



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0018006
(43) 공개일자 2013년02월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 1/20 (2006.01) C07C 15/073 (2006.01)
C07C 15/46 (2006.01) C07C 39/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0080802
(22) 출원일자 2011년08월12일
심사청구일자 2011년08월12일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가 1
(72) 발명자
이관영
서울특별시 영등포구 여의동로 143, 1차 A-2104
(여의도동, 대우트럼프월드)
엄희준
서울특별시 성북구 인촌로12길 58, 버디버디빌 A
동 503호 (안암동3가)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인이지

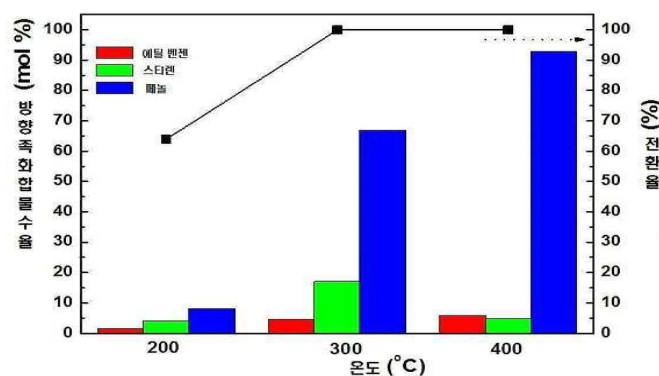
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 근임계수 상에서 알칼리염을 사용하여 리그닌의 β -O-4 결합을 가수분해 하여 방향족 화합물을 생성하는 방법

(57) 요약

본 발명은 근임계수 상에서 알칼리염을 사용한 리그닌의 분해 방법 및 그에 의하여 제조된 방향족 화합물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 리그닌(lignin)구조의 대표적인 결합인 β -O-4(페네틸 페닐 에테르, phenethyl phenyl ether) 분해 방법으로써 탄산나트륨(Na_2CO_3), 탄산칼륨(K_2CO_3) 및 수산화나트륨(NaOH)을 근임계수 상에서 균질촉매로 적용하여 에틸벤젠, 스티렌 및 페놀 등의 저분자 방향족 화합물을 생성하는 방법 및 그에 의하여 제조된 방향족 화합물에 관한 것이다. 본 발명에 의하여 개발된 공정은 근임계수 상에서 탄산나트륨, 탄산칼륨 및 수산화나트륨(알칼리염)을 활용하여 높은 수율의 에틸벤젠, 스티렌 및 페놀을 생성할 수 있다. 이는 유기용매 상에서 산촉매를 사용하는 기존 공정에 비해 수율이 높았으며, 사용하는 알칼리염에 따라서 특정 생성물의 수율을 높일 수 있으므로, 특정 생성물의 선택적 생산에 유용한 방법을 제공한다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

홍윤기

서울특별시 성북구 종암로36길 52, 102동 1010호
(하월곡동, 아남아파트)

정상호

서울특별시 서초구 서초중앙로 200, 17동 307호 (서초동, 삼풍아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20100028792

부처명 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기술개발사업

연구과제명 목질계 리그닌의 연료 및 화학원료로의 활용을 위한 수첨탈산소 촉매 및 근임계수 반응시스템 개발

주관기관 고려대학교

연구기간 2010.09.30 ~ 2011.09.29

특허청구의 범위

청구항 1

리그닌을 근임계수(near-critical water) 상태에서 알칼리염과 반응시키는 단계를 포함하는 방향족 화합물의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 반응의 조건은 온도 200-400℃, 압력 100-200bar하에서 100 내지 140분 동안 수행되는 것인 방향족 화합물의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 알칼리염은 탄산나트륨(Na_2CO_3), 탄산칼륨(K_2CO_3) 및 수산화나트륨(NaOH)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상인 방향족 화합물의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 방향족 화합물은 에틸벤젠, 스티렌 및 페놀로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상인 방향족 화합물의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 알칼리염은 상기 근임계수의 100 중량부에 대하여 0.125-0.5 중량부인 방향족 화합물의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 근임계수의 밀도는 0.8g/ml 이상이고 1g/ml 이하인 방향족 화합물의 제조방법.

명세서

기술 분야

[0001]

본 발명은 근임계수 상에서 알칼리염을 사용한 리그닌의 분해 방법 및 그에 의하여 제조된 방향족 화합물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 리그닌(lignin)구조의 대표적인 결합인 β -O-4(페네틸 페닐 에테르, phenethyl phenyl ether) 분해 방법으로써 탄산나트륨(Na_2CO_3), 탄산칼륨(K_2CO_3) 및 수산화나트륨(NaOH)을 근임계수 상에서 균질촉매로 적용하여 에틸벤젠, 스티렌 및 페놀 등의 저분자 방향족 화합물을 생성하는 방법 및 그에 의하여 제조된 방향족 화합물에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 바이오매스란 태양광을 이용하여 이산화탄소를 고정하는 탄소동화과정을 하는 식물체와 이를 먹고 살아가는 동물체를 포함하는 생물유기체 전반을 일컫는다.
- [0003] 상기 바이오매스로부터 생산되는 알콜, 디젤, 수소 같은 각종 연료는 바이오연료(biofuel)라 불리우며 이러한 바이오 매스는 석유로부터 얻어지는 화학물질들을 대체할 수 있는 물질로 제안되고 있다.
- [0004] 한편, 식물계 바이오매스는 각종 화학제품을 생산하는데 있어 석유를 원료로 하는 것보다 에너지 수지면에서 유리하다. 그 이유는 식물계 바이오매스의 경우는 산소를 포함하는 다양한 기능기가 포함되어 있어서 기능기가 첨부된 각종 화학제품들을 생산하는 경우 더 낮은 활성화 에너지로의 전환이 가능하기 때문이다. 석유를 통하여 이러한 화학제품들을 생산하기 위해서는 보다 가혹한 조건들이 필요로 되는데, 이러한 관점에서 이미 주요 기능기를 포함하고 있는 식물계 바이오매스는 화학제품 생산에 유리한 원료로 사용될 수 있다.
- [0005] 특히, 목질계 바이오매스 중 건조중량으로 18~33%, 열 함량으로 30~40% (11,300 Btu/lb)를 차지하는 리그닌(lignin)은, 구조상 방향족과 산소분자와 복잡하게 결합되어 있는 무정형의 열가소성 고분자 물질이다. 이는 발효에 의해 에탄올로 전환시킬 수 없을 뿐 만 아니라, 셀룰로오스를 이용한 에탄올 생성공정의 저해제로 알려져 있으며 이의 분리 또한 용이하지 않은 것으로 알려져 있다. 리그닌(lignin)은 화학 조성면에서 β -O-4 결합으로 연결되어 있는 p-쿠마릴 알콜 (PCA, p-coumaryl alcohol), 코니페릴알콜(coniferyl alcohol) 및 신나필알콜(sinapyl alcohol) 등과 같은 하이드록시페닐프로판(hydroxyphenylpropane)성분을 포함하고 있으며, 분해 및 전환된 리그닌(lignin) 단량체는 가솔린에서 발견될 수 있는 고 옥탄 성분물질과 화학적으로 구조가 유사하여, 이를 직접 연료로 사용하거나 연료 첨가제로 사용할 수 있다. 때문에, β -O-4 결합에 적절한 촉매분해공정을 통해 저분자화 된 방향족 화합물을 생성하는 것이 관건이 되고 있다.
- [0006] 관련된 선행문헌으로는 미국등록특허 6,180,845에 320℃ 이상 및 200bar 이상의 온도 및 압력 조건(초임계수 또는 근임계수)에서 리그닌을 포함하는 바이오매스를 탄화수소로 전환하는 방법이 기재되어 있으며, 미국공개특허 US 2005/0098280에는 알카라인 버퍼 수용액(Na_2CO_3 , NaOH 등) 사용하여 리그노셀룰로오스를 분해하여 탈리그닌화하는 기술이 공개되어 있다.
- [0007] 또한, 열분해반응(pyrolysis) 및 가수분해(hydrolysis)반응 등의 다양한 시도가 수행되고 있으나, 리그닌(lignin)의 경우 식물계의 종류 및 추출방식, 생산지역에 따라 매우 다양한 성분 및 특성을 지니고 있어 분석에 한계가 있는 실정이다.
- [0008] 또한, 최근에는 산 촉매 하 수첨가탈산소반응(hydrdeoxygenation)과 같은 다양한 촉매분해공정에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있으나, 이는 coke생성에 따른 촉매의 비활성화 및 이들의 재증합반응으로 인한 고분자물질의 생성의 많은 문제점을 나타내고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 따라서, 본 발명의 목적은 리그닌을 분해하는데 있어서, 리그닌을 구성하는 대표적 β -O-4(페네틸 페닐 에테르, phenethyl phenyl ether)결합을 근임계수(near-critical water)상에서 알칼리염을 사용하여 분해함으로써 에틸벤젠, 스티렌, 페놀과 같은 저분자 방향족 화합물을 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명의 일 측면에 따르면, 리그닌을 근임계수(near-critical water) 상태에서 알칼리염과 반응시키는 단계를 포함하는 방향족 화합물의 제조방법이 제공될 수 있다.
- [0011] 일 실시예에 따르면, 상기 반응의 조건은 온도 200~400℃, 압력 100~200bar 하에서 100 내지 140분 동안 수행되는 것일 수 있다.
- [0012] 일 실시예에 따르면, 상기 알칼리염은 탄산나트륨(Na_2CO_3), 탄산칼륨(K_2CO_3) 및 수산화나트륨(NaOH)으로 이루어

진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

- [0013] 일 실시예에 따르면, 상기 방향족 화합물은 에틸벤젠, 스티렌 및 페놀로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0014] 일 실시예에 따르면, 상기 알칼리염은 상기 근임계수의 100 중량부에 대하여 0.125-0.5 중량부일 수 있다.
- [0015] 일 실시예에 따르면, 상기 근임계수의 밀도는 0.8g/ml 이상이고 1g/ml 이하일 수 있다.

발명의 효과

- [0016] 본 발명에 의하여 개발된 공정은 근임계수 상에서 탄산나트륨, 탄산칼륨 및 수산화나트륨 (알칼리염)을 활용하여 높은 수율의 에틸벤젠, 스티렌 및 페놀을 생성할 수 있다. 이는 유기용매 상에서 산촉매를 사용하는 기존 공정에 비해 수율이 높았으며, 사용하는 알칼리염에 따라서 특정 생성물의 수율을 높일 수 있으므로, 특정 생성물의 선택적 생산에 유용한 방법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1은 알칼리 염을 첨가하지 않았을 경우 β -O-4(페네틸 페닐 에테르, phenethyl phenyl ether)의 전환율 및 수율면에서의 분해 반응결과를 나타낸 것이다.
- 도 2는 탄산나트륨(Na_2CO_3)을 첨가하였을 경우 β -O-4(페네틸 페닐 에테르, phenethyl phenyl ether)의 전환율 및 수율면에서의 분해 반응결과를 나타낸 것이다.
- 도 3은 수산화나트륨(NaOH)을 첨가하였을 경우 β -O-4(페네틸 페닐 에테르, phenethyl phenyl ether)의 전환율 및 수율면에서의 분해 반응결과를 나타낸 것이다.
- 도 4는 탄산칼륨(K_2CO_3)을 첨가하였을 경우 β -O-4(페네틸 페닐 에테르, phenethyl phenyl ether)의 전환율 및 수율면에서의 분해 반응결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

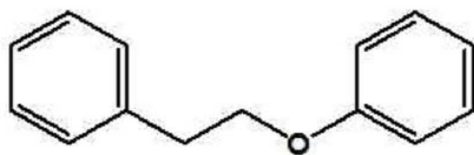
- [0018] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0019] 이하, 본 발명에 따른 근임계수(near-critical water)상에서 알칼리염을 사용한 β -O-4(페네틸 페닐 에테르, phenethyl phenyl ether)의 분해방법 및 그에 의하여 제조된 방향족 화합물의 바람직한 실시예를 첨부도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다.
- [0020] 본 발명의 일 측면에 따르면, 리그닌을 근임계수(near-critical water) 상태에서 알칼리염과 반응시키는 단계를 포함하는 방향족 화합물의 제조방법이 제공될 수 있다.
- [0021] 본 발명에서는 리그닌의 β -O-4(페네틸 페닐 에테르, phenethyl phenyl ether)를 분해하기 위한 용매로는 근임계수(near-critical water)가 사용된다. 근임계수(near-critical water)는 임계점 근처의 온도와 압력조건에 있는 물을 말한다. 물은 근임계 또는 초임계($T > 374^\circ\text{C}$, $P > 221\text{bar}$)조건에서 이의 물리, 화학적 특성이 크게 변화하는데 근, 초임계 상태에서 물의 밀도는 액체의 1/2 내지 1/5 정도이며, 기체에 비해서는 월등히 높고, 점도는 액체보다 감소하며, 확산도는 기체에 가깝게 증가되는 특성이 있다. 또한, 기체분자와 동등한 큰 운동에너지를 가지며 액체적인 성질과 기체적인 성질을 모두 가지고 있고 액체와 필적하는 높은 분자밀도를 가짐에 따라 반응성이 급격하게 향상되는 효과를 나타낸다. 본 발명은 이러한 근임계 상태의 물이 유기용매와 같은 특성을

보여 유기물들과 완전히 혼합가능한 상태로 변함을 이용한 것이다. 또한, 근임계 상태의 물은 탄소-산소-탄소결합을 선택적으로 분해함으로써 리그닌을 단량체나 이량체 수준의 작은 탄화수소단위로 효율적으로 분해한다.

- [0022] 일 실시예에 따르면, 상기 반응의 조건은 온도 200-400℃, 압력 100-200bar하에서 100 내지 140분 동안 수행되는 것일 수 있다.
- [0023] 일 실시예에 따르면, 상기 방향족 화합물은 에틸벤젠, 스티렌 및 페놀로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0024] 일 실시예에 따르면, 상기 근임계수의 밀도는 0.8g/ml 이상이고 1g/ml 이하일 수 있다.
- [0025] 일 실시예에 따르면, 상기 알칼리염은 탄산나트륨(Na_2CO_3), 탄산칼륨(K_2CO_3) 및 수산화나트륨(NaOH)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0026] 상기 알칼리염은 상기 근임계수 100 중량부를 기준으로 0.125-0.5 중량부가되는 것이 바람직하며 더욱 바람직하게는 0.25 중량부가 바람직하다. 이는 β -O-4(페네틸 페닐 에테르, phenethyl phenyl ether)가 분해한 이후 재중합반응에 의한 타르의 생성을 억제하여 에틸벤젠, 스티렌 및 페놀생성의 수율을 높이는 기능을 한다.
- [0027] 또한, 리그닌의 β -O-4(페네틸 페닐 에테르, phenethyl phenyl ether)를 효율적으로 분해하기 위한 촉매로서 알칼리염을 추가하는 것이 바람직하며 더욱 바람직하게는 탄산나트륨(Na_2CO_3), 탄산칼륨(K_2CO_3) 또는 수산화나트륨(NaOH)이 가능하다.

- [0028] 본 발명의 분해 반응물은 리그닌(lignin) 주된 결합으로써 하기 구조식과 같은 형태의 β -O-4(페네틸 페닐 에테르, phenethyl phenyl ether)이다. 이는 페네틸(에틸벤젠)과 페닐기가 에테르에 의해 연결된 구조식으로 상기 언급된 근임계수와 반응할 경우 β -O-4의 탄소-산소-탄소결합이 분해되어 저분자 방향족 화합물을 생성하며, 바람직하게는 에틸벤젠, 스티렌 및 페놀로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 화합물이 생성될 수 있다.

- [0029] [구조식 1]



Phenethyl phenyl ether

- [0030]
- [0031] 이하, 본 발명의 실시예에 대해 비교예와의 비교를 통해 상세히 설명한다.

- [0032] 비교예

- [0033] 용매로서 4ml의 근임계수 또는 초임계수($T > 374^\circ\text{C}$, $P > 221\text{bar}$)를 준비하였다. 여기에 페네틸 페닐 에테르 100 μl 를 추가한 다음 수소를 충전하여 100 내지 200bar의 압력 및 200 내지 400℃의 온도로 120분간 반응을 수행하였다. 점차 온도를 상승시키면서 페네틸 페닐 에테르의 에틸벤젠, 스티렌 및 페놀로의 전환율 및 수율을 측정하였다. 전환율 및 수율을 구하는 식은 하기에 나타내었으며 실험결과도 도 1에 나타나 있다.

- [0034] 식 1

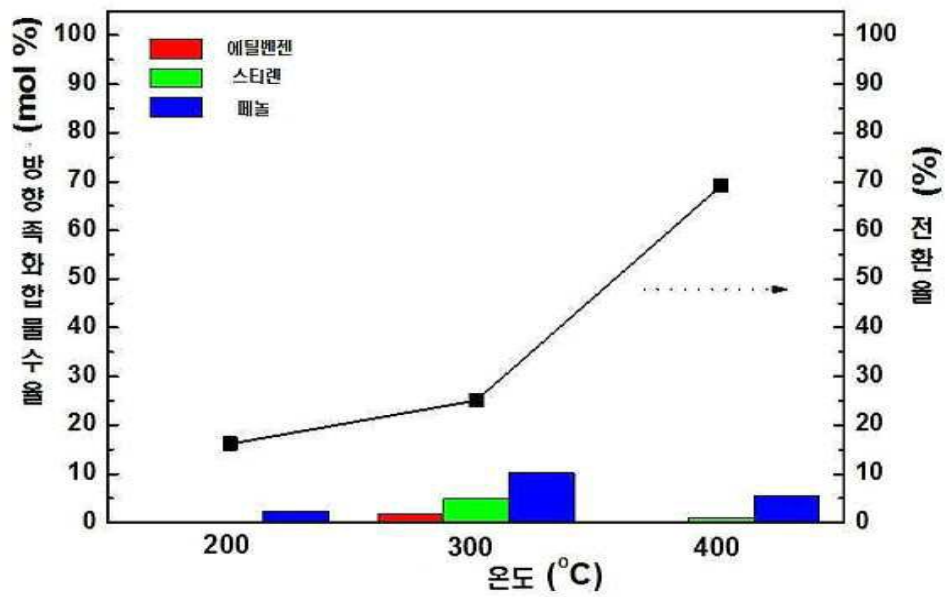
- [0035] $X \text{ PPE}(\%) = \frac{\text{페네틸 페닐 에테르(phenethyl phenyl ether)의 몰수(반응량)}}{\text{페네틸 페닐 에테르(phenethyl phenyl ether)의 몰수(공급량)}} \times 100$.

- [0036] 식 2

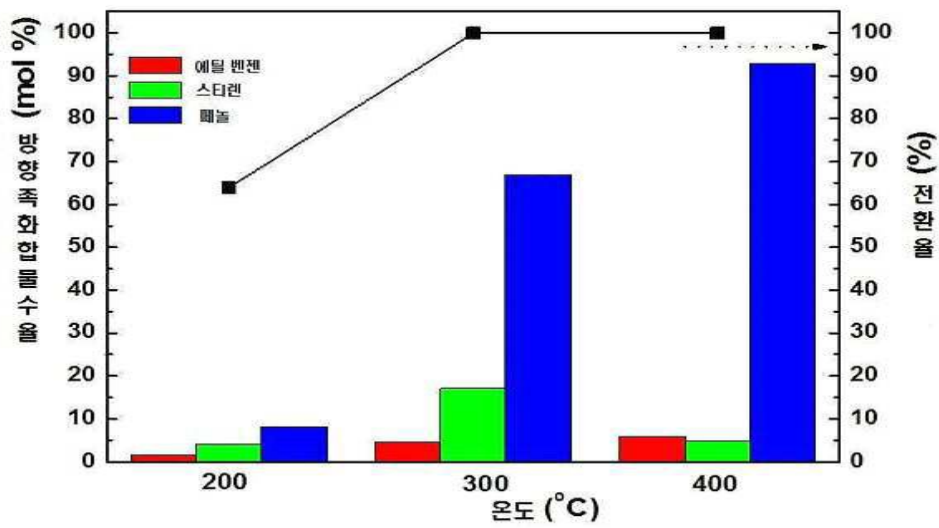
- [0037] 수율= 방향족 화합물의 몰수(생성량)/페네틸 페닐 에테르(phenethyl phenyl ether)의 몰수(공급량) X 100.
- [0038] 도 1에서 확인할 수 있듯이, 알칼리염을 첨가하지 아니한 근임계수 반응은 온도가 증가함에 따라 전환율이 증가하였으며, 특히 300℃에서 400℃로 증가함에 따라 급격한 전환율의 증가를 보였다. 그러나, 페놀, 스티렌, 에틸벤젠은 온도가 300℃에서 400℃로 증가할 때 10% 범위 이내로 수율의 급격한 감소를 보였다. 즉 온도가 300℃에서 400℃로 증가함에 따라 급격한 전환율의 증가와는 상반되게 수율은 감소함을 확인할 수 있었는데, 이는 온도가 증가함에 따라 근임계수 자체가 산 또는 염기 촉매로 작용하여 높은 반응성으로 인한 연속적 반응으로 고분자 화합물이 생성되었기 때문이다.
- [0039] 실시예 1
- [0040] 용매로서 4ml의 근임계수 또는 초임계수($T > 374^{\circ}\text{C}$, $P > 221\text{bar}$)를 준비하였다. 이에 0.01g(근임계수 100 중량부 대비 0.25 중량부, 이하 동일 기준)의 탄산나트륨(Na_2CO_3)을 부가하였다. 여기에 페네틸 페닐 에테르 100 μl 를 부가한 다음 수소를 충전하여 100 내지 200 bar의 압력 및 200 내지 400 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 120분간 반응을 수행하였다. 점차 온도를 상승시키면서 페네틸 페닐 에테르의 에틸벤젠, 스티렌 및 페놀로의 전환율 및 수율 및 그 특정생성물 측정하였다. 상기 전환율 및 수율을 구하는 식을 이용하였으며, 실험결과는 도 2에 나타나 있다.
- [0041] 도 2에서 확인할 수 있듯이, 촉매로서 알칼리염 중 탄산나트륨(Na_2CO_3)이 첨가됨에 따라 알칼리염을 첨가하지 아니한 도 1과 비교하여, 수율면에서 전체적인 상승을 나타내었고, 전환율은 약 3배 증가(200 $^{\circ}\text{C}$), 약 4배 증가(300 $^{\circ}\text{C}$), 약 1.4 배 증가(400 $^{\circ}\text{C}$)하였다. 특히 페놀의 수율이 약 5배(200 $^{\circ}\text{C}$), 약 6배(300 $^{\circ}\text{C}$), 약 10배(400 $^{\circ}\text{C}$) 증가함을 알 수 있었는데, 이러한 특이적 반응을 이용하여 페놀을 생산하는데 탄산나트륨(Na_2CO_3)이 유용하게 이용될 수 있다.
- [0042] 실시예 2
- [0043] 촉매로써 알칼리 염인 0.01g(0.25중량부)의 수산화나트륨(NaOH)을 부가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 반응을 수행하였다. 실험결과는 도 3에 나타나 있다.
- [0044] 도 3에서 확인할 수 있듯이, 촉매로서 알칼리염 중 수산화나트륨(NaOH)이 첨가됨에 따라 알칼리염을 첨가하지 아니한 도 1과 비교하여, 수율 면에서 전체적인 상승을 나타내고 있고, 전환율은 약 3배 증가(200 $^{\circ}\text{C}$), 약 4배 증가(300 $^{\circ}\text{C}$), 약 1.4 배 증가(400 $^{\circ}\text{C}$)하였다. 특히 200 $^{\circ}\text{C}$, 400 $^{\circ}\text{C}$ 에서 생성되지 않던 에틸벤젠이 각각 약 1mol%, 약 30mol% 생성되었고, 수율은 약 2배(300 $^{\circ}\text{C}$)증가함을 알 수 있었는데, 이러한 특이적 반응을 이용하여 에틸벤젠을 생산하는데 수산화나트륨(NaOH)이 유용하게 이용될 수 있다.
- [0045] 실시예 3
- [0046] 촉매로써 알칼리 염인 0.01g(0.25중량부)의 탄산칼륨(K_2CO_3)을 부가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 반응을 수행하였다. 실험결과는 도 4에 나타나 있다.
- [0047] 도 4에서 확인할 수 있듯이, 촉매로서 알칼리염 중 탄산칼륨(K_2CO_3)이 첨가됨에 따라 알칼리염을 첨가하지 아니한 도 1과 비교하여, 수율 면에서 전체적인 상승을 나타내고 있고, 전환율은 전 온도영역에서 약 90%이상을 나타내고 있다. 그 결과 에틸벤젠, 스티렌 및 페놀을 골고루 생산하는데에 탄산칼륨(K_2CO_3)이 유용하게 이용될 수 있다.
- [0048] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 하기의 특허 청구의 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.
- [0049] 전술한 실시예 외의 많은 실시예들이 본 발명의 특허청구범위 내에 존재한다.

도면

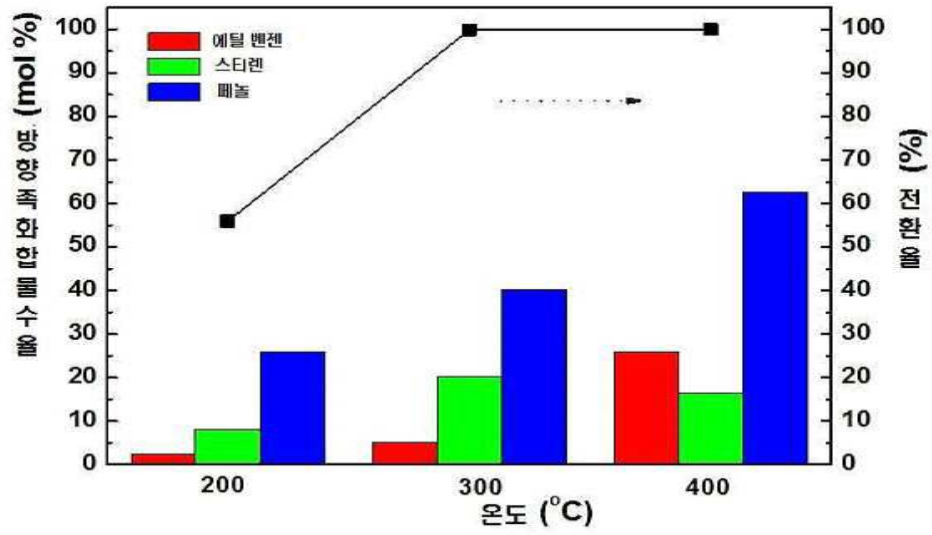
도면1



도면2



도면3



도면4

