

이온성 액체를 이용한 셀룰로오스 처리

서영웅

1. 이온성 액체 개요

1980년대 초반부터 강화되기 시작한 환경규제는 점차 엄격해지고 있으며, 특히 대기오염의 심각성이 증가함에 따라 휘발성 유기화합물(VOCs)의 사용에 대한 규제가 강화되고 있다. 또한 정밀화학 공정에서 용제 분리 및 회수를 위한 에너지 사용량과 비용이 급증하고 있는 추세이다. 그러므로 환경과 에너지 문제를 동시에 해결할 수 있는 청정 대체용매(Green Media) 공정기술이 요구되고 있다. 이 기술은 아직 세계적으로 초기 단계에 있으며 이온성 액체, 물, 초임계 유체, liquid polymer 등이 차세대 청정용매로 기대되고 있다. 이와 같은 Green Media 기술은 미국 화학회에서 작성한 「New Process Chemistry Technology Roadmap」에서 2010년까지 가장 필요한 연구분야로 선정되었다.¹ 본 로드맵에 의하면 새로운 반응매체 기술을 사용하여 10년 후, 생산 공정에서 발생하는 부산물 및 폐기물 발생량의 90% 절감, 공해물질 배출량의 30% 저감 그리고 에너지 소비량의 30% 절감을 목표로 제시하고 있다.

이들 차세대 용매 중에서 이온성 액체(ionic liquid)는 이온만으로 구성된 액체를 일컫으며, 일반적으로 질소를 포함하는 거대 양이온과 보다 작은 음이온으로 이루어져 있다(그림 1).² 이러한 구조에 의하여 결정구조의 격자에너지가 감소하게 되고 결과적으로 낮은 녹는점을 가지게 된다. 특히 상온에서 액체로 존재하는 이온성 액체를 상온 이온성 액체(room temperature ionic liquids: RTILs)라 한다.²

이온성 액체는 기존의 유기 용매와 다른 독특한 성질로 인하여 다양한 유기 화학 반응에서 청정 용매 및 촉매로서 이용되고 있을 뿐만 아니라 연료전지 및 태양전지의 전해질, 윤활유, 열매체, 추출 및 분리매체 등의 다양한 목적으로 활용될 수 있다(그림 2).³ 최근 독일 BASF가 세계 최초로 이온성 액체를 이용한 alkoxyphenylphosphine의 상용화에 성공한 예에서 보듯이 미국, 일본, 유럽의 기업들이 정부의 강력한 지원을 바탕으로 2~3년 전부터 이온성 액체에 대한 연구를 투자하고 있다.

현재 이온성 액체와 관련하여 약 10개의 분야에서 상업화가 이루어진 상태이다. 그 적용 범위는 이온성 액체를 반응 매체나 촉매로 이용하는 분야를 비롯하여 환경친화성 페인트 첨가제나 세정용 솔의 코팅용 그리고 반도체 가스용 저장물질 등으로 매우 광범위하다.

본고에서는 이온성 액체의 다양한 분야 중에서 최근 활발한 연구가 진행 중인 셀룰로오스 관련 이온성 액체 활용기술을 다루고자 한

다.^{4,5} 이 기술은 미국 알라바마 대학교의 Rogers 교수가 세계 최초로 이온성 액체를 활용한 셀룰로오스 용해 가능성을 보고한 후, 이를 바탕으로 독일 BASF에서 이온성 액체에 의한 셀룰로오스 섬유의 상용적인 제조기술을 발표하면서 관련 기초 연구가 폭발적으로 증가하고 있는 추세이다. 또한 최근 목질계 바이오매스를 이용한 바이오연료의 생산에 대한 기술개발이 활발하게 진행되고 있는데, 이 때 목질계 바이오매스로부터 셀룰로오스를 추출하거나 용해하는 매체로서 이온성 액체의 상용화 가능성이 발표되면서 연구계 및 산업계로부터 관심을 받고 있다. 이에 이온성 액체를 이용한 셀룰로오스 용해, 셀룰로오스 당화 그리고 단당류의 화학적 변환 등에 대한 최근 기술 동향을 고찰하고자 하며, BASF의 셀룰로오스 섬유 제조기술에 대하여 간략히 서술한 후 최종적으로 관련 기술에 대한 향후 전망을 하고자 한다.

2. 이온성 액체 이용 셀룰로오스 처리기술 동향

2.1 이온성 액체 이용 셀룰로오스 용해

고분자 원료인 셀룰로오스로부터 다양한 화학제품을 생산하기 위해서는 셀룰로오스의 용해가 선행되어야만 한다. 지금까지 비스코스 공정에서 사용된 이황화탄소, 리오셀 공정에서 사용되고 있는 *n*-메틸모폴린-*n*-옥시드(NMMO)/물 용매계, 최근 주목을 받고 있는 알칼리 수산화물/오소 용매계 등 다양한 용매계들이 셀룰로오스를 보다 완벽하게 용해시키기 위하여 적용되어 왔다. 이외의 용매로서 최근 이온성 액체가 산업계 및 연구계로부터 많은 관심을 받고 있다.

2002년 미국 알라바마 대학교의 Rogers 교수의 연구진에 의하여 셀룰로오스의 용해를 위하여 이온성 액체가 세계 최초로 적용되었다.⁶



서영웅

1997 한양대학교 화학공학과(학사)
 1999 서울대학교 화학공학과(석사)
 2003 서울대학교 응용화학부(박사)
 2003~ 미국 노스웨스턴대학교 화학공학과
 2006 (Post-Doc.)
 2006~ 한국과학기술연구원 청정에너지연구센터
 현재 선임연구원

Ionic Liquids-Based Processing of Cellulose

한국과학기술연구원 청정에너지연구센터(Young-Woong Suh, Clean Energy Research Center, Korea Institute of Science and Technology, 39-1 Hawolgok-dong, Seongbuk-gu, Seoul 136-791, Korea) e-mail: ywsuh@kist.re.kr

표 1에서 보는 것처럼 가열, 초음파, 마이크로웨이브 등의 다양한 방법을 적용하여 이온성 액체 용매 하에서 셀룰로오스를 용해시킨 결과, 양이온과 음이온이 각각 1-butyl-3-methylimidazolium ([C₄mim])과 염소로 구성된 이온성 액체가 가장 우수한 셀룰로오스 용해도를 보였다. 이후 중국 과학원의 Zhang 박사의 연구진에 의해서 1-allyl-3-methylimidazolium chloride ([Amim]Cl)가 [C₄mim]Cl에 견줄 수 있는 셀룰로오스 용해도를 보였다.⁷ 또한 [Amim]Cl와 [C₄mim]Cl의 성능을 비교하기 위하여 초음파 공정에서 셀룰로오스를 용해시킨 결과, [Amim]Cl가 보다 우수한 성능을 보인다는 결과도 발표되었다.⁸ 하지만 Rogers 교수와 BASF의 공동 연구에 의하여 Cl계 이온성 액체가 독성을 보인다는 결과를 얻어, 이후 BASF에

서 개발한 이온성 액체 기반 셀룰로오스 용액은 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate ([C₂mim]OAc)을 사용하여 제조되었다.

본 기술 관련 연구 초창기에는 Cl 음이온이 셀룰로오스의 hydroxyl proton과 결합하고 이미다졸륨 양이온이 셀룰로오스의 hydroxyl oxygen과 결합할 것이라는 단순 예측을 하였다. 즉, 셀룰로오스의 hydroxyl기 사이의 복잡한 수소결합이 이온성 액체에 의하여 방해받는다라는 예상을 하였으나 그에 대한 근거는 빈약한 상태였다. 하지만 이후 이온성 액체를 이용한 셀룰로오스의 용해 현상을 규명하기 위하여 분자 모델링, ¹³C NMR, ¹H NMR, ³⁵Cl NMR 등의 다양한 분석기법이 적용되었다. 그 결과, ¹³C NMR 및 ³⁵Cl NMR 특성분석을 통하여 온도에 따라 imidazolium ring의 C-1 및 C-4 탄소 그리고 음이온인 Cl의 relaxation rate가 감소하는 것을 관찰하였고 이는 carbohydrate의 hydroxyl proton과 이온성 액체의 chloride 음이온이 1 : 1의 몰비로 수소결합을 하고 있음을 의미한다고 결론지었다(그림 3).⁹ 이와 같은 결과는 최초의 예측을 뒷받침함으로써 셀룰

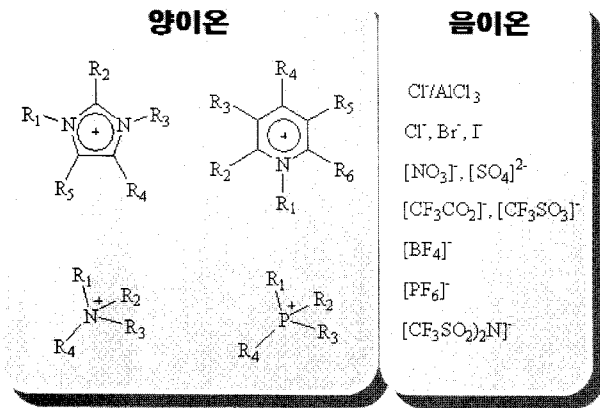


그림 1. Various cations and anions in ionic liquids.

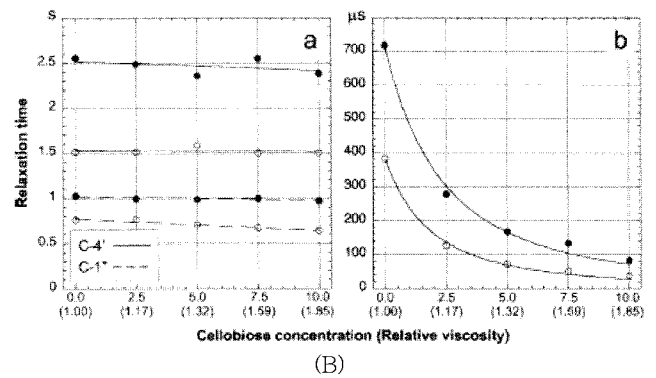
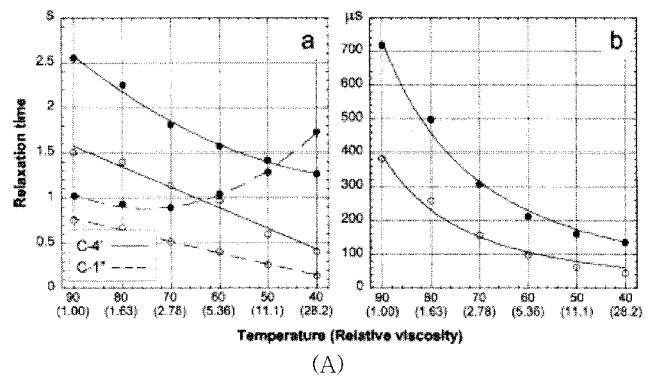


그림 2. Applications of ionic liquids.

표 1. Solubility of Dissolving Pulp Cellulose in Ionic Liquids⁶

Ionic Liquid	Method	Solubility (wt%)
[C ₄ mim]Cl	heat (100 °C)	10%
	(70 °C)	3%
[C ₄ mim]Cl	heat (80 °C) + sonication	5%
[C ₄ mim]Cl	microwave heating (3-5 sec pulses)	25% (clear viscous solution)
[C ₄ mim]Br	microwave	5-7%
[C ₄ mim]SCN	microwave	5-7%
[C ₄ mim] [BF ₄]	microwave	insoluble
[C ₄ mim] [PF ₆]	microwave	insoluble
[C ₆ mim]Cl	heat (100 °C)	5%
[C ₈ mim]Cl	heat (100 °C)	slightly soluble

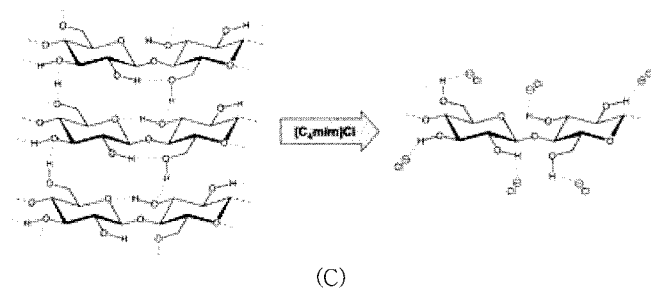


그림 3. (A) ¹³C and ³⁵Cl T1 (●) and T2 (○) relaxation times versus temperature (°C) for the C-4 and C-1 carbons (a) and chloride ions (b) in neat [C₄mim]Cl, (B) ¹³C and ³⁵Cl T1 (●) and T2 (○) relaxation times as a function of cellobiose concentration (wt%) for the C-4 and C-1 carbons (a) and chloride ions (b) in [C₄mim]Cl measured at 90 °C, (C) proposed mechanism for cellulose dissolution.⁹

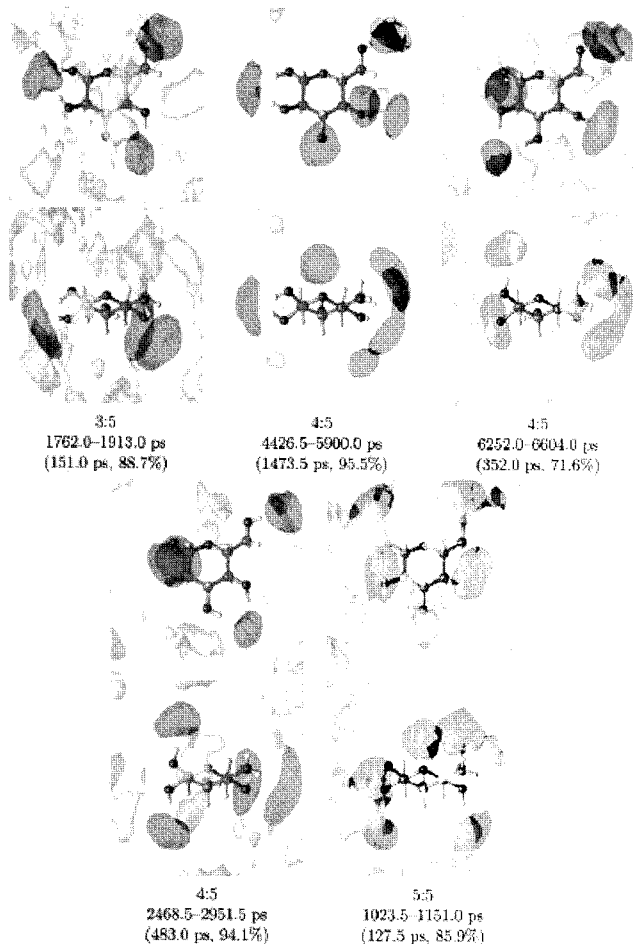


그림 4. Spatial probability distributions of anions about the isolated glucose molecule, representing occurrences of the various possible chloride:OH ratios.¹⁰

로스 용해를 위한 최적의 이온성 액체를 개발하는데 일조를 하였다.

한편, 여러 연구자들이 분자 모델링을 통하여 셀룰로오스가 이온성 액체에 용해되는 과정을 조사하고자 하였다. 영국의 Queen's University Belfast의 Youngs 교수의 연구진이 DL-POLY 소프트웨어를 이용하여 글루코오스와 이온성 액체의 몰비가 1:4, 즉 글루코오스가 가지는 OH기와 이온성 액체의 음이온인 Cl의 몰비가 5:4에서 용해가 완전히 된다는 것을 찾아냈으며, 이 때 두 개의 OH기 한 개의 Cl 음이온과 결합하고 있는 것을 발견하였다(그림 4).¹⁰ 이러한 분자 모델링 결과는 이전의 실험결과와는 상이하다. 하지만 최근 본인의 연구실에서도 분자 모델링 결과와 유사하게 1:1이 아닌 다른 몰비에서 최고의 용해도를 보이는 결과를 얻었다.

최근 동경 농공대의 Ohno 교수팀은 이미다졸류 양이온과 포스핀계 음이온이 포함된 이온성 액체를 이용하여 낮은 온도(~40 °C)에서 셀룰로오스를 녹이는 방법을 개발하였다(그림 5).¹¹ 개발된 포스핀계 음이온 이온성 액체는 지금까지 알려진 Cl, OAc계 음이온 이온성 액체보다 열적으로 안정할 뿐만 아니라 음이온을 도입하는데 있어서 알킬이미다졸로부터 직접 제조할 수 있는 장점을 가지고 있다.

2007년 이후 두드러진 연구 동향은 이온성 액체를 단순히 셀룰로오스를 녹이는 용도로만 사용하는 것에서 벗어나 목질계 바이오매스 자체를 이용하여 셀룰로오스를 추출하는 연구에 대한 결과가 보고되

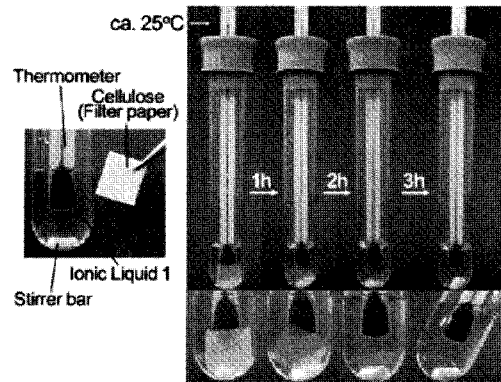


그림 5. Cellulose dissolution behavior in $[C_2mim][(MeO)HPO_2]$.¹¹

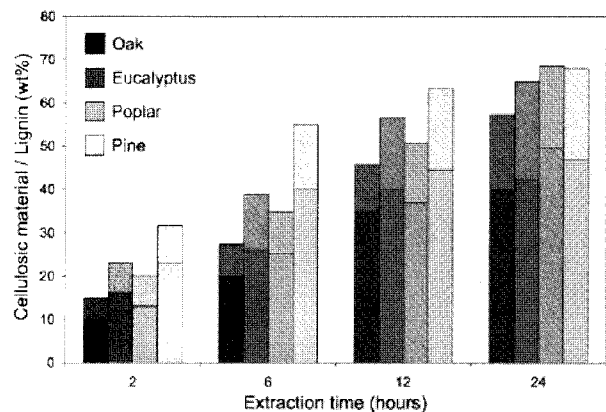


그림 6. Cellulosic material (solid bars) and lignin (dashed bars) extraction profiles in $[C_4mim]Cl/DMSO-d_6$ at 100 °C for different wood samples considered as a function of time.¹²

고 있다. Rogers 교수의 연구진에서는 pine, poplar, eucalyptus, oak 등을 이온성 액체에 녹이고 이로부터 선택적으로 셀룰로오스를 분리하는 실험에 성공하여 결과를 발표하였다(그림 6).¹² 나아가 셀룰로오스뿐만 아니라 리그닌을 용해하는데 $[C_4mim]Cl$ 가 매우 효과적인 용매임을 보였다.

Helsinki 대학의 Argyropoulos 교수 역시 노르웨이 전나무 혹은 소나무의 pulp를 다양한 이온성 액체로 처리하여 녹인 후, 이를 acetylation하는 실험을 수행하였다.¹³ 그 결과, $[C_4mim]Cl$ 및 $[Amim]Cl$ 두 이온성 액체에서 가장 탁월한 용해능을 보였으며, 특히 benzyl group이 치환되어 있는 이온성 액체를 사용했을 때 나무의 모든 성분이 완벽하게 녹는 현상을 발견하였다. 이후 acetylation을 통해 나무의 구성성분 중 -OH기를 모두 -OAc기로 바꾸어 chloroform과 같은 유기 용매에도 녹는 구조로 바꾸는데 성공하였다(그림 7).¹³

2.2 이온성 액체 이용 셀룰로오스 당화

최근 석유가격의 상승, 온실가스 감축 등의 다양한 이유로부터 화석연료 대신에 재생가능한 원료를 활용하여 연료 또는 에너지를 생산하고자 많은 노력들이 진행되고 있다. 특히 α -1,4-glycosidic bond로 구성된 녹말(starch)은 물에 매우 잘 용해되는 반면에 β -1,4-glycosidic bond로 구성되어 있는 D-glucose인 셀룰로오스는 물에 잘 용해되지 않는 특성을 보인다. 일반적으로 셀룰로오스는 linear glucose polymer chain이 강한 수소결합으로 형성되어 있는 crys-

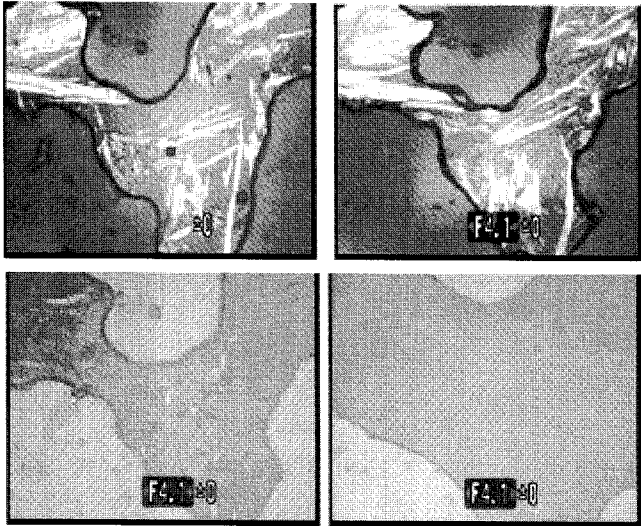


그림 7. Optical photomicrographic images of Norway spruce fibers from sawdust in [Amim]Cl as a function of time (from left to right: initial, 0.5, 2, 4 h at 120 °C).¹³

talline phase와 보다 덜 질서정연하게 배열된 amorphous phase로 구성되어 있다. 이에 일반적인 셀룰로오스 처리공정에서는 전자인 crystalline phase보다는 amorphous phase만이 활용되는 특징을 가진다. 그러므로 셀룰로오스의 crystalline phase를 효과적으로 활용하는 방법이 셀룰로오스의 활용에 있어서 매우 중요하며, 이것이 셀룰로오스 가수분해 반응의 속도를 결정하는데 가장 중요한 인자이다.

지금까지 셀룰로오스 가수분해는 주로 황산, 염산, 질산 등의 액체 산 또는 효소(cellulase) 등을 촉매로 사용하였다. 하지만 액체산을 촉매로 사용하는 경우, 주생성물인 글루코오스 외에도 hydroxymethyl furfural, levulinic acid, formic acid와 같은 2차 생성물들이 생성되는 특징을 가지며 액체산에 의하여 비롯되는 환경적인 측면에서 문제를 수반하고 있다. 또한 효소를 사용하여 셀룰로오스 가수분해 반응을 수행하는 경우 셀룰로오스의 비수용성 때문에 반응속도가 낮은 단점을 가진다.

최근 셀룰로오스 가수분해 반응을 효율적으로 촉진시키기 위하여 셀룰로오스의 crystalline phase를 이온성 액체로 amorphous phase로 변형시키는 연구가 최근 발표되었다. 자세히 말하자면, 셀룰로오스 구성성분인 글루코오스의 단말기에 존재하는 히드록시기들이 서로 수소결합을 구성하고 있어 이를 이온성 액체로 약화시키고자 하는 것이 연구의 주목적이다.

Toledo 대학교의 Schall 교수는 이온성 액체로 Avicel 셀룰로오스를 전처리하여 cellulase 효소(from *T. reesei*)로 가수분해시킨 결과, 글루코오스 수율을 약 2배 가량 향상시킬 수 있었다(그림 8). 이온성 액체 [C₄mim]Cl로 전처리한 결과, Avicel 셀룰로오스의 결정성이 크게 약화되었음을 XRD 분석을 통하여 확인하였으며, 이를 통하여 촉매인 효소가 셀룰로오스 기질에 용이한 접근을 할 수 있었다고 보고하였다(그림 9).¹⁴

한편, 중국 Dalian Institute of Chemical Physics의 Zhao 박사는 황산을 촉매로 사용한 셀룰로오스의 가수분해 반응에 있어서 반응 매체로 이온성 액체를 활용하여 글루코오스 수율을 향상시킬 수

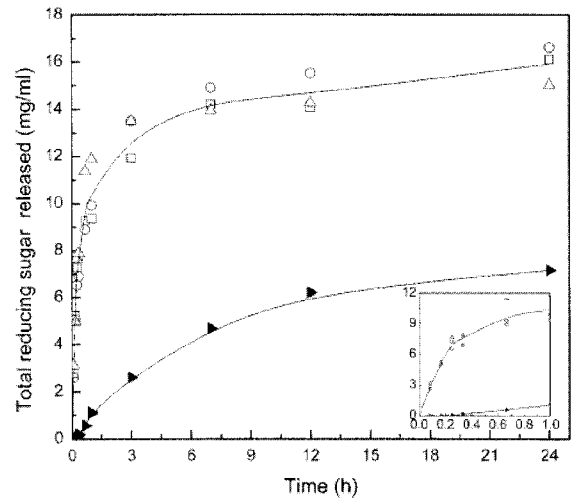


그림 8. Total soluble sugars as a function of time in the conversion of cellulose (17 mg/mL) with *T. reesei* cellulase (activity 70 FPU/g glucan) at 50 °C. Avicel samples were incubated for 10 min in [C₄mim]Cl at 130 °C, and precipitated with either ethanol(□), deionized water(○), methanol(△). Untreated Avicel(▶).¹⁴

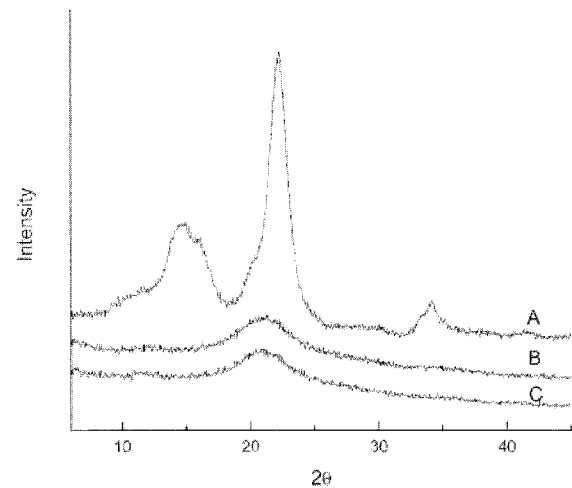


그림 9. XRD patterns of (A) untreated avicel, (B) avicel treated at 130 °C for 2 h, and (C) avicel treated at 130 °C for 30 min.¹⁴

표 2. Solubility of Dissolving Pulp Cellulose in Ionic Liquids¹⁵

Entry	Acid/ Cellulose mass ratio	Time (min)	Yield _{glucose} (%)	Yield _{TRS} (%)
1	5	120	5	7
2	0.92	3	36	59
3	0.46	42	37	64
4	0.11	540	43	77
5 ^a	0.92	1080	13	27

^aReaction was performed in water.

있음을 보고하였다.¹⁵ 특히, 서로 다른 DP(Degree of Polymerization)를 가지는 셀룰로오스를 사용하여 글루코오스 수율의 변화를 관찰하였으며 이 때 사용한 이온성 액체는 [C₄mim]Cl이다(표 2). 최근 본인의 연구실에서는 이온성 액체의 양에 따라 셀룰로오스 가수분해 효율이 변화한다는 것을 관찰하였다.

2.3 이온성 액체 이용 단당류 화학적 변환

이온성 액체를 이용한 단당류의 화학적 변환은 현재 세계적으로 연구 초창기에 있다. 지금까지는 단당류인 글루코오스 또는 프룩토오스로부터 5-hydroxymethylfurfural(HMF)을 생성하거나 이로부터 2,5-dimethylfuran(DMF)을 생성하는 반응에 이온성 액체가 활용되었다.

2007년 Science 지에 금속을 함유한 이온성 액체를 사용하여 글루코오스로부터 HMF를 생성하는 결과가 발표되었다. 먼저 이온성 액체 $[C_2mim]Cl$ 를 용매로 사용하여 120 °C에서 프룩토오스로부터 약 70% 수율의 HMF를 생성시킬 수 있었던 것에 비하여 글루코오스를 반응물로 사용하는 경우 동일한 반응시스템에서 5% 미만의 HMF를 획득할 수 있었다(그림 10(a)).¹⁶ 이는 HMF가 프룩토오스의 탈수화(dehydration) 반응에 의한 1차 생성물임을 의미하며, 또한 글루코오스로부터 HMF를 생성하기 위해서는 탈수화 반응 전에 글루코오스의 이성질화 반응이 선행되어야 함을 의미한다.

이에 이온성 액체 $[C_2mim]Cl$ 를 용매로 사용하고 금속 할로젠 화합물을 촉매로 도입하여 글루코오스 전환율 및 HMF 수율 향상을 도모하였다. 그림 10(b)에서 보는 것처럼 Al, Cr, Fe, Cu, V, Mo, Pd, Pt, Ru, Rh 등의 다양한 금속 화합물이 적용되었으며, $CrCl_2$ 이외의

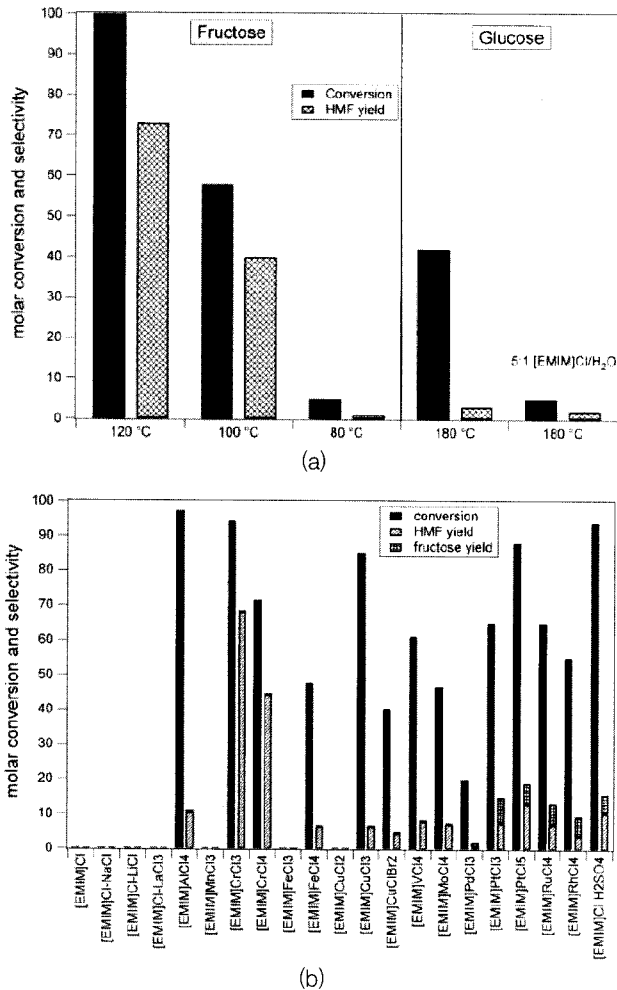


그림 10. (a) HMF converted from fructose and glucose in $[C_2mim]Cl$ and (b) Glucose conversion in $[C_2mim]Cl$ incorporated with numerous metal halide catalysts.¹⁶

다른 금속 할로젠 화합물은 HMF 수율이 10% 미만이었다. 하지만 $CrCl_2$ 촉매의 경우 $[C_2mim]CrCl_3$ 와 글루코오스 간의 mutarotation 과정에 의하여 프룩토오스를 생성시킴, 이후 탈수화 반응을 통하여 HMF를 제조할 수 있다고 보고하였다. 이 때의 HMF 수율은 100 °C에서 68~70% 정도로 상당히 크다.

한편, 고체산 촉매를 사용하여 프룩토오스를 HMF로 전환하는 반응에 있어서 $[C_4mim]BF_4$ 또는 $[C_4mim]PF_6$ 를 용매로 사용하는 연구결과가 발표되었다.¹⁷ 이때 DMSO를 첨가하여 부산물인 levulinic acid와 humins의 생성을 억제할 수 있었는데, DMSO를 첨가하였을 때 HMF 수율은 87%인 반면에 DMSO가 없을 때 수율은 50% 정도에 불과하였다(그림 11).

Moreau 등은 프룩토오스를 HMF로 전환시키는 반응에 산성 이온성 액체인 1-H-3-methyl imidazolium chloride ($[Hmim]Cl$)를

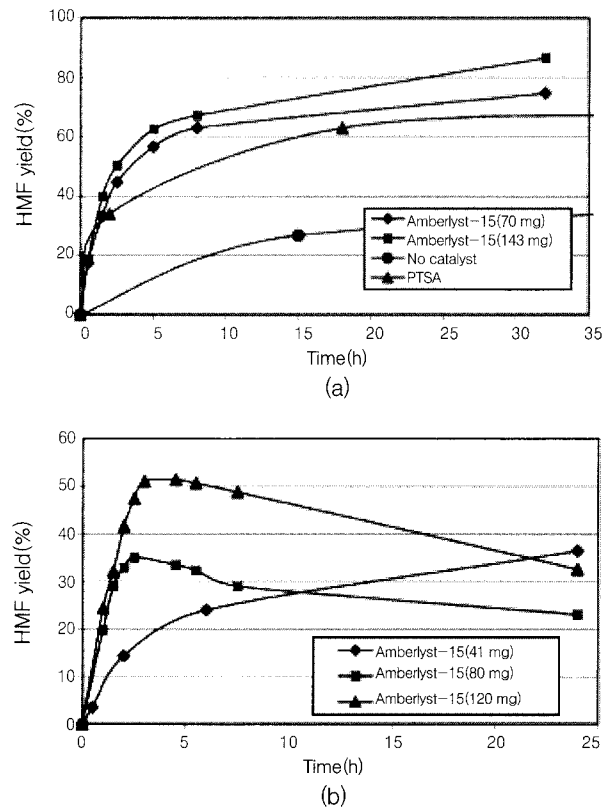


그림 11. Fructose dehydration in (a) $[C_4mim]BF_4/DMSO$ and (b) $[C_4mim]BF_4$ ionic liquid.¹⁷

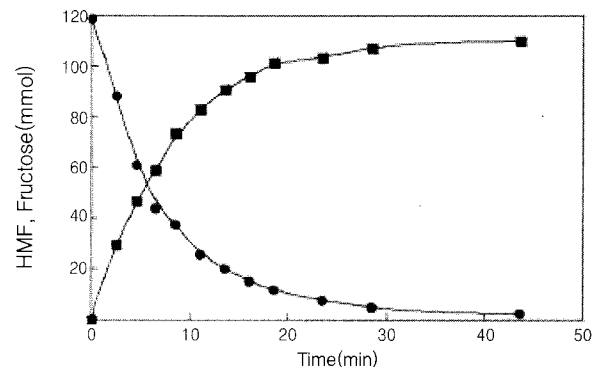


그림 12. Dehydration of fructose at 90 °C: fructose(●), HMF(■).¹⁸

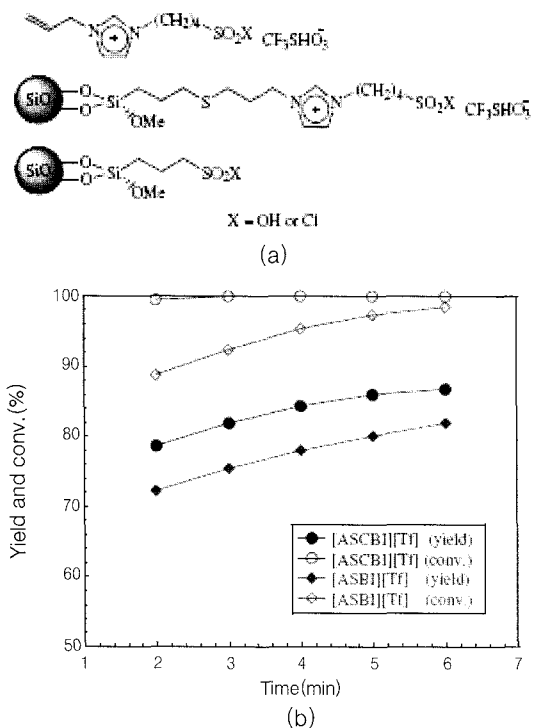


그림 13. (a) Acidic ionic liquids and (b) dehydration of fructose at 100 °C.¹⁹

촉매 및 용매로 사용하여 짧은 반응시간에도 불구하고 92%의 프루토오스 전환율을 보이는 결과를 발표하였다(그림 12).¹⁸ 이 때, diethyl ether를 추출제로 사용한 결과 [Hmim]Cl를 쉽게 제거할 수 있었지만 본 공정이 실험실 규모에서는 가능하나 파일럿 규모에서는 어렵다는 결론을 내린 바 있다.

최근에는 산성 이온성 액체를 실리카 담체에 고정화시킨 촉매를 사용하여 프루토오스로부터 HMF를 제조하는 결과가 발표되었으며, 이 때 Brönsted 산보다 Lewis 산이 보다 효과적임을 입증하였다(그림 13).¹⁹

3. 이온성 액체 이용 셀룰로오스 섬유 제조

셀룰로오스는 리그닌과 함께 식물 세포벽의 주요 구성 성분을 이루고 있는 물질로서 매년 $10^{11} \sim 10^{12}$ ton씩 지구 식물들에 의하여 만들어지고 있다. 일반적으로 면화(cotton)에서는 비교적 순수한 형태로 존재하지만 대부분 리그닌과 결합한 리그노셀룰로오스(lignocellulose)로 존재하거나 헤미셀룰로오스(hemicellulose)와 함께 존재한다.

고분자 원료로서의 셀룰로오스는 오래전부터 면이나 아마(flax) 그리고 종이와 같은 형태로 인류에 의해 이용되어져 왔고 현재에도 그 화학적 형태를 변형시켜 섬유나 막(membrane), 필름(film), 페인트 그리고 그 외 산업용 혹은 가정용 분야의 다양한 제품에 사용되고 있다. 셀룰로오스는 단량체인 글루코오스가 수소결합을 통하여 강하게 연결되어 있는 초분자구조를 형성하고 있기 때문에 일반적인 유기용매나 물에 전혀 용해되지 않는 특성을 가진다. 일찍이 19세기 중반부터 시작된 셀룰로오스 처리에 관한 연구는 20세기 초 레이온(rayon)과 셀로판(cellophane)의 원료로 사용하는 비스코스(viscose) 공정이

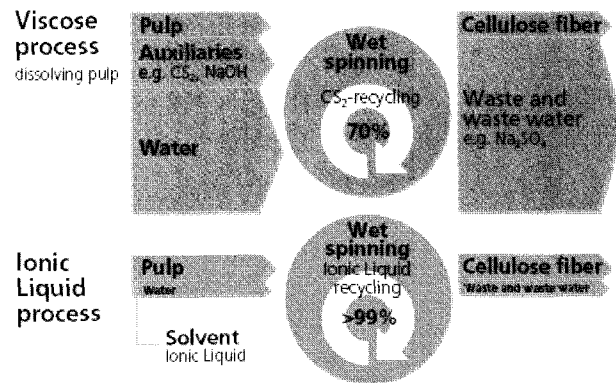


그림 14. Viscose process vs. ionic liquid-based process for cellulose fiber fabrication.²¹

표 3. List of Ionic Liquids Developed by BASF²¹

Brand Name	Chemical Name
Basionic™ AC 01	1-Butyl-3-methyl imidazolium tetrachloroaluminate
Basionic™ AC 09	1-Ethyl-3-methyl imidazolium tetrachloroaluminate
Basionic™ AC 25	1-Ethyl-3-methyl imidazolium hydrogensulfate
Basionic™ AC 28	1-Butyl-3-methyl imidazolium hydrogensulfate
Basionic™ AC 75	Methylimidazolium chloride
Basionic™ BC 01	1-Ethyl-3-methyl imidazolium acetate
Basionic™ BC 02	1-Butyl-3-methyl imidazolium acetate
Basionic™ FS 01	Tris-2(hydroxy ethyl) methylammonium methylsulfate
Basionic™ LQ 01	1-Ethyl-3-methyl imidazolium ethylsulfate
Basionic™ ST 35	1-Ethyl-3-methyl imidazolium methansulfonate
Basionic™ ST 62	Methyl-tri- <i>n</i> -butylammonium methylsulfate
Basionic™ ST 70	1-Butyl-3-methyl imidazolium chloride
Basionic™ ST 80	1-Ethyl-3-methyl imidazolium chloride
Basionic™ VS 01	1-Ethyl-3-methyl imidazolium thiocyanate
Basionic™ VS 02	1-Butyl-3-methyl imidazolium thiocyanate

개발되면서 대규모로 상업화되었다. 그러나 유독한 이황화탄소(carbon disulfide; CS₂)를 용매로 사용하는 등 환경오염이 심각하여 현재 많은 관련 회사가 비스코스 공정을 포기한 상태인 실정이다. 최근에는 디메틸아세트아미드/염화리튬 용매계, 염화이온 수용액 용매계 등이 셀룰로오스 용매로서 개발되었으며, 특히 *n*-메틸모폴린-*n*-옥시드(*n*-methylmorpholine-*n*-oxide; NMMO)/물 용매계에 대하여 많은 연구가 이루어지면서 리오셀(lyocell) 공정이 개발되었다. 그러나 NMMO/물 용매계를 사용하는 경우 고온 추출, 셀룰로오스의 변질, NMMO의 가연성 및 폭발성 그리고 높은 용매 가격 등의 단점이 있어 보다 환경친화적인 용매의 개발이 필요한 실정이다.²⁰

이에 독일 BASF에서는 Rogers 교수의 연구결과를 바탕으로 이온성 액체에 의한 셀룰로오스 섬유의 상용 제조에 매진하였다. 특히 이온성 액체의 화학적 물성에 의하여 완벽한 재활용이 가능하다는 판단에 의하여 공정비용 절감이 가능하다는 매력에 BASF에 작용을 하였다(그림 14).

이에 다양한 이온성 액체들이 BASF의 주도 하에 합성되었다. 표 3에서 보는 것처럼 BASIONIC이라는 상품명을 가지고 현재 시판되고 있다. 특히 이온성 액체 BASIONIC™ BC 01(1-ethyl-3-methylimidazolium acetate)은 셀룰로오스를 25 wt%까지 용해시킬 수 있었으며, 비교적 높은 온도에서도 셀룰로오스의 열화 없이 장

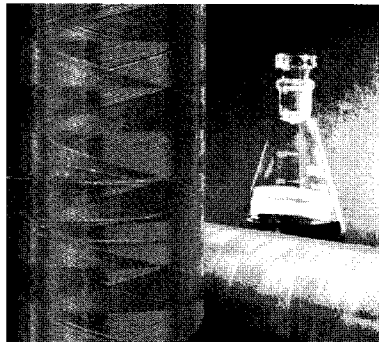
시간 수명을 보이는 특성을 가진다.

이러한 결과로부터 BASF는 CELLIONIC이라는 상품명을 가지는 셀룰로오스/이온성 액체 용액을 개발하여 시판하고 있다. 지금까지 3종의 제품이 시장에 출시되었으며, 이들은 표 4에서 보는 것처럼 이온성 액체 BASIONIC™ BC 01을 근간으로 하여 서로 다른 DP를 가지는 셀룰로오스를 5 wt% 용해시킨 물질이다. 현재 실험실 규모의 100 g 및 1 kg 분량의 CELLIONIC™ 시료는 Sigma-Aldrich에서 판매하고 있다.

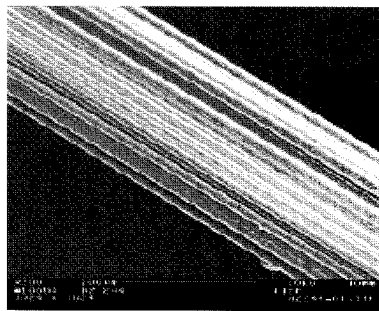
BASF에서는 이렇게 제조된 셀룰로오스/이온성 액체 용액을 이용

표 4. List of Cellulose-Dissolving Ionic Liquids Developed by BASF²¹

Brand Name	Chemical Composition
Cellionics™ BCW 1100	5% cellulose in 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate (Weyerhaeuser cellulose HW-14917-40-1 with DP of 1100)
Cellionics™ BCW 400	5% cellulose in 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate (Weyerhaeuser cellulose HW-14917-40-2 with DP of 680)
Cellionics™ BCW 700	5% cellulose in 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate (Weyerhaeuser cellulose EM-14911-11 with DP of 350)



(a)



(b)

그림 15. 이온성 액체 이용 셀룰로오스 섬유(a) 및 해당 SEM 사진(b).²²

하여 셀룰로오스 섬유를 제조하고자 하였으며, 이에 제조된 셀룰로오스 섬유의 물성을 분석하기 위하여 Denkendorf 소재의 Institute for Textile Chemistry and Chemical Fibers(ITCF)와 공동 연구를 수행하고 있다.²² 그림 15에서 이온성 액체를 이용하여 제조된 셀룰로오스 섬유다발 및 섬유의 현미경 사진을 도시하였다.

4. 이온성 액체 셀룰로오스 처리기술 전망

본고에서는 이온성 액체를 이용하여 자연계에 존재하는 셀룰로오스를 처리하는 기술에 대한 최근 동향을 살펴보았다. 요약해보면, 현재 다양한 활용 분야에서 가능성을 타진하고 있는 이온성 액체는 셀룰로오스로부터 부가가치가 높은 화학물질을 생산하는데 용매 및 촉매로 활용될 가능성이 매우 높다고 판단된다. 특히, BASF에서 파이프라인 규모에서 이온성 액체를 이용한 셀룰로오스 섬유를 생산하고 있으므로 조만간 상업적인 생산을 하는 경우 그 가능성이 증폭될 것으로 보인다. 셀룰로오스 섬유 이외에도 최근의 바이오연료 생산기술에 이온성 액체가 적용될 가능성이 매우 높다고 판단된다. 최근 BP로부터 재정지원을 받고 출범한 미국 EBI(Energy Biosciences Institute) 연구소에서도 바이오연료 생산에 이온성 액체를 활용하는 연구에 착수하였다는 보고가 있다. 이처럼 자연계에 풍부하게 존재하는 셀룰로오스를 보다 효과적으로 활용하기 위한 이온성 액체 활용기술은 향후 엄청난 발전을 거듭할 것으로 기대된다. 상술한 기술들을 크게 3개로 분류하면 다음과 같다(그림 16).

- 바이오매스 처리기술 : 목질계 바이오매스 내에 존재하는 셀룰로오스를 가장 친환경적이면서 효율적으로 분리하고 이후 셀룰로오스를 고부가가치의 셀룰로오스 제품으로 변환하는데 사용되는 이온성 액체 활용기술

- 셀룰로오스 가수분해기술 : 셀룰로오스를 단당류, 이당류 또는 이들의 혼합물 등으로 전환하는데 있어서, 기존의 촉매인 강산 및 효소를 대체하거나 가수분해 반응의 효율을 향상시키는데 사용가능한 이온성 액체 활용기술

- 단당류 화학적 변환기술 : 셀룰로오스로부터 얻어진 5/6탄당(pentose/hexose) 물질로부터 수소화 반응, 산화 반응, 산촉매 반응 등을 통하여 고부가가치의 화학물질을 생산하는데 적용가능한 이온성 액체 활용기술

이들 셀룰로오스 관련 이온성 액체 활용기술들이 성공적으로 개발되기 위해서는 먼저 저렴한 단가의 이온성 액체 합성 공정이 개발되어야 한다. 또한 이온성 액체를 활용하는 공정에서는 값비싼 이온성 액체를 100%에 가깝게 재활용하는 기술들 또한 개발되어야 할 것이다. 물론 이온성 액체 재활용 공정에서 소모되는 에너지 또한 크지 않아야 할 것이다. 현재 국내 셀룰로오스 관련 이온성 액체 활용기술

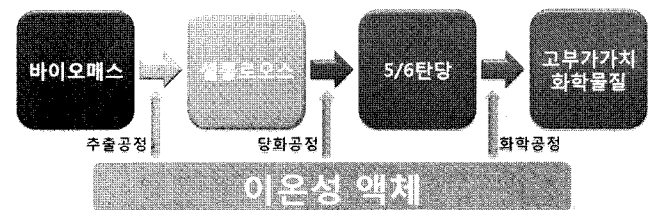


그림 16. Applications of ionic liquids in biomass processing.

은 매우 초보적인 연구 수준에 그치고 있는 실정이나 이온성 액체 합성기술 및 타분야 활용기술 등에 축적되어 있는 국내 역량을 효율적으로 활용한다면 국내 기술개발의 가능성은 높다고 할 수 있다.

참고문헌

1. "Accelerating Ionic Liquid Commercialization", BCS Incorporated (2004), http://chemicalvision2020.org/ionic_liquids.html.
2. P. Wasserscheid and T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
3. N. V. Plechkova and K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 123 (2008).
4. S. Zhu, Y. Wu, Q. Chen, Z. Yu, C. Wang, S. Jin, Y. Ding, and G. Wu, *Green Chem.*, **8**, 325 (2006).
5. O. A. Seoud, A. Koschella, L. C. Fidale, S. Dorn, and T. Heinze, *Biomacromolecules*, **8**, 2629 (2007).
6. R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, and R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 4974 (2002).
7. H. Zhang, J. Wu, J. Zhang, and J. He, *Macromolecules*, **38**, 8272 (2005).
8. J.-P. Mikkola, A. Kirilin, J.-C. Tuuf, A. Pranovich, B. Holmbom, L. M. Kustov, D. Y. Murzin, and T. Salmi, *Green Chem.*, **9**, 1229 (2007).
9. R. C. Remsing, R. P. Swatloski, R. D. Rogers, and G. Moyna, *Chem. Commun.*, 1271 (2006).
10. T. G. A. Youngs, C. Hardacre, and J. D. Holbrey, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 13765 (2007).
11. Y. Fukaya, K. Hayashi, M. Wada, and H. Ohno, *Green Chem.*, **10**, 44 (2008).
12. D. A. Fort, R. C. Remsing, R. P. Swatloski, P. Moyna, G. Moyna, and R. D. Rogers, *Green Chem.*, **9**, 63 (2007).
13. I. Kilpelainen, H. Xie, A. King, M. Granstrom, S. Heikkinen, and D. S. Argyropoulos, *J. Agric. Food Chem.*, **55**, 9142 (2007).
14. A. P. Dadi, S. Varanasi, and C. A. Schall, *Biotech. Bioeng.*, **95**, 904 (2006).
15. C. Li and Z. K. Zhao, *Adv. Synth. Catal.*, **349**, 1847 (2007).
16. H. Shao, J. E. Holladay, H. Brown, and Z. C. Zhang, *Science*, **316**, 1597 (2007).
17. C. Lansalot-Matras and C. Moreau, *Catal. Commun.*, **4**, 517 (2003).
18. C. Moreau, A. Finiels, and L. Vanoye, *J. Mol. Catal. A*, **253**, 165 (2006).
19. Q. Bao, K. Qiao, D. Tomida, and C. Yokoyama, *Catal. Commun.*, **9**, 1383 (2008).
20. D. Klemm, *Comprehensive Cellulose Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
21. M. Masse, K. Massonne, E. Uerdingen, and U. Vagt, *Chem. Files*, **6**, 3 (2006), <http://www.sigma-aldrich.com>.
22. F. Hermanutz, F. Merster, and E. Uerdingen, *Chem. Fibre Inter.*, **6**, 342 (2006).