



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년01월08일
(11) 등록번호 10-1815027
(24) 등록일자 2017년12월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 37/02 (2006.01) B01J 37/08 (2006.01)
C07H 3/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 37/0236 (2013.01)
B01J 37/082 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0073647
(22) 출원일자 2016년06월14일
심사청구일자 2016년06월14일
(65) 공개번호 10-2016-0147666
(43) 공개일자 2016년12월23일
(30) 우선권주장
1020150084549 2015년06월15일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
X. Sheng et al., RSC Adv. 2014, 4,
30697-30703.*
A. S. Amarasekara et al., International
Journal of Carbohydrate Chemistry, 2012,
Article ID 948652, 6 pages.
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
명지대학교 산학협력단
경기도 용인시 처인구 명지로 116 (남동, 명지대
학교)
(72) 발명자
정육진
경기도 성남시 분당구 내정로 186 파크타운대림아
파트 102동 1306호
레니 마리한
경기도 용인시 처인구 명지로 116 명지대학교 제
2공학관8807호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인다울

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 이소영

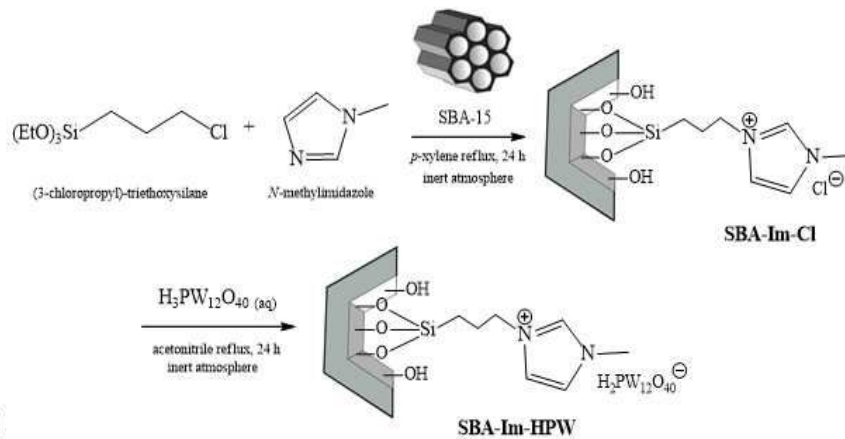
(54) 발명의 명칭 **다공성 실리카에 지지된 포스포텅스텐산 촉매의 제조방법 및 이를 이용한 당 생산 방법**

(57) 요약

본 발명은 다공성 실리카에 지지된 포스포텅스텐산 촉매의 제조방법 및 이를 이용한 당 생산 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 실란화 반응으로 표면이 개질된 다공성 실리카에 포스포텅스텐산의 음이온이 공유접합함으로써 바이오매스에 대한 산-촉매 가수분해 성능을 획기적 개선할 수 있는, 다공성 실리카에 지지된 포스포텅스텐산 촉매의 제조방법 및 이를 이용한 당 생산 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 간단한 방법으로 다공성 실리카에 지지된 포스포텅스텐산 촉매를 제조할 수 있다. 또한 제조된 촉매는 다양한 종류의 바이오매스에 대해 적용이 가능하며, 종래의 촉매에 비해 빠른 시간 안에 바이오매스를 가수분해하여 순도가 높은 당을 고수율로 생산할 수 있다.

대표도



(52) CPC특허분류
C07H 3/02 (2013.01)

(72) 발명자
그레이스 니소라
 경기도 용인시 처인구 명지로 116 명지대학교 제2
 공학관8807호

네하 미탈
 경기도 용인시 처인구 명지로 116 명지대학교 제2
 공학관8807호

서정길

경기도 용인시 기흥구 강남서로 78 302호

김현

경기도 성남시 분당구 백현로 234 (정자동, 한솔마
 을한일아파트) 306동 1702호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2009-0093816
 부처명 교육과학기술부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 대학중점연구소지원사업
 연구과제명 홍조류 유래 바이오연료 생산을 위한 생물·화학 전환공정원천핵심 요소기술 개발
 기 여 율 1/1
 주관기관 명지대학교
 연구기간 2012.09.01 ~ 2018.08.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015R1C1A2A01054605
 부처명 미래창조과학부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 신진연구자지원사업
 연구과제명 이원 기능성 촉매 및 이를 바이오매스로부터 바이오연료 생산에 이용하는 단일 반응 공정

개발

기 여 율 1/1
 주관기관 명지대학교
 연구기간 2015.11.01 ~ 2018.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

다공성 실리카, 할로실레인 및 이미다졸을 반응시켜, 실란화 반응으로 표면이 개질된 다공성 실리카와 할로겐이 이미다졸 링커로 연결된 화합물을 수득하는 단계(단계 a); 및

상기 단계 a에서 수득된 화합물과 포스포텅스텐산을 반응시키는 단계(단계 b)를 포함하는, 다공성 실리카에 지지된 포스포텅스텐산 촉매의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 다공성 실리카에 지지된 포스포텅스텐산 촉매는, 실란화된 다공성 실리카와 포스포텅스텐산이 이미다졸 링커로 연결된 구조로 형성되는 것을 특징으로 하는 다공성 실리카에 지지된 포스포텅스텐산 촉매의 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 단계 a는 다공성 실리카, 할로실레인 및 이미다졸을 유기용매에 분산시킨 후 환류시키는 방법으로 수행하는 것을 특징으로 하는, 포스포텅스텐산 촉매의 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 단계 b는 유기용매에 단계 a에서 수득된 화합물과 포스포텅스텐산을 혼합하여 환류시키는 방법으로 수행하는 것을 특징으로 하는, 다공성 실리카에 지지된 포스포텅스텐산 촉매의 제조방법.

청구항 5

청구항 3 또는 청구항 4에 있어서, 상기 유기용매는 자일렌, 아세토니트릴, 테트라에틸 오르쏘실리케이트, n-부틸아민 및 디클로로메탄으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는, 다공성 실리카에 지지된 포스포텅스텐산 촉매의 제조방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 단계 b는 상기 a에서 수득된 화합물에 포함된 할로겐 음이온과 포스포텅스텐산의 음이온($(H_2PW_{12}O_{40})^-$)을 교환하는 것을 특징으로 하는, 다공성 실리카에 지지된 포스포텅스텐산 촉매의 제조방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 다공성 실리카는 SBA-15인 것을 특징으로 하는, 다공성 실리카에 지지된 포스포텅스텐산 촉매의 제조방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서, 상기 할로실레인은 (3-클로로프로필)-트리에톡시실레인, (클로로메틸)트리에톡시실레인 및 (3-브로모프로필)트리에톡시실레인으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는, 다공성 실리카에 지지된 포스포텅스텐산 촉매의 제조방법.

청구항 9

청구항 1에 있어서, 상기 이미다졸은 *N*-메틸이미다졸, 1-에틸이미다졸, 1-부틸이미다졸 및 1-옥틸이미다졸로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는, 다공성 실리카에 지지된 포스포텅스텐산 촉매의 제조방법.

청구항 10

실란화된 다공성 실리카와 포스포텅스텐산이 이미다졸 링커로 연결된 구조로 형성된, 다공성 실리카에 지지된 포스포텅스텐산 촉매로서,

상기 촉매는 당 생산용으로 사용되는 것을 특징으로 하는, 다공성 실리카에 지지된 포스포텅스텐산 촉매.

청구항 11

삭제

청구항 12

실란화된 다공성 실리카와 포스포텅스텐산이 이미다졸 링커로 연결된 구조로 형성된, 다공성 실리카에 지지된 포스포텅스텐산 촉매를 이용하여, 당 바이오매스를 가수분해하는 단계를 포함하여 구성되는 당 생산 방법.

청구항 13

청구항 12에 있어서, 상기 당 바이오매스는 아가로오스(agarose), 셀로비오스(cellobiose), 셀룰로오스(cellulose), 맥아당(maltose), 겐티오비오스(gentiobiose), 멜리비오스(melibiose), 락토오스(lactose), 투라노오스(turanose) 및 소포로오스(sophorose)로 구성되는 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 당 생산 방법.

청구항 14

실란화된 다공성 실리카와 포스포텅스텐산이 이미다졸 링커로 연결된 구조로 형성된, 다공성 실리카에 지지된 포스포텅스텐산 촉매를 이용하여, 미세조류 바이오매스를 가수분해하는 단계를 포함하여 구성되는 당 생산 방법.

청구항 15

청구항 14에 있어서, 상기 미세조류 바이오매스는 *Porphyra*(포르피라), *Gelidium*(젤리디움), *Chondrus*(콘드루스), *Gigartina*(기가르티나), *Chondria*(콘드리아), *Meristotheca*(메리스토테카), *Ceratium*(세라티움), *Digenea*(디게니아), *Gracilaria*(그라시라리아), *Eucheuma*(유케마), *Laminaria*(라미나리아), *Saccorhiza*(사코리자), *Alaria*(알라리아) 및 *Gloiopeltis*(글로이오펠티스)로 구성되는 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 당 생산 방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 다공성 실리카에 지지된 포스포팅스텐산 촉매의 제조방법 및 이를 이용한 당 생산 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 실란처리된 SBA-15에 포스포팅스텐산의 음이온이 공유접합함으로써 바이오매스에 대해 산-촉매 가수분해 성능이 우수한 SBA-1m-HWP 촉매 및 이를 이용한 당 생산 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 전세계적으로 에너지와 석유의 가격이 치솟아 오르고 있고, 무분별한 화석 연료 소비에 따른 기후 변화로 인해 대체 에너지 개발에 대한 수요가 높아지면서 재생 가능 자원으로 관심이 옮겨가고 있다. 일례로 리그노셀룰로오스 물질은 이미 바이오 에탄올 생산을 위한 기질로 사용되고 있다. 또 다른 예로 수생 바이오매스(aquatic biomass)인 조류(algae) 역시 높은 탄수화물 함량으로 인해 잠재적인 당 생산 원료로 사용되고 있다.

[0003] 이러한 바이오매스 기질의 가분해성(digestibility)을 향상시키기 위해 사용하는 물질로는 이온성 액체, 묽은 산(dilute acid), 진한 산(concentrated acid), 효소, 초임계수(supercritical water) 및 고체산(solid acid) 등이 있으며, 이들 중 고체산은 높은 브린스테드 산성(Brønsted acidity), 좋은 열적안정성, 우수한 산화환원성(redox property) 및 생성물 분리가 용이하다는 점으로 인해 바이오매스 가수분해에 대한 촉매로 널리 이용되어 왔다(Z. Zhang, Z.K. Zhao *et al.*, *Carbohydr. Res.* 344:2069-2072, 2009).

[0004] 한편, 고체산 중 Keggin 형의 혼중다중산(heteropolyacid, HPA)인 포스포팅스텐산(H₃PW₁₂O₄₀ 또는 HPW)은 낮은 탈양성자화 엔탈피(deprotonation enthalpy)로 인해 매우 강력한 산성을 띄는 것으로 보고되었다(K. Shimizu, H. Furukawa, N. Kobayashi, Y. Itaya, A. Satsuma *et al.*, *Green Chem.* 11:1627-1632, 2009). 그러나 일반적으로 HPA 입자는 작은 표면적(< 10 m² g⁻¹)을 갖고 있어서 그만큼 표면의 산성 부위(acid site)가 제한되므로 촉매 활성에 방해가 된다(Y.B. Huang and Y. Fu *et al.*, *Green Chem.* 15:1095-1111, 2013).

[0005] 고체산의 기질에 대한 산성 부위의 능력은 큰 표면적을 지닌 다공성 지지체에 접합시킴으로써 향상시킬 수 있다. 특히, SBA-15는 매우 큰 표면적(500-1000 m² g⁻¹)과 기질 분자의 확산이 용이한 공극 크기(2-50 nm)를 지니고 있어서 매우 잠재적인 다공성 지지체로 떠오르고 있다(B. Zou, Y. Hu, D. Yu, L. Jiang, W. Liu, P. Song *et al.*, *Colloid Surface B.* 88:93-99, 2011/ K. Wilson, J.H. Clark *et al.*, *Pure Appl. Chem.* 72:1313-1319, 2000). 또한 SBA-15에 풍부한 시라놀기(silanol group)는 기능화(functionalization)에 용이하고, 두꺼운 공극벽(3.1-6.4 nm)은 접합하는 물질에 열수안정성(hydrothermally stable)을 제공해줄 수 있다(J.P. Thielemann, F. Girgsdies, R. Schlogl, C. Hess *et al.*, *Beilstein J. Nanotechnol.* 2:110-118, 2011).

[0006] 이와 같이, 고체산의 촉매 활성을 향상시킬 수 있는 많은 종류의 지지체들이 존재함에도 불구하고, 포스포팅스텐산을 이용하여 바이오매스의 가수분해에 적용한 연구에 대해서는 아직까지 알려진 바가 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 종래의 촉매에 비해 효율이 증가하고 바이오매스로부터 고수율로 당을 생산하기 위해, (3-클로로프로필)-트리에톡시실레인(CPTES) 및 N-메틸이미다졸(N-methylimidazole)로 실란처리된 SBA-15에 HPW가 공유접합한 SBA-1m-HWP 촉매를 제조하는 방법 및 이를 이용하여 당을 생산하는 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 다공성 실리카, 할로실레인 및 이미다졸을 반응시켜, 실란화 반응으로 표면이 개질된 다공성 실리카와 할로겐이 이미다졸 링커로 연결된 화합물을 수득하는 단계(단계 a); 및 상기 단계 a에서 수득된 화합물과 포스포팅스텐산을 반응시키는 단계(단계 b)를 포함하는, 다공성 실리카에 지지된 포스포팅스텐산 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0009] 상기 다공성 실리카에 지지된 포스포팅스텐산 촉매는, 실란화된 다공성 실리카와 포스포팅스텐산이 이미다졸 링커로 연결된 구조로 형성될 수 있다.

[0010] 상기 단계 a는 다공성 실리카, 할로실레인 및 이미다졸을 유기용매에 분산시킨 후 환류시키는 방법으로 수행할 수 있다.

- [0011] 상기 단계 b는 유기용매에 단계 a에서 수득된 화합물과 포스포텡스텐산을 혼합하여 환류시키는 방법으로 수행할 수 있다.
- [0012] 상기 유기용매는 자일렌, 아세토니트릴, 테트라에틸 오르쏘실리케이트, n-부틸아민 및 디클로로메탄으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0013] 상기 단계 b에서, 상기 a에서 수득된 화합물에 포함된 할로겐 음이온과 포스포텡스텐산의 음이온($H_2PW_{12}O_{40}^-$)의 교환이 이루어질 수 있다. 이에 따라 제조되는 촉매의 산성도가 향상될 수 있다.
- [0014] 상기 다공성 실리카는 SBA-15인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0015] 상기 할로실레인은 (3-클로로프로필)-트리에톡시실레인(CPTES), (클로로메틸)트리에톡시실레인((Chloromethyl)triethoxysilane) 및 (3-브로모프로필)트리에톡시실레인((3-Bromopropyl)trimethoxysilane)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0016] 상기 이미다졸은 N-메틸이미다졸(N-methylimidazole), 1-에틸이미다졸(1-Ethylimidazole), 1-부틸이미다졸(1-Butylimidazole) 및 1-옥틸이미다졸(1-Octylimidazole)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0017] 또한 본 발명은, 실란화된 다공성 실리카와 포스포텡스텐산이 이미다졸 링커로 연결된 구조로 형성된, 다공성 실리카에 지지된 포스포텡스텐산 촉매를 제공한다.
- [0018] 상기 촉매는 당 생산용으로 사용되는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0019] 또한 본 발명은, 상기 촉매를 이용하여 당 바이오매스를 가수분해하는 단계를 포함하여 구성되는 당 생산 방법을 제공한다.
- [0020] 상기 당 바이오매스는 아가로오스(agarose), 셀로비오스(cellobiose), 셀룰로오스(cellulose), 맥아당(maltose), 겐티오비오스(gentiobiose), 멜리비오스(melibiose), 락토오스(lactose), 투라노오스(turanose) 및 소포로오스(sophorose)로 구성되는 군에서 선택될 수 있고 더욱 바람직하게는 아가로오스 또는 셀로비오스일 수 있다.
- [0021] 아울러 본 발명은, 상기 촉매를 이용하여 미세조류 바이오매스를 가수분해하는 단계를 포함하여 구성되는 당 생산 방법을 제공한다.
- [0022] 상기 미세조류 바이오매스는 *Porphyra*(포르피라), *Gelidium*(겔리디움), *Chondrus*(콘드루스), *Gigartina*(기가르티나), *Chondria*(콘드리아), *Meristotheca*(메리스토테카), *Ceratium*(세라티움), *Digenea*(디게니아), *Gracilaria*(그라시라리아), *Euclima*(유케마), *Laminaria*(라미나리아), *Saccorhiza*(사코리자), *Alaria*(알라리아) 및 *Gloiopeltis*(글로이오펠티스)로 구성되는 군에서 선택될 수 있고, 더욱 바람직하게는 홍조류(red alga e)의 겔리디움 아만시(*Gelidium amansii*)일 수 있다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명에 따르면, 간단한 방법으로 다공성 실리카에 지지된 포스포텡스텐산 촉매를 제조할 수 있다. 또한 제조된 촉매는 다양한 종류의 바이오매스에 대해 적용이 가능하며, 종래의 촉매에 비해 빠른 시간 안에 바이오매스를 가수분해하여 순도가 높은 당을 고수율로 생산할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 SBA-Im-HWP 촉매의 합성을 도식화한 이미지이다.
- 도 2는 (a)SBA-15, (b)SBA-Im-C1, (c)HPW 및 (d)SBA-Im-HPW의 푸리에 변환 적외분광 분석(FTIR) 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 3은 SBA-15, SBA-Im-C1 및 SBA-Im-HPW의 열중량곡선이다.
- 도 4는 SBA-15, SBA-Im-HPW 및 벌크(bulk) HPW의 (a) 저각(small angle) 및 (b) 광각(wide angle) X선 회절 분석(XRD) 패턴을 나타낸 것이다.
- 도 5는 (a)SBA-15 및 (b)SBA-Im-HPW의 서로 다른 배율에서의 SEM 이미지이다.

도 6은 SBA-15, SBA-Im-C1, SBA-Im-HPW 및 순수 HPW의 질소 흡착-탈착 곡선 및 공극 크기 분산 곡선(삽입도)이다.

도 7은 *n*-부틸아민(*n*-butylamine)을 이용하여 SBA-15, SBA-Im-C1, 순수 HPW 및 SBA-Im-HPW의 전위차 적정 곡선(potentiometric titration curve)을 나타낸 것이다.

도 8은 서로 다른 시간간격에서 SBA-Im-HPW 및 벌크 HPW를 이용하여 아가로오스의 가수분해를 통해 생성된 갈락토오스의 수율(wt%)을 나타낸 것이다(반응 조건: 기질 50 mg, DI water 5 mL, 120°C, 15 psi).

도 9는 서로 다른 시간간격에서 SBA-Im-HPW를 이용하여 (a)셀로비오스 및 (b)*G. amansii*의 가수분해를 통해 생성된 당의 수율(wt%)을 나타낸 것이다(반응 조건: 기질 50 mg, DI water 5 mL, 120°C, 15 psi).

도 10은 당 생산을 위한 산-촉매 바이오매스 가수분해 기작 및 연속되는 반응으로 이어지는 탈수 생성물의 형성 과정을 나타낸 이미지이다.

도 11은 서로 다른 시간간격에서 SBA-Im-HPW를 이용하여 (a)아가로오스 및 (b)*G. amansii*의 가수분해를 통해 회수된 당의 순도(wt%) 및 생성된 부산물을 나타낸 것이다(반응 조건: 기질 50 mg, 촉매 50 mg, DI water 5 mL, 120°C, 15 psi).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 본 발명의 목적, 특징, 장점은 이하의 실시예를 통하여 쉽게 이해될 것이다. 본 발명은 여기서 설명하는 실시예에 한정되지 않고, 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 여기서 소개되는 실시예는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 따라서 이하의 실시예에 의해 본 발명이 제한되어서는 안 된다.

[0026] 본 발명의 일 실시예에서는 효율적으로 바이오매스를 가수분해하여 당을 생산하기 위해, 다공성 실리카인 SBA-15에 (3-클로로프로필)-트리에톡시실레인(CPTES) 및 *N*-메틸이미다졸(*N*-methylimidazole)로 실란처리를 한 후 포스포팅스텐산의 음이온($H_2PW_{12}O_{40}^-$)을 결합하여 제조한 SBA-Im-HPW 촉매로 산-촉매 가수분해를 한 결과, 종래의 촉매에 비해 빠른 시간 내에 고순도의 당을 고수율로 생산하는 것을 확인하였다.

[0027] 재료의 준비

[0028] 폴리(에틸렌 옥사이드)-폴리(프로필렌 옥사이드) 또는 Pluronic® 123(평균 분자량 = 5800 g mol^{-1}), 3-클로로프로필-트리에톡시실레인(CPTES), *p*-자일렌(99%)은 시그마 알드리치(Sigma Aldrich, USA)에서 구입하였다. 테트라에틸 오르쏘실리케이트(TEOS, 98%), *N*-메틸이미다졸(*N*-methylimidazole), *n*-부틸아민(*n*-butylamine) 및 $H_3PW_{12}O_{40}$ 의 혼중다중산 수화물(heteropolyacid hydrate)은 아크로스 오가닉스(Acros Organics, Belgium)에서 구입하였다. 염산(37%, HCl)은 쇼와(Showa, Japan)에서 구입하였고 아세토니트릴(ACN)은 피셔 사이언티픽(Fisher Scientific, USA)에서 구입하였다. 표준 텡스텐 용액($[W]=1000 \mu\text{g mL}^{-1}$)은 AccuTrace™(USA)에서 구입하였다. 아가로오스(agarose) 및 글루코오스(glucose)는 아크로스 오가닉스에서 제공받은 반면, 갈락토오스(galactose) 및 셀로비오스(cellobiose)는 대중 화학(대한민국) 및 시그마 알드리치에서 각각 제공받았다. 건조된 겔리디움 아만시(*Gelidium amansii*)는 내추럴 푸드(<http://0808.or.kr>; 산정동, 목포, 대한민국)에서 제공받았다. 시료는 잔여 염을 제거하기 위해 탈이온수(deionized(DI) water)로 세척하고, 수분 함량이 10 wt% 이하가 되었을 때 40°C에서 건조하였다. 건조된 시료는 분쇄한 후 사용하지 않을 때에는 데시케이터(desiccator)에 보관하였다. 성분 분석 결과 *G. amansii*는 30 wt%의 갈락토오스와 23 wt%의 글루코오스를 함유하는 것으로 나타났다(L.B. Malihan, G.M. Nisola, N. Mittal, J.G. Seo, W.J. Chung *et al.*, *Renew. Energ.* 66:596-604, 2014).

[0029] 실험방법

[0030] 분쇄된 시료의 푸리에 변환 적외분광(FTIR) 스펙트럼은 표준 KBr 방법을 사용하여 상온에서 VARIAN 2000(Scimitar Series) FTIR 분광광도계로 기록하였다. 광각 분말 X선 회절(WAXS) 패턴은 2θ 범위의 5-50°에서 0.03°의 스텝 사이즈(step size)로 40 mA 및 40 kV에서 수행되는 Cu-K α 방사선(radiation)을 이용한 PANalytical X'Pert-Pro 회절분석기를 사용하여 획득하였다. 한편, 저각 XRD 패턴은 40 kV 및 25 mA에서 수행되는 PANalytical EMPYREAN SWAX 회절분석기로 측정하였고, 2θ 범위의 0.3-10°에서 Ni-filtered Cu-K α ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$)를 이용하여 표준 실리콘 시료를 조정(calibrate)하였다. 질소 흡착-탈착 측정은 77K에서 Belsorp-

mini II(Bel Japan, Inc.) 시스템으로 수행하였다. 시료는 측정 전에 60℃에서 2시간동안 진공상태에서 가스를 제거하였다. 특정 표면적은 $P/P_0 = 0-0.5$ 에서 획득한 흡착 등온곡선을 이용하여 브루나우러-에메트-텔러(Brunauer-Emmett-Teller, BET) 방법으로 계산하였다. 공극 부피와 공극 지름은 흡착 등온곡선의 브랜치(branch)에서 바렛-조이너-하렌다(Barrett-Joyner-Halenda, BJH) 방법으로 측정하였다. 평균 공극 크기는 최대 BJH 공극 크기 분포에서 확인하였다. 열중량 분석은 공기 중 10℃ min⁻¹의 속도로 30℃-1000℃에서 메틀러 토레도(Mettler Toledo)(DSC823e) TGA Analyzer로 40 mL min⁻¹만큼 공급하여 수행하였다. 기능화(functionalization) 정도는 TGA 데이터로 측정하고 공지된 방법으로 중량측정을 통해 확인하였다(C. Zhang, Z. Fu, Y.C. Liu, B. Dai, Y. Zou, X. Gong, Y. Wang, X. Deng, H. Wu, Q. Xu, K.R. Steven, D. Yin *et al.*, *Green Chem.* 14:1928-1934, 2012). 시료의 표면 형태는 주사 전자 현미경(SEM Hitachi S-3500N)을 통해 측정하였다. 촉매의 산성 강도(acidic strength) 및 산성 부위(acid site)는 SI Analytics의 TitroLine® 7000 시스템을 이용하여 0.05 N의 *n*-부틸아민으로 전위차 적정하여 측정하였다. 지방족 아민인 *n*-부틸아민은 약 10⁻⁶의 염기 해리 상수를 갖고 있기 때문에 강한 산에 적합한 적정물질(titrant)로 선정되었다. 90 mL ACN에 분산된 약 50 mg의 시료는 3시간동안 교반하고 0.05 N의 *n*-부틸아민으로 적정하였다. 초기 전극 전위(E_i)는 시료의 최대 산 강도를 나타내며 다음과 같이 정의된다: $E_i > 100$ mV (매우 강한 산성 부위), $0 < E_i < 100$ mV (강한 산성 부위), $-100 < E_i < 0$ mV (약한 산성 부위) 및 $E_i < -100$ (매우 약한 산성 부위). 고체 시료에 존재하는 산성 부위의 총 개수는 그래프 곡선이 안정되는 지점(plateau region)에서 확인하였다(mmol amine g⁻¹ catalyst). 촉매의 W 함량은 유도 결합 플라즈마 질량 분광분석기(inductively coupled plasma mass spectrometry)(ICP-MS 7500 series, Agilent, USA)를 사용하여 확인하였다. 10 mg의 SBA-Im-HPW는 교반한 0.6 N HNO₃로 현탁분리(elutriate)하였다. 12시간 후에 현탁액은 여과하고 ICP-MS 분석 전에 탈이온수로 희석하였다.

[0031] 실시예 1: SBA-Im-HPW 촉매의 합성

[0032] 실리카 SBA-15는 구조 유도 물질(structure directing agent)로 트리 블록 공중합체(tri block copolymer)인 Pluronic® 123을 이용하여 공지된 방법으로 합성하였다(D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* 279:548-552, 1998). 10 g의 Pluronic® 123은 40℃에서 탈이온수 325 mL 및 HCl 60 mL에 용해하였다. 이어서 용액은 20.6 g의 TEOS에 첨가하고 2시간동안 교반한 후, 40℃에서 24시간동안 오븐에서 경화(cure)하고 80℃에서 24시간동안 보관하였다. 생성된 SBA-15는 뜨거운 탈이온수로 반복해서 세척한 후, 5일동안 상온에서 건조하고, 5시간동안 550℃에서(5℃ min⁻¹) 하소(calcination)하였다. 기능화하기 전에, SBA-15는 50℃에서 20시간동안 활성화시켰다.

[0033] SBA-15의 기능화는 공지된 방법(L.T.A Sofia, A. Krishnan, M. Sankar, N.K. Kala Raj, P. Manikandan, P.R. Rajamohanam, T.G. Ajithkumar *et al.*, *J. Phys. Chem. C* 113:21114-21122, 2009)에서 약간 변형하여 1-(트리 에톡시 실릴-프로필) 이미다졸륨 클로라이드(1-(triethoxy silyl-propyl) imidazolium chloride)로 수행하였다. SBA-15 1 g, CPTES(1 mmol) 0.241 g 및 *N*-메틸이미다졸(1 mmol) 0.082 g은 둥근바닥 플라스크 내의 40 mL의 *p*-자일렌에서 분산되었다. 혼합물은 반응 후 상온에서 냉각시킨 후, 여과하고 잔여 반응물을 제거하기 위해 *p*-자일렌으로 세척하고 50℃의 진공상태에서 하룻밤동안 건조시켰다. 여기서 생성된 물질을 SBA-Im-C1이라고 지칭하였다. 그 후 산성 부위를 생성하기 위해, 질소 분위기에서 24시간동안 40 mL의 ACN에서 SBA-Im-C1 1 g과 HPW 1 mmol을 환류시켜서 염소 음이온과 H₃PW₁₂O₄₀의 음이온(H₂PW₁₂O₄₀⁻)을 교환하였다. 반응 후 생성물은 여과하여 ACN 및 DCM으로 세척하고 50℃의 진공상태에서 하룻밤동안 건조시켰다. 최종 생성물인 촉매를 SBA-Im-HPW로 지칭하였다(도 1).

[0034] 실험예 1: SBA-Im-HPW 촉매의 물성 확인

[0035] 1-1:FR-IR 분광법을 통한 SBA-Im-HPW의 구조적 특성 확인

[0036] 도 2를 통해 SBA-15는 800 cm⁻¹ 및 1000-1200 cm⁻¹에서 각각 Si-O-Si의 대칭 신축 밴드와 비대칭 신축 밴드를 나타내고 있음을 확인하였다. 961 cm⁻¹, 3500 cm⁻¹ 및 1630 cm⁻¹에서는 각각 Si-OH의 신축 진동, 대칭 신축 진동 및 흡수된 물의 굽힘 진동을 확인하였다. SBA-Im-C1의 특징이 되는 피크는 표면의 시라놀기(silanol group)와 CPTES의 에톡시기(ethoxy group)의 반응을 통해 실리카 지지체에 CPTES-IL 가교의 결합이 이루어졌음을 보여주

었다. 한편, 1458 cm^{-1} 및 1575 cm^{-1} 피크는 이미다졸(imidazole)기의 C=N 및 방향족 C=C 신축 진동을 보여주었다. 2973-2900 cm^{-1} 밴드는 유기실레인 모이어티(organosilane moiety)에서 프로필(propyl) 사슬의 메틸렌(methylene) 진동을 보여주었다. 네 개의 W_3O_{13} 기로 둘러싸인 PO_4 사면체를 구성하는 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 구조는 코너-공유 산소(corner-sharing oxygens)를 통해 연결되었다. 순수 HPW는 각각 P-O, W=O 및 W-O_b-W에 해당하는 원자가 비대칭 신축(valence asymmetric stretching)에 해당하는 특징적인 1080, 987, 895 및 795 cm^{-1} 밴드를 보이는 것을 확인하였다. 대부분의 HPW의 피크는 SBA-Im-HPW 실리카의 강력한 흡수 밴드로 인해 가려졌으나, 895 cm^{-1} 에서 W-O_b-W 밴드의 출현은 최종 생성물인 촉매 내에 HPW가 존재한다는 것을 나타낸다. 한편, CPTES-IL 가교와 연관된 피크는 여전히 SBA-Im-HPW 스펙트럼에 존재하는 것을 확인하였다. 아울러, ICP-MS 분석은 화학량론(stoichiometry)에 의해 SBA-Im-HPW에 W 함량이 14.75 wt%인 것을 보여주고 있고, 이는 SBA-Im-HPW 내에 19.25 wt%의 HPW와 동등하다는 것을 의미한다.

[0037] 이를 통해, SBA-15가 1-(트리에톡시 실릴-프로필) 이미다졸륨 클로라이드로 인해 공극 통로가 기능화되고, HPW의 접합이 이루어졌음을 확인하였다.

[0038] 1-2: 열 분해를 통한 SBA-Im-HPW의 구조적 특성 확인

[0039] SBA-15 및 기능화된 SBA-15의 열 중량 곡선을 통해 100°C 이하에서 수분 및 잔여 용매의 제거에 해당되는 손실된 무게를 확인할 수 있었다(도 3). SBA-15는 표면의 시라놀(silanol)에서 실록세인(siloxanes)(Si-O-Si 연결)으로의 응축으로 인해 600°C 이상에서 전체 1.35 wt%의 무게 손실을 나타내었다. SBA-Im-C1에서는 유기 가교(organic linker)가 존재함에 따라 더 많은 무게 손실을 확인할 수 있었다. 250-550°C에서는 0.667 mmol g^{-1} 에 해당하는 CPTES-IL의 분해로 인해 SBA-Im-C1에서 12.93wt%의 무게 손실이 발생하였다. 한편, 최종 생성물인 SBA-Im-HPW 촉매는 세 단계의 무게 손실이 일어났고, 150-300°C에서는 3.94 wt%에 해당하는 두 번째 무게 손실이 관찰되었는데 이는 Keggin 음이온인 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^-$ 이 결정수(crystalized water)에서 제거되기 때문인 것으로 확인하였다(V. Brahmkhatri, A. Patel *et al.*, *Green Chemistry Letters and Reviews*, 5:161-171, 2011). 또한 300°C를 초과한 온도에서는 가교의 분해 및 혼중다중산(heteropolyacid)의 부분적 손실로 인한 7.78 wt%의 무게 손실이 발생하였다. SBA-Im-C1보다 SBA-Im-HPW에서 더 낮은 수준으로 무게 손실이 발생하는 것은 무기물의 첨가 및 상대적으로 열에 안정한 HPW에 의한 것으로 보여진다. 아울러, HPW는 SBA-Im-HPW의 공극벽을 두껍게 해서(표 1) 분해로부터 보호하는 것으로 보여진다.

표 1

[0040] SBA-15, SBA-Im-C1, SBA-Im-HPW 및 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 의 물리화학적 특성

Samples	S_{BET}^a ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Pore volume ^b ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Pore diameter ^b (nm)	d_{100} -spacing ^c (nm)	Wall thickness ^d (nm)	HPW content ^e (mmol g^{-1})
SBA-15	775	1.01	4.03	9.98	7.5	--
SBA-Im-C1	475	0.71	3.53	nd	nd	--
SBA-Im-HPW	238	0.35	3.53	9.98	8.0	6.68
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	4	0.01	na	nd	nd	na

[0041] ^a N_2 흡착 등온곡선으로 측정함(P/P0 = 0-0.5); ^b BJH를 사용하여 N_2 흡착 브랜치(branch)로 측정함; ^c $\lambda = 2d_{100}\sin \theta_{100}$ 여기서 $\lambda = 0.154 \text{ nm}$; ^d 벽 두께(wall thickness) = a_0 -pore size; $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$ (N.Y. He, C.S. Woo, H.G. Kim, H.I. Lee, *Appl. Catal. A-Gen.* 281:167-178, 2005); ^e W 함량을 기준으로 화학양론적으로 측정함; nd - not determined(측정하지 않음); na - not applicable(적용 불가능)

[0042] 1-3: X-선 회절 분석을 통한 SBA-Im-HPW의 구조적 특성 확인

[0043] SBA-15 시료의 저각 X-선 회절 패턴(low-angle X-ray diffraction patterns)에서는 각각 $2\theta = 0.88^\circ, 1.54^\circ$

및 1.78° 에 나타난 (100)(strong), (110)(weak) 및 (200)(weak) 피크를 확인하였다(도 4). 이 피크들은 유의한 장거리 규칙도(long-range order) 정도 및 이차원적 다공성 구조를 갖는 육각형의(*p6mm*) SBA-15의 특성을 의미한다. SBA-Im-HPW 또한 SBA-15의 회절 피크를 모두 나타내는 것을 확인하였다. 그러나 SBA-Im-HPW의 피크 강도는 SBA-15에 비해 감소하였고 더 높은 2θ 값(도 4a의 삽입도)으로 살짝 이동하였다.

[0044] 추가로 SBA-15 내에 HPW의 존재를 확인하기 위해, SBA-15, SBA-Im-HPW 및 벌크(bulk) HPW에 대한 광각(wide angle) XRD 패턴을 획득하였다(도 4b). SBA-15는 22.5° 에서 비결정성 실리카(amorphous silica)에 해당하는 넓은 밴드가 나타났고, SBA-Im-HPW도 22° 에서 유사한 넓은 밴드가 나타났다. 반면, 벌크 HPW에 비해 SBA-Im-HPW에서는 10° 및 25° 의 피크를 제외하고 Keggin 음이온에 해당하는 주요 피크를 관찰할 수 없었다. 이는 HPW가 IL 가교에 전하 보상 요소(charge compensating components)로 부착하고 결정형 형태로 존재하지 않음을 의미한다.

[0045] 아울러, 표 1의 d_{100} -spacing=9.9 nm를 통해 SBA-15가 CPTEs-IL 및 HPW의 접합 이후에도 구조적으로 손상되지 않는다는 것을 확인하였다. 또한 도 5의 SEM 이미지를 통해 SBA-15 및 SBA-Im-HPW는 모두 밀(wheat)- 유사 구조로 응집된 구불거리는 줄 모양의 다공성 도메인으로 조직된 육각형 입자 형태로 보여짐으로써 표 1의 구조가 손상되지 않는다는 결과와 일치하는 것을 확인하였다. 이는 고정 이후에도 SBA-15 구조가 온전하다는 것을 의미한다.

[0046] 1-4: *N₂* 흡착-탈착 등온곡선 분석을 통한 SBA-Im-HPW의 구조적 특성 확인

[0047] 순수 HPW에서는 특징적인 등온곡선을 관찰할 수 없었는데 이는 벌크 고체산이 거의 비공성(nonporous)이고 매우 낮은 표면적을 갖기 때문인 것으로 확인하였다(도 6). 한편, 모든 SBA 기반 시료의 다공성 특징은 채널(channels)에서 발생하는 모세관 응축현상(capillary condensation) 연관 *HI*-타입 히스테리시스 루프(hysteresis loops)(IUPAC에 의해 정의됨)와 비가역적 타입IV(irreversible type IV)의 *N₂* 흡착-탈착 등온곡선을 통해 확인하였다. 그 결과, 모든 시료에서 $P/P_0=0.6-0.8$ 의 넓은 히스테리시스 루프를 확인할 수 있었다. SBA-Im-HPW 및 SBA-15 등온곡선의 유사성은 저각 XRD 결과와 동일하고, 이는 IL 가교 및 HPW의 접합 후에도 다공성의 SBA-15의 구조가 보존되는 것을 의미한다.

[0048] 아울러, 순수 HPW는 매우 낮은 $4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 의 BET 표면적을 갖는 반면, 모든 SBA 기반 시료는 고체산에 비해 최소 이차(two order) 이상으로 더 큰 값을 갖는 것을 확인하였다(표 1). SBA-15의 BET 표면적은 CPTEs-IL로 기능화한 후 $775 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 에서 $475 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (SBA-Im-C1)로 감소하였고, HPW를 로딩(loading)한 후(SBA-Im-HPW)에는 $238 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 으로 감소하였다. 가교 및 HPW의 첨가로 인해 SBA-15의 공극 크기는 좁아졌고 공극 부피는 $1.01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (SBA-15)에서 $0.35 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (SBA-Im-HPW)로 감소하였다. 모든 시료의 공극 크기 분산(pore size distribution)은 *N₂* 흡착-탈착 등온곡선을 사용하여 BJH 방법을 통해 획득하였다(도 6의 삽입도). 좁은 공극 크기 분산은 SBA-15의 고정 전과 후의 구조가 보존되는 것을 의미한다. 이는 BET 표면적 및 공극 부피의 감소와 일치하고 SBA-15의 공극 통로에 가교 및 HPW가 접합되었음을 나타낸다. 공극 지름은 기능화 후에 4 nm(SBA-15)에서 3.5 nm(SBA-Im-HPW)로 약간 감소하였다.

[0049] 1-5: 표면의 산성도 확인

[0050] SBA-15, SBA-Im-C1, SBA-Im-HPW 및 벌크 HPW 표면의 산성도와 산성 부위는 *n*-부틸아민으로 전위차 적정하여 확인하였다(도 7 및 표 2).

표 2

[0051] *n*-부틸아민으로 전위차 적정하여 확인한 표면의 산성도

Samples	E_i (mV)	Acid sites (mmol g^{-1})
SBA-15	-136.8	0.068
SBA-Im-C1	35.4	0.288
SBA-Im-HPW	643.2	0.829
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	548.5	0.312

[0052] 그 결과, SBA-15는 매우 약한 산성 부위($E_i = -130.0$ mV)를 갖는 것을 확인하였다. SBA-15는 브린스테드 산성(Brønsted acidity)을 갖고 있지 않으므로 가수분해 반응에 참여하지 않는다(P. Vazquez, L. Pizzio, C. Caceres, M. Blanco, H. Thomas, E. Alesso, L. Finkielstein, B. Lantano, G. Moltrasio, J. Aguirre *et al.*, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 161:223-232, 2000). 벌크 HPW는 매우 낮은 표면적을 갖고 있는 반면, $E_i = 548.5$ mV에서 0.312 mmol g^{-1} 의 표면 산성 부위를 갖는 것을 확인하였다. 한편, SBA-Im-HPW는 $E_i = 643.2$ mV에서 0.829 mmol g^{-1} 의 매우 강한 산성 부위를 갖는 것을 확인하였는데 이는 순수 HPW의 산성 밀도보다 세 배 더 높은 것을 알 수 있다. 이 수치는 실시예 1-2의 열 중량 분석을 통해 확인한 SBA-Im-Cl(0.832 mmol g^{-1}) 내에 있는 CPTES-IL의 몰 함량과 매우 유사한데, 이는 SBA-Im-HPW 제조 과정 중 SBA-Im-Cl의 Cl^- 과 HPW 음이온($H_2PW_{12}O_{40}^-$) 사이의 1:1 화학양론적 음이온 교환으로 인한 것으로 보여진다. 이를 통해, HPW 지지체로써 다공성 SBA-15는 HPW에서 더 높은 비율의 산성 부위가 반응에 참여하도록 제공하는 것을 알 수 있다.

[0053] **실험예 2: SBA-Im-HPW 촉매의 촉매활성 확인**

[0054] 촉매의 가수분해 활성은 아가로오스(agarose), 셀로비오스(cellobiose) 및 적조류인 *G. amansii*와 같은 서로 다른 기질을 사용하여 측정하였다. 50 g의 기질 및 50 mg의 SBA-Im-HPW를 5 mL의 탈이온수에서 분산시켰다. 순수 HPW로 가수분해를 하기 위해, SBA-Im-HPW에서 함유하는 HPW 19.25%와 동일한 촉매의 양을 첨가하였다. 혼합물은 서로 다른 시간 간격으로 120°C의 오토클레이브(autoclave)(15 psi)에서 반응하였다. 당 및 다른 반응 생성물은 Refractive Index Detector(HPLC-RID) 및 Biorad Aminex HPX-87H Ion Exclusion Column(300 mm x 7.8 mm)가 구비된 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC)를 사용하여 원심분리된 가수분해 생성물의 상청액에서 정량측정(quantified)(C_{HPLC})하였다. 컬럼 및 감지 온도는 각각 60 및 40°C로 유지하였다. 5 mM의 H_2SO_4 이동상은 여과하고 가스를 제거한 후 0.6 mL min^{-1} 로 이동하였다. 결과값은 크로마토그래피를 두 번 수행한 후 평균값을 도출하였다. 당 질량(M_{sugar}) 및 분해 산물의 질량(M_D)은 방정식(1)을 사용하여 계산하였고, 여기서 V_1 은 용액의 부피이다.

[0055]
$$M_{sugar} \text{ (mg) or } M_D = \left(C_{HPLC} \frac{\text{mg}}{\text{mL}} \right) \times V_1 \text{ (mL)} \quad (1)$$

[0056] 당 수율은 아가로오스(M_A), 셀로비오스(M_C) 및 *G. amansii*(M_{GA})의 질량이 주어져있는 방정식(2)를 사용하여 계산하였고, 여기서 A는 *G. amansii*의 개별 당 함량이다. 아가로오스(i.e. 갈락토오스)의 당 수율은 갈락토오스 및 3,6-무수-L-갈락토오스와 등몰(equimolar)량을 함유하는 것으로 간주되는 0.5와 M_{GA} 를 곱해서 계산하였다.

[0057]
$$\text{Yield (wt\%)} = \frac{M_{sugar}}{(M_A \times 0.5) \text{ or } M_C \text{ or } (M_{GA} \times A)} \times 100 \quad (2)$$

[0058] 당 생산(i.e. 순도)에 대한 반응의 선택성은 방정식(3)을 사용하여 계산하였다(L.B. Malihan, G.M. Nisola, W.J. Chung, *Bioresour. Technol.* 118:545-552, 2012).

[0059]
$$\text{Purity (wt\%)} = \frac{M_{sugar}}{M_{sugar} + M_D} \times 100 \quad (3)$$

[0060] **2-1: 순수 HPW와 SBA-Im-HPW의 가수분해 작용 확인**

[0061] 촉매의 가수분해 활성을 확인하기 위해, 우선 SBA-15를 대조군으로 선정하여 촉매 반응을 수행한 결과, 모든 기질에 대해 당을 생산하지 않는 것을 확인하였다. 아가로오스는 반응 후 상온에서 냉각시키면서 굳어졌고, 이는 순수 SBA-15에 의해 분해가 일어나지 않았음을 의미한다. 또한 실리카 지지체에 브린스테드 산성 부위가 존재하지 않음을 알 수 있었다.

[0062] 순수 HPW와 SBA-Im-HPW 사이의 가수분해 작용 비교는 α -(1-3)-D-갈락토오스 및 β -(1-4)-3,6-무수-L-갈락토오

스의 등몰량의 반복되는 단위를 포함하는 아가로오스를 기질로 사용하였다. D-갈락토오스 수율은 확인한 결과, 순수 HPW보다 SBA-Im-HPW에서 생성속도가 더 빠르게 나타났다(도 8). 또한, 반응 24시간 후 SBA-Im-HPW에서 90%에 달하는 높은 갈락토오스 수율은 순수 HPW(47%)보다 거의 두 배 더 높게 나타났다. 반응의 유사 1차 가수분해 속도(pseudo-first order hydrolysis rate)를 기반으로, 속도 상수(k_{obs})는 방정식(4)를 사용하여 시간 프로파일(time profiles)에서 도출하였다. 여기서 a 는 반응이 안정되는 지점(plateaued region)에서 생산되는 최대 당 질량이다.

$$M_{sugar} = a \times (1 - e^{-k_{obs}t}) \quad (4)$$

k_{obs} 를 비교하기 전에, HPW의 가수분해 작용에 대한 지지체로서 SBA-15의 역할 및 구조적 특성은 표면적 평균화 속도 상수(k_{AS})를 통해 확인하였고, 방정식(5)에서 k_{AS} 를 계산하였다. 촉매의 표면적(a_s) 및 산성(SBA-Im-HPW 내 순수 HPW 또는 $H_2PW_{12}O_{40}$) 로딩($mg L^{-1}$ 내 r_{HPW})은 k_{AS} 를 얻기 위해 사용되었다. SBA-Im-HPW에서 HPW가 차지하는 표면적($f a_s$)은 SBA-Im-HPW 내 질량 분율(mass fraction)에서 $f=0.19$ 인 반면, 순수 HPW는 $f=1$ 로 나타났다.

$$k_{obs} = k_{AS} \cdot (f a_s) \cdot \rho_{HPW} \quad (5)$$

k_{AS} 는 아가로오스를 가수분해하기 위한 촉매(i.e. SBA-Im-HPW 내 순수 HPW 또는 $H_2PW_{12}O_{40}$) 고유의 능력과 관련이 있다. 계산 결과, 순수 HPW($k_{AS} = 2.69 \times 10^{-2} L m^{-2} h^{-1}$)는 SBA-Im-HPW($k_{AS} = 3.58 \times 10^{-3} L m^{-2} h^{-1}$)보다 거의 일차(one order)만큼 더 반응하였다. 이는 순수 HPW가 한 개의 양성자를 더 갖고 있기 때문에 HPW의 짝염기 또는 $H_2PW_{12}O_{40}$ 보다 더 산성을 띄고 있다는 것을 의미한다. 그러나, HPW가 실리카 지지체에 연결된 경우에는 더 높은 표면($f a_s = 45.83 m^2 g^{-1}$)이 노출되어 순수 HPW($f a_s = 4 m^2 g^{-1}$)보다 더 높은 표면 산성 부위를 갖는 것을 확인하였다. 그러므로, SBA-Im-HPW에서 HPW의 분율은 가수분해와 관련이 있고, 순수 HPW보다 갈락토오스 수율이 두 배 더 높고 당 생산 속도($k_{obs} = 0.33 h^{-1}$)는 세 배 더 빠르다는 것을 확인하였다(순수 HPW $k_{obs} = 0.13 h^{-1}$). 이를 통해, HPW의 가수분해 작용을 향상시키기 위해 SBA-15와 같은 다공성 지지체의 사용이 필요하다는 것을 알 수 있다.

2-2: SBA-Im-HPW로 셀로비오스 및 *G. amansii*에서의 당 생산 확인

SBA-Im-HPW의 가수분해 작용을 확인하기 위해, 셀로비오스 및 홍미세조류 바이오매스인 *G. amansii*를 이용하여 당 생산을 확인하였다(도 9). 셀로비오스는 β -1,4 glycosidic 결합에 의해 두 개의 D-글루코오스 단위가 연결된 이당류이다. 한편, *G. amansii*를 이루고 있는 주요 다당류는 피브린(주로 글루코오스로 이루어짐)과 건조 중량이 75%인 아가로오스이다. 가수분해는 120°C에서 고정된 양의 기질과 SBA-Im-HPW(i.e. 50 mg)로 수행하였다. 두 기질에서 당 수율은 반응 시간에 따라 증가하였다.

24시간 후, 셀로비오스에서 65%의 글루코오스를 생산한 것을 확인하였다. 한편, *G. amansii*의 아가로오스는 셀로비오스보다 더 높은 갈락토오스 수율(90%)을 보였는데 이는 공지된 연구에서 셀로비오스보다 아가로오스가 산에 더 불안정하다는 보고와 일치한다(L.T.A Sofia, A. Krishnan, M. Sankar, N.K. Kala Raj, P. Manikandan, P.R. Rajamohanam, T.G. Ajithkumar et al., *J. Phys. Chem. C* 113:21114-21122, 2009). 반면, *G. amansii*에서 글루코오스는 감지되지 않았다. 이는 *G. amansii*의 셀룰로오스가 셀로비오스보다 더 높은 가수분해 내성을 띄고 있어서 글루코오스가 생성되지 않는 것으로 보여진다(H. Cho, C.H. Ra, S.K. Kim et al., *J. Microbiol. Biotechnol.* 24:264-269, 2014).

2-3: 가수분해 생성물의 순도 확인

다당류의 산 촉매 가수분해는 기질에서 갈락토오스 또는 글루코오스와 같은 당을 생산하는 가수분해와 당 분해로 이어지는 유사 일차 연속 반응(pseudo-first order sequential reaction)으로 모델링되었다(도 10). 높은 산성도 $[H]^+$, 장기적인 반응 시간 및 높은 가수분해 온도와 같은 극한의 반응 조건은 5-HMF와 같은 탈수 생성물 및 포름산(formic acid) 및 레블린산(levulinic acid)과 같은 재가수분해 생성물 형성에 대한 반응을 일으키는

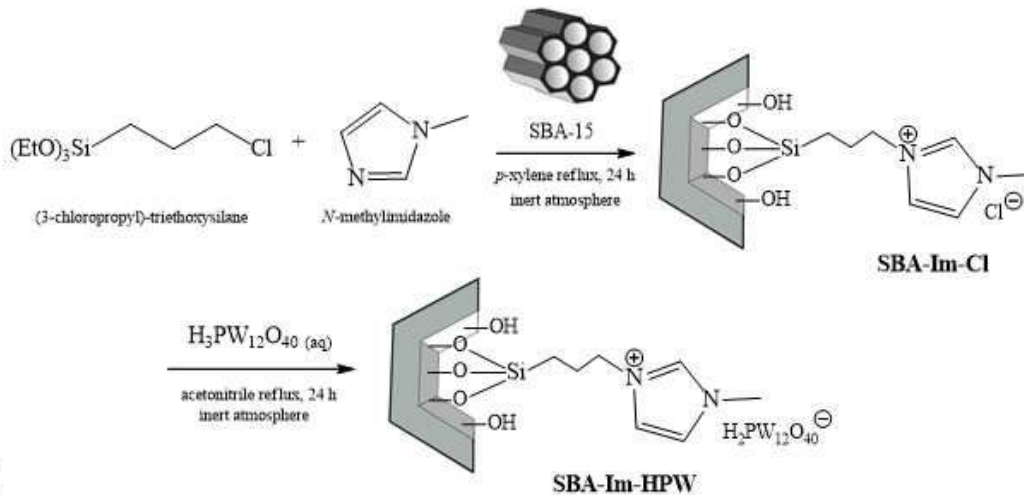
것으로 확인되었다(S.S. Jang, Y. Shirai, M. Uchida, M. Wakisaka *et al.*, *Afr. J. Biotechnol* 11:1953-1963, 2012).

[0072] 5-하이드록시메틸 푸르푸랄(5-HMF)는 수계(aqueous system) 내에서 헥소오스(hexose)의 세 번의 탈수반응으로 생성이 되고, 물로 인해 포름산 및 레블린산을 생성하게 된다(S.S. Jang, Y. Shirai, M. Uchida, M. Wakisaka *et al.*, *Afr. J. Biotechnol* 11:1953-1963, 2012). 셀로비오스에서는 당 분해 생성물이 감지되지 않아 100%의 순도를 나타내었다. 반면, 5-HMF, 포름산 및 레블린산은 아가로오스 및 *G. amansii*의 가수분해 생성물에서 생성된 것을 확인하였다(도 11). 당 수율과 유사하게, 분해 생성물은 가수분해 시간에 따라 증가하였다. 아가로오스는(도 11의 a), 반응 2시간 후에 70%의 순도를 보였으나 갈락토오스 수율은 낮게 나타났다(도 9의 b). 따라서, 반응 24시간 후가 58%의 순도의 높은 갈락토오스 수율(90%)을 제공하는 최적 시간인 것으로 확인하였다. 한편, 반응 6시간 후에 *G. amansii*에서 61%의 순도의 갈락토오스 수율 76%를 도출하는 반면, 반응 24시간 후에는 갈락토오스의 수율이 미세하게 향상되고(80%) 가수분해 생성물의 순도가 낮게(57%) 나타났다(도 11의 b 및 도 9의 b).

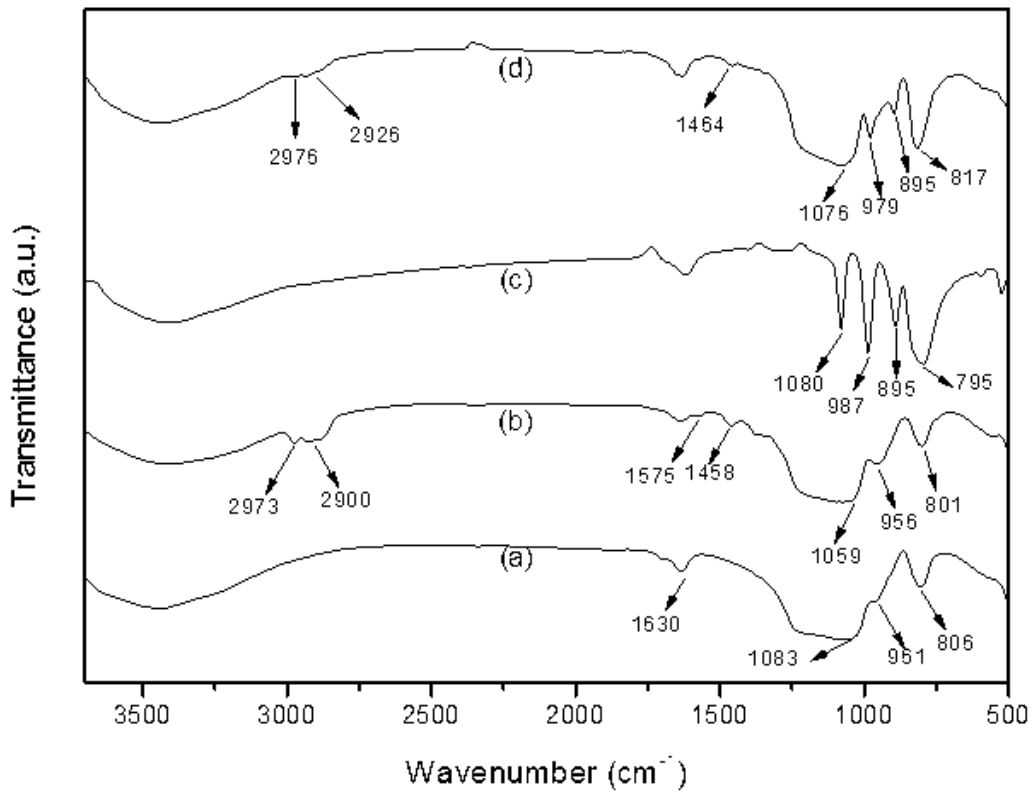
[0073] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

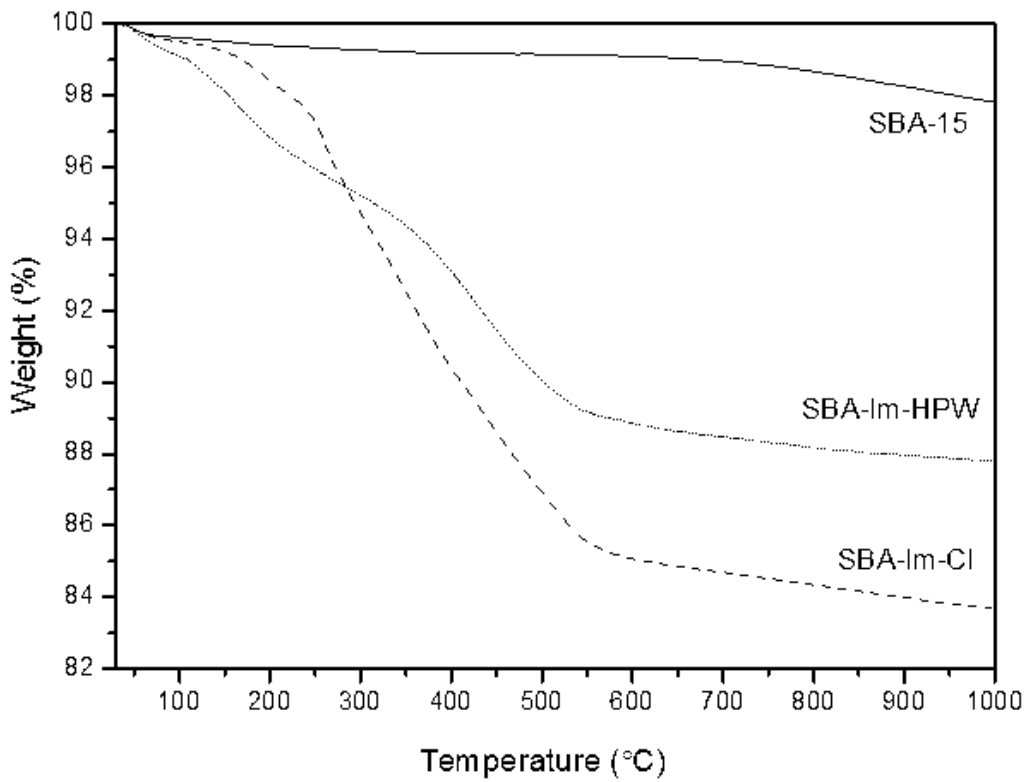
도면1



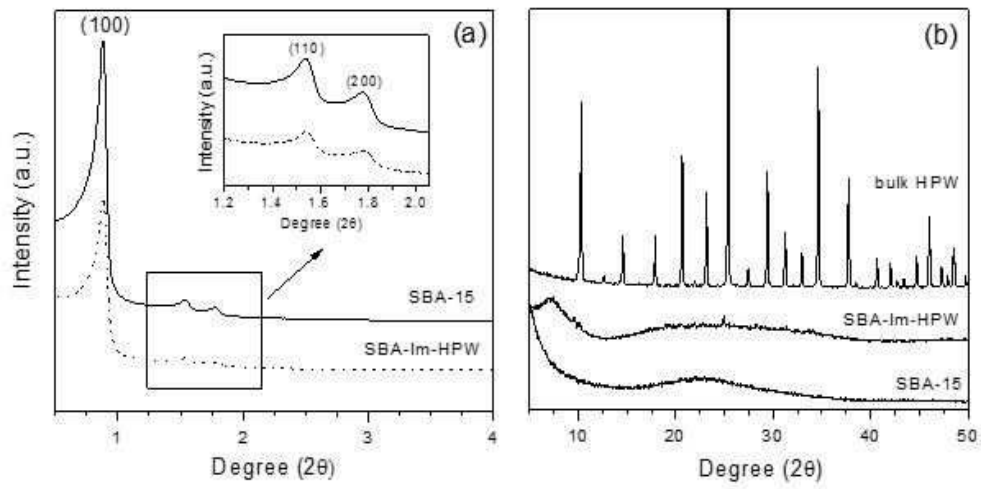
도면2



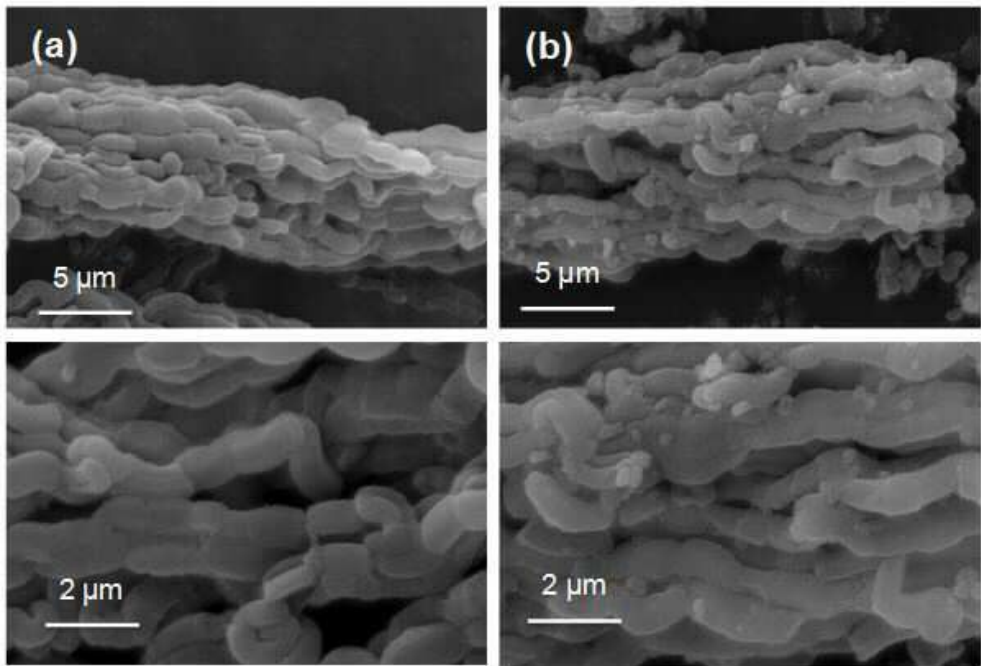
도면3



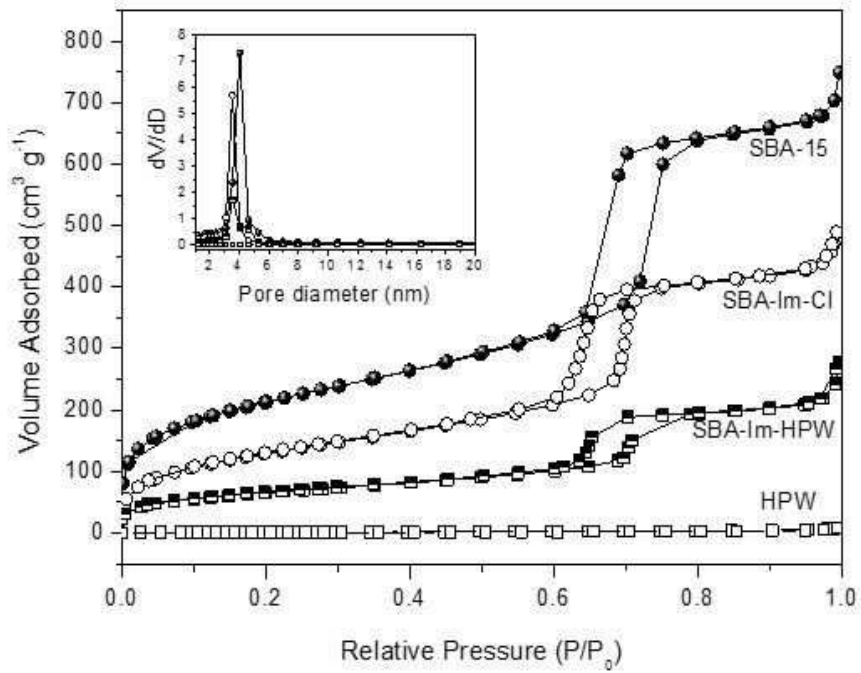
도면4



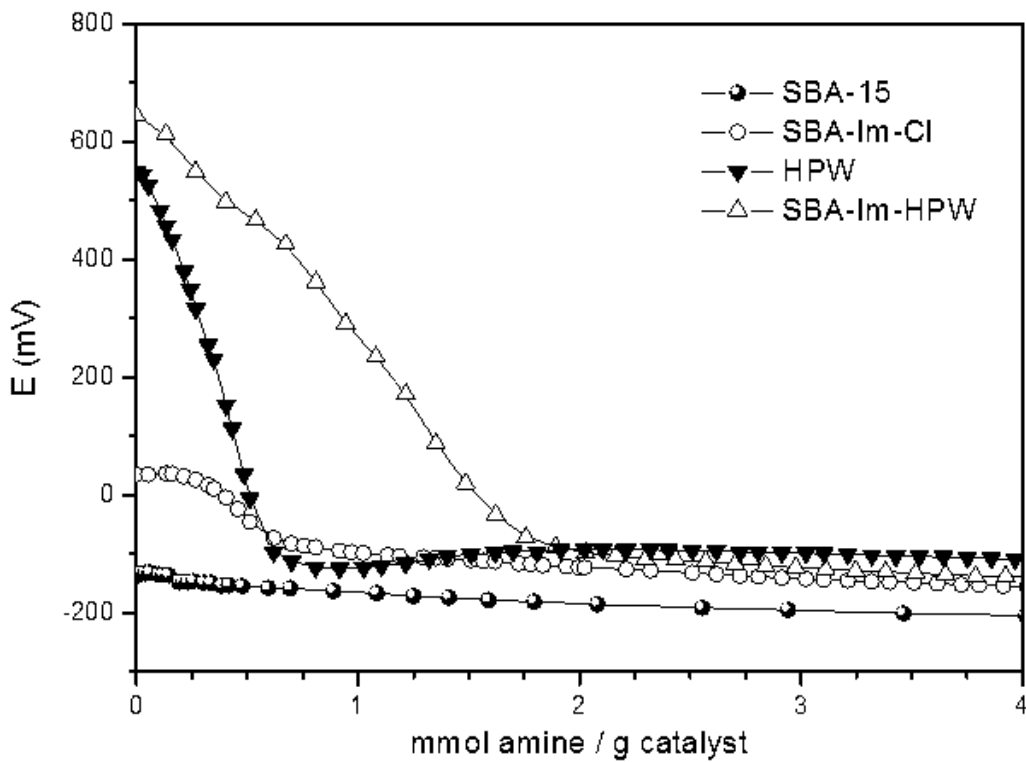
도면5



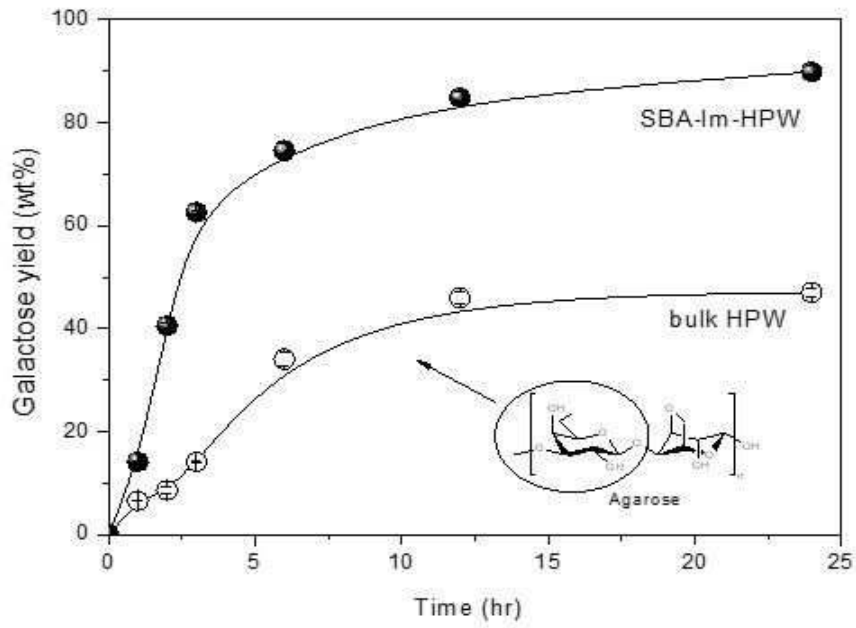
도면6



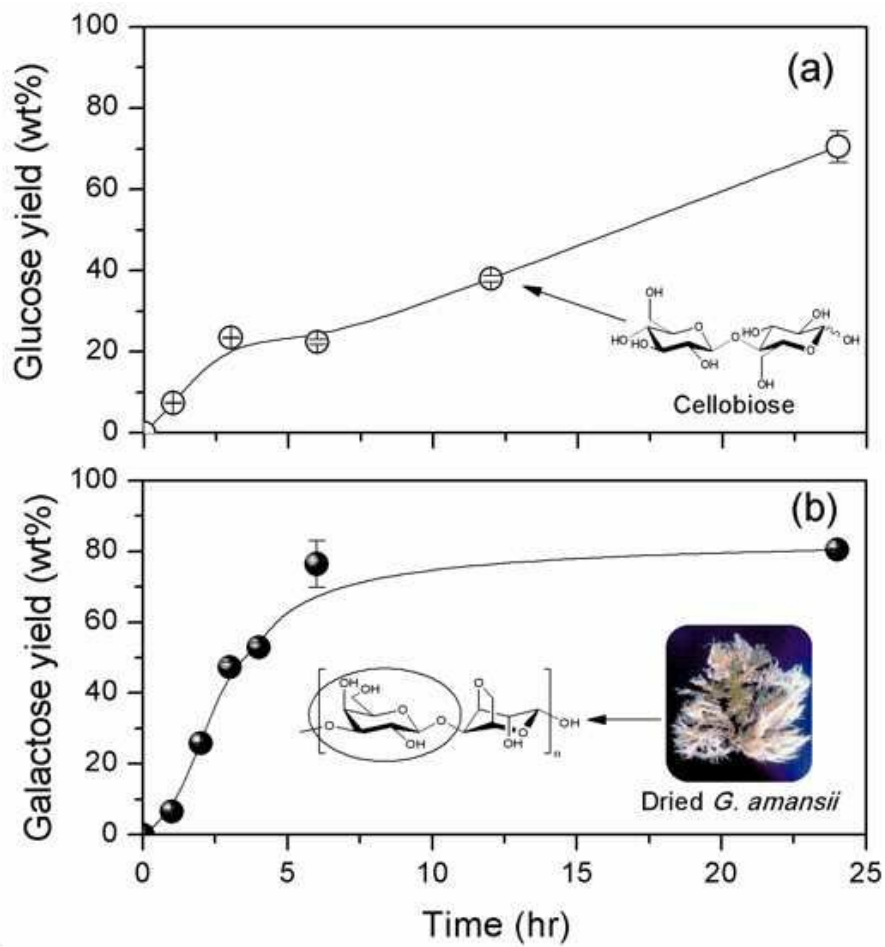
도면7



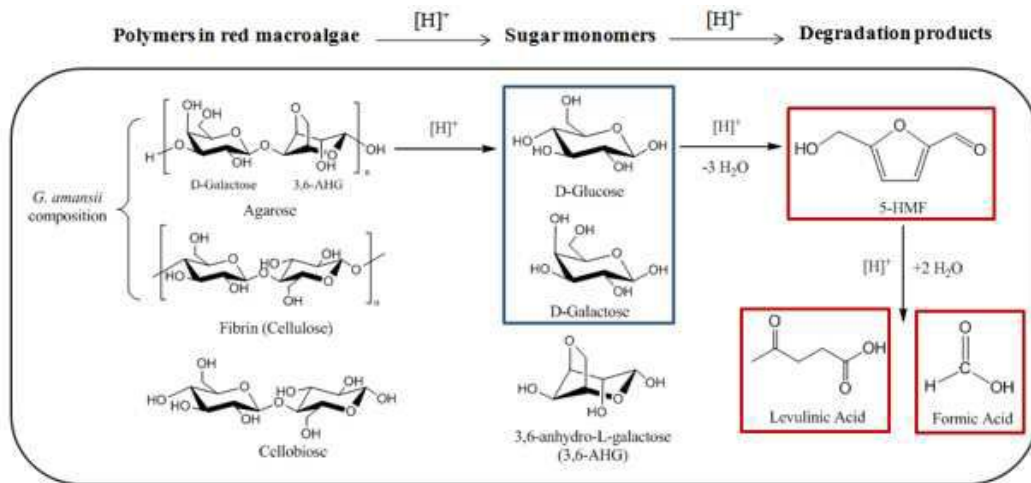
도면8



도면9



도면10



도면11

