



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년02월07일
 (11) 등록번호 10-1358967
 (24) 등록일자 2014년01월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B01J 27/04 (2006.01) B01J 27/14 (2006.01)
 C07C 59/185 (2006.01) C07B 41/10 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-0143005
 (22) 출원일자 2011년12월27일
 심사청구일자 2011년12월27일
 (65) 공개번호 10-2013-0074904
 (43) 공개일자 2013년07월05일
 (56) 선행기술조사문헌
 논문:LANGMUI
 논문:TOP CATAL.
 논문:GREEN CHEM.
 논문:CHINES J. CHEM.ENG.

(73) 특허권자
 한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
 (72) 발명자
 황영규
 대전광역시 유성구 가정로 65, 110동 101호 (신성동, 대림두레아파트)
 장중산
 대전 중구 수침로 138, 103동 204호 (태평동, 유등마을쌍용아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인코리아나

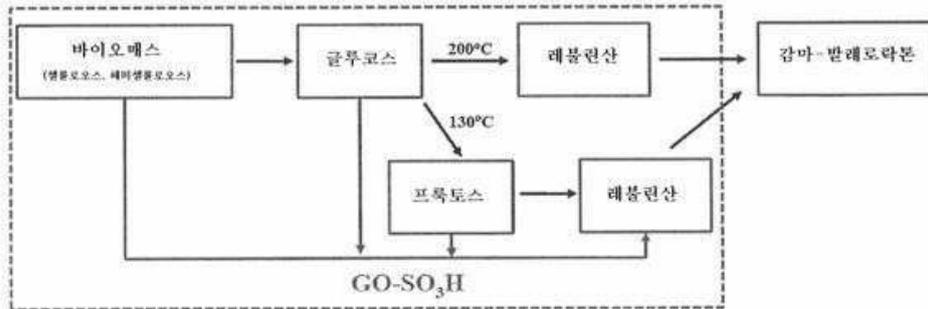
전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 김지우

(54) 발명의 명칭 **바이오매스로부터 레블린산 또는 이의 에스테르 화합물 제조용 촉매 및 이를 이용한 레블린산 또는 이의 에스테르 화합물의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 바이오매스로부터, 바람직하게는 바이오매스로부터 유도된 탄소수 5 또는 6 의 탄수화물로부터 레블린산 또는 이의 에스테르 화합물의 제조시 높은 전환율 및 고선택성을 나타내는 촉매 및 이를 이용한 레블린산 또는 이의 에스테르 화합물의 제조방법에 관한 것이다.



(72) 발명자

윤지웅

대전광역시 유성구 가정로 43, 삼성 108동 205호
(신성동, 한울아파트)

황동원

경기도 안양시 만안구 양화로147번길 7, 동원베네
스트 A 102-403 (박달동)

이우황

경기도 광명시 가림로 150-11, 103동 1703호 (철산
동, 도덕파크타운)

프라빈 판더리나더 우파레

대전광역시 유성구 가정로 87, 403호 (신성동)

특허청구의 범위

청구항 1

카르복실산(-COOH), 술폰산(-SO₃H) 및 인산(-PO₃H₂) 으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 작용기가 결합된 그래핀 산화물을 포함하는, 바이오매스로부터 레블린산 또는 이의 에스테르 화합물 제조용 촉매.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 바이오매스로부터 탄소수 5 또는 6 의 탄수화물을 유도하고, 상기 탄수화물로부터 레블린산 또는 이의 에스테르 화합물을 제조하는 것을 특징으로 하는 레블린산 또는 이의 에스테르 화합물 제조용 촉매.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 바이오매스가 셀룰로오스 또는 헤미셀룰로오스를 포함하는 경우, 그래핀 산화물에 담지되어 결합된 카르복실산(-COOH), 술폰산(-SO₃H) 및 인산(-PO₃H₂) 으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 작용기의 농도는 0.01 내지 20 mmol/g 인 것을 특징으로 하는 레블린산 또는 이의 에스테르 화합물 제조용 촉매.

청구항 4

제 2 항에 있어서, 상기 그래핀 산화물에는 헤테로폴리산, 나이오븀옥사이드(Nb₂O₅), 제올라이트 또는 이들의 복합체가 더 포함되는 것을 특징으로 하는 레블린산 또는 이의 에스테르 화합물 제조용 촉매.

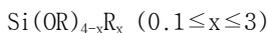
청구항 5

제 2 항에 있어서, 마이크로웨이브 발생 장치를 이용하여 제조되는 것을 특징으로 하는 레블린산 또는 이의 에스테르 화합물 제조용 촉매.

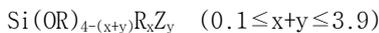
청구항 6

제 1 항에 있어서, 그래핀 산화물에 결합된 작용기의 전구체로서 하기 화학식 1 내지 4 에 의해서 표시되는 유기실란 화합물을 사용하는 것을 특징으로 하는, 레블린산 또는 이의 에스테르 화합물 제조용 촉매.

[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



상기 식에서,

Z는 할로젠 원소이며,

R은 할로젠 원소로 치환되거나 또는 비치환된 C1-C20의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 비닐기, 아미노기, 시아노기 및 머캅토기로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기임.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항의 촉매 하에, 하기의 단계를 순차적으로 포함하는 것을 특징으로 하는, 바이오매스로부터 레블린산 또는 이의 에스테르 화합물의 제조방법:

- i) 셀룰로오스 또는 헤미셀룰로오스로부터 글루코스를 제조하는 단계; 및
- ii) 상기 글루코스로부터 레블린산을 제조하는 단계.

청구항 8

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항의 촉매 하에, 하기의 단계를 순차적으로 포함하는 것을 특징으로 하는, 바이오매스로부터 레블린산 또는 이의 에스테르 화합물의 제조방법:

- i) 셀룰로오스 또는 헤미셀룰로오스로부터 글루코스를 제조하는 단계;
- ii) 상기 글루코스를 프룩토스로 이성질화하는 단계; 및
- iii) 상기 프룩토스로부터 레블린산을 제조하는 단계.

청구항 9

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항의 촉매 하에 바이오매스로부터 레블린산 또는 이의 에스테르 화합물의 제조방법으로서, 상기 촉매는 레블린산 또는 이의 에스테르 화합물의 제조시 180℃ 내지 200℃ 에서 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항의 촉매 하에 바이오매스로부터 레블린산 또는 이의 에스테르 화합물의 제조방법으로서, 마이크로파를 이용하여 반응시키는 것을 특징으로 하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 바이오매스로부터, 바람직하게는 바이오매스로부터 유도된 탄소수 5 또는 6 의 탄수화물로부터 레블린산 또는 이의 에스테르 화합물 제조용 촉매 및 이를 이용한 레블린산 또는 이의 에스테르 화합물의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 바이오매스로부터 유도된 글루코스, 프룩토스 또는 자일로스 등으로부터 레블린산 또는 이의 에스테르 화합물의 제조시 특정 온도에서 높은 전환율 및 고선택성을 나타내는 촉매 및 이를 이용한 레블린산 또는 이의 에스테르 화합물의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 바이오매스는 원래 생태학적 용어로서 생물량 또는 생체량이라 번역될 수 있으며, 동, 식물, 미생물 등의 살아 있는 유기체 양을 의미한다. 따라서, 나무의 줄기, 뿌리, 잎 등이 대표적인 바이오매스이며 죽은 유기물인 유기계 폐기물(폐재, 가축분뇨 등)은 생태학적 의미의 바이오매스에서 제외된다. 그러나, 지구 온난화가 가속되고 "지속가능한 발전"이라는 개념이 도입되면서, 1970년 이후, "생물기원의 물질인 식품, 연료, 자재 및 자원"을 포함하는 것으로 확대되었다.

[0003] 결국, 근래에는 i) "재생 가능한 생물 유래의 유기성 자원"으로 화석자원(석탄, 석유 등)을 제외한 것, ii) 태양에너지를 사용하여 생물이 합성하는 것으로 생명과 태양이 있는 한 고갈되지 않는 자원, iii) 소각되어도 대기 중에 이산화탄소를 증가시키지 않고, "Carbon-Neutral 자원"을 의미하게 되었다. "Carbon-Neutral 자원"이란 연소시켜 발생하는 CO₂ 중의 C와 바이오매스 생육시에 광합성 등에 의해 대기 중에서 제거된 C가 서로 동일한 자원을 일컫는다.

[0004] 바이오매스는 크게 생산계와 폐기물계로 분류할 수 있다. 생산계 바이오매스는 사료작물, 연료작물 등으로 당질류(사탕수수), 전분류, 리그노 셀룰로오스류 등을 들 수 있으며, 폐기물계 바이오매스는 볏짚, 왕겨 등의 농업계, 가축분뇨 등의 축산계, 톱밥 등의 임업계, 식품폐기물, 목초류, 오폐수 등을 들 수 있다.

[0005] 한편, 레블린산은 카르보닐기 및 산기의 활성 관능기를 가짐으로써 생분해성, 비부식성, 다양한 용매에의 용해성 등 우수한 특성을 가지며, 수지 가소제, 특수 화학물질, 제조제, 및 감마-발레로락톤과 2-메틸테트라하이드로푸란 등과 같은 락톤 화합물 및 산소를 포함하는 헤테로고리 화합물을 제조하는 데 사용된다.

[0006] 현재 레블린산 제조를 위한 원료 물질로는 바이오매스인 셀룰로오스-함유 식물 생물 자원이 사용되고 있으며,

이러한 폐기 물질인 셀룰로오스-함유 식물 생물 자원으로부터 레블린산과 같은 유용한 화학물질로 전환하는 것은 매우 바람직한 것이다.

- [0007] 식물 생물 자원으로부터 이러한 레블린산을 제조하기 위한 종래기술은 하기와 같다.
- [0008] 미국등록특허 제5,859,263호에는 스크류 압출기에서 전분, 물, 및 무기산의 혼합물을 압출시켜 레블린산을 제조하는 공정이 기재되어 있다. 사용된 무기산은 염화수소산, 브롬화수소산, 또는 황산이다. 전분은 20~30%의 아밀로오스 함량을 갖는다. 전분은 옥수수, 밀, 쌀, 타피오카 또는 이의 혼합물로부터 얻어진다.
- [0009] 또한, 바이오 리파이너리 과정을 포함하고 균일 촉매(염화수소산, 황산, 효소 등) 또는 불균일 촉매(제올라이트, 클레이, 레진)를 사용하여 레블린산 및 포름산을 제조하는 공정이 기재된 몇몇 문헌이 존재한다. 그러나 이 공정들은 균일 촉매의 경우에는 분리, 재사용성 및 부식성 등의 제약이, 불균일 촉매의 경우에는 낮은 수율 및 긴 반응 시간의 제약이 있다.
- [0010] 공개특허공보10-2004-0105819 에서는 생물자원으로부터 레블린산 에스테르와 포르메이트 에스테르의 혼합물을 제조하는 과정에서 사용하는 촉매로서 무기산, 유기 술폰산, 제올라이트, 황산 등의 산 촉매를 기술하고 있고, 일본 공개특허공보 특개2011-83231 에서는, 식물 유래의 바이오매스를 이용하여 알코올 또는 유기산을 제조하는 과정에서 사용되는 촉매로서, 제올라이트, 알루미늄 등의 무기산 고체 산촉매, 이온교환수지 등에 사용되는 고분자 고체 산촉매 및 비정질 카본등의 탄소계 고체 산촉매를 기술하고 있으며, EP 2 233 477 A1 에서는 프록토스로부터 레블린산을 제조하는 과정에서 사용되는 산촉매로서 산성 이온-교환 수지를 기술하고 있다. 하지만, 이들은 상기에서 언급한 종래의 균일 및 불균일 촉매의 단점을 여전히 포함하고 있어, 분리, 재사용성, 부식성, 낮은 수율 및 긴 반응 시간 등의 문제를 나타낸다. 특히 이온-교환 수지의 경우 150℃ 이상의 고온에서 사용하기는 적당하지 않다.
- [0011] 한편, Adsorption-Enhanced Hydrolysis of β -1,4-Glucan on Graphene-Based Amorphous Carbon Bearing SO₃H, COOH and OH Groups (Langmuir 2009, 25(9), 5068-5075) 에서는, 셀룰로오스의 가수분해 반응에 사용될 수 있는 촉매로 술폰닐(SO₃H), 카르복실(COOH) 및 히드록실(OH)기를 연결시킨 그래핀 시트를 포함하는 비정질 탄소를, Biomass conversion by a solid acid catalyst (Every Environ. SCI., 2010, 3, 601-607) 에서는 높은 지방산의 에스테르화 반응 및 트리글리세리드의 에스테르 교환반응과 셀룰로오스의 가수분해 반응에 사용될 수 있는 촉매로서, 황산기를 함유하는 비정질 탄소를, Selective Hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalyst (GreenChem., 2008, 10, 1033-1037) 에서는 셀룰로오스의 가수분해 반응에 의한 글루코스의 제조과정에서 사용되는 촉매로서 술폰화된 활성탄소 촉매를 기술하고 있다. 그러나, 이 촉매들은 그래핀, 비정질 탄소 또는 활성탄소 자체에 관능기가 연결된 것이므로, sp² 탄소를 포함하는 그래핀 산화물에 작용기를 결합시킨 촉매와 달리, 레블린산을 수득하는 과정에서 기대에 미치지 못하는 전환율 및 선택성을 나타내고, 부산물인 포름산도 다량으로 생성된다.
- [0012] 상술한 종래기술에는 레블린산의 제조과정에서의 부산물, 특히 포름산으로부터 순수 레블린산의 분리 등의 문제점이 있고, 이러한 문제점을 해결하기 위해 바이오매스로부터 레블린산의 제조과정에서 높은 전환율 및 레블린산에 대해 고선택성을 나타내는 촉매가 요구된다.
- [0013] 본 발명자들은 상술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위해 연구를 거듭하였고, 그 결과 바이오매스의 셀룰로오스 또는 헤미셀룰로오스 등으로부터 레블린산 또는 이의 에스테르 화합물을 제조하는 과정에서, 양성자를 제공하는 특정 작용기가 담지된 sp² 탄소를 포함한 그래핀 산화물 촉매를 사용하는 경우, 레블린산 또는 이의 에스테르 화합물에 대해 높은 전환율 및 고선택성을 나타낸다는 것을 알게 되어 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 본 발명의 목적은, 바이오매스로부터 레블린산 또는 이의 에스테르 화합물의 제조시 높은 전환율 및 고선택성을 나타내는 촉매 및 이의 제조방법을 제공하는 데에 있다.
- [0015] 본 발명의 또 다른 목적은, 포름산 등의 부산물로부터 별도의 분리 과정을 필수적으로 필요로 하지 않으며 높은 수율로 바이오매스로부터 레블린산 또는 이의 에스테르 화합물을 수득할 수 있는 방법을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

- [0016] 상기한 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 그래핀 산화물 담지체 및 상기 그래핀 산화물 담지체에 담지된 카르복실산(-COOH), 술폰산(-SO₃H) 및 인산(-PO₃H₂) 으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 작용기를 포함하는, 바이오매스로부터 레블린산 또는 이의 에스테르 화합물 제조용 촉매를 제공한다. 특히 바이오매스가 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스의 경우 저렴한 바이오매스 부산물을 사용할 수 있는 장점이 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시태양에 있어서, 바이오매스로부터 유도된 탄소수 5 또는 6 의 탄수화물로부터 레블린산 또는 이의 에스테르 화합물을 제조하는 것이 바람직하다.
- [0018] 본 발명의 일 실시태양에 있어서, 상기 바이오매스가 셀룰로오스 또는 헤미셀룰로오스를 포함하는 경우 그래핀 산화물 담지체에 담지되어 결합된 카르복실산(-COOH), 술폰산(-SO₃H) 및 인산(-PO₃H₂) 으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 작용기의 농도는 0.01 내지 20 mmol/g 인 것이 바람직하다.
- [0019] 본 발명은, 그래핀 산화물 담지체에 작용기를 결합시키기 위한 유기 전구체로서 유기실란 화합물을 사용할 수 있다.
- [0020] 본 발명에 따른 촉매의 그래핀 산화물 담지체에는 헥세로폴리산, 나이오븀옥사이드(Nb₂O₅), 제올라이트 또는 이들의 복합체가 더 포함될 수 있다.
- [0021] 본 발명에 따른 촉매는 마이크로웨이브 발생 장치를 이용하여 제조될 수 있다.
- [0022] 또한, 본 발명은 상기 촉매 하에 바이오매스로부터 분해 반응에 의한 레블린산 또는 이의 에스테르 화합물의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명은 바이오매스로부터, 바람직하게는 바이오매스로부터 유도된 탄소수 5 또는 6 의 탄수화물로부터 레블린산 또는 이의 에스테르 화합물의 제조시 높은 전환율 및 고선택성을 나타내는 촉매를 제공함으로써, 제조과정에서 생성되는 포름산 등의 부산물로부터 별도의 분리 과정을 필수적으로 필요로 하지 않으며, 바이오매스로부터 레블린산 또는 이의 에스테르 화합물을 고수율로 수득할 수 있다.
- [0024] 또한 본 발명은, 저렴한 바이오매스로부터 고부가 가치를 가지는 레블린산을 고수율로 제조함으로써, 비용 절감의 측면에서 뛰어난 효과를 가지는 것이다.
- [0025] 나아가, 본 발명의 촉매를 사용하여 제조된 레블린산을 상품화하여 넓은 분야에서 다양한 용도로 활용하고, 연구개발에 이용함으로써 산업발전에 이바지할 수 있을 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 하기 상세한 설명 및 청구범위에 기재된 예시적인 실시태양은 제한적인 것으로 의도된 것이 아니다. 본원에 제시된 주제 대상의 사상 또는 범위로부터 벗어남 없이, 다른 실시태양이 이용될 수 있고, 다른 변경이 이루어질 수 있다. 본원에 전반적으로 기재되고 예시된 바와 같이, 본원에 개시된 사항은 매우 광범위하고 상이한 구성으로 배열, 치환, 조합 및 설계될 수 있으며, 이들 모든 구성은 명백하게 고려되고 본 개시의 일부를 이룬다는 점은 용이하게 이해될 것이다.
- [0027] 본 발명에 따른 레블린산 또는 이의 에스테르 화합물 제조용 촉매는 함침법을 사용하는 하기의 단계를 수행하여 제조된다.
- [0028] 그래핀 산화물에 카르복실산(-COOH), 술폰산(-SO₃H) 및 인산(-PO₃H₂) 으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 작용기를 함침법에 의해 담지시켜 결합시키기 위해, 클로로포름 등의 유기 용매에 상기 작용기가 포함된 전구체를 용해시킨다. 작용기는 1 종이 될 수 있고, 2 종 이상의 조합이 될 수도 있다.
- [0029] 상기 작용기 중 술폰산기(-SO₃H) 를 그래핀 산화물에 결합시키기 위한 전구체로는 클로로술폰산(ClSO₃H) 등이 있고, 인산기(-PO₃H₂) 를 결합시키기 위한 전구체로는 인산(H₃PO₄) 등이 있다.
- [0030] 또한, 카르복실산기(-COOH) 를 그래핀 산화물에 결합시키기 위해서는, 황산과 과망간산칼륨(KMnO₄) 를 첨가하여

그래파이트(흑연, Graphite)의 산화 과정 중에 카르복실산기(-COOH)를 생성하는 방법과, 아이소시아네이트 등의 화합물을 처리함으로써 얻는 방법도 있다.

[0031] 한편, 그래파이트 산화물은 옥스포드 화학자 벤자민 C. 브로디에 의해, 그래파이트를 염소산칼륨(KClO₃)과 발연질산(fuming nitric acid)의 혼합물로 처리함으로써 1859년 최초로 제조되었다. 1957년에는 허머스(Hummers)와 오프만(Offeman)이 아직까지 널리 사용되는, 황산(H₂SO₄), 질산나트륨(NaNO₃) 및 과망간산칼륨(KMnO₄)의 혼합물을 사용하는, 더 안전하고, 더 빠르며, 더 효과적인 방법을 개발했다. 최근에는, 황산(H₂SO₄), 인산(H₃PO₄) 및 과망간산칼륨(KMnO₄)을 사용하는, 더 안전하고 더 좋은 방법이 개발되었다.

[0032] 최근에는, 황산 및 과망간산칼륨의 혼합물이 카본 나노튜브의 세로 절개에 사용되었고, 그 결과 산소 원자(=O) 또는 히드록실기(-OH)에 의해 “뚜껑이 덮인(capped)” 가장자리를 가진, 몇몇 원자들 너비의, 미세하고 편평한 그래핀의 띠가 얻어졌다.

[0033] 다음으로, 작용기가 포함된 전구체가 용해된 용액에 그래핀 산화물을 첨가하여 그래핀 산화물에 카르복실산(-COOH), 술폰산(-SO₃H) 및 인산(-PO₃H₂)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 작용기를 결합시킨 후 증발시켜 건조한다. 한편 상기의 그래핀 산화물의 표면 작용기 생성을 위한 개질 방법으로 수열반응, 환류반응, 마이크로파 반응, 음파 반응을 사용할 수 있다.

[0034] 보다 상세하게는 상기 작용기가 포함된 전구체가 용해된 용액에, 그래핀 산화물을 첨가하고 50°C 이상의 온도에서 교반하여 그래핀 산화물 표면에 작용기를 결합시킨 후, 회전 증발기 등을 이용하여 함침법에 의해 물을 증발시킨다.

[0035] 상술한 바와 같이, 그래핀 산화물에 카르복실산(-COOH), 술폰산(-SO₃H) 및 인산(-PO₃H₂)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 작용기를 갖는 전구체를 결합시킨 촉매 분말을 제조한 후, 25 내지 200°C 온도에서 12시간 동안 건조 과정을 수행할 수 있다.

[0036] 바람직하게는, 에탄올 등의 알코올에 그래핀 산화물을 첨가하고, 초음파 발생기를 이용하여 그래핀 산화물을 박리시키고, 클로로포름 등의 유기용매에 작용기의 전구체를 용해시킨 용액을 상기 박리된 그래핀 산화물을 함유하는 용액에 첨가할 수 있다.

[0037] 또한, 바람직하게는 마이크로웨이브 발생 장치 등을 이용하여 반응을 진행시킬 수 있으며, 필터 후 얻어진 분말을 건조한다.

[0038] 상술한 본 발명의 촉매의 제조방법에 따르는 경우, 그래핀 산화물 담지체 및 상기 그래핀 산화물 담지체에 담지되어 결합된 카르복실산(-COOH), 술폰산(-SO₃H) 및 인산(-PO₃H₂)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 작용기를 포함하는, 바이오매스로부터 레블린산 또는 이의 에스테르 화합물 제조용 촉매를 제조할 수 있다.

[0039] 또한, 본 발명에 따른 촉매가 적용될 수 있는 레블린산의 에스테르 화합물로는 알킬레블리레이트 등이 있으며, 바람직하게는 메틸레블리레이트가 될 수 있다.

[0040] 본 발명의 일 실시태양에 있어서, 상기 바이오매스가 셀룰로오스 또는 헤미셀룰로오스를 포함하는 경우 그래핀 산화물 담지체에 담지되어 결합된 카르복실산(-COOH), 술폰산(-SO₃H) 및 인산(-PO₃H₂)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 작용기의 농도는 0.01 내지 20 mmol/g 인 것이 바람직하다.

[0041] 작용기의 농도가 0.01 mmol/g 미만인 경우, 산성이 약하여 탄수화물이 분해되기 어렵고, 20 mmol/g 초과인 경우, 레블린산 이외에 기타 산(포름산)이 다량으로 발생하여 레블린산의 정제에 어려움이 있고, 비용이 소요되는 등의 문제가 있다.

[0042] 한편, 그래핀 산화물 담지체에 담지되어 결합되는 작용기의 전구체 중에서, 유기 전구체로는 하기 화학식 1 내지 4에 의해서 표시되는 유기실란 화합물을 사용할 수 있으나, 제한된 것은 아니다.

[0043] [화학식 1]

[0044] Si(OR)_{4-x}R_x (0.1 ≤ x ≤ 3)

[0045] [화학식 2]

[0046] $\text{Si}(\text{OR})_{4-(x+y)}\text{R}_x\text{Z}_y$ ($0.1 \leq x+y \leq 3.9$)

[0047] [화학식 3]

[0048] $\text{Si}(\text{OR})_{4-x}\text{R}_x\text{Si}$ ($0.1 \leq x \leq 3$)

[0049] [화학식 4]

[0050] $\text{Si}(\text{OR})_{4-(x+y)}\text{R}_x\text{Z}_y\text{Si}$ ($0.1 \leq x+y \leq 3.9$)

[0051] 상기 식에서,

[0052] Z는 할로겐 원소이며,

[0053] R은 할로겐 원소로 치환되거나 또는 비치환된 C1~C20의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 비닐기, 아미노기, 시아노기 및 머캅토기(-SH)로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기이다. 바람직한 탄소수는 3-7이 적당하다.

[0054] 유기실란 화합물은, 바람직하게는 3-머캅토프로필트리에톡시실란이 될 수 있다.

[0055] 그래핀 산화물에 작용기를 결합시키기 위해서는, 톨루엔 등의 유기용매에 상술한 유기실란 화합물 및 그래핀 산화물을 첨가한 후, 교반하여 반응시키고결과된 분말을 물 및/또는 알코올을 이용하여 세척하고 건조한다.

[0056] 톨루엔 등의 유기용매에 포함된 상기 유기실란 화합물의 농도는, 그래핀 산화물의 히드록시(OH) 기의 몰수에 약 3 배에 해당하는 몰수인 것이 바람직하다.

[0057] 상술한 본 발명에서는, 본 발명의 촉매 존재하에서, 바이오매스로부터 유도된 탄소수 5 또는 6 의 탄수화물로부터 레블린산 또는 이의 에스테르 화합물을 제조하는 것이, 고수율로 레블린산을 수득할 수 있다는 측면에서 바람직하다.

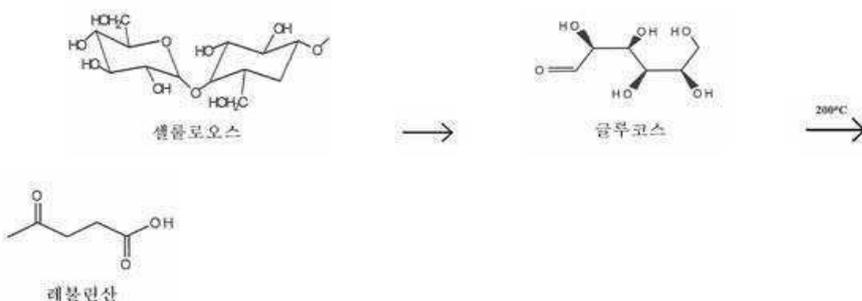
[0058] 바이오매스로부터 유도된 탄소수 5 또는 6 의 탄수화물은 바람직하게는 글루코스, 프룩토스 또는 자일로스가 될 수 있다.

[0059] 본 발명의 촉매 존재하에서 레블린산을 제조하기 위하여 하기 1) 의 과정 및 2) 의 과정 중 하나를 포함할 수 있다.

[0060] 하기 1) 의 과정 및 2) 의 과정에 따르면, 본 발명의 촉매 존재하에서 셀룰로오스로부터 글루코스가 얻어진다.

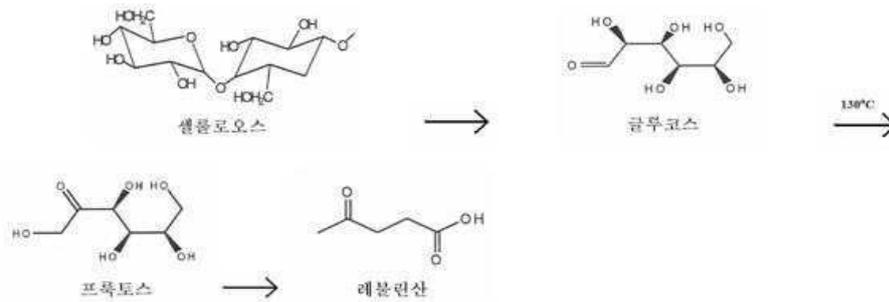
이 때, 반응온도를 약 200℃ 로 조절하면 글루코스로부터 레블린산을 수득할 수 있고, 반응온도를 약 130℃ 로 조절하면 글루코스로부터 프룩토스로 이성질화 반응이 일어나서, 프룩토스로부터 최종적으로 레블린산을 수득할 수 있다. 일반적으로 바이오매스의 분해반응의 용매로는 물을 사용한다.

[0061] 1)



[0062]

[0063] 2)



[0064]

[0065] 바람직하게는, 글루코스, 프룩토스, 자일로스 등의 탄소수 5 또는 6 의 탄수화물에 대해 반응온도를 180℃ 내지 200℃ 로 조절함으로써 레블린산을 고수율로 수득할 수 있다.

[0066] 또한, 글루코스, 프룩토스, 자일로스 등의 탄소수 5 또는 6 의 탄수화물로부터, 수열 반응을 이용하여 레블린산을 제조할 수 있다.

[0067] 바람직하게는 마이크로웨이브 발생 장치 등을 통해 마이크로파를 이용하여 반응시켜 레블린산을 더욱 고수율로 제조할 수 있다.

[0068] 한편, 물이 아닌 용매를 사용할 경우 메탄올, 에탄올 및 부탄올등의 알코올을 사용할 수 있다. 카르복실산 (-COOH), 술폰산(-SO₃H) 및 인산(-PO₃H₂) 등의 브렌스테드 산이 담지되어 결합된 그래핀 산화물 촉매를 사용하여 바이오매스의 분해반응을 수행할 때, 용매로 알코올을 사용함으로써 최종적인 생성물로 레블린산 에스테르를 획득할 수 있다.

[0069] 하기 실시예를 통해 본 발명의 주제의 특징과 장점들을 추가로 설명하고자 하나, 하기 실시예에 제한되는 것은 아니다. 본 발명의 주제는 본원에 기재된 특정 실시태양 및 실시예에 제한되는 것으로 여겨져서는 아니 된다. 본 개시의 관점에서, 다양한 예시적인 실시태양 및 실시예 외에도, 당업자는 본원에 개시된 일부 구성의 변형, 치환, 부가 및 그들의 조합이 가능함을 용이하게 인식할 수 있을 것이다.

[0070] **[실시예 1]** 글루코스로부터 분해 반응을 통한 레블린산의 제조 [촉매: SO₃H/그래핀 산화물]

[0071] 클로로포름(CHCl₃) 100 ml에 클로로로술폰산(ClSO₃H) 1g을 용해시킨 용액에 그래핀 산화물을 2g 첨가하여 교반시킨 용액을 준비하였다. 이 용액을 회전 증발기(rotary evaporizer)를 이용하여 70 ℃에서 함침법을 이용하여 물의 증발 과정을 수행하였다. 이후, 수득된 분말을 110 ℃로 10 시간 동안 건조시켰다. 500 ml의 스테인리스강 압력 용기에 탈이온수 200 ml에 20g의 글루코오스를 용해시킨 용액에 상기 수득된 분말(GO-SO₃H)을 0.5g 첨가하여 200 ℃에서 2 시간 동안 교반하였다. 반응 후 생성된 레블린산과 포름산의 농도를 HPLC와 Suger-pack 컬럼을 이용하여 계산하였다.

[0072] 담지된 술폰산기의 농도와 작용기의 농도는 하기 표 1 에 나타냈다. 다양한 온도에서의 실험 결과는 하기 표 2 에 나타내었으며, 이를 참조하면 본 발명 촉매는 180℃ 에서도 우수한 반응성과 선택성을 나타내고 있으나, 특히, 200℃ 에서 가장 높은 반응성과 선택성을 나타내었다.

[표 1]

물질	전체 관능기 밀도 (mmol/g)	-OH 또는 다른 관능기 밀도 (mmol/g)	-COOH 기 밀도 (mmol/g)	-SO ₃ H 기 밀도 (mmol/g)
그래핀 산화물	1.6	0.9	0.7	-
GO-SO ₃ H	2.41	0.81	0.4	1.2

[0073]

[표 2]

촉매	공급원료	온도 (°C)	자동 압력 (Bar)	전환율 (%)	선택성 (%)		
					레블린산	포름산	프록토스
GO-SO ₃ H	글루코스	100	1	4	-	-	78
GO-SO ₃ H	글루코스	150	6	16	-	-	59
GO-SO ₃ H	글루코스	180	19	63	67	26	5
GO-SO ₃ H	글루코스	200	24	89	92	-	-
그래핀 산화물	글루코스	200	10	19	67	6	0

[0074]

[0075] 상기 표 2 에 나타난 것처럼, 본 발명의 촉매는 반응 개시 후 2 시간 이내에 글루코스로부터 레블린산을 최대 82% 의 수율로 제공하는 것을 확인하였고, 단순히 그래핀 산화물을 촉매로 사용한 경우 수율이 약 13% 인 것과 비교하여 본 발명의 촉매를 사용할 경우, 레블린산을 현저히 높은 수율로 수득할 수 있음을 확인하였다.

[0076] **[실시예 2]** 셀룰로오스로부터 분해 반응을 통한 레블린산의 제조 [촉매: SO₃H/그래핀 산화물]

[0077] 상기 촉매를 실시예 1 에서와 동일한 방법으로 제조하였다. 다만 반응물을 글루코스에서 셀룰로오스로 교체 하여 200°C에서 실시예 1 과 동일한 방법으로 반응을 수행하였고, 그 결과를 하기 표 3 에 나타내었다.

[표 3]

촉매	공급원료	온도 (°C)	자동 압력 (Bar)	수율(몰 %)	
				레블린산	포름산
GO-SO ₃ H	셀룰로오스	200	14	39	46

[0078]

[0079] 상기 표 3 에서는 본 발명의 촉매를 이용하여 셀룰로오스로부터 직접 레블린산을 수득함으로써, 반응 단계를 줄 일 수 있어 매우 경제적인 촉매전환 공정임을 확인하였다.

[0080] **[실시예 3]** 프록토스로부터 분해 반응을 통한 레블린산의 제조 [촉매: SO₃H/그래핀 산화물]

[0081] 상기 촉매를 실시예 1 에서와 동일한 방법으로 제조하였다. 다만 반응물을 글루코스에서 프록토스로 교체 하여 200 °C에서 실시예 1 과 동일한 방법으로 반응을 수행하였고, 그 결과를 하기 표 4 에 나타내었다. 촉매 의 성능을 비교하기 위해 활성탄(Activated carbon)을 이용하여 비교 실험을 진행하였다.

[0082] 표 4 를 보면 SO₃H/그래핀 산화물 촉매에서 활성탄보다 높은 레블린산 수율을 나타내었고, 포름산에 있어서는, 더 낮은 수율을 나타내었다. 이로부터, 프록토스로부터 레블린산을 수득할 때에도 본 발명의 촉매를 사용함으로써 종래의 촉매를 사용하는 것보다 더 우수한 수율로 레블린산을 얻을 수 있음을 확인하였다.

[표 4]

촉매	공급원료	온도 (°C)	자동압력 (Bar)	수율(몰 %)	
				레블린산	포름산
GO-SO ₃ H	프록토스	200	24	67.3	15.6
활성탄	프록토스	200	24	40.2	20.2

[0083]

[0084]

[실시예 4] 글루코스로부터 분해 반응을 통한 레블린산의 제조 [촉매: H₂PO₃/그래핀 산화물]

[0085]

클로로포름(CHCl₃) 100 ml에 인산(H₃PO₄) 1g을 용해시킨 용액에 그래핀 산화물 2g 첨가하여 교반시킨 용액을 준비하였다. 이 용액을 회전 증발기(rotary evaporizer)를 이용하여 70 °C에서 합침법을 이용하여 물의 증발 과정을 수행하였다. 이후, 수득된 분말을 110°C 로 10 시간 동안 건조시켰다. 500 ml의 스테인리스강 압력 용기에 탈이온수 200 ml에 20g의 글루코스를 용해시킨 용액에 상기 수득된 분말(GO-H₂PO₃)을 0.5g 첨가하여 200 °C에서 2 시간 동안 교반하였다. 반응 후 생성된 레블린산과 포름산의 농도를 HPLC와 Suger-pack 컬럼을 이용하여 계산하였다.

[0086]

실험 결과는 하기 표 5 에 나타내었으며, 이를 참조하면 본 실시예의 촉매는 200°C에서 실시예 1에서 제조한 촉매보다는 낮은 반응성과 선택성을 보임을 알 수 있다. 하지만 하기 표 8 및 9 에서 확인할 수 있듯이, 종래의 상업용 촉매보다는 높은 반응성 및 선택성을 나타내고 있다.

[표 5]

촉매	공급원료	온도 (°C)	자동 압력 (Bar)	전환율 (%)	선택성 (%)		
					레블린산	포름산	프록토스
GO-SO ₃ H	글루코스	200	24	89	92	-	-
GO-H ₂ PO ₃	글루코스	200	23	71	68	-	20

[0087]

[0088]

[실시예 5] 글루코스로부터 분해 반응을 통한 레블린산의 제조 [촉매: SO₃H/그래핀 산화물/3-머캅토프로필트리에톡시실란]

[0089]

수산화칼륨(KOH, pH=10.6) 수용액에 그래핀 산화물을 첨가한 45°C 에서 2시간 동안 교반 한 후 증류수로 세척하였다. 그 후 3-머캅토프로필트리에톡시실란이 포함된 톨루엔 70ml에 처리된 그래핀 산화물을 1g 첨가한 후 110°C 에서 6시간 동안 교반하였다. 이를 물과 에탄올을 이용하여 세척하고 건조하였다. 여기서 톨루엔에 포함된 3-머캅토프로필트리에톡시실란의 농도는 그래핀 산화물의 히드록시기(OH) 의 몰수에 약 3 배에 해당하는 몰수로 첨가하였다. 머캅토기(SH) 로 기능화된 그래핀 산화물을 과산화수소(H₂O₂)로 60°C 에서 24시간 동안 산화시켜 술폰산기(-SO₃H) 를 포함한 산촉매를 제조할 수 있었다. 이 후 에탄올과 물을 이용하여 세척 후 건조하였다. 상기 촉매를 실시예 1 에서와 동일한 방법으로 반응을 수행하였다.

[0090]

그 결과, 3-머캅토프로필트리에톡시실란을 전구체로 사용하여 술폰산기(-SO₃H) 를 그래핀 산화물에 담지시키는 경우에도 직접적으로 술폰산기(-SO₃H) 를 그래핀 산화물에 담지시키는 경우와 같이, 여전히 우수한 전환율(~80%) 과 선택성 (80%)으로 레블린산을 수득할 수 있었다.

[0091]

[실시예 6] 글루코스로부터 분해 반응을 통한 레블린산의 제조 [촉매: SO₃H/그래핀 산화물/MW]

[0092]

에탄올에 그래핀 산화물을 첨가한 후 초음파발생기(Sonicator)를 이용하여 2시간 동안 그래핀 산화물을 박리(exfoliation) 시켰다. 클로로포름(CHCl₃) 200 ml에 클로로로술폰산(CISO₃H) 2.5g을 용해시킨 용액에 박리

된 그래핀 산화물을 5g 첨가하여 교반시킨 용액을 준비하였다. 이 용액을 마이크로웨이브 발생 장치를 이용하여 70℃ 에서 2시간 동안 교반하였다. 필터 후 얻어진 분말을 110℃ 로 10 시간 동안 건조시켰다.

[0093] 500 ml의 스테인리스강 압력 용기에 탈이온수 200 ml에 20g의 글루코오스를 용해시킨 용액에 상기 수득된 분말 (GO-SO₃H-MW)을 0.5g 첨가하여 200 ℃에서 4 시간 동안 교반하였다. 반응 후 생성된 레블린산과 포름산의 농도를 HPLC와 Suger-pack 컬럼을 이용하여 계산하였다.

[0094] 실험 결과는 하기 표 6 에 나타내었으며, 이를 참조하면 본 실시예의 촉매는 200℃ 에서 실시예 1 에서 제조한 촉매보다 높은 선택성과 빠른 반응성을 보임을 알 수 있다.

[표 6]

촉매	공급원료	온도 (°C)	반응시간 (h)	자동 압력 (Bar)	전환율 (%)	선택성 (%)		
						레블린산	포름산	프룩토스
GO-SO ₃ H	글루코스	200	4	24	89	86	6	-
GO-SO ₃ H	글루코스	200	24	26	91	84	7	-
GO-SO ₃ H-MW	글루코스	200	4	26	95	86	9	-

[0095]

[0096] [실시예 7] 글루코스로부터 분해 반응을 통한 레블린산의 제조 [촉매: SO₃H/그래핀 산화물/MW]

[0097] 상기 촉매를 실시예 6 에서와 동일한 방법으로 제조하였다. 다만 스테인리스강 압력 용기에서 스테인리스강 압력 마이크로웨이브 (Microwave) 발생 장치로 교체하여 200℃에서 실시예 6 과 동일한 방법으로 반응을 수행하였고, 그 결과를 하기 표 7 에 나타내었다.

[0098] 하기 표 7 에서 알 수 있듯이, 술폰산기(-SO₃H) 가 담지된 그래핀 산화물 촉매를 사용하더라도, 수열 반응을 이용하여 레블린산을 제조하는 것보다 마이크로파를 이용하여 레블린산을 제조하는 것이 더 우수한 전환율과 선택성을 나타내었다.

[표 7]

촉매	공급원료	온도 (°C)	반응 방법	자동 압력 (Bar)	전환율 (%)	선택성 (%)		
						레블린산	포름산	프룩토스
GO-SO ₃ H	글루코스	200	수열	24	89	86	6	-
GO-SO ₃ H-MW	글루코스	200	수열	26	95	86	9	-
GO-SO ₃ H-MW	글루코스	200	마이크로파	26	98	90	6	-

[0099]

[0100] [비교예 1] 글루코스로부터 분해 반응을 통한 레블린산의 제조

[0101] 상업용 촉매(Amberlyst-36, HY, 활성 탄소)를 이용하여 실시예 1에서와 동일한 방법으로 반응 실험을 진행하였다. 다만 반응 온도를 Amberlyst-36은 130 ℃ 에서 진행하였고 나머지는 200℃ 에서 실시예 1과 동일한 방법으로 반응을 수행하였고, 그 결과를 하기 표 8 에 나타내었다.

[표 8]

촉매	공급원료	온도 (°C)	자동 압력 (Bar)	전환율 (%)	선택성 (%)		
					레블린산	포름산	프록토스
Amberlite-36	글루코스	130	2	7	-	-	72
HY(CBV 780)	글루코스	200	16	46	31	42	4
활성 탄소	글루코스	200	18	32	37	44	7
C-SO ₃ H	글루코스	200	19	41	15	5	59

[0102]

[0103]

실시에 1 의 표 2 및 상기 표 8 을 참조하면, 본 발명에 따라 실시예 1에서 제조된 촉매(GO-SO₃H)를 사용하여 글루코스로부터 분해 반응을 수행하여 레블린산을 제조한 결과, 180°C 및 200°C 에서 높은 전환율과 선택성을 나타낸 반면, 본 발명의 촉매가 아닌, 상업용 촉매를 사용하거나 탄소에 직접적으로 술폰산기(-SO₃H) 가 연결된 촉매를 사용한 비교예 1 은, 레블린산에 대해 낮은 전환율과 선택성을 나타내는 것을 알 수 있었다.

[0104]

본 발명의 촉매 및 다른 촉매들에 대해 글루코스 또는 프록토스 분해 반응 결과를 정리하여 하기 표 9 로 나타내었다.

[표 9]

촉매	공급원료	온도 (°C)	자동 압력 (Bar)	전환율 (%)	선택성 (%)		
					레블린산	포름산	프록토스
그래핀 산화물	글루코스	200	10	19	67	6	0
Amberlite-36	글루코스	130	2	7	-	-	72
HY(CBV 780)	글루코스	200	16	46	31	42	4
활성 탄소(AC)	글루코스	200	18	32	37	44	7
AC-SO ₃ H	글루코스	200	19	47	9	3	74
GO-SO ₃ H	글루코스	200	24	91	88	8	-
GO-SO ₃ H	프록토스	200	24	91	74	16	10*

(반응 조건: 글루코스-물 200ml 에 30g 첨가, 촉매-0.5g, 반응

시간-2 시간, *미지수)

[0105]

[0106]

상기 표 9 로부터, 본 발명의 촉매가 작용기가 담지되지 않은 그래핀 산화물과 비교하여 90% 이상의 전환율 및 80% 이상의 선택성으로 뛰어난 레블린산 수율을 나타내며, 그 밖의 다른 종래의 상업용 촉매들인 Amberlite-36, HY(CBV 780), 활성 탄소(AC), AC-SO₃H 과 비교하여서도 레블린산을 제조함에 있어서 현저히 우수한 전환율 및 선택성을 가짐을 확인할 수 있다. 또한, 부산물로서 포름산 역시 본 발명의 촉매를 사용하였을 때, 극히 소량만이 생성됨을 알 수 있다.

[0107]

이는, 기존의 촉매들로부터 결코 얻을 수 없는 결과이며, 누구도 인식하지 못했던 기술로서, 본 발명자들은 양성자를 제공하는 특정 작용기가 담지된 sp² 탄소를 포함한 그래핀 산화물 촉매를 사용하여 레블린산을 고수율로 얻을 수 있는 새로운 방법을 발견한 것이다.

[0108]

이상으로부터, 본 발명의 다양한 실시태양은 예시의 목적으로 본원에 기재된 것이고, 본 발명의 범위 및 사상으로부터 벗어남 없이 다양한 변형이 이루어질 수 있다는 점은 이해될 것이다. 따라서, 본원에 개시된 다양한 실시태양은 제한적인 것으로 의도된 것이 아니며, 그 진정한 범위 및 사상은 하기 청구범위에 나타난다.