

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2018/030698 A1

2018 년 2 월 15 일 (15.02.2018) WIPO | PCT

(51) 국제특허분류:

C07H 3/00 (2006.01)

C07H 1/00 (2006.01)

C07C 49/17 (2006.01)

B01J 23/76 (2006.01)

B01J 23/89 (2006.01)

B01J 23/31 (2006.01)

B01J 23/56 (2006.01)

C25B 3/02 (2006.01)

C25B 9/08 (2006.01)

C25B 13/08 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2017/008277

(22) 국제출원일:

2017 년 8 월 1 일 (01.08.2017)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2016-0101552 2016 년 8 월 10 일 (10.08.2016) KR

(71) 출원인: 한국화학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [KR/KR];
34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).

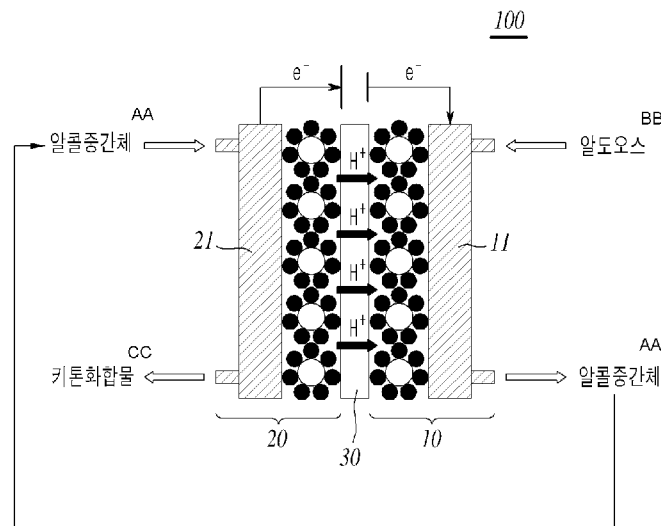
(72) 발명자: 권영국 (KWON, Young Kook); 34120 대전시 유성구 가정로 65 107-102, Daejeon (KR). 김범식 (KIM, Beom Sik); 34140 대전시 유성구 어은로 57 115-206, Daejeon (KR). 최지나 (CHOI, Ji Na); 34141 대전시 유성구 대학로 291 A-401, Daejeon (KR). 권순일 (KWON, Sunil); 34114 대전시 유성구 가정로 141 217, Daejeon (KR). 임정애 (LIM, Jung Ae); 34421 대전시 대덕구 동춘당로 23번길 91, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 이원희 (LEE, Won Hee); 06132 서울시 강남구 테헤란로 147 성지하이츠 2차 8층, 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,

(54) Title: METHOD FOR CONVERTING ALDOSE INTO KETONE BY USING ELECTROCHEMICAL CATALYTIC REACTION

(54) 발명의 명칭: 전기화학 촉매반응을 이용한 알도오스의 키톤으로의 전환방법



AA ... Alcohol intermediate
BB ... Aldose
CC ... Ketone compound

(57) Abstract: The present invention provides a method for electrochemically converting aldose into a ketone compound, comprising the steps of: performing a reduction reaction on aldose through an electrochemical catalytic reaction in the presence of a catalyst so as to generate an alcohol intermediate (step 1); and performing an oxidation reaction on the alcohol intermediate through an electrochemical catalytic reaction in the presence of a catalyst so as to generate a ketone compound (step 2). According to the present invention, the method for electrochemically converting aldose into a ketone compound can convert biomass-derived low value-added aldose into a high value-added ketone compound with a fast reaction speed and high selectivity by using a catalytic reaction in a single reactor. In addition, overvoltage for the reaction can be reduced according to the simultaneous progress of the oxidation reaction and the reduction reaction in a single reactor.

[다음 쪽 계속]



WO 2018/030698 A1

MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(57) 요약서: 본 발명은 알도오스(aldose)를 촉매 하에서 전기화학 촉매반응으로 환원 반응시켜 알콜 중간체를 생성하는 단계(단계 1); 및 상기 알콜 중간체를 촉매 하에서 전기화학 촉매반응으로 산화 반응시켜 키톤(ketone) 화합물을 생성하는 단계(단계 2);를 포함하는 알도오스의 키톤 화합물로의 전기화학적 전환방법을 제공한다. 본 발명에 따른 알도오스의 키톤 화합물로의 전기화학적 전환방법은 바이오매스 유래 저부가가치의 알도오스(Aldose)를 단일 반응기에서 촉매반응을 이용하여 빠른 반응속도와 높은 선택성으로 고부가가치의 키톤(Ketone) 화합물로 전환할 수 있다. 또한, 단일 반응기에서 산화반응과 환원반응을 동시에 진행함에 따라 반응을 위한 과전압을 줄일 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 전기화학 촉매반응을 이용한 알도오스의 키톤으로의 전환방법

기술분야

- [1] 본 발명은 전기화학 촉매반응을 이용한 알도오스의 키톤으로의 전환방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 알도오스(aldose, $C_n(H_2O)_n$)는 하나의 분자에 하나의 알데하이드 군을 포함하는 단당류(단순한 설탕)이다. 오직 두 개의 탄소 원자가 있는 글리콜알데하이드가 모든 알도스 가운데 가장 단순한 형태를 지녔다.

[4]

- [5] 자연계에 풍부한 자원인 바이오매스 유래 알도오스를 고부가가치의 키톤으로 선택적으로 전환하는 방법은 제한적이다. 예를 들어, 셀룰로오스에서 유래한 글루코스(Glucose)를 고부가가치의 프럭토스(Fructose)로 전환하는 반응은 자일로스 아이소머라아제(Xylose Isomerase)라는 효소에 의해서만 선택적인 반응을 보이고 있으나, 관련 효소반응은 반응의 예민성, 적은 생산량, 그리고 느린 반응속도로 인해 새로운 접근방법의 필요성이 제기되고 있다.

[6]

- [7] 이에, 본 발명자들은 전기화학 촉매반응을 통하여 바이오매스에서 유래한 저부가가치의 알도오스(Aldose)를 화학산업에서 고부가가치의 키톤(Ketone) 화합물로 단일 반응기에서 선택적으로 변형하는 방법에 관하여 연구하던 중, 알도오스(aldose)를 전기화학 촉매반응으로 환원 반응시켜 알콜 중간체를 생성하고, 생성된 알콜 중간체를 전기화학 촉매반응으로 산화 반응시켜 키톤(ketone) 화합물을 생성하는 알도오스의 키톤 화합물로의 연속 전환 방법을 개발하고, 본 발명을 완성하였다.

[8]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 발명의 목적은 전기화학 촉매반응을 통하여 바이오매스에서 유래한 저부가가치의 알도오스(Aldose)를 화학산업에서 고부가가치의 키톤(Ketone) 화합물로 단일 반응기에서 선택적으로 변형하는 방법을 제공하는 데 있다.

[10]

과제 해결 수단

- [11] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

- [12] 알도오스(aldose)를 촉매 하에서 전기화학 촉매반응으로 환원 반응시켜 알콜

- 중간체를 생성하는 단계(단계 1); 및
- [13] 상기 알콜 중간체를 촉매 하에서 전기화학 촉매반응으로 산화 반응시켜 키톤(ketone) 화합물을 생성하는 단계(단계 2);를 포함하는 알도오스의 키톤 화합물로의 전기화학적 전환방법을 제공한다.
- [14]
- [15] 또한, 본 발명은
- [16]
- [17] 양극(cathode)을 포함하고, 알도오스(aldose)의 전기화학 촉매반응으로 환원 반응을 통해 알콜 중간체가 생성되는 환원반응부; 및
- [18] 음극(anode)을 포함하고, 알콜 중간체의 전기화학 촉매반응으로 산화 반응을 통해 키톤 화합물이 생성되는 산화반응부;를 포함하는 전기화학 반응장치를 제공한다.

[19]

발명의 효과

- [20] 본 발명에 따른 알도오스의 키톤 화합물로의 전기화학적 전환방법은 바이오매스 유래 저부가가치의 알도오스(Aldose)를 단일 반응기에서 촉매반응을 이용하여 빠른 반응속도와 높은 선택성으로 고부가가치의 키톤(Ketone) 화합물로 전환할 수 있다. 또한, 단일 반응기에서 산화반응과 환원반응을 동시에 진행함에 따라 반응을 위한 과전압을 줄일 수 있다.

[21]

도면의 간단한 설명

- [22] 도 1은 본 발명에 따른 전기화학 반응장치의 일례를 나타낸 모식도이고;
- [23] 도 2는 본 발명에 따른 실시예 1의 전기화학 반응장치 구성을 나타낸 모식도이고;
- [24] 도 3은 본 발명에 따른 실시예 1 및 비교예 1의 반응 동안 발생한 셀 전압을 나타낸 그래프이다.

[25]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [26] 본 발명은
- [27] 알도오스(aldose)를 촉매 하에서 전기화학 촉매반응으로 환원 반응시켜 알콜 중간체를 생성하는 단계(단계 1); 및
- [28] 상기 알콜 중간체를 촉매 하에서 전기화학 촉매반응으로 산화 반응시켜 키톤(ketone) 화합물을 생성하는 단계(단계 2);를 포함하는 알도오스의 키톤 화합물로의 전기화학적 전환방법을 제공한다.
- [29]
- [30] 이하, 본 발명에 따른 알도오스의 키톤 화합물로에 전기화학적 전환방법에 대하여 각 단계별로 상세히 설명한다.

[31]

[32] 먼저, 본 발명에 따른 알도오스의 키톤 화합물로의 전기화학적 전환방법에 있어서, 단계 1은 알도오스(aldose)를 촉매 하에서 전기화학 촉매반응으로 환원 반응시켜 알콜 중간체를 생성하는 단계이다.

[33] 상기 단계 1은 알도오스를 전기화학 촉매반응을 통해 환원 반응시켜 알콜 중간체를 형성한다. 이때, 상기 알콜 중간체는 알도오스의 환원 반응을 통해 생성되는 중간 생성물로 알도오스의 알데하이드기(aldehyde group, -CHO)가 하이드록시기(hydroxyl group, -OH)로 환원되어 생성된 화합물일 수 있다.

[34]

[35] 상기 단계 1의 알도오스는 3탄당, 4탄당, 5탄당, 6탄당 및 7탄당 등일 수 있으며, 구체적으로 글리세르알데하이드(glyceraldehyde), 에리트로오스(erythrose), 트레오스(threose), 리보오스(ribose), 아라비노오스(arabinose), 크실로오스(xylose), 릭소오스(lyxose), 알로오스(allose), 알트로오스(altrose), 글루코스(glucose), 만노오스(mannose), 굴로오스(gulose), 이도스(idose), 탈로오스(talose), 갈락토오스(galactose) 등일 수 있다.

[36]

[37] 또한, 상기 단계 1의 촉매는 전이금속 또는 전이후금속 등을 사용할 수 있으며, 구체적인 일례로써 구리, 니켈, 아연, 팔라듐, 루테튬, 로듐, 은, 카드뮴, 백금, 금, 주석 및 안티몬 등을 사용할 수 있으나, 일반적으로 알려진 전기화학 촉매반응으로 사용되는 금속 촉매를 사용할 수 있다.

[38]

[39] 나아가, 상기 단계 1의 전기화학 촉매반응은 전해질로서 산, 중성, 알칼리 용액 내에서 수행될 수 있으며, 구체적인 일례로써 황산, 황산나트륨, 수산화나트륨 등을 사용할 수 있다.

[40]

[41] 또한, 상기 단계 1에서 생성되는 알콜 중간체는 폴리올(polyol)일 수 있으며, 구체적인 일례로써 글리세롤(glycerol), 에리스리톨(erythritol), 트레이톨(threitol), 아라비톨(arabitol), 자일리톨(xylitol), 리비톨(ribitol), 마니톨(mannitol), 솔비톨(sorbitol), 갈락티톨(galactitol), 푸시톨(fucitol), 이디톨(iditol), 이노시톨(inositol), 볼레미톨(volemitol), 이소말트(isomalt), 말티톨(maltitol), 락티톨(lactitol), 말토티리톨(maltotriitol), 말토테트라이트톨(maltotetraitol), 폴리글리시톨(polyglycitol) 등일 수 있다.

[42]

[43] 상기 단계 1의 전기화학 촉매반응은 하기 반응식 1과 같은 반응이 수행될 수 있다.

[44]

[45] <반응식 1>

[46] 알도오스(aldose) + 2H⁺ + 2e⁻ → 알콜 중간체

[47]

[48] 다음으로, 본 발명에 따른 알도오스의 키톤 화합물로의 전기화학적 전환방법에 있어서, 단계 2는 상기 알콜 중간체를 촉매 하에서 전기화학 촉매반응으로 산화 반응시켜 키톤(ketone) 화합물을 생성하는 단계이다.

[49]

상기 단계 2는 상기 단계 1에서 생성된 알콜 중간체를 촉매 하에서 전기화학 촉매반응으로 산화 반응시켜 최종 키톤 화합물을 생성한다. 상기 키톤 화합물은 먼저, 상기 단계 1과 같이 알도오스의 환원 반응을 통해 알콜 중간체가 형성되고, 상기 알콜 중간체의 산화 반응으로 키톤기가 형성된 화합물일 수 있다.

[50]

[51]

상기 단계 2에서 생성되는 키톤 화합물은 디하이드록시아세톤(dihydroxyacetone), 에리트룰로오스(erythrulose), 리불로오스(ribulose), 크실룰로스(xylulose), 프럭토스(fructose), 프시코스(psicose), 솔보스(sorbose), 타가토스(agatose), 세도헵툴로오스(sedoheptulose), D-만노-옥툴로스(D-manno-octulose), D-글리세로-D-갈락토-노닐로오스(D-glycero-D-galacto-nonulose)일 수 있다.

[52]

[53]

상기 단계 2의 촉매는 전이 금속 또는 전이후금속 등을 사용할 수 있으며, 구체적인 일례로써 비스무스, 백금, 팔라듐, 주석 및 안티몬 등을 사용할 수 있고, 비스무스 또는 안티몬으로 변형된 탄소 담지 백금 촉매(BiPt/C 또는 SbPt/C)를 사용할 수 있으나 상기 촉매가 이에 제한되는 것은 아니다.

[54]

[55]

나아가, 상기 단계 2의 전기화학 촉매반응은 전해질로서 산 용액 내에서 수행될 수 있으며, 구체적인 일례로써 황산을 사용할 수 있다.

[56]

[57]

상기 단계 2의 전기화학 촉매반응은 하기 반응식 2와 같은 반응이 수행될 수 있다.

[58]

[59]

<반응식 2>

[60]

알콜 중간체 $\rightarrow$ 키톤 화합물 + $2H^+ + 2e^-$

[61]

[62]

이때, 상기 단계 1 및 단계 2의 반응은 연속적으로, 또는 동시에 수행되는 것이 바람직하다. 상기 단계 1 및 단계 2의 전기화학 촉매반응은 개별적인 반응기에서 수행되는 것이 아닌 단일 반응기에서 수행되는 반응으로 최종적으로는 알도오스가 키톤 화합물로 전환되는 반응이다.

[63]

[64]

본 발명에서 제시하는 전환방법을 통해 바이오매스 유래 저부가가치의 알도오스(Aldose)를 단일 반응기에서 촉매반응을 이용하여 빠른 반응속도와 높은 선택성으로 고부가가치의 키톤(Ketone) 화합물로 전환할 수 있다.

- [65] 또한, 단일 반응기에서 산화반응과 환원반응을 동시에 진행함에 따라 반응을 위한 과전압을 줄일 수 있다.
- [66] 예를 들어, 글루코스를 환원하는 양극에서의 환원 반응과 솔비톨을 산화하는 음극에서의 산화 반응을 결합하는 경우에 고부가가치의 키톤 화합물로 프럭토스 또는 솔보스를 생성할 수 있을 뿐만 아니라, 음극에서 솔비톨이 없을 경우 물이 산화하여 발생하는 과전압보다 현저히 낮출 수준의 전압에서 운전이 가능하다.
- [67]
- [68] 또한, 본 발명은
- [69] 양극(cathode)을 포함하고, 알도오스(aldose)의 전기화학 촉매반응으로 환원 반응을 통해 알콜 중간체가 생성되는 환원반응부; 및
- [70] 음극(anode)을 포함하고, 알콜 중간체의 전기화학 촉매반응으로 산화 반응을 통해 키톤 화합물이 생성되는 산화반응부;를 포함하는 전기화학 반응장치를 제공한다.
- [71]
- [72] 이하, 본 발명에 따른 전기화학 반응장치에 대하여 상세히 설명한다.
- [73]
- [74] 본 발명에 따른 전기화학 반응장치(100)는 양극(cathode, 11)을 포함하고, 알도오스(aldose)의 전기화학 촉매반응으로 환원 반응을 통해 알콜 중간체가 생성되는 환원반응부(10); 및 음극(anode, 21)을 포함하고, 알콜 중간체의 전기화학 촉매반응으로 산화 반응을 통해 키톤 화합물이 생성되는 산화반응부(20)를 포함한다.
- [75] 또한, 상기 환원반응부(10) 및 상기 산화반응부(20)를 분리하는 양이온 교환막(30)을 포함하는 것이 바람직하다.
- [76] 나아가, 상기 전기화학 반응장치(100)는 막전극 집합체(membrane electrode assembly, MEA)일 수 있다.
- [77]
- [78] 본 발명에 따른 전기화학 반응장치(100)는 전기화학 촉매반응을 통하여 바이오매스에서 유래한 저부가가치의 알도오스(Aldose)를 화학산업에서 고부가가치의 키톤(Ketone) 화합물로 단일 반응기에서 전환할 수 있는 장치이다.
- [79]
- [80]
- [81] 본 발명에 따른 전기화학 반응장치(100)에 있어서, 상기 환원반응부(10)는 양극(cathode, 11)을 포함하고, 알도오스(aldose)의 전기화학 촉매반응으로 환원 반응을 통해 알콜 중간체가 생성된다.
- [82] 상기 환원반응부(10)는 전기화학 반응장치(100)에서 양극(11)을 포함하고, 환원 반응이 수행되는 부분으로 알도오스의 촉매 하 전기화학 촉매반응을 통해 알콜 중간체가 형성된다.

- [83] 상기 알도오스는 3탄당, 4탄당, 5탄당, 6탄당 및 7탄당 등일 수 있으며, 구체적으로 글리세르알데하이드(glyceraldehyde), 에리트로오스(erythrose), 트레오스(threose), 리보오스(ribose), 아라비노오스(arabinose), 크실로오스(xylose), 릭소오스(lyxose), 알로오스(allose), 알트로오스(altrose), 글루코스(glucose), 만노오스(mannose), 굴로오스(gulose), 이도스(idose), 탈로오스(talose), 갈락토오스(galactose) 등일 수 있다.
- [84] 상기 알콜 중간체는 폴리올(polyol)일 수 있으며, 구체적인 일례로써 글리세롤(glycerol), 에리스리톨(erythritol), 트레이톨(threitol), 아라비톨(arabitol), 자일리톨(xylitol), 리비톨(ribitol), 마니톨(mannitol), 솔비톨(sorbitol), 갈락티톨(galactitol), 푸시톨(fucitol), 이디톨(iditol), 이노시톨(inositol), 볼레미톨(volemitol), 이소말트(isomalt), 말티톨(maltitol), 락티톨(lactitol), 말토티리톨(maltotriitol), 말토테트라이트톨(maltotetraitol), 폴리글리시톨(polyglycitol) 등일 수 있다.
- [85] 상기 양극(11)은 전이금속 또는 전이후금속 등을 포함하는 전극일 수 있으며, 구체적인 일례로써 구리, 니켈, 아연, 팔라듐, 루테튬, 로듐, 은, 카드뮴, 백금, 금, 주석 및 안티몬 등의 금속을 포함하는 전극을 사용할 수 있으나, 일반적으로 알려진 전기화학 촉매반응의 양극으로 사용되는 물질을 사용할 수 있다.
- [86]
- [87] 본 발명에 따른 전기화학 반응장치(100)에 있어서, 상기 산화반응부(20)는 음극(anode, 21)을 포함하고, 알콜 중간체의 전기화학 촉매반응으로 산화 반응을 통해 키톤 화합물이 생성된다.
- [88] 상기 산화반응부(20)는 전기화학 반응장치(100)에서 음극(21)을 포함하고, 산화 반응이 수행되는 부분으로 알콜 중간체의 촉매 하 전기화학 촉매반응을 통해 고부가가치의 키톤 화합물이 생성된다.
- [89] 상기 키톤 화합물은 디하이드록시아세톤(dihydroxyacetone), 에리트룰로오스(erythrulose), 리불로오스(ribulose), 크실룰로스(xylulose), 프럭토스(fructose), 프시코스(psicose), 솔보스(sorbose), 타가토스(agatose), 세도헵툴로오스(sedoheptulose), D-만노-옥툴로스(D-manno-octulose), D-글리세로-D-갈락토-노눌로오스(D-glycero-D-galacto-nonulose)일 수 있다.
- [90] 상기 음극(21)은 전이금속 또는 전이후금속 등을 포함하는 전극일 수 있으며, 구체적인 일례로써 비스무스, 백금, 팔라듐, 주석 및 안티몬 등의 금속을 포함하는 전극을 사용할 수 있으나, 일반적으로 알려진 전기화학 촉매반응의 음극으로 사용되는 물질을 사용할 수 있다. 또한, 비스무스로 변형된 탄소 담지 백금 촉매(BiPt/C)를 사용할 수 있으나 상기 촉매가 이에 제한되는 것은 아니다.
- [91]
- [92] <부호의 설명>
- [93] 100 : 전기화학 반응장치
- [94] 10 : 환원반응부 11 : 양극

[95] 20 : 산화반응부 21 : 음극

[96] 30 : 양이온 교환막

[97]

발명의 실시를 위한 형태

[98] 이하, 본 발명을 하기 실시예 및 실험예에 의해 더욱 상세히 설명한다.

[99]

[100] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시할 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[101]

[102] <실시예 1> 글루코스의 프럭토스 또는 솔보스로의 전환

[103] 도 2에 나타낸 바와 같이 H-타입 셀(H-type cell)의 음극(anode)과 양극(cathode)를 양이온 교환막인 Nafion 117로 분리하였다.

[104] 양극으로는 구리 전극을 사용하였으며, 전해액으로는 0.1 M 글루코스(glucose)를 0.5 M 황산(H_2SO_4)에 넣어 용액을 준비하였다. 음극은 비스무스(Bismuth)로 변형된 탄소 담지 백금촉매(BiPt/C)를 전극으로 사용하였다. 전해액으로는 0.5 M 황산(H_2SO_4)의 용액에 0.1 M 솔비톨(Sorbitol)을 넣은 용액을 준비하여 전기화학 반응을 수행하였다.

[105]

[106] <비교예 1>

[107] 도 2에 나타낸 바와 같이 H-타입 셀(H-type cell)의 음극(anode)과 양극(cathode)를 양이온 교환막인 Nafion 117로 분리하였다.

[108] 양극으로는 구리 전극을 사용하였으며, 전해액으로는 0.1 M 글루코스(glucose)를 0.5 M 황산(H_2SO_4)에 넣어 용액을 준비하였다. 음극은 비스무스(Bismuth)로 변형된 탄소 담지 백금촉매(BiPt/C)를 전극으로 사용하였으나, 산화반응부에는 솔비톨을 넣지 않은 0.5 M 황산(H_2SO_4)의 용액을 전해질로 사용하여 전기화학 반응을 수행하였다.

[109]

[110] <실험예 1> 전기화학 반응장치의 전압 변화 분석

[111] 본 발명에 따른 알도오스의 키톤 화합물로의 전기화학적 전환방법의 효과를 확인하기 위하여, 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 수행된 전기화학 반응의 셀 전압 변화를 관찰하였으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[112]

[113] 글루코스가 양극(Cathode) 또는 환원반응부에서 환원되어 솔비톨(Sorbitol)로 전환되는 조건에서, 반대 반응인 산화 반응을 위해 셀(Cell)의 음극(Anode) 또는 환원반응부에 솔비톨(Sorbitol)을 주입할 경우(실시예 1)와 솔비톨을 넣지 않은 경우(비교예 1)를 비교하면, 도 3에 나타낸 바와 같이, 1 mA/cm²의 전류에서 약 800 mV 셀의 전압이 낮아지는 것을 관찰할 수 있으며, 2 mA/cm²에서는 약 600

mV의 셀의 전압을 줄일 수 있는 것으로 나타났다.

- [114] 이와 같이, 양극(Cathode)에서는 글루코스가 환원되어 솔비톨(Sorbitol)을 생성하며, 동시에 음극(Anode)에서는 솔비톨(Sorbitol)이 선택적으로 산화되어 글루코스(glucose)의 이성질체인 프럭토스(Fructose)와 솔보스(Sorbose)가 생성되는 반응이 낮은 셀 전압에서 운전될 수 있음을 확인하였다.

[115]

산업상 이용가능성

- [116] 이를 통해 본 발명에 따른 알도오스의 키톤 화합물로의 전기화학적 전환방법을 통하여 바이오매스 유래 저부가가치의 알도오스(Aldose)를 화학산업에서 고부가가치의 키톤(Ketone) 화합물로 선택적으로 단일 반응기에서 전환할 수 있으며, 반응을 위한 과전압을 줄일 수 있음을 확인할 수 있다.

[117]

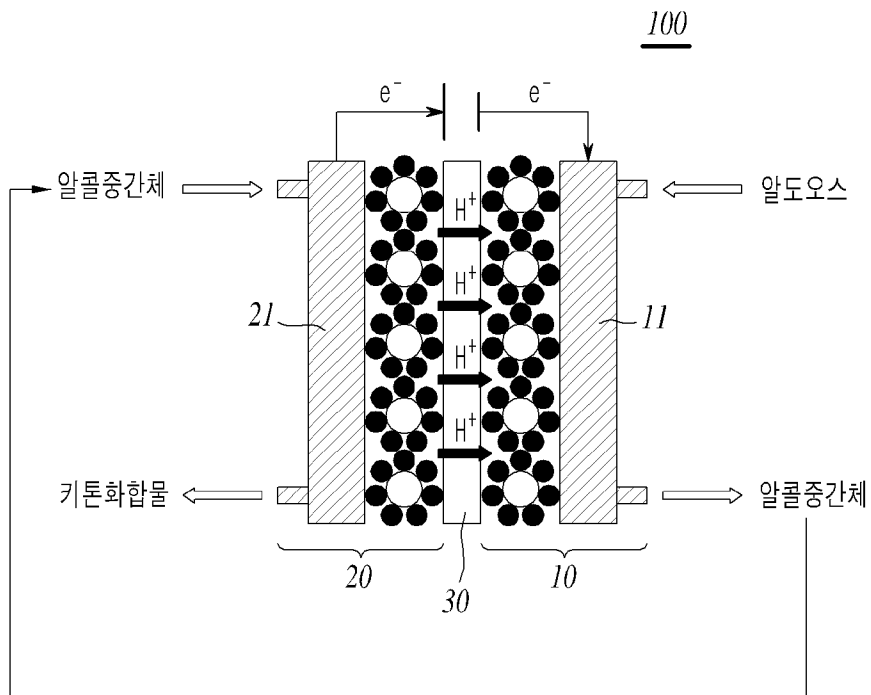
[118]

청구범위

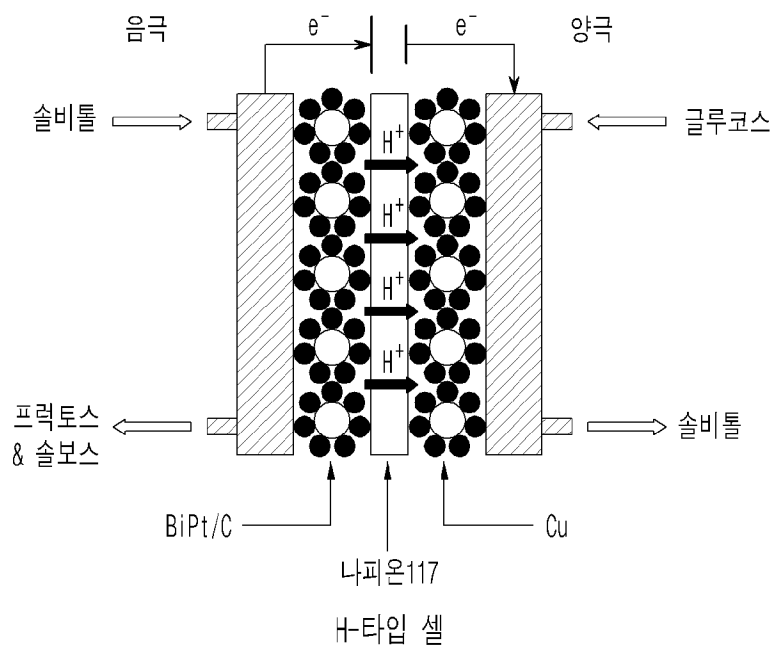
- [청구항 1] 알도오스(aldose)를 촉매 하에서 전기화학 촉매반응으로 환원 반응시켜 알콜 중간체를 생성하는 단계(단계 1); 및
상기 알콜 중간체를 촉매 하에서 전기화학 촉매반응으로 산화 반응시켜 키톤(ketone) 화합물을 생성하는 단계(단계 2);를 포함하는 알도오스의 키톤 화합물로의 전기화학적 전환방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 알도오스는 3탄당, 4탄당, 5탄당, 6탄당 및 7탄당으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상인 것을 특징으로 하는 알도오스의 키톤 화합물로의 전기화학적 전환방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 단계 1 및 단계 2의 반응은 동시에 수행되는 것을 특징으로 하는 알도오스의 키톤 화합물로의 전기화학적 전환방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 단계 1의 촉매는 구리, 니켈, 아연, 팔라듐, 루테튬, 로듐, 은, 카드뮴, 백금, 금, 주석 및 안티몬으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상인 것을 특징으로 하는 알도오스의 키톤 화합물로의 전기화학적 전환방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 단계 2의 촉매는 비스무스, 백금, 팔라듐, 주석 및 안티몬으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상인 것을 특징으로 하는 알도오스의 키톤 화합물로의 전기화학적 전환방법.
- [청구항 6] 양극(cathode)을 포함하고, 알도오스(aldose)의 전기화학 촉매반응으로 환원 반응을 통해 알콜 중간체가 생성되는 환원반응부; 및
음극(anode)을 포함하고, 알콜 중간체의 전기화학 촉매반응으로 산화 반응을 통해 키톤 화합물이 생성되는 산화반응부;를 포함하는 전기화학 반응장치.
- [청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 전기화학 반응장치는 환원반응부 및 산화반응부를 분리하는 양이온 교환막을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학 반응장치.
- [청구항 8] 제6항에 있어서,
상기 양극은 구리, 니켈, 아연, 팔라듐, 루테튬, 로듐, 은, 카드뮴, 백금, 금, 주석 및 안티몬으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상인 것을 특징으로 하는 전기화학 반응장치.
- [청구항 9] 제6항에 있어서,
상기 음극은 비스무스, 백금, 팔라듐, 주석 및 안티몬으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상인 것을 특징으로 하는 전기화학

반응장치.
[청구항 10] 제6항에 있어서,
상기 전기화학 반응장치는 막전극 집합체(membrane electrode assembly, MEA)인 것을 특징으로 하는 전기화학 반응장치.

[도1]



[도2]

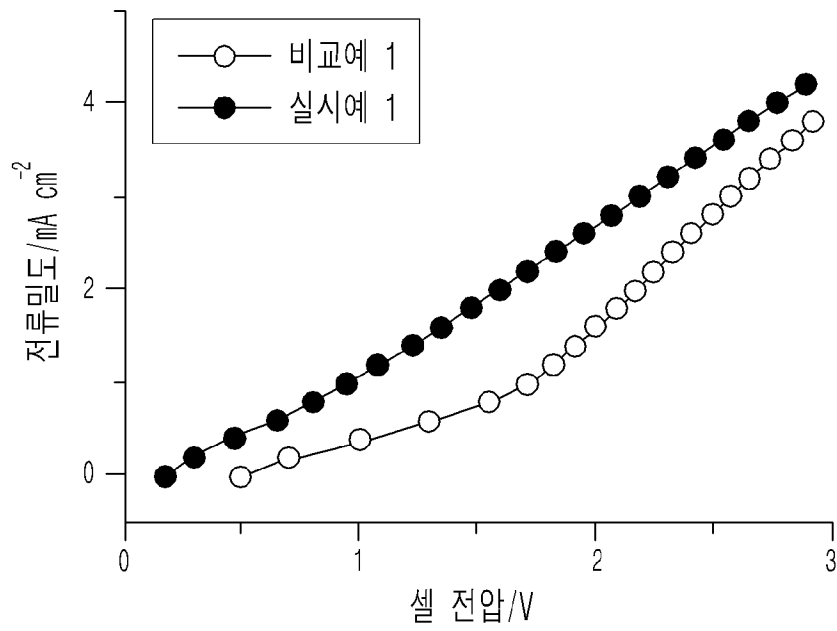


양극 : $\text{글루코스} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow \text{솔비톨}$

음극 : $\text{솔비톨} \rightarrow \text{프럭토스 \& 솔보스} + 2H^+ + 2e^-$

알짜반응 : $\text{글루코스} \rightarrow \text{프럭토스 \& 솔보스}$

[도3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/008277

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07H 3/00(2006.01)i, C07H 1/00(2006.01)i, C07C 49/17(2006.01)i, B01J 23/76(2006.01)i, B01J 23/89(2006.01)i, B01J 23/31(2006.01)i, B01J 23/56(2006.01)i, C25B 3/02(2006.01)i, C25B 9/08(2006.01)i, C25B 13/08(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07H 3/00; C07C 49/08; C02F 1/461; C11C 3/12; B01J 29/04; C07H 1/00; C07C 49/17; B01J 23/76; B01J 23/89; B01J 23/31; B01J 23/56; C25B 3/02; C25B 9/08; C25B 13/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: electrochemistry, catalyst, aldose, alcohol intermediate, ketone, reduction, oxidation, anode, cathode, glucose, sorbitol, fructose, platinum, membrane electrode zygote

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KWON, Young Kook et al., "Selective Electrocatalytic Oxidation of Sorbitol to Fructose and Sorbose," ChemSusChem, 2015, vol. 8, no. 6, pages 970-973 See abstract; page 970, left column, line 7-right column, line 24; and page 973, left column, lines 3-32.	1-5
Y		6-10
Y	JP 2000-505142 A (THE ADMINISTRATORS OF THE TULANE EDUCATIONAL FUND) 25 April 2000 See claims 1-33; and figure 1.	6-10
A	KWON, Young Kook et al., "Electrocatalytic Hydrogenation and Deoxygenation of Glucose on Solid Metal Electrodes," ChemSusChem, 2013, vol. 6, no. 3, pages 455-462 See the entire document.	1-10
A	KWON, Young Kook et al., "Highly Selective Electro-oxidation of Glycerol to Dihydroxyacetone on Platinum in the Presence of Bismuth," ACS Catalysis, 2012, vol. 2, no. 5, pages 759-764 See the entire document.	1-10
A	KR 10-2013-0021469 A (RHODIA OPERATIONS) 05 March 2013 See the entire document.	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 NOVEMBER 2017 (06.11.2017)

Date of mailing of the international search report

07 NOVEMBER 2017 (07.11.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/008277

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2000-505142 A	25/04/2000	AU 5243098 A	03/06/1998
		CA 2242938 A1	22/05/1998
		EP 0894125 A2	04/10/2001
		EP 0894125 B1	06/03/2002
		US 6218556 B1	17/04/2001
		WO 98-21298 A1	22/05/1998
KR 10-2013-0021469 A	05/03/2013	CN 103052617 A	17/04/2013
		EP 2601161 A1	12/06/2013
		FR 2963619 A1	10/02/2012
		KR 10-1522111 B1	20/05/2015
		TW 201223929 A	16/06/2012
		US 2013-0204046 A1	08/08/2013
		US 8889913 B2	18/11/2014
		WO 2012-016831 A1	09/02/2012

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C07H 3/00(2006.01)i, C07H 1/00(2006.01)i, C07C 49/17(2006.01)i, B01J 23/76(2006.01)i, B01J 23/89(2006.01)i, B01J 23/31(2006.01)i, B01J 23/56(2006.01)i, C25B 3/02(2006.01)i, C25B 9/08(2006.01)i, C25B 13/08(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C07H 3/00; C07C 49/08; C02F 1/461; C11C 3/12; B01J 29/04; C07H 1/00; C07C 49/17; B01J 23/76; B01J 23/89; B01J 23/31; B01J 23/56; C25B 3/02; C25B 9/08; C25B 13/08

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 전기화학, 촉매, 알도오스, 알콜중간체, 케톤, 환원, 산화, 양극, 음극, 글루코즈, 솔비톨, 프럭토스, 백금, 막전극 집합체

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KWON, YOUNGKOOK 등, "Selective electrocatalytic oxidation of sorbitol to fructose and sorbose," ChemSusChem, 2015년, 8권, 6호, 페이지 970-973 요약; 페이지 970, 왼쪽 칼럼, 라인 7 - 오른쪽 칼럼, 라인 24; 및 페이지 973, 왼쪽 칼럼, 라인 3-32 참조.	1-5
Y		6-10
Y	JP 2000-505142 A (THE ADMINISTRATORS OF THE TULANE EDUCATIONAL FUND) 2000.04.25 청구항 1-33; 및 도면 1 참조.	6-10
A	KWON, YOUNGKOOK 등, "Electrocatalytic hydrogenation and deoxygenation of glucose on solid metal electrodes," ChemSusChem, 2013년, 6권, 3권, 페이지 455-462 전체 문헌 참조.	1-10
A	KWON, YOUNGKOOK 등, "Highly selective electro-oxidation of glycerol to dihydroxyacetone on platinum in the presence of bismuth," ACS Catalysis, 2012년, 2권, 5호, 페이지 759-764 전체 문헌 참조.	1-10
A	KR 10-2013-0021469 A (로디아 오퍼레이션스) 2013.03.05 전체 문헌 참조.	1-10

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 11월 06일 (06.11.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 11월 07일 (07.11.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



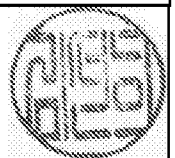
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김선희

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

JP 2000-505142 A

2000/04/25

AU 5243098 A

1998/06/03

CA 2242938 A1

1998/05/22

EP 0894125 A2

2001/10/04

EP 0894125 B1

2002/03/06

US 6218556 B1

2001/04/17

WO 98-21298 A1

1998/05/22

KR 10-2013-0021469 A

2013/03/05

CN 103052617 A

2013/04/17

EP 2601161 A1

2013/06/12

FR 2963619 A1

2012/02/10

KR 10-1522111 B1

2015/05/20

TW 201223929 A

2012/06/16

US 2013-0204046 A1

2013/08/08

US 8889913 B2

2014/11/18

WO 2012-016831 A1

2012/02/09