



- (51) 국제특허분류: *B01J 31/02* (2006.01) *C07D 307/50* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/001171
- (22) 국제출원일: 2012년 2월 16일 (16.02.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2011-0013826 2011년 2월 16일 (16.02.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 한국생산기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 충청남도 천안시 서북구 입장면 홍천리 35-3, 331-825 Chungcheongnam-do (KR).
- (72) 발명자; 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 조진구 (CHO, Jin-Ku) [KR/KR]; 경기도 용인시 기흥구 보정동 포스힐타운 209 동 701 호, 446-913 Gyeonggi-do (KR). 김상용

(KIM, Sang-Yong) [KR/KR]; 충청남도 천안시 서북구 불당동 현대아이파크 105 동 1502 호, 331-230 Chungcheongnam-do (KR). 이도훈 (LEE, Do-Hoon) [KR/KR]; 서울특별시 서초구 서초 4 동 삼풍아파트 16 동 1503 호, 137-779 Seoul (KR). 김보라 (KIM, Bo Ra) [KR/KR]; 대전광역시 서구 관저동 느리울마을 1206 동 1403 호, 302-243 Daejeon (KR). 정재원 (JUNG, Jae-Won) [KR/KR]; 서울특별시 성북구 석관 1 동 220-24, 136-150 Seoul (KR).

(74) 대리인: 조영현 (CHO, Young Hyun); 서울특별시 강남구 역삼동 725-25 포커스빌딩 3 층, 135-080 Seoul (KR).

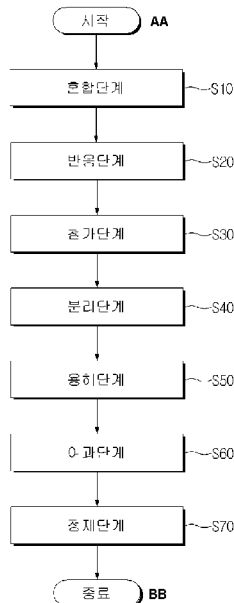
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING 5-CHLOROMETHYL-2-FURFURAL USING GALACTAN DERIVED FROM SEA-WEED IN TWO-COMPONENT PHASE

(54) 발명의 명칭 : 이성분계 상에서 해조류 유래 갈락탄을 이용한 5-클로로메틸-2-푸르푸랄의 제조방법

[Fig. 1]



S10 ... Mixing step
S20 ... Reaction step
S30 ... Addition step
S40 ... Separation step
S50 ... Dissolution step
S60 ... Filtering step
S70 ... Purification step
AA ... Start
BB ... End

(57) Abstract: The present invention relates to an acid catalyst composition for preparing 5-chloromethyl-2-furfural from galactan derived from seaweed, and a method for preparing 5-chloromethyl-2-furfural from galactan derived from seaweed in a two-component phase using the same. The acid catalyst composition for preparing 5-chloromethyl-2-furfural from galactan derived from seaweed comprises an organic solvent and diluted hydrochloric acid, wherein the concentration of the diluted hydrochloric acid is 4-8 N. According to the present invention, 5-chloromethyl-2-furfural, which had been prepared through multiple steps such as pretreatment, saccharification and the like, can be directly converted from galactan derived from seaweed through a simple single step of mixing diluted hydrochloric acid and the organic solvent at an optimum ratio.

(57) 요약서: 본 발명은 해조류 유래 갈락탄으로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하기 위한 산촉매조성물 및 이를 이용하여 이성분계 상에서 해조류 유래 갈락탄으로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하는 방법에 관한 것으로서, 해조류 유래 갈락탄으로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하기 위한 산촉매조성물에 있어서, 유기용매 및 묽은 염산을 포함하여 이루어지며, 상기 묽은 염산의 농도는 4N 내지 8N(노르말)인 것을 특징으로 한다. 본 발명에 의하면, 종래에는 전처리, 당당화과정 등의 다단계 공정을 거쳐야 했던 5-클로로메틸-2-푸르푸랄의 제조공정을, 묽은 염산과 유기용매를 최적의 비율로 혼합함으로써, 이로 인해 간단한 단일공정만으로 해조류 유래 갈락탄로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄로 바로 전환시킬 수 있는 장점이 있다.



SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (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, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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,

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를
접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙
48.2(h))

명세서

발명의 명칭: 이성분계 상에서 해조류 유래 갈락탄을 이용한 5-클로로메틸-2-푸르푸랄의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 해조류 유래 갈락탄으로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하기 위한 산촉매조성물 및 이를 이용하여 이성분계 상에서 해조류 유래 갈락탄으로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하는 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 종래 다단계공정을 거쳐야 했던 것과 달리, 묽은 염산과 유기용매를 최적의 반응조건하에서 사용함으로써, 단일공정으로 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조할 수 있어, 공정비용을 현저히 절감할 수 있는 해조류 유래 갈락탄으로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하기 위한 산촉매조성물 및 이를 이용하여 이성분계 상에서 해조류 유래 갈락탄으로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 현재, 석유자원은 제한된 매장량과 중국 등 신흥 개발도상국의 출현으로 인한 수요 증가로 가격이 급등하고 있고, 가까운 미래에 고갈이 현실화되고 있으며, 재생이 불가능한 자원으로 국제규약에 근거한 막대한 환경비용 부담이 예상되어 세계 각국은 석유자원을 대체하기 위한 많은 노력을 기울이고 있다.
- [3] 이러한 비가역 화석자원을 대체하기 위한 가장 현실적인 대안으로 떠오르고 있는 것이 재생 및 지속사용이 가능한 탄수화물계 바이오매스(biomass)의 활용이다. 이미 미국과 브라질 등 넓은 경작지를 보유하고 있는 나라들을 중심으로 사탕수수과 같은 당분 또는 옥수수와 같은 전분을 출발물질로 하여 단당화 과정(saccharification)과 발효과정(fermentation)을 거쳐 바이오에탄올을 산업적으로 대량 생산하고 있다.
- [4] 탄수화물계 바이오매스는 크게 작물계와, 목질계로 나누어질 수 있으며, 이러한 탄수화물계 바이오매스로부터 얻을 수 있는 탄소원은 작물계 바이오매스 공급자원에서부터 얻을 수 있는 전분 또는 당분과 목질계 바이오매스 공급자원에서부터 얻을 수 있는 셀룰로오스 등을 들 수 있다. 이러한 다당류 물질들은 바이오매스 공급자원의 전처리공정을 통해 얻어지며, 이러한 전처리공정을 통해 얻어진 전분, 당분, 셀룰로오스의 다당류 물질은 가수분해에 의한 단당화과정을 거쳐 6탄당인 글루코오스 또는 프룩토오스로 전환된 후, 생물발효공정 또는 화학촉매공정을 통해 석유 대체 연료 또는 화학제품으로 전환된다.
- [5] 구체적으로, 탄수화물계 바이오스매스 공급원으로부터 원하는 최종 화합물을 얻기 위한 일반적인 제조방법은, (a) 원료물질로부터 다당류 물질인 전분, 당분, 셀룰로오스를 얻기 위한 전처리공정, (b) 글루코오스, 프룩토오스를 얻기 위한

단당화과정, 및 (c) 최종 화합물을 얻기 위한 생물발효 또는 촉매화학공정의 다단계 공정이 요구되며, 이러한 다단계 공정을 거치는 과정에서 수율이 저하되는 문제점이 있다.

- [6] 또한, 작물계 바이오매스 공급원은 식량자원을 활용하기 때문에, 식량자원과 경작지를 공유하는 문제로 인해 국제 곡물가 상승을 야기하고, 경작비용이 유가와 연동되는 경향이 있어, 국제적으로 많은 논쟁에 휩싸여 있다.
- [7] 이러한 문제점을 해결하기 위하여 자연에서 자생적으로 성장하며, 농작물과 경작지를 공유하지 않는 목재, 도시 폐기물 형태의 폐목재나 삼림 곳곳에 흩어져 있는 임산 부산물을 원료로 이용할 수 있어 대량 공급도 가능한 목질계 바이오매스에 대한 관심이 증가하고 있다. 그러나 이러한 목질계 바이오매스의 경우, 전처리과정에서 함유성분의 약 30%를 차지하고 있는 견고한 리그닌을 효율적으로 분리제거하기가 어렵고, 페리그닌의 활용에 대해서도 많은 연구가 필요한 실정이다. 더욱이 목질계 바이오매스의 출발물질인 셀룰로오스는 작물계 바이오매스의 출발물질인 당분이나 전분에 비해 물리화학적으로 안정하여, 전환공정의 난이도가 큰 문제점을 가지고 있다.
- [8] 전술된 문제를 해결하기 위하여 제3세대 바이오매스로서 해양자원이 주목을 받고 있다. 해양자원은 가용 재배면적이 넓고, 담수, 토지, 비료 등의 사용으로 인한 원가상승의 효과가 거의 없으며, 육상 식물에 비해 생장성이 우수하여 단위면적당 생산량이 높다. 또한 리그닌과 같은 제거하기 힘든 성분을 포함하고 있지 않기 때문에 전처리 과정이 매우 용이하다. 따라서, 해양계 바이오매스 자원을 새로운 공급원으로 활용하여 석유 대체 연료 및 화합물을 생산할 수 있는 전환기술의 개발은 탈석유화시대에 중요한 의미를 가질 것으로 기대된다.
- [9] 더욱이 해양계 바이오매스 자원으로서 거대해조류의 주요성분인 아가로오스는 육상식물 내의 셀룰로오스와는 다른 화학구조적 특징을 가지고 있기 때문에 화학적 변형이 용이하다는 사실이 보고된 바 있다.
- [10] 또한, 종래에는 셀룰로오스를 이용하여 5-클로로메틸푸르푸랄을 제조하는 방법이 사용되었는데, 이는 전환반응에 많은 비용이 소요될 뿐만 아니라, 인체에 유해하며, 가압조건 하에서 진한염산을 사용하여야 하기 때문에 공정 상의 위험도가 높고, 강산에 충분히 견딜 수 있는 장비들이 요구된다.
- [11] 따라서, 해조류 유래 갈락탄으로부터 복잡하고 비용이 많이 소요되는 전처리 및 단당화과정을 거치지 않고, 종래보다 온화한 조건으로 용이하게, 순수한 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조할 수 있는 방법에 대한 개발이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [12] 본 발명은 상기 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 종래에는 전처리, 단당화과정 등의 다단계 공정을 거쳐야 했던 5-클로로메틸-2-푸르푸랄의 제조공정을, 묽은 염산과 유기용매를 최적의 비율로 혼합함으로써, 이로 인해

간단한 단일공정만으로 해조류 유래 갈락탄로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄로 바로 전환시킬 수 있는 해조류 유래 갈락탄으로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하기 위한 산촉매조성물 및 이를 이용하여 이성분계 상에서 해조류 유래 갈락탄으로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

- [13] 또한, 식량문제를 야기하지 않는 해조류 유래 갈락탄을 원료물질로 함으로써, 원료비가 상당부분 절감될 뿐만 아니라, 곡물가에 영향을 미치는 문제가 없고, 목질계 바이오매스 자원에 비해 탄수화물 함량이 높고 용이하게 탄수화물을 추출할 수 있는 것을 목적으로 한다.
- [14] 뿐만 아니라, 종래와 달리, 금속촉매없이 산촉매만으로 전환반응이 가능하며, 보다 온화한 조건으로 전환이 가능하여 효율적인 해조류 유래 갈락탄으로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하기 위한 산촉매조성물 및 이를 이용하여 이성분계 상에서 해조류 유래 갈락탄으로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [15] 또한, 전처리 및 단당화공정 등에서 발생하는 폐산 및 폐수의 발생을 방지하고, 에너지소모를 현저히 감소시킬 수 있으며, 묽은 염산을 사용함으로써, 공정상 위험도가 낮고, 친환경적인 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [16] 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 해조류 유래 갈락탄으로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하기 위한 산촉매조성물은, 해조류 유래 갈락탄으로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하기 위한 산촉매조성물에 있어서, 유기용매 및 묽은 염산을 포함하여 이루어지며, 상기 묽은 염산의 농도는 4N 내지 8N(노르말)인 것을 특징으로 한다.
- [17] 상기 유기용매 100중량부에 대하여, 상기 묽은 염산은 30 내지 200중량부를 포함하는 것을 특징으로 하며, 상기 유기용매는 할로젠화 탄화수소계 용매인 것을 특징으로 한다.
- [18] 또한, 상기 할로젠화 탄화수소계 용매는 디클로로메탄(Dichloromethane), 클로로포름(Chloroform), 1,2-디클로로에탄(1,2-Dichloroethane) 또는 1,1,2-트리클로로에탄(1,1,2-Trichloroethane) 중 적어도 하나인 것을 특징으로 한다.
- [19] 또한, 상기 묽은 염산 1L에 대하여, 상기 갈락탄은 10g 내지 300g을 포함하는 것을 특징으로 하며, 상기 갈락탄은 아가로오스를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [20]
- [21] 다음으로, 본 발명에 따른 이성분계 상에서 해조류 유래 갈락탄으로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하는 방법은, 이성분계 상에서 해조류 유래 갈락탄으로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하는 방법에 있어서, 상기 갈락탄, 유기용매 및 묽은 염산을 혼합하여 혼합물을 제조하는 혼합단계; 및

상기 혼합물을 가열하여 반응시켜 반응물을 제조하는 반응단계;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

- [22] 여기에, 상기 반응물에 증류수 및 제 2유기용매를 첨가하는 첨가단계; 상기 반응물에서 감압증류방식으로 유기용매를 제거하는 분리단계; 상기 반응물에 디클로로메탄을 첨가하여 용해시키는 용해단계; 상기 반응물을 실리카 및 활성탄을 통과시켜 여과시키는 여과단계; 및 상기 반응물에서 감압증류방식으로 상기 디클로로메탄을 제거하여 정제된 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하는 정제단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

- [23] 상기 혼합단계에서, 상기 묽은 염산은 상기 유기용매 100중량부에 대하여, 30 내지 200중량부를 포함하는 것을 특징으로 하며, 상기 유기용매는 할로젠화 탄화수소계 용매이며, 상기 할로젠화 탄화수소계 용매는 디클로로메탄(Dichloromethane), 클로로포름(Chloroform), 1,2-디클로로에탄(1,2-Dichloroethane) 또는 1,1,2-트리클로로에탄(1,1,2-Trichloroethane) 중 적어도 하나인 것을 특징으로 한다.

- [24] 또한, 상기 혼합단계에서, 상기 갈락탄은 상기 묽은 염산 1L에 대하여, 10g 내지 300g을 포함하는 것을 특징으로 하며, 상기 반응단계에서, 반응온도는 50 내지 200°C인 것을 특징으로 한다.

- [25] 상기 반응단계는, 상기 혼합물을 교반하여 반응이 이루어지며, 교반속도는 100 내지 400RPM인 것을 특징으로 하며, 상기 첨가단계에서, 상기 유기용매 100중량부에 대하여, 상기 제 2유기용매는 80 내지 120중량부, 상기 증류수는 60 내지 150중량부를 포함하는 것을 특징으로 한다.

- [26] 상기 첨가단계는, 상기 증류수 및 상기 유기용매의 첨가 후, 상기 반응물이 묽은 염산층과 유기용매층으로 분리되는 것을 특징으로 하며, 상기 용해단계에서, 상기 디클로로메탄은 상기 유기용매 100중량부에 대하여, 150 내지 250중량부를 첨가하는 것을 특징으로 한다.

- [27] 또한, 상기 여과단계에서, 여과시간은 4 내지 8시간인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [28] 본 발명에 따르면, 종래에는 전처리, 단당화공정 등의 다단계 공정을 거쳐야 했던 5-클로로메틸-2-푸르푸랄의 제조공정을, 묽은 염산과 유기용매를 최적의 비율로 혼합함으로써, 이로 인해 간단한 단일공정만으로 해조류 유래 갈락탄로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄로 바로 전환시킬 수 있는 장점이 있다.

- [29] 또한, 식량문제를 야기하지 않는 해조류 유래 갈락탄을 원료물질로 함으로써, 원료비가 상당부분 절감될 뿐만 아니라, 곡물가에 영향을 미치는 문제가 없고, 목질계 바이오매스 자원에 비해 탄수화물 함량이 높고 용이하게 탄수화물을 추출할 수 있는 장점이 있다.

- [30] 뿐만 아니라, 종래와 달리, 금속촉매없이 산촉매만으로 전환반응이 가능하며, 보다 온화한 조건으로 전환이 가능하여 효율적인 장점이 있다.
- [31] 또한, 전처리 및 단당화공정 등에서 발생하는 폐산 및 폐수의 발생을 방지하고, 에너지소모를 현저히 감소시킬 수 있으며, 묽은 염산을 사용함으로써, 공정상 위험도가 낮고, 친환경적인 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [32] 도 1은 본 발명에 따른 이성분계 상에서 해조류 유래 갈락탄으로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하는 방법을 순차적으로 나타낸 순서도
- [33] 도 2는 본 발명인 이성분계 상에서 해조류 유래 갈락탄으로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하는 방법에 의해 생성된 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 핵자기공명 분광법(NMR)을 통해 측정한 그래프
- [34] 도 3은 본 발명인 이성분계 상에서 해조류 유래 갈락탄으로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하는 방법에 의해 생성된 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 핵자기공명 분광법(NMR)을 통해 측정한 그래프

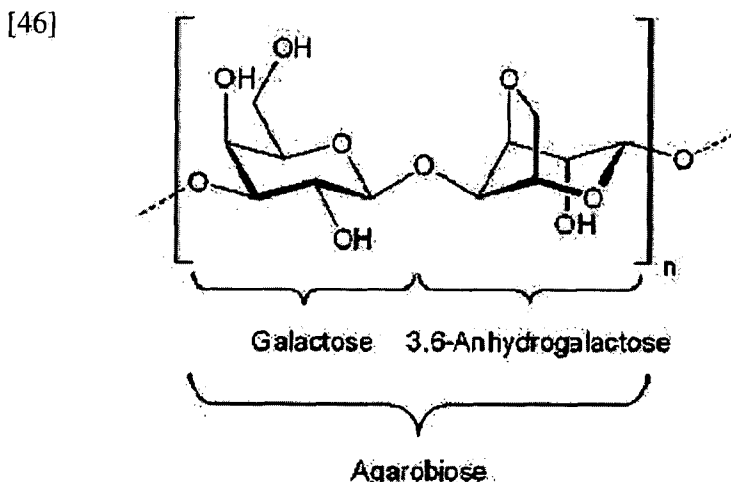
발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [35] 이하, 본 발명에 의한 해조류 유래 갈락탄으로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하기 위한 산촉매조성물 및 이를 이용하여 이성분계 상에서 해조류 유래 갈락탄으로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하는 방법에 대하여 본 발명의 바람직한 하나의 실시형태를 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명한다. 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 더 잘 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시목적만을 위한 것이고, 첨부된 특허청구범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.
- [36] 먼저, 해조류 유래 갈락탄으로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하기 위한 산촉매조성물은, 유기용매 및 묽은 염산을 포함하여 이루어지며, 상기 묽은 염산의 농도는 4N 내지 8N(노르말)인 것을 특징으로 한다.
- [37] 여기서, 상기 유기용매와 묽은 염산은 이성분계 상에서 전환반응에 의해 생성된 최종생성물이 묽은 염산층에서 유기용매층으로 제거됨으로써, 리샤틀리에 법칙에 의해 5-클로로메틸-2-푸르푸랄이 생성되는 방향으로 지속되게 하기 위한 역할을 한다.
- [38] 즉, 갈락탄에 유기용매 및 묽은 염산을 최적의 함량으로 가함으로써, 전환반응이 일어나며, 이러한 전환반응을 통해 직접적으로 5-클로로메틸-2-푸르푸랄이 생성된다.
- [39] 또한, 상기 묽은 염산의 농도는 4N 내지 8N인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 5N 내지 7N, 가장 바람직하게는 6N인 것이 효과적이다. 4N미만인 경우에는 충분한 전환반응이 일어나지 않아 수율이 현저히 저하되는 문제가 있으며, 8N를 초과하는 경우에는 염산의 함량이 높아 공정상 위험도가 높을 뿐만 아니라, 강산에 견디기 위한 장비들이 요구되어 비경제적이며, 친환경성

또한 저하되는 문제가 있다.

- [40] 또한, 상기 묶은 염산과 상기 유기용매의 함량비율은, 상기 유기용매 100중량부에 대하여, 상기 묶은 염산이 30 내지 200중량부 포함되는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 60 내지 100중량부 포함되는 것이 가장 효과적이다. 30중량부 미만이거나 200중량부를 초과하는 경우에는 이성분계 전환반응이 효과적으로 이루어지지 못 하므로, 전반적인 수율이 현저히 떨어지는 문제가 있다.
- [41] 수차례의 실험결과, 상기 함량비율 범위내일 경우에 현저히 우수한 수율을 나타내었다.
- [42] 상기 유기용매는 할로젠화 탄화수소계 용매인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 상기 할로젠화 탄화수소계 용매는 디클로로메탄(Dichloromethane), 클로로포름(Chloroform), 1,2-디클로로에탄(1,2-Dichloroethane) 또는 1,1,2-트리클로로에탄(1,1,2-Trichloroethane) 중 적어도 하나인 것이 효과적이다. 수차례의 실험을 통해, 본 발명의 전환반응성 및 수율을 극대화시키기 위해 상기 유기용매가 최적화된 물질인 것으로 확인하였다.
- [43] 또한, 상기 묶은 염산 1L에 대하여, 상기 갈락탄은 10g 내지 300g을 포함하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 100g 내지 200g을 포함하는 것이 효과적이다. 이는 묶은 염산과 갈락탄의 함량비율을 한정한 것으로, 상기 함량비율 범위를 벗어나는 경우에는 전환율이 저하됨으로써, 전반적인 수율이 현저히 떨어지는 문제가 있다.
- [44] 상기 갈락탄은 아가로오스를 포함하여 이루어지며, 아가로오스의 화학구조는 이하 화학식 1과 같다.

[45] [화학식 1]



- [47] 보다 상세하게는, 상기 아가로오스는 락토오스(Galactose)와 3,6-무수 갈라타오스(3,6-Anhydrogalactose)로 이루어진 이당류 분자인 아가로바이오스(Agarobiose)을 단위분자로 하는 선형고분자이다.

- [48] 본 발명에 사용되는 해조류는 바람직하게는 거대 해조류로서, 해양에 서식하며, 갈락탄을 포함하는 것이라면 제한없이 사용될 수 있다.
- [49] 상기 해조류의 예로서는 우뚝가사리, 김, 코토니, 개도박, 둥근돌김, 개우무, 새발, 참풀가사리, 꼬시래기, 진두발, 참도박, 가시우무, 비단풀, 단박, 돌가사리, 석목, 지누아리 등을 들 수 있다.
- [50] 상기 해조류로부터 갈락탄을 추출하는 방법으로는, 해당 기술분야에서 사용되는 방법이라면 제한 없이 사용할 수 있으나, 본 발명에서는, 해조류를 알칼리 수용액에 일정시간 침지시킨 후 물로 세척하고, 상기 세척된 해조류를 H_2 , SO_4 , HCl , HBr , HNO_3 , CH_3COOH , $HCOOH$, $HClO_4$ (perchloric acid), H_3PO_4 , PTSA(para-toluene sulfonic acid) 중 어느 하나의 산성약품으로 이루어진 추출용매에 일정시간 침지시켜 아가(agar), 카라기난, 알긴산 성분을 추출하는 방법을 사용하는 것이 가장 효과적이다.
- [51] 또한, 화학조성의 측면에서 거대 해조류로부터 간단한 전처리공정을 통해 얻어질 수 있는 갈락탄의 양은 *Gelidium*, *Gracilaria* 등 일부 홍조류의 경우 전체 성분의 최대 약 50 내지 60%에 이른다고 알려져 있으며, 나머지 주요 구성성분으로는 셀룰로오스 섬유소인 글루칸이 약 10 내지 20%, 단백질인 10 내지 20%, 지질과 회분이 약 5 내지 15% 존재하나, 이들은 추출과정 등에서 손쉽게 제거가 가능하다.
- [52] 이처럼 아가로오스 등으로 대표되는 갈락탄은 분자 내 수소결합을 통해 결정형을 이루어 용해도가 매우 낮은 셀룰로오스와는 달리, 무정형의 고분자 물질로서 극성 용매 상에서 용해도가 우수하고, 구체적으로, 아가는 80 °C 정도로 가열된 물이나 알코올 등 친수성 유기용매 상에서 용해될 수 있다. 이러한 용해도 특성은 효율적인 화학전환반응을 위해서 반드시 요구되는 요소로 본 발명에서 매우 중요한 의미를 가진다.
- [53] 즉, 상기와 같은 본 발명의 해조류 유래 갈락탄으로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하기 위한 산촉매조성물은, 수차례의 실험을 통해, 해조류 유래 갈락탄으로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 바로 전환시킬 수 있는 반응을 가장 효율적으로 수행할 수 있도록 구성되었다.
- [54] 다음으로, 도 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 이성분계 상에서 해조류 유래 갈락탄으로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하는 방법은, 혼합단계(S10), 반응단계(S20), 첨가단계(S30), 분리단계(S40), 용해단계(S50), 여과단계(S60) 및 정제단계(S70)를 포함하여 이루어진다.
- [55] 여기서, 혼합단계(S10)는 상기 갈락탄, 유기용매 및 묽은 염산을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계이다. 이는 반응에 용이하도록 유기용매와 묽은 염산을 효과적으로 혼합하는 공정이다.
- [56] 상기 혼합단계(S10)에서는 교반을 통해 혼합하는 것이 효과적이다.
- [57] 또한, 상기 혼합단계(S10)에서, 상기 유기용매는 할로젠화 탄화수소계 용매이며, 상기 할로젠화 탄화수소계 용매는

디클로로메탄(Dichloromethane), 클로로포름(Chloroform), 1,2-디클로로에탄(1,2-Dichloroethane) 또는 1,1,2-트리클로로에탄(1,1,2-Trichloroethane) 중 적어도 하나인 것이 바람직하다. 이에 대한 내용은 상기에서 설명한 바와 같다.

- [58] 또한, 상기 혼합단계(S10)에서, 상기 묽은 염산은 상기 유기용매 100중량부에 대하여, 30 내지 200중량부를 포함하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 60 내지 100중량부를 포함하는 것이 효과적이다. 이에 대한 내용은 상기에서 설명한 바와 같다.
- [59] 또한, 상기 혼합단계(S10)에서, 상기 갈락탄은 상기 묽은 염산 1L에 대하여, 10g 내지 300g을 포함하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 100g 내지 200g을 포함하는 것이 효과적이다. 이에 대한 내용 또한 상기에서 설명한 바와 같다.
- [60] 다음으로, 반응단계(S20)는 상기 혼합물을 가열하여 반응시켜 반응물을 제조하는 단계이다. 이는 산촉매에 의한 전환반응에 의해 최종생성물인 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하는 공정이다.
- [61] 상기 반응단계(S20)는 혼합물을 가열한 후에, 교반을 통해 반응을 진행시키는 것이 바람직하다.
- [62] 여기서, 교반은 교반기를 이용하는 것이 효과적이며, 교반속도는 100 내지 400RPM인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 200 내지 300RPM인 것이 효과적이다. 100RPM미만인 경우에는 교반이 충분히 되지 못 하며, 반응성이 떨어지는 문제가 있으며, 400RPM을 초과하는 경우에는 경제성이 떨어질 뿐만 아니라, 반응속도를 과도하게 높임으로써, 오히려 부산물이 많이 발생하여 수율이 저하되는 문제가 있다.
- [63] 또한, 반응온도는 50 내지 200°C인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 70 내지 120°C, 가장 바람직하게는 100°C인 것이 효과적이다. 50°C미만인 경우에는 충분한 열이 가해지지 않아 반응이 잘 일어나지 못 하여 전환율이 현저히 저하되는 문제가 있으며, 200°C를 초과하는 경우에는 휴민(Humin) 등의 부산물이 많이 생성되어 수율이 현저히 감소하는 문제가 있다.
- [64] 상기 반응단계(S20)에서, 혼합물이 반응을 거쳐 제조되는 반응물은 부산물이 포함된 5-클로로메틸-2-푸르푸랄이다. 이를 그대로 활용할 수 있으나, 보다 효과적으로 사용하기 위해 불순물을 제거하여 정제된 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하기 위해서는 이하의 공정이 필요하다.
- [65] 이러한 본 발명의 전환반응 메커니즘을 살펴보면, 우선 아가로오스 분자 내의 산소원자 위로 H^+ 이 결합하여 양이온으로 활성화된 후 아가로오스 분자 내의 전자들이 이동하며 반응이 시작된다. 이때 전자들의 이동에 의해 분자 내의 화학결합이 동시 다발적으로 끊어지거나 재생성되는 상황이 발생하며, 이로 인해 반응용액 내에는 평형관계를 갖는 수많은 중간체가 존재하게 된다.
- [66] 반응시간이 지남에 따라 탈수과정에 의해 평형상태가 깨지면서 열역학적으로 가장 안정한 화학구조를 갖는 푸르푸랄 형태의 물질로 전환이 이루어지게 되고,

주위에 존재하는 클로라이드 이온에 의한 치환반응이 추가로 발생하게 되어 5-클로로메틸-2-푸르푸랄이 최종 생성물로 얻어지게 된다.

[67] 이러한 일련의 전환반응과정은 묽은 염산층에서 발생되는데, 최종 생성물인 5-클로로메틸-2-푸르푸랄은 소수성이 강하여 유기용매층으로 이동하게 된다. 이처럼 생성물이 실시간으로 묽은 염산층으로부터 제거됨으로써 르샤틀리에 법칙에 의해 5-클로로메틸-2-푸르푸랄이 생성되는 방향으로 전환반응이 지속적으로 진행되게 된다.

[68] 아가는 셀룰로오스와 달리 화학구조상 고리변형(ring strain)이 큰 3,6-무수 갈락토오스로 인해 산성조건 하에서 보다 민감하게 반응하며, 아가로오스간의 연결이 일반적인 C1-C4 연결이 아닌 C1-C3로 되어있어 중간체의 화학구조도 다를 것으로 예상되어 목질계 바이오매스 유래 출발물질인 셀룰로오스보다 훨씬 온화한 산성조건 하에서도 전환반응이 진행될 수 있는 장점이 있다.

[69] 다음으로, 첨가단계(S30)는 상기 반응물에 증류수 및 제 2유기용매를 첨가하는 단계이다. 이는 이성분계상에서 층을 분리하여 분별하기 위해 증류수 및 제 2유기용매를 첨가하는 공정이다.

[70] 상기 첨가단계(S30)에서, 상기 유기용매 100중량부에 대하여, 상기 제 2유기용매는 80 내지 120중량부, 상기 증류수는 60 내지 150중량부를 포함하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 상기 제 2유기용매는 95 내지 105중량부, 상기 증류수는 90 내지 110중량부를 포함하는 것이 효과적이다. 상기 함량비율을 벗어나는 경우에는 오히려 정제효과가 저하되며, 최종생성물인 5-클로로메틸-2-푸르푸랄의 품질이 저하되는 문제가 있다.

[71] 또한, 첨가단계(S30)는 상기 증류수 및 상기 유기용매의 첨가 후, 상기 반응물이 묽은 염산층과 유기용매층으로 분리되는 것을 특징으로 한다. 이는 유기용매를 효과적으로 제거하기 위한 공정이다.

[72] 첨가단계(S30)의 온도는 10 내지 30°C인 것이 바람직하다. 이는 반응단계(S20)에서의 온도를 냉각시킴으로써, 반응을 종결시키고, 최종생성물의 분리를 용이하게 하기 위함이다.

[73] 첨가단계(S30)는 유기용매를 제거하기 위해 이루어지나, 이를 통해 묽은 염산층에 다시 유기용매를 첨가하여 추가전환반응을 일으키는 복수반응공정으로 활용할 수도 있다.

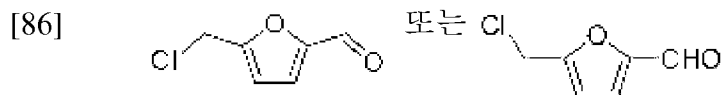
[74] 다음으로, 분리단계(S40)는 상기 반응물에서 감압증류방식으로 유기용매를 제거하는 단계이다. 이는 첨가단계(S30)를 통해 분리된 유기용매층을 최종생성물의 손상없이 제거하기 위한 공정이다.

[75] 상기 분리단계(S40)는 상기 첨가단계(S30)에 의해 분리된 유기용매층의 용매를 감압하에서 증류시킴으로써, 제거하는 것이 바람직하다.

[76] 또한, 용해단계(S50)는 상기 반응물에 디클로로메탄을 첨가하여 용해시키는 단계이다. 이는 용매를 제거하고 남은 생성물을 효과적으로 제거하기 위해 디클로로메탄을 첨가하여 용해시키는 공정이다.

- [77] 상기 용해단계(S50)에서, 상기 디클로로메탄은 상기 유기용매 100중량부에 대하여, 150 내지 250중량부를 첨가하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 200중량부를 첨가하는 것이 효과적이다. 150중량부 미만인 경우에는 생성물을 충분히 용해시키기 어려운 문제가 있으며, 250중량부를 초과하는 경우에는 과도한 양으로 차후에 디클로로메탄을 다시 제거하기 어려우며, 비경제적인 문제가 있다.
- [78] 다음으로, 여과단계(S60)는 상기 반응물을 실리카 및 활성탄을 통과시켜 여과시키는 단계이다. 이는 용해단계(S50)를 거친 반응물에 포함된 불순물을 추가로 제거하는 여과공정이다.
- [79] 용해단계(S50)를 거친 반응물은 용액형태이므로, 이를 실리카와 활성탄을 차례로 통과시킴으로써, 불순물들이 실리카 및 활성탄에 흡착됨으로써 효과적으로 제거된다.
- [80] 여기서, 상기 활성탄은 상기 유기용매 100중량부에 대하여, 0.5 내지 2중량부를 첨가시키는 것이 여과효율이 가장 높으므로 바람직하다.
- [81] 또한, 상기 여과단계(S60)에서, 여과시간은 4 내지 8시간인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 5.5 내지 6.5시간인 것이 효과적이다. 4시간미만인 경우에는 불순물이 충분히 여과되기 어려운 문제가 있으며, 8시간을 초과하는 경우에는 경제성이 떨어지는 문제가 있다.
- [82] 마지막으로, 정제단계(S70)는 상기 반응물에서 감압증류방식으로 상기 디클로로메탄을 제거하여 정제된 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하는 단계이다. 이는 용해단계(S50)에서 첨가된 디클로로메탄을 제거하여 최종적으로 순도높은 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하는 공정이다.
- [83] 상기 분리단계(S40)에서와 같이, 상기 정제단계(S70)에서는 감압하에서 클로로메탄을 증류시킴으로써 제거하는 것이 효과적이다. 이는 최종생성물인 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제거하거나 손상시키지 않으면서, 클로로메탄만을 효과적으로 제거할 수 있다.
- [84] 상기 본 발명에 의해 얻어진 5-클로로메틸-2-푸르푸랄의 화학구조는 이하 화학식 2와 같다.

[85] [화학식 2]



- [87] 5-클로로메틸-2-푸르푸랄은 차세대 바이오연료로서 주목받고 있는 5-에톡시메틸-5-푸르푸랄 (5-Ethoxymethyl-2-furfural, EMF)와 2,5-디메틸퓨란(2,5-Dimethylfuran, DMF)의 전구체 물질임과 동시에 석유화학 대체 화합물로서 기존의 테레프탈산(Terephthalic acid, TPA)의 대체가능물질로 알려진 2,5-Furan dicarboxylic acid (FDCA)의 전구체 물질이며, 디포밀화 반응을 통해 또 다른 플랫폼 화합물인 레블리닉산(Levulinic acid)으로의 전환 또한

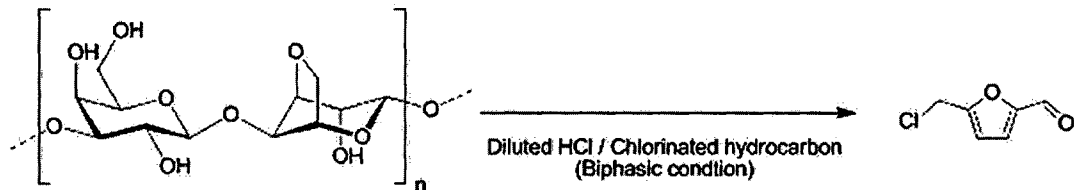
가능하여, 다양한 분야에서 효과적으로 사용될 수 있는 유용한 물질이다.

- [88] 또한, 상기 본 발명의 이성분계 상에서 해조류 유래 갈락탄으로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하는 방법의 전환반응, 즉, 출발물질로 대표적인 갈락탄인 아가로오스를 이용하여, 묽은 염산과 할로젠 유기용매의 이성분계 상에서 별도의 금속촉매 도움없이 산촉매 전환반응조건으로 단일공정에 의하여 목적물질인 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 얻는 과정을 이하 반응식 1에서 간략히 나타내었다.

[89]

[90] [반응식 1]

[91]



[92]

발명의 실시를 위한 형태

- [93] 이하에서는 본 발명의 해조류 유래 갈락탄으로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하기 위한 산촉매조성물 및 이를 이용하여 이성분계 상에서 해조류 유래 갈락탄으로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하는 방법의 우수성을 입증하기 위한 실험결과를 살펴본다.
- [94] 본 발명을 이용한 실시예 1 내지 4와 본 발명의 방식을 셀룰로오스에 적용한 비교예 1 내지 2를 통해 5-클로로메틸-2-푸르푸랄의 생산수율을 비교하였다.

[95]

[96] 실시예 1

- [97] 1 L 반응기에 아가로오스 10 g, 1,1,2-트리클로로에탄 50 mL, 진한 염산 25 mL, 증류수 25 mL를 넣고 screw cap을 닫고 교반한다. 온도를 서서히 올려 90 °C 까지 가열한 후 200 rpm 으로 교반하며 1시간 동안 반응을 진행시킨다. 이 때 반응 개시 30분 후 반응용액이 연한 노란색에서 진한 갈색으로 색이 변한다. 반응 종결 후 반응용액을 실온으로 냉각하고 증류수(50 mL)와 1,1,2-트리클로로에탄(50 mL)을 가한 다음 분별깔대기로 옮겨 묽은 염산층과 유기용매층으로 분리하고, 유기용매층의 용매를 감압 하에 증류하여 제거한다. 용매를 제거하고 남은 생성물은 디클로로메탄(약 100 mL)에 녹여 실리카를 통과시킨 후 활성탄 1 g을 넣고 6시간동안 놓아둔다. 최종적으로 활성탄을 여과한 후 디클로로메탄을 감압 하에 증류하여 3.84 g의 5-클로로메틸-2-푸르푸랄(CMF)을 얻었다.

[98]

[99] 실시예 2 (유기용매 3배 사용)

- [100] 1 L 반응기에 아가로오스 10 g, 1,1,2-트리클로로에탄 150 mL, 진한 염산 25 mL,

중류수 25 mL를 넣고 실시예 1과 같은 방법으로 전환반응과 workup을 수행하여 4.32 g의 CMF를 얻었다.

[101]

[102] 실시예 3 (유기용매 3회 반복사용)

[103] 1 L 반응기에 아가로오스 10 g, 1,1,2-트리클로로에탄 50 mL, 진한 염산 25 mL, 중류수 25 mL를 넣고 실시예 1과 같은 방법으로 전환반응을 수행하였다. 반응 종결 후 회석 과정없이 분별깔대기로 유기용매층을 분리하고 묽은 염산층은 다시 반응기로 옮겨 1,1,2-트리클로로에탄 50 mL를 넣고 전환반응을 추가로 2차례 더 반복 수행하였다. 각 전환반응을 통해 분리된 유기용매층을 모아 실시예 1과 같은 방법으로 workup을 수행하여 3.40 g의 CMF를 얻었다.

[104]

[105] 실시예 4 (20 %의 아가로오스 사용)

[106] 1 L 반응기에 아가로오스 20 g, 1,1,2-트리클로로에탄 50 mL, 진한 염산 25 mL, 중류수 25 mL를 넣고 실시예 1과 같은 방법으로 전환반응과 workup을 수행하여 6.28 g의 CMF를 얻었다.

[107]

[108] 비교예 1 (아가로오스 대신 셀룰로오스 사용)

[109] 1 L 유리병에 셀룰로오스 10 g, 1,1,2-트리클로로에탄 50 mL, 진한 염산 25 mL, 중류수 25 mL를 넣고 실시예 1과 같은 방법으로 전환반응과 workup을 수행하여 100 mg 미만의 CMF를 얻었다.

[110]

[111] 비교예 2 (소량(1 %, wt/V)의 아가로오스 사용)

[112] 1 L 반응기에 아가로오스 1 g, 1,1,2-트리클로로에탄 50 mL, 진한 염산 25 mL, 중류수 25 mL를 넣고 실시예 1과 같은 방법으로 전환반응과 workup을 수행하여 340 mg의 CMF를 얻었다.

[113] 상기 실험결과는 이하 <표 1>에 나타나 있다.

[114] 표 1

[Table 1]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 2
CMF 생성량	3.84g	4.32g	3.40g	6.28g	100mg 미만	340mg

[115]

[116] 상기 <표 1>에 나타난 바와 같이, 본 발명에 의한 실시예 1 내지 4의 경우에는 최종생성물인 5-클로로메틸-2-푸르푸랄의 생성량이, 본 발명에서 벗어난 비교예 1 내지 2에 비해, 10배이상 현저히 많은 것을 알 수 있다.

[117] 따라서, 본 발명의 제조방법에 의하는 것의 수율이 종래에 비해 월등히 우수함을 알 수 있다.

[118] 또한, 상기 본 발명의 실시예 1을 통해 얻어진 생성물을 핵자기공명 분광법(NMR)을 통해 확인한 그래프가 도 2 및 도 3에 나타나있다. 이를 통해, 본 발명에서 5-클로로메틸-2-푸르푸랄이 명확히 생성되었음을 알 수 있다.

[119]

[120] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예를 설명하였으나, 본 발명은 다양한 변화와 변경 및 균등물을 사용할 수 있다. 본 발명은 상기 실시예를 적절히 변형하여 동일하게 응용할 수 있음이 명확하다. 따라서 상기 기재 내용은 하기 특허청구범위의 한계에 의해 정해지는 본 발명의 범위를 한정하는 것이 아니다.

산업상 이용가능성

[121] 본 발명은 묶은 염산과 유기용매를 최적의 반응조건하에서 사용함으로써, 단일공정으로 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조할 수 있어, 공정비용을 현저히 절감할 수 있는 해조류 유래 갈락탄으로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하기 위한 산촉매조성물 및 이를 이용하여 이성분계 상에서 해조류 유래 갈락탄으로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하는 방법에 관한 것으로, 산업상 이용이 가능하다.

청구범위

- [청구항 1] 해조류 유래 갈락탄으로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하기 위한 산촉매조성물에 있어서,
유기용매 및 묽은 염산을 포함하여 이루어지며,
상기 묽은 염산의 농도는 4N 내지 8N(노르말)인 것을 특징으로 하는 해조류 유래 갈락탄으로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하기 위한 산촉매조성물
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 유기용매 100중량부에 대하여, 상기 묽은 염산은 30 내지 200중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 해조류 유래 갈락탄으로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하기 위한 산촉매조성물
- [청구항 3] 제 1항에 있어서,
상기 유기용매는 할로젠화 탄화수소계 용매인 것을 특징으로 하는 해조류 유래 갈락탄으로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하기 위한 산촉매조성물
- [청구항 4] 제 3항에 있어서,
상기 할로젠화 탄화수소계 용매는
디클로로메탄(Dichloromethane), 클로로포름(Chloroform), 1,2-디클로로에탄(1,2-Dichloroethane) 또는 1,1,2-트리클로로에탄(1,1,2-Trichloroethane) 중 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 해조류 유래 갈락탄으로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하기 위한 산촉매조성물
- [청구항 5] 제 1항에 있어서,
상기 묽은 염산 1L에 대하여, 상기 갈락탄은 10g 내지 300g을 포함하는 것을 특징으로 하는 해조류 유래 갈락탄으로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하기 위한 산촉매조성물
- [청구항 6] 제 1항에 있어서,
상기 갈락탄은 아가로오스를 포함하는 것을 특징으로 하는 해조류 유래 갈락탄으로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하기 위한 산촉매조성물
- [청구항 7] 이성분계 상에서 해조류 유래 갈락탄으로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하는 방법에 있어서,
상기 갈락탄, 유기용매 및 묽은 염산을 혼합하여 혼합물을 제조하는 혼합단계; 및
상기 혼합물을 가열하여 반응시켜 반응물을 제조하는 반응단계;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 이성분계 상에서 해조류

[청구항 8]

유래 갈락탄으로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하는 방법 제 7항에 있어서,
 상기 반응물에 증류수 및 제 2유기용매를 첨가하는 첨가단계;
 상기 반응물에서 감압증류방식으로 유기용매를 제거하는 분리단계;
 상기 반응물에 디클로로메탄을 첨가하여 용해시키는 용해단계;
 상기 반응물을 실리카 및 활성탄을 통과시켜 여과시키는 여과단계; 및
 상기 반응물에서 감압증류방식으로 상기 디클로로메탄을 제거하여 정제된 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하는 정제단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 이성분계 상에서 해조류 유래 갈락탄으로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하는 방법

[청구항 9]

제 7항에 있어서,
 상기 혼합단계에서, 상기 묽은 염산은 상기 유기용매 100중량부에 대하여, 30 내지 200중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 이성분계 상에서 해조류 유래 갈락탄으로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하는 방법

[청구항 10]

제 7항에 있어서,
 상기 혼합단계에서, 상기 유기용매는 할로젠화 탄화수소계 용매이며, 상기 할로젠화 탄화수소계 용매는 디클로로메탄(Dichloromethane), 클로로포름(Chloroform), 1,2-디클로로에탄(1,2-Dichloroethane) 또는 1,1,2-트리클로로에탄(1,1,2-Trichloroethane) 중 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 이성분계 상에서 해조류 유래 갈락탄으로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하는 방법

[청구항 11]

제 7항에 있어서,
 상기 혼합단계에서, 상기 갈락탄은 상기 묽은 염산 1L에 대하여, 10g 내지 300g을 포함하는 것을 특징으로 하는 이성분계 상에서 해조류 유래 갈락탄으로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하는 방법

[청구항 12]

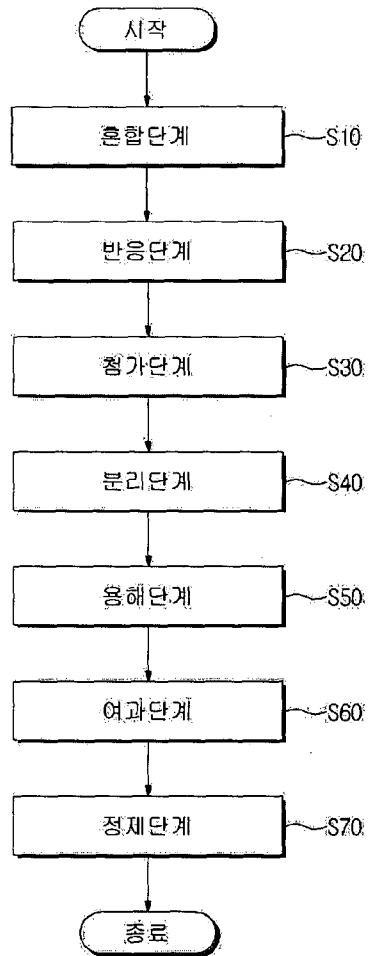
제 7항에 있어서,
 상기 반응단계에서, 반응온도는 50 내지 200°C인 것을 특징으로 하는 이성분계 상에서 해조류 유래 갈락탄으로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하는 방법

[청구항 13]

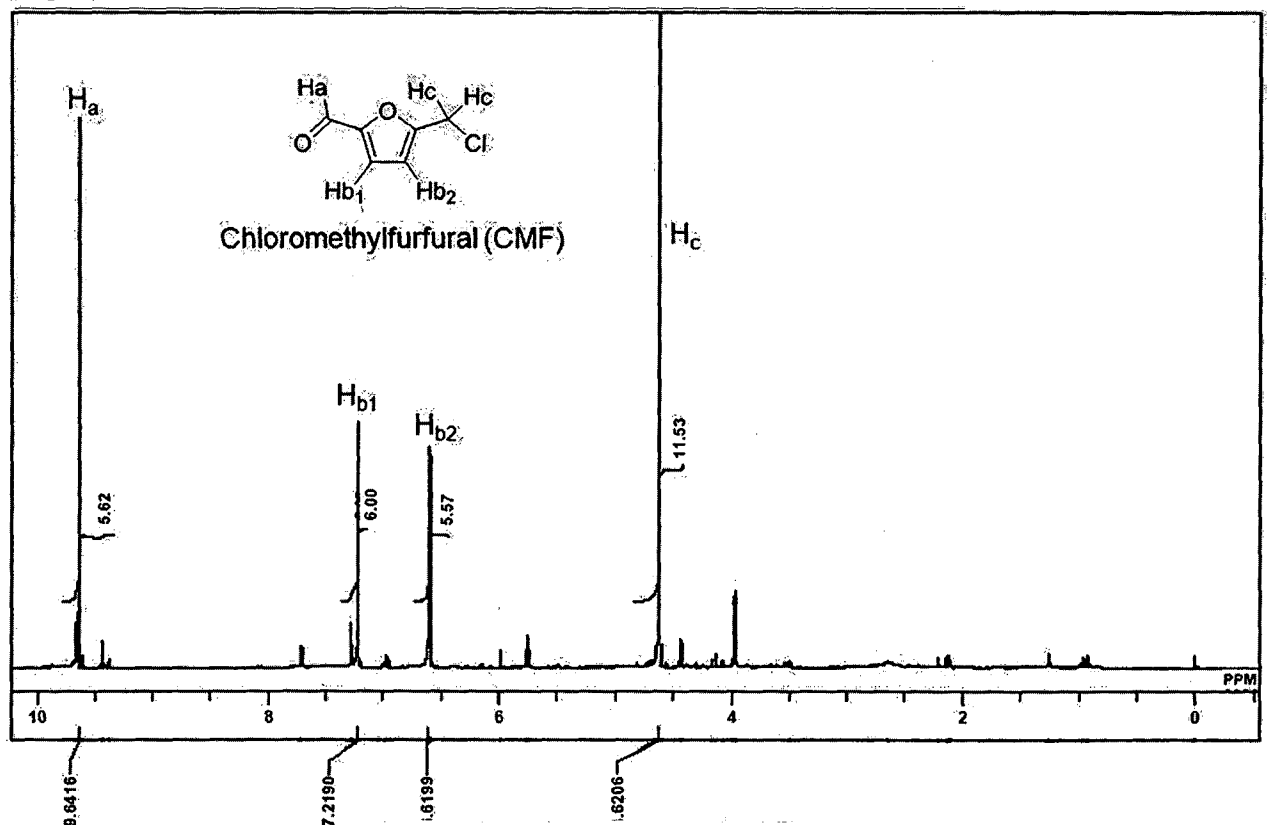
제 7항에 있어서,
 상기 반응단계는, 상기 혼합물을 교반하여 반응이 이루어지며, 교반속도는 100 내지 400RPM인 것을 특징으로 하는 이성분계

- 상에서 해조류 유래 갈락탄으로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하는 방법
- [청구항 14] 제 8항에 있어서,
상기 첨가단계에서, 상기 유기용매 100중량부에 대하여, 상기 제 2유기용매는 80 내지 120중량부, 상기 증류수는 60 내지 150중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 이성분계 상에서 해조류 유래 갈락탄으로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하는 방법
- [청구항 15] 제 8항에 있어서,
상기 첨가단계는, 상기 증류수 및 상기 유기용매의 첨가 후, 상기 반응물이 묽은 염산층과 유기용매층으로 분리되는 것을 특징으로 하는 이성분계 상에서 해조류 유래 갈락탄으로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하는 방법
- [청구항 16] 제 8항에 있어서,
상기 용해단계에서, 상기 디클로로메탄은 상기 유기용매 100중량부에 대하여, 150 내지 250중량부를 첨가하는 것을 특징으로 하는 이성분계 상에서 해조류 유래 갈락탄으로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하는 방법
- [청구항 17] 제 8항에 있어서,
상기 여과단계에서, 여과시간은 4 내지 8시간인 것을 특징으로 하는 이성분계 상에서 해조류 유래 갈락탄으로부터 5-클로로메틸-2-푸르푸랄을 제조하는 방법

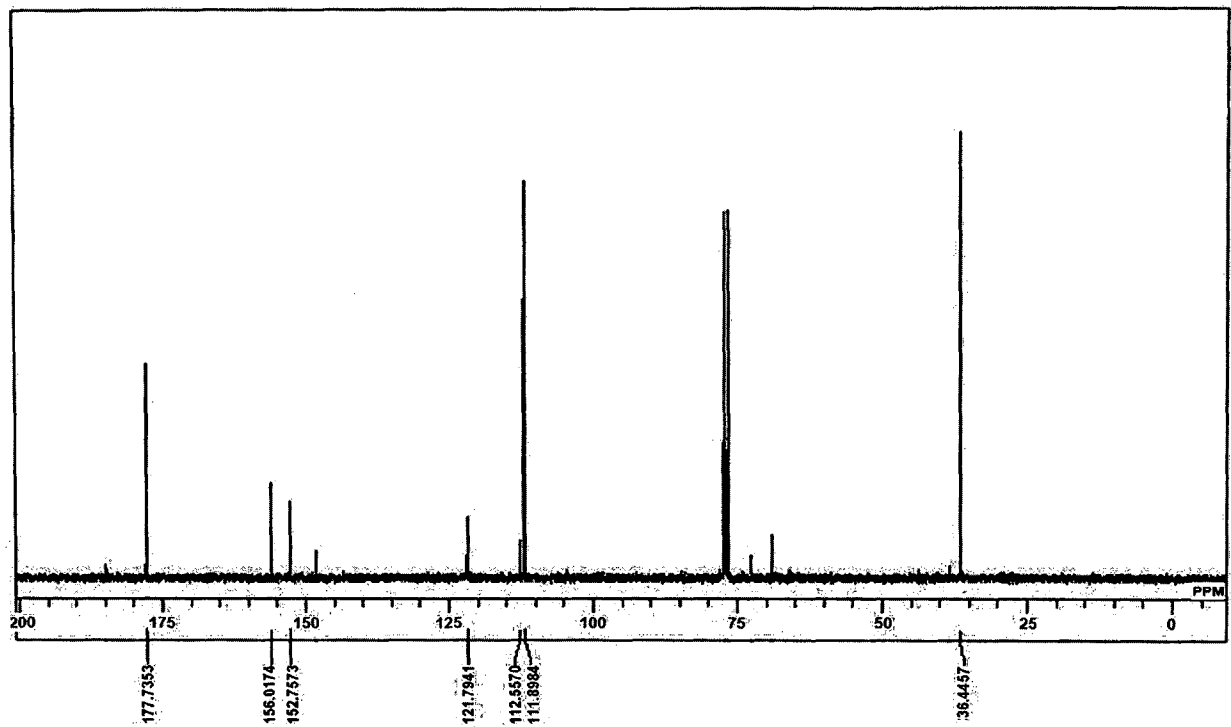
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2012/001171**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****B01J 31/02(2006.01)i, C07D 307/50(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 31/02; C07D 307/48; C07D 307/50; C07D 307/46

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: seaweed, galactan, 5-chloromethyl-2-, acid catalyst, organic solvent, hydrochloric acid**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 7829732 B2 (MARK MASCAL et al.) 09 November 2010 See abstract, claims 1, 13	1-17
A	US 04424390 A (KAZUHIKO HAMADA et al.) 03 January 1984 See abstract, claims 1-8	1-17
A	US 04335049 A (KAZUHIKO HAMADA et al.) 15 June 1982 See abstract, claims 1-6	1-17
A	US 04154744 A (KAZUHIKO HAMADA et al.) 15 May 1979 See abstract, claims 1-9	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

"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

29 JUNE 2012 (29.06.2012)

Date of mailing of the international search report

02 JULY 2012 (02.07.2012)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2012/001171

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 7829732 B2	09.11.2010	US 2009-0234142 A1	17.09.2009
US 04424390 A	03.01.1984	EP 0079206 A1	18.05.1983
		EP 0079206 B1	19.02.1986
		JP 1392666 C	11.08.1987
		JP 58-079988 A	13.05.1983
		JP 61-059634 B	17.12.1986
US 04335049 A	15.06.1982	JP 1333293 C	28.08.1986
		JP 1333294 C	28.08.1986
		JP 57-156477 A	27.09.1982
		JP 57-156478 A	27.09.1982
		JP 60-059233 B	24.12.1985
		JP 60-059234 B	24.12.1985
US 04154744 A	15.05.1979	JP 1274417 C	31.07.1985
		JP 1294544 C	26.12.1985
		JP 53-046961 A	27.04.1978
		JP 53-050155 A	08.05.1978
		JP 59-051545 B	14.12.1984
		JP 60-019304 B	15.05.1985

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 31/02(2006.01)i, C07D 307/50(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01J 31/02; C07D 307/48; C07D 307/50; C07D 307/46

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: 헤조류, 갈락탄, 5-클로로메틸-2-, 산촉매, 유기 용매, 염산

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	US 7829732 B2 (MARK MASCAL et al.) 2010.11.09 요약, 청구항 1, 13 참조	1-17
A	US 04424390 A (KAZUHIKO HAMADA et al.) 1984.01.03 요약, 청구항 1-8 참조	1-17
A	US 04335049 A (KAZUHIKO HAMADA et al.) 1982.06.15 요약, 청구항 1-6 참조	1-17
A	US 04154744 A (KAZUHIKO HAMADA et al.) 1979.05.15 요약, 청구항 1-9 참조	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

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2012년 06월 29일 (29.06.2012)

국제조사보고서 발송일

2012년 07월 02일 (02.07.2012)

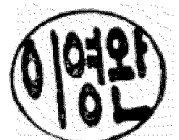
ISA/KR의 명칭 및 우편주소

 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 82-42-472-7140

심사관

이영완

전화번호 82-42-481-5560



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 7829732 B2	2010.11.09	US 2009-0234142 A1	2009.09.17
US 04424390 A	1984.01.03	EP 0079206 A1	1983.05.18
		EP 0079206 B1	1986.02.19
		JP 1392666 C	1987.08.11
		JP 58-079988 A	1983.05.13
		JP 61-059634 B	1986.12.17
US 04335049 A	1982.06.15	JP 1333293 C	1986.08.28
		JP 1333294 C	1986.08.28
		JP 57-156477 A	1982.09.27
		JP 57-156478 A	1982.09.27
		JP 60-059233 B	1985.12.24
		JP 60-059234 B	1985.12.24
US 04154744 A	1979.05.15	JP 1274417 C	1985.07.31
		JP 1294544 C	1985.12.26
		JP 53-046961 A	1978.04.27
		JP 53-050155 A	1978.05.08
		JP 59-051545 B	1984.12.14
		JP 60-019304 B	1985.05.15