

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2020년 11월 26일 (26.11.2020) WIPO | PCT

WO 2020/235809 A1

(51) 국제특허분류:

C07C 41/01 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)
C07C 41/46 (2006.01) B01J 37/16 (2006.01)
B01J 27/185 (2006.01) B01J 35/10 (2006.01)

PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 국제출원번호: PCT/KR2020/004955

(22) 국제출원일: 2020년 4월 13일 (13.04.2020)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2019-0058502 2019년 5월 20일 (20.05.2019) KR

(71) 출원인: 한양대학교 산학협력단 (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY) [KR/KR]; 04763 서울시 성동구 왕십리로 222 (행당동, 한양대학교), Seoul (KR).

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 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), 유럽 (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))

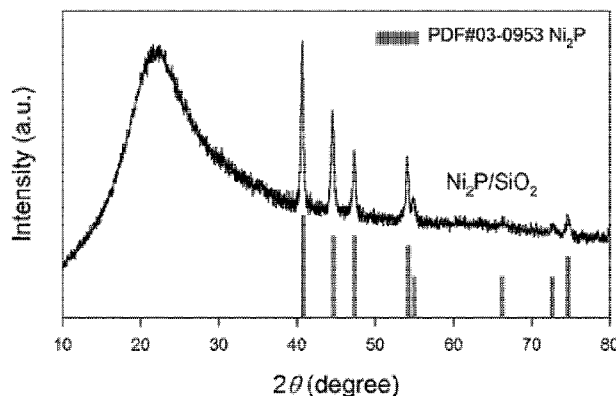
(72) 발명자: 서영웅 (SUH, Young Woong); 06069 서울시 강남구 학동로 409, 101동 702호, Seoul (KR). 신미 (SHIN, Mi); 13945 경기도 안양시 동안구 관악대로 330번길 10-1, 2층, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 도담 (DODAM IP LAW FIRM); 13494 경기도 성남시 분당구 판교역로 231, 에스동 909호 (삼평동, 에이치스퀘어), Gyeonggi-do (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,

(54) Title: METHOD FOR PREPARING ETHER COMPOUND FROM FURAN-BASED COMPOUND USING NICKEL PHOSPHIDE CATALYST

(54) 발명의 명칭: 니켈 포스파이드 촉매를 이용하여 퓨란계 화합물로부터 에테르 화합물을 제조하는 방법



(57) Abstract: The present disclosure describes a method for preparing an ether compound by reacting a furan-based compound with alcohol in the presence of a bulky or supported nickel phosphide catalyst.

(57) 요약서: 본 개시 내용에서는 벌크형 또는 담지형 니켈 포스파이드 촉매의 존재 하에서 퓨란계 화합물을 알코올과 반응시켜 에테르 화합물을 제조하는 방법이 기재된다.



WO 2020/235809 A1

명세서

발명의 명칭: 니켈 포스파이드 촉매를 이용하여 퓨란계 화합물로부터 에테르 화합물을 제조하는 방법

기술분야

- [1] 본 개시 내용은 니켈 포스파이드(nickel phosphide, Ni_2P) 촉매를 이용하여 퓨란계 화합물로부터 에테르 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 개시 내용은 벌크형 또는 담지형 니켈 포스파이드 촉매의 존재 하에서 퓨란계 화합물을 알코올과 반응시켜 에테르 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 바이오매스는 광범위하게는 생물학적 기원(biological origin)으로부터 유래된 모든 물질을 포함하며, 이중 널리 사용되는 바이오매스로서 리그노셀룰로오스계 바이오매스를 예시할 수 있다. 이러한 바이오매스는 다양한 바이오 연료 및 바이오 화합물질(또는 플랫폼 화합물)의 제조에 널리 활용될 수 있는 것으로 보고되고 있다.
- [3] 최근, 리그노셀룰로오스계 바이오매스의 당화 단계를 거쳐 형성되는 퓨란계 화합물이 많은 관심을 받고 있는 바, 이중 바이오매스로부터 유래된 단당류인 과당(fructose)을 탈수 반응시켜 생성되는 5-하이드록시메틸-2-퓨랄데하이드 또는 5-(하이드록시메틸)퍼퓨랄(HMF)와 같은 퓨란계 화합물을 이용한 활용 방안이 보고된 바 있다.
- [4] 이와 관련하여, 퓨란계 화합물의 에테르화 생성물은 바이오 연료를 대체할 수 있는 에너지 밀도(energy density)를 가지고 있다. 예를 들면, 에테르화 반응의 생성물인 에톡시메틸푸르푸랄(5-(ethoxymethyl)-furfural, EMF)의 에너지밀도는 8.7 kWh/L로서, 에탄올(6.1 kWh/L), 가솔린 (8.8 kWh/L) 및 디젤(9.7 kWh/L)에 상당하는 에너지 밀도를 가지고 있다(Renewable and Sustainable Energy Reviews 71 (2017) 908-926). 특히, HMF와 같은 퓨란계 화합물은 다양한 고부가가치 화합물 및 연료유의 제조에 유용하게 적용 가능한 중간 물질로서, 이의 에테르화 생성물인 5-(알콕시메틸)퍼퓨랄(AMFs)는 높은 에너지 밀도 및 디젤 엔진에 대한 영향이 적기 때문에 기존의 석유계 연료의 대체 가능성 면에서 주목을 받고 있다.
- [5] 이러한 퓨란계 화합물의 에테르화 반응은 산 촉매의 존재 하에서 수행될 수 있는 바, 이러한 산 촉매의 대표적인 예는 강산성 촉매인 이온교환수지 촉매인 바, 구체적으로는 설펜산기($-\text{SO}_3\text{H}$)를 교환기로 갖는 스티렌과 디비닐벤젠의 공중합체(또는 디비닐벤젠으로 가교된 설펜화 폴리스티렌) 촉매이다. 이러한 타입의 강산성 스티렌-디비닐벤젠 타입의 이온교환 수지는 Amberlyst 시리즈(Amberlyst-15, Amberlyst-35, Amberlyst-46 등), Dowex 50 등으로 시판되고

있다.

- [6] 그러나, 이온교환수지 촉매는 고분자 재질의 특성 상 고온 조건 하에서 반응이 수행되는 경우에는 활성 저하가 문제시될 수 있다. 또한, 기존의 에테르화 반응에서 사용된 촉매의 경우, 이를 재생하여 에테르화 반응에 적용 시 초기 활성을 회복시킬 수 있는 방안에 관하여는 거의 연구된 바 없다.
- [7] 따라서, 기존의 퓨란계 화합물로부터 에테르 화합물을 제조하는 방법에 있어서 촉매 재질에 따른 적용 상의 한계를 완화함과 동시에 양호한 에테르화 반응 활성을 구현할 수 있고, 더 나아가 재사용 가능성이 높은 촉매 기술에 대한 요구가 존재한다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 개시 내용의 일 구체예에서는 퓨란계 화합물을 알코올과 반응시켜 에테르 화합물을 제조하기 위하여 종래의 에테르화 반응용 촉매(특히, 이온교환수지)가 갖는 기술적 한계를 극복할 수 있는 방안을 제시하고자 한다.
- [9] 또한, 본 개시 내용의 일 구체예에서는 퓨란계 화합물의 에테르화 반응에서 사용된 후에도 간단한 재생 과정을 통하여 초기 활성 또는 이에 근접한 수준으로 회복 가능한 촉매 및 이의 재생 기술을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [10] 본 개시 내용의 제1 면에 따르면,
- [11] 적어도 하나의 히드록시기가 부착된 퓨란계 화합물을 제공하는 단계;
- [12] 상기 퓨란계 화합물을 알코올-함유 용매 내에서 결정상의 니켈 포스파이드를 포함하는 촉매를 이용하여 반응시켜 에테르 화합물을 형성하는 단계; 및
- [13] 상기 에테르 화합물을 회수하는 단계;
- [14] 를 포함하는, 퓨란계 화합물로부터 에테르 화합물을 제조하는 방법이 제공된다.
- [15] 본 개시 내용의 제2 면에 따르면,
- [16] 퓨란계 화합물과 알코올 간의 에테르화 반응용 불균일계 촉매로서,
- [17] 실리카, 실리카-알루미나, 알루미나, 세리아, 지르코니아, 티타니아 및 활성탄으로 이루어진 균으로부터 적어도 하나가 선택되는 지지체; 및
- [18] 촉매 전체 중량을 기준으로 상기 지지체 상에 1 내지 20 중량%로 담지된 결정상의 니켈 포스파이드;
- [19] 를 포함하고,
- [20] 여기서, 상기 촉매는, (i) 10 내지 50 nm의 니켈 포스파이드 입자 사이즈, 및 (ii) 적어도 60 m²/g의 BET 비표면적을 갖고, 그리고
- [21] 상기 촉매 내 브룬스테드 산점 및 루이스 산점 각각의량은 0.01 내지 0.06 mmol/g 및 0.003 내지 0.05 mmol/g이며, 이때 브룬스테드 산점/루이스 산점의 비는 0.4 내지 2.8 범위인 촉매가 제공된다.

- [22] 본 개시 내용의 제3 면에 따르면,
 [23] 퓨란계 화합물과 알코올 간의 에테르화 반응용 불균일계 촉매의 제조방법으로서,
 [24] a) 니켈 전구체 및 인 전구체 각각을 함유하는 수용액을 제공하는 단계;
 [25] b) 상기 니켈 전구체-함유 수용액 및 상기 인 전구체-함유 수용액을 조합하여 공침시킴으로써 니켈-인 결합 침전물을 형성하는 단계;
 [26] c) 상기 니켈-인 결합 침전물을 수계 매질 내 조절된 pH 조건 하에서 용해시켜 니켈-인 결합 전구체를 함유하는 수용액을 제조하는 단계;
 [27] d) 무기 산화물 지지체를 상기 니켈-인 결합 전구체를 함유하는 수용액과 접촉시켜 니켈-인 결합 전구체가 부착된 무기 산화물 지지체를 형성하는 단계;
 [28] e) 상기 니켈-인 결합 전구체가 부착된 무기 산화물 지지체를 산화 분위기 하에서 열 처리하여 상기 니켈-인 결합 전구체를 니켈-인 결합 산화물로 전환시킴으로써 니켈-인 산화물이 담지된 지지체를 형성하는 단계; 및
 [29] f) 상기 니켈-인 결합 산화물이 담지된 지지체를 환원시켜 결정상의 니켈 포스파이드가 담지된 지지체로 전환시키는 단계;
 [30] 를 포함하며,
 [31] 여기서, 상기 무기 산화물 지지체는 실리카, 실리카-알루미나, 알루미나, 세리아, 지르코니아, 티타니아 및 활성탄으로 이루어진 군으로부터 적어도 하나가 선택되고,
 [32] 상기 촉매 전체 중량을 기준으로, 상기 결정 상의 니켈 포스파이드는 상기 무기 산화물 지지체 상에 1 내지 20 중량%로 담지되며,
 [33] 여기서, 상기 촉매는, (i) 10 내지 50 nm의 니켈 포스파이드 입자 사이즈, 및 (ii) 적어도 60 m²/g의 BET 비표면적을 갖고, 그리고
 [34] 상기 촉매 내 브룬스테드 산점 및 루이스 산점 각각의량은 0.01 내지 0.06 mmol/g 및 0.003 내지 0.05 mmol/g이며, 이때 브룬스테드 산점/루이스 산점의 비는 0.4 내지 2.8 범위인 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

- [35] 본 개시 내용의 구체예에 따르면, 종래에 퓨란계 화합물의 에테르화 반응에 사용된 고분자 재질의 이온교환수지 기반의 촉매 대신에 산 기능을 갖는 니켈 포스파이드 촉매를 적용함으로써 고온 반응 조건 하에서의 내구성 저하에 따른 촉매의 활성 감소 등의 기술적 한계를 효과적으로 해결할 수 있다. 특히, 기존에 수첨탈황/수첨탈질 반응, 수첨탈산소 반응 등과 같은 수소화 반응 위주로 적용된 니켈 포스파이드를 퓨란계 화합물(또는 유도체)의 에테르화 반응에 촉매로 사용함으로써 니켈 포스파이드 촉매의 적용 범위를 확장할 수 있다는 점에서 기술적 의의가 있다.
- [36] 더 나아가, 에테르화 반응에 사용되어 활성이 감소된 니켈 포스파이드 기반의 촉매를 간단한 환원 처리(열 처리)를 통하여 초기 활성 또는 이와 근접한 수준의

활성으로 회복시킬 수 있고, 이를 퓨란계 화합물의 에테르화 반응에 효과적으로 적용할 수 있는 장점을 제공한다.

- [37] 이외에도, 니켈 포스파이드 기반의 촉매의 존재 하에서 퓨란계 화합물의 에테르화 반응을 수행할 경우, 바이오 연료 및/또는 연료 첨가제로 적용 가능한 다양한 퓨란 에테르 화합물을 제조할 수 있고, 또한 에테르화 반응에서 생성되는 경쟁 화합물인 EMFDEA(5-(ethoxymethyl)furfural diethylacetal), 부생성되는 에틸 레블리네이트 등과 같은 화합물은 친환경 용매, 바이오매스 유래 고분자의 단량체 등으로 적용 가능하다.

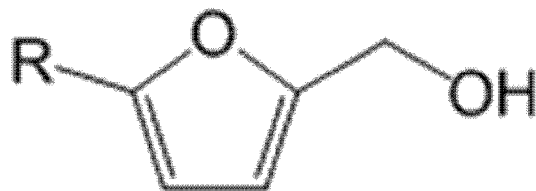
도면의 간단한 설명

- [38] 도 1은 실시예에 따라 제조된 니켈 포스파이드 촉매에 대한 XRD 패턴을 나타내는 그래프이고;
- [39] 도 2는 실시예에 따라 제조된 니켈 포스파이드 촉매에 대한 피리딘 흡착 적외선분광법(FT-IR) 분석 결과를 나타내는 그래프이고;
- [40] 도 3a 및 도 3b 각각은 실시예에서 Ni/P 비를 변화시켜 제조된 니켈 포스파이드 촉매에 대한 피리딘 흡착 적외선분광법(FT-IR) 및 산점의 정량 분석 결과를 나타내는 그래프이고;
- [41] 도 4는 실시예에 따라 제조된 니켈 포스파이드 촉매에 대한 XPS 분석 결과를 나타낸 그래프이고;
- [42] 도 5는 실시예에 있어서 ^{31}P 고체상 NMR 분석 결과를 나타내는 그래프이고;
- [43] 도 6은 실시예에 있어서 HMF와 다양한 알코올 간의 에테르화 반응 경로 및 생성되는 예시적인 생성물을 도시하는 도면이고; 그리고
- [44] 도 7은 실시예에 따라 다양한 퓨란계 화합물과 에탄올 간의 에테르화 반응 경로 및 생성되는 예시적인 생성물을 도시하는 도면이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [45] 본 발명은 하기의 설명에 의하여 모두 달성될 수 있다. 하기의 설명은 본 발명의 바람직한 구체예를 기술하는 것으로 이해되어야 하며, 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 첨부된 도면은 이해를 돕기 위한 것으로, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아님을 이해하여야 한다.
- [46] 본 명세서에서 사용되는 용어는 하기와 같이 정의될 수 있다.
- [47] "불균일계 촉매"는 촉매 반응 과정에서 반응물과 상이한 상(phase)으로 존재하는 촉매를 의미할 수 있는 바, 예를 들면 반응 매질 내에서 용해되지 않는 촉매를 의미할 수 있다. 불균일계 촉매의 경우, 반응이 일어나기 위하여는 적어도 하나의 반응물이 불균일계 촉매의 표면으로 확산되어 흡착되어야 하며, 반응 후에는 생성물이 불균일계 촉매의 표면으로부터 탈착될 필요가 있다.
- [48] "에테르화 반응"은 일반적으로 에테르 결합을 형성하는 반응으로서 알코올 에테르화 반응은 2개의 알코올 분자의 부분적인 탈수 반응을 통하여 에테르 결합이 형성될 수 있다.

- [49] "지지체(support)"는 촉매 활성 성분이 부착된 높은 비표면적을 갖는 재료(전형적으로 고상 재료)를 의미할 수 있다.
- [50] "바이오매스"는 통상적으로 광합성으로 생성되는 유기물을 의미하나, 가축분뇨, 음식 쓰레기 등의 유기성 폐기물도 포함하는 개념으로 이해될 수 있다. 넓은 의미로는 식물성 바이오매스, 구체적으로 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 및/또는 리그닌(즉, 리그노셀룰로오스계 바이오매스)을 포함하는 당업계에 공지된 다양한 생물자원(예를 들면, 옥수수, 콩, 아마인, 사탕수수 및 팜 오일과 같은 식물성 소스 등을 포함하며, 좀 더 구체적으로, 벳짚, 밀짚, 전분-포함 곡물, 옥수수속, 옥수수 대, 벼 껍질, 종이 제품, 목재, 톱밥, 농업 폐기물, 잔디, 사탕수수, 면, 아마, 대나무, 마닐라삼, 조류, 과일껍질, 해조류, 팜 폐기물, 식물의 줄기, 뿌리 및 잎 등)을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로는 전술한 바이오매스로부터 당화 또는 분해되어 얻어지는 탄수화물(carbohydrates), 예를 들면 전분(starch), 당류(sugars), 구체적으로 모노사카라이드(글루코오스, 프럭토오스, 갈락토오스, 자일로오스, 아라비노오스, 만노오스 등), 디사카라이드(수크로오스, 락토오스, 말토오스, 셀로비오스 등), 기타 (올리고)사카라이드 등을 포함할 수 있다.
- [51] "결정 상"은 전형적으로 원자가 격자 구조(예를 들면 3차원적 규칙성(three-dimensional order))를 갖도록 정렬된 임의의 고상 물질을 의미할 수 있는 바, 일반적으로 X-선 회절 분석(XRD), 핵자기 공명 분석(NMR), 시차 주사 열량측정법(DSC) 또는 이들의 조합에 의하여 특정할 수 있다.
- [52] 퓨란계 화합물의 에테르화 반응
- [53] 본 개시 내용의 일 구체예에 따르면, 퓨란계 화합물, 구체적으로 적어도 하나의 히드록시기가 부착된 퓨란(즉, 4개의 탄소 원자 및 1개의 산소 원자로 이루어지는 5원 헤테로고리로 이루어짐) 화합물(또는 유도체)과 알코올 간의 반응을 통하여 에테르 화합물이 제조될 수 있다.
- [54] 이와 관련하여, 적용 가능한 퓨란계 화합물은 전형적으로 바이오매스로부터 유래할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 다만, 이러한 퓨란계 화합물은 퓨란 고리에 직접적으로 또는 간접적으로(예를 들면, 탄소-함유 브릿지 그룹, 구체적으로 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기, 카르복시기 또는 에스테르기 등을 통하여) 적어도 하나의 히드록시기가 부착된 것일 수 있다.
- [55] 예시적으로 반응물인 퓨란계 화합물은 하기 일반식 1로 표시될 수 있다.
- [56] [일반식 1]
- [57]

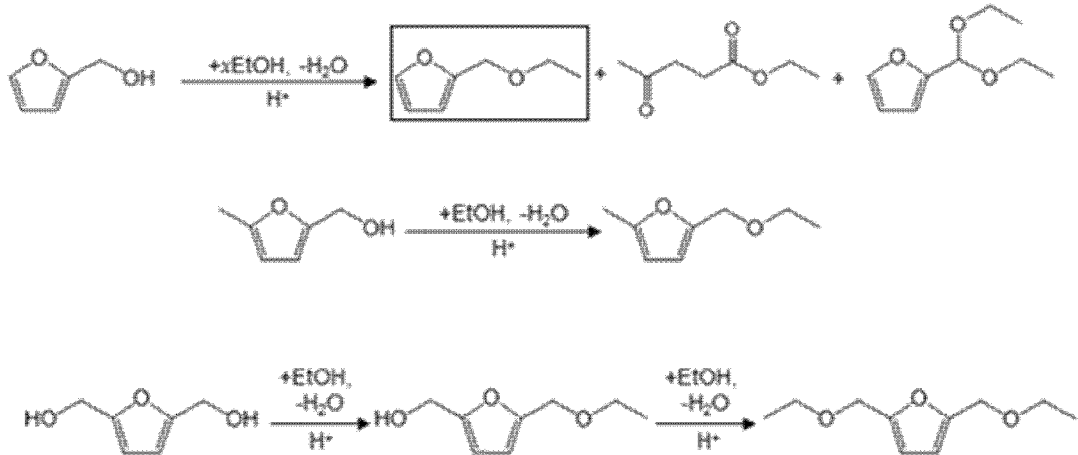


- [58] 상기 식에서, R은 수소, 히드록시기, 탄소수 1 내지 10(구체적으로 탄소수 1 내지 5, 보다 구체적으로 탄소수 1 내지 3)의 직쇄형 또는 분지형 알킬기, 탄소수 3 내지 10(구체적으로 탄소수 3 내지 5)의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 12(구체적으로 탄소수 6 내지 9)의 아릴기, $R_1-C=O$ (R_1 은 수소, 또는 탄소수 1 내지 10(구체적으로 탄소수 1 내지 5)의 직쇄형 또는 분지형 알킬기임), R_2-OH (R_2 는 탄소수 1 내지 5(구체적으로 탄소수 1 내지 3)의 알킬렌기임), R_3-COOH (R_3 는 탄소수 1 내지 10(구체적으로 탄소수 1 내지 5)의 직쇄형 또는 분지형 알킬렌기임), 또는 $R_4-COO-R_5$ (R_4 는 탄소수 1 내지 10(구체적으로 탄소수 1 내지 5)의 직쇄형 또는 분지형 알킬렌기이고, R_5 는 수소, 또는 탄소수 1 내지 10(구체적으로 탄소수 1 내지 5)의 직쇄형 또는 분지형 알킬기)이다.
- [59] 특정 구체예에 따르면, 일반식 1의 퓨란계 화합물에서 R은 수소, 메틸기, $-C-OH$, 또는 $-CH=O$ 일 수 있다.
- [60] 예시적 구체예에 따르면, 전술한 퓨란계 화합물은 히드록시메틸푸르푸랄(5-(hydroxymethyl)-furfural; HMF), 푸르푸릴 알코올(furfuryl alcohol), 메틸푸르푸릴 알코올(5-methylfurfuryl alcohol), 2,5-비스-히드록시메틸퓨란(2,5-bis-(hydroxymethyl)-furan), 히드록시메틸푸르카복시산(5-(hydroxymethyl)-2-furancarboxylic acid) 등으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다.
- [61] 특정 구체예에 따르면, 퓨란계 화합물은 HMF일 수 있는 바, HMF는 리그노셀룰로오스계 바이오매스(벚짚, 밀짚, 전분-포함 곡물, 옥수수속, 옥수수 대, 벼 껍질, 종이 제품, 목재, 톱밥 등)로부터 유래된 화합물로서 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스의 가수분해를 통하여 글루코오스 및 프럭토오스와 같은 당 분자가 형성되고, 이를 탈수 반응시켜 HMF를 수득할 수 있다. 일 예에서는 고순도 또는 순수 HMF를 사용할 수 있고, 다른 예에서는 바이오매스의 가수분해 생성물 또는 바이오매스-유래 당 분자의 탈수 반응을 수행한 후에 별도의 분리 과정을 거치지 않고 인-시튜(in-situ)로 반응시켜 형성된 생성물을 사용할 수도 있다.
- [62] 한편, 일 구체예에 따르면, 퓨란계 화합물의 에테르화 반응은 알코올을 함유하는 매질(구체적으로 액상 매질) 내에서 수행될 수 있다. 이러한 알코올 기반의 액상 매질은 에테르화 반응이 일어나는 매질에 해당될 뿐만 아니라, 퓨란계 화합물과 반응하여 에테르 결합을 형성하는 반응물에 상당한다.
- [63] 예시적 구체예에 있어서, 알코올은 직쇄형 알코올, 구체적으로 탄소수 약 1 내지 12(구체적으로 탄소수 약 2 내지 5)의 직쇄형 지방족 알코올일 수 있다. 보다 구체적으로, 알코올은 메탄올, 에탄올, 1-프로판올 및 1-부탄올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다. 특정 구체예에서, 에탄올을 사용할 수 있는 바, 이는 탄소수가 길어질수록 퓨란계 화합물과 직쇄 알코올의 반응 활성이 저하될 수 있기 때문이다. 또한, 퓨란계 화합물과 에탄올 간의 에테르화 반응 생성물은 바이오 연료 또는 친환경 연료 첨가제로 활용될 수 있다.

[64] 퓨란계 화합물과 알코올(구체적으로 에탄올) 간의 에테르화 반응은 하기 반응식 1과 같이 예시될 수 있다.

[65] [반응식 1]

[66]



[67] 본 개시 내용의 일 구체예에 있어서, 퓨란계 화합물과 알코올 간의 에테르화 반응은 니켈 포스파이드(구체적으로 결정상의 니켈 포스파이드) 기반의 촉매의 존재 하에서 수행된다. 전술한 바와 같이, 니켈 포스파이드 촉매는 주로 수소화 반응용 촉매로서 알려져 있을 뿐, 퓨란계 화합물의 에테르화 반응에 적용하는 점은 알려진 바 없다. 특히, 통상의 에테르화 반응에 사용되는 이온교환수지 촉매를 사용할 경우, 촉매 내구성에 따른 한계로 인하여 에테르화 반응은 대략 100 °C 이하에서 수행되는데, 이는 고온에서 이온교환수지 내 이온 교환기가 탈리 또는 용출되어 촉매 활성이 저하될 수 있기 때문이다. 그러나, 본 구체예에서와 같이 니켈 포스파이드 기반의 촉매가 갖는 산 기능을 이용하여 에테르화 반응에 적용할 경우에는 이러한 반응 온도 상의 제약은 완화할 수 있다.

[68] 예시적 구체예에 있어서, 에테르화 반응은, 예를 들면 약 80 내지 250 °C, 구체적으로 약 100 내지 200 °C, 보다 구체적으로 약 120 내지 180 °C 범위 내에서 정하여질 수 있다. 또한, 반응 시간은, 예를 들면 약 1 내지 8 시간, 구체적으로 약 2 내지 6 시간, 보다 구체적으로 약 3 내지 5 시간 범위 내에서 조절 가능하나, 이는 예시적인 취지로 이해되어야 하며, 반응 매질인 알코올의 종류, 반응물인 퓨란계 화합물 또는 유도체의 종류, 촉매의 함량 등에 따라 변경 가능하다. 이외에도, 에테르화 반응 압력은, 예를 들면 약 0.5 내지 70 bar, 구체적으로 약 1 내지 50 bar, 보다 구체적으로 약 5 내지 30 bar의 범위 내에서 설정될 수 있으나, 이는 예시적인 의미로 이해될 수 있다.

[69] 또한, 일 구체예에 따르면, 에테르화 반응은 수소 첨가 없이 수행될 수 있으며, 구체적으로 비활성 분위기, 보다 구체적으로 질소, 헬륨, 아르곤 및 네온으로 이루어지는 군으로부터 적어도 하나가 선택되는 가스 분위기 하에서 수행될 수 있다. 특정 구체예에 따르면, 에테르화 반응은 질소 분위기 하에서 수행될 수

있다. 이는 기존에 알려진 니켈 포스파이드 촉매가 수소의 공급 하에 수행되는 반응(즉, 수소화 반응)에 적용되는 점과는 구별되는 것이다.

- [70] 예시적 구체예에 따르면, 에테르화 반응 시 퓨란계 화합물에 대한 니켈 포스파이드 촉매 내 산량(구체적으로 브렌스테드 산량)의 비(H^+ /퓨란계 화합물)는, 예를 들면 약 0.03 내지 0.7 몰%, 구체적으로 약 0.05 내지 0.5 몰%, 보다 구체적으로 약 0.06 내지 0.2 몰% 범위일 수 있다. 또한, 알코올 내 퓨란계 화합물의 농도는, 예를 들면 약 0.1 내지 0.5 M, 구체적으로 약 0.15 내지 0.4 M, 보다 구체적으로 약 0.2 내지 0.3 M 범위일 수 있다.

[71] 니켈 포스파이드 촉매

- [72] 일 구체예에 따르면, 에테르화 반응용 니켈 포스파이드 촉매는 활성 성분인 Ni-P 결정상으로서 니켈 포스파이드(Ni_2P)를 포함한다. 이때, 결정상 내에 Ni_2P 이외에 다른 Ni-P 결정상, 예를 들면 Ni_3P , Ni_3P , Ni_5P_4 , $Ni_{12}P_5$, NiP , NiP_2 , 등이 부분적으로 또는 미량으로(예를 들면, 약 15 몰% 이하, 구체적으로 약 10 몰% 이하) 혼입될 가능성을 배제하는 것은 아니지만, Ni_2P 이외에 다른 Ni-P 결정상이 함유되어 있는 경우에는 에테르화 반응에 적합한 산점 또는 산량(브렌스테드 산 및/또는 루이스 산)을 확보하기 곤란할 수 있는 만큼, Ni-P 결정상 내 Ni_2P 의 함량은, 예를 들면 적어도 약 70 중량%, 구체적으로 적어도 약 90 중량%, 보다 구체적으로 적어도 약 95 중량%일 수 있다. 특정 구체예에 따르면, 실질적으로 Ni_2P 로 이루어진 활성 상을 갖는 촉매를 사용하는 것이 유리할 수 있다.

- [73] 예시적 구체예에 따르면, 상기 니켈 포스파이드 기반의 촉매는 벌크형 또는 담지형 촉매일 수 있으며, 보다 구체적으로는 담지형 촉매일 수 있다.

- [74] (i) 벌크형 촉매의 경우, 파우더, 펠렛 등의 형태로 적용 가능하다. 예시적 구체예에 따르면, 벌크형 촉매는 파우더형 촉매일 수 있는 바, 이때 Ni_2P 의 입자 사이즈는, 예를 들면 약 30 내지 100 nm, 구체적으로 약 40 내지 80 nm, 보다 구체적으로 약 45 내지 70 nm 범위일 수 있다. 또한, 벌크형 촉매의 비표면적은, 예를 들면 약 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 이하, 구체적으로 약 0.1 내지 $0.8\text{ m}^2/\text{g}$, 보다 구체적으로 약 0.2 내지 $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ 범위일 수 있으나, 이는 예시적인 의미로 이해될 수 있다.

- [75] (ii) 담지형 촉매의 경우, 지지체로서 결정상의 니켈 포스파이드(구체적으로 나노 입자 형태)가 균일하게 분산될 수 있고, 니켈 포스파이드가 형성될 때 지지체와 반응하여 불순물에 해당하는 결정이 만들어지지 않는 특성을 나타낼 수 있는 한, 특정 종류로 한정되는 것은 아니다. 다만, 지지체는 전형적으로 다공성 무기산화물계 지지체일 수 있다. 이러한 무기산화물계 지지체로서, 실리카, 실리카-알루미나, 알루미나, 세리아, 지르코니아, 티타니아, 활성탄 등으로 이루어진 군으로부터 적어도 하나가 선택될 수 있다. 특정 구체예에 있어서, 지지체는 실리카일 수 있는 바, 이는 넓은 비표면적을 갖는 지지체로, 니켈 포스파이드 입자가 보다 작고 안정하게 형성될 수 있는 특성 때문이다. 또한, 무기 산화물 지지체는 파우더 형태일 수 있으나, 경우에 따라서는

당업계에 알려진 다양한 지지체 형상, 예를 들면 그레놀(granule), 펠렛(pellet), 태블릿(tablet), 소구체형 등으로 성형될 수 있다. 성형된 촉매 제조를 위하여, 선택적으로 바인더, 예를 들면 탄소(그래파이트) 및/또는 무기바인더 등을 추가적으로 사용할 수 있는 바, 이때 바인더의 추가 사용량은 지지체 중량을 기준으로, 예를 들면 약 30 중량%까지, 구체적으로 약 5 내지 20 중량% 범위일 수 있다.

- [76] 또한, 담지형 촉매 내 니켈 포스파이드의 함량은, 촉매 전체 중량을 기준으로, 약 1 내지 20 중량%, 구체적으로 약 3 내지 15 중량%, 보다 구체적으로 약 8 내지 12 중량% 범위일 수 있다. 담지형 촉매 중 결정상의 Ni_2P 함량이 일정 수준 미만이거나, 또는 이를 초과할 경우에는 반응물인 푸란계 화합물과 알코올 간의 에테르화 반응 활성을 충분히 확보할 수 없는 등의 현상이 유발되므로 적정량의 Ni_2P 를 지지체 상에 담지하는 것이 유리할 수 있다. 다만, 전술한 함량 범위는 예시적인 목적으로 이해될 수 있다.
- [77] 예시적 구체예에 따르면, 담지형의 니켈 포스파이드 촉매의 비표면적(BET 비표면적)은, 예를 들면 적어도 약 $60 \text{ m}^2/\text{g}$, 구체적으로 약 90 내지 $450 \text{ m}^2/\text{g}$, 보다 구체적으로 약 100 내지 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위일 수 있다. 또한, 포어 체적은, 예를 들면 약 0.5 내지 $0.9 \text{ cm}^3/\text{g}$, 구체적으로 약 0.55 내지 $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$, 보다 구체적으로 약 0.6 내지 $0.76 \text{ cm}^3/\text{g}$ 범위일 수 있다. 이외에도, 포어 사이즈(평균 직경)는, 예를 들면 약 2 내지 40 nm, 구체적으로 약 5 내지 20 nm, 보다 구체적으로 약 7 내지 15 nm 범위일 수 있다. 상기 수치 범위는 예시적 목적으로 기술된 것으로 이해될 수 있다.
- [78] 또한, 담지형 촉매는 높은 비표면적을 갖는 다공성 지지체 상에 활성 상인 니켈 포스파이드를 담지하는 바, 이때 담지되는 Ni_2P 결정 상은 나노 사이즈, 예를 들면 약 10 내지 50 nm, 구체적으로 약 13 내지 30 nm, 보다 구체적으로 약 15 내지 25 nm 범위의 사이즈를 가질 수 있다.
- [79] 일 구체예에 따르면, 에테르화 반응에 사용되는 니켈 포스파이드 기반의 촉매(벌크형 또는 담지형)는 산 특성, 구체적으로 브뢴스테드 산(이온화 가능한 수소 원자를 갖는 사이트), 루이스 산(전자를 수용하는 사이트), 또는 브뢴스테드 산과 루이스 산을 모두 함유할 수 있는 바, 보다 구체적으로는 브뢴스테드 산과 루이스 산을 동시에 나타낼 수 있다. 이와 같이 상이한 타입의 산점은 피리딘이 부착되는 방식에 의하여 구별될 수 있다.
- [80] 예시적 구체예에 따르면, 니켈 포스파이드 촉매 내 브뢴스테드 산점의량은 피리딘 흡착 적외선 분광 분석에 의하여 측정될 수 있는 바, 예를 들면 약 0.01 내지 0.06 mmol/g (구체적으로 약 0.02 내지 0.045 mmol/g , 보다 구체적으로 약 0.022 내지 0.025 mmol/g) 범위일 수 있다. 또한, 촉매 내 루이스 산점의량은, 예를 들면 약 0.003 내지 0.05 mmol/g (구체적으로 약 0.005 내지 0.04 mmol/g , 보다 구체적으로 약 0.01 내지 0.03 mmol/g) 범위일 수 있다. 또한, 예시적 구체예에 따르면, 니켈 포스파이드 촉매의 전체 산량(즉, 브뢴스테드 산점의량 및 루이스

산점의 량의 합)은 예를 들면 약 0.015 내지 0.1 mmol/g(구체적으로 약 0.02 내지 0.08 mmol/g, 보다 구체적으로 약 0.03 내지 0.05 mmol/g) 범위일 수 있다.

[81] 예시적 구체예에 따르면, 니켈 포스파이드 촉매가 브뢴스테드 산점 및 루이스 산점을 모두 가지고 있는 경우, 브뢴스테드 산점/루이스 산점의 비(B/L ratio)는, 예를 들면 약 0.4 내지 2.8, 구체적으로 약 1 내지 2.6, 보다 구체적으로 약 2 내지 2.5 범위일 수 있다.

[82] 에테르화 반응에 있어서 브뢴스테드 산은 반응 활성 점으로서 산점을 제공하여 에테르화 반응이 이루어지고 주생성물인 에테르 화합물과 소량의 부생성물을 생성하는 기능을 수행하는 바, B/L 비가 지나치게 낮거나 높으면 에테르화 반응 활성이 매우 낮거나 에테르화 반응이 지나치게 많이 진행되어 타겟으로 하는 에테르화 반응 생성물(예를 들면, EMF)의 선택도 및 수율이 낮아지고 부생성물의 생성이 증가하는 현상이 유발될 수 있기 때문에 전술한 범위 내에서 조절하는 것이 유리할 수 있다. 다만, 상기 수치 범위는 예시적인 의미로 이해될 수 있다. 또한, 후술하는 바와 같이 니켈 포스파이드 촉매의 제조 시 니켈 전구체와 인 전구체의 조합 비에 따라 브뢴스테드 산점의 량, 루이스 산점의 량 및/또는 B/L 비를 조절할 수 있고, 이를 통하여 에테르화 반응, 생성물 분포 등을 조절할 수 있는 점은 주목할 만하다.

[83] 니켈 포스파이드 촉매의 제조방법

[84] - 담지형 니켈 포스파이드 촉매의 제조방법

[85] 일 구체예에 따르면, 담지형 니켈 포스파이드 촉매는, 니켈(Ni) 전구체 및 인(P) 전구체를 조합하여 지지체 상에 부착시키고, 이를 하소(또는 소성)하는 단계 및 환원시키는 단계를 포함하는 후속 절차를 통하여 제조할 수 있다.

[86] 이때, 니켈 전구체는, 전형적으로는 수용성 니켈 화합물일 수 있는 바, 예를 들면 아세트산니켈, 질산니켈, 황산니켈, 탄산니켈, 수산화니켈, 할로젠화 니켈, 니켈 아세틸아세토네이트 착체, 니켈 포스핀 착체 등을 예시할 수 있다. 이러한 니켈 전구체는 단독으로 또는 조합하여 사용 가능하다. 보다 구체적으로는 질산니켈, 황산니켈, 할로젠화 니켈 또는 이의 조합을 사용할 수 있고, 보다 구체적으로는 질산니켈의 수화물, 황산니켈의 수화물, 할로젠화 니켈의 수화물 또는 이의 조합을 사용할 수 있다.

[87] 인 전구체의 경우, 전형적으로는 수용성 인 화합물일 수 있는 바, 예를 들면 인산(H_3PO_4), 인산암모늄($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$), 인산수소암모늄($\text{H}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_4)$), 인산제2수소암모늄($\text{H}_2(\text{NH}_4)\text{PO}_4$) 등을 예시할 수 있으며, 이를 단독으로 또는 조합하여 사용할 수 있다. 구체적으로는 인산제2수소암모늄을 사용할 수 있다.

[88] 예시적 구체예에 따르면, 먼저 니켈(Ni) 전구체 수용액 및 인(P) 전구체 수용액을 별도로 준비한다. 이와 관련하여, 니켈 전구체 수용액 내 니켈 전구체의 농도는, 예를 들면 약 0.1 내지 0.8 mM(구체적으로 약 0.2 내지 0.5 mM) 범위일 수 있고, 또한 인 전구체의 농도는 약 0.1 내지 0.8 mM(구체적으로 약 0.2 내지 0.5 mM) 범위일 수 있다.

- [89] 그 다음, 니켈 전구체-함유 수용액 및 인 전구체-함유 수용액을 혼합(조합)하는데, 예를 들면 니켈 전구체-함유 수용액에 인 전구체-함유 수용액을 서서히 첨가하는 방식(적가)으로 혼합할 수 있다. 니켈 전구체와 인 전구체를 조합함에 따라 Ni-P 침전물이 형성될 수 있다. 예시적으로, 니켈 전구체와 인 전구체를 조합은, 예를 들면 약 20 내지 45 °C(구체적으로 약 25 내지 35 °C)에서, 예를 들면 약 5 시간 이하(구체적으로 약 1 내지 2 시간) 동안 교반하거나 교반하지 않는 조건 하에서 수행될 수 있다.
- [90] 이때, 니켈 전구체 및 인 전구체의 조합 비는 촉매 내 Ni-P 결정상의 조성, 산량 등에 영향을 줄 수 있다. 예를 들면, P/Ni의 몰 비가 증가함에 따라 Ni₂P 결정상 이외에 다른 결정상이 형성될 수 있다. 따라서, 최종 촉매에서 니켈포스파이드의 화학양론적 비(즉, P/Ni=2)를 형성하는 것이 요구될 수 있는 만큼, Ni-P 전구체 침전물을 형성하는 과정에서 니켈 전구체 및 인 전구체의 조합 비를 적절히 조절하는 것이 유리할 수 있다. 예시적으로, 니켈 전구체 및 인 전구체의 조합 시 P/Ni의 몰 비는, 예를 들면 약 2.5 이하, 구체적으로 약 1 내지 2.3, 보다 구체적으로 약 1.5 내지 2의 범위 내에서 조절될 수 있다. 특정 구체예에 있어서, P/Ni의 몰 비는, 약 1 이상이면서 약 2 미만일 수 있다.
- [91] 상술한 바와 같이 형성된 Ni-P 침전물을 직접 무기 산화물 지지체 상에 담지하기 곤란하므로, 예시적 구체예에서는 pH를 조절하여 Ni-P 결합 전구체를 수성 매질 내에 용해시킨다. 이때, 조절되는 pH는, 예를 들면 약 1 내지 5, 구체적으로 약 1.5 내지 3, 보다 구체적으로 약 2 내지 2.5 범위일 수 있다.
- [92] 이를 위하여, 예시적으로 산 성분을 첨가할 수 있는 바, 이러한 산 성분의 예는 질산, 염산, 황산 또는 이의 조합을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로는 질산을 사용할 수 있다. 그 결과, 니켈-인(Ni-P) 결합을 함유하는 수용액을 제조할 수 있다. 상술한 산 성분은 수용액 형태로 첨가될 수 있으며, 이때 산 용액의 농도는, 예를 들면 약 5 내지 60 중량%, 구체적으로 10 내지 20 중량% 범위로 조절할 수 있으나, 이의 예시적인 의미로 이해될 수 있다. 또한, 산 용액은 적가 방식으로 첨가될 수 있다.
- [93] 이와 같이 제조된 니켈-인 전구체 결합을 함유하는 수용액을 이용하여 당업계에서 알려진 담지 방법, 예를 들면 함침법(구체적으로 습식 함침법), 이온 교환법, 침전법 등에 의하여 지지체(구체적으로 무기산화물 지지체)에 부착할 수 있다. 니켈-인 전구체를 지지체 상에 부착하기 위하여 접촉시키는 과정은 교반하거나 교반하지 않는 조건 하에서 수행될 수 있으며, 또한 접촉 시간은, 예를 들면 약 5 시간 이하, 구체적으로 약 1 내지 2 시간 범위일 수 있다.
- [94] 예시적 구체예에 따르면, 니켈-인 결합 전구체가 부착(고정)된 무기 산화물 지지체를 형성한 후, 니켈 및 인의 전구체 용액에 함유된 수분을 제거하여 고형분을 수득한다. 이때, 당업계에서 공지된 수분 제거 방법, 증발, 필터 등을 이용할 수 있다. 선택적으로, 수분을 제거한 후에는 건조 단계를 수행하여 고형분 내 잔류 수분 등을 제거한다. 예시적으로, 건조 온도는, 예를 들면 약 95

내지 120 °C, 구체적으로 약 100 내지 110 °C 범위 내에서 조절될 수 있으며, 또한 건조 시간은, 전형적으로 예를 들면 약 6 내지 20 시간, 구체적으로 약 10 내지 15 시간 범위일 수 있다.

[95] 건조된 고형분에 대하여 하소 또는 소성(산화 분위기 하에서의 열 처리)를 통하여 니켈-인 결합 전구체를 이의 산화물 형태(니켈-인 결합 산화물), 구체적으로 $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 파이로포스페이트(pyrophosphate)로 전환시킨다. 이때, 산화 분위기를 형성하는 가스는, 산소(구체적으로 분자 산소) 단독일 수도 있고, 산소와 불활성 가스의 조합일 수 있으며, 공기 분위기도 가능하다. 또한, 불활성 가스는 헬륨, 질소, 아르곤 또는 이의 조합일 수 있다. 예시적 구체예에 따르면, 산화 분위기는 산소 및 질소를 포함하는 혼합 가스일 수 있는 바, 이때 산소 함량은, 예를 들면 약 10 내지 50 체적%, 구체적으로 약 15 내지 40 체적%, 보다 구체적으로 약 20 내지 30 체적% 범위일 수 있다.

[96] 예시적 구체예에 따르면, 하소 온도는, 예를 들면 약 500 내지 700 °C, 구체적으로 약 520 내지 650 °C, 보다 구체적으로 약 540 내지 570 °C 범위 내에서 선정될 수 있고, 이때 승온 속도는, 예를 들면 약 1 내지 10 °C/min, 구체적으로 약 3 내지 7 °C/min 범위일 수 있다. 또한, 하소 시간은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 약 1 내지 6 시간, 구체적으로 약 2 내지 5 시간, 보다 구체적으로 약 2.5 내지 4 시간 범위 내에서 정하여질 수 있다. 이외에도, 하소 처리 시 압력(산화 분위기 가스의 분압)은, 예를 들면 약 0.1 내지 1 bar, 구체적으로 약 0.15 내지 0.8 bar, 보다 구체적으로 약 0.2 내지 0.5 bar의 범위일 수 있다. 택일적으로, 산화 분위기 가스를 열처리 장치 내로 유동시키는(홀리는) 방식도 가능한 바, 이 경우 산화 분위기 가스의 흐름 속도는, 예를 들면 약 50 내지 300 mL/min, 구체적으로 약 80 내지 150 mL/min 범위일 수 있다.

[97] 전술한 하소 단계를 수행한 후에는 산화물 형태의 Ni-P(구체적으로 $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 파이로포스페이트)를 Ni_2P 로 전환시키기 위한 환원 단계를 수행할 수 있다.

[98] 이때, 환원 분위기를 형성하는 가스는, 예를 들면 수소, 일산화탄소, 또는 이의 조합일 수 있는 바, 보다 구체적으로는 수소일 수 있다. 환원 열처리 온도는, 예를 들면 약 500 내지 900 °C, 구체적으로 약 550 내지 800 °C, 보다 구체적으로 약 580 내지 750 °C 범위 내에서 선정될 수 있고, 이때 승온 속도는, 예를 들면 약 0.5 내지 10 °C/min, 구체적으로 약 1 내지 5 °C/min 범위일 수 있다. 특정 구체예에 따르면, 예를 들면 약 300 내지 400°C까지는 약 3 내지 5 °C/min로 승온시킨 후, 약 0.5 내지 3 °C/min의 승온 속도로 추가적으로 승온시킬 수 있다. 또한, 환원 열처리 시간(승온 후 유지 시간)은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 약 0.5 내지 2 시간, 구체적으로 약 0.7 내지 1.5 시간 범위 내에서 정하여질 수 있다.

[99] 이외에도, 환원 열처리 시 압력(환원 가스의 분압)은, 예를 들면 약 0.1 내지 2 bar, 구체적으로 약 0.2 내지 1 bar, 보다 구체적으로 약 0.4 내지 1 bar의 범위일 수 있다. 택일적으로, 환원 가스를 열처리 장치 내로 유동시키는(홀리는) 방식도 가능한 바, 이 경우 환원 가스의 흐름 속도는, 예를 들면 약 50 내지 300 mL/min,

구체적으로 약 100 내지 200 mL/min 범위일 수 있다.

[100] 본 발명이 특정 이론에 구속되는 것은 아니지만, 환원 처리 과정에서 온도가 500°C를 초과함에 따라 수소 가스(예를 들면, 환원 가스로 수소를 사용할 경우)에 의하여 하기 반응식 2 또는 3과 같이 Ni_2P 로 전환될 수 있는 것으로 판단된다.

[101] [반응식 2]

[102] $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 17/2\text{H}_2 \rightarrow \text{Ni}_2\text{P} + \text{PH}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$

[103] [반응식 3]

[104] $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 7\text{H}_2 \rightarrow \text{Ni}_2\text{P} + \text{P} + 7\text{H}_2\text{O}$

[105] 택일적 구체예에 따르면, 하소(또는 소성) 단계를 거치지 않고 니켈-인 결합 전구체가 부착된 지지체를 환원시켜 담지형 니켈포스파이드 촉매를 제조할 수 있다. 구체적으로, 고형분 형태의 니켈-인 결합 전구체가 부착된 지지체에 대하여 환원 분위기 하에서의 열 처리를 수행으로써 Ni_2P 결정 상으로 전환시킬 수 있다. 이때, 환원 처리를 위하여, 앞서 기술된 하소 후에 수행되는 환원 처리 조건을 채택할 수 있고, 또한 니켈-인 결합 전구체의 제조 및 이를 지지체에 부착하는 과정 역시 전술한 바와 같다. 본 발명이 특정 이론에 구속되는 것은 아니지만, 이러한 환원 처리 과정 중 고온에 의하여 니켈-인 결합 전구체가 열 분해되어 $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 파이로포스페이트를 형성하고, 후속적으로 환원 가스(예를 들면, 수소)에 의하여 Ni_2P 로 전환될 수 있는 것으로 판단된다. 다만, 에테르화 반응 활성 면에서는 하소 처리 및 환원 처리를 수반하는 것이 유리할 수 있다.

[106] - 벌크형 니켈 포스파이드 촉매의 제조방법

[107] 벌크형 촉매의 경우, 니켈(Ni) 전구체 및 인(P) 전구체를 조합하여 침전법 또는 공침법 등에 의하여 Ni-P 전구체 침전물을 형성하고, 이를 하소(또는 소성) 및 환원 처리의 순으로 수행하거나, 또는 하소 처리 없이 환원 처리를 수행하여 결정상의 니켈 포스파이드로 전환시킬 수 있다(지지체를 사용하지 않는 것을 제외하고는 담지형 촉매와 관련하여 설명된 촉매 제조 방법을 적용할 수 있음). 택일적으로, 벌크형 촉매로서 시판 중인 Ni_2P 파우더(또는 결정)를 사용할 수 있다.

[108] 예시적인 구체예에 있어서, 담지형 촉매를 적용한 에테르화 반응의 경우, 니켈 포스파이드가 지지체(특히, 높은 비표면적을 갖는 다공성 지지체) 상에 높은 분산도로 담지될 수 있기 때문에 전환율은, 예를 들면 적어도 약 60%, 구체적으로 적어도 약 70%, 보다 구체적으로 적어도 약 90%일 수 있다. 벌크형 촉매의 경우에는 전술한 담지형 촉매에 비하여 촉매 활성 면에서는 낮을 수 있으나, 기존의 이온교환수지의 내구성 문제를 완화할 수 있다. 예시적으로, 벌크형 촉매를 이용한 에테르화 반응 시 전환율은, 예를 들면 약 40 내지 70%, 구체적으로 약 44 내지 65%, 보다 구체적으로 45 내지 50% 수준일 수 있으나, 이는 예시적 취지로 이해될 수 있다.

[109] 한편, 담지형 또는 벌크형 니켈 포스파이드 촉매의 존재 하에서 퓨란계 화합물을 에테르화 반응시킬 경우, 반응물인 적어도 하나의 히드록시기가

부착된 퓨란계 화합물의 히드록시기에 대응하는 에테르 결합을 갖는 화합물뿐만 아니라, 반응 진행 정도에 따라 부가적인 에테르화 생성물이 형성될 수 있다. 본 발명이 특정 이론에 구속되는 것은 아니지만, 예시적으로 퓨란계 화합물로서 HMF와 알코올로서 에탄올이 반응하여

EMFDEA(5-(ethoxymethyl)furfural diethylacetal)이 생성되고, 니켈 포스파이드 촉매 상에서 에탄올 및 물 분자와 평형 반응에 의하여 EMF가 생성될 수 있다(후술하는 실시예 및 반응식 2 참조). 또한, 생성된 EMF는 후속 전환을 통하여 EL(ethyl levulinate) 및 EF(ethyl formate)로 전환될 수 있다. 한편, HMF가 EMF로 전환되는 과정에서 니켈 포스파이드 촉매의 산점(특히, 브뢴스테드 산점)에 의하여 HMF에 에탄올이 첨가되어 아세탈화 반응이 일어남으로써 EMFDEA가 생성될 수 있는 것으로 판단된다.

- [110] 예시적 구체예에 따르면, 담지형 촉매의 경우, 퓨란계 화합물의 히드록시기에 대응하는 에테르 결합을 갖는 화합물(예를 들면, 반응물로서 HMF과 에탄올을 반응시켜 생성되는 EMF)의 선택도는, 예를 들면 적어도 약 40%, 구체적으로 약 65 내지 85%, 보다 구체적으로 약 70 내지 80% 범위일 수 있으나, 이는 예시적인 취지로 이해될 수 있다. 또한, 벌크형 촉매의 경우, 퓨란계 화합물의 히드록시기에 대응하는 에테르 결합을 갖는 화합물의 선택도는, 예를 들면 약 3 내지 35%, 구체적으로 약 3.5 내지 32%, 보다 구체적으로 약 5 내지 20% 범위일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [111] 예시적 구체예에 따르면, 퓨란계 화합물(또는 유도체)의 에테르화 반응 생성물의 선택도 조절, 특히 경쟁 관계에 있는 반응 생성물(예를 들면, HMF와 에탄올 간 에테르화 반응 생성물 중 EMF 및 EMFDEA) 중 특정 생성물(예를 들면, EMF)에 대한 선택도를 높이기 위하여 반응물 내에 수분을 첨가하는 방식을 채택할 수 있다. 예시적으로, 반응물에 소량(예를 들면, 수분/퓨란계 화합물의 몰 비가, 예를 들면 약 0.05 내지 1, 구체적으로 약 0.1 내지 0.6, 보다 구체적으로 약 0.15 내지 0.4)의 수분을 첨가할 수 있다. 이와 같이 수분 첨가를 통하여 HMF와 에탄올 간의 에테르화 반응에 의하여 생성되는 EMF 및 EMFDEA 중 EMFDEA의 생성은 상대적으로 억제할 수 있기 때문에 EMF의 선택도를 증가시킬 수 있다. 반면, 지나치게 많은 량의 수분 첨가는 퓨란계 화합물의 전환율을 감소시킬 수 있으므로, 타겟 에테르 화합물의 선택도와 전환율 간의 관계를 고려하여 적정 량으로 조절하면서 첨가하는 것이 유리할 수 있다.
- [112] 한편, 일 구체예에 따라 퓨란계 화합물의 에테르화 반응에 적용된 니켈 포스파이드 촉매는 재생을 통하여 초기 활성 또는 이에 근접하는 수준으로 활성을 회복하기 용이하다. 이와 관련하여, 재생 과정은 간단한 환원 열 처리에 의하여 수행될 수 있는 바, 앞서 기술된 촉매 제조 시 환원 열 처리 조건을 채택할 수 있다.
- [113] 다른 구체예에 따르면, 에테르화 반응은 회분식 모드뿐만 아니라 연속 모드로 수행될 수 있는 바, 예를 들면 고정층 반응기, 반회분식 반응기 등을 이용할 수

있고, 이때 공간속도는, 예를 들면 약 0.5 내지 5 sec⁻¹, 구체적으로 약 0.8 내지 2 sec⁻¹, 보다 구체적으로 약 1 내지 1.5 sec⁻¹ 범위 내에서 조절될 수 있으나, 이는 예시적인 의미로 이해될 수 있다.

- [114] 전술한 반응이 완료되면, 에테르화 반응 생성물로부터 적어도 하나의 에테르 화합물을 분리하여 회수할 수 있다. 이러한 분리 회수 과정은, 당업계에서 공지되어 있는 바, 예를 들면 플래시 드럼, 증류법 등을 이용하여 수행될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [115] 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 명확히 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적에 불과하며 발명의 영역을 제한하고자 하는 것은 아니다.
- [116] 실시예
- [117] 실시예 및 비교예에서 사용된 물질은 하기와 같다.
- [118] - 5-하이드록시메틸-2-퍼푸랄데하이드(HMF; 99%), 푸르푸릴알코올 (FA; 99%), 메틸푸르푸릴알코올(MFA; 99%), 및 2,5-비스-하이드록시메틸퓨란(BHMF; 99%)은 Sigma Aldrich로부터 구입하였다.
- [119] - Amberlyst-15(H⁺ form, 4 mmol/g resin)는 Sigma Aldrich로부터 구입하였다.
- [120] - Nafion NR-50는 Sigma Aldrich사로부터 구입하였다.
- [121] - 벌크형 Ni₂P 파우더는 Sigma Aldrich사로부터 구입하였다.
- [122] - 메탄올(무수물, 99.8%), 에탄올(무수물, 99.5+%), 1-부탄올(무수물, 99.8%) 및 1-헥산올(무수물, 99.8%)은 Sigma Aldrich로부터 구입하였다.
- [123] - Ni(NO₃)₂·6H₂O, (NH₄)₂HPO₄, 및 HNO₃(10%)는 Sigma Aldrich로부터 구입하였다.
- [124] - SiO₂는 Alfa Aesar사로부터 구입하였으며, 포어 사이즈, BET 비표면적 및 포어 체적 각각은 7.1 nm, 350 m²/g 및 0.63 cm³/g이었다.
- [125] - 모든 화학물질은 추가 정제과정을 거치지 않고 입수된 상태 그대로 사용하였다.
- [126] 또한, 샘플 분석은 하기와 같은 절차에 따라 수행되었다.
- [127] - XRD 분석
- [128] 에테르화 반응에 사용된 촉매에 대하여 XRD(X-ray diffraction) 분석을 통하여 촉매 내에 존재하는 결정상을 파악하였다. 이때, MiniFlex 600 (Rigaku사) 분석기기를 사용하여 파우더 형태로 분석하였다. 2-Theta 10-80° 범위를 0.02° 스텝으로 하고, 10°/min의 속도로 40 kV, 15 mA의 X-ray를 사용하여 XRD 분석을 수행하였다.
- [129] - 피리딘 흡착 적외선 분광 분석을 통한 산점의 정량 분석
- [130] 20 mg의 촉매를 자기 지지형(self-supporting) 펠렛 형태로 준비한 후에 진공 분위기(10⁻³ mbar) 하에 300 °C에서 1시간 동안 전처리하였다. 그 다음, 100 °C로 냉각한 후에 피리딘을 주입하였다. 10분에 걸쳐 피리딘을 흡착시킨 다음,

다시 30분 동안 물리적으로 흡착된 피리딘을 탈착시켰다. 이후, 피리딘이 화학 흡착된 상태에서 피리딘 흡착 적외선 분광 스펙트럼을 얻고, 1545 cm^{-1} 및 1445 cm^{-1} 에 해당하는 피크의 면적을 정량하여 브뢴스테드 산량 및 루이스 산량을 각각 정량화하였다.

[131] 촉매 제조예 1

[132] 가. 니켈 포스파이드 촉매 제조

[133] SiO_2 를 지지체로 사용하여 니켈 포스파이드 담지 촉매($\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$)를 제조하였다.

[134] 10 중량%로 담지되는 니켈 포스파이드를 기준으로 인/니켈 몰 비를 2로 맞추기 위하여 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 전구체로 하여 증류수 10 mL에 완전히 용해시켰다(농도: 0.43 mM). 이와 별도로, 10 중량%의 인 전구체($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)를 증류수 20 mL에 용해시켰다(농도: 0.43 mM). 니켈 전구체 용액 및 인 전구체 용액을 25°C 에서 혼합하여 공침하고, 10 중량%의 HNO_3 용액을 적가하여 Ni-P 전구체 조합의 침전물을 용해시켰다.

[135] 그 다음, Ni-P 전구체 조합의 침전물이 용해된 용액에 지지체인 SiO_2 2 g을 투입한 후에 2시간 동안 교반하였다. 촉매 전구체의 합침 과정을 거쳐 생성된 고형분을 증발기에 의하여 수분 제거하였고, 회수된 고형분을 105°C 로 설정된 오븐 내에서 12시간 동안 건조시켰다.

[136] 이후, 튜브 로(tube furnace)에서 20% 산소/질소 가스를 100 mL/min의 유량으로 흘리면서 550°C (승온 속도: $5^\circ\text{C}/\text{min}$)에서 3시간 동안 하소시켰고, 후속적으로 수소 가스를 200 mL/min의 유량으로 흘리면서 700°C (승온속도: $3.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 350°C 까지 승온시킨 후에 700°C 까지 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 승온시켜 1 시간 동안 유지함)에서 1시간 동안 환원 처리함으로써 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ 촉매를 제조하였다.

[137] 나. 촉매의 특성화

[138] (i) XRD 분석

[139] 본 제조예에서 합성된 니켈 포스파이드 촉매($\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$)에 대하여 XRD 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[140] 상기 도면에 따르면, 제조예에서 P/Ni 몰 비를 2로 설정하여 촉매를 제조한 결과 Ni_2P 단일 결정상이 형성되었다. 이러한 결과를 기초로 하여, XRD 분석을 통해 얻은 스펙트럼의 니켈 포스파이드에 해당하는 피크의 반치폭(Full width at half maximum, FWHM)의 값 및 피크의 각도를 이용하여 Scherrer 공식에 적용한 방법으로 산출된 SiO_2 지지체에 담지된 결정상의 Ni_2P 의 사이즈는 20.7 nm이었다.

[141] (ii) 산점 분석

[142] - 에테르화 반응은 산 촉매 상에서 이루어지므로 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ 촉매 내의 산특성을 분석하기 위하여 피리딘-흡착 적외선 분광법을 이용하여 산점 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[143] 상기 도면에 따르면, 산점 분석 결과, 에테르화 반응이 일어나는 브뢴스테드

산점은 $0.028 \text{ mmol g}^{-1}$, 그리고 루이스 산점은 $0.011 \text{ mmol g}^{-1}$ 로 측정되었는 바, 제조된 니켈 포스파이드 담지 촉매에 브뢴스테드 산점 및 루이스 산점이 동시에 존재하고 있음을 확인할 수 있다.

- [144] - 촉매 제조 시 P/Ni 비가 니켈 포스파이드 촉매의 산점의 량(산량)에 미치는 영향을 확인하기 위하여 P/Ni 비를 변화시키면서 담지형 촉매(Ni_2P 함량: 10 중량%)를 제조하였으며, 산점의 분포, 전체 산량 및 브뢴스테드 산점/루이스 산점의 비(B/L ratio)를 측정하여 하기 표 1 및 도 3에 나타내었다.

- [145] [표1]

P/Ni	브뢴스테드 산량(mmol g^{-1})	루이스 산량(mmol g^{-1})	전체 산량(mmol g^{-1})	B/L
0	0.0	0.014	0.014	0.0
1	0.022	0.027	0.049	0.83
2	0.028	0.011	0.039	2.47
3	0.008	0.004	0.012	2.27

- [146] 상기 표 및 도면에 기재된 바와 같이, 촉매 제조 시 P/Ni 비에 따라 촉매 내 산점의 분포, 개별 산점의 량 및 전체 산점의 량, 그리고 B/L 값이 변화함을 알 수 있다. 도 3a 및 도 3b를 참조하면, P/Ni 비가 0에서부터 1까지 증가함에 따라 브뢴스테드 산점 및 루이스 산점 각각의 량 모두 증가하였다. 이후, P/Ni가 1로부터 2까지 증가함에 따라 브뢴스테드 산점의 증가 폭은 감소하였으나 여전히 증가한 값을 나타낸 반면, 루이스 산점은 감소하였다. 특히, P/Ni가 2에서 P/Ni가 1인 경우와 대비하면 전체 산점의 량은 감소하였으나, B/L 값의 증가 정도는 현저하였다. 반면, P/Ni가 3인 경우에는 브뢴스테드 산점 및 루이스 산점 모두 감소하였다. 이러한 2가지 산점 량(산량)의 변화는 인의 첨가에 따라 브뢴스테드 산점의 량 역시 변화하기 때문인 바, P/Ni가 1인 경우에는 소량의 인이 첨가되어 니켈 포스파이드 상의 브뢴스테드 산량이 증가한 것이다. P/Ni가 2인 경우에는 첨가된 인이 루이스 산성을 나타내는 니켈을 피복하기 때문에 루이스 산량이 감소하나, 브뢴스테드 산량은 P/Ni가 1인 경우와 유사하기 때문에 B/L 값이 증가하는 것으로 설명할 수 있다. 또한, P/Ni가 3인 경우에는 다량의 인이 첨가되었기 때문에 브뢴스테드 산점 및 루이스 산점 모두 감소하는 현상이 나타난 것으로 판단된다.

- [147] 따라서, 니켈 전구체와 인 전구체 간의 조합 비(즉, P/Ni ratio)를 조절함으로써 반응물(퓨란계 화합물 및 알코올)마다 요구되는 산 특성에 부합하는 니켈 포스파이드 촉매를 제조할 수 있을 것으로 판단된다.

- [148] (iii) XPS 분석

- [149] -본 제조예에서 합성된 니켈 포스파이드 촉매($\text{Ni}_2\text{P/SiO}_2$)에 대하여 XPS

분석을 통해 니켈의 산화수를 확인하였다. 그 결과를 도 4에 나타내었다. 상기 도면에 따르면, 산화니켈의 산화수는 2+ 산화 상태를 나타내는데, 니켈 포스파이드계 촉매($\text{Ni}_2\text{P/SiO}_2$)는 니켈 2+ 상태와 함께 인과의 결합에 의하여 $\delta+$ ($0 < \delta < 1$)의 산화수도 존재함을 확인하였다.

[150] (iv) ^3P 고체상 NMR 분석

[151] -고체상 NMR 분석 수행을 통해 니켈 포스파이드 촉매 상에서 니켈과 인의 결합의 유무를 확인하였다. 제조예에서 합성된 니켈 포스파이드 촉매($\text{Ni}_2\text{P/SiO}_2$)와 벌크형 Ni_2P 촉매의 ^3P 고체상 NMR 분석을 수행하여 도 5에 나타내었다.

[152] -상기 도면에 따르면, 제조예에서 P/Ni 몰 비를 2로 설정하여 촉매를 제조한 결과, 벌크형 Ni_2P 와 비교했을 때, 4000-1000 ppm chemical shift 범위에서 얻은 동일한 스펙트럼으로부터 Ni_2P 단일 결정상이 형성되었음을 확인하였다.

[153] (v) 생성물 분석

[154] -실시에에서 얻은 생성물은 기체크로마토그래피를 통하여 분석하였고, 각각의 반응물 및 생성물은 표준 물질을 사용하여 생성물을 확인하고 정량하였다. 퓨란계 화합물의 전환율은 하기의 수학적 식 1로부터 계산하였다.

[155] [수학적 식 1]

[156] 퓨란계 화합물의 전환율(몰%) = {(반응 전 퓨란계 화합물) 몰 수 - (반응 후 퓨란계 화합물) 몰 수} / (반응 전) 몰 수 $\times 100$

[157] 실시예 1 내지 3

[158] 니켈 포스파이드 담지 촉매($\text{Ni}_2\text{P/SiO}_2$) 상에서 HMF의 온도에 따른 에테르화 반응 실험

[159] 에탄올 19 mL에 촉매 제조예 1에서 제조된 $\text{Ni}_2\text{P/SiO}_2$ 촉매(100 mg)를 이용하여 HMF 500 mg(4 mmol)을 3 시간에 걸쳐 에테르화 반응시켰다(H⁺/HMF: 0.07 mol%). 에테르화 반응은 교반기를 이용하여 600 rpm 회전 속도로 교반하면서 스테인레스 재질의 반응기(100 mL) 내에서 수행하였다. 이때, 반응 온도를 120 °C, 150 °C 및 180 °C로 변화시켰다. 반응 생성물은 GC로 분석하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[160] 비교예 1 및 2

[161] 불균일 촉매로서 $\text{Ni}_2\text{P/SiO}_2$ 촉매 대신에 Amberlyst-15 및 Nafion NR-50 각각을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 절차를 따라 에테르화 반응을 수행하였다. 다만, Amberlyst-15 촉매의 경우, 재질 특성을 고려하여 100 °C에서 반응을 수행하였다. 반응 생성물은 GC로 분석하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[162]

[표2]

	촉매	용매	H ⁺ /HMF(mol%)	반응 온도 (°C)	전환율 (mol%)	에테르화 생성물 선택도 (%)			
						EMF	EMFDE A	EF	EL
비교예 1	Amberlyst-15	에탄 올	0.07	100	55.4	13.0	13.9	16.5	3.9
비교예 2	Nafion NR-50	에탄 올	0.07	150	88.4	43.4	19.9	25.0	11.7
실시예 1	Ni ₂ P/SiO ₂	에탄 올	0.07	120	68.2	59.3	12.0	25.2	3.4
실시예 2	Ni ₂ P/SiO ₂	에탄 올	0.07	150	68.9	67.3	11.7	17.5	3.5
실시예 3	Ni ₂ P/SiO ₂	에탄 올	0.07	180	96.5	61.4	21.5	14.8	2.3

[163] 상기 표에 따르면, 상기 반응식 1에 도시된 바와 같이 에테르화 반응에 의하여 다양한 에테르화 생성물이 형성됨을 알 수 있다. 특히, EMF 및 EMFDEA는 상호 경쟁 관계에 있는 것으로 볼 수 있다. 실시예 1 내지 3에 따른 HMF와 에탄올 간의 에테르화 반응 실험 결과, 120 °C에서 180 °C로 반응 온도가 증가할수록 HMF의 전환율이 68.2 mol%에서 96.5 mol%로 증가하였다. 에테르화 반응의 주생성물인 EMF의 선택도 역시 61.4 mol%로 증가하였다. 특히, 180 °C의 반응 온도에서는 EMF와 함께 EMFDEA의 선택도가 다른 반응 온도에 비하여 상대적으로 높았다.

[164] 한편, 동일한 촉매의 농도 0.07 mol%의 Amberlyst-15 촉매 상에서 에테르화 반응을 수행한 결과(비교예 1), Ni₂P/SiO₂ 촉매를 이용한 에테르화 반응에 비하여 낮은 HMF 전환율을 나타내었다(55.4 mol%). 더욱이, 낮은 HMF 전환율뿐만 아니라, EMF 및 EMFDEA의 선택도가 Ni₂P/SiO₂ 촉매를 이용한 경우에 비하여 현저히 낮은 값을 나타내었다.

[165] Amberlyst-15 촉매가 재질 특성 상 반응 온도의 제약이 있는 점을 고려하여, 높은 온도에서도 촉매 내구성이 양호한 산성의 이온교환수지 촉매로서 Nafion NR-50을 이용하여 니켈-인 촉매(Ni₂P/SiO₂)와 동일한 조건에서 실험을 수행한 결과(비교예 3), HMF의 전환율은 88.4%이었다. 이러한 결과는 Ni₂P/SiO₂ 촉매 상에서 에테르화 반응의 전환율(실시예 2, 68.9%)과 대비하면, 보다 높은 수준이었으나, EMF의 선택도는 실시예 2에 비하여 낮은 수준이었다. 따라서, Ni₂P/SiO₂ 촉매는 산 촉매로 적용 가능한 고가의 Nafion NR-50 촉매를 대체하면서도 동등한 수준의 타겟 에테르 화합물의 수율을 달성할 수 있는

것으로 판단된다.

[166] 실시예 4 내지 6

[167] 니켈 포스파이드 담지 촉매($\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$) 상에서 HMF의 촉매 농도에 따른 에테르화 반응 실험

[168] 촉매와 반응물의 농도(H^+/HMF)를 변화시키면서 HMF와 에탄올 간의 에테르화 반응의 전환율 및 생성물의 선택도 변화를 측정하였는 바, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다 또한, 비교를 위하여, 실시예 2에 따른 결과를 함께 나타내었다.

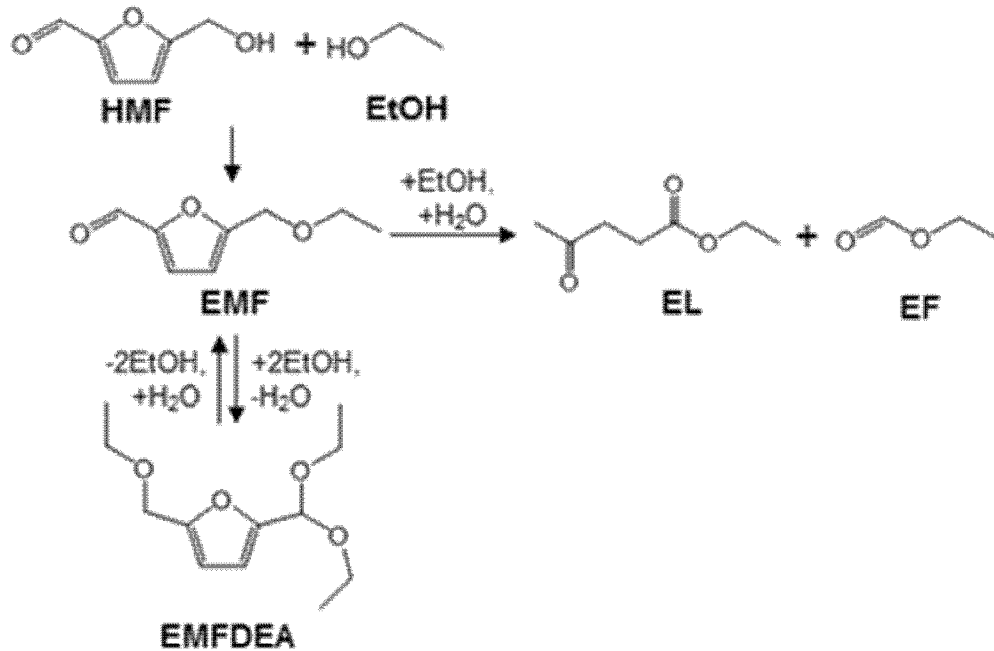
[169] [표3]

	촉매	용매	$\text{H}^+/\text{HMF}(\text{mol}\%)$	반응 온도 ($^{\circ}\text{C}$)	전환율($\text{mol}\%$)	에테르화 생성물 선택도 (%)			
						EMF	EMFD EA	EF	EL
실시예 4	$\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$	에탄올	0.05	150	66.7	76.9	16.0	3.4	3.7
실시예 2	$\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$	에탄올	0.07	150	68.9	67.3	11.7	17.5	3.5
실시예 5	$\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$	에탄올	0.14	150	73.0	56.3	24.1	14.6	4.4
실시예 6	$\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$	에탄올	0.50	150	86.0	48.0	28.3	20.5	3.3

[170] 상기 표에 따르면, H^+/HMF 값이 낮은 경우(실시예 4, $\text{H}^+/\text{HMF}=0.05 \text{ mol}\%$)에는 전환율이 66.7 $\text{mol}\%$ 인 바, 촉매 농도가 높은 경우(실시예 6, $\text{H}^+/\text{HMF}=0.5 \text{ mol}\%$)의 전환율(86.0 $\text{mol}\%$)에 비하여 낮은 수준이었다. 즉, 촉매 농도가 증가함에 따라, HMF의 전환율 역시 증가하는 것으로 파악되었다. 다만, 촉매 농도가 증가할 수록 HMF와 에탄올 간의 에테르화 반응 정도가 높아져 타겟 생성물 또는 주생성물인 EMF의 선택도는 점점 감소하는 경향을 나타내었으며, 경쟁 또는 후속 에테르화 반응으로 진행되어 하기 반응식 4에서 나타낸 바와 같이 EMFDEA 및 EF의 선택도가 증가한 것으로 판단된다.

[171] [반응식 4]

[172]



[173] 실시예 7

[174] 니켈 포스파이드 담지 촉매($\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$) 상에서 HMF의 Ni_2P 의 함량에 따른 에테르화 반응 실험

[175] 촉매 내 Ni_2P 의 함량에 따른 에테르화 반응의 정도를 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다. 비교를 위하여, 실시예 2의 결과를 함께 나타내었다.

[176] [표4]

	촉매	Ni_2P 의 함량 (중량%)	사용된 Ni_2P 의 중량 (g)	반응 온도(°C)	전환율(mol%)	에테르화 생성물 수율 (mol%)
실시예 2	$\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$	10	0.01	150	68.9	46.4
실시예 7	Ni_2P	100	0.01	150	45.5	14.2

[177] 상기 표에 따르면, 촉매 중 Ni_2P 의 함량이 10 중량%인 경우, HMF의 전환율은 68.9%이었다(실시예 2). 반면, Ni_2P 의 함량이 100 중량%인 경우, 즉 벌크형 Ni_2P 촉매를 이용한 에테르화 반응의 경우, 전환율이 45.5%로서 동일한 조건 하에서의 반응임에도 불구하고 실시예 2에 비하여 낮은 수준이었다. 또한, 벌크형 Ni_2P 촉매 상에서 에테르화 반응 생성물의 수율은 14.2%로서 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ 담지 촉매를 이용한 에테르화 생성물의 수율(46.4%)보다는 낮았으나, 에테르화 반응이 일어남을 확인하였다. 이는 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ 담지 촉매의 경우, 다공성 지지체 사용에 의하여 결정상의 Ni_2P 가 높은 분산도로 분포하여 효과적인 촉매 활성을 제공하기 때문으로 판단된다.

[178] 실시예 8 내지 10

- [179] 니켈 포스파이드 담지 촉매($\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$) 상에서 HMF와 다양한 알코올의 에테르화 반응 실험
- [180] 앞선 실시예에서 에테르화 반응에 사용된 에탄올 대신에 다른 알코올(메탄올, 1-부탄올 및 1-헥산올)을 사용하는 경우에도 에테르화 반응이 일어나는지 여부를 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다. 비교를 위하여, 실시예 2의 결과를 함께 나타내었다.
- [181] [표5]

	촉매	용매	$\text{H}^+/\text{HMF}(\text{mol}\%)$	반응온도($^{\circ}\text{C}$)	전환율($\text{mol}\%$)	에테르화 생성물 수율(%)
실시예 8	$\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$	메탄올	0.07	150	91.4	14.8
실시예 2	$\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$	에탄올	0.07	150	68.9	46.4
실시예 9	$\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$	1-부탄올	0.07	150	60.9	0.9
실시예 10	$\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$	1-헥산올	0.07	150	44.9	30.3

- [182] 상기 표에 따르면, 메탄올(실시예 8), 1-부탄올(실시예 9) 및 1-헥산올(실시예 10) 각각을 사용하여 HMF와 에테르화 반응을 수행할 경우, 도 6에 나타낸 바와 같이 알콕시기를 갖는 에테르화 화합물이 생성되었다. 다만, 탄소 사슬이 긴 알코올을 사용할수록 HMF의 전환율이 감소하였다. 구체적으로, HMF와 탄소 길이가 짧은 메탄올이 반응하는 경우(실시예 8)에는 91.4 mol%의 HMF가 전환된 반면, 탄소사슬이 긴 1-헥산올과 반응할 경우(실시예 10), HMF의 전환율은 44.9 mol%로서 상대적으로 낮은 수준이었다. 비록 알코올을 구성하는 탄소 사슬의 길이에 따라 반응성이 낮아지긴 하나, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ 촉매 상에서 에테르화 반응이 일어남을 확인할 수 있다.
- [183] 실시예 11 내지 13
- [184] 니켈 포스파이드 담지 촉매($\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$) 상에서 퓨란계 알코올의 에테르화 반응 실험
- [185] $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ 촉매가 HMF 이외의 다른 퓨란계 화합물의 에테르화 반응에 적용 가능한지 여부를 확인하기 위하여 퓨란계 화합물을 퓨란계 알코올로 변경하여 반응을 수행하였으며, 그 결과를 하기 표 6에 나타내었다. 비교를 위하여 실시예 2의 결과를 함께 나타내었다.
- [186]

[표6]

	촉매	퓨란계 유래 화합물	H ⁺ /반응물(mol%)	반응 온도(°C)	전환율(mol%)	에테르화 생성물 수율(%)
실시예 11	Ni ₂ P/SiO ₂	푸르푸릴알코올 (FA)	0.07	150	44.1	28.1
실시예 2	Ni ₂ P/SiO ₂	히드록시메틸푸르푸 랄 (HMF)	0.07	150	68.9	46.4
실시예 12	Ni ₂ P/SiO ₂	메틸푸르푸릴알코올(MFA)	0.07	150	78.0	78.0
실시예 13	Ni ₂ P/SiO ₂	2,5-비스-히드록시메 틸퓨란 (BHMF)	0.07	150	99.7	15.4 (1차 에테르) 80.3 (2차 에테르)

- [187] 퓨란계 알코올인 푸르푸릴알코올(FA; 실시예 11), 메틸푸르푸릴알코올(MFA; 실시예 12) 및 2,5-비스-히드록시메틸퓨란(BHMF; 실시예 13) 각각은 에탄올과 반응하여 도 7에 도시된 반응 경로를 따라 에테르화 화합물을 생성하였다. 상기 표에 나타난 바와 같이, 푸르푸릴알코올(FA)은 HMF에 비하여 낮은 전환율(44.1 mol%)을 나타낸 반면, 메틸푸르푸릴알코올(MFA) 및 2,5-비스-히드록시메틸퓨란(BHMF) 각각은 78.0 mol% 및 99.7 mol%의 전환율로서 HMF보다 높은 전환율을 나타내었다. 특히 2,5-비스-히드록시메틸퓨란은 일측의 알코올기가 에탄올과 결합한 1차 에테르 화합물과 양측의 알코올기가 모두 반응한 2차 에테르 화합물 모두 생성되었다.
- [188] 따라서, Ni₂P/SiO₂ 촉매의 산 기능을 이용한 에테르화 반응은 HMF와 에탄올에만 적용되는 것이 아니라 다른 퓨란계 화합물에서도 충분히 적용됨을 확인하였다.
- [189] 실시예 14 내지 16
- [190] 니켈 포스파이드 담지 촉매(Ni₂P/SiO₂)의 반응 후 회수 촉매 및 재생 촉매를 이용한 에테르화 반응 실험
- [191] - 니켈 포스파이드 담지 촉매 (Ni₂P/SiO₂) 회수 및 재생 촉매 제조
- [192] 실시예 3(HMF와 에탄올 간의 에테르화 반응; 180 °C 및 3시간)에서 Ni₂P/SiO₂ 촉매를 이용하여 에테르화 반응을 수행하였고, 촉매의 반응 안정성을 확인하기 위하여 사용된 Ni₂P/SiO₂ 촉매를 회수하여 동일한 조건 하에서 반복 실험을 수행하였다(실시예 14: 실시예 3에서 사용된 촉매 회수, 실시예 15: 실시예 14에서 사용된 촉매 회수). 이때, 에테르화 반응 후에 회수된 촉매는 추가적인 열처리를 하지 않고 사용하였다.

[193] 또한, 실시예 3에서 사용된 후에 회수된 $\text{Ni}_2\text{P/SiO}_2$ 촉매를 700 °C에서 환원(수소 가스) 분위기 하에서 재환원 처리함으로써 촉매의 활성 상을 재생시켜 재생 촉매를 제조하였다(실시예 16).

[194]

[195] - 회수 촉매 및 재생 촉매의 에테르화 반응 실험 결과

[196] 2종의 회수 촉매 및 재생 촉매 각각을 이용한 에테르화 반응을 수행한 결과를 하기 표 7에 나타내었다. 비교를 위하여, 실시예 3에 따른 결과를 함께 나타내었다.

[197] [표7]

	촉매	재 생 온 도(°C)	H + /HMF(mol%)	반응 온도 (°C)	전환 율(mo l%)	에테르화 반응 생성물 수율 (%)			
						EMF	EMFD EA	EF	EL
실시예 3	$\text{Ni}_2\text{P/SiO}_2$	-	0.07	180	96.5	59.3	20.7	14.3	2.3
실시예 14	$\text{Ni}_2\text{P/SiO}_2$ -2nd rxn	-	0.07	180	89.2	57.6	18.6	11.5	1.6
실시예 15	$\text{Ni}_2\text{P/SiO}_2$ -3rd rxn	-	0.07	180	86.8	52.4	21.7	10.5	1.2
실시예 16	$\text{Ni}_2\text{P/SiO}_2$ -재생700	700	0.07	180	95.7	63.3	19.1	11.5	1.8

[198] 상기 표에 나타낸 바와 같이, 실시예 3에 따라 회수된 $\text{Ni}_2\text{P/SiO}_2$ 촉매 상에서 에테르화 반응을 수행한 결과, HMF의 전환율은 96.5 mol%이었다. 에테르화 반응 후 촉매를 회수하여 열 처리 없이 에테르화 반응 실험을 한 결과(실시예 14), HMF의 전환율은 89.2 mol%로 소폭 감소하였다. 또한, 실시예 14에서 반응을 수행한 후에 회수된 $\text{Ni}_2\text{P/SiO}_2$ 촉매를 이용하여 에테르화 반응을 수행한 결과(실시예 15), 86.8 mol%의 전환율을 나타내었다. 이처럼, 반복 실험을 통하여 에테르화 반응 회수가 증가할수록 $\text{Ni}_2\text{P/SiO}_2$ 촉매의 비활성화 정도가 증가함을 확인하였다. 실시예 16에서는 실시예 3에 따른 에테르화 반응 후 회수된 촉매를 700 °C에서 재환원 처리하여 재생하였으며, 이를 이용하여 에테르화 반응을 수행하였다. 그 결과, 상기 표에서와 같이 95.7 mol%의 HMF 전환율을 보였고, 이는 실시예 3에서 달성된 전환율(96.5 mol%)에 근접하는 수준이었다.

[199] 따라서, $\text{Ni}_2\text{P/SiO}_2$ 촉매는 에테르화 반응 후에 회수되어 간단한 재생 절차, 즉 700 °C에서의 재환원 처리를 통하여 초기 수준으로 촉매의 활성점을 회복시킬 수 있는 것으로 판단된다.

[200] 실시예 17 및 18

[201] 에테르화 생성물 중 EMF의 선택도에 있어서 수분 첨가의 영향을 평가하기 위하여 반응물에 첨가되는 수분의 양을 변화시키면서 실시예 2에 따른 반응 조건 하에서 에테르화 반응을 수행하였으며, 그 결과를 하기 표 8에 나타내었다. 비교를 위하여, 실시예 2에 따른 결과를 함께 나타내었다.

[202] [표8]

	촉매	수분 첨가 물 비(HMF: H ₂ O)	반응 온도(°C)	전환율(mol%)	에테르화 생성물 선택도 (%)			
					EMF	EMFDEA	EF	EL
실시예 2	Ni ₂ P/SiO ₂	1:0	150	68.9	67.3	11.7	17.5	3.5
실시예 17	Ni ₂ P/SiO ₂	1:0.5	150	53.2	76.5	5.7	11.6	3.2
실시예 18	Ni ₂ P/SiO ₂	1:1	150	58.2	81.4	5.2	6.9	3.2

[203] HMF와 에탄올 간의 에테르화 반응의 경우, EMFDEA가 생성되기 위하여는 EMF에서 에탄올 첨가 및 탈수 반응이 일어나게 되는 바, 반응물에 수분을 소량 첨가함에 따라 EMFDEA의 생성을 억제하여 EMF의 선택도가 증가함을 할 수 있다. 그러나, 수분 첨가량이 증가할수록 HMF의 전환율은 감소하였다. 결론

[204] 상술한 실시예 및 비교예에서 확인할 수 있듯이, 니켈 포스파이드 불균일 촉매의 산 기능을 이용하여 퓨란계 화합물과 알코올을 반응시켜 에테르 화합물을 제조할 수 있다. 특히, 니켈 포스파이드 촉매는 기존에 수소화 반응(예를 들면, 수첨탈산소 반응, 수첨탈질 반응, 수첨탈황 반응 등)에 주로 사용되어 왔으나, 실시예에서와 같이 산 기능을 이용하여 에테르화 반응, 구체적으로 퓨란계 화합물의 에테르화 반응에 적용된 바 없었다. 특히, 촉매 제조예에서 알 수 있듯이, 니켈 포스파이드 촉매는 고온에서 열 처리 과정을 거쳐 제조되는 만큼, 에테르화 반응 시 반응 온도 상의 제약을 받지 않는다.

[205] 또한, 실시예에서 사용된 니켈 포스파이드 담지 촉매는 히드록시메틸푸르푸랄(HMF)과 에탄올 간의 에테르화 반응에만 적용될 수 있는 것이 아니라, 에탄올 이외의 알코올을 사용함으로써 알콕시메틸푸르푸랄(5-(alkoxymethyl)-furfural)을 제조할 수 있으며, HMF 이외의 다른 퓨란계 유도체, 구체적으로 퍼퓨릴 알코올인 프르프릴알코올(FA), 메틸푸르푸랄 알코올(MFA), 2,5-비스-히드록시메틸퓨란(BHMF) 등과 알코올 간의 에테르화 반응에도 적용 가능하다.

[206] 이처럼, 니켈 포스파이드 촉매는 반응물로서 다양한 퓨란계 화합물 및

알코올을 사용하여 에테르화 반응에 적용될 수 있고, 더 나아가 에테르화 반응에서 확인된 산 기능을 이용하여 다른 산 기능 촉매 기반의 반응에서도 적용될 수 있을 것으로 판단된다.

- [207] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 이용될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

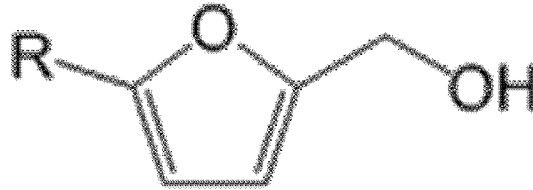
청구범위

- [청구항 1] 적어도 하나의 히드록시기가 부착된 퓨란계 화합물을 제공하는 단계;
상기 퓨란계 화합물을 알코올-함유 용매 내에서 결정상의 니켈
포스파이드를 포함하는 촉매를 이용하여 반응시켜 에테르 화합물을
형성하는 단계; 및
상기 에테르 화합물을 회수하는 단계;
를 포함하는, 퓨란계 화합물로부터 에테르 화합물을 제조하는 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 반응은 수소 첨가 없이 수행되는 것을 특징으로
하는 방법.
- [청구항 3] 제2항에 있어서, 상기 반응은 질소, 헬륨, 아르곤 및 네온으로 이루어지는
균으로부터 적어도 하나가 선택되는 비활성 가스 분위기 하에서
수행되는 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 반응은 80 내지 250 °C 범위에서 선택되는 온도
조건 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 촉매는 벌크형 또는 담지형 촉매인 것을 특징으로
하는 방법.
- [청구항 6] 제5항에 있어서, 상기 벌크형 촉매는 30 내지 100 nm의 입자 사이즈를
갖는 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 7] 제5항에 있어서, 상기 담지형 촉매 중 지지체는 실리카, 실리카-알루미나,
알루미나, 세리아, 지르코니아, 티타니아 및 활성탄으로 이루어진
균으로부터 적어도 하나가 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 8] 제5항에 있어서, 상기 담지형 촉매 내 결정상의 니켈 포스파이드의
함량은 1 내지 20 중량% 범위인 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 촉매는 브룬스테드 산점 및 루이스 산점을 모두
포함하는 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 10] 제9항에 있어서, 상기 촉매 내 브룬스테드 산점 및 루이스 산점 각각의
량은 0.01 내지 0.06 mmol/g 및 0.003 내지 0.05 mmol/g 범위인 것을
특징으로 하는 방법.
- [청구항 11] 제10항에 있어서, 상기 촉매 내 브룬스테드 산점/루이스 산점의 비는 0.4
내지 2.8인 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 12] 제1항에 있어서, 상기 퓨란계 화합물에 대한 촉매의 산점의 비(H⁺/퓨란계
화합물)는 0.03 내지 0.7 몰% 범위인 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 13] 제1항에 있어서, 상기 알코올은 탄소수 1 내지 12의 직쇄형 지방족
알코올인 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 14] 제1항에 있어서, 상기 반응에서 사용된 촉매를 회수한 후에 환원
처리함으로써 재생하는 단계를 더 포함하고,
상기 재생된 촉매를 이용하여 상기 반응에 적용하는 것을 특징으로 하는

방법.

[청구항 15] 제1항에 있어서, 상기 퓨란계 화합물은 하기 일반식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 방법:

[일반식 1]



상기 식에서, R은 수소, 히드록시기, 탄소수 1 내지 10의 직쇄형 또는 분지형 알킬기, 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, $R_1-C=O$ (R_1 은 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 직쇄형 또는 분지형 알킬기임), R_2-OH (R_2 는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기임), R_3-COOH (R_3 는 탄소수 1 내지 10의 직쇄형 또는 분지형 알킬렌기임), 또는 $R_4-COO-R_5$ (R_4 는 탄소수 1 내지 10의 직쇄형 또는 분지형 알킬렌기이고, R_5 는 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 직쇄형 또는 분지형 알킬기)임.

[청구항 16] 제15항에 있어서, 상기 퓨란계 화합물은 히드록시메틸푸르푸랄(5-(hydroxymethyl)-furfural; HMF), 푸르푸릴 알코올(furfuryl alcohol), 메틸푸르푸릴 알코올(5-methylfurfuryl alcohol), 2,5-비스-히드록시메틸퓨란(2,5-bis-(hydroxymethyl)-furan), 및 히드록시메틸푸르카복시산(5-(hydroxymethyl)-2-furancarboxylic acid)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 방법.

[청구항 17] 퓨란계 화합물과 알코올 간의 에테르화 반응용 불균일계 촉매로서, 실리카, 실리카-알루미나, 알루미나, 세리아, 지르코니아, 티타니아 및 활성탄으로 이루어진 군으로부터 적어도 하나가 선택되는 지지체; 및 촉매 전체 중량을 기준으로 상기 지지체 상에 1 내지 20 중량%로 담지된 결정 상의 니켈 포스파이드; 를 포함하고, 여기서, 상기 촉매는, (i) 10 내지 50 nm의 니켈 포스파이드 입자 사이즈, 및 (ii) 적어도 60 m²/g의 BET 비표면적을 갖고, 그리고 상기 촉매 내 브뢴스테드 산점 및 루이스 산점 각각의량은 0.01 내지 0.06 mmol/g 및 0.003 내지 0.05 mmol/g이며, 이때 브뢴스테드 산점/루이스 산점의 비는 0.4 내지 2.8 범위인 촉매.

[청구항 18] 퓨란계 화합물과 알코올 간의 에테르화 반응용 불균일계 촉매의 제조방법으로서,
a) 니켈 전구체 및 인 전구체 각각을 함유하는 수용액을 제공하는 단계;
b) 상기 니켈 전구체-함유 수용액 및 상기 인 전구체-함유 수용액을

조합하여 공침시킴으로써 니켈-인 결합 침전물을 형성하는 단계;
 c) 상기 니켈-인 결합 침전물을 수계 매질 내 조절된 pH 조건 하에서 용해시켜 니켈-인 결합 전구체를 함유하는 수용액을 제조하는 단계;
 d) 무기 산화물 지지체를 상기 니켈-인 결합 전구체를 함유하는 수용액과 접촉시켜 니켈-인 결합 전구체가 부착된 무기 산화물 지지체를 형성하는 단계;
 e) 상기 니켈-인 결합 전구체가 부착된 무기 산화물 지지체를 산화 분위기 하에서 열 처리하여 상기 니켈-인 결합 전구체를 니켈-인 결합 산화물로 전환시킴으로써 니켈-인 산화물이 담지된 지지체를 형성하는 단계; 및
 f) 상기 니켈-인 결합 산화물이 담지된 지지체를 환원시켜 결정상의 니켈 포스파이드가 담지된 지지체로 전환시키는 단계;
 를 포함하며,

여기서, 상기 무기 산화물 지지체는 실리카, 실리카-알루미나, 알루미나, 세리아, 지르코니아, 티타니아 및 활성탄으로 이루어진 군으로부터 적어도 하나가 선택되고,

상기 촉매 전체 중량을 기준으로, 상기 결정 상의 니켈 포스파이드는 상기 무기 산화물 지지체 상에 1 내지 20 중량%로 담지되며,

여기서, 상기 촉매는, (i) 10 내지 50 nm의 니켈 포스파이드 입자 사이즈, 및 (ii) 적어도 60 m²/g의 BET 비표면적을 갖고, 그리고

상기 촉매 내 브룬스테드 산점 및 루이스 산점 각각의량은 0.01 내지 0.06 mmol/g 및 0.003 내지 0.05 mmol/g이며, 이때 브룬스테드 산점/루이스 산점의 비는 0.4 내지 2.8 범위인 제조방법.

[청구항 19] 퓨란계 화합물과 알코올 간의 에테르화 반응용 불균일계 촉매의 제조방법으로서,

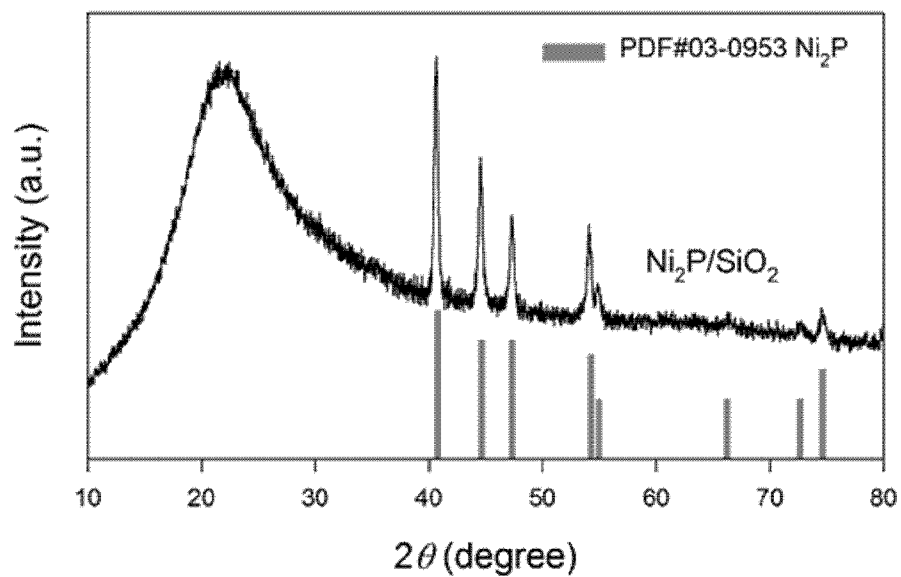
a) 니켈 전구체 및 인 전구체 각각을 함유하는 수용액을 제공하는 단계;
 b) 상기 니켈 전구체-함유 수용액 및 상기 인 전구체-함유 수용액을 조합하여 공침시킴으로써 니켈-인 결합 침전물을 형성하는 단계;
 c) 상기 니켈-인 결합 침전물을 수계 매질 내 조절된 pH 조건 하에서 용해시켜 니켈-인 결합 전구체를 함유하는 수용액을 제조하는 단계;
 d) 무기 산화물 지지체를 상기 니켈-인 결합 전구체를 함유하는 수용액과 접촉시켜 니켈-인 결합 전구체가 부착된 무기 산화물 지지체를 형성하는 단계; 및
 e) 상기 니켈-인 결합 전구체가 부착된 무기 산화물 지지체를 환원 분위기 하에서 열 처리하여 결정상의 니켈 포스파이드가 담지된 지지체로 전환시키는 단계;
 를 포함하며,

여기서, 상기 무기 산화물 지지체는 실리카, 실리카-알루미나, 알루미나, 세리아, 지르코니아, 티타니아 및 활성탄으로 이루어진 군으로부터

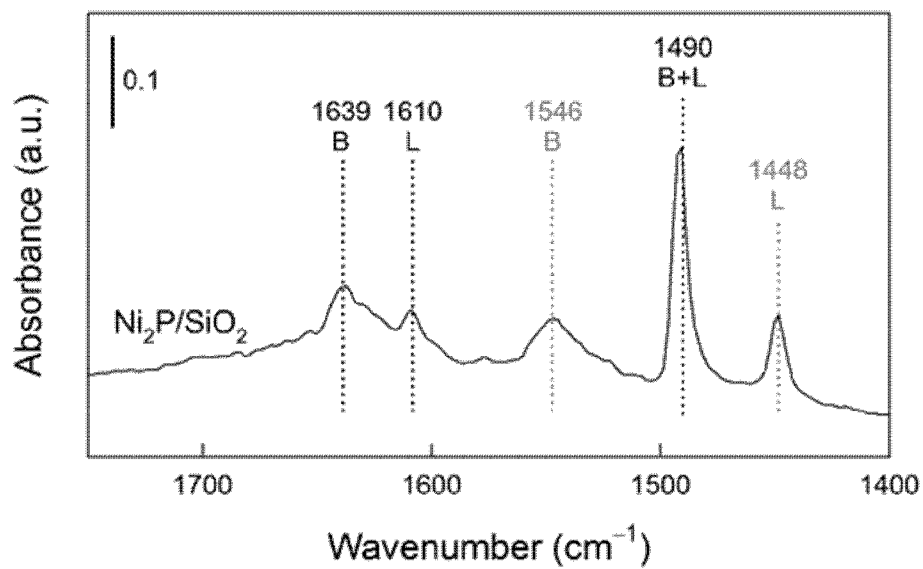
적어도 하나가 선택되고,
상기 촉매 전체 중량을 기준으로, 상기 결정 상의 니켈 포스파이드는 상기 무기 산화물 지지체 상에 1 내지 20 중량%로 담지되며,
여기서, 상기 촉매는, (i) 10 내지 50 nm의 니켈 포스파이드 입자 사이즈, 및 (ii) 적어도 60 m²/g의 BET 비표면적을 갖고, 그리고
상기 촉매 내 브룬스테드 산점 및 루이스 산점 각각의량은 0.01 내지 0.06 mmol/g 및 0.003 내지 0.05 mmol/g이며, 이때 브룬스테드 산점/루이스 산점의 비는 0.4 내지 2.8 범위인 제조방법.

[청구항 20] 제18항 또는 제19항에 있어서, 상기 단계 b)는 인/니켈의 몰 비가 1 이상이면서 2 미만인 조건 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

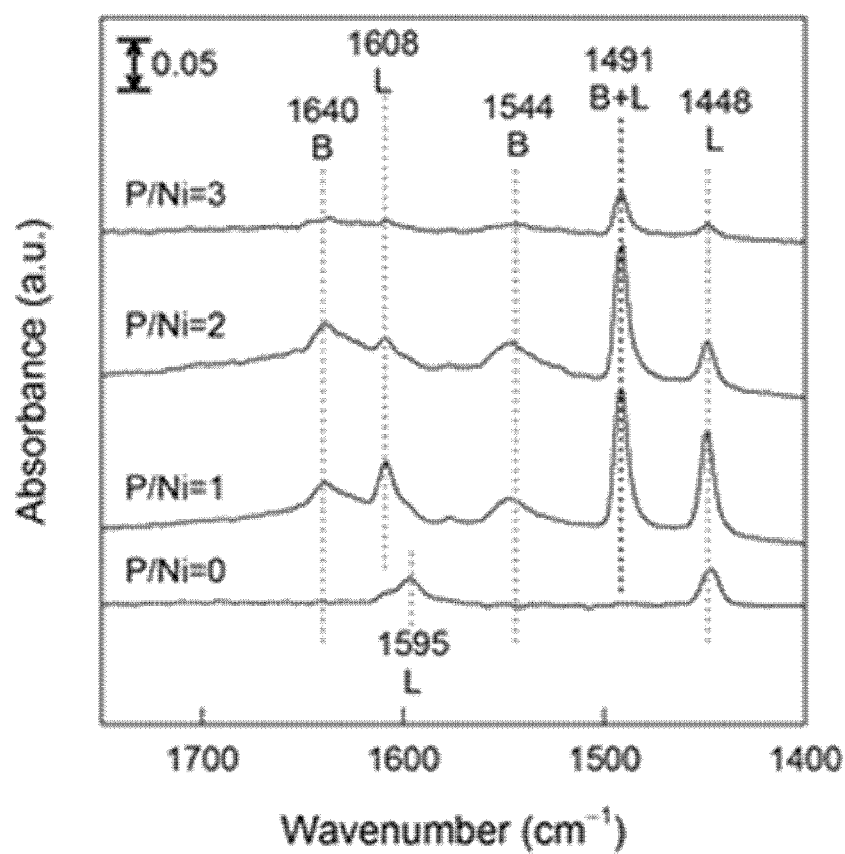
[도1]



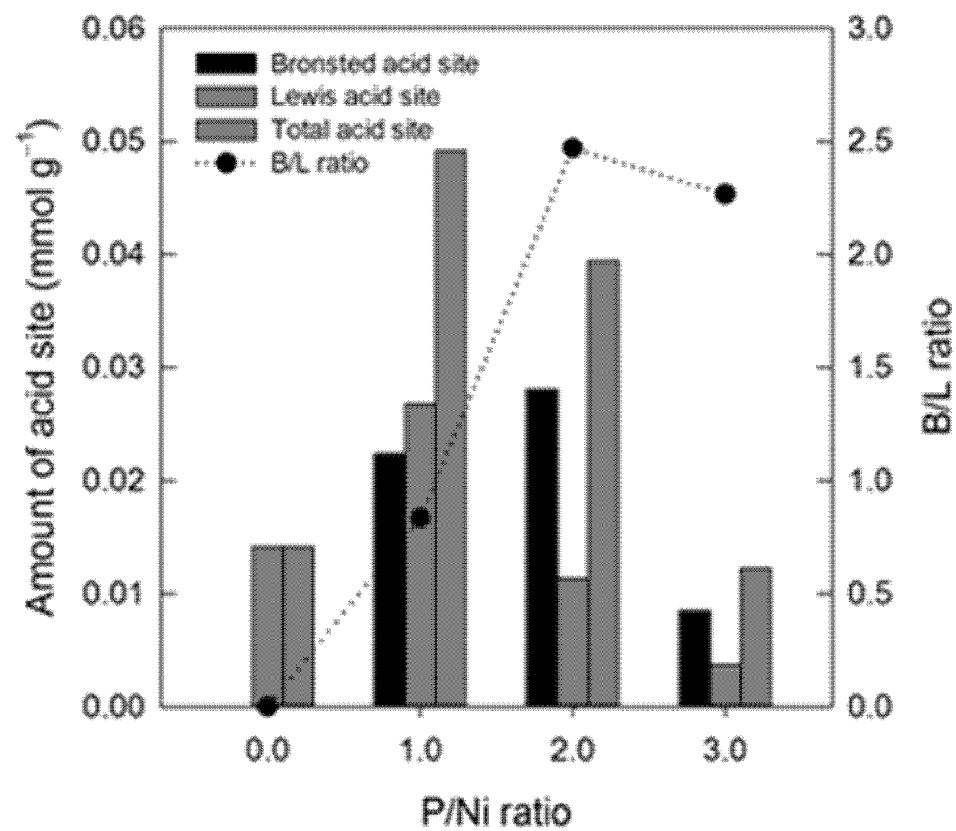
[도2]



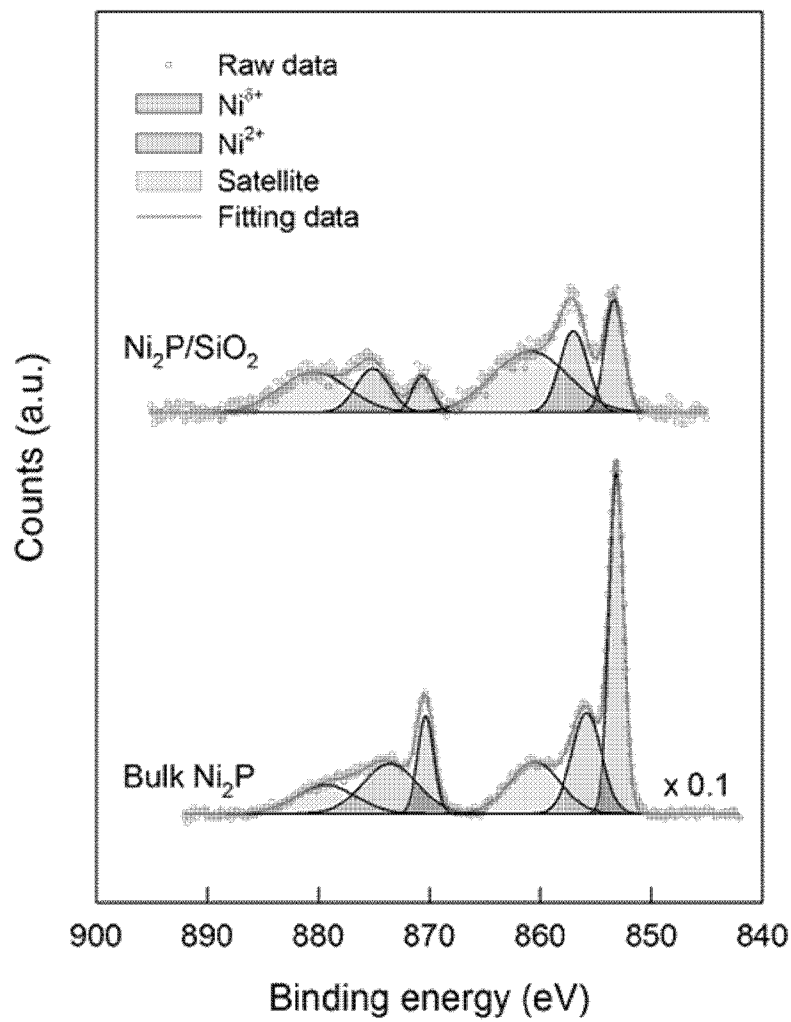
[도3a]



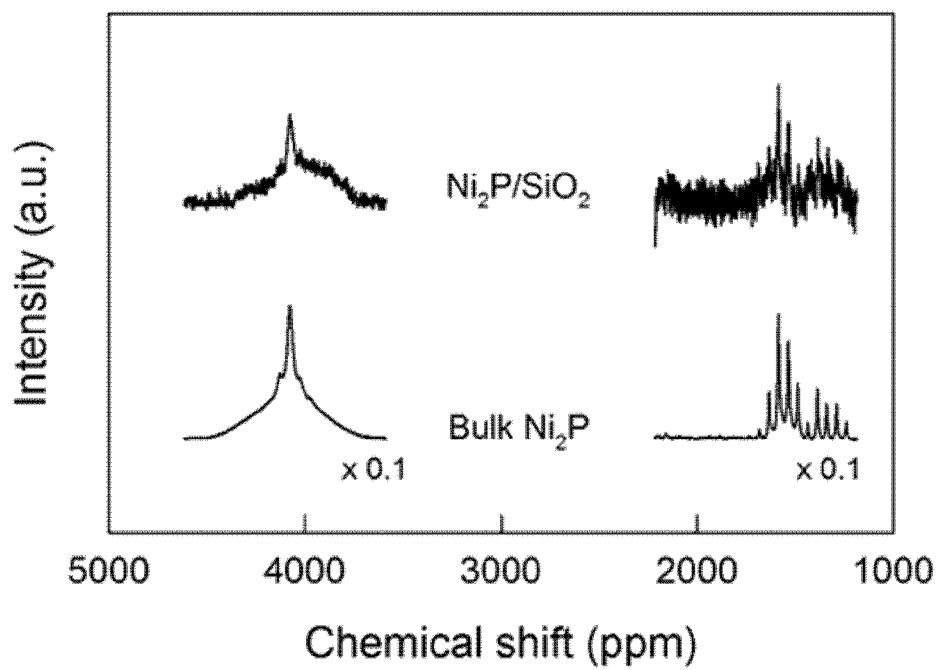
[도3b]



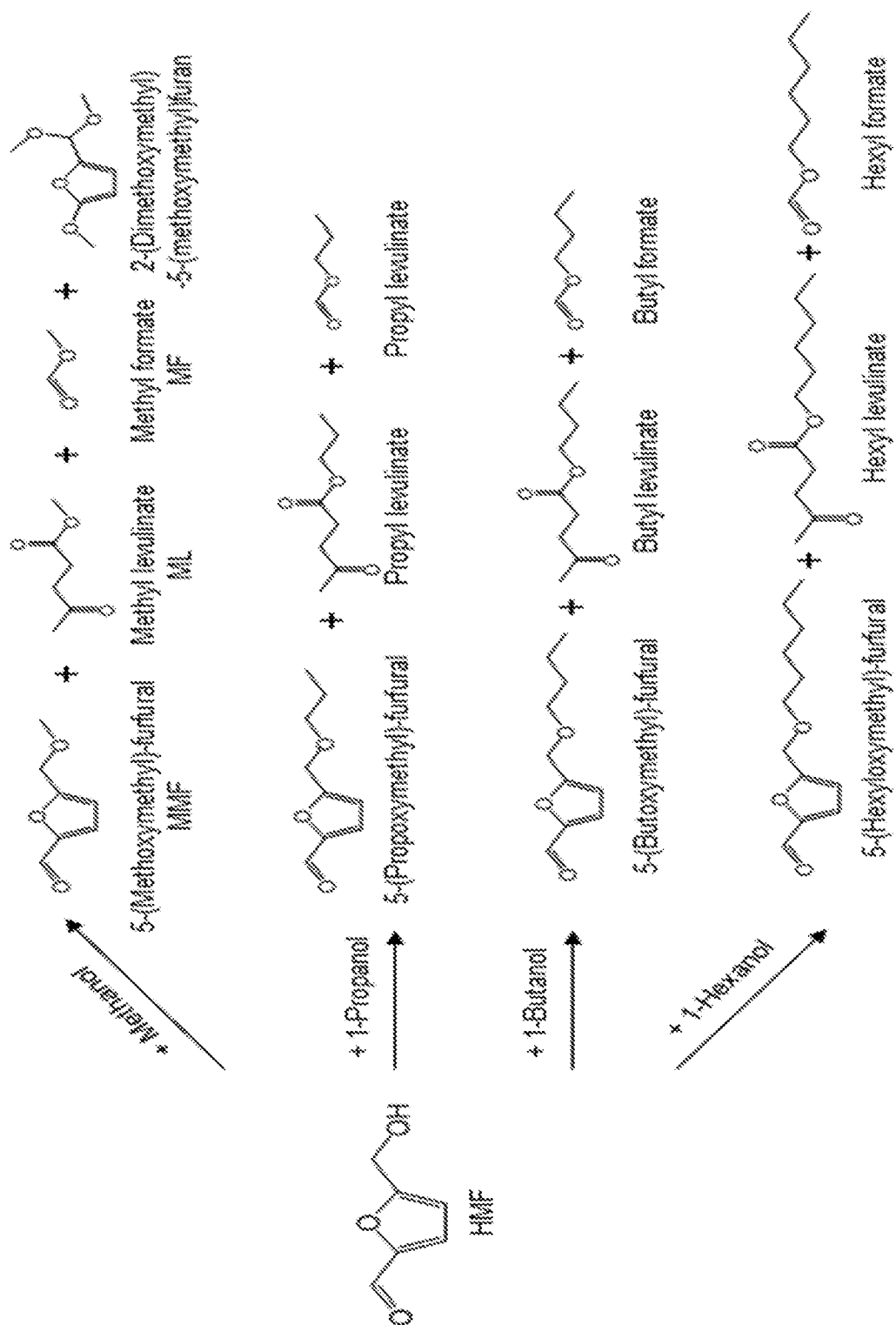
[도4]



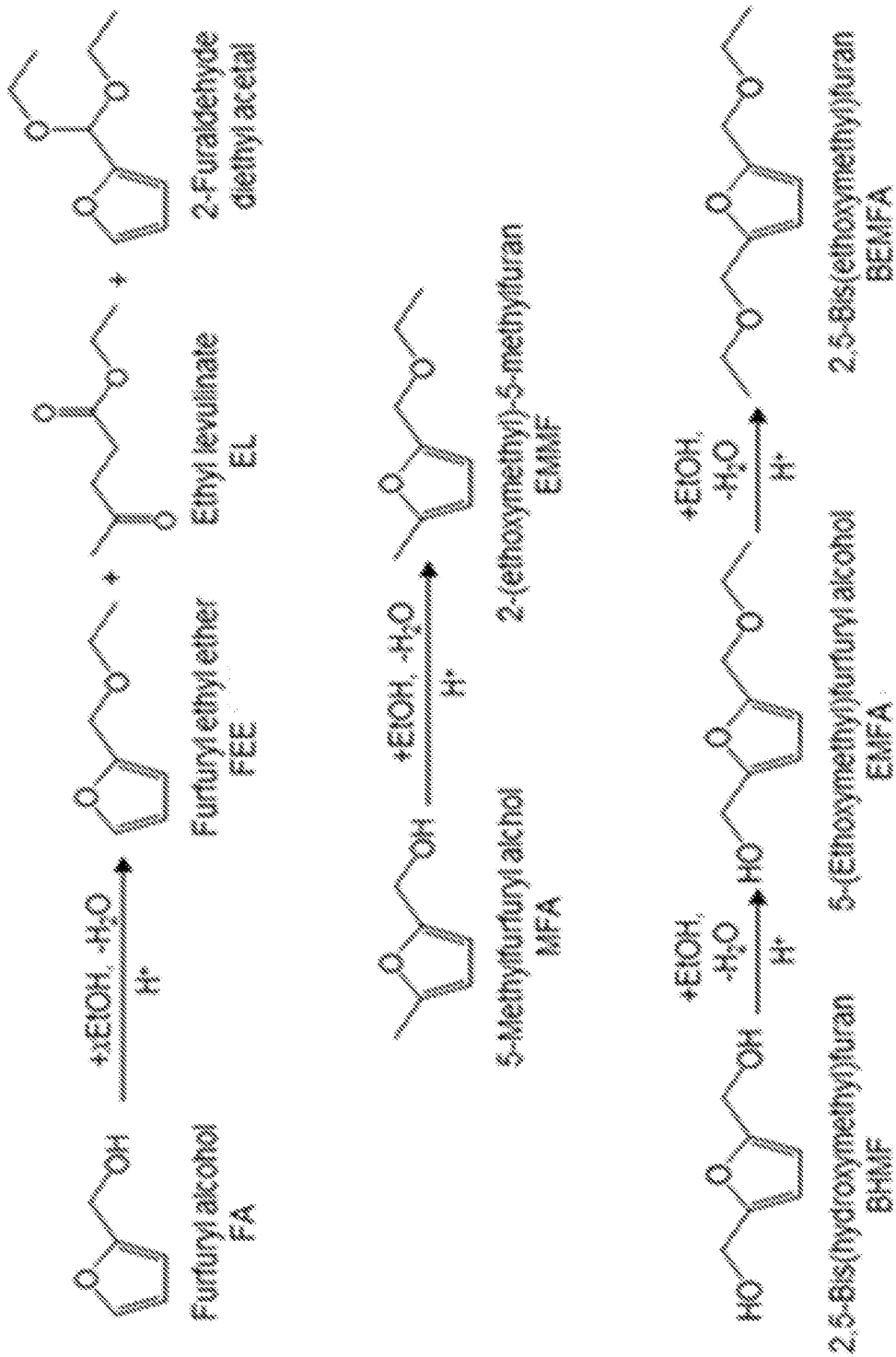
[도5]



[도6]



[도 7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/004955

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 41/01(2006.01)i, C07C 41/46(2006.01)i, B01J 27/185(2006.01)i, B01J 37/02(2006.01)i, B01J 37/16(2006.01)i, B01J 35/10(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)

C07C 41/01; B01J 21/04; B01J 27/185; C07C 41/46; B01J 37/02; B01J 37/16; B01J 35/10

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), STN (Registry, Caplus), Google & Keywords: furane, alcohol, nickel phosphide, ether, catalyst

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CAO, Q. et al. Solid acid-catalyzed conversion of furfuryl alcohol to alkyl tetrahydrofurfuryl ether. Catalysis Communications. 2015, vol. 58, pp. 76-79 See abstract; formula 1; tables 1, 2.	1-20
A	LUO, J. et al. Comparison of HMF hydrodeoxygenation over different metal catalysts in a continuous flow reactor. Applied Catalysis A: General. 2015, vol. 508, pp. 86-93 See abstract; formula 1.	1-20
A	MIFLEUR, A. et al. Synthesis of Short-Chain Alkenyl Ethers from Primary and Bio-sourced Alcohols via the Nickel-Catalyzed Hydroalkoxylation Reaction of Butadiene and Derivatives. Advanced Synthesis & Catalysis. 2016, vol. 358, no. 1, pp. 110-121 See abstract; diagrams 1-3.	1-20
A	KR 10-1950697 B1 (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 21 February 2019 See claims 1-20.	1-20
A	KOIKE, N. et al. Upgrading of pyrolysis bio-oil using nickel phosphide catalysts. Journal of Catalysis. 2016, vol. 333, pp. 115-126 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

17 JULY 2020 (17.07.2020)

Date of mailing of the international search report

17 JULY 2020 (17.07.2020)

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.

Information on patent family members

PCT/KR2020/004955

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1950697 B1	21/02/2019	KR 10-2018-0138332 A	31/12/2018

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C07C 41/01(2006.01)i, C07C 41/46(2006.01)i, B01J 27/185(2006.01)i, B01J 37/02(2006.01)i, B01J 37/16(2006.01)i, B01J 35/10(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C07C 41/01; B01J 21/04; B01J 27/185; C07C 41/46; B01J 37/02; B01J 37/16; B01J 35/10

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), STN(Registry, Caplus), 구글 & 키워드: 퓨란(furane), 알코올(alcohol), 니켈 포스파이드(nickel phosphide), 에테르(ether), 촉매(catalyst)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	CAO, Q. 등, "Solid acid-catalyzed conversion of furfuryl alcohol to alkyl tetrahydrofurfuryl ether", Catalysis Communications, 2015, 제58권, pp. 76-79 초록; 도식 1; 도표 1, 2	1-20
A	LUO, J. 등, "Comparison of HMF hydrodeoxygenation over different metal catalysts in a continuous flow reactor", Applied Catalysis A: General, 2015, 제508권, pp. 86-93 초록; 도식 1	1-20
A	MIFLEUR, A. 등, "Synthesis of Short-Chain Alkenyl Ethers from Primary and Bio-sourced Alcohols via the Nickel-Catalyzed Hydroalkoxylation Reaction of Butadiene and Derivatives", Advanced Synthesis & Catalysis, 2016, 제358권, 제1호, pp. 110-121 초록; 도표 1-3	1-20
A	KR 10-1950697 B1 (한양대학교 산학협력단) 2019.02.21 청구항 1-20	1-20
A	KOIKE, N. 등, "Upgrading of pyrolysis bio-oil using nickel phosphide catalysts", Journal of Catalysis, 2016, 제333권, pp. 115-126 전체 문헌	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

"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 "X"에 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

2020년 07월 17일 (17.07.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 07월 17일 (17.07.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

허주형

전화번호 +82-42-481-8150



국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

KR 10-1950697 B1

2019/02/21

KR 10-2018-0138332 A

2018/12/31