



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2014-0056040  
 (43) 공개일자 2014년05월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C07D 307/46* (2006.01) *C07D 307/48* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2013-0128718  
 (22) 출원일자 2013년10월28일  
 심사청구일자 없음  
 (30) 우선권주장  
 1020120120660 2012년10월29일 대한민국(KR)

(71) 출원인  
**삼성전자주식회사**  
 경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)  
 (72) 발명자  
**이종민**  
 경기 화성시 동탄면 감배산로 30, 106동 1202호  
 (풍성신미주아파트)  
**이경해**  
 인천 부평구 주부토로 193, 105동 203호 (갈산동,  
 대동1차아파트)  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**팬코리아특허법인**

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **푸르푸랄 화합물의 제조 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 푸르푸랄 유도체 화합물의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 자세하게는 금속 또는 이의 염을 단일 촉매로 사용하여 2단계 반응으로 알도헥소오스를 포함한 기질로부터 푸르푸랄 유도체 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

**허현수**

경기 의정부시 녹양로62번길 12, 113동 2201호 (녹양동, 녹양힐스테이트)

**이무호**

경기 수원시 영통구 매영로310번길 27, 643동 104호 (영통동, 신나무실6단지아파트)

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

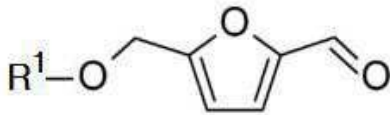
알코올과 주기율표상의 3B족 금속 또는 이의 염 촉매를 이용하여,

알도헥소오스 (aldohexose)-함유 기질을, 알킬화 반응 및 이성질화 반응으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 반응을 수행하여 반응생성물을 제조하는 제 1단계; 및

상기 제 1단계의 반응생성물의 탈수반응을 수행하는 제 2단계를 포함하는,

하기 화학식 1의 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물을 제조하는 방법:

[화학식 1]



상기 식에서, R1은 수소, 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>의 알킬기이다.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서, 상기 제1 단계는 50 내지 180 °C의 온도 범위에서 수행하고, 제2 단계는 150 내지 280°C의 온도 범위에서 수행하는 방법.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서, 상기 제1 단계는 1 내지 20기압의 압력 범위에서 수행하고, 제 2단계는 30 내지 80기압의 압력단위에서 수행하는 방법.

**청구항 4**

제 1 항에 있어서, 상기 제1 단계는 0.5 내지 48시간 동안, 상기 제2단계는 0.1 내지 10 분 동안 수행하는 방법.

**청구항 5**

제 1 항에 있어서, 상기 제2단계에 추가의 촉매 또는 알코올을 첨가하지 않고 상기 제1단계에서 얻어진 반응생성물을 그대로 탈수하는 것인 방법.

**청구항 6**

제 1 항에 있어서, 상기 제1단계 반응에서 알도헥소오스 함유 기질의 전환율이 10%이상인 경우 제2단계 반응을 수행하는 것인 방법.

**청구항 7**

제 1 항에 있어서, 상기 촉매는 Al, Ga, In 및 Tl<sub>a</sub>으로 이루어진 군에서 선택된 금속 또는 이의 염인 방법.

**청구항 8**

제 1 항에 있어서, 상기 촉매는 알도헥소오스-함유 기질에 포함된 당(saccharide) 100 중량 기준으로 0.1 내지 50 중량부인 방법.

**청구항 9**

제 1 항에 있어서, 상기 알코올은 메탄올, 에탄올, n-프로판올, i-프로판올, n-부탄올, i-부탄올, iso-부탄올, tert-부탄올, n-펜타올, n-헥산올, iso-아밀 알콜, 및 iso-옥틸 알코올로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상인 방법.

**청구항 10**

제 1 항에 있어서, 상기 알코올의 함량은, 알도헥소오스-함유 기질에 포함된 당(saccharide) 100 중량을 기준으로 알코올은 200 내지 2,000인 것인 방법.

**청구항 11**

제 1 항에 있어서, 상기 알코올은 희석용매와 혼합하여 사용될 수 있으며, 혼합되는 희석용매의 함량은 상기 알코올 100 중량 대비 2 내지 50 중량부로 혼합되는 것인 방법.

**청구항 12**

제 1 항에 있어서, 상기 희석용매는 물, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 및 디메틸설포사이드로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 희석용매와 혼합하여 사용되는 것인 방법.

**청구항 13**

제 1 항에 있어서, 상기 제1 단계의 반응생성물은 케토헥소오스, 케토헥소오스의 에테르 화합물 및 알도헥소오스의 에테르 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물을 포함하는 방법.

**청구항 14**

제 1 항에 있어서, 상기 제2단계를 수행한 후 알도헥소오스의 전환율은 97% 이상이고, 화학식 1을 갖는 화합물들로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 화합물에 대한 선택율이 20% 이상인 방법.

**명세서**

**기술분야**

본 발명은 푸르푸랄 유도체 화합물의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 자세하게는 금속 또는 이의 염을 촉매로 사용하여 2단계 반응으로 알도헥소오스를 포함한 기질로부터 푸르푸랄 유도체 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0001]

**배경 기술**

- [0002] 퓨란계 화합물 중 5-히드록시메틸-2-푸르푸랄(HMF)은 재생가능한 바이오매스 유래의 탄수화물로부터 얻을 수 있는 대표적인 물질로서 산업적으로 유용한 물질들을 생산할 수 있는 중간체 물질이다. 5-히드록시메틸푸르푸랄은 2,5-디메틸퓨란(2,5-dimethylfuran, DMF)로 전환되어 액체 바이오 연료로 사용될 수 있으며, 산화되는 경우에는 2,5-퓨란디카르복시산(2,5-furandicarboxylic acid, FDCA)로 전환되어 폴리에스테르의 제조에 사용될 수 있다. 2,5-퓨란디카르복시산은 테레프탈산의 대체제로 각광을 받고 있는 물질이다. 또한, 5-히드록시메틸푸르푸랄은 기타 전환반응을 통해 접착제, 점착제, 코팅제 등 친환경 정밀화학제품으로 널리 활용 가능하기 때문에 이를 대량생산할 수 있는 방법에 대한 연구가 진행되어 왔다.
- [0003] HMF를 제조하기 위한 기존 연구는 주로 출발물질로 프럭토오스(fructose)를 사용해 왔다. 케토헥소오스인 프럭토오스로부터 별도의 이성질화과정 없이 산촉매 하에서 탈수화 반응(dehydration) 만을 통하여 손쉽게 HMF를 얻을 수 있기 때문이다. 그러나, 출발물질로 사용한 프럭토오스는 가격이 높을뿐더러 전환반응에 사용하는 용매의 비등점이 높아서 이를 제거하기 위해서는 고에너지의 증류공정이 요구된다. 따라서, 5-히드록시메틸푸르푸랄의 유용성에도 불구하고 높은 생산비용 때문에 상기 기술은 널리 이용되지 못하고 있다.
- [0004] 또한, 5-히드록시메틸푸르푸랄은 다양한 촉매를 이용하여 산용매 매질에서 고온 탈수(thermal dehydration) 반응을 통한 화학공정에 의해 육탄당 기질로부터 합성될 수 있는데, 5-히드록시메틸푸르푸랄의 화학적 합성공정을 개선하여 낮은 생산 비용으로 수율을 증가시키려는 시도가 진행되어 왔다.
- [0005] EP2183236B1에서는 액체 상태의 유기 양이온과 무기 음이온으로 이루어진 이온성 액체를 이용하여 헥소오스를 5-히드록시메틸푸르푸랄로 전환하였다. 그러나 이온성 액체는 반응 용매로서 상용화하기에는 유기용매에 비해 높은 점도를 가지고 있어서 물질전달에 한계가 있고 작업성이 떨어질 수 있다. 또한 이온성 액체의 제조과정에서 혼입된 불순물이 촉매반응에 좋지 않은 영향을 미칠 수 있으며, 반응 후 남아있는 반응물과 생성물의 정제 등의 문제점이 있다.
- [0006] WO09/155297에서는 극성 비양자성 유기용매 중에서 81%의 수율로 글루코오스를 5-히드록시메틸푸르푸랄로 전환한 것이 보고되어 있다. 그러나 유기용매의 사용으로 인하여 생성된 5-히드록시메틸푸르푸랄과 유기물의 분리가 어려워 실용화 공정에 적용이 어렵다.
- [0007] 종래 프럭토오스를 원료로 5-히드록시메틸푸르푸랄 또는 그 에테르를 제조하는 경우에는 높은 수율을 나타내지만 글루코오스를 기질로 사용하는 경우 생산수율이 낮으며, 수율을 향상하고자 여러 가지 용매를 사용한 기술은 공정이 복잡하며 높은 비용을 요구한다.
- [0008] 5-히드록시메틸푸르푸랄의 제조에 통상적으로 사용되는 촉매는 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HCl과 같은 값싼 무기산이지만, 용액으로 사용되므로 재생하기가 어렵다. 재생 및 처리의 문제점을 해소하기 위해서 고체 술폰산 촉매를 사용하기도 하지만 고체 산 수지의 경우 수지의 표면에 비활성 휴민 중합체가 형성되기 때문에 그 사용이 제한적이다
- [0009] 따라서, 경제적인 피드스톡(feedstock)을 사용하여 효율적으로 5-히드록시메틸 푸르푸랄 및 그 에테르를 제조하는 방법이 요구된다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

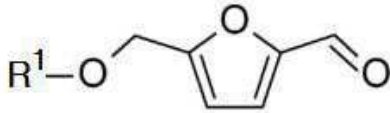
- [0010] 본 발명은 본 발명의 촉매를 사용함으로써 알도헥소오스를 포함한 기질의 알킬화 반응을 통해 알도헥소오스를 포함하는 기질의 용매에 대한 용해도를 높일 뿐만 아니라 알도헥소오스의 이성질화를 증가시킴으로 인하여 HMF 및 그 에테르 화합물의 생산성을 올릴 수 있는, 알도헥소오스-함유 기질로부터 푸르푸랄 유도체 화합물을 제조하는 방법을 제공하고자 한다.
- [0011] 본 발명의 또 다른 목적은 알도헥소오스-함유 기질의 알킬화 및/또는 이성질화를 수행하는 제1단계와 상기 반응 생성물을 탈수시켜 푸르푸랄 유도체 화합물을 제조하는 제2단계로 수행하고, 제1단계 및 제2단계에서 단일촉매를 사용하고 제2단계에서 촉매 또는 용매의 추가적인 투입을 하지 않고 반응을 수행하여 생산성 향상과 연속식 전환공정이 가능한 알도헥소오스-함유 기질로부터 푸르푸랄 유도체 화합물을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0012] 본 발명은 알코올과 금속염 촉매를 이용하여, 알도헥소오스(aldohexose)-함유 기질을, 알킬화 반응 및 이성질화 반응으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 반응을 수행하여 반응생성물을 제조하는 제 1단계; 및

[0013] 제 1단계의 반응생성물에 대해 탈수반응을 수행하는 제 2단계를 포함하는, 하기 화학식 1의 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0014] [화학식 1]



[0015]

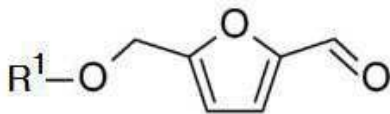
[0016] 상기 식에서, R1은 수소, 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>의 알킬기이다.

[0017] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

[0018] 본 발명은 알도헥소오스-함유 기질의 알킬화 및/또는 이성질화를 수행하는 제1단계와 상기 반응생성물을 탈수시켜 푸르푸랄 유도체 화합물을 제조하는 제2단계로 수행하고, 제1단계 및 제2단계에서 금속염 촉매를 단일촉매로 사용함으로써 알도헥소오스 함유 기질의 알킬화 반응을 통해 기질의 용매에 대한 용해도를 높임과 동시에 알도헥소오스의 이성질화를 증가시킬 수 있다. 따라서 본 발명의 제조방법에 따르면 알도헥소오스 함유 기질의 전환율을 높일 뿐만 아니라 HMF 및 그 에테르의 선택율을 올릴 수 있다. 또한 제2단계 진행시 촉매 또는 용매의 추가적인 투입을 하지 않고 그대로 수행하여 생산성 향상과 연속식 전환공정이 가능한 알도헥소오스-함유 기질로부터 푸르푸랄 유도체 화합물을 제조하는 방법이다.

[0019] 본 발명에 따라 생산되는 푸르푸랄 유도체 화합물은 하기 화학식 1로 표시되며, 바람직하게는 5-히드록시메틸푸르푸랄 (5-hydroxymethylfurfural, HMF) 또는 이의 에테르 화합물이다.

[0020] [화학식 1]



[0021]

[0022] 상기 식에서, R1은 수소, 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>의 알킬기이며, 상기 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있으며, 비치환 또는 치환된 관능기일 수 있다.

[0023] 상기 화학식 1에서 R1이 수소인 경우에는 HMF가 되고, R1이 알킬기인 경우에는 에테르 화합물이 될 수 있다. 화학식 1의 알킬기의 예로는 메틸, 에틸, 프로필 등을 포함한다. 상기 HMF의 에테르 화합물의 예로는 메톡시메틸푸르푸랄 (methoxymethylfurfural, MMF), 에톡시메틸푸르푸랄(ethoxymethylfurfural, EMF), 부톡시메틸푸르푸랄(butoxymethylfurfural) 등을 포함할 수 있다.

[0024] 본 발명은 저렴한 알도헥소오스 함유 기질로부터 본 발명의 촉매를 사용하여 기질의 전환율이 97% 이상, 그리고 HMF 또는 그의 에테르 화합물의 선택율도 20%이상으로 화학식 1의 푸르푸랄 유도체 화합물을 제조할 수 있다.

[0025] 상기 제1단계는, 촉매 및 알코올 존재하에서 알도헥소오스의 케토헥소오스로의 이성질화 및/또는 알킬화하여 반응 생성물을 제조하는 방법으로서, 제1단계 반응을 통해 용매에 대한 알도헥소오스의 용해도를 높이고, 휴민(humin)으로 전환되는 과반응을 줄일 수 있다.

[0026] 상기 제1단계 후 얻어진 반응생성물은, 알도헥소오스로부터 이성질화 및/또는 알킬화된 화합물로서, 케토헥소오스, 케토헥소오스의 에테르 화합물 및 알도헥소오스의 에테르 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물을 포함한다. 제1단계에서 본 발명의 촉매를 사용함으로써 이성질화 화합물에 대한 높은 선택율, 예를 들어 약 50% 또는 그 이상을 달성할 수 있다.

- [0027] 상기 제1단계의 압력, 온도, 시간은 사용되는 금속이나 알코올의 종류 등에 따라 적절히 조절할 수 있다. 예컨대, 높은 전환반응을 달성하고자, 상기 제1단계 전환 반응의 온도는 약 50 내지 180 °C, 바람직하게는 약 60 내지 130 °C일 수 있고, 압력은 약 1 내지 20기압, 바람직하게는 1 내지 5기압일 수 있으며, 반응시간은 약 0.5 내지 48시간일 수 있으며, 바람직하게는 4 내지 36시간일 수 있다.
- [0028] 본 발명의 제조방법에서 제2단계는 제1단계에서 얻어진 이성질화된 및/또는 알킬화된 생성물을 탈수반응을 시켜 화학식 1을 갖는 푸르푸랄 유도체 화합물을 제조하는 단계이다. 구체적으로 제1단계가 진행된 후에 반응온도를 증가시켜 제2단계 반응을 시작할 수 있다. 탈수단계를 개시할 지 여부를 결정하기 위해서, 제1단계 반응에서 알도헥소스-함유 기질의 전환율을 특정할 수 있다. 상기 제2단계반응은 제1단계 반응에서 알도헥소오스 함유 기질의 전환율이 10% 이상, 바람직하게는 30%이상이 되었을 때 제2단계 반응으로 진행할 수 있다. 본 발명에 따른 푸르푸랄 유도체의 제조방법은 제1단계 반응전에, 알코올, 촉매 및 기질을 모두 첨가하여 반응시키고, 제2단계에서 용매 및 촉매를 추가하지 않을 수 있다.
- [0029] 제1단계 후 얻어지는 반응생성물 용액이 불투명한 상태로 제2단계 반응을 진행할 경우 휴민이나 고분자가 형성되어 반응기가 막히는 현상이 발생한다. 본 발명에서는 제1단계에서 알도헥소오스 함유 기질이 효율적으로 이성질화 및/또는 알킬화될 수 있으므로 제1단계 반응 후 얻어진 반응생성물 용액이 투명하다. 따라서 제2단계에서 추가로 알코올이나 희석용매를 투입하지 않아도 그대로 진행이 가능하다. 본 명세서에서 제1단계에서 얻어진 반응생성물을 그대로 제2단계로 변화하여 진행한다 함은, 제2단계에서 알코올, 희석용매 또는 촉매의 추가 투입없이 제1단계의 반응생성물 자체로 제2단계를 수행하는 것을 의미한다.
- [0030] 본 발명에서는 제2단계에서 추가의 알코올, 희석용매 또는 촉매를 첨가하지 않고 제2단계 반응을 그대로 진행할 수 있으나, 알도헥소오스의 전환율 및 HMF 및 그 유도체의 선택율을 증가시키기 위하여 임의로 추가의 알코올, 희석용매 또는 촉매를 가할 수 있다. 알코올이나 희석용매를 추가하는 경우에는 제1단계의 알코올이나 희석용매 100중량부 기준으로 5 내지 50중량부, 바람직하게는 10 내지 30중량부를 가할 수 있고, 촉매를 가하는 경우에는 제1단계에서 사용한 촉매 100중량부 기준으로 3 내지 10 중량부를 첨가할 수 있다. 추가로 첨가되는 경우의 알코올 또는 촉매는 제1단계에서 사용한 촉매와 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0031] 상기 제2단계의 반응압력, 온도, 시간은 사용되는 금속이나 알코올의 종류 등에 따라 적절히 조절할 수 있다. 예컨대, 상기 반응 온도는 150 내지 280 °C, 바람직하게는 약 160 내지 260°C일 수 있으며, 압력은 약 30 내지 80기압, 바람직하게는 약 40내지 70기압일 수 있다. 제2단계의 반응시간은 0.1 내지 10 분, 바람직하게는 0.5 내지 5 분이다. 이와 같은 반응 조건에서 반응할 경우 과반응으로 인한 휴민(humins) 생성을 최소화하여 반응기의 막힘 현상을 줄일 수 있다.
- [0032] 본 발명의 제조방법에서 제1단계 및 제2단계의 반응은 준연속 형태(semi-continuous) 또는 연속(Continuous) 형태로 진행될 수 있다.
- [0033] 본 발명의 제조방법에 사용가능한 기질로는 알도헥소오스를 함유하는 기질로서, 본 명세서에서, 용어 "알도헥소오스-함유 기질"은 알도헥소오스를 함유하는 당류, 예컨대 단당류, 이당류 및 다당류를 포함하며, 기질내 당류(saccharides) 함량은 기질 전체 중량을 기준으로 5중량% 내지 100중량%, 바람직하게는 30 내지 100중량%일 수 있다.
- [0034] 상기 알도헥소오스의 예는 알로스(allose), 알트로스(altriose), 글루코스(glucose), 만노스(mannose), 이도스(Idose), 갈락토스(Galactose) 및 탈로스(Talose)을 포함한다. 알도헥소오스 함유 이당류는, 수크로스, 말토스, 셀로비오스, 및 락토오스등을 포함하며, 상기 알도헥소오스 함유 다당류는 전분, 아밀로오스, 셀룰로오스, 및 헤미-셀룰로오스 등을 포함한다. 본 발명의 일례에서, 상기 알도헥소오스를 포함하는 기질은 글루코스 또는 수크로스, 또는 이들을 함유하는 다양한 기질일 수 있다.
- [0035] 본 발명에 따른 제조방법에 적용가능한 촉매는 주기율표상의 3B족(13족)에 속하는 금속이온으로, 구체적으로는 Al(Aluminum), Ga(Gallium), In(Indium), 및 Tl(Thallium) 등의 금속이온이다. 본 발명의 촉매는 바람직하게는 Al이다. 상기 금속이온은 황산염 및 염화염 등의 염 형태로 제공될 수 있다. 본 발명의 촉매를 사용함으로써 알킬화 반응을 통해 알도헥소오스 함유 기질의 용매에 대한 용해도를 높임과 동시에 알도헥소오스의 이성질화를 증가시켜 알도헥소오스 함유 기질의 전환율 및 HMF 및 그 에테르의 선택율을 올릴 수 있다.
- [0036] 본 발명에 따른 푸르푸랄 유도체 화합물의 제조방법에 적용가능한 촉매의 사용량은, 반응속도 및 반응성 향상을 고려하여 결정되며, 예를 들면 상기 금속염 촉매는 알도헥소오스-함유 기질에 포함된 당(saccharide)의 총량 100 중량 기준으로 0.1 내지 50 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 30 중량부일 수 있다.

- [0037] 본 발명에 적용가능한 알코올은 적어도 하나의 히드록시기를 가지는 1차, 2차 또는 3차의 알코올 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 알코올은 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 탄소수 1 내지 8의 지방족 알코올이다. 본 발명에 따른 바람직한 알코올의 예로는 메탄올, 에탄올, n-프로판올, i-프로판올, n-부탄올, i-부탄올, iso-부탄올, tert-부탄올, n-펜타올, n-헥산올, iso-아밀 알콜, iso-옥틸 알코올 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상을 포함하며, 더 바람직하게는 메탄올, 에탄올 및 이들의 혼합물이다.
- [0038] 본 발명에 적용가능한 알코올의 함량은, 알도헥소오스-함유 기질에 포함된 당(saccharide) 100 중량을 기준으로 알코올이 200 내지 2,000 중량부, 바람직하게는 500 내지 1,000 중량부일 수 있으며, 이는 전환반응 시 효율적인 반응을 수행할 수 있다.
- [0039] 알도헥소오스-함유 기질과 알코올간의 반응을 용이하게 하기 위해서, 알코올에 희석용매를 추가한 혼합용매로 사용할 수 있다. 상기 희석용매는 물; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸아이스부틸케톤 등의 케톤; 및, 디메틸설폭사이드(DMSO)와 같은 설폭사이드; 또는 상기 용매중에서 선택된 2종 이상 희석용매의 혼합물일 수 있으며 바람직하게는 물이다.
- [0040] 상기 알코올은 희석용매와 추가로 혼합하여 사용될 수 있으며, 희석용매의 함량은 상기 알코올 100 중량 대비 2 내지 50 중량부, 바람직하게는 5 내지 20 중량부로 포함될 수 있다.
- [0041] 본 발명에 따라 생성된 5-히드록시메틸 푸르푸랄 및 그 에테르는 용매로 상용될 수 있는 화합물(methoxymethyl furfural, ethoxymethyl furfural, butoxymethyl furfural)로 전환되거나, 폴리에틸렌 2,5-퓨란디카르복실산 (poly(ethylene 2,5- furandicarboxylate), PEF)의 단량체 (예를 들어 2,5-퓨란 다이카복실산 또는 FDCA), 정제화학제품 등의 제조에 이용될 수 있다.

**발명의 효과**

- [0042] 본 발명에 따른 푸르푸랄 유도체 화합물의 제조방법은 금속염 촉매를 단일촉매로 사용함으로써 알킬화 반응을 통해 알도헥소오스 함유 기질의 용매에 대한 용해도를 높임과 동시에 알도헥소오스 함유 기질의 이성질화를 증가시켜 알도헥소오스 함유 기질의 전환율 및 HMF 및 그 에테르의 선택율을 올릴 수 있다. 또한, 촉매 또는 용매의 추가적인 투입을 하지 않고 제2단계를 수행하여 생산성 향상과 연속식 전환공정이 가능한 장점이 있다.
- [0043] 이에 따라 알도헥소오스 함유 기질의 전환율은 97% 이상, 상기 화학식 1의 푸르푸랄 유도체 화합물로의 선택율은 20% 이상의 효과를 달성할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0044] 이하, 발명의 이해를 돕기 위하여 몇 가지 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 발명을 예시하는 것일 뿐 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0045] <실시예 1>

[0046] 1-1. 알킬화 및 이성질화 반응 생성물의 제조

- [0047] 반응물의 교반을 위한 교반장치, 알킬화 및/또는 이성질화 반응 중의 알코올을 반응기로 환류시키기 위한 냉각기, 온도센서 및 반응물을 가열하기 위한 전기 히팅멘틀이 설치된 유리재질의 반응기에 글루코오스 30g, AlCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 2.2g, 물 30g과 메탄올 270g을 첨가한 다음, 교반하면서 열을 가하여 반응온도를 서서히 용액이 환류되는 상태인 80℃까지 상승시켰다. 상압 및 80℃에서 5시간 반응 후 생성물을 제조하였다. 생성물을 하기 조건으로 고성능 액체크로마토그래피(HPLC)를 사용하여 글루코오스의 전환율 및 알킬화 반응 생성물 및 이성질화 반응 생성물의 선택율을 계산하고 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0048] 1-2. 탈수전환 반응

- [0049] 관류형 반응기(Plug Flow Reactor), 레귤레이터, 고압 액상 펌프, 및 반응물을 냉각시키기 위한 냉각 장치로 이루어진 반응 시스템에, 상기 실시예 1-1에서 얻은 반응 생성물을 220℃ 및 65기압에서 체류시간 5분 동안 탈수

반응을 수행하였다. 반응 후 냉각하여 GC(gas chromatograph)로 반응물을 분석하였다. 분석 결과는 표 1에 나타내었다.

[0050] 상기 기체크로마토그래피 및 고성능 액체크로마토그래피의 측정조건은 다음과 같다.

[0051] < 기체크로마토그래피 (Gas Chromatography, GC)>

- [0052] 컬럼: Cyclosil-B (30m, 0.25mm, 0.25um)
- [0053] 주입구 온도: 250 °C
- [0054] 가스 유량: He 2.5ml/min,
- [0055] 오븐 온도: 50 °C → 20 °C/min 승온 → 250 °C (3분 유지)
- [0056] FID 검출기 온도: 270 °C
- [0057] 정량 분석법: 내부 표준법 사용 (standard: tert-Buthanol)

[0058] <고성능 액체크로마토그래피 (HPLC)>

- [0059] 컬럼: [BIO-RAD] Aminex HPX-87H ion exclusion column
- [0060] 컬럼 온도: 35 °C
- [0061] 이동상: 0.5mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in water
- [0062] 유속: 0.5ml/min

[0063] 글루코오스의 전환율과 HMF 및 그 에테르의 선택율을 아래와 같은 방법으로 계산하였다.

[0064] <각 단계의 전환율(Conversion), 선택율(%) 및 수율(yield)>

[0065] 전환율 (%) = (1 - (반응 후 알도헥소오스-함유 기질의 농도(g/l)/ 반응 전 알도헥소오스-함유 기질의 농도(g/l))) \* 100

[0066] 선택율 (%) = (반응 후 HMF 또는 그 유도체 농도 (g/L)) / 반응에 소모된 알도헥소오스-함유 기질의 농도 (g/L)) \* 100

[0067] 수율 (%) = 전환율(%) \* 선택율(%) /100

[0068] <실시예 2>

[0069] 상기 실시예 1에서, 촉매로서 AlCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 6.5g을 사용하는 것을 제외하고는, 실질적으로 동일한 방법으로 반응을 수행하고, 반응물을 분석하여 표 1에 나타냈다.

[0070] <실시예 3>

[0071] 상기 실시예 1에서, 탈수전환 반응의 온도를 240°C로 수행한 것을 제외하고는, 실질적으로 동일한 방법으로 반응을 수행하고, 반응물을 분석하여 표 1에 나타냈다.

[0072] <비교예 1>

[0073] 실시예 1-1의 단계를 수행하지 않고 실시예 1-2의 단계만 실시하였다. 비이커에 글루코오스 30g, AlCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 2.2g과 물 30g과 메탄올 270g을 넣고 용액이 맑아질 때까지 상온에서 교반 후 220°C 및 65기압에서 체류시간 5분으로 반응 수행하였다. 반응 후 분석하여 표 1에 나타내었다.

[0074] <비교예 2 내지 5>

[0075] 실시예 1의 촉매  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 대신에,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  및  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  촉매를 사용하는 것을 제외하고는 동일한 방법으로 반응을 수행하였으며, 반응물을 분석하여 표 1에 나타내었다.

표 1

구분	촉매	1단계 전환			2단계 전환			
		선택율(%)		전환율 (%)	선택율(%)		전환율 (%)	수율 (%)
		Methyl glucoside	Fructose & Methylfructoside		HMF	MMF		
실시예 1	$\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3.24	50.4	29.76	14.9	11.3	96.9	25.4
실시예 2	$\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4.02	52.8	31.56	13.9	28.7	98.4	41.9
실시예 3	$\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3.24	50.4	29.76	12.2	10.9	98.2	22.7
비교예 1	$\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-	-	-	6.8	11.4	96.3	17.5
비교예 2	$\text{H}_2\text{SO}_4$	trace	3.18	8.28	trace	4.6	96.0	4.4
비교예 3	$\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.44	trace	10.5	10.0	6.0	98.4	15.7
비교예 4	$\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.86	trace	6.12	4.8	Trace	94.0	4.5
비교예 5	$\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	trace	trace	0.3	trace	5.7	93.1	5.3

[0077] 촉매를 사용한 경우 제1단계에서 알킬화 및 이성질화 생성물의 생성이 비교예 대비 월등하고 이에 따라 제2단계에서의 HMF 및 그 에테르의 생성량이 많음을 알 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 방법은 글루코스의 전환율이 높을 뿐만 아니라 HMF 및 그 에테르의 선택율이 높음을 알 수 있다.

[0078] 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3에서 얻어진 결과를 보면, 제2단계를 수행한 후 최종 전환율을 97% 이상이고 최종 산물에 대한 선택율이 20% 이상인 것을 알 수 있었다. 비교예의 결과를 보면, 제2단계를 수행한 후 최종 전환율은 비교적 높게 나타나나, 최종 산물에 대한 선택율이 낮아서 푸르푸럴 또는 이의 유도체 화합물의 제조를 위한 공정으로 사용하기에는 부적합하였다.

[0079] <실시예 4>

[0080] 4-1 알킬화 및 이성질화 반응 생성물의 제조

[0081] 상기 실시예 1에서, 동일한 반응시스템을 수행하였고, 글루코오스 90g,  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  6.6g, 물 90g과 에탄올 630g을 첨가한 다음, 교반하면서 열을 가하여 반응온도를 서서히 용액이 환류되는 상태  $80^\circ\text{C}$ 까지 상승시켰다. 상압 및  $80^\circ\text{C}$ 에서 36시간 반응 후 생성물을 제조하였다. 생성물을 하기 조건으로 고성능 액체크로마토그래피(HPLC)를 사용하여 글루코오스의 전환율 및 알킬화 반응 생성물 및 이성질화 반응 생성물의 선택율을 계산하고 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0082] 4-2 탈수전환 반응

[0083] 관류형 반응기(Plug Flow Reactor), 레귤레이터, 고압 액상 펌프, 및 반응물을 냉각시키기 위한 냉각 장치로 이루어진 반응 시스템에, 상기 실시예 4-1에서 얻은 알킬화 및 이성질화 반응 전환 생성물을  $180^\circ\text{C}$  및 60기압에서 체류시간 3.4분 동안 탈수 반응을 수행하였다. 반응 후 냉각하여 GC(gas chromatograph)로 반응물을 분석하였다. 분석 결과는 표 2에 나타내었다.

[0084] <실시예 5>

[0085] 상기 실시예 4에서, 촉매로서  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  8.1g (9wt%)을 사용하는 것을 제외하고는, 실질적으로 동일한 방법으로 반응을 수행하고, 반응물을 분석하여 표 2에 나타냈다.

- [0086] <실시예 6>
- [0087] 상기 실시예 4에서, 촉매로서  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  10g (11wt%)을 사용하는 것을 제외하고는, 실질적으로 동일한 방법으로 반응을 수행하고, 반응물을 분석하여 표 2에 나타냈다.
- [0088] <실시예 7>
- [0089] 실시예 4의 탈수전환 반응의 온도를 170°C로 수행한 것을 제외하고는, 동일한 방법으로 반응을 수행하였으며, 반응물을 분석하여 표 2에 나타내었다.
- [0090] <실시예 8>
- [0091] 실시예 4의 탈수전환 반응의 온도를 190 °C로 수행한 것을 제외하고는, 동일한 방법으로 반응을 수행하였으며, 반응물을 분석하여 표 2에 나타내었다.
- [0092] <실시예 9>
- [0093] 실시예 4의 원료 Glucose를 Sucrose로 사용하는 것을 제외하고는 동일한 방법으로 반응을 수행하였으며, 반응물을 분석하여 표 2에 나타내었다.

표 2

[0094]

구분	1단계 전환			2단계 전환			
	선택율(%)		전환율 (%)	선택율(%)		전환율 (%)	수율 (%)
	Ethyl- glucoside/ fructoside	Fructose		HMF	EMF		
실시예 4	90	10	85.1	30.7	18.7	97.7	48.3
실시예 5	75	25	73.6	21	15	97.1	35.0
실시예 6	73	27	68.1	24	30	98.3	53.1
실시예 7	90	10	85.1	30.1	14.4	95.5	42.5
실시예 8	90	10	85.1	32.2	14.8	98.4	46.2
실시예 9	85	30	88.3	38.2	16.8	98.3	54.1

- [0095] 알코올성분으로서 에탄올을 사용할 경우 제1단계에서 알킬화 및 이성질화 생성물의 전환이 메탄올을 사용한 경우보다 월등하며, 제2단계 전환 이후 HMF 및 그 에테르의 전환 역시 증가함을 알 수 있다. 또한 실시예 9로부터, 수크로스로부터 얻어지는 퓨란의 수율이 글루코스인 경우보다 높았다.