



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0044038  
(43) 공개일자 2013년05월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07D 307/48 (2006.01) C07D 307/50 (2006.01)  
B01J 27/132 (2006.01) C08B 37/00 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2011-0108293  
(22) 출원일자 2011년10월21일  
심사청구일자 2011년10월21일

(71) 출원인  
부경대학교 산학협력단  
부산광역시 남구 신선로 365 (용당동,  
부경대학교)  
(72) 발명자  
우희철  
부산광역시 남구 용호동 LG메트로시티 133동 406  
호  
최재형  
부산광역시 부산진구 전포대로 156, 102동 2907호  
(전포동, 한라비발디)  
박용범  
부산광역시 부산진구 연지동 200-70번지 21통 3반  
(74) 대리인  
특허법인이상

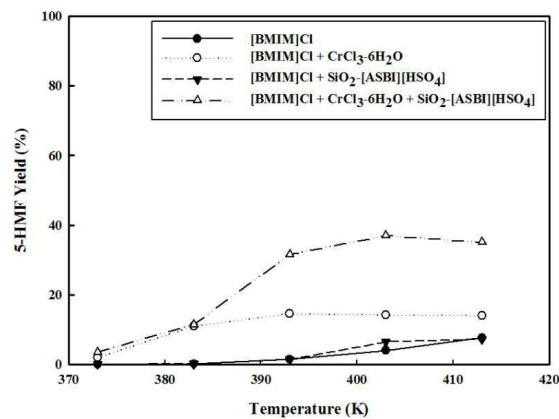
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 셀룰로오스를 원료로 한 5-(하이드록시메틸)푸르푸랄의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 5-(하이드록시메틸)푸르푸랄(5-HMF)의 제조 방법 및 5-HMF 제조용 조성물에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 원료인 셀룰로오스로부터 직접 5-HMF를 제조하는 방법 및 5-HMF 제조용 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 5-HMF의 제조 방법 및 5-HMF 제조용 조성물에 의하면, 다당류인 셀룰로오스로부터 5-HMF를 제조함에 있어, 셀룰로오스를 단당류로 분해하는 가수분해 공정이 별도로 필요하지 않고, 단 1회의 반응만으로도 셀룰로오스에서 5-HMF를 제조할 수 있다. 또한, 담체에 고정된 산성 이온성 액체 촉매를 이용함으로써 촉매의 재활용이 가능하므로, 5-HMF의 제조 공정을 단순화할 수 있는 효과가 있는 바, 5-HMF의 대량 생산에 유용하게 이용될 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2008-E036-005

부처명 지식경제부

연구사업명 청정기반전략기술개발사업

연구과제명 이온성 액체 이용 바이오매스 전환을 통한 탈수화유도체 생산기술 개발

주관기관 한국과학기술연구원(KIST)

연구기간 2008.12.01 ~ 2011.11.30

---

## 특허청구의 범위

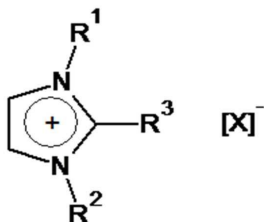
### 청구항 1

담체에 고정된 산성 이온성 액체 촉매, 및 금속염화물 촉매를 이온성 액체 용매 내에서 셀룰로오스와 반응시키는 단계를 포함하는 5-(하이드록시메틸)푸르푸랄의 제조 방법.

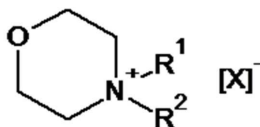
### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 이온성 액체 용매는 하기 [화학식 1] 내지 [화학식 5]로 구성되는 군에서 선택되는 어느 하나의 화학식으로 표시되는 이온성 액체를 포함하는 것을 특징으로 하는 5-(하이드록시메틸)푸르푸랄의 제조 방법:

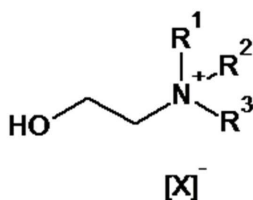
[화학식 1]



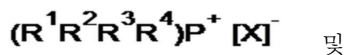
[화학식 2]



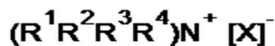
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



상기 [화학식 1] 내지 [화학식 5]에서,

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 서로 독립적인, C1 내지 C8의 알킬, 페닐, 벤질 또는 플루오르화 알킬이고,

X는 Br, Cl 또는 I이다.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 이온성 액체 용매는 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 브로마이드 (1-ethyl-3-methylimidazolium bromide), 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 테트라보레이트 (1-ethyl-3-methylimidazolium tetraborate), 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 아세테이트 (1-ethyl-3-methylimidazolium acetate), 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 클로라이드 (1-ethyl-3-methylimidazolium chloride), 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 브로마이드 (1-butyl-3-methylimidazolium bromide), 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 클로라이드 (1-butyl-3-methylimidazolium chloride), 1-헥실-3-메틸이미다졸리움 클로라이드 (1-hexyl-3-methylimidazolium chloride), 1-헥실-3-메틸이미다졸리움 브로마이드 (1-hexyl-3-methylimidazolium bromide), 1-옥틸-3-메틸이미다졸리움 클로라이드 (1-octyl-3-methylimidazolium chloride) 및 1-옥틸-3-메틸이미다졸리움 브로마이드 (1-octyl-3-methylimidazolium bromide)로 구성된 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 5-(하이드록시메틸)푸르푸랄의 제조 방법.

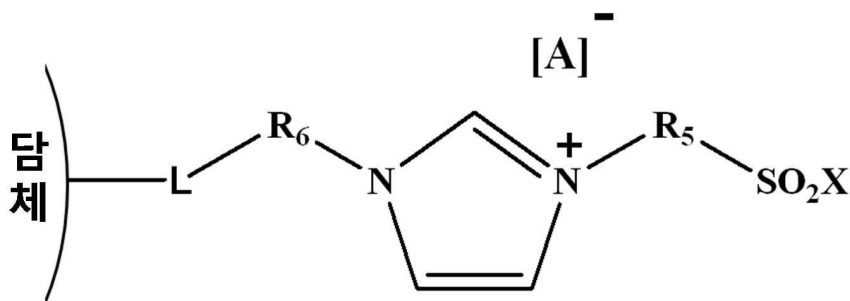
#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 이온성 액체 용매는 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 클로라이드 (1-ethyl-3-methylimidazolium chloride)인 것을 특징으로 하는 5-(하이드록시메틸)푸르푸랄의 제조 방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 산성 이온성 액체 촉매는 하기 [화학식 6]으로 표시되는 것을 특징으로 하는 5-(하이드록시메틸)푸르푸랄의 제조 방법:

[화학식 6]



상기 [화학식 6]에서,

R5와 R6는 서로 독립적이고,

R5는 C1 내지 C6의 알킬이고,

R6는 C1 내지 C6의 알킬, 또는 알릴이고,

L은 링커이고,

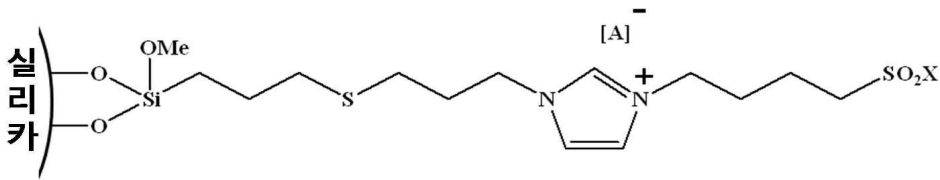
X는 OH 또는 C1이며,

A는 HSO4, BH4, CF3SO3, CH3COO, H2PO4 또는 p-CH3(C6H4)SO3이다.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 담체에 고정된 산성 이온성 액체 촉매는 [화학식 7]로 표시되는 것을 특징으로 하는 5-(하이드록시메틸)푸르푸랄의 제조 방법:

[화학식 7]



상기 [화학식 7]에서,

X는 OH 또는 Cl이고,

A는 HSO<sub>4</sub> 또는 CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>이다.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 담체는 점토, 실리카, 알루미나 및 제올라이트로 구성되는 군에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 5-(하이드록시메틸)푸르푸랄의 제조 방법.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 금속염화물 촉매는 제3염화크롬, 제2염화크롬, 염화알루미늄, 염화인듐 및 제2염화구리로 구성된 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 5-(하이드록시메틸)푸르푸랄의 제조 방법.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 상기 셀룰로오스에 대한 상기 이온성 액체 용매의 몰비는 10 내지 40인 것을 특징으로 하는 5-(하이드록시메틸)푸르푸랄의 제조 방법.

#### 청구항 10

제1항에 있어서, 상기 셀룰로오스에 대한 상기 금속염화물 촉매의 몰비는 0.013 내지 0.10인 것을 특징으로 하는 5-(하이드록시메틸)푸르푸랄의 제조 방법.

#### 청구항 11

제1항에 있어서, 상기 담체에 고정된 산성 이온성 액체 촉매의 함량은 상기 반응에 참여한 셀룰로오스 100 중량부를 기준으로 2.5 중량부 내지 15.0 중량부인 것을 특징으로 하는 5-(하이드록시메틸)푸르푸랄의 제조 방법.

#### 청구항 12

제1항에 있어서, 상기 반응은 120 ℃ 내지 140 ℃의 온도에서 1 내지 6시간 동안 진행되는 것을 특징으로 하는 5-(하이드록시메틸)푸르푸랄의 제조 방법.

#### 청구항 13

제1항에 있어서, 상기 담체에 고정된 산성 이온성 액체 촉매를 여과 및 회수하여 재사용하는 단계를 추가적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 5-(하이드록시메틸)푸르푸랄의 제조 방법.

#### 청구항 14

이온성 액체 용매, 담체에 고정된 산성 이온성 액체 촉매, 및 금속염화물 촉매를 포함하는 5-(하이드록시메틸)푸르푸랄 제조용 조성물.

#### 청구항 15

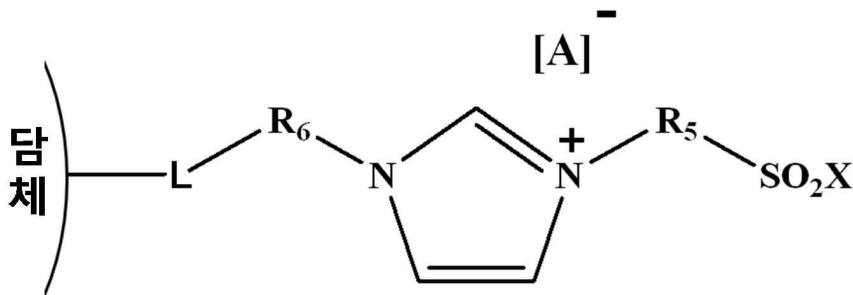
제14항에 있어서, 상기 이온성 액체 용매는 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 브로마이드 (1-ethyl-3-methylimidazolium bromide), 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 테트라보레이트 (1-ethyl-3-methylimidazolium tetraborate), 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 아세테이트 (1-ethyl-3-methylimidazolium acetate), 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 클로라이드 (1-ethyl-3-methylimidazolium chloride), 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 브로마이드

(1-butyl-3-methylimidazolium bromide), 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 클로라이드 (1-butyl-3-methylimidazolium chloride), 1-헥실-3-메틸이미다졸리움 클로라이드 (1-hexyl-3-methylimidazolium chloride), 1-헥실-3-메틸이미다졸리움 브로마이드 (1-hexyl-3-methylimidazolium bromide), 1-옥틸-3-메틸이미다졸리움 클로라이드 (1-octyl-3-methylimidazolium chloride) 및 1-옥틸-3-메틸이미다졸리움 브로마이드 (1-octyl-3-methylimidazolium bromide)로 구성된 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 5-(하이드록시메틸)푸르푸랄 제조용 조성물.

#### 청구항 16

제14항에 있어서, 상기 산성 이온성 액체 촉매는 하기 [화학식 6]으로 표시되는 것을 특징으로 하는 5-(하이드록시메틸)푸르푸랄 제조용 조성물:

[화학식 6]



상기 [화학식 6]에서,

R<sub>5</sub>와 R<sub>6</sub>는 서로 독립적이고,

R<sub>5</sub>는 C1 내지 C6의 알킬이고,

R<sub>6</sub>는 C1 내지 C6의 알킬, 또는 알릴이고,

L은 링커이고,

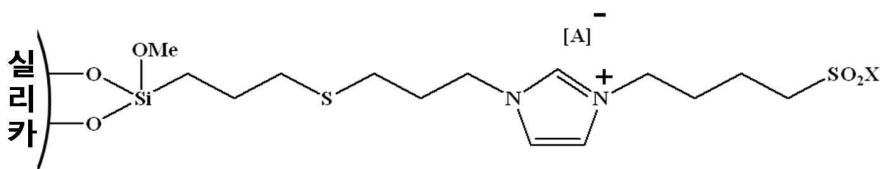
X는 OH 또는 Cl이며,

A는 HSO<sub>4</sub>, BH<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COO, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 또는 p-CH<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)SO<sub>3</sub>이다.

#### 청구항 17

제14항에 있어서, 상기 담체에 고정된 산성 이온성 액체 촉매는 [화학식 7]로 표시되는 것을 특징으로 하는 5-(하이드록시메틸)푸르푸랄 제조용 조성물:

[화학식 7]



상기 [화학식 7]에서,

X는 OH 또는 Cl이고,

A는 HSO<sub>4</sub> 또는 CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>이다.

#### 청구항 18

제14항에 있어서, 상기 금속염화물 촉매는 제3염화크롬, 제2염화크롬, 염화알루미늄, 염화인듐 및 제2염화구리로 구성된 군에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 5-(하이드록시메틸)푸르푸랄 제조용 조성물.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 5-(하이드록시메틸)푸르푸랄의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 원료인 셀룰로오스로부터 직접 5-(하이드록시메틸)푸르푸랄을 제조하는 방법에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 최근 석유의 고갈과 함께, 이산화탄소의 증가로 인한 환경오염 문제가 심각한 사회 문제로 대두되고 있다. 이에 따라, 이산화탄소의 감소와 더불어, 석유를 대체할 수 있는 청정에너지에 대한 관심이 급증하고 있다. 현재까지 석유 정제(oil refinery)를 통해 휘발유, 경유와 같은 수많은 화학제품을 생산하였지만, 최근에는 기존 산업 체계에서 석유가 담당하던 역할을 재생가능한 자원인 바이오매스(biomass)로 대체하기 위해 바이오리파이너리(biorefinery)에 관한 연구 및 개발이 많이 이루어지고 있다. 이러한 바이오리파이너리를 통해, 원료인 바이오매스(biomass)로부터 바이오에탄올, 바이오디젤 등과 같은 연료와 바이오플라스틱 등의 각종 화학제품을 생산할 수 있으며, 특히, 이들 생산물의 중간물질로부터 많은 화학제품을 생산할 수 있다.

[0003] 한편, 이러한 바이오리파이너리의 원료가 되는 바이오매스는 광합성에 의하여 빛 에너지가 화학에너지로 변환되어 축적된 생물자원을 말하는데, 곡물류에서 유래하는 전분, 설탕 등은 제1세대 바이오매스, 목재류에서 유래하는 셀룰로오스, 리그노셀룰로오스 등은 제2세대 바이오매스, 해양생물에서 유래하는 해양 바이오매스는 제3세대 바이오매스로 각각 분류된다. 현재까지는 제1세대 바이오매스를 이용한 기술들이 바이오리파이너리 기술의 주류를 이루고 있지만, 제2세대 및 제3세대의 바이오매스를 이용한 바이오리파이너리 기술 역시 활발히 연구 및 개발되고 있다.

[0004] 이러한 바이오리파이너리 기술을 통하여 제조되는 많은 화학제품들 중에서도 탈수화유도체인 5-(하이드록시메틸)푸르푸랄(5-(hydroxymethyl)furfural; 5-HMF)은 각종 화학산업에서 원유를 대체하여 정제 화학약품, 조제약, 고분자 등을 생산하는 매우 가치있는 중간 물질로 활용되고 있다. 특히, 푸르푸랄(furfural)은 푸르푸릴 알콜(furfuryl alcohol), 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜(polytetramethylene ether glycol (PTMEG)), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran(THF)), 레불린산(levulinic acid) 등의 생산을 위한 원료로 이용되고 있어, 이를 제조하는 기술에 관한 관심이 커지고 있다. 이러한 HMF는 일반적으로 제1세대 바이오매스에 해당하는 단당류(포도당(glucose), 과당(fructose) 및 갈락토오스(galactose))를 이성질화 및 탈수화 시킴으로써 제조된다. 그러나, 제2세대 바이오매스인 목재류에 많이 존재하는 셀룰로오스로(cellulose)는 상기 이성질화 및 탈수화 반응 전에 단당류로 가수분해되는 반응이 추가적으로 필요하게 되므로, HMF의 제조에 있어서 공정이 복잡해지고, 비용이 많이 소요되는 문제점이 있다. 더욱이, 셀룰로오스는 포도당들이 1,4-글리코시드 결합(1,4-glycosidic bond)으로 연결되어 안정한 구조를 지니고 있으므로 일반적인 유기용매로는 분해하기가 쉽지 않아, 셀룰로오스를 5-HMF로 전환함에 있어서 그 수율이 높지 않은 문제점이 있다.

[0005] 이에 많은 연구진들이 셀룰로오스로부터 5-HMF를 제조함에 그 수율을 높이기 위한 연구를 진행하고 있으나, 현재까지도 단당류를 이용한 기술만큼의 수율은 나오지 않고 있는 실정이다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 일 목적은 단일 반응만으로 셀룰로오스로부터 고수율의 5-(하이드록시메틸)푸르푸랄(5-HMF)을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은 셀룰로오스로부터 고수율의 5-(하이드록시메틸)푸르푸랄(5-HMF)을 제조하기 위한 조성물을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0008] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 측면은 담체에 고정된 산성 이온성 액체 촉매, 및 금속염화물 촉매를 이온성 액체 용매 내에서 셀룰로오스와 반응시키는 단계를 포함하는 5-(하이드록시메틸)푸르푸랄의 제조 방법을 제공한다.

[0009] 또한, 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 다른 측면은 이온성 액체 용매, 담체에 고정된 산성 이온성 액체 촉매, 및 금속염화물 촉매를 포함하는 5-(하이드록시메틸)푸르푸랄 제조용 조성물을 제공한다.

### 발명의 효과

[0010] 본 발명의 5-(하이드록시메틸)푸르푸랄(5-HMF) 제조 방법 및 5-HMF 제조용 조성물에 의하면, 다당류인 셀룰로오스로부터 5-HMF를 제조함에 있어, 셀룰로오스를 다당류로 분해하는 가수분해 공정이 별도로 필요하지 않고, 단 1회의 반응만으로도 셀룰로오스에서 5-HMF를 제조할 수 있다. 또한, 담체에 고정된 산성 이온성 액체 촉매를 이용함으로써 촉매의 재활용이 가능하므로, 5-HMF의 제조 공정을 단순화할 수 있는 효과가 있는 바, 5-HMF의 대량 생산에 유용하게 이용될 수 있다.

[0011] 다만, 본 발명의 효과는 상기에서 언급한 효과로 제한되지 아니하며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 하기의 기재로부터 당업자에게 명확히 이해될 수 있을 것이다.

### 도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 조성 성분 및 반응 온도에 따른 5-HMF의 수율을 나타낸 그래프이다.

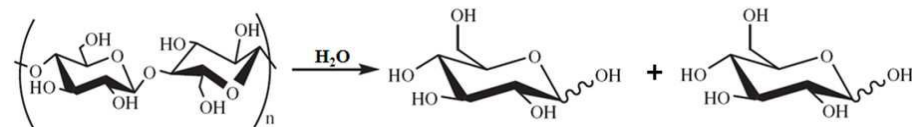
### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

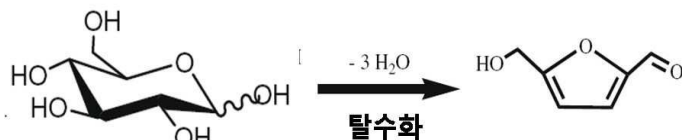
[0014] 본 발명의 일 측면은 담체에 고정된 산성 이온성 액체 촉매, 및 금속염화물 촉매를 이온성 액체 용매 내에서 셀룰로오스와 반응시키는 단계를 포함하는 5-(하이드록시메틸)푸르푸랄(5-(hydroxymethyl)furfural, 이하 5-HMF라 한다.)의 제조 방법을 제공한다.

[0015] 본 발명의 5-HMF 제조 방법 및 5-HMF 제조용 조성물은 비록 단일 공정에 의하여 셀룰로오스를 5-HMF로 전환하지만, 단일 공정 내에서 1)셀룰로오스는 하기 [반응식 1]과 같이 포도당으로 가수분해된 후, 2)가수분해된 포도당이 5-HMF로 전환되는 두 단계의 반응이 진행된다. 상기 포도당이 5-HMF로 전환되는 단계는 하기 [반응식 2] 또는 [반응식 3]의 반응을 통해 일어난다. 하기 [반응식 2]는 포도당이 탈수화되면서 5-HMF로 직접 전환되는 반응이고, 하기 [반응식 3]은 포도당이 과당으로 이성질화된 후, 과당이 탈수화되면서 5-HMF로 전환되는 반응이다. 본 발명의 5-HMF 제조 방법에서, 셀룰로오스가 가수분해되어 생성된 포도당은 하기 [반응식 2]와 같은 반응 또는 하기 [반응식 3]과 같은 반응을 통하여 5-HMF로 전환되는 것이다.

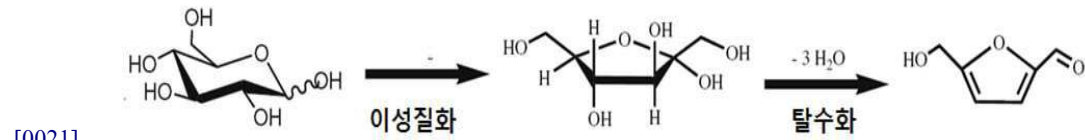
[0016] [반응식 1]



[0018] [반응식 2]



[0020] [반응식 3]



[0022] 이하, 상기의 설명을 참조하여, 본 발명에서 이용된 용어를 설명한다.

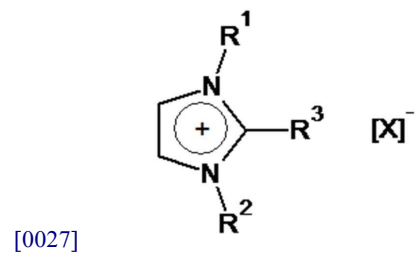
[0023] 별도의 설명이 없는 한, 본 발명에서 일컫는 '가수분해 반응'은 셀룰로오스가 포도당으로 가수분해되는 반응을 의미한다.

[0024] 또한, 별도의 설명이 없는 한, 본 발명에서 일컫는 '이성질화 반응'은 포도당이 과당으로 이성질화되는 반응을 의미하고, '탈수화 반응'은 포도당 또는 과당에서 3 분자의 물이 빠지면서 5-HMF로 전환되는 반응을 의미한다.

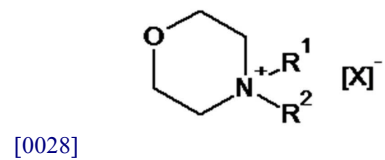
[0025] 본 발명의 5-HMF 제조 방법은 이온성 액체 용매 내에서, 셀룰로오스를 담체에 고정된 산성 이온성 액체 촉매, 및 금속염화물 촉매와 반응시키는 단계를 포함한다.

[0026] 상기 이온성 액체 용매는 가수분해 반응, 및 이성질화 또는 탈수화 반응이 진행될 수 있는 상(phase)을 제공하는 매질로서, 하기 [화학식 1] 내지 [화학식 5]로 구성되는 군에서 선택되는 어느 하나의 화학식으로 표시되는 이온성 액체 물질을 포함할 수 있다.

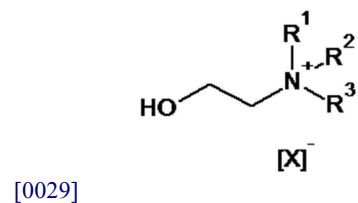
### 화학식 1



### 화학식 2



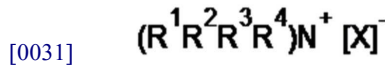
### 화학식 3



화학식 4



화학식 5



[0032] 하기 [화학식 1] 내지 [화학식 5]에서,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  및  $R_4$ 는 서로 독립적인, C1 내지 C8의 알킬, 페닐, 벤질 또는 플루오르화 알킬이고, X는 Br, Cl 또는 I이다.

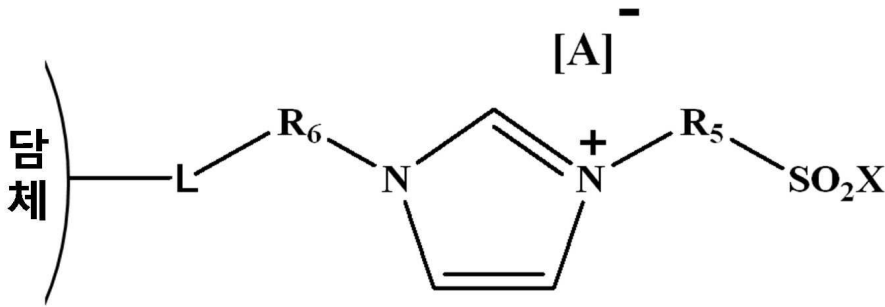
[0033] 특히, 상기 이온성 액체 용매는 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 브로마이드 (1-ethyl-3-methylimidazolium bromide), 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 테트라보레이트 (1-ethyl-3-methylimidazolium tetraborate), 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 아세테이트 (1-ethyl-3-methylimidazolium acetate), 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 클로라이드 (1-ethyl-3-methylimidazolium chloride), 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 브로마이드 (1-butyl-3-methylimidazolium bromide), 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 클로라이드 (1-butyl-3-methylimidazolium chloride), 1-헥실-3-메틸이미다졸리움 클로라이드 (1-hexyl-3-methylimidazolium chloride), 1-헥실-3-메틸이미다졸리움 브로마이드 (1-hexyl-3-methylimidazolium bromide), 1-옥틸-3-메틸이미다졸리움 클로라이드 (1-octyl-3-methylimidazolium chloride) 및 1-옥틸-3-메틸이미다졸리움 브로마이드 (1-octyl-3-methylimidazolium bromide)로 구성된 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것이 바람직하고, 상기 이온성 액체 용매는 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 브로마이드 (1-butyl-3-methylimidazolium bromide), 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 클로라이드 (1-butyl-3-methylimidazolium chloride)를 포함하는 것이 더욱 바람직하면, 상기 이온성 액체 용매는 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 클로라이드 (1-ethyl-3-methylimidazolium chloride)를 포함하는 것이 가장 바람직하나, 이에 한정되지 아니한다.

[0034] 본 발명의 실시예에서는 상기 이온성 액체 용매로서 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 클로라이드(1-butyl-3-methylimidazolium chloride, 이하, [BMIM][Cl]이라 한다.)를 이용하였다.

[0035] 상기 이온성 액체 용매의 반응량은 상기 셀룰로오스의 몰수 대비 5배 내지 60배인 것이 바람직하고, 10배 내지 50배인 것이 더욱 바람직하며, 20배 내지 40배인 것이 가장 바람직하나, 이에 한정되지 아니한다. 본 발명의 구체적인 실시예에서 다양한 몰비의 [BMIM][Cl]를 이용하여 5-HMF의 수율을 비교한 결과, 반응에 참여한 셀룰로오스의 몰수 대비 20배 내지 40배의 [BMIM][Cl]가 이용된 경우에 가장 높은 수율을 나타냄을 확인하였다(표 5 참조).

[0036] 상기 담체에 고정된 산성 이온성 액체 촉매는 셀룰로오스의 가수분해 반응을 촉진하는 것으로서, 하기 [화학식 6]으로 표시되는 물질일 수 있다.

화학식 6



[0037]

[0038] 상기 [화학식 6]에서, R<sub>5</sub>와 R<sub>6</sub>는 서로 독립적이고, R<sub>5</sub>는 C1 내지 C6의 알킬이고, R<sub>6</sub>는 C1 내지 C6의 알킬, 또는 알릴이고, L은 링커이고, X는 OH 또는 Cl이며, A는 HSO<sub>4</sub>, BH<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COO, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 또는 p-CH<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)SO<sub>3</sub>이다.

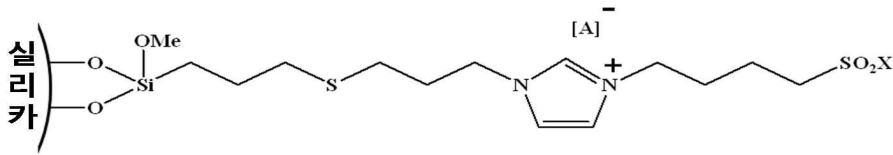
[0039] 특히, 상기 담체에 고정된 산성 이온성 액체 촉매는 상기 [화학식 6]으로 표시되는 물질 중에서 R<sub>5</sub>가 C3 내지 C5인 포화 알킬이고, R<sub>6</sub>가 C2 내지 C4의 포화 알킬이고, X가 OH 또는 Cl이며, A가 HSO<sub>4</sub> 또는 CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>인 물질인 것이 바람직하고, 상기 담체에 고정된 산성 이온성 액체 촉매는 상기 [화학식 6]으로 표시되는 물질 중에서 R<sub>5</sub>가 C4인 포화 알킬이고, R<sub>6</sub>가 C3인 포화 알킬이고, X가 OH 또는 Cl이며, A가 HSO<sub>4</sub> 또는 CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>인 물질인 것이 더욱 바람직하며, 상기 담체에 고정된 산성 이온성 액체 촉매는 상기 [화학식 6]으로 표시되는 물질 중에서 R<sub>5</sub>가 C4인 포화 알킬이고, R<sub>6</sub>가 C3인 포화 알킬이고, X가 OH이며, A가 HSO<sub>4</sub>인 물질인 것이 가장 바람직하나, 이에 한정되지 아니한다.

[0040] 상기 담체는 상기 산성 이온성 액체 촉매가 고정되어 고형화 될 수 있도록 하는 물질로서, 점토, 실리카, 알루미늄 및 제올라이트로 구성되는 군에서 선택되는 어느 하나의 물질일 수 있다.

[0041] 상기 링커는 상기 담체의 표면에 결합되어, 상기 산성 이온성 액체 촉매가 상기 담체에 고정될 수 있도록 상기 산성 이온성 액체 촉매와 공유결합되는 물질로서, 주쇄 또는 측쇄의 말단에 OH기 또는 SH기 등을 가지는 물질인 것이 바람직하다. 특히, 상기 링커는 (3-머캅토프로필)트리메톡시실란 ((3-mercaptopropyl)trimethoxysilane; 이하, 3-MPS라 한다.)일 수 있다. 즉, 상기 이온성 액체 촉매는 상기 링커와 공유결합을 형성함으로써 상기 담체에 고정될 수 있다.

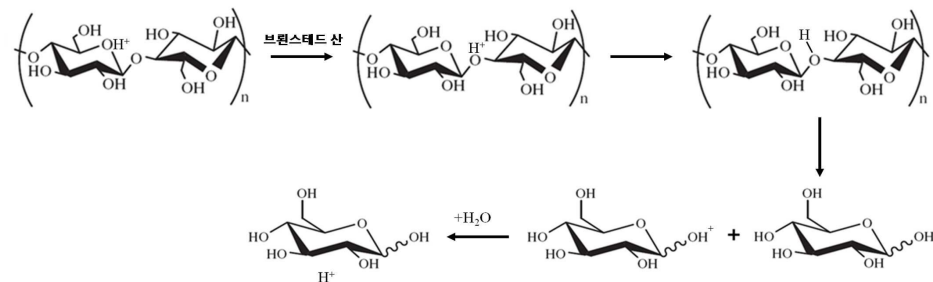
[0042] 본 발명의 실시예에서는 하기 [화학식 7]으로 표시되는 물질 중에서 ①X가 OH이고, A가 HSO<sub>4</sub>인 물질(SiO<sub>2</sub>-[3-Allyl-1-(4-SulfoButyl)Imidazolium hydrogen sulfate], 이하 SiO<sub>2</sub>-[ASBI][HSO<sub>4</sub>]라 한다.), ②X가 OH이고, A가 CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>인 물질(SiO<sub>2</sub>-[3-Allyl-1-(4-SulfoButyl)Imidazolium trifluoromethanesulfonate], 이하 SiO<sub>2</sub>-[ASBI][TfO]라 한다.), ③X가 Cl이고, A가 HSO<sub>4</sub>인 물질(SiO<sub>2</sub>-[3-Allyl-1-(4-(SulfurylChloride)Butyl)Imidazolium hydrogen sulfate], 이하 SiO<sub>2</sub>-[ASCBI][HSO<sub>4</sub>]라 한다.) 및 ④X가 Cl이고, A가 CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>인 물질(SiO<sub>2</sub>-[3-Allyl-1-(4-(SulfurylChloride)Butyl)Imidazolium trifluoromethanesulfonate], 이하 SiO<sub>2</sub>-[ASCBI][TfO]라 한다.)을 상기 담체에 고정된 산성 이온성 액체 촉매로서 이용하였다. 본 발명의 구체적인 실시예에서 다양한 종류의 산성 촉매의 효과를 비교한 결과, 황산, 염산 및 앰버리스트-15(Amberlyst-15)를 촉매로 이용하는 경우에 비하여, 상기 네 가지 산성 이온성 액체 촉매를 이용하는 경우에 훨씬 높은 5-HMF 수율을 나타냄을 확인하였다(표 2 참조).

화학식 7

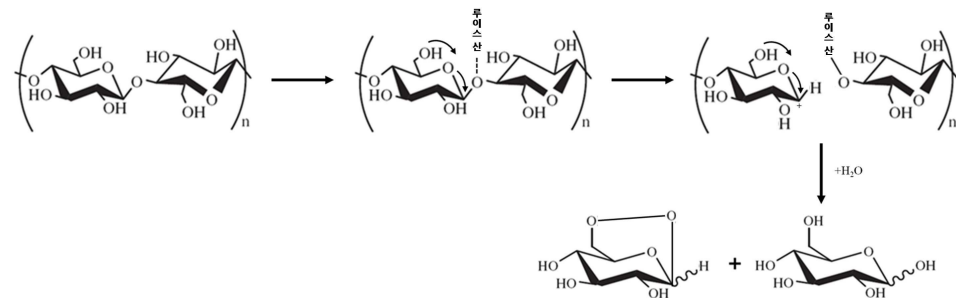


상기 담체에 고정된 산성 이온성 액체 촉매가  $\text{SiO}_2\text{-[ASBI][HSO}_4\text{]}$  또는  $\text{SiO}_2\text{-[ASBI][TfO]}$ 인 경우,  $\text{-SO}_3\text{H}$ 와 같은 브뢴스테드 산에 의하여 하기 [반응식 4]의 메커니즘으로 셀룰로오스가 가수분해되고,  $\text{SO}_2\text{Cl}$ ,  $\text{HSO}_4^-$  또는  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 와 같은 루이스 산에 의하여 하기 [반응식 5]의 메커니즘으로 셀룰로오스가 가수분해된다. 즉, 브뢴스테드 산 및 루이스 산을 모두 포함하고 있는  $\text{SiO}_2\text{-[ASBI][HSO}_4\text{]}$ 에 의해서는 하기 [반응식 4] 및 [반응식 5]의 두 메커니즘이 복합적으로 적용되어 셀룰로오스가 가수분해되고,  $\text{SiO}_2\text{-[ASBI][TfO]}$ 에 의해서는 하기 [반응식 5]의 메커니즘만이 적용되어 셀룰로오스가 가수분해되는 것이다.

[반응식 4]



[반응식 5]

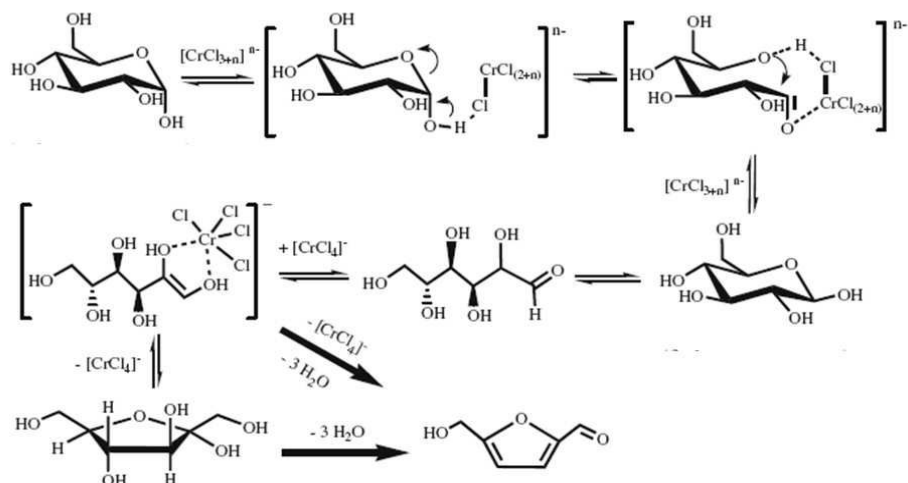


상기 담체에 고정된 산성 이온성 액체 촉매의 반응량은 상기 반응에 참여하는 셀룰로오스의 중량(100중량부)을 기준으로 2.5 중량부 내지 30 중량부인 것이 바람직하고, 2.5 중량부 내지 20 중량부인 것이 더욱 바람직하며, 5.0 중량부 내지 15 중량부인 것이 가장 바람직하나, 이에 한정되지 아니한다. 본 발명의 구체적인 실시예에서 다양한 중량비의  $\text{SiO}_2\text{-[ASBI][HSO}_4\text{]}$ 를 이용하여 5-HMF의 수율을 비교한 결과, 반응에 참여한 셀룰로오스의 중량(100중량부)을 기준으로 5.0 중량부 내지 15.0 중량부의  $\text{SiO}_2\text{-[ASBI][HSO}_4\text{]}$ 가 이용된 경우에 가장 높은 수율을 나타냄을 확인하였다(표 6 참조).

상기 금속염화물 촉매는 가수분해된 포도당의 이성질화 또는 탈수화 반응을 촉진하는 것으로서, 제3염화크롬, 제2염화크롬, 염화알루미늄, 염화인듐 및 제2염화구리로 구성된 군에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으나, 상기 금속염화물 촉매는 제3염화크롬( $\text{CrCl}_3$ )인 것이 가장 바람직하다. 상기와 같이 제3염화크롬이 촉매로서 작용하는 경우, 포도당의 이성질화 또는 탈수화 반응은 하기 [반응식 6]과 같은 메커니즘으로 촉매된다. 본 발명

의 구체적인 실시예에서 다양한 종류의 금속염화물 촉매의 효과를 비교한 결과, 제3염화크롬을 이용하는 경우에 가장 높은 5-HMF 수율을 나타냄을 확인하였다(표 3 참조).

[0051] [반응식 6]



[0052]

[0053] 상기 금속염화물 촉매의 반응량은 상기 셀룰로오스의 몰수 대비 0.013배 내지 0.20배인 것이 바람직하고, 0.013배 내지 0.15배인 것이 더욱 바람직하며, 0.025배 내지 0.10배인 것이 가장 바람직하나, 이에 한정되지 아니한다. 본 발명의 구체적인 실시예에서 다양한 몰비의  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 이용하여 5-HMF의 수율을 비교한 결과, 반응에 참여한 셀룰로오스의 몰수 대비 0.025배 내지 0.10배의  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 가 이용된 경우에 가장 높은 수율을 나타냄을 확인하였다(표 7 참조).

[0054]

상기 반응은  $110^\circ\text{C}$  내지  $180^\circ\text{C}$ 의 온도 범위 내에서, 0.5시간 내지 10시간 동안 진행될 수 있다. 상기 반응 온도는  $120^\circ\text{C}$  내지  $140^\circ\text{C}$ 인 것이 더욱 바람직하며, 상기 반응 온도는  $130^\circ\text{C}$ 인 것이 가장 바람직하다. 또한, 상기 반응 시간은 1시간 내지 6시간인 것이 더욱 바람직하며, 상기 반응 시간은 2시간인 것이 가장 바람직하다. 본 발명의 구체적인 실시예에서 다양한 반응 온도 및 다양한 반응 시간에 따른 5-HMF 수율을 비교한 결과,  $130^\circ\text{C}$ 의 온도에서 2시간 동안 반응을 진행시킨 경우 가장 높은 5-HMF 수율을 나타냄을 확인하였다(표 4 참조).

[0055]

상기 5-HMF의 제조 방법은 상기 담체에 고정된 산성 이온성 액체 촉매를 여과 및 회수하여 재사용하는 단계를 추가적으로 포함할 수 있다. 상기 산성 이온성 액체 촉매는 담체에 고정화됨으로써 불균일화되므로, 5-HMF 제조 반응 완료 후에 여과를 통해 회수될 수 있다. 촉매의 특성 상, 이론적으로 반응 종료 후에도 물질의 물성에는 변화가 없으므로, 이를 차회 5-HMF 제조 반응에서 재사용할 수 있다. 본 발명의 구체적인 실시예에서  $\text{SiO}_2\text{-[ASBI][HSO}_4\text{]}$ 를 회수하여 재사용하면서 5-HMF의 수율을 분석한 결과, 특별한 촉매 재생처리 없이 3회까지 재사용하여도 30% 이상의 수율로 5-HMF를 제조할 수 있음을 확인하였다(표 8 참조).

[0056]

본 발명은 다른 측면은 이온성 액체 용매, 담체에 고정된 산성 이온성 액체 촉매, 및 금속염화물 촉매를 포함하는 5-(하이드록시메틸)푸르푸랄 제조용 조성물을 제공한다.

[0057]

상기 5-HMF 제조용 조성물에 포함된 이온성 액체 용매, 담체에 고정된 산성 이온성 액체 촉매, 및 금속염화물 촉매의 성분 및 함량에 관해서는 상기 5-HMF의 제조 방법에서 상술한 것과 동일한 바, 이에 관한 설명은 생략하고, 상기 조성물의 용도 및 활용에 관해서만 설명하도록 한다.

[0058]

상기 5-HMF 제조용 조성물은 단일 공정을 통해 셀룰로오스로부터 HMF를 제조하기 위한 것으로서, 상기 조성물에 셀룰로오스를 가한 후,  $110^\circ\text{C}$  내지  $180^\circ\text{C}$ 의 온도 범위 내에서, 0.5시간 내지 10시간 동안 반응시킴으로써 5-HMF를 제조할 수 있다. 또한, 상기 조성물은 5-HMF 제조를 위한 키트의 형태로 제작될 수 있다.

[0059]

이하, 본 발명을 구체적인 실시예에 의하여 상세히 설명한다.

[0060] 단, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

### 실시예 1

[0061] 담체에 고정된 산성 이온성 액체 촉매 제조

[0062] <1-1> 산성 이온성 액체 촉매의 제조

[0063] 먼저 250mL 용량의 플라스크에 1-알릴이미다졸과 1,4-부탄술포를 1:1의 몰 비율로 273K에서 넣고, 천천히 고체가 될 때까지 24시간 동안 상온에서 교반하였다. 반응 완료 후 생성된 침전물을 디에틸에테르로 세척 및 여과하여, 상온에서 진공상태로 건조하였다. 상기와 같이 제조된 알릴이미다졸리움(allyimidazolium)과, 진한 황([ASBI][TfO])를 제조하는 경우에는 트리플로오르메탄술포닉산을 1:1의 몰 비율로 넣고 2~3일 동안 액체상이 될 때까지 313K에서 교반하였다. 생성된 액체상의 이온성 액체를 디에틸에테르로 세척 및 여과하여, 323K에서 2시간 동안 진공상태에서 건조함으로써 [ASBI][HSO<sub>4</sub>] 및 [ASBI][TfO]를 제조하였다. 또한, 상기 [ASBI][HSO<sub>4</sub>] 및 [ASBI][TfO]에 염화티오닐을 1:1몰 비율로 천천히 넣은 후 8시간 동안 환류 반응시켰다. 이 반응물은 증류하여 제거한 다음 생성물을 디에틸에테르로 세척하고 323K에서 2시간 동안 진공상태로 건조하여 [ASCBI][HSO<sub>4</sub>] 및 [ASCBI][TfO]를 제조하였다.

[0064] <1-2> 산성 이온성 액체 촉매의 고정화

[0065] 150mL의 정제된 아세트니트릴 용매에 20g의 SiO<sub>2</sub>-MPS를 충분히 분산시킨 후, 상기 <1-1-1>에서 제조된 산성 이온성 액체 촉매 0.02mol과 AIBN 0.001mol을 넣고 30시간 동안 환류반응시켰다. 반응 완료 후 침전물을 여과하고, 아세트니트릴, 아세톤, 디에틸에테르 용매를 이용하여 순차적으로 세척한 뒤, 323K에서 6시간 동안 진공 건조시킴으로써 SiO<sub>2</sub>-[ASBI][HSO<sub>4</sub>], SiO<sub>2</sub>-[ASCBI][HSO<sub>4</sub>], SiO<sub>2</sub>-[ASBI][TfO] 및 SiO<sub>2</sub>-[ASCBI][TfO]를 제조하였다.

### 실시예 2

[0066] 이온성 액체 용매의 종류 및 산성 촉매 종류의 영향 분석

[0067] 5-HMF를 제조하기 위해 45 mL의 유리재질 오토클레이브(autoclave) 반응기에 표 2에 기재된 원료(포도당 또는 셀룰로오스), 금속염화물 촉매, 산성 촉매 및 이온성 액체 용매 성분을 각각 하기 표 1과 같은 함량으로 넣고, 130℃에서 2시간 동안 교반하여 반응을 진행시킨 후, 반응기를 저온수에서 즉시 냉각시켜 반응을 중지시켰다. 반응 혼합물 내의 고체물질은 필터로 제거하여 반응 혼합액을 수득하였고, 상기 반응 혼합액을 희석한 후 HPLC를 통해 생성된 5-HMF의 농도를 측정하였다. 생성된 5-HMF의 수율은 [수학식 1]에 의해 계산하였다.

### 수학식 1

$$5-HMF\text{의 수율}(\%) = \frac{\text{생성된 } 5-HMF\text{의 몰수}}{\text{반응 전 셀룰로오스의 몰수}(=\text{무수글루코오스의 단위분자량으로 환산된 값})} \times 100$$

[0068]

표 1

| 성분           | 함량 (g) |
|--------------|--------|
| 원료           | 0.2    |
| 이온성 액체 용매    | 4.3    |
| 금속염화물 촉매     | 0.03   |
| 산성 또는 염기성 촉매 | 0.02   |

[0069]

표 2

| 구분   | 원료    | 이온성 액체 용매  | 금속염화물 촉매                             | 산성 촉매                                        | 5-HMF 수율 (%) |
|------|-------|------------|--------------------------------------|----------------------------------------------|--------------|
| 1-1  | 포도당   | [BMIM][Cl] | CrCl <sub>3</sub> -6H <sub>2</sub> O | -                                            | 58.0         |
| 1-2  |       |            |                                      | Amberlyst-15                                 | 40.0         |
| 1-3  |       |            |                                      | SiO <sub>2</sub> -[ASBI][HSO <sub>4</sub> ]  | 57.0         |
| 1-4  |       |            |                                      | SiO <sub>2</sub> -[ASCBI][HSO <sub>4</sub> ] | 57.0         |
| 1-5  |       |            |                                      | SiO <sub>2</sub> -[ASBI][TfO]                | 57.0         |
| 1-6  |       |            |                                      | SiO <sub>2</sub> -[ASCBI][TfO]               | 58.0         |
| 1-7  | 셀룰로오스 | [BMIM][Cl] | -                                    | -                                            | 4.0          |
| 1-8  |       |            | CrCl <sub>3</sub> -6H <sub>2</sub> O | -                                            | 15.6         |
| 1-9  |       |            |                                      | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>               | 14.5         |
| 1-10 |       |            |                                      | HCl                                          | 15.8         |
| 1-11 |       |            |                                      | Amberlyst-15                                 | 30.6         |
| 1-12 |       |            |                                      | SiO <sub>2</sub> -[ASBI][HSO <sub>4</sub> ]  | 37.0         |
| 1-13 |       |            |                                      | SiO <sub>2</sub> -[ASCBI][HSO <sub>4</sub> ] | 35.6         |
| 1-14 |       |            |                                      | SiO <sub>2</sub> -[ASBI][TfO]                | 35.3         |
| 1-15 |       |            |                                      | SiO <sub>2</sub> -[ASCBI][TfO]               | 35.7         |

[0070]

[0071] 그 결과, 포도당의 경우, 산성 촉매의 종류에 상관없이 40% 이상의 높은 5-HMF 수율을 나타내는 반면, 셀룰로오스의 경우, 산성 촉매의 종류에 따라 생성되는 5-HMF의 수율이 달라짐을 확인하였다. 산성 촉매가 단당류인 포도당에서는 5-HMF 수율에 큰 영향을 미치지 않으나, 다당류인 셀룰로오스에서 5-HMF 수율에 영향을 미치는 상기와 같은 결과로부터, 상기 산성 촉매는 다당류가 단당류로 가수분해 반응에 촉매로서 작용함을 알 수 있다.

[0072] 또한, [실시예 2]와 같은 방법으로, 하기 표 3에 기재된 성분을 상기 표 1의 함량으로 130℃에서 2시간 동안 반응시켜 5-HMF를 제조하였고, [실시예 2]와 동일한 방법으로 5-HMF의 수율을 계산하였다.

표 3

| 구분   | 성분                                    | 반응온도(℃) | 반응시간(h) | 5-HMF 수율 (%) |
|------|---------------------------------------|---------|---------|--------------|
| 1-16 | 셀룰로오스,                                | 100     | 2       | 1.87         |
| 1-17 | [BMIM][Cl],                           | 110     |         | 10.4         |
| 1-18 | CrCl <sub>3</sub> -6H <sub>2</sub> O, | 120     |         | 15.1         |
| 1-19 |                                       | 130     |         | 18.4         |
| 1-20 | 염기성 촉매(MgSO <sub>4</sub> )            | 140     |         | 17.9         |

[0073]

[0074] 그 결과, 셀룰로오스의 가수분해 반응은 염기성 촉매에 의해서는 거의 촉진되지 않고, 반응 온도를 달리해 보아도 5-HMF의 수율이 20%를 넘지 않았다(1-16 내지 1-20 참조). 이는 염기성 촉매는 셀룰로오스의 가수분해 반응에 대한 활성이 낮기 때문인 것으로 보인다.

[0075] 상기와 같은 결과로부터, 셀룰로오스의 가수분해 반응은 염기성 촉매보다 산성 물질에 의하여 보다 효과적으로 촉매됨을 알 수 있다(1-7 내지 1-15 참조). 여러 종류의 산성 촉매 중에서도 특히, 담체에 고정화된 산성 이온성 액체 촉매를 이용한 경우에 그 수율이 가장 높게 나옴을 확인하였다(35% 이상, 1-12, 1-13, 1-14 및 1-15 참조). 염산 또는 황산과 같은 강산성의 촉매는 지나친 가수분해 활성으로 인하여 5-HMF 이외의 다른 부산물들(무수포도당(anhydroglucose), 레블린산(levulinic acid) 등)이 더 많이 생성되기 때문인 것으로 판단된다.

### 실시예 3

[0076] 금속염화물 촉매 종류의 영향 분석

[0077] [실시예 2]와 같은 방법으로, 하기 표 3에 기재된 성분을 상기 표 1의 함량으로 130℃에서 2시간 동안 반응시켜 5-HMF를 제조하였고, [실시예 2]와 동일한 방법으로 5-HMF의 수율을 계산하였다.

표 4

| 구분  | 원료    | 이온성 액체 용매  | 금속염화물 촉매          | 산성 촉매                                       | 5-HMF 수율 (%) |
|-----|-------|------------|-------------------|---------------------------------------------|--------------|
| 2-1 | 셀룰로오스 | [BMIM][Cl] | -                 | SiO <sub>2</sub> -[ASBI][HSO <sub>4</sub> ] | 6.5          |
| 2-2 |       |            | CrCl <sub>3</sub> |                                             | 30.4         |
| 2-3 |       |            | CrCl <sub>2</sub> |                                             | 15.2         |
| 2-4 |       |            | AlCl <sub>3</sub> |                                             | 12.7         |
| 2-5 |       |            | InCl <sub>3</sub> |                                             | 12.5         |
| 2-6 |       |            | CuCl <sub>2</sub> |                                             | 6.9          |

[0078]

[0079] 그 결과, 금속 염화물 촉매를 이용하지 않은 경우(2-1)에 비하여, 금속 염화물 촉매를 이용한 경우에 대체로 5-HMF 수율이 높게 나왔고(2-2 내지 2-5 참조), 특히, 제3염화크롬을 이용한 경우에 30.4%의 가장 높은 5-HMF 수율이 나타남을 확인하였다(2-2 참조).

#### 실시예 4

[0080] 반응 온도 및 반응 시간의 영향 분석

[0081] 원료, 이온성 액체 용매, 금속염화물 촉매 및 산성 이온성 액체 촉매로서 각각 셀룰로오스, [BMIM][Cl], CrCl<sub>3</sub>-6H<sub>2</sub>O 및 SiO<sub>2</sub>-[ASBI][HSO<sub>4</sub>]를 상기 표 1의 함량으로 넣어 5-HMF를 제조하되, 반응 시간 및 반응 온도를 달리하여 5-HMF 수율에 미치는 영향을 분석하였다. 5-HMF의 수율은 [실시예 2]와 동일한 방법으로 계산하였다.

표 5

| 구분   | 성분                                                                   | 반응온도(℃) | 반응시간(h) | 5-HMF 수율 (%) |
|------|----------------------------------------------------------------------|---------|---------|--------------|
| 3-1  | 셀룰로오스,<br>[BMIM][Cl],<br>CrCl <sub>3</sub> -6H <sub>2</sub> O,       | 130     | 1       | 31.0         |
| 1-12 |                                                                      |         | 2       | 37.0         |
| 3-2  |                                                                      |         | 3       | 35.2         |
| 3-3  |                                                                      |         | 4       | 36.2         |
| 3-4  |                                                                      |         | 6       | 35.4         |
| 3-5  |                                                                      | 100     | 2       | 3.6          |
| 3-6  | SiO <sub>2</sub> -[ASBI][HSO <sub>4</sub> ]                          | 110     |         | 11.5         |
| 3-7  |                                                                      | 120     |         | 31.6         |
| 1-12 |                                                                      | 130     |         | 37.0         |
| 3-8  |                                                                      | 140     |         | 35.1         |
| 3-9  | 셀룰로오스,<br>[BMIM][Cl]                                                 | 100     | 2       | 0.04         |
| 3-10 |                                                                      | 110     |         | 0.17         |
| 3-11 |                                                                      | 120     |         | 1.52         |
| 1-7  |                                                                      | 130     |         | 4.00         |
| 3-12 |                                                                      | 140     |         | 7.66         |
| 3-13 | 셀룰로오스,<br>[BMIM][Cl],<br>CrCl <sub>3</sub> -6H <sub>2</sub> O        | 100     | 2       | 1.98         |
| 3-14 |                                                                      | 110     |         | 11.0         |
| 3-15 |                                                                      | 120     |         | 14.6         |
| 1-8  |                                                                      | 130     |         | 15.6         |
| 3-16 |                                                                      | 140     |         | 15.7         |
| 3-17 | 셀룰로오스,<br>[BMIM][Cl],<br>SiO <sub>2</sub> -[ASBI][HSO <sub>4</sub> ] | 100     | 2       | 0.05         |
| 3-18 |                                                                      | 110     |         | 0.17         |
| 3-19 |                                                                      | 120     |         | 1.47         |
| 2-1  |                                                                      | 130     |         | 6.50         |
| 3-20 |                                                                      | 140     |         | 7.25         |

[0082]

[0083] 그 결과, 120℃ 이상의 온도로 반응시켰을 때, 30% 이상의 5-HMF 수율이 나옴을 확인하였고, 특히 130℃의 온도에서 가장 높은 수율이 나타남을 확인하였다(1-12 참조). 또한, 130℃의 온도에서, 1시간 내지 6시간 동안 반응시켰을 때, 조사된 모든 시간 범위 내에서 30% 이상의 높은 5-HMF 수율이 나옴을 확인하였고, 특히 2시간 동안 반응을 진행한 경우에 가장 높은 수율이 나타남을 확인하였다(1-12 참조).

[0084] 또한, 이온성 액체 용매, 금속염화물 촉매 및 산성 이온성 액체 촉매가 모두 첨가되었을 때, 가장 높은 5-HMF 수율이 나오고, 전체적으로 120 내지 140℃의 온도 범위 내에서 높은 수율이 나타남을 확인하였다(도 1 참조).

### 실시예 5

[0085] 이온성 액체 용매의 양에 따른 5-HMF 수율 분석

[0086] 원료, 이온성 액체 용매, 금속염화물 촉매 및 산성 이온성 액체 촉매로서 각각 셀룰로오스, [BMIM][Cl], CrCl<sub>3</sub>-6H<sub>2</sub>O 및 SiO<sub>2</sub>-[ASBI][HSO<sub>4</sub>]를 이용하여 [실시예 2]와 같은 방법으로 130℃에서 2시간 동안 반응시켜 5-HMF를 제조하되, 셀룰로오스에 대한 이온성 액체 용매의 함량을 하기 표 5와 같이 변화시켜 그 수율을 분석하였다.

표 6

| 구분   | [BMIM][Cl] 몰비  | CrCl <sub>3</sub> -6H <sub>2</sub> O 몰비 | SiO <sub>2</sub> -[ASBI][HSO <sub>4</sub> ] 중량부 | 5-HMF 수율(%) |
|------|----------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------|
|      | (셀룰로오스의 몰수 기준) |                                         | (셀룰로오스 100 중량부 기준)                              |             |
| 5-1  | 10             | 10.0                                    | 10.0                                            | 19.4        |
| 1-12 | 20             |                                         |                                                 | 37.0        |
| 5-2  | 30             |                                         |                                                 | 35.0        |
| 5-3  | 40             |                                         |                                                 | 36.1        |

[0087]

[0088] 그 결과, 반응에 참여한 셀룰로오스의 몰수 대비 20 내지 40배의 [BMIM][Cl]이 이용된 경우에 가장 높은 수율을 나타냄을 확인하였다(35% 이상, 1-12, 5-2 및 5-3 참조).

### 실시예 6

[0089] 담체에 고정된 산성 이온성 액체 촉매의 양에 따른 5-HMF 수율 분석

[0090] 원료, 이온성 액체 용매, 금속염화물 촉매 및 산성 이온성 액체 촉매로서 각각 셀룰로오스, [BMIM][Cl], CrCl<sub>3</sub>-6H<sub>2</sub>O 및 SiO<sub>2</sub>-[ASBI][HSO<sub>4</sub>]를 이용하여 [실시예 2]와 같은 방법으로 130℃에서 2시간 동안 반응시켜 5-HMF를 제조하되, 셀룰로오스에 대한 담체에 고정된 산성 이온성 액체 촉매의 함량을 하기 표 6와 같이 변화시켜 그 수율을 분석하였다.

표 7

| 구분   | [BMIM][Cl] 몰비  | CrCl <sub>3</sub> -6H <sub>2</sub> O 몰비 | SiO <sub>2</sub> -[ASBI][HSO <sub>4</sub> ] 중량부 | 5-HMF 수율(%) |
|------|----------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------|
|      | (셀룰로오스의 몰수 기준) |                                         | (셀룰로오스 100 중량부 기준)                              |             |
| 6-1  | 20             | 0.1                                     | -                                               | 11.5        |
| 6-2  |                |                                         | 2.5                                             | 14.0        |
| 6-3  |                |                                         | 5.0                                             | 36.1        |
| 1-12 |                |                                         | 10.0                                            | 37.0        |
| 6-4  |                |                                         | 15.0                                            | 36.1        |

[0091]

[0092] 그 결과, 반응에 참여한 셀룰로오스의 중량 대비 5.0 내지 15.0wt%의 SiO<sub>2</sub>-[ASBI][HSO<sub>4</sub>]가 이용된 경우에 가장 높은 수율을 나타냄을 확인하였다(36.1% 이상, 6-3, 1-12 및 6-4 참조).

### 실시예 7

[0093] 금속염화물 촉매의 양에 따른 5-HMF 수율 분석

[0094] 원료, 이온성 액체 용매, 금속염화물 촉매 및 산성 이온성 액체 촉매로서 각각 셀룰로오스, [BMIM][Cl], CrCl<sub>3</sub>-6H<sub>2</sub>O 및 SiO<sub>2</sub>-[ASBI][HSO<sub>4</sub>]를 이용하여 [실시예 2]와 같은 방법으로 130℃에서 2시간 동안 반응시켜 5-HMF를 제조하되, 셀룰로오스에 대한 금속염화물 촉매의 함량을 하기 표 7와 같이 변화시켜 그 수율을 분석하였다.

표 8

| 구분   | [BMIM][Cl] 몰비<br>(셀룰로오스의 몰수 기준) | CrCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O 몰비 | SiO <sub>2</sub> -[ASBI][HSO <sub>4</sub> ] 중량부<br>(셀룰로오스 100 중량부 기준) | 5-HMF 수율(%) |
|------|---------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-------------|
| 7-1  | 20                              | -                                       | 10.0                                                                  | 6.5         |
| 7-2  |                                 | 0.013                                   |                                                                       | 12.8        |
| 7-3  |                                 | 0.025                                   |                                                                       | 35.0        |
| 7-4  |                                 | 0.050                                   |                                                                       | 35.4        |
| 7-5  |                                 | 0.075                                   |                                                                       | 36.5        |
| 1-12 |                                 | 0.100                                   |                                                                       | 37.0        |

[0095]

[0096] 그 결과, 반응에 참여한 셀룰로오스의 몰수 대비 0.025배 내지 0.10배의 CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O가 이용된 경우에 가장 높은 수율을 나타냄을 확인하였다(35% 이상, 7-3, 7-4, 7-5 및 1-12 참조).

### 실시예 8

[0097] 고정된 산성 이온성 액체 촉매의 재사용에 따른 5-HMF 수율 분석

[0098] [실시예 2]와 같은 방법으로 5-HMF를 제조하되, 반응 후 SiO<sub>2</sub>-[ASBI][HSO<sub>4</sub>] 촉매를 여과하여 회수한 후, 촉매의 특별한 전처리 없이 재사용하여 5-HMF를 제조하였다.

표 9

| 구분                                                  | 재사용 회수 | 5-HMF 수율 (%) |
|-----------------------------------------------------|--------|--------------|
| SiO <sub>2</sub> -[ASBI][HSO <sub>4</sub> ]<br>산 촉매 | 1      | 37.1         |
|                                                     | 2      | 35.6         |
|                                                     | 3      | 34.2         |
|                                                     | 4      | 27.6         |
|                                                     | 5      | 24.2         |

[0099]

[0100] 그 결과, 3회까지는 수율의 큰 강하 없이 상기 담체에 고정된 산성 이온성 액체 촉매를 재사용할 수 있음을 확인하였다.

### 실시예 9

[0101] 이온성 액체 용매 및 산성 이온성 액체 촉매의 구분

[0102] 원료, 이온성 액체 용매 및 금속염화물 촉매로서 각각 0.2g의 셀룰로오스, 4.3g의 [ASBI][HSO<sub>4</sub>] 및 0.03g의 CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O를 이용하여 [실시예 2]와 같은 방법으로 130℃에서 2시간 동안 반응시켜 5-HMF를 제조하였고, [실시예 2]와 동일한 방법으로 5-HMF의 수율을 계산하였다.

표 10

| 구분  | 원료    | 이온성 액체 용매                 | 금속염화물 촉매                             | 산성 또는 염기성 촉매                                 | 5-HMF 수율 (%) |
|-----|-------|---------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------------|--------------|
| 1-1 | 셀룰로오스 | [BMIM][Cl]                | CrCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O | -                                            | 15.6         |
| 1-5 |       |                           |                                      | SiO <sub>2</sub> -[ASBI][HSO <sub>4</sub> ]  | 37.0         |
| 1-6 |       |                           |                                      | SiO <sub>2</sub> -[ASCBI][HSO <sub>4</sub> ] | 35.6         |
| 1-7 |       |                           |                                      | SiO <sub>2</sub> -[ASBI][TfO]                | 35.3         |
| 1-8 |       |                           |                                      | SiO <sub>2</sub> -[ASCBI][TfO]               | 35.7         |
| 1-9 |       |                           |                                      | MgSO <sub>4</sub>                            | 18.4         |
| 8-1 |       | [ASBI][HSO <sub>4</sub> ] | CrCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O | -                                            | 5.0          |
| 8-2 |       |                           |                                      | [BMIM][Cl]                                   | 6.3          |

[0103]

[0104] 그 결과, 이온성 액체인 [ASBI][HSO<sub>4</sub>]를 촉매가 아닌 용매로 이용한 경우에는 5-HMF의 수율이 5.0%로 매우 낮게 나타났고(8-1 참조), [BMIM][Cl]을 산성 촉매로 이용한 경우에는 5-HMF의 수율이 6.3%로 역시 매우 낮게 나타났다(8-2 참조). 이는, [ASBI][HSO<sub>4</sub>]의 지나친 가수분해 활성으로 인하여 5-HMF 이외의 다른 부산물들(무수포도당(anhydroglucose), 레불린산(levulinic acid) 등)이 더 많이 생성되기 때문이다. 상기와 같은 결과로부터, 가수분해 활성이 뛰어난 [ASBI][HSO<sub>4</sub>]은 촉매량 정도(catalytic amount)로만 첨가되어 이용되어야 하고, 특히 담체에 고정되어 불균일화되어 이용되는 경우에 5-HMF의 제조에 있어서, 선택성이 향상됨을 알 수 있다.

[0105] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 예시적으로 설명하였으나, 본 발명의 범위는 상기와 같은 특정 실시예에만 한정되지 아니하며, 해당 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 특허청구범위에 기재된 범주 내에서 적절하게 변경이 가능할 것이다.

## 도면

### 도면1

