

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2025년 5월 30일 (30.05.2025) WIPO | PCT

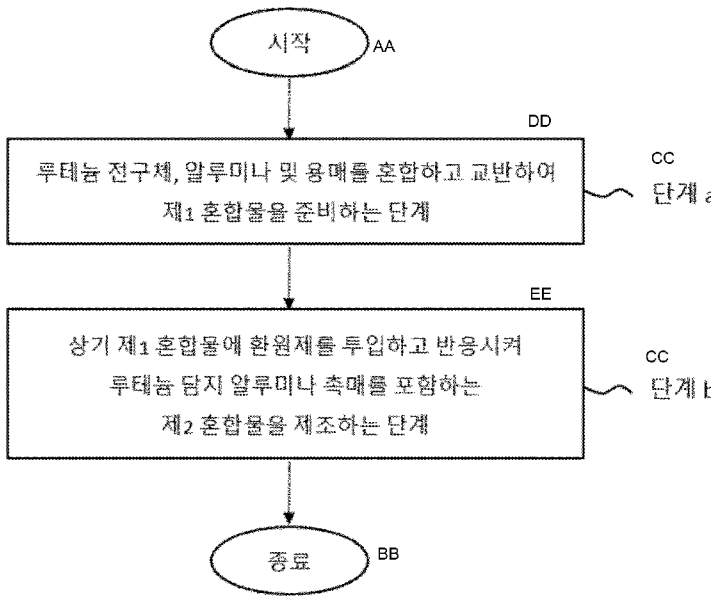


(10) 국제공개번호
WO 2025/110577 A1

- (51) 국제특허분류: *B01J 23/46* (2006.01) *B01J 37/16* (2006.01) 4길 20, 101동 1001호 (KR). 이해진 (LEE, Hye Jin); 31019 충청남도 천안시 서북구 성환읍 성환1로 54-45, 101동 1305호 (KR).
B01J 21/04 (2006.01) *B01J 35/40* (2024.01)
B01J 37/02 (2006.01) *C07D 307/44* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2024/017454
- (22) 국제출원일: 2024년 11월 7일 (07.11.2024)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2023-0163615 2023년 11월 22일 (22.11.2023) KR
- (71) 출원인: 한국생산기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 31056 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89 (KR).
- (72) 발명자: 김용진 (KIM, Yong Jin); 16953 경기도 용인시 기흥구 흥덕2로 126, 708동 1201호 (KR). 백자연 (BAEK, Jayeon); 31183 충청남도 천안시 동남구 용곡
- (74) 대리인: 이수열 (LEE, Soo Yeol); 06657 서울특별시 서초구 반포대로 23길 13, 아트스페이스빌딩 4층 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM,

(54) Title: RUTHENIUM-SUPPORTED ALUMINA CATALYST, PRODUCING METHOD THEREFOR, AND CONTINUOUS TETRAHYDROFURAN DIMETHANOL (THFDM) PRODUCING APPARATUS USING SAME

(54) 발명의 명칭: 루테늄 담지 알루미나 촉매, 그의 제조방법 및 그를 이용한 연속식 테트라하이드로퓨란 다이메탄올(THFDM) 제조장치



AA ... Start
BB ... End
CC ... Step
DD ... Step of mixing and stirring ruthenium precursor, alumina, and solvent to prepare first mixture
EE ... Step of adding reductant to first mixture, followed by reaction, thereby preparing second mixture containing ruthenium-supported alumina catalyst

(57) Abstract: Disclosed are a ruthenium-supported alumina catalyst, a producing method therefor, and a continuous tetrahydrofuran dimethanol (THFDM) producing apparatus using same. The catalyst of the present invention comprises: a support containing alumina (Al_2O_3); and ruthenium (Ru) supported on the support, and enables high-yield acquisition of tetrahydrofuran dimethanol (THFDM) by a hydrogenation reaction of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) using a highly concentrated 5-hydroxymethylfurfural (HMF) solution.



KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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,
ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(57) 요약서: 루테튬 담지 알루미나 촉매, 그의 제조방법 및 그를 이용한 연속식 테트라하이드로퓨란 다이메탄올(THFDM) 제조장치가 개시된다. 본 발명의 촉매는 알루미나(Al_2O_3)를 포함하는 지지체, 및 상기 지지체 상에 담지된 루테튬(Ru)을 포함하고, 고농도의 5-하이드록시메틸푸르푸랄(HMF) 용액을 사용하여 5-하이드록시메틸푸르푸랄(HMF)의 수소화 반응에 의해 테트라하이드로퓨란 다이메탄올(THFDM)을 고수율로 얻을 수 있다.

발명의 설명

발명의 명칭: 루테늄 담지 알루미늄 촉매, 그 의 제조방법 및 그를 이용한 연속식 테트라하 이드로퓨란 다이메탄올(THFDM) 제조장치

기술분야

- [1] 본 발명은 루테늄 담지 알루미늄 촉매, 그의 제조방법 및 그를 이용한 연속식 테트라하이드로퓨란 다이메탄올(THFDM) 제조장치에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 제2차 세계대전을 기점으로 공업적 생산 체계를 갖추게 되면서 다양한 수지를 기초로 하는 플라스틱들이 소비재로 대량 생산되기 시작하였다. 특히 1970년대 후반부터는 철강의 생산량을 넘어서서 최근에는 3억톤이 넘는 플라스틱이 전세계에서 생산되고 소비되고 있다. 그러나, 플라스틱은 석유 정제과정에서 나온 나프타를 이용하여 생산되는 것이므로 석유자원의 고갈, 이산화탄소 배출이 문제되고 있으며, 일회용품의 주 재료로 사용되어 제품 사용 후 곧바로 폐기됨에 따라 다량의 플라스틱이 폐기되는데 오랜 기간 썩지 않아 매립이 어렵고 소각하는 경우 다이옥신을 비롯한 발암물질이 대기 상에 배출되어 환경 문제를 초래하고 있어 이에 대한 대체소재에 관한 연구가 지속적으로 진행되고 있다.
- [3] 플라스틱의 대체재로서 과학자들은 식물 속 전분이나 셀룰로오스를 이용하는 바이오 플라스틱 소재 개발에 전력을 다하고 있다. 일례로, 5-하이드록시메틸푸르푸랄(5-hydroxymethylfurfural, 이하 HMF)은 산 촉매의 존재 하에 탄수화물 또는 셀룰로오스로부터 생산되었으며, 상기 5-하이드록시메틸푸르푸랄(HMF)은 상당한 산업 응용성을 가지는 바이오매스 기반의 화합물 10종 중 하나로 분류되고 있다.
- [4] HMF의 촉매 수소화 반응을 통하여 2,5-퓨란디메탄올(2,5-furandimethanol, FDM), 2,5-테트라하이드로퓨란 다이메탄올(2,5-Tetrahydrofuran dimetanol, THF-DM), 및 2,5-디메틸퓨란(2,5-dimethylfuran) 등이 제조될 수 있다. 상기 2,5-퓨란디메탄올 및 2,5-테트라하이드로퓨란 다이메탄올은 수지, 고분자 및 다양한 특성을 가지는 화학섬유의 제조 등 다양한 방면에서 사용될 수 있어 잠재성이 뛰어나다. 따라서, 다양한 환경에서 금속 복합체 및 금속 담지촉매를 사용하여 HMF로부터 2,5-퓨란디메탄올 및 2,5-테트라하이드로퓨란 다이메탄올을 선택적으로 제조할 수 있는 HMF의 수소화 방법이 활발히 연구되어 왔다.
- [5] HMF를 수소첨가반응시 2,5-퓨란디메탄올(2,5-furandimethanol, FDM), 2,5-테트라하이드로퓨란 다이메탄올(2,5-Tetrahydrofuran dimetanol, THF-DM), 및 2,5-디메틸퓨란(2,5-dimethylfuran)의 혼합물이 얻어지며 어느 하나를 얻기 위해서는 에너지가 많이 소요되는 정제공정이 추가로 필요한 문제점이 있다. 따라서 HMF를 수

소화 반응시 타겟 생성물을 고수율로 선택적으로 제조하기 위한 연구가 필요하다.

발명의 내용

기술적 과제

[6] 본 발명의 목적은 HMF를 수소첨가반응시 고순도의 테트라하이드로퓨란 다이메탄올(THFDM)을 선택적으로 고수율로 제조할 수 있는 촉매를 제공하는 것이다.

[7] 본 발명의 다른 목적은 기질인 HMF를 고농도로 포함하는 반응용액을 사용하여 고순도의 테트라하이드로퓨란 다이메탄올(THFDM)을 선택적으로 제조할 수 있는 연속적 반응장치 및 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[8] 본 발명의 일 측면에 따르면, 알루미나(Al_2O_3)를 포함하는 지지체; 및 상기 지지체 상에 담지된 루테튬(Ru);을 포함하는 촉매를 제공한다.

[9] 또한, 상기 촉매가 5-하이드록시메틸푸르푸랄(HMF)을 수소첨가 반응시켜 테트라하이드로퓨란 다이메탄올(THFDM)을 제조하는 것에 사용하기 위한 것일 수 있다.

[10] 또한, 상기 알루미나가 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 포함할 수 있다.

[11] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 5-하이드록시메틸푸르푸랄(HMF) 및 용매를 하기의 반응부에 연속적으로 공급하는 5-하이드록시메틸푸르푸랄 공급부(100); 수소를 하기의 반응부(300)에 연속적으로 공급하는 수소 공급부(200); 및 5-하이드록시메틸푸르푸랄을 촉매를 사용하여 수소첨가 반응시켜 테트라하이드로퓨란 다이메탄올(THFDM)을 제조하고 외부로 연속적으로 배출하는 반응부(300);를 포함하는 연속식 테트라하이드로퓨란 다이메탄올 제조장치(10)를 제공한다.

[12] 또한, 상기 반응부(300)에서, 상기 용매와 5-하이드록시메틸푸르푸랄(HMF)의 중량비가 99:1 내지 85:15일 수 있다.

[13] 또한, 상기 반응부(300)에서, 상기 용매와 5-하이드록시메틸푸르푸랄(HMF)의 중량비가 92:8 내지 88:12 일 수 있다.

[14] 또한, 상기 용매가 메탄올, 2-프로판올, 2-메톡시에탄올, 에탄올, n-프로판올, n-부탄올, 다이메톡시에탄 및 1,2-다이메톡시프로판으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[15] 또한, 상기 용매가 2-메톡시에탄올을 포함할 수 있다.

[16] 또한, 상기 반응부의 온도가 90 내지 180 °C, 바람직하게는 90 내지 110 °C일 수 있다.

[17] 또한, 상기 반응부의 압력이 30 내지 100 bar, 바람직하게는 80 내지 100 bar일 수 있다.

[18] 본 발명의 다른 측면에 따르면, (a) 루테튬 전구체, 알루미나 및 용매를 혼합하고 교반하여 제1 혼합물을 준비하는 단계; 및 (b) 상기 제1 혼합물에 환원제를 투

입하고 반응시켜 루테튬 담지 알루미나 촉매를 포함하는 제2 혼합물을 제조하는 단계;를 포함하는 촉매의 제조방법을 제공한다.

- [19] 또한, 상기 촉매가 5-하이드록시메틸푸르푸랄(HMF)을 수소첨가 반응시켜 테트라하이드로푸란 다이메탄올(THFDM)을 제조하는 것에 사용하기 위한 것일 수 있다.
- [20] 또한, 상기 알루미나가 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 포함할 수 있다.
- [21] 또한, 단계 (a)의 용매가 물을 포함할 수 있다.
- [22] 또한, 단계 (b)의 환원제가 NaBH_4 를 포함할 수 있다.
- [23] 또한, 상기 촉매의 제조방법이 단계 (b) 이후, (c) 상기 제2 혼합물에서 상기 촉매를 분리하고 세척하고 건조하는 단계; 및 (d) 건조된 촉매를 180 내지 280 μm 크기의 펠렛으로 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [24] 또한, 단계 (c)의 세척이 물 및 C1 내지 C4의 알코올로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용하여 수행될 수 있다.

발명의 효과

- [25] 본 발명은 HMF를 수소첨가반응시 고순도의 테트라하이드로푸란 다이메탄올(THFDM)을 선택적으로 고수율로 제조할 수 있는 촉매를 제공할 수 있다.
- [26] 또한 본 발명은 기질인 HMF를 고농도로 포함하는 반응용액을 사용하여 고순도의 테트라하이드로푸란 다이메탄올(THFDM)을 선택적으로 제조할 수 있는 연속적 반응장치 및 제조 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [27] 이 도면들은 본 발명의 예시적인 실시예를 설명하는데 참조하기 위함이므로, 본 발명의 기술적 사상을 첨부한 도면에 한정해서 해석하여서는 아니 된다.
- [28] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따른 루테튬이 담지된 알루미나 촉매를 제조하는 방법을 나타낸 순서도이다.
- [29] 도 2는 본 발명의 실시예 2 내지 6에 따른 2,5-테트라하이드로푸란 다이메탄올(THFDM)을 제조하기 위한 연속식 테트라하이드로푸란 다이메탄올(THFDM) 제조장치를 나타낸 개략도이다.
- [30] 도 3은 본 발명의 하나의 실시예에 따른 테트라하이드로푸란 다이메탄올(THFDM)의 NMR 분석 그래프이다.
- [31] 도 4a는 본 발명의 실시예 6-1의 시간에 따른 THFDM의 수율을 나타낸 그래프이고, 도 4b는 본 발명의 실시예 6-2의 시간에 따른 THFDM의 수율을 나타낸 그래프이고, 도 4c는 본 발명의 실시예 6-3의 시간에 따른 THFDM의 수율을 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [32] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하도록 한다.

- [33] 그러나, 이하의 설명은 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [34] 본원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [35] 또한, 이하에서 사용될 제1, 제2 등과 같이 서수를 포함하는 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되지는 않는다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.
- [36] 또한, 어떤 구성요소가 다른 구성요소 상에 "형성되어" 있다거나 "적층되어" 있다고 언급된 때에는, 그 다른 구성요소의 표면 상의 전면 또는 일면에 직접 부착되어 형성되어 있거나 적층되어 있을 수도 있지만, 중간에 다른 구성요소가 더 존재할 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.
- [37] 이하, 루테튬 담지 알루미나 촉매, 그의 제조방법 및 그를 이용한 연속식 테트라하이드로퓨란 다이메탄올(THFDM) 제조장치에 대하여 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [38] 본 발명의 일 측면에 따르면, 알루미나(Al_2O_3)를 포함하는 지지체; 및 상기 지지체 상에 담지된 루테튬(Ru);을 포함하는 촉매를 제공한다.
- [39] 또한, 상기 촉매가 5-하이드록시메틸푸르푸랄(HMF)을 수소첨가 반응시켜 테트라하이드로퓨란 다이메탄올(THFDM)을 제조하는 것에 사용하기 위한 것일 수 있다.
- [40] 또한, 상기 알루미나가 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 포함할 수 있다.
- [41] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 5-하이드록시메틸푸르푸랄(HMF) 및 용매를 하기의 반응부에 연속적으로 공급하는 5-하이드록시메틸푸르푸랄 공급부(100); 수소를 하기의 반응부(300)에 연속적으로 공급하는 수소 공급부(200); 및 5-하이드록시메틸푸르푸랄을 촉매를 사용하여 수소첨가 반응시켜 테트라하이드로퓨란 다이메탄올(THFDM)을 제조하고 외부로 연속적으로 배출하는 반응부(300);를 포함하는 연속식 테트라하이드로퓨란 다이메탄올 제조장치(10)를 제공한다.
- [42] 또한, 상기 반응부(300)에서, 상기 용매와 5-하이드록시메틸푸르푸랄(HMF)의 중량비가 99:1 내지 85:15일 수 있다.

- [43] 또한, 상기 반응부(300)에서, 상기 용매와 5-하이드록시메틸푸르푸랄(HMF)의 중량비가 92:8 내지 88:12 일 수 있다.
- [44] 또한, 상기 용매가 메탄올, 2-프로판올, 2-메톡시에탄올, 에탄올, n-프로판올, n-부탄올, 다이메톡시에탄 및 1,2-다이메톡시프로판으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [45] 또한, 상기 용매가 2-메톡시에탄올을 포함할 수 있다.
- [46] 또한, 상기 반응부의 온도가 90 내지 180 °C, 바람직하게는 90 내지 110 °C일 수 있다. 여기서 상기 반응부의 온도가 90 °C 미만이면 중간 물질인 퓨란디메탄올(FDM)이 생성되어 바람직하지 않고, 180 °C 초과하면 휴민 물질이 발생하여 바람직하지 않다.
- [47] 또한, 상기 반응부의 압력이 30 내지 100 bar, 바람직하게는 80 내지 100 bar일 수 있다. 여기서 상기 반응부의 압력이 30 bar 미만이면 중간 물질인 퓨란디메탄올(FDM)이 생성되어 바람직하지 않고, 100 bar 초과하면 수첨탈산소 반응이 일어나 부반응물이 생기므로 바람직하지 않다.
- [48] 본 발명의 다른 측면에 따르면, (a) 루테늄 전구체, 알루미늄 및 용매를 혼합하고 교반하여 제1 혼합물을 준비하는 단계; 및 (b) 상기 제1 혼합물에 환원제를 투입하고 반응시켜 루테늄 담지 알루미늄 촉매를 포함하는 제2 혼합물을 제조하는 단계;를 포함하는 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [49] 또한, 상기 촉매가 5-하이드록시메틸푸르푸랄(HMF)을 수소 첨가 반응시켜 테트라하이드로퓨란 다이메탄올(THFDM)을 제조하는 것에 사용하기 위한 것일 수 있다.
- [50] 또한, 상기 알루미늄이 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 포함할 수 있다.
- [51] 또한, 단계 (a)의 용매가 물을 포함할 수 있다.
- [52] 또한, 단계 (b)의 환원제가 NaBH_4 를 포함할 수 있다.
- [53] 또한, 상기 촉매의 제조방법이 단계 (b) 이후, (c) 상기 제2 혼합물에서 상기 촉매를 분리하고 세척하고 건조하는 단계; 및 (d) 건조된 촉매를 180 내지 280 μm 크기의 펠렛으로 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [54] 또한, 단계 (c)의 세척이 물 및 C1 내지 C4의 알코올로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용하여 수행될 수 있다.
- [55] [부호의 설명]
- [56] 10: 연속식 테트라하이드로퓨란 다이메탄올 제조장치
- [57] 100: 5-하이드록시메틸푸르푸랄 공급부
- [58] 200: 수소 공급부
- [59] 300: 반응부

발명의 실시를 위한 형태

- [60] [실시예]

- [61] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 설명하도록 한다. 그러나 이는 예시를 위한 것으로서 이에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.
- [62] 실시예 1: 3 wt% Ru/ γ -Al₂O₃ 촉매 제조
- [63] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따른 루테튬이 담지된 알루미나 촉매를 제조하는 방법을 나타낸 순서도이다. 도 1을 참조하면, 250 ml의 둥근바닥 플라스크에 루테튬 전구체인 RuCl₃·xH₂O 0.4275 g, γ -Al₂O₃ 5 g 및 용매인 초순수 100 ml를 넣고, 상온에서 하룻동안 교반시켜 제1 혼합물을 준비하였다. 상기 제1 혼합물에 질소 라인을 넣고 bubbling을 1시간동안 진행하여 상기 제1 혼합물 안의 산소를 제거하고 상기 둥근바닥 플라스크 안을 질소로 채웠다. 이후, NaBH₄ 0.775 g을 소량의 초순수에 녹여 제2 용매를 준비하고, 상기 제2 용매를 질소로 채워진 상기 둥근바닥 플라스크에 주입한 뒤, 다시 하룻동안 교반시켜 제2 혼합물을 제조하였다. 이후, glass filter를 이용하여 상기 제2 혼합물에 형성된 침전물(촉매)과 상층액을 분리하고, 분리된 침전물(촉매)을 물과 메탄올로 3회 이상 세척하여 불순물을 제거하여 불순물이 제거된 촉매를 제조하였다. 세척된 상기 촉매를 60 °C에서 건조한 뒤, 질소 분위기 하에 보관하여 루테튬이 담지된 알루미나 촉매인 3 wt% Ru의 Ru/ γ -Al₂O₃를 제조하고, 상기 Ru/ γ -Al₂O₃를 pelletizer로 압축 후, sieve를 이용하여 180 내지 280 μ m 크기로 선별하였다.
- [64] 실시예 2: 용매에 따른 2,5-테트라하이드로푸란다이메탄올(THFDM) 제조
- [65] 실시예 2-1: 메탄올(MeOH)
- [66] 도 2는 본 발명의 실시예 2 내지 6에 따른 2,5-테트라하이드로푸란 다이메탄올(THFDM)을 제조하기 위한 연속식 테트라하이드로푸란 다이메탄올(THFDM) 제조장치를 나타낸 개략도이다. 도 2를 참조하면, 반응부의 외경은 1/2 인치이고, 길이는 5 cm이다. 원료인 HMF를 용매인 2-메톡시에탄올과 혼합한 1 wt% HMF 용액을 0.1 ml/min으로 원료 공급부에서 상기 반응부로 보내고, 수소를 30 ml/min으로 수소 공급부에서 상기 반응부로 보내고, 상기 반응부에서 상기 1 wt% HMF 용액, 수소 및 실시예 1에 따른 촉매인 3 wt% Ru의 Ru/ γ -Al₂O₃ 1 g을 혼합하여 혼합액을 제조하였다. 이때 반응부의 압력은 85 bar로 일정하게 유지하고, WHSV(weight hourly space velocity)는 2 h⁻¹이고, 반응온도 170 °C에서 36 시간 동안 반응시켜 테트라하이드로푸란 다이메탄올(THFDM)을 제조하였다.
- [67] 실시예 2-2: 2-프로판올(IPA)
- [68] 용매로서 메탄올을 사용하고 36시간 동안 반응시키는 것 대신에, 용매로서 2-프로판올을 사용하고 24 시간 동안 반응시키는 것을 제외하고는 실시예 2-1과 동일한 방법으로 테트라하이드로푸란 다이메탄올(THFDM)을 제조하였다.
- [69] 실시예 2-3: 2-메톡시에탄올(MEG)
- [70] 용매로서 메탄올을 사용하고 36시간 동안 반응시키는 것 대신에, 용매로서 2-메톡시에탄올을 사용하고 72 시간 동안 반응시키는 것을 제외하고는 실시예 2-1과 동일한 방법으로 테트라하이드로푸란 다이메탄올(THFDM)을 제조하였다.

- [71] 실시예 3: 반응 온도에 따른 2,5-테트라하이드로푸란다이메탄올(THFDM) 제조
- [72] 실시예 3-1: 반응 온도 170 °C
- [73] 반응부의 외경은 1/2 인치이고, 길이는 5 cm이다. 원료인 HMF를 용매인 2-메톡시에탄올과 혼합한 1 wt% HMF 용액을 0.1 ml/min으로 원료 공급부에서 상기 반응부로 보내고, 수소를 10 ml/min으로 수소 공급부에서 상기 반응부로 보내고, 상기 반응부에서 상기 1 wt% HMF 용액, 수소 및 실시예 1에 따른 촉매인 3 wt% Ru의 Ru/ γ -Al₂O₃ 1.35 g을 혼합하여 혼합액을 제조하였다. 이때 반응부의 압력은 85 bar로 일정하게 유지하고, WHSV(weight hourly space velocity)는 1.5 h⁻¹이고, 반응온도 170 °C에서 20 시간 동안 반응시켜 테트라하이드로푸란 다이메탄올(THFDM)을 제조하였다.
- [74] 실시예 3-2: 반응 온도 160 °C
- [75] 반응 온도가 170 °C에서 수행되는 것 대신에, 160 °C에서 수행되는 것을 제외하고는 실시예 3-1과 동일한 방법으로 테트라하이드로푸란 다이메탄올(THFDM)을 제조하였다.
- [76] 실시예 3-3: 반응 온도 140 °C
- [77] 반응 온도가 170 °C에서 수행되는 것 대신에, 140 °C에서 수행되는 것을 제외하고는 실시예 3-1과 동일한 방법으로 테트라하이드로푸란 다이메탄올(THFDM)을 제조하였다.
- [78] 실시예 3-4: 반응 온도 120 °C
- [79] 반응 온도가 170 °C에서 수행되는 것 대신에, 120 °C에서 수행되는 것을 제외하고는 실시예 3-1과 동일한 방법으로 테트라하이드로푸란 다이메탄올(THFDM)을 제조하였다.
- [80] 실시예 3-5: 반응 온도 100 °C
- [81] 반응 온도가 170 °C에서 수행되는 것 대신에, 100 °C에서 수행되는 것을 제외하고는 실시예 3-1과 동일한 방법으로 테트라하이드로푸란 다이메탄올(THFDM)을 제조하였다.
- [82] 실시예 4: 압력에 따른 2,5-테트라하이드로푸란다이메탄올(THFDM) 제조
- [83] 실시예 4-1: 압력 85 bar
- [84] 반응부의 외경은 1/2 인치이고, 길이는 5 cm이다. 원료인 HMF를 용매인 2-메톡시에탄올과 혼합한 1 wt% HMF 용액을 0.1 ml/min으로 원료 공급부에서 상기 반응부로 보내고, 수소를 10 ml/min으로 수소 공급부에서 상기 반응부로 보내고, 상기 반응부에서 상기 1 wt% HMF 용액, 수소 및 실시예 1에 따른 촉매인 3 wt% Ru의 Ru/ γ -Al₂O₃ 1.35 g을 혼합하여 혼합액을 제조하였다. 이때 반응부의 압력은 85 bar로 일정하게 유지하고, WHSV(weight hourly space velocity)는 1.5 h⁻¹이고, 반응온도 100 °C에서 20 시간 동안 반응시켜 테트라하이드로푸란 다이메탄올(THFDM)을 제조하였다.
- [85] 실시예 4-2: 압력 70 bar

- [86] 압력이 85 bar에서 수행되는 것 대신에, 70 bar에서 수행되는 것을 제외하고는 실시예 4-1과 동일한 방법으로 테트라하이드로퓨란 다이메탄올(THFDM)을 제조하였다.
- [87] 실시예 4-3: 압력 55 bar
- [88] 압력이 85 bar에서 수행되는 것 대신에, 55 bar에서 수행되는 것을 제외하고는 실시예 4-1과 동일한 방법으로 테트라하이드로퓨란 다이메탄올(THFDM)을 제조하였다.
- [89] 실시예 4-4: 압력 40 bar
- [90] 압력이 85 bar에서 수행되는 것 대신에, 40 bar에서 수행되는 것을 제외하고는 실시예 4-1과 동일한 방법으로 테트라하이드로퓨란 다이메탄올(THFDM)을 제조하였다.
- [91] 실시예 5: WHSV(weight hourly space velocity)에 따른 테트라하이드로퓨란 다이메탄올(THFDM) 제조
- [92] 실시예 5-1: $\text{WHSV} = 1 \text{ h}^{-1}$
- [93] 반응부의 외경은 1/2 인치이고, 길이는 5 cm이다. 원료인 HMF를 용매인 2-메톡시에탄올과 혼합한 1 wt% HMF 용액을 0.1 ml/min으로 원료 공급부에서 상기 반응부로 보내고, 수소를 10 ml/min으로 수소 공급부에서 상기 반응부로 보내고, 상기 반응부에서 상기 1 wt% HMF 용액, 수소 및 실시예 1에 따른 촉매인 3 wt% Ru의 Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 2 g을 혼합하여 혼합액을 제조하였다. 이때 반응부의 압력은 85 bar로 일정하게 유지하고, WHSV(weight hourly space velocity)는 1 h^{-1} 이고, 반응온도 100 °C에서 82 시간 동안 반응시켜 테트라하이드로퓨란 다이메탄올(THFDM)을 제조하였다.
- [94] 실시예 5-2: $\text{WHSV} = 2 \text{ h}^{-1}$
- [95] 1 wt% HMF 용액을 사용하고 WHSV가 1 h^{-1} 이고 82시간 동안 반응시키는 것 대신에, 2 wt% HMF 용액을 사용하고 WHSV가 2 h^{-1} 이고 20시간 동안 반응시키는 것을 제외하고는 실시예 5-1과 동일한 방법으로 테트라하이드로퓨란 다이메탄올(THFDM)을 제조하였다.
- [96] 실시예 5-3: $\text{WHSV} = 3 \text{ h}^{-1}$
- [97] 1 wt% HMF 용액을 사용하고 WHSV가 1 h^{-1} 이고 82시간 동안 반응시키는 것 대신에, 3 wt% HMF 용액을 사용하고 WHSV가 3 h^{-1} 이고 20시간 동안 반응시키는 것을 제외하고는 실시예 5-1과 동일한 방법으로 테트라하이드로퓨란 다이메탄올(THFDM)을 제조하였다.
- [98] 실시예 6: HMF 농도에 따른 2,5-테트라하이드로퓨란다이메탄올(THFDM) 제조
- [99] 실시예 6-1: HMF 농도 2 wt%
- [100] 반응부의 외경은 1/2 인치이고, 길이는 5 cm이다. 원료인 HMF를 용매인 2-메톡시에탄올과 혼합한 2 wt% HMF 용액을 0.1 ml/min으로 원료 공급부에서 상기 반응부로 보내고, 수소를 10 ml/min으로 수소 공급부에서 상기 반응부로 보내고, 상

기 반응부에서 상기 2 wt% HMF 용액, 수소 및 실시예 1에 따른 촉매인 3 wt% Ru의 Ru/ γ -Al₂O₃ 2 g을 혼합하여 혼합액을 제조하였다. 이때 반응부의 압력은 85 bar로 일정하게 유지하고, WHSV(weight hourly space velocity)는 2 h⁻¹이고, 반응온도 100 °C에서 20시간 동안 반응시켜 테트라하이드로푸란 다이메탄올(THFDM)을 제조하였다.

[101] 실시예 6-2: HMF 농도 5 wt%

[102] 2 wt% HMF 용액을 사용하고 HMF 용액의 유속이 0.1 ml/min이고 20시간 동안 반응시키는 것 대신에, 5 wt% HMF 용액을 사용하고 HMF 용액의 유속이 0.04 ml/min이고 54시간 동안 반응시키는 것을 제외하고는 실시예 6-1과 동일한 방법으로 테트라하이드로푸란 다이메탄올(THFDM)을 제조하였다.

[103] 실시예 6-3: HMF 농도 10 wt%

[104] 반응기 길이가 5 cm인 반응기를 사용하고 2 wt% HMF 용액을 사용하고 HMF 용액의 유속이 0.1 ml/min이고 촉매를 2 g 사용하고 압력을 20 bar로 일정하게 유지하고 20시간 동안 반응시키고 WHSV가 2 h⁻¹인 것 대신에, 반응기 길이가 20 cm인 반응기를 사용하고 10 wt% HMF 용액을 사용하고 HMF 용액의 유속이 0.03 ml/min이고 촉매를 10 g 사용하고 압력을 95 bar로 일정하게 유지하고 18시간 동안 반응시키고 WHSV가 0.6 h⁻¹인 것을 제외하고는 실시예 6-1과 동일한 방법으로 테트라하이드로푸란 다이메탄올(THFDM)을 제조하였다.

[105] 하기 표 1은 실시예 2 내지 6에 따른 2,5-테트라하이드로푸란다이메탄올(THFDM) 제조의 반응 조건을 정리하여 나타낸 것이다.

[106] [표1]

구분	HMF 농도 (wt%)	HMF 유속 (ml/min)	수소 유속 (ml/min)	Ru 담 지농 도(w t%)	촉매 양 (g)	용매 종류	반응 온도 (°C)	반응 압력 (bar)	반응 시간 (h)	WH SV (h ⁻¹)
실시 예 2-1	1	0.1	30	3	1	Me OH	170	85	36	2
실시 예 2-2	1	0.1	30	3	1	IPA	170	85	24	2
실시 예 2-3	1	0.1	30	3	1	MEG	170	85	72	2
실시 예 3-1	1	0.1	10	3	1.35	MEG	170	85	20	1.5
실시 예 3-2	1	0.1	10	3	1.35	MEG	160	85	20	1.5

실시 예 3-3	1	0.1	10	3	1.35	MEG	140	85	20	1.5
실시 예 3-4	1	0.1	10	3	1.35	MEG	120	85	20	1.5
실시 예 3-5	1	0.1	10	3	1.35	MEG	100	85	20	1.5
실시 예 4-1	1	0.1	10	3	1.35	MEG	100	85	20	1.5
실시 예 4-2	1	0.1	10	3	1.35	MEG	100	70	20	1.5
실시 예 4-3	1	0.1	10	3	1.35	MEG	100	55	20	1.5
실시 예 4-4	1	0.1	10	3	1.35	MEG	100	40	20	1.5
실시 예 5-1	1	0.1	10	3	2	MEG	100	85	82	1
실시 예 5-2	2	0.1	10	3	2	MEG	100	85	20	2
실시 예 5-3	3	0.1	10	3	2	MEG	100	85	20	3
실시 예 6-1	2	0.1	10	3	2	MEG	100	85	20	2
실시 예 6-2	5	0.04	10	3	2	MEG	100	85	54	2
실시 예 6-3	10	0.03	10	3	10	MEG	100	95	18	0.6

[107] 상기 표 1에서, MeOH는 메탄올, IPA는 2-프로판올, MEG는 2-메톡시에탄올, HMF는 5-하이드록시메틸푸르푸랄, WHSV는 weight hourly space velocity를 의미한다.

[108] [시험예]

[109] 전환율, 수율 및 선택율 분석: 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC)

[110] 실시예 2 내지 6의 반응이 종결된 후 상온이 될 때까지 기다리고, 생성된 혼합물을 바이알로 옮겨 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC)를 이용하여 정량 분석하였다. 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC) 장비(Agilent Technologies 1200

series, Bio-Rad Aminex HPX-87 H pre-packed column, and UV-detector)를 사용하여 분석하였으며, 5-하이드록시메틸푸르푸랄(HMF)의 전환율, 2,5-퓨란디메탄올(FDM)의 수율 및 테트라하이드로푸란 다이메탄올(THFDM)의 수율은 상기 HPLC 장비를 사용하여 측정하였으며, 하기 식 1 내지 3을 사용하여 계산하였다.

[111] 또한, 연속 반응에서 기질인 HMF와 촉매의 접촉시간은 WHSV(weight hourly space velocity)를 변경하여 조절하고, 상기 WHSV는 하기 식 4를 이용하여 계산하였다.

[112] [식 1]

[113]

$$\text{HMF의 전환율}[\%] = \frac{\text{HMF의 반응 물 수}(\text{mmol})}{\text{HMF 전환율}(\text{mmol})} \times 100(\%)$$

[114] [식 2]

[115]

$$\text{FDM 수율}[\%] = \frac{\text{FDM 생성 물 수}(\text{mmol})}{\text{HMF 전환율}(\text{mmol})} \times 100(\%)$$

[116] [식 3]

[117]

$$\text{THFDM 선택율}[\%] = \frac{\text{THFDM의 생성 물 수}(\text{mmol})}{\text{HMF 전환율}(\text{mmol})} \times 100(\%)$$

[118] [식 4]

[119]

$$\text{WHSV}(h^{-1}) = \frac{\text{액체 내 기질의 질량 흐름}(g/h^{-1})}{\text{활성 촉매의 질량}(g)}$$

[120] 시험예 1: NMR(nuclear magnetic resonance) 분석

[121] 도 3은 본 발명의 실시예 5-2에 따른 테트라하이드로푸란 다이메탄올(THFDM)의 NMR 분석 그래프이다. 도 3을 참조하면, HMF의 수소화 반응 후, HPLC 분석에서 부산물이 없이 용매와 THFDM만 나타난 생성물을 모았다. 상기 생성물을 vacuum distillation 장치를 이용하여 150 °C, 450 mbar에서 용매를 모두 제거하여 고점도 액체를 얻었다. 상기 고점도 액체는 NMR 분석 및 하기 식 5를 통해 고순도(97.8 %)의 THFDM가 제조된 것을 확인할 수 있었다.

[122] [식 5]

[123]

$$\text{Purity (\%)} = \frac{\frac{0.99 \text{ (THFDM, 3.82 ppm, 2H)}}{2}}{0.01 \text{ (FDM, 6.16 ppm, 1H)} + \frac{0.99 \text{ (THFDM, 3.82 ppm, 2H)}}{2}} = 97.8 \%$$

[124] 시험예 2: 용매의 종류에 따른 테트라하이드로퓨란 다이메탄올(THFDM) 수율 비교

[125] 하기 표 2는 본 발명의 실시예 2-1 내지 2-3에 따른 5-하이드록시메틸푸르푸랄(HMF)의 전환율, 테트라하이드로퓨란 다이메탄올(THFDM)의 수율 및 2,5-퓨란 디메탄올(FDM)의 수율 데이터를 나타낸 표이다. 표 2를 참조하면, 용매에 따른 HMF 전환율, THFDM 수율 및 FDM 수율을 알 수 있었다.

[126] [표2]

구분	용매	HMF 전 환율(%)	THFDM 수율(%)	FDM 수 율(%)	반응시 간(h)
실시예 2-1	메탄올(MeOH)	90 ~ 100	20 ~ 30	1.5 ~ 6	36
실시예 2-2	2-프로판올(IPA)	98 초과	20 ~ 40	0 ~ 3	24
실시예 2-3	2-메톡시에 탄올(MEG)	100	60 ~ 76	2 미만	72

[127] 시험예 3: 반응온도에 따른 테트라하이드로퓨란 다이메탄올(THFDM) 수율 비교

[128] 하기 표 3은 본 발명의 실시예 3-1 내지 3-5에 따른 5-하이드록시메틸푸르푸랄(HMF)의 전환율, 테트라하이드로퓨란 다이메탄올(THFDM)의 수율 및 2,5-퓨란 디메탄올(FDM)의 수율 데이터를 나타낸 표이다. 표 3을 참조하면, 반응온도에 따른 HMF 전환율, THFDM 수율 및 FDM 수율을 알 수 있었다.

[129] [표3]

구분	반응온도(°C)	HMF 전 환율(%)	THFDM 수율(%)	FDM 수 율(%)	반응시 간(h)
실시예 3-1	170	100	64 ~ 78	1 미만	20
실시예 3-2	160	100	66 ~ 75	1 미만	20
실시예 3-3	140	100	66 ~ 75	1 미만	20
실시예 3-4	120	100	80 ~ 85	1 미만	20
실시예 3-5	100	100	88 ~ 96	0	20

[130] 시험예 4: 반응압력에 따른 테트라하이드로퓨란 다이메탄올(THFDM) 수율 비교

[131] 하기 표 4는 본 발명의 실시예 4-1 내지 4-4에 따른 5-하이드록시메틸푸르푸랄(HMF)의 전환율, 테트라하이드로퓨란 다이메탄올(THFDM)의 수율 및 2,5-퓨란

디메탄올(FDM)의 수율 데이터를 나타낸 표이다. 표 4를 참조하면, 반응압력에 따른 HMF 전환율, THFDM 수율 및 FDM 수율을 알 수 있었다.

[132] [표4]

구분	반응압력(bar)	HMF 전 환율(%)	THFDM 수율(%)	FDM 수 율(%)	반응시 간(h)
실시예 4-1	85	100	88 ~ 96	0	20
실시예 4-2	70	100	66 ~ 75	15 ~ 20	20
실시예 4-3	55	91 ~ 95	54 ~ 61	18 ~ 24	20
실시예 4-4	40	80 ~ 85	48 ~ 56	30 ~ 38	20

[133] 시험예 5: WHSV에 따른 테트라하이드로퓨란 다이메탄올(THFDM) 수율 비교

[134] 하기 표 5는 본 발명의 실시예 5-1 내지 5-3에 따른 5-하이드록시메틸푸르푸랄(HMF)의 전환율, 테트라하이드로퓨란 다이메탄올(THFDM)의 수율 및 2,5-퓨란 디메탄올(FDM)의 수율 데이터를 나타낸 표이다. 표 5를 참조하면, WHSV에 따른 HMF 전환율, THFDM 수율 및 FDM 수율을 알 수 있었다.

[135] [표5]

구분	HMF 농 도(wt%)	WHS V(h ⁻¹)	HMF 전 환율(%)	THFDM 수율(%)	FDM 수 율(%)	반응시 간(h)
실시예 5-1	1	1	100	86 ~ 100	0	82
실시예 5-2	2	2	100	88 ~ 96	0	20
실시예 5-3	3	3	100	87 ~ 90	0.1 ~ 2	20

[136] 시험예 6: HMF 농도에 따른 테트라하이드로퓨란 다이메탄올(THFDM) 수율 비교

[137] 하기 표 6은 본 발명의 실시예 6-1 내지 6-3에 따른 5-하이드록시메틸푸르푸랄(HMF)의 전환율, 테트라하이드로퓨란 다이메탄올(THFDM)의 수율 및 2,5-퓨란 디메탄올(FDM)의 수율 데이터를 나타낸 표이다. 표 6를 참조하면, HMF 농도에 따른 HMF 전환율, THFDM 수율 및 FDM 수율을 알 수 있었다.

[138] [표6]

구분	HMF 농 도(wt%)	WHS V(h ⁻¹)	HMF 전 환율(%)	THFDM 수율(%)	FDM 수 율(%)	반응시 간(h)
실시예 6-1	2	2	100	88 ~ 96	0	20
실시예 6-2	5	2	100	85 ~ 95	0 ~ 0.1	54
실시예 6-3	10	0.6	100	86 ~ 97	0 ~ 0.3	18

[139] 시험예 7: HMF 농도 및 시간에 따른 THFDM의 수율 비교시험예

[140] 7-1: HMF 농도 2 wt% 및 시간에 따른 THFDM의 수율 비교

- [141] 도 4a는 본 발명의 실시예 6-1의 시간에 따른 THFDM의 수율을 나타낸 그래프이다. 도 4a를 참조하면, 2 내지 20 시간동안 87.5 내지 96.2%의 수율을 일정하게 나타내는 것을 알 수 있었다.
- [142] 시험예 7-2: HMF 농도 5 wt% 및 시간에 따른 THFDM의 수율 비교
- [143] 도 4b는 본 발명의 실시예 6-2의 시간에 따른 THFDM의 수율을 나타낸 그래프이다. 도 4b를 참조하면, 2 내지 54 시간동안 84.6 내지 96.2%의 수율을 일정하게 나타내는 것을 알 수 있었다.
- [144] 시험예 7-3: HMF 농도 10 wt% 및 시간에 따른 THFDM의 수율 비교
- [145] 도 4c는 본 발명의 실시예 6-3의 시간에 따른 THFDM의 수율을 나타낸 그래프이다. 도 4c를 참조하면, 2 내지 18 시간동안 86.1 내지 97.1%의 수율을 일정하게 나타내는 것을 알 수 있었다.
- [146] 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

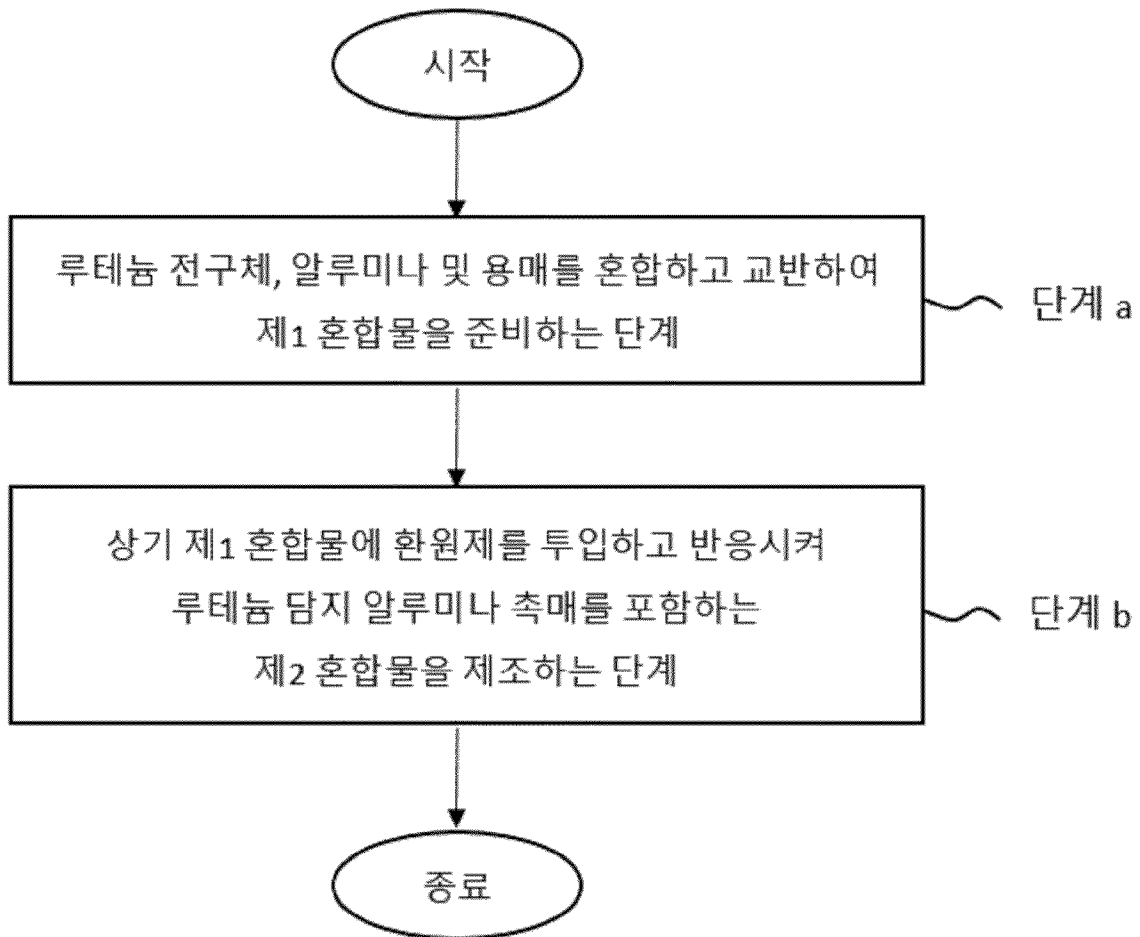
청구범위

- [청구항 1] 알루미나(Al_2O_3)를 포함하는 지지체; 및
상기 지지체 상에 담지된 루테튬(Ru);을
포함하는 촉매.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 촉매가 5-하이드록시메틸푸르푸랄(HMF)을 수소첨가 반응시켜 테
트라하이드로퓨란 다이메탄올(THFDM)을 제조하는 것에 사용하기 위한
것인, 촉매.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 알루미나가 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매.
- [청구항 4] 5-하이드록시메틸푸르푸랄(HMF) 및 용매를 하기의 반응부에 연속적으
로 공급하는 5-하이드록시메틸푸르푸랄 공급부(100);
수소를 하기의 반응부(300)에 연속적으로 공급하는 수소 공급부(200); 및
5-하이드록시메틸푸르푸랄을 제1항에 따른 촉매를 사용하여 수소첨가 반
응시켜 테트라하이드로퓨란 다이메탄올(THFDM)을 제조하고 외부로 연
속적으로 배출하는 반응부(300);를
포함하는 연속식 테트라하이드로퓨란 다이메탄올 제조장치(10).
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
상기 반응부(300)에서, 상기 용매와 5-하이드록시메틸푸르푸랄(HMF)의
중량비가 99:1 내지 85:15인 것을 특징으로 하는 연속식 테트라하이드로
퓨란 다이메탄올 제조장치.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 반응부(300)에서, 상기 용매와 5-하이드록시메틸푸르푸랄(HMF)의
중량비가 92:8 내지 88:12인 것을 특징으로 하는 연속식 테트라하이드로
퓨란 다이메탄올 제조장치.
- [청구항 7] 제4항에 있어서,
상기 용매가 메탄올, 2-프로판올, 2-메톡시에탄올, 에탄올, n-프로판올, n-
부탄올, 다이메톡시에탄 및 1,2-다이메톡시프로판으로 이루어진 군으로
부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 연속식 테트라하이
드로퓨란 다이메탄올 제조장치.
- [청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 용매가 2-메톡시에탄올을 포함하는 것을 특징으로 하는 연속식 테트
라하이드로퓨란 다이메탄올 제조장치.
- [청구항 9] 제4항에 있어서,
상기 반응부의 온도가 90 내지 180 °C인 것을 특징으로 하는 연속식 테트
라하이드로퓨란 다이메탄올 제조장치.
- [청구항 10] 제4항에 있어서,

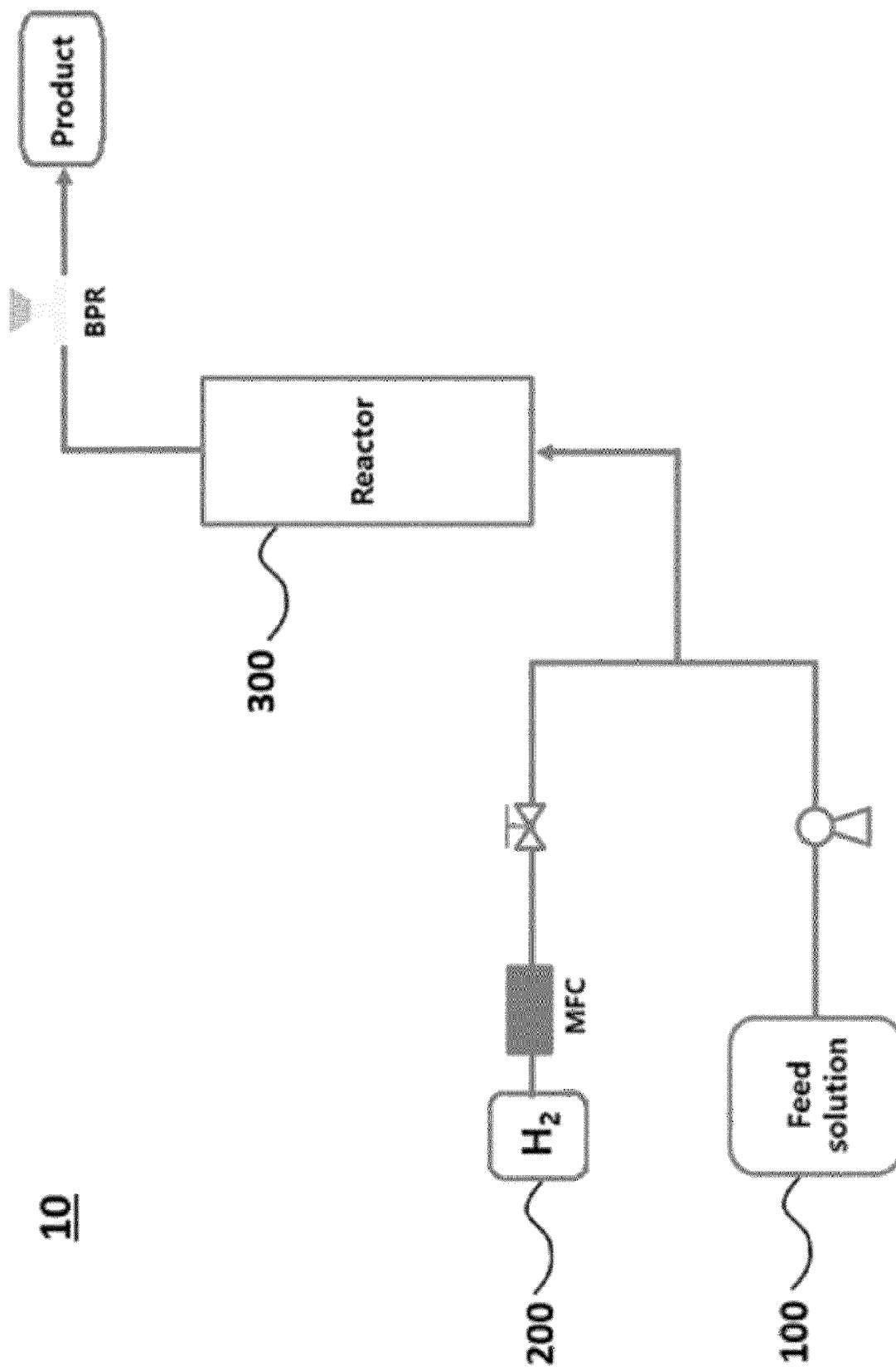
상기 반응부의 압력이 30 내지 100 bar인 것을 특징으로 하는 연속식 테트라하이드로푸란 다이메탄올 제조장치.

- [청구항 11] (a) 루테늄 전구체, 알루미나 및 용매를 혼합하고 교반하여 제1 혼합물을 준비하는 단계; 및
(b) 상기 제1 혼합물에 환원제를 투입하고 반응시켜 루테늄 담지 알루미나 촉매를 포함하는 제2 혼합물을 제조하는 단계;를 포함하는 촉매의 제조방법.
- [청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 촉매가 5-하이드록시메틸푸르푸랄(HMF)을 수소첨가 반응시켜 테트라하이드로푸란 다이메탄올(THFDM)을 제조하는 것에 사용하기 위한 것인, 촉매의 제조방법.
- [청구항 13] 제11항에 있어서,
상기 알루미나가 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.
- [청구항 14] 제11항에 있어서,
단계 (a)의 용매가 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.
- [청구항 15] 제11항에 있어서,
단계 (b)의 환원제가 NaBH_4 를 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.
- [청구항 16] 제11항에 있어서,
상기 촉매의 제조방법이 단계 (b) 이후,
(c) 상기 제2 혼합물에서 상기 촉매를 분리하고 세척하고 건조하는 단계; 및
(d) 건조된 촉매를 180 내지 280 μm 크기의 펠렛으로 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.
- [청구항 17] 제16항에 있어서,
단계 (c)의 세척이 물 및 C1 내지 C4의 알코올로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용하여 수행되는 것을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.

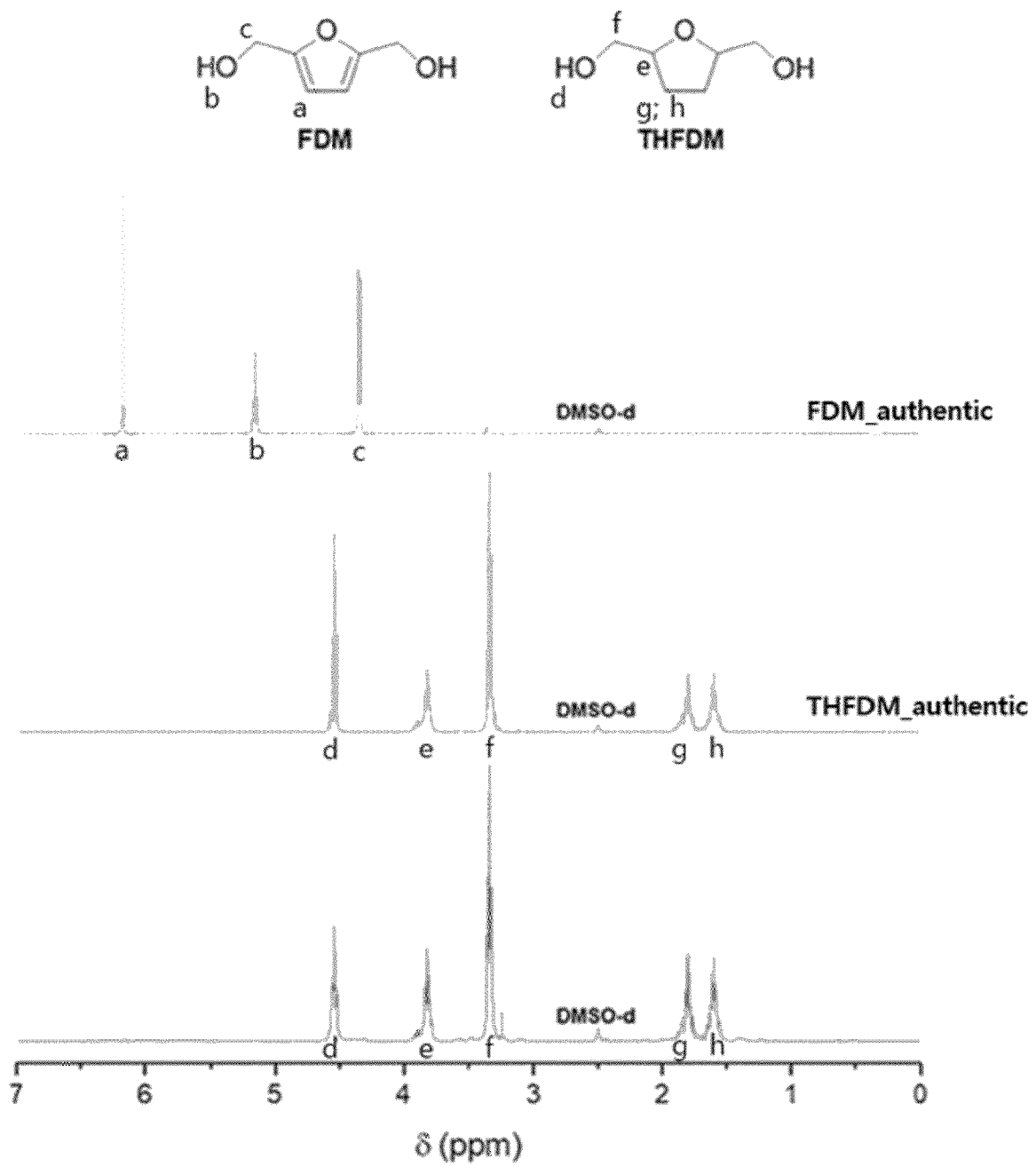
[도1]



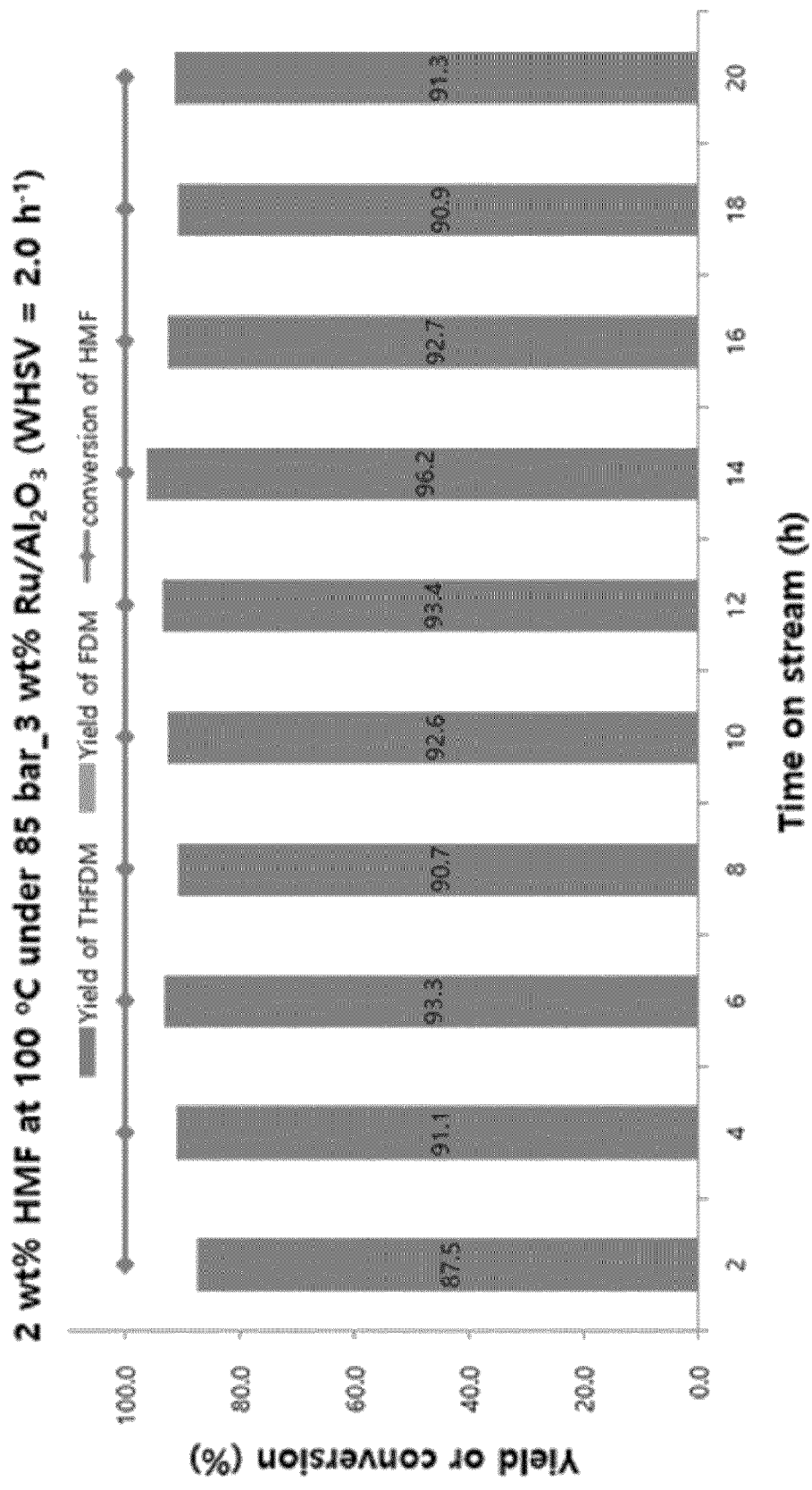
[도2]



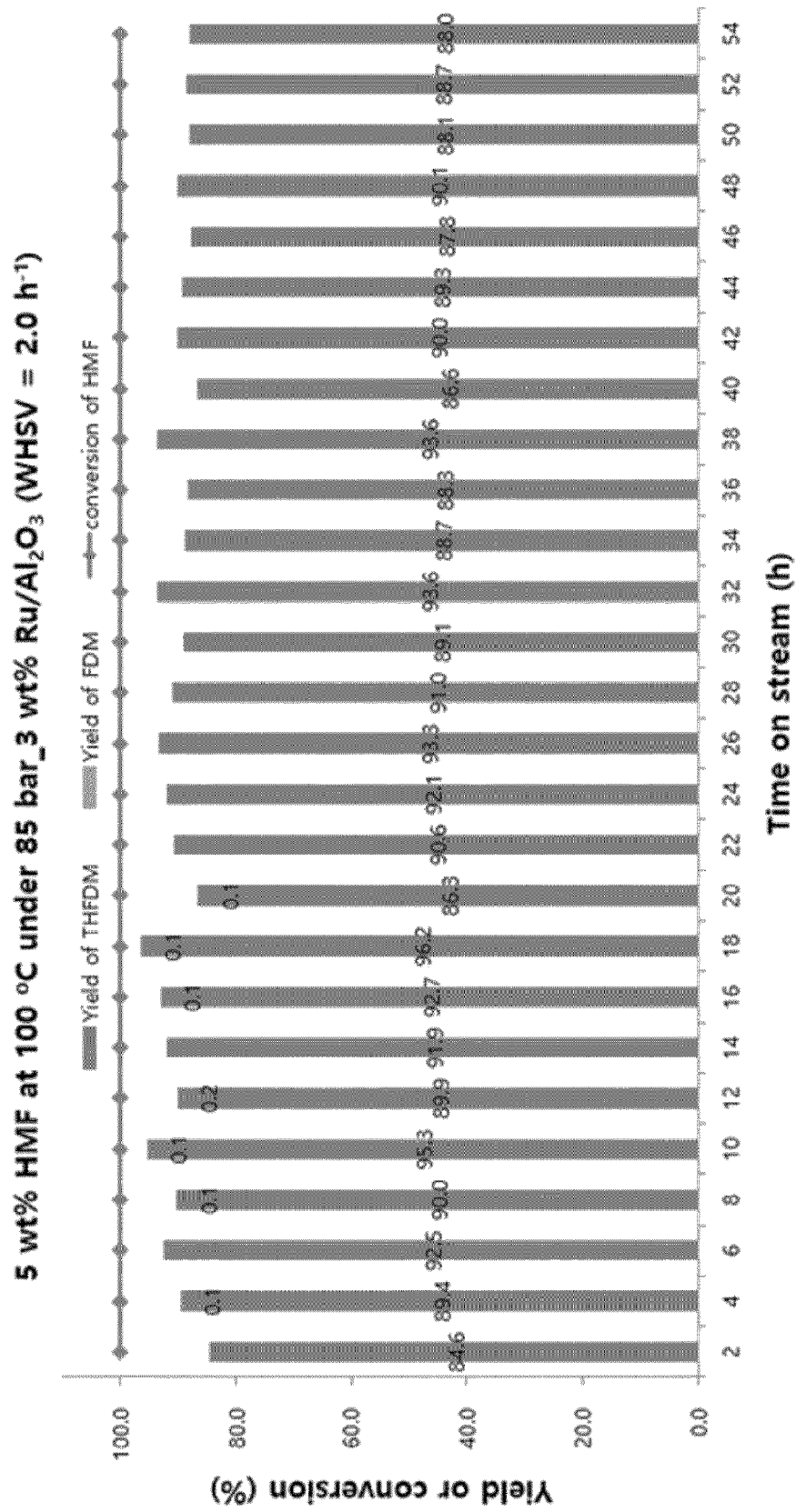
[도3]



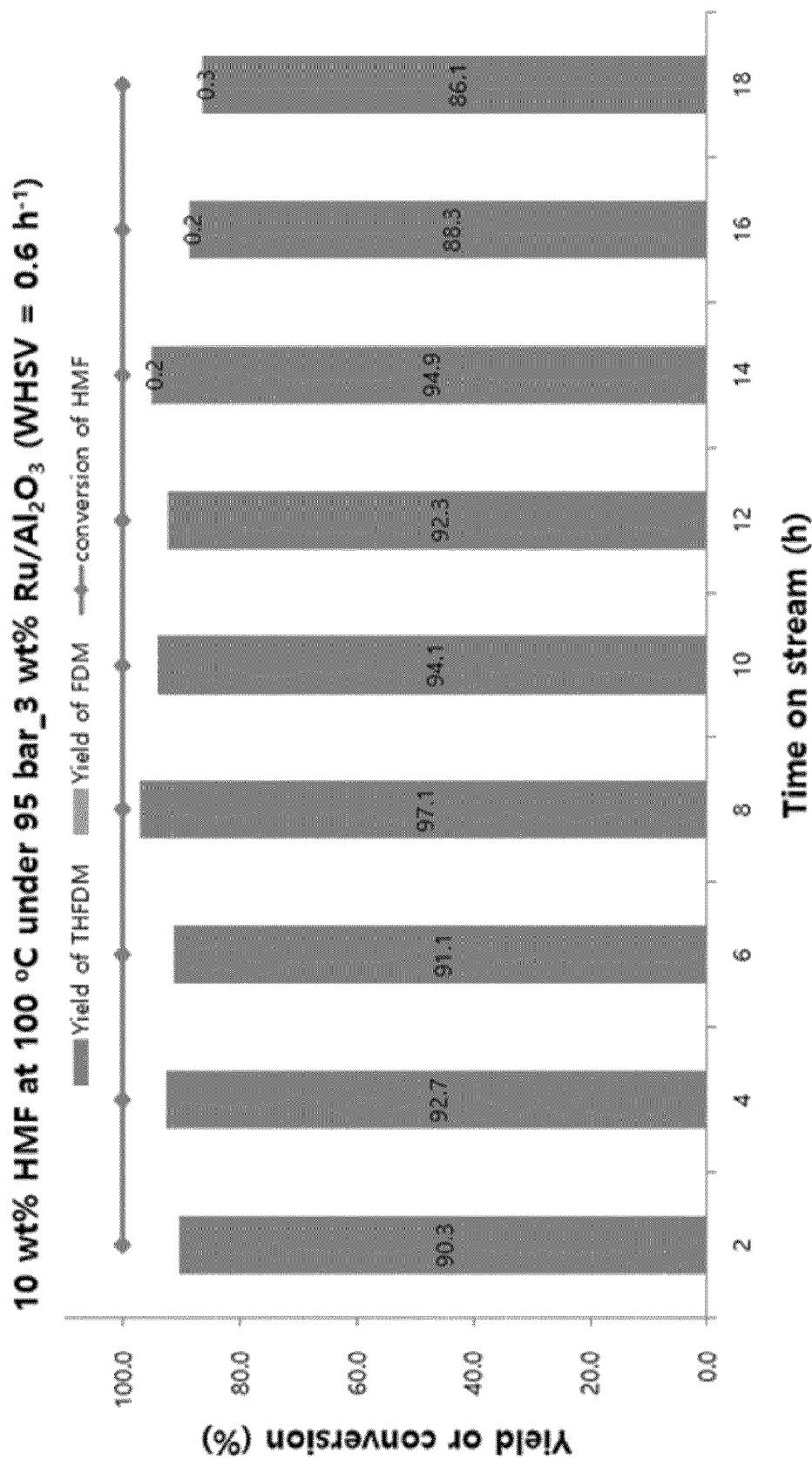
[도4a]



[도4b]



[도4c]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/017454

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**B01J 23/46**(2006.01)i; **B01J 21/04**(2006.01)i; **B01J 37/02**(2006.01)i; **B01J 37/16**(2006.01)i; **B01J 35/40**(2024.01)i;
C07D 307/44(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 23/46(2006.01); B01J 21/04(2006.01); B01J 23/652(2006.01); B01J 8/18(2006.01); C07D 201/08(2006.01);
C07D 307/12(2006.01); C07D 307/42(2006.01); C07D 309/30(2006.01)

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

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

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

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 5-하이드록시메틸푸르푸랄(5-Hydroxymethylfurfural, HMF), 테트라하이드로퓨란 다이메탄올(tetrahydrofuran dimethanol, THFDM), 촉매(catalyst), 알루미나(alumina), 루테늄(ruthenium, Ru), 장치(device)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2023-009300 A (HOKKAIDO UNIV et al.) 19 January 2023 (2023-01-19) See claim 1, and paragraphs [0073], [0074], [0079], [0081], [0086], [0091], [0095] and [0097].	1-10
Y		11-17
Y	KR 10-2023-0071360 A (AJOU UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 23 May 2023 (2023-05-23) See claim 10, and paragraphs [0038], [0040] and [0048].	11-17
A	CN 103228626 A (NETHERLANDS SCIENTIFIC RESEARCH ORGANIZATION (NWO)) 31 July 2013 (2013-07-31) See paragraphs [0031]-[0045].	1-17
A	JP 2014-047149 A (TOHOKU UNIV et al.) 17 March 2014 (2014-03-17) See claims 1, 7 and 8, and paragraphs [0092]-[0094].	1-17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

“D” document cited by the applicant in the international application

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 February 2025

Date of mailing of the international search report

11 February 2025

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/017454

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2017-0031269 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 21 March 2017 (2017-03-21) See claims 1 and 4, and paragraphs [0004], [0005] and [0029].	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2024/017454

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2023-009300	A	19 January 2023	JP	2018-039779	A	15 March 2018
				JP	2022-000429	A	04 January 2022
				JP	6939141	B2	22 September 2021
				JP	7184132	B2	06 December 2022
				JP	7416177	B2	17 January 2024
KR	10-2023-0071360	A	23 May 2023	KR	10-2697807	B1	21 August 2024
				WO	2023-090644	A1	25 May 2023
CN	103228626	A	31 July 2013	BR	112012029996	A2	04 May 2021
				BR	112012029996	B1	26 October 2021
				CA	2800797	A1	01 December 2011
				CA	2800797	C	16 April 2019
				CN	103228626	B	03 August 2016
				EP	2390247	A1	30 November 2011
				EP	2576506	A1	10 April 2013
				EP	2576506	B1	06 March 2019
				ES	2727436	T3	16 October 2019
				JP	2013-531638	A	08 August 2013
				JP	6327853	B2	23 May 2018
				US	2013-0137863	A1	30 May 2013
				US	9199961	B2	01 December 2015
				WO	2011-149339	A1	01 December 2011
JP	2014-047149	A	17 March 2014	JP	6037209	B2	07 December 2016
KR	10-2017-0031269	A	21 March 2017	KR	10-1799932	B1	22 November 2017

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) B01J 23/46(2006.01)i; B01J 21/04(2006.01)i; B01J 37/02(2006.01)i; B01J 37/16(2006.01)i; B01J 35/40(2024.01)i; C07D 307/44(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) B01J 23/46(2006.01); B01J 21/04(2006.01); B01J 23/652(2006.01); B01J 8/18(2006.01); C07D 201/08(2006.01); C07D 307/12(2006.01); C07D 307/42(2006.01); C07D 309/30(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 5-하이드록시메틸푸르푸랄(5-Hydroxymethylfurfural, HMF), 테트라하이드로퓨란 다이메탄올(tetrahydrofuran dimethanol, THFDM), 촉매(catalyst), 알루미나(alumina), 루테늄(ruthenium, Ru), 장치(device)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2023-009300 A (HOKKAIDO UNIV 등) 2023.01.19 청구항 1, 단락 [0073], [0074], [0079], [0081], [0086], [0091], [0095], [0097]	1-10
Y		11-17
Y	KR 10-2023-0071360 A (아주대학교산학협력단) 2023.05.23 청구항 10, 단락 [0038], [0040], [0048]	11-17
A	CN 103228626 A (NETHERLANDS SCIENTIFIC RESEARCH ORGANIZATION (NWO)) 2013.07.31 단락 [0031]-[0045]	1-17
A	JP 2014-047149 A (TOHOKU UNIV 등) 2014.03.17 청구항 1, 7, 8, 단락 [0092]-[0094]	1-17
A	KR 10-2017-0031269 A (한국화학연구원) 2017.03.21 청구항 1, 4, 단락 [0004], [0005], [0029]	1-17
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2025년02월11일(11.02.2025)		국제조사보고서 발송일 2025년02월11일(11.02.2025)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2023-009300 A	2023/01/19	JP 2018-039779 A	2018/03/15
		JP 2022-000429 A	2022/01/04
		JP 6939141 B2	2021/09/22
		JP 7184132 B2	2022/12/06
		JP 7416177 B2	2024/01/17
KR 10-2023-0071360 A	2023/05/23	KR 10-2697807 B1	2024/08/21
		WO 2023-090644 A1	2023/05/25
CN 103228626 A	2013/07/31	BR 112012029996 A2	2021/05/04
		BR 112012029996 B1	2021/10/26
		CA 2800797 A1	2011/12/01
		CA 2800797 C	2019/04/16
		CN 103228626 B	2016/08/03
		EP 2390247 A1	2011/11/30
		EP 2576506 A1	2013/04/10
		EP 2576506 B1	2019/03/06
		ES 2727436 T3	2019/10/16
		JP 2013-531638 A	2013/08/08
		JP 6327853 B2	2018/05/23
		US 2013-0137863 A1	2013/05/30
		US 9199961 B2	2015/12/01
		WO 2011-149339 A1	2011/12/01
JP 2014-047149 A	2014/03/17	JP 6037209 B2	2016/12/07
KR 10-2017-0031269 A	2017/03/21	KR 10-1799932 B1	2017/11/22