

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 9월 14일 (14.09.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/155286 A2

(51) 국제특허분류:

B01J 23/38 (2006.01) *B01J 32/00* (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01) *B01J 35/02* (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01) *C07D 307/48* (2006.01)
B01J 23/46 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/002462

(22) 국제출원일: 2017년 3월 7일 (07.03.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2016-0026921 2016년 3월 7일 (07.03.2016) KR

(71) 출원인: 한국생산기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 31056 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89, Chungcheongnam-do (KR).

(72) 발명자: 김용진 (KIM, Yong Jin); 31056 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89, 한국생산기술연구원, Chungcheongnam-do (KR). 조진구 (CHO, Jin Ku);

16904 경기도 용인시 기흥구 용구대로 2518 번길 15, 210 동 503 호, Gyeonggi-do (KR). 신승한 (SHIN, Seung Han); 04421 서울시 용산구 이촌로 201, 201 동 1103 호, Seoul (KR). 이홍식 (LEE, Hong Shik); 31177 충청남도 천안시 동남구 신촌 4로 16, 103 동 626 호, Chungcheongnam-do (KR). 디네쉬 쿠마르미슈라 (DINESH KUMAR, Mishra); 31056 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89, 한국생산기술연구원 연구동 469 호, Chungcheongnam-do (KR).

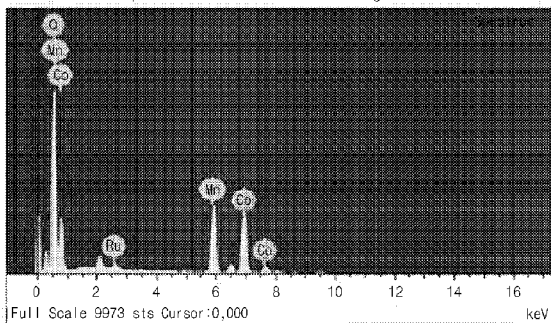
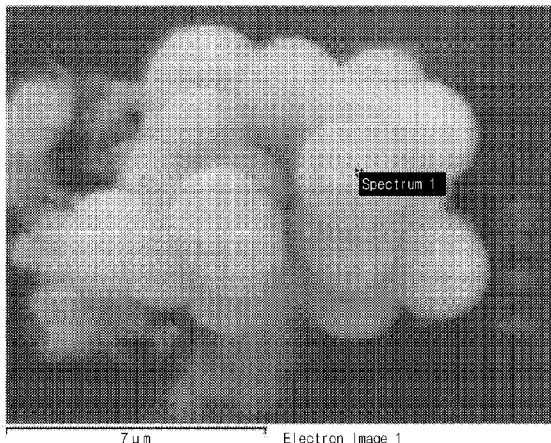
(74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11 층, Seoul (KR).

(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, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: CATALYST FOR PREPARING 2,5-FURANCARBOXYLIC ACID AND METHOD FOR PREPARING 2,5-FURANCARBOXYLIC ACID USING CATALYST

(54) 발명의 명칭: 2,5-퓨란디카르복시산 제조용 촉매 및 이 촉매를 이용한 2,5-퓨란디카르복시산의 제조방법



(57) Abstract: The present invention provides a catalyst for carboxylation of furan-based compounds or derivatives thereof comprising a hydroxyl group and a carbonyl group, which is a catalyst for preparing 2,5-furancarboxylic acid (FDCA) including noble metal nanoparticles within a support having a spinel-type structure, and a method for preparing 2,5-furancarboxylic acid (FDCA), comprising carboxylating furan-based compounds or the derivatives thereof including a hydroxyl group and a carbonyl group in the presence of a catalyst including noble metal nanoparticles within a support having a spinel-type structure.

(57) 요약서: 본 발명은 히드록시기 및 카르보닐기를 포함하는 퓨란계 화합물 또는 그 유도체의 카르복시화 촉매로서, 스핀넬 구조의 지지체 내에 귀금속 나노 입자가 포함된 2,5-퓨란디카르복시산(FDCA) 제조용 촉매 및 스핀넬 구조의 지지체 내에 귀금속 나노 입자가 포함된 촉매 존재 하에, 히드록시기 및 카르보닐기를 포함하는 퓨란계 화합물 또는 그 유도체를 카르복시화시키는 것을 포함하는 것인 2,5-퓨란디카르복시산(FDCA)의 제조방법을 제공한다.



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:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

발명의 명칭: 2,5-퓨란디카르복시산 제조용 촉매 및 이 촉매를 이용한 2,5-퓨란디카르복시산의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 스피넬 구조의 지지체 내에 귀금속 나노 입자가 포함된 촉매를 이용함으로써, 히드록시기 및 카르보닐기를 포함하는 퓨란계 화합물 또는 그 유도체로부터 2,5-퓨란디카르복시산(2,5-furandicarboxylic acid)을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근, 다수의 과학자들과 연구자들은 플랫폼 분자(platform molecules) 또는 빌딩 블록(building blocks)이라 불려지는, 바이오매스(biomass) 유래 분자에 대하여 상당한 관심을 보이고 있다.
- [3] 이러한 플랫폼 분자의 대표적인 예로서는, 최근 각광받고 있는 물질인 바이오매스 유래 퓨란계 화합물로서 5-히드록시메틸-2-푸르푸랄(5-hydroxymethyl-2-furfural, 이하, HMF로 칭한다)이 있고, 상기 HMF가 산화 반응을 통하여 생성되는 2,5-퓨란디카르복시산(2,5-furandicarboxylic acid, 이하 FDCA로 칭한다)을 들 수 있다.
- [4] 특히, FDCA는 플랫폼 분자로서 대표적인 고분자인 폴리에스테르의 원료가 되는 테레프탈산과의 구조적 유사성으로 인하여 테레프탈산의 대안으로 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 상기 FDCA를 기본으로 하는 폴리머인 폴리(에틸렌-2,5-퓨란디카복시레이트, PEF)는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)의 대안 폴리머로서도 연구되고 있다.
- [5] 미국특허공보(US 2012/0059178 A1)는 HMF와 같은 퓨란 알데히드의 산화를 위한 공정을 개시하고 있는데, Co/Mn 2성분 촉매계를 사용하며, Co/Mn과 MEK(메틸에틸케톤)를 촉매로 사용한 경우는 DFF로, Co/Mn과 브롬화물을 촉매로 사용한 경우는 2,5-퓨란디카복시산(2,5-furandicarboxylic acid, 이하, FDCA로 칭한다)로 선택적으로 산화되는 것이 특징이다.
- [6] 또한, 미국특허공보(US 2011/0092720 A1)는 FDCA의 제조 방법에 관해 개시하고 있는데, 고순도, 고수율의 FDCA를 제조하는 방법에 관한 것으로서, HMF를 브롬 및 금속 촉매 존재 하에서 유기산(용매) 내의 산화제에 접촉시키는 단계; 및 HMF와 산화제가 서로 반응하도록 하는 단계를 포함하는 제조방법이 개시되어 있다. 이러한 방법들은 반응에 의해 생성된 물을 제거해가면서 반응하도록 하는 방법으로, FDCA의 수율은 약 62% 정도를 나타내고 있다.
- [7] 그러나 상기 방법들은 공정이 복잡하거나 높은 온도와 압력을 사용해야 하며, 최종 생성물의 순도와 생산성이 낮은 점, 및 FDCA의 제조 시, 산화가 모두

진행되지 않아서, FDCA 이외의 부산물인, 5-히드록시메틸-2-퓨란카복시산(5-hydroxymethyl-2-furancarboxylic acid, 이하, HMFCFA로 칭한다), 5-포르밀-2-퓨란카복시산(5-formyl-2-furancarboxylic acid, 이하, FFCA로 칭한다), 2,5-디포르밀퓨란(2,5-diformylfuran, 이하, DFF로 칭한다.) 등이 생성되는 문제점을 가지고 있어 FDCA의 선택적 산화를 위한 공정들의 개선이 끊임없이 요구되고 있다.

[8] [선행기술문헌]

[9] [특허문헌]

[10] 미국특허공보 제2012/0059178호

[11] 미국특허공보 제2011/0092720호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[12] 본 발명은 FDCA를 제조하는 방법으로서, 간단한 공정으로 저온, 저압의 공기압(air) 조건에서 히드록시기 및 카르보닐기를 포함하는 퓨란계 화합물 또는 그 유도체로부터 부산물의 발생을 최소화하면서 순도 높은 FDCA를 높은 수율로 생산할 수 있는 방법을 제공하기 위한 것이다.

과제 해결 수단

[13] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위하여 예의 연구한 결과, 히드록시기 및 카르보닐기를 포함하는 퓨란계 화합물 또는 그 유도체의 카르복시화 촉매로서, 스피넬 구조의 지지체 내에 귀금속 나노 입자가 포함된 FDCA 제조용 촉매를 제공하는 것이다.

[14] 본 발명의 다른 일 측면은, 스피넬 구조의 지지체 내에 귀금속 나노 입자가 포함된 촉매 존재 하에, 히드록시기 및 카르보닐기를 포함하는 퓨란계 화합물 또는 그 유도체를 카르복시화시키는 것을 포함하는 것인 FDCA의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[15] 또한, 본 발명의 FDCA를 제조하는 방법에 사용되는 원료인 히드록시기 및 카르보닐기를 포함하는 퓨란계 화합물 또는 그 유도체는 이에 제한되지는 않지만, 셀룰로오스 또는 다당류 함유 바이오매스로부터 수득되는 것일 수 있다.

발명의 효과

[16] 본 발명의 스피넬 구조의 지지체 내에 귀금속 나노 입자가 포함된 촉매를 이용하면, 복잡한 공정을 거치지 않고, 별도의 염기성 물질의 첨가 없이 베이스 프리(base-free) 환경에서 고수율로, 종래 보다 저온, 저압의 공기압 조건으로 FDCA를 고선택도로 수득할 수 있으면서, 부산물의 발생도 최소화 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[17] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 스피넬 지지체의 SEM 사진이다.

[18] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 스피넬 구조 MnCo_2O_4 지지체의 미소구체에 대한 SEM 사진이다.

[19] 도 3의 본 발명의 일 실시예에 따른 스피넬 구조 MnCo_2O_4 지지체에서 다수의 기공을 확인할 수 있는 SEM 사진이다.

[20] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 스피넬 구조의 MnCo_2O_4 지지체 내에 Ru 나노 입자가 포함된 촉매의 Energy-Dispersive X-ray (EDX/EDS) Spectrometer이다.

[21] 도 5는 X-ray 본 발명의 일 실시예에 따른 스피넬 구조의 MnCo_2O_4 지지체 내에 Ru 나노 입자가 포함된 촉매의 photoelectron spectroscopy (XPS)이다.

[22] 도 6은 본 발명의 실시예 1의 촉매를 이용한 FDCA를 제조 후, 수득된 고체의 HPLC 결과이다.

발명의 실시를 위한 형태

[23] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 히드록시기 및 카르보닐기를 포함하는 푸란계 화합물 또는 그 유도체의 카르복시화 촉매로서, 스피넬 구조의 지지체 내에 귀금속 나노 입자가 포함된 2,5-푸란디카르복시산(FDCA) 제조용 촉매를 제공할 수 있다.

[24] 여기서 상기 스피넬 구조의 지지체는 MnCo_2O_4 , CoMn_2O_4 , ZnAl_2O_4 , FeAl_2O_4 , CuFe_2O_4 , ZnMn_2O_4 , MnFe_2O_4 , Fe_3O_4 , TiFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , Mg_2SiO_4 , Fe_2SiO_4 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것일 수 있고, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 스피넬 구조의 지지체는 MnCo_2O_4 , CoMn_2O_4 일 수 있다.

[25] 여기서, 상기 MnCo_2O_4 , CoMn_2O_4 지지체에는 MnCo_2O_4 를 SEM 촬영한 결과 도 1에서 나타내는 바와 같이 스피넬 구조로서 평균 입경(D_{50})이 2.0 내지 4.0 μm 일 수 있고, 상기 구조는 도 2에서 나타내는 30 내지 60nm의 미소구체가 다수 집적(集積)되어 이루어진 구조일 수 있다.

[26] 또한, 도 3의 점선으로 표시된 부분과 같이 상기 MnCo_2O_4 지지체는 다수의 기공을 포함하는 것일 수 있고, 상기 귀금속 나노 입자는 상기 지지체 내에 포함되는 것일 수 있다.

[27] 본 발명의 일 실시예에 따른 MnCo_2O_4 , CoMn_2O_4 지지체는 도 1 내지 3과 같은 특유의 구조 및 사이즈를 가짐으로써, 귀금속 나노 입자가 환원되어 지지체 내부에 포함되었을 경우, 그 나노 입자가 지지체 내에 고르게 분포되어 형성될 수 있는 효율적인 구조를 가지고 있다.

[28] 여기서, 상기 귀금속은 백금, 팔라듐, 및 루테튬으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 귀금속은 루테튬일 수 있다.

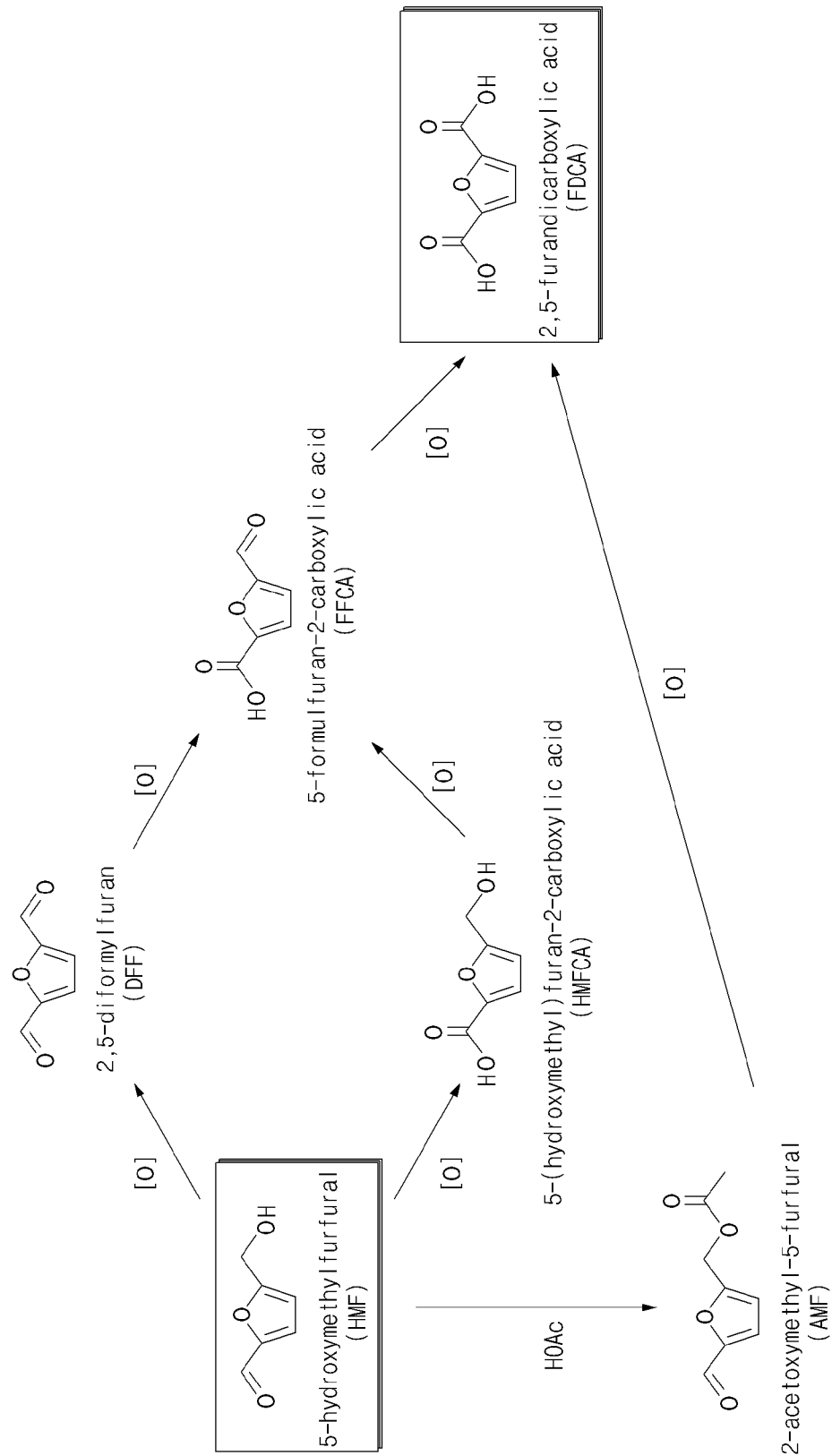
[29] 특히, 상기 귀금속 나노 입자는 입자 크기가 5 내지 15 nm일 수 있고, 상기 5 내지 15 nm 크기의 귀금속 나노 입자는, 상기 스피넬 구조의 지지체를 내부에 효율적으로 포함될 수 있고, 또한, 스피넬 지지체가 가지는 다수의 미소구체가 집적된 구조 내에 귀금속 입자가 고르게 분산될 수 있어, 푸란계 화합물의 안정적인 산화 반응을 유도 할 수 있다.

- [30] 또한, 상기 귀금속 나노 입자는 지지체 및 귀금속 나노입자를 포함하는 촉매 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 10 중량%로 포함되는 것일 수 있다. 상기 귀금속 나노 입자가 0.1 중량% 미만으로 포함되면 2,5-퓨란디카르복시산(FDCA)의 수득율이 낮아질 수 있고, 10 중량% 이상으로 포함되면 퓨란계 화합물이 급격하게 산화하여 공정상의 안정성에 문제가 발생할 수 있고, 귀금속 입자의 과도한 사용은 촉매의 가격 상승에 영향을 미칠 수 있어, 경제적이지 못할 수 있다.
- [31] 상기 스피넬 구조의 지지체의 제조방법은 특별히 제한되는 것은 아니고, 제조가능 한 이 분야에서의 통상의 방법을 이용하면 되고, 스피넬 구조의 지지체 내에 귀금속 나노 입자를 담지하는 방법 또한, 별도의 제조방법으로 특정하는 것은 아니나, 본 발명의 일 실시예에 따르면 귀금속 염 수화물을 스피넬 구조의 지지체에 수용액 상에서 침지(impregnation)하고, 환원 처리하여 환원된 귀금속이 지지체 내에 포함되는 것을 이용할 수 있다.
- [32] 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매를 이용함으로써, FDCA의 제조 시 HMF로부터 효율적으로 FDCA로의 산화를 일으킬 수 있으면서도, 별도의 염기성 물질의 첨가 없이 베이스 프리(base-free) 조건에서 종래 기술보다 저온, 저압의 공기압(air) 조건에서 공정이 수행될 수 있다.
- [33] 본 발명의 다른 일 측면에 따르면, 스피넬 구조의 지지체 내에 귀금속 나노 입자가 포함된 촉매 존재 하에, 히드록시기 및 카르보닐기를 포함하는 퓨란계 화합물 또는 그 유도체를 카르복시화 시키는 것을 포함하는 것인 2,5-퓨란디카르복시산(FDCA)의 제조 방법을 제공한다.
- [34] 상기 스피넬 구조의 지지체는 MnCo_2O_4 , CoMn_2O_4 , ZnAl_2O_4 , FeAl_2O_4 , CuFe_2O_4 , ZnMn_2O_4 , MnFe_2O_4 , Fe_3O_4 , TiFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , Mg_2SiO_4 , Fe_2SiO_4 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것일 수 있고, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 스피넬 구조의 지지체는 MnCo_2O_4 , CoMn_2O_4 일 수 있다.
- [35] 여기서, 상기 히드록시기 및 카르보닐기를 포함하는 퓨란계 화합물은 5-히드록시메틸푸르푸랄(HMF)일 수 있다.
- [36] 본원 발명의 퓨란계 화합물, 특히, HMF는 당, 특히 육탄당, 예컨대 프룩토오스 및 글루코오스의 탈수에 의해 수득될 수 있으며, 상기 당은 셀룰로오스 또는 다당류 함유 바이오매스의 가수분해 및 가능하게는 글루코오스 뿐 아니라 이의 이성화에 의해 얻어지는 프룩토오스로부터도(고과당시럽) 수득될 수 있어서, 즉, 본 발명에 사용되는 퓨란계 화합물은 셀룰로오스 또는 다당류 함유 바이오매스로부터 수득된다고 할 수 있다. 이 셀룰로오스 또는 다당류 함유 바이오매스는 자연에서 광범위하게 이용 가능한 원료의 예이고, HMF를 위한 재생 가능한 원료이다.
- [37] 추가적으로 본 발명의 다른 일 예에 의하면, FDCA를 생성 할 수 있는 기질로서, 히드록시기 및 카르보닐기를 포함하는 퓨란계 화합물의 유도체는 아실옥시기 및 카르보닐기를 포함하는 퓨란계 화합물을 이용할 수 있다. 그 구체적인

예로서는, HMF의 히드록시기가 아세틸옥시기로 치환된 아세톡시메틸 푸르푸랄(AMF, acetoxymethyl furfural)을 이용할 수 있다.

- [38] 본 발명에 따른 FDCA의 제조 방법에서는 사용되는 상기 촉매, 용매, 압력 및 온도 조건 등을 각각 달리하여 DFF 및 FFCA의 수율을 극소화하고 FDCA 수율을 극대화하는 제조 방법을 구현하였다.
- [39] 상기 귀금속 나노 입자는 백금, 팔라듐, 및 루테튬으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있고, 상기 스피넬 구조의 지지체 내에 귀금속 나노 입자가 포함된 촉매는, 상기 귀금속의 비율이 HMF의 전환율 및 FDCA의 수율을 극대화하면서 효율적인 공정을 구현하기 위해서 귀금속 나노 입자에 대한 플란계 화합물의 몰비는 1 : 5 내지 200으로 사용되는 것이 바람직하며 1 : 10 내지 150으로 사용되는 것이 보다 바람직하다.
- [40] 상기 플란계 화합물의 산화는 반응기 내의 공기(air) 압력 80 내지 1000Psi반응 온도 100 내지 200°C 및 반응 시간 3 내지 12시간의 조건에서 이루어지는 것이 바람직하며, 공기 압력 100 내지 500Psi, 반응온도 120 내지 150°C, 반응 시간 5 내지 10 시간의 조건이 보다 바람직하다. 공기 압력이 80Psi 미만이면 FDCA의 수율 및 최종 생성물의 양이 낮고, 공기 압력이 1000Psi를 넘어서면 FDCA의 수율은 크게 높아지지 않지만 과도하게 높은 압력으로 본 발명이 소망하는 저압의 공기압 조건에서의 생산, 공정 비용 및 공정의 간편성 측면에서 바람직하지 않고, 또한, 과도한 공기 공급으로 인하여 부산물의 발생율이 높아질 수 있다. 반응 시간은 3시간 미만이면 FDCA의 수율이 낮고, 반응 시간이 12시간을 넘어서면 부산물의 수율이 높아지는 문제점 및 공정 비용이 추가 발생하는 문제점 등이 있다. 아울러, 반응 온도가 100°C 미만이면 FDCA의 수율이 낮고, 반응 온도가 200°C를 넘어서면 본 발명에서 소망하는 저온 범위에서의 공정 진행이 원활하다고 볼 수 없다.
- [41] 예컨데, HMF의 산화는 이하 반응식 1에서 나타내는 바와 같이 산화 정도에 따라서, 여러가지 화합물이 생성될 수 있다.
- [42] [반응식 1]

[43]



[44] HMF로부터 본원발명의 일 실시예에 따른 촉매를 이용한 FDCA의 제조과정에 있어서, 상기 HMFCFA, FFCA, DFF 등은 최종 수득하는 FDCA와는 산화된 정도가

달라서, 부생성물에 해당한다. 또한, HMFCFA는 생성 후에 용매에 용해도가 매우 낮아서 소망하는 화합물인 FDCA의 최종 수득률에 악영향을 미칠 수 있다. 이에, 본 발명의 일 실시예에 의하면 FDCA의 제조에 이용되는 용매로서는 물을 이용하는 것일 수 있다. 상기 용매를 물로 이용함으로써, 부생성물을 최소화 할 수 있고, FDCA의 선택도를 높일 수 있다. 또한, 본 발명의 일 실시예에 의하면, 종래에는 FDCA의 산화를 위하여 용매 내에 포함되던 염기성 물질, 예를 들어 NaOH나 Na_2CO_3 없이 보다 온화한 공정으로 산화를 진행시킬 수 있는 베이스 프리(base-free) 공정일 수 있다.

- [45] 또한, 상기 반응은 단일용기 내에서 반응이 이루어지는 것일 수 있다.
- [46] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이에 의하여 한정되는 것은 아니다.
- [47] 스피넬 구조의 MnCo_2O_4 지지체의 제조
- [48] 원료로서 상업적으로 구매 가능한 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 65.3 mmol 및 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 32.6 mmol(Co:Mn 몰비 2:1)을 400 mL의 물에 녹이고, 30분 동안 교반하여 균질화 한다.
- [49] 독립적으로, ammonium sulfate 50 g을 400 mL의 물에 녹인다. 이 용액을 천천히 교반하여 4 시간 동안 혼합한다. NH_4HCO_3 를 충분히 녹인 수용액을 상기 용액에 천천히 혼합 후 6 시간 동안 교반한다. 여과에 의하여 연한 핑크 색의 침전물을 수득하고, 증류수 및 무수에탄올로 세척한다. 이후 60°C 에서 12 시간 동안 건조시킨다. 얻어진 카보네이트 전구체는 공기(air)를 공급하면서 $425^\circ\text{C}(2^\circ\text{C}/\text{min})$ 에서 노(furnace)에서 12 시간 열처리를 수행하고, 이후 천천히 실온까지 온도를 하강시켜 8 시간 동안 유지시켜 MnCo_2O_4 의 스피넬 구조체를 얻었다.
- [50] 스피넬 구조의 MnCo_2O_4 지지체 내에 나노 루테늄 귀금속 입자가 포함된 촉매의 제조
- [51] 상기에서 제조된 스피넬 구조의 MnCo_2O_4 지지체 5g 및 Ru이 촉매 전체를 기준으로 4.0 중량%이 될 수 있도록 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.432g을 냉각 용탕(bath)에 잠긴 약 20ml의 물이 들어있는 투넥 둥근 바닥 플라스크(100ml)에 넣는다. 상기 혼합물을 N_2 분위기 하에서 12 시간 동안 교반한다. 이후, 교반을 진행하면서 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 양의 10배 이상의 양으로 NaBH_4 수용액을 상기 플라스크 내에 한 방울씩 떨어뜨리고, 반응이 모두 진행될 수 있도록 실온, 및 N_2 분위기 하에서 하루 동안 500rpm의 속도로 교반을 진행한다. 상기 반응을 통하여, Ru()가 Ru(0)로 환원되어 나노 입자를 형성한다. 최종적으로 상기 반응을 통하여 얻어진 촉매를 여과하여 분리하고, 에탄올로 세척한다. 상기와 같은 과정을 수행하여 건조된 다크블랙 색상의 스피넬 구조의 MnCo_2O_4 지지체 내에 나노 루테늄 귀금속 입자가 포함된 촉매를 얻었다. 상기 촉매를 분석하기 위하여 Energy-Dispersive X-ray (EDX/EDS) Spectrometer, Quantax 200제로 측정을

실시하였고 그 결과를 도 4에 나타내었다. 도 4에서 나타나는 바와 같이 루테튬 귀금속이 스피넬 구조의 MnCo_2O_4 지지체 내에 포함되는 것을 확인할 수 있었다.

[52] 더하여, 상기 촉매를 도 5에 나타내는 바와 같이 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)를 이용하여 분석하여 보면, 도 5(a)에서 Co, Mn, O 및 Ru이 존재하는 것을 확인할 수 있고, 도 5(d)에서는 O의 1s 스펙트럼으로부터 O 원자가 스피넬 격자 내에 존재하는 것을 확인할 수 있으며, 도 (f)에서 Ru의 $3P_{3/2}$ 의 피크의 최대값이 Ru의 3d 지역인 455 내지 480eV에서 존재하는 것으로부터, Ru가 금속 입자임을 확인할 수 있다.

[53] 또한, 상기 촉매를 HR TEM으로 Ru 나노 금속의 입경을 측정하여 보았더니 그 평균 입경 값이 5 nm 이었다.

[54] HMF에서 FDCA로의 산화공정의 수행(실시에 1 내지 4 및 비교예 1 내지 9)

[55] [실시에 1]

[56] 100mL 스테인레스 스틸제 고압반응기에 마그네틱 교반기 및 전기 히터를 구비한다. 5-히드록시메틸푸르푸랄(HMF)(0.2513g, 2.0mmol)과 용매로서 물을 20ml 함께 채우고, 표 1에서 나타내는 바와 같이 첨가되는 촉매를 투입하고, 교반 속도를 100rpm으로 유지한 채로 적어도 5분 실온에서 혼합을 수행한 후, 공기(air)를 반응기 내로 연속적으로 공급하면서, 반응기의 온도를 120°C, 용기 내의 압력을 150Psi로 유지 후, 600rpm으로 교반을 진행하면서 최종적으로 반응기 내의 공기 압력을 350Psi로 설정하고, 120°C에서 10시간 반응시켰다. 반응 중 반응기 내의 압력이 일정하게 유지될 수 있도록 reservoir tank에 연결된 back pressure regulator로 압력을 조절해 주었다. 반응이 끝나면 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고 여과하여 고체생성물을 분리하였다. 이때 분리된 고체생성물을 진공오븐에서 완전히 건조시켰다. 건조 후 생성된 FDCA의 무게를 측정하였으며, 그 중 일부를 H_2SO_4 (0.0005 M)가 포함된 물에 녹인 후, HPLC(Agilent Technologies 1200 series, Bio-Rad Aminex HPX-87 H pre-packed column, and UV-detector) 분석을 통해 HMF 전환율(C), FDCA 생성수율(Y), 및 FDCA, FFCA, DFF의 선택율(S)을 하기 수학적식과 같이 산출하였다(FFCA, DFF의 선택율(S)의 경우는 하기 수학적식 3에서 FFCA, DFF의 수율로 대체하여 산출한다). 실시예 1의 HPLC 결과는 도 6에 나타내었고, 계산된 결과를 표 1에 나타내었다.

[57] [수학적식 1]

[58]

$$\text{HMF 전환율}(\%) = \frac{\text{HMF의 반응 몰 수}}{\text{투입된 HMF의 몰 수}} \times 100$$

[59] [수학적식 2]

[60]

$$\text{FDCA 수율}(\%) = \frac{\text{실제 FDCA 생성 물 수}}{\text{이론적 FDCA 생성 물 수}} \times 100$$

[61] [수학식 3]

[62]

$$\text{FDCA 선택율}(\%) = \frac{\text{FDCA의 수율}}{\text{HMF 전환율}} \times 100$$

[63] [실시예 2 내지 4]

[64] 실시예 1과 동일한 조건에서 실험을 진행하되 촉매의 양, 반응 온도, 반응 시간을 달리하여 실시한 결과를 표 1에 나타내었다. 실시예 1 내지 4의 반응 개시 후의 용기 내의 pH는 3 내지 4로 산성 조건에서도 FDCA가 높은 수율로 제조될 수 있음을 알 수 있다.

[65] [표1]

	HM F(m mol)	HMF / 금속 몰비 율	촉매[금속(중 량%)/지지체]	온도 °C	시간 (hr)	C _{HMF} , %	Y _{FDCA} , %	S _{FDCA} , %	S _{FFCA} , %	S _{DFF} , %
실시예 1	1.0	10	4.0%Ru/MnC o ₂ O ₄	120	10	99.9	92.6	92.6	0.0	0.0
실시예 2	1.0	25	1.8%Ru/MnC o ₂ O ₄	120	10	99.0	87.9	88.8	4.7	0.0
실시예 3	2.0	85	1.8%Ru/MnC o ₂ O ₄	150	8	99.9	81.9	82.0	3.3	0.0
실시예 4	2.0	150	1.8%Ru/MnC o ₂ O ₄	150	5	100	43.7	43.7	29.8	0.5

[66] [실시예 5 내지 8]

[67] 실시예 1과 동일한 조건에서 실험을 진행하되(온도 120°C, 반응시간 10hr), HMF/금속 몰비율을 달리하여 실시한 결과를 표 2에 나타내었다.

[68] [표2]

	HMF (mmol)	HMF/ 금속 몰비 율	촉매[금속(중량% /지지체]	C _{HMF} , %	Y _{FDCA} , %	S _{FDCA} , %	S _{FFCA} , %	S _{DFF} , %
실시예5	2.0	10	4.0%Ru/MnCo ₂ O ₄	100	96.9	96.9	0.0	0.0
실시예6	2.0	33.6	4.0%Ru/MnCo ₂ O ₄	100	97.4	97.4	2.3	0.0
실시예7	2.0	50	4.0%Ru/MnCo ₂ O ₄	100	70.1	70.1	15.0	0.0
실시예8	2.0	70	4.0%Ru/MnCo ₂ O ₄	100	55.9	55.9	39.0	0.1

[69] [실시예 9 내지 11]

[70] 실시예 6과 동일한 조건에서 실험을 진행하되(온도 120°C, 반응시간 10hr)
공기(air) 압력을 달리하여 실시한 결과를 표 3에 나타내었다.

[71] [표3]

	HMF (mmol)	HMF/ 금속 몰비 율	촉매[금속(중량% /지지체]	압력psi	C _{HMF} , %	Y _{FDCA} , %	S _{FDCA} , %	S _{FFCA} , %
실시예9	2.0	33.6	4.0%Ru/MnCo ₂ O ₄	150	100	67.3	67.3	21.7
실시예10	2.0	33.6	4.0%Ru/MnCo ₂ O ₄	250	100	86.9	86.9	4.3
실시예6	2.0	33.6	4.0%Ru/MnCo ₂ O ₄	350	100	97.4	97.4	2.3
실시예11	2.0	33.6	4.0%Ru/MnCo ₂ O ₄	450	100	98.7	98.7	0.0

[72] [실시예 12 내지 14]

[73] 실시예 6과 동일한 조건에서 실험을 진행하되(온도 120°C, 반응시간 10hr, 압력 350 psi) 본원 촉매의 촉매 전체 중량에 대한 Ru 나노 금속의 중량%를 달리하여 실시한 결과를 표 4에 나타내었다.

[74] [표4]

	HMF(mmol)	촉매[금속(중량%)/ 지지체]	C _{HMF} , %	Y _{FDCA} , %	S _{FDCA} , %	S _{FFCA} , %	S _{DFF} , %
실시예12	2.0	1.0%Ru/MnCo ₂ O ₄	87.4	17.8	20.4	54.2	13.4
실시예13	2.0	2.0%Ru/MnCo ₂ O ₄	90.8	60.1	66.2	3.3	1.2
실시예6	2.0	4.0%Ru/MnCo ₂ O ₄	100	97.4	97.4	2.3	0.0
실시예14	2.0	10.0%Ru/MnCo ₂ O ₄	100	98.4	98.4	0.0	0.0

[75] [실시예 15]

[76] 스피넬 구조의 지지체 제조 시, (CH₃COO)₂Co·4H₂O의 몰수 및 (CH₃COO)₂Mn·4H₂O의 1:2로 달리하여 Co:Mn의 몰 비율을 1:2로 지지체를 제조하고, 상기 지지체 내에 Ru 나노 금속을 4 중량%로 포함 시킨 후 실시예 6과 마찬가지로 실험을 진행하여(온도 120°C, 반응시간 10hr, 압력 350 psi) 실시한 결과를 표 5에 나타내었다.

[77] [표5]

	HMF (mmol)	HMF/ 금속 몰비 율	촉매[금속(중량%)/ 지지체]	C _{HMF} , %	Y _{FDCA} , %	S _{FDCA} , %	S _{FFCA} , %	S _{DFF} , %
실시예6	2.0	33.6	4.0%Ru/MnCo ₂ O ₄	100	97.4	97.4	2.3	0.0
실시예15	2.0	33.6	4.0%Ru/CoMn ₂ O ₄	98.8	70.1	70.9	27.3	0.0

[78] [실시예 16]

[79] 실시예 6과 모든 조건은 동일하되, 기질을 HMF 대신 AMF (2-acetoxymethyl-5-furfural)을 이용했을 때의 결과를 표 6에 나타내었다. AMF를 기질로 이용했을 경우에도 FDCA가 높은 수율로 생성됨을 확인할 수 있었다.

[80] [표6]

	기질(mmol)	HMF/ 금속 몰비 율	촉매[금속(중량%) /지지체]	C _{HMF} , %	Y _{FDCA} , %	S _{FDCA} , %	S _{FFCA} , %	S _{DF} , %
실시예 16	AMF 2.0	33.6	4.0%Ru/MnCo ₂ O ₄	100	95.7	95.7	2.5	0

[81] [비교예 1]

[82] 실시예 1과 동일한 조건에서 실험을 진행하되, Ru 금속 없이 촉매로 MnCo₂O₄만을 이용하고 온도 및 반응 시간을 달리하여 실시한 결과를 표 7에 나타내었다.

[83] [표7]

	HMF (mmol)	촉매[금속(중량%) /지지체]	온도 °C	시간(h r)	C _{HMF} , %	Y _{FDCA} , %	S _{FDCA} , %	S _{FFCA} , %	S _{DF} , %
비교예 1	2.0	MnCo ₂ O ₄	150	5	42.8	2.0	4.7	10.8	24.9

[84] 상기 표에서 나타나는 바와 같이, 본원 실시예에서 이용되는 촉매와 달리 Ru이 제외된 MnCo₂O₄ 지지체만을 촉매로서 이용한 경우, HMF 전환율, FDCA 수율, FDCA 선택율이 현저히 저하되는 것을 확인할 수 있었다.

[85] [비교예 2 내지 3]

[86] 실시예 1과 동일한 조건에서 실험을 진행하되, 표 8에서 나타내는 바와 같이 나노 금속 입자를 Au로 하고 지지체를 MnCo₂O₄로 하였으며, 반응 시간 및 온도를 달리하여 실시하였다. 그 결과를 표 8에 나타내었다.

[87] [표8]

	HM F(mmol)	HMF/ 금속 몰비 율	촉매[금속(중량%) /지지체]	온도°C	시간(h r)	C _{HMF} , %	Y _{FDCA} , %	S _{FDCA} , %	S _{FFCA} , %	S _{DF} F, %
비교 예2	2.0	250	2.1%Au/Mn Co ₂ O ₄	150	5	67.2	8.9	13.3	21.2	11.6
비교 예3	4.0	500	2.1%Au/Mn Co ₂ O ₄	150	2	88.5	0.04	-	-	-

[88] 상기 표에서 나타나는 바와 같이, 본원 실시예에서 이용되는 촉매와 달리 Au가

포함된 MnCo_2O_4 지지체를 촉매로서 이용한 경우, FDCA 수율이 현저히 저하되는 것을 확인할 수 있었다.

[89] [비교예 4 내지 7]

[90] 실시예 6과 동일한 조건에서 실험을 진행하되, 사용되는 촉매를 Au 금속/ CeO_2 지지체를 이용하였으며, 표 9에서 나타내는 바와 같이 일부 실험 조건을 달리하여 진행하였다. 비교예 6의 경우는 용매를 물 대신 아세트산 : 메탄올 8:2의 혼합 용매를 이용하였다.

[91] [표9]

	HMF (mmol)	촉매[금속(중량 %)/지지체]	온도 °C	시간(h r)	C_{HMF} , %	Y_{FDCA} , %	S_{FDCA} , %	S_{FFCA} , %	S_{DFF} , %
비교예 4	2.0	2.1%Au/ CeO_2	150	2	68.8	1.7	2.5	3.7	8.0
비교예 5	2.0	2.1%Au/ CeO_2	150	5	93.8	2.2	2.3	1.5	0.9
비교예 6	8.0	2.1%Au/ CeO_2	150	2	45.4	0.01	0.03	0.03	13.7
비교예 7	4.0	2.1%Au/ CeO_2	150	2	81.05	0.01	-	-	-

[92] *400°C에서 H_2 플로우로 Au를 환원시킴, 2.1%Au/ CeO_2

[93] 상기 표에서 나타나는 바와 같이, 지지체 및 금속 입자가 본 발명의 촉매와 상이한 비교예 4 내지 7의 촉매를 이용하는 경우, 본원 실시예 1 내지 6 보다 높은 반응 온도에 있더라도 전환율, 수율, 선택율이 현저히 낮은 것을 확인할 수 있었다. 특히 비교예 4 내지 7의 2.1%Au/ CeO_2 촉매는, 높은 염기성 환경(약 pH 10 이상, NaOH 용액)에서 Au 이온을 환원 처리하여 CeO_2 내에 포함시키고 건조하여 생성함으로써, 촉매 자체가 높은 염기성을 띄고 있다. 이에 비교예 6(용매, 아세트산:메탄올 8:2)과 비교예 4, 5, 7(용매, 물)의 용매 환경을 비교하여 살펴보면 산성 용매를 이용한 비교예 6의 경우에는 HMF 전환율이 급격히 저하하고, FDCA 수득율, 선택율이 매우 낮은 값을 보이는 것을 통하여 상기 촉매가 염기성 환경임을 확인할 수 있다.

[94] [비교예 8]

[95] 실시예 1과 동일한 조건에서 실험을 진행하되, 사용되는 촉매를 Ru 금속/ MgAl_2O_4 지지체를 이용하였다.

[96] [표10]

	HMF (mmol)	HMF/ 금속 몰비 율	촉매[금속(중 량%)/지지체]	온도 °C	시간 (hr)	C _{HMF} , %	Y _{FDCA} , %	S _{FDCA} , %	S _{FFCA} , %	S _{DFF} , %
비교예 8	1.0	33.3	4%Ru/MgAl ₂ O ₄	120	10	90.5	53.7	59.4	10.5	1.0

[97] 상기에서 확인할 수 있는 바와 같이 본원 발명의 스피넬 지지체 외의 것(MgAl₂O₄)을 이용한 비교예 8의 경우에는 Ru 촉매를 동량을 이용하였음에도 불구하고, FDCA 선택율이 본원 실시예 1과 대비하여 60% 수준에 도달하지 못하는 것을 확인할 수 있고, 수득율 또한 현저히 낮은 것을 확인할 수 있었다.

[98] [비교예 9]

[99] 실시예 6과 동일한 조건에서 실험을 진행하되, 사용되는 촉매를 Ru 금속/carbon을 이용하고, 염기성 물질인 Na₂CO₃와 NaHCO₃를 반응 용기 내에 첨가하였다. 비교예 9의 반응 개시 후의 용기 내의 pH는 7 내지 8였다. 또한, 같은 촉매(Ru 금속/carbon)로 실시하되, 모든 조건을 실시예 6과 동일한 조건(base-free)에서 실험을 실시하였다.

[100] [표11]

	HMF (mmol)	HMF/ 금속 몰비 율	촉매[금속(중 량%)/지지체]	염기성 물질	시간 (hr)	C _{HMF} , %	Y _{FDCA} , %	S _{FDCA} , %	S _{FFCA} , %	S _{DFF} , %
비교예 9	2.0	33.3	4%Ru/carbon	NaHCO ₃	10	100	85.1	85.1	10.1	0.9
비교예 10	2.0	33.3	4%Ru/carbon	-	10	50.4	35.1	69.9	15.3	0

[101] 표 11에서 나타나는 바와 같이 염기성 환경 하에서 Ru 금속/carbon 지지체를 이용한 경우, 본원 실시예 6 보다 FDCA 수율 등이 저조해졌으며 base-free 조건에서는 매우 저조한 결과를 확인할 수 있었다.

[102] [비교예 10 내지 12]

[103] 지지체의 종류를 이하 표 12과 같이 달리하고 나머지는 실시예 6과 마찬가지로 하여 표 8에서 나타내는 바와 같이 실험을 진행하였다.

[104] [표 12]

	HMF (mmol)	HMF/ 금속 몰비 율	촉매[금속(중량%) /지지체]	C _{HMF} , %	Y _{FDCA} , %	S _{FDCA} , %	S _{FFCA} , %	S _{DFF} , %
실시예 6	2.0	33.6	4.0%Ru/MnCo ₂ O ₄	100	100	97.4	2.3	0.0
비교예 11	2.0	33.6	4.0%Ru/CoO	91.1	17.8	19.5	54.2	13.4
비교예 12	2.0	33.6	4.0%Ru/MnCo ₂ CO ₃	100	69.9	69.9	15.5	0.0
비교예 13	2.0	33.6	4.0%Ru/MnO ₂	98.8	31.1	31.5	37.3	1.2

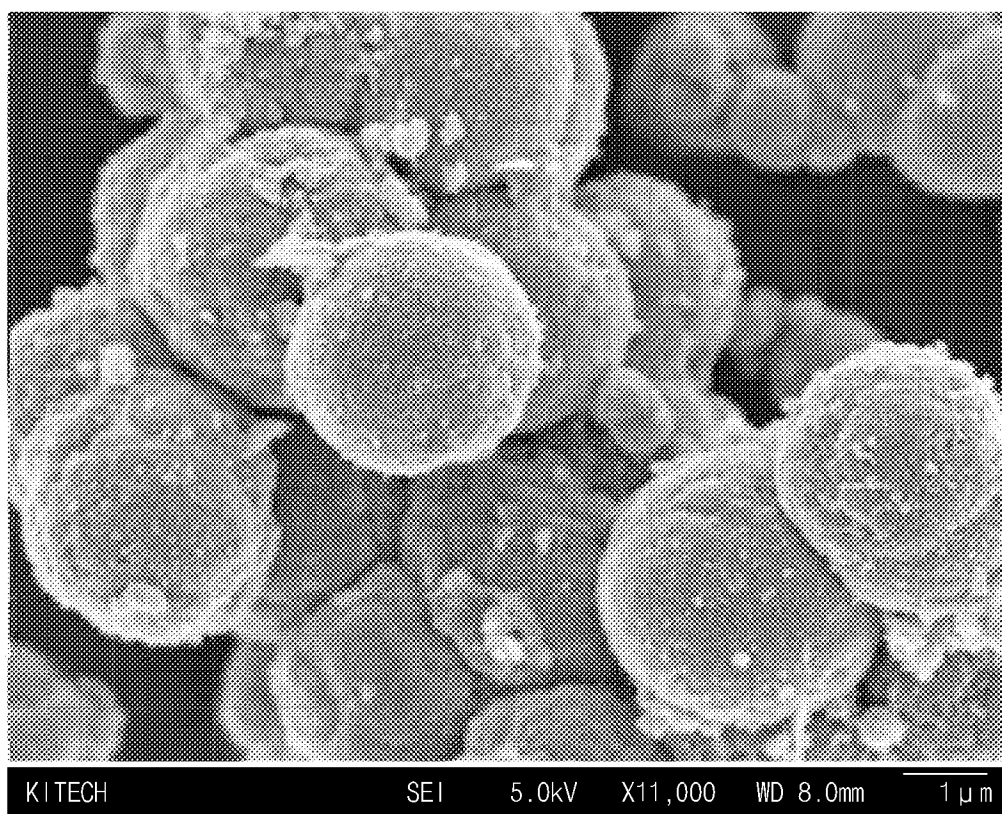
[105] 표 12에서 나타나는 바와 같이 동일한 양의 Ru 나노 금속을 이용하였을 지라도, 본원 발명의 일 실시예에 따른 지지체(MnCo₂O₄)를 포함하지 않는 비교예 11, 12 및 13의 경우 FDCA의 수율 및 선택율 등이 현저히 낮아지는 것을 확인 할 수 있었다.

청구범위

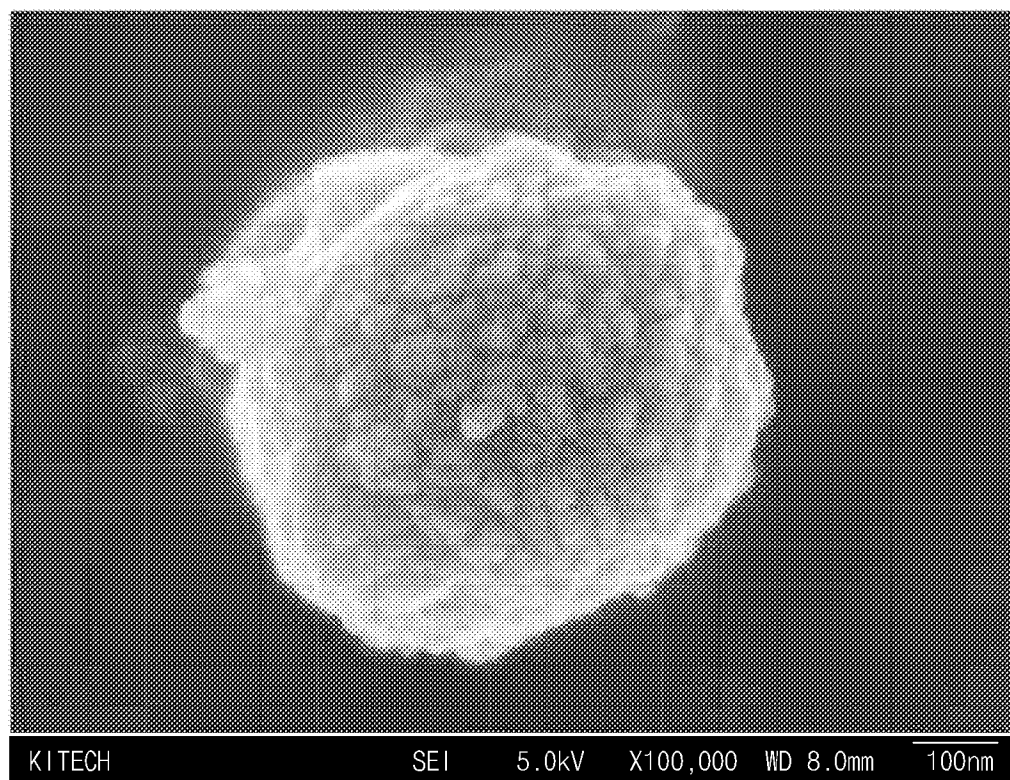
- [청구항 1] 히드록시기 및 카르보닐기를 포함하는 퓨란계 화합물 또는 그 유도체의 카르복시화 촉매로서,
스피넬 구조의 지지체 내에 귀금속 나노 입자가 포함된 것인
2,5-퓨란디카르복시산(FDCA) 제조용 촉매.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 스피넬 구조의 지지체는 MnCo_2O_4 , CoMn_2O_4 , ZnAl_2O_4 , FeAl_2O_4 , CuFe_2O_4 , ZnMn_2O_4 , MnFe_2O_4 , Fe_3O_4 , TiFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , Mg_2SiO_4 , Fe_2SiO_4 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것인
2,5-퓨란디카르복시산(FDCA) 제조용 촉매.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 지지체는 평균 입경(D_{50})이 2.0 내지 4.0 μm 인 것인
2,5-퓨란디카르복시산(FDCA) 제조용 촉매.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
상기 귀금속은 백금, 팔라듐, 및 루테튬으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것인 2,5-퓨란디카르복시산(FDCA) 제조용 촉매.
- [청구항 5] 청구항 4에 있어서,
상기 귀금속은 루테튬인 것인 2,5-퓨란디카르복시산(FDCA) 제조용 촉매.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,
상기 퓨란계 화합물은 5-히드록시메틸푸르푸랄(HMF)인 것인
2,5-퓨란디카르복시산(FDCA) 제조용 촉매.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서,
상기 유도체는 2-아세톡시메틸-5-푸르푸랄(AMF) 인 것인
2,5-퓨란디카르복시산(FDCA) 제조용 촉매.
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서,
상기 귀금속 나노 입자는 촉매 전제 중량을 기준으로 0.1 내지 10 중량%로 포함되는 것인 2,5-퓨란디카르복시산(FDCA) 제조용 촉매.
- [청구항 9] 스피넬 구조의 지지체 내에 귀금속 나노 입자가 포함된 촉매 존재 하에,
히드록시기 및 카르보닐기를 포함하는 퓨란계 화합물 또는 그 유도체를 카르복시화시키는 것을 포함하는 것인 2,5-퓨란디카르복시산(FDCA)의 제조방법.
- [청구항 10] 청구항 9에 있어서,
상기 히드록시기 및 카르보닐기를 포함하는 퓨란계 화합물은
5-히드록시메틸푸르푸랄(HMF)인 것인 2,5-퓨란디카르복시산(FDCA)의 제조방법.
- [청구항 11] 청구항 9에 있어서,
상기 유도체는 2-아세톡시메틸-5-푸르푸랄(AMF) 인 것인

- 2,5-퓨란디카르복시산(FDCA)의 제조방법.
- [청구항 12] 청구항 9에 있어서,
상기 귀금속 나노 입자는 백금, 팔라듐, 및 루테튬으로 이루어진
군으로부터 선택된 1종 이상인 것인 2,5-퓨란디카르복시산(FDCA)의
제조방법.
- [청구항 13] 청구항 9에 있어서,
상기 퓨란계 화합물의 산화는 100 내지 200°C 온도에서 80 내지 1000
Psi의 공기(air) 압력, 및 반응시간 3 내지 12시간 조건 하에 수행되는 것인
2,5-퓨란디카르복시산(FDCA)의 제조방법.
- [청구항 14] 청구항 9에 있어서,
상기 귀금속 나노 입자에 대한 퓨란계 화합물의 몰비는 1 : 5 내지 200인
것인 2,5-퓨란디카르복시산(FDCA)의 제조방법.
- [청구항 15] 청구항 9에 있어서,
상기 퓨란계 화합물의 산화는 베이스 프리(base-free) 환경에서 용매로서
물을 이용하고 단일용기 내에서 반응시키는 것인
2,5-퓨란디카르복시산(FDCA)의 제조방법.
- [청구항 16] 청구항 10에 있어서,
상기 5-히드록시메틸푸르푸랄(HMF)은 셀룰로오스 또는 다당류 함유
바이오매스로부터 수득되는 것인 2,5-퓨란디카르복시산(FDCA)의
제조방법.
- [청구항 17] 청구항 9에 있어서,
상기 스피넬 구조의 지지체는 MnCo_2O_4 , CoMn_2O_4 , ZnAl_2O_4 , FeAl_2O_4 , CuFe_2O_4 , ZnMn_2O_4 , MnFe_2O_4 , Fe_3O_4 , TiFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , Mg_2SiO_4 , Fe_2SiO_4 로
이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것인
2,5-퓨란디카르복시산(FDCA)의 제조방법.
- [청구항 18] 청구항 9에 있어서,
상기 귀금속 나노 입자는 촉매 전제 중량을 기준으로 0.1 내지 10 중량%로
포함되는 것인 2,5-퓨란디카르복시산(FDCA)의 제조방법.

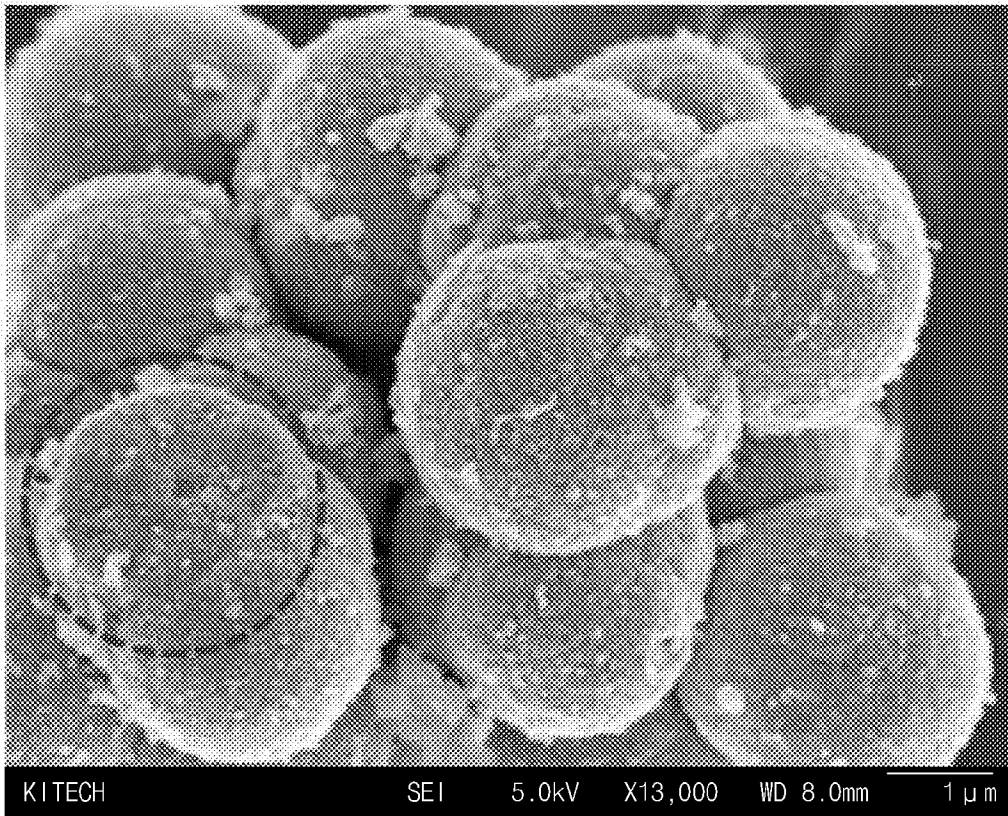
[도1]



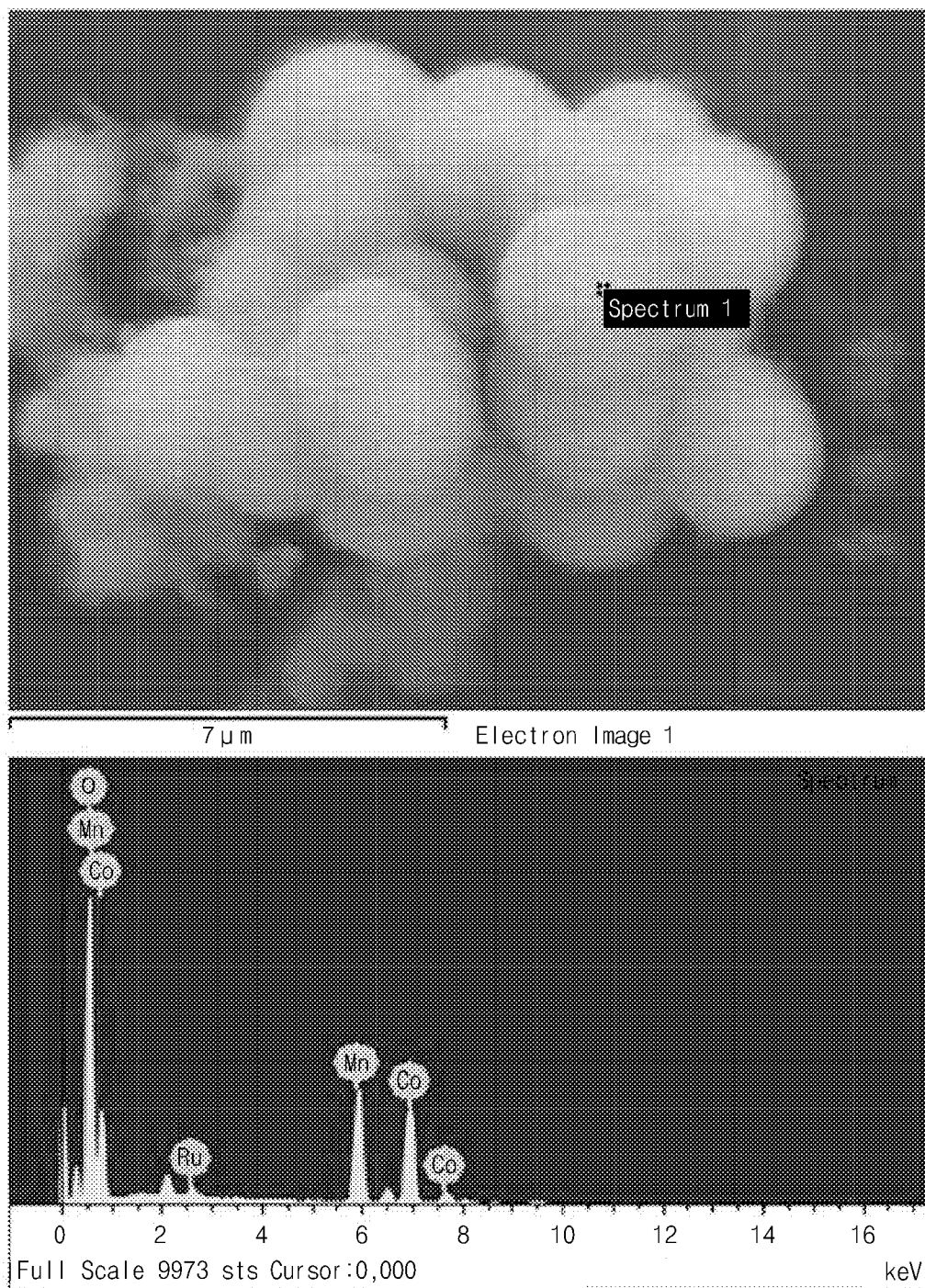
[도2]



[도3]



[도4]



[도5]

