



등록특허 10-2311198



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년10월13일
(11) 등록번호 10-2311198
(24) 등록일자 2021년10월05일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 9/00 (2021.01) *B01J 19/08* (2015.01)
C25B 11/00 (2006.01) *C25B 3/00* (2021.01)
C25B 3/13 (2021.01) *C25B 9/19* (2021.01)
C25B 9/23 (2021.01)

- (52) CPC특허분류
C25B 9/00 (2021.01)
B01J 19/087 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-7027472

(22) 출원일자(국제) 2014년03월07일
심사청구일자 2019년03월06일

(85) 번역문제출일자 2015년10월05일

(65) 공개번호 10-2015-0126902

(43) 공개일자 2015년11월13일

(86) 국제출원번호 PCT/US2014/021927

(87) 국제공개번호 WO 2014/138631

국제공개일자 2014년09월12일

(30) 우선권주장

13/790,744 2013년03월08일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US20110226633 A1

US20120123168 A1*

US20070181437 A1*

US20120031769 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 김대영

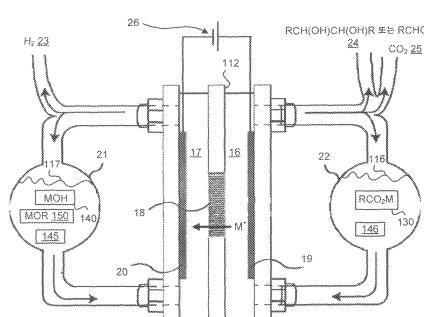
(54) 발명의 명칭 탈카르복실화를 사용하여 디올 및 다른 화학물질을 수득하는 장치 및 방법

(57) 요약

카르복실산 (바이오매스로부터 유래된 카르복실산 포함)을 탄화수소로 전환하는 방법을 제공한다. 생성된 탄화수소는 일반적으로 2개 이상의 산소 함유 치환기 (또는 다른 치환기)를 가질 것이다. 적용의 한 예에서, 전기분해는 카르복실산의 알칼리 염을 디올로 전환시키며, 디올은 이어서 용매로서 사용하거나 탈수시켜 디엔을 생성시

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도2



킬 수 있으며, 디엔은 이어서 탄성 중합체성 물질을 생성하기 위해 사용될 수 있다. 이러한 공정은 재생가능한 공급원료, 예컨대 바이오매스로부터 유래된 카르복실산으로부터 높은 가치의 화학물질을 합성하는 것에 맞춰진다.

(52) CPC특허분류

C25B 11/00 (2021.01)

C25B 3/00 (2021.01)

C25B 3/13 (2021.01)

C25B 9/19 (2021.01)

C25B 9/23 (2021.01)

명세서

청구범위

청구항 1

카르복실산 모이어티 이외에 하나 이상의 OH 관능기를 갖는 카르복실산의 알칼리 금속 염을 수득하는 단계로서, 여기서 OH 관능기는 카르복실산 모이어티에 대해 알파 위치에 있는 것인 단계, 및

카르복실산의 알칼리 금속 염을 알킬 라디칼로 전기화학적으로 탈카르복실화시키고, 알킬 라디칼이 반응하여 커플링된 라디칼 생성물을 형성하는 단계

를 포함하는, 커플링된 라디칼 생성물의 전기화학적 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 카르복실산의 알칼리 금속 염이 화학식 MOH 또는 MOR의 염기를 사용한 비누화 반응을 통해 형성되며, 여기서 "M"은 알칼리 금속을 나타내고 "OH"는 히드록시드 음이온을 나타내고 "OR"은 알콕시드 음이온을 나타내는 것인 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 염기가 탈카르복실화의 일부로서 재형성되며, 여기서 염기가 수집되고 추가의 비누화 반응에서 재사용되는 것인 방법.

청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서, M은 나트륨, 리튬 또는 칼륨을 나타내고, 여기서 염기는 수산화나트륨, 수산화리튬, 및 수산화칼륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 5

제2항 또는 제3항에 있어서, 전기화학적 탈카르복실화는 애노드액 구획 및 캐소드액 구획을 포함하는 2 구획 전기화학 전지를 사용하여 수행되는 것인 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 애노드액 구획은 카르복실산 모이어티 이외에 하나 이상의 OH 관능기를 갖는 소정량의 카르복실산의 알칼리 금속 염 및 용매를 포함하는 애노드액을 포함하는 것인 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 용매는 극성 유기 용매 또는 이온성 액체를 포함하는 것인 방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 용매는 산화되는 카르복실레이트 음이온의 용융된 염인 방법.

청구항 9

제5항에 있어서, 전기화학 전지는 알칼리 금속 이온 선택적 막을 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 10

제6항에 있어서, 애노드액은 메탄올 또는 에틸 락테이트 중의 나트륨 락테이트의 용액을 포함하는 것인 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 커플링된 라디칼 생성물이 디올, 알데하이드 또는 히드록실 케톤인 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 커플링된 라디칼 생성물이 디올인 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 디올을 탈수시켜 디엔을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 탄화수소 물질, 예컨대 디올을 제조하는 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로는, 본원은 디올, 또는 다른 유사한 화학물질을 형성할 수 있는 전기화학적 탈카르복실화 공정을 제공한다.

배경 기술

[0002] 상기 기재된 특허 출원은 전기화학적 탈카르복실화 공정 ("EDP")을 사용하여 탄화수소 및 다른 분자를 형성하는

방법을 교시한다. 독자는 이러한 선행 출원의 개시 및 내용과 친숙할 것으로 추정된다.

[0003] 많은 유기 분자가 산업 및 상업적인 가공에서 사용된다. 이러한 분자의 한 유형은 예를 들어 1,3-부타디엔과 같은 디엔이다. 부타디엔은 구조 $\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2$ 를 갖는다. 디엔은 분자에서 2개의 이중 결합을 갖는다.

[0004] 상업적으로, 디엔 단량체는 다음의 4가지 통상적인 방법 중 하나에 의해 제조된다; 1) 농축물 n-부틸렌을 촉매 탈수소화시킴으로써, 2) n-부탄을 촉매 탈수소화시킴으로써, 3) 액체 탄화수소의 심한 고온 크래킹으로부터 낮은 수율의 부산물로서, 및 4) 촉매 탈수소화 및/또는 수화의 조합에 의해 알콜 및/또는 디올로부터. 미국 특허 3,992,471에는 디엔의 제조가 기재되어 있고 이는 본원에 참조로 포함된다.

[0005] 디엔을 제조하기 위해 가장 널리 사용되는 방법 중 하나는 상응하는 디올의 탈수이며, 예를 들어 1,3-부타디엔은 1,4-부탄디올 또는 2,3-부탄디올의 탈수로부터 수득된다. 이러한 디올 분자는 레페(Reppe) 반응, 할로겐화된 화합물의 가수분해, 또는 무수물의 수소화를 사용하여 통상적으로 수득된다. 모든 이러한 통상적인 경로는 석유 기초 공급원료를 사용하는 고온 촉매 반응을 필요로 하는 다중 공정을 포함한다.

[0006] 비석유 공급원, 예컨대 바이오 발생된 공급원료로부터의 대단히 중요한 탄성 물질을 위한 디엔 단량체를 제조하는 제조 방법 및 더 경제적으로 지속가능한 방법, 예를 들어 비용이 많이 드는 촉매작용, 고온 및 고압을 필요로 하지 않는 방법의 사용을 발견하는 것이 유리할 것이다. 바이오매스로부터 출발하여 이어서 이를 전기화학적으로 디올로 전환시킨 후, 탈수 단계에 의해 디엔으로 전환시키는 디엔 단량체의 합성이 개시된 발명의 목적이다. 이러한 방법은 오직 하나의 촉매 고온 공정을 필요로 하는 방법론을 사용하여 디엔 단량체의 비석유 공급원을 제공한다.

발명의 내용

[0007] 본 발명의 실시양태는 예를 들어 2개 이상의 산소 함유 관능기를 갖는 탄화수소와 같은 탄화수소를 합성하는 방법에 관한 것이다. 이러한 방법은 전기화학적 탈카르복실화 공정을 사용하여 저렴한 바이오-발생된 전구체로부터 이러한 탄화수소를 제조할 수 있다. 탈카르복실화 공정은 카르복실산의 알칼리 염을 2개 이상의 산소 함유 치환기를 갖는 탄화수소 화합물로 전환시킨다.

[0008] 한 예에서, 탈카르복실화 공정을 사용하여 디올을 제조하며, 디올은 이어서 탈수되어 디엔을 형성할 수 있다. 이러한 방법의 한 이점은 디엔의 최종 구조가 전구체로서 사용되는 카르복실산의 선택에 의해 조율될 수 있다는 점이다. 천연 및 합성 공급원 (바이오매스 포함) 모두로부터 입수가능한 다수의 카르복실산이 존재하며, 이는 디엔의 구조 및 관능기를 특정한 특성 및 기능성에 맞추어지게 한다. 제조된 디엔은 이어서 각종 상이한 적용에서 사용될 수 있다. 예를 들어, 디엔은 합성 고무의 제조를 위한 출발 물질로서 사용될 수 있다. 디엔에서의 구조 및 관능기를 조절하는 능력은 고무를 목적하는 대로 디자인하고 이에 맞추어지게 한다. 다수의 산소 함유 관능기를 함유하는 유기 분자에 맞는 저온 경로를 제공하는 것 이외에, 본 발명의 실시양태는 다양한 공급 원료 (재생가능한 바이오-발생된 공급원료 포함)로부터 유기 분자를 맞춤 제조하는 합성 방법론을 제공한다. 따라서, 본 발명의 실시양태는 석유 기초 공급원료를 일반적으로 사용하는 것 대신에 재생가능한 공급원료 (바이오매스)로부터 디엔을 제조하도록 가능될 수 있다.

[0009] 본원에서의 디올의 제조는 예로서 본 발명이 다수의 관능기를 갖는 탄화수소 또는 다른 유기 분자를 제조함을 증명하기 위해 사용된다. 디올을 디엔으로 전환시키는 것은 탄소 사슬의 말단 위치에 이중 결합이 위치하는 디엔을 제조할 수 있다. 몇몇 비제한적인 예에는 1,3-부타디엔, 1,4-펜타디엔, 이소프렌, 및 1,5-헥사디엔이 있다. 이러한 단량체는 이어서 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌 (ABS)을 비롯한 각종 중합체 생성물을 제조하기 위해 사용될 수 있다. (ABS는 전세계적으로 연간 1 백만 톤이 넘게 제조되는 가장 많이 사용되는 (부피 기준) 열가소성 물질이고, 따라서 본 발명의 실시양태는 재생가능한 비석유 기초 공급원으로부터 ABS를 위한 출발 물질을 제조하는 방법을 제공한다.)

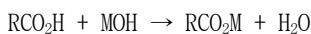
[0010] 한 예에서, 본 발명의 방법은 네 (4) 가공 단계를 포함할 수 있다. 이러한 단계는 1) 바이오매스를 발효시켜 그로부터 카르복실산을 제조하는 단계, 2) 카르복실산을 비누화시켜 알칼리 금속 카르복실레이트 염을 형성하는 단계, 3) 알칼리 카르복실레이트를 탈카르복실화시켜 디올을 형성하는 단계, 및 4) 디올을 탈수시켜 목적하는 디엔 단량체를 형성하는 단계를 포함한다.

[0011] 바이오매스를 발효시켜 카르복실산을 제조하는 방법은 널리 공지되고 연구된 방법이며, 이를 사용하여 각종 바이오-발생된 생성물을 위한 출발 물질을 제조한다. 발효는 목적하는 카르복실산의 제조를 위해 선택된 특정한 박테리아를 사용하여 바이오매스의 슬러리 상에서 수행된다. 발효를 위해 사용되는 바이오매스 슬러리의 조성

은 박테리아가 필요로 하는 공급원료 및 조건에 좌우된다. 대부분의 카르복실산에 대해, 산업에서 사용되는 각종 박테리아가 존재하여 이것이 각종 바이오매스 물질로부터 카르복실산을 생성시킨다. 예를 들어, 락트산은 글루코스, 당밀, 옥수수 또는 유장의 발효를 통해 제조될 수 있다. 발효 공정에서 사용된 박테리아에 따라, 생성된 카르복실산 스트립의 pH는 순수한 산이 바로 수득될 만큼 충분히 낮거나 또는 카르복실산의 염이 수득되는 pH 범위를 가질 수 있다. 예를 들어, 락트산은 본원에 참조로 포함되는 미국 특허 출원 공보 2012/0142945에 의해 교시된 바와 같이 낮은 용해도가 이를 발효 배스로부터 용이하게 단리시키기 때문에 락트산칼슘으로서 가장 일반적으로 제조된다. 이어서, 락트산칼슘은 산성화되어 락트산이 수득되게 한다. 본 발명의 실시양태에 대해, 카르복실산은 산성 형태일 수 있고 이는 최종 합성된 화합물의 목적하는 기능성을 제공하는 존재하는 추가의 관능기를 가질 수 있다.

[0012] 락트산은 탄수화물, 예컨대 수크로스, 글루코스, 또는 락토스의 발효를 통해 연간 수십만 톤으로 상업적으로 제조된다. 수크로스로부터 전환되거나 전분으로부터 바로 수득될 수 있는 글루코스는 발효 공정 동안 2 목의 락트산으로 전환된다. 유제품 부산물인 락토스를 물의 존재하에 발효시키는 것은 4 목의 락트산을 제조한다. 바이오매스로부터 락트산을 제조하는 이러한 잘 설립된 경로는 락트산이 기존에 석유 기초 탄화수소를 사용하여 제조된 부타디엔을 제조하기 위한 재생가능하고 경제적인 전구체가 되게 한다.

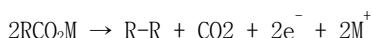
[0013] 카르복실산의 비누화는 승온에서 카르복실산과 알칼리 금속 염기 (MOH)를 반응시키는 통상적으로 허용되는 절차를 따른다. 알칼리 금속 염기의 몇몇 비제한적인 예에는 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등이 있다. 일반적인 중화 반응은 다음과 같이 기록된다:



[0015] 상기 식에서 "R"은 유기 잔기를 나타내고, M은 예를 들어 나트륨 또는 리튬과 같은 알칼리 금속을 나타낸다.

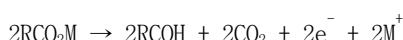
[0016] 한 실시양태에서, 이러한 비누화 반응은 반응이 용액 밖으로 침전되는 알칼리 카르복실레이트를 형성하게 하도록 존재하는 알콕시드를 갖는 용매에서 수행된다. 이러한 실시양태에서, 알칼리 카르복실레이트 염은 용이하게 단리되어 후속 탈카르복실화 단계를 위해 필요한 애노드액을 제조할 수 있다.

[0017] 알칼리 카르복실레이트는 전기화학적으로 탈카르복실화되어 라디칼 커플링 생성물을 형성할 수 있는데, 이는 출발 카르복실레이트가 존재하는 하나 이상의 추가의 관능기를 갖고, 생성된 커플링 생성물이 존재하는 2개의 관능기를 가져서 (예를 들어) 디올을 형성할 것이기 때문이다. 이러한 방법은 유타주 솔트 레이크 시티의 세라마텍, 인크.(Ceramatec, Inc.)로부터 상업적으로 입수 가능한 세라믹 막을 사용하는 2 구획 전기화학 전지를 사용하여 수행된다. 세라마텍은 Na셀렉트(NaSelect)® 상표명 하에 이러한 막을 판매한다. 애노드액 구획에서의 전기분해는 변경된 콜베(Kolbe) 전기분해 반응으로서 공지된 일반적인 반응 스킴을 따른다:

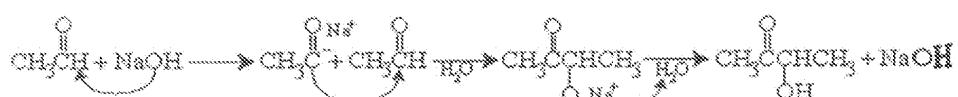


[0019] 상기 식에서 "R"은 유기 잔기를 나타내고, M은 예를 들어 나트륨 또는 리튬과 같은 알칼리 금속을 나타낸다.

[0020] 또 다른 실시양태에서, 애노드액 구획에서의 전기분해는 "비-콜베(non-Kolbe) 전기분해" 경로로부터 유래된 생성물을 초래한다. 비-콜베 전기분해의 가능한 생성물 중 하나는 알데히드이다:



[0022] 이러한 경로는 카르복실 음이온 상의 추가의 관능기의 위치 및 유형에 의해 촉진될 수 있다. 수득된 알데히드는 이어서 예를 들어 염기성 매질에서 발생하는 친핵성 첨가에 따라 반응하여 히드록실-케톤을 형성할 수 있다. 이러한 반응 경로의 배타적이지 않은 요약은 하기와 같다.



[0023]

[0024] 일부 실시양태에서, 비-콜베 전기분해로부터 바로 수득된 화합물은 공정이 아세토인을 생성하는 상기 나타낸 경우와 같이 경제적으로 실행가능하다. (아세토인은 식품 첨가제로서 유용함.) 다른 실시양태에서, 히드록실-케톤은 추가의 가공 단계로 디올로 환원될 수 있다.

[0025] 일단 디올이 수득되면 (콜베 경로를 통해서든 비-콜베 경로를 통해서든 간에), 이어서 디올에 탈수 반응을 수행

함으로써 물 및 디엔을 생성할 수 있다. 탈수는 예를 들어 산 및 촉매의 존재하에 많은 방식으로 수행될 수 있다.

[0026] 카르복실산기에 대해 알파-위치에 전자 공여성기가 존재하는 경우 통상적인 콜베 공정이 라디칼-라디칼 커플링을 허용하지 않음을 유념하여야 한다. 그러나, 본 발명의 기법을 사용함으로써, 전지에 걸쳐 전압에 대해 더 조절함으로써 디올 수율을 제공한다. 명백히, 전통적인 콜베 반응에서, 전지에 걸쳐 전압은 이러한 위치에서 화합물과 전자 공여성기를 라디칼-라디칼 커플링시키기에는 너무 높다. 따라서, 본 발명의 실시양태는 유의한 이점을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 바이오매스가 카르복실산의 알칼리 금속 염으로 전환될 수 있고, 이것이 이어 디올로 전환되고 목적하는 경우 디엔으로 추가로 가공될 수 있는 것인 방법의 개략도를 나타내고;

도 2는 카르복실산의 알칼리 금속 염을 탈카르복실화시키기 위해 사용될 수 있는 전기화학 전지의 개략도이고;

도 3은 나트륨 3-히드록시프로피오네이트의 전기화학적 탈카르복실화의 전위 및 전류 밀도의 플롯이고;

도 4는 나트륨 3-히드록시프로피오네이트의 전기화학적 탈카르복실화로부터 수득된 생성물의 가스 크로마토그램을 나타내고;

도 5는 나트륨 L-락테이트 탈카르복실화의 전기화학적 탈카르복실화의 전위 및 전류 밀도의 플롯이고;

도 6은 메탄올에서의 나트륨 L-락테이트의 전기화학적 탈카르복실화로부터 수득된 생성물의 가스 크로마토그램을 나타내고;

도 7은 메탄올에서의 나트륨 L-락테이트의 전기화학적 탈카르복실화로부터 수득된 생성물의 또 다른 가스 크로마토그램을 나타내고;

도 8은 에틸 락테이트에서의 나트륨 L-락테이트의 전기화학적 탈카르복실화의 전위 및 전류 밀도의 플롯이고;

도 9는 에틸 락테이트에서의 나트륨 L-락테이트의 전기화학적 탈카르복실화로부터 수득된 생성물의 가스 크로마토그램이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 개시된 본 발명의 개시내용에 걸쳐 사용될 것인 몇몇 용어 및 그의 정의가 이어진다. 본원에서 사용되는 "바이오 발생된" 또는 "바이오-발생된"은 생물학적 기원의 재생가능한 자원으로부터 유래된 고체 또는 유체 물질을 지칭한다. "탄화수소"는 탄소 및 수소로 이루어진 화합물로서 정의되고 포화 또는 불포화 화합물을 지칭할 수 있다. "디엔"은 2개의 이중 결합을 갖는 탄화수소로서 정의되며, 이들은 공액 또는 비공액일 수 있다. "디올"은 존재하는 두 알콜기를 갖는 화합물로서 정의된다. "카르복실산"은 화학식 RCO_2H 를 갖는 화합물이며, 여기서 "R"은 포화 또는 불포화 탄화수소 사슬을 나타낼 수 있다. 본원에서 사용되는 "탈카르복실화"는 화합물, 구체적으로는 카르복실산 또는 음이온으로부터 CO_2 를 제거하는 방법을 지칭한다. 본원에서 사용되는 "탄성"은 변형을 초래하는 외부 응력을 제거한 후 그의 본래 형상으로 복귀되는 물질의 특성으로서 정의된다. 본원에서 사용되는 "대칭"은 하나 이상의 거울 면 대칭 요소를 갖는 화학 구조를 지칭하고 "비대칭"은 거울 면을 갖지 않는 화학 구조를 지칭한다. "치환기" 및 "관능기"는 상호 교환적으로 사용되고, 이는 본원에서 탄화수소의 탄소 사슬 상에 치환된 수소 원자를 갖는 원자 또는 원자의 군을 지칭한다.

[0029] 본 발명의 실시양태는 통상적으로 전기화학적 탈카르복실화 공정 (EDP)을 사용하여 저렴한 바이오-발생된 전구체로부터 2개 이상의 산소 함유 관능기를 갖는 유기 화합물을 합성하기 위해 사용되는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 용도를 입증하는 실시예에서, 산소 함유 유기 화합물을 사용하여 디엔을 제조한다.

[0030] 이제 도 1을 참조하여, 바이오매스가 디올, 디엔 및/또는 다른 유용한 유기 분자로 전환될 수 있는 방법을 나타내는 순서도가 예시된다. 보다 구체적으로, 도 1은 바이오매스(1)가 디올(14) 또는 디엔(15)으로 전환될 수 있는 방법을 나타낸다. 이러한 방법에서, 바이오매스(1)의 샘플이 수득된다. 도 1은 바이오매스가 카르복실산(8)으로 전환될 수 있는 각종 상이한 방법을 나타낸다. 이러한 전환을 위해 가장 직접적인 방식은 발효 반응(4)에 의한 것이다.

[0031] 다른 실시양태에서, 바이오매스(1)는 탄수화물(2)로 전환 (분리)될 수 있으며, 이는 가수분해 반응(5)을 겪어

카르복실산(8)이 수득될 수 있다. 별법으로, 가수분해 반응(5)을 사용하는 것 대신에, 탄수화물(2)은 카르복실산(8)의 형성을 초래하는 전환 반응(7)을 겪을 수 있다.

[0032] 다른 실시양태에서, 바이오매스(1)는 리그닌, 톨유 및/또는 수지(3)로 전환 (분리)될 수 있다. 이러한 물질(3)은 이어서 전환 반응(9)을 겪어서 카르복실산(8)이 수득될 수 있다. 다른 실시양태에서, 바이오매스(1)는 카르복실산(8)으로 전환될 수 있는 지질(6)로 전환 (분리)되거나, 또는 필요에 따라 전환 반응(9)을 겪어 카르복실산(8)이 수득될 수 있다.

[0033] 카르복실산(8)의 형성 후, 이러한 물질은 카르복실산의 알칼리 염(10)으로 전환될 수 있다. 이러한 알칼리 염(10)은 전기화학적 탈카르복실화 공정을 위해 바람직한 전구체이다. 이러한 방법은 알칼리 염(10)을 디올(14)로 변환시킬 수 있다. 동시에, 이러한 탈카르복실화 반응은 이산화탄소(11), 히드록실 알칼리드(12) 및 알칼리 수산화물 또는 알칼리 메틸레이트(13)를 형성할 수 있다. 일단 디올(14)이 수득되면, 이것이 디엔(15)으로 전환될 수 있음을 유념하여야 한다.

[0034] 도 1에 나타낸 개시된 실시양태에 따라, 산소 관능화된 유기 화합물의 최종 구조는 카르복실산에 좌우되고, 따라서 사용된 바이오매스에 좌우된다. 바이오매스의 많은 공급원 및 이들로부터 유래된 카르복실산이 존재하며, 이는 따라서 도 1에 주어진 공정 흐름 후 제조될 수 있는 다수의 유기 화합물을 초래할 수 있음이 통상의 기술자에 의해 인지되어야 한다.

[0035] 여기서 언급된 바와 같이, 본 발명의 실시양태에서 제조된 디엔은 탄성 물질의 제조를 위한 단량체로서 사용될 수 있는 디엔일 수 있다. 바이오매스로부터 수득될 수 있는 다수의 카르복실레이트 기재는 목적하는 특성을 갖는 탄성 물질을 수득하기 위해 단량체가 맞추어지게 한다. 단량체에 맞추어질 수 있는 변화의 몇몇 비제한적인 예에는 탄소의 개수, 탄소 사슬에서의 분지화도, 및 다른 관능기를 포함하는 능력이 있다. 단량체에 맞는 저온 경로를 제공하는 것 이외에, 본 발명은 석유 기초 공급원료에 대한 의존 대신에 재생가능한 공급원료로부터 상기 단량체를 제조하는 방법론을 제공한다.

[0036] 이제 도 2를 참조하여, 도 1의 탈카르복실화 반응에서 사용될 수 있는 전기화학 전지(110)의 개략도. 전지(110)는 두 분리된 구획, 즉 애노드액 구획(16) 및 캐소드액 구획(17)을 포함한다. 두 구획(16), (17)은 알칼리 금속 이온 선택적 막(18)을 수용하는 스캐폴드(112)에 의해 분리될 수 있다. 막은, 예를 들어 유타주 솔트 레이크 시티의 세라마텍 인크.로부터의 Na셀렉트® 막일 수 있다.

[0037] 애노드액 구획(16)은 애노드액 저장기(22)와 유체 연통된다. 애노드액 저장기는 소정량의 애노드액(116)을 수용한다. 애노드액(116)은 애노드액 저장기(22)로부터 애노드액 구획(16)으로 펌핑될 수 있다. 애노드액 구획(16)은 애노드(19)를 수용한다. 따라서, 애노드액 용액(116)이 애노드액 구획(16)으로 펌핑되는 경우, 애노드액(116)은 애노드(19)와 접촉할 것이다 (접촉하여 애노드 반응이 수행될 수 있음). 도 2에 나타낸 바와 같이, 애노드액(116)은 카르복실산의 알칼리 금속 염(130)의 용액을 포함할 수 있다 (관련 기술분야에서 공지된 바와 같이, 이러한 알칼리 염 RCO_2M (130)은 사용되는 특정한 용매(146)에 따라 그의 구성물 이온 (RCO_2^- 및 M^+)으로 해리될 수 있음).

[0038] 캐소드액 구획(17)은 또한 캐소드액 저장기(21)와 유체 연통된다. 캐소드액 저장기(21)는 소정량의 캐소드액(117)을 수용한다. 캐소드액(117)은 캐소드액 저장기(21)로부터 캐소드액 구획(17)으로 펌핑될 수 있다. 캐소드액 구획(17)은 캐소드(20)를 수용한다. 따라서, 캐소드액 용액(117)이 캐소드액 구획(17)으로 펌핑되는 경우, 캐소드액(116)은 캐소드(20)와 접촉할 것이다 (접촉하여 캐소드 반응이 수행될 수 있음). 도 2에 나타낸 바와 같이, 캐소드액(117)은 알칼리 금속 수산화물(140) (MOH) 또는 알칼리 금속 알록시화물(150) (MOR)의 용액을 포함할 수 있다. (관련 기술분야에서 공지된 바와 같이, 사용되는 특정한 용매(145)에 따라 이러한 알칼리 금속 수산화물(140)은 그의 구성물 이온 (OH^- 및 M^+)으로 해리될 수 있고 알칼리 금속 알록시화물(150)은 M^+ 및 OR^- 로 해리될 수 있음). 애노드액(116) 및 캐소드액(117)은 모두 특정한 실시양태에 따라 동일한 용매 또는 상이한 용매일 수 있는 용매(145), (146)를 포함할 수 있다.

[0039] 전압원(26)이 전지(110)에 걸쳐 전위를 적용하는 경우, 캐소드(20)에서의 환원이 전지(110)로부터 방출되는 수소(23)를 형성할 때 알칼리 이온 (M^+)이 막(18)을 교차하여 이동한다. 애노드(19)에서, 산화는 라디칼을 생성하며, 이는 라디칼-커플링된 생성물(24)뿐만 아니라 이산화탄소(25)를 형성한다.

[0040] 전기화학 반응 동안, 애노드(19)의 표면에서 산화가 발생하여 카르복실 관능기의 탈카르복실화를 초래하여 라디

칼 및 CO_2 를 형성한다. 본 발명의 한 실시양태에 따라, 라디칼은 이어서 바로 제2 라디칼과 반응하여 2개 이상의 산소 함유 관능기를 갖는 대칭 유기 분자를 형성한다. 비제한적인 예에 대해, 라디칼은 조합되어 디올을 생성한다. 본 발명의 또 다른 실시양태에 따라, 두 전자 산화가 애노드(19)의 표면에서 발생한다. 이어서, 친핵성 첨가가 이어져 2개 이상의 산소 함유 관능기를 갖는 비대칭적인 화합물을 생성한다. 한 실시양태에서, 이러한 비대칭적인 화합물은 디올로 용이하게 전환될 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 애노드액은 다수의 유형의 카르복실레이트 염을 함유하고, 산화시 라디칼은 헤테로커플링 생성물을 형성한다. 헤�테로커플링은 산소 함유 관능기를 갖는 비대칭 화합물을 초래할 것이나, 호모커플링은 대칭 화합물을 초래함을 유념하여야 한다.

[0041] 전지(110)의 다른 측면 상에서, 캐소드액(117)의 환원이 발생하고 전하 균형을 유지하기 위해, 양이온 (M^+)이 애노드(19)로부터 캐소드(20)로 이송되어야 하고, 애노드액(116) 및 캐소드액(117)이 분리되는 경우에 양이온을 구획 사이로 이송하기 위한 경로가 필요하다. 한 실시양태에서, 이온 전도성 막(18)은 적용된 전기장의 영향 하에 애노드액(116)으로부터 캐소드액(117)으로 나트륨, 리튬, 및 칼륨의 이온을 포함하나 이에 제한되지 않는 알칼리 이온 (M^+)을 선택적으로 이송한다. 한 실시양태에서, Na 셀렉트® 막(18)은 애노드액(116)과 캐소드액(117) 사이에서 나트륨 이온을 선택적으로 이송한다.

[0042] 한 특정한 실시양태에서, 이온 전도성 막(18)은 10 내지 5000 마이크로미터 두께이거나, 보다 바람직하게는 막(18)은 100 내지 1000 마이크로미터 두께이거나, 더욱 더 바람직하게는, 막(18)은 200 내지 700 마이크로미터 두께이다. 한 실시양태에서, 막(18)은 평면형 구성을 갖는 디스크의 형태이다. 디스크는 0.25-25 cm의 직경을 가질 수 있다. 한 실시양태에서, 디스크 직경은 1.27-12.7 cm이다. 다른 실시양태에서, 디스크 직경은 2.54-7.62 cm이다. 하나 초과의 디스크가 존재할 수 있고 디스크 또는 디스크들은 스캐폴드(112)에서 회합될 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 막(18)은 실린더형 구성을 가지며, 실린더의 평균 직경은 0.25-25 cm이다. 다른 실시양태에서, 실린더의 직경은 1.27-12.7 cm일 수 있다. 다른 실시양태에서, 실린더의 직경은 2.54-7.62 cm일 수 있다.

[0043] 전기화학 전지(110)는 예를 들어 도 2에 나타낸 바와 같이 편평한 막 및 전극을 사용하는 병렬 플레이트 구성일 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 전기화학 전지는 관형 전극 및 막을 사용하는 관형 구성이다. 상기 열거된 전지 구성은 모두 이점 및 단점을 가지며, 이는 탈카르복실화되는 특정한 카르복실산 염의 요건에 따라 하나가 다른 것에 우선하여 선택되게 할 것임이 통상의 기술자에게 명백하여야 한다. 또한, 본 발명에 의해 기재된 방법이 각종 전지 디자인에 적용될 수 있음이 통상의 기술자에게 명백하여야 한다.

[0044] 애노드(19)는 전압원(26)에 의해 전기 전위가 애노드(19)와 캐소드(20) 사이에 적용되는 경우 애노드액 구획(16)에서 산화 반응을 발생시키는 임의의 적합한 물질을 포함할 수 있다. 애노드 물질의 몇몇 비제한적인 예에는 백금, 티타늄, 니켈, 코발트, 철, 스테인리스강, 이산화납, 금속 합금, 그의 조합, 및 다른 공지된 또는 신규한 애노드 물질이 포함되나, 이에 제한되지 않는다. 한 실시양태에서, 애노드(19)는 철-니켈 합금, 예컨대 코바(KOVAR)® 또는 인바(INVAR)®를 포함할 수 있다. 다른 실시양태에서, 애노드(19)는 탄소 기초 전극, 예컨대 봉소 도핑된 다이아몬드, 유리질 탄소, 및 합성 탄소를 포함할 수 있다. 추가로, 일부 실시양태에서 애노드는 치수 안정성 애노드 (DSA)를 포함하며, 이에는 티타늄 기재 상의 이산화레늄 및 오산화탄탈이 포함될 수 있으나 이에 제한되지 않는다.

[0045] 캐소드(20)는 또한 물 또는 메탄올을 환원시켜 헤드록시드 또는 메톡시드 이온 및 수소 가스를 생성하는 임의의 적합한 캐소드 물질로 제조될 수 있다. 캐소드는 애노드(19)를 위해 사용된 물질로 이루어질 수 있다. 별법으로, 캐소드(20)는 애노드(19)를 위해 사용된 물질과 상이한 물질로 이루어질 수 있다. 적합한 캐소드 물질의 몇몇 비제한적인 예에는, 제한 없이 니켈, 스테인리스강, 흑연, 및 공지된 또는 신규한 임의의 다른 적합한 캐소드 물질이 포함된다.

[0046] 한 실시양태에서, 전극은 매끈한 형태, 예컨대 포일 또는 얇은 필름을 갖는다. 또 다른 실시양태에서, 애노드(19) 및 캐소드(20)는 예를 들어 발포체, 그릿, 또는 다른 다공성 구조, 그러나 이에 제한되지 않는 높은 표면적의 형태를 갖는다. 일부 실시양태에서, 애노드(19) 및 캐소드(20)는 동일한 형태를 가지나, 다른 실시양태에서 전극들은 상이한 형태를 가질 수 있다.

[0047] 도 2에 나타낸 실시양태가 별개의 두 챔버를 포함하는 분리된 전지임을 유념하여야 한다. 다른 실시양태는 전지가 단일-챔버형 전지여서 전해질이 이온-선택적 막(18)이 없는 이러한 챔버로 공급되도록 구성될 수 있다.

[0048] 본 발명의 실시양태에 따른 디올을 생성하기 위해, 카르복실산의 알칼리 염(130)은 하나 이상의 알콜 (OH) 관능

기를 포함할 수 있다.

[0049] 애노드액 용액(116)은 극성 유기 용매(146)로 이루어질 수 있다. 적합한 극성 유기 용매의 몇몇 비제한적인 예에는 제한 없이 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-프로판올, 아세톤, 아세토니트릴, 디옥산, 부탄올, DMSO, CS₂, 디에틸 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 및 글리세롤이 포함된다. 한 실시양태에서, 용매는 에틸 에스테르이며, 이는 카르복실산 및 에탄올, 또는 보다 바람직하게는 산화되는 음이온과 탄소 개수가 유사한 카르복실산 및 에탄올로부터 형성된다. 가장 바람직하게는, 용매는 산화되는 음이온의 카르복실산 및 에탄올로부터 형성된 에스테르이다. 이러한 유형의 용매의 예에는 에틸 락테이트가 있을 것이다.

[0050] 다른 실시양태에서, 애노드액 용액(116)은 이온성 액체 (IL)로 이루어질 수 있다. 비제한적인 예에는 4개의 치환기를 갖는 포스포늄 기초 양이온을 갖는 IL이 있다. 한 실시양태에서, 포스포늄 양이온의 4개의 치환기는 각각 독립적으로 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기 및 아릴기이다. 또 다른 실시양태에서, 치환기의 일부/전부는 유사한 기이다. 추가의 실시양태에서, 치환기의 일부/전부는 동일하다. 일부 실시양태에서, 이온성 액체의 음이온은 카르복실레이트 이온이며, 보다 바람직하게는 카르복실레이트 이온은 전기분해 동안 산화되는 카르복실레이트 음이온과 유사하거나, 가장 바람직하게는 카르복실레이트 이온은 전기분해 동안 산화되는 그 음이온이다.

[0051] 특정한 알칼리 이온 전도성 막, 예를 들어 NaSICON 및 LiSICON-유형 막은 내고온성을 갖고 따라서 애노드액 용액(116)은 캐소드액 용액(117)의 온도 또는 막(18)의 기능성에 실질적으로 영향을 미치지 않으면서 더 높은 온도로 가열될 수 있다. 이는 용융된 염 또는 산이 애노드액(116)에서 카르복실레이트 염을 용해시키기 위해 사용될 수 있음을 의미한다. 따라서, 한 실시양태에서, 애노드액(116)은 산화되는 카르복실레이트 음이온의 용융된 염이다.

[0052] 애노드액 용액(116)은 용매에서 가용성이고 애노드액 용액에서 높은 전해질 전도도를 제공하는 지지 전해질을 임의로 함유할 수 있다. 지지 전해질의 비제한적인 예에는 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 금속 염, 테트라플루오로보레이트, 테트라메틸암모늄 헥사플루오로포스페이트, 테트라부틸암모늄 테트라플루오로보레이트, 테트라메틸암모늄 퍼클로레이트, 및 테트라에틸암모늄 퍼클로레이트가 포함된다. 다른 가용성 이온성 화합물이 선택될 수 있음이 통상의 기술자에게 주목할만하여야 한다.

[0053] 캐소드액(21)은 애노드액 용액(146)과 동일하거나 상이한 용액(145)로 이루어질 수 있다. 이온 전도성 막(18)이 구획을 서로로부터 단리하기 때문에 이것이 가능하다. 따라서, 애노드액 용액(146) 및 캐소드액 용액(145)는 각각의 구획에서 발생하는 반응 및/또는 특정한 반응을 위해 필요한 화학물질의 용해도에 대해 특이적으로 개별적으로 선택될 수 있다. (목적하는 대로 용매의 혼합물이 용액(145), (146)로서 사용될 수 있음.) 이는 예를 들어 높은 이온 전도도를 갖기 위해 애노드액(116)과 상이한 특성을 가질 수 있는 저렴한 캐소드액(117)을 디자인할 수 있게 한다.

[0054] 본 발명의 한 실시양태에서, 캐소드액(117)은 물 및 불포화 알칼리 수산화물(140)로 이루어진다. 수산화물 농도는 0.1-50 중량%, 보다 바람직하게는 5-25 중량%, 가장 바람직하게는 7-15 중량%이다. 또 다른 실시양태는 캐소드액(117)이 알칼리 메틸레이트(150)로 이루어지도록 구성될 수 있다. 캐소드액(117)의 온도는 애노드액(116)과 동일한 온도이거나 동일하지 않은 온도일 수 있다.

[0055] 전위가 캐소드(20)에 적용되는 경우, 환원 반응이 발생한다. 캐소드액 용액(117)이 수계 용액인 경우, 물은 수소 가스(23) 및 히드록시드 이온으로 환원된다. 형성된 히드록시드는 이어서 이온 전도성 막(18)을 통해 수송된 알칼리 이온과 배합되어 전기 분해가 수행됨에 따라 캐소드액(117)의 알칼리 수산화물 농도를 증가시킬 수 있다. 캐소드액 생성물 스트림이 카르복실산을 중화시켜 카르복실산의 알칼리 금속 염(10)을 생성하기 위해 사용될 수 있는 염기를 포함함이 인지될 것이다 (도 1에 나타낸 바와 같음). 따라서, 산 중화 단계에 의해 소비된 염기가 캐소드액 구획(17)에서 생성되고, 회수되고 후속 산 중화 반응 또는 다른 화학 공정에서 재사용될 수 있다.

[0056] 전기 전위가 애노드(19)에 적용되는 경우, 산화가 발생한다. 한 실시양태에서, 카르복실산 또는 카르복실레이트 음이온의 산화는 탈카르복실화를 초래하여 이산화탄소 및 알킬 라디칼을 생성한다. 라디칼은 이어서 변경된 콜베 전기분해 공정 후 또 다른 라디칼과 배합되어 알킬-알킬 커플링 생성물을 형성하거나 비-콜베 전기분해 후 전극의 표면에 존재하는 다른 종과 반응할 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 카르복실기에 대한 알파 위치에 전자 공여성기가 존재하는 경우, 탈카르복실화는 두 전자 산화로부터 CO₂ 및 카르보양이온의 형성을 초래한다. 그의 형성 후, 카르보양이온은 이어서 커플링 반응 대신에 친핵성 반응에 참여할 수 있다. 이러한 전위 메커니즘

은 본원에서 보다 상세히 논의된다.

[0057] 한 실시양태에서, 전해 전지(110)는 연속적 방식으로 가동될 수 있다. 연속적 방식에서, 전지(110)에는 먼저 애노드액 용액(116) 및 캐소드액 용액(117)이 충전되고, 이어서 가동 동안, 추가의 용액이 전지(110)에 공급되고, 생성물, 부산물, 및/또는 회석된 용액이 전지의 가동을 중지시키지 않으면서 전지(110)로부터 제거된다. 또 다른 실시양태에서, 전해 전지(110)는 회분 방식으로 가동된다. 회분 방식에서, 애노드액 용액(116) 및 캐소드액 용액(117)이 먼저 전지(110)에 공급되고, 이어서 생성물의 목적하는 농도가 생성될 때까지 전지(110)가 가동되고, 이어서 전지(110)가 비워지고 생성물이 수집된다. 이어서, 전지(110)는 재충전되어 공정을 다시 시작한다. 또한, 각각의 방법에서, 용액의 공급은 이미 생성된 용액 또는 계 내에서 용액을 형성하는 성분을 사용하여 행해질 수 있다. 연속적 및 회분 방식 모두에서, 애노드액(116)이 용액에 첨가되어 알칼리 이온 농도를 특정한 수준으로 유지할 수 있음을 유념하여야 한다.

[0058] 상기 개시된 바와 같이, 애노드액 용액(116)은 용매(146), 및 카르복실산의 알칼리 금속 염(130)을 포함한다. 카르복실산의 선택은 목적하는 생성물에 좌우되고 임의의 부류의 카르복실산으로부터 선택될 수 있다. 몇몇 비제한적인 예에는 지방산, 알킬 카르복실산, 아미노산, 아릴 카르복실산, 및 디- 및 트리- 카르복실산이 있다. 카르복실산은 또한 카르복실산기 이외에 존재하는 다수의 치환기를 가질 수 있다. 이러한 추가의 관능기는 카르복실산의 임의의 탄소 부위에 위치할 수 있고, 일부 실시양태에서, 이는 카르복실레이트 탄소에 대해 알파 위치에 위치한다. 전자 공여성 및 흡인성 치환기가 모두 카르복실산 상에 존재할 수 있다. 전자 공여성 치환기의 몇몇 비제한적인 예에는 히드록실기, 아민기, 아미드기 및 에테르기가 있다. 전자 흡인성 치환기의 몇몇 비제한적인 예에는 할로겐기, 니트릴기, 카르보닐기, 니트로기, 및 질화물기가 있다. 카르복실레이트에 대해 알파 위치에 존재하는 관능기는 탈카르복실화가 하나의 전자 산화 메커니즘을 따를 것인지 두 전자 산화 메커니즘을 따를 것인지를 결정할 것이다. 한 실시양태에서, 알파 위치에 존재하는 치환기가 없거나 치환기가 전자 흡인성기이기 때문에 라디칼-라디칼 커플링을 유리하게 하는 하나의 전자 산화가 발생할 것이다. 또 다른 실시양태에서, 카르복실레이트기에 대해 알파 위치에 존재하는 전자 공여성기가 존재하기 때문에, 두 전자 산화가 유리해진다.

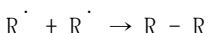
[0059] 도 1과 함께 상기 언급된 바와 같이, 카르복실산 (RCO_2H)은 산 중화를 통해 상응하는 알칼리 염 (RCO_2M)으로 전환될 수 있다. 일부 실시양태에서, 카르복실산의 R기는 C_2 내지 C_{22} 탄화수소 사슬 및 산소를 함유하는 관능기로 치환된 하나 이상의 수소를 갖는 탄화수소이다. 존재할 수 있는 관능기의 몇몇 비제한적인 예에는 히드록실, 폐닐, 에스테르, 에테르, 및 케톤이 있다. 한 실시양태에서, 카르복실산은 산소를 함유하지 않는 다른 치환기, 예컨대 할라이드, 니트릴, 아민, 아미드 및 술퍼드를 갖는다. 예를 들어, 탄성 물질을 위한 단량체의 제조에서, 추가의 치환기는 추가의 특성을 부여하거나 디엔이 중합된 후 탄성 물질을 개질하기 위해 사용될 수 있다. 한 실시양태에서, 카르복실산은 이미 존재하는 추가의 치환기를 갖는 바이오매스로부터 수득된다. 또 다른 실시양태에서, 바이오매스 유래된 카르복실산은 추가의 관능기를 포함하도록 먼저 개질된다.

[0060] 알칼리 카르복실레이트가 애노드액 용액(116)으로서 사용되는 적합한 전해질에 첨가된다. 애노드액 용액(116)은 알칼리 카르복실레이트의 전도도가 낮은 경우 임의로 지지 전해질을 포함할 수 있고 이는 높은 용액 내성을 초래한다. 애노드액 용액은 연속식으로 또는 회분 방식으로 전기화학 전지(110)에 첨가된다.

[0061] 이제, 캐소드(20) 및 애노드(19)에서의 특정한 반응이 기재될 것이다. 구체적으로, 애노드(19)에서, 탈카르복실화가 발생한다:

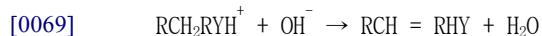
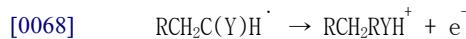
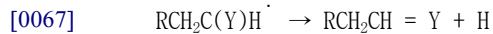


[0063] 일단 라디칼 (R^\cdot)이 형성된 후, 이것이 전극의 표면에서 다른 종과 반응할 것이고, 이것이 동일한 카르복실레이트 음이온의 또 다른 라디칼과 반응하는 경우, 이는 호모커플링 생성물을 형성할 것이다:

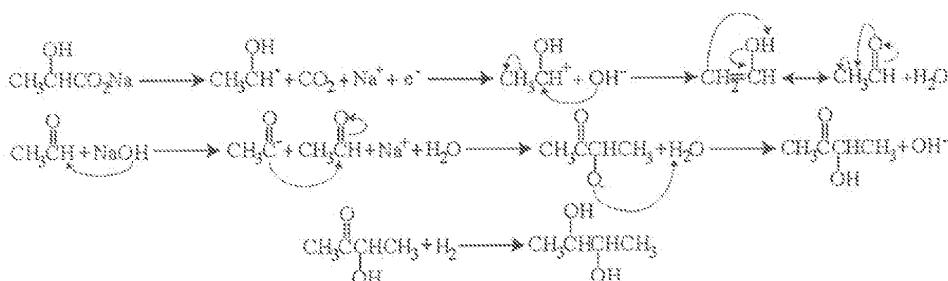


[0065] 커플링된 생성물은 2개 이상의 산소 함유 관능기를 함유하는 대칭 화합물일 수 있다. 이러한 생성물은 예를 들어 용매로서 흥미로운 화학물질 자체이거나 또는 이는 흥미로운 화학물질로 전환될 수 있다. 예를 들어, 관능기는 이중 결합으로 전환될 수 있고 디엔은 탄성 물질의 제조를 위한 단량체로서 사용될 수 있다. 라디칼이 상이한 카르복실레이트 음이온의 라디칼과 배합되는 경우, 이어서 헤테로커플링 생성물이 형성될 것이고 비대칭적인 화합물이 수득될 것이다.

[0066] 또 다른 실시양태는 탄소 사슬의 알파 위치에 존재하는 전자 공여성기를 갖는 카르복실레이트 음이온의 탈카르복실화를 포함한다. 이러한 경우, 탈카르복실화 동안 형성된 라디칼은 상이한 경로를 따를 수 있고 이는 다음의 반응에 따라 재배열 반응을 겪거나 추가의 전자를 잃을 것이다:



[0070] 이러한 반응에서, Y는 카르복실산에 대한 알파 위치에서의 전자 공여성기를 나타낸다. 이러한 식에서 형성된 화합물은 그 자체로 흥미롭거나, 이는 추가의 단계로 흥미로운 화합물로 전환될 수 있다. 반응 경로에 의해 제한되지 않는 상기 반응의 생성물은, 예를 들어 디올 및 이어서 디엔으로 전환될 수 있다. 이러한 추가의 화학 단계의 비제한적인 예는 하기 나타나 있다.



[0071]

[0072] 라디칼-라디칼 커플링을 촉진하기 위한 한 방법은 높은 전류 밀도에서 탈카르복실화를 수행하는 것이다. 이러한 높은 전류 밀도와 함께 낮은 전압을 달성하기 위해, 높은 전도성의 캐소드액을 전지의 캐소드 구획에서 사용한다. 이러한 캐소드액의 비제한적인 예에는 수성 알칼리 수산화물 및 비수성 메탄올/알칼리 메톡시드 용액이 있다. 이러한 용액은 캐소드에서 환원되어 수소 가스 및 알칼리 금속 수산화물의 형성을 초래한다.

[0073] 카르복실산 자체 대신에 알킬 카르복실산의 알칼리 금속 염을 사용하는 이러한 실시양태의 몇몇 이점은 다음과 같다: 1) RCO_2M 은 RCO_2H 보다 더 극성이고 따라서 더 낮은 전압에서 탈카르복실화될 가능성이 더 큼, 2) 전해질 전도도가 산 용액보다 알칼리 금속 염에 대해 더 클 수 있음, 3) 애노드액 및 캐소드액 용액이 완전히 상이하여 각각의 모든 전극에서 유리한 반응을 수행시킬 수 있음.

[0074] 다음의 비제한적인 실시예는 본 발명의 범위 내에서 다양한 실시양태를 예시하기 위해 제공된다.

실시예

[0075] 저온 및 저압에서의 전기화학적 탈카르복실화 공정을 사용하여 저렴한 카르복실산을 관능화된 탄화수소로 전환시키는 공업적 실행가능성을 입증하기 위해 몇몇 실시예를 제공할 것이다. 실시예는 세라마텍, 인크. (유타주 솔트 레이크 시티)에 의해 제조된 Na셀렉트® NaSICON 막이 장착된 전해 전지를 사용하는 히드록실기를 갖는 카르복실산의 나트륨 염의 탈카르복실화를 입증한다. 탈카르복실화는 산소를 함유하는 2개 이상의 관능기를 갖는 화합물을 생성하며, 이는 용매 또는 식품 첨가제로서의 적용분야를 갖고, 추가의 단계로 탄성 물질의 제조를 위한 디엔 단량체로 전환될 수 있다.

[0076] 본원에 개시된 실시예는 도 2에 개략적으로 나타낸 실험 설비를 사용하였다. 이러한 실험을 위해 사용된 전지는 전극과 막 사이의 거리를 최소화하면서 애노드액 및 캐소드액 모두를 전지로 펌핑하는 미세 흐름 전지였다. 실시예에서 사용된 막은 약 1 mm 두께의 2.54 cm 직경의 NaSICON 디스크로 이루어졌으며, 이는 전지의 중앙에서 스캐폴드 상에 수용되었다. 스캐폴드 및 막이 애노드 및 캐소드 구획을 물리적으로 분리시켰기 때문에, 애노드액 및 캐소드액을 위해 별도의 저장기 및 온도 조절 핫플레이트가 존재하였다. 이는 각각의 전해질의 화학 및 조건이 각각의 전극 반응에 대해 최적화되게 하였다. 다수의 헤드 기생 펌프를 사용하여 두 전해질 모두를 전기분해 전지로 펌핑하였고, 전해질의 온도에 따라, 전지, 펌프, 및 저장기 사이의 관을 절연시켰다.

[0077] 카르복실산의 나트륨 염을 함유하는 애노드액을 염의 10% 이상을 극성 유기 용매로 용해시킴으로써 제조하였다. 두 방법을 사용하여 이를 수행하였다. 제1 방법에 대해, 카르복실산 및 NaOH의 첨가에 의해 나트륨 염을 극성

유기 용매에서 바로 제조하였다. 산의 완전한 탈양성자화를 보장하기 위해, 전지를 과량의 NaOH를 나타내는 pH (8-12)에서 가동시켰다. 제2 방법은 별도의 용액에서 통상적인 비누화 반응 후 나트륨 염을 제조하고, 이어서 제조된 염을 극성 유기 용매로 용해시키는 것으로 이루어졌다. 이러한 방법을 위해, 일반적인 비누화 절차를 사용하였으며, 그동안 카르복실산이 중화되었기 때문에 나트륨 카르복실레이트가 형성되었다. 캐소드액은 나트륨 염을 함유하는 임의의 용액으로부터 제조될 수 있었고, 본원에 제공된 실시예를 위해, 수산화나트륨 수용액을 사용하였다. 낮은 용액 내성을 수득하기 위해, 전해질의 온도를 50°C로 증가시켜 용해도 및 전도도 모두를 개선하였다.

[0079] 일단 저장기를 목적하는 온도에 도달시킨 후, 전원 공급 (BP 프리시젼(Precision) 1786B)을 연결하고 10 내지 100 mA/cm²의 전류 밀도를 적용하였다. 전기분해 동안, 랩뷰(LabVIEW)에 의해 조절되는 데이터 획득 장치(Data Acquisition Unit) (애질런트(Agilent) 3490A)를 사용하여 전압 및 전류를 모니터링하였다. 적용된 전류 밀도는 애노드 (매끈한 백금)에서 산화가 발생되게 하였고 캐소드 (니켈)에서 환원이 발생되게 하였으며, 각각의 전극은 11 cm²의 면적을 가졌다. 전원 공급이 애노드로부터 캐소드로 전자를 수송하기 때문에, 전하 균형이 양전하 이온의 확산에 의해 전지에 걸쳐 유지되어야 했다. Na-이온에 대한 NaSICON 막의 높은 선택성을 고려하면, 이는 이러한 균형을 제공할 수 있는 유일한 종이었으며, 따라서 높은 농도의 나트륨 염이 요망되었다.

[0080] 콜베 전기분해를 위한 전형적인 용매로서, 메탄올이 제공된 실시예에서 사용된 용매 중 하나였다. 메탄올에서, Na-락테이트의 용해도는 온건한 열의 첨가 후 20%인 것으로 발견되었다. 용매로서 에틸 락테이트를 사용한 제2 실시예는 본 발명의 실시양태 중 하나를 입증하도록 주어졌고, 에틸 락테이트 중의 나트륨 락테이트의 용해도는 20% 바로 아래인 것으로 발견되었다.

[0081] 가스 크로마토그래피 (GC)를 사용하여 하기 주어진 실시예에서 수득된 생성물을 특성분석하였다. 125°C로 5 분 동안 유지시키고, 이어서 10°C/min으로 250°C로 증가시키고, 이러한 온도에서 5 분 동안 유지시키는 온도 프로그램을 갖는 높은 극성의 폴리에틸렌 글리콜 (PEG) 컬럼 (HP 인노왁스(INNOWax), 30 m, 0.25 mm, 0.25 μm)을 사용하였다. 반응 용액이 GC 기구의 여러 부품에 문제를 초래할 수 있는 나트륨 염을 함유하였기 때문에, 후반응 가공 단계를 사용하여 샘플로부터 나트륨 염을 제거하였다.

[0082] 증류는 반응 용액의 염으로부터 생성물을 분리하기 위해 사용된 한 방법이었다. 메탄올이 반응 용액으로부터 증류되었기 때문에 수득된 생성물의 높은 비점 (148-135°C)은 "염의 슬러리"가 침전되게 하였다. 이러한 문제점은 반응 용액과 글리세롤의 혼합물 (BP 290°C)을 사용하여 증류를 수행함으로써 피하였다. 이는 생성물을 증류하기 위해 필요한 온도에서 증류가 수행되게 하면서 글리세롤이 증류 매질로서 작용하여 염이 침전되지 않게 하였고 생성물의 증류를 억제하였다.

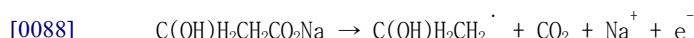
[0083] 제2 후반응 처리를 사용하여 황산을 사용한 산성화를 통해 반응 용액으로부터 나트륨 염을 제거하였다. H₂SO₄의 첨가는 존재하는 카르복실레이트 이온을 산성화하였고 Na-이온을 Na₂SO₄로서 용액 밖으로 침전시켰다. 용액으로부터 Na₂SO₄를 여과한 후, 분석을 위해 이를 GC로 바로 주입할 수 있었다. 생성된 생성물의 양을 정량하면서 두 후반응 처리 중 하나를 사용하기 위해, 1-부탄올을 내부 표준으로서 사용하여 검정 곡선을 생성하였다.

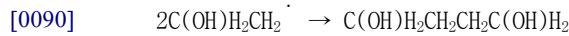
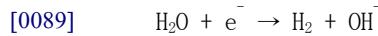
실시예 1

[0085] 본 발명에 개시된 전기화학적 탈카르복실화 공정을 사용하여 히드록실기를 갖는 카르복실산의 나트륨 염을 디올로 전환시켰다. 생성된 디올을 용매로서 사용하거나 또는 이를 디엔으로 추가로 전환시킬 수 있었다. 이러한 탈카르복실화를 위한 애노드액은 메탄올 중의 10 중량% 나트륨 3-히드록시프로파오네이트로 이루어졌고, 산을 메탄올에 용해시키고, 이어서 과량의 NaOH 펠렛을 첨가함으로써 이를 제조하였다. 10 중량% 수산화나트륨을 함유하는 수용액을 캐소드액으로서 사용하였다.

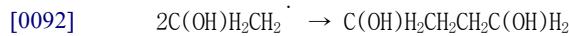
[0086] 전기분해를 회분 방식으로 수행하였으며, 그동안 애노드액 및 캐소드액을 전지의 상응하는 애노드 및 캐소드 구획을 통해 순환시켰다. 이론적으로 나트륨 염의 80%를 전환시키기에 충분한 전하를 보낼 때까지 전지를 가동시켰다. 전기분해 동안, 전해질의 온도를 50°C로 유지하였고, 18.5 mA/cm²의 전류 밀도를 사용하였다.

[0087] 전기분해 동안 발생된 애노드 및 캐소드 구획에서의 반응을 하기에 나타내었다:





[0091] 애노드 구획에서 발생한 탈카르복실화는 CO_2 를 생성하였으며, 이를 수산화칼슘 용액을 통해 베블링하여 탄산칼슘을 형성하였으며, 이어서 이를 TGA를 사용하여 분석하였다. 도 3은 전기분해에 대한 전위 및 전류 밀도 과도 상태를 나타내는 그래프를 포함한다. 전위는 8 볼트 바로 아래에서 출발하였고, 5 시간 내에 31 볼트로 증가하여 탈카르복실화를 발생시켰다. 18 mA/cm^2 의 전류 밀도를 적용하는 경우, 5 시간 내에 7 볼트에서 32 볼트로 전위가 증가하였다. 본 실시예에서 사용된 조건은 다음의 반응에 따라 라디칼-라디칼 커플링을 촉진시켰고 1,4-부탄디올을 생성하였다:



[0093] 전기분해의 완료 후, 1-부탄올을 1 중량%로 첨가하였고, 애노드액을 pH 3이 수득될 때까지 황산 (30%)을 사용하여 산성화시켰다. 침전된 황산나트륨을 애노드액 용액으로부터 여과하고, 여과액을 GC를 사용하여 분석하였다. 도 4에서 11.57 분 (또는 11.55 분에서 출발함)에서 용출된 1,4-부탄디올 피크를 적분하면, 내부 표준으로서 1-부탄올을 사용하여 생성한 검정 곡선을 기초로 80% 수율이 수득되었다.

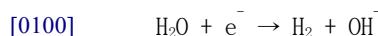
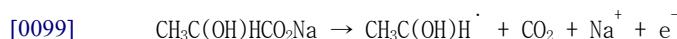
[0094] 나트륨 3-히드록시프로피오네이트의 전기분해로부터 수득된 1,4-부탄디올은 용매로서의 적용분야를 갖거나 또는 탈수시켜 1,3-부타디엔을 형성할 수 있었다. 1,3-부타디엔은 여러 유형의 탄성 물질의 제조에서 사용되는 중요한 단량체였다.

[0095] 실시예 2

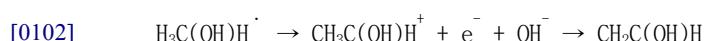
[0096] 본 발명의 또 다른 실시예로서, 히드록실기를 갖는 여러 카르복실산을 다수의 산소 함유 판능기를 갖는 화합물로 전환시켰다. 생성된 화합물은 식품 첨가제로서 사용하거나 또는 디올 및, 이어서 목적하는 경우 디엔으로 전환시킬 수 있었다. 이러한 탈카르복실화를 위한 애노드액은 메탄올 중의 10 중량% 나트륨 락테이트로 이루어졌고, 산을 메탄올에 용해시키고, 이어서 과량의 NaOH 펠렛을 첨가함으로써 이를 제조하였다. 10 중량% 수산화나트륨을 함유하는 수용액을 캐소드액으로서 사용하였다.

[0097] 전기분해를 회분 방식으로 수행하였고, 그동안 애노드액 및 캐소드액을 전지의 상응하는 애노드 및 캐소드 구획으로 순환시켰다. 이론적으로 나트륨 염의 80%를 전환시키기에 충분한 전하를 보낼 때까지 전기분해를 가동시켰다. 전기분해 동안, 전해질의 온도를 50°C 로 유지하였고, 9 mA/cm^2 의 전류 밀도를 사용하였다.

[0098] 전기분해 동안 애노드 및 캐소드 구획에서 발생한 반응을 하기에 나타내었다:



[0101] 애노드 구획에서 발생한 탈카르복실화는 CO_2 를 생성하였으며, 이를 수산화칼슘 용액을 통해 베블링하여 탄산칼슘을 형성하였으며, 이어서 이를 TGA를 사용하여 분석하였다. 도 5는 전기분해에 대한 전위 및 전류 과도 상태를 나타내는 그래프를 포함한다. 전위는 8 볼트 바로 아래에서 출발하였고, 5 시간 내에 31 볼트로 증가하여 탈카르복실화를 발생시켰다. 9.5 mA/cm^2 의 전류 밀도를 적용하는 경우, 6 시간 내에 8 볼트에서 7 볼트로 전위가 감소하였다. 조건 및 락테이트 음이온에서의 히드록실기의 알파-위치는 하기 비제한적인 반응에 따라 두 전자 산화를 촉진하고 아세트알데히드를 생성하였다:

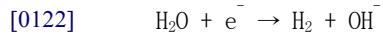


[0103] 용액 중의 과량의 NaOH 의 존재 및 50°C 의 용액 온도는 전기분해가 완료된 후 하기 비제한적인 반응에서 예시된 친핵성 첨가에 따라 아세트알데히드를 추가로 전환시켰다:

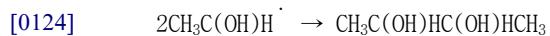


- [0105] 상기 반응이 진행됨에 따라, 투명한 애노드액 용액은 연한 내지 진한 황색이 되었으며, 이는 아세토인의 형성에 대한 징표였다. 이어서, 용액을 황산을 사용하여 산성화하고, 동일한 부피의 글리세롤에 첨가하였다. 이어서, 글리세롤 기초 용액을 중류시켜 여러 분획이 상응하는 비점에서 수집되게 하였고 글리세롤에 임의의 나머지 염이 남았다. 도 6에 나타낸 중류물의 GC 분석은 3.8 분에서 80% 수율로 용출된 아세토인, 및 6.5 및 7.1 분에서 5% 수율로 용출된 2,3-부탄디올의 이성질체를 나타내었다.
- [0106] 상기 탈카르복실화 반응으로부터 생성된 아세토인은 식품 첨가제로서 사용하거나 또는 전기화학적으로 환원시켜 2,3-부탄디올을 수득할 수 있었다. 이러한 디올은 이어서 용매로서 사용하거나 또는 많은 산업적으로 제조되는 고무의 중합을 위한 중요한 단량체인 1,3-부타디엔으로 탈수할 수 있었다.
- [0107] 실시예 3
- [0108] 본 발명의 또 다른 실시양태의 실시예가 주어질 것이며, 여기서 실시예 2에서 사용된 그 카르복실산이 디올로 바로 전환될 것이다. 제조된 디올은 용매로서 사용되거나 디엔으로 추가로 전환될 수 있었다. 본 실시예를 위한 애노드액은 메탄올 중의 나트륨 L-락테이트의 20 중량% 용액으로 이루어졌고, 이는 나트륨 L-락테이트 (98%, 시그마(Sigma))를 메탄올에 바로 용해시킴으로써 제조하였다. 10 중량% 수산화나트륨을 함유하는 수용액을 캐소드액으로서 사용하였다.
- [0109] 전기분해를 회분 방식으로 수행하였으며, 그동안 애노드액 및 캐소드액을 전지의 상응하는 애노드 및 캐소드 구획으로 순환시켰다. 이론적으로 나트륨 염의 80%를 전환시키기에 충분한 전하를 보낼 때까지 전기분해를 지속하였다. 전기분해 동안, 전해질의 온도를 50°C로 유지하였고, 18 mA/cm²의 전류 밀도를 사용하였다.
- [0110] 애노드 및 캐소드 구획에서 전기분해 동안 발생한 반응을 다음의 반응으로 나타내었다:
- $$\text{CH}_3\text{C(OH)HCO}_2\text{Na} \rightarrow \text{CH}_2\text{C(OH)H}^- + \text{CO}_2 + \text{Na}^+ + \text{e}^-$$
- [0111] $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^-$
- [0112] 애노드 구획에서 발생한 탈카르복실화는 CO₂를 생성하였으며, 이를 수산화칼슘 용액을 통해 베블링하여 탄산칼슘을 형성하였으며, 이어서 이를 TGA를 사용하여 분석하였다. 이러한 조건 하에, 발생한 라디칼은 다음의 반응에 따라 호모커플링을 겪어 2,3-부탄디올을 형성하였다:
- $$2\text{CH}_3\text{C(OH)H}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{C(OH)HC(OH)HCH}_3$$
- [0113] 전기분해의 완료 후, 1-부탄올을 1 중량%로 첨가하였고, 애노드액을 pH 3이 수득될 때까지 황산 (30%)을 사용하여 산성화시켰다. 침전된 황산나트륨을 애노드액 용액으로부터 여과하고, 여과액을 GC를 사용하여 분석하였다. 2,3-부탄디올의 세 이성질체에 상응하는 두 피크가 도 7에 나타낸 바와 같이 용출되었고, 이러한 피크의 적분은 내부 표준으로서 1-부탄올을 사용하여 생성한 검정 곡선을 기초로 20% 수율이 수득되었음을 입증하였다. 2,3-부탄디올의 세 이성질체의 용출로부터 6.5 및 7.1 분에서 두 피크가 존재하였다.
- [0114] 나트륨L-락테이트의 전기분해로부터 수득된 2,3-부탄디올은 용매로서의 적용분야를 갖거나 탈수되어 1,3-부타디엔을 형성할 수 있었다. 1,3-부타디엔은 여러 유형의 탄성 물질의 제조에서 사용되는 단량체로서의 적용분야를 갖는다.
- [0115] 실시예 4
- [0116] 본 발명의 또 다른 실시양태의 실시예가 주어질 것이며, 여기서 실시예 2 및 실시예 3에서 사용된 그 카르복실산이 상이한 용매를 사용하여 디올로 바로 전환될 것이다. 이러한 탈카르복실화를 위한 애노드액은 에틸 락테이트 중의 나트륨 L-락테이트의 20 중량% 용액으로 이루어졌고, 나트륨 L-락테이트 (98%, 시그마)를 에틸 락테이트에 바로 용해시킴으로써 이를 제조하였다. 10 중량% 수산화나트륨을 함유하는 수성 캐소드액을 캐소드액으로서 사용하였다.
- [0117] 전기분해를 회분 방식으로 수행하였으며, 그동안 애노드액 및 캐소드액을 전지의 상응하는 애노드 및 캐소드 구획으로 순환시켰다. 이론적으로 나트륨 염의 80%를 전환시키기에 충분한 전하를 보낼 때까지 전기분해를 지속하였다. 전기분해 동안, 전해질의 온도를 50°C로 유지하였고, 9 mA/cm²의 전류 밀도를 사용하였다.

[0120] 애노드 및 캐소드 구획에서 전기분해 동안 발생한 반응을 하기에 나타내었다.



[0123] 애노드 구획에서 발생한 탈카르복실화는 CO_2 를 생성하였으며, 이를 수산화칼슘 용액을 통해 베블링하여 탄산칼슘을 형성하였으며, 이어서 이를 TGA를 사용하여 분석하였다. 도 8은 이러한 전기분해의 전위 및 전류 밀도 과도 상태를 포함하며, 이는 9.5 mA/cm^2 의 전류 밀도를 적용하는 경우 전위가 15 볼트에서 출발하였고 5 시간 내에 13 볼트로 감소하였음을 나타낸다. 이러한 조건 하에, 생성된 라디칼은 다음의 반응에 따라 라디칼-라디칼 커플링을 겪어서 2,3-부탄디올을 형성하였다:



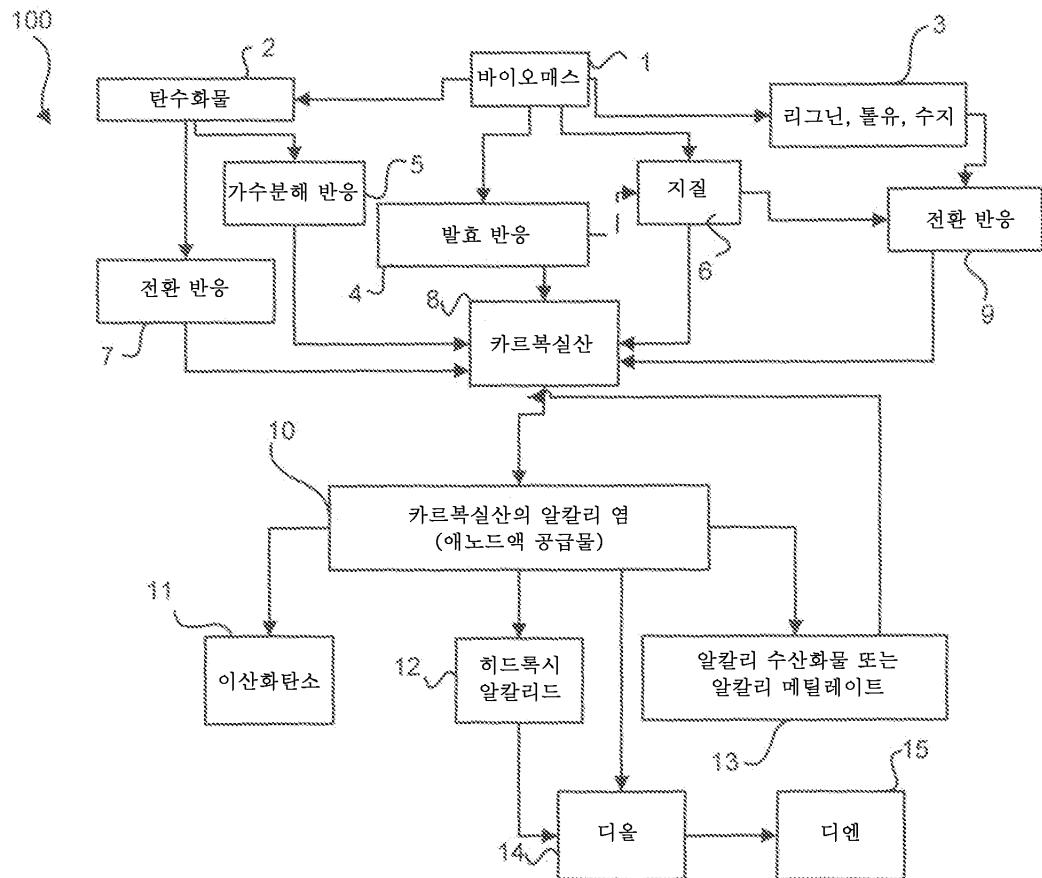
[0125] 전기분해의 완료 후, 1-부탄올을 1 중량%로 첨가하고 애노드액을 pH 3이 수득될 때까지 황산 (30%)을 사용하여 산성화시켰다. 침전된 황산나트륨을 애노드액 용액으로부터 여과하고, 여과액을 GC를 사용하여 분석하였다. 2,3-부탄디올의 세 이성질체에 상응하는 두 피크가 도 9에 나타낸 GC 상에서 용출되었고, 이러한 피크의 적분은 내부 표준으로서 1-부탄올을 사용하여 생성한 검정 곡선을 기초로 27% 수율이 수득되었음을 입증하였다. 2,3-부탄디올의 이성질체는 6.5 및 7.1 분에서 용출되었고 에틸 락테이트는 4.1 분에서 용출되었다.

[0126] 에틸 락테이트에서의 나트륨 L-락테이트의 전기분해로부터 수득된 2,3-부탄디올은 용매로서의 적용분야를 가지거나 틸수시켜 1,3-부타디엔을 형성할 수 있었다. 1,3-부타디엔은 여러 유형의 탄성 물질의 제조에서 사용되는 단량체로서의 적용분야를 갖는다.

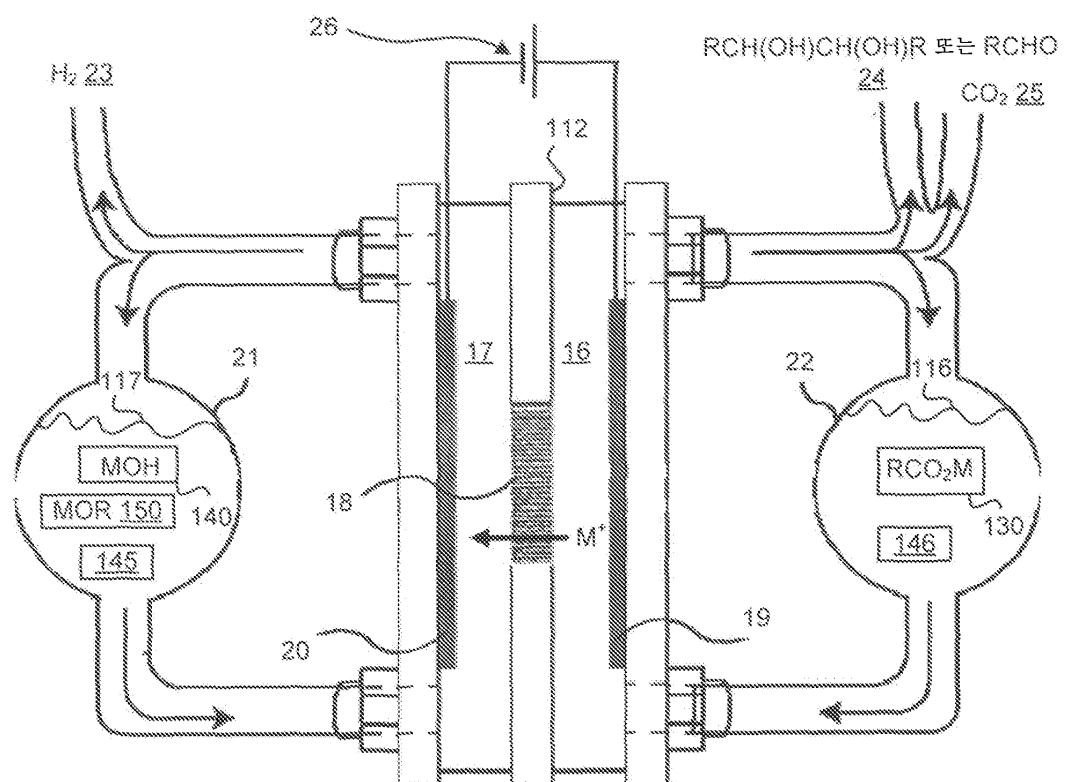
[0127] 본원에 열거된 모든 특허 출원 및 특허는 본원에 명확하게 참조로 포함된다.

도면

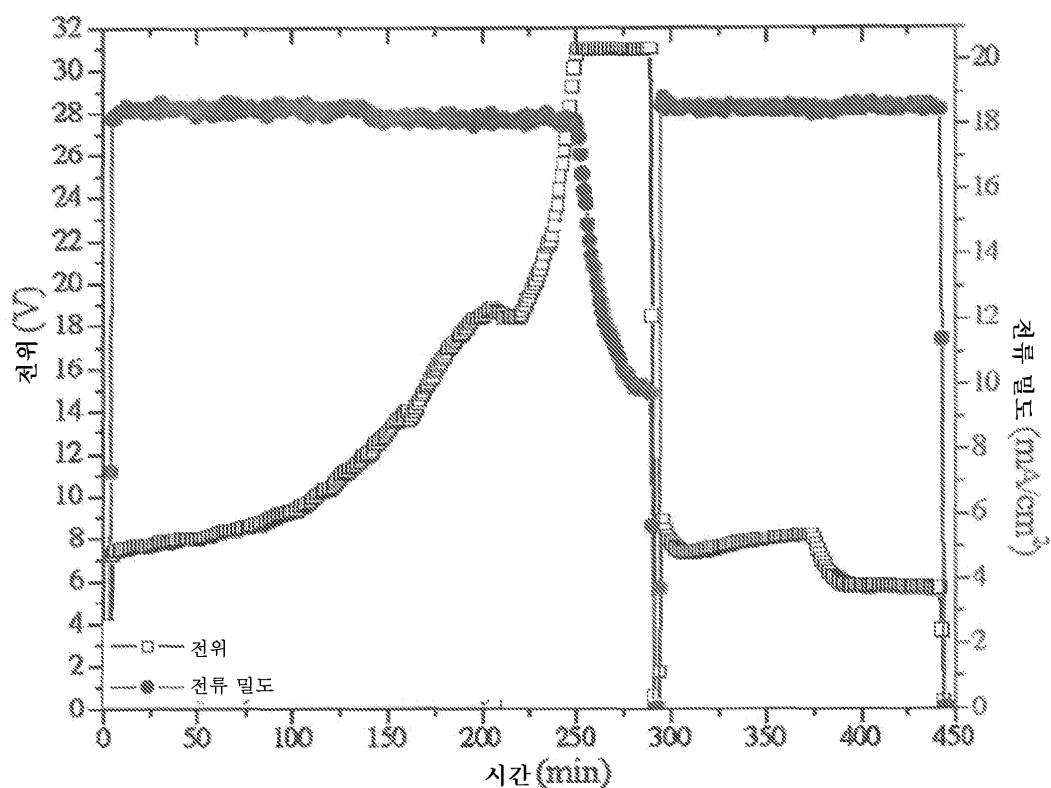
도면1



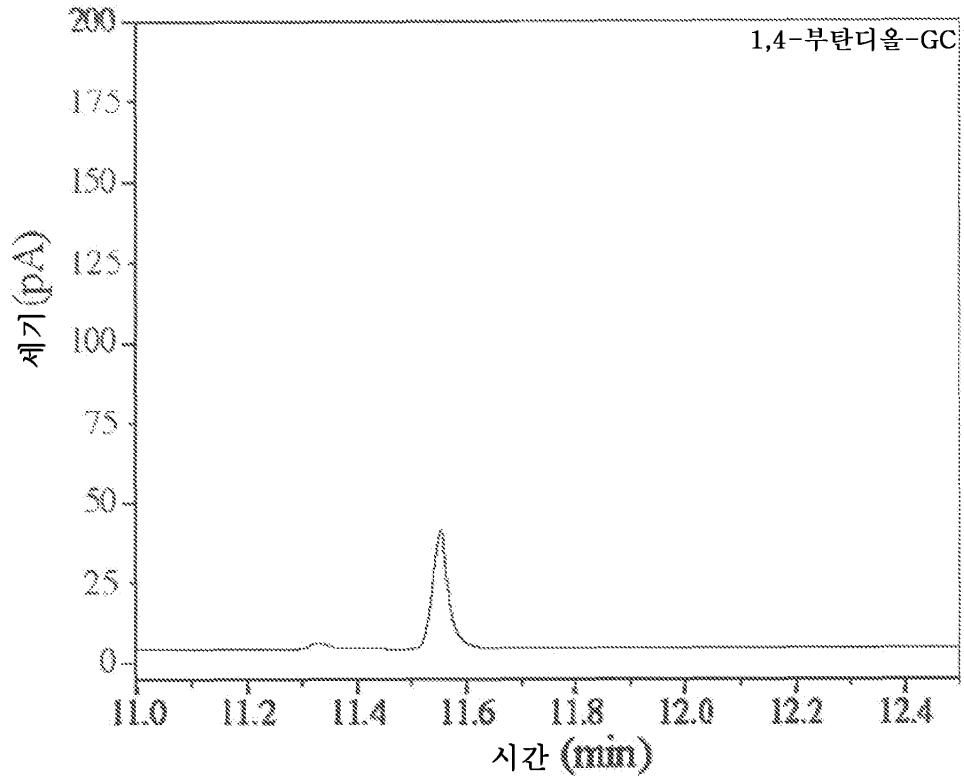
도면2



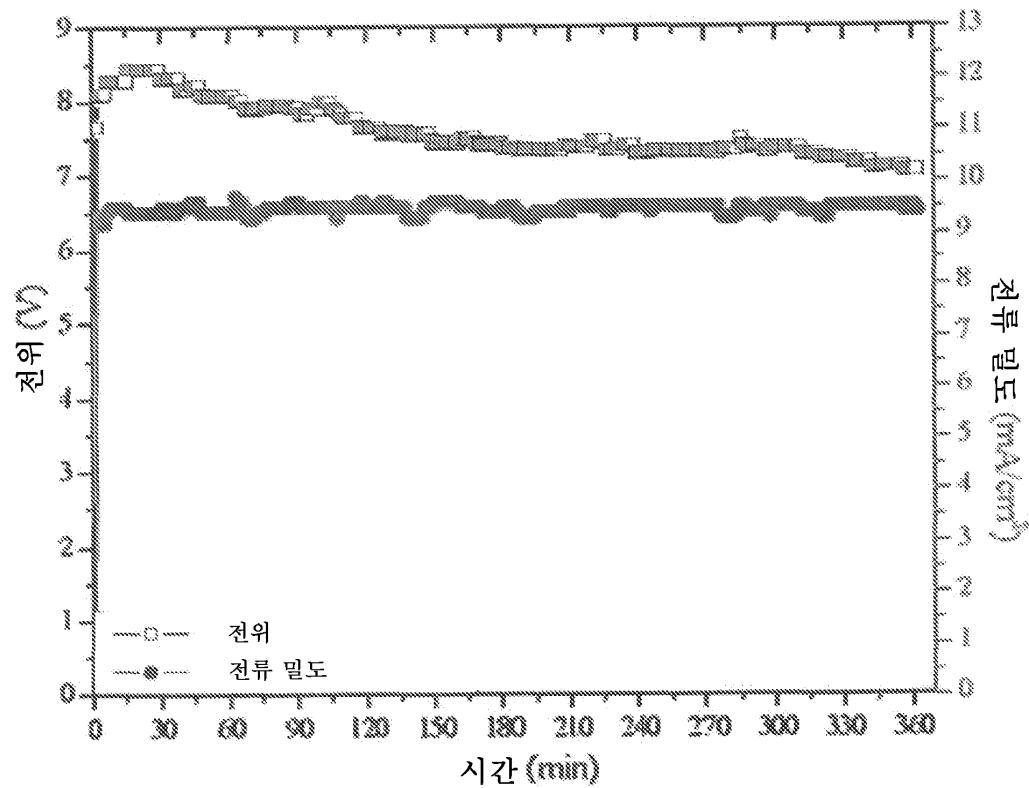
도면3



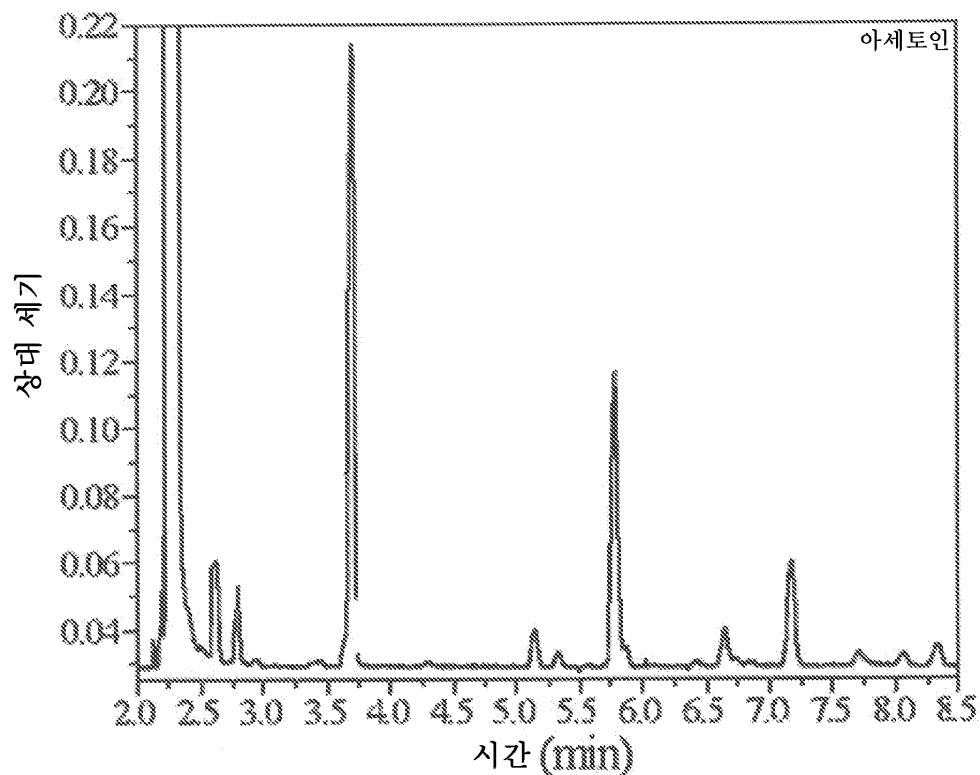
도면4



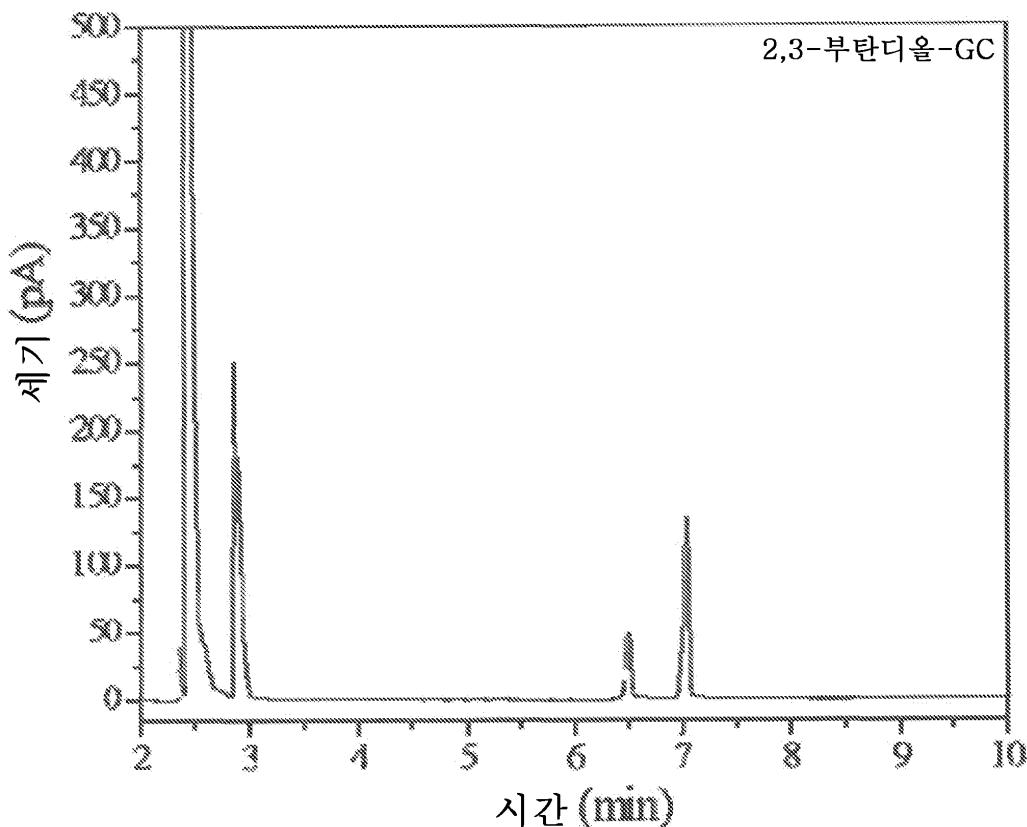
도면5



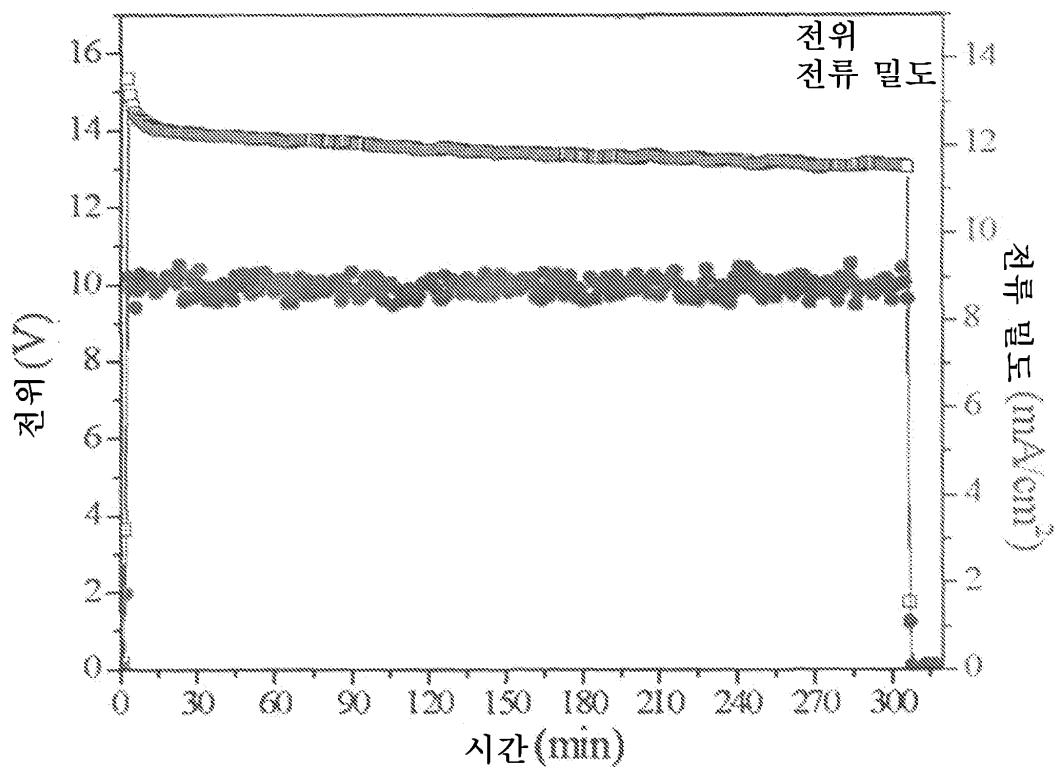
도면6



도면7



도면8



도면9

