(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0029955
(43) 공개일자 2013년03월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 45/34 (2006.01) *C07C 29/50* (2006.01)
C07C 49/537 (2006.01) *C07D 303/06* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0093403
(22) 출원일자 2011년09월16일
심사청구일자 2011년09월21일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
박상언
인천 남구 학익1동 721번지 풍림아이원아파트 115동 1402호
모드비스밀라 안사리
인천광역시 남구 소성로 71, 5북 532호 (용현동, 인하대학교)
정은영
인천 서구 석남3동 엑스포빌라 11동 302호
(74) 대리인
이원희

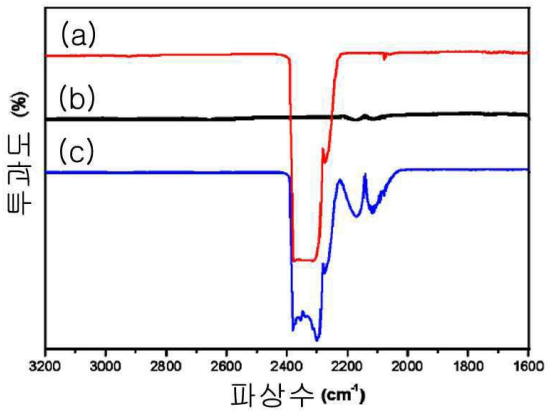
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **질화탄소 메조세공체 및 O2/CO2 혼합가스를 이용한 산화된 불포화 탄화수소계 고리화합물의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 산화된 불포화 탄화수소계 고리화합물의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 산화된 불포화 탄화수소계 고리화합물의 제조방법은 O_2 가스와 기후변화의 주범인 CO_2 가스를 함께 산소 공급원으로 사용하여 불포화 탄화수소계 고리화합물을 높은 산화율로 산화시킬 수 있을 뿐만 아니라, 원하는 산화물을 높은 선택성으로 얻을 수 있고, 산화반응에 촉매로 사용되는 질화탄소 메조세공체의 재활용이 가능하므로, 불포화 탄화수소계 고리화합물을 산화시키는 제조공정에 유용할 수 있다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	43734-1
부처명	한국연구재단
연구사업명	도약연구
연구과제명	마이크로파 합성 나노구조촉매에 의한 그린 화학
주관기관	인하대학교 산학협력단
연구기간	2011.07.01 ~ 2012.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

불포화 탄화수소계 고리화합물 및 질화탄소 메조세공체(Mesoporous carbon nitride, MCN)를 DMF 용매에 첨가하여 반응용액을 제조하는 단계(단계 1); 및

상기 단계 1에서 제조한 반응용액을 오토클레이브에 넣고 O_2/CO_2 혼합가스를 공급하는 단계(단계 2)를 포함하는 산화된 불포화 탄화수소계 고리화합물의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 불포화 탄화수소계 고리화합물은 사이클로펜텐(cyclopentene), 사이클로헥센(cyclohexene), 사이클로옥텐(cyclooctene), 사이클로도데켄(cyclododecene), 벤질알콜(benzyl alcohol), 4-메톡시벤질알콜(4-methoxybenzyl alcohol), 4-메틸벤질알콜(4-methybenzyl alcohol), 4-클로로벤질알콜(4-chlorobenzyl alcohol), 4-니트로벤질알콜(4-nitrobenzyl alcohol), 1-페닐에탄올(1-phenylethanol), 1-(p-토릴)에탄올(1-(p-tolyl)ethanol), 1-(4-메톡시페닐)에탄올(1-(4-methoxyphenyl)ethanol), 1-(4-클로로페닐)에탄올(1-(4-chlorophenyl)ethanol) 및 1-(3-클로로페닐)에탄올(1-(3-chlorophenyl)ethanol)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 산화된 불포화 탄화수소계 고리화합물의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 질화탄소 메조세공체(Mesoporous Carbon Nitride, MCN)는 우레아와 포름알데히드를 반응시켜 얻어진 UF-MCN, 멜라민과 글리옥살을 반응시켜 얻어진 MG-MCN 및 멜라민을 반응시켜 얻어진 MS-MCN으로 이루어지는 군으로부터 선택되되,

탄소와 질소의 비율(C/N)이 0.5-6인 것을 특징으로 하는 산화된 불포화 탄화수소계 고리화합물의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 단계 2의 오토클레이브는 작동온도가 70-150 ℃이고, O_2/CO_2 혼합가스는 그 가스비율(O_2/CO_2)이 0.05-0.5이고, 20-80 psi 압력으로 공급되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 산화된 불포화 탄화수소계 고리화합물은 사이클로펜텐옥사이드(cyclopenteneoxide), 사이클로펜트-2-에논(cyclopent-2-enone), 사이클로펜트-2-에놀(cyclopent-2-enol), 사이클로헥센옥사이드(cyclohexeneoxide), 사이클로헥스-2-에논(cyclohex-2-enone), 사이클로헥스-2-에놀(cyclohex-2-enol), 사이클로옥텐옥사이드(cycloocteneoxide), (Z)-사이클로옥트-2-에논((Z)-cyclooct-2-enone), (Z)-사이클로옥트-2-에놀((Z)-cyclooct-2-enol), 사이클로도데켄옥사이드(cyclododeceneoxide), (Z)-사이클로도데크-2-에논((Z)-cyclododec-2-enone), (Z)-사이클로도데크-2-에놀((Z)-cyclododec-2-enol), 벤즈알데히드(Benzaldehyde), 벤조산(benzoic acid), 4-메톡시벤즈알데히드(4-methoxy benzaldehyde), 4-메톡시벤조산(4-methoxy benzoic acid), 4-메틸벤즈알데히드(4-methyl benzaldehehyde), 4-메톡시벤조산(4-methoxy benzoic acid), 4-클로로벤즈알데히드(4-chloro benzaldehyde), 4-클로로벤조산(4-chloro benzoic acid), 4-니트로벤즈알데히드(4-Nitro benzaldehyde), 4-니트로벤조산(4-nitro benzoic acid), 아세토페논(Acetophenone), 1-(p-토릴)에타논(1-(p-tolyl)ethanone), 1-(-4-메톡시페닐)에타논(1-(-4-methoxyphenyl)ethanone), 1-(-4-클로로페닐)에타논(1-(-4-chlorophenyl)ethanone) 및 1-(-3-클로로페닐)에타논(1-(-3-chlorophenyl)ethanone)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이산화탄소의 반응 증진효과에 의한 불포화 탄화수소계 고리화합물을 산화시키는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 대기중의 이산화탄소의 축적 가속화 문제로 야기된 지구 온난화와 같은 세계적인 환경 문제는 인간을 위하여 매우 중요한 이슈라고 할 수 있다. 통신 시스템 및 운송 시스템의 발전은 정보의 순환과 발전 그리고 물질을 쉽게 만들 수 있게 됨으로써 특히 동부와 남동부 아시아 국가의 급속한 경제 성장이 이루어졌으며, 그것에 따른 연료 소비도 폭발적으로 증가하였다.

[0003] 이러한 경제 성장 배경은 불가피하게 이산화탄소 방출 증가와 환경 유해 물질을 발생시켰으며, 전세계적으로 기후변화를 야기하였다. 최근 연구에서는 1997년의 이산화탄소 방출의 증가가 지난 1990-1997 년 중 최고로 높은 수치를 나타냈으며, 세계 각지의 이산화탄소 방출의 총 양은 65억 톤에 도달했다고 보고하였다. 또한, 남극의 빙산 바닥 면적은 이미 지난 1992-1997년 사이에 약 25% 감소했다고 보고하였다.

[0004] 이에, 온실 효과에 대한 주요 요인으로 알려진 이산화탄소의 활용은 녹색 화학과 실용적인 관점에서 세계적인 관심을 받고 있다. 온실가스로 잘 알려진 이산화탄소의 배출을 줄이기 위한 집중적인 연구가 지난 10년간 진행되고 있다. 대부분의 연구는 탄소 공급원으로서 이산화탄소를 사용하기 위해서 다양한 환원제를 사용하여 촉매반응에 활용하는 연구에 집중되었다.

[0005] 특히, 부가가치가 높은 화합물을 얻기 위한 촉매반응에 있어서 이산화탄소의 산소원자를 떼어내기 위해 수소가 사용되어왔는데, 이 수소화 촉매 공정이 상업화되지 못한 이유는 기존의 수증기 개질 등의 공정에서 제조되는 수소의 비용이 수소화 반응을 거친 최종 생산물의 가격보다 비싸기 때문이었다.

[0006] 상기 문제점에 대한 대안으로서 '온화한 산화제' 그리고 산소 전달 물질로서 이산화탄소의 활용이 주목되고 있다. 이산화탄소로부터 기인한 표면 산소는 지방족 탄화수소뿐만 아니라 방향족 탄화수소의 산화반응에 활성이 있는 것으로 확인되었다.

[0007] 이러한 접근은 이산화탄소 활용기술의 새로운 분야를 열 것으로 기대되고 있다. 주목할 것은 최근 이산화탄소가 산화제로 작용하여 에틸벤젠 탈수소화 반응에 적용될 때 촉매 활성과 함께 스티렌 선택성이 향상되는 것으로 알려졌다.

[0008] 또한, 공정에 사용되는 수증기를 이산화탄소로 대체할 경우 에너지 절감 및 열역학적 평형 전환율이 상승되는 이점을 얻을 수 있는 것으로 알려졌다.

[0009] 나아가, 본 발명의 일 발명자는 이산화탄소를 촉매 활성화하였을 경우 일산화탄소와 산소 종이 형성되며, 이것을 통하여 단순 또는 기능화된 탄화수소로부터 수소를 추출하는 온화한 산화제(soft oxidant)로서 역할을 수행한다는 사실을 보고한 바 있다.

[0010] 탄화수소의 산화적인 전환을 위한 이산화탄소 산화제 활용에 대한 연구들이 다음과 같이 다양하게 시도되고 있다.

[0011] 특허문헌 1[대한민국 특허출원 10-2011-7001476]에서는 탄화수소 피드스톡, 이산화탄소 및 산소는, 탈수소화 탄화수소 생성물을 생성시키기 위해, 탄화수소 피드스톡의 탈수소화를 촉진하는 하나 이상의 촉매를 함유하는 산화적 탈수소화 반응기 시스템에 관하여 개시하고 있다.

[0012] 특허문헌 2[대한민국 특허출원 10-2011-7000875]에서는 CO_2를 온화한 산화제로 사용하여 에틸벤젠의 산화성 탈수소화에 의해 스티렌 모노머를 생산하는 공정에 관하여 개시하고 있다.

[0013] 비특허문헌 1[D. Raju Burri, K.-W. Jun, J. S. Yoo, C.W. Lee and S.-E. Park, *Catal. Lett.*, 2002, **81**, 169.173.]에서는 균일한 Co/Mn/Ni, Br 촉매와 산화제로 O_2 가스를 알킬 방향족 화합물을 산화시킴에 있어서 CO_2 가스로 인한 산화율 향상 효과에 관하여 개시하고 있다.

[0014] 비특허문헌 2[Y.Kuang,N. M. Islam,Y.Nabae, T.Hayakawa and M.-a.Kakimoto, *Angew Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 436.440.]에서는 산소 분자를 사용하는 알콜의 산화를 위한 탄소기반의 비금속 촉매에 관하여 개시하고 있다.

[0015] 알칸의 산화적 탈수소화(Oxidative dehydrogenation, ODH)는 발열반응이므로 탈수소화에 유용하다. 그러나 현재의 ODH 촉매는 완전 산화(complete oxidation)를 막기에는 활성과 선택성이 제한되어 있다.

[0016] 또한, 바나디아(Vanadia) 기반의 촉매는 선택성이 매우 높지만 활성이 상대적으로 낮다.

[0017] 나아가, 백금 기반의 촉매는 활성은 좋지만 선택성이 떨어진다.

[0018] 상술한 바와 같이, 이산화탄소를 이용한 산화반응에 성능이 우수한 불균일계 촉매가 많이 개발되었지만 그에 대한 추가 연구가 필요한 실정이다.

[0019] 이에, 본 발명자들은 산화적 탈수소화 난점을 해결하는 방법에 관하여 연구하던 중, 질화탄소 메조세공체와 O_2/CO_2 혼합가스를 사용하여 불포화 탄화수소계 고리화합물을 산화시킬 경우, 산화율 및 선택성이 향상되고, 산화반응의 촉매로 사용되는 질화탄소 메조세공체의 재활용이 가능함을 알아내고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0020] 본 발명의 목적은 이산화탄소의 반응 증진효과에 의한 불포화 탄화수소계 고리화합물을 산화시키는 방법에 관한 것이다.

과제의 해결 수단

[0021] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 불포화 탄화수소계 고리화합물 및 질화탄소 메조세공체(Mesoporous carbon nitride, MCN)를 DMF 용매에 첨가하여 반응용액을 제조하는 단계(단계 1); 및

[0022] 상기 단계 1에서 제조한 반응용액을 오토클레이브에 넣고 O_2/CO_2 혼합가스를 공급하는 단계(단계 2)를 포함하는 산화된 불포화 탄화수소계 고리화합물의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0023] 본 발명에 따른 산화된 불포화 탄화수소계 고리화합물의 제조방법은 O_2 가스와 기후변화의 주범인 CO_2 가스를 함께 산소 공급원으로 사용하여 불포화 탄화수소계 고리화합물을 높은 산화율로 산화시킬 수 있을 뿐만 아니라, 원하는 산화물을 높은 선택성으로 얻을 수 있고, 산화반응에 촉매로 사용되는 질화탄소 메조세공체의 재활용이

가능하므로, 불포화 탄화수소계 고리화합물을 산화시키는 제조공정에 유용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 제조방법으로 제조된 산화물을 FT-IR로 측정한 그래프이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 제조방법에 사용된 질화탄소 메조세공체의 재활용에 따른 산화율의 변화를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0026] 본 발명은 불포화 탄화수소계 고리화합물 및 질화탄소 메조세공체(Mesoporous carbon nitride, MCN)를 DMF 용매에 첨가하여 반응용액을 제조하는 단계(단계 1); 및

[0027] 상기 단계 1에서 제조한 반응용액을 오토클레이브에 넣고 O_2/CO_2 혼합가스를 공급하는 단계(단계 2)를 포함하는 산화된 불포화 탄화수소계 고리화합물의 제조방법을 제공한다.

[0028] 본 발명에 따른 산화된 불포화 탄화수소계 고리화합물의 제조방법은 산소공급원으로 O_2 가스 외에도 질화탄소 메조세공체에 의해 CO_2 가스가 활성화되어 산소 공급원으로 사용되므로 원료물질의 산화율이 현저히 향상될 뿐만 아니라, 원하는 산화물의 선택성도 향상되는데 그 특징이 있다.

[0029] 이하, 본 발명을 단계별로 상세히 설명한다.

[0030] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 1은 원료물질 및 촉매를 용매에 첨가하여 반응용액을 준비하는 단계이다.

[0031] 구체적으로, 산화시키고자 하는 원료물질로 불포화계 탄화수소 고리화합물 및 촉매로 질화탄소 메조세공체(Mesoporous Carbon Nitride, MCN)를 DMF 용매에 넣고 반응용액을 제조한다. 이때, 상기 MCN은 CO_2를 활성화시켜 O_2 가스와 함께 산소 공급원으로 사용되도록 하는 역할을 한다. 상기 DMF 용매는 본 발명의 일실시예에 따른 용매로 이에 제한하지 않는다.

[0032] 또한, 상기 단계 1의 산화시키고자 하는 불포화 탄화수소계 고리화합물로는 사이클로펜텐(cyclopentene), 사이클로헥센(cyclohexene), 사이클로옥텐(cyclooctene), 사이클로도데켄(cyclododecene), 벤질알콜(Benzyl alcohol), 4-메톡시벤질알콜(4-Methoxybenzyl alcohol), 4-메틸벤질알콜(4-Methybenzyl alcohol), 4-클로로벤질알콜(4-Chlorobenzyl alcohol), 4-니트로벤질알콜(4-Nitrobenzyl alcohol), 1-페닐에탄올(1-Phenylethanol), 1-(p-토릴)에탄올(1-(p-tolyl)ethanol), 1-(4-메톡시페닐)에탄올(1-(4-Methoxyphenyl)ethanol), 1-(4-클로로페닐)에탄올(1-(4-Chlorophenyl)ethanol), 1-(3-클로로페닐)에탄올(1-(3-Chlorophenyl)ethanol) 등을 사용할 수 있다.

[0033] 나아가, 상기 단계 1의 질화탄소 메조세공체는 메조세공 실리카 지지체를 준비하는 단계(단계 1a);

[0034] 우레아, 포름알데히드, 멜라민 및 글리옥살으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 혼합하여 혼합용액을 준비하는 단계(단계 1b);

[0035] 상기 단계 1에서 준비한 실리카 지지체를 상기 단계 2에서 제조한 혼합용액에 넣고 가열하여 수지를 형성하는

단계(단계 1c);

[0036] 상기 단계 3의 수지를 고온에서 탄화시키는 단계(단계 1d); 및

[0037] 상기 실리카 지지체를 불소이온 제공제로 용해하고 세척하는 단계(단계 1e)를 포함하여 제조할 수 있다.

[0038] 상기 단계 1a에서, 메조세공 실리카 지지체는 다양한 방법으로 제조가능하다. 전통적인 SBA-15에서부터, 본 발명의 일 연구자에 의하여 수행된 한국특허출원 제10-2007-0006438호에서는 세공의 채널 길이가 10-1000 nm 범위에서 채널길이의 조절이 가능한 메조세공 실리카를 개시하고 있다. 그 세공채널의 길이가 200-300 nm인 6각 프리즘형, 150-200 nm인 6각 디스크형, 100-150 nm인 6각 칩형과 전통적인 SBA-15를 사용한 파이버 형 세공체가 있으며, 구형, 큐빅 형태 또는 튜브 형태인 것을 사용할 수 있다.

[0039] 상기 단계 1b에서, 상기 우레아, 포름알데히드, 멜라민 및 글리옥살로부터 선택되는 1종 이상의 혼합물의 몰 비율은 바람직하게는 0.1-10인데, 몰 비율을 조절하여 질화탄소 메조세공체의 질소:탄소 중량비율이 0.5-6:1 정도로 조절하는 것이 바람직하다.

[0040] 상기 단계 1c에서, 메조세공 실리카를 지지체를 사용하여 수지를 형성하는 것은 상온에서 300 ℃ 사이에서 교반 또는 가열에 의하여 형성할 수 있다.

[0041] 상기 단계 1d에서, 수지의 탄화는 질소분위기에서 200-1100 ℃의 열처리를 통해 이루어질 수 있다.

[0042] 상기 단계 1e에서, 불소이온 제공제로는 HF 등을 사용할 수 있다.

[0043] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 2는 상기 단계 1에서 제조한 반응용액을 오토클레이브에 넣고 O_2/CO_2 혼합가스를 공급하는 단계이다.

[0044] 구체적으로, 70-150 ℃의 오토클레이브에 상기 단계 1에서 제조한 반응용액을 넣고, O_2/CO_2=0.05-0.5의 가스비율로 O_2/CO_2 혼합가스를 20-80 psi 압력으로 공급하여 불포화 탄화수소계 고리화합물을 산화시킨다.

[0045] 이때, 상기 오토클레이브의 작동온도는 70-150 ℃인 것이 바람직하다. 만약, 작동온도가 70 ℃ 미만일 경우에는 선택성은 좋지만 산화율이 저하하는 문제가 있고, 150 ℃를 초과할 경우에는 산화율은 좋지만 선택성이 저하하는 문제가 있다.

[0046] 또한, 상기 O_2/CO_2 가스비율은 0.05-0.5인 것이 바람직하다, 만약, 가스비율이 0.05 미만일 경우에는 원료물질의 산화가 잘 이루어지지 않는 문제가 있고, 0.5를 초과할 경우에는 O_2 가스 공급량 증가에 따른 원료물질의 산화율이 향상되는 정도가 미미하여 경제성이 저하하는 문제가 있다.

[0047] 본 발명에 따른 산화된 불포화 탄화수소계 고리화합물의 제조방법의 바람직한 예로는 상술한 불포화 탄화수소계 고리화합물을 산화시킬 수 있다.

[0048] 상술한 불포화 탄화수소계 고리화합물은 본 발명에 따른 제조방법에 의해 하기와 같이 산화될 수 있다:

[0049] 사이클로펜텐옥사이드(cyclopenteneoxide), 사이클로펜트-2-에논(cyclopent-2-enone), 사이클로펜트-2-에놀(cyclopent-2-enol), 사이클로헥센옥사이드(cyclohexeneoxide), 사이클로헥스-2-에논(cyclohex-2-enone), 사이클로헥스-2-에놀(cyclohex-2-enol), 사이클로옥텐옥사이드(cycloocteneoxide), (Z)-사이클로옥트-2-에논((Z)-cyclooct-2-enone), (Z)-사이클로옥트-2-에놀((Z)-cyclooct-2-enol), 사이클로도데켄옥사이드(cyclododeceneoxide), (Z)-사이클로도데크-2-에논((Z)-cyclododec-2-enone), (Z)-사이클로도데크-2-에놀((Z)-cyclododec-2-enol), 벤즈알데히드(Benzaldehyde), 벤조산(benzoic acid), 4-메톡시벤즈알데히드(4-methoxy benzaldehyde), 4-메톡시벤조산(4-methoxy benzoic acid), 4-메틸벤즈알데히드(4-methyl benzaldehehyde), 4-메톡시벤조산(4-methoxy benzoic acid), 4-클로로벤즈알데히드(4-chloro benzaldehyde), 4-클로로벤조산(4-chloro benzoic acid), 4-니트로벤즈알데히드(4-Nitro benzaldehyde), 4-니트로벤조산(4-nitro benzoic acid), 아세토페논(Acetophenone), 1-(p-토릴)에타논(1-(p-tolyl)ethanone), 1-(-4-메톡시페닐)에타논(1-(-4-methoxyphenyl)ethanone), 1-(-4-클로로페닐)에타논(1-(-4-chlorophenyl)ethanone), 1-(-3-클로로페닐)에타논(1-(-3-chlorophenyl)ethanone) 등.

[0050] 본 발명에 따른 산화된 불포화 탄화수소계 고리화합물의 제조방법은 O_2 가스와 기후변화의 주범인 CO_2 가스를 함께 산소 공급원으로 사용하여 불포화 탄화수소계 고리화합물을 높은 산화율로 산화시킬 수 있을 뿐만 아니라, 원하는 산화물을 높은 선택성으로 얻을 수 있고, 산화반응에 촉매로 사용되는 질화탄소 메조세공체의 재활용이 가능하므로, 불포화 탄화수소계 고리화합물을 산화시키는 제조공정에 유용할 수 있다.

[0051] 이하, 본 발명을 하기의 실시예에 의하여 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0052] **<제조예 1> 멜라민계 화합물 포함 질화탄소 메조세공체(MS-MCN)의 제조**

[0053] 지지체로서 디스크형태의 메조세공체 제조

[0054] 계면활성제인 10%(w/w) P123(제조사: Aldrich) 수용액 16 g에 26.6 g 증류수 그리고 4.21 g의 소듐 메타실리케이트(제조사: Aldrich)와 0.27 g의 아미노프로필트리에톡시실란(제조사: Aldrich)을 첨가하였다. 혼합물을 균일 용액이 될 때까지 실온에서 기계적 교반으로 강하게 교반한 다음, 진한 염산으로 2M 농도로 산성화시켰다. 최종 혼합물을 1시간 동안 40 ℃에서 교반시키고, 옴니 테플론 용기에 담고 마이크로웨이브로 가열하였다. 마이크로웨이브는 2시간 동안 100 ℃를 유지하고 파워는 300 W(100%)로 작동하였다. 결정화된 물질을 거르고 증류수와 에탄올로 씻고 건조시켰다. 계면활성제는 아미노기를 유지하기 위해 에탄올 용매 추출로 제거하였다.

[0055] 멜라민계 화합물 포함 질화탄소 메조세공체(MS-MCN)의 제조

[0056] 2.0 g의 멜라민(melamine)을 상기에서 제조한 메조세공체인 지지체 1.0 g과 함께 막자사발을 이용하여 골고루 섞어 제조한 혼합물을 도가니에 옮겨 담고 뚜껑을 닫은 후, 상기 도가니를 튜브형 유리 가열로에 넣은 다음 50 ml/min의 고순도 질소가스를 가열로에 흘려주었다. 도가니를 유리 가열로에 넣은 30분 후, 10 ℃/min의 승온 속도로 200 ℃까지 가열하여 2시간 유지한 다음, 1 ℃/min의 승온 속도로 345 ℃까지 가열하여 1시간 더 유지한 다음, 1 ℃/min의 승온 속도로 550 ℃까지 가열하여 3시간 더 유지하였다. 상기 열처리를 종료한 후, 결과물을 노란색 분말로 얻었다. 상기 노란색 분말을 3% 불산 200 ml에 6시간 동안 교반하여, 디스크 형태의 지지체를 용해시켰다. 용해된 지지체를 진공거름장치를 이용하여 제거하고, 3차 증류수 1 L를 이용하여 노란색 고체를 세척한 후 60 ℃ 오븐에서 하루 동안 말려 멜라민계 화합물 포함 질화탄소 메조세공체(MS-MCN)을 제조하였다.

[0057] **<제조예 2> 우레아-포름알데히드 포함 질화탄소 메조세공체(UF-MCN)의 제조**

[0058] 지지체로서 디스크형태의 메조세공체 제조

[0059] 계면활성제인 10%(w/w) P123(제조사: Aldrich) 수용액 16 g에 26.6 g 증류수 그리고 4.21 g의 소듐 메타실리케이트(제조사: Aldrich)와 0.27 g의 아미노프로필트리에톡시실란(제조사: Aldrich)을 첨가하였다. 혼합물을 균일 용액이 될 때까지 실온에서 기계적 교반으로 강하게 교반한 다음, 진한 염산으로 2M 농도로 산성화시켰다. 최종 혼합물을 1시간 동안 40 ℃에서 교반시키고, 옴니 테플론 용기에 담고 마이크로웨이브로 가열하였다. 마이크로웨이브는 2시간 동안 100 ℃를 유지하고 파워는 300 W(100%)로 작동하였다. 결정화된 물질을 거르고 증류수와 에탄올로 씻고 건조시켰다. 계면활성제는 아미노기를 유지하기 위해 에탄올 용매 추출로 제거하였다.

[0060] 우레아-포름알데히드 포함 질화탄소 메조세공체(UF-MCN)의 제조

[0061] 2.2 g 우레아(제조사: Aldrich)와 3.0 g 포르말린(30% 포름알데히드 수용액, 제조사: junsei)을 균일한 용액이 될 때까지 교반한 후, 상기 제조된 메조세공체인 지지체를 0.5 g 추가 한 후에 상온에서 1시간 동안 교반하였다. 다음으로, 90℃ 오븐에서 9시간 동안 가열하였다. 가열된 물질은 하얀색을 띄며 굳어 있는데 이를 5 ml/min의 양으로 질소가 흐르는 상태에서 3℃/min의 속도로서 600℃까지 온도를 상승시킨 후, 5시간 동안 600 ℃에서 유지시켰다. 이렇게 가열된 물질은 탄화로 인해 검은색을 띄게 된다. 디스크 형태의 지지체를 제거하기

위하여 마지막으로 5 중량%의 HF 용액에서 24시간 동안 교반하고, 에탄올로 세척하여 준 후에 120℃ 오븐에서 24시간 동안 건조하여, 디스크 형태의 우레아-포름알데히드 포함 질화탄소 메조세공체(UF-MCN)를 제조하였다.

[0062] **<제조예 3> 멜라민-글리옥살 포함 질화탄소 메조세공체(MG-MCN)의 제조**

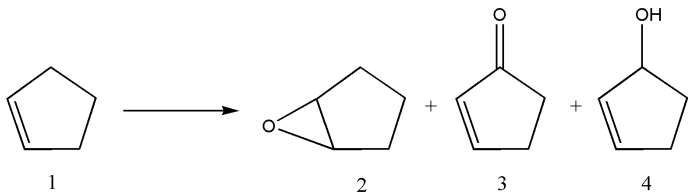
[0063] 지지체로서 디스크형태의 메조세공체 제조

[0064] 계면활성제인 10%(w/w) P123(제조사: Aldrich) 수용액 16 g에 26.6 g 증류수 그리고 4.21 g의 소듐 메타실리케이트(제조사: Aldrich)와 0.27 g의 아미노프로필트리에톡시실란(제조사: Aldrich)을 첨가하였다. 혼합물을 균일 용액이 될 때까지 실온에서 기계적 교반으로 강하게 교반한 다음, 진한 염산으로 2M 농도로 산성화시켰다. 최종 혼합물을 1시간 동안 40 ℃에서 교반시키고, 옴니 테플론 용기에 담고 마이크로웨이브로 가열하였다. 마이크로웨이브는 2시간 동안 100 ℃를 유지하고 파워는 300 W(100%)로 작동하였다. 결정화된 물질을 거르고 증류수와 에탄올로 씻고 건조시켰다. 계면활성제는 아미노기를 유지하기 위해 에탄올 용매 추출로 제거하였다.

[0065] 멜라민-글리옥살 포함 질화탄소 메조세공체(MG-MCN)의 제조

[0066] 멜라민(melamine) 1.25g 및 40% 글리옥살 수용액 14 g을 상기에서 제조한 메조세공체인 지지체 1.0 g와 함께 물에 넣고 교반한 다음 40 ℃에서 6시간 동안 유지하여 노란색 용액을 얻었다. 상기 노란색 용액을 오븐에서 하루 동안 건조시켜 얻은 결과물을 막자사발로 잘게 분말형태로 간 다음 가열로에 넣고, 10 ℃/min의 승온 속도로 200 ℃까지 가열하여 2시간 유지한 다음, 1 ℃/min의 승온 속도로 345 ℃까지 가열하여 1시간 더 유지한 다음, 1 ℃/min의 승온 속도로 550 ℃까지 가열하여 3시간 더 유지하여 탄화시켰다. 검은색의 탄화된 결과물에서 주형인 디스크 형태의 지지체를 제거하기 위하여 3% 불산 200 ml에 6시간 동안 교반하여, 디스크 형태의 지지체를 용해시켰다. 용해된 지지체를 진공거름장치를 이용하여 제거하고, 3차 증류수 1 L를 이용하여 노란색 고체를 세척한 후 60 ℃ 오븐에서 하루 동안 말려 멜라민-글리옥살 포함 질화탄소 메조세공체(MG-MCN)를_제조하였다.

[0067] **<실시예 1> 사이클로펜텐(cyclopentene)의 산화물 제조 1**

[0068] 

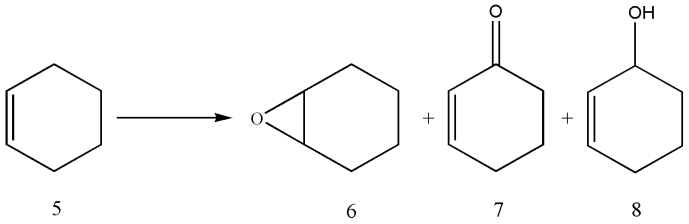
[0069] 원료물질로 사이클로펜텐(화합물 1) 5 mmol, DMF 용매 10 ml 및 제조예 1-3에서 제조한 질화탄소 메조세공체(MS-MCN, UF-MCN 및 MG-MCN) 20 mg을 하기 표 1에 나타낸 조성으로 각각 100 ml 용량의 오토클레이브에 넣고 99.85 ℃, 300 rpm의 조건을 10시간 동안 유지하며, O_2/CO_2 가스비율이 0.333인 혼합가스를 80 psi 압력으로 공급하여 산화물 2, 3 및 4를 얻었다.

표 1

[0070]

	메조세공체 종류/중량(mg)	사이클로펜텐(mmol)	DMF 용매(ml)	O_2/CO_2 가스비율
실시예 1a	MS-MCN / 20	5	10	0.333
실시예 1b	UF-MCN / 20	5	10	0.333
실시예 1c	MG-MCN / 20	5	10	0.333

[0071] **<실시예 2> 사이클로헥센(cyclohexene)의 산화물 제조 1**



[0072] 5 6 7 8

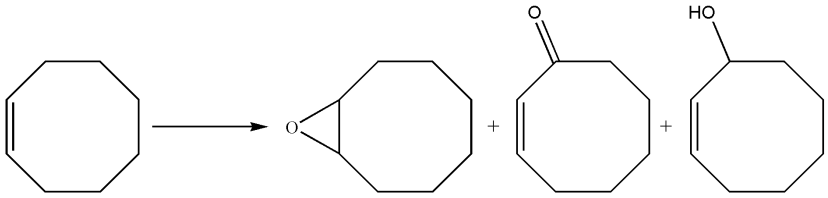
[0073] 원료물질로 사이클로헥센(화합물 5) 5 mmol, DMF 용매 10 ml 및 제조예 1-3에서 제조한 질화탄소 메조세공체(MS-MCN, UF-MCN 및 MG-MCN) 20 mg을 하기 표 2에 나타낸 조성으로 각각 100 ml 용량의 오토클레이브에 넣고 99.85 ℃, 300 rpm의 조건을 10시간 동안 유지하며, O_2/CO_2 가스비율이 0.333인 혼합가스를 80 psi 압력으로 공급하여 산화물 6, 7 및 8을 얻었다.

표 2

[0074]

	메조세공체 종류/중량(mg)	사이클로헥센(mmol)	DMF 용매(ml)	O_2/CO_2 가스비율
실시예 2a	MS-MCN / 20	5	10	0.333
실시예 2b	UF-MCN / 20	5	10	0.333
실시예 2c	MG-MCN / 20	5	10	0.333

[0075] **<실시예 3> 사이클로옥텐(cyclooctene)의 산화물 제조 1**



[0076] 9 10 11 12

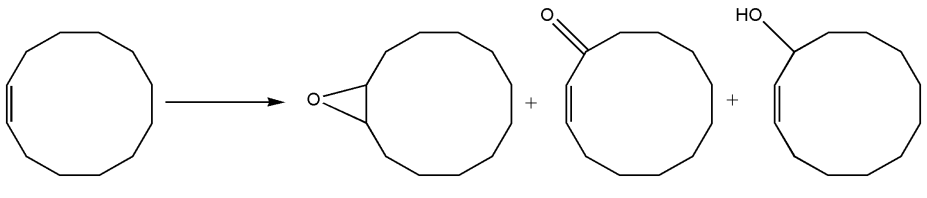
[0077] 원료물질로 사이클로옥텐(화합물 9) 5 mmol, DMF 용매 10 ml 및 제조예 1-3에서 제조한 질화탄소 메조세공체(MS-MCN, UF-MCN 및 MG-MCN) 20 mg을 하기 표 3에 나타낸 조성으로 각각 100 ml 용량의 오토클레이브에 넣고 99.85 ℃, 300 rpm의 조건을 10시간 동안 유지하며, O_2/CO_2 가스비율이 0.333인 혼합가스를 80 psi 압력으로 공급하여 산화물 10, 11 및 12를 얻었다.

표 3

[0078]

	메조세공체 종류/중량(mg)	사이클로옥텐(mmol)	DMF 용매(ml)	O_2/CO_2 가스비율
실시예 3a	MS-MCN / 20	5	10	0.333
실시예 3b	UF-MCN / 20	5	10	0.333
실시예 3c	MG-MCN / 20	5	10	0.333

[0079] **<실시예 4> 사이클로도데켄(cyclododecene)의 산화물 제조 1**



[0080] 13 14 15 16

[0081] 원료물질로 사이클로도데켄(화합물 13) 5 mmol, DMF 용매 10 ml 및 제조예 1-3에서 제조한 질화탄소 메조세공체(MS-MCN, UF-MCN 및 MG-MCN) 20 mg을 하기 표 4에 나타낸 조성으로 각각 100 ml 용량의 오토클레이브에 넣고

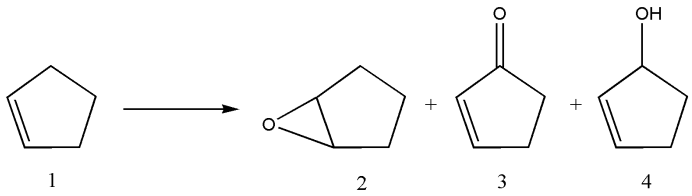
99.85 ℃, 300 rpm의 조건을 10시간 동안 유지하며, O_2/CO_2 가스비율이 0.333인 혼합가스를 80 psi 압력으로 공급하여 산화물 14, 15 및 16을 얻었다.

표 4

[0082]

	메조세공체 종류/중량(mg)	사이클로도데켄(mmol)	DMF 용매(ml)	O_2/CO_2 가스비율
실시예 4a	MS-MCN / 20	5	10	0.333
실시예 4b	UF-MCN / 20	5	10	0.333
실시예 4c	MG-MCN / 20	5	10	0.333

[0083] **<비교예 1> 사이클로펜텐(cyclopentene)의 산화물 제조 2**



[0084]

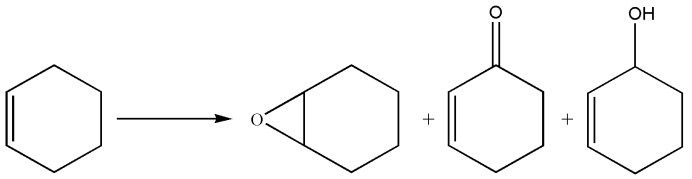
[0085] 하기 표 5의 조성으로 각각 100 ml 용량의 오토클레이브에 넣고, O_2/CO_2 가스비율이 0.333인 혼합가스 대신에 O_2/N_2 가스비율이 0.333인 혼합가스를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 산화물 2, 3 및 4를 얻었다.

표 5

[0086]

	메조세공체 종류/중량(mg)	사이클로펜텐(mmol)	DMF 용매(ml)	O_2/N_2 가스비율
비교예 1a	MS-MCN / 20	5	10	0.333
비교예 1b	UF-MCN / 20	5	10	0.333
비교예 1c	MG-MCN / 20	5	10	0.333

[0087] **<비교예 2> 사이클로헥센(cyclohexene)의 산화물 제조 2**



[0088]

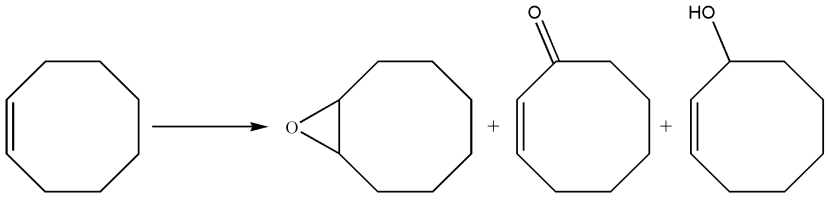
[0089] 하기 표 6의 조성으로 각각 100 ml 용량의 오토클레이브에 넣고, O_2/CO_2 가스비율이 0.333인 혼합가스 대신에 O_2/N_2 가스비율이 0.333인 혼합가스를 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 수행하여 산화물 6, 7 및 8을 얻었다.

표 6

[0090]

	메조세공체 종류/중량(mg)	사이클로헥센(mmol)	DMF 용매(ml)	O_2/N_2 가스비율
비교예 2a	MS-MCN / 20	5	10	0.333
비교예 2b	UF-MCN / 20	5	10	0.333
비교예 2c	MG-MCN / 20	5	10	0.333

[0091] **<비교예 3> 사이클로옥텐(cyclooctene)의 산화물 제조 2**



9 10 11 12

[0092]

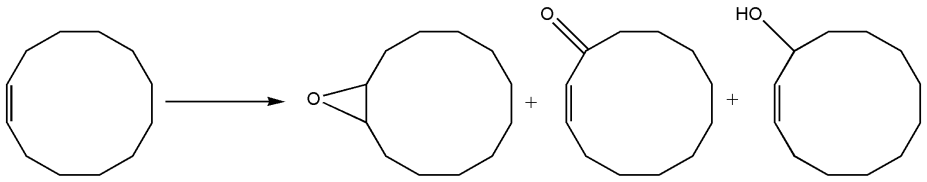
[0093] 하기 표 7의 조성으로 각각 100 ml 용량의 오토클레이브에 넣고, O_2/CO_2 가스비율이 0.333인 혼합가스 대신에 O_2/N_2 가스비율이 0.333인 혼합가스를 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 수행하여 산화물 10, 11 및 12를 얻었다.

표 7

[0094]

	메조세공체 종류/중량(mg)	사이클로옥텐(mmol)	DMF 용매(ml)	O_2/N_2 가스비율
비교예 3a	MS-MCN / 20	5	10	0.333
비교예 3b	UF-MCN / 20	5	10	0.333
비교예 3c	MG-MCN / 20	5	10	0.333

[0095] **<비교예 4> 사이클로도데켄(cyclododecene)의 산화물 제조 2**



13 14 15 16

[0096]

[0097] 하기 표 8의 조성으로 각각 100 ml 용량의 오토클레이브에 넣고, O_2/CO_2 가스비율이 0.333인 혼합가스 대신에 O_2/N_2 가스비율이 0.333인 혼합가스를 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 수행하여 산화물 14, 15 및 16을 얻었다.

표 8

[0098]

	메조세공체 종류/중량(mg)	사이클로도데켄(mmol)	DMF 용매(ml)	O_2/N_2 가스비율
비교예 4a	MS-MCN / 20	5	10	0.333
비교예 4b	UF-MCN / 20	5	10	0.333
비교예 4c	MG-MCN / 20	5	10	0.333

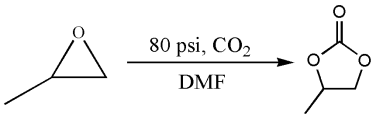
[0099] **<실험예 1> 질화탄소 메조세공체의 이산화탄소 활성화 기능 평가**

[0100] 제조예 1-3에서 제조한 질화탄소 메조세공체 각각이 이산화탄소를 활성화시키는 정도를 알아보기 위하여 다음과 같이 실험하였다.

[0101] 구체적으로, 프로필렌옥사이드(17) 1.5 ml, DMF 용매 5 ml 및 제조예 1-3에서 제조한 질화탄소 메조세공체(MS-MCN, UF-MCN 및 MG-MCN) 20 mg을 100 ml 용량의 오토클레이브에 넣고 99.85 ℃, 300 rpm의 조건을 10시간 동안 유지하며, CO_2 가스를 80 psi 압력으로 공급하여 프로필렌옥사이드의 산화물인 프로필렌 카보네이트(18)가 얻어지는 정도를 GC(제조사: Agilent Technologies, 모델명: Agilent 6890N)와 GC-MS(제조사: Agilent Technologies, 모델명: GC6890N, MS5975)로 측정하여 이산화탄소 활성화를 평가하였고, 그 결과를 표 9에 나타내었다.

표 9

[0102]



17 18

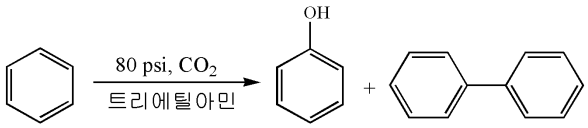
	화합물 17에서 화합물 18로의 변환율(%)	화합물 18로의 변환 선택도(%)
제조예 1(MS-MCN)	34	90
제조예 2(UF-MCN)	28	92
제조예 3(MG-MCN)	25	98

[0103] 표 9에 나타난 바와 같이, 프로필렌옥사이드(17)가 질화탄소 메조세공체와 CO_2 존재하에서 반응하여 프로필렌 카보네이트(18)를 형성하는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 질화탄소 메조세공체가 CO_2를 활성화시키는 기능이 있음을 나타낸다.

[0104] 또한, 벤젠(19) 10 ml, 트리에틸아민 200 mg 및 제조예 1-3에서 제조한 질화탄소 메조세공체(MS-MCN, UF-MCN 및 MG-MCN) 100 mg을 100 ml 용량의 오토클레이브에 넣고 149.85 ℃, 300 rpm의 조건을 10시간 동안 유지하며, CO_2 가스를 80 psi 압력으로 공급하여 벤젠의 산화물인 페놀(20) 및 바이페닐(21)이 얻어지는 정도를 GC(제조사: Agilent Technologies, 모델명: Agilent 6890N)와 GC-MS(제조사: Agilent Technologies, 모델명: GC6890N, MS5975)로 측정하여 이산화탄소 활성화를 평가하였고, 그 결과를 표 10에 나타내었다.

표 10

[0105]



19 20 21

	화합물 19에서 화합물 20 또는 화합물 21로의 변환율(%)	화합물 20으로의 변환 선택도(%)	화합물 21으로의 변환 선택도(%)
제조예 1(MS-MCN)	30.0	71	29
제조예 2(UF-MCN)	29.9	89	11
제조예 3(MG-MCN)	20.7	86	14

[0106] 표 10에 나타난 바와 같이, 벤젠(19)이 질화탄소 메조세공체와 CO_2 존재하에서 반응하여 페놀(20) 및 바이페닐(21)을 생성하는 것을 확인할 수 있었는데, 이는 CO_2가 산소공급원으로 사용되었음을 나타낸다. 이것은, 질화탄소 메조세공체가 CO_2를 활성화시키는 기능이 있음을 나타낸다.

[0107] **<실험예 2> O_2/CO_2 비율에 따른 올레핀 고리화합물의 산화율 평가**

[0108] 올레핀 고리화합물의 산화에 CO_2 가스가 미치는 영향을 알아보기 위하여 다음과 같이 실험하였다.

[0109] 구체적으로, 실시예 2 및 비교예 2에서 O_2/CO_2 혼합가스 및 O_2/N_2 혼합가스의 비율을 0.066, 0.142, 0.230, 0.333 및 0.454로 공급한 것을 제외하고는 실시예 2 및 비교예 2의 방법과 동일하게 수행하여 샘플을 제작하였고, GC(제조사: Agilent Technologies, 모델명: Agilent 6890N)와 GC-MS(제조사: Agilent Technologies, 모델명: GC6890N, MS5975)를 이용하여 사이클로헥센이 산화되는 정도를 측정하였다. 그 결과를 표 11에 나타내었다.

표 11

[0110]

O_2/CO_2 또는 O_2/N_2 혼합가스 비율	O_2/CO_2 공급시 산화율(%)	O_2/N_2 공급시 산화율(%)	ΔC(%)
0.066	0	0	0
0.142	16	9	28.0
0.230	25	18	16.3
0.333	33	24	15.7
0.454	34	24	15.7

[0111] 상기 표 11에서, ΔC(%)는 O_2/N_2 혼합가스 대신에 O_2/CO_2 혼합가스를 사용하였을 경우에 사이클로헥센의 산화율이 증가한 백분율을 나타내는 것으로, 하기 수학식 1을 이용하여 계산하였다.

수학식 1

[0112]

$$\Delta C(\%)=\frac{[O_2/CO_2\text{공급시산화율(\%)}]-[O_2/N_2\text{공급시산화율(\%)}]}{[O_2/CO_2\text{공급시산화율(\%)}]+[O_2/N_2\text{공급시산화율(\%)}]}$$

[0113] 표 11에 나타난 바와 같이, 사이클로헥센을 산화시킬 경우 O_2 가스와 함께 CO_2 가스가 존재할 경우 산화율이 최고 28% 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

[0114] 따라서, 본 발명에 따른 불포화 탄화수소계 고리화합물을 산화시키는 방법은 산화율이 현저히 향상되므로, 불포화 탄화수소계 고리화합물을 산화시키는 제조공정에 유용할 수 있다.

[0115] **<실험예 3> 올레핀 고리화합물의 산화율 및 선택성 평가**

[0116] 실시예 1-4 및 비교예 1-4에서 올레핀 고리화합물을 산화시킬 경우의 산화율 및 산화되어 얻어지는 산화물의 선택성을 알아보기 위하여 다음과 같이 실험하였다.

[0117] 구체적으로, 실시예 1-4 및 비교예 1-4에서 원료물질, 혼합가스 및 질화탄소 메조세공체의 종류를 달리하여 제조한 올레핀 고리화합물의 산화물(산화물 2-4, 산화물 6-8, 산화물 10-12 및 산화물 14-16)을 GC(제조사: Agilent Technologies, 모델명: Agilent 6890N)와 GC-MS(제조사: Agilent Technologies, 모델명: GC6890N, MS5975)를 이용하여 산화율(%)과 올레핀 고리화합물이 산화되어 생성되는 산화물의 종류 및 생성되는 산화물의 선택성(%)을 측정하였고, 그 결과를 표 12에 나타내었다.

표 12

[0118]

	산화율(%)	선택성(%)			ΔC(%)
		산화물 2	산화물 3	산화물 4	
실시예 1a	40	37	24	29	12.6
비교예 1a	31	30	22	40	
실시예 1b	35	38	24	38	11.6
비교예 1b	28	28	23	42	
실시예 1c	24	40	27	32	11.6
비교예 1c	19	32	25	40	
		산화물 6	산화물 7	산화물 8	
실시예 2a	33	30	21	49	15.5
비교예 2a	24	25	16	53	
실시예 2b	24	38	23	39	14.2
비교예 2b	18	30	21	44	
실시예 2c	17	40	27	33	17.2
비교예 2c	12	31	22	40	

		산화물 10	산화물 11	산화물 12	
실시예 3a	21	>99	-	-	27.0
비교예 3a	12	>99	-	-	
실시예 3b	15	94	-	-	36.0
비교예 3b	7	98	-	-	
실시예 3c	12	>99	-	-	26.0
비교예 3c	7	>99	-	-	
		산화물 14	산화물 15	산화물 16	
실시예 4a	17	>99	-	-	30.0
비교예 4a	9	>99	-	-	
실시예 4b	13	87	-	-	30.0
비교예 4b	7	78	-	-	
실시예 4c	9	>99	-	-	28.5
비교예 4c	5	>99	-	-	

[0119] 상기 표 12에서, ΔC(%)는 O_2/N_2 혼합가스(비교예 1-4) 대신에 O_2/CO_2 혼합가스(실시예 1-4)를 사용하였을 경우에 올레핀 고리화합물의 산화율이 증가한 백분율을 나타내는 것으로, 상기 실험예 2의 수학식 1을 이용하여 계산하였다.

[0120] 표 12에 나타난 바와 같이, 제조예 1-3에서 제조한 질화탄소 메조세공체(MS-MCN, UF-MCN 및 MG-MCN)를 이용하여 올레핀 고리화합물을 산화시킬 경우 O_2/CO_2 혼합가스(실시예 1-4)를 사용하는 경우가 O_2/N_2 혼합가스(비교예 1-4)를 사용하는 경우에 비하여 산화율이 최고 36% 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 사용하는 메조세공체의 종류에 따라 얻어지는 산화물의 선택성이 다르게 나타남을 확인할 수 있었다.

[0121] 따라서, 본 발명에 따른 불포화 탄화수소계 고리화합물을 산화시키는 방법은 산화율이 현저히 향상되고, 산화물을 높은 선택성으로 얻을 수 있으므로, 불포화 탄화수소계 고리화합물을 산화시키는 제조공정에 유용할 수 있다.

[0122] **<실험예 4> 산화반응에서 CO_2 가스의 역할 평가**

[0123] 실시예 1-4에서 CO_2 가스가 산화반응에 미치는 영향을 알아보기 위하여 다음과 같이 실험하였다.

[0124] 구체적으로, 실시예 1-4에서 반응시키기 전에 오토클레이브에서 배출되는 혼합가스(a), 실시예 1-4에서 반응이 종료된 후 오토클레이브에서 배출되는 산화물 혼합가스(c), 5% CO/He 혼합가스(b)를 FT-IR 분광기(제조사: Nicolet, 모델명: Nicolet 5700)를 이용하여 측정하였고, 그 결과를 도 1에 그래프로 나타내었다.

[0125] 도 1에 나타난 바와 같이, 5% CO/He 혼합가스(b)의 FT-IR 분광 분석 그래프에서 2174-2115 cm^{-1} 영역의 파상수에 CO가 존재함을 나타내는 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 상기 파상수 영역에서의 피크가 반응 후의 혼합가스(c)에서는 나타나지만, 반응 전의 혼합가스(a)에서는 나타나지 않는 것을 확인할 수 있었다. 이것은, 본 발명에 따른 올레핀 고리화합물을 산화시키는 방법에서 CO_2 가스가 O_2 가스와 함께 산소 공급원으로 사용되어 산화 효과를 향상시켰음을 나타낸다.

[0126] 따라서, 본 발명에 따른 불포화 탄화수소계 고리화합물을 산화시키는 방법은 O_2 가스와 기후변화의 주범인 CO_2 가스를 함께 산소 공급원으로 사용하여 불포화 탄화수소계 고리화합물을 산화시킬 수 있으므로, 불포화 탄화수소계 고리화합물을 산화시키는 제조공정에 유용할 수 있다.

[0127] **<실험예 5> 질화탄소 메조세공체의 재활용성 평가**

[0128] 실시예 2에서 올레핀 고리화합물을 산화시킨 다음 질화탄소 메조세공체(MS-MCN, UF-MCN 및 MG-MCN)의 재활용성을 알아보기 위하여 다음과 같이 실험하였다.

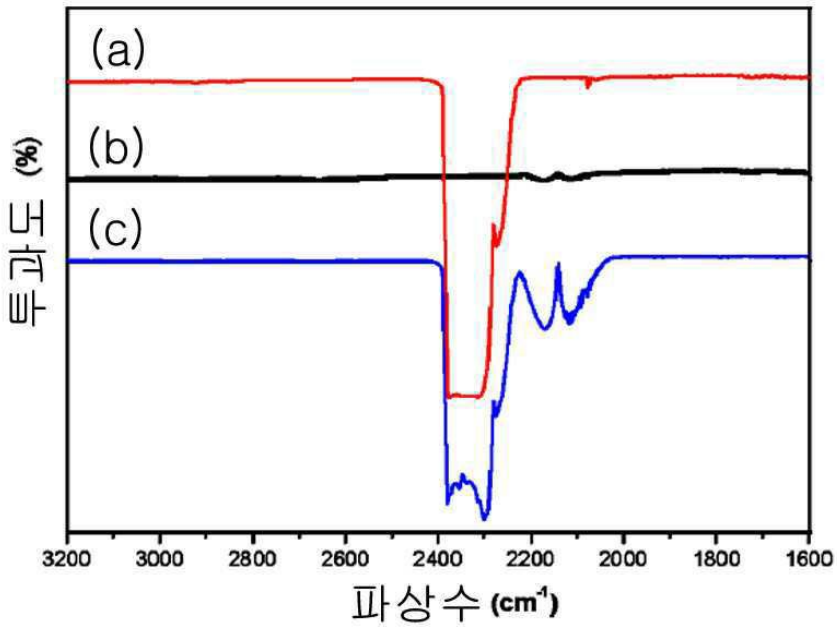
[0129] 구체적으로, 산화반응을 총 3회 실시하였는데, 각 실시 회마다 실험예 2에서 사용한 방법과 동일하게 실시하여 산화율을 체크하였다. 산화반응이 1회 종료될 때마다 DMF 용매를 제거하기 위해 물로 3회 세척하고 에탄올로 3회 세척한 다음, 질화탄소 메조 세공체를 150 ℃ 진공오븐에서 하룻밤 동안 건조하고, 재사용하여 산화율을 비교하여 보았다. 그 결과를 도 2에 그래프로 나타내었다.

[0130] 도 2에 나타난 바와 같이, 재사용한 질화탄소 메조세공체에서 유의할만한 산화율의 차이는 없는 것을 확인할 수 있었다. 다만, 산화율의 미세한 감소는 질화탄소 메조세공체를 수차례 다루는 과정에서 물리적 손실에 의한 것으로 사료된다.

[0131] 따라서, 본 발명에 따른 불포화 탄화수소계 고리화합물을 산화시키는 방법에서 질화탄소 메조세공체는 재활용이 가능하므로, 불포화 탄화수소계 고리화합물을 산화시키는 제조공정에 유용할 수 있다.

도면

도면1



도면2

