



(51) 국제특허분류:

C07D 307/48 (2006.01)

C07C 317/04 (2006.01)

C07C 315/06 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2018/005976

(22) 국제출원일:

2018년 5월 25일 (25.05.2018)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2017-0105619 2017년 8월 21일 (21.08.2017) KR

(71) 출원인: 한국생산기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 31056 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89, Chungcheongnam-do (KR). 에스케이케미칼주식회사 (SK CHEMICALS CO., LTD.) [KR/KR]; 13494 경기도 성남시 분당구 판교로 310, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: 조진구 (CHO, Jin Ku); 16904 경기도 용인시 기흥구 용구대로 2518번길 15, 210동 503호, Gyeonggi-do (KR). 김용진 (KIM, Yong Jin); 16953 경기도 용인시 기흥구 흥덕2로 126, 708동 1201호, Gyeonggi-do (KR). 박

석규 (PARK, Seuk-kyu); 07014 서울시 동작구 동작대로11길 18, 301호, Seoul (KR). 이용진 (YI, Yong Jin); 16009 경기도 의왕시 덕장로 22, 106동 1302호, Gyeonggi-do (KR).

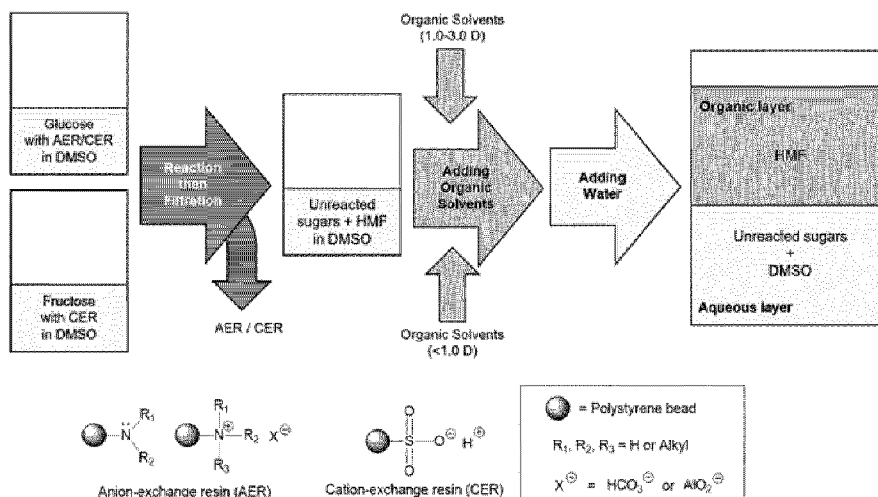
(74) 대리인: 이수열 (LEE, Soo Yeol); 06657 서울시 서초구 반포대로 23길 13 아트스페이스빌딩 4층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유

(54) Title: METHOD FOR SEPARATING 5-HYDROXYMETHYL-2-FURFURAL AND DIMETHYL SULFOXIDE IN PREPARATION PROCESS FOR 5-HYDROXYMETHYL-2-FURFURAL

(54) 발명의 명칭: 5- 히드록시메틸-2- 푸르푸랄의 제조공정에서 5- 히드록시메틸-2- 푸르푸랄과 다이메틸설폭사이드의 분리방법



(57) Abstract: The present invention relates to a method for separating 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF) and dimethyl sulfoxide (DMSO), the method comprising the steps of: (a) preparing a mixture solution comprising HMF and DMSO; and (b) mixing an organic solvent and water with the mixture solution to prepare a layer separation solution in which an aqueous layer comprising the DMSO and an organic layer comprising the HMF are layer-separated, wherein the organic solvent comprises a first organic solvent comprising an aprotic nonpolar organic solvent and a second organic solvent comprising an aprotic polar organic solvent. According to the present invention, a dimethyl sulfoxide solvent and 5-hydroxymethyl-2-furfural can be effectively separated after the termination of a preparation reaction for 5-hydroxymethyl-2-furfural using dimethyl sulfoxide solvent.

럼 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(57) 요약서: 본 발명은 (a) 5-히드록시메틸-2-푸르푸랄(5-hydroxymethyl-2-furfural, HMF) 및 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO)를 포함하는 혼합용액을 제조하는 단계; 및 (b) 유기용매와 물을 상기 혼합용액과 혼합하여 상기 DMSO를 포함하는 수용액층과 상기 HMF를 포함하는 유기층으로 충분히 분리된 층분리용액을 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 유기용매는 비양성자성 비극성 유기용매(aprotic nonpolar organic solvent)를 포함하는 제1 유기용매와 비양성자성 극성 유기용매(aprotic polar organic solvent)를 포함하는 제2 유기용매를 포함하는 것인 HMF와 DMSO의 분리방법이고, 본 발명에 따르면 다이메틸설폭사이드 용매를 사용하는 5-히드록시메틸-2-푸르푸랄의 제조반응 종결 후 다이메틸설폭사이드 용매와 5-히드록시메틸-2-푸르푸랄을 효과적으로 분리할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 5-히드록시메틸-2-푸르푸랄의 제조공정에서 5-히드록시메틸-2-푸르푸랄과 다이메틸설폭사이드의 분리방법 기술분야

- [1] 본 발명은 5-히드록시메틸-2-푸르푸랄의 제조공정에서
5-히드록시메틸-2-푸르푸랄과 다이메틸설폭사이드의 분리방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 한정된 매장 석유자원이 고갈되어 감에 따라 대체자원의 필요성이
계속적으로 증가하고 있다. 이에 따라, 지속사용이 가능한 바이오매스 자원을
통해 석유자원을 대체하는 것이 부각되고 있다. 그 중에서도 특히, 바이오매스
유래 화합물인 2,5-퓨란 디카르복실산(2,5-Furan dicarboxylic acid, FDCA)이
각광을 받고 있는데, 2,5-퓨란 디카르복실산은 식, 음료 용기 등에 널리 사용되고
있는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET)의 단량체인
테레프탈산(Terephthalic acid, TPA)의 대체물질로 사용될 수 있어 바이오매스를
기반으로 하는 PET의 생산을 가능하게 하기 때문이다.
- [3] PET 생산에 2,5-퓨란 디카르복실산을 사용하는데 있어 가장 큰 장애는 2,5-퓨란
디카르복실산의 전구체인
5-히드록시메틸-2-푸르푸랄(5-Hydroxymethyl-2-furfural, HMF)의 제조이다.
2,5-퓨란 디카르복실산은 5-히드록시메틸-2-푸르푸랄의 산화과정을 통해 전환될
수 있다. 그러나 프룩토오스에서 3개의 물분자를 탈수화반응으로 제거하여
5-히드록시메틸-2-푸르푸랄로 전환하는 대량생산 제조방법이 개발되지 못하고
있는 실정이다.
- [4] 현재 개발된 5-히드록시메틸-2-푸르푸랄의 제조방법 중, 효과적이면서
경제적인 방법으로는 탄수화물계 바이오매스로부터 얻어지는 프룩토오스를
다이메틸설폭사이드(Dimethylsulfoxide, DMSO) 용매 하에서 이온교환수지
촉매를 사용하여 5-히드록시메틸-2-푸르푸랄을 얻는 방법이 있다.
- [5] 그러나, 다이메틸설폭사이드는 비등점이 높아 증류를 통해 분리하기 어렵고,
대부분의 용매와 잘 혼합되기 때문에 다이메틸설폭사이드 용매에서
5-히드록시메틸-2-푸르푸랄을 회수하기 어렵다는 문제점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 상기 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 목적은 5-히드록시메틸-2-푸르푸랄과
다이메틸설폭사이드의 혼합물에서 다이메틸설폭사이드와
5-히드록시메틸-2-푸르푸랄을 효과적으로 분리하는 분리방법을 제공하는
것이다.
- [7] 또한 본 발명의 목적은 다이메틸설폭사이드 용매를 사용하는

5-히드록시메틸-2-푸르푸랄의 제조반응 종결 후 다이메틸설폭사이드 용매와 5-히드록시메틸-2-푸르푸랄을 효과적으로 분리할 수 있는 분리방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [8] 본 발명의 하나의 측면에 따르면, 도 1과 같이 (a) 5-히드록시메틸-2-푸르푸랄(5-hydroxymethyl-2-furfural, HMF) 및 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO)를 포함하는 혼합용액을 제조하는 단계; 및
- [9] (b) 유기용매와 물을 상기 혼합용액과 혼합하여 상기 DMSO를 포함하는 수용액층과 상기 HMF를 포함하는 유기층으로 충분리된 충분리용액을 제조하는 단계;를 포함하고,
- [10] 상기 유기용매는 비양성자성 비극성 유기용매(aprotic nonpolar organic solvent)를 포함하는 제1 유기용매와 비양성자성 극성 유기용매(aprotic polar organic solvent)를 포함하는 제2 유기용매를 포함하는 것인 HMF와 DMSO의 분리방법이 제공된다.
- [11] 또한, 상기 분리방법이 단계 (b) 후에 (c) 상기 충분리용액으로부터 상기 수용액층을 분리하여 상기 유기층을 수득하는 단계;를 추가로 포함할 수 있다.
- [12] 또한, 상기 분리방법이 단계 (c) 후에 (d) 상기 유기층에서 상기 유기용매를 제거하여 상기 HMF를 수득하는 단계;를 추가로 포함할 수 있다.
- [13] 또한, 상기 제1 유기용매는 쌍극자 모멘트(Dipole moment, D)가 0 이상 내지 1.0D 미만($0 \leq \text{쌍극자 모멘트} < 1.0$)일 수 있다.
- [14] 또한, 상기 제1 유기용매는 쌍극자 모멘트(Dipole moment, D)가 0.05 내지 0.5D($0.05 \leq \text{쌍극자 모멘트} \leq 0.5$)일 수 있다.
- [15] 또한, 상기 제1 유기용매는 물에 대한 용해도(Solubility in H₂O, g/100g)가 0 내지 0.2일 수 있다.
- [16] 또한 상기 제1 유기용매가 지방족 탄화수소 화합물, 지환족 탄화수소 화합물, 및 방향족 탄화수소 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [17] 또한 상기 지방족 탄화수소 화합물이 펜탄, 헥산(HX) 및 헵탄으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이고,
- [18] 상기 지환족 탄화수소 화합물이 시클로펜탄 및 시클로헥산으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이고,
- [19] 상기 방향족 탄화수소 화합물이 벤젠, 톨루엔(TOL) 및 자일렌으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [20]
- [21] 또한, 상기 제2 유기용매는 쌍극자 모멘트(Dipole moment, D)가 1 내지 3D일 수 있다.
- [22] 또한, 상기 제2 유기용매는 쌍극자 모멘트(Dipole moment, D)가 1.5 내지 3D일

수 있다.

- [23] 또한, 상기 제2 유기용매는 물에 대한 용해도(Solubility in H₂O, g/100g)가 0 내지 10.0일 수 있다.
- [24] 또한 상기 제2 유기용매가 할로젠계 탄화수소 화합물, 에스테르계 탄화수소 화합물, 케톤계 탄화수소 화합물 및 에테르계 탄화수소 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [25] 또한 상기 할로젠계 탄화수소 화합물이 클로로포름(CF), 디클로로메탄(DCM) 및 1,2-다이클로로에테인(DCE)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이고,
- [26] 상기 에스테르계 탄화수소 화합물이 에틸아세테이트(EA), 메틸아세테이트 및 에틸벤조에이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이고,
- [27] 상기 케톤계 탄화수소 화합물이 메틸이소부틸케톤(MIBK) 및 3-펜탄온으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이고,
- [28] 상기 에테르계 탄화수소 화합물이 디에틸에테르(DEE) 및 메틸tert-부틸에테르(MTBE)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [29] 또한, 상기 유기용매는 상기 제1 유기용매와 상기 제2 유기용매의 부피비가 0.1:9.9 내지 5.0:5.0(v:v)일 수 있다.
- [30] 또한, 상기 유기용매는 상기 제1 유기용매와 상기 제2 유기용매의 부피비가 0.3:9.7 내지 3.0:7.0(v:v)일 수 있다.
- [31] 또한, 상기 유기용매는 상기 제1 유기용매와 상기 제2 유기용매의 부피비가 0.5:9.5 내지 1.5:8.5(v:v)일 수 있다.
- [32] 또한, 유기용매와 물은 부피비가 5:5 내지 9:1(v:v)일 수 있다.
- [33] 또한, 상기 혼합용액과 유기용매는 부피비가 1:1 내지 1:10(v:v)일 수 있다.
- [34] 또한, 단계 (a)가 알도오스형 6탄당 화합물을 상기 DMSO 용매 하에서 음이온 교환수지 및 양이온 교환수지를 사용하여 상기 HMF를 제조함에 의해 상기 혼합용액을 제조하는 단계일 수 있다.
- [35] 또한, 단계 (a)가 프룩토오스를 상기 DMSO 용매 하에서 양이온 교환수지를 사용하여 상기 HMF를 제조함에 의해 상기 혼합용액을 제조하는 단계일 수 있다.

발명의 효과

- [36] 본 발명은 5-히드록시메틸-2-푸르푸랄과 다이메틸설폭사이드의 혼합물에서 다이메틸설폭사이드와 5-히드록시메틸-2-푸르푸랄을 효과적으로 분리하는 분리방법을 제공할 수 있다.
- [37] 또한 본 발명은 다이메틸설폭사이드 용매를 사용하는 5-히드록시메틸-2-푸르푸랄의 제조반응 종결 후 다이메틸설폭사이드 용매와 5-히드록시메틸-2-푸르푸랄을 효과적으로 분리할 수 있는 분리방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [38] 도 1은 본 발명의 개요도로서 DMSO 용매 하에서 6탄당 화합물로부터 제조된

HMF를 혼합 추출용기용매를 사용하여 DMSO로부터 분리하는 과정을 나타낸 그림이다.

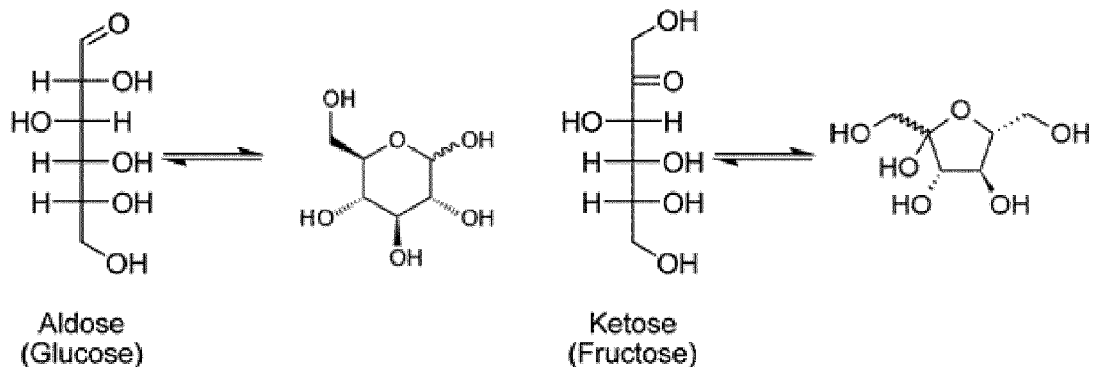
- [39] 도 2는 물층과 유기층에 각각 존재하는 HMF와 DMSO를 구할 때 사용되는 HMF/DMSO 영역비와 HMF/DMSO 몰비의 상관관계를 나타내는 보정 그래프를 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [40] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [41] 또한, 이하에서 사용될 제1, 제2 등과 같이 서수를 포함하는 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되지는 않는다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.
- [42] 또한, 어떤 구성요소가 다른 구성요소 상에 "형성되어" 있다거나 "적층되어" 있다고 언급된 때에는, 그 다른 구성요소의 표면 상의 전면 또는 일면에 직접 부착되어 형성되어 있거나 적층되어 있을 수도 있지만, 중간에 다른 구성요소가 더 존재할 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.
- [43] 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [44]
- [45] 이하, 5-히드록시메틸-2-푸르푸랄(5-hydroxymethyl-2-furfural, HMF)과 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO)의 분리방법에 대해 설명하도록 한다.
- [46] 본 발명의 하나의 측면에 따르면, (a) 5-히드록시메틸-2-푸르푸랄(5-hydroxymethyl-2-furfural, HMF) 및 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO)를 포함하는 혼합용액을 제조하는 단계; 및 (b) 유기용매와 물을 상기 혼합용액과 혼합하여 상기 DMSO를 포함하는

수용액층과 상기 HMF를 포함하는 유기층으로 층분리된 층분리용액을 제조하는 단계; 를 포함하고, 상기 유기용매는 비양성자성 비극성 유기용매(aprotic nonpolar organic solvent)를 포함하는 제1 유기용매와 비양성자성 극성 유기용매(aprotic polar organic solvent)를 포함하는 제2 유기용매를 포함하는 것인 HMF와 DMSO의 분리방법이 제공될 수 있다.

- [47] 또한, 단계 (a)가 알도오스형 6탄당 화합물을 상기 DMSO 용매 하에서 음이온 교환수지 및 양이온 교환수지를 사용하여 상기 HMF를 제조함에 의해 상기 혼합용액을 제조하는 단계일 수 있다.
- [48] 또한, 단계 (a)가 프룩토오스를 상기 DMSO 용매 하에서 양이온 교환수지를 사용하여 상기 HMF를 제조함에 의해 상기 혼합용액을 제조하는 단계일 수 있다.
- [49] 상기 6탄당 화합물에는 케토오스(ketose)와 알도오스(aldose) 2가지 종류의 구조이성질체가 존재한다.
- [50] 본 발명에서 사용되는 용어 '알도오스형 6탄당 화합물'은 1 몰당 한 개의 알데하이드를 포함하는 단당류인 알도오스로서 탄소가 6개가 있는 당을 의미한다.
- [51] 상기 알도오스형 6탄당 화합물은 알도오스형 글루코오스, 알도오스형 갈락토오스이거나 알도오스형 글루코오스 또는 알도오스형 갈락토오스를 포함하는 당화합물일 수 있다.
- [52] 본 발명에서 사용되는 용어 '5-히드록시메틸-2-푸르푸랄(HMF)'은 케토오스형 6탄당 화합물의 하나로서 1 몰당 한 개의 케톤을 포함하는 단당류를 의미한다.
- [53] 케토오스와 알도오스는 하기 화학식 1에 나타낸 바와 같이 카르보닐기의 위치에 따라 구분할 수 있는데, 케토오스는 C2 위치에 카르보닐기가 존재하는 케톤 화합물이고, 알도오스는 C1 위치에 카르보닐기가 존재하는 알데하이드 화합물이다.
- [54]
- [55] [화학식 1]

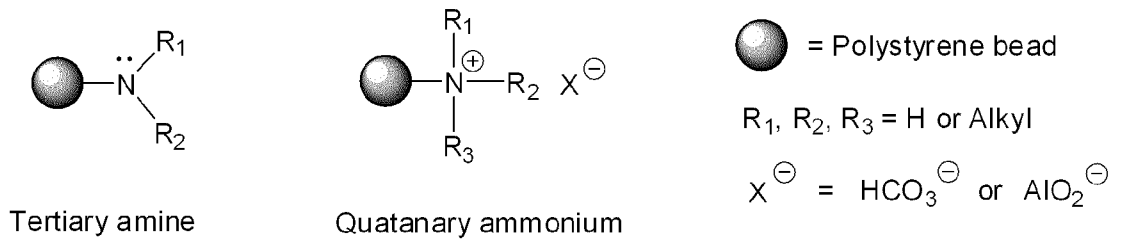


- [56]
- [57] 또한, 6탄당 화합물은 pH조건에 따라 선형구조와 고리구조 사이에서 평형관계를 이루며 존재하게 되는데, 이 때 [화학식 1]과 같이 케토오스는 5각

고리구조를 이루게 되며, 알도오스는 6각 고리구조를 이루게 된다.

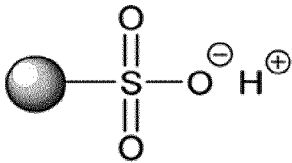
- [58] 상기 음이온 교환수지는 [화학식 2]와 같이 폴리스티렌 기반의 비드형 수지로서 말단에 4차 암모늄 또는 3차 아민 관능기를 갖고 있으며, 카운터 이온은 중탄산(bicarbonate) 또는 알루미늄산(aluminate)으로 치환되어 약염기성을 띠는 것을 특징으로 한다. 이를 위해 음이온 교환수지는 사용 전 중탄산나트륨 또는 알루미늄산나트륨 포화용액으로 충분히 세척하여야 한다.

[59] [화학식2]



- [60] 상기 양이온 교환수지는 [화학식 4]와 같이 폴리스티렌 기반의 비드형 수지로서 말단에 설폰산 관능기를 갖고 있으며, 카운터 이온은 양성자(proton)로 치환되어 강산성을 띠는 것을 특징으로 한다. 이를 위해 양이온 교환 수지는 사용 전 염산 수용액 등으로 충분히 세척하여야 한다.

[61] [화학식4]



- [62] 또한, 상기 분리방법이 단계 (b) 후에 (c) 상기 충분리용액으로부터 상기 수용액층을 분리하여 상기 유기층을 수득하는 단계;를 추가로 포함할 수 있다.
- [63] 또한, 상기 분리방법이 단계 (c) 후에 (d) 상기 유기층에서 상기 유기용매를 제거하여 상기 HMF를 수득하는 단계;를 추가로 포함할 수 있다.
- [64] 또한, 상기 제1 유기용매는 쌍극자 모멘트(Dipole moment, D)가 0 이상 내지 1.0 D 미만($0 \leq \text{쌍극자 모멘트} < 1.0$), 바람직하게는 0.05 내지 0.5D ($0.5 \leq \text{쌍극자 모멘트} \leq 0.5$)일 수 있다. 여기서 제1 유기 용매의 쌍극자 모멘트가 1.0D 이상이면 DMSO가 유기용매층으로 이동할 수 있기 때문에 바람직하지 않다.
- [65] 또한, 상기 제1 유기용매는 물에 대한 용해도(Solubility in H_2O , g/100g)가 0 내지 0.2일 수 있다. 여기서 제1 유기용매의 물에 대한 용해도가 0.2를 초과하면 DMSO가 유기용매층으로 이동할 수 있기 때문에 바람직하지 않다.
- [66] 또한, 상기 제1 유기용매가 펜탄, 헥산(HX), 헵탄과 같은 탄화수소 계열의 지방족 화합물과 시클로펜탄, 시클로헥산과 같은 탄화수소 계열의 지환족 화합물과 벤젠, 톨루엔(TOL), 자일렌과 같은 탄화수소 계열의 방향족 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [67] 또한, 상기 제2 유기용매는 쌍극자 모멘트(Dipole moment, D)가 1 내지 3D

바람직하게는 1.5 내지 3D일 수 있다. 여기서 제2 유기용매의 쌍극자 모멘트가 1.0D 미만이면 HMF를 효율적으로 유기층으로 추출할 수 없기 때문에 바람직하지 못하고, 3D를 초과하면 DMSO가 유기층으로 이동할 수 있기 때문에 바람직하지 않다.

[68] 또한, 상기 제2 유기용매는 물에 대한 용해도(Solubility in H₂O, g/100g)가 0 내지 10.0일 수 있다. 여기서 제2 유기용매의 물에 대한 용해도가 10.0을 초과하면 효과적인 상분리가 이루어지지 못하여 HMF에 대한 추출효율이 떨어지기 때문에 바람직하지 않다.

[69] 또한, 상기 제2 유기용매가 클로로포름(CF), 디클로로메탄(DCM), 1,2-다이클로로에테인(DCE)과 같은 할로젠계 화합물과 에틸아세테이트(EA), 메틸아세테이트, 에틸벤조에이트와 같은 에스테르계 화합물과 메틸이소부틸케톤(MIBK), 3-펜탄온과 같은 케톤계 화합물과 다이에틸에테르(DEE), 메틸tert-부틸에테르(MTBE)와 같은 에테르계 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[70] 또한, 상기 유기용매는 상기 제1 유기용매와 상기 제2 유기용매의 부피비가 0.1:9.9 내지 5.0:5.0(v:v), 바람직하게는 0.3:9.7 내지 3.0:7.0(v:v), 보다 바람직하게는 0.5:9.5 내지 1.5:8.5(v:v)일 수 있다. 여기서 부피비가 0.1:9.9 미만이면 DMSO가 유기층으로 이동할 수 있기 때문에 바람직하지 못하고, 5.0:5.0을 초과하면 HMF를 효율적으로 추출할 수 없기 때문에 바람직하지 않다.

[71] 또한, 유기용매와 물은 부피비가 5:5 내지 9:1(v:v)일 수 있다. 여기서 부피비가 5:5 미만이면 HMF를 효율적으로 추출할 수 없기 때문에 바람직하지 못하고, 9:1을 초과하면 DMSO가 유기층으로 이동할 수 있기 때문에 바람직하지 않다.

[72] 또한, 상기 혼합용액과 유기용매는 부피비가 1:1 내지 1:10(v:v)일 수 있다. 여기서 부피비가 1:1 미만이면 효과적인 상분리가 이루어지지 못하기 때문에 바람직하지 못하고, 1:10을 초과하면 추출공정의 설비규모 상승으로 인한 비용 증가 때문에 바람직하지 못하다.

발명의 실시를 위한 형태

[73] [실시예]

[74] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 설명하도록 한다. 그러나 이는 예시를 위한 것으로서 이에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다

[75]

[76] 단일 추출유기용매 사용

[77]

[78] 예비실시예 1

[79] 우선 HMF와 DMSO를 분리하기 위한 추출용기용매의 성능을 비교검토하기 위하여 스크리닝 작업을 수행하였다. 이를 위하여 DMSO:HMF의 물비가 80:20인 표준용액을 제조하여 스크리닝에 사용하였으며, 유기층과 물층은 표준용액의

5배 부피비로 사용하였다. 유기층과 물층에 각각 존재하는 HMF와 DMSO의 몰비는 HPLC 상에 나타나는 영역비를 도 2를 이용하여 몰비로 환산하여 얻었고, 이 HMF와 DMSO의 몰비를 이용하여 유기층과 물층에 존재하는 HMF와 DMSO의 물량을 구하였다.

- [80] 표준용액인 DMSO+HMF (80:20, mol%) 1ml에 추출 용매로 디클로로메탄(DCM) 5ml 투입하고, 추출용매와 같은 양의 물 5 ml를 가하여 교반하였다. 교반 후 시간을 두어 층분리된 5-히드록시메틸-2-푸르푸랄을 포함하는 유기층 (하층, 단 비할로젠계 유기용매는 상층)을 얻고, 다이메틸설폭사이드를 포함하는 물층 (상층, 단 비할로젠계 유기용매는 하층)을 얻었다. 물층은 유기층과 분리한 후, HPLC 분석을 통해 각 층에 존재하는 DMSO와 HMF의 양을 측정하여 표 1과 같은 결과를 얻었다.
- [81] 예비실시에 2
- [82] 디클로로메탄(DCM)을 투입하는 것 대신에 클로로포름(CF)을 투입한 것을 제외하고는 예비실시에 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [83] 예비실시에 3
- [84] 디클로로메탄(DCM)을 투입하는 것 대신에 1,2-디클로로에탄(DCE)을 투입한 것을 제외하고는 예비실시에 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [85]
- [86] 예비실시에 4
- [87] 디클로로메탄(DCM)을 투입하는 것 대신에 디에틸에테르(DEE) 투입한 것을 제외하고는 예비실시에 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [88] 예비실시에 5
- [89] 디클로로메탄(DCM)을 투입하는 것 대신에 메틸터트-부틸에테르(MTBE)를 투입한 것을 제외하고는 예비실시에 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [90] 예비실시에 6
- [91] 디클로로메탄(DCM)을 투입하는 것 대신에 에틸아세테이트(EA)를 투입한 것을 제외하고는 예비실시에 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [92] 예비실시에 7
- [93] 디클로로메탄(DCM)을 투입하는 것 대신에 메틸이소부틸케톤(MIBK)을 투입한 것을 제외하고는 예비실시에 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [94] 예비실시에 8
- [95] 디클로로메탄(DCM)을 투입하는 것 대신에 톨루엔(TOL)을 투입한 것을 제외하고는 예비실시에 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [96] 예비실시에 9
- [97] 디클로로메탄(DCM)을 투입하는 것 대신에 헥산(HX)을 투입한 것을 제외하고는 예비실시에 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [98]

[99] [표1]

	추출유기용매	DMSO(mol%)		HMF(mol%)	
		물층	유기층	물층	유기층
예비실시예 1	DCM	53.9	26.1	4.4	15.6
예비실시예 2	CF	63.6	16.4	5.7	14.3
예비실시예 3	DCE	72.7	7.3	6.5	13.5
예비실시예 4	DEE	74.1	5.9	7.6	12.4
예비실시예 5	MTBE	79.2	0.8	8.5	11.5
예비실시예 6	EA	75.0	5.0	4.9	15.1
예비실시예 7	MIBK	74.3	5.7	5.4	14.6
예비실시예 8	TOL	79.4	0.6	8.8	11.2
예비실시예 9	HX	79.9	0.1	19.9	0.1

[100] 상기 표 1에서 DMSO mol% (유기층) + DMSO mol% (물층) + HMF mol% (유기층) + HMF mol%(물층) = 100 mol%이다.

[101]

[102] 혼합 추출유기용매 사용

[103]

[104] 실시예 1-1

[105] 디클로로메탄(DCM)을 투입하는 것 대신에 혼합 추출용매인 디클로로메탄(DCM)과 헥산(HX)을 부피비 1:1로 투입한 것을 제외하고는 예비실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다. HPLC 분석을 통해 각 층에 존재하는 DMSO와 HMF의 양을 측정하여 표 1과 같은 결과를 얻었다.

[106] 실시예 1-2

[107] 디클로로메탄(DCM)을 투입하는 것 대신에 혼합 추출용매인 클로로포름(CF)과 헥산(HX)을 부피비 1:1로 투입한 것을 제외하고는 예비실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

- [108] 실시예 1-3
- [109] 디클로로메탄(DCM)을 투입하는 것 대신에 혼합 추출용매인 디에틸에테르(DEE) + 헥산(HX)을 부피비 1:1로 투입한 것을 제외하고는 예비실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [110] 실시예 1-4
- [111] 디클로로메탄(DCM)을 투입하는 것 대신에 혼합 추출용매인 메틸터트-부틸에테르(MTBE) + 헥산(HX)을 부피비 1:1로 투입한 것을 제외하고는 예비실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [112] 실시예 1-5
- [113] 디클로로메탄(DCM)을 투입하는 것 대신에 혼합 추출용매인 에틸아세테이트(EA)과 헥산(HX)을 부피비 1:1로 투입한 것을 제외하고는 예비실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [114] 실시예 1-6
- [115] 디클로로메탄(DCM)을 투입하는 것 대신에 혼합 추출용매인 메틸이소부틸케톤(MIBK)과 헥산(HX)을 부피비 1:1로 투입한 것을 제외하고는 예비실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [116] 실시예 1-7
- [117] 디클로로메탄(DCM)을 투입하는 것 대신에 혼합 추출용매인 톨루엔(TOL)과 헥산(HX)을 부피비 1:1로 투입한 것을 제외하고는 예비실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [118]
- [119] [표2]

	추출 유기용매	조성(v:v)	DMSO(mol%)		HMF(mol%)	
			물층	유기층	물층	유기층
실시예 1-1	DCM:HX	1:1	69.0	11.0	8.0	12.0
실시예 1-2	CF:HX	1:1	79.5	0.5	9.1	10.9
실시예 1-3	DEE:HX	1:1	79.6	0.4	9.4	10.6
실시예 1-4	MTBE:HX	1:1	79.7	0.3	9.0	11.0
실시예 1-5	EA:HX	1:1	78.6	1.4	5.2	14.8
실시예 1-6	MIBK:HX	1:1	79.0	1.0	8.5	11.5
실시예 1-7	TOL:HX	1:1	67.5	12.5	8.1	11.9

- [120]
- [121] 혼합 추출유기용매 조성의 효과
- [122]
- [123] 실시예 2-1

- [124] 표준용액인 DMSO+HMF (80:20, mol%) 1ml에 추출 용매로 부피비가 1:1 인 에틸아세테이트와 헥산을 5ml(에틸아세테이트 및 헥산 각각 2.5ml) 투입하고, 추출용매와 같은 부피의 물 5 ml를 가하여 교반하였다.
- [125] 교반 후 시간을 두어 층분리된 5-히드록시메틸-2-푸르푸랄을 포함하는 유기층 (상층)을 얻고, 다이메틸설폭사이드를 포함하는 물층 (하층)을 얻었다. 물층은 유기층과 분리한 후, HPLC 분석을 통해 각 층에 존재하는 DMSO와 HMF의 양을 측정하였다. 또한 물층은 fresh 추출용매 5ml (에틸아세테이트 및 헥산 각각 2.5ml)를 사용하여 2회 추출을 추가로 수행하고, 매 추출 시마다 HPLC 분석을 통해 각 층에 존재하는 DMSO와 HMF의 양을 측정하였다. 그 결과값은 표 3에 나타냈다.
- [126] 실시예 2-2
- [127] 에틸아세테이트 및 헥산을 부피비로 1:1 비율로 투입한 대신에 부피비로 1:2로 투입한 것을 제외하고는 실시예 2-1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [128] 실시예 2-3
- [129] 에틸아세테이트 및 헥산을 부피비로 1:1 비율로 투입한 대신에 부피비로 1:3로 투입한 것을 제외하고는 실시예 2-1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [130] 실시예 2-4
- [131] 에틸아세테이트 및 헥산을 부피비로 1:1 비율로 투입한 대신에 부피비로 1:4로 투입한 것을 제외하고는 실시예 2-1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [132] 실시예 2-5
- [133] 에틸아세테이트 및 헥산을 부피비로 1:1 비율로 투입한 대신에 부피비로 1:5로 투입한 것을 제외하고는 실시예 2-1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[134] [표3]

	추출 유기용매		DMSO(mol%)		HMF(mol%)	
	조성(v:v)	추출차수	물층	유기층	물층	유기층
실시예 2-1	HX+EA (1:1)	1 st	79.6	0.4	8.4	11.6
	HX+EA (1:1)	2 nd	79.6	0.4	7.4	12.6
	HX+EA (1:1)	3 rd	79.5	0.5	6.2	13.8
실시예 2-2	HX+EA (1:2)	1 st	79.6	0.4	7.7	12.3
	HX+EA (1:2)	2 nd	79.5	0.5	5.9	14.1
	HX+EA (1:2)	3 rd	79.5	0.5	4.4	15.6
실시예 2-3	HX+EA (1:3)	1 st	78.7	1.3	7.0	13.0
	HX+EA (1:3)	2 nd	78.6	1.4	4.8	15.2
	HX+EA (1:3)	3 rd	78.5	1.5	3.0	17.0
실시예 2-4	HX+EA (1:4)	1 st	78.8	1.2	6.5	13.5
	HX+EA (1:4)	2 nd	78.5	1.5	4.4	15.6
	HX+EA (1:4)	3 rd	78.3	1.7	3.2	16.8
실시예 2-5	HX+EA (1:5)	1 st	79.6	0.4	7.3	12.7
	HX+EA (1:5)	2 nd	79.4	0.6	4.1	15.9
	HX+EA (1:5)	3 rd	79.4	0.6	2.2	17.8

[135]

[136] 실시예 3-1

[137] 표준용액인 DMSO+HMF (80:20, mol%) 1ml에 추출 용매로 부피비가 1:1 인 메틸이소부틸케톤과 헥산을 5ml(메틸이소부틸케톤 및 헥산 각각 2.5ml) 투입하고, 추출용매와 같은 부피의 물 5 ml를 가하여 교반하였다

[138] 교반 후 시간을 두어 층분리된 5-히드록시메틸-2-푸르푸랄을 포함하는 유기층 (상층)을 얻고, 다이메틸설폭사이드를 포함하는 물층 (하층)을 얻었다. 물층은 유기층과 분리한 후, HPLC 분석을 통해 각 층에 존재하는 DMSO와 HMF의 양을 측정하였다. 또한 물층은 fresh 추출용매 5 ml (메틸이소부틸케톤 및 헥산 각각 2.5ml)를 사용하여 2회 추출을 추가로 수행하고, 매 추출 때마다 HPLC 분석을 통해 각 층에 존재하는 DMSO와 HMF의 양을 측정하였다. 그 결과값은 표 4에 나타냈다.

[139] 실시예 3-2

[140] 메틸이소부틸케톤(MIBK) 및 헥산을 부피비로 1:1 비율로 투입한 대신에 부피비로 1:2로 투입한 것을 제외하고는 실시예 3-1과 동일한 방법으로

실시하였다.

[141] 실시예 3-3

[142] 메틸이소부틸케톤(MIBK) 및 헥산을 부피비로 1:1 비율로 투입한 대신에 부피비로 1:3로 투입한 것을 제외하고는 실시예 3-1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[143] 실시예 3-4

[144] 메틸이소부틸케톤(MIBK) 및 헥산을 부피비로 1:1 비율로 투입한 대신에 부피비로 1:4로 투입한 것을 제외하고는 실시예 3-1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[145] 실시예 3-5

[146] 메틸이소부틸케톤(MIBK) 및 헥산을 부피비로 1:1 비율로 투입한 대신에 부피비로 1:5로 투입한 것을 제외하고는 실시예 3-1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[147] 실시예 3-6

[148] 메틸이소부틸케톤(MIBK) 및 헥산을 부피비로 1:1 비율로 투입한 대신에 부피비로 1:6으로 투입한 것을 제외하고는 실시예 3-1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[149] 실시예 3-7

[150] 메틸이소부틸케톤(MIBK) 및 헥산을 부피비로 1:1 비율로 투입한 대신에 부피비로 1:7로 투입한 것을 제외하고는 실시예 3-1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[151] 실시예 3-8

[152] 메틸이소부틸케톤(MIBK) 및 헥산을 부피비로 1:1 비율로 투입한 대신에 부피비로 1:8로 투입한 것을 제외하고는 실시예 3-1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[153] 실시예 3-9

[154] 메틸이소부틸케톤(MIBK) 및 헥산을 부피비로 1:1 비율로 투입한 대신에 부피비로 1:9로 투입한 것을 제외하고는 실시예 3-1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[155] 실시예 3-10

[156] 메틸이소부틸케톤(MIBK) 및 헥산을 부피비로 1:1 비율로 투입한 대신에 부피비로 1:10으로 투입한 것을 제외하고는 실시예 3-1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[157]

[158] [표4]

	추출 유기용매		DMSO(mol%)		HMF(mol%)	
	조성	추출차수	물층	유기층	물층	유기층
실시예 3-1	HX+MIBK (1:1)	1 st	79.7	0.3	9.0	11.0
	HX+MIBK (1:1)	2 nd	79.7	0.3	7.5	12.5
	HX+MIBK (1:1)	3 rd	79.7	0.3	6.7	13.3
실시예 3-2	HX+MIBK (1:2)	1 st	79.8	0.2	7.9	12.1
	HX+MIBK (1:2)	2 nd	79.8	0.2	6.1	13.9
	HX+MIBK (1:2)	3 rd	79.8	0.2	4.8	15.2
실시예 3-3	HX+MIBK (1:3)	1 st	79.7	0.3	7.4	12.6
	HX+MIBK (1:3)	2 nd	79.7	0.3	4.0	16.0
	HX+MIBK (1:3)	3 rd	79.7	0.3	3.8	16.2
실시예 3-4	HX+MIBK (1:4)	1 st	79.9	0.1	6.9	13.1
	HX+MIBK (1:4)	2 nd	79.9	0.1	4.9	15.1
	HX+MIBK (1:4)	3 rd	79.8	0.2	3.4	16.6
실시예 3-5	HX+MIBK (1:5)	1 st	79.8	0.2	6.7	13.3
	HX+MIBK (1:5)	2 nd	79.8	0.2	4.5	15.5
	HX+MIBK (1:5)	3 rd	79.8	0.2	3.1	16.9

실시예 3-6	HX+MIBK (1:6)	1 st	79.9	0.1	6.6	13.4
	HX+MIBK (1:6)	2 nd	79.9	0.1	4.3	15.7
	HX+MIBK (1:6)	3 rd	79.8	0.2	2.9	17.1
실시예 3-7	HX+MIBK (1:7)	1 st	79.7	0.3	6.4	13.6
	HX+MIBK (1:7)	2 nd	79.7	0.3	4.1	15.9
	HX+MIBK (1:7)	3 rd	79.7	0.3	2.8	17.2
실시예 3-8	HX+MIBK (1:8)	1 st	79.9	0.1	6.3	13.7
	HX+MIBK (1:8)	2 nd	79.9	0.1	3.8	16.2
	HX+MIBK (1:8)	3 rd	79.9	0.1	2.7	17.3
실시예 3-9	HX+MIBK (1:9)	1 st	79.9	0.1	6.2	13.8
	HX+MIBK (1:9)	2 nd	79.9	0.1	3.7	16.3
	HX+MIBK (1:9)	3 rd	79.9	0.1	2.6	17.4
실시예 3-10	HX+MIBK (1:10)	1 st	79.8	0.2	6.8	13.2
	HX+MIBK (1:10)	2 nd	79.7	0.3	3.9	16.1
	HX+MIBK (1:10)	3 rd	79.7	0.3	2.2	17.8

[159]

[160] 제조예 1

[161] 알도오스형 6탄당 화합물인 글루코오스로부터 전환된 케토오스형 6탄당 화합물인 프룩토오스를 함유하고 있는 고과당 옥수수시럽

(글루코오스:프룩토오스 = 2:8, mol%)을 DMSO를 용매로 사용하여 연속반응장비를 이용하여 HMF 합성반응을 수행하였다. 우선 DMSO에 20% (w/w) 고과당 옥수수시럽 원료 용액을 녹여 준비하고, 컬럼형 반응기 (ID = 1.77cm)에 유리비드와 유리섬유를 차례로 넣고 불균일 산촉매로서 Amberlyst-15를 충전한 후 다시 유리섬유와 유리비드를 차례로 넣었다. 이 때 Amberlyst-15의 높이는 약 10 cm였다. 전기로를 가동하여 반응기의 온도를 100 °C 또는 110 °C 로 조정한 후 지정된 유속으로 준비된 원료용액을 흘려주었다. 이 때 WHSV는 1로 맞추어 운전하였다. 반응기로부터 나오는 반응 혼합물은 추출과정을 거친 후, DMSO와 HMF의 분리성능을 살펴보기 위하여 HPLC로 분석하였다.

[162]

[163] 실시예 4

[164] 제조예 1에서 제조한 HMF 용액 250 ml에 추출 용매로 EA/HX (4:1) 혼합용매 1.25 l을 투입하고, 추출용매와 같은 부피의 물 1.25 l를 가하여 교반하였다. 교반 후 시간을 두어 층분리된 5-히드록시메틸-2-푸르푸랄을 포함하는 유기층 (상층)을 얻고, 다이메틸설폭사이드를 포함하는 물층 (하층)을 얻었다. 물층은 유기층과 분리한 후, 유기층의 유기용매를 증류하여 순수한 HMF 14.0 g을 얻었다.

[165]

[166] [시험예]

[167] 시험예 : 다이메틸설폭사이드와 히드록시메틸-2-푸르푸랄 수용분석

[168]

[169] 물과 1성분계 유기용매를 사용하여 추출

[170] 표 1을 참고하여 설명하면, MIBK, DEE, EA, DCM, DCE은 HMF의 추출성능은 양호하나, 상당량의 DMSO도 함께 추출되었고, HX은 DMSO가 유기층으로 추출되지는 않으나, HMF도 거의 추출하지 못했다. 또한 MTBE는 추출성능이 우수하진 않지만 DMSO가 유기층으로 추출되지는 않았다. 스크리닝 대상 용매 중 MTBE를 추출용매로 사용하여 HMF 추출을 3회 반복하여 수행하였다. 3회 반복추출 후 80%의 회수율로 94% 순도의 HMF를 얻을 수 있었다.

[171]

[172] 물과 2성분계 유기용매를 사용하여 추출

[173] 표 2를 참고하여 설명하면, DMSO와 HMF를 전혀 추출하지 못하는 HX을 co-solvent로 사용하여 dual-solvent 추출을 수행하였다. EA/HX, MIBK/HX dual solvent 시스템의 추출 능력이 가장 좋았다.

[174] 표 3을 참고하면, EA/HX dual solvent의 다양한 조성으로 추출을 진행하였다. EA/HX (1:5) dual solvent로 3번 연속 추출을 수행하여 89% 회수율로 97% 순도의 HMF를 얻을 수 있었다.

[175] 표 4를 참고하면, MIBK/HX dual solvent의 다양한 조성으로 추출을 진행하였다.

MIBK/HX (1:10) dual solvent로 3번 연속 추출을 수행하여 89% 회수율로 98% 순도의 HMF를 얻을 수 있었다.

[176]

[177] 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

산업상 이용가능성

[178] 본 발명은 5-히드록시메틸-2-푸르푸랄과 다이메틸설폭사이드의 혼합물에서 다이메틸설폭사이드와 5-히드록시메틸-2-푸르푸랄을 효과적으로 분리하는 분리방법을 제공할 수 있다.

[179] 또한 본 발명은 다이메틸설폭사이드 용매를 사용하는 5-히드록시메틸-2-푸르푸랄의 제조반응 종결 후 다이메틸설폭사이드 용매와 5-히드록시메틸-2-푸르푸랄을 효과적으로 분리할 수 있는 분리방법을 제공할 수 있다.

청구범위

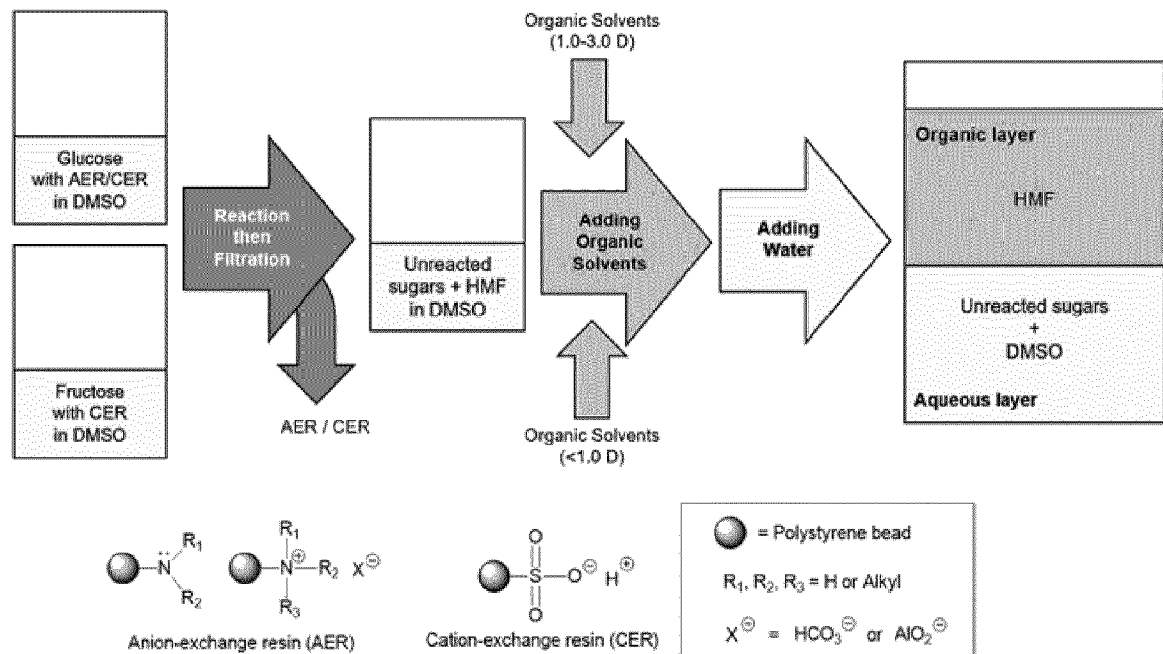
- [청구항 1] (a) 5-히드록시메틸-2-푸르푸랄(5-hydroxymethyl-2-furfural, HMF) 및 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO)를 포함하는 혼합용액을 제조하는 단계; 및
- (b) 유기용매와 물을 상기 혼합용액과 혼합하여 상기 DMSO를 포함하는 수용액층과 상기 HMF를 포함하는 유기층으로 충분히 분리된 층분리용액을 제조하는 단계;를 포함하고,
- 상기 유기용매는 비양성자성 비극성 유기용매(aprotic nonpolar organic solvent)를 포함하는 제1 유기용매와 비양성자성 극성 유기용매(aprotic polar organic solvent)를 포함하는 제2 유기용매를 포함하는 것인 HMF와 DMSO의 분리방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 분리방법이 단계 (b) 후에
- (c) 상기 층분리용액으로부터 상기 수용액층을 분리하여 상기 유기층을 수득하는 단계;를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 HMF와 DMSO의 분리방법.
- [청구항 3] 제2항에 있어서, 상기 분리방법이 단계 (c) 후에
- (d) 상기 유기층에서 상기 유기용매를 제거하여 상기 HMF를 수득하는 단계;를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 HMF와 DMSO의 분리방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
- 상기 제1 유기용매는 쌍극자 모멘트(Dipole moment, D)가 0 이상 내지 1.0D 미만($0 \leq \text{쌍극자 모멘트} < 1.0$)인 것을 특징으로 하는 HMF와 DMSO의 분리방법.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
- 상기 제1 유기용매는 쌍극자 모멘트(Dipole moment, D)가 0.05 내지 0.5D($0.05 \leq \text{쌍극자 모멘트} \leq 0.50$)인 것을 특징으로 하는 HMF와 DMSO의 분리방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
- 상기 제1 유기용매는 물에 대한 용해도(Solubility in H₂O, g/100g)가 0 내지 0.2인 것을 특징으로 하는 HMF와 DMSO의 분리방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
- 상기 제1 유기용매가 지방족 탄화수소 화합물, 지환족 탄화수소 화합물, 및 방향족 탄화수소 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 HMF와 DMSO의 분리방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
- 상기 지방족 탄화수소 화합물이 펜탄, 헥산(HX) 및 헵탄으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이고,
- 상기 지환족 탄화수소 화합물이 시클로펜탄 및 시클로헥산으로 이루어진

군에서 선택된 1종 이상이고,
상기 방향족 탄화수소 화합물이 벤젠, 톨루엔(TOL) 및 자일렌으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 HMF와 DMSO의 분리방법.

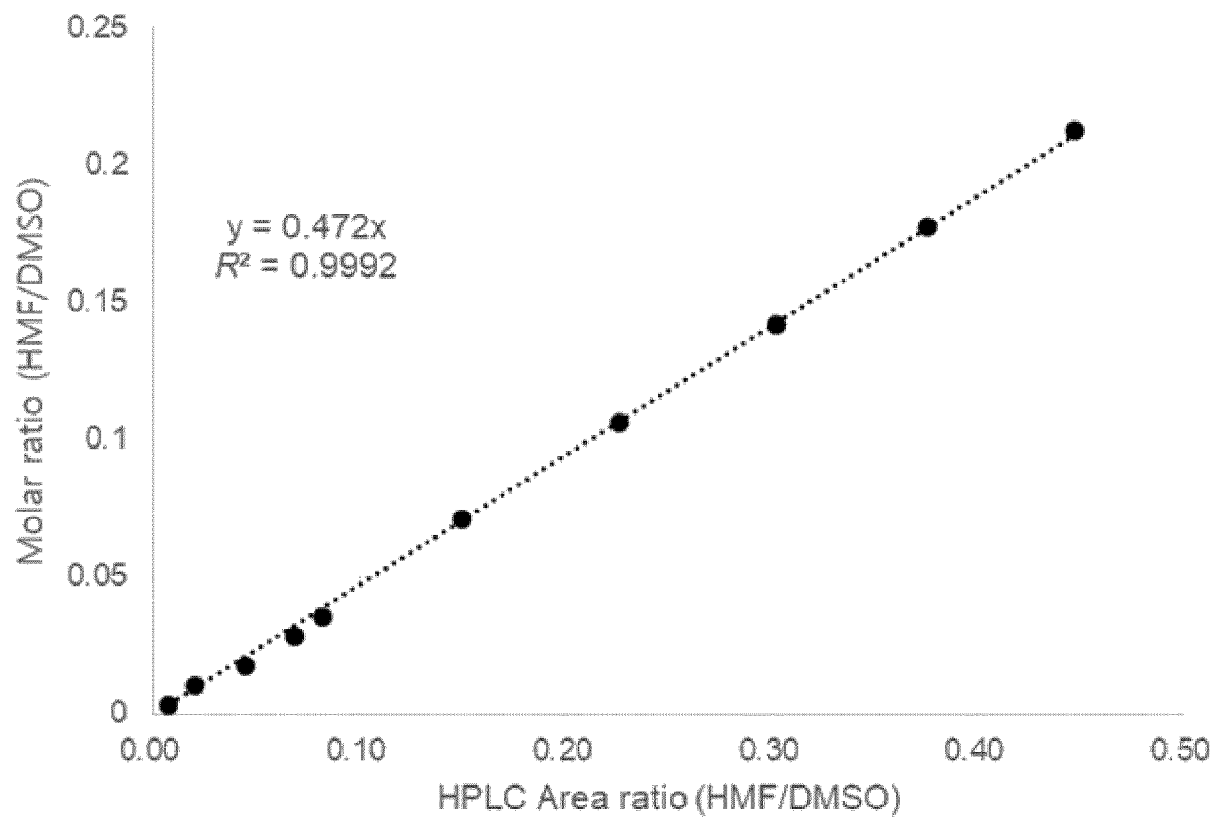
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 제2 유기용매는 쌍극자 모멘트(Dipole moment, D)가 1 내지 3D 인 것을 특징으로 하는 HMF와 DMSO의 분리방법.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 제2 유기용매는 쌍극자 모멘트(Dipole moment, D)가 1.5 내지 3D 인 것을 특징으로 하는 HMF와 DMSO의 분리방법.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 제2 유기용매는 물에 대한 용해도(Solubility in H₂O, g/100g)가 0 내지 10.0인 것을 특징으로 하는 HMF와 DMSO의 분리방법.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 제2 유기용매가 할로젠계 탄화수소 화합물, 에스테르계 탄화수소 화합물, 케톤계 탄화수소 화합물 및 에테르계 탄화수소 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 HMF와 DMSO의 분리방법.
- [청구항 13] 제1항에 있어서,
상기 할로젠계 탄화수소 화합물이 클로로포름(CF), 디클로로메탄(DCM) 및 1,2-다이클로로에테인(DCE)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이고,
상기 에스테르계 탄화수소 화합물이 에틸아세테이트(EA), 메틸아세테이트 및 에틸벤조에이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이고,
상기 케톤계 탄화수소 화합물이 메틸이소부틸케톤(MIBK) 및 3-펜탄온으로 이루어진 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이고,
상기 에테르계 탄화수소 화합물이 다이에틸에테르(DEE) 및 메틸tert-부틸에테르(MTBE)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 HMF와 DMSO의 분리방법.
- [청구항 14] 제1항에 있어서,
상기 유기용매는 상기 제1 유기용매와 상기 제2 유기용매의 부피비가 0.1:9.9 내지 5.0:5.0(v:v)인 것을 특징으로 하는 HMF와 DMSO의 분리방법.
- [청구항 15] 제1항에 있어서,
상기 유기용매는 상기 제1 유기용매와 상기 제2 유기용매의 부피비가 0.3:9.7 내지 3.0:7.0(v:v)인 것을 특징으로 하는 HMF와 DMSO의 분리방법.
- [청구항 16] 제15항에 있어서,
상기 유기용매는 상기 제1 유기용매와 상기 제2 유기용매의 부피비가

- 0.5:9.5 내지 1.5:8.5(v:v)인 것을 특징으로 하는 HMF와 DMSO의 분리방법.
- [청구항 17] 제1항에 있어서,
물과 유기용매는 부피비가 5:5 내지 9:1(v:v)인 것을 특징으로 하는
HMF와 DMSO의 분리방법.
- [청구항 18] 제1항에 있어서,
상기 혼합용액과 유기용매는 부피비가 1:1 내지 1:10(v:v)인 것을
특징으로 하는 HMF와 DMSO의 분리방법.
- [청구항 19] 제1항에 있어서,
단계 (a)가 알도오스형 6탄당 화합물을 상기 DMSO 용매 하에서 음이온
교환수지 및 양이온 교환수지를 사용하여 상기 HMF를 제조함에 의해
상기 혼합용액을 제조하는 단계인 것을 특징으로 하는 HMF와 DMSO의
분리방법.
- [청구항 20] 제1항에 있어서,
단계 (a)가 프룩토오스를 상기 DMSO 용매 하에서 양이온 교환수지를
사용하여 상기 HMF를 제조함에 의해 상기 혼합용액을 제조하는 단계인
것을 특징으로 하는 HMF와 DMSO의 분리방법.

[도1]



[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/005976

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 307/48(2006.01)i, C07C 315/06(2006.01)i, C07C 317/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D 307/48; A61K 31/341; A61P 39/06; C07D 307/50; C07C 315/06; C07C 317/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: furfural, 5-hydroxymethyl-2-furfural(HMF), dimethyl sulfoxide(DMSO), organic solvent, 2-phase solvent, aprotic non-polar organic solvent, aprotic polar organic solvent, water, dehydration reaction

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SAHA, B. et al., "Advances in 5-hydroxymethylfurfural Production from Biomass in Biphasic Solvents", Green Chemistry, 2014, vol. 16, pages 24-38 See pages 27-30; figure 5; and table 1.	1-20
A	KR 10-1146336 B1 (PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION) 21 May 2012 See the entire document.	1-20
A	KR 10-1217137 B1 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 31 December 2012 See the entire document.	1-20
A	KR 10-2013-0035167 A (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 08 April 2013 See the entire document.	1-20
A	KR 10-1141675 B1 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 04 May 2012 See the entire document.	1-20



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 SEPTEMBER 2018 (20.09.2018)

Date of mailing of the international search report

20 SEPTEMBER 2018 (20.09.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/005976

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1146336 B1	21/05/2012	KR 10-2011-0036413 A	07/04/2011
KR 10-1217137 B1	31/12/2012	CN 104203934 A	10/12/2014
		CN 104203934 B	07/09/2016
		EP 2851365 A1	25/03/2015
		EP 2851365 A4	25/11/2015
		EP 2851365 B1	21/09/2016
		JP 2015-513356 A	11/05/2015
		JP 6322146 B2	09/05/2018
		US 2015-0031904 A1	29/01/2015
		US 9206148 B2	08/12/2015
		WO 2013-133489 A1	12/09/2013
KR 10-2013-0035167 A	08/04/2013	CN 103842349 A	04/06/2014
		CN 103842349 B	30/09/2015
		EP 2796454 A1	29/10/2014
		EP 2796454 A4	17/06/2015
		EP 2796454 B1	06/09/2017
		JP 2014-528407 A	27/10/2014
		JP 2017-128600 A	27/07/2017
		KR 10-1374209 B1	13/03/2014
		US 2014-0235881 A1	21/08/2014
		US 9206147 B2	08/12/2015
		WO 2013-047984 A1	04/04/2013
KR 10-1141675 B1	04/05/2012	CN 102421877 A	18/04/2012
		CN 102421877 B	21/01/2015
		KR 10-1098542 B1	26/12/2011
		KR 10-1116392 B1	09/03/2012
		KR 10-2010-0121736 A	19/11/2010
		KR 10-2011-0016627 A	18/02/2011
		KR 10-2011-0016638 A	18/02/2011
		US 2012-0053355 A1	01/03/2012
		US 8795393 B2	05/08/2014
		WO 2010-131844 A2	18/11/2010
		WO 2010-131844 A3	31/03/2011

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C07D 307/48(2006.01)i, C07C 315/06(2006.01)i, C07C 317/04(2006.01)i																				
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C07D 307/48; A61K 31/341; A61P 39/06; C07D 307/50; C07C 315/06; C07C 317/04 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 푸르푸랄, 5-하이드록시메틸-2-푸르푸랄(HMF), 다이메틸설폭사이드(DMSO), 유기용매, 2상 용매, 비양성자성 비극성 유기용매, 비양성자성 극성 유기용매, 물, 탈수반응																				
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>SAHA, B. 등, "Advances in 5-hydroxymethylfurfural production from biomass in biphasic solvents", Green Chemistry, 2014, 16권, 페이지 24-38 페이지 27-30; 도면 5; 및 표 1 참조.</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-1146336 B1 (부경대학교 산학협력단) 2012.05.21 전체 문헌 참조.</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-1217137 B1 (한국생산기술연구원) 2012.12.31 전체 문헌 참조.</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2013-0035167 A (한국생산기술연구원) 2013.04.08 전체 문헌 참조.</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-1141675 B1 (한국생산기술연구원) 2012.05.04 전체 문헌 참조.</td> <td>1-20</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	X	SAHA, B. 등, "Advances in 5-hydroxymethylfurfural production from biomass in biphasic solvents", Green Chemistry, 2014, 16권, 페이지 24-38 페이지 27-30; 도면 5; 및 표 1 참조.	1-20	A	KR 10-1146336 B1 (부경대학교 산학협력단) 2012.05.21 전체 문헌 참조.	1-20	A	KR 10-1217137 B1 (한국생산기술연구원) 2012.12.31 전체 문헌 참조.	1-20	A	KR 10-2013-0035167 A (한국생산기술연구원) 2013.04.08 전체 문헌 참조.	1-20	A	KR 10-1141675 B1 (한국생산기술연구원) 2012.05.04 전체 문헌 참조.	1-20
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																		
X	SAHA, B. 등, "Advances in 5-hydroxymethylfurfural production from biomass in biphasic solvents", Green Chemistry, 2014, 16권, 페이지 24-38 페이지 27-30; 도면 5; 및 표 1 참조.	1-20																		
A	KR 10-1146336 B1 (부경대학교 산학협력단) 2012.05.21 전체 문헌 참조.	1-20																		
A	KR 10-1217137 B1 (한국생산기술연구원) 2012.12.31 전체 문헌 참조.	1-20																		
A	KR 10-2013-0035167 A (한국생산기술연구원) 2013.04.08 전체 문헌 참조.	1-20																		
A	KR 10-1141675 B1 (한국생산기술연구원) 2012.05.04 전체 문헌 참조.	1-20																		
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.																				
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌																				
국제조사의 실제 완료일 2018년 09월 20일 (20.09.2018)		국제조사보고서 발송일 2018년 09월 20일 (20.09.2018)																		
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 이기철 전화번호 +82-42-481-3353 																		

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1146336 B1	2012/05/21	KR 10-2011-0036413 A	2011/04/07
KR 10-1217137 B1	2012/12/31	CN 104203934 A	2014/12/10
		CN 104203934 B	2016/09/07
		EP 2851365 A1	2015/03/25
		EP 2851365 A4	2015/11/25
		EP 2851365 B1	2016/09/21
		JP 2015-513356 A	2015/05/11
		JP 6322146 B2	2018/05/09
		US 2015-0031904 A1	2015/01/29
		US 9206148 B2	2015/12/08
		WO 2013-133489 A1	2013/09/12
KR 10-2013-0035167 A	2013/04/08	CN 103842349 A	2014/06/04
		CN 103842349 B	2015/09/30
		EP 2796454 A1	2014/10/29
		EP 2796454 A4	2015/06/17
		EP 2796454 B1	2017/09/06
		JP 2014-528407 A	2014/10/27
		JP 2017-128600 A	2017/07/27
		KR 10-1374209 B1	2014/03/13
		US 2014-0235881 A1	2014/08/21
		US 9206147 B2	2015/12/08
		WO 2013-047984 A1	2013/04/04
KR 10-1141675 B1	2012/05/04	CN 102421877 A	2012/04/18
		CN 102421877 B	2015/01/21
		KR 10-1098542 B1	2011/12/26
		KR 10-1116392 B1	2012/03/09
		KR 10-2010-0121736 A	2010/11/19
		KR 10-2011-0016627 A	2011/02/18
		KR 10-2011-0016638 A	2011/02/18
		US 2012-0053355 A1	2012/03/01
		US 8795393 B2	2014/08/05
		WO 2010-131844 A2	2010/11/18
		WO 2010-131844 A3	2011/03/31