



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0100577
(43) 공개일자 2009년09월24일

(51) Int. Cl.

C07H 3/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0025850
(22) 출원일자 2008년03월20일
 심사청구일자 2008년03월20일

(71) 출원인

한국과학기술연구원
서울 성북구 하월곡2동 39-1

(72) 발명자

서영웅
서울 강남구 삼성동 서광아파트 102-1702

박대진

서울 성북구 하월곡1동 219 동신아파트 103-1201
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김영철, 김 순 영

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 이온성 액체 및 산성용 이온 교환 수지를 이용한셀로비오스의 가수분해 방법

(57) 요약

이온성 액체와 산성용 이온 교환 수지를 사용하여 셀로비오스를 가수분해하는 방법이 개시된다. 상기 가수분해 방법은 셀로비오스의 가수분해 반응의 효율을 향상시켜 높은 수율의 글루코오스 생성이 가능하다.

(72) 발명자

서동진

서울 도봉구 쌍문동 현대아파트 107-903

윤영현

서울 노원구 월계동 947번지 롯데캐슬 루나 104동
802호

김수진

서울 강남구 청담2동 삼환아파트 101동 1010호

주인범

서울 서초구 방배동 530-70

상병인

서울 성북구 돈암1동 1-3

특허청구의 범위

청구항 1

이온성 액체와 산성용 이온 교환 수지를 이용하여 셀로비오스를 가수분해하는 것을 특징으로 하는 셀로비오스 가수분해 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 이온 교환 수지는 술폰산을 포함하는 양이온 교환 수지인 것을 특징으로 하는 셀로비오스 가수분해 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 이온 교환 수지는 활성점의 농도(active site density)가 0.1 내지 6 eq./kg이고, 140℃ 이상의 온도에서 활성이 유지되는 것을 특징으로 하는 셀로비오스 가수분해 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 이온성 액체는 다른 환 구조와 융합되지 않은 단일 5 원 또는 6 원 환을 함유하는 양이온 및 음이온으로 구성된 것을 특징으로 하는 셀로비오스 가수분해 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 양이온은 피리디늄, 피리다지늄, 피리미디늄, 피라지늄, 이미다졸륨, 피라졸륨, 옥사졸륨, 1,2,3-트리아졸륨 또는 1,2,4-트리아졸륨 양이온이고, 상기 음이온은 할로젠, 슈도할로젠(pseudohalogen) 또는 C1-6 카복실레이트 음이온인 것을 특징으로 하는 셀로비오스 가수분해 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 양이온은 이미다졸륨 양이온이고, 상기 음이온은 할로젠 또는 슈도할로젠 음이온인 것을 특징으로 하는 셀로비오스 가수분해 방법.

청구항 7

제 4 항에 있어서,

상기 이온성 액체는 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드인 것을 특징으로 하는 셀로비오스 가수분해 방법.

청구항 8

제 2 항에 있어서,

상기 이온성 액체/이온 교환 수지의 술폰산기 몰비가 0.5 내지 1700인 것을 특징으로 하는 셀로비오스 가수분해 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 이온성 액체/셀로비오스의 몰비가 0.05 내지 35인 것을 특징으로 하는 셀로비오스 가수분해 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 가수분해 반응이, 온도는 140 내지 160℃, 압력은 0.3 내지 1 MPa 및 반응 시간은 2 내지 6 시간의 조건에서 수행되는 것을 특징으로 하는 셀로비오스 가수분해 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

<1> 본 발명은 셀로비오스를 가수분해하는 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 이온성 액체와 이온 교환 수지를 이용하여 셀로비오스를 글루코오스로 가수분해하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 화석연료의 고갈에 따른 가격 인상과 지구 온난화 현상이 가속화됨에 따라 천연 자원으로부터 연료와 화학물질의 제조를 위한 알코올의 생성이 고려되고 있다. 셀룰로오스(cellulose)는 바이오매스(biomass) 중 약 40%를 차지하는 풍부하면서 재생 가능한 천연 자원이다. 셀룰로오스는 β-1,4-글리코시딕 결합을 갖는 D-글루코오스의 집합체로서, α-1,4-글리코시딕 결합을 갖는 녹말(starch)과는 달리 물이나 유기 용매에 용해되지 않아서 연료 또는 화학물질로의 활용에 어려움이 있다. 이러한 셀룰로오스의 활용상의 한계로 인하여, 알코올 생산의 주요 과정 중 하나인 글루코오스로의 전환, 즉 당화 과정에 어려움이 있다.

<3> 한편, 물에서 용해가 가능한 셀로비오스는 오직 하나의 β-1,4-글리코시딕 결합을 갖는 D-글루코오스의 가장 작은 집합체이자 셀룰로오스의 특성을 갖는 기질로서, 셀룰로오스의 가수분해 반응에 있어 모델 시스템으로 사용되고 있다.

<4> 현재까지 알려진 셀로비오스를 가수분해하는 기술들은, 주로 효소 혹은 액체 산을 촉매로 사용하였다. 그러나, 액체 산 촉매를 사용하여 셀로비오스 가수분해 반응을 수행하게 되면, 여러 가지 문제점들이 발생하게 된다. 즉, 주생성물인 글루코오스 이외에도 하이드록시메틸퍼프랄(hydroxymethyl furfural), 레블린산(levulinic acid), 포름산(formic acid) 등과 같은 2차 생성물이 생성되며, 이에 따른 환경적인 문제가 발생할 뿐만 아니라 연속식 공정이 불가능하다는 문제가 있다.

<5> 상기 액체 산 촉매의 문제점을 고체 산 촉매를 사용하여 부분적인 개선을 도모하기도 하였다. 그러나, 고체 산 촉매가 갖는 온도 제한적 특성과 산성도(acidity), 그리고 활성점(active site density)의 제약으로 인하여 실제 공정에 도입하기에는 글루코오스의 수율이 만족할 수준에 도달하지 못하였다.

<6> 또한 효소를 사용하여 셀로비오스 가수분해 반응을 수행할 경우에는, 효소의 비용문제와 오랜 반응시간으로 인해 글루코오스의 생산이 효율적이지 못하다는 한계가 있다.

<7> 이상에서 살펴본 바와 같이, 셀로비오스를 가수분해하여 글루코오스를 생산하기 위한 종래의 방법들은 사용상의 여러 문제점들이 해결되지 못하고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하고자하는 과제

<8> 본 발명의 일실시예의 목적은 이온성 액체와 산성용 이온 교환 수지를 이용하여 셀로비오스를 효율적으로 가수분해하는 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

<9> 본 발명에 따른 셀로비오스의 가수분해 방법은, 이온성 액체와 산성용 이온 교환 수지를 이용하여 셀로비오스를 가수분해하는 것을 특징으로 한다.

효과

<10> 본 발명에 따른 셀로비오스의 가수분해 방법은 셀로비오스의 가수분해 반응의 효율을 향상시켜 높은 수

올의 글루코오스 생성이 가능하다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <11> 따라서, 본 발명에 따른 셀로비오스 가수분해 방법은, 이온성 액체와 산성용 이온 교환 수지를 사용하여 셀로비오스를 가수분해하는 것으로 구성되어 있다.
- <12> 하나의 바람직한 예에서, 상기 가수분해 방법을 간략히 설명하면 다음과 같다. 먼저, 분말 상태로 존재하는 셀로비오스를 증류수에 용해시킨다. 용해된 용액을 오토클레이브(autoclave)에 넣고, 상기 이온 교환 수지와 이온성 액체를 첨가한다. 이후 질소 분위기에서, 상기 혼합액의 온도를 승온시킨 상태에서 가수분해 반응을 진행하게 된다.
- <13> 상기 이온 교환 수지는 고체 산 촉매의 일종이다. 이는 액체 산 촉매를 사용하여 셀로비오스 가수분해 반응을 수행하게 되면, 글루코오스 이외의 2 차 생성물의 발생으로 인한 환경 문제와 연속적 공정 설계가 어렵다는 문제점이 있기 때문이다.
- <14> 또 다른 하나의 바람직한 예에서, 상기 이온 교환 수지는 산성 이온 교환 수지로서, 술폰산(SO₃H)을 포함하는 양이온 교환 수지일 수 있다. 상기 양이온 교환 수지는 술폰산기가 있는 단량체를 사용하여 중합하거나 중합된 고분자 표면을 술폰산기로 치환하여 제조하게 된다.
- <15> 상기 이온 교환 수지를 촉매로 사용할 경우에는, 다음과 같은 장점들이 있다. 첫째, 이온 교환 수지를 반응 시스템에서 쉽게 분리할 수 있다. 둘째, 재생 또는 재충족이 불필요하고, 연속 반응이 가능하다. 셋째, 반응 선택성이 높아 부산물이 적게 발생한다. 또한, 장치의 부식성이 낮아 재질선택이 용이하다는 장점이 있다.
- <16> 본 발명의 일실시예에 따른 가수분해 방법에서, 상기 이온 교환 수지가 가지는 술폰산기의 농도, 즉 활성점의 농도(active site density)는 0.1 내지 6 eq./kg이며, 140℃ 이상의 온도에서 활성이 유지되는 것이 바람직하다. 이는, 상기 이온성 액체와의 관계에서 적절한 몰비를 유지하기 위한 것이다. 활성점의 농도가 0.1 eq./kg 미만이면 셀로비오스 가수분해에 의한 글루코오스 생성 수율 향상 효과가 크지 않아 효율성이 떨어지고, 6 eq./kg 초과하게 되면 이온성 액체의 비율이 적어서 셀로비오스 가수분해에 대한 이온성 액체의 효과가 미미할 수 있다.
- <17> 상기 이온 교환 수지에 대한 구체적인 상업상 제품들을 살펴보면 다음과 같다. 예를 들어, 듀퐁(Dupont)사의 나피온(Nafion[®]) 계열, 론앤하스(Rohm & Haas)사의 앰버리스트(Amberlyst[®]) 계열, 미쓰비시(Mitsubishi)사의 다이아이온(Diaion[®]) 계열 또는 다우(Dow Chemicals)사의 도웁스(Dowex[®]) 계열 등이 사용 가능하다.
- <18> 또한, 상기 이온성 액체는 셀로비오스의 강한 수소결합을 가수분해 되기 쉬운 형태로 비결정화 시키는 효과가 있고, 비휘발성이면서 열적으로 안정적일 뿐만 아니라 환경 친화적 용매라는 특성을 갖는다.
- <19> 본 발명에서 “이온성 액체”라 함은, 유기 양이온과 무기 음이온으로 구성된 액을 의미하며, 700℃ 이상의 온도에서 용융되는 용융염(molten salt)과는 달리 100℃ 이하의 낮은 온도에서 용융되는 성질을 갖는 것을 특징으로 한다.
- <20> 하나의 바람직한 예에서, 상기 이온성 액체는 다른 환 구조와 융합되지 않은 단일 5 원 또는 6 원 환을 함유하는 양이온 및 음이온으로 구성된 것일 수 있다. 바람직하게는, 상기 이온성 액체는 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드이다.
- <21> 상기 이온성 액체에 대해 구체적으로 살펴보면, 상기 양이온은 피리디늄, 피리다지늄, 피리미디늄, 피라지늄, 이미다졸륨, 피라졸륨, 옥사졸륨, 1,2,3-트리아졸륨 또는 1,2,4-트리아졸륨 양이온이고, 상기 음이온은 할로젠, 슈도할로젠 또는 C1-6 카복실레이트 음이온일 수 있다.
- <22> 보다 바람직하게는, 상기 양이온은 이미다졸륨 양이온이고, 상기 음이온은 할로젠 또는 슈도할로젠 음이온이다. 이는, 이미다졸륨 양이온과 할로젠 또는 슈도할로젠 음이온은 각각 셀로비오스 하이드록시기의 산소원자와 수소 원자에 영향을 주어 결합 세기를 약화시키기 때문이다.
- <23> 이하, 본 발명에 따른 가수분해 방법의 구체적인 반응조건에 대하여 살펴보면 다음과 같다.
- <24> 본 발명의 일실시예에 따른 셀로비오스 가수분해 방법에 있어서, 상기 이온성 액체/이온 교환 수지의 술폰산기 몰비가 0.5 내지 1700인 것이 바람직하다. 또한, 상기 이온성 액체/셀로비오스 몰비는 0.05 내지 35인 것이 바

람직하고, 더욱 바람직하게는 0.07 내지 1이다. 이는, 상기 이온성 액체/이온 교환 수지의 술폰산기 몰비 및 이온성 액체/셀로비오스 몰비가 각각 0.5 및 0.05 미만인 경우에는, 이온성 액체의 첨가량이 적어서 셀로비오스 가수분해에 대한 이온성 액체의 효과가 미미하기 때문이다. 반대로 각각의 몰비가 1700 및 35 초과인 경우에는, 셀로비오스 가수분해에 의한 글루코오스 생성 수율의 향상이 크지 않아 효율성이 떨어지기 때문이다.

<25> 상기 가수분해 반응은 질소 분위기의 오토클레이브에서 수행되며, 온도는 130 내지 170℃가 바람직하고, 더 바람직하게는 140 내지 160℃이다. 그 이유는, 반응 과정에서 수소의 영향을 최소화하기 위함이며, 가수분해 반응 온도가 130℃ 미만인 경우에는 셀로비오스의 가수분해가 미미하고, 170℃를 초과하는 경우에는 이온 교환 수지의 한계 온도를 넘게 되어 가수분해 반응을 효과적으로 수행할 수 없기 때문이다.

<26> 상기 가수분해 반응에 있어서, 반응 시간은 2시간 내지 6시간인 것이 바람직하다. 반응 시간이 2시간 미만인 경우에는 생성되는 글루코오스의 수율이 충분하지 못하고, 반대로 6 시간을 초과하는 경우에는 반응 시간에 따른 글루코오스 수율의 증가 비율이 비효율적이고 글루코오스의 재분해 가능성이 높아지기 때문이다.

<27> 또한, 상기 가수분해 반응의 반응 압력은 0.3 내지 1 MPa인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 0.45 내지 0.65 MPa이다. 압력이 0.3 MPa 미만이면 글루코오스가 제대로 생성되지 않고, 1 MPa를 초과하면 글루코오스의 재분해 가능성이 높아지기 때문이다.

<28> 이하, 비교예 및 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상술하지만, 하기의 비교예 및 실시예 등은 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

<29> [비교예 1]

<30> 0.2 mM H₂SO₄를 촉매로 사용하여 셀로비오스 0.2 g을 질소 분위기의 오토클레이브에서 교반하였다. 상기 교반 조건을 150℃, 0.6 MPa로 유지하면서, 이온성 액체인 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드를 첨가하여 4시간 동안 가수분해하였다. 상기 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드의 첨가량에 따른 글루코오스의 수율을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

<31>	이온성 액체의 양(mmol)	0	0.28	0.6	2	4
	글루코오스 수율(wt%)	39.2	41.7	43.9	43.7	43.9

<32> 상기 표 1을 참조하면, 셀로비오스 가수분해에 액체 산 촉매인 황산을 사용한 경우, 셀로비오스의 가수분해 반응에 의하여 글루코오스가 약 40 wt%의 수율로 생성된다. 여기에 이온성 액체만을 첨가한 경우에는, 그로 인한 글루코오스 수율의 향상은 크지 않았다.

<33> [실시예 1]

<34> 나피온 SAC-13 0.1 g을 촉매로 사용한 것을 제외하고는, 상기 비교예 1과 동일한 조건 하에서 가수분해를 수행하였다. 첨가된 이온성 액체의 양에 따른 글루코오스의 수율 변화는 하기 표 3과 같다.

표 3

<35>	이온성 액체의 양(mmol)	0	0.04	0.28	0.6	2
	글루코오스 수율(wt%)	28	42	44	48	48

<36> 상기 표 3을 참조하면, 산성용 이온 교환 수지인 나피온 SAC-13만을 첨가한 경우에는 글루코오스의 수율은 28 wt%에 머물렀다. 그러나, 이온성 액체를 함께 사용하면 수율이 현저하게 상승되고 비교예 1의 액체산 촉매인 황산을 사용한 경우보다 높은 수율의 달성이 가능하다는 것을 확인하였다.

<37> 또한, 액체산 촉매를 사용하는 경우와 비교하여 글루코오스 외의 2차 생성물의 발생이 감소되었음을 실험을 통해 관측할 수 있었다.

<38> [실시예 2]

<39> 나피온 NR50 0.1 g을 촉매로 사용한 것을 제외하고는, 상기 비교예 1과 동일한 조건 하에서 가수분해를 수행하

였다. 첨가된 이온성 액체의 양에 따른 글루코오스의 수율 변화는 하기 표 4와 같다.

표 4

<40>

이온성 액체의 양(mmol)	0	0.02	0.04	0.25	20
글루코오스 수율(wt%)	68.2	90.4	98.3	98	99

<41>

상기 표 4를 참조하면, 나피온 NR50을 촉매로 사용하였을 때에는, 이온성 액체의 첨가에 의하여 글루코오스 수율이 거의 100%에 도달한다는 것을 확인하였다. 또한, 상기 비교예 1과 비교하여, 이온성 액체의 양에 따른 수율 상승의 폭이 현저하게 크다는 것을 알 수 있다.

<42>

[실험예 1]

<43>

본 실험에서는 이온성 액체의 유무에 따른 셀로비오스 가수분해 반응의 영향을 보다 확실히 관찰하기 위하여 100℃ 이하의 온도에서 반응을 수행하고 그 결과를 관측하였다.

<44>

나피온 NR50 0.1 g을 촉매로 셀로비오스 0.2 g을 이온성 액체인 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드를 첨가하여 둥근 플라스크에서 교반과 함께 90℃에서 4시간 동안 가수분해를 수행하였다. 이때, 이온성 액체를 사용한 경우와 그렇지 않은 경우에 각각 글루코오스의 수율을 측정하였으며, 그 결과는 하기 표 5와 같다.

표 5

<45>

이온성 액체의 양(mmol)	0	0.6
글루코오스 수율(wt%)	0	13

<46>

상기 표 5에 나타난 바와 같이, 반응 온도를 90℃로 적용하였을 때, 이온성 액체를 첨가하지 않은 경우에는 나피온 NR50 촉매가 셀로비오스를 전혀 가수분해하지 않았다. 반면에, 이온성 액체를 첨가한 경우에는 셀로비오스의 가수분해 반응이 일어난다는 것을 알 수 있다.