것을 의미한다. 8시간 반응에서 HSiW/SiO₂ 촉매는 82%의 수율로 파라자일렌을 생산한 반면, H-BEA-25 촉매는 12시간 반응 후에도 최대 68%의 파라자일렌 수율을 나타내었다.

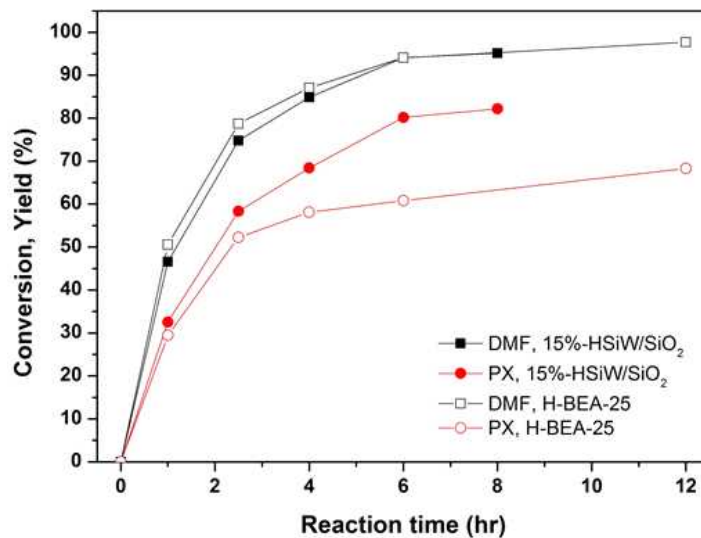


그림 5.13. HSiW/SiO₂와 H-BEA-25 촉매의 시간에 따른 2,5-디메틸퓨란 전환율과 파라자일렌 수율 변화 비교 그래프

라) 촉매 비활성화 요인 분석

우수한 활성을 보여주는 HSiW/SiO₂ 촉매의 안정성 및 재사용 가능성을 조사하였다. 표 5.4는 반응 후 획득한 Spent 촉매와 다양한 온도에서 재소성된 Spent 촉매들의 2,5-디메틸퓨란 전환 반응 결과를 보여준다. Fresh 촉매와 비교하였을 때, 반응 후 어떠한 처리 없이 바로 사용된 Spent 촉매는 2,5-디메틸퓨란 전환율이 95%에서 65%로 약간 감소하였고, 파라자일렌 선택도도 85%에서 76%로 감소한 결과를 보여주었다. Spent 촉매의 TGA 분석 결과(그림 5.14), Spent 촉매 표면 위에 어느 정도 탄소 침적이 있으며, 400 °C의 고온에서 소성해야 침적된 탄소를 완전히 제거할 수 있다는 사실을 알 수 있었다. 따라서, Spent 촉매를 400°C에서 소성하여 코크를 제거한 후, 2,5-디메틸퓨란 전환 반응에 재사용해 보았다 (표 5.4 참조). 하지만, 소성하지 않은 Spent 촉매보다도 오히려 활성이 더 떨어지는 결과를 보여주었다 (2,5-디메틸퓨란 전환율~ 52%). 이러한 결과는 고온에서 소성하게 되면

코크는 제거되지만, 고온에서 불안정한 헥테로폴리산이 구조 변화를 겪기 때문이다. 실제로 다양한 소성 온도에서 처리한 Fresh 촉매의 활성 변화를 측정한 결과, 300 °C 이하에서 소성한 촉매가 2,5-디메틸퓨란 전환에 높은 활성을 보여주었고, 400 °C 이상에서는 온도가 증가할수록 촉매 활성이 크게 떨어진다는 것을 관찰할 수 있었다. XRD 구조 분석 결과, 400 °C 이상에서 열처리시 HSiW의 Keggin 구조가 대부분 붕괴된다는 사실을 관찰 할 수 있었다. 하지만, TGA 분석 결과에서 보듯이, Spent 촉매의 코크 제거를 위해서는 400 °C의 고온 열처리가 필수적이기 때문에, 촉매 재사용을 위해서는 보다 낮은 온도에서 코크를 효율적으로 제거할 수 있는 방법 개발이 필요하다 하겠다.

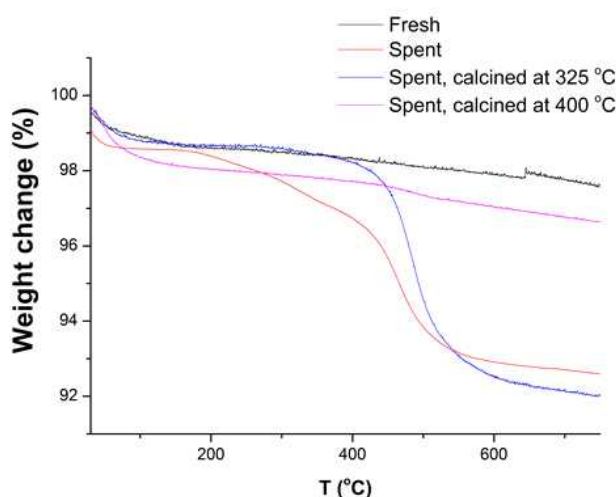


그림 5.14. TGA curves for the fresh and spent HSiW/SiO₂ catalysts.

표 5.4. 다양한 온도에서 소성한 재사용 촉매들의 2,5-디메틸퓨란 전환 반응 결과 (반응조건 : 0.7 M 2,5-디메틸퓨란, 온도 523 K, 에틸렌 초기압력 30 bar, 용매: 1,4-다이옥산, 촉매량 : 0.15 g)

Catalyst	t (h)	X _{DMF} (%)	Y _{PX} (%)	S _{PX} (%)	C.B. (%)
Fresh, calcined at 100 °C	6	94.1	80.2	85.2	87.7
Spent, uncalcined	6	65.1	49.4	76.0	85.4
Spent, calcined at 325 °C	6	10.1	3.1	30.7	93.0
Spent, calcined at 400 °C	6	51.7	37.8	73.1	86.2
Spent, calcined at 550 °C	6	1.6	0.5	33.2	98.9
Fresh, calcined at 100 °C	1	46.2	29.1	63.0	81.1
Fresh, calcined at 300 °C	1	50.6	29.8	58.9	78.0
Fresh, calcined at 400 °C	1	26.5	10.2	38.6	76.8
Fresh, calcined at 500 °C	1	0.3	-	-	-

나. 2-메틸퓨란의 톨루엔 전환 반응 연구

2-메틸퓨란의 톨루엔 전환 반응 경로는 그림 5.15와 같다. 2,5-디메틸퓨란 전환 반응과 유사하게 에틸렌과의 첨가고리화 및 탈수 반응을 통하여 톨루엔으로 전환될 수 있다. 그러나, 2-메틸퓨란의 경우, α -carbon 위치에 메틸기가 없기 때문에 이량화나 올리고머화 같은 부반응이 많이 일어나 톨루엔만 선택적으로 생산하는 것이 어렵다. 예를 들면, 2-메틸퓨란의 가수분해로 생성된 4-oxopentanal은 퓨란과의 올리고머화 반응을 유도해 MF trimer (OLI)를 생성한다. 그리고 이러한 가수분해 및 올리고머화 반응은 브뢴스테드 산점이 있으면 더욱 촉진되기 때문에 브뢴스테드 산 촉매 사용시 톨루엔 전환 및 올리고머화 반응이 경쟁적으로 일어나게 된다. 따라서, 본 연구에서는 2-메틸퓨란의 톨루엔으로의 선택적인 전환을 위해 루이스 산 촉매계를 적용하고, 루이스 산 세기 및 반응 조건을 최적화하여 톨루엔 수율을 최대화하는 연구를 수행하였다.

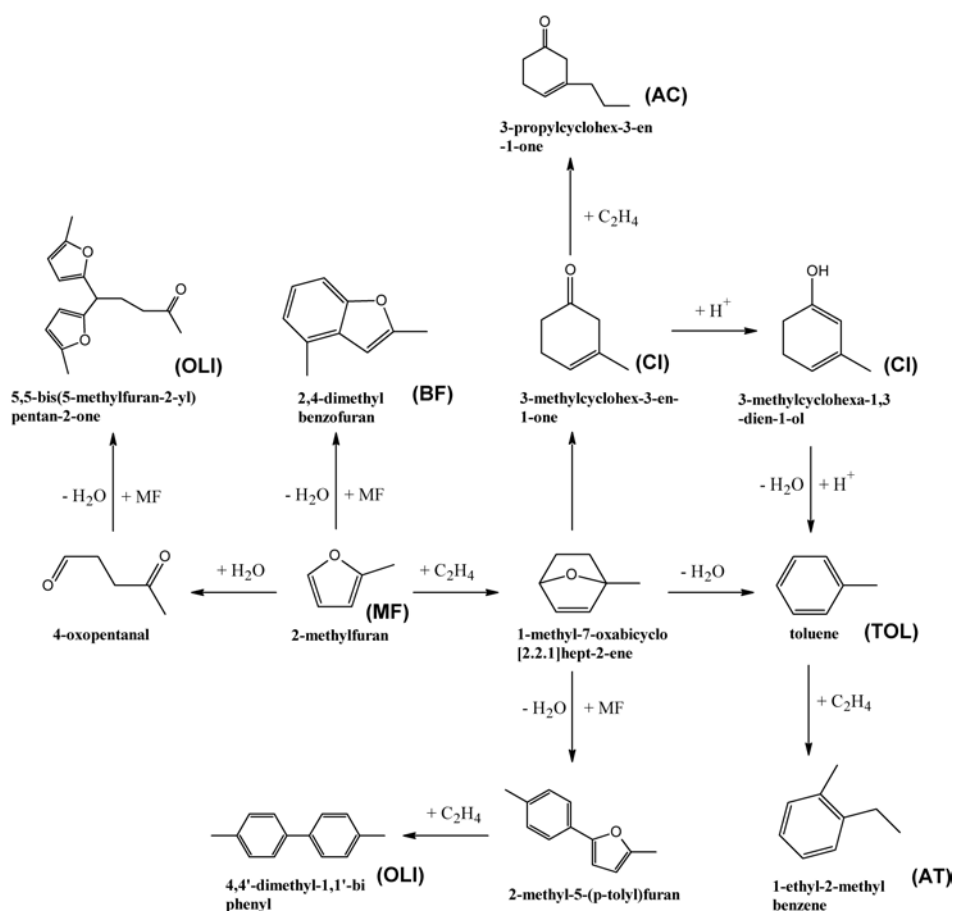


그림 5.15. 2-메틸퓨란과 에틸렌의 첨가고리화 및 탈수 반응에 의한 톨루엔 전환 반응 경로. By-products are classified as alkylated toluene (AT, 1-ethyl-2-methylbenzene), cycloadduct

isomers (CI, 3-methyl-3-cyclohexenone or 3-methyl-1,3-cyclohexadienol), alkylated cycloadduct (AC, 3-propyl-3-cyclohexenone), 2-methylfuran dimer or benzofuran (BF, 2,4-dimethyl-benzofuran), 2-methylfuran trimer and oligomer products (OLI, 5,5-bisylvyl-2-pentanone or 4,4'-dimethyl-1,1'-biphenyl).

(1) 브뢴스테드 산 촉매

먼저 2,5-디메틸퓨란 전환에 우수한 활성을 보여준 브뢴스테드 산 촉매인 제올라이트 (H-BEA-25, H-Y)와 실리카 알루미나 에어로젤 (SAA-57) 촉매를 2-메틸퓨란 반응에 적용해 보았다. 표 5.5는 이러한 촉매들의 2-메틸퓨란 전환 반응 결과를 보여준다. 예상했던 바와 같이, 브뢴스테드 산점을 보유한 제올라이트 및 에어로젤 촉매는 85-90%의 높은 2-메틸퓨란 전환율을 보여주었으나, 톨루엔 선택도는 26% 이하에 머물렀고, Oligomer (OLI), Benzofuran (BF), Cycloadduct isomers (CI) 와 같은 다양한 부반응 생성물들을 높은 선택도로 생산하였다. 또한 촉매 표면에도 상당한 양의 코크가 침적되어 있다는 것을 TGA 분석으로 확인할 수 있었다. 이러한 결과들은 브뢴스테드 산 촉매 사용시, 첨가고리화 반응과 더불어 올리고머화 같은 부반응이 같이 촉진되어 경쟁적으로 일어나기 때문이고, 따라서 부반응을 완화시키고, 톨루엔 선택도를 증가시키기 위해서는 다른 촉매계 및 산점 특성이 필요하다고 할 수 있다.

표 5.5. 브뢴스테드 산 촉매 하에서 2-메틸퓨란 전환 반응 결과 (반응조건 : 1.07 M 2-메틸퓨란, 온도 523 K, 8시간, 에틸렌 초기압력 30 bar, 용매: 1,4-다이옥산, 촉매: 0.15 g)

Catalyst	R/A ^a	X _{MF} (%)	Y _{TOL} (%)	S _{TOL} (%)	S _{AT} (%)	S _{CI} (%)	S _{AC} (%)	S _{BF} (%)	S _{OLI} (%)	Coke ^b (wt%)	Y _{Coke} ^c (%)
H-BEA-25	252.3	93.79	25.21	26.88	7.34	10.30	0.71	0.47	4.78	15.9	0.70
H-Y	487.2	85.57	14.16	16.54	14.75	16.36	0.61	0.29	9.23	26.6	1.15
SAA-57	243.6	97.33	18.49	19.00	4.09	5.66	0.00	0.42	8.43	8.8	0.40

[a] Molar ratio of reactant to active sites. Moles of active sites in each catalyst were estimated based on NH₃-TPD measurements.

[b] The amount of coke on the spent catalyst was measured by TGA.

[c] The coke yield was calculated assuming that it is all comprised of MF.

(2) 염화금속 촉매

일반적으로 첨가고리화 반응에는 루이스 산 계열의 촉매가 반응을 촉진시키며, 탈수 반응

의 경우에는 브룬스테드 산 계열의 촉매가 좋다고 알려져 있다. 하지만, DFT 계산 결과에 따르면 퓨란 계열 화합물들과 에틸렌의 첨가고리화 반응은 낮은 활성화 에너지를 가져서, 무촉매 조건에서도 열에너지만으로 진행될 수 있다. 그러나 형성된 퓨란/에틸렌 첨가고리화 화합물이 벤젠고리로 변환되기 위해서 필요한 탈수반응의 경우에는 활성화에너지가 무척 높아서 촉매 없이는 진행될 수가 없다. Nima et al.에 따르면, 2,5-디메틸퓨란 전환 반응에서 Na-Y 제올라이트와 같은 루이스 산 촉매 사용시 루이스 산점 역시 두 번째 탈수 반응을 위한 활성화 에너지를 낮추어 파라자일렌 생산을 가능하게 한다. 다만, 브룬스테드 산 촉매가 탈수 반응 활성화 에너지를 낮추는데 있어 훨씬 더 효과적이었다. 본 연구에서는 전체적인 반응 속도는 감소하더라도 톨루엔 선택도를 낮추는 올리고머화 반응 같은 부반응을 억제하기 위해 2-메틸퓨란 반응에 루이스 산 계열 촉매를 적용해 보았다. 먼저 루이스 산점의 2-메틸퓨란 전환 반응 특성을 보다 잘 이해하기 위해 균일계 염화 금속을 사용하였다. 염화 금속의 루이스 산 세기는 치환된 금속의 전하수 (Charge number), 이온 반지름 (Ionic radius) 및 전기음성도 (Electronegativity)에 비례하며, 아래와 같은 실험식으로 표현될 수 있다.

$$Z = z/r_k^2 - 2.688 X_z + 0.076$$

where z is the charge number of the atomic core (i.e., the number of valence electrons) and r_k is the ionic radius, while X_z is the metal electronegativity and Z is the scale for the Lewis acid strength.

그림 5.16은 다양한 루이스 산 세기를 가지는 염화금속 촉매들을 사용한 2-메틸퓨란 전환 반응 결과를 보여준다. 2-메틸퓨란 전환율 및 톨루엔 수율은 사용된 염화 금속의 루이스 산 세기와 직접적으로 비례하는 것으로 나타났다. 예를 들면, 강한 루이스 산점을 가진 $AlCl_3$ 와 VCl_3 와 같은 염화 금속들이 높은 톨루엔 수율을 보여주었으며, 상대적으로 약한 루이스 산점을 가진 $NiCl_2$ 와 $MgCl_2$ 같은 염화 금속들은 매우 낮은 톨루엔 수율을 보여주었다. 이러한 결과는 강한 루이스 산 특성을 가진 촉매들이 톨루엔 생성에 유리하다는 것을 의미하며, 이는 아마도 강한 루이스 산점을 지닌 염화 금속들이 첨가고리화 반응 및 탈수 반응 활성화 에너지를 보다 낮추어 톨루엔 생산을 용이하게 하기 때문인 것으로 판단된다. 가장 높은 톨루엔 수율을 보여준 $AlCl_3$ 촉매를 사용하여 24시간 장시간 반응을 수행하고, 2-메틸퓨란이 100% 전환되도록 하였다. 24시간 반응 후에 2-메틸퓨란은 100% 전환되었고, 톨루엔 선택도 및 수율 ~70%를 획득하여, 루이스 산 계열 촉매가 올리고머화 같은 부반응을 억제하고, 톨루엔 선택도를 증가시키는데 있어 매우 우수한 촉매라는 것을 확인할

수 있었다.

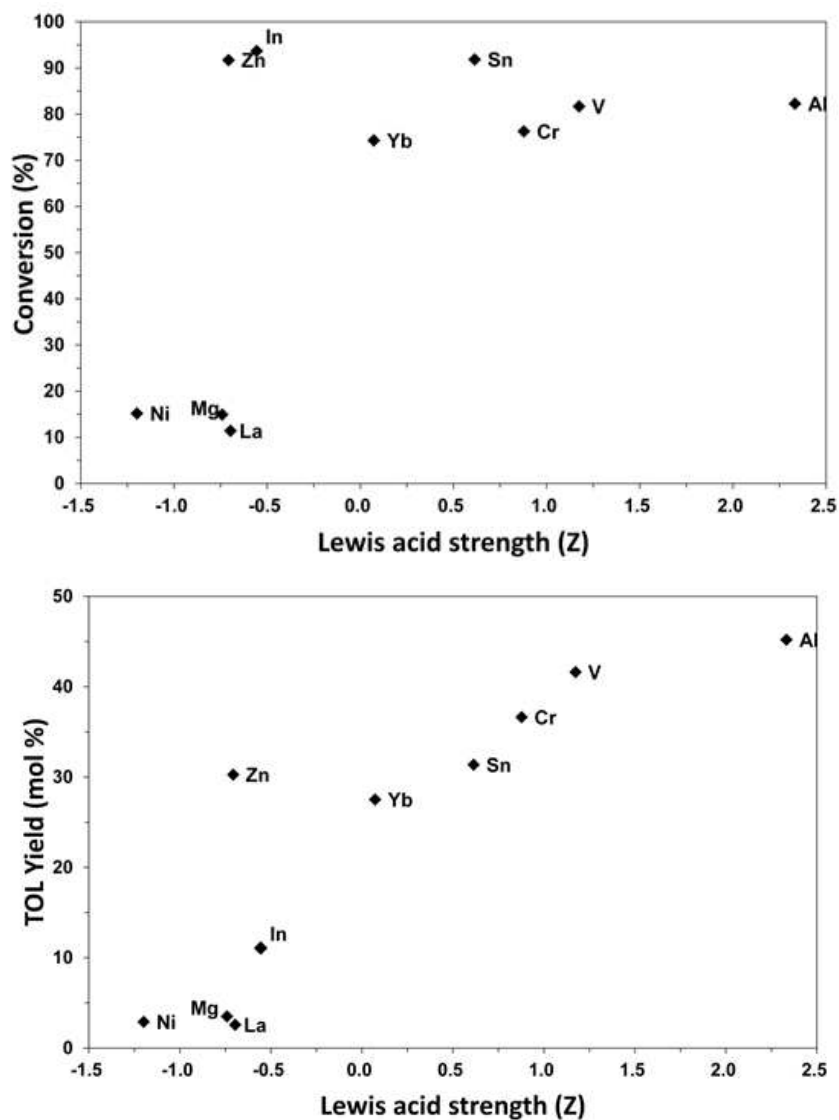


그림 5.16. 다양한 염화금속 (MClx, M=Al, V, Cr, Sn, Yb, In, Zn, La, Mg, Ni) 촉매를 사용한 2-메틸푸란의 전환 반응 결과 (반응조건 : 1.07 M 2-메틸푸란, 온도 523 K, 8시간, 에틸렌 초기압력 30 bar, 용매: 1,4-다이옥산, 촉매: 0.15 g)

(3) 금속 이온 교환 제올라이트 촉매

다음으로 고체 루이스 산 촉매로서 금속 이온이 교환된 제올라이트 촉매를 2-메틸푸란 반응에 적용해 보았다. 일반적으로 제올라이트에 브뢴스테드 산점 역할을 하는 proton을 알칼리 및 전이 금속으로 치환시 교환된 금속이 루이스 산점 역할을 하게 되는 것으로 알려져 있다. 상용 Na-Y 제올라이트를 전구물질로 사용하여 다양한 알칼리 (Li, K, Cs) 및 전이금속 (Cu, Zn)을 이온 교환 후에 2-메틸푸란 반응에 테스트한 결과를 그림 5.17에 나타내었

다. 반응 결과 Li와 Na이 교환된 Y 제올라이트가 다른 금속 대비 2-메틸퓨란 전환율 및 톨루엔 선택도 면에서 상당히 우수한 촉매인 것으로 관찰되었다. 알칼리 금속이 교환된 제올라이트에서 루이스 산 세기는 양이온의 크기가 작을수록 더 강해지는 것으로 알려져 있다. 알칼리 금속이 교환된 Y 제올라이트 촉매 반응 결과를 살펴보면, 양이온 크기가 작은 Li와 Na가 양이온 크기가 상대적으로 큰 K나 Cs 같은 알칼리 금속보다 그 활성이 상당히 우수하다는 것을 볼 수 있다. 따라서 앞서 염화 금속의 결과와 마찬가지로, Li-와 Na-Y의 우수한 활성은 작은 양이온 크기에서 기인한 강한 루이스 산점 특성 때문인 것으로 유추할 수 있다.

8시간의 반응에서 가장 우수한 활성을 보여준 Na-Y 제올라이트 촉매를 사용하여 24시간의 장시간 반응을 수행하고, 시간 변화에 따른 2-메틸퓨란 전환율 및 생성물 분포도 변화를 그림 5.18에 나타내었다. 초기 8시간 반응 동안 2-메틸퓨란 전환율 (~75%) 및 톨루엔 수율 (~45%)이 급격히 증가하다가 그 이후에는 매우 천천히 반응이 진행된다는 것을 볼 수 있으며, 최종적으로 24시간 반응 후에, ~96% 2-메틸퓨란 전환율 및 ~63% 톨루엔 수율에 도달하였다. 전반적으로 균일계 촉매인 $AlCl_3$ 의 ~70% 톨루엔 수율에는 미치지 못했지만, 불균일계 루이스 산 촉매를 사용시에도 균일계 촉매에 거의 근접한 결과를 보여줌으로써, 2-메틸퓨란 전환 반응에는 루이스 산 특성을 가진 촉매가 우수한 성능을 보인다는 것을 증명한 결과라고 할 수 있겠다.

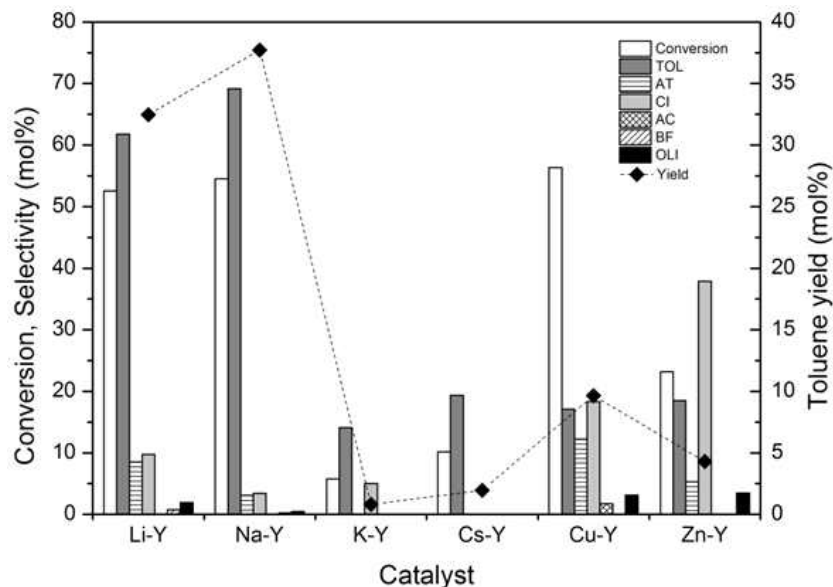


그림 5.17. 다양한 금속 이온이 교환된 Y-제올라이트 촉매를 사용한 2-메틸퓨란 전환 반응 결과 (반응조건 : 1.07 M 2-메틸퓨란, 온도 523 K, 8시간, 에틸렌 초기압력 30 bar, 용매: 1,4-다이옥산, 촉매: 0.15 g)

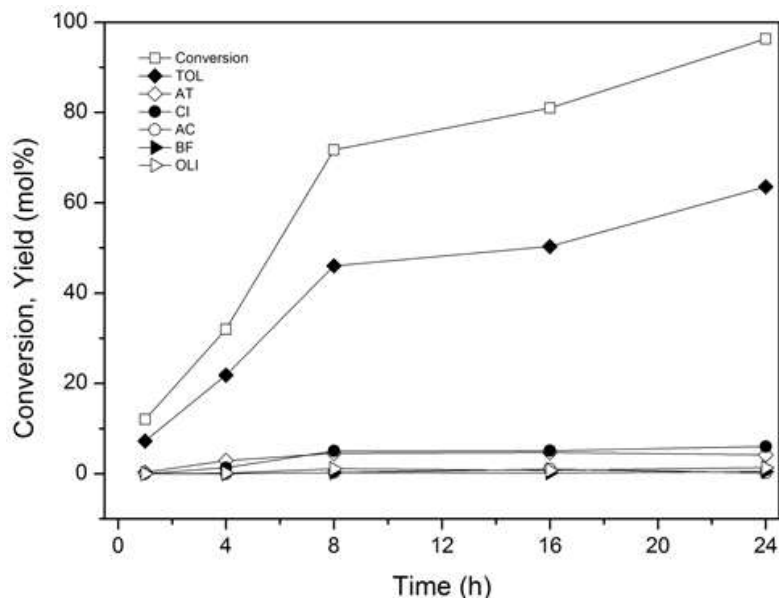


그림 5.18. Na-Y 제올라이트 촉매의 시간에 따른 2-메틸퓨란 전환율 및 생성물 수율 변화 그래프 (반응조건 : 1.07 M 2-메틸퓨란, 온도 523 K, 에틸렌 초기압력 30 bar, 용매: 1,4-다이옥산, 촉매: 0.15 g)

Na-Y 촉매의 안정성 및 재사용 가능성을 테스트하기 위해, 2-메틸퓨란 반응 후에 획득한 Spent 촉매 및 550°C에서 재소성한 Spent 촉매를 사용하여 활성을 측정해 보았다. 반응 후 어떠한 처리없이 재사용된 Spent 촉매의 경우, Fresh 촉매에 비하여 전체적으로 2-메틸퓨란 전환율 및 톨루엔 수율이 크게 감소하는 것이 관찰되었고, 이는 올리고머화 반응 등에 의해 촉매 표면에 침적된 코크가 촉매 기공 막힘이나 산점 피독을 유발하기 때문인 것으로 생각된다. 제올라이트 촉매는 열적으로 상당히 안정하기 때문에 550°C의 고온에서 재소성하여 이러한 코크를 다 태워 없앨 수 있었으며 (TGA 분석 결과 확인), 반응에 재사용시 Fresh 촉매의 활성을 완전히 회복한다는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 Spent Na-Y 촉매의 경우, 소성 후 재사용이 가능하다.

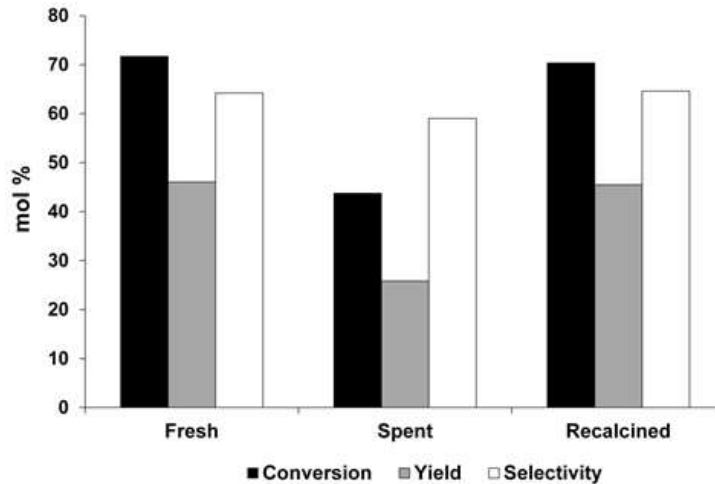


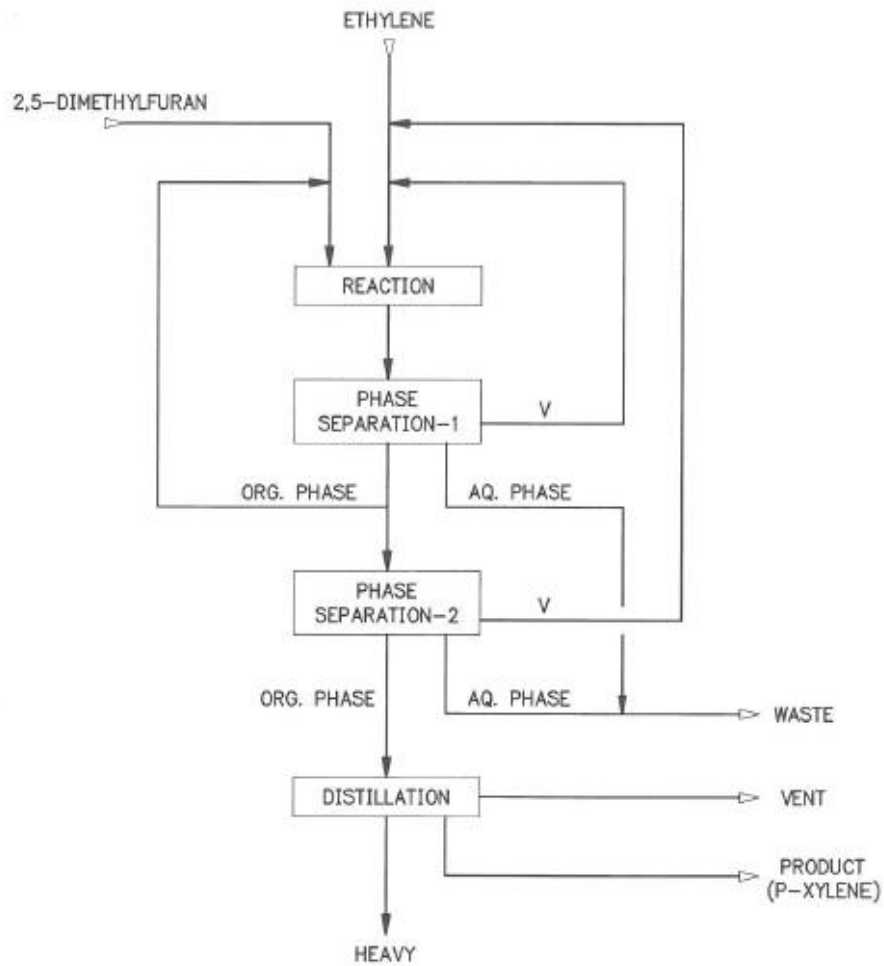
그림 5.19. Spent Na-Y 촉매 및 재소성한 촉매의 2-메틸푸란 전환 반응 결과 (반응조건 : 1.07 M 2-메틸푸란, 온도 523 K, 8시간, 에틸렌 초기압력 30 bar, 용매: 1,4-다이옥산, 촉매: 0.15 g)

다. p-Xylene 제조공정 모사

실험실 규모로 개발 중인 단위 기술 중 2,5-dimethylfuran(DMF)으로부터 p-xylene을 합성하는 기술의 상용화 가능성 검토를 위한 기초자료를 수집하기 위해 공정을 구성하고, 공정모사를 실시하였으며 물질 및 에너지 수지를 산출하였다.

(1) p-Xylene 제조공정

2,5-dimethylfuran(DMF)으로부터 p-xylene을 합성하는 반응의 실험 data를 참고하여 p-xylene 제조공정을 구성하였다. [그림 5.20]은 본 연구에서 구성한 p-xylene 제조공정의 개념도를 나타낸 것으로 반응단계, 상분리단계1, 상분리단계2 및 증류단계로 이루어져 있다.



[그림 5.20] p-Xylene 제조공정 개념도

반응단계에서는 원료인 DMF와 ethylene은 적정 온도(200℃ 정도)로 예열된 후, 촉매가 충전된 반응기에 공급되어 76 bar-g의 조건에서 반응에 의해 p-xylene으로 전환된다. 이 때 p-xylene 외에도 부산물로 물, cyclohexenone, 2,5-hexanedione, 고비물인 oligomer 등이 반응에 의해 생성된다. 이 반응은 발열반응으로 반응기 온도를 제어하지 않으면 반응이 폭주하게 된다. 반응온도를 제어하는 방법으로는 열교환기를 이용하는 방법 등이 있으나, 여기에서는 반응기 출구의 반응생성물을 상분리한 후, 상분리된 유기물층의 일부를 반응기 입구로 순환시키는 방법을 선택하였다. 반응생성물의 순환량은 반응기 출구의 온도가 적정 온도(250℃ 정도)에 유지되도록 설정하였다.

상분리단계1에서는 반응단계에서 배출되는 250℃ 정도의 반응생성물(p-xylene, 물, oligomer 등 생성물과 미반응 DMF 및 ethylene의 혼합물)이 210℃ 정도로 냉각된 후, 기상과 2개의 액상으로 상분리된다. Ethylene이 주성분인 기상은 회수를 위해 반응단계로 순

환시킨다. 액상 중 물층은 방출시켜 폐수처리하고, 유기물층은 일부는 반응단계로 순환시키고 나머지는 상분리단계2로 이송시킨다.

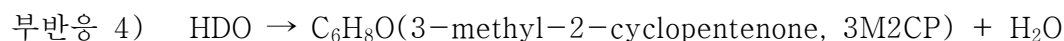
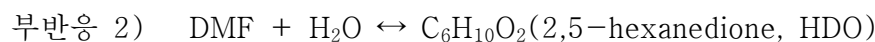
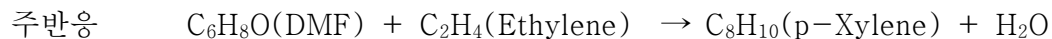
상분리단계2에서는 상분리단계1에서 넘어오는 액상의 유기물층이 보다 냉각(150℃ 이하)되고 감압(5 bar-g 이하)되어 다시 상분리된다. 분리된 기상은 ethylene이 대부분이므로 ethylene의 손실을 방지하기 위해 다시 반응단계로 순환시킨다. 액상 중 물층은 배출시켜 폐수처리하고, 유기물층은 증류단계로 공급한다.

증류단계는 상분리단계2에서 공급되는 유기물층에서 증류방법으로 고비물과 저비물을 분리, 제거하여 p-xylene을 정제하는 단계이다. 증류조작에 의해 고비물은 증류탑 하부에서 연속으로 배출되며, 저비물은 기체 상태로 증류탑 상부의 partial condenser에서 연속 배출되어 후처리과정을 거쳐 대기로 방출되고, p-xylene은 partial condenser에서 응축되어 최종 제품화된다.

(2) p-Xylene 제조공정 모사 및 검토

앞에서 언급한 p-xylene 제조공정을 참고하여 공정모사 연구를 실시하였다. 공정모사를 위한 자료는 2,5-dimethylfuran(DMF)으로부터 p-xylene을 합성하는 반응의 실험실적 결과를 사용하였다. 모사에 적용한 p-xylene 합성반응의 반응식은 다음과 같으며, 주요 모사조건은 [표 5.6]과 같다.

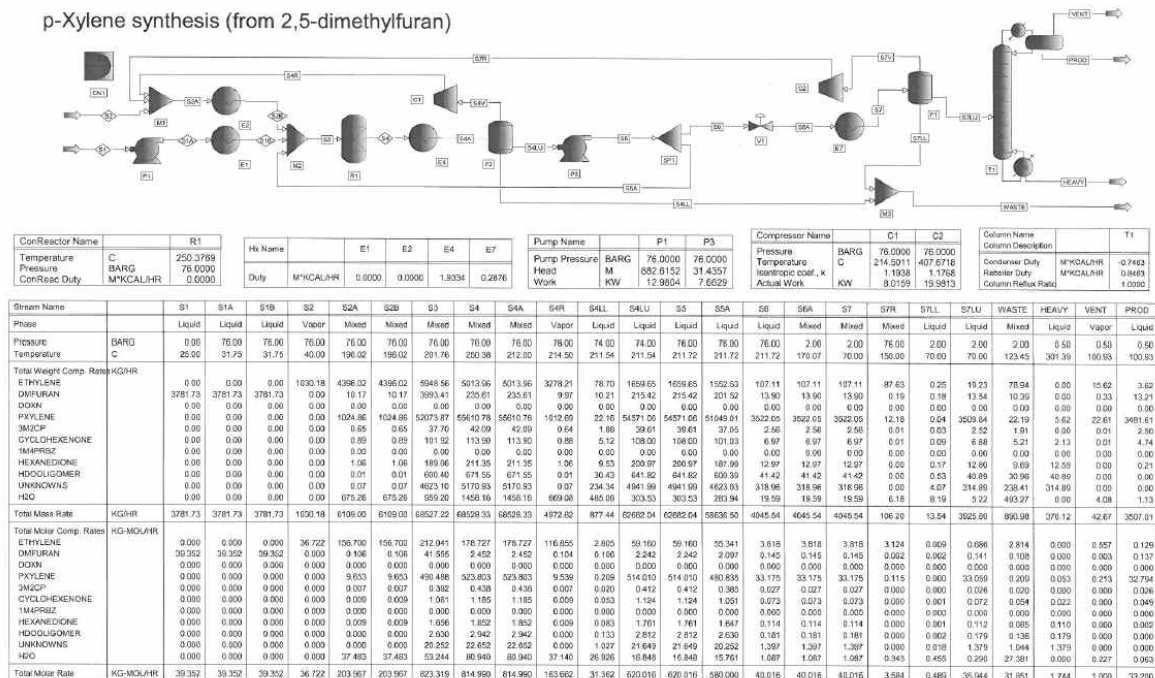
p-Xylene 합성 반응식



[표 5.6] p-Xylene 합성반응 단계의 주요 모사조건

항목	모사조건
반응 압력	76 bar-g
반응 온도	210~250℃
유량 (fresh)	DMF 39.35 kgmol/h
전환율	DMF 94.09%
선택도	p-Xylene 85.20%
	Cyclohexenone 0.32%
	HDO 0.50%
	1M4PRBZ 0.00%
	3M2CP 0.12%
	HDOoligomer 1.59%
	Unknowns 12.27%

이와 같은 조건에서 상용모사기(PRO/II)를 이용하여 공정을 모델링하고, 공정모사를 수행하였다. 대표적인 공정모사 결과는 [그림 5.21]에 나타내었다. 이 그림에는 공정, 열교환 관련 장치의 heat duty 및 구동기기(pump와 compressor)의 필요전력, 각 stream의 물질수지가 표시되어 있다.



[그림 5.21] p-Xylene 제조공정의 모델 및 대표적 모사결과.

[그림 5.21]의 공정모사 결과를 보면 2,5-dimethylfuran(DMF)를 39.35 kgmol/h(3781.7 kg/h)를 원료로 사용할 경우, 또 하나의 원료인 ethylene이 36.72 kgmol/h(1030.2 kg/h) 소모되고, 순도 약 99.3 wt%인 제품 p-xylene을 33.20 kgmol/h(3507.0 kg/h) 제조할 수

있다는 것을 알 수 있다. 그리고 가열 에너지로 846,300 kcal/h, 냉각 에너지로 2,967,300kcal/h, 구동기기 작동 에너지로 48.64 kw의 전력이 소비되는 것으로 나타났다. 즉, 현재 실험실적으로 개발된 기술을 적용하여 2,5-dimethylfuran으로부터 p-xylene을 생산할 경우, 대략적으로 p-xylene 1 ton 생산에 필요한 원료 및 에너지 원단위는 다음과 같은 것으로 계산되었다.

원료 및 에너지 원단위 (p-xylene 1 ton 생산 기준)

2,5-dimethylfuran	1.08 ton
Ethylene	0.29 ton
가열 에너지	241,300 kcal
냉각 에너지	846,100 kcal
구동기기 작동 에너지	13.90 kwh

여기에서 산출된 원료 및 에너지 원단위 자료는 추후 2,5-dimethylfuran으로부터 p-xylene을 제조하는 공정의 상용화 가능성을 검토하는데 활용할 수 있을 것이다.

4. 결론

C6 슈가 유래 2,5-디메틸퓨란부터 강한 브뢴스테드 산점을 보유한 HSiW 헤테로폴리산 촉매를 사용하여 82%의 파라자일렌 수율을 생산할 수 있었다. 헤테로폴리산 촉매의 활성은 사용된 지지체에 따라 큰 영향을 받았으며, SiO₂를 지지체로 사용한 촉매가 가장 우수한 활성을 보여주었다. Al₂O₃, ZrO₂ 및 TiO₂ 지지체 대비 SiO₂에 담지된 HSiW 촉매의 우수한 활성은 SiO₂의 넓은 비표면적과 더불어 헤테로폴리산과의 약한 인력 때문에 높은 브뢴스테드 표면 산점 농도와 강한 산점 특성을 잘 유지시켜 주기 때문인 것으로 규명되었다. 반면 C5 슈가 유래 2-메틸퓨란의 경우에는 이러한 강한 브뢴스테드 산점을 보유한 촉매를 사용시 부반응을 촉진시켜 방향족 선택도 (i.e., 톨루엔)을 낮추는 경향을 보여주었다. 2-메틸퓨란의 경우, α-카본 위치에 메틸기가 존재하지 않으므로, 브뢴스테드 산 촉매 사용시 퓨란의 이량화 및 올리고머화 반응이 톨루엔 생산 반응과 경쟁적으로 일어나, 낮은 톨루엔 선택도를 보여주었다. 따라서 2-메틸퓨란의 경우, 루이스 산 촉매를 사용시 부반응을 억제하여 높은 톨루엔 선택도를 획득할 수 있었으며, 루이스 산 촉매의 활성은 루이스 산점 세기와 직접적으로 비례하는 것으로 나타났다. 강한 루이스 산점을 가진 AlCl₃ 와 NaY 제올라이트 촉매 사용시 최고 70% 수율로 톨루엔을 생산할 수 있었다.

제 6 절 고수율의 리그닌 액화 공정 개발 및 바이오오일 품질 최적화

1. 연구 목적 및 내용

목질계 바이오매스의 분획 후 획득되어지는 리그닌은 무작위 페놀고분자로서 바이오리파이너리 공정 중 주로 연소를 통해 반응열이나 전기를 생산하기 위한 고형 연료로서 활용 되어 질 수 있다. 하지만 리그닌은 목질계 바이오매스 원료에 따라 10-30%의 높은 비중으로 존재하며, 전체 바이오리파이너리 공정의 경제성 향상을 위해서는 이러한 리그닌을 고부가가치의 화합물이나 수송용 연료로 전환할 수 있는 화학 공정 개발이 필요하다. 리그닌 화학 전환은 지난 몇 십년간 꾸준히 연구되어 온 분야이지만, 리그닌의 고분자 구조를 깨뜨려 선택적으로 방향족 단량체 혹은 고수율의 액체 연료로 전환하는 것은 상당히 어렵다. 그 동안 열분해, 가수분해 (염기 혹은 산 촉매 사용), 초임계 유체 액화, 산화 반응, 수침 분해 등 다양한 화학 전환 방법이 시도 되었고, 각각의 화학적 전환 방법들은 뚜렷한 장/단점이 있는 것으로 보고되었다. 열분해공정의 경우, 단순하고 경제적인 공정이지만, 리그닌 열분해가 라디칼 반응으로 진행되기 때문에 반응 선택도를 조절하기가 어렵고, 반응 중 생성된 라디칼 등의 재중합으로 인해 올리고머나 화가 많이 생성되어 높은 수율의 바이오오일 획득이 어렵다. 염기 촉매 하에서 가수분해를 통해 리그닌을 분해하는 BCD (Base-catalyzed depolymerization) process의 경우, 리그닌 탄소-산소 에테르 결합을 끊는데에는 효율적이지만, 분해 산물인 페놀 단량체들이 굉장히 반응성이 높아 다시 재중합하거나 재고분자화 되어서 올리고머를 형성하기 때문에 높은 수율의 방향족 단량체를 생산하는 것이 상대적으로 제한된다. 최근에 가장 효율적인 리그닌 분해 방법으로 보고된 공정은 수침분해 공정이다. 수소 가스와 전이금속 계열 촉매의 존재하에서 리그닌의 탄소-산소 에테르 결합은 수소첨가분해 반응을 통해 효율적으로 깨질수 있으며, 꽤 높은 수율의 방향족 단량체 및 바이오오일이 생산가능한 것으로 보고되었다. 수침 분해 공정의 단점으로는 고압의 수소 가스 및 귀금속 촉매 사용, 반응 후 촉매 및 고체 잔사물 분리 및 재사용 문제 등에서 유발되는 높은 공정비용이라고 할 수 있다. 그리고, 수침 분해 조건에서도 일차적으로 생성된 페놀 단량체들의 재중합은 빈번히 일어나며, 최종 생성된 바이오오일의 높은 수율과 더불어 좋은 품질 (낮은 분자량, 높은 방향족 단량체 함량, 낮은 산소 함량)을 획득하기 위해서는 보다 효율적인 액화 공정 및 촉매 개발이 필요하다고 할 수 있다. 본 연구에서는 목질계 바이오매스 유래 크래프트 리그닌 (Kraft lignin)을 초임계 에탄올 조건에서 고품질/고수율의 바이오오일 (>80%)로 전환하는 불균일 Ru/C-MgO/ZrO₂ 촉매 시스템 및 액화 공정을 소개하고자 한다.

2. 연구 방법

가. 실험에 사용된 물질

반응원료로 크라프트 리그닌(Kraft lignin, Sigma-Aldrich)을 사용하였고, 반응용매로는 에탄올을 사용하였다. 리그닌은 반응 전 수분 제거를 위해 오븐에서 105 °C에서 3시간 건조 후 사용하였다. 촉매 반응을 위해 사용된 Ru/C 촉매 (5 wt% Ru basis)는 Sigma-Aldrich에서 구입하였고, 염기 촉매 제조를 위한 지지체들 (Activated carbon, Al₂O₃ 와 ZrO₂)은 Alfa Aesar에서 구입하였다. 금속 전구체인 Ru(NO)(NO₃)₃와 Mg(NO₃)₂·6H₂O는 모두 Sigma-Aldrich에서 구입하였다.

나. 촉매 제조

MgO/ZrO₂ 촉매는 초기 습식 함침법으로 제조하였다. ZrO₂ 지지체를 먼저 400 °C 온도에서 5시간 동안 소성한 후, 증류수에 녹인 Mg(NO₃)₂·6H₂O를 ZrO₂에 천천히 함침시켰다. MgO 함량은 ZrO₂ 지지체 중량 대비 10%가 되도록 조절하였다. 함침 완료 후, 고체/액체 혼합물을 1 시간 동안 상온에서 유지시킨 후, 120 °C에서 12시간 동안 건조하였다. MgO/Carbon (MgO/C) 와 MgO/Al₂O₃도 유사한 방법으로 MgO 함량이 지지체 중량 대비 10%가 되도록 제조하였다. 제조 된 촉매는 질소 분위기에서 600 °C 온도에서 3시간 소성하였다. 5 wt% Ru/MgO/ZrO₂는 앞서 제조된 MgO/ZrO₂ 촉매에 Ru를 초기 습식 함침법으로 담지하여 제조하였다. Ru 함침 후, 수소 분위기에서 300 °C 온도에서 3시간 환원 후 반응에 사용하였다.

다. 리그닌 액화 실험

반응실험은 니켈 합금 (Hastelloy C-276) 재질 회분식 반응기(부피: 30 mL)와 스테인리스강 재질 반응기(부피: 160 mL)를 이용하여 수행하였다. 30 mL 반응기의 경우, 반응기 가열 및 온도 조절을 위해 용융염조를 이용한 반면, 160 mL 반응기의 경우, electrical furnace를 사용하였다. 30 mL 반응기를 사용한 반응실험 절차는 다음과 같다. 소정량의 리그닌과 용매를 넣고 밀폐한 후 용융염조에 투입해 전동 교반기로 흔들어주면서 반응을 진행하였고, 소정의 반응시간 후 반응기를 용융염조에서 꺼내어 물로 급냉하여 반응을 중단시켰다. 160 mL 반응기의 경우, 소정량의 리그닌, 용매, 촉매를 주입하고 밀폐한 후, 질소 퍼지를 통하여 반응기 내부 산소를 제거하였다. 그 후 반응 조건에 따라 질소 혹은 수소를 10-30 기압까지 주입한 후 300 rpm으로 교반하면서 반응 온도까지 서서히 가열하였다. 반응은 승온 시간을 제하고 1-4시간 정도 수행하였으며, 반응 후에는 가열로를 끄고, 선풍기로 온도를 서서히

낮추어 반응을 중단시켰다. 반응생성물에서 반응용매를 건조 제거한 후 아세톤 추출 및 여과를 통해 액체생성물 (바이오오일, Bio-oil)과 고체생성물(고체잔사, SR)을 각각 분리한 후 분석하였다. 각 생성물의 수율은 반응 전 투입한 리그닌의 무게에 대한 생성물 무게의 백분율로 정의하였다. Bio-oil에 포함된 각 단량체의 함량은 GC-FID(Agilent Technologies, 7890B)를 이용해 측정하였다. 또한 겔투과크로마토그래피(GPC, Agilent 1200, Agilent)와 원소분석기(Elemental Analyzer, Fisons Instrument)를 이용해 Bio-oil의 분자량 및 원소 함량을 측정하였다.

3. 결과 및 토의

가. 리그닌 분해를 위한 고체 염기 촉매 스크리닝

먼저 리그닌 분해를 위해 사용된 고체 염기 촉매인 MgO의 활성을 최대화할 수 있는 최적 지지체를 선별하기 위해 카본, Al_2O_3 , ZrO_2 위에 담지된 MgO 촉매를 제조하고, 리그닌 액화 반응에 테스트 하였다. 리그닌 액화 반응은 에탄올을 용매로 하여 $350^\circ C$ 온도에서 수행하였다. 표 6.1에는 다양한 고체 염기 촉매, 수소화 촉매 Ru/C 및 Ru/C-염기 촉매 혼합물 사용 조건에서 리그닌의 액화 반응 실험 결과를 보여준다. 무촉매 조건에서 용매열 분해만으로 획득된 바이오오일은 낮은 수율 (36%)과 낮은 방향족 단량체 함량 (수율 1.75%)을 보여주었다. 하지만 고체 염기 촉매인 MgO를 사용하게 되면 무촉매 대비 바이오오일 및 방향족 단량체 수율이 증가한다는 것을 관찰 할 수 있었고, MgO 촉매의 활성은 사용된 지지체에 따라 변화하였다. 예를 들면, 바이오오일 및 단량체 수율은 $MgO/ZrO_2 > MgO/C > MgO/Al_2O_3$ 의 순서로 감소하였다. 하지만 바이오오일 질량평균 및 수평균 분자량 (M_w , M_n)의 경우, 무촉매 (737 g/mol and 347 g/mol) 대비 증가하는 경향을 보여주었다. 이러한 결과들은 고체 염기 촉매 사용시 리그닌 분해 효율이 증대됨과 동시에 생성된 페놀릭 중간체 화합물들의 재중합 및 올리고머화 반응이 촉진된다는 것을 의미한다. 가장 활성이 좋은 MgO/ZrO_2 에서 생성된 바이오오일 수율은 ~48% 정도였으며, 32.7%의 여전히 높은 고체 잔사물 수율을 고려할 때, 고체 염기 촉매만으로는 리그닌 분해가 효율적으로 진행되지 않는다는 것을 알 수 있었다.

반면에 수소화 촉매인 Ru/C를 사용하였을 경우, 바이오오일 수율은 88%로 증가하였고, 방향족 단량체 수율 또한 5.5%로 염기 촉매보다 높은 값을 보여주었다. 이러한 결과는 Ru/C 촉매 상에서 리그닌 탄소-산소 에테르 결합을 수첨 분해로 깨는 것이 굉장히 효율적인 경로라는 것을 의미하며, 선행 연구 결과에서 보고되었듯이, 수첨분해를 위한 수소 분자는 반응 조건에서 동시에 일어나는 에탄올 용매의 탈수소화 반응에서 공급된다고 유추된다. 하지만, Ru/C 촉매의 이러한 높은 분해 효율에도 불구하고, 바이오오일의 수평균분자량은 상당히 높

은 값 (~ 906 g/mol)으로 증가하였는데, 이는 Ru/C 촉매가 리그닌 분해와 더불어 페놀릭 중간체들의 재중합 및 재고분자화 반응 또한 촉진시킨다는 것을 의미한다.

반면 Ru/C와 MgO/ZrO₂의 혼합물을 촉매로 사용하게 되면, Ru/C 촉매의 높은 바이오오일 수율을 유지하면서, 바이오오일 평균분자량($M_w \sim 832$ g/mol)은 감소하고, 단량체 수율 (6.10%)은 증가하는 시너지 효과가 관찰되었다. 이러한 결과는 MgO/ZrO₂ 촉매의 염기점이 Ru/C 촉매와 공존할 때, 페놀릭 단량체들의 재중합 및 올리고머화 반응을 어느정도 억제하는 효과를 가지기 때문인 것을 판단된다. 하지만, 이러한 시너지 효과는 MgO/C이나 MgO/Al₂O₃에서는 관찰되지 않았으며, 그러한 이유를 규명하기 먼저 촉매 특성 분석을 실시하였다.

표 6.1. 다양한 지지체에 담지된 MgO 촉매, Ru/C 및 Ru/C-MgO 촉매 조합이 리그닌 액화 수율, 바이오오일 분자량 및 단량체 수율에 미치는 영향 (반응조건 : 리그닌 1 g, 350 °C, 1시간 반응, 촉매 양 0.1 g, 30 mL 회분식 반응기 사용)

Catalyst	Product yield (wt%)		Molecular weight of bio-oil (g/mol)		Monomer yield (wt%)		
	Bio-oil	SR	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	Total	Phenolic monomers	Aliphatic esters
No Catalyst	36.2	47.3	347	737	1.75	1.70	0.04
MgO/C 10%*	43.3	37.3	370	834	2.10	1.83	0.26
MgO/Al ₂ O ₃ 10%	42.1	37.5	383	844	1.98	1.76	0.23
MgO/ZrO ₂ 10%	47.5	32.7	365	776	4.22	3.90	0.32
Ru/C 10%	88.1	8.8	398	906	5.05	4.54	0.51
Ru/C 10% + MgO/C 10%	79.2	10.0	371	944	5.73	5.15	0.58
Ru/C 10% + MgO/Al ₂ O ₃ 10%	70.9	21.0	434	1064	4.52	3.76	0.77
Ru/C 10% + MgO/ZrO ₂ 10%	82.7	11.3	323	832	6.10	5.16	0.94

*Percent value indicates the catalyst loading amount with respect to lignin weight.

표 6.2는 본 연구에 사용된 다양한 지지체 및 그 위에 담지된 MgO 촉매들의 기공 특성 분석 및 CO₂- 및 NH₃-TPD 분석을 통하여 정량한 산점 및 염기점의 정량 결과를 보여준다. 지지체 비표면적의 경우, Carbon > ZrO₂ = Al₂O₃의 순서로 감소하였으며, 지지체들의 비표면적 및 기공 부피는 MgO 함침 후 전반적으로 약간 감소하는 경향을 보여주었다. TPD 분석을 통하여 정량한 산점 농도의 경우, MgO/Al₂O₃ > MgO/C > MgO/ZrO₂의 순서로 감소하였고, 염기점 농도의 경우, MgO/ZrO₂ > MgO/C > MgO/Al₂O₃의 순서로 감소하였다. 전반적으로 MgO/ZrO₂의 경우, 가장 높은 염기점 농도와 적은 양의 산점을 보유하고 있었으며, 이러한 결과는 MgO/ZrO₂의 우수한 활성이 높은 염기점 농도와 연관이 있다는 것을 의미한다.

반면 세 염기 촉매 중 가장 낮은 활성을 보여준 MgO/Al₂O₃의 경우, 가장 높은 산점 농도와 적은 양의 염기점을 보유하고 있었으며, 이러한 결과 또한 산점 보다는 염기점이 리그닌 분해에 있어서 중요한 역할을 한다는 사실을 증명한다고 할 수 있다.

표 6.2. 연구에 사용된 촉매들의 기공 특성 및 산점/염기점 농도 분석 결과

Catalysts	MgO or Ru Loading (wt%)	S _{BET} ^a (m ² /g)	V _{pore} ^b (cm ³ /g)	D _{pore} (nm)	NH ₃ uptake (μmol g ⁻¹)	CO ₂ uptake (μmol g ⁻¹)
Carbon	-	583	0.46	3.1	53	47
Al ₂ O ₃	-	87	1.03	21.3	129	24
ZrO ₂	-	88	0.42	18.8	45	56
MgO/C	10	480	0.37	3.1	188	455
MgO/Al ₂ O ₃	10	36	0.16	17.4	343	211
MgO/ZrO ₂	10	43	0.20	18.2	146	505
Ru/C	5	607	0.85	5.6	-	-
Ru/MgO/ZrO ₂	5 and 10	50	0.24	19.3	-	-

^a BET surface area

^b Single point adsorption total pore volume ($P/P_0 = 0.99$)

^c Average pore diameter obtained by BJH method

나. Ru/C 와 MgO/ZrO₂ 조합 촉매의 리그닌 분해 반응 영향

앞서 도출된 최적의 Ru/C-MgO/ZrO₂ 촉매 혼합물을 160 mL 회분식 반응기에서 동일한 조건에서 테스트 해 보았다. 그림 6.1은 Ru/C 및 MgO/ZrO₂ 단일 촉매 및 두 촉매 혼합물 사용 조건에서 리그닌의 액화 반응 실험 결과를 보여준다. 앞서 30 mL의 작은 회분식 반응기에서 실험한 결과와 동일하게 두 촉매 혼합물 사용시 리그닌 분해에 있어서 시너지 효과가 발생한다는 것을 관찰 할 수 있었다. Ru/C 단일 촉매 사용시 바이오오일 수율은 92.9%, 잔사 수율은 6.9%로 대부분의 고체 리그닌이 액화되었지만, 바이오오일의 수평균분자량 (Mw)은 1072 g/mol로 굉장히 높은 값을 나타내었다. 하지만, Ru/C-MgO/ZrO₂ 혼합물 촉매를 사용시 Mw 값은 1016 g/mol로 감소하고, 방향족 단량체 수율 또한 5.8%에서 7.7%로 증가하였다.

다음으로 금속-염기 활성점이 촉매 표면 위에서 근접한 위치에 존재하였을 때, 어떠한 시너지가 발생하는지 알아보기 위하여, MgO/ZrO₂에 Ru 금속을 직접적으로 함침하여 제조한 Ru/MgO/ZrO₂를 리그닌 액화 반응에 테스트하여 보았다. 그 결과, Ru/MgO/ZrO₂은 Ru/C-MgO/ZrO₂ 혼합물 촉매보다도 그 활성이 크게 떨어지는 것으로 나타났다. 바이오오일

분자량의 경우, 550 g/mol로 크게 감소하였지만, 바이오오일 수율 또한 43%로 크게 감소하였고, 방향족 단량체 수율 또한 3.7% 정도에 머물렀다. 무엇보다도 큰 폭으로 감소한 바이오오일 수율은 반응 초기에 수첨 분해를 통해 리그닌을 분해하는데 중요한 활성점으로 작용하는 Ru의 활성이 Ru/MgO/ZrO₂ 촉매 시스템에서 크게 떨어졌다는 것을 의미하며, 이는 표 2에서 보듯이 MgO/ZrO₂의 카본 지지체 대비 낮은 비표면적 특성으로 인해 Ru 금속의 분산도가 떨어지게 되기 때문인 것으로 판단된다. 따라서, 금속과 염기 활성점의 시너지를 위해서는 Ru의 경우, 비표면적이 넓은 지지체인 카본위에 담지되는 것이 유리하며, Ru/C-MgO/ZrO₂ 혼합물 촉매에서 리그닌 분해 효율이 최대화 될 수 있다.

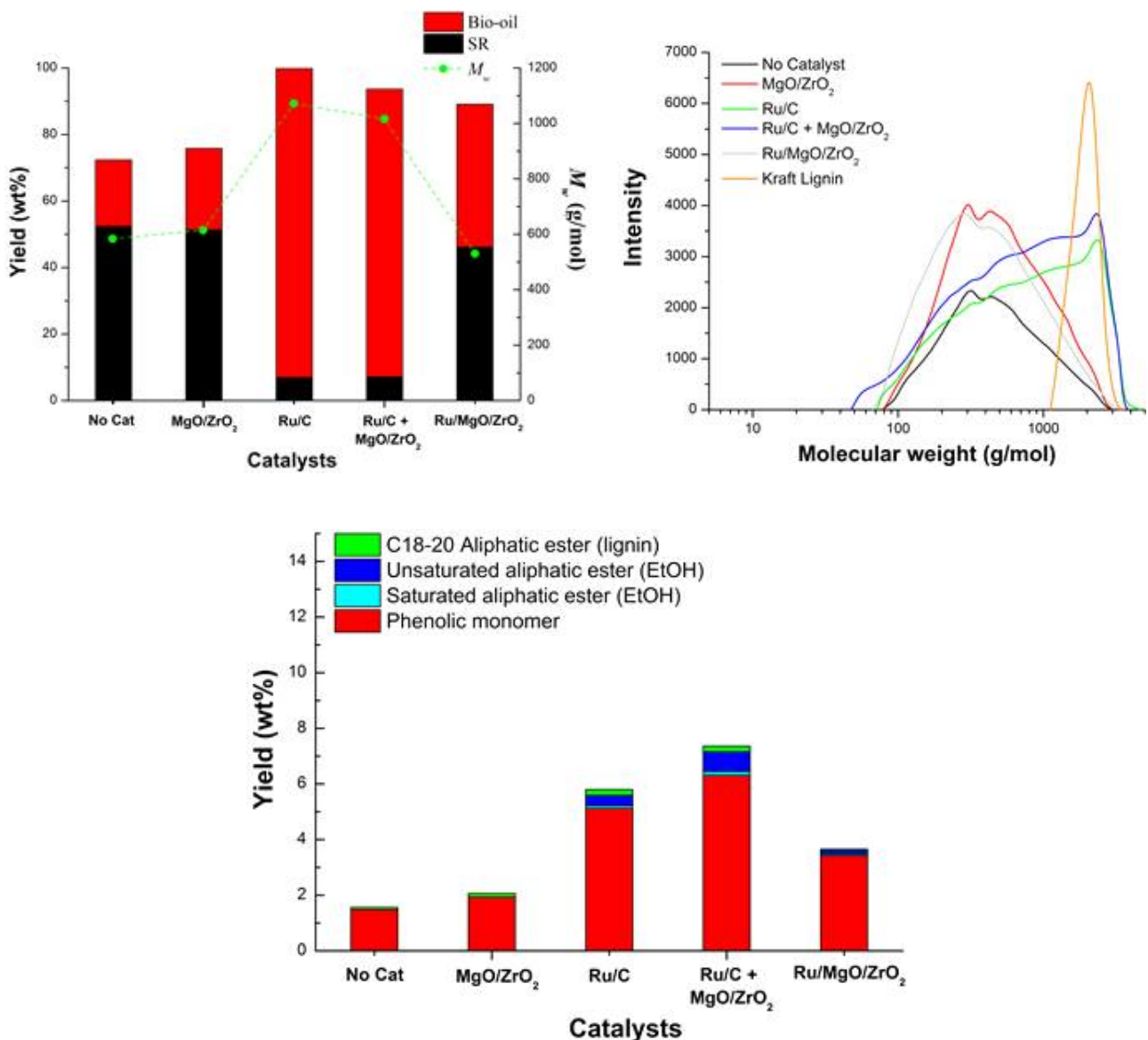


그림 6.1. MgO/ZrO₂, Ru/C, Ru/C-MgO/ZrO₂ 혼합물, Ru/MgO/ZrO₂ 촉매들 사용이 리그닌 액화 수율, 바이오오일 분자량, 단량체 수율에 미치는 영향 (반응조건 : 160 mL 회분식 반응기 사용, 350 °C, 1시간 반응, 10 bar 질소 압력, 촉매 양: 리그닌 중량 대비 10%)

앞서 결과에서 보았듯이, Ru/C-MgO/ZrO₂ 촉매 사용시 높은 바이오오일 수율을 유지하면서 바이오오일의 분자량은 감소하고, 단량체 수율은 증가하게 됨으로서, 전이금속-염기 촉매 조합에서 리그닌 단량체 및 오일 생성물들의 재중합 및 올리고머화 반응이 상당히 억제되는 효과가 있는 것으로 판단된다. 선행 연구에 따르면 리그닌 분해 반응 중 생성되는 리그닌 페놀 단량체와 포름알데히드는 촉매가 없는 조건에서도 쉽게 축합되어 페놀 수지 혹은 페놀 고분자를 형성한다. 하지만 초임계 에탄올 조건에서 금속-염기 촉매 사용시 분해 부산물인 포름알데히드의 경우, 에탄올 용매와 게르베 (Guerbet) 반응을 통하여 Higher alcohol 혹은 더 나아가 산화되어 카복실산을 형성하게 되므로, 재중합 반응에 참여하기 전에 제거되는 것이 가능하다. 실제로 표 6.3에서 보듯이, 다양한 촉매 사용 조건에서 생산된 바이오오일들의 GC-MS 분석결과, 이러한 포름알데히드와 에탄올 용매의 반응으로 형성되는 것으로 판단되는 Higher alcohols (e.g., 1-butanol, 2-ethyl) 이나 알코올 산화 후 에탄올과의 에스테르화 반응에 의해 형성된 Aliphatic esters 들이 Ru/C-MgO/ZrO₂ 혼합물 촉매에서 다량 존재하는 것으로 관찰되었다. 반면, 무촉매나 MgO/ZrO₂ 단일 촉매만 사용시에는 이러한 Higher alcohols은 거의 관찰되지 않았다. 따라서, 이러한 결과로부터 유추해 볼 때, Ru/C-MgO/ZrO₂ 혼합물 촉매에서 나타나는 바이오오일의 분자량 감소 및 단량체 수율 증가는 재중합 반응에 관여하는 포름알데히드가 에탄올 용매와의 게르베 반응으로 효율적으로 제거됨으로써, 단량체들의 재중합 및 올리고머화 반응이 억제되기 때문인 것으로 판단된다.

표 6.3. 다양한 촉매 사용 조건에서 생성된 바이오오일의 GC/MS 스펙트럼에서 관찰된 단량체 리스트 (반응조건 : 350°C, 1시간 반응, 160 mL 회분식 반응기 사용)

No	RT (min)	No Catalyst or MgO/ZrO ₂	Ru/C or Ru/C + MgO/ZrO ₂
1	12.5	-	1-butanol, 2-ethyl
2	13.3	<i>p</i> -xylene (IS)	<i>p</i> -xylene (IS)
3	17.0	-	hexanoic acid, ethyl ester
4	17.2	-	3-hexenoic acid, ethyl ester
5	17.8	-	1-hexanol, 2-ethyl
6	18.1	-	2-hexenoic acid, ethyl ester
7	18.9	-	1-octanol
8	19.5	guaiacol	guaiacol
9	21.1	-	2-ethyl-hex-2-enoic acid, ethyl ester
10	21.6	-	octanoic acid, ethyl ester
11	21.7	-	3-octenoic acid, ethyl ester
12	21.8	<i>p</i> -creosol	<i>p</i> -creosol
13	22.7	-	2-octenoic acid, ethyl ester
14	22.8	3,4-dimethoxytoluene	-
15	23.1	-	carvacrol
16	23.2	<i>p</i> -ethylguaiacol	<i>p</i> -ethylguaiacol
17	23.6	benzeneethanol, 2-methoxy	benzeneethanol, 2-methoxy

18	24.3	benzene, 4-ethyl-1,2 dimethoxy	-
19	25.1	2'-hydroxy-5'-methoxyacetophenone,acetate	2'-hydroxy-5'-methoxyacetophenone,acetate
20	25.2	4-tert-butylpyrocatechol	4-tert-butylpyrocatechol
21	25.3	4-propyl guaiacol	4-propyl guaiacol
22	25.6	-	decanoic acid, ethyl ester
23	26.5	butylated hydroxyanisole	butylated hydroxyanisole
24	27.7	acetovanillone	-
25	28.4	guaiacylacetone	-
26	28.6	homovanillyl alcohol	homovanillyl alcohol
27	28.7	homovanilic acid	homovanilic acid
28	29.4	propioguaiacone	-
29	30.4	dihydroconiferyl alcohol	dihydroconiferyl alcohol
30	35.2	hexadecanoic acid, ethyl ester	hexadecanoic acid, ethyl ester
31	37.5	octadecenoic acid, ethyl ester	octadecenoic acid, ethyl ester

다. MgO/ZrO₂ 촉매 양 변화

Ru/C-MgO/ZrO₂ 혼합물 촉매 사용 조건에서 MgO/ZrO₂ 촉매의 사용량을 변화시키면서 리그닌 분해 효율에 주는 영향을 관찰하였다 (그림 6.2). Ru/C 촉매의 양은 리그닌 중량 대비 10%로 고정하고, MgO/ZrO₂ 촉매량을 0에서 30%로 변화시키면서 반응을 수행하였다. 반응 결과, 염기 촉매량이 0에서 30%로 늘어날수록 바이오오일 수율은 92%에서 80%로 감소하는 반면, 고체 잔사 수율은 7 - 13%로 크게 변화하지 않는 것으로 나타났다. 반면, 바이오오일의 분자량은 1072 g/mol에서 염기 촉매량 30% 사용시, 861 g/mol까지 감소하였으며, 단량체 수율 또한 5.8%에서 9.3%로까지 증가하는 것으로 나타났다. 그리고, 생성된 방향족 단량체 분포도를 살펴보면, 30%의 높은 염기 촉매 사용 조건에서 포름알데히드-에탄올 게르베 반응 생성물은 Aliphatic esters 들의 수율(1.1%)이 가장 높았으며, 이러한 결과는 감소된 바이오오일 분자량과 증가된 단량체 수율이 염기점 농도 증가에 의해 촉진된 게르베 반응이 페놀 단량체들의 재중합을 효율적으로 억제했기 때문이라는 것을 간접적으로 증명한다. 그림 2에 GPC 크로마토그램에서 보듯이, 무거운 분자량을 가진 바이오오일 성분들이 염기 촉매량 증가와 함께 점차적으로 감소하고, 가벼운 분자량을 가진 성분들의 피크 세기가 증가한다는 것을 관찰할 수 있다.

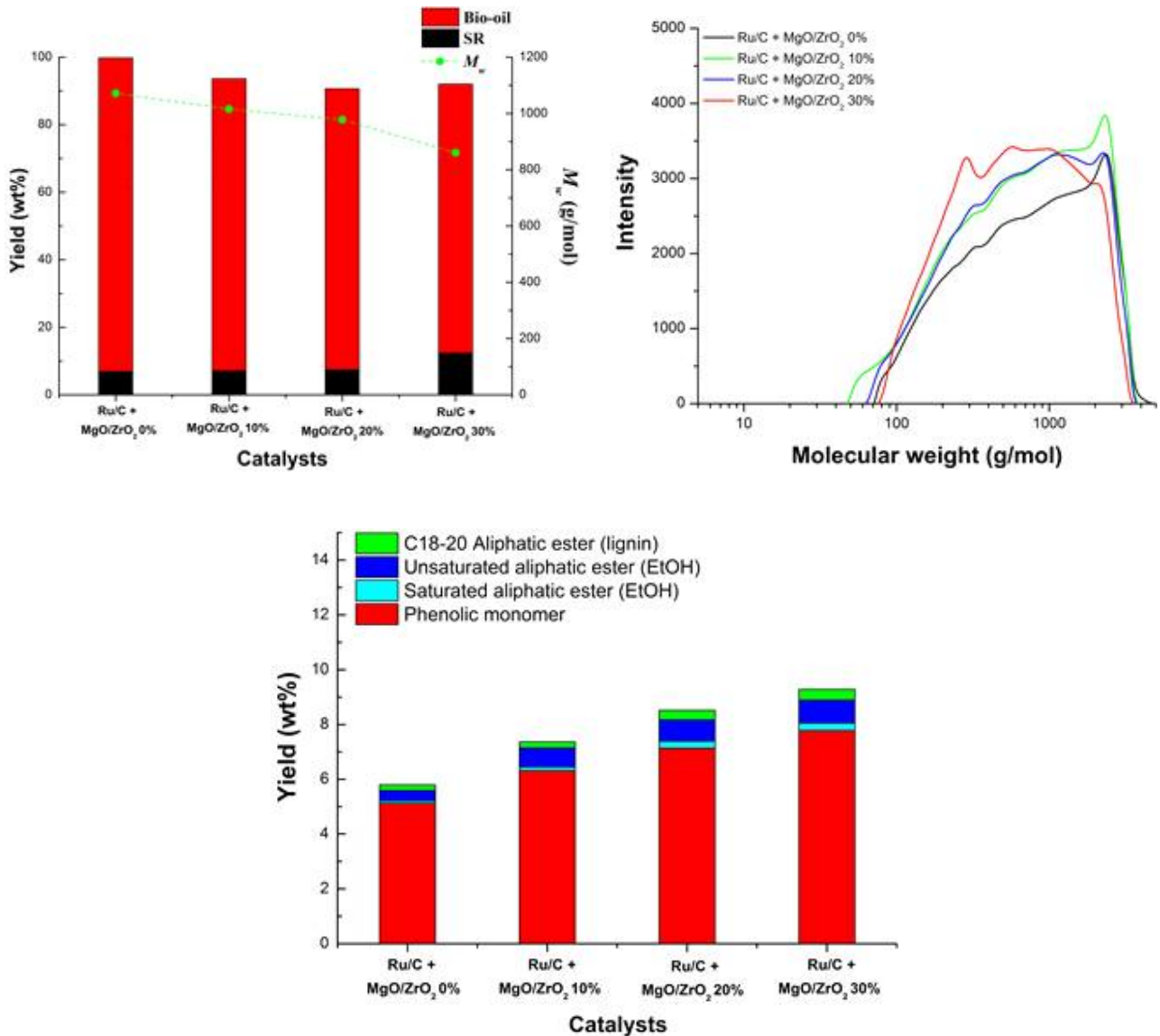


그림 6.2. Ru/C-MgO/ZrO₂ 혼합물 촉매에서 MgO/ZrO₂ 촉매 양 변화가 리그닌 액화 수율, 바이오오일 분자량, 단량체 수율에 미치는 영향 (반응조건 : 160 mL 회분식 반응기 사용, 350°C, 1시간 반응, 10 bar 질소 압력, 촉매 양: Ru/C-리그닌 중량 대비 10%)

라. 수소 가스 첨가 및 반응 시간 영향

앞서 실험을 통하여 Ru/C-MgO/ZrO₂ 혼합물 촉매 조건에서 촉매양이 리그닌 중량 대비 Ru/C-10% 와 MgO/ZrO₂-30%가 되었을 경우, 가장 낮은 바이오오일 분자량과 높은 단량체 수율을 획득할 수 있었다. 다음으로 리그닌 분해 효율을 더 향상시키기 위해 수소 가스 첨가 및 반응 시간 최적화 연구를 수행하였다. 초임계 에탄올 조건에서 Ru/C 촉매 사용시 에탄올의 탈수소화 반응이 촉진되기 때문에 따로 수소 가스를 주입하지 않아도, 반응 중 에탄올 용매로부터 공급되는 수소 분자를 사용하여 리그닌의 수첨 분해 반응은 일어날 수 있

다. 하지만, 이러한 에탄올 탈수소화 반응은 열역학적 평형 제한이 있기 때문에 반응 중 공급되는 수소 분자의 양은 어느 정도 제한될 수밖에 없다. 따라서 다량의 수소 분자가 공급될 수 있는 고압 (30 기압)의 수소 가스 분위기에서 최적 Ru/C-MgO/ZrO₂ 혼합물 촉매를 사용하여 리그닌 액화 반응을 수행하였다. 그림 6.3에서 보듯이, Ru/C-MgO/ZrO₂ 촉매 하에서 수소 가스를 사용시 바이오오일 수율이나 고체 잔사 수율 변화는 미미하였지만, 바이오오일 분자량의 경우, 861 g/mol에서 784 g/mol로 감소하고, 단량체 수율은 9.28%에서 9.61%로 어느 정도 증가함으로서 긍정적인 효과를 내는 것으로 나타났다. 이러한 바이오오일의 분자량 감소는 반응기 내에 다량의 수소 분자가 존재함으로써 수첨 분해가 촉진되어 바이오오일이 더 작은 분자로 쪼개지기 때문인 것으로 판단된다.

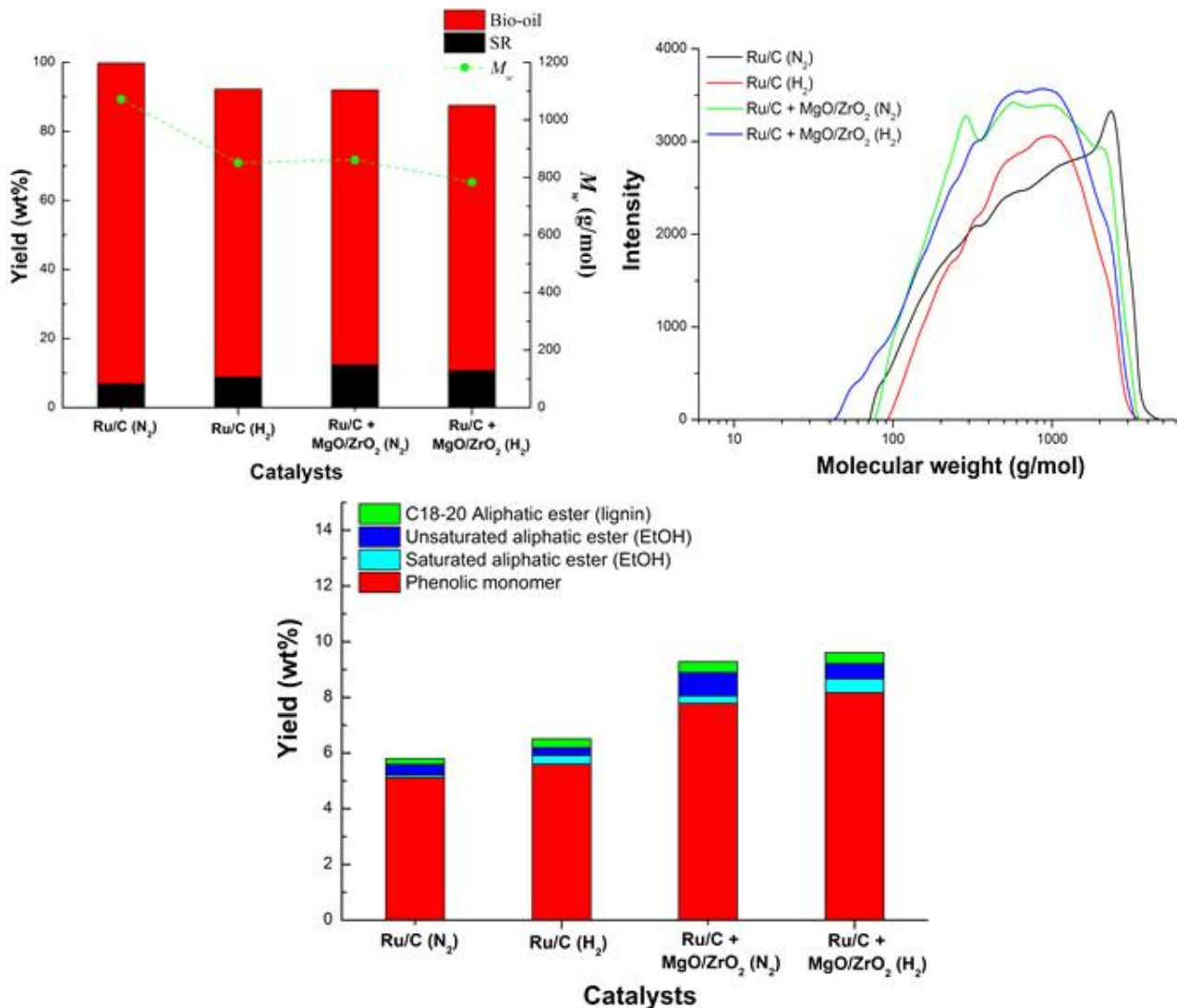


그림 6.3. Ru/C 혹은 Ru/C-MgO/ZrO₂ 혼합물 촉매 사용 조건에서 수소 가스 첨가가 리그닌 액화 수율, 바이오오일 분자량, 단량체 수율에 미치는 영향 (반응조건 : 160 mL 회분식 반응기 사용, 350 °C, 1시간 반응, 10 bar 질소 혹은 30 bar 수소 압력, 촉매 양: 리그닌 중량 대비 10%)

다음으로 수소 가스 분위기에서 Ru/C-MgO/ZrO₂ 혼합물 촉매를 사용한 조건에서 반응시간 변화가 리그닌 분해 효율에 미치는 영향을 살펴보았다. 그림 6.4에서 보듯이 바이오오일 수율 (>80%)은 반응시간에 따라 크게 변화하지 않지만, 바이오오일 분자량의 경우, 반응시간을 30분에서 180분으로 증가시킬수록 817 g/mol에서 604 g/mol로 현저히 감소하는 것으로 나타났다. 아울러 단량체 수율 또한 반응시간 증가와 함께 5.7%에서 13.3%로 급격히 증가하는 경향을 보여주었다. 이러한 결과는 증가된 반응 시간 동안 리그닌 분해가 계속적일 일어난다는 것을 의미하며, 최종적으로 3시간 반응 후에 가장 낮은 바이오오일 분자량 (~604 g/mol) 및 높은 단량체 수율(~13.3%)을 획득할 수 있었다.

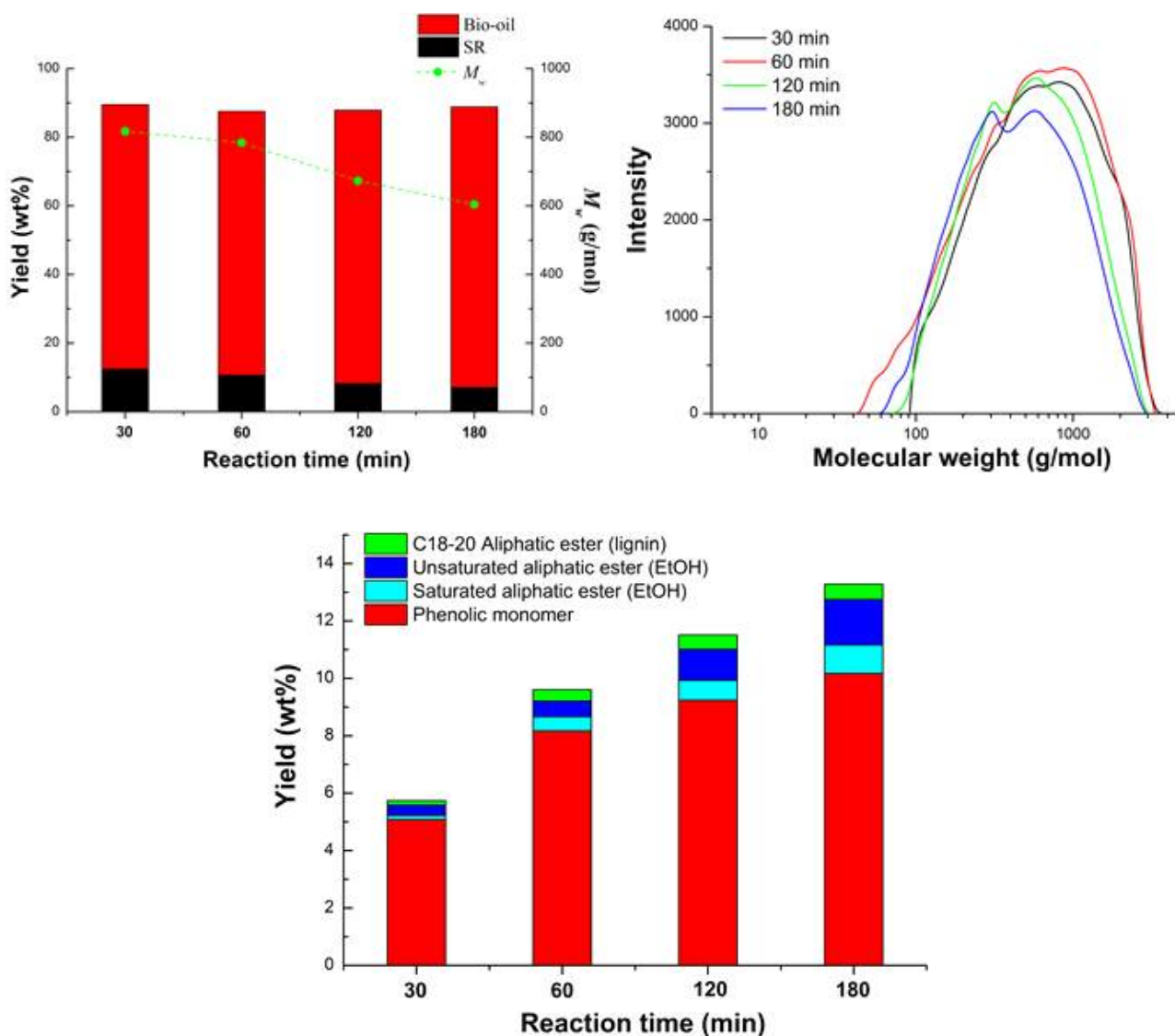


그림 6.4. Ru/C-MgO/ZrO₂ 혼합물 촉매 및 수소 가스 사용 조건에서 반응 시간이 리그닌 액화 수율, 바이오오일 분자량, 단량체 수율에 미치는 영향 (반응조건 : 160 mL 회분식 반응기 사용, 350°C, 30 bar 수소 압력, 촉매 양: Ru/C-리그닌 중량 대비 10%, MgO/ZrO₂-리그닌 중량 대비 30%)

마. 원소 분석 결과

표 6.4에 다양한 촉매 및 반응 조건에서 생성된 바이오오일들의 원소 분석 결과 및 원소 조성에 근거한 발열량 추정치를 나타내었다. 반응에 사용된 Kraft lignin의 경우, 산소 함량이 ~28% 정도였고, 발열량은 25.37 MJ/kg 정도를 나타내었다. MgO/ZrO₂나 Ru/C 단일 촉매를 사용한 리그닌 분해시 산소 함량이 각각 14.89%와 12.59%로 감소하였으며, Ru/C 촉매에서 더 높은 산소 제거율을 보였다. 이는 Ru/C 촉매하에서 수첨 분해를 통한 리그닌 분해가 일어나면서 바이오오일에 존재하는 산소가 보다 더 효율적으로 제거되기 때문인 것으로 판단된다. Ru/C-MgO/ZrO₂ 혼합물 촉매 사용시에 산소 함량은 Ru/C 단일 촉매와 유사한 값을 보여주었으며, 특이하게도 수소 분위기에서 반응시 산소 함량이 15.2%로 오히려 증가하는 경향을 보여주었다. 수소 분위기에서 Ru/C-MgO/ZrO₂ 혼합물 촉매 사용시 산소 함량은 반응 시간이 증가함에 따라 계속적으로 감소하는 경향을 보여주었으며, 반응 시간이 1시간에서 3시간으로 증가됨에 따라 바이오오일 산소함량도 15.10%에서 13.0%로 감소하였다. 최종적으로 수소 분위기에서 Ru/C-MgO/ZrO₂ 혼합물 촉매를 사용하여 3시간 반응시간 후에 생성된 바이오오일이 가장 높은 발열량 (~35.76 MJ/kg)을 나타내었다.

표 6.4. 다양한 반응 조건에서 생산된 바이오오일들의 원소 분석 결과

Entry	Catalyst	t_{reaction} (min)	H ₂ (bar)	Elemental composition of bio-oil (wt%)						HHV (MJ/kg)
				C	H	N	O	H/C	O/C	
1	Kraft lignin feedstock			61.92	5.66	0.66	28.14	1.10	0.34	25.37
2	No Catalyst	60	-	70.98	6.94	0.39	16.34	1.17	0.17	31.18
3	MgO/ZrO ₂ 10%	60	-	71.42	7.05	0.34	14.89	1.18	0.16	31.61
4	Ru/C 10%	60	-	75.04	7.75	0.40	12.59	1.24	0.13	33.94
5	Ru/C 10% + MgO/ZrO ₂ 10%	60	-	74.80	7.75	0.35	12.72	1.24	0.13	33.84
6	Ru/C 10%	60	30	74.92	8.26	0.44	15.20	1.32	0.15	34.28
7	Ru/C 10% + MgO/ZrO ₂ 10%	60	30	74.62	7.76	0.41	15.96	1.25	0.16	33.48
8	Ru/C 10% + MgO/ZrO ₂ 30%	60	30	75.19	7.74	0.45	15.10	1.24	0.15	33.73
9	Ru/C 10% + MgO/ZrO ₂ 30%	120	30	75.60	8.67	0.27	14.29	1.38	0.14	35.10
10	Ru/C 10% + MgO/ZrO ₂ 30%	180	30	77.14	8.69	0.08	13.00	1.35	0.13	35.76

*HHV(MJ kg⁻¹) = (34C + 124.3H + 6.3N - 9.8O) / 100 where C, H, N, S, and O are the weight percentages of carbon, hydrogen, nitrogen, and oxygen, respectively.

바. Organosolv 리그닌 반응 결과

리그닌은 바이오매스 종류나 그 분리 방법에 따라 그 성상이나 반응성이 크게 변화하기 때

문에, 비교적 분획 공정 중 리그닌의 원래 구조를 잘 유지시키는 것으로 알려진 Organosolv 리그닌을 사용하여 도출된 최적 촉매 및 반응 조건에서 리그닌 액화 반응을 수행하여 보았다. Ru/C-MgO/ZrO₂ 혼합물 촉매 조건에서 크래프트 리그닌 반응 결과에 비교하였을 때, Organosolv 리그닌의 경우, 더 낮은 바이오오일 수율 (~59%)을 보여주었지만, 분자량이나 단량체 수율면에서 더 우수한 물성을 보여주었다. 수소 분위기에서 1시간 반응 수행 후, 바이오오일 수평균분자량은 545 g/mol로 같은 조건의 크래프트 리그닌보다 훨씬 낮았고, 단량체 수율 역시 13.57%로 훨씬 더 높은 값을 보여주었다. 같은 조건에서 생성된 바이오오일의 산소함량 역시 17.6% 정도로 상당히 낮은 산소기를 포함하고 있었다. 이러한 결과들은 리그닌의 분해 효율이 공정 조건과 더불어 리그닌의 분획 방법에 따라 크게 영향을 받는다는 것을 의미하며, 향후 리그닌 액화 공정 개발 연구시 고려되어야 할 중요한 변수라고 할 수 있다.

표 6.5. Organosolv 리그닌 사용한 리그닌 액화 반응 결과 (반응조건 : 160 mL 회분식 반응기 사용, 350°C, 10 bar 질소 압력 혹은 30 bar 수소 압력, 1시간 반응, 촉매 양: Ru/C-리그닌 중량 대비 20%, MgO/ZrO₂-리그닌 중량 대비 20%)

No	Catalyst	H ₂	Yield (%)		Molecular weight of bio-oil (g/mol)		Monomer yield (wt%)		
			Bio-oil	SR	Mn	Mw	Total	Aromatics	Straight Esters
1	Ru/C 20%	-	56.61%	4.17%	462	822	9.23	8.33	0.90
2		30	54.76%	5.35%	349	597	10.44	9.50	0.94
3	Ru/C 20% + MgO/ZrO ₂ 20%	-	59.12%	9.45%	392	720	10.33	9.14	1.19
4		30	57.35%	6.14%	329	545	13.57	12.33	1.24

4. 결론

초임계 에탄올(350°C, 100bar)을 용매로 사용하고, 전이금속-염기 촉매(Ru/C-MgO/ZrO₂) 혼합물을 촉매로 사용하여, 고품질(낮은 분자량, 낮은 산소함량, 높은 방향족 단량체 수율)의 바이오오일을 >80%의 고수율로 생산할 수 있었다. Ru/C 촉매만 사용할 경우, 수첨 분해로 인해 ~90%의 수율로 리그닌을 액화할 수 있었으나, 페놀릭 화합물들의 재중합 반응으로 인해 생산된 바이오오일은 높은 분자량(>1200g/mol)과 낮은 방향족 단량체를 함유하였다. 염기 촉매인 MgO/ZrO₂를 Ru/C와 같이 사용하게 되면, 수첨 분해와 더불어 재중합 반응이 효

과적으로 억제되어 ~80%의 높은 바이오오일 수율을 유지하면서 바이오오일의 분자량을 ~600 g/mol로 감소시키고, 방향족 단량체 수율을 ~14% 수율로 증가시킬 수 있었다. 다양한 반응 조건(염기 촉매 양, 수소 가스 첨가, 반응 시간) 변화를 통하여 리그닌 분해 효율을 최적하였으며, 반응시간을 1시간에서 3시간으로 증가시킬 경우, 수첨탈산소 효과 때문에 바이오오일의 산소 함량을 13%까지 감소시킬 수 있었다.

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

제 1 절 연차별 연구개발 목표 및 달성도

1. 1차년도 연구개발 목표 및 달성도

성과목표 (가중치)	연구성과	연차목표 달성도	최종목표 달성도
1.C2-C4 생산 미생물 선별 및 C2-C4 생산 평가 (수율 0.2 g/g 이상)(15%)	- 수율 0.26 g/g 수율 달성	100	35
2. 바이오화합물 기반 C5+ 연료 전구체 제조 (수율 50%) (15%)	- CaO-Pd/C 촉매 활용 ABE aldol condensation 및 수소화 연계반응을 통하여 C5 이상 Hydrocarbon 수율 70% 달성	100	35
3. C10 생산을 위한 미생물 대사재구축 및 C생산을 위한 미생물 유전자 합성 (15%)	- 파이닌 및 미어신 생합성을 위한 대사회로 재구축 완료 및 유전자 확보 완료	100	35
4. 헤미셀룰로오스 유래 디젤 제조 (C9+ 전구체 수율 80%)(20%)	- 헤미셀룰로오스 유래 C9 이상 중합체 생산 수율 80%	100	35
5. 방향족 탄화수소 제조 (수율 35%) (15%)	- C6 슈가 유래 2,5-디메틸퓨란으로부터 파라자일렌 생산 수율 50% 달성	100	35
6. 리그닌 액화 공정 개발 (15%) - 액화 수율 40% 이상 - 잔사 수율 40% 이하 - 산소 함량 20% 이하 - 평균 분자량 (Mw) 1000 이하	- 공정변수에 따른 수열분해 반응 양상 확인 - 바이오오일 수율 47% 및 평균 분자량 1000 이하 달성	95	35
7. 공정 분석 (5%)	- 단위기술 (ABE 기반 C6+ 연료전구체 합성 및 방향족 탄화수소 제조)에 대한 물질 및 열수지 추산	100	35
합 계 (100%)		99	35

2. 2차년도 연구개발 목표 및 달성도

성과목표 (가중치)	연구성과	연차목표 달성도	최종목표 달성도
1. C2-C4 화합물 발효 평가 (수율 0.3 g/g 이상)(15%)	- 수율 0.33 g/g 수율 달성	100	75
2. 바이오화합물 기반 C5+ 연료 전구체 제조 (수율 70%) (15%)	- 반응 조건 최적화 - Acetone 기반 > C5 alkane/alcohol 수율 78% 달성	100	80
3. C10 생산 균주 개발 및 C10 생산을 위한 미생물 균주 독성 평가 (15%)	- 파이닌 및 미어신 생합성을 위한 고탄소 생산균주 개발 완료 및 타겟화합물 독성 극복 연구기술 확보	100	80
4. 헤미셀룰로오스 유래 디젤 제조 (고탄소 디젤 연료 수율 75%) (20%)	- 헤미셀룰로오스 유래 고탄소 디젤 연료 생산 수율 75%	100	89
5. 방향족 탄화수소 제조 (수율 50%) (15%)	- C6 슈가 유래 2,5-디메틸푸란으로부터 파라자일렌 생산 수율 60% 달성 - C5 슈가 유래 2-메틸푸란으로부터 톨루엔 생산 수율 59% 달성	100	90
6. 리그닌 액화 공정 개발 (15%) - 액화 수율 50% - 잔사 수율 30% 이하 - 산소 함량 20% 이하 - 평균 분자량 (Mw) 800 이하	- 물/에탄올 공용매 조건에서 Pd/C 촉매 및 개미산을 첨가하여 액화 수율 >68%, 잔사 수율 <8%, 평균 분자량 <800 g/mol, 산소 함량 <20% 달성	100	70
7. 공정 분석 (5%)	- 단위기술 (ABE 기반 C5+ 연료전구체 합성 및 방향족 탄화수소 제조)에 대한 물질 및 열수지 추산	100	70
합 계 (100%)		100	79

3. 3차년도 연구개발 목표 및 달성도

성과목표 (가중치)	연구성과	연차목표 달성도	최종목표 달성도
1.C2-C4 화합물 발효 평가 (수율 0.35 g/g 이상)(15%)	- 수율 0.38 g/g 수율 달성	100	100
2. 바이오화합물 기반 C5+ 연료 전구체 제조 (수율 80%) (15%)	- 개발 촉매 특성 분석, 촉매 비활성화 원인 규명 및 재활성화 방법 탐색 - C5 - C15 바이오가솔린 수율 81.4% 달성	100	100
3. 균주 최적화를 통한 C10 생합성 (이론수율의 10%) (15%)	- 세계최초 미어신 생합성 미생물 기술 획득 - 대사공학적 기술을 통한 생산성 증대를 위한 전략 제시	95	98
4.헤미셀룰로오스 유래 디젤 제조 (고탄소 디젤 연료 수율 87%) (20%)	- 헤미셀룰로오스 유래 고탄소 디젤 연료 생산 수율 82%	95	98
5. 방향족 탄화수소 제조 (수율 67%) (15%)	- 2,5-디메틸퓨란으로부터 HSiW/SiO ₂ 촉매를 사용하여 파라자일렌 수율 82% 달성 - 2-메틸퓨란으로부터 AlCl ₃ 및 Na-Y 촉매를 사용하여 톨루엔 수율 70% 달성	100	100
6.리그닌 액화 공정 개발 (15%) - 액화 수율 55% - 잔사 수율 25% 이하 - 산소 함량 18% 이하 - 평균 분자량 (Mw) 600 이하	- 초임계 에탄올 조건에서 Ru/C-MgO/ZrO ₂ 혼합물 촉매를 사용하여 Organosolv 리그닌 기준 액화 수율 57%, 잔사 수율 6%, 분자량 545, 산소 함량 17.6% 달성	100	100
7. 공정 분석 (5%)	- 단위기술 (방향족 탄화수소 제조)에 대한 공정 모사 및 상용화 가능성 검토	100	100
합 계 (100%)		99	99

4. 연구성과물

가. 전문학술지 논문게재 실적

No.	제 목	학술지	발표자	발표년도	SCI, SCIE 여부
1	Butyric acid production from softwood hydrolysate by acetate-consuming <i>Clostridium</i> sp. S1 with high butyric acid yield and selectivity	Bioresource Technology	엄영순 외	2016.10	SCI
2	Effective Isopropanol-Butanol (IB) fermentation with high butanol content using a newly isolated <i>Clostridium</i> sp. A1424	Biotechnology For Biofuels	엄영순 외	2016.10	SCIE
3	High Production of 2,3-Butanediol (2,3-BD) by <i>Raoultella ornithinolytica</i> B6 via Optimizing Fermentation Conditions and Overexpressing 2,3-BD Synthesis Genes	PLoS ONE	엄영순 외	2016.10	SCIE
4	<i>Burkholderia jirisanensis</i> sp. nov., isolated from forest soil	International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology	엄영순 외	2016.03	SCI
5	In situ detoxification of lignocellulosic hydrolysate using a surfactant for butyric acid production by <i>Clostridium tyrobutyricum</i> ATCC 25755	Process Biochemistry	엄영순 외	2015.04	SCI
6	Characterization of modular bifunctional processive endoglucanase Cel5 from <i>Hahella chejuensis</i> KCTC 2396	Applied Microbiology and Biotechnology	김선원 외	2014.05	SCI
7	Pd/C-CaO-catalyzed α -alkylation and hydrodeoxygenation of an acetone-butanol-ethanol mixture for biogasoline synthesis	Chemical Engineering Journal	이현주 외	2017.03	SCI
8	Ionic Liquid-assisted Separation of Carbohydrates from Lignocellulosic Biomass	Bull. Korean Chem. Soc.	이현주 외	2016.08	SCI
9	Magnesium Oxide-catalyzed Oxidative Depolymerization of EFB Lignin	Bull. Korean Chem. Soc.	이현주 외	2016.03	SCI
10	Solid-state polymerization and characterization of a copolyamide based on adipic acid, 1,4-butanediamine, and 2,5-furandicarboxylic acid	J. APPL. POLYM. SCI.	이현주 외	2016.05	SCI
11	Synthesis of glycerol carbonate from the transesterification of dimethyl carbonate with glycerol using DABCO and DABCO-anchored Merrifield resin	Applied Catalysis B: Environmental	이현주 외	2015.03	SCI
12	Hydrolysis of ionic cellulose to glucose	Bioresource Technology	이현주 외	2014.03	SCI
13	Recent progress in development of synthetic biology platforms and metabolic engineering of <i>Corynebacterium glutamicum</i>	J. Biotechnol	우한민 외	2014	SCI
14	Synthetic biology platform of CoryneBrick vectors for gene expression in <i>C. glutamicum</i> and its application to xylose utilization	Appl. Microbiol. Biotechnol	우한민 외	2014	SCI
15	Biosynthesis of pinene from glucose using metabolically-engineered <i>Corynebacterium glutamicum</i> ,	Biotechnol. Lett.	우한민 외	2014	SCI
16	Extreme furfural tolerance of a soil bacterium <i>Enterobacter cloacae</i> GGT036	J. Biotechnol	우한민 외	2014	SCI
17	Complete genome sequence of <i>Enterobacter cloacae</i> GGT036, a furfural degrading bacterium	J. Biotechnol	우한민 외	2014	SCI

No.	제 목	학술지	발표자	발표일자	SCI, SCIE 여부
18	Transcriptomic analysis of <i>Corynebacterium glutamicum</i> in the response to the toxicity of furfural present in lignocellulosic hydrolysates	Proc. Biochem	우한민 외	2015	SCI
19	Microbial synthesis of myrcene by metabolically-engineered <i>Escherichia coli</i>	J. Agric. Food. Chem	우한민 외	2015	SCI
20	Construction of synthetic promoter-based expression cassettes for the production of cadaverine in recombinant <i>Corynebacterium glutamicum</i>	Appl. Biochem. Biotechnol	우한민 외	2015	SCI
21	Engineering of <i>Corynebacterium glutamicum</i> for growth and succinate production from levoglucosan as a pyrolytic sugar substrate.	FEMS Microbiol. Lett	우한민 외	2015	SCI
22	Adaptive evolution and metabolic engineering of a cellobiose- and xylose- negative <i>Corynebacterium glutamicum</i> that co-utilizes cellobiose and xylose	Microb. Cell Fact	우한민 외	2015	SCIE
23	Engineering of <i>Corynebacterium glutamicum</i> to utilize methyl acetate, a potential feedstock derived by carbonylation of methanol with CO	J. Biotechnol	우한민 외	2016	SCI
24	Engineering of a modular and synthetic phosphoketolase pathway for photosynthetic production of acetone from CO ₂ in <i>Synechococcus elongatus</i> PCC 7942 under light and aerobic condition	Plant Biotechnol. J.	우한민 외	2016	SCI
25	Transcriptome landscape of <i>Synechococcus elongatus</i> PCC 7942 for nitrogen starvation responses using RNA-seq	Sci. Rep	우한민 외	2015	SCI
26	One-pot catalytic reaction to produce high-carbon-number dimeric deoxygenated hydrocarbons from lignin-derived monophenyl vanillin using Al ₂ O ₃ -cogelled Ru nanoparticles	Applied catalysis A: general	하정명 외	2016.08	SCI
27	Ketonization of hexanoic acid to diesel-blendable 6-undecanone on the stable zirconia aerogel catalyst	Applied catalysis A: general	하정명 외	2015.10	SCI
28	Water-promoted selective heterogeneous catalytic trimerization of xylose-derived 2-methylfuran to diesel precursors	Applied catalysis A: general	하정명 외	2015.04	SCI
29	Feasibility of <i>Laminaria japonica</i> as a feedstock for fast pyrolysis in a bubbling fluidized-bed reactor	Journal of analytical and applied pyrolysis	서동진 외	2015.03	SCI
30	Effects of Carbohydrates on the Hydrodeoxygenation of Lignin-Derived Phenolic Compounds	ACS catalysis	하정명 외	2015.01	SCIE
31	Effects of sintering-resistance and large metal-support interface of alumina nanorod-stabilized Pt nanoparticle catalysts on the improved high temperature water gas shift reaction activity	Catalysis communications	하정명 외	2014.11	SCI
32	Transition metal-doped TiO ₂ nanowire catalysts for the oxidative coupling of methane	Catalysis communications	하정명 외	2014.05	SCI
33	Catalytic transfer hydrogenation/hydrogenolysis of guaiacol to cyclohexane over bimetallic RuRe/C catalysts	Catalysis communications	제정호 외	2016.11	SCI

No.	제 목	학술지	발표자	발표일자	SCI, SCIE 여부
34	Production of renewable toluene from biomass-derived furans via Diels-Alder and dehydration reactions: A comparative study of Lewis acid catalysts	Fuel	제정호 외	2016.10	SCI
35	Production of γ -valerolactone from furfural by a single-step process using Sn-Al-Beta zeolites: Optimizing the catalyst acid properties and process conditions	J. Ind. Eng. Chem.	제정호 외	2016.08	SCIE
36	Production of renewable <i>p</i> -xylene from 2,5-dimethylfuran via Diels-Alder cycloaddition and dehydrative aromatization reactions over silica-alumina aerogel catalysts	Catalysis communications	제정호 외	2015.10	SCI
37	Hydro- and solvothermolysis of kraft lignin for maximizing production of monomeric aromatic chemicals	Bioresource Technology	서동진 외	2016.03	SCI
38	Ethanol production from lignocellulosic hydrolysates using engineered <i>Saccharomyces cerevisiae</i> harboring xylose isomerase-based pathway	Bioresource Technology	이선미 외	2016.06	SCI
39	Effect of manganese ions on ethanol fermentation by xylose isomerase expressing <i>Saccharomyces cerevisiae</i> under acetic acid stress	Bioresource Technology	이선미 외	2016.12	SCI

나. 학술대회 발표실적

No.	제 목	회의명	발표자	발표일자	국가명
1	Synthesis of Glycidol from glycerol and urea	The International Symposium on Catalytic Conversion of Energy and Resources (ISCCER)	이현주 외	2016.07	한국
2	Transformation an acetone-butanol-ethanol (ABE) mixture to biogasoline by using one-pot alkylation and hydrodeoxygenation	한국청정기술학회	이현주 외	2016.03	한국
3	Method for synthesizing zinc-amine complex and preparing methyl n-phenyl carbamate using zinc-amine complex	한국청정기술학회	이현주 외	2016.03	한국
4	Hydrolysis of cellulose to glucose using sulfonated active carbon	한국공업화학회	이현주 외	2015.11	한국
5	Magnesium oxide-catalyzed oxidative de polymerization of EFB lignin	5th International Conference on Biorefinery-towards Bioenergy	이현주 외	2015.08	한국
6	High production of 2,3-butanediol from glycerol using Raoutlella ornithinolytica B6 without 1,3-propanediol formation	한국생물공학회	엄영순 외	2015.10	한국
7	Butanol-Isopropanol (BI) Fermentation by a Newly Isolated Clostridium sp. A1424	한국생물공학회	엄영순 외	2015.10	한국
8	Bio-conversion of Mixed Sugars and Acetic Acid in Lignocellulosic Hydrolysate to Butyric Acid by Clostridiumsp. LMS	한국생물공학회	엄영순 외	2015.10	한국
9	Isolation of Streptomyces sp. strain 1154 capable of degrading alkali lignin	한국생물공학회	엄영순 외	2015.10	한국
10	Electrofermentation: Electricity-driven Production of Reduced Compound in Microbial Fermentation	한국생물공학회	엄영순 외	2014.10	한국
11	Genome-wide transcriptional profile of electroactive Clostridium strain in bioelectrochemical system	한국생물공학회	엄영순 외	2014.10	한국
12	Biorefinery research at KIST: Current status and future perspectives	US-Korea Conference	엄영순 외	2014.08	미국
13	Cleavage of β -O-4 Bond in Lignin Model Compound by a Novel Bacterial Dye-decolorizing Peroxidase from Bacillus substils KCTC2023	한국생물공학회	엄영순 외	2014.04	한국
14	Mixed Oxide Catalysts for the Oxidative Coupling of Methane	24th North American Catalysis Society Meeting	하정명 외	2015.06	미국
15	Effect of transition metal doping in TiO ₂ nanowire catalysts for oxidative coupling of methane	249th ACS National Meeting	하정명 외	2015.03	미국

No.	제 목	회의명	발표자	발표일자	국가명
16	Dehydrofluorination of 1,1,1,2,3- pentafluoro propane to produce eco-friendly refrigerant 2,3,3,3-tetrafluoropropene (HFO- 1234yf) using Cr-based catalysts	250th ACS National Meeting	하정명 외	2015.08	미국
17	Catalytic upgrading of lignin fragments to the hydrocarbon fuels	248th ACS National Meeting	하정명 외	2014.08	미국
18	Al ₂ O ₃ -encapsulated Pt nanoparticle catalysts for the water gas shift reaction	248th ACS National Meeting	하정명 외	2014.08	미국
19	Catalytic depolymerization of kraft lignin in supercritical ethanol over Ru/C and base catalysts	한국화학공학회	제정호 외	2016.10	한국
20	Catalytic depolymerization of concentrated acid hydrolysis lignin in supercritical ethanol	한국공업화학회	제정호 외	2016.05	한국
21	Development of catalytic processes for the production of BTX-aromatics from biomass	한국공업화학회	제정호 외	2015.11	한국
22	One-pot conversion of furfural to gamma-valerolactone with bifunctional Sn/Al Beta zeolites	한국화학공학회	제정호 외	2015.10	한국
23	Transfer Hydrogenation/Hydrogenolysis of Guaiacol to Cyclohexane over Bimetallic Ru-Re/C Catalysts	한국화학공학회	제정호 외	2015.04	한국

다. 특허 실적

No.	산업재산권명	출원 /등록일자	출원 /등록번호	출원 /등록국가	출원자 /등록자
1	ABE 발효 생성물의 고탄소 화합물 전환 반응용 촉매 및 이를 이용한 고탄소 화합물의 제조방법	2016.09.05	2016-0113679	한국	이현주 외
2	자일로스의 이용능력이 개선된 아세트인 생산 균주의 제조 방법	2015.06.10	출원 2015-0081821	한국	엄영순 외
3	셀룰로오스를 이용하여 유용산물을 생산하는 패니바실러스 CAA11 (Paenibacillus sp. CAA11) 균주의 분리	2016.03.29	출원 2016-0037650	한국	엄영순 외
4	셀룰로오스를 이용하여 유용산물을 생산하는 패니바실러스 CAA11 (Paenibacillus sp. CAA11) 균주의 분리	2016.04.01	출원 15/088935	미국	엄영순 외
5	셀룰로오스를 이용하여 유용산물을 생산하는 패니바실러스 CAA11 (Paenibacillus sp. CAA11) 균주의 분리	2017.02.21	등록 9574214	미국	엄영순 외
6	바이오매스 당화액으로부터 산의 분리 및 수소를 생산하는 전기화학적 방법	2014.09.24	출원 10-2014-0127849	한국	엄영순 외
7	바이오매스 당화액으로부터 산의 분리 및 수소를 생산하는 전기화학적 방법	2015.09.21	출원 PCT/KR2015/009879	PCT	엄영순 외
8	농황산 회수와 이를 이용한 고농도 당화액 제조공정	2014.10.01	출원 10-2014-0132605	한국	엄영순 외
9	농황산 회수와 이를 이용한 고농도 당화액 제조공정	2015.09.21	출원 PCT/KR2015/009880	PCT	엄영순 외
10	수소 생산이 억제된 클로스트리디움 타이로부터균주 및 이의 용도	2016.04.18	출원 2016-0047227	한국	엄영순 외
11	푸르푸랄내성유전자및이를포함하는푸르푸랄내성균주	2014.03.28. /2016.1.29	10-2014-0036970 /10-1591843	한국	우한민 외
12	푸르푸랄내성유전자및이를포함하는푸르푸랄내성균주	2014.07.23	14/338,770	미국	우한민 외
13	푸르프랄에고내성을갖는균주의분리방법및이에의해분리된균주	2014.12.01 /2017.01.31	10-2014-0169425 /1-170293/	한국	우한민 외
14	코리네박테리움 및 이콜라이서틀벡터	2014.10.27. /2016.09.28	-10-2014-0146255 /10-1662807	한국	우한민 외
15	코리네박테리움 및 이콜라이서틀벡터	2016.4.28 /2016.09.13	0115491 /441,230 B2	미국	우한민 외
16	미어신 생산용 벡터 및 균주 및 이를 이용한 미어신의 생산방법	2015.07.08	10-2015-0097250	한국,	우한민 외
17	미어신 생산용 벡터 및 균주 및 이를 이용한 미어신의 생산방법	2015.11.25	14/950425	미국	우한민 외
18	메틸아세테이트 분해능을 갖는 형질 전환된 코리네박테리움 글루타미쿰	2016.01.13	10-2016-0004381	한국	우한민 외
19	코리네박테리움 글루타미쿰에서의 다중 유전자 조절을 위한 코리네-멀티크리스퍼아이 벡터 시스템 개발	2016.03.30	10-2016-0038662	한국	우한민 외

No.	산업재산권명	출원 /등록일자	출원 /등록번호	출원 /등록국가	출원자 /등록자
20	1단 반응으로 페놀계 화합물로부터 고탄소 탄화수소를 생산하는 촉매 및 촉매이용 페놀계 화합물 중합 방법	2016.07.29	출원 2016-0097413	한국	하정명 외
21	5탄당 및 6탄당으로부터 유래한 퓨란계 화합물의 동시 중합 방법	2016.03.28	출원 2016-0036899	한국	하정명 외
22	금속이 첨가된 티타늄산화물 나노와이어 촉매를 이용한 메탄의 산화이량화 방법	2014.01.22	출원 20140007653	한국	하정명 외
23	파라자일렌 제조용 실리카 알루미나 에어로젤 촉매 및 이를 이용한 파라자일렌의 제조방법	2015.10.26	출원 10-2015-0148671	한국	제정호 외
24	수첨탈산소 반응용 촉매 및 이를 이용한 바이오연료의 제조방법	2016.04.14	출원 10-2016-0045676	한국	제정호 외
25	바이오매스 유래 퓨란 화합물로부터 톨루엔의 제조방법	2016.07.26	출원 10-2016-0045676	한국	제정호 외
26	실리카에 담지된 헥테로폴리산 촉매 및 이를 이용한 파라자일렌의 제조방법	2016.11.04	출원 10-2016-0146567	한국	제정호 외

제 2 절 관련분야 기술 발전에의 기여도

□ C5 이상 탄화수소 생산을 위한 C2~C4 바이오화합물 생산 기술 개발

기존 아세톤-부탄올-에탄올 생산 발효(ABE 발효)의 경우 부탄올은 바이오연료로 사용할 수 있으나 아세톤은 연료 특성이 부족하여 부산물로 처리하게 된다. 본 연구에서는 아세톤의 케톤 반응기를 이용하여 부탄올과 에탄올이 같이 결합되어 C5 이상 탄화수소를 생산하는 생물화학적 융복합기술을 개발하였으며, 향후 대사공학과 균주 개량을 통해 맞춤형 ABE 생산 균주를 개발하면 효율적 생물공정 기술개발의 기반을 구축하는 데에 기여할 것이다.

□ 바이오 생성물 기반 고탄소 연료전구체 제조 기술 개발

지금까지의 바이오기반 연료는 주로 발효에 의한 에탄올 및 부탄올 생산이 주를 이루고 있다. 그러나 알코올류를 수송용 연료로 직접 사용하는 것은 현재 가솔린 기반의 연료에 첨가제로만 사용할수 있는 한계가 있다. 본 연구에서는 이러한 바이오알코올의 직접 사용으로부터 발생하는 문제를 극복하기 위해 발효산물인 아세톤-부탄올-에탄올 혼합물을 전환하여 C5 - C15의 탄화수소 혼합물을 합성하는 연구를 수행하였다. 기존의 연구가 촉매의 유기용매 하에 진행되는 데 비하여 무용매하에서 고수율의 연료 혼합물을 합성하는 방법을 개발하였고, 이때 촉매의 비활성화 원인을 규명하고, 이를 극복할 수 있는 기술을 습득함으로써 관련분야 기술 발전에 기여하였다.

□ C10이상 고탄소 바이오탄화수소 전구체 생합성 연구

기존의 연구는 알코올 기반 바이오연료 생산에 그치고 있었다. 따라서, 고열량의 바이오연료, 즉 항공유에 적합한 연료를 생산할 수 없었다. 본 연구에서는 세계최초로 C10이상 바이오탄화수소인 미어신을 미생물학적으로 생합성하였다. 원천기술의 특허를 확보하였으며, 향후 대사공학적 기술을 추가적으로 도입하여, 경제성있는 바이오공정개발이 이루어진다면, 발효당 더 나아가서는 목질계유래 발효당에서 C10이상의 바이오탄화수소 물질을 생산할 수 있을 판단하며, 차세대 바이오연료 생산 공정기술개발의 플랫폼에 기여할 것으로 판단한다.

□ 헤미셀룰로오스 유래 디젤 제조

헤미셀룰로오스에서 유래하는 퓨란계 화합물로부터 고탄소 탄화수소 연료를 생산하는 기술을 개발하여 촉매 화학적으로 석유와 유사한 연료를 바이오매스로부터 생산하였다. 이러한 기술은 기존의 바이오알코올, 바이오디젤보다 활용도가 높은 석유 유사 연료를 생산하면서 바이오알코올 및 각종 발효 공정의 원료로 쓰이는 글루코오스를 제외한 미활용당의

활용도를 높일 수 있는 장점이 있다.

□ C5/C6 슈가 유래 퓨란 유도체로부터 방향족 탄화수소 제조

C5/C6 슈가에서 유래한 퓨란 화합물로부터 가솔린 및 항공유 연료, 범용화학제품으로 직접적으로 사용되어질 수 있는 BTX-방향족 탄화수소를 고선택도로 생산하는 촉매 기술을 확립하였다. 기존 기술이 C6 슈가 유래 2,5-디메틸퓨란으로부터 파라자일렌을 생산하는 기술에 집중되어 있는 반면, 본 연구에서는 미활용당인 C5 슈가를 활용하여 고선택도로 톨루엔을 생산하는 기술을 개발하여 관련분야 기술 발전에 기여하였다.

□ 고수율의 리그닌 액화 공정 개발 및 바이오오일 품질 최적화 연구

초임계 유체 공정 및 촉매 기술을 융합하여 리그닌으로부터 고품질(낮은 분자량, 높은 발열량, 높은 방향족 단량체 함량)의 바이오오일을 고수율로 생산하는 기술을 개발하였다. 리그닌은 단단한 고분자 구조, 열적 안정성, 낮은 반응성 등으로 인해 선택적으로 저분자화하여 연료 및 고부가 물질로 전환하는 것이 상당히 어렵다. 본 연구에서는 이러한 리그닌을 고수율/고열량의 바이오오일로 액화하는 촉매 기술을 개발함으로써 관련분야 기술 발전에 기여하였다.

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

제 1 절 기술적 측면

- 목질계/초본계 바이오매스 당화액에는 당과 함께 부산물로서 아세트산이 함께 존재하므로, C2~C4 바이오화합물을 생산하는 클로스트리디움 균주를 발효하는 경우 아세트산을 이용하여 보다 높은 수율로 C2~C4 바이오화합물 생산이 가능할 뿐만 아니라 당화액 내 부산물인 아세트산까지 활용함으로써 바이오매스 내 탄소전환율을 높이는 기술로 활용될 수 있다.
- 아세톤/부탄올/에탄올 혼합물 뿐만 아니라 단일 저분자 알코올로부터 고탄소 연료를 합성할 수 있는 기반 마련.
- 또한, 바이오 화합물 전환 촉매의 비활성화 원인과 이를 극복할 수 있는 방안을 확보함으로써 기타 촉매 화학 반응에 활용 가능함.
- C10 바이오탄화수소 생산 균주의 경우, 대사공학적, 합성생물학적 균주 개량을 통해서, 향후 생산성 및 농도를 높일 수 있는 균주개발을 추가하여, 추가적인 원천기술을 확보할 수 있다.
- 바이오알코올 및 기타 글루코오스 유래 공정에서 부산물로 취급되는 5탄당 등 미활용당으로부터 고탄소 탄화수소 연료를 생산할 수 있다.
- 방향족 탄화수소 제조 기술의 경우, 바이오매스 유래 2,5-Furandicarboxylic acid(FDCA)로부터 PET의 원료가 되는 Terephthalic acid(TPA)와 같은 고부가 케미컬을 생산하는 기술 개발에 활용될 수 있다.
- 리그닌 액화 공정의 경우, 향후 추가적인 연구를 통하여, 방향족 단량체를 고수율로 생산하는 촉매 및 공정 기술을 확립하여 리그닌으로부터 고부가 페놀릭 화합물을 생산하는 원천기술 확보가 가능하다.
- 리그닌 액화 공정으로부터 생산된 바이오오일을 추가적인 수첨탈산소 공정을 통하여 가솔린 및 디젤급 탄화수소 연료로 전환하는 기술 개발이 가능하다.

제 2 절 경제·산업적 측면

- C10 바이오탄화수소(미어신)의 경우, 단기적으로 소량의 사용처인 고부가물질 산업 (루브리컨츠)등에 진출할 수 있으며, 추가 기술개발확보를 통해서, 항공유 시장에 도전할 수 있을 것이다.
- 바이오알코올 생산 공정에서 미활용당의 활용 기술을 개발하여 전체 공정의 경제성을 높일 수 있다.
- 방향족 탄화수소 제조 기술의 경우, 석유화학 산업에서 나프타 분해를 통해 생산되는 BTX 시장을 바이오매스 기반으로 대체할 수 있을 것으로 기대된다.
- 목질계 바이오알코올 공정에서 주로 공정 폐기물로 발생하는 리그닌을 고열량 액체 연료로 전환하는 기술을 개발하여 공정 경제성 및 목질계 바이오알코올 가격 경쟁력 향상에 도움이 될 것으로 기대된다.

제 6 장 참고문헌

- [1] S. Sreekumar, Z. C. Baer, A. Pazhamalai, G. Gunbas, A. Grippo, Nat. Protoc. 10 (2015) 528–537.
- [2] P. Dörre, Biotechnol. J. 2 (2007) 1525–1534.
- [3] C. Jin, M. Yao, H. Liu, C.F. Lee, J. Ji, Renew. Sust. Energy. Rev. 15 (2011) 4080–4106.
- [4] E. L. Kunkes, D. A. Simonetti, R. M. West, J. C. Serrano–Ruiz, C. A. Görtner, J. A. Dumesic, Science. 322 (2008) 417–421.
- [5] P. Anbarasan, Z. C. Baer, S. Sreekumar, E. Gross, J. B. Binder, H. W. Blanch, D. S. Clark, F. D. Toste, Nature. 491 (2012) 235–239
- [6] Kim, M., Kim, K.–Y., Lee, K.M., Youn, S.H., Lee, S.–M., Woo, H.M., Oh, M.–K., Um, Y., Bioresource Technology, 218, 1208–1214.(2016)
- [7] Youn, S.H., Lee, K.M., Kim, K.–Y., Lee, S.–M., Woo, H.M., Um, Y., Biotechnology for Biofuels, 9, 230. (2016)
- [8] Kim, T., Cho, S., Lee, S.–M., Woo, H.M., Lee, J., Um, Y., Seo, J.–H., PLoS ONE, 11, e0165076.(201.)
- [9] Kim, S., Gong, G., Min Woo, H., Kim, Y., Um, Y., International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 66, 1260–1267(2016)
- [10] Ghatge, S., Telke, A., Kang, S.–H., Arulalapperumal, V., Lee, K.–W., Govindwar, S., Um, Y., Oh, D.–B., Shin, H.–D., Kim, S.–W., Applied Microbiology and Biotechnology, 98, 4421–4435.(2014)
- [11] Lee, K.M., Kim, K.–Y., Choi, O., Woo, H.M., Kim, Y., Han, S.O., Sang, B.–I., Um, Y., Process Biochemistry, 50, 630–635.(2015)
- [12] Kang, M.–K., Eom, J. H., Kim. Y., Um, Y., Woo, H. M., Biosynthesis of pinene from glucose using metabolically–engineered Corynebacterium glutamicum, (2014.10). Biotechnol. Lett. 36:2069–2077
- [13] Choi, S.Y., Gong, G., Park, H.–S., Um, Y., Sim, S.J., Woo, H.M., Extreme furfural tolerance of a soil bacterium Enterobacter cloacaeGGT036 (2015.01). J. Biotechnol. 193:11–13.
- [14] Park, H.–S., Um, Y., Sim, S.J., Lee, S.Y., Woo, H.M., Transcriptomic analysis of Corynebacterium glutamicum in the response to the toxicity of furfural present in lignocellulosic hydrolysates (2015.03). Proc. Biochem. 50:347–356
- [15] Kim, E.–M., Eom, J.H., Kim, Y., Um, Y., Woo, H.M., Microbial synthesis of myrcene by metabolically–engineered Escherichia coli. (2015.05)J. Agric. Food. Chem. 63(18)
- [16] Wijaya, Y. P., Suh, D. J., Jae, J., Production of renewable p–xylene from 2,5–dimethylfuran via Diels–Alder cycloaddition and dehydrative aromatization reactions over silica–alumina aerogel catalysts, Catal. Commun. 2015, 70, 12–16.

- [17] Wijaya, Y. P., Lee, H., Jae, J., Production of renewable toluene from biomass-derived furans via Diels-Alder and dehydration reactions: A comparative study of Lewis acid catalysts, *Fuel* 2016, 182, 588–596.
- [18] Williams, C. L., Chang, C.-C., Do, P., Nikbin, N., Caratzoulas, S., Vlachos, D. G., Lobo, R. F., Fan, W., Dauenhauer, P. J., Cycloaddition of biomass-derived furans for catalytic production of renewable p-xylene. *ACS Catal.* 2012, 2 (6), 935–939.
- [19] Nikbin, N., Do, P. T., Caratzoulas, S., Lobo, R. F., Dauenhauer, P. J., Vlachos, D. G., A DFT study of the acid-catalyzed conversion of 2, 5-dimethylfuran and ethylene to p-xylene. *J. Catal.* 2013, 297, 35–43.
- [20] Chang, C.-C., Green, S. K., Williams, C. L., Dauenhauer, P. J., Fan, W., Ultra-selective cycloaddition of dimethylfuran for renewable p-xylene with H-BEA. *Green Chem.* 2014, 16 (2), 585–588.
- [21] Brandvold, T. A. Carbohydrate route to para-xylene and terephthalic acid. US 8314267 B2, 2012.
- [22] Shiramizu, M., Toste, F. D., On the Diels-Alder Approach to Solely Biomass-Derived Polyethylene Terephthalate (PET): Conversion of 2, 5-Dimethylfuran and Acrolein into p-Xylene. *Chem. Eur. J.* 2011, 17 (44), 12452–12457.
- [23] Li, C., Zhao, X., Wang, A., Huber, G. W., Zhang, T., Catalytic transformation of lignin for the production of chemicals and fuels. *Chem. Rev* 2015, 115 (21), 11559–11624.
- [24] Huang, X., Atay, C., Korönyi, T. I., Boot, M. D., Hensen, E. J., Role of Cu-Mg-Al mixed oxide catalysts in lignin depolymerization in supercritical ethanol. *ACS Catal.* 2015, 5 (12), 7359–7370.
- [25] Huang, X., Korönyi, T. I., Boot, M. D., Hensen, E. J., Ethanol as capping agent and formaldehyde scavenger for efficient depolymerization of lignin to aromatics. *Green Chem.* 2015, 17 (11), 4941–4950.
- [26] Kim, J.-Y., Park, J., Kim, U.-J., Choi, J. W., Conversion of lignin to phenol-rich oil fraction under supercritical alcohols in the presence of metal catalysts. *Energy Fuels* 2015, 29 (8), 5154–5163.
- [27] Kim, M., Ha, J.-M., Lee, K.-Y., Jae, J., Catalytic transfer hydrogenation/hydrogenolysis of guaiacol to cyclohexane over bimetallic RuRe/C catalysts. *Catal. Commun.* 2016, 86, 113–118.
- [28] Lee, H.-s., Jae, J., Ha, J.-M., Suh, D. J., Hydro- and solvothermolysis of kraft lignin for maximizing production of monomeric aromatic chemicals. *Bioresour. Technol.* 2016, 203, 142–149.
- [29] Kloekhorst, A., Shen, Y., Yie, Y., Fang, M., Heeres, H. J., Catalytic hydrodeoxygenation and hydrocracking of Alcell lignin in alcohol/formic acid mixtures using a Ru/C catalyst.

Biomass Bioenergy 2015, 80, 147–161.

- [30] Roberts, V., Stein, V., Reiner, T., Lemonidou, A., Li, X., Lercher, J. A., Towards quantitative catalytic lignin depolymerization. Chem. Eur. J. 2011, 17 (21), 5939–5948.
- [31] Chu, S., Subrahmanyam, A. V., Huber, G. W., The pyrolysis chemistry of a β -O-4 type oligomeric lignin model compound. Green Chem. 2013, 15 (1), 125–136.
- [32] 본 단계 보고서는 1~3차년도 연구내용을 포함하는 보고서이므로, 2014년 제출한 계획서와 2015년과 2016년에 제출한 1차년도 연차실적계획서 및 2차년도 연차실적계획서의 내용을 포함하고 있으며, 일부 표와 그래프는 원본 그대로 인용한 것도 있음

주 의

1. 이 보고서는 한국과학기술연구원에서 시행한 기관고유사업 연구 보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 한국과학기술연구원의 기관고유사업 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.