



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0105965
(43) 공개일자 2016년09월08일

<p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.) B01J 37/08 (2006.01) B01J 21/18 (2006.01) B01J 35/02 (2006.01) B01J 37/20 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류 B01J 37/08 (2013.01) B01J 21/18 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2016-0110105(분할)</p> <p>(22) 출원일자 2016년08월29일 심사청구일자 2016년08월29일</p> <p>(62) 원출원 특허 10-2014-0172980 원출원일자 2014년12월04일 심사청구일자 2014년12월04일</p>	<p>(71) 출원인 한국생산기술연구원 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89</p> <p>(72) 발명자 조진구 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89 (홍천리, 한국생산기술연구원)</p> <p>문다솜 경기도 고양시 덕양구 고골길 39 (관산동) (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인 나승택</p>
---	---

전체 청구항 수 : 총 11 항

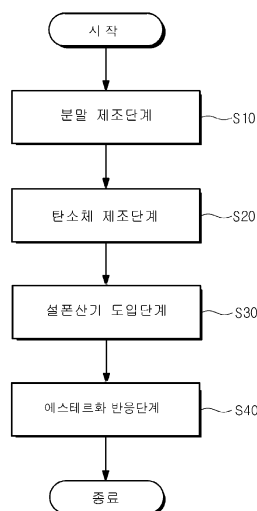
(54) 발명의 명칭 탄소체 기반의 불균일계 브린스테드 산촉매 및 이를 이용하는 다가알코올에 의한 지방산의 에스테르화 방법

(57) 요약

본 발명은 탄소체 기반의 불균일계 브린스테드 산촉매 및 이를 이용하는 다가 알코올에 의한 지방산의 에스테르화 방법에 관한 것으로, 상기 방법은 목질계 바이오매스를 분쇄하여 분말을 제조하는 분말 제조단계; 상기 분말을 열처리하여 불완전 탄화시킴으로써 탄소체를 제조하는 탄소체 제조단계; 설펀산기가 도입된 탄소체 기반의 불균일계 브린스테드 산촉매를 제조하기 위하여, 상기 탄소체에 전자끄는 기가 치환된 황산을 처리하여 설펀산기를 도입하는 설펀산기 도입단계; 및 상기 산촉매를 이용하여, 무용매 조건하에서, 다가 알코올과 지방산의 에스테르화 반응을 수행하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

본 발명에 의하면, 기계적 물성이 우수한 촉매 활성이 우수한 탄소체 기반의 불균일계 브린스테드 산촉매를 다가 알코올과 지방산의 에스테르화 반응에 적용함으로써, 높은 에스테르화 수율을 얻을 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 35/02 (2013.01)

B01J 37/20 (2013.01)

Y02P 30/42 (2015.11)

(72) 발명자

김보라

대전광역시 서구 관저로 184 1206동 1403호 (관저동, 느리올아파트12단지)

김용진

경기도 용인시 기흥구 흥덕2로 126 708동 1201호 (영덕동, 흥덕마을7단지 흥덕힐스테이트아파트)

신승한

서울특별시 용산구 이촌로 201 201동 1103호 (이촌동, 한가람아파트)

서재민

경기도 평택시 세교공원로 33 308동 201호 (세교동, 부영2차아파트)

홍유나

서울특별시 관악구 남부순환로210길 47 604호 (봉천동, 청솔오피스텔)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 202-091-002

부처명 환경부

연구관리전문기관 한국환경산업기술

연구사업명 환경융합신기술개발사업

연구과제명 NT기반 촉매공정에 의한 폐바이오매스의 저탄소형 고급 연료화 전환기술 개발

기 여 율 6/10

주관기관 한국생산기술연구원

연구기간 2009.06.01 ~ 2014.05.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 S2059241

부처명 중소기업청

연구관리전문기관 중소기업기술정보진흥원

연구사업명 제조현장녹색화학기술개발사업

연구과제명 불균일 촉매를 이용한 유지계바이오매스 유래 지방산의 친환경 에스테르화 공정 개발

기 여 율 4/10

주관기관 한국생산기술연구원

연구기간 2012.06.25 ~ 2014.06.24

명세서

청구범위

청구항 1

다음의 단계들을 포함하는, 다가 알코올에 의한 지방산의 에스테르화 방법:

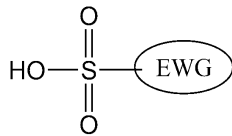
목질계 바이오매스를 분쇄하여 분말을 제조하는 분말 제조단계;

상기 분말을 열처리하여 불완전 탄화시킴으로써 탄소체를 제조하는 탄소체 제조단계;

설피온산기가 도입된 탄소체 기반의 불균일계 브뤼넬스테드 산촉매를 제조하기 위하여, 상기 탄소체에 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 처리하여 설피온산기를 도입하는 단계; 및

상기 산촉매를 이용하여, 무용매 조건하에서, 다가 알코올과 지방산의 에스테르화 반응을 수행하는 단계:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, EWG는 전자끄는 기(electron withdrawing group)이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 목질계 바이오매스는 나무, 화초, 농작물 잔여물 및 나무로 제조된 제품의 폐기물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인, 다가 알코올에 의한 지방산의 에스테르화 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 목질계 바이오매스를 구성하는 성분은 셀룰로오스 또는 헤미셀룰로오스 중 적어도 하나를 포함하는 탄수화물, 리그닌, 단백질 및 무기질을 포함하는, 다가 알코올에 의한 지방산의 에스테르화 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 목질계 바이오매스를 구성하는 성분은 상기 탄수화물 50 내지 90중량%, 상기 리그닌 5 내지 40중량%, 상기 단백질 0.1 내지 5중량% 및 상기 무기질 0.1 내지 5중량%를 포함하는, 다가 알코올에 의한 지방산의 에스테르화 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 분말은 입경이 50 내지 500 μ m인, 다가 알코올에 의한 지방산의 에스테르화 방법 .

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 탄소체 제조단계에서 상기 분말은 300 내지 800 $^{\circ}$ C의 온도로 열처리되는, 다가 알코올에 의한 지방산의 에스테르화 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 탄소체 제조단계에서 상기 분말은 1 내지 10시간동안 열처리되는, 다가 알코올에 의한 지방산의 에스테르화 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물에서, 상기 전자끄는 기(EWG)는 플루오로기(-F), 클로로기(-Cl), 브로모기(-Br), 아이오도기(-I), 톨루엔설폰기(-OTs), 메탄설폰기(-OMs) 및 트리플루오로메탄설폰산기(-OTf)로 이루어진 군에서 선택되는, 다가 알코올에 의한 지방산의 에스테르화 방법 .

청구항 9

제1항 또는 제8항에 있어서,

상기 탄소체 및 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 중량 대 부피비(g/L)는 5 내지 30인, 다가 알코올에 의한 지방산의 에스테르화 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 설폰산기 도입단계는 50 내지 100 $^{\circ}$ C의 온도에서 수행되는, 다가 알코올에 의한 지방산의 에스테르화 방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 설폰산기 도입단계는 1 내지 15시간동안 수행되는, 다가 알코올에 의한 지방산의 에스테르화 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 탄소체 기반의 불균일계 브윈스테드 산촉매 및 이를 이용하는 다가알코올에 의한 지방산의 에스테르화 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 물성이 우수하고 촉매 활성이 우수한 탄소체 기반의 불균일계 브윈스테드 산촉매를 이용하여 다가알코올에 의한 지방산의 에스테르화 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 브린스테드 산촉매는 화학산업 전반에서 연료 또는 화합물을 생산하는데 필수적으로 사용되는 중요한 물질이다.
- [0003] 그러나, 황산과 같은 균일계 브린스테드 산촉매는 공정 상에서 분리 및 재사용이 까다롭고 많은 양의 산폐수를 발생시키는 문제가 있다. 특히 황산과 같은 설폰산계 산촉매는 반응 후 수산화나트륨(NaOH)을 첨가하는 중화과정을 거치게 되는데, 이 때 생성되는 황산나트륨(Na_2SO_4 , 일명 황산소다 또는 무수망초)의 설폰산염은 재활성화를 통해 산촉매로서 재사용을 하기에는 너무 많은 비용이 소요되기 때문에 황산은 매년 1,500만톤 이상이 생산되어 소모되고 있는 실정이다.
- [0004] 이러한 문제점을 해결하기 위하여 균일계 브린스테드 산촉매를 대체할 수 있는 불균일계 브린스테드 산촉매로서 Cs-교환 헤테로폴리산(Cs-exchanged heteropolyacids, $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) [Chem. Rev. 2002, 102, 3641-3666], 니오븀 옥사이드(niobium oxide 또는 niobic acid, Nb2O5) [Chem. Rev. 1999, 99, 3603-3624], 설폰산기가 도입된 지르코니아 [J. Am. Chem. Soc. 1979, 101, 6439-6441], 제올라이트 [Adv. Mater. 1995, 7, 137-144.] 등이 개발되었다. 그러나 이와 같은 무기화합물 기반의 불균일계 브린스테드 산촉매의 경우, 균일계 산촉매와 비교하여 활성도가 낮거나 활성점의 양이 적은 단점이 있다.
- [0005] 또한, 내피온(Nafion) [Nature 2002, 416, 304-307], 앰버리스트(Amberlyst) [Appl. Catal. A 2001, 221, 45-62]와 같은 설폰산기가 도입된 고분자 기반의 불균일계 브린스테드 산촉매가 개발되었다. 이러한 고분자 기반의 산촉매는 무기화합물 기반의 산촉매와 비교하여 높은 활성도와 많은 양의 활성점을 도입할 수 있는 장점이 있으나, 고분자 물질의 특성 상 200℃ 이상의 고온반응에서는 사용할 수 없고, 내화학성이 약하다는 단점이 있다.
- [0006] 최근에, Toda 등은 포도당(Glucose) 또는 자당(Sucrose)과 같은 작물계 바이오매스로부터 불완전연소를 통해 무정형탄소체를 제조하고 황산처리를 통해 설폰산기를 도입하여 탄소체 기반의 불균일계 브린스테드 산촉매를 개발한 바 있다 [Nature 2005, 438, 178].
- [0007] 이 후 셀룰로오스 [ChemSusChem 2011, 4, 778-784], 미세조류와 같은 바이오매스 자원을 탄소원으로 하여 탄소체 기반의 불균일계 브린스테드 산촉매가 개발되었다. 이러한 탄소체 기반의 불균일계 브린스테드 산촉매는 지방산과 알코올의 에스테르화반응 [Nature 2005, 438, 178], 과당의 탈수화반응 [ChemSusChem 2012, 5, 2215-2220], 셀룰로오스의 가수분해반응 [J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 12787-12793]등 다양한 산촉매 전환반응에 적용되었다.
- [0008] 그러나, 작물계 바이오매스를 이용하는 것은 가격이 높고 식량자원을 사용한다는 문제점이 있을 뿐만 아니라 불완전연소 후 생성되는 무정형탄소의 수득률이 낮고, 폼(foam) 형태를 띠고 있어 다루기가 쉽지 않은 문제점이 있다. 더욱이 상기 개발된 탄소체 기반의 불균일계 브린스테드 산촉매의 경우, 설폰산기를 도입하는 시약으로 인한 황산 또는 발연 황산을 사용하고 있어 공정이 위험하고 취급이 어렵다는 문제가 있다.
- [0009] 이에, 설폰산기의 도입량을 증가시켜, 특히 다가 알코올에 의한 지방산의 에스테르화 방법에 적용시 보다 높은 활성을 나타내는 산촉매 및 이를 이용하는 다가알코올에 의한 지방산의 에스테르화 방법의 개발이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2014-0019615호

발명의 내용

해결하려는 과제

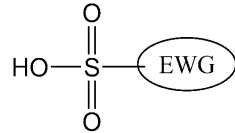
- [0011] 따라서, 본 발명은 탄소체에 설폰산기의 도입량을 향상시킴으로써, 촉매 활성도가 높고 활성점의 양이 높을 뿐만 아니라, 내열성 및 내화학성 등의 기계적 물성이 우수한 탄소체 기반의 불균일계 브린스테드 산촉매를 제조하는 방법을 제공하는데 목적이 있다.
- [0012] 또한, 본 발명의 촉매 활성이 높은 탄소체 기반의 불균일계 브린스테드 산촉매를 이용하는 다가 알코올에 의한

지방산의 에스테르화 방법을 제공하는데 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 일 구체예에 따른 탄소체 기반의 불균일계 브윈스테드 산촉매는, 목질계 바이오매스를 분쇄하여 분말을 제조하는 분말 제조단계; 상기 분말을 열처리하여 불완전 탄화시킴으로써 탄소체를 제조하는 탄소체 제조단계; 및 상기 탄소체에 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 처리하여 설펜산기를 도입하는 설펜산기 도입단계를 포함하는 방법으로 제조될 수 있다:

[0014] [화학식 1]



[0015] (상기 화학식 1에서, EWG는 전자끄는 기(electron withdrawing group)이다.).

[0016] 또한, 본 발명의 다른 구체예에 따른 다가 알코올에 의한 지방산의 에스테르화 방법은 다음의 단계들을 포함할 수 있다:

[0017] 목질계 바이오매스를 분쇄하여 분말을 제조하는 분말 제조단계;

[0018] 상기 분말을 열처리하여 불완전 탄화시킴으로써 탄소체를 제조하는 탄소체 제조단계;

[0019] 탄소체 기반의 불균일계 브윈스테드 산촉매를 제조하기 위하여, 상기 탄소체에 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 처리하여 설펜산기를 도입하는 단계; 및

[0020] 상기 산촉매를 이용하여, 무용매 조건 하에서, 다가 알코올과 지방산의 에스테르화 반응을 수행하는 단계.

[0021] 상기 목질계 바이오매스는 나무, 화초, 농작물 잔여물 및 나무로 제조된 제품의 폐기물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0022] 상기 목질계 바이오매스를 구성하는 성분은 셀룰로오스 또는 헤미셀룰로오스 중 적어도 하나를 포함하는 탄수화물, 리그닌, 단백질 및 무기질을 포함할 수 있다.

[0023] 상기 목질계 바이오매스를 구성하는 성분은 상기 탄수화물 50 내지 90중량%, 상기 리그닌 5 내지 40중량%, 상기 단백질 0.1 내지 5중량% 및 상기 무기질 0.1 내지 5중량%를 포함할 수 있다.

[0024] 상기 분말은 입경이 50 내지 500 μm 일 수 있다.

[0025] 상기 탄소체 제조단계에서 상기 분말은 300 내지 800 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 열처리될 수 있다.

[0026] 상기 탄소체 제조단계에서 상기 분말은 1 내지 10시간동안 열처리될 수 있다.

[0027] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에서, 상기 전자끄는 기(EWG)는 플루오로기(-F), 클로로기(-Cl), 브로모기(-Br), 아이오도기(-I), 톨루엔설펜기(-OTs), 메탄설펜기(-OMs) 및 트리플루오로메탄설펜산기(-OTf)로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0028] 상기 탄소체 및 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 중량 대 부피비(g/L)는 5 내지 30일 수 있다.

[0029] 상기 설펜산기 도입단계는 50 내지 100 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 수행될 수 있다.

[0030] 상기 설펜산기 도입단계는 1 내지 15시간동안 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0031] 본 발명에 따르면, 전자끄는 기가 치환된 황산을 이용하여 탄소체에 설펜산기를 도입함으로써 종래에 비하여 많은 양의 설펜산기 도입된 탄소체 기반의 불균일계 브윈스테드 산촉매를 제조할 수 있고, 이와 같은 산촉매를 이용하여, 다가 알코올과 지방산의 에스테르화 반응을 수행함으로써 우수한 촉매 활성에 의해 높은 에스테르화 수율을 얻을 수 있다.

[0032] 또한, 본 발명에 따른 탄소체 기반의 불균일계 브윈스테드 산촉매는 바이오매스를 분말 형태로 분쇄하여 탄소체

를 형성하여 제조되므로, 불완전 탄화 후에 생성되는 무정형의 탄소체가, 종래의 포도당, 설탕 또는 셀룰로오스 등의 탄수화물에 유래하여 제조된 탄소체에 비하여 생성량이 2배 이상 우수하고, 이로 인하여 많은 양의 설푼산기가 도입될 수 있어, 다가 알코올과 지방산의 에스테르화 반응에 적용시 우수한 촉매 활성이 달성될 수 있다.

[0034] 뿐만 아니라, 상기 탄소체가 미세 분말의 형태를 유지하고 있어 기계적 물성이 우수하고, 우수한 기계적 물성으로 인하여 다가 알코올과 지방산의 에스테르화 반응에 안정적으로 적용시킬 수 있으며, 반응 후 회수가 용이하다.

[0035] 또한, 본 발명에 의하면, 상기 산촉매의 제조 공정에서 기존의 탄소체 기반의 불균일계 브린스테드 산촉매와 비교하여 비식량자원이며 구하기 용이하고 값싼 탄소원인 목질계 바이오매스를 사용함으로써 곡물가에 영향을 미치지 않고 원료 비용을 절감할 수 있어 경제적이다.

[0036] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 청구범위의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0037] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소체 기반의 불균일계 브린스테드 산촉매를 제조하여, 이를 에스테르화 반응에 이용하는 방법을 순차적으로 나타낸 순서도이다.

도 2는 실시예 1에 의해 제조된 목질계 바이오매스 유래 탄소체(a) 및 비교예 1-5에 의해 제조된 포도당 유래 탄소체(b) 형태의 사진이다.

도 3은 실시예 2(a) 및 비교예 2-3(b)의 경우, 트리메틸올프로판(Trimethylol propane, TMP)과 2-에틸헥사노익산(2-Ethylhexanoic acid, 2-EHA) 간의 에스테르화 반응에 의한 트리-에스터(Tri-ester) 생성물의 수율을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다.

[0039] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않은 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.

[0040] 이하, 본 발명의 탄소체 기반의 불균일계 브린스테드 산촉매를 이용하는 다가 알코올과 지방산의 에스테르화 방법에 대해 설명하도록 한다.

[0041] 일 구체예에 따른 탄소체 기반의 불균일계 브린스테드 산촉매를 이용하는 다가 알코올과 지방산의 에스테르화 방법은 도 1에 도시된 바와 같이, 분말 제조단계(S10), 탄소체 제조단계(S20) 및 설푼산기 도입에 의한 산촉매 제조단계(S30), 및 다가 알코올과 지방산의 에스테르화 반응 수행 단계(S40)를 포함한다.

[0042] 분말 제조단계(S10)는 목질계 바이오매스를 분쇄하여 분말을 제조하는 단계로, 탄소체의 원료인 분말을 준비하는 공정이다.

[0043] 상기 목질계 바이오매스는 자연계 또는 생활 속에서 대량으로 채집 또는 수집이 가능한 자원을 의미하며, 예를 들어, 침엽수 또는 활엽수 등의 나무; 갈대 또는 억새 등의 화초; 짚, 겨 또는 껍질 등의 농작물 잔여물; 또는 폐건축자재, 폐가구 도는 폐지 등의 나무로 제조된 제품의 폐기물 등을 사용할 수 있다.

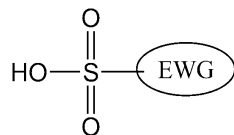
[0044] 또한, 상기 목질계 바이오매스를 구성하는 성분은 셀룰로오스 또는 헤미셀룰로오스 중 적어도 하나를 포함하는 탄수화물, 리그닌, 단백질 및 무기질을 포함할 수 있다. 바람직하게는 상기 탄수화물 50 내지 90중량%, 상기 리그닌 5 내지 40중량%, 상기 단백질 0.1 내지 5중량% 및 상기 무기질 0.1 내지 5중량%를 포함할 수 있다.

[0045] 상기 목질계 바이오매스는 별도의 화학적 전처리 과정 없이 기계를 사용하여 미세한 분말 형태로 분쇄할 수

있다. 이 때 분말은 최대한 고른 크기 분포를 갖는 것이 바람직하다.

- [0046] 상기 분말은 입경이 50 내지 500 μm 일 수 있으며, 바람직하게는 100 내지 400 μm 일 수 있다.
- [0047] 여기서, 입자의 입경에 관해서는 계측법에 의해 수치화하여 집단의 평균 크기를 표현하는 방법이 있지만, 범용적으로 사용되는 것으로 분포의 최대값을 나타내는 모드 직경, 적분 분포 곡선의 중앙값에 상당하는 메디안 직경, 각종 평균 직경(수평균, 길이 평균, 면적 평균, 질량 평균, 체적 평균 등)등이 있고 본 발명에 있어서는 특별히 언급하지 않는 한 평균 입경이란 수평균 입경이고, D50(분포율이 50% 되는 지점의 입경)을 측정된 것을 의미한다.
- [0048] 분말의 입경이 50 μm 미만인 경우에는 탄소체의 기계적 물성이 낮아지며 여과 과정이 까다로운 단점이 있고, 500 μm 를 초과하면 탄소체 제조단계(S20) 후 내부와 표면의 탄화 정도에 차이가 발생하여 탄소체 위로 설폰산기를 고르게 도입하는데 문제가 있을 수 있다.
- [0049] 탄소체 제조단계(S20)는 상기 분말 제조단계(S10)에서 제조된 분말을 열처리하여 탄소체를 제조하는 단계로, 상기 분말을 불완전 탄화를 통해 무정형 탄소체로 전환시키기 위한 공정이다.
- [0050] 상기 탄소체 제조단계(S20)에서 상기 분말은 300 내지 800 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 열처리될 수 있으며, 바람직하게는 400 내지 600 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 열처리될 수 있다. 열처리 온도가 300 $^{\circ}\text{C}$ 미만이면 내열성과 내화학적성이 낮은 탄소체가 얻어질 수 있으며, 800 $^{\circ}\text{C}$ 를 초과하면 완전 탄화가 이루어져 그래파이트와 같은 결정형 탄소가 생성되어 설폰산기를 도입하기 어려울 수 있다.
- [0051] 또한, 상기 분말은 1 내지 10시간동안 열처리될 수 있으며, 바람직하게는 4 내지 6시간동안 열처리될 수 있다. 열처리하는 시간이 1시간 미만인 경우에는 탄소체의 반응점으로 작용하는 방향족 관능기의 생성이 충분치 않아 설폰산기 도입량이 낮아질 수 있으며, 10시간을 초과하는 경우에는 과도한 에너지 소비로 비경제적일 수 있다.
- [0052] 설폰산기 도입단계(S30)는 상기 탄소체 제조단계(S20)에서 분말이 불완전 탄화되어 제조된 탄소체에 산 처리하여 설폰산기를 도입하는 단계로, 이는 탄소체에 설폰산기를 도입하여 불균일계 브린스테드 산촉매를 제조하기 위한 공정이다.
- [0053] 상기 설폰산기 도입단계(S30)에서 탄소체를 산 처리하기 위하여 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이 사용될 수 있다.

[0054] [화학식 1]



- [0055]
- [0056] 상기 화학식 1에서, EWG는 전자끄는 기(electron withdrawing group)이다.
- [0057] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 황산의 수소기에 전자끄는 기(EWG)가 치환된 형태일 수 있다. 또한, 상기 전자끄는 기(EWG)는 당업계에서 알려진 바와 같이 전자친화도를 가져 전자를 끄는(electron withdrawing) 역할을 할 수 있는 그룹을 말한다.
- [0058] 상기 전자끄는 기(EWG)의 비제한적인 예로는 플루오로기(-F), 클로로기(-Cl), 브로모기(-Br), 아이오도기(-I), 톨루엔설폰기(-OTs), 메탄설폰기(-OMs) 및 트리플루오로메탄설폰산기(-OTf, $-\text{SO}_2\text{CF}_3$), 시아노기(-CN), 니트로기(-NO₂), 트리플루오로메탄기(-CF₃), 펜타플루오로에탄기(-C₂F₅), 펜타플루오로에탄설폰네이트기(-SO₂C₂F₅), 펜타플루오로페닐기(-C₆F₅), 아세틸기(-COCH₃), 에틸케톤기(-COC₂H₅), 프로필케톤기(-COC₃H₇), 부틸케톤기(-COC₄H₉), 펜틸케톤기(-COC₅H₁₁), 헥실케톤기(-COC₆H₁₃), 에탄오에이트기(-CO₂CH₃), 프로판오에이트기(-CO₂C₂H₅), 부탄오에이트기(-CO₂C₃H₇) 등일 수 있으며, 바람직하게는 플루오로기(-F), 클로로기(-Cl), 브로모기(-Br), 아이오도기(-I), 톨루엔설폰기(-OTs), 메탄설폰기(-OMs) 또는 트리플루오로메탄설폰산기(-OTf)일 수 있다.
- [0059] 상기 탄소체 및 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 중량 대 부피비(g/L)는 5 내지 30일 수 있으며, 바람직하게

는 10 내지 20일 수 있다.

- [0060] 탄소체 및 화학식 1로 표시되는 화합물이 5 미만의 중량 대 부피비로 반응을 진행하면 탄소체가 충분히 반응 시약(화학식 1로 표시되는 화합물)에 접촉하지 못하여 설폰산기의 도입량이 줄어들고, 교반하기 어려운 문제가 있다. 반면에 30을 초과하는 중량 대 부피비로 반응을 진행하면 설폰산기의 도입량의 향상 정도가 미미하고, 반응 시약과 폐수 처리 비용이 증가하여 비경제적일 수 있다.
- [0061] 상기 설폰산기 도입단계(S30)가 수행되는 온도는 50 내지 100℃일 수 있으며, 바람직하게는 70 내지 80℃일 수 있다. 50℃ 미만의 온도에서는 설폰산기의 도입량이 감소하는 문제가 있을 수 있으며, 100℃를 초과하는 온도에서는 운전 조건이 까다롭고, 오히려 추가의 탄화가 발생하여 설폰산기의 도입량이 감소하는 문제가 있을 수 있다.
- [0062] 상기 설폰산기 도입단계는 1 내지 15시간동안 수행될 수 있으며, 바람직하게는 3 내지 10시간동안 수행될 수 있다. 1시간 이내에 반응을 종결하면 설폰산기의 도입량이 감소하는 문제가 있을 수 있으며, 15시간을 초과하여 계속 반응을 시키면 설폰산기의 도입량의 증가 정도가 미미하고, 에너지 소비만 증가하여 비경제적일 수 있다.
- [0063] 상기 설폰산기 도입단계(S30) 이 후, 생성된 반응 혼합물을 여과 및 세척 등의 과정을 추가로 진행한 후, 감압 하에서 건조하여 최종적으로 설폰산기가 도입된 탄소체 기반의 불균일계 브린스테드 산촉매를 얻을 수 있다.
- [0064] 상기 탄소체 기반 불균일계 브린스테드 산촉매는 종래의 무기화합물 기반 또는 고분자 기반 불균일계 브린스테드 산촉매에 비하여 촉매 활성도가 우수하고, 활성점의 양이 높으며, 내열성 및 내화학성이 우수하다.
- [0065] 특히, 탄소체의 수득률이 높고, 내열성과 내화학성과 같은 기계적 물성이 우수하여 다루기가 용이하며, 설폰산기의 도입량이 높아 촉매 활성도가 우수한 불균일계 브린스테드 산촉매를 구현할 수 있을 뿐만 아니라, 탄소원으로 저렴한 목질계 바이오매스를 사용하여 경제적이다.
- [0066] 다가 알코올과 지방산의 에스테르화 반응 수행단계(S40)는, 상기 단계들에 의하여 제조된 설폰산기가 도입된 탄소체 기반의 불균일계 브린스테드 산촉매를 이용하여, 무용매 조건하에서 다가 알코올과 지방산의 에스테르화 반응을 수행하는 단계로서, 특히 무용매 조건하에서, 설폰산기 도입량이 높아 촉매 활성도가 우수한 불균일계 브린스테드 산촉매를 이용하여 다가 알코올과 지방산의 에스테르화 반응을 수행함으로써 높은 에스테르화 수율을 얻을 수 있다.
- [0067] [실시예]
- [0068] 이하는, 본 발명의 탄소체 기반 불균일계 브린스테드 산촉매의 제조방법 및 이로부터 제조된 탄소체 기반 불균일계 브린스테드 산촉매의 우수한 효과를 입증하기 위한 실험을 실시한 결과이다.
- [0069] 실시예 1 : 목질계 바이오매스로부터 불균일계 브린스테드 산촉매의 제조
- [0070] 300 μ m (약 50mesh) 크기로 분쇄된 목질계 바이오매스 분말 46g을 10x10x5(LxWxH)cm³ 정사각형 모양의 세라믹 도가니에 담아 전기로에 넣는다. 전기로 내부로 수분과 산소가 제거된 질소를 흘려주면서 약 1.5시간 동안 상온에서 400℃로 천천히 승온시킨다. 이 후 400℃를 유지한 채 5시간 동안 열처리를 수행하여 16g의 탄소체를 수득하였다(중량 수득률 35%). 이후, 제조된 탄소체 250mg을 테프론 재질의 스크류 캡이 달린 튜브형 반응기에 넣고 클로로황산(Chlorosulfuric acid, HSO₃Cl) 3mL를 가하였다. 반응기의 캡을 닫고, 반응혼합물은 80℃로 가열하여 3시간 동안 자석교반하였다. 반응 종료 후, 반응 혼합물을 상온에서 30분 가량 식히고, 70 ° C의 뜨거운 물 10 mL를 가한 후, 여과하였다. 여과된 설폰산기가 도입된 탄소체는 70 ° C의 뜨거운 물로 세척하였다. 세척액의 pH가 4~5 정도로 올라갈 때까지 세척한 후(세척액 약 290 mL 사용), 다이옥산 용매 90mL를 사용하여 추가의 세척을 진행한 후, 감압 하에서 건조하여(원소분석 결과) 1.6mmol/g의 설폰산기가 도입된 탄소체 기반의 불균일계 브린스테드 산촉매 약 270mg를 수득하였다.
- [0071] 비교예 1-1 : 목질계 바이오매스로부터 불균일계 브린스테드 산촉매의 제조 (1시간 열처리를 통해 제조된 탄소체 사용)

- [0072] 300 μ m (약 50mesh) 크기로 분쇄된 목질계 바이오매스 분말 42g을 10x10x5(LxWxH)cm³ 정사각형 모양의 세라믹 도가니에 담아 전기로에 넣는다. 전기로 내부로 수분과 산소가 제거된 질소를 흘려주면서 약 1.5시간 동안 상온에서 400℃로 천천히 승온시킨다. 이 후 400℃를 유지한 채 1시간 동안 열처리를 수행하여 15g의 탄소체를 수득하였다(중량 수득률 36%). 이 후, 제조된 탄소체 250 g을 테프론 재질의 스크류 캡이 달린 튜브형 반응기에 넣고 클로로황산(Chlorosulfuric acid, HSO₃Cl) 3mL를 가하였다. 이 후, 실시예 1과 동일한 방법으로 설펜산기 도입 반응을 수행하여 0.72mmol/g의 설펜산기가 도입된 탄소체 기반의 불균일계 브린스테드 산촉매 약 250mg을 수득하였다.
- [0073] 비교예 1-2 : 목질계 바이오매스로부터 불균일계 브린스테드 산촉매의 제조 (실온에서 설펜산기 도입)
- [0074] 비교예 1과 동일한 방법으로 제조된 탄소체 250mg을 테프론 재질의 스크류 캡이 달린 튜브형 반응기에 넣고 클로로황산(Chlorosulfuric acid, HSO₃Cl) 3mL를 가하였다. 반응기의 캡을 닫고, 반응혼합물은 실온에서 3시간 동안 자석교반하였다. 반응 종료 후, 반응 혼합물을 상온에서 30분 가량 식히고, 70℃의 뜨거운 물 10mL를 가한 후, 여과하였다. 여과된 설펜산기가 도입된 탄소체는 70℃의 뜨거운 물로 세척하였다. 세척액의 pH가 4~5 정도로 올라갈 때까지 세척한 후(세척액 약 290mL 사용), 다이옥산 용매 90mL을 사용하여 추가의 세척을 진행한 후, 감압 하에서 건조하여 0.23mmol/g의 설펜산기가 도입된 탄소체 기반의 불균일계 브린스테드 산촉매 약 250mg을 수득하였다.
- [0075] 비교예 1-3 : 목질계 바이오매스로부터 불균일계 브린스테드 산촉매의 제조 (진한 황산을 이용한 설펜산기 도입)
- [0076] 실시예 1과 동일한 방법으로 제조된 탄소체 250mg을 테프론 재질의 스크류 캡이 달린 튜브형 반응기에 넣고 진한 황산(H₂SO₄) 3mL를 가하였다. 반응기의 캡을 닫고, 반응혼합물은 80℃로 가열하여 3시간 동안 자석교반하였다. 반응 종료 후, 반응 혼합물을 상온에서 30분 가량 식히고, 70℃의 뜨거운 물 10mL를 가한 후, 여과하였다. 여과된 설펜산기가 도입된 탄소체는 70℃의 뜨거운 물로 세척하였다. 세척액의 pH가 4~5 정도로 올라갈 때까지 세척한 후(세척액 약 290mL 사용), 다이옥산 용매 90mL을 사용하여 추가의 세척을 진행한 후, 감압 하에서 건조하여 0.78mmol/g의 설펜산기가 도입된 탄소체 기반의 불균일계 브린스테드 산촉매 약 250mg을 수득하였다.
- [0077] 비교예 1-4 : 목질계 바이오매스로부터 불균일계 브린스테드 산촉매의 제조 (발연 황산을 이용한 설펜산기 도입)
- [0078] 실시예 1과 동일한 방법으로 제조된 탄소체 250mg을 테프론 재질의 스크류 캡이 달린 튜브형 반응기에 넣고 발연 황산(H₂SO₄ + SO₃) 3mL를 가하였다. 반응기의 캡을 닫고, 반응혼합물은 80℃로 가열하여 3시간 동안 자석교반하였다. 반응 종료 후, 반응 혼합물을 상온에서 30분 가량 식히고, 70℃의 뜨거운 물 10mL를 가한 후, 여과하였다. 여과된 설펜산기가 도입된 탄소체는 70℃의 뜨거운 물로 세척하였다. 세척액의 pH가 4~5 정도로 올라갈 때까지 세척한 후 (세척액 약 290mL 사용), 다이옥산 용매 90mL을 사용하여 추가의 세척을 진행한 후, 감압 하에서 건조하여 1.2mmol/g의 설펜산기가 도입된 탄소체 기반의 불균일계 브린스테드 산촉매 약 250mg을 수득하였다.
- [0079] 비교예 1-5 : 포도당으로부터 불균일계 브린스테드 산촉매의 제조
- [0080] 포도당 분말 5g을 10x2x1(LxWxH)cm³ 보트 모양의 세라믹 도가니에 담아 전기로에 넣는다. 전기로 내부로 수분과 산소가 제거된 질소를 흘려주면서 약 1.5시간 동안 상온에서 400℃로 천천히 승온시킨다. 이 후 400℃를 유지한 채 1시간 동안 열처리를 수행하여 1.1g의 폼(foam) 형태의 탄소체를 수득하였다(중량 수득률 22%). 이후, 제조된 탄소체 250mg을 테프론 재질의 스크류 캡이 달린 튜브형 반응기에 넣고 클로로황산(Chlorosulfuric acid, HSO₃Cl) 3mL를 가하였다. 이 후, 실시예 1과 동일한 방법으로 설펜산기 도입 반응을 수행하여 0.48mmol/g의 설펜

폰산기가 도입된 탄소체 기반의 불균일계 브린스테드 산촉매 약 250mg을 수득하였다.

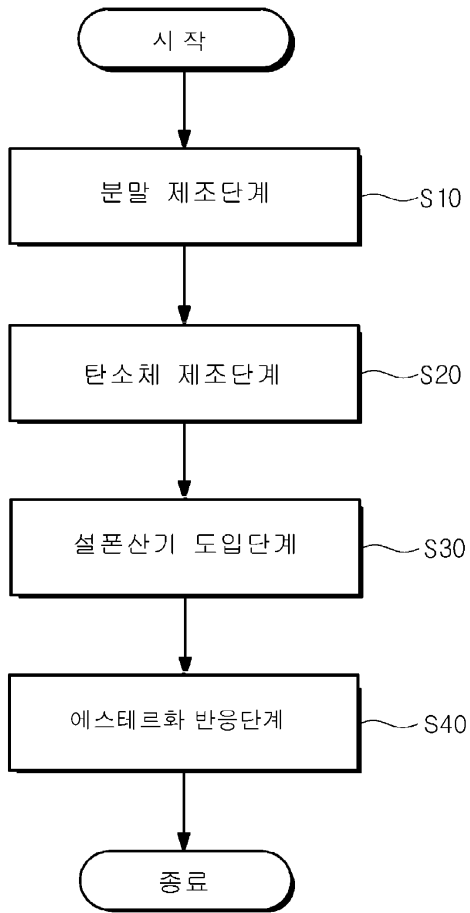
- [0081] 실시에 2: 탄소체 기반 불균일계 브린스테드 산촉매를 이용한 지방산과 다가 알코올의 에스테르화 반응 (실시에 1을 통해 제조된 산촉매 사용)
- [0082] 환류기가 장착된 튜브형 반응기에 다가 알코올인 트리메틸올프로판(Trimethylol propane, TMP) 500mg(3.73mmol)과 지방산인 2-에틸헥사노익산(2-Ethylhexanoic acid, 2-EHA) 1.96mL(12.3 mmol, TMP 대비 3.3 당량)을 넣고 실시예 1을 통해 제조된 탄소체 기반 불균일계 브린스테드 산촉매 77mg(지방산 대비 1 mol%의 설펜산기, 1.6mmol의 SO₃H)을 가하여 에스테르화 반응을 수행하였다. 반응혼합물은 80~100cc/min의 질소를 흘려주며, 180℃ 에서 24시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후 샘플을 분취하고 디클로로메탄으로 10배 희석하여 필터한 후 GC/Mass 분석을 통해 생성물들의 수율을 확인한 결과, 2-EHA가 TMP 내의 3개 히드록시기에 에스테르화되어 연결된 트리-에스터(Tri-ester) 화합물을 51%의 수율로 얻었다.
- [0083] 비교예 2-1 : 탄소체 기반 불균일계 브린스테드 산촉매를 이용한 지방산과 다가 알코올의 에스테르화 반응 (비교예 1-1을 통해 제조된 산촉매 사용)
- [0084] 환류기가 장착된 튜브형 반응기에 다가 알코올인 트리메틸올프로판(Trimethylol propane, TMP) 500mg(3.73mmol)과 지방산인 2-에틸헥사노익산(2-Ethylhexanoic acid, 2-EHA) 1.96mL(12.3 mmol, TMP 대비 3.3 당량)을 넣고 비교예 1-1을 통해 제조된 탄소체 기반 불균일계 브린스테드 산촉매 171mg(지방산 대비 1 mol%의 설펜산기, 0.72 mmol의 SO₃H)을 가하여 에스테르화 반응을 수행하였다. 실시예 2와 동일한 방법으로 반응을 진행한 후, GC/Mass 분석을 통해 생성물들의 수율을 확인한 결과, 2-EHA가 TMP 내의 3개 히드록시기에 에스테르화되어 연결된 트리-에스터(Tri-ester) 화합물을 32%의 수율로 얻었다.
- [0085] 비교예 2-2 : 탄소체 기반 불균일계 브린스테드 산촉매를 이용한 지방산과 다가 알코올의 에스테르화 반응 (비교예 1-2을 통해 제조된 산촉매 사용)
- [0086] 환류기가 장착된 튜브형 반응기에 다가 알코올인 트리메틸올프로판(Trimethylol propane, TMP) 200mg(1.49mmol)과 지방산인 2-에틸헥사노익산(2-Ethylhexanoic acid, 2-EHA) 0.78mL(4.92 mmol, TMP 대비 3.3 당량)을 넣고 비교예 1-2을 통해 제조된 탄소체 기반 불균일계 브린스테드 산촉매 213mg(지방산 대비 1 mol%의 설펜산기, 0.23 mmol의 SO₃H)을 가하여 에스테르화 반응을 수행하였다. 실시예 2와 동일한 방법으로 반응을 진행한 후, GC/Mass 분석을 통해 생성물들의 수율을 확인한 결과, 2-EHA가 TMP 내의 3개 히드록시기에 에스테르화되어 연결된 트리-에스터(Tri-ester) 화합물을 23%의 수율로 얻었다.
- [0087] 비교예 2-3 : 탄소체 기반 불균일계 브린스테드 산촉매를 이용한 지방산과 다가 알코올의 에스테르화 반응 (비교예 1-3을 통해 제조된 산촉매 사용)
- [0088] 환류기가 장착된 튜브형 반응기에 다가 알코올인 트리메틸올프로판(Trimethylol propane, TMP) 500mg(3.73mmol)과 지방산인 2-에틸헥사노익산(2-Ethylhexanoic acid, 2-EHA) 1.96mL(12.3 mmol, TMP 대비 3.3 당량)을 넣고 비교예 1-1을 통해 제조된 탄소체 기반 불균일계 브린스테드 산촉매 158mg(지방산 대비 1 mol%의 설펜산기, 0.78 mmol의 SO₃H)을 가하여 에스테르화 반응을 수행하였다. 실시예 2와 동일한 방법으로 반응을 진행한 후, GC/Mass 분석을 통해 생성물들의 수율을 확인한 결과, 2-EHA가 TMP 내의 3개 히드록시기에 에스테르화되어 연결된 트리-에스터(Tri-ester) 화합물을 35%의 수율로 얻었다.
- [0089] 비교예 2-4 : 탄소체 기반 불균일계 브린스테드 산촉매를 이용한 지방산과 다가 알코올의 에스테르화 반응 (비교예 1-4을 통해 제조된 산촉매 사용)
- [0090] 환류기가 장착된 튜브형 반응기에 다가 알코올인 트리메틸올프로판(Trimethylol propane, TMP) 500mg(3.73mmol)과 지방산인 2-에틸헥사노익산(2-Ethylhexanoic acid, 2-EHA) 1.96mL(12.3 mmol, TMP 대비 3.3 당량)을 넣고 비교예 1-4을 통해 제조된 탄소체 기반 불균일계 브린스테드 산촉매 103mg(지방산 대비 1 mol%의

설펜산기, 1.2 mmol의 SO₃H)을 가하여 에스테르화 반응을 수행하였다. 실시예 2와 동일한 방법으로 반응을 진행한 후, GC/Mass 분석을 통해 생성물들의 수율을 확인한 결과, 2-EHA가 TMP 내의 3개 히드록시기에 에스테르화되어 연결된 트리-에스터(Tri-ester) 화합물을 41%의 수율로 얻었다.

- [0091] 실시예 3: 탄소체 기반 불균일계 브뤼스테드 산촉매를 이용한 지방산과 다가 알코올의 에스테르화 반응 (실시예 2 이후 산촉매 재사용)
- [0092] 실시예 2의 반응이 종결된 후 여과된 탄소체 기반 불균일계 브뤼스테드 산촉매를 다이옥산 용매를 사용하여 세척하고, 감압 하에서 건조한 후, TMP와 2-EHA의 에스테르화 반응에 재사용하였다. 실시예 2와 동일한 방법으로 반응을 수행하고, GC/Mass 분석을 통해 생성물들의 수율을 확인한 결과, 트리-에스터(Tri-ester) 화합물을 57%의 수율로 얻었다.
- [0093] 상기의 실시예 및 비교예로부터 본 발명에 의한 탄소체 기반 불균일계 브뤼스테드 산촉매는 탄소체의 수득율, 촉매 활성 및 회수의 용이성이 우수함을 알 수 있다.
- [0094] 포도당과 같이 산소원소의 함량이 높은 작물계 바이오매스는 탄소체 수득율이 22%에 지나지 않아(비교예 1-5), 본 발명에 의한 목질계 바이오매스 유래 탄소체의 수득율인 36%에 비하여 현저히 떨어진다.
- [0095] 또한, 도 2에 도시된 바와 같이, 포도당 유래 탄소체(도 2 (a) 참조)와 달리 목질계 바이오매스 유래 탄소체(도 2 (b) 참조)는 미세 분말의 형태를 유지하고 있기 때문에 기계적 물성이 우수하여, 이 후 산촉매로서 전환 반응에 사용될 때 또는 반응 후 분리 및 재사용을 할 때 다루기 용이한 장점이 있다.
- [0096] 또한, 진한 황산을 사용하여 설펜산기를 도입하여 제조한 탄소체 기반 불균일계 브뤼스테드 산촉매를 지방산과 다가 알코올의 에스테르화 반응에 사용한 경우(비교예 1-3 및 비교예 2-3), 촉매 활성이 실시예 2에 비하여 떨어져 전자끄는 기(EWG)가 치환된 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 촉매 활성을 현저히 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.
- [0097] 뿐만 아니라, 실시예 2에서 사용한 탄소체 기반 불균일계 브뤼스테드 산촉매를 재사용하더라도 전환 반응에 대한 수율이 거의 유사하게 유지되어(실시예 3), 회수 및 재사용이 용이함을 알 수 있었다.
- [0098] 본 발명의 권리범위는 상술한 실시예에 한정되는 것이 아니라 첨부된 특허청구범위 내에서 다양한 형태의 실시예로 구현될 수 있다. 특허청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가지는 자라면 누구든지 변형 가능한 다양한 범위까지 본 발명의 청구범위 기재의 범위 내에 있는 것으로 본다.

도면

도면1



도면2



(a)



(b)

도면3

