



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0101849
(43) 공개일자 2014년08월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 307/48 (2006.01) C07D 307/46 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7019046
(22) 출원일자(국제) 2012년12월11일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2014년07월09일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2012/075055
(87) 국제공개번호 WO 2013/087613
국제공개일자 2013년06월20일
(30) 우선권주장
11193157.2 2011년12월13일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
바스프 에스이
독일 데-67056 루트빅샤펜
(72) 발명자
바케스, 르네
독일 68623 람페르트하임 프리드리히스트라쎄 38
블랑크, 베노이트
독일 68167 만하임 랑에 뢰터스트라쎄 70
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
위혜숙, 양영준

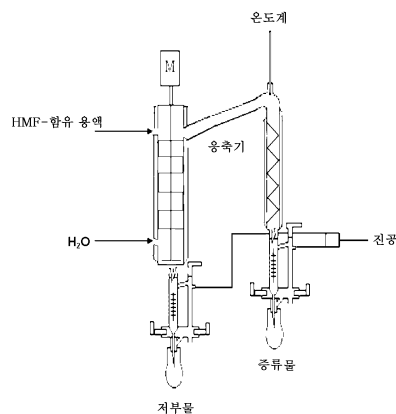
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **헥소스 용액으로부터 스팀의 존재 하에 5-히드록시메틸푸르푸랄 (HMF)을 제조하는 방법**

(57) 요약

본 발명은 a) 헥소스 및 (표준 압력에서) 200℃ 초과인 비점을 갖는 유기 용매 (간략히 고비등 물질이라 칭함)를 포함하는 용액 (이하 출발 용액이라 칭함) 및 스팀을 반응 용기에 공급하고, b) 반응 용기에서 스팀의 존재 하에 헥소스를 5-히드록시메틸푸르푸랄 (HMF)로 전환시키면서 동시에 HMF를 증류 제거하고, c) 수득된 증류물이 HMF-함유 수용액 (이하 증류물이라 칭함)인 것을 특징으로 하는, 5-히드록시메틸푸르푸랄 (HMF)의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

킨들러, 알로이스

독일 67269 그윈슈타트 로젠베크 3

펠트너, 카르멘

독일 67069 루드비히스펜 브뤼셀러 링 42

특허청구의 범위

청구항 1

a) - 헥소스, 및

- (표준 압력에서) 200℃ 초과인 비점을 갖는 유기 용매 (간략히 고비점 성분이라 칭함)

를 포함하는 용액 (이하 출발 용액이라 칭함) 및 스팀을 반응 용기에 공급하고,

b) 반응 용기에서 스팀의 존재 하에 헥소스를 5-히드록시메틸푸르푸랄 (HMF)로 전환시키면서 동시에 HMF를 증류 제거하고,

c) 증류물로서 HMF-포함 수용액 (이하 증류물이라 칭함)을 수득하는 것인,

5-히드록시메틸푸르푸랄 (HMF)의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 헥소스가 프룩토스, 글루코스, 또는 프룩토스와 글루코스의 혼합물인 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 고비점 성분이 폴리에테르인 제조 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리에테르가, 말단 히드록실 기가 C1-C4 알킬 기로 임의로 에테르화된 폴리-C2- 내지 C4-알킬렌 글리콜인 제조 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 출발 용액이 고비점 성분을 5 내지 90 중량%의 양으로 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 출발 용액이 수용액인 제조 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, HMF를 제공하는 반응을 출발 용액에 가용성인 산의 존재 하에 수행하는 것인 제조 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, HMF를 제공하는 반응을 100℃ 내지 200℃에서 수행하는 것인 제조 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, HMF를 제공하는 반응을 1 내지 300 mbar의 압력에서 수행하는 것인 제조 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 출발 용액 및 스팀을 증발기에 연속적으로 공급하고 생성물 용액을 연속적으로 인출하면서, 연속적으로 수행하는 것인 제조 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 용기가 박막 증발기인 제조 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 스팀을 출발 용액에 향류로 공급하는 것인 제조 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 수득된 HMF의 60% 초과가 증류물 중에 존재하는 것인 제조 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 증류물이 2,5-푸란디카르복실산 또는 2,5-비스(히드록시메틸)푸란의 제조를 위해 사용되는 것인 제조 방법.

명세서

기술분야

본 발명은

a) - 헥소스 및

- (표준 압력에서) 200℃ 초과의 비점을 갖는 유기 용매 (간략히 고비점 성분이라 칭함)

를 포함하는 용액 (이하 출발 용액이라 칭함) 및 스팀을 반응 용기에 공급하고,

b) 반응 용기에서 스팀의 존재 하에 헥소스를 5-히드록시메틸푸르푸랄 (HMF)로 전환시키면서 동시에 HMF를 증류 제거하고,

c) 증류물로서 HMF-포함 수용액 (이하 증류물이라 칭함)을 수득하는 것인,

5-히드록시메틸푸르푸랄 (HMF)의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

화학 합성에 있어서, 재생가능한 원료로부터 수득되고 화학 반응에 의해 산업적으로 사용될 수 있는 화합물로 용이하게 전환될 수 있는 화합물에 대한 중요성이 증가되고 있다.

이와 관련하여, 5-히드록시메틸푸르푸랄 (HMF)이 공지되어 있으며, 이는 다양한 방법에 의해 헥소스로부터 제조될 수 있다. 예를 들어, 2,5-푸란디카르복실산은 HMF로부터 용이하게 수득가능하고, 이는 중합체, 예컨대 폴리에스테르 또는 폴리우레탄을 제조하기 위한 디카르복실산으로서 적합하고, 산업적 적용에서 재생가능하지 않은 원료로부터의 다른 디카르복실산을 대체할 수 있다.

HMF는 일반적으로 헥소스, 예컨대 글루코스 또는 프룩토스의 산-촉매화 탈수에 의해 제조된다. 수득된 반응 생성물은 HMF 이외에도, 반응하지 않은 출발 물질 및/또는 부산물을 포함하는 산성 용액이다. HMF 합성 동안 부산물의 형성을 피하기 위해 통상적으로 출발 물질을 단지 부분적으로 전환시킨다. 일반적으로, 이렇게 수득된 용액은 미반응 출발 물질, 예컨대 헥소스 또는 헥소스로 이루어진 올리고머 또는 중합체를 포함한다. 더 높은 전환율에서는, 부산물의 양이 증가한다.

HMF 합성의 출발 물질 또는 부산물을 포함하는 반응 용액으로부터 HMF를 분리하는 것은 복잡하며, 이는 HMF를 수득하는 것을 어렵게 한다.

예를 들어, 페로즈 카비르 카지(Feroz Kabir Kazi) 등은 문헌 [Chem Eng. J. 169 (2011), pages 329-338]에서 유기 용매 (부탄올)를 사용하는 복잡한 추출 방법에 의해 산성 반응 용액으로부터 HMF를 분리하는 것을 기재하였으며, 여기서 부탄올 중의 HMF의 용액이 수득된다.

DE-A 3601281은 먼저 임의의 유기 용매를 제거하고 HMF 수용액을 이온 교환 컬럼을 사용하여 분리하는 크로마토그래피 분리 방법을 개시한다. 수득된 HMF 분획은 결정화된다.

반응 용액으로부터 HMF를 분리하는 추가의 방법은 HMF를 보다 용이하게 분리가능한 또 다른 화합물로 전환시키고, 임의로는 그 후 분리를 수행한 후 HMF로 역전환시키는 것이다. 예를 들어, 마크 마스칼(Mark Mascall) 및

에드워드 비. 니키틴(Edward B. Nikitin)에 따라 문헌 [2008 Angew. Chemie vol. 47, pages 7924-7926]에서, HMF를 더 안정한 5-클로로메틸푸르푸랄로 전환시키고 이어서 HMF 또는 그의 유도체로 다시 전환시킨다. 대안적으로, 분리를 수행한 후, 추가의 합성에 직접적으로 적합한 HMF의 에테르 (EP-A 1834950에 따름), 또는 에스테르 (EP-A 1834951에 따름)가 제조된다.

[0015] 하루 카와모토, 신야 사이토(Haru Kawamoto, Shinya Saito) 등은 문헌 [J. Wood Sci. (2007), 53, pages 127 - 133]에서 스팀의 도입을 비롯한 다양한 조건 하에 셀룰로스를 열분해시켜 레보글루코세논, 푸르푸랄 및/또는 HMF를 형성하는 것을 기재하였다.

[0016] HMF는 추가의 합성을 위해 가능한 가장 순수한 형태로 존재하여야 한다. 추가의 합성에 대해 특히 적합한 것은 부산물 또는 잔류 출발 물질을 포함하지 않거나 기껏해야 이들을 매우 소량으로 포함하는 HMF의 수용액이다. HMF 또는 그의 수용액을 적당한 순도로 제조하기 위해 지금까지 공지된 방법은 극도로 복잡하다.

발명의 내용

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 따라서, 본 발명의 목적은 HMF가 가능한 한 간단하고 효율적인 방식으로 제조될 수 있고 동시에 HMF가 가능한 한 가장 순수한 형태로 수득되고, 따라서 HMF가 합성의 반응한 출발 물질 또는 부산물로부터 가능한 한 완전히 직접 분리되는 방법이다.

[0018] 이에 따라, 시작시 규정된 방법이 발견되었다.

[0019] 본 발명에 따른 방법에서, HMF는 스팀의 존재 하에 제조되고 HMF 합성의 부산물 및 반응하지 않은 출발 물질로부터 직접 분리된다.

[0020] 방법 단계 a)

[0021] 방법 단계 a)에서,

[0022] - 헥소스 및

[0023] - (표준 압력에서) 200℃ 초과와 비점을 갖는 유기 용매 (간략히 고비점 성분이라 칭함)

[0024] 를 포함하는 용액 (이하 출발 용액이라 칭함), 및

[0025] 스템

[0026] 을 반응 용기에 공급한다.

[0027] 헥소스는 바람직하게는 프룩토스, 글루코스 또는 프룩토스와 글루코스의 혼합물이다. 프룩토스 또는 프룩토스와 글루코스의 혼합물이 특히 바람직하다.

[0028] 출발 용액은 또한 핵소스의 제조로부터의 부산물 또는 출발 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 핵소스는 중합체, 예컨대 셀룰로스 또는 전분의 분해에 의해 수득될 수 있다. 따라서, 출발 용액은 또한 잔류량의 이러한 중합체 또는 그의 올리고머 분해 생성물을 포함할 수 있다.

[0029] 출발 용액은 바람직하게는 출발 용액의 총 중량을 기준으로 헥소스를 1 내지 40 중량%, 특히 바람직하게는 헥소스를 5 내지 30 중량%로 포함한다.

[0030] 바람직하게는, 출발 용액은 헥소스의 제조로부터의 부산물 또는 출발 물질을 10 중량% 미만, 특히 5 중량% 미만, 특히 바람직하게는 1 중량% 미만으로 포함한다. 특히, 출발 용액에는 헥소스의 제조로부터의 부산물 및 출발 물질이 본질적으로 없다.

[0031] 게다가, (표준 압력에서) 출발 용액은 200℃ 초과, 특히 250℃ 초과의 비점을 갖는 유기 용매 (이하 고비점 성분이라 칭함)를 포함한다.

[0032] 적합한 고비점 성분은 친수성 용매이며, 이들은 양성자성 친수성 유기 용매, 예를 들어 알콜, 또는 비양성자성 친수성 용매, 예를 들어 에테르 또는 케톤, 예컨대 디메틸 술폭시드일 수 있다.

[0033] 본 발명의 문맥 내에서, 바람직한 고비점 성분은 폴리에테르이다. 폴리에테르는 바람직하게는 60℃ 미만, 특히 30℃ 미만의 융점 (표준 압력, 1bar에서)을 가지며, 특히 바람직한 폴리에테르는 20℃ (표준 압력)에서 액체이

다.

- [0034] 폴리에테르는 2개 이상의 에테르 기를 포함한다. 폴리에테르는 바람직하게는 3개 이상, 특히 4개 이상, 특히 바람직하게는 6개 이상의 에테르 기를 포함한다. 일반적으로, 이들은 40개 이하, 특히 30개 이하의 에테르 기, 특히 바람직하게는 20개 이하의 에테르 기를 포함한다.
- [0035] 특정 실시양태에서, 폴리에테르는 에테르 기 및 임의로는 히드록실 기의 형태의 산소 이외에 헤테로원자를 포함하지 않는다.
- [0036] 특히, 이들은 지방족 폴리에테르이며, 특히 바람직한 폴리에테르는 폴리알킬렌 글리콜이며, 이러한 경우 말단 히드록실 기는 알킬 기, 특히 C1- 내지 C4-알킬 기로 에테르화될 수 있다.
- [0037] 폴리알킬렌 글리콜의 알킬렌 기는 예를 들어 C2- 내지 C10-, 특히 C2- 내지 C4-알킬렌 기, 예컨대 에틸렌, 프로필렌 또는 부틸렌 기일 수 있다. 폴리알킬렌 글리콜은 여러 알킬렌 기를, 예를 들어 블록의 형태로 또한 포함할 수 있다.
- [0038] 따라서, 폴리-C2- 내지 C4-알킬렌 글리콜, 특히 폴리에틸렌 글리콜이 매우 특히 바람직하며, 그의 말단 히드록실 기는 알킬 기로 임의로 에테르화될 수 있으며, 반복 알킬렌 에테르 기의 수는 에테르 기의 상기 수에 상응하며, 특히 반복 알킬렌 에테르 기의 수는 4 내지 30개, 특히 바람직하게는 6 내지 20개이다. 폴리알킬렌 글리콜의 말단 히드록실 기는 알킬 기, 특히 C1- 내지 C4-알킬 기로 에테르화될 수 있다.
- [0039] 출발 용액은 단일 용매로서 상기 언급된 고비점 성분을 포함할 수 있다. 이러한 경우, 헥소스는 고비점 성분에 용해된다.
- [0040] 바람직한 실시양태에서, 출발 용액은 고비점 성분 이외에도 하나 이상의 추가의 용매를 포함한다. 추가의 용매는 특히 물 또는 200℃ 미만의 비점을 갖는 친수성 유기 용매 (저비등 성분)일 수 있으며, 여기서 사용된 헥소스는 바람직하게는 가용성이거나, 물과 저비등 성분의 혼합물이어야 한다.
- [0041] 추가의 용매는 특히 바람직하게는 물이다. 따라서, 출발 용액은 특히 바람직하게는 수용액이다.
- [0042] 한 특정 실시양태에서, 출발 용액은 용매로서 오직 물 및 고비점 성분을 포함한다.
- [0043] 출발 용액은 고비점 성분, 특히 폴리에테르를 출발 용액의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 5 내지 90 중량%, 특히 30 내지 80 중량%, 특히 바람직하게는 50 내지 70 중량%의 양으로 포함한다.
- [0044] 바람직하게는, 출발 용액 중 저비등 성분의 함량은 50 중량% 미만, 특히 30 중량% 미만, 특히 바람직하게는 20 중량% 미만이다.
- [0045] 또한, 출발 용액은 바람직하게는 산을 포함한다. 산은 헥소스의 HMF로의 전환을 촉매화한다. 적합한 산은 출발 용액에 분산되는 불균질 산, 또는 출발 용액에 용해되는 균질 산이다.
- [0046] 출발 용액은 바람직하게는 균질 산을 포함한다. 적합한 균질 산은 임의의 바람직한 무기 또는 유기 산이다. 예로서, 파라-톨루엔설폰산, 메탄설폰산 (MeOSO₃H), 옥살산, 황산, 염산 또는 인산이 언급될 수 있다. 출발 용액은 산을 바람직하게는 0.1 내지 10 mol% (헥소스를 기준으로 함), 특히 바람직하게는 0.1 내지 5 mol%의 양으로 포함한다.
- [0047] 바람직한 출발 용액은 용액의 총 중량을 기준으로, 예를 들어
- [0048] 헥소스 1 내지 40 중량%
- [0049] 고비점 성분, 바람직하게는 폴리에테르 5 내지 90 중량%
- [0050] 물 1 내지 50 중량%
- [0051] 산 0.1 내지 10 mol% (헥소스를 기준으로 함)
- [0052] 다른 구성물, 예를 들어 헥소스의 합성으로부터의 부산물 0 내지 10 중량%
- [0053] 를 포함한다.
- [0054] 특히 바람직한 출발 용액은 용액의 총 중량을 기준으로, 예를 들어
- [0055] 헥소스 5 내지 30 중량%

- [0056] 고비점 성분, 바람직하게는 폴리에테르 30 내지 80 중량%
- [0057] 물 10 내지 50 중량%
- [0058] 산 0.1 내지 5 mol% (헥소스를 기준으로 함)
- [0059] 다른 구성물, 예를 들어 헥소스의 합성으로부터의 부산물 0 내지 5 중량%
- [0060] 를 포함한다.
- [0061] 상기 기재된 출발 용액 및 스팀은 반응 용기에 공급된다.
- [0062] 방법 단계 b)
- [0063] 방법 단계 b)에서, 출발 용액의 HMF로의 전환이 그 자체로 공지된 스팀 증류와 함께 수행된다. 이를 위해, 출발 용액은 반응 용기에서 스팀과 접촉한다.
- [0064] 스팀을 사용한 출발 용액의 처리가 바람직하게는 감압, 특히 1 내지 300 mbar의 압력에서 수행되는 것이 고려된다. 특히, 반응 용기 중의 압력은 1 내지 100 mbar, 특히 바람직하게는 1 내지 50 mbar이고, 매우 특히 바람직한 실시양태에서, 1 내지 40 또는 1 내지 35 mbar이다.
- [0065] 스팀을 사용한 출발 용액의 처리는 바람직하게는 100 내지 200℃, 특히 바람직하게는 120 내지 180℃, 특히 바람직하게는 140 내지 180℃, 매우 특히 바람직하게는 150 내지 180℃의 출발 용액의 온도에서 수행된다.
- [0066] 바람직하게는, 본 발명에 따른 방법은 연속식으로 작업된다.
- [0067] 이를 위해, 출발 용액 및 스팀은 반응 용기에 연속적으로 공급되고, 수득된 생성물, 또는 증류물은 연속적으로 인출된다.
- [0068] 부피 스트림은 선택된 반응 용기의 크기 및 분리 효율에 좌우된다.
- [0069] 바람직한 실시양태에서, 공급된 출발 용액의 부피에 대한 공급된 스팀의 부피의 비는 0.5 내지 2 부피 단위의 스팀/1 부피 단위의 출발 용액의 범위, 특히 바람직하게는 0.8 내지 1.5 부피 단위의 스팀/1 부피 단위의 출발 용액의 범위, 특히 0.8 내지 1.2 부피 단위의 스팀/1 부피 단위의 출발 용액이다.
- [0070] 적합한 반응 용기는 출발 용액 및 스팀의 도입을 위해, 특히 상기 기재된 연속식 절차를 위해 설치된 통상의 증발기이다.
- [0071] 바람직한 증발기는 박막 증발기이다. 이들 중에서, 출발 용액은 액체 필름으로서 증발기에 존재한다.
- [0072] 수직 박막 증발기가 특히 바람직하며, 이러한 유형의 수직 박막 증발기는 "루와(Luwa)" 또는 특히 "샘베이(Sambay)"와 같은 기기명 하에 공지되어 있다.
- [0073] 바람직한 수직 박막 증발기는 출발 용액을 분포시키고 혼합시키기 위한 내부 장치 및 튜브 벽을 가열하기 위한 외부 장치를 갖는 궁극적으로 수직의 튜브이다.
- [0074] 출발 용액은 바람직하게는 박막 증발기의 상부에서 공급되고 가열된 튜브 벽상에 필름으로서 분포된다. 스팀이 증발기, 바람직하게는 박막 증발기로 출발 용액과 함께 공급되거나 증발기의 임의의 다른 바람직한 지점에서 공급될 수 있다. 출발 용액 및 스팀은 동일한 방향 (병류) 또는 반대 방향 (향류)으로 증발기에 보내질 수 있다.
- [0075] 바람직하게는, 스팀은 출발 용액에 향류로 공급된다. 이를 위해, 출발 용액은 특히 증발기의 상부에 공급되고, 스팀은 증발기의 하부에 공급된다.
- [0076] 출발 용액의 스팀 및 휘발성 구성물은 바람직하게는 증발기의 상부에서 분리기를 통해 배출되고 응축된다 (증류물).
- [0077] 비휘발성 구성물은 증발기를 통과하고 액체 저부 생성물로서 분리된다.
- [0078] 도 1은 박막 증발기 (샘베이) 및 응축을 위한 장치로 이루어진 해당 장치를 나타낸다.
- [0079] 방법 단계 b)에서 반응은 헥소스의 HMF로의 단지 부분적 전환 또는 헥소스의 HMF로의 완전한 전환이 수행되도록 목적하는대로 수행될 수 있다. 부분적 전환의 경우에, 전환되지 않은 헥소스는 다시 반응할 수 있으며, 완전한 전환은 부산물, 특히 소위 휴민, 즉 HMF의 올리고머의 형성을 점점 초래할 수 있다.
- [0080] 바람직하게는, 헥소스의 40 중량% 이상, 특히 60 중량% 이상, 그리고 특정 실시양태에서, 80 중량% 이상이 전환

된다.

- [0081] 방법 단계 c)
- [0082] 증류물로서 HMF-포함 수용액이 수득된다. 증류물은 전환 동안 형성된 HMF 및 스팀 증류로부터의 물을 포함한다.
- [0083] 증류물은 전환 동안 총 수득된 HMF의 특히 60% 초과, 특히 80% 초과를 포함한다.
- [0084] 또한, 증류물은 고비점 성분을 또한 포함할 수 있다. 폴리에테르가 고비점 성분으로서 사용되는 경우, 증류물은 고비점 성분을 포함하지 않거나 단지 소량으로 포함하며, 이어서 증류물 중의 폴리에테르의 함량은 증류물의 총 중량을 기준으로 특히 5 중량% 미만, 바람직하게는 2 중량% 미만, 특히 바람직하게는 1 중량% 미만, 또는 0.5 중량% 미만이다.
- [0085] 헥소스의 HMF로의 전환 동안 형성되는 부산물은 특히 휴민 (HMF의 올리고머)이다. 본 발명에 따른 방법 동안, 휴민은 증류물에서 본질적으로 생성되지 않고, 저부물에서 생성된다 (도 1 참조).
- [0086] 따라서, 증류물은 휴민을 포함하지 않거나 단지 매우 소량으로 포함하며, 증류물 중의 휴민의 함량은 일반적으로 2 중량% 미만, 특히 0.5 중량% 미만, 특히 바람직하게는 0.1 중량% 미만이다. 증류물은 투명하고 다소 황색의 색상을 갖는다.
- [0087] 게다가, 증류물은 전환되지 않은 헥소스를 포함하지 않거나 단지 소량으로 포함하며, 전환되지 않은 헥소스는 주로 저부물에서 발견된다.
- [0088] 증류물 중의 전환되지 않은 헥소스의 함량은 일반적으로 5 중량% 미만, 특히 2 중량% 미만, 특히 바람직하게는 1 중량% 미만이다.
- [0089] HMF 합성의 부산물, 고비점 성분으로서 폴리에테르 및 전환되지 않은 헥소스가 저부물에서 본질적으로 생성되는 것이 본 발명에 따른 방법의 이점이다.
- [0090] HMF는 본 발명에 따른 제조 방법에서 높은 순도를 갖는 증류물로서 직접 수득된다. 따라서, 본 발명에 따른 방법은 HMF를 제조하고 동시에 HMF를 부산물 및 전환되지 않은 출발 물질로부터 분리하는 간단하고 효율적인 방법이다.
- [0091] 증류물은 HMF가 출발 물질로서 사용되는 화학 합성에 적합하다. 특히, 증류물은 출발 물질 HMF가 높은 순도를 목적하거나 필요로 하는 화학 합성에 적합하다. 예로서, 여기서 2,5-푸란디카르복실산 또는 2,5-비스(히드록시메틸)푸란을 제조하기 위해 생성물 용액을 사용하는 것이 언급될 수 있다.
- [0092] 실시예
- [0093] 실시예 1:
- [0094] 스팀 증류를 통한 프룩토스의 계내 탈수 및 HMF의 단리
- [0095] 출발 용액
- [0096] 출발 용액은 순수한 물질들을 혼합시킴으로써 수득하였다.
- [0097] 출발 용액은 프룩토스, 고비점 성분, 산 및 물을 포함하였다 (표 참조).
- [0098] 다음의 고비점 성분을 사용하였다:
- [0099] DMSO: 디메틸 술폭시드
- [0100] PEG-600: 600의 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜
- [0101] 테트라글림: 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르
- [0102] 다음의 산을 사용하였다:
- [0103] H₂SO₄: 황산
- [0104] p-TSA: 파라-톨루엔술폰산
- [0105] MSA: 메탄술폰산

- [0106] 옥살산
- [0107] 스팀 증류의 수행
- [0108] 스팀 증류는 도 1에서와 같은 장치에서 수행하였다. 장치는 향류 과정으로 작업되는 유리 샘베이로 이루어진다.
- [0109] 출발 용액을 상부에서 공급하고, 스팀을 하부 3분의 1에서 공급하였다.
- [0110] 다양한 고비점 성분에 대한 출발 용액의 조성 및 또한 선택된 온도 및 압력을 표에 열거하였다.
- [0111] 기재된 온도는 튜브의 외부 벽에서의 가열 매질의 온도였으며, 이는 튜브의 내부 벽에서의 출발 용액의 액체 필름의 온도와 동일한 근사치였다.
- [0112] 실험은 연속식으로 수행하였으며, 각각의 새로운 온도 및 압력으로 조정하고 이어서 정상 상태에 도달할 때까지 대기하였다.
- [0113] 조성은 HPLC를 통해 측정하였다.
- [0114] 프룩토스의 기재된 전환은 저부물 및 증류물에서의 프룩토스의 잔류량으로부터 발생하였으며, 프룩토스는 HMF 및 부산물 (휴민)로 전환되었다.
- [0115] 기재된 산의 촉매량은 프룩토스를 기준으로 하였다. HMF의 수율은 증류물 또는 저부물 중의 HMF의 분획 백분율이었으며, 출발 용액에서의 프룩토스 함량을 기준으로 하였다.

고비등 성분	고비등 성분의 농도 [중량%]	포록토스의 농도 [중량%]	산	산의 양 [mol%, 포록토스의 mol 기준]	온도 [°C]	압력 [mbar]	포록토스 [중량%]		HMF [중량%]		포록토스 전환율 [%]	HMF의 수율 [%]	
							증류물 중에서	저분물 중에서	증류물 중에서	저분물 중에서		증류물 중에서	저분물 중에서
테트라글립	50	10	옥살산	18	160	180	0.01	0.00	0.44	0.0	99.7	18.6	0.0
DMSO	90	10	H ₂ SO ₄	0.9	160	180	0.00	0.00	0.90	0.00	100.0	17.21	0.0
DMSO	90	10	H ₂ SO ₄	0.01	110	380	0.00	5.43	0.05	2.94	72.1	1.0	21.6
PEG-600	49	24	MSA	0.6	160	25	0.17	5.73	1.73	0.22	80.9	19.1	1.0
PEG-600	49	24	MSA	1.0	160	30	0.16	0.13	1.87	0.26	98.5	19.9	1.0
PEG-600	49	24	p-TSA	1.0	160	30	0.03	0.07	2.12	0.39	99.6	22.2	0
PEG-600	49	24	옥살산	1.0	160	30	0.17	12.72	0.40	0.31	65.7	4.0	1.2

도면

도면1

