

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2011년 10월 20일 (20.10.2011)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2011/129640 A2

(51) 국제특허분류:

B01J 27/132 (2006.01) C07D 307/48 (2006.01)
B01J 27/138 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2011/002681

(22) 국제출원일:

2011년 4월 14일 (14.04.2011)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2010-0034646 2010년 4월 15일 (15.04.2010) KR
10-2011-0013821 2011년 2월 16일 (16.02.2011) KR

(71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 한국
국생산기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 충청남도 천안시 서북구 입장면 홍천리 35-3, 331-825 Chungcheongnam-do (KR).

(72) 발명자; 겸

(75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 조진구 (CHO, Jin-Ku) [KR/KR]; 경기도 용인시 기흥구 보정동 포스홈타운 209 동 701 호, 446-913 Gyeonggi-do (KR). 김상용 (KIM, Sang-Yong) [KR/KR]; 충청남도 천안시 서북구 불당동 동일하이빌 208 동 804 호, 331-230 Chungcheongnam-do (KR). 이도훈 (LEE, Do-Hoon) [KR/KR]; 서울특별시 서초구 서초 4 동 삼풍아파트 16 동 1503 호, 137-779 Seoul (KR). 김보라 (KIM, Bo Ra) [KR/KR]; 대전광역시 서구 판저동 느리울마을 1206 동 1403 호, 302-243 Daejeon (KR). 정재원 (JUNG, Jae-Won) [KR/KR]; 서울특별시 성북구 석판 1 동 220-24, 136-150 Seoul (KR).

(74) 대리인: 조영현 (CHO, Young Hyun); 서울특별시 강남구 역삼동 725-25 포커스빌딩 3 층, 135-080 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: METAL CATALYST COMPOSITION FOR PRODUCING FURFURAL DERIVATIVES FROM RAW MATERIALS OF LIGNOCELLULOSIC BIOMASS, AND METHOD FOR PRODUCING FURFURAL DERIVATIVES USING THE COMPOSITION

(54) 발명의 명칭: 목질계 바이오매스 원료물질로부터 푸르푸랄 유도체를 제조하기 위한 금속촉매조성물 및 이를 이용한 푸르푸랄 유도체의 제조방법

(57) Abstract: The present invention relates to a metal catalyst composition for producing furfural derivatives from raw materials of lignocellulosic biomass, and to a method for producing furfural derivatives using the composition. The metal catalyst composition comprises ruthenium chloride (RuCl_3) and chromium chloride (CrCl_2), wherein the chromium chloride (CrCl_2) is 300 to 500 weight parts with respect to 100 weight parts of ruthenium chloride (RuCl_3). According to the present invention, metal catalysts of multiple types are mixed at an optimum ratio, thus producing furfural derivatives from raw materials of lignocellulosic biomass through a simple reaction process performed in a single reaction device, which might otherwise require multistep processes such as pretreatment and simple saccharification processes as in conventional processes for producing furfural derivatives.

(57) 요약서: 본 발명은 목질계 바이오매스 원료물질로부터 푸르푸랄 유도체를 제조하기 위한 금속촉매조성물 및 이를 이용한 푸르푸랄 유도체의 제조방법에 관한 것으로서, 염화루테튬(RuCl_3) 및 염화크롬(CrCl_2)을 포함하여 이루어지며, 상기 염화루테튬(RuCl_3) 100 중량부에 대하여, 상기 염화크롬(CrCl_2)은 300 내지 500 중량부를 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 의하면, 종래에는 전처리, 단당화공정 등의 다단계 공정을 거쳐야 했던 푸르푸랄유도체의 제조공정을, 다종의 금속촉매를 최적의 비율로 혼합함으로써, 이로 인해 하나의 반응장치내에서 간단한 반응공정만으로 목질계 바이오매스 원료물질로부터 푸르푸랄 유도체를 제조할 수 있는 장점이 있다.

WO 2011/129640 A2

명세서

발명의 명칭: 목질계 바이오매스 원료물질로부터 푸르푸랄 유도체를 제조하기 위한 금속촉매조성물 및 이를 이용한 푸르푸랄 유도체의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 목질계 바이오매스 원료물질로부터 푸르푸랄 유도체를 제조하기 위한 금속촉매조성물 및 이를 이용한 푸르푸랄 유도체의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 종래 다단계공정을 거쳐야 했던 것과 달리, 다종의 금속촉매를 최적의 반응조건하에서 사용함으로써, 별도의 단당화과정 등이 없이도, 단일공정으로 푸르푸랄 유도체로 전환할 수 있어, 공정비용을 현저히 절감할 수 있는 목질계 바이오매스 원료물질로부터 푸르푸랄 유도체를 제조하기 위한 금속촉매조성물 및 이를 이용한 푸르푸랄 유도체의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 매장량이 제한된 석유자원의 지속적인 감소와 BRICs 등 신흥 개발도상국의 빠른 성장에 의한 석유수요 급증은 시장의 수급의 불균형을 유발하며 고유가시대를 초래하고 있다. 더욱이 비순환적 자원인 석유의 무분별한 사용으로 인해 막대한 양의 온실가스가 비가역적으로 발생함에 따라 지구온난화와 같이 심각한 환경문제를 야기하여 전 세계는 온실가스 배출량에 따라 비용이 부과되는 강력한 규제를 마련하여, 석유와 같은 비순환적 자원의 사용을 강력히 제재하고 있다.
- [3] 이미 선진국을 중심으로 바이오매스와 같이 재생 및 지속사용이 가능한 자원을 통해 석유자원을 대체하기 위한 많은 노력이 이루어지고 있으며, 바이오에탄올, 바이오디젤과 같은 바이오연료는 물론 고분자 소재의 원료물질인 락틱산, 프로판다이올과 같은 바이오매스 유래 화학물질을 산업적으로 생산하고 있다.
- [4] 그러나, 현재 산업적으로 생산중인 바이오매스 유래 연료 및 원료물질은 주로 당질계(사탕수수, 사탕무 등), 전분질계(옥수수, 감자, 고구마 등)와 같이 식량으로 이용되는 작물계 바이오매스 자원을 공급원으로 이용함으로써 기존 농경지의 감소를 통한 곡물가 상승을 유발하였고, 국제사회로부터 세계 식량문제에 대한 심각한 논란이 있는 상황이다.
- [5] 이러한 문제를 해결하기 위하여 비경작지에서 왕성한 성장력으로 자생적으로 자라는 식물, 농작물 경작 후에 남는 잔여분, 폐기 목질자원 등과 같은 목질계 바이오매스로부터 추출이 가능한 탄수화물인 셀룰로오스(cellulose)와 헤미셀룰로오스(hemicellulose)가 당질계, 전분질계로부터 나오는 탄수화물인 sucrose나 starch를 대체할 수 있는 성분으로 주목을 끌고 있다.
- [6] 특히 목질계 바이오매스로부터 추출이 가능한 탄수화물 고분자인

셀룰로오스와 헤미셀룰로오스는 매년 광합성 작용을 통해 막대한 양이 새롭게 생성되고 (생산량: 1,270 억톤/년), 현재 이 중 약 3~4% 정도만이 사용되고 있기 때문에 미국, 유럽, 일본 등 선진국에서는 목질계 바이오매스 자원으로부터 유래되는 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스를 활용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

- [7] 목질계 바이오매스로부터 얻어지는 탄수화물 고분자는 6탄당 또는 5탄당이 선형 또는 2차원적으로 연결된 다당류 물질로서 일반적으로 가수분해에 의한 단당화과정(Saccharification)을 통해 6탄당인 글루코오스 또는 프룩토오스와 5탄당인 자일로오스로 전환한 후, 분리정제 과정을 거쳐 다음 공정인 생물발효 또는 축매화학공정에 적용된다.
- [8] 구체적으로, 목질계 바이오스매스 공급원으로부터 원하는 최종 화합물을 얻기 위한 일반적인 제조방법은, (a) 바이오매스 공급원으로부터 다당류의 탄수화물 고분자를 추출하기 위한 전처리 공정, (b) 추출된 탄수화물 고분자로부터 6탄당인 글루코오스 또는 프룩토오스와 5탄당인 자일로오스를 얻기 위한 단당화 공정, (c) 제조된 단당류 화합물의 분리정제 공정, 및 (d) 최종 화합물을 얻기 위한 생물발효 또는 축매화학공정의 다단계 공정이 요구되며, 이러한 다단계 공정을 거치는 과정에서 생산비용이 증가하고, 수율이 저하되는 문제점이 있다.
- [9] 한편, 최근 들어 이러한 바이오매스(biomass)로부터 유래된 푸르푸랄 유도체화합물이 많은 관심을 받고 있는데, 이 중 아래의 구조식에 나타낸 6탄당 유래 5-히드록시메틸-2-푸르푸랄과 5탄당 유래 2-푸르푸랄은 대표적인 핵심 플랫폼 물질로서, 다양한 전환반응을 통해 차세대 바이오연료 또는 바이오 기반 플라스틱의 단량체 및 접착제, 점착제, 코팅제 등 친환경 정밀화학제품으로 널리 활용이 가능하여 이를 대량생산할 수 있는 방법에 대한 연구가 활발히 수행중에 있다.
- [10]
- [11] [히드록시메틸-2-푸르푸랄(HMF)의 구조식]
- [12]
-
- [13] [2-푸르푸랄(2-Furfural)의 구조식]
- [14]
-
- [15] 우선 바이오매스로부터 유래된 탄수화물로부터 HMF를 제조하기 위한 대표적인 기술은 옥수수시럽 등에서 유래된 프룩토오스를 출발물질로 하여 산축매조건 하에서 탈수화반응을 통해 얻는 방법이 있는데, 이것은 5각고리 구조의 프룩토오스는 6각고리 구조 당화합물과 달리 별도의 이성질체화 반응 없이도 쉽게 퓨란 구조를 얻을 수 있는 장점이 있기 때문이다. Wisconsin Madison

대학의 Dumesic 그룹은 프룩토오스를 출발물질로 하여 다중 용매 상에서 산촉매 전환반응을 통해 HMF를 생산하는 기술을 보고하였는데[*Science*, **2006**, 312, 1933-1937.], 이 기술은 30 wt% 이상의 고농도로도 HMF를 얻을 수 있어 우수한 공정효율성을 이룰 수 있었다.

- [16] 그러나, 출발물질로 사용한 프룩토오스는 바이오매스 공급원이 제한적이고, 주로 농작물류에만 존재하는 단점이 있고, 상기 기술에서 최적의 성능을 나타내는 용매들의 비등점이 높아 이를 제거하기 위해서는 고에너지 증류공정이 요구되기 때문에 새로운 분리공정기술이 요구되고 있다. 프룩토오스에서 비해 자연계에 보다 일반적으로 존재하고 있고, 목질계 바이오매스에서 유래되는 셀룰로오스의 단량체인 글루코오스는 손쉽게 공급될 수 있는 물질이지만, 6각 고리 구조로서 기존의 산촉매 상에서 피란계 구조의 화합물로 전환되지 않는 것으로 알려져 있었다.
- [17] 또한, 다당류인 셀룰로오스로부터 글루코오스를 효율적으로 얻을 수 있는 단당화 과정이 요구되는 문제가 있다.
- [18] 한편, 2-푸르푸랄은 자체로서 연료물질로 사용이 가능할 뿐만 아니라 산화/환원반응에 의한 유도체인 푸르푸릴 알코올 (Furfuryl alcohol)과 푸르푸릴 산 (Furfuryl acid)이 고분자소재의 원료물질로 이용되고 있는 화합물로서 주로 목질계 바이오매스에 함유된 헤미셀룰로오스를 산조건 하에서 탈수화 반응을 통해 얻어지고 있다. 그러나, 황산 등 강산에 의한 탈수화 반응공정은 작업조건이 열악하고, 막대한 양의 폐산 및 폐수가 발생하는 문제가 있다.
- [19] 따라서, 목질계 바이오매스 원료물질로부터 복잡하고 비용이 많이 소요되는 전처리 및 단당화과정 등을 거치지 않고, 간단하게 푸르푸랄유도체를 제조할 수 있는 방법에 대한 개발이 요구되고 있다.

[20]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [21] 본 발명은 상기 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 종래에는 전처리, 단당화과정 등의 다단계 공정을 거쳐야 했던 푸르푸랄유도체의 제조공정을, 다종의 금속촉매를 최적의 비율로 혼합함으로써, 이로 인해 하나의 반응장치내에서 간단한 반응공정만으로 셀룰로오스 또는 목질계 바이오매스 원료물질로부터 푸르푸랄 유도체를 바로 전환시킬 수 있는 목질계 바이오매스 원료물질로부터 푸르푸랄 유도체를 제조하기 위한 금속촉매조성물 및 이를 이용한 푸르푸랄 유도체의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [22] 또한, 식량문제를 야기하지 않는 목질계 바이오매스를 원료물질로 함으로써, 원료비가 상당부분 절감될 뿐만 아니라, 목질계 바이오매스에 최적화된 공정을 적용하여, 효과적으로 푸르푸랄 유도체로 전환할 수 있는 목질계 바이오매스 원료물질로부터 푸르푸랄 유도체를 제조하기 위한 금속촉매조성물 및 이를

- 이용한 푸르푸랄 유도체의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [23] 뿐만 아니라, 단순한 공정으로 목질계 바이오매스 원료물질로부터 푸르푸랄 유도체를 직접 제조할 수 있으므로, 공정비용을 현저히 절감시킬 수 있으며, 수율이 높은 목질계 바이오매스 원료물질로부터 푸르푸랄 유도체를 제조하기 위한 금속촉매조성물 및 이를 이용한 푸르푸랄 유도체의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [24] 또한, 전처리 및 단당화공정 등에서 발생하는 폐산 및 폐수의 발생을 방지하고, 에너지소모를 현저히 감소시킬 수 있어 친환경적인 목질계 바이오매스 원료물질로부터 푸르푸랄 유도체를 제조하기 위한 금속촉매조성물 및 이를 이용한 푸르푸랄 유도체의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [25] 또한, 목질계 바이오매스 원료물질로부터 셀룰로오스를 별도로 추출할 필요가 없으며, 목질계 바이오매스 원료물질 내의 유용한 성분인 헤미셀룰로오스를 직접 활용할 수 있는 목질계 바이오매스 원료물질로부터 푸르푸랄 유도체를 제조하기 위한 금속촉매조성물 및 이를 이용한 푸르푸랄 유도체의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [26] 또한, 목질계 바이오매스 원료물질로부터 히드록시메틸-2-푸르푸랄 및 2-푸르푸랄을 바로 전환할 수 있도록 최적화되었는 바, 이들 생성물들은 대표적인 핵심플랫폼 물질로써, 다양한 전환반응을 통해 다양한 분야에서 널리 사용될 수 있으므로, 매우 유용하고 효과적인 목질계 바이오매스 원료물질로부터 푸르푸랄 유도체를 제조하기 위한 금속촉매조성물 및 이를 이용한 푸르푸랄 유도체의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [27] 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 목질계 바이오매스 원료물질로부터 푸르푸랄 유도체를 제조하기 위한 금속촉매조성물은, 루테튬 및 크롬을 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [28] 상기 루테튬 100중량부에 대하여, 상기 크롬은 300 내지 500중량부를 포함하는 것을 특징으로 하며, 용매를 더 포함하며, 상기 용매는 이온성 용매 또는 비양자성(aprotic) 극성용매 중 적어도 하나인 것을 특징으로 한다.
- [29] 또한, 상기 이온성 용매는 에틸메틸이미다졸리움 클로라이드([EMIM]Cl), 에틸메틸이미다졸리움 브로민([EMIM]Br) 또는 에틸메틸이미다졸리움 요오드([EMIM]I) 중 적어도 하나이며, 상기 비양자성 극성용매는 디메틸아세트아미드 (dimethylacetamide) 디메틸설폭시드 (dimethyl sulfoxide), 다이메틸폼아마이드 (Dimethylformamide), 헥사메틸포스포트리아미드, N-메틸피롤리돈, 테트라히드로퓨란(THF) 또는 γ -부티로락 중 적어도 하나인 것을 특징으로 한다.
- [30] 다음으로, 목질계 바이오매스 원료물질로부터 푸르푸랄 유도체를 제조하는 방법은, 목질계 바이오매스로부터 셀룰로오스를 추출하는 전처리단계; 및 상기

셀룰로오스와, MX_n 또는 $MX_n \cdot H_2O$ (M은 금속원소이고, X는 할로젠 원소 또는 트리플레이트, 노나플레이트, 메실레이트, 토실레이트 또는 디아조늄으로 이루어진 작용기 중에서 선택되며, n은 1 내지 3이다)로 표현되는 금속촉매를 용매 내에서 촉매전환반응시켜 5-히드록시메틸푸르푸랄을 제조하는 반응단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

- [31] 상기 금속촉매에는, 상기 금속원소(M)가 Cr(II)인 금속촉매와 상기 금속원소(M)가 Ru(III)인 금속촉매 중 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하며, 상기 금속원소 Cr(II)을 포함하는 금속촉매와, 상기 금속원소 Ru(III)을 포함하는 금속촉매의 당량비는, 1:1 내지 5:1인 것을 특징으로 한다.
- [32] 또한, 상기 용매에 대한 상기 셀룰로오스의 비율은, 50 내지 500g/L인 것을 특징으로 하며, 상기 금속촉매의 당량은, 0.5 내지 20mol%인 것을 특징으로 한다.
- [33] 상기 반응단계에서, 반응온도는, 100 내지 150°C이며, 반응시간은 1 내지 5시간인 것을 특징으로 한다.
- [34] 다음으로, 목질계 바이오매스 원료물질로부터 푸르푸랄 유도체를 제조하는 방법은, 금속촉매와 용매를 혼합하여 혼합물을 제조하는 혼합단계; 상기 혼합물을 가열하는 가열단계; 상기 혼합물에 목질계 바이오매스 원료물질을 첨가하여 반응물을 제조하는 첨가단계; 및 상기 반응물을 가열하여 반응시키는 반응단계;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [35] 상기 혼합단계에서, 상기 금속촉매는 MX_n 또는 $MX_n \cdot H_2O$ 로 이루어지며, 상기 M은 금속원소이고, 상기 X는 할로젠 원소, 트리플레이트, 노나플레이트, 메실레이트, 토실레이트 또는 디아조늄으로 이루어진 작용기 중 어느 하나이며, 상기 n은 1 내지 3인 것을 특징으로 한다.
- [36] 또한, 상기 혼합단계에서, 상기 금속원소는 망간(Mn), 니켈(Ni), 철(Fe), 크롬(Cr), 구리(Cu), 코발트(Co), 루테튬(Ru), 주석(Sn), 아연(Zn), 알루미늄(Al), 세륨(Ce), 란탄(La), 네오디뮴(Nd), 스칸듐(Sc), 이테르븀(Yb) 또는 인듐(In) 중 어느 하나인 것을 특징으로 한다.
- [37] 상기 혼합단계에서, 상기 금속촉매는 루테튬 및 크롬으로 이루어지는 것을 특징으로 하며, 상기 루테튬 100중량부에 대하여, 상기 크롬은 300 내지 500중량부를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [38] 또한, 상기 혼합단계에서, 상기 용매는 이온성 용매 또는 비양자성(aprotic) 극성용매 중 적어도 하나인 것을 특징으로 하며, 상기 이온성 용매는 에틸메틸이미다졸리움 클로라이드([EMIM]Cl), 에틸메틸이미다졸리움 브로민([EMIM]Br) 또는 에틸메틸이미다졸리움 요오드([EMIM]I) 중 적어도 하나이며, 상기 비양자성 극성용매는 디메틸아세트아미드 (dimethylacetamide) 디메틸설폭시드 (dimethyl sulfoxide), 다이메틸폼아마이드 (Dimethylformamide), 헥사메틸포스포트리아미드, N-메틸피롤리돈, 테트라히드로퓨란(THF) 또는 γ -부티로락 중 적어도 하나인 것을 특징으로 한다.
- [39] 상기 가열단계에서, 가열온도는 60 내지 100°C인 것을 특징으로 하며, 상기

첨가단계에서, 상기 목질계 바이오매스 원료물질은 셀룰로오스 또는 헤미셀룰로오스 중 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 한다.

- [40] 또한, 상기 첨가단계에서, 상기 반응물은, 상기 목질계 바이오매스 원료물질 100몰%에 대하여, 상기 금속촉매는 1 내지 20몰%를 포함하는 것을 특징으로 하며, 상기 첨가단계에서, 상기 목질계 바이오매스 원료물질은, 상기 용매 1L에 대하여, 50 내지 500g을 포함하는 것을 특징으로 하고, 상기 반응단계에서, 반응온도는 100 내지 200°C이며, 반응시간은 1 내지 4시간인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [41] 본 발명의 목질계 바이오매스 원료물질로부터 푸르푸랄 유도체를 제조하기 위한 금속촉매조성물 및 이를 이용한 푸르푸랄 유도체의 제조방법에 따르면, 목질계 바이오매스로부터 유래된 셀룰로오스를 활용함으로써, 작물계 바이오매스를 활용함에 따라 발생하는 곡물가 상승 등의 문제가 없고, 셀룰로오스를 글루코오스로 단당화하는 과정 없이 단일 공정에 의하여 직접 생성물로 전환하는 촉매전환반응을 이용함으로써, 공정비용을 절감할 수 있는 효과가 있다.
- [42] 또한, 종래에는 전처리, 단당화공정 등의 다단계 공정을 거쳐야 했던 푸르푸랄유도체의 제조공정을, 다종의 금속촉매를 최적의 비율로 혼합함으로써, 이로 인해 하나의 반응장치내에서 간단한 반응공정만으로 목질계 바이오매스 원료물질로부터 푸르푸랄 유도체를 바로 전환시킬 수 있는 장점이 있다.
- [43] 또한, 식량문제를 야기하지 않는 목질계 바이오매스를 원료물질로 함으로써, 원료비가 상당부분 절감될 뿐만 아니라, 목질계 바이오매스에 최적화된 공정을 적용하여, 효과적으로 푸르푸랄 유도체로 전환할 수 있는 장점이 있다.
- [44] 뿐만 아니라, 단순한 공정으로 목질계 바이오매스 원료물질로부터 푸르푸랄 유도체를 직접 제조할 수 있으므로, 공정비용을 현저히 절감시킬 수 있으며, 수율이 높은 장점이 있다.
- [45] 또한, 전처리 및 단당화공정 등에서 발생하는 폐산 및 폐수의 발생을 방지하고, 에너지소모를 현저히 감소시킬 수 있어 친환경적인 장점이 있다.
- [46] 또한, 목질계 바이오매스 원료물질로부터 셀룰로오스를 별도로 추출할 필요가 없으며, 목질계 바이오매스 원료물질 내의 유용한 성분인 헤미셀룰로오스를 직접 활용할 수 있는 장점이 있다.
- [47] 또한, 목질계 바이오매스 원료물질로부터 히드록시메틸-2-푸르푸랄 및 2-푸르푸랄을 바로 전환할 수 있도록 최적화되었는 바, 이들 생성물들은 대표적인 핵심플랫폼 물질로써, 다양한 전환반응을 통해 다양한 분야에서 널리 사용될 수 있으므로, 매우 유용하고 효과적인 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [48] 도 1은 본 발명에 따른 푸르푸랄 유도체의 제조방법의 제 1실시예를

순차적으로 나타낸 순서도

- [49] 도 2는 본 발명에 따른 푸르푸랄 유도체의 제조방법의 제 2실시예를 순차적으로 나타낸 순서도
- [50] 도 3은 본 발명인 푸르푸랄 유도체의 제조방법을 이용하여 제조된 생성물질들의 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC)를 나타낸 그래프
- [51] 도 4는 본 발명인 푸르푸랄 유도체의 제조방법을 이용하여 제조된 생성물질인 5-히드록시메틸-2-푸르푸랄의 수율을 목질계 바이오매스 원료물질에 따라 비교한 그래프
- [52] 도 5는 본 발명인 푸르푸랄 유도체의 제조방법을 이용하여 제조된 생성물질인 2-푸르푸랄의 수율을 목질계 바이오매스 원료물질에 따라 비교한 그래프

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [53] 이하, 본 발명에 의한 목질계 바이오매스 원료물질로부터 푸르푸랄 유도체를 제조하기 위한 금속촉매조성물 및 이를 이용한 푸르푸랄 유도체의 제조방법에 대하여 본 발명의 바람직한 하나의 실시형태를 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명한다. 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 더 잘 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시목적만을 위한 것이고, 첨부된 특허청구범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.
- [54] 먼저, 목질계 바이오매스 원료물질로부터 푸르푸랄 유도체를 제조하기 위한 금속촉매조성물의 제 1실시예는, MX_n 또는 $MX_n \cdot H_2O$ 를 포함하여 이루어지며, 상기 M은 금속원소이고, 상기 X는 할로젠 원소, 트리플레이트, 노나플레이트, 메실레이트, 토실레이트 또는 디아조늄으로 이루어진 작용기 중 어느 하나이며, 상기 n은 1 내지 3인 것을 특징으로 한다.
- [55] 여기서, 작용기는 Cl, Br, I 등의 할로젠원소를 포함하거나, 이에 상응하는 작용기로써, 트리플레이트, 노나플레이트, 메실레이트, 에틸술포네이트, 벤젠술포네이트, 토실레이트, 트리아소프로필벤젠술포네이트, 포르메이트, 아세테이트, 트리플루오로아세테이트, 니트로벤조에이트, 할로젠화 아릴카르복실레이트, 특히 불소화 벤조에이트, 메틸 카르보네이트, 에틸 카르보네이트, 벤질 카르보네이트, t-부틸카르보네이트, 디메틸 포스포네이트, 디에틸 포스포네이트, 디페닐 포스포네이트 또는 디아조늄 중 어느 하나를 사용하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 할로젠 원소, 트리플레이트, 노나플레이트, 메실레이트, 토실레이트 또는 디아조늄으로 이루어진 작용기 중 어느 하나를 사용하는 것이 가장 효과적이다.
- [56] 또한, 상기 금속원소는 망간(Mn), 니켈(Ni), 철(Fe), 크롬(Cr), 구리(Cu), 코발트(Co), 루테튬(Ru), 주석(Sn), 아연(Zn), 알루미늄(Al), 세륨(Ce), 란탄(La), 네오디뮴(Nd), 스칸듐(Sc), 이테르븀(Yb) 또는 인듐(In) 중 어느 하나를 사용하는 것이 전환효율을 높이는 데 효과적이다.
- [57] 즉, 상기와 같은 본 발명의 금속촉매조성물은, 수차례의 실험을 통해, 목질계

바이오매스 원료물질을 푸르푸랄 유도체로 바로 전환시킬 수 있는 반응을 가장 효율적으로 수행할 수 있도록 구성되었다.

- [58] 또한, 상기 목질계 바이오매스 원료물질 100몰%에 대하여, 상기 MX_n 또는 $MX_n \cdot H_2O$ 는 1 내지 20몰%를 포함하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 5 내지 10몰%를 포함하는 것이 효과적이다. 1몰%미만인 경우에는 촉매가 기능을 발휘하기 어려워, 전환이 거의 불가능하며, 전환되더라도 그 전환율이 현저히 낮은 문제가 있으며, 20몰%를 초과하는 경우에는 경제성이 떨어질 뿐만 아니라, 오히려 수율이 저하되는 문제가 있다.
- [59] 다음으로, 목질계 바이오매스 원료물질로부터 푸르푸랄 유도체를 제조하기 위한 금속촉매조성물의 제 2실시예는, 루테튬 및 크롬을 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하며, 더욱 바람직하게는, 염화루테튬($RuCl_3$) 및 염화크롬($CrCl_2$)을 포함하는 것이 효과적이다. 이는 푸르푸랄 유도체로의 전환이 가장 효과적인 금속촉매를 개발한 것으로, 다종으로 구성되어, 가수분해 반응, 탈수화 반응 및 이성질체화 반응에서 특징적으로 고유의 역할을 가장 효과적으로 발휘할 수 있다.
- [60] 여기서, 루테튬은 가수분해 반응과 탈수화반응을 위한 루이스산 역할을 수행하며, 크롬은 이성질체화 반응을 위해 효과적이므로, 이들을 혼합함으로써, 동시에 다수의 반응을 일으킬 수 있는 장점이 있다.
- [61] 또한, 상기 루테튬과 크롬의 상기 루테튬 100중량부에 대하여, 상기 크롬은 300 내지 500중량부를 포함하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 350 내지 450중량부를 포함하는 것이 효과적이다. 300중량부 미만이거나 500중량부를 초과하는 경우에는 최적의 조성비에서 벗어나므로, 최종 생성물의 수율이 현저히 저하되는 문제가 있다.
- [62] 다음으로, 상기 제 1실시예 및 제 2실시예에는 용매를 더 포함하는 것이 바람직하며, 상기 용매는 이온성 용매 또는 비양자성(aprotic) 극성용매 중 적어도 하나인 것이 효과적이다. 이는 전환반응을 돕는 역할을 한다.
- [63] 상기 이온성 용매는 에틸메틸이미다졸리움 클로라이드([EMIM]Cl), 에틸메틸이미다졸리움 브로민([EMIM]Br) 또는 에틸메틸이미다졸리움 요오드([EMIM]I) 중 적어도 하나인 것이 바람직하며, 상기 비양자성 극성용매는 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide) 디메틸설폭시드(dimethyl sulfoxide), 다이메틸폼아마이드(Dimethylformamide), 헥사메틸포스포트리아미드, N-메틸피롤리돈, 테트라히드로퓨란(THF) 또는 γ -부티로락 중 적어도 하나인 것이 효과적이다.
- [64] 본 발명의 목질계 바이오매스 원료물질로부터 푸르푸랄 유도체를 제조하기 위한 금속촉매조성물은 이하 푸르푸랄 유도체의 제조방법의 제 2실시예에 최적화되어, 목질계 바이오매스 원료물질로부터 푸루푸랄 유도체로 바로 전환시키는 것이 가능하다. 따라서, 푸르푸랄 유도체의 제조방법의 제 1실시예에서 사용되는 금속촉매와는 기술적 특징은 공통되나, 구성비율이 다소

상이할 수 있다.

- [65] 다음으로, 본 발명의 푸르푸랄 유도체의 제조방법의 제 1실시예는, 도 1에 나타난 바와 같이, 목질계 바이오매스로부터 셀룰로오스를 추출하는 전처리단계(S10); 및 상기 셀룰로오스와 금속촉매를 용매 내에서 촉매전환반응시켜 푸르푸랄 유도체를 제조하는 반응단계(S11)를 포함한다. 이하, 각각의 공정에 대하여 살펴보도록 한다.

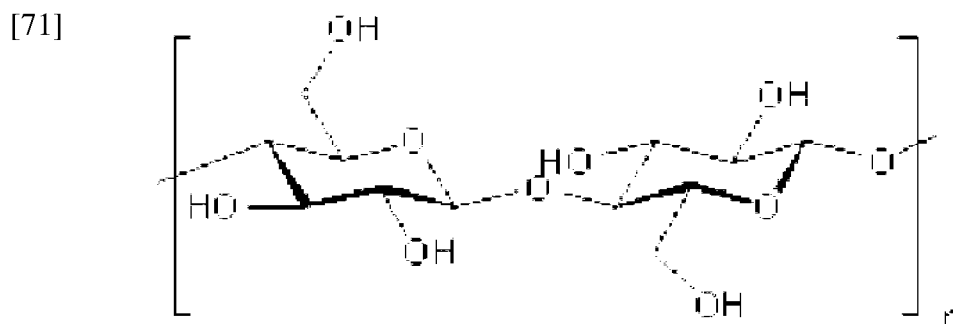
- [66] 전처리단계(S10)는, 리그노셀룰로오식 바이오매스(Lignocellulosic biomass)로 일컬어지는 목질계 바이오매스로부터, 후술하는 반응단계(S11)에서의 출발물질로서 사용되는 셀룰로오스를 추출하는 단계이다.

- [67] 상기 목질계 바이오매스는, 자연에서 자생적으로 성장하며, 농작물과 경작지를 공유하지 않는 목재, 도시 폐기물 형태의 폐목재나 삼림 곳곳에 흩어져 있는 임산 부산물로서, 바람직하게는 비경작지에서도 자생력이 우수한 각종 식물군 (switchgrass 등), 작물 재배 후에 남는 잔여분 (벼짚, 옥수수대 등), 폐기 목질자원 (폐목재, 폐지 등) 등을 들 수 있다.

- [68] 상기 목질계 바이오매스 자원으로부터 셀룰로오스를 추출하는 방법으로서, 해당 기술 분야에서 사용되는 방법이라면 제한 없이 사용할 수 있다. 화학조성의 측면에서 목질계 바이오매스 자원으로부터 전처리공정을 통해 얻어질 수 있는 셀룰로오스의 양은 식물체에 따라 다양하지만, 평균적으로 약 33% 정도 존재하고, 일반적으로 나무는 약 50%, 목화는 약 90%에 이른다고 알려져 있다. 나머지 주요성분으로는 5탄당의 천연고분자인 헤미셀룰로오스와 방향족인 페놀류 계통의 리그닌 (Lignin)으로 구성된다. 일반적으로, 전처리단계(S10) 중에서, 상기 리그닌은 염기성 조건에서 용해시켜 분리제거하고, 셀룰로오스에 비해 상대적으로 산에 약한 헤미셀룰로오스는 약산을 처리하여 분리가 가능하다.

- [69] 이렇게 추출된 셀룰로오스는 D-글루코오스 (D-Glucose)를 단량체로 포함하는 천연고분자로서, 아래 화학식 1과 같이 글루코오스의 C1, C4 위치에서 글루코오스 결합(glycosidic bond)을 형성하며, $\beta(1 \rightarrow 4)$ 결합으로 연결되어 있다.

- [70] [화학식 1]

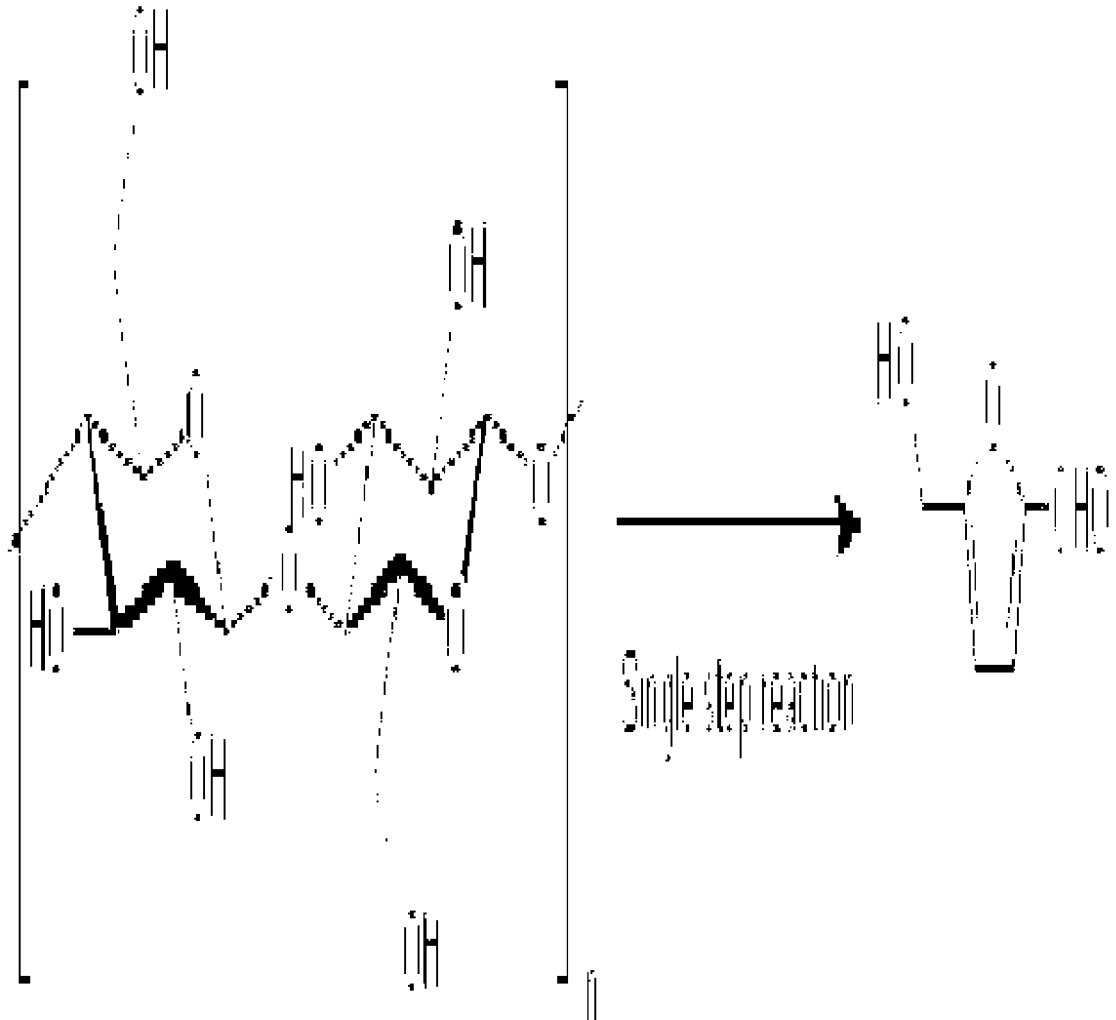


- [72] 반응단계(S11)는, 상기 셀룰로오스와 금속촉매를 용매 내에서 촉매전환반응시켜 푸르푸랄 유도체를 제조하는 단계이다. 상기 본 발명의 제 1실시예에 의한 반응단계에 따르면, 출발물질인 셀룰로오스를 가수분해에

의하여 단당류로 전환하는 과정 없이, 단일 공정으로 목적하는 푸르푸탈 유도체를 얻을 수 있다. 아래 반응식 1에서는 본 발명의 바람직한 일실시예로서, 셀룰로오스를 이용하여, 단일반응에 의하여 5-히드록시메틸-2-푸르푸탈을 얻는 과정을 간략하게 나타내었다.

[73] [반응식 1]

[74]



[75] 본 발명의 발명자들은 상술한 바와 같이 (a) 가수분해 반응(단당화 반응), (b) 이성질체화 반응 및 (c) 탈수화 반응을 한 개의 반응장치 내에서 동시에 구현하기 위하여 다양한 금속촉매를 사용하였으며, 이를 위해 조합화학(Combinatorial chemistry)적 접근방법을 이용하여 금속촉매 종류, 다종의 금속촉매 조합, 다종의 금속촉매 조합 시 조성비율, 온도, 시간, 용매 등의 다양한 반응조건을 변화시켜 최적의 금속촉매 전환반응조건을 찾고자 하는 시도를 하였다.

[76] 이때, 본 발명의 반응단계(S11)에 사용된 금속촉매는, 가수분해반응과 탈수화반응을 촉진하는 루이스산으로서의 역할과 함께, 셀룰로오스의 6각 고리 구조를 5각 고리 구조로 전환하는 이성질체반응을 매개하는 역할을 수행하였다.

- [77] 여기서, 상기 본 발명의 일 실시형태에 사용되는 금속촉매(Metal Catalyst)는, MX_n 또는 $MX_n \cdot H_2O$ 로 표현되는 물질이라면 특별히 한정되지 않고 사용될 수 있다. 여기서 M은 금속원소이고, X는 할로젠 원소 또는 할로젠원소를 포함하거나 이에 상응하는 작용기이며, n은 1 내지 3이다.
- [78] 예를 들어 할로젠 원소로서 Cl, Br, I 등과, 할로젠원소를 포함하거나 이에 상응하는 작용기로서 트리플레이트, 노나플레이트, 메실레이트, 에틸술포네이트, 벤젠술포네이트, 토실레이트, 트리아소프로필벤젠술포네이트, 포르메이트, 아세테이트, 트리플루오로아세테이트, 니트로벤조에이트, 할로겐화 아릴카르복실레이트, 특히 불소화 벤조에이트, 메틸 카르보네이트, 에틸 카르보네이트, 벤질 카르보네이트, t-부틸카르보네이트, 디메틸 포스포네이트, 디에틸 포스포네이트, 디페닐 포스포네이트 또는 디아조늄 중 어느 하나이다. 이 중에서, 바람직하게는 할로젠 원소와 트리플레이트, 노나플레이트, 메실레이트, 토실레이트 또는 디아조늄 중 어느 하나의 작용기를 적용하는 것이 바람직하다.
- [79] 여기서, 상기 금속원소(M)로서 바람직하게 적용될 수 있는 원소는 Mn, Ni, Fe, Cr, Cu, Co, Ru, Zn, Al, Ce, La, Nd, Sc, Yb, In으로 이루어진 군에서 선택되며, 후술하는 바와 같이, 이 중에서도 특히, 금속원소(M)로서 Cr(II)이 포함된 금속촉매, 예를 들어 $CrCl_2$, $CrCl_2 \cdot H_2O$, $CrBr_2$, 크롬트리플레이트, 크롬아세테이트 및/또는 이와 함께 금속원소(M)로서 Ru(III)이 포함된 금속촉매, 예를 들어 $RuCl_3$, $RuCl_3 \cdot H_2O$, $RuBr_3$, 루테늄토실레이트 등이 조합되어 이루어진 것이 특히 수율 면에서 바람직한 특성을 발휘하였다.
- [80] 본 발명의 반응단계(S11)에 사용되는 용매는, 에틸메틸이미다졸리움 클로라이드([EMIM]Cl), 에틸메틸이미다졸리움 브로민([EMIM]Br), 에틸메틸이미다졸리움 요오드([EMIM]I) 등의 이온성 용매 또는 DMA (dimethylacetamide) DMSO (dimethyl sulfoxide), DMF(Dimethylformamide), 헥사메틸포스포로트리아미드, N-메틸피롤리돈, 테트라히드로퓨란(THF) 및 γ -부티로락톤 등의 비양자성(aprotic) 극성용매인 것이 바람직하다. 특히 바람직하게는 이온성 용매를 용매로서 사용한다.
- [81] 또한, 상기 용매와 여기에 첨가되는 셀룰로오스의 바람직한 비율은, 50 내지 500g/L, 더욱 바람직하게는 100 내지 300 g/L (wt/V)이며, 상기 비율로 적용하였을 경우에 우수한 수율을 나타내었다. 또한, 수율을 극대화시키기 위한 상기 금속촉매의 전체 당량은 0.5 내지 20 mol%, 더욱 바람직하게는 5 내지 10 mol%이다. 또한, 금속촉매는 2종 이상을 함께 사용하는 것이 바람직하며, 사용된 각각의 금속촉매는 가수분해 반응, 탈수화반응, 이성질체화 반응에서 특징적으로 고유의 역할을 담당할 수 있도록 선택되는 것이 바람직하다.
- [82] 수차례의 실험에 의할 때, 본 발명에서는 가수분해 반응과 탈수화 반응을 위한 루이스산 역할을 위한 금속촉매로서 Ru(III)를 바람직하게 사용하고, 이성질체화 반응을 위한 금속촉매로서 Cr(II)를 사용하는 것이 최적의 조건으로 선정되었다.

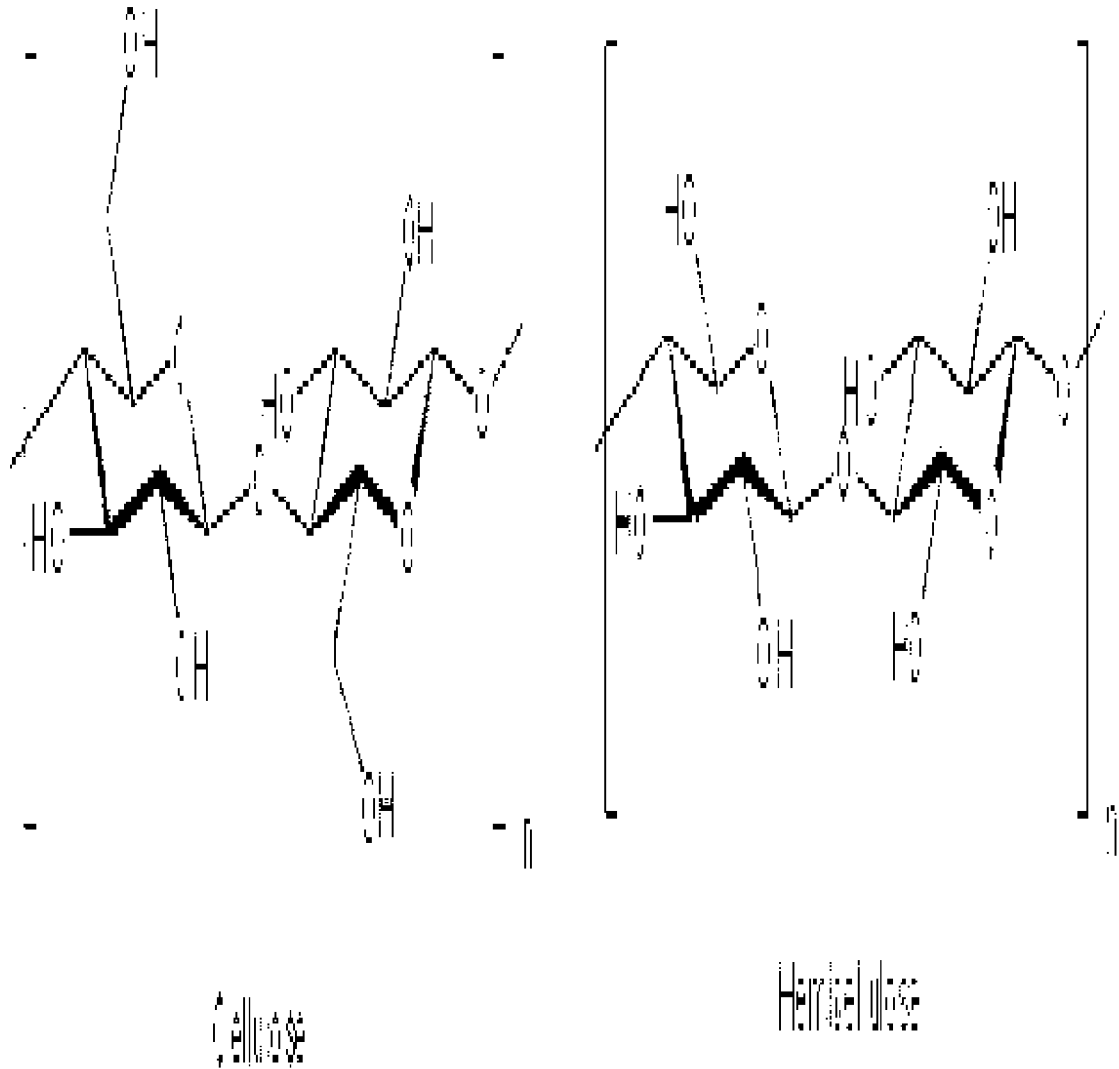
- [83] 또한 다종의 금속촉매 간의 조성비율도 최종 생성물의 수율에 영향을 미치므로 최적의 조성비를 구하는 것이 중요한데, 상기 금속촉매 조합을 사용할 경우-Cr(II) 금속촉매와 Ru(III) 금속촉매 간의 바람직한 조성비(Cr(II):Ru(III), 당량비, 몰비)는 1:1 내지 5:1, 특히 바람직하게는 4:1로 나타났다.
- [84] 나아가, 본 발명의 일 실시형태에 의한 반응단계(S11)의 바람직한 반응온도는 100°C 이상으로, 더욱 바람직하게는 100 내지 150 °C이며, 반응시간은 1 내지 5 시간이다.
- [85] 다음으로, 본 발명의 푸르푸랄 유도체의 제조방법의 제 2실시예는, 도 2에 나타난 바와 같이, 혼합단계(S20), 가열단계(S21), 첨가단계(S22) 및 반응단계(S23)를 포함하여 이루어진다.
- [86] 여기서, 혼합단계(S20)는 금속촉매와 용매를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계이다. 이는 반응에 용이하도록 금속촉매와 용매를 효과적으로 혼합하는 공정이다.
- [87] 상기 혼합단계(S20)에서, 상기 금속촉매는 MX_n 또는 $MX_n \cdot H_2O$ 로 이루어지며, 상기 M은 금속원소이고, 상기 X는 할로젠 원소, 트리플레이트, 노나플레이트, 메실레이트, 토실레이트 또는 디아조늄으로 이루어진 작용기 중 어느 하나이며, 상기 n은 1 내지 3인 것을 특징으로 한다.
- [88] 또한, 상기 금속원소는 망간(Mn), 니켈(Ni), 철(Fe), 크롬(Cr), 구리(Cu), 코발트(Co), 루테튬(Ru), 주석(Sn), 아연(Zn), 알루미늄(Al), 세륨(Ce), 란탄(La), 네오디뮴(Nd), 스칸듐(Sc), 이테르븀(Yb) 또는 인듐(In) 중 어느 하나인 것을 특징으로 한다.
- [89] 또한, 상기 금속촉매는 화루테튬($RuCl_2$) 및 염화크롬($CrCl_2$)으로 이루어지는 것을 특징으로 하며, 상기 염화루테튬($RuCl_2$) 100중량부에 대하여, 상기 염화크롬($CrCl_2$)은 300 내지 500중량부를 포함하는 것이 바람직하다.
- [90] 또한, 상기 혼합단계(S20)에서, 상기 용매는 이온성 용매 또는 비양자성(aprotic) 극성용매 중 적어도 하나인 것이 바람직하며, 상기 이온성 용매는 에틸메틸이미다졸리움 클로라이드([EMIM]Cl), 에틸메틸이미다졸리움 브로민([EMIM]Br) 또는 에틸메틸이미다졸리움 요오드([EMIM]I) 중 적어도 하나이며, 상기 비양자성 극성용매는 디메틸아세트아미드 (dimethylacetamide) 디메틸설폭시드 (dimethyl sulfoxide), 다이메틸폼아마이드 (Dimethylformamide), 헥사메틸포스포트리아미드, N-메틸피롤리돈, 테트라히드로퓨란(THF) 또는 γ -부티로락 중 적어도 하나인 것이 바람직하다.
- [91] 상기 내용에 대한 구체적인 설명은 상기 본 발명의 목질계 바이오매스 원료물질로부터 푸르푸랄 유도체를 제조하기 위한 금속촉매조성물에서 설명한 바와 같다.
- [92] 다음으로, 가열단계(S21)는 상기 혼합물을 가열하는 단계이다. 이는 용매와 금속촉매를 효과적으로 혼합하여 반응을 용이하도록 혼합시키는 공정이다.
- [93] 상기 가열단계(S21)에서, 가열온도는 60 내지 100°C인 것이 바람직하며, 더욱

바람직하게는 80 내지 90°C인 것이 효과적이다. 60°C미만인 경우에는 용매에 금속촉매가 효과적으로 분산되기 어려우며, 100°C를 초과하는 경우에는 경제성이 떨어지는 문제가 있다.

- [94] 가열단계(S21)에서는 가열과 동시에 교반하는 것이 바람직하며, 가열 및 교반시간은 20분 내지 50분인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 30분인 것이 효과적이다. 20분미만인 경우에는 충분히 용매내에 금속촉매가 분산되지 않으며, 50분을 초과하는 경우에는 경제성이 떨어지는 문제가 있다.
- [95] 다음으로, 첨가단계(S22)는 상기 혼합물에 상기 목질계 바이오매스 원료물질을 첨가하여 반응물을 제조하는 단계이다. 이는 바이오매스 원료물질을 투입함으로써, 반응을 위한 최종반응물을 제조하는 반응준비공정이다.
- [96] 상기 첨가단계(S22)에서, 상기 목질계 바이오매스 원료물질은 목질계 바이오매스이면 어느 것이든 무방하나, 최적의 효과를 발휘하기 위해서는 본 발명에서 셀룰로오스 또는 헤미셀룰로오스 중 적어도 하나를 포함하는 것이 바람직하다.
- [97] 본 발명에서 사용되는 목질계 바이오매스의 주성분인 셀룰로오스는 D-글루코오스 (D-Glucose)를 단량체로 포함하는 선형 천연고분자이며, 헤미셀룰로오스는 D-자일로오스를 (D-Xylose)를 주요 단량체로 포함하는 천연고분자이다. 또한, 아래 화학식 2와 같이 셀룰로오스는 D-글루코오스의 C1, C4 위치에서 glycosidic bond를 형성하며 $\beta(1\rightarrow4)$ 결합으로 연결되어 있고, 헤미셀룰로오스는 D-자일로오스의 C1, C4 위치에서 결합이 이루어져 있다. 다만 헤미셀룰로오스의 경우는 선형 고분자인 셀룰로오스와는 달리 일부 가지가 달린 2차원 화학구조를 이루고 있기도 하다.

[98] [화학식 2]

[99]



[100]

[101] 또한, 화학적인 조성면에서 목질계 바이오매스는 20 내지 70%의 탄수화물 고분자, 즉, 셀룰로오스 또는 헤미셀룰로오스 중 적어도 하나를 포함하는 것이 가장효과적이다.

[102] 또한, 첨가단계(S22)에서, 상기 반응물은, 상기 목질계 바이오매스 원료물질 100몰%에 대하여, 상기 금속촉매는 1 내지 20몰%를 포함하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 5 내지 10몰%를 포함하는 것이 효과적이다. 이에 대한 설명은 상기에서 기재된 바와 같다.

[103] 또한, 상기 목질계 바이오매스 원료물질은, 상기 용매 1L에 대하여, 50 내지 500g을 포함하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 100 내지 300g을 포함하는 것이 효과적이다. 50g미만이거나 500g을 초과하는 경우에는 수율이 현저히 저하되는 문제가 있으며, 본 발명에서는 상기 범위의 함량비율로 포함되는 것이 수율을 극대화할 수 있다.

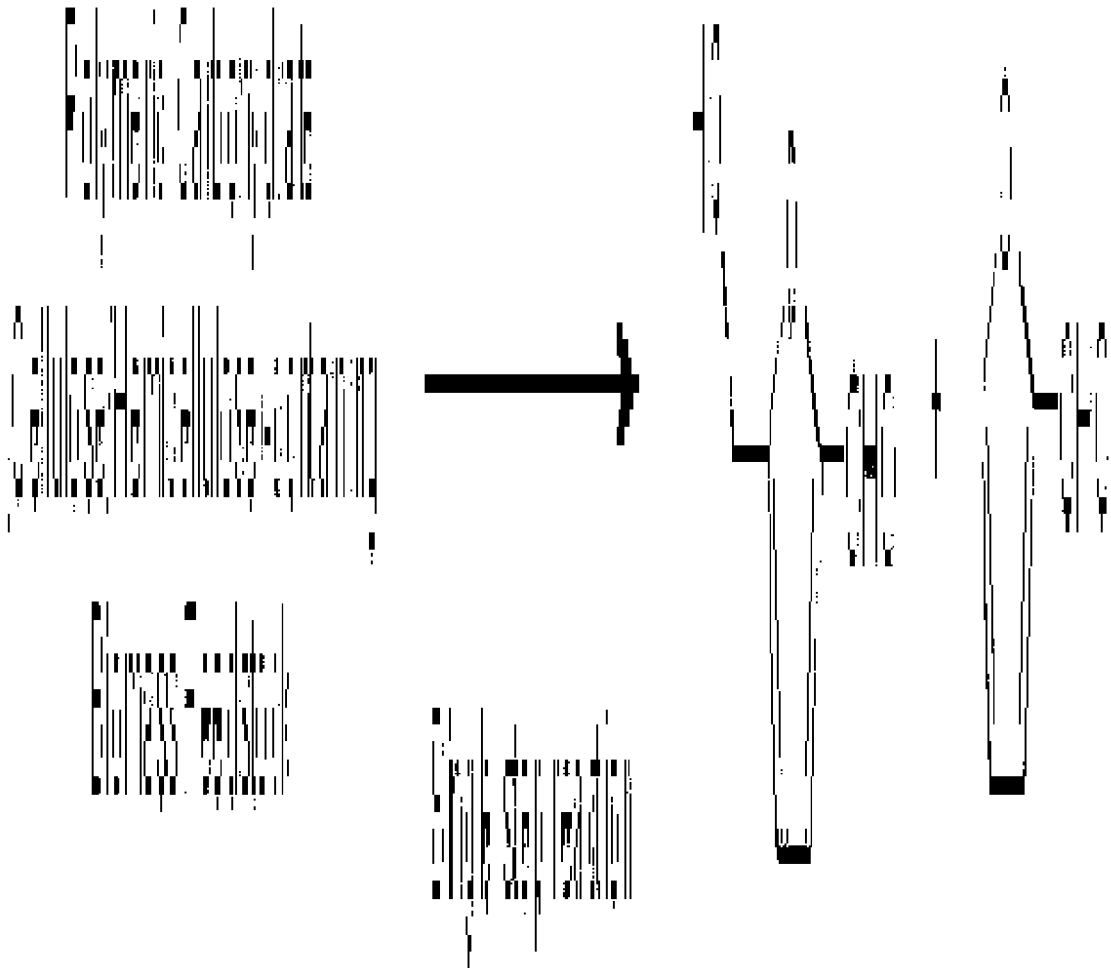
[104] 또한, 첨가단계(S22)에서의 온도는 상기 가열단계(S21)에서 감온하여, 15 내지

30°C로 유지하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 20 내지 25°C로 유지하는 것이 효과적이다. 15°C미만인 경우에는 혼합물 및 목질계 바이오매스 원료물질이 낮은 온도로 손상될 수 있는 문제가 있으며, 30°C를 초과하는 경우에는 목질계 바이오매스 원료물질이 첨가되면서 일부 반응이 일어날 수 있어, 생성되는 푸르푸랄 유도체의 품질이 저하되는 문제가 있을 뿐만 아니라, 수율 또한 저하되는 문제가 있다.

- [105] 마지막으로, 반응단계(S23)은 상기 반응물을 가열하여 반응시키는 단계이다. 이는 최종적으로 전환반응을 통해 푸르푸랄유도체를 생성시키는 공정이다.
- [106] 상기 반응단계(S23)에서, 반응온도는 100 내지 200°C인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 120 내지 150°C인 것이 효과적이다. 100°C미만인 경우에는 충분한 반응이 일어나지 않는 문제가 있으며, 200°C를 초과하는 경우에는 과도한 에너지가 소비될 뿐만 아니라, 반응속도가 과도하게 빨라져 오히려 생성물인 푸르푸랄유도체의 품질이 저하되고, 결과적으로 수율 또한 떨어지는 문제가 있다.
- [107] 상기 반응단계(S23)에서, 반응시간은 1 내지 4시간인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 2 내지 3시간인 것이 효과적이다. 1시간 미만인 경우에는 충분한 전환반응이 일어나지 않으며, 4시간을 초과하는 경우에는 경제성이 떨어질 뿐만 아니라, 생성물과 부산물과의 추가반응이 발생하여 오히려 생성물의 품질이 저하되는 문제가 있다.
- [108] 또한, 반응단계(S23)에서는, 교반기를 사용하여, 500 내지 1000RPM으로 교반하여 반응시키는 것이 바람직하다. 교반함으로써, 각 물질이 고르게 반응할 수 있으며, 결과적으로 반응성 및 수율을 향상시키는 효과가 있다.
- [109] 또한, 교반기의 교반속도는 500 내지 1000RPM으로 하는 것이 반응성 및 수율을대화시킬 수 있다.
- [110]
- [111] 즉, 상기 본 발명의 전환반응은 (a) 바이오매스 공급원으로부터 다당류의 탄수화물 고분자를 추출하기 위한 용해 과정, (b) 다당류인 셀룰로오스 또는 헤미셀룰로오스로부터 단당류인 글루코오스 또는 자일로오스를 얻기 위한 가수분해 과정, (c) 6각고리 구조의 글루코오스를 5각고리 구조로 전환하기 위한 이성질체화 과정, (d) 퓨란 구조를 얻기 위한 탈수화 과정을 한 개의 반응장치 내에서 동시에 구현할 수 있는 장점이 있다. 이 때 전환반응에 사용한 본 발명의 다종의 금속촉매는 가수분해반응과 탈수화반응을 촉진하는 루이스산으로서의 역할과 함께 6각고리 구조를 5각고리 구조로 전환하는 이성질체반응을 매개하는 역할을 수행하게 된다.
- [112] 아래 반응식 2에서는 본 발명의 바람직한 일 실시예로서, 탄수화물 고분자인 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스를 주성분으로 함유하고 있는 목질계 바이오매스 공급원으로부터 단일반응에 의하여 5-히드록시메틸-2-푸르푸랄과 2-푸르푸랄을 동시에 얻는 과정을 간략하게 나타내었다.

[113] [반응식 2]

[114]



[115] 출발물질은 탄수화물 고분자인 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스를 주성분으로 함유하고 있는 목질계 바이오매스이며, 바람직하게는 비경작지에서도 자생력이 우수한 각종 식물군 (억새, 갈대 등), 작물 재배 후에 남는 잔여분 (벼짚, 보리짚, 밀짚, 옥수수대, 유채대 등), 폐기 목질자원 (폐목재, 폐지, 커피 잔유물 등) 등으로부터 얻을 수 있다.

[116]

발명의 실시를 위한 형태

[117] 이하에서는 본 발명의 목질계 바이오매스 원료물질로부터 푸르푸랄 유도체를 제조하기 위한 금속촉매조성물 및 이를 이용한 푸르푸랄 유도체의 제조방법의 우수성을 입증하기 위한 실험결과에 대해 살펴보도록 한다.

[118] 먼저, 본 발명의 푸르푸랄 유도체의 제조방법 제 1실시예에 대한 실험결과를 다음과 같다.

[119]

[120] 제조예

[121] 6 mL 바이얼(vial)에 금속촉매 (기질의 10 mol%), 용매인 이온성액체, [EMIM]Cl (500 mg)를 넣고, 혼합액을 60°C로 가열한 후, 40분 동안 교반하였다. 혼합액을 실온으로 감온한 후 혼합액에 셀룰로오스 (50 mg)를 넣고, 90 ~ 120 °C로 재가열하여 700 rpm으로 2 ~ 4 시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후, 각각의 바이얼을 실온으로 감온하고, HPLC 등급 증류수 (5 mL)로 희석하여 40분 동안 교반하였다. 각 시료는 100배 더 희석한 후 HPLC 분석을 수행하여 수율을 측정하였다. 각 시료는 HPLC (Varian Pro Star 310)상에서 C18 역상 컬럼을 통해 분리하여 UV검출기 (280 nm)로 피크면적을 측정을 구하고, 미리 구한 HMF 응답인자를 통해 수율을 역산하였다.

[122] 실시예 1: 반응온도 효과

[123] 본 반응은 탈수반응으로 물이 제거가 용이한 조건에서 수율을 개선시킬 수 있는 가능성이 있다. 따라서, 물이 비등점보다 낮은 90°C와 비등점보다 높은 120 °C에 각각 반응을 수행하여 반응온도의 효과를 살펴보았다. 이 때 반응은 2시간 동안 수행하였고, 결과는 이하 <표 1>에 정리하였다. 그 결과, 전체적으로 반응온도가 물의 비등점보다 높은 120 °C에서 보다 우수한 수율을 보였다. 그리고, 크롬(Cr(II)) 촉매를 사용하고, 반응온도가 120 °C 일 때 19.1%의 수율로 가장 우수한 결과를 나타내었다.

[124] 표 1

[Table 1]

HMF 수율에 대한 반응온도 효과

순번	금속촉매	용매	온도 (°C)	시간 (h)	수율 (%)
1	CrCl ₂	[EMIM]Cl	90	2	7.4
2	CrCl ₂	[EMIM]Cl	120	2	19.1
3	MnCl ₂	[EMIM]Cl	90	2	6.6
4	MnCl ₂	[EMIM]Cl	120	2	9.1
5	FeCl ₂	[EMIM]Cl	90	2	9.0
6	FeCl ₂	[EMIM]Cl	120	2	12.6
7	FeCl ₃	[EMIM]Cl	90	2	12.8
8	FeCl ₃	[EMIM]Cl	120	2	10.8
9	CoCl ₂ ·6H ₂ O	[EMIM]Cl	90	2	5.8
10	CoCl ₂ ·6H ₂ O	[EMIM]Cl	120	2	9.8
11	NiCl ₂	[EMIM]Cl	90	2	5.4
12	NiCl ₂	[EMIM]Cl	120	2	6.5
13	CuCl ₂	[EMIM]Cl	90	2	13.1
14	CuCl ₂	[EMIM]Cl	120	2	12.8
15	ZnCl ₂	[EMIM]Cl	90	2	6.7
16	ZnCl ₂	[EMIM]Cl	120	2	14.8

[125]

[126] 실시예 2 : 반응시간 효과

[127] 반응온도를 120 °C로 하고, 반응시간을 4시간으로 늘려 HMF 수율을 측정하였다. 크롬을 촉매로 사용한 경우, 수율이 19.1%에서 27.1%로 증가함을 알 수 있었으나, 그 외에 다른 금속촉매에서는 동등하거나, 오히려 수율이 감소함을 확인하였다. 이는 생성된 HMF에 추가의 탈수반응이 진행되어 루브리닉산(levulinic acid)이 생성되기 때문인 것으로 여겨진다. 반응시간이 HMF 수율에 미치는 효과는 <표 2>에 정리하였다.

[128] 표 2

[Table 2]

HMF 수율에 대한 반응시간 효과

순번	금속촉매	용매	온도 (°C)	시간 (h)	수율 (%)
1	CrCl ₂	[EMIM]Cl	120	2	19.1
2	CrCl ₂	[EMIM]Cl	120	4	27.1
3	MnCl ₂	[EMIM]Cl	120	2	9.1
4	MnCl ₂	[EMIM]Cl	120	4	10.9
5	FeCl ₂	[EMIM]Cl	120	2	12.6
6	FeCl ₂	[EMIM]Cl	120	4	9.2
7	FeCl ₃	[EMIM]Cl	120	2	10.8
8	FeCl ₃	[EMIM]Cl	120	4	6.8
9	CoCl ₂ ·6H ₂ O	[EMIM]Cl	120	2	9.8
10	CoCl ₂ ·6H ₂ O	[EMIM]Cl	120	4	9.6
11	NiCl ₂	[EMIM]Cl	120	2	6.5
12	NiCl ₂	[EMIM]Cl	120	4	6.1
13	CuCl ₂	[EMIM]Cl	120	2	12.8
14	CuCl ₂	[EMIM]Cl	120	4	9.5
15	ZnCl ₂	[EMIM]Cl	120	2	14.8
16	ZnCl ₂	[EMIM]Cl	120	4	6.0

[129] 실시예 3 : 듀얼 촉매 시스템

[130] 상기의 실험결과로부터 반응온도를 120 °C로 고정하고, 2개의 금속촉매를 동시에 사용하여 셀룰로오스의 HMF 전환반응을 수행하였다. 반응은 2시간 동안 수행하였다. 흥미롭게도 단일 금속촉매를 사용하였을 때와 비교하여 2개의 촉매를 동시에 사용하였을 때 반응 수율이 상당히 증가함을 알 수 있었다. 특히 각각 크롬(Cr(II))과 루테튬(Ru(III)) 금속을 포함하는 금속촉매를 조합하여 사용하였을 때, HMF를 약 60% 수율로 얻을 수 있었다. 그러나, 반응시간을 4시간으로 늘렸을 때 오히려 수율이 감소함을 확인할 수 있었다. 결과는 <표 3>에 정리하였다.

[131] 표 3

[Table 3]

듀얼 촉매 시스템

순번	금속촉매 1	금속촉매 2	용매	온도 (°C)	시간 (h)	수율 (%)
1	CrCl ₂	FeCl ₂	[EMIM]Cl	120	2	48.0
2	CrCl ₂	FeCl ₂	[EMIM]Cl	120	4	40.2
3	CrCl ₂	FeCl ₃	[EMIM]Cl	120	2	43.3
4	CrCl ₂	FeCl ₃	[EMIM]Cl	120	4	32.0
5	CrCl ₂	CuCl ₂	[EMIM]Cl	120	2	37.1
6	CrCl ₂	CuCl ₂	[EMIM]Cl	120	4	39.8
7	CrCl ₂	RuCl ₃	[EMIM]Cl	120	2	59.1
8	CrCl ₂	RuCl ₃	[EMIM]Cl	120	4	35.0

[132]

[133] 실시에 4: 듀얼 촉매 시스템에서의 촉매 조성비 효과

[134] 듀얼 촉매 시스템에서 가장 좋은 성능을 보인 크롬과 루테튬의 조성비를 최적화하기 위하여 조성비(당량비)를 달리하여 HMF 수율을 측정하였다. 그 결과, 크롬과 루테튬의 조성비율이 4:1일 때 가장 좋은 수율을 나타내었다. 각 조성비에 대한 실험결과는 <표 4>에 정리하였다.

[135] 표 4

[Table 4]

듀얼 촉매 시스템에서의 촉매조성비 효과

순번	금속촉매 1	금속촉매 2	조성비	용매	온도 (°C)	시간 (h)	수율 (%)
1	CrCl ₂	RuCl ₃	10:1	[EMIM]Cl	120	2	37.6
2	CrCl ₂	RuCl ₃	6:1	[EMIM]Cl	120	2	51.3
3	CrCl ₂	RuCl ₃	5:1	[EMIM]Cl	120	2	53.1
4	CrCl ₂	RuCl ₃	4:1	[EMIM]Cl	120	2	59.6
5	CrCl ₂	RuCl ₃	3:1	[EMIM]Cl	120	2	54.6
6	CrCl ₂	RuCl ₃	2:1	[EMIM]Cl	120	2	53.6
7	CrCl ₂	RuCl ₃	1:1	[EMIM]Cl	120	2	54.2
8	CrCl ₂	RuCl ₃	1:2	[EMIM]Cl	120	2	34.1
9	CrCl ₂	RuCl ₃	1:3	[EMIM]Cl	120	2	31.2
10	CrCl ₂	RuCl ₃	1:4	[EMIM]Cl	120	2	28.5

[136]

[137] 실시예 5: 3-촉매 시스템

[138] 3-촉매 시스템에 대한 실험을 수행하였다. 상기의 실험결과를 토대로 크롬과 루테튬, 크롬과 철, 크롬과 구리의 듀얼 촉매에 추가로 망간, 구리, 아연 금속촉매를 적용하였다. 반응온도는 120 °C로 고정하였고, 반응은 2시간 동안 수행하였다. 크롬/철/망간을 사용하였을 때 가장 우수한 HMF 수율을 얻을 수 있었으나, 듀얼촉매시스템보다 좋지 못한 결과를 나타내었다. 3-촉매 시스템에 대한 결과는 <표 5>에 정리하였다.

[139] 표 5

[Table 5]

촉매 시스템

순번	금속촉매 1	금속촉매 2	금속촉매 3	용매	온도 (°C)	시간 (h)	수율 (%)
1	CrCl ₂	FeCl ₂	MnCl ₂	[EMIM]Cl	120	2	38.0
2	CrCl ₂	FeCl ₂	CuCl ₂	[EMIM]Cl	120	2	31.1
3	CrCl ₂	FeCl ₂	ZnCl ₂	[EMIM]Cl	120	2	37.3
4	CrCl ₂	CuCl ₂	MnCl ₂	[EMIM]Cl	120	2	31.5
5	CrCl ₂	CuCl ₂	ZnCl ₂	[EMIM]Cl	120	2	29.4
6	CrCl ₂	RuCl ₃	FeCl ₂	[EMIM]Cl	120	2	32.7
7	CrCl ₂	RuCl ₃	MnCl ₂	[EMIM]Cl	120	2	33.3
8	CrCl ₂	RuCl ₃	CuCl ₂	[EMIM]Cl	120	2	22.7
9	CrCl ₂	RuCl ₃	ZnCl ₂	[EMIM]Cl	120	2	32.8

[140] 결론적으로, 목질계 바이오매스로부터 금속촉매 전환반응을 통해 추출된 셀룰로오스로부터 직접 HMF를 우수한 수율로 제조할 수 있음을 확인하였다. 특히, [EMIM]Cl 이온성 용매 상에서 Cr(II):Ru(III)=4:1 조성비의 금속촉매를 사용하고, 반응온도 120 °C로 2시간 동안 반응시킬 경우, 59.1%의 수율로 HMF를 제조할 수 있었다.

[141] 다음으로, 본 발명의 푸르푸랄 유도체의 제조방법의 제 2실시예에 대한 실험결과는 다음과 같다.

[142] 먼저, 다양한 목질계 바이오매스 공급원을 대상으로 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스 함량에 대한 성분분석을 수행하여 얻은 결과는 이하 <표 6>과 같다.

[143] 표 6

[Table 6]

목질계 바이오매스 공급원	영문명	구성성분			
		셀룰로오스	헤미셀룰로오스	리그닌	재
벼짚	rice straw	35.0	25.0	12.0	-
보리짚	barley straw	37.0	22.2	-	-
밀짚	wheat straw	38.2	21.2	23.4	-
트리티케일	triticale	35.8	24.3	21.9	7.4
유채대	rape stem	31.2	17.2	20.5	6.5
억새	grass	39.7	26.4	24.3	2.4
갈대	reed	40.0	22.0	26.1	5.2
파티클보드	MDF board	33.2	12.1	32.2	1.1
폐지	waste paper	63.9	10.4	1.5	11.5
커피빈 잔유물	coffee bean residue	5.9	37.4	41.6	0.4

[144]

[145] 실시예

[146] 튜블러 타입의 반응기 안에 금속촉매인 RuCl_3 와 CrCl_2 (당량비 1:4, 당량합: 기질의 10 mol%), 용매인 이온성액체, $[\text{EMIM}]\text{Cl}$ (500 mg)를 넣고, 혼합액을 90 °C로 가열한 후 30분 동안 교반하였다. 혼합액을 실온으로 감온한 후 혼합액에 상기 표I에 제시된 목질계 바이오매스 원료물질 (각 50 mg)를 넣은 후 120 °C로 재가열하여 700 rpm으로 2 시간동안 교반하였다. 반응 종결 후 각각의 반응기를 실온으로 감온하고 HPLC 등급 증류수로 희석한 후 HPLC 분석을 수행하여 수율을 측정하였다.

[147] 시료는 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC) (Agilent 1200 series)상에서 C18 역상 컬럼을 통해 분리하여 UV검출기 (280nm)로 피크면적을 측정을 구하고, 미리 구한 HMF 응답인자를 통해 수율을 역산하였다. 이 때 HPLC는 도 3과 같은 양상을 나타내며, 각각의 피크는 HMF와 2-푸르푸랄로 확인되었다. HPLC 분석결과, 상기 전환반응조건 하에서 각 목질계 바이오매스 원료물질로부터 생성된 HMF와 2-푸르푸랄의 수율은 도 4 및 도 5와 같았다.

[148] 즉, 본 실험을 통해, 본 발명의 실시예에 의하면, 단일 반응기내에서 목질계 바이오매스 원료물질이 푸르푸랄유도체로 효과적으로 전환됨을 확인하였을 뿐만 아니라, 그 수율이 매우 우수함을 확인할 수 있었다.

[149]

산업상 이용가능성

- [150] 본 발명은 다종의 금속촉매를 최적의 반응조건하에서 사용함으로써, 별도의 단당화과정 등이 없이도, 단일공정으로 푸르푸랄 유도체로 전환할 수 있어, 공정비용을 현저히 절감할 수 있는 목질계 바이오매스 원료물질로부터 푸르푸랄 유도체를 제조하기 위한 금속촉매조성물 및 이를 이용한 푸르푸랄 유도체의 제조방법에 관한 것으로, 산업상 이용이 가능하다.

청구범위

- [청구항 1] 목질계 바이오매스 원료물질로부터 푸르푸랄 유도체를 직접 제조하기 위한 금속촉매조성물에 있어서,
MXn 또는 MXn·H₂O를 포함하여 이루어지며,
상기 M은 금속원소이고, 상기 X는 할로젠 원소, 트리플레이트, 노나플레이트, 메실레이트, 토실레이트 또는 디아조늄으로 이루어진 작용기 중 어느 하나이며, 상기 n은 1 내지 3인 것을 특징으로 하는 목질계 바이오매스 원료물질로부터 푸르푸랄 유도체를 제조하기 위한 금속촉매조성물
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 목질계 바이오매스 원료물질 100몰%에 대하여, 상기 MXn 또는 MXn·H₂O는 1 내지 20몰%를 포함하는 것을 특징으로 하는 목질계 바이오매스 원료물질로부터 푸르푸랄 유도체를 제조하기 위한 금속촉매조성물
- [청구항 3] 제 1항에 있어서,
상기 금속원소는 망간(Mn), 니켈(Ni), 철(Fe), 크롬(Cr), 구리(Cu), 코발트(Co), 루테튬(Ru), 주석(Sn), 아연(Zn), 알루미늄(Al), 세륨(Ce), 란탄(La), 네오디뮴(Nd), 스칸듐(Sc), 이테르븀(Yb) 또는 인듐(In) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 목질계 바이오매스 원료물질로부터 푸르푸랄 유도체를 제조하기 위한 금속촉매조성물
- [청구항 4] 루테튬 및 크롬을 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 목질계 바이오매스 원료물질로부터 푸르푸랄 유도체를 제조하기 위한 금속촉매조성물
- [청구항 5] 제 4항에 있어서,
상기 루테튬 100중량부에 대하여, 상기 크롬은 300 내지 500중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 목질계 바이오매스 원료물질로부터 푸르푸랄 유도체를 제조하기 위한 금속촉매조성물
- [청구항 6] 제 1항 또는 제 4항에 있어서,
용매를 더 포함하며, 상기 용매는 이온성 용매 또는 비양자성(aprotic) 극성용매 중 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 목질계 바이오매스 원료물질로부터 푸르푸랄 유도체를 제조하기 위한 금속촉매조성물
- [청구항 7] 제 6항에 있어서,
상기 이온성 용매는 에틸메틸이미다졸리움 클로라이드([EMIM]Cl), 에틸메틸이미다졸리움

- 브로민([EMIM]Br) 또는 에틸메틸이미다졸리움 요오드([EMIM]I) 중 적어도 하나이며, 상기 비양자성 극성용매는 디메틸아세트아미드 (dimethylacetamide) 디메틸술폭시드 (dimethyl sulfoxide), 다이메틸폼아마이드 (Dimethylformamide), 헥사메틸포스포로트리아미드, N-메틸피롤리돈, 테트라히드로푸란(THF) 또는 γ -부티로락 중 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 목질계 바이오매스 원료물질로부터 푸르푸랄 유도체를 제조하기 위한 금속촉매조성물
- [청구항 8] 목질계 바이오매스로부터 셀룰로오스를 추출하는 전처리단계; 및 상기 셀룰로오스와, MX_n 또는 $MX_n \cdot H_2O$ (M은 금속원소이고, X는 할로젠 원소 또는 트리플레이트, 노나플레이트, 메실레이트, 토실레이트 또는 디아조늄으로 이루어진 작용기 중에서 선택되며, n은 1 내지 3이다)로 표현되는 금속촉매를 용매 내에서 촉매전환반응시켜 푸르푸랄 유도체를 제조하는 반응단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 푸르푸랄 유도체의 제조방법
- [청구항 9] 제 8항에 있어서, 상기 금속촉매는, 상기 금속원소(M)가 Cr(II)인 금속촉매와 상기 금속원소(M)가 Ru(III)인 금속촉매 중 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 푸르푸랄 유도체의 제조방법
- [청구항 10] 제 9항에 있어서, 상기 금속원소 Cr(II)을 포함하는 금속촉매와, 상기 금속원소 Ru(III)을 포함하는 금속촉매의 당량비는, 1:1 내지 5:1인 것을 특징으로 하는 푸르푸랄 유도체의 제조방법
- [청구항 11] 제 8항에 있어서, 상기 용매에 대한 상기 셀룰로오스의 비율은, 50 내지 500g/L인 것을 특징으로 하는 푸르푸랄 유도체의 제조방법
- [청구항 12] 제 8항에 있어서, 상기 반응단계에서, 반응온도는, 100 내지 150°C이며, 반응시간은 1 내지 5시간인 것을 특징으로 하는 푸르푸랄 유도체의 제조방법
- [청구항 13] 금속촉매와 용매를 혼합하여 혼합물을 제조하는 혼합단계; 상기 혼합물을 가열하는 가열단계; 상기 혼합물에 목질계 바이오매스 원료물질을 첨가하여 반응물을 제조하는 첨가단계; 및 상기 반응물을 가열하여 반응시키는 반응단계;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 푸르푸랄 유도체의 제조방법
- [청구항 14] 제 13항에 있어서, 상기 혼합단계에서, 상기 금속촉매는 MX_n 또는 $MX_n \cdot H_2O$ 로 이루어지며, 상기 M은 금속원소이고, 상기 X는 할로젠 원소,

- 트리플레이트, 노나플레이트, 메실레이트, 토실레이트 또는 디아조늄으로 이루어진 작용기 중 어느 하나이며, 상기 n은 1 내지 3인 것을 특징으로 하는 푸르푸랄 유도체의 제조방법
- [청구항 15] 제 14항에 있어서,
상기 혼합단계에서, 상기 금속원소는 망간(Mn), 니켈(Ni), 철(Fe), 크롬(Cr), 구리(Cu), 코발트(Co), 루테튬(Ru), 주석(Sn), 아연(Zn), 알루미늄(Al), 세륨(Ce), 란탄(La), 네오디뮴(Nd), 스칸듐(Sc), 이테르븀(Yb) 또는 인듐(In) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 푸르푸랄 유도체의 제조방법
- [청구항 16] 제 13항에 있어서,
상기 혼합단계에서, 상기 금속촉매는 루테튬 및 크롬을 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 푸르푸랄 유도체의 제조방법
- [청구항 17] 제 16항에 있어서,
상기 루테튬 100중량부에 대하여, 상기 크롬은 300 내지 500중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 푸르푸랄 유도체의 제조방법
- [청구항 18] 제 16항에 있어서,
상기 혼합단계에서, 상기 용매는 이온성 용매 또는 비양자성(aprotic) 극성용매 중 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 푸르푸랄 유도체의 제조방법
- [청구항 19] 제 18항에 있어서,
상기 이온성 용매는 에틸메틸이미다졸리움 클로라이드([EMIM]Cl), 에틸메틸이미다졸리움 브로민([EMIM]Br) 또는 에틸메틸이미다졸리움 요오드([EMIM]I) 중 적어도 하나이며, 상기 비양자성 극성용매는 디메틸아세트아미드 (dimethylacetamide) 디메틸설폭시드 (dimethyl sulfoxide), 다이메틸폼아마이드 (Dimethylformamide), 헥사메틸포스포트리아미드, N-메틸피롤리돈, 테트라히드로퓨란(THF) 또는 γ -부티로락 중 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 푸르푸랄 유도체의 제조방법
- [청구항 20] 제 13항에 있어서,
상기 가열단계에서, 가열온도는 60 내지 100°C인 것을 특징으로 하는 푸르푸랄 유도체의 제조방법
- [청구항 21] 제 13항에 있어서,
상기 첨가단계에서, 상기 목질계 바이오매스 원료물질은 셀룰로오스 또는 헤미셀룰로오스 중 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 푸르푸랄 유도체의 제조방법
- [청구항 22] 제 13항에 있어서,

[청구항 23]

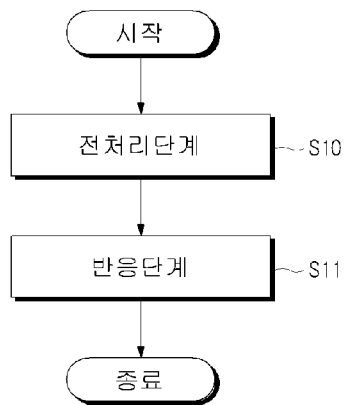
상기 첨가단계에서, 상기 반응물은, 상기 목질계 바이오매스 원료물질 100몰%에 대하여, 상기 금속촉매는 1 내지 20몰%를 포함하는 것을 특징으로 하는 푸르푸랄 유도체의 제조방법 제 13항에 있어서,

[청구항 24]

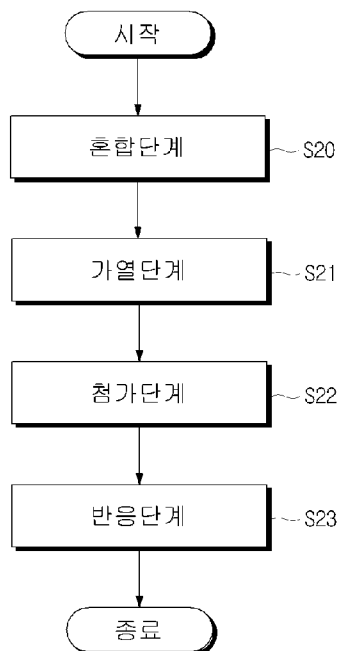
상기 첨가단계에서, 상기 목질계 바이오매스 원료물질은, 상기 용매 1L에 대하여, 50 내지 500g을 포함하는 것을 특징으로 하는 푸르푸랄 유도체의 제조방법 제 13항에 있어서,

상기 반응단계에서, 반응온도는 100 내지 200°C이며, 반응시간은 1 내지 4시간인 것을 특징으로 하는 푸르푸랄 유도체의 제조방법

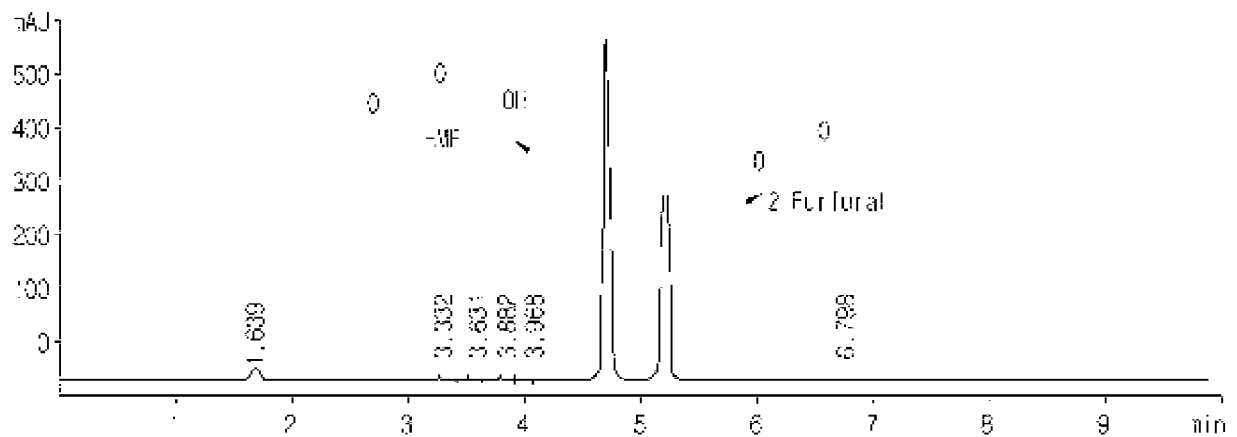
[Fig. 1]



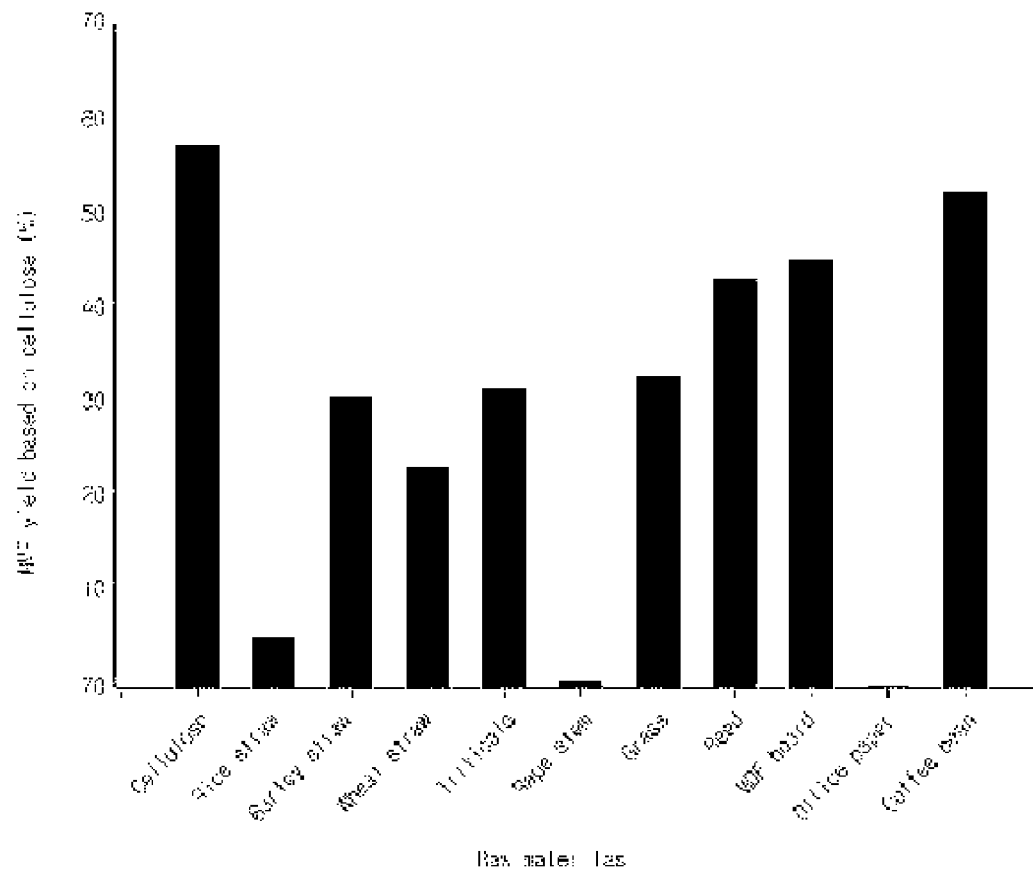
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Fig. 5]

