



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년02월17일
 (11) 등록번호 10-1363471
 (24) 등록일자 2014년02월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B01J 31/02 (2006.01) C07D 307/48 (2006.01)
 B01J 35/02 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0112432
 (22) 출원일자 2012년10월10일
 심사청구일자 2012년10월10일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020090115735 A
 JP05015785 A

(73) 특허권자
 한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
 (72) 발명자
 한요한
 대전 유성구 어은로 57, 110동 506호 (어은동, 한빛아파트)
 김형록
 대전 유성구 가정로 306-6, 6동 207호 (도룡동, 대덕연구단지타운하우스)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 이원희

전체 청구항 수 : 총 10 항

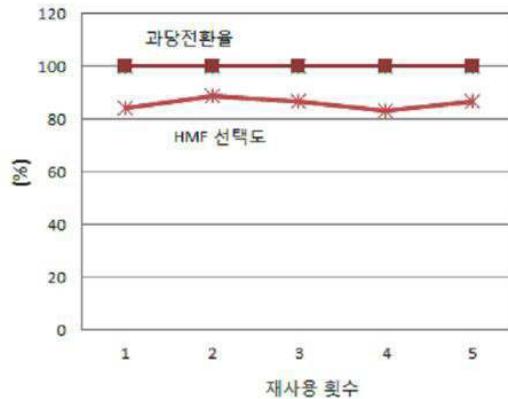
심사관 : 김지우

(54) 발명의 명칭 **술폰화 페닐실록산 고체산 촉매, 이의 제조방법, 및 이를 이용한 5-히드록시메틸푸르푸랄의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매의 제조방법, 이에 따라 제조된 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매 및 이를 이용한 과당으로부터 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)의 제조방법에 관한 것이다. 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매의 다양한 제조법을 통해 제조된 촉매를 과당의 탈수반응에 적용하여 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)를 선택적으로 제조할 수 있다. 최적화된 합성방법에 의해 제조된 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매물질은 촉매활성과 안정성이 매우 우수하며, 반응후 분리 재사용할 수 있고 연속반응식 공정에서도 우수한 활성과 안정성을 제공함으로써 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)의 효율적인 제조방법을 제공할 수 있다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

유광희

충남 천안시 동남구 용곡5길 37-6, 106동 1302호
(용곡동, 용곡우림필리아파트)

조경호

경기 안성시 미양면 보촌3길 8-5

이정호

대전 유성구 어은로 57, 117동 402호 (어은동, 한
빛아파트)

이기인

대전 유성구 어은로 57, 113동 305호 (어은동, 한
빛아파트)

레 녹 특

대전시 유성구 신성동 19

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	SI-1201
부처명	기획예산처
연구사업명	정부출연 일반사업
연구과제명	나노촉매 플랫폼 기술 기반구축사업
기 여 율	1.8/2
주관기관	한국화학연구원
연구기간	2012.01.01 ~ 2012.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	KK-1201-B0
부처명	산업기술연구회
연구사업명	기관고유사업
연구과제명	그린화학 촉매기술의 설계 및 공정기술 개발
기 여 율	0.2/2
주관기관	한국화학연구원
연구기간	2012.01.01 ~ 2012.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

페닐트리알콕시실란(PTAS) 및 디페닐디알콕시실란(DPDAS)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 실리콘 단량체로 제조되는 페닐실록산 구조체; 및

상기 페닐실록산 구조체의 페닐기에 도입되는 술폰산(SUL)을 포함하되,

상기 페닐트리알콕시실란(PTAS) 및 디페닐디알콕시실란(DPDAS)에서 알콕시는 C₁₋₄의 직쇄 또는 측쇄의 알콕시이고,

상기 페닐트리알콕시실란(PTAS), 디페닐디알콕시실란(DPDAS) 및 술폰산(SUL)은 페닐트리알콕시실란(PTAS) 1.0 몰비를 기준으로 디페닐디알콕시실란(DPDAS) 0 내지 1.0 몰비이고, 술폰산(SUL)은 0.5 내지 2.0 몰비인 것을 특징으로 하는 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매.

청구항 2

페닐트리알콕시실란(PTAS) 및 디페닐디알콕시실란(DPDAS)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 실리콘 단량체를 산성수용액에 첨가하여 페닐실록산 구조체를 제조하는 단계(단계 1); 및

상기 페닐실록산 구조체가 갖는 페닐기를 술폰화하는 단계(단계 2);

를 포함하는 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매의 제조방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 실리콘 단량체는 테트라알콕시실란을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매의 제조방법.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 산성수용액은 염산 수용액인 것을 특징으로 하는 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매의 제조방법.

청구항 5

제 2 항에 있어서,

상기 단계 1에서 물은 상기 단량체에 대하여 0.1 내지 1.0의 부피비로 도입되고, 산은 상기 단량체에 대하여 0.1 내지 4.0의 부피비로 도입되어 25 내지 60 °C에서 30 분 내지 4 시간 동안 반응하는 것을 특징으로 하는 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매의 제조방법.

청구항 6

페닐트리알콕시실란(PTAS) 및 디페닐디알콕시실란(DPDAS)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 실리콘 단량체로 제조되는 페닐실록산 구조체; 및

상기 페닐실록산 구조체의 페닐기에 도입되는 술폰산(SUL)을 포함하되,

상기 페닐트리알콕시실란(PTAS) 및 디페닐디알콕시실란(DPDAS)에서 알콕시는 C₁₋₄의 직쇄 또는 측쇄의 알콕시이고,

상기 페닐트리알콕시실란(PTAS), 디페닐디알콕시실란(DPDAS) 및 술폰산(SUL)은 페닐트리알콕시실란(PTAS) 1.0 몰비를 기준으로 디페닐디알콕시실란(DPDAS) 0 내지 1.0 몰비이고, 술폰산(SUL)은 0.5 내지 2.0 몰비인 것을 특징으로 하는 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF) 제조용 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매.

청구항 7

과당을 용매에 용해시켜 반응용액을 준비하는 단계(단계 1); 및

상기 단계 1에서 준비한 반응용액과 제 1 항의 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매를 접촉하여 탈수반응시키는 단계(단계 2);

를 포함하는 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매를 이용한 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)의 제조방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 용매는 이소프로필알코올, 디메틸설폭사이드, 물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매를 이용한 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)의 제조방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 단계 2의 탈수반응은 80 ℃ 내지 150 ℃에서 0.5 기압 내지 1기압으로 30 분 내지 4 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매를 이용한 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)의 제조방법.

청구항 10

제 7 항에 있어서, 상기 단계 2의 탈수반응은 80 내지 150 ℃의 온도범위에서 촉매 부피를 기준으로 과당 반응용액을 시간당 0.1 내지 5.0 부피비로 공급하는 상대적인 공급속도로 반응기를 연속적으로 통과시키면서 수행되는 것을 특징으로 하는 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매를 이용한 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매, 이의 제조방법, 및 이를 이용한 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 화석 탄소자원은 현대 문명을 지탱하는 연료와 화학제품 생산에 필요한 기본 원료로 사용되고 있다. 그러나 화석 탄소자원은 일반적으로 재사용이 불가능하고, 매장량이 제한되며, 화석자원을 이용할 때 비가역적으로 발생하는 이산화탄소는 지구 온난화의 주원인이다. 이러한 화석연료의 문제점을 극복할 수 있는 기술개발이 세계적인 관심분야로 떠오르고 있다.

- [0003] 바이오매스(Biomass)는 이러한 화석 탄소자원의 감소를 극복할 수 있는 유용한 대체자원이다. 바이오매스는 동물이나 식물, 미생물의 유기물 총량을 뜻하는 용어로서 전분질계, 셀룰로오스계, 당질계, 단백질계, 유기성 도시 폐기물 등을 포함하는 재생가능한 탄소 자원을 통칭한다. 바이오매스 자원의 장점은 화석 탄소자원과 달리 고갈되지 않는다는 점이다. 바이오매스로부터 유용한 화학산업 물질을 제조함으로써 지속 가능한 새로운 그린화학 산업의 기반을 제공할 수 있다. 특히 식물 자원으로부터 공급 가능한 당질 물질을 다양한 화학물질로 변환하는 생물 화학적인 전환기술은 가까운 장래에 실현 가능한 중요한 기술 분야로 인식되고 있다.
- [0004] 5-HMF(5-히드록시메틸푸르푸랄, 5-hydroxymethylfurfural) 화합물은 과당이나 포도당 등으로 부터 제조가 가능하고 다른 유용한 화합물로 변환이 용이한 화학산업 기반물질로서 주목을 받고 있다. 5-HMF(5-히드록시메틸푸르푸랄, 5-hydroxymethylfurfural) 화합물은 알데히드 작용기와 알코올 작용기, 반응성이 큰 퓨란고리로 구성된 물질로서 다양한 화학적 특성과 반응 적용이 가능한 화합물로서 산화반응에 의한 디카르보닐산퓨란(FDCA, Furandicarboxylic acid), 환원반응에 의한 디메틸퓨란(Dimethyl furan), 아민화 반응에 의한 2,5-디메틸아민퓨란 (2,5-dimethylaminofuran), 에틸렌이나 에탄올 등과 디엘스-알더 반응(Diels-Alder reaction) 을 진행하여 파라-자일렌 등으로 전환이 가능하다.
- [0005] 따라서 5-HFM을 다양한 화학물질로 전환하여 현재 석유화학 산업에서 생산 및 이용되고 있는 방향족 디카르복실산이나 디아민, 디알킬 화합물을 대체할 수 있는 가능성이 있는 화합물로 연구되고 있다. 특별히 2,5-디메틸퓨란(DMF) 화합물은 에탄올에 비하여 에너지 밀도가 40% 정도 높아 화석연료를 대체하는 상업적 연료로서 개발되고 있다. 또한 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)은 에스테르, 에테르 등의 유도체 등의 정제 화학약품, 의약품을 생산하는 매우 가치 있는 중간 원료 물질로 사용될 수 있다.
- [0006] 과당에서 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)을 제조하는 과정은 과당 1 분자에서 3 분자의 물이 빠지는 탈수반응을 거친다. 과당의 탈수반응을 통하여 5-HMF(5-히드록시메틸푸르푸랄, 5-hydroxymethylfurfural) 화합물을 제조하는 방법은 균일계 촉매이용 방법과 불균일계 촉매이용 방법으로 구분할 수 있다. 일반적으로 균일계 과당 탈수반응에서는 탈수 반응이 분자수준에서 균일한 탈수반응이 일어나기 때문에 촉매 활성이 높다.
- [0007] 특허문헌 1에 따르면, 황산과 옥살산을 균일 산촉매로 사용하여 과당을 포함하는 탄화수소로부터 5-HMF(5-히드록시메틸푸르푸랄, 5-hydroxymethylfurfural)를 제조하는 기술에 대한 보고가 이루어졌다. 그러나 균일 촉매를 사용하는 경우 사용한 촉매와 생성물 사이의 분리가 어려워 반응 공정이 복잡해짐에 따른 설비투자가 증가하고 일부 촉매의 손실은 불가피하다. 또한 무기산과 같은 균일계 산촉매는 부식성이 크기 때문에 반응기를 부식에 따른 적용 제한성 및 공정설비의 비용을 증가시키는 문제점이 있다.
- [0008] 이에 반하여 불균일계 과당 탈수반응에 고체산 촉매를 적용하는 방법은 반응기를 부식시킬 우려가 없고 반응 후에 촉매의 회수, 재사용하거나 장시간 연속 사용이 가능하기 때문에 균일 촉매를 적용하는 방법에 비해 공정 적용이 용이하며, 연속 공정에 적용할 수 있어 산업적 활용 가치면에서 더 큰 장점이 있다.
- [0009] 과당으로부터 고체산 촉매를 사용하여 5-HMF 제조하는 방법으로는 Jow 연구팀이 제올라이트 불균일계 촉매(비특허문헌 1 참조)를 응용한 이래 많은 연구팀들이 인산금속(비특허문헌 2 참조), 이온교환수지(비특허문헌 3 참조), 초강산 (비특허문헌 4 참조), 헤테로폴리산 등 다양한 고체산 촉매를 적용한 바 있다. 또한 이온성 액체(비특허문헌 5 참조)의 특성을 이용하여 이온성액체 상에서 전이금속 촉매로 탈수 반응에 적용하여 효율성을 5-HMF의 전환율을 향상시킨바 있다.
- [0010] 또한, 특허문헌 2에 따르면, 전이금속과 결합된 이미다졸 화합물을 고분자수지와 결합시켜 분균일 전이금속 촉

매를 제조하고 이를 이용하여 과당으로부터 90% 이상의 수율로 5-HMF(5-히드록시메틸푸르푸랄, 5-hydroxymethylfurfural)를 제조하는 기술이 개발되었다. 최근에는 고체의 표면에 술폰산 작용기를 고정화하는 고체산 촉매의 제조와 이를 이용하는 탈수 방법이 제시되고 있다. 비특허문헌 6에 따르면, 술폰산 작용기를 활용하는 고체산 분야의 예를 들면, 포도당이나 설탕을 300℃ 이상에서 열처리를 통해 불완전하게 탄화시키면 작은 방향족탄소 다고리 물질이 형성되는 것으로 알려져 있는데 이를 실온화하면 -OH, -COOH 그리고 높은 밀도의 -SO₃H 그룹이 형성된다. 이 탄소 고체산 촉매는 물, 메탄올, 벤젠, 헥산, DMSO 등에 용해되지 않으며 불균일성 촉매로 다양한 분야에서 촉매물질로 연구되고 있다.

[0011] 상기와 같이 제올라이트, 이온교환수지, 헤테로 폴리산 촉매, 유무기 전이금속 복합체, 탄소기반 술폰산 고체산 등이 나타내는 산 특성은 과당을 5-HMF로 전환시킬 수 있음이 입증되었고, 많은 고체산의 적용예에서도 우수한 과당 전환율과 5-HMF 선택도를 보여주고 있다.

[0012] 그러나 이와 같은 고체산 촉매물질을 적용하는 과정에서 생성되는 탈수 중간체 형성과 이들 중간체의 불안정성으로 인하여, 고분자성 물질의 형성과 부반응이 동반되며, 이런 고분자성 물질이 고체촉매의 산 특성 발현을 방해하여 활성이 감소하는 문제점이 일반적인 현상으로 나타나고 있다. 특히, 유기물로만 구성된 고체 촉매 물질을 적용하는 경우, 탈수 반응온도에서 촉매성분이 열 분해반응에 노출되어 촉매물질이 분해되는 문제점이 알려져 있다.

[0013] 이에 본 발명의 발명자들은 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)의 제조공정에 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매를 도입하여 촉매활성과 안정성이 매우 우수하며, 반응 후 분리 재사용할 수 있고 연속반응식 공정에서도 우수한 활성과 안정성을 제공할 수 있음을 알게되어 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0014] (특허문헌 0001) 미국 공개특허 US 4,740,605

(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 10-2010-0121736

비특허문헌

[0015] (비특허문헌 0001) Jow, J., Rorrer, G. L., and Hawley, M. C., "Dehydration of D-Fructose to Levulinic Acid over LZV Zeolite Catalyst," *Biomass*, 14, 185-194 (1987)

(비특허문헌 0002) Carlini, C., Patrono, P., Galletti, A. M. R., and Sbrana, G., "Heterogeneous Catalysts Based on Vanadyl Phosphate for Fructose Dehydration to 5-Hydroxymethyl-2-Furaldehyde," *Appl. Catal. A: Gen.*, 275, 111-118 (2004)

(비특허문헌 0003) Qi, X., Watanabe, M., Aida, T. M., and Smith, R. L., Jr., "Catalytic Dehydration of Fructose into 5-Hydroxymethylfurfural by Ion-exchange Resin in Mixed-Aqueous System by Microwave Heating," *Green Chem.*, 10, 799-805 (2008)

(비특허문헌 0004) Yan, H., Yang, Y., Tong, D., Xiang, X., and Hu, C., "Catalytic Conversion of Glucose to 5-Hydroxymethylfurfural over SO₄²⁻/ZrO₂ and SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ Solid Acid Catalysts," *Catal. Commun.*, 10, 1558-1563 (2009)

(비특허문헌 0005) Haibo Zhao, Jhnathan E. Holladay, Heather Brown, and Z. Conrad Zhang, "Science", 316, 1597-1600 (2007)

(비특허문헌 0006) Edward T.L. Stanley G. L. "Biodiesel made with sugar catalyst", *Nature*, 438, 178

(2005)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0016] 본 발명의 목적은 숄폰화 페닐실록산 고체산 촉매를 제공하는 것이다.
- [0017] 본 발명의 다른 목적은 상기 숄폰화 페닐실록산 고체산 촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0018] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 숄폰화 페닐실록산 고체산 촉매를 사용하는 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF) 제조용 숄폰화 페닐실록산 고체산 촉매를 제공하는 것이다.
- [0019] 본 발명의 다른 목적은 상기 숄폰화 페닐실록산 고체산 촉매를 이용한 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0020] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은
- [0021] 페닐트리알콕시실란(PTAS) 및 디페닐디알콕시실란(DPDAS)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 실리콘 단량체로 제조되는 페닐실록산 구조체; 및
- [0022] 상기 페닐실록산 구조체의 페닐기에 도입되는 숄폰산(SUL)을 포함하되,
- [0023] 상기 페닐트리알콕시실란(PTAS) 및 디페닐디알콕시실란(DPDAS)에서 알콕시는 C₁₋₄의 직쇄 또는 측쇄의 알콕시이고,
- [0024] 상기 페닐트리알콕시실란(PTAS), 디페닐디알콕시실란(DPDAS) 및 숄폰산(SUL)은 페닐트리알콕시실란(PTAS) 1.0 몰비를 기준으로 디페닐디알콕시실란(DPDAS) 0 내지 1.0 몰비이고, 숄폰산(SUL)은 0.5 내지 2.0 몰비인 것을 특징으로 하는 숄폰화 페닐실록산 고체산 촉매를 제공한다.
- [0025] 또한, 본 발명은
- [0026] 페닐트리알콕시실란(PTAS) 및 디페닐디알콕시실란(DPDAS)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 실리콘 단량체를 산성수용액에 첨가하여 페닐실록산 구조체를 제조하는 단계(단계 1); 및
- [0027] 상기 페닐실록산 구조체가 갖는 페닐기를 숄폰화하는 단계(단계 2);
- [0028] 를 포함하는 숄폰화 페닐실록산 고체산 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0029] 또한, 본 발명은
- [0030] 페닐트리알콕시실란(PTAS) 및 디페닐디알콕시실란(DPDAS)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 실리콘 단량체로 제조되는 페닐실록산 구조체; 및
- [0031] 상기 페닐실록산 구조체의 페닐기에 도입되는 숄폰산(SUL)을 포함하되,
- [0032] 상기 페닐트리알콕시실란(PTAS) 및 디페닐디알콕시실란(DPDAS)에서 알콕시는 C₁₋₄의 직쇄 또는 측쇄의 알콕시이고,

- [0033] 상기 페닐트리알콕시실란(PTAS), 디페닐디알콕시실란(DPDAS) 및 술폰산(SUL)은 페닐트리알콕시실란(PTAS) 1.0 몰비를 기준으로 디페닐디알콕시실란(DPDAS) 0 내지 1.0 몰비이고, 술폰산(SUL)은 0.5 내지 2.0 몰비인 것을 특징으로 하는 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF) 제조용 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매를 제공한다.
- [0034] 나아가, 본 발명은
- [0035] 과당을 용매에 용해시켜 반응용액을 준비하는 단계(단계 1); 및
- [0036] 상기 단계 1에서 준비한 반응용액과 제 1 항의 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매를 접촉하여 탈수반응시키는 단계(단계 2);
- [0037] 를 포함하는 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매를 이용한 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0038] 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매의 다양한 제조법을 통해 제조된 촉매를 과당의 탈수반응에 적용하여 5-HMF를 선택적으로 제조할 수 있다. 최적화된 합성방법에 의해 제조된 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매물질은 촉매활성과 안정성이 매우 우수하며, 반응 후 분리 재사용할 수 있고 회분식 반응 및 연속식 반응 공정에서도 우수한 활성과 안정성을 제공함으로써 5-HMF의 효율적인 제조방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0039] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 페닐실록산과 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매 구조의 모사도이고;
- 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매를 적용하여 5-HMF 제조반응에서의 촉매 재사용회수에 따른 특성에 대한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0040] 본 발명의 목적은 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매의 제조방법, 이에 따라 제조된 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매 및 이를 이용한 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)의 제조방법을 제공하는 데 있다. 이를 위하여 본 발명은 최적화된 합성방법에 의해 제조된 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매물질은 촉매활성과 안정성이 매우 우수하며, 반응 후 분리 재사용할 수 있고 회분식 반응 및 연속식 반응 공정에서도 우수한 활성과 안정성을 제공할 수 있는 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매를 제공한다.
- [0041] 본 발명은
- [0042] 페닐트리알콕시실란(PTAS) 및 디페닐디알콕시실란(DPDAS)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 실리콘 단량체로 제조되는 페닐실록산 구조체; 및
- [0043] 상기 페닐실록산 구조체의 페닐기에 도입되는 술폰산(SUL)을 포함하되,
- [0044] 상기 페닐트리알콕시실란(PTAS) 및 디페닐디알콕시실란(DPDAS)에서 알콕시는 C₁₋₄의 직쇄 또는 측쇄의 알콕시이고,
- [0045] 상기 페닐트리알콕시실란(PTAS), 디페닐디알콕시실란(DPDAS) 및 술폰산(SUL)은 페닐트리알콕시실란(PTAS) 1.0 몰비를 기준으로 디페닐디알콕시실란(DPDAS) 0 내지 1.0 몰비이고, 술폰산(SUL)은 0.5 내지 2.0 몰비인 것을 특징으로 하는 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매를 제공한다.
- [0046]
- [0047] 본 발명에 따른 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매는 과당을 탈수반응시켜 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)을 제조하는 데 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매를 사용하면 식물 자원으로부터 공급 가능한 당질 물질인 과당 1 분자에서 3 분자의 물 분자가 빠지도록 탈수반응시켜 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-

HMF)을 제조할 수 있다.

- [0048] 이때, 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)를 제조하는 기술에서는 촉매물질의 반응활성뿐만 아니라, 촉매의 안정성이 중요하게 고려되어야 하므로 본 발명에서는 열안정성이 우수한 실록산 구조체를 지지체로 사용하는데, 이 물질에 산특성을 부여하기 위하여 술폰화가 가능한 페닐실록산 형태의 구조적 특성을 도입하고 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매를 사용하여 과당으로부터 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)을 제조하는 반응의 촉매 안정성 확보할 수 있다.
- [0049] 이하, 본 발명을 구성요소별로 더욱 상세하게 설명한다.
- [0050] 본 발명에 따른 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매에 있어서, 본 발명은 페닐트리알콕시실란(PTAS) 및 디페닐디알콕시실란(DPDAS)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 실리콘 단량체로 제조되는 페닐실록산 구조체를 포함한다.
- [0051] 실록산 구조체는 -Si-O-Si-O- 화학적 기본 골격으로 이루어지며, Si 원자와 결합된 원소의 종류와 연결구조에 의하여 매우 다양한 구조적 변화를 나타낼 수 있다. 안정한 유기그룹이 Si에 연결된 실록산 물질은 실리콘 내열 오일과 내화학적 실리콘 물질로서 산업적으로 유용하게 사용되고 있으며, 실록산 골격 구조에 페닐 그룹이 도입된 페닐실록산 물질은 페닐 그룹을 활용하여 촉매나 이온교환 물질로서 관심을 받고 있다.
- [0052] 실록산 구조체의 골격을 형성하는 원료 물질은 일반적으로 알콕시실란류와 알킬염화실란류 물질이 사용된다. Si에 결합된 알콕시 그룹의 수와 종류에 따라 가수분해 반응 속도가 연결가교형태에 영향을 미치게 되며, 이런 변화는 물질 전체의 유연성, 팽윤성, 안정성 등을 결정하게 된다. 따라서 실록산 구조체에 페닐 실록산 구조를 도입하는 과정에서부터 단량체 실리콘 원료물질의 적용비율, 가수분해 온도, 가수분해 시간 등이 중요하게 작용한다. 본 발명에서는 부반응으로 생성되는 고분자성 물질이 촉매 내부에서 용액으로 확산되어 적절한 유연성과 구조적 견고성이 확보될 수 있도록 가교도와 가수분해 속도를 제어하는 방법이 적용된다.
- [0053] 상기 페닐실록산 구조체는 페닐트리알콕시실란(PTAS) 및 디페닐디알콕시실란(DPDAS)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 혼합물로부터 형성될 수 있으며, 가수분해를 통한 실록산 구조체 형성 과정에서 이 두 물질의 사용 비율을 조절하여 가교도와 페닐그룹의 양, 견고도를 제어할 수 있다. 이때, 상기 알콕시는 C₁₋₄의 직쇄 또는 측쇄의 알콕시이고, 메톡시 또는 에톡시인 것이 더욱 바람직하다.
- [0054] 페닐트리알콕시실란 단량체만을 사용할 경우, 가교도가 높아지며, 구조적으로 견고한 실리카 특성에 접근하는 물질이 형성되며, 디페닐디알콕시실란 단량체 혼합비율이 증가할수록 페닐그룹의 양은 감소하고 실리콘 골격의 유연성과 팽윤특성의 증가할 수 있다.
- [0055] 이때, 페닐트리알콕시실란에 대하여 디페닐디알콕시실란 단량체의 몰 비는 페닐트리알콕시실란(PTAS) 1.0 몰비를 기준으로 디페닐디알콕시실란(DPDAS) 0 내지 1.0 몰비로 도입할 수 있고, 더욱 바람직하게는 0 내지 0.7의 범위인 것이 좋다. 상기 범위 내에서 단량체의 사용 비율을 조절하여 물질의 견고도와 유연성, 페닐 그룹의 양을 제어할 수 있다.
- [0056] 또한, 원료물질로 페닐에톡시실란 및 디페닐디에톡시실란을 혼합하여 촉매를 제조하는 경우 페닐에톡시실란 또는 디페닐디에톡시실란의 단일한 물질만을 사용하여 제조되는 경우보다 촉매계의 활성과 안정도가 현저히 향상됨을 본 발명에 따른 실험예 3을 통해 확인할 수 있다.
- [0057] 본 발명에 따른 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매에 있어서, 상기 실리콘 단량체는 테트라알콕시실란을 더 포함하는 것이 바람직하다. 상기 테트라알콕시실란은 실록산 구조강화를 위하여 추가적으로 도입될 수 있다. 이때, 상

기 알콕시는 C₁₋₄의 직쇄 또는 측쇄의 알콕시이고, 메톡시 또는 에톡시인 것이 더욱 바람직하다.

- [0058] 본 발명에 따른 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매에 있어서, 본 발명은 상기 페닐실록산 구조체의 페닐기에 도입되는 술폰산(SUL)을 포함한다.
- [0059] 상기 술폰산은 페닐 그룹에 대한 화학적 치환반응을 통해 도입될 수 있으며, 상기 술폰산을 통해 양이온 특성과 산성 특성이 부가되어 페닐실록산 구조체만으로 이루어진 촉매에서보다 과당전환율 및 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF) 선택도가 현저히 향상되어 우수한 촉매 활성을 나타낸다.
- [0060] 이때, 상기 페닐트리알콕시실란(PTAS), 디페닐디알콕시실란(DPDAS) 및 술폰산(SUL)은 페닐트리알콕시실란(PTAS) 1.0 몰비를 기준으로 디페닐디알콕시실란(DPDAS) 0 내지 1.0 몰비이고, 술폰산(SUL)은 0.5 내지 2.0 몰비인 것이 바람직하다. 상기 술폰산의 몰 비는 상기 페닐트리알콕시실란(PTAS) 및 디페닐디알콕시실란(DPDAS)으로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상으로 제조된 페닐실록산 구조체가 포함하는 페닐기의 일부 내지 전부가 술폰화될 수 있음을 의미하며, 페닐실록산 구조체가 다량 술폰화될수록 산성 특성이 부가되어 우수한 촉매 활성을 나타낼 수 있다.
- [0061]
- [0062] 또한, 본 발명은
- [0063] 페닐트리알콕시실란(PTAS) 및 디페닐디알콕시실란(DPDAS)으로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상의 실리콘 단량체를 산성수용액에 첨가하여 페닐실록산 구조체를 제조하는 단계(단계 1); 및
- [0064] 상기 페닐실록산 구조체가 갖는 페닐기를 술폰화하는 단계(단계 2);
- [0065] 를 포함하는 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0066] 이하, 본 발명을 단계별로 상세히 설명한다.
- [0067] 본 발명에 따른 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1은 페닐트리알콕시실란(PTAS) 및 디페닐디알콕시실란(DPDAS)으로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상의 실리콘 단량체를 산성수용액에 첨가하여 페닐실록산 구조체를 제조하는 단계이다.
- [0068] 페닐트리알콕시실란(PTAS) 및 디페닐디알콕시실란(DPDAS)을 가수분해하여 실록산 구조체를 형성할 수 있는데, 이 과정에서 이 두 물질의 사용 비율을 조절하여 가교도와 페닐그룹의 양, 견고도를 제어할 수 있다. 원료물질로 페닐트리알콕시실란 단량체만을 사용할 경우, 가교도가 높아지며, 구조적으로 견고한 실리카 특성에 접근하는 물질이 형성되며, 디페닐디알콕시실란 단량체 혼합비율이 증가할수록 페닐그룹의 양은 감소하고 실리콘 골격의 유연성과 팽윤특성의 증가가 가능하다.
- [0069] 페닐트리알콕시실란에 대하여 디페닐디알콕시실란 단량체의 몰 비는 페닐트리알콕시실란(PTAS) 1.0 몰비를 기준으로 디페닐디알콕시실란(DPDAS) 0 내지 1.0 몰비로 도입할 수 있고, 더욱 바람직하게는 0 내지 0.7의 범위인 것이 좋다. 상기 범위 내에서 단량체의 사용 비율을 조절하여 물질의 견고도와 유연성, 페닐 그룹량의 제어할 수 있다.
- [0070] 이때, 상기 알콕시는 C₁₋₄의 직쇄 또는 측쇄의 알콕시이고, 메톡시 또는 에톡시인 것이 더욱 바람직하다.
- [0071] 본 발명에 따른 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매의 제조방법에 있어서, 상기 실리콘 단량체는 테트라알콕시실란을 더 포함하는 것이 바람직하다. 상기 테트라알콕시실란은 실록산 구조강화를 위하여 추가적으로 도입될 수 있다.

- [0072] 본 발명에 따른 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매의 제조방법에 있어서, 상기 산성수용액은 황산, 질산, 염산 및 초산 수용액으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것이 바람직하다. 상기 산성 수용액은 페닐실란 그룹을 페닐실록산으로 가수분해하기 위하여 도입되는 것으로, 약 10 % 수준의 농도를 기준으로 적용하며 상대적으로 더 묽은 농도의 용액 또는 진한 농도의 용액을 사용할 수 있다.
- [0073] 본 발명에 따른 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1에서 물은 상기 단량체에 대하여 0.1 내지 1.0의 부피비로 도입되고, 산은 약 10 % 농도 수준의 산을 사용하며 상기 단량체에 대하여 0.1 내지 4.0의 부피비로 도입되어 25 °C 내지 100 °C에서 30 분 내지 4 시간 동안 반응하는 것이 바람직하다.
- [0074] 실리콘 단량체의 가수분해 분해과정 또한 생성되는 페닐실록산 물질의 특성에 영향을 미치게 되므로, 이에 관련된 물의 사용량, 산의 양, 가수분해 온도, 가수분해 시간, 가교형성 조건 등의 제어가 중요하다.
- [0075] 물은 상기 단량체에 대하여 0.1 내지 1.0의 부피비로 도입되고, 산은 상기 단량체에 대하여 0.1 내지 4.0의 부피비로 도입되는 것이 바람직하데, 이때 물이 상기 단량체에 대하여 0.1 미만의 부피비로 도입되는 경우 불균질한 물질이 생성될 수 있다는 문제점이 있고, 1.0을 초과하는 부피비로 도입되는 경우 반응물의 취급에 어려움이 있으며 가수분해가 느리고 완전하지 않게 진행되는 문제가 있을 수 있다. 또한, 산이 상기 단량체에 대하여 0.1 미만의 부피비로 도입되는 경우 가수분해가 불완전하게 수행될 수 있다는 문제점이 있고, 4.0을 초과하는 부피비로 도입되는 경우 반응 후 필요이상의 산이 도입되어 과량의 산을 중화처리하는데 추가비용이 발생하는 문제점이 있다.
- [0076] 또한, 실리콘 단량체를 포함하는 용액을 교반하며 가수분해 온도를 유지하게 되는데, 가수분해 용액에 포함된 실리콘 단량체의 양과 산의 양에 따라 반응온도를 변화시킬 수 있다. 일반적으로 실온에서 용액의 비점까지 열을 가하며 가수분해 온도를 제어할 수 있으며, 가수분해 단계에서 온도를 일정하게 유지하거나 가수분해 과정에서 변화시킬 수 있다. 예를 들면 초기 가수분해 온도는 실온에서 수시간 이내로 진행하며 이후 용액의 비점까지 올려 가수분해와 축합을 진행할 수 있다. 상기 용액의 비점은 산성수용액의 종류 및 농도에 따라 변화하며, 바람직하게는 25 내지 60 °C에서 30분 내지 4 시간 범위 내에서 가수분해를 완성할 수 있다. 이러한 실리콘 단량체의 조합과 가수분해 반응 조건의 적용으로 술폰화 단계에 적절한 페닐실록산 고체 물질을 확보할 수 있다.
- [0077] 본 발명에 따른 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매의 제조방법에 있어서, 상기 단계 2는 상기 페닐실록산 구조체가 갖는 페닐기를 술폰화하는 단계이다.
- [0078] 상기 단계 2의 페닐 실록산 물질의 술폰화 반응은 공지된 방법을 적용하여 수행할 수 있다. 본 발명에서 적용한 술폰화 방법은 고농도의 황산을 150 °C 이내의 고온에서 수행하는 방법과 염화황산(CSA, Chlorosulfonic acid)을 적절한 농도로 용매에 묽혀 낮은온도에서 적용하는 통상적인 방법을 적용할 수 있다.
- [0079] 이때, 염화황산(CSA, Chlorosulfonic acid)을 적용하는 경우, 황산을 적용하는 방법에 비하여 술폰기의 양이 증가한 물질을 제조할 수 있다. 이는 황산을 사용하는 고온 술폰화 과정에서 술폰화와 동시에 페닐 그룹이 실록산 골격에서 분리되어 분해가 일부 진행되기 때문이다.
- [0080] 이후 상기 술폰화 단계를 거친 촉매물질은 통상적인 방법으로 세척과 건조과정을 거치면 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매로 사용될 수 있다.
- [0081] 또한, 본 발명은
- [0082] 페닐트리알콕시실란(PTAS) 및 디페닐디알콕시실란(DPDAS)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 실리콘 단량체로 제조되는 페닐실록산 구조체; 및
- [0083] 상기 페닐실록산 구조체의 페닐기에 도입되는 술폰산(SUL)을 포함하되,
- [0084] 상기 페닐트리알콕시실란(PTAS) 및 디페닐디알콕시실란(DPDAS)에서 알콕시는 C₁₋₄의 직쇄 또는 측쇄의 알콕시이

고,

- [0085] 상기 페닐트리알콕시실란(PTAS), 디페닐디알콕시실란(DPDAS) 및 술폰산(SUL)은 페닐트리알콕시실란(PTAS) 1.0 몰비를 기준으로 디페닐디알콕시실란(DPDAS) 0 내지 1.0 몰비이고, 술폰산(SUL)은 0.5 내지 2.0 몰비인 것을 특징으로 하는 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF) 제조용 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매를 제공한다.
- [0086] 본 발명에 따른 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매는 과당을 탈수반응시켜 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)을 제조하는 데 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매를 사용하면 식물 자원으로부터 공급 가능한 당질 물질인 과당 1 분자에서 3분자의 물 분자가 빠지도록 탈수반응시켜 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)을 제조할 수 있다.
- [0087] 이때, 과당으로부터 5-HMF를 제조하는 기술에서는 촉매물질의 반응활성뿐만 아니라, 촉매의 안정성이 중요하게 고려되어야 하므로 본 발명에서는 열안정성이 우수한 실록산 구조체를 지지체로 사용하는데, 이 물질에 산특성을 부여하기 위하여 술폰화가 가능한 페닐실록산 형태의 구조적 특성을 도입하고 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매를 사용하여 과당으로부터 5-HMF를 제조하는 반응의 촉매 안정성 확보할 수 있다.
- [0088] 나아가, 본 발명은 페닐실록산 골격에 고정된 술폰산 고체산의 특성향상과 과당의 탈수반응 방법의 최적화 반응 변수를 제어하는 방법을 제시한다.
- [0089] 본 발명은
- [0090] 과당을 용매에 용해시켜 반응용액을 준비하는 단계(단계 1); 및
- [0091] 상기 단계 1에서 준비한 반응용액과 상기 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매를 접촉하여 탈수반응시키는 단계(단계 2);
- [0092] 를 포함하는 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매를 이용한 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)의 제조방법을 제공한다.
- [0093] 이하, 본 발명을 단계별로 더욱 상세하게 설명한다.
- [0094] 본 발명의 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매를 이용한 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1은 과당을 용매에 용해시켜 반응용액을 준비하는 단계이다.
- [0095] 상기 과당은 적절한 용매에 용해시켜 반응의 효율성을 증진시킬 수 있다. 이때 반응용액의 농도는 10 내지 50 중량%의 범위에서 제조되는 것이 바람직하다. 상기 반응용액의 농도가 10 중량% 미만인 경우 반응이 효율적이지 못하다는 문제점이 있고, 50 중량%를 초과하는 경우 과당전환율 및 5-HMF 생산량이 저하될 수 있다는 문제점이 있다.
- [0096] 본 발명의 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매를 이용한 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)의 제조방법에 있어서, 상기 용매는 이소프로필알코올, 디메틸설폭사이드, 물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종을 포함하는 것이 바람직하다. 상기 용매들을 사용함으로써 반응의 효율성을 높일 수 있는 효과가 있다.
- [0097] 본 발명의 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매를 이용한 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)의 제조방법에 있어서, 상기 단계 2는 상기 단계 1에서 준비한 반응용액과 상기 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매를 접촉하여 탈수반응시키는 단계이다.

- [0098] 본 발명에 따른 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매를 사용하면 과당을 5-HMF로 전환할 수 있으며, 이때 반응 방법과 적절한 반응조건을 선택하여 과당의 전환율과 5-HMF의 선택성을 향상시키고, 촉매의 분리 재사용 과정에서 촉매의 안정성을 확립할 수 있다. 상기 과당의 탈수 반응은 회분형 또는 연속형 반응기에서 수행될 수 있다.
- [0099] 본 발명의 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매를 이용한 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)의 제조방법에 있어서, 상기 단계 2의 탈수반응은 80 °C 내지 150 °C에서 0.5 기압 내지 1 기압으로 30 분 내지 4 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.
- [0100] 상기 반응 조건은 회분식 반응기에서의 반응에 적용될 수 있으며, 회분식 반응기에서는 촉매 물질을 반응물인 과당에 대하여 0.1 내지 5.0 중량%의 고체 촉매를 분산하여 탈수 반응이 진행되도록 하며, 탈수 반응과정에서 생성되는 불안정한 중간체의 형성과 추가 중합을 억제하기 위하여 반응 조건의 제어가 필요하다.
- [0101] 이때, 반응 온도는 80 °C 내지 150 °C의 온도범위에서 수행될 수 있으며, 더욱 바람직하게는 100 °C 내지 120 °C인 것이 좋다. 상기 범위를 벗어나는 경우 촉매 활성이 저하될 수 있고, 탈수 반응과정에서 불안정한 중간체가 형성되며, 추가 중합이 일어나 과당 전환율 및 5-HMF 선택도가 낮아질 수 있다는 문제점이 있다.
- [0102] 또한, 반응기의 압력범위는 0.5 기압 내지 1 기압인 것이 바람직하며, 이는 반응 중 생성되는 물이 제거하기 위한 것이다. 상기 반응 조건 내에서 탈수반응을 수행함으로써 안정한 과당 전환반응을 달성할 수 있다.
- [0103] 본 발명의 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매를 이용한 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)의 제조방법에 있어서, 상기 단계 2의 반응은 80 내지 150 °C의 온도범위에서 촉매 부피를 기준으로 과당 반응용액을 시간당 0.1 내지 5.0 부피비로 공급하는 상대적인 공급속도로 반응기를 연속적으로 통과시키면서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0104] 상기 반응 조건은 연속식 반응기에서의 반응에 적용될 수 있으며, 연속식 반응기를 적용하는 방법에서는 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매를 실리카 등의 적절한 희석 고체물질과 혼합하여 관형 반응기의 고정 촉매층에 충전하고, 적절한 용매에 희석된 과당 용액이 촉매 층을 연속적으로 통과하도록 하여 반응을 진행할 수 있다.
- [0105] 이때, 반응과정에서 반응온도, 반응물 통과량, 통과시간 등의 주요 반응 변수로 제어할 수 있으며 상기 범위 내에서 장시간 연속반응을 진행하여 안정한 과당 전환반응을 실현할 수 있다. 상기 범위를 벗어나는 경우 촉매 활성이 저하될 수 있고, 탈수 반응과정에서 불안정한 중간체가 형성되며, 추가 중합이 일어나 어 과당 전환율 및 5-HMF 선택도가 낮아질 수 있다는 문제점이 있다.
- [0106] 그 중, 적절한 반응온도의 확보가 매우 중요하며, 반응온도는 80 내지 150 °C의 반응온도 범위, 더욱 바람직하게는 100 °C 내지 120 °C의 온도범위에서 수행되는 것이 좋다. 반응 온도가 80 °C 미만인 경우 탈수 반응속도가 느리게 나타나며, 반응하는 촉매량이 작아 반응물의 체류시간이 길어지는 문제점이 있고, 150 °C를 초과하는 경우 부산물의 형성과 중간체의 부반응 등으로 반응계의 안정도가 빠르게 훼손되어, 촉매물질의 활성이 감소하며, 반응물 선택도가 낮아지는 문제점이 발생할 수 있다.
- [0107] 본 발명에서는 고체산 촉매물질 제조 단계에서 실록산 골격과 페닐그룹을 포함하는 페닐실록산 물질의 술폰화 최적화를 통하여 안정성이 우수한 고체산 촉매물질을 제공할 수 있으며, 과당으로부터 5-HMF를 제조하는 선택적 탈수반응에 대하여 확보한 고체산 촉매를 적용하고 적절한 반응조건을 선택 적용하여 고효성, 고선택성, 반응 안정성이 높은 새로운 반응방법을 제시한다.
- [0108] 이하, 본 발명을 실시예를 통하여 더욱 구체적으로 설명한다. 단 하기 실시예들은 본 발명의 설명을 위한 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.
- [0109] <실시예 1> 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매의 제조 1

- [0110] 단계 1: 페닐실록산 구조체를 제조하는 단계
- [0111] 페닐트리에톡시실란(phenyltriethoxysilane) 5.0 g과 디페닐디에톡시실란(diphenyldiethoxysilane) 5.0 g을 혼합하여 2M 염산(HCl) 100 ml에 넣어 실온에서 5 시간 동안 교반하였다. 이후, 60 °C로 4 시간동안 축합반응을 진행하고, 물을 제거하여 수분이 포함된 백색 페닐실록산 고체를 분리하였다. 100 ml 증류수를 사용하여 상기 페닐실록산 고체를 3회 세척하고 이를 80°C 공기순환 건조기에서 건조하여 혼합 페닐에톡시실란류를 적용한 페닐실록산PS(5/5) 고체를 제조하였다.
- [0112] 단계 2: 페닐실록산 구조체가 갖는 페닐기를 술폰화하는 단계
- [0113] 상기 단계 1에서 제조된 페닐실록산 PS(5/5) 고체 2 g을 98 % 황산 40 ml와 플라스크에서 혼합한 후, 130°C에서 12시간 동안 교반하며 술폰화 반응을 수행하였다. 술폰화 반응 후 술폰화된 페닐실록산 고체 물질을 여과 방법으로 분리하고, 50°C, 100ml 증류수로 5 회 세척한 후, 80°C 공기순환 건조기에서 건조하여 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매 PS(5/5)S-SA-130를 제조하였다.
- [0114] <실시예 2> 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매의 제조 2
- [0115] 실시예 1의 단계 2에서 150°C에서 술폰화 반응을 수행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매 PS(5/5)S-SA-150를 제조하였다.
- [0116] <실시예 3> 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매의 제조 3
- [0117] 실시예 1의 단계 2에서 페닐실록산 PS(5/5) 고체 2 g을 디클로로메탄 용액에 푼 10 중량%의 염화황산 용액 20 ml와 플라스크에서 혼합한 후, 실온에서 5시간 동안 교반하며 술폰화 반응을 수행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매 PS(5/5)S-CSA-5를 제조하였다.
- [0118] <실시예 4> 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매의 제조 4
- [0119] 실시예 3의 단계 2에서 12시간동안 술폰화 반응을 수행한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매 PS(5/5)S-CSA-12를 제조하였다.
- [0120] <실시예 5> 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매의 제조 5
- [0121] 실시예 1의 단계 1에서 페닐트리에톡시실란(phenyltriethoxysilane) 10 g을 원료물질로 하여 페닐실록산 PS(10/0) 고체를 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매 PS(10/0)S-SA-130를 제조하였다.
- [0122] <실시예 6> 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매의 제조 6
- [0123] 실시예 1의 단계 1에서 디페닐디에톡시실란(phenyltriethoxysilane) 10 g을 원료물질로 하여 페닐실록산 PS(0/10) 고체를 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매 PS(0/10)S-SA-130를 제조하였다.
- [0124] <실시예 7> 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매를 이용한 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)의 회분식 제조 1
- [0125] 단계 1: 과당을 용매에 용해시켜 반응용액을 준비하는 단계
- [0126] 과당을 2.0 무게비로, 분석을 위한 내부 표준물질인 트리에틸렌글리콜디메틸에테르를(TEGDME, Triethyleneglycoldimethylether) 1.0 무게비로, 용매인 디메틸설폭사이드(DMSO, Dimethylsulfoxide)를 17.0무게 비로 혼합하여 10.0 중량%의 과당 반응용액을 제조하였다.

[0127] 단계 2: 반응용액과 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매를 접촉하여 탈수반응시키는 단계

[0128] 상기 단계 1에서 제조된 10.0 중량% 과당 용액 20.0g과 실시예 1에서 제조된 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매 (PS(5/5)S-SA-130) 0.20 g을 50 ml 용량의 유리 플라스크에 충전하고, 자석 젓개로 교반하며 120℃로 유지되는 오일 중탕에 넣었다. 진공 펌프를 상기 유리 반응기 상부에 연결하여 반응기 내부 압력을 600 Torr에서 일정하게 유지하며, 2시간 동안 탈수 반응을 수행하여 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)을 제조하였다.

[0129] <실시예 8-20> 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매를 이용한 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)의 회분식 제조 2

[0130] 실시예 7의 단계 2에서 하기 표 1과 같은 조건에서 탈수반응을 수행한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)을 제조하였다.

표 1

[0131]

	사용 촉매	사용량 (단위:g)	반응온도 (단위:℃)	반응시간 (단위:시간)	반응압력 (단위:Torr)
실시예 8	실시예 2	0.20	120	2	600
실시예 9	실시예 3	0.20	120	2	600
실시예 10	실시예 4	0.20	120	2	600
실시예 11	실시예 1	0.20	100	2	600
실시예 12	실시예 1	0.20	130	2	600
실시예 13	실시예 1	0.20	120	2	400
실시예 14	실시예 1	0.20	120	2	760
실시예 15	실시예 1	0.20	120	1	600
실시예 16	실시예 1	0.20	120	3	600
실시예 17	실시예 1	0.10	120	2	600
실시예 18	실시예 1	0.40	120	2	600
실시예 19	실시예 5	0.20	120	2	600
실시예 20	실시예 6	0.20	120	2	600

[0132] <실시예 21-24> 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매를 재사용한 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)의 회분식 제조 1

[0133] 상기 실시예 7과 동일한 방법으로 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)을 제조한 후, 반응생성물을 실온으로 냉각하여, 반응 생성물과 촉매물질을 포함하는 반응기 전체를 원심분리기에 장착하고 3,000 rpm에서 10 분간 원심분리하여 액체 반응 생성물과 촉매물질을 분리하였다. 분리된 고체산 촉매 물질을 포함하는 고체 촉매 층을 과당이 포함된 초기 과당 반응용액 10 g에 다시 분산하고, 원심 분리 방법으로 고체산 촉매를 세척하는 방법을 3회 반복 수행하여, 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매물질을 반응 생성물로부터 분리하였다.

[0134] 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매를 상기와 같은 방법으로 분리하고 하기 표 2와 동일한 회수로 재사용하여 실시예 7과 동일한 방법으로 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)을 제조하였다.

표 2

[0135]

	고체산 촉매(0.20g) 재사용 회수
실시예 21	1회
실시예 22	2회
실시예 23	3회
실시예 24	4회

[0136] <실시예 25-28> 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매를 재사용한 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)의 회분식 제조 2

[0137] 상기 실시예 19와 동일한 방법으로 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)을 제조한 후, 반응생성물을 실온으로 냉각하여, 반응 생성물과 촉매물질을 포함하는 반응기 전체를 원심분리기에 장착하고 3,000 rpm에서 10 분간 원심분리하여 액체 반응 생성물과 촉매물질을 분리하였다. 분리된 고체산 촉매 물질을 포함하는 고체 촉매 층을 과당이 포함된 초기 과당 반응용액 10 g에 다시 분산하고, 원심 분리 방법으로 고체산 촉매를 세척하는 방법을 3회 반복 수행하여, 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매물질을 반응 생성물로부터 분리하였다.

[0138] 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매를 상기와 같은 방법으로 분리하고 하기 표 3과 동일한 회수로 재사용하여 실시예 19와 동일한 방법으로 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)을 제조하였다.

표 3

	고체산 촉매(0.20g) 재사용 회수
실시예 25	1회
실시예 26	2회
실시예 27	3회
실시예 28	4회

[0140] <실시예 29-32> 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매를 재사용한 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)의 회분식 제조 3

[0141] 상기 실시예 20과 동일한 방법으로 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)을 제조한 후, 반응생성물을 실온으로 냉각하여, 반응 생성물과 촉매물질을 포함하는 반응기 전체를 원심분리기에 장착하고 3,000 rpm에서 10 분간 원심분리하여 액체 반응 생성물과 촉매물질을 분리하였다. 분리된 고체산 촉매 물질을 포함하는 고체 촉매 층을 과당이 포함된 초기 과당 반응용액 10 g에 다시 분산하고, 원심 분리 방법으로 고체산 촉매를 세척하는 방법을 3회 반복 수행하여, 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매물질을 반응 생성물로부터 분리하였다.

[0142] 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매를 상기와 같은 방법으로 분리하고 하기 표 4와 동일한 회수로 재사용하여 실시예 20과 동일한 방법으로 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)을 제조하였다.

표 4

	고체산 촉매(0.20g) 재사용 회수
실시예 29	1회
실시예 30	2회
실시예 31	3회
실시예 32	4회

[0144] <실시예 33>술폰화 페닐실록산 고체산 촉매를 이용한 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)의 연속식 제조 1

[0145] 단계 1: 과당을 용매에 용해시켜 반응용액을 준비하는 단계

[0146] 과당을 2.0 무게비로, 분석을 위한 내부 표준물질인 트리에틸렌글리콜디메틸에테르(TEGDME, Triethyleneglycoldimethylether) 1.0 무게비로, 용매인 디메틸설폭사이드(DMSO, Dimethylsulfoxide)를 17.0무게 비로 혼합하여 10.0 중량%의 과당 반응용액을 제조하였다.

[0147] 단계 2: 반응용액과 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매를 접촉하여 탈수반응시키는 단계

[0148] 실시예 1에서 제조된 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매 1.0 g을 1 mm 직경을 갖는 구형 실리카 5.0 ml와 혼합하여 내경 10.0 mm 관형 스테인레스 반응기 중간에 충전하고 120 °C의 반응온도가 유지되는 수직 선형 가열로에 장착한다. 이 반응기 하단에 액체 고압펌프를 연결하여 10.0 wt% 과당용액을 시간당 5.0 mL 속도로 주입하여 24 시간 동안 탈수 반응을 진행하였다.

- [0149] <실시예 34> 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매를 이용한 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)의 연속식 제조 2
- [0150] 실시예 33의 단계 2에서 72시간 동안 탈수 반응을 진행한 것을 제외하고는 실시예 33과 동일한 방법으로 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)를 제조하였다.
- [0151] <실시예 35> 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매를 이용한 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)의 연속식 제조 3
- [0152] 실시예 33의 단계 2에서 140 °C의 반응온도로 탈수반응을 진행한 것을 제외하고는 실시예 33과 동일한 방법으로 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)를 제조하였다.
- [0153] <실시예 36> 술폰화 페닐실록산 고체산 촉매를 이용한 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)의 연속식 제조 4
- [0154] 실시예 33의 단계 2에서 72시간 동안 탈수반응을 진행한 것을 제외하고는 실시예 33과 동일한 방법으로 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)를 제조하였다.
- [0155] <비교예 1> 페닐실록산 촉매의 제조 1
- [0156] 실시예 1의 단계 1만을 수행하여 페닐실록산 PS(5/5) 촉매를 제조하였다.
- [0157] <비교예 2> 페닐실록산 촉매의 제조 2
- [0158] 실시예 5의 단계 1만을 수행하여 페닐실록산PS(10/0) 촉매를 제조하였다.
- [0159] <비교예 3> 페닐실록산 촉매의 제조 3
- [0160] 실시예 6의 단계 1만을 수행하여 페닐실록산PS(0/10) 촉매를 제조하였다.
- [0161] <비교예 4> 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)의 회분식 제조
- [0162] 실시예 7의 단계 2에서 촉매를 사용하지 않는 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)을 제조하였다.
- [0163] <비교예 5> 페닐실록산 고체산 촉매를 이용한 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)의 회분식 제조 1
- [0164] 실시예 7의 단계 2에서 비교예 1에서 제조된 촉매를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)을 제조하였다.
- [0165] <비교예 6> 페닐실록산 고체산 촉매를 이용한 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)의 회분식 제조 2
- [0166] 실시예 7의 단계 2에서 비교예 2에서 제조된 촉매를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)을 제조하였다.
- [0167] <비교예 7> 페닐실록산 고체산 촉매를 이용한 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)의 회분식 제조 3
- [0168] 실시예 7의 단계 2에서 비교예 3에서 제조된 촉매를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)을 제조하였다.
- [0169] <비교예 8> 페닐실록산 고체산 촉매를 이용한 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)의 연속식 제조 1

[0170] 실시예 33의 단계 2에서 비교예 1의 촉매를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 33과 동일한 방법으로 5-히드록시 메틸푸르푸랄(5-HMF)을 제조하였다.

[0171] <비교예 9> 페닐실록산 고체산 촉매를 이용한 5-히드록시메틸푸르푸랄(5-HMF)의 연속식 제조2

[0172] 실시예 34의 단계 2에서 비교예 1의 촉매를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 34와 동일한 방법으로 5-히드록시 메틸푸르푸랄(5-HMF)을 제조하였다.

[0173] <실험예 1> 촉매의 구성원소 분석

[0174] 본 발명에 따라 제조된 촉매의 구성원소를 분석하기 위하여, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 실시예 6의 촉매 및 비교예 1 내지 비교예 3의 촉매를 플라즈마 원소 방사분광(plasma-atom emission spectroscopy) 분석기를 이용하여 이를 분석하였고, 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

표 5

촉매	구성성분비(단위: 중량%)			
	탄소(C)	산소(O)	규소(Si)	황(S)
실시예 1	10.9	54.8	32.2	2.0
실시예 2	1.1	56.1	33.3	1.2
실시예 3	33.6	39.3	22.8	4.2
실시예 4	27.7	44.0	23.1	5.2
실시예 5	10.4	55.2	31.6	1.5
실시예 6	12.3	52.6	30.5	2.3
비교예 1	53.8	25.6	20.1	0
비교예 2	51.0	26.4	22.3	0
비교예 3	56.1	23.3	19.7	0

[0176] 표 5에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 술폰화 폴리실록산 고체산 촉매의 경우 비교예 1 내지 비교예 3의 촉매가 황(S) 성분을 전혀 포함하고 있지 않은 것과 달리, 1 내지 5 중량%의 황 성분을 포함하는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해, 본 발명에 따른 촉매는 염산 및 염화황산을 통해 술폰화되고, 1 내지 5 중량%의 황 성분을 포함하는 술폰화 페닐실록산 촉매가 제조됨을 알 수 있다.

[0177] 실시예 3 및 실시예 4의 술폰화 폴리실록산 고체산 촉매의 경우 염화황산(CSA, Chlorosulfonic acid)을 적용하여 실온에서 술폰화됨으로써, 상대적으로 낮은 술폰화 반응온도 조건에서도 황(S) 구성비가 높게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해, 염화황산(CSA, Chlorosulfonic acid)을 적용하여 술폰화하는 경우 낮은 술폰화 온도에서 술폰화 반응이 효과적으로 진행됨을 알 수 있다.

[0178] 본 발명에 따른 실시예 1, 실시예 2, 실시예 5 및 실시예 6의 술폰화 폴리실록산 고체산 촉매의 경우 황산을 적용하여 고온에서 술폰화 반응을 진행할 경우, 탄소(C)의 구성비가 매우 낮은 10 중량% 수준으로 감소하고, 산소(O) 구성비가 55 중량%로 크게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해, 황산을 적용하여 술폰화하는 경우, 술폰화 반응 중에 탄소 구성성분인 페닐 그룹이 실록산 골격에서 분리됨을 알 수 있다.

[0179] 반면, 본 발명에 따른 실시예 3 및 실시예 4의 술폰화 폴리실록산 고체산 촉매의 경우 상대적으로 탄소 구성비가 높고, 산소 구성비가 낮은 것을 확인할 수 있다. 이를 통해, 염산을 적용하여 술폰화하는 경우, 술폰화 단계에서 페닐 그룹이 보존되는 것을 알 수 있다.

[0180] 따라서, 본 발명에 따른 술폰화 폴리실록산 고체산 촉매는 염화황산을 사용하여 술폰화하는 경우, 낮은 반응온도에서 페닐그룹이 분리되지 않고 보존되도록 촉매가 제조될 수 있어 구조상 변형이 적고 제조공정상 경제성이 향상될 수 있다.

[0181] <실험예 2> 회분식 반응에 의한 과당전환율 및 5-HMF 선택도 분석

[0182] 본 발명에 따른 촉매를 회분식 반응에 사용하는 경우의 과당전환율 및 5-HMF 선택도를 분석하기 위하여, 본 발명에 따른 실시예 7 내지 실시예 20 및 비교예 4 내지 비교예 7에서 탈수 반응을 수행한 후, 유리 반응기를 오일 중탕에서 분리하고 실온으로 냉각하여 반응 생성물을 회수하였다. 상기 회수된 반응생성물을 HPLC 분석하여 과당 전환율을 측정하였고, 가스크로마토그래피 분석기를 이용하여 반응생성물 중의 TEGDME 내부 표준물질과 5-HMF 함량을 측정하여 5-HMF 선택도(몰%)를 결정하였다. 그 결과를 하기 표 6에 나타내었다.

표 6

[0183]	과당전환율(단위:몰%)	5-HMF 선택도(단위:%)
실시예 7	100	84
실시예 8	100	78
실시예 9	100	87
실시예 10	100	83
실시예 11	86	81
실시예 12	100	67
실시예 13	100	83
실시예 14	100	65
실시예 15	74	89
실시예 16	100	74
실시예 17	78	92
실시예 18	100	85
실시예 19	86	81
실시예 20	83	72
비교예 4	37	31
비교예 5	40	38
비교예 6	35	32
비교예 7	38	42

[0184] 표 6에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 7 내지 실시예 20의 경우 평균 과당전환율이 약 93 %이고, 평균 5-HMF 선택도가 약 80 %로, 평균 과당전환율이 약 37.5 %이고, 평균 5-HMF 선택도가 약 35.6% 인 비교예 4 내지 비교예 7에 비해 과당전환율 및 5-HMF 선택도가 현저히 향상되는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해, 회분식 반응에서 페닐실록산 고체산 촉매는 술폰화됨으로써 술폰화되지 않은 페닐실록산 촉매에 비해 과당전환율 및 5-HMF 선택도를 현저히 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.

[0185] 이때, 실시예 7 내지 실시예 10의 경우 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 촉매를 도입하여 과당전환율 및 5-HMF 선택도를 측정한 것으로, 촉매의 술폰화방법 상의 차이가 촉매의 활성을 특별히 변화시키지 않음을 확인할 수 있다.

[0186] 실시예 11 및 실시예 12의 경우 회분식 반응에서의 반응온도를 조절하여 과당전환율 및 5-HMF 선택도를 측정한 것으로, 상기 범위내에서의 반응온도의 차이가 촉매의 활성을 특별히 변화시키지 않음을 확인할 수 있다.

[0187] 실시예 13 및 실시예 14의 경우 회분식 반응에서의 반응압력을 조절하여 과당전환율 및 5-HMF 선택도를 측정한 것으로, 상기 범위내에서의 반응압력의 차이가 촉매의 활성을 특별히 변화시키지 않음을 확인할 수 있다.

[0188] 실시예 15 및 실시예 16의 경우 회분식 반응에서의 반응시간을 조절하여 과당전환율 및 5-HMF 선택도를 측정한 것으로, 상기 범위내에서의 반응시간의 차이가 촉매의 활성을 특별히 변화시키지 않음을 확인할 수 있다.

[0189] 실시예 17 및 실시예 18의 경우 회분식 반응에서의 촉매량을 조절하여 과당전환율 및 5-HMF 선택도를 측정한 것으로, 상기 범위 내에서의 촉매량의 차이가 촉매의 활성을 특별히 변화시키지 않음을 확인할 수 있다.

[0190] 실시예 19 내지 실시예 20의 경우 실시예 5 및 실시예 6에서 제조된 촉매를 도입하여 과당전환율 및 5-HMF 선택도를 측정한 것으로, 촉매의 원료물질을 단일한 물질로 사용하는 경우라도 촉매의 활성이 특별히 변화되지 않음을 확인할 수 있다.

[0191] 따라서, 1종 또는 2종의 원료물질로부터 제조된 술폰화 페닐실록산 촉매를 일정범위의 반응온도, 압력, 시간 및

촉매량 내에서 조절하여도 촉매활성이 유지되어 회분식 반응에서 과당을 5-HMF로 전환하는 반응에 사용할 수 있음을 알 수 있다.

[0192] <실험예 3> 회분식 반응에 의한 슬폰화 페닐실록산 촉매의 재사용회수에 따른 과당전환율 및 5-HMF 선택도 분석

[0193] 본 발명에 따른 촉매를 회분식 반응에서 재사용하는 경우의 과당전환율 및 5-HMF 선택도를 분석하기 위하여, 본 발명의 실시예 1, 실시예 5, 실시예 6 및 실시예 21 내지 실시예 32에서 탈수 반응을 수행한 후, 상기 실험예 2와 같은 방법으로 과당전환율 및 5-HMF 선택도를 결정하였고, 그 결과를 하기 표 7에 나타내었다. 또한, 실시예 1 및 실시예 21 내지 실시예 24의 과당전환율 및 5-HMF 선택도를 도 2에 나타내었다.

표 7

	과당전환율(단위: 몰%)	5-HMF 선택도(단위: %)
실시예 1	100	84
실시예 21	100	89
실시예 22	100	87
실시예 23	100	83
실시예 24	100	87
실시예 5	86	81
실시예 25	85	73
실시예 26	81	69
실시예 27	84	70
실시예 28	86	75
실시예 6	83	72
실시예 29	80	78
실시예 30	85	70
실시예 31	78	83
실시예 32	78	79

[0195] 표 7에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 21 내지 실시예 32의 경우 평균 과당전환율이 약 88.1 몰%이고, 평균 5-HMF 선택도가 약 78.6 %로, 실시예 1, 실시예 5 및 실시예 6가 평균 과당전환율이 약 89.6 %, 평균 5-HMF 선택도가 약 79%인 것과 비교하여 거의 유사한 값을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해, 촉매를 재사용하는 경우에도 과당의 5-HMF 전환반응에서 촉매의 활성이 저하되지 않아, 실록산 골격에 고정된 슬폰화 페닐실록산 고체산의 안정도가 우수한 것을 알 수 있다.

[0196] 또한 표 7 및 도 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1 및 실시예 21 내지 실시예 24의 경우 평균 과당전환율이 100 몰%이고, 평균 5-HMF 선택도가 약 86 %로, 평균 과당전환율이 약 82.6 몰%이고, 평균 5-HMF 선택도가 약 75 %인 실시예 5, 실시예 6 및 실시예 25 내지 실시예 32의 경우보다 우수한 활성을 가지는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해, 원료물질로 페닐에톡시실란 및 디페닐디에톡시실란을 혼합하여 촉매(PS(5/5)S-SA-130)를 제조하는 경우 페닐에톡시실란 또는 디페닐디에톡시실란의 단일한 물질만을 사용하여 제조되는 경우보다 촉매계의 활성과 안정도가 현저히 향상됨을 알 수 있다.

[0197] <실험예 4> 연속식 반응에 의한 과당전환율 및 5-HMF 선택도 분석

[0198] 본 발명에 따른 촉매를 연속식 반응에 사용하는 경우의 과당전환율 및 5-HMF 선택도를 분석하기 위하여, 본 발명에 따른 실시예 33 내지 실시예 36 및 비교예 8 내지 비교예 9에서 탈수 반응을 수행한 후, 반응기를 통과한 반응 생성물을 반응기 상단에서 냉각하고 시간별로 반응생성물 시료를 회수하였다. 상기 회수된 반응생성물을 HPLC(high performance liquid chromatography) 분석하여 과당 전환율을 측정하였고, 가스크로마토그래피 분석기를 이용하여 반응생성물 중의 TEGDME(triethylene glycol dimethyl ether(triglyme)) 내부 표준물질과 5-HMF 함량을 측정하여 5-HMF 선택도(몰%)를 결정하였다. 그 결과를 하기 표 8에 나타내었다.

표 8

[0199]

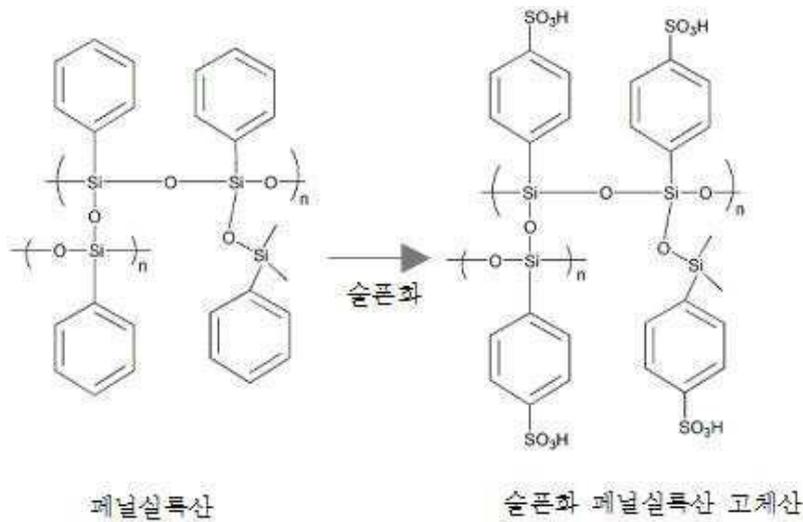
	과당전환율(단위:몰%)	5-HMF 선택도(단위:%)
실시예 33	93	87
실시예 34	89	85
실시예 35	100	78
실시예 36	81	72
비교예 8	36	41
비교예 9	32	35

[0200]

상기 표 8에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 33 내지 실시예 36의 경우 과당전환율이 약 90.75 %이고, 5-HMF 선택도가 약 80.5 %로, 과당전환율이 약 34 %이고, 5-HMF 선택도가 약 38 % 인 비교예 8 내지 비교예 9에 비해 과당전환율 및 5-HMF 선택도가 현저히 향상되는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해, 연속식 반응에서 페닐실록산 고체산 촉매는 술폰화됨으로써 술폰화되지 않은 페닐실록산 촉매에 비해 과당전환율 및 5-HMF 선택도를 현저히 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.

도면

도면1



도면2

