(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0059363
(43) 공개일자 2023년05월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 21/18 (2006.01) *B01J 35/10* (2006.01)
C01B 32/318 (2017.01) *C07C 55/14* (2006.01)
C07D 201/02 (2006.01) *C08G 69/14* (2006.01)
C08G 69/28 (2006.01) *C08H 7/00* (2011.01)
C08K 3/36 (2006.01) *C08L 95/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 21/18 (2013.01)
B01J 35/1047 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0143454
(22) 출원일자 2021년10월26일
심사청구일자 2021년10월26일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
안광진
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
이준경
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
특허법인태백

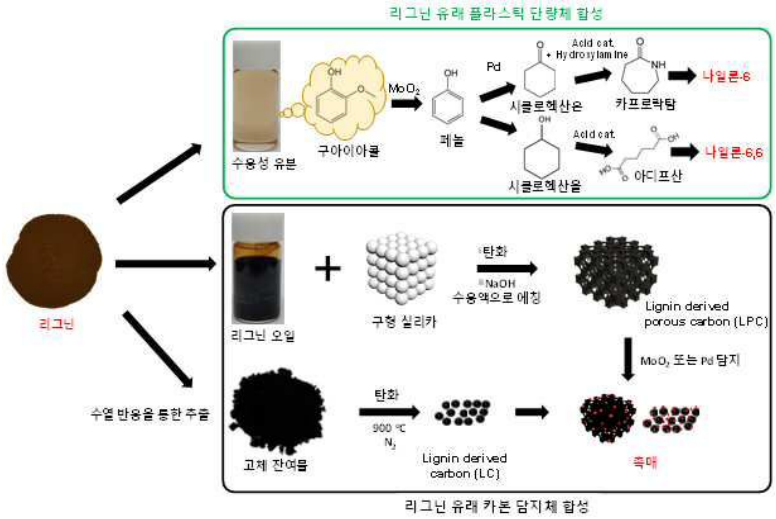
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **리그닌을 이용한 고분자 단량체의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 펄프 생산과 바이오 연료 생산 시에 발생하는 부산물인 리그닌을 수열 반응하여 생성된 모든 물질을 플라스틱 전구체인 고분자 단량체를 제조하는 방법에 관한 것이다. 상기 고분자 단량체의 제조방법은 리그닌 분해반응을 통해 생성된 액체상의 수용성 유분으로부터 구아이아콜을 추출하고 잔여 리그닌 오일 및 고체 잔여물에서 얻어진 생성물을 변환시켜 탄소구조체를 제조하고, 상기 탄소구조체에 금속을 담지시킨 촉매를 이용하여 구아이아콜로부터 나일론의 단량체인 카프로락탐 및 아디프산을 생성하고, 이를 통해 산업에서 배출되는 폐리그닌을 촉매담지체 및 플라스틱 생성 전구물질로 100% 활용하는 방법을 제시한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C01B 32/318 (2017.08)
C07C 55/14 (2013.01)
C07D 201/02 (2013.01)
C08G 69/14 (2013.01)
C08G 69/28 (2013.01)
C08H 6/00 (2013.01)
C08K 3/36 (2013.01)
C08L 95/005 (2013.01)
Y02P 20/30 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711132575
과제번호 2017M1A2A2087630
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 기후변화대응기술개발(R&D)
연구과제명 바이오·화학 융복합 기술을 이용한 리그닌의 선택적 해중합을 통한 분해 중간체 생산 원천기술 개발
기 여 율 2/4
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2021.01.20 ~ 2022.01.19
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711135278
과제번호 2020R1A5A1019631
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 집단연구지원(R&D)
연구과제명 미세플라스틱 대응 화공/바이오 융합 공정 연구센터
기 여 율 1/4
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2021.06.01 ~ 2022.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711128583
과제번호 2021R1A2C2006713
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명 단일반응기 기반 액상유기수소운반체(LOHC)의 수소화/탈수소화 양방향 촉매공정 기술개발
기 여 율 1/4
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2021.03.01 ~ 2022.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

리그닌으로부터 수용성 유분, 리그닌 오일, 고체잔여물을 추출하는 단계(제1 단계);

상기 리그닌 오일 및 고체잔여물 중 어느 하나 이상을 이용하여 탄소구조체를 제조하는 단계(제2 단계);

상기 제조된 탄소구조체와 금속 전구체를 혼합하여 촉매를 제조하는 단계(제3 단계); 및

상기 수용성 유분과 상기 제조된 촉매를 이용하여 고분자 단량체를 제조하는 단계(제4 단계)를 포함하는 고분자 단량체의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 리그닌은 추출된 리그닌 및 폐리그닌으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 고분자 단량체의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 제1 단계는 리그닌을 촉매 및 제1 용매와 혼합한 혼합물을 200~400℃의 온도에서 30분~2시간 동안 수열반응을 통해 수용성 유분, 리그닌 오일 및 고체잔여물을 추출하는 것을 특징으로 하는 고분자 단량체의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 제2 단계는 상기 리그닌 오일 및 실리카를 제2 용매에 용해시킨 용액을 건조시켜 실리카-리그닌 복합체를 제조하는 단계; 및

상기 실리카-리그닌 복합체를 600~1200℃에서 1~5시간 동안 탄화시켜 탄소구조체를 제조하는 단계를 포함하는 고분자 단량체의 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 제조된 탄소구조체는 다공성 탄소구조체이고,

상기 다공성 탄소구조체의 기공 총 부피는 2 내지 50 cm^3/g인 것을 특징으로 하는 고분자 단량체의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 제2 단계는 상기 고체잔여물을 600~1200℃에서 1~5시간 동안 탄화시켜 탄소구조체를 제조하는 단계를 포함하는 고분자 단량체의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 제3 단계는 상기 탄소구조체와 금속 전구체를 2~20:1의 질량비율로 증류수에 용해시킨 후 30~100℃의 온도로 건조하여 수행하고,

상기 금속 전구체는 금속염 및 금속산화물의 구조를 갖는 몰리브덴, 텅스텐, 바나듐, 팔라듐, 플래티늄, 로듐,

루테늄, 이리듐, 망간, 철, 코발트, 니켈로 군에서 선택되는 1종 이상의 금속의 전구체인 것을 포함하는 고분자 단량체의 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 제4 단계는 상기 수용성 유분과 상기 제조된 촉매를 혼합하여 10~50 bar의 수소 압력 하에서 300~1000 rpm의 속도로 교반시켜 페놀을 제조하는 단계;

상기 제조된 페놀을 금속 촉매와 혼합하여 3~10 bar의 수소 압력 하에서 300~1000 rpm의 속도로 교반시킨 후 50~100℃에서 1~5시간 동안 반응시켜 고리형 탄화수소 화합물을 제조하는 단계; 및

상기 제조된 고리형 탄화수소 화합물과 산 촉매를 이용하여 고분자 단량체를 제조하는 단계를 포함하는 고분자 단량체의 제조방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 수용성 유분과 상기 제조된 촉매는 0.5~1.5:1의 질량비율로 혼합한 것을 특징으로 하는 고분자 단량체의 제조방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 제조된 고분자 단량체는 카프로락탐 및 아디프산으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 고분자 단량체의 제조방법.

청구항 11

제 8 항에 있어서,

상기 산 촉매는 트리플루오로아세트산, 질산 및 보론 트리플루오라이드 디에틸에테레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 고분자 단량체의 제조방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 수용성 유분은 구아이아콜 및 크레졸로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 고분자 단량체의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리그닌의 수열 반응을 통해 얻어진 생성물을 이용하여 나일론을 생산하는 공정에 이용하는 고분자 단량체의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리그닌은 목재의 15-35%를 구성하는 바이오매스의 주요 구성성분으로 방향족 물질이 풍부한 바이오폴리머이다. 바이오매스에서 얻는 리그닌은 추출방법에 따라 다른 구성성분 및 첨가물을 갖는다. 리그닌을 순수하게 추출하여 천연리그닌을 얻을 수 있지만, 산업적으로 펄프공정 및 바이오매스 연료추출 등 활용 후 남겨지는 폐자원으로 분류 및 회수되어 대부분 열원으로 태워지고 일부만 재생된다. 제지 생산 과정에서 백색의 펄프를 생산하기 위해 리그닌과 헤미셀룰로오스는 제거되는데, 이에 주로 이용되는 기술이 크래프트 펄핑 (kraft pulping) 공정이다. 이 공정은 펄프 생산공정에서 약 90%를 차지하는데, 수산화나트륨 및 황화나트륨의 용액을 이용하여 150-180℃ 에서 목재를 증해처리하여 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 그리고 리그닌 사이의 결합을 끊는다. 분리된 셀룰로오스는 펄프로 이용되며, 나머지 헤미셀룰로오스와 리그닌은 흑액으로 분리되는데 흑액을 처리하여 분리한

리그닌을 크래프트 리그닌 (kraft lignin)이라고 한다. 하지만 크래프트 리그닌은 자연 상태의 리그닌에 비해 해중합(depolymerization)하기 쉬운 C-O 결합이 적고 해중합이 어려운 C-C 결합을 다량 포함하고 있어 고부가가치 화학 소재로 전환하는 데에 어려움이 있다. 또한 바이오매스를 이용한 바이오연료 생산과정에서 황산처리와 가수분해를 통해 리그닌을 제거하는 과정을 거치게 되는데, 이렇게 산처리 과정을 거친 리그닌인 클라손 리그닌 (Klason lignin) 역시 해중합이 어렵고, 강산을 다량으로 포함하고 있어 활용도가 떨어지는 폐기물로써 처리하는 데에 어려움이 있다.

[0003] 리그닌은 다양한 방향족 화합물이 결합하여 생성된 고분자로서, 이를 활용한 방향족 단량체 생산기술개발이 많이 진행되었다. 리그닌을 고부가가치 화합물로 전환하기 위해 다양한 해중합 공정이 연구되어 왔다. 초임계수 혹은 초임계 알코올을 활용한 해중합, 염기-촉매 해중합 (base-catalyzed depolymerization), 산화 해중합 (oxidative depolymerization), 촉매와 고압의 수소를 이용한 수소 첨가 분해(hydrocracking)을 통해 방향족 화합물을 생산할 수 있다. 하지만 상기 기술로 해중합을 수행하여도 (1) 리그닌이 가진 단단한 C-C 결합으로 인해 단량체의 수율이 낮고, (2) 리그닌이 다양한 결합을 가지는 탓에 비선택적 해중합이 일어나서 생성물의 선택도가 낮다. 그렇기에 선택성 높은 단량체를 생산하기 위해서는 해중합공정 외에도 분리/정제/추출 등 다양한 공정이 추가되어야 하기에 이러한 방법은 경제성이 떨어지는 단점이 있다.

[0004] 리그닌을 효소 및 촉매공정을 이용하여 단량체로 분해하여 전환하는 연구 뿐 아니라 탄소소재로 전환하려는 기술도 상당수 개발되었다. 선행연구에서는 펄핑 공정 후 생성되는 흑액에서 리그닌을 추출하여 다공성 활성탄을 비롯한 다양한 탄소구조체(carbon structured material)를 제조한 예를 살펴볼 수 있다. 하지만 열분해 (pyrolysis) 및 수열탄화 (hydrothermal carbonization) 반응을 거쳐 제조된 탄소생성물은 비표면적이 작고 탄소의 형상을 제어하기 어려운 단점이 있어 고품질 탄소의 제조 및 활용에 제한이 있다.

[0005] 산업적으로 펄프제조 및 바이오연료를 위한 공정을 통해 폐리그닌이 상당한 양으로 배출되고 있지만 리그닌에 다량의 오염물질이 포함되어 있고, 그 복잡한 구조 때문에 고부가가치 화합물로 업그레이드 기술이 매우 제한적이어서 이에 대한 기술개발이 시급하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 10-2157512(2020.09.18. 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 리그닌으로부터 추출한 물질을 이용하여 촉매를 제조하고, 상기 촉매와 리그닌으로부터 추출한 방향족 화합물을 이용하여 플라스틱 전구체를 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 리그닌으로부터 수용성 유분, 리그닌 오일, 고체잔여물을 추출하는 단계(제1 단계); 상기 리그닌 오일 및 고체잔여물 중 어느 하나 이상을 이용하여 탄소구조체를 제조하는 단계(제2 단계); 상기 제조된 탄소구조체와 금속 전구체를 혼합하여 촉매를 제조하는 단계(제3 단계); 및 상기 수용성 유분과 상기 제조된 촉매를 이용하여 고분자 단량체를 제조하는 단계(제4 단계)를 포함하는 고분자 단량체의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0009] 본 발명은 리그닌을 수열 반응을 통해 얻은 수용성 유분, 리그닌 오일, 고체잔여물을 이용하여 나일론을 생산하기 위한 고분자 단량체를 제조하여 리그닌을 방향족 화합물로부터 단량체로 전환하는 데에 중요한 촉매를 제조할 수 있고, 리그닌 폐기물을 100% 활용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 본 발명에 따른 고분자 단량체의 제조방법의 전체 모식도로서, 리그닌으로부터 카본 담지체를 합성하는

과정 및 리그닌 유래 나일론 단량체 제조공정이다.

도 2는 본 발명의 제1 단계에서 리그닌의 수열반응을 통해 수용성 유분, 리그닌 오일, 고체 잔여물로 분리하는 단계를 나타낸 모식도이다.

도 3은 본 발명의 다공성 탄소구조체(리그닌 유래 다공성 탄소, lignin-derived porous carbon; LPC)를 제조하기 위한 나노주형 (nanocasting) 방법을 나타낸 개략도이다.

도 4는 크래프트 리그닌과 클라손 리그닌의 핵자기공명에 의한 13C-1H heteronuclear single quantum coherence experiment by nuclearmagnetic resonance (HSQC NMR) 결과이다.

도 5는 리그닌으로부터 생성된 다공성탄소(LPC) 및 리그닌 유래 탄소(lignin-derived carbon; LC)의 주사전자현미경 (scanning electron microscopy, SEM) 이미지이다.

도 6은 다양한 탄소지지체에 10 wt% MoO_2를 담지한 촉매와 1 wt% Pd를 담지한 촉매의 X-선 회절 (X-ray diffraction, XRD) 분석 결과이다.

도 7은 LPC에 10 wt% MoO_2을 담지한 촉매와 1 wt% Pd을 담지한 촉매의 주사투과전자현미경 (scanning transmission electron microscopy, STEM) 및 에너지분산형 분광스펙트럼 (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)의 원소분석 이미지이다.

도 8은 다양한 탄소지지체에 10 wt% MoO_2를 담지한 촉매의 투과전자현미경 (transmission electron microscopy, TEM) 이미지이다.

도 9은 다양한 탄소지지체에 1 wt% Pd을 담지한 촉매의 TEM 이미지이다.

도 10은 10 wt% MoO_2가 담지된 탄소촉매의 구아이아콜의 수첨탈산소화 (hydrodeoxygenation; HDO) 반응결과이다.

도 11은 리그닌 유래 수용성 유분을 MoO_2/LPC 촉매 존재 하 수첨탈산소화 촉매반응한 결과이다.

도 12는 1 wt% Pd가 담지된 탄소촉매의 페놀의 수소화반응 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 이하, 본 발명에 대해 상세하게 서술한다.

[0012] 본 발명의 목적은 순수하게 추출된 리그닌 뿐만 아니라 산업적 공정에서 배출된 폐리그닌으로부터 (1) 탄소물질을 분리하여 고표면적 탄소구조체를 제조하며, (2) 리그닌 유래 구아이아콜을 추출하는 기술 및 (3) 구아이아콜로부터 카프로락탐, 아디프산을 포함한 나일론 원료를 생산하는 촉매전환공정을 제공하는 데에 있다.

[0013] 또한, 본 발명의 특징은 리그닌을 100%로 활용하는 기술로 리그닌으로부터 추출된 탄소는 리그닌 유래 방향족 추출물을 나일론 고분자의 원료물질인 카프로락탐/아디프산을 제조하는 촉매공정의 촉매물질 재료로 응용하여 폐기물을 획기적으로 억제할 수 있다는 점이다.

[0014] 본 발명을 통해 리그닌으로부터 (1) 구아이아콜을 추출하는 기술, (2) 구아이아콜에서 카프로락탐 및 아디프산을 제조하는 촉매공정기술, 이에 필요한 (3) 촉매를 리그닌 잔여 추출물을 활용하여 제조하는 기술, (4) 리그닌으로부터 고표면적 다공성 탄소구조체를 제조하는 기술 등 폐리그닌을 촉매담지체 및 플라스틱 생성 전구물질로 100% 활용하는 방법을 제시한다.

[0016] 본 발명은 리그닌으로부터 수용성 유분, 리그닌 오일, 고체잔여물을 추출하는 단계(제1 단계); 상기 리그닌 오일 및 고체잔여물 중 어느 하나 이상을 이용하여 탄소구조체를 제조하는 단계(제2 단계); 상기 제조된 탄소구조체와 금속 전구체를 혼합하여 촉매를 제조하는 단계(제3 단계); 및 상기 수용성 유분과 상기 제조된 촉매를 이용하여 고분자 단량체를 제조하는 단계(제4 단계)를 포함하는 고분자 단량체의 제조방법을 제공한다.

[0017] 도 1은 본 발명에 따른 고분자 단량체의 제조방법을 나타낸 모식도이다. 구체적으로, 리그닌 오일과 고체 잔여물로부터 탄소구조체를 제조한 후 금속 또는 금속 산화물을 담지하여 촉매를 제조하고, 수용성 유분으로부터 구아이아콜을 추출한 후, 상기 제조한 촉매와 반응시켜 카프로락탐 및 아디프산을 제조하는 과정을 나타낸다.

[0018] 상기 제1 단계는 리그닌을 분해하여 리그닌으로부터 수용성 유분, 리그닌 오일 및 고체잔여물을 추출해내는 단계이다.

[0019] 구체적으로, 상기 제1 단계는 리그닌을 촉매 및 제1 용매와 혼합한 혼합물을200~400℃ 또는 250~350℃의 온도에서 30분~2시간 또는 30분~1시간 동안 수열반응을 통해 수용성 유분, 리그닌 오일 및 고체잔여물을 추출할 수 있다.

[0020] 상기 리그닌은 추출된 리그닌 및 폐리그닌으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함한다. 구체적으로, 상기 리그닌은 추출된 순수한 리그닌 또는 폐리그닌일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 리그닌은 파우더 형태로 분쇄된 폐리그닌일 수 있다.

[0021] 상기 제1 단계의 촉매는 탄산칼륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨 및 탄산칼슘, 탄산마그네슘 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하고, 상기 제1 용매는 물 또는 에탄올 및 기타 알코올을 포함할 수 있다. 구체적으로 촉매는 탄산칼륨일 수 있다. 상기 제1 용매는 물일 수 있다.

[0022] 상기 제1 단계에서 리그닌 및 촉매는 5~20 : 1 또는 10~15 : 1의 중량비율로 혼합할 수 있다.

[0023] 구체적으로 도 2에 나타낸 바와 같이, 상기 제1 단계는 수열반응을 거친 혼합물을 산 용액을 이용하여 pH 3 이하 또는 pH 2가 될 때까지 첨가하고 리그닌을 침전시킨 후, 침전된 리그닌을 필터에 걸러서 고체잔여물을 얻고, 걸러진 수용액을 유기용매를 이용하여 수용성 유분을 얻고, 상기 고체잔여물을 아세톤에 분산시킨 후 고체잔여물을 걸러내고 50~70℃로 가열하여 리그닌 오일을 추출할 수 있다. 이때, 산 용액은 염산이고, 유기용매는 톨루엔일 수 있다.

[0024] 상기 제2 단계는 리그닌 오일 및 고체잔여물을 이용하여 탄소구조체를 제조하는 단계이다. 구체적으로, 상기 제2 단계는 도 3에 나타낸 바와 같이 리그닌 오일과 실리카를 용해시켜 건조시킨 실리카-리그닌 복합체를 제조하고, 상기 실리카-리그닌 복합체를 탄화시킨 뒤 실리카를 에칭하여 탄소구조체를 제조할 수 있다.

[0025] 상기 제2 단계는 상기 리그닌 오일 및 실리카를 제2 용매에 용해시킨 용액을 건조시켜 실리카-리그닌 복합체를 제조하는 단계; 및 상기 실리카 리그닌 오일 복합체를 600~1200℃에서 1~5시간 동안 탄화시켜 탄소구조체를 제조하는 단계를 포함한다.

[0026] 상기 실리카-리그닌 복합체를 제조하는 단계는 구형의 실리카를 이용하고, 상기 리그닌 오일 및 실리카를 1 : 1~4의 중량비율로 제2 용매에 용해시킨 용액을 교반한 후 상온에서 완전히 건조시켜 실리카-리그닌 복합체를 제조할 수 있다.

[0027] 상기 탄소구조체를 제조하는 단계는 상기 실리카-리그닌 복합체를 질소 조건에서 1~5℃/min의 속도로 승온하여 600~1200℃ 또는 800~1000℃에서 1~5시간 또는 1~3시간 동안 탄화시켜 탄소구조체를 제조할 수 있다.

[0028] 상기 탄소구조체를 제조하는 단계는 탄화시킨 실리카-리그닌 복합체를 1~3M의 염기성 수용액에 넣고 50~100℃에서 1~2시간 동안 유지하여 실리카를 녹여내는 에칭 과정을 2~5 차례 반복하여 수행할 수 있다. 이러한 에칭 과정을 통해 실리카-리그닌 복합체로부터 실리카 구체를 제거할 수 있다.

[0029] 상기 리그닌 오일로부터 제조된 탄소구조체는 다공성 탄소구조체이고, 상기 다공성 탄소구조체는 리그닌 유래 다공성 탄소일 수 있고, 상기 다공성 탄소구조체의 기공 총 부피는 2 내지 50 cm^3/g 또는 2 내지 20 cm^3/g일 수 있다.

[0030] 또는 상기 제2 단계는 상기 고체잔여물을 질소 조건에서 1~5℃/min의 속도로 승온하여 600~1200℃ 또는 800~1000℃에서 1~5시간 또는 1~3시간 동안 탄화시켜 탄소구조체를 제조하는 단계를 포함한다.

[0031] 그런 다음, 상기 제조된 탄소구조체를 세척한 후 질산 수용액에 넣어 1~15시간 동안 교반한 후 물을 이용해 세척하는 과정을 추가로 포함할 수 있다. 이 과정을 통해 탄소구조체의 표면이 친수성을 나타내어, 탄소 표면에 금속 또는 금속산화물을 담지시키기 용이하도록 활성화시킬 수 있다.

[0032] 제3 단계는 상기 제조된 탄소구조체에 금속 또는 금속산화물을 결합시켜 촉매를 제조하는 단계이다.

[0033] 상기 제3 단계는 상기 탄소구조체와 금속 전구체를 2~20:1의 질량비율로 증류수에 용해시킨 후 30~200℃의 온도로 건조하여 촉매를 제조할 수 있다.

[0034] 상기 금속 전구체는 금속염 및 금속산화물의 구조를 갖는 몰리브덴, 텅스텐, 바나듐, 팔라듐, 플래티늄, 로듐, 루테늄, 이리듐, 망간, 철, 코발트, 니켈로 군에서 선택되는 1종 이상의 금속의 전구체를 포함한다.

구체적으로, 몰리브덴 헥사카르보닐, 염화몰리브덴산염, 산화몰리브덴암모늄, 메타바나딘산, 텅스텐암모늄, 염화몰리브덴, 염화텅스텐 염화바나늄, 염화팔라듐, 염화플래티늄, 염화로듐, 염화루테늄, 염화이리듐, 염화망간, 염화철, 염화코발트, 염화니켈, 질산팔라듐, 질산플래티늄, 질산로듐, 질산루테늄, 질산이리듐, 질산망간, 질산철, 질산코발트, 질산니켈 및 그 수화물 구조일 수 있다.

[0035] 상기 건조된 촉매는 파우더 형태로, 질소 조건에서 1~5℃/min 속도로 승온한 후 300~600℃에서 1~5시간 동안 열처리 및 수소 조건에서 1~5℃/min 속도로 승온한 후 500~800℃에서 1~5시간 동안 열처리 중 적어도 하나 이상의 열처리를 추가적으로 수행하여 탄소구조체 상에 금속 또는 금속 산화물을 담지시킬 수 있다.

[0036] 상기와 같이 본 발명의 탄소지지체는 산화몰리브데늄(MoO_2) 및 팔라듐 (Pd) 등의 금속 또는 금속산화물을 담지하여 각각 구아이아콜의 페놀전환 수첨탈산소화 촉매반응 및 페놀(phenol)의 사이클로헥사논(cyclohexanone)/사이클로헥산올(cyclohexanol) 전환 수소화 촉매반응으로 이용되어 높은 반응성 및 선택성을 나타낼 수 있다.

[0037] 상기 제4 단계는 리그닌 유래 촉매를 수용성 유분과 반응시켜 고분자 단량체를 제조하는 단계이고, 수용성 유분에 포함된 구아이아콜의 수첨탈산소화 반응; 페놀의 수소화 반응; 및 방향족 탄화수소의 전환 반응을 거쳐 고분자 단량체를 제조할 수 있다.

[0038] 상기 제4 단계는 상기 수용성 유분과 상기 제조된 촉매를 혼합하여 10~50 bar의 수소 압력 하에서 300~1000 rpm의 속도로 교반시켜 페놀을 제조하는 단계; 상기 제조된 페놀을 금속 촉매와 혼합하여 3~10 bar의 수소 압력 하에서 300~1000 rpm의 속도로 교반시킨 후 50~100℃에서 1~5시간 동안 반응시켜 고리형 탄화수소 화합물을 제조하는 단계; 및 상기 제조된 고리형 탄화수소 화합물과 산 촉매를 이용하여 고분자 단량체를 제조하는 단계를 포함한다.

[0039] 상기 제4 단계에서 제조된 고분자 단량체는 카프로락탐 및 아디프산으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함한다.

[0040] 상기 수용성 유분은 구아이아콜 및 크레오졸로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하고, 상기 수용성 유분은 구아이아콜일 수 있다.

[0041] 상기 페놀을 제조하는 단계는 수용성 유분에 포함된 구아이아콜의 수첨탈산소화 반응을 통해 구아이아콜로부터 페놀을 제조하는 단계이다.

[0042] 상기 수용성 유분과 상기 제조된 촉매는 0.5~1.5:1 또는 0.5~1.0:1의 질량비율로 혼합할 수 있다.

[0043] 상기 고리형 탄화수소 화합물을 제조하는 단계는 페놀의 수소화 반응을 통해 페놀로부터 사이클로헥산올 및 사이클로헥사논으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함한다.

[0044] 상기 고분자 단량체를 제조하는 단계는 산 촉매와 반응하여 방향족 탄화수소의 전환 반응을 통해 사이클로헥산올은 아디프산을 생성하고, 사이클로헥사논은 카프로락탐을 생성할 수 있다. 상기 아디프산은 나일론-6.6의 원료물질이고, 카프로락탐은 나일론-6의 원료물질이다.

[0045] 상기 고분자 단량체를 제조하는 단계는 상기 제조된 방향족 탄화수소 화합물 산 촉매와 혼합하여 50~200℃로 가열하여 카프로락탐 또는 아디프산을 제조할 수 있다.

[0046] 상기 산 촉매는 트리플루오로아세트산, 질산 및 보론 트리플루오라이드 디에틸에테레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함한다.

[0047] 구체적으로, 방향족 탄화수소 화합물이 사이클로헥사논인 경우, 사이클로헥사논과 산 촉매와 혼합하여 50~100℃로 가열한 후 히드록실아민과 3~5시간 동안 반응시켜 카프로락탐을 제조할 수 있다.

[0048] 또한, 사이클로헥사논에 하이드록실아민설페이트 혹은 하이드록실아민포스페이트와 반응시켜 사이클로헥사논 옥심을 생성시켜 이를 톨루엔 등의 용매로 추출하여 분리한 후 발연황산 (oleum)을 첨가하여 벤젠 등의 용매로 추출한 후 암모니아 처리를 하여 카프로락탐을 제조할 수 있다.

[0049] 방향족 탄화수소 화합물이 사이클로헥산올인 경우, 사이클로헥산올과 질산과 혼합하고 50~200℃로 가열하여 아디프산을 제조할 수 있다.

[0050] 이하에서는 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.

[0052] **<실시예 1> 수열반응을 이용한 리그닌 분해**

[0053] 폐리그닌에 해당하는 크래프트 리그닌은 펄프공정에서 배출된 리그닌 혹은 시그마-알드리치 사에서 구매한 별도의 처리 없는 리그닌을 사용했으며, 클라손 리그닌은 소나무를 분쇄하여 75%의 황산으로 처리한 후 가수분해 반응기를 통해 5탄당과 6탄당이 포함된 슈가성분 분리과정에서 배출된 리그닌을 사용하였다. 파우더 형태로 분쇄된 폐리그닌 20g과 촉매 역할을 해주는 K_2CO_3를 2g을 물 100 mL에 교반을 통해 최대한 분산시킨 후 (리그닌과 K_2CO_3의 질량비는 10:1), 300 mL 용량의 수열반응용 오토클레이브 반응기(autoclave reactor)에 넣는다. 반응기 안쪽을 질소를 이용해 퍼징한 후, 추가 기체 압력을 가하지 않고 반응기 내부 온도를 300 ℃로 승온한 다음, 40분 동안 유지한다. 반응 후 상온까지 식힌 반응기에서 회수한 용액에 염산을 pH가 약 2가 될 때까지 천천히 투입하면서 리그닌을 침전시킨다. 침전된 리그닌을 필터를 통해 거르면 거름종이 위에는 리그닌오일이 묻어있는 고체 잔여물이 남고, 필터를 빠져나간 수용액에는 수용성 유분이 포함되어 있다. 수용성 유분은 톨루엔과 같은 유기용매를 가지고 추출할 수 있다. 걸러진 수용액은 톨루엔 20 mL을 이용하여 수용성 유분을 먼저 추출한다. 가스크로마토그래피와 가스크로마토그래피-질량분석기를 통해 분석한 결과 약 40 mol%의 구아이아콜이 생성되었으며, 구아이아콜의 양을 적정한 결과 20 g의 산처리 리그닌에서 약 0.5 mmol의 구아이아콜을 얻을 수 있었으며, 질량으로 환산하면 약 0.06 g의 구아이아콜이 생산되었다. 리그닌 오일의 경우, 수용액을 거를 때 거름종이 위에 남는 고체 성분을 아세톤에 분산하여 유분을 추출한다. 이 현탁액을 필터하면 검정색의 액체를 얻을 수 있으며, 이 용액을 핫플레이트 위에서 약 55 ℃ 의 온도로 가열하여 아세톤을 증발시키면 끈적하게 굳은 리그닌 오일이 생성된다. 그리고 거름종이 위에 남은 고체는 분해되지 않은 리그닌으로써, 오븐에서 완전히 건조시킨 후 고체 잔여물로 리그닌 유래 탄소(LC) 제조 용도로 이용한다.

[0054] **<실시예 2> 리그닌 오일을 활용한 리그닌 유래 다공성탄소(lignin-derived porous carbon, LPC) 합성**

[0055] 균일한 크기를 갖는 실리카 구체(10g)와 약 4g의 리그닌 오일을 40 mL의 아세톤에 용해시킨 용액을 섞은 후 상온에서 완전 건조한다. 완전히 건조된 실리카-리그닌 오일 복합체는 질소 조건에서 2 ℃/min 속도로 승온하여 900 ℃에서 2시간 동안 탄화 과정을 거쳐서 탄소구조체로 만든 후, 2 M의 NaOH 수용액에 넣고 80 ℃ 오븐에서 1시간 정도 유지하여 실리카를 녹여내는 에칭(etching)과정을 4-5 차례 반복하여 실리카-탄소 복합체로부터 실리카 구체를 제거한다. 그 후, 증류수 (DI water)로 몇 차례 세척하여 LPC의 pH를 중성으로 낮추어 주면 적층된 구체가 제거된 형태의 다공성 탄소구조체인 LPC가 합성된다. 그리고 탄소 담지체의 표면을 친수성으로 만들기 위해 질산 처리를 진행한다. 질산 수용액을 LPC에 부어서 약 12시간동안 교반하여 준 후, 물을 이용해 세척하여 pH를 중성으로 맞추어준다. 이 과정을 통해 탄소 표면에 금속 또는 금속산화물을 담지시키기 용이한 상황으로 활성화시켜준다. 이렇게 생성된 LPC는 MoO_2 와 Pd을 담지하여 촉매로 이용된다.

[0056] **<실시예 3> 고체잔여물을 활용한 리그닌 유래 탄소(lignin-derived carbon; LC) 합성**

[0057] 건조한 고체 잔여물은 실시예 2의 LPC 합성 시와 동일하게 질소 조건에서 2 ℃/min 승온 속도로 900 ℃까지 승온한 후 2시간 동안 탄화과정을 진행한다. 그리고 막자사발 (mortar-pestle)을 활용해 좀 더 잘게 탄소생성물을 분쇄한다. 질산 수용액으로 탄소의 표면을 12시간 정도 산 처리한 후, pH를 중성으로 맞추기 위해 증류수로 세척하여 LC를 제조하였다.

[0058] **<실시예 4> 금속 입자를 카본 담지체에 담지한 촉매 합성**

[0059] 몰리브덴이 탄소지지체에 담지된 촉매를 제조하기 위해서 함침법을 이용하였다. 이 때에 활용한 탄소지지체는 AC, LC, LPC 총 3가지다. 탄소 대 몰리브덴 전구인 $(NH_4)6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$의 질량비를 5:1로 조절하면 약 10 wt%의 Mo 촉매를 합성할 수 있다. Mo 전구체를 소량의 증류수에 녹여서 이용하는데, 물의 양은 BET plot에서 나타난 기공 총 부피 값을 참고하여 결정한다 (표 1 참조).

표 1

[0060]

Catalyst	$S_{BET}(m^2/g)$	$V_P(cm^3/g)$	$D_P(nm)$
AC	868.1	0.7	3.1
LPC	626.0	3.4	21.5
LC	236.4	0.1	2.2

[0061] 탄소지지체 기공의 총 부피에 해당하는 양의 증류수에 $(NH_4)6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$를 용해한 후, 용액을 막자사발을 이용해 탄소지지체에 충분히 흡수시킨 후 60 ℃ 오븐에서 건조하였다. 건조된 파우더는 질소 조건에서 2 ℃/min 속도로 승온한 후 500 ℃ 온도에서 3시간 동안 열처리하였다. 이어서 4% 수소 조건에서 2 ℃/min 속도로 승온한 후 600 ℃ 온도로 3시간 동안 열처리하면 MoO_2가 카본 위에 담지된 촉매 3종을 완성할 수 있다 (MoO_2/LPC, MoO_2/LC, MoO_2/AC).

[0062] 팔라듐이 탄소지지체에 담지된 촉매를 만드는 과정은 이러하다. 1 wt% Pd에 해당하는 양의 $Pd(NO_3)_2\cdot xH_2O$를 아세톤에 녹인 후, 탄소지지체를 Pd 용액에 분산하여 24시간동안 밀봉된 상태로 교반한다. 그리고 뚜껑을 연 후 24시간동안 교반하여 아세톤을 증발시키면서 Pd 이온을 탄소지지체에 고르게 분산한다. 완전히 건조된 파우더를 4% 수소 조건에서 200 ℃까지 5 ℃/min 속도로 승온한 후, 200 ℃에서 4시간동안 유지한다.

[0063] **<실시예 5> 리그닌에서 추출한 구아이아콜을 활용한 카프로락탐 생산**

[0064] 리그닌의 수열반응으로 생성되는 수용액에서 톨루엔을 용매로 하여 추출한 수용성 유분은 약 40 mol%의 구아이아콜을 가지며, methylcyclohexane, xylene, creosol, 그리고 약간의 다환방향족 탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbons)를 포함한다. 다양한 탄소지지체를 활용해 합성한 MoO_2 촉매들의 활성을 비교하기 위해 구아이아콜 2 mmol을 20 mL의 톨루엔에 용해하고, 내부표준액(internal standard)으로 데케인(decane)을 첨가한 후 100 mL 스케일의 오토클레이브 반응기 내에서 촉매 반응을 진행해보았다. 각 촉매는 0.2 g씩 사용했으며, 수소로 반응기 내부를 퍼징한 후, 수소 압력을 30 bar 채운 후 약 600 rpm으로 용액을 교반시켰다. MoO_2 촉매는 구아이아콜에서 메톡실기를 상당히 선택적으로 제거하여 높은 선택도의 페놀을 얻을 수 있었으며, 페놀에 메틸기가 부착된 크레졸도 상당량 생산되는 것을 보여주었다. 그리고 구아이아콜의 하이드록실기가 제거된 에니솔도 적은 양이지만 생성되었고, 메톡실기와 하이드록실기가 모두 제거된 벤젠도 소량 생산되었다.

[0065] 생산된 페놀은 Pd 촉매를 활용해 KA-oil로 전환할 수 있다. KA-oil은 사이클로헥산올과 사이클로헥사논의 혼합물이다. 합성한 1 wt% Pd 촉매 0.2 g을 페놀 2 mmol과 증류수 20 mL을 용해한 수용액과 함께 100 mL 용량의 오토클레이브에 담은 후, 수소로 내부를 퍼징한 후 5 bar를 채우고 600 rpm으로 교반한다. 그리고 80 ℃로 승온한 후 3시간동안 반응을 진행하였다. 촉매 반응 경로를 보면 페놀이 중간생성물로 사이클로헥사논이 되었다가 시간이 흐름에 따라 최종생성물인 사이클로헥산올로 전환된다. 최대의 사이클로헥사논 수율를 얻기 위해서는 중간생성물에서 더 반응이 진행하기 전에 마무리되어야 하기에 고효율의 촉매로 단시간동안 촉매 반응을 진행해야 한다.

[0066] 이렇게 생산된 사이클로헥사논은 캐스케이드 반응(cascade reaction)을 통해 카프로락탐으로 전환된다. 산 촉매 겸 용매의 역할을 하는 트리플루오로아세트산 20.1 mL와 첨가물로 들어가는 아세토니트릴 1.9 mL을 바이알에 넣고 70-75 ℃로 가열한 후, 사이클로헥사논 0.8 mL와 반응물 중 하나인 하이드록실아민 0.4 mL를 넣고 약 4시간동안 반응을 진행하면 99.9% 이상의 사이클로헥사논 전환율에 높은 카프로락탐 선택도 (> 99.9%)를 보였다. 제시한 3가지의 촉매 반응 (구아이아콜 수첨탈산소화 반응, 페놀 수소화 반응, 그리고 사이클로헥사논 전환 반응)을 거치면 리그닌에서 추출되는 구아이아콜을 나일론-6의 단량체인 카프로락탐으로 전환할 수 있다.

[0067] 생성된 사이클로헥산올은 진한질산용액에 온도를 높여 (50-200 ℃) 반응시키면 아디프산이 생성된다. 아디프산은 나일론-6,6으로 전환할 수 있다. 오일 중탕배스를 55-60 ℃로 승온한 뒤 진한질산용액을 2 mL 담은 둥근바닥 플라스크를 오일 배스에서 교반하면서 가열한다. 약 10분정도 진한질산용액의 온도를 안정화한 후, 사이클로헥산올 1 mL를 주사기를 이용해 매우 천천히 주입한 뒤 약 30분 간 55-60 ℃ 온도에서 교반한다. 이후 오일배스의 온도를 약 100 ℃로 승온한 후 5분 간 유지한다. 반응을 마친 용액은 실내 온도인 약 20 ℃까지 식힌 후 얼음물이 담긴 배스에 넣어서 아디프산을 석출시킨다. 필터를 이용해 석출된 아디프산을 얻으며, 아디프산에 묻은 질산은 5 ℃ 이하로 식힌 증류수로 세척한 후 필터를 통해 제거한다. 생성된 아디프산은 80 ℃ 온도의 오븐에서 건조하면 아디프산이 생성됨을 확인할 수 있다.

[0069] **실험예 1**

[0070] 실험에 사용한 리그닌은 상용공정에서 사용 후 잔여물로 얻어지는 폐리그닌을 사용하였으나, 다른 방법으로 추출된 리그닌 역시 적용이 가능하다. 실험에 주로 사용된 두 가지 종류의 리그닌은 펄프제조 공정 시 부산물로 얻어지는 크라프트 리그닌과 바이오연료 추출 과정에서 당 (sugar)을 포함한 셀룰로오스를 얻고난 후 배출되는

클라손 리그닌이 사용되었다. 두 리그닌의 성분 분석을 위해 13C-1H HSQC NMR을 분석하였고, 그 결과는 도 4에 나타냈다. 도 4를 살펴보면, 크래프트 리그닌은 다양한 결합의 방향족 화합물(aromatic compounds)을 포함하는 것을 알 수 있다. 반면에 바이오연료 및 당 추출 과정에 배출된 클라손 리그닌의 경우 다당류(polysaccharide)가 다소 포함되어 있는 것으로 나타났다. 두 리그닌을 같은 방법과 조건의 수열반응을 거쳐 리그닌 오일을 생산한다.

[0071] 수열반응을 통해 얻은 리그닌 오일에서 아세톤을 증발시킨 후 측정한 13C-1H HSQC NMR 분석 결과를 보면, 두 종류의 리그닌에서 추출한 리그닌 오일에서 구아이아실 그룹이 대부분을 차지하는 것을 보여주며, 이를 통해 서로 다른 두 리그닌을 사용하더라도 수열반응 후 유사한 성분을 갖는 바이오 오일이 추출됨을 알 수 있다.

[0072] **실험예 2**

[0073] 실시예 2에서 제조된 LPC와 실시예 3에서 제조된 LC의 주사전자현미경 (scanning electron microscope, SEM)으로 촬영하였으며, 그 결과는 도 5에 나타냈다.

[0074] LPC는 크기가 잘 조절된 실리카 구체를 주형으로 하고 리그닌에서 추출한 리그닌오일을 탄소원으로 하여 나노주형법(nanocasting)을 통해 제조된다(도 2 참조). LC는 리그닌의 수열과정 중에 분해되지 않은 고체 잔여물을 탄화시켜서 생산한다. 고체 잔여물은 질소 조건 하 고온에서 탄화시키면 LC로 생성되며, 마찬가지로 질산을 이용해 산처리를 하여 고분산 촉매를 제조할 수 있도록 표면을 활성화시켜준다.

[0075] MoO_2을 탄소지지체에 담지할 때에는 함침법 (incipient wetness impregnation, IWI)을 활용하였다. 지지체 기공의 총 부피에 해당하는 양의 증류수에 몰리브데늄 전구체를 용해한 후, 용액을 막자사발을 활용해 지지체에 충분히 흡수시킨 후 건조하였다. 건조된 파우더는 질소 조건 하 고온에서 (400-900 ℃) 열처리한 후 수소로 고온환원(400-900 ℃)하여 담지촉매를 제조하였다.

[0076] 또한, 활성탄 종류에 따른 촉매의 특성을 확인하기 위해서, MoO_2/LC, MoO_2/AC와 MoO_2/LPC을 대상으로 XRD 분석, STEM 촬영 및 EDS 분석, TEM 촬영을 수행하였으며, 그 결과는 도 6 내지 도 8에 나타냈다.

[0077] 도 6에 제시된 XRD 및 도 7의 STEM과 EDS를 통해 LPC에 10 wt%의 몰리브덴 함량을 갖는 MoO_2/LPC는 굉장히 잘 분산된 MoO_2를 가지는 것을 확인할 수 있다. 도 8의 TEM 이미지를 살펴보면, LC 및 활성탄(activated carbon)을 사용해 제조한 MoO_2/LC와 MoO_2/AC는 MoO_2/LPC에 비해 MoO_2 나노입자의 크기가 큰 것으로 나타났다.

[0078] Pd를 탄소지지체에 담지할 때에는 아세톤에 Pd 전구체를 분산한 현탁액에 탄소지지체를 넣고 아세톤을 서서히 증발시켜서 촉매 파우더를 얻는다. 촉매는 수소 조건에서 열처리(100-400 ℃)하여 합성했고, 상기 합성된 촉매는 XRD 분석하고 TEM으로 촬영하였고, 그 결과는 도 6(b) 및 도 9에 나타냈다. 도 6의 (b)을 살펴보면, 환원처리된 촉매(1 wt% Pd)의 금속 Pd 입자의 분표는 XRD를 통해 확인된다. 도 9의 TEM 이미지를 통해 다른 종류의 탄소지지체를 이용해 합성된 1 wt% Pd 촉매의 팔라듐 입자크기를 비교해보면, Pd/LPC는 굉장히 작은 Pd 나노입자가 나타나며 Pd/AC와 Pd/LC는 상대적으로 큰 Pd 입자가 관찰되었다.

[0079] **실험예 3**

[0080] 촉매에 담지된 금속 입자의 크기가 작고 고르게 퍼져 있을수록 금속 표면에 존재하는 활성점의 수가 늘어나기 때문에 촉매 활성을 증가시키며, 이것은 구아이아콜의 수첨탈산소 반응 및 페놀의 수소화 반응 결과에서 LPC에 금속입자가 담지된 촉매가 비교군보다 더 좋은 촉매활성을 나타냄을 통해 확인할 수 있다.

[0081] 먼저 도 10에 나타난 구아이아콜(GUA) 수첨탈산소화 반응에서 (30 bar의 수소 조건 하 톨루엔 용매를 이용하여 320 ℃ 온도에서 2시간 동안 촉매 반응을 진행), 상대적으로 몰리브덴의 분산도가 좋지 않은 MoO_2/AC와 MoO_2/LC 촉매를 이용했을 때, 구아이아콜 수첨탈산소화반응에서 각각 81.7%와 12.2%의 전환율을 나타내었다. 그리고 MoO_2가 잘 분산된 MoO_2/LPC는 같은 조건에서 98.4%의 전환율을 보였다. 그리고 선택성 측면에서 MoO_2/LC를 제외한 모든 촉매는 약 74-76%의 페놀 선택도를 보였으며, 페놀에 메틸기가 하나 첨가된 형태의 크레졸(cresol)은 약 12-16%의 선택도를 보였다 (에니솔과 벤젠이 약 10%를 차지하는 것으로 나타남).

[0082] 도 11에 나타난 리그닌 유래 수용성 유분을 MoO_2/LPC 촉매 존재 하 수첨탈산소화 촉매반응한 결과로, MoO_2/LPC 촉매 하에서 98% 이상의 전환율을 보였다. 또한, 선택성 측면에서 60% 정도의 페놀 선택도를 보였으며, 페놀에 메틸기가 하나 첨가된 크레졸은 약 25% 정도의 선택도를 보였고, 에니솔과 벤젠은 각각 5% 미만을 차지하는 것

을 확인하였다.

[0083] 도 12에는 구아이아콜 수첨탈산소화 반응에서 생성된 주요 생성물인 페놀을 사이클로헥사논 및 사이클로헥산올로 전환시키는 수소화반응을 나타낸다. 탄소지지체에 분산된 팔라듐 촉매 존재 하에 물을 용매로 하여 5 bar 수소 하에 80 ℃에서 3시간동안 반응하여 촉매활성과 선택도를 비교하였다. Pd/AC과 Pd/LC는 페놀 수소화반응에서 42.5%와 57.7%의 전환율을 보였다. 반면 Pd/LPC는 79.4%의 향상된 전환율을 나타내었다. 이는 Pd의 분산도가 높은 Pd/LPC에서 높은 촉매활성을 보임을 입증한다. 생성물의 선택도는 반응 초기에는 중간생성물인 사이클로헥사논이 높지만 전환율이 올라감에 따라 최종 생성물인 사이클로헥산올의 선택도가 올라가는 경향을 보이며, 반응시간이 길어질수록 최종생성물인 사이클로헥산올의 선택도는 증가하였다. 촉매활성이 좋은 Pd/LPC를 이용하여 반응 시간을 짧게 유지하였을 때(약 2시간), 약 80%의 전환율에 85%의 사이클로헥사논 선택도를 보여주었다. Pd/AC에 비해 Pd/LC가 다소 높은 촉매활성을 보였기 때문에, LC가 비교적 낮은 표면적을 갖는다 하더라도 촉매 담지체로서 활용 가치가 있음을 입증한다.

[0084] 생성된 사이클로헥사논은 용매이자 촉매인 트리플루오로아세트산, 반응물인 하이드록실아민과 첨가제인 아세토니트릴 존재 하 반응시키면 카프로락탐으로 전환된다. 약 70-75 ℃ 온도 조건에서 약 4시간 동안 반응을 진행시키면 99.9% 이상의 전환율과 99.9% 이상의 선택도로 카프로락탐이 생성된다.

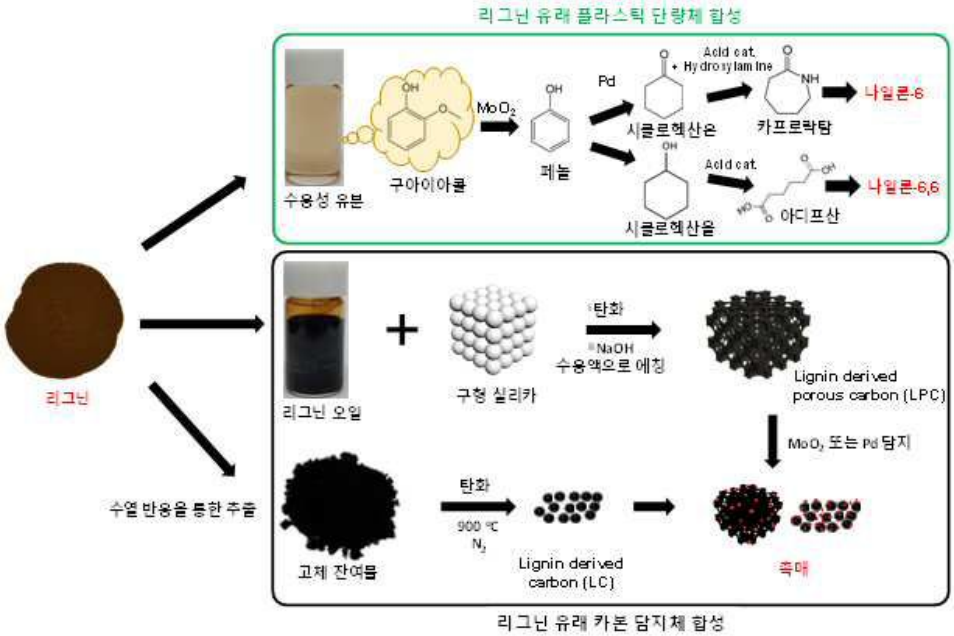
[0085] 생성된 사이클로헥산올은 진한질산용액에 온도를 높여 (50-200 ℃) 반응시키면 아디프산이 생성된다. 카프로락탐은 나일론-6, 아디프산은 나일론-6,6의 원료로 각각 사용될 수 있다.

[0086] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술한 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현 예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

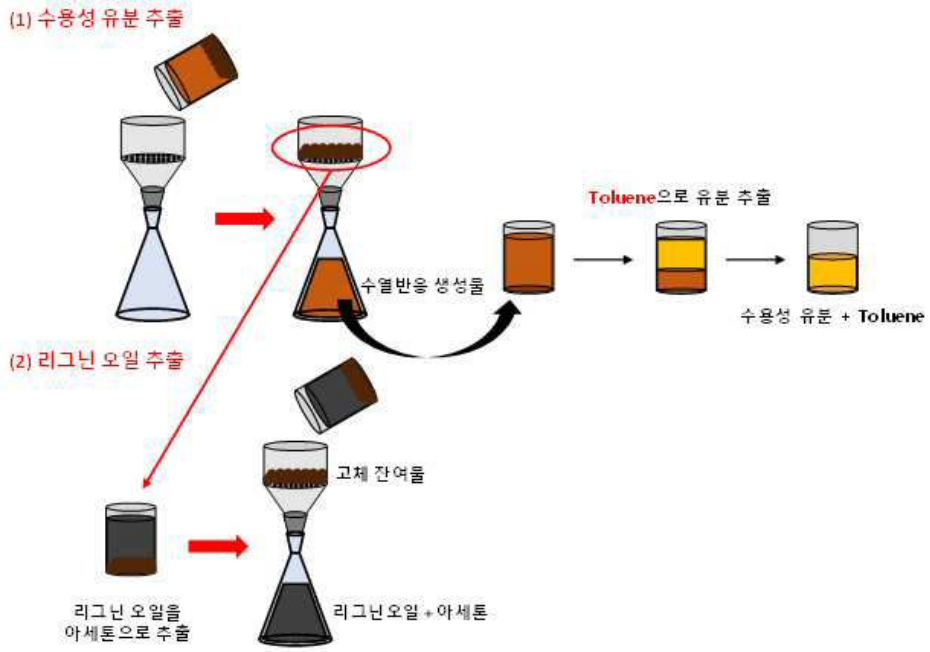
[0087] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

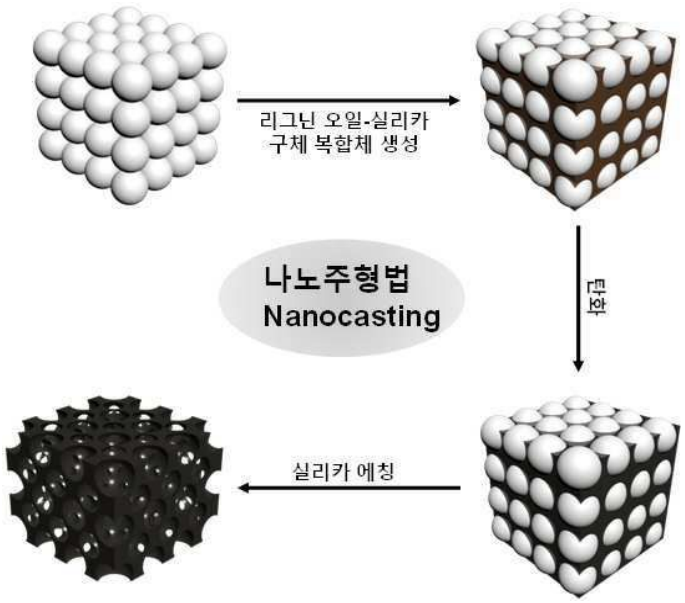
도면1



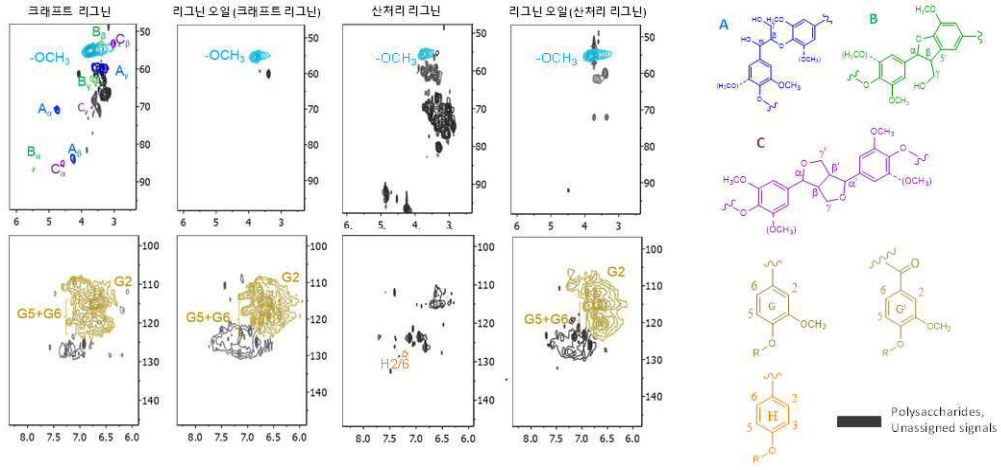
도면2


(1) 수용성 유분 추출
Toluene으로 유분 추출
수열반응 생성물
수용성 유분 + Toluene
(2) 리그닌 오일 추출
고체 잔여물
리그닌 오일을
아세톤으로 추출
리그닌오일 + 아세톤

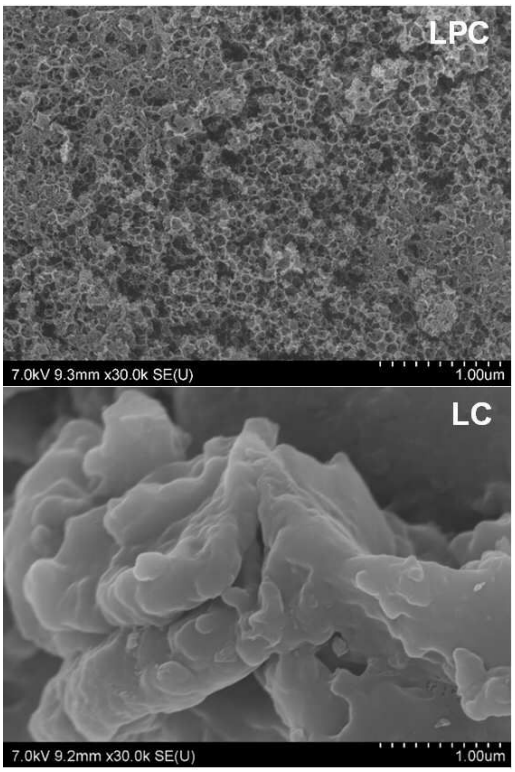
도면3


리그닌 오일-실리카
구체 복합체 생성
나노주형법
Nanocasting
탄화
실리카 에칭

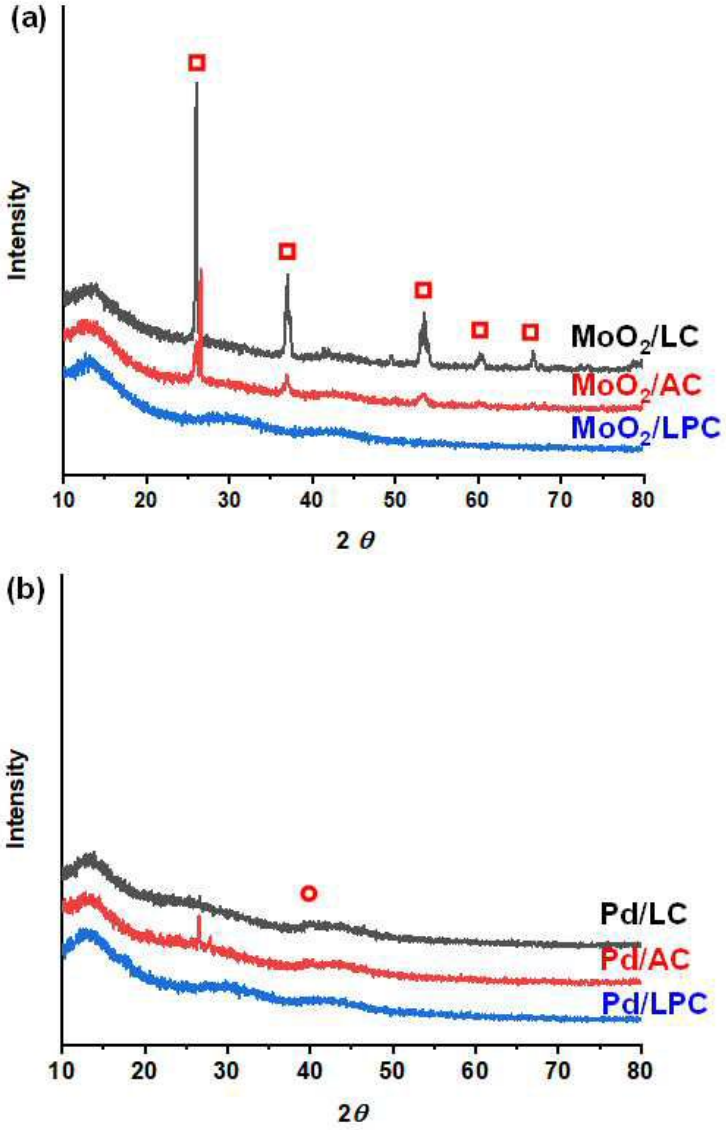
도면4


크래프트 리그닌
리그닌 오일(크래프트 리그닌)
산처리 리그닌
리그닌 오일(산처리 리그닌)
-OCH3
G2
G5+G6
H2/6
A
B
C
Polysaccharides,
Unassigned signals

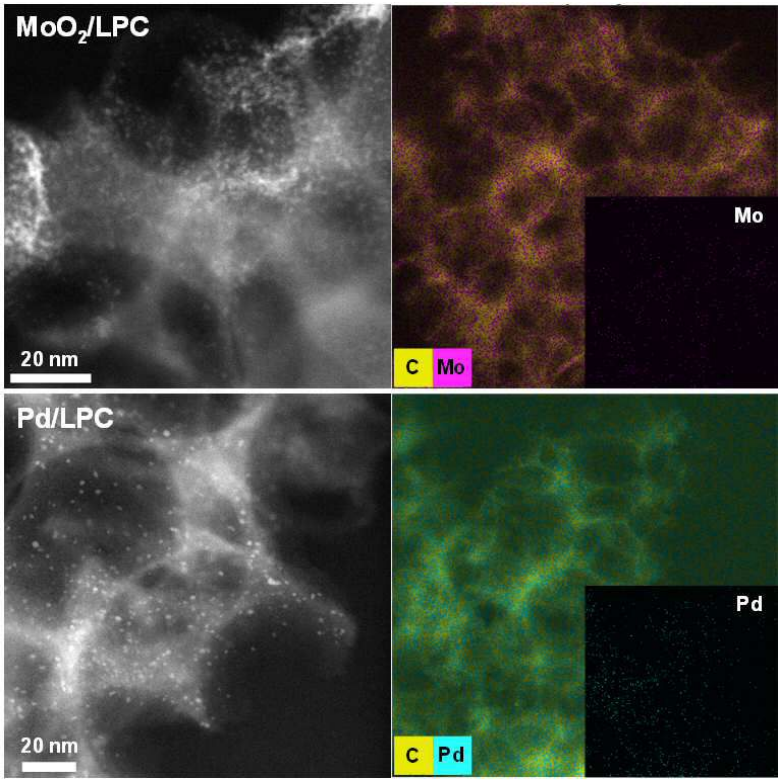
도면5


LPC
7.0kV 9.3mm x30.0k SE(U)
1.00um
LC
7.0kV 9.2mm x30.0k SE(U)
1.00um

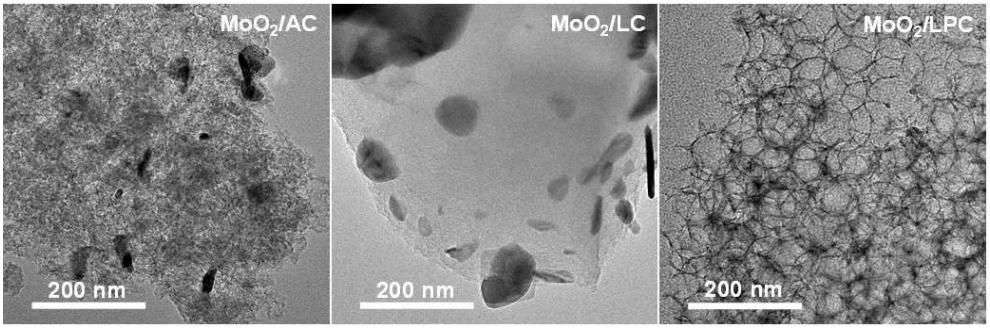
도면6


(a)
Intensity
MoO2/LC
MoO2/AC
MoO2/LPC
10
20
30
40
50
60
70
80
2 θ
(b)
Intensity
Pd/LC
Pd/AC
Pd/LPC
10
20
30
40
50
60
70
80
2θ

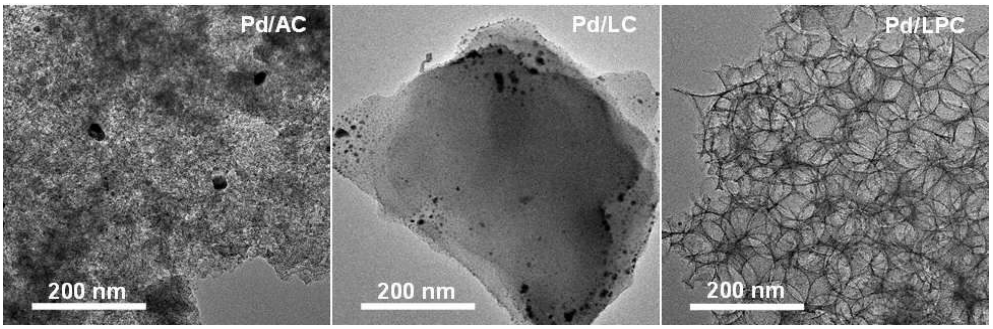
도면7


MoO2/LPC
20 nm
Mo
C Mo
Pd/LPC
20 nm
Pd
C Pd

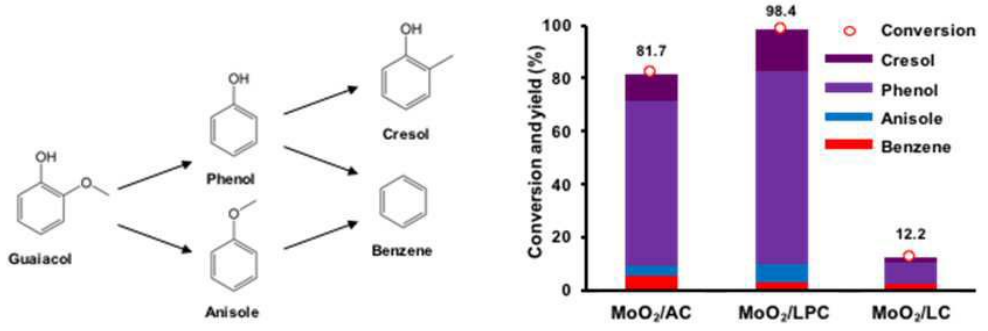
도면8


MoO2/AC
200 nm
MoO2/LC
200 nm
MoO2/LPC
200 nm

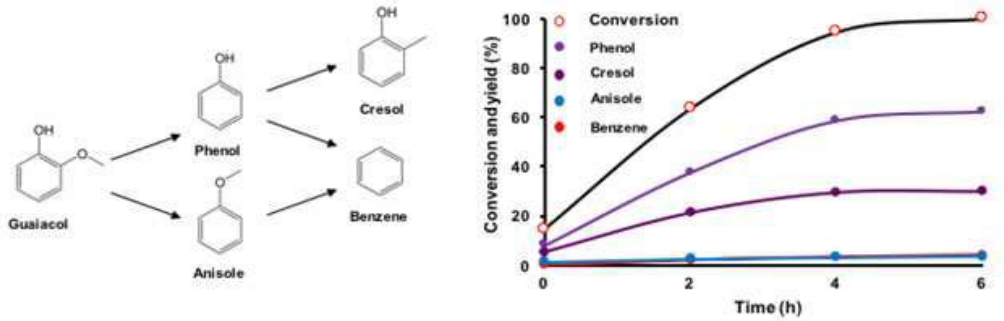
도면9


Pd/AC
200 nm
Pd/LC
200 nm
Pd/LPC
200 nm

도면10



도면11



도면12

