(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년04월12일
(11) 등록번호 10-1968762
(24) 등록일자 2019년04월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 21/08 (2006.01) *B01J 35/02* (2006.01)
B01J 35/06 (2006.01) *B01J 37/00* (2006.01)
C07D 307/34 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 21/08 (2013.01)
B01J 35/023 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0123273
(22) 출원일자 2017년09월25일
심사청구일자 2017년09월25일
(65) 공개번호 10-2019-0034809
(43) 공개일자 2019년04월03일
(56) 선행기술조사문헌
A.Z.Chermahini, et.al., "Production of 5-hydroxymethylfurfural from fructose using a spherically fibrous KCC-1 silica catalyst" RSC ADVANCES(2016) 6, 33804-33810 (2016.03.22)*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
명지대학교 산학협력단
경기도 용인시 처인구 명지로 116 (남동, 명지대학교)
(72) 발명자
서정길
경기도 용인시 기흥구 동백8로 90, 2409동 1001호 (동백동, 백현마을모아미래도아파트)
게브레실라스 말렛 니거스
경기도 용인시 처인구 명지로 116, 명현관 (남동, 명지대학교용인캠퍼스)
전형빈
경기도 수원시 권선구 수성로 47, 8동 1104호 (구운동, 삼환아파트)
(74) 대리인
김웅, 김주형, 정진길

전체 청구항 수 : 총 20 항 심사관 : 임희진

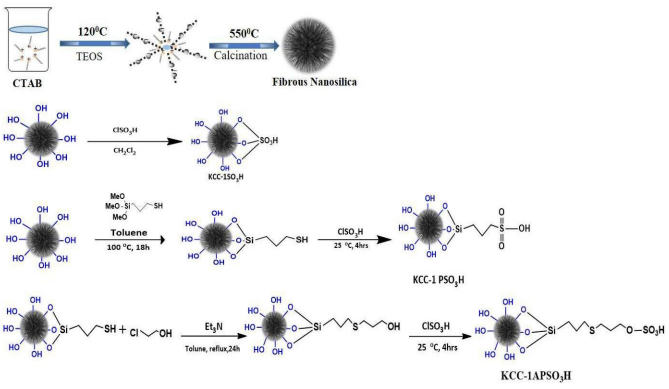
(54) 발명의 명칭 **수송연료 전구체 제조용 촉매 및 이를 이용한 수송연료 전구체의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 바이오매스로부터 유래한 퓨란계 화합물로부터 수송연료 전구체를 제조하기 위한 신규한 촉매 및 이를 이용하여 퓨란계 화합물의 중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 수송연료 전구체 제조용 촉매는 황산과 같은 강산을 사용하지 않기 때문에 잔류 강산의 분리 및 회수를 위한 복잡한 공정이 필요하지 않고, 친환경적이다. 또한, 촉매의 표면적이 매우 넓기 때문에 우수한 전환율을 나타내며, 목적하는 생성물의 선택도가 높고, 촉매의 싸이클 특성이 우수한 특징이 있다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
B01J 35/06 (2013.01)
B01J 37/00 (2013.01)
C07D 307/34 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415150898
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
연구사업명 신재생에너지핵심기술개발
연구과제명 미발효당 유래 퓨란계 화합물의 고탄소 수송연료화를 위한 촉매화학반응 기술 개발
기 여 율 1/1
주관기관 한국과학기술연구원
연구기간 2016.11.01 ~ 2017.09.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

자일로스(xylose) 또는 아라비노스(arabinose) 유래의 퓨란계 화합물로부터 수송연료 전구체를 제조하기 위한 촉매로서, 나노섬유 실리카의 말단에 술폰산(sulfonic acid), 카복실산(carboxylic acid), 인산(phosphoric acid), 아세트산(acetic acid), 헤테로폴리산(heteropolyacids), 불화붕소산(fluoroboric acid) 및 과염소산(perchloric acid)으로 구성된 군에서 선택된 산성 작용기가 연결기에 의해 연결되고,

상기 연결기가 탄소 원자가 0 및 S로부터 선택되는 1종 이상의 원자로 치환된, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬렌기, 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기 중에서 선택되는 연결기를 포함하는 것을 특징으로 하는,

수송연료 전구체 제조용 촉매.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 연결기가 트리메톡시실란(trimethoxysilane)기를 포함하는 것을 특징으로 하는, 수송연료 전구체 제조용 촉매.

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 퓨란계 화합물이 퍼퓨랄(furfural), 2-메틸퓨란(2-methylfuran) 및 퍼퓨릴알코올(furfuryl alcohol)로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 수송연료 전구체 제조용 촉매.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 수송연료 전구체가 탄소수 15 이상의 중합체인 것을 특징으로 하는, 수송연료 전구체 제조용 촉매.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 수송연료 전구체가 2,4,4-트리스(5-메틸퓨란-2-일)펜탄-1-올 및 5,5'-비스(2-메틸퓨라닐)퓨란-2-일메탄을 포함하는 것을 특징으로 하는, 수송연료 전구체 제조용 촉매.

청구항 9

자일로스(xylose) 또는 아라비노스(arabinose) 유래의 퓨란계 화합물을 제 1 항, 제 4 항 및 제 6 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 수송연료 전구체 제조용 촉매 및 물과 접촉시켜, 자가-축합(self-condensation) 반응을 진행시키는 단계를 포함하는, 수송연료 전구체의 제조방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 퓨란계 화합물이 2-메틸퓨란인 것을 특징으로 하는, 수송연료 전구체의 제조방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 수송연료 전구체가 2,4,4-트리스(5-메틸퓨란-2-일)펜탄-1-올을 포함하는 것을 특징으로 하는, 수송연료 전구체의 제조방법.

청구항 12

제 9 항에 있어서,

상기 접촉을 70 내지 90℃에서 수행하는 것을 특징으로 하는, 수송연료 전구체의 제조방법.

청구항 13

제 9 항에 있어서,

상기 접촉을 24 내지 48시간 수행하는 것을 특징으로 하는, 수송연료 전구체의 제조방법.

청구항 14

자일로스(xylose) 또는 아라비노스(arabinose) 유래의 퓨란계 화합물을 제 1 항, 제 4 항 및 제 6 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 수송연료 전구체 제조용 촉매와 접촉시켜, 하이드록시알킬화 및 알킬화 반응을 진행시키는 단계를 포함하는, 수송연료 전구체의 제조방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 퓨란계 화합물이 2-메틸퓨란 및 퍼퓨랄인 것을 특징으로 하는, 수송연료 전구체의 제조방법.

청구항 16

제 14 항에 있어서,

상기 수송연료 전구체가 5,5'-비스(2-메틸퓨라닐)퓨란-2-일메탄을 포함하는 것을 특징으로 하는, 수송연료 전구체의 제조방법.

청구항 17

제 14 항에 있어서,

상기 접촉을 70 내지 90℃에서 수행하는 것을 특징으로 하는, 수송연료 전구체의 제조방법.

청구항 18

제 14 항에 있어서,

상기 접촉을 0.5 내지 2시간 수행하는 것을 특징으로 하는, 수송연료 전구체의 제조방법.

청구항 19

제 1 항, 제 4 항 및 제 6 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 수송연료 전구체 제조용 촉매의 제조방법으로서,

나노섬유 실리카 및 산-함유 화합물을 반응시켜, 나노섬유 실리카를 술폰산(sulfonic acid), 카복실산(carboxylic acid), 인산(phosphoric acid), 아세트산(acetic acid), 헤테로폴리산(heteropolyacids), 불화붕소산(fluoroboric acid) 및 과염소산(perchloric acid)으로 구성된 군에서 선택된 산성 작용기로 관능화시키는 단계를 포함하는, 수송연료 전구체 제조용 촉매의 제조방법.

청구항 20

삭제

청구항 21

제 19 항에 있어서,

상기 산-함유 화합물이 클로로술폰산(chlorosulfonic acid), 플루오로술폰산(fluorosulfonic acid), 황산(sulfuric acid) 및 과산화수소(hydrogen peroxide)로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 수송연료 전구체 제조용 촉매의 제조방법.

청구항 22

제 19 항에 있어서,

상기 관능화 단계 이전에, 나노섬유 실리카와 커플링제를 반응시켜 나노섬유 실리카의 표면에 연결기를 부착시키는 단계를 추가로 포함하는, 수송연료 전구체 제조용 촉매의 제조방법.

청구항 23

제 22 항에 있어서,

상기 연결기가 탄소 원자가 O, S, N, P 및 Si로부터 선택되는 1종 이상의 원자로 치환될 수 있는, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬렌기, 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는, 수송연료 전구체 제조용 촉매의 제조

방법.

청구항 24

제 22 항에 있어서,

상기 커플링제가 3-클로로프로판올(3-chloropropanol), 나트륨 페놀레이트(Sodium phenolate), (3-머캅토프로필)트리메톡실란((3-mercaptopropyl)trimethoxysilane), (3-아미노프로필)트리메톡시실란((3-aminopropyl) trimethoxysilane), (3-클로로프로필)트리메톡시실란((3-chloropropyl) trimethoxysilane), 1,3-프로판 술톤(1,3-propane sultone), 1,4-부탄 술톤(1,4-butane sultone), 트리메톡시페닐실란(trimethoxyphenylsilane), 트리메톡시(페닐에틸)실란(trimethoxy(phenylethyl)silane) 및 트리에톡시페닐실란(triethoxyphenylsilane)으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 수송연료 전구체 제조용 촉매의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 수송연료 전구체 생산용 촉매 및 이를 이용한 수송연료 전구체의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 바이오매스로부터 유래한 퓨란계 화합물로부터 수송연료 전구체를 제조하기 위한 신규한 촉매 및 이를 이용하여 퓨란계 화합물의 중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 수송 연료의 필요성에 대한 지속적인 성장으로 인하여, 환경적인 이슈와 천연 자원의 감소에 대한 사회적인 관심이 증대되고 있으며, 미래를 보장하기 위한 대체 에너지 자원의 발견이 요구되고 있다. 탄소의 재생 가능한 공급원이면서 재생 에너지의 가장 중요한 공급원인 바이오매스(biomass)는 우리가 현재 직면한 문제를 해결할 수 있는 방안을 제공한다.

[0003] 목질계(lignocellulosic) 바이오매스는 가장 풍부하고 저렴한 바이오매스라는 점에서 특히 주목받고 있다. 목질계 바이오매스는 재생 가능한 연료와 더 깨끗하고 지속 가능한 에너지를 제공할 수 있는 화학물질들의 생산을 위한 거대한 가능성을 가지고 있다.

[0004] 그러나, 목질계 바이오매스가 재생 가능한 연료의 가장 유망한 공급원이라고 하지만, 바이오매스로부터 바이오연료를 생산하기 위한 업그레이드 공정은 복잡하고 고가이다.

[0005] 업그레이드 공정에서 두 가지 상이한 접근이 사용되고 있다. 첫 번째 접근은 전체 목질계 바이오매스를 가스화 및 열분해에 사용하는 것이고, 두 번째는 원하는 탄소수 범위의 연료를 생산하는 데에 이용할 수 있는 당류를 생산하는 것을 그 목표로 한다. 최근의 연구에서, 당류 유래의 매개체를 더 큰 탄소수의 수송연료 전구체로 전환시킬 수 있는 중요한 진보가 이루어졌다. 플랫폼 화학물질들의 C-C 커플링 반응은 자가-커플링 또는 교차-커플링을 통하여 이루어진다.

[0006] 목질계 바이오매스에 함유되어 있는 자일로스(xylose)의 가수분해 및 탈수화에 의해 생산되는 퍼퓨랄(furfural)은 바이오연료 및 바이오 화학물질들의 생산을 위한 잠재적인 플랫폼(platform)으로 주목받고 있다. 퍼퓨랄의 유도체 중 하나인 2-메틸퓨란(2-methylfuran)은 퍼퓨랄의 선택적인 수소화에 의한 C-OH 결합의 수소 첨가 분해에 의해 생성된다. 2-메틸퓨란은 케톤류 및 알데하이드류와의 하이드록시알킬화/알킬화(hydroxyalkylation/alkylation) 반응에 참여할 수 있으며, 자가-축합(self-condensation) 반응을 통하여 삼량체(trimer)를 형성할 수 있다.

[0007] 미국 특허공보 제9,416,068호에서는 5탄당인 자일로스의 탈수소화를 통하여 5-하이드록시메틸퍼퓨랄을 생성하고, 이를 2-메틸퓨란으로 전환한 후, 이를 황산과 같은 산촉매 하에서 반응시켜 탄소수 10 이상의 디젤 연료 전구체를 생성하는 방법을 개시하고 있다.

[0008] 종래의 디젤 전구체 생산 촉매는 전처리의 유리함과 같은 이점으로 인하여 황산(H_2SO_4)와 같은 강산 촉매가 사용되어 왔다. 그러나, 산의 상당한 소비, 반응액 중 강산의 잔류로 인한 화합물 분리 및 회수의 어려움, 폐황산

분리 및 처리 등 비효율적인 에너지 효율과, 환경에 대한 악영향, 그리고 낮은 표면적으로 인한 수율 저하의 문제 등으로 인하여 다양한 용도로 활용되기에 적합하지 못하였다.

[0009] 결국, 이러한 결점들을 극복하기 위한 다양한 연구들이 진행되어 왔으며, 제올라이트, 황산 지르코늄 등의 다양한 산 촉매가 연구되고 있으나, 아직까지 수송연료 전구체 생성에 최적화된 촉매의 구조적 특징 및 반응물과 촉매 간 반응에 대한 연구가 많이 부족한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 5탄당 유래 퓨란계 화합물의 자가-축합 반응 또는 하이드록시알킬화/알킬화 반응으로부터 목적하는 수송연료 전구체를 높은 선택도와 전환율로 생산할 수 있는 촉매를 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 목적은 또한, 상기 촉매를 이용하여 수송연료 전구체를 생산하는 방법을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 목적은 또한, 상기 수송연료 전구체 제조용 촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시양태는, 나노섬유 실리카의 말단에 산성 작용기가 연결된 것을 특징으로 하는, 5탄당 유래의 퓨란계 화합물로부터 수송연료 전구체를 제조하기 위한 촉매를 제공한다.

[0014] 본 발명에 있어서, 상기 산성 작용기는 술폰산(sulfonic acid), 카복실산(carboxylic acid), 인산(phosphoric acid), 아세트산(acetic acid), 헤테로폴리산(heteropolyacids), 불화붕소산(fluoroboric acid), 과염소산(perchloric acid) 및 이들의 염으로부터 선택될 수 있다.

[0015] 본 발명에서, 상기 산성 작용기는 연결기에 의해 나노섬유 실리카의 말단에 연결될 수 있다.

[0016] 본 발명에서, 상기 연결기는 탄소 원자가 O, S, N, P 및 Si로부터 선택되는 1종 이상의 원자로 치환될 수 있는, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬렌기, 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기 중에서 선택될 수 있다.

[0017] 본 발명에서, 상기 연결기는 트리메톡시실란(trimethoxysilane)기를 포함할 수 있다.

[0018] 본 발명에 있어서, 상기 5탄당은 자일로스(xylose) 또는 아라비노스(arabinose)일 수 있다.

[0019] 본 발명에서, 상기 퓨란계 화합물은 퍼퓨랄(furfural), 2-메틸퓨란(2-methylfuran) 및 퍼퓨릴알코올(furfuryl alcohol)로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0020] 본 발명에서, 상기 수송연료 전구체는 탄소수 15 이상의 중합체일 수 있으며, 바람직하게는 2,4,4-트리스(5-메틸퓨란-2-일)펜탄-1-올 및 5,5'-비스(2-메틸퓨라닐)퓨란-2-일메탄을 포함할 수 있다.

[0022] 본 발명의 다른 실시양태는, 5탄당 유래의 퓨란계 화합물을 상기 수송연료 전구체 제조용 촉매 및 물과 접촉시켜, 자가-축합(self-condensation) 반응을 진행시키는 단계를 포함하는, 수송연료 전구체의 제조방법을 제공한다.

[0023] 상기 방법에서, 상기 퓨란계 화합물은 2-메틸퓨란일 수 있다.

[0024] 상기 방법에서, 상기 수송연료 전구체는 2,4,4-트리스(5-메틸퓨란-2-일)펜탄-1-올을 포함할 수 있다.

[0025] 상기 방법에서, 상기 접촉은 70 내지 90℃에서 수행될 수 있으며, 24 내지 48시간 수행될 수 있다.

[0027] 본 발명의 또 다른 실시양태는, 5탄당 유래의 퓨란계 화합물을 상기 수송연료 전구체 제조용 촉매와 접촉시켜, 하이드록시알킬화 및 알킬화 반응을 진행시키는 단계를 포함하는, 수송연료 전구체의 제조방법을 제공한다.

[0028] 상기 방법에서, 상기 퓨란계 화합물은 2-메틸퓨란 및 퍼퓨랄일 수 있다.

[0029] 상기 방법에서, 상기 수송연료 전구체는 5,5'-비스(2-메틸퓨라닐)퓨란-2-일메탄을 포함할 수 있다.

[0030] 상기 방법에서, 상기 접촉은 70 내지 90℃에서 수행될 수 있으며, 0.5 내지 2시간 수행될 수 있다.

[0032] 본 발명의 또 다른 실시양태는, 나노섬유 실리카 및 산-함유 화합물을 반응시켜, 나노섬유 실리카를 산성 작용

기로 관능화시키는 단계를 포함하는, 수송연료 전구체 제조용 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0033] 본 발명에서, 상기 산-함유 화합물은 클로로술폰산(chlorosulfonic acid), 플루오로술폰산(fluorosulfonic acid), 황산(sulfuric acid) 및 과산화수소(hydrogen peroxide)로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0034] 본 발명은 또한, 상기 관능화 단계 이전에, 나노섬유 실리카와 커플링제를 반응시켜 나노섬유 실리카의 표면에 연결기를 부착시키는 단계를 추가로 포함하는, 수송연료 전구체 제조용 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0035] 본 발명에서, 상기 연결기는 탄소 원자가 0, S, N, P 및 Si로부터 선택되는 1종 이상의 원자로 치환될 수 있는, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬렌기, 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기 중에서 선택될 수 있다.

[0036] 본 발명에서, 상기 커플링제는 3-클로로프로판올(3-chloropropanol), 나트륨 페놀레이트(Sodium phenolate), (3-머캅토프로필)트리메톡실란((3-mercaptopropyl)trimethoxysilane), (3-아미노프로필)트리메톡시실란((3-aminopropyl) trimethoxysilane), (3-클로로프로필)트리메톡시실란((3-chloropropyl) trimethoxysilane), 1,3-프로판 술톤(1,3-propane sultone), 1,4-부탄 술톤(1,4-butane sultone), 트리메톡시페닐실란(trimethoxyphenylsilane), 트리메톡시(페닐에틸)실란(trimethoxy(phenylethyl)silane) 및 트리에톡시페닐실란(triethoxyphenylsilane)으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상 일 수 있다.

발명의 효과

[0037] 본 발명에 따른 수송연료 전구체 제조용 촉매는 황산과 같은 강산을 사용하지 않기 때문에 잔류 강산의 분리 및 회수를 위한 복잡한 공정이 필요하지 않고, 친환경적이다. 또한, 촉매의 표면적이 매우 넓기 때문에 우수한 전환율을 나타내며, 목적하는 생성물의 선택도가 높고, 촉매의 싸이클 특성이 우수한 특징이 있다.

도면의 간단한 설명

[0038] 도 1은 술폰산 작용기로 관능화된 나노섬유 실리카의 제조 흐름도를 나타낸다.

도 2는 자일로스로부터 수송연료 전구체를 생산하기 위한 반응 경로를 나타낸다.

도 3은 하이드록시알킬화/알킬화 반응 및 자가-축합 반응에 의해 수송연료 전구체를 생산하는 반응을 나타낸다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노섬유 실리카 및 술폰산-관능화된 나노섬유 실리카의 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM) 이미지를 나타낸다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노섬유 실리카 및 술폰산-관능화된 나노섬유 실리카의 X-선 분광분석(EDX)을 나타낸다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노섬유 실리카 및 술폰산-관능화된 나노섬유 실리카의 FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy) 스펙트럼을 나타낸다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노섬유 실리카 및 술폰산-관능화된 나노섬유 실리카의 N_2 흡착-탈착 등온선(a) 및 기공 크기 분포(b)를 나타낸다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노섬유 실리카 및 술폰산-관능화된 나노섬유 실리카의 열중량 분석 그래프를 나타낸다.

도 9(a)는 5,5'-비스(2-메틸퓨라닐)퓨란-2-일메탄 화합물의 ^{1}H NMR 분석 결과를 나타낸다.

도 9(b)는 5,5'-비스(2-메틸퓨라닐)퓨란-2-일메탄 화합물의 ^{13}C NMR 분석 결과를 나타낸다.

도 9(c)는 KCC-1SO_3H 촉매를 이용한 하이드록시알킬화/알킬화 반응의 액체 생성물에 대한 HPLC 결과를 나타낸다.

도 10은 다양한 촉매 종류에 따른 하이드록시알킬화/알킬화 반응의 전환율 및 선택도를 나타낸다.

도 11(a) 내지 (c)는 각각 KCC-1SO_3H, KCC-1PSO_3H 및 KCC-1APSO_3H 촉매의 반응 시간에 따른 하이드록시알킬화/알킬화 반응의 전환율 및 선택도를 나타낸다.

도 12는 KCC-1APSO$_3$H 촉매의 반응 온도에 따른 하이드록시알킬화/알킬화 반응의 전환율 및 선택도를 나타낸다.

도 13은 KCC-1APSO$_3$H 촉매의 싸이클 수에 따른 하이드록시알킬화/알킬화 반응의 전환율을 나타낸다.

도 14(a)는 2,4,4-트리스(5-메틸퓨란-2-일)펜탄-1-올 화합물의 ^{1}H NMR 분석 결과를 나타낸다.

도 14(b)는 2,4,4-트리스(5-메틸퓨란-2-일)펜탄-1-올 화합물의 ^{13}C NMR 분석 결과를 나타낸다.

도 14(c)는 5,5-비스(5-메틸퓨란-2-일)펜탄-2-온 화합물의 ^{1}H NMR 분석 결과를 나타낸다.

도 14(d)는 5,5-비스(5-메틸퓨란-2-일)펜탄-2-온 화합물의 ^{13}C NMR 분석 결과를 나타낸다.

도 14(e)는 2-메틸퓨란의 자가-축합 반응의 액체 생성물에 대한 HPLC 결과를 나타낸다.

도 15는 다양한 촉매 종류에 따른 2-메틸퓨란의 자가-축합 반응의 전환율 및 선택도를 나타낸다.

도 16은 KCC-1SO$_3$H 촉매의 반응 시간에 따른 2-메틸퓨란의 자가-축합 반응의 전환율 및 선택도를 나타낸다.

도 17은 KCC-1SO$_3$H 촉매의 싸이클 수에 따른 2-메틸퓨란의 자가-축합 반응의 전환율을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 이하, 본 발명의 구체적인 구현 양태에 대해서 보다 상세히 설명한다. 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0041] 본 발명은 5탄당 유래의 퓨란계 화합물로부터 수송연료 전구체를 생산하기 위한 촉매에 관한 것이다.

[0042] 본 발명에 있어서, 상기 5탄당은 바이오매스에 함유되어 있는 5개의 탄소 원자를 갖는 화합물을 의미하며, 바람직하게는 자일로스(xylose) 또는 아라비노스(arabinose)이며, 가장 바람직하게는 자일로스이다.

[0043] 상기 퓨란계 화합물은 퍼퓨랄, 2-메틸퓨란 및 퍼퓨릴알코올(furfuryl alcohol)로 구성된 군에서 선택될 수 있으며, 바람직하게는 2-메틸퓨란, 또는 2-메틸퓨란 및 퍼퓨랄일 수 있다.

[0044] 상기 수송연료 전구체는 바람직하게는 디젤 연료의 전구체일 수 있으며, 탄소수 15 이상의 중합체인 것이 바람직하다.

[0045] 본 발명의 촉매는 나노섬유 실리카의 말단에 산성 작용기가 연결된 것을 특징으로 한다.

[0046] 본 발명에서, "나노섬유 실리카"란 섬유형태의 실리카가 실록산 링커에 의하여 상호간 공유결합되고, 방사형으로 정렬되어 구체 형태를 이루고 있는 나노입자를 의미하며, 예를 들어 미국 특허공보 제8,883,308호에 기재된 형태의 실리카 나노입자를 의미할 수 있다.

[0047] 상기 나노섬유 실리카는 적어도 100개 이상의 섬유를 포함하는 실리카로 구성되는 나노 구체이며, 각각의 섬유는 길이가 약 1 내지 250nm이며 각각의 섬유의 굵기는 약 1nm 내지 10nm이다.

[0048] 상기 나노섬유 실리카는 입자의 직경이 100 내지 750nm인 것이 바람직하며, 특히, 250 내지 500nm의 직경을 갖는 것이 바람직하다.

[0049] 본 발명에서는, 나노섬유 실리카의 말단에 산성 작용기를 연결시켜 제조된 촉매가 바이오매스, 특히 자일로스로부터 수송연료, 특히 디젤연료의 전구체를 생산하기 위한 공정에 적용될 수 있다는 것을 발견하였다.

[0050] 상기 나노섬유 실리카의 말단에 연결될 수 있는 산성 작용기는 술폰산(sulfonic acid), 카복실산(carboxylic acid), 인산(phosphoric acid), 아세트산(acetic acid), 헤테로폴리산(heteropolyacids), 불화붕소산(fluoroboric acid), 과염소산(perchloric acid) 및 이들의 염으로부터 선택될 수 있으며, 술폰산 작용기가 가장 바람직하다.

[0051] 상기 산성 작용기는 나노섬유 실리카의 말단에 직접 연결될 수 있으며, 또는 연결기에 의해 연결될 수 있다.

[0052] 상기 연결기는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케

닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬렌기, 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기 중에서 선택될 수 있고, 이 때 탄소 원자는 O, S, N, P 및 Si로부터 선택되는 1종 이상의 원자로 치환될 수 있으며, 상기 '치환 또는 비치환된'에서의 '치환'은 중수소, 시아노기, 할로겐기, 히드록시기, 니트로기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 할로겐화알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알케닐기, 탄소수 1 내지 20의 알키닐기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 6 내지 20의 아릴알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 1 내지 20의 알킬아미노기, 탄소수 1 내지 20의 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 24의 알킬실릴기, 탄소수 1 내지 24의 아릴실릴기, 및 탄소수 1 내지 24의 아릴옥시기로 이루어진 군에서 선택된 1개 이상의 치환기로 치환되는 것을 의미한다.

[0053] 본 발명에서 바람직한 연결기는 탄소 원자가 O, S, N, P 및 Si로부터 선택되는 1종 이상의 원자로 치환될 수 있는, 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬렌기이다.

[0054] 본 발명의 일 실시예에서는, 나노섬유 실리카의 말단에 알킬기가 연결되고, 알킬기의 말단에 산성 작용기가 연결된 촉매가 우수한 전환율 및 선택도를 나타낸다는 것을 확인하였으며, 알킬기에 O, S 등의 원자가 치환된 경우 더욱 뛰어난 전환율 및 선택도를 나타낸다는 것을 확인하였다.

[0055] 본 발명의 바람직한 구현예에 따른 촉매에 있어서, 상기 연결기는 트리메톡시실란기를 포함할 수 있다.

[0056] 바람직하게는, 본 발명의 촉매는 [나노섬유 실리카]-[트리메톡시실란]-[알킬렌]-[산성 작용기]와 같은 구조를 가질 수 있다. 상기 구조에서, 트리메톡시실란은 나노섬유 실라카의 말단 OH기 3개와 연결될 수 있다.

[0057] 본 발명의 일 실시예에서는, 나노섬유 실리카에 산성 작용기 또는 알킬-산성 작용기를 연결하더라도 섬유상 실리카가 방사형으로 정렬된 구체 형상을 유지한다는 것을 확인하였으며, 더 나아가 촉매의 재생 이후에도 동일한 모폴로지가 유지될 수 있다는 것을 확인하였다.

[0058] 본 발명에 따른 수송연료 전구체 생산용 촉매의 예시적인 제조방법을 도 1에 도시하였다.

[0059] 나노섬유 실리카 촉매는 공지된 방법에 따라 제조할 수 있으며, 예를 들어, 브롬화 세틸트리메틸암모늄(cetyltrimethylammonium bromide; CTAB) 및 우레아를 테트라에톡시실란(tetraethoxysilane;TEOS)에 용해시키고 교반한 후, 약 120℃에서 유지하여 고체 실리카를 수득한 다음, 수득된 고체 실리카를 세척하고 약 550℃에서 소성함으로써 제조할 수 있다. 제조된 나노섬유 실리카 촉매는 도 1의 최상단의 생성물에 도시한 바와 같은 방사형의 구체 형태를 갖는다.

[0060] 본 발명에서, 산성 작용기가 연결된 나노섬유 실리카 촉매는, 나노섬유 실리카 및 산-함유 화합물을 반응시켜, 나노섬유 실리카의 말단기를 산성 작용기로 관능화시키는 단계에 의하여 제조될 수 있다.

[0061] 상기 산-함유 화합물은 예를 들어, 클로로술폰산(chlorosulfonic acid) 및 플루오로 술폰산(fluorosulfonic acid)과 같은 할로겐화 산, 황산(sulfuric acid), 과산화수소(hydrogen peroxide) 등으로부터 선택될 수 있다.

[0062] 본 발명의 바람직한 일 구현예에 따라, 나노섬유 실리카 촉매의 말단에 술폰산 잔기를 관능화하는 경우, 나노섬유 실리카를 디클로로메탄 용매에 분산시키고, 클로로술폰산을 첨가하고 교반하여 술폰산-관능화된 나노섬유 실리카 촉매를 제조할 수 있다. 얻어진 술폰산-관능화된 나노섬유 실리카는 나노섬유 실리카의 말단 OH기 3개에 하나의 $-SO_3H$기가 연결되는 방식으로 연결될 수 있다.

[0063] 본 발명에서, 산성 작용기가 연결된 나노섬유 실리카 촉매는, 상기 관능화 단계 이전에, 나노섬유 실리카와 커플링제를 반응시켜 나노섬유 실리카의 표면에 연결기를 부착시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0064] 상기 커플링제는 한쪽 말단기는 나노섬유 실리카의 표면에 결합할 수 있는 작용기를 갖고, 다른쪽 말단에는 산성 작용기가 결합될 수 있는 작용기를 갖는 것이 바람직하며, 실란커플링제를 사용하는 것이 바람직하다.

[0065] 상기 커플링제는 3-클로로프로판올(3-chloropropanol), 나트륨 페놀레이트(Sodium phenolate), (3-머캅토프로필)트리메톡실란((3-mercaptopropyl)trimethoxysilane), (3-아미노프로필)트리메톡시실란((3-aminopropyl) trimethoxysilane), (3-클로로프로필)트리메톡시실란((3-chloropropyl) trimethoxysilane), 1,3-프로판 술톤(1,3-propane sultone), 1,4-부탄 술톤(1,4-butane sultone), 트리메톡시페닐실란(trimethoxyphenylsilane), 트리메톡시(페닐에틸)실란(trimethoxy(phenylethyl)silane), 트리에톡시페닐실란(triethoxyphenylsilane) 등을 포함할 수 있다.

[0066] 본 발명의 바람직한 일 구현예에 따라, 나노섬유 실리카 촉매의 말단에 알킬술폰산 잔기를 관능화하는 경우, 나노섬유 실리카와 3-(머캅토프로필)트리메톡시실란을 톨루엔 용매에 함께 용해한 후 100℃에서 18시간 교반하여,

나노섬유 실리카의 말단 OH기에 트리메톡시실란기를 연결한 후, 클로로술폰산을 첨가하여 머캅토기를 술폰산 작용기로 치환하여 알킬-술폰산 관능화된 나노섬유 실리카 촉매를 제조할 수 있다.

[0067] 또는, 도 1의 마지막 반응에서 나타낸 바와 같이, 머캅토기에 알킬기를 추가로 연결하여, 알킬 사슬을 연장하는 것도 가능하다.

[0068] 본 발명에 따른 산성 작용기를 갖는 나노섬유 실리카 촉매는 우수한 싸이클 특성을 갖는다. 본 발명의 일 실시예에서는 4회 싸이클 후의 촉매가 동일한 구조적인 특징을 유지할 뿐만 아니라, 여전히 우수한 전환율과 선택도를 나타낸다는 것을 확인하였다. 이와 같은 싸이클 특성은 기존의 균질계 촉매에서는 달성될 수 없는 특성이다.

[0070] 본 발명은 또한, 나노섬유 실리카 촉매를 이용하여 5탄당 유래의 퓨란계 화합물로부터 수송연료 전구체를 생산하는 방법을 제공한다.

[0071] 본 발명에 있어서, 상기 5탄당은 자일로스(xylose) 또는 아라비노스(arabinose)이며, 바람직하게는 자일로스이다.

[0072] 상기 5탄당 유래의 퓨란계 화합물은 퍼퓨랄, 2-메틸퓨란 및 퍼퓨릴알코올(furfuryl alcohol)로 구성된 군에서 선택될 수 있으며, 바람직하게는 2-메틸퓨란, 또는 2-메틸퓨란 및 퍼퓨랄일 수 있다.

[0073] 상기 수송연료 전구체는 바람직하게는 디젤 연료의 전구체일 수 있으며, 탄소수 15 이상의 중합체인 것이 바람직하다.

[0074] 본 발명에서 수송연료 전구체를 제조하기 위한 반응 프로세스는 도 2에 도시한 바와 같다. 도 2에서, 5탄당인 자일로스를 탈수화시키면 퍼퓨랄이 얻어지고, 퍼퓨랄의 선택적인 수소화에 의해 2-메틸퓨란이 얻어진다.

[0075] 2-메틸퓨란은 자가-축합(self-condensation) 반응에 의하여 삼량체(trimer) 또는 사량체(tetramer)를 형성하여 탄소수 15 이상의 전구체 화합물을 생성할 수 있으며, 상기 탄소수 15 이상의 전구체 화합물은 2,4,4-트리스(5-메틸퓨란-2-일)펜탄-1-올(1a) 및 5,5-비스(5-메틸퓨란-2-일)펜탄-2-온(1b)을 포함하지만 이에 제한되지 않는다.

[0076] 본 발명의 일 실시예에서는 본 발명에 따른 나노섬유 실리카 촉매가 2-메틸퓨란의 자가-축합 반응에서 C20 화합물인 5,5-비스(5-메틸퓨란-2-일)펜탄-2-온(1b)의 선택도를 낮게 하고, C15 화합물인 1a 화합물이 높은 선택도로 수득될 수 있도록 한다는 것을 확인하였다.

[0077] 2-메틸퓨란의 삼량체화에서의 첫번째 단계는 2-메틸퓨란과 H_2O 사이의 가수분해에 의한 고리-개방이다. 물은 증진제로서 작용하여 사량체가 생성되는 것을 억제할 수 있다. 고리가 개방된 2-메틸퓨란은 알데하이드 중간체인 4-옥소펜탄알(4-Oxopentanal)을 형성한다. 중간체 알데하이드 1몰은 남겨진 2몰의 2-메틸퓨란과 하이드록시알킬화/알킬화 반응에 의하여 C15 삼량체를 형성할 수 있다.

[0078] 2-메틸퓨란의 자가-축합 반응은 80 내지 90℃에서 수행되는 것이 바람직하다.

[0079] 본 발명의 일 실시예에서는, 반응 시간이 증가함에 따라 2-메틸퓨란의 전환율 및 1a 화합물에 대한 선택도가 증가한다는 것을 확인하였다. 따라서, 충분한 전환율 및 선택도를 얻기 위해서는 자가-축합 반응을 24시간 이상, 바람직하게는 48시간 이상 수행하는 것이 좋다.

[0080] 본 발명의 일 실시예에서는, 술폰산-관능화된 나노섬유 실리카 촉매를 사용하여 2-메틸퓨란의 자가-축합 반응을 진행하는 경우, 50 내지 60%의 2-메틸퓨란 전환율을 나타내며, 75%의 1a 선택도를 나타낸다는 것을 확인하였다. 특히, 나노섬유 실리카에 술폰산 작용기가 직접 연결된 촉매의 경우 1a 화합물에 대한 선택도가 약 100%인 것을 확인하였다.

[0082] 본 발명의 촉매는 또한, 2-메틸퓨란과 퍼퓨랄의 하이드록시알킬화/알킬화 반응에 의하여 탄소수 15 이상의 전구체 화합물을 생성하기 위해 사용될 수 있다. 여기서 하이드록시알킬화/알킬화 반응에 의해 생성될 수 있는 탄소수 15 이상의 전구체 화합물은 5,5'-비스(2-메틸퓨라닐)퓨란-2-일메탄(1c)을 포함하지만 이에 제한되지 않는다.

[0083] 2-메틸퓨란 및 퍼퓨랄의 하이드록시알킬화/알킬화 반응은 대표적으로 도 3에 도식화한 바와 같다.

[0084] 도 3에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 촉매는 2-메틸퓨란과 퍼퓨랄의 하이드록시알킬화에 의한 중합 반응에 수소를 제공하여 반응을 촉진하는 역할을 하며, 또한, 상기 하이드록시알킬화에 의해 생성된 중간 생성물과 2-메틸퓨란의 알킬화 반응에도 수소를 제공하는 반응 촉매로서 작용한다.

[0085] 본 발명의 촉매는 전체 반응물에 대해서 1 내지 10몰% 첨가되는 것이 바람직하며, 3 내지 7몰% 첨가되는 것이

더욱 바람직하다.

[0086] 상기 하이드록시알킬화/알킬화 반응에서 2몰의 2-메틸퓨란에 대하여 1몰의 퍼퓨랄이 사용되기 때문에, 2-메틸퓨란 및 퍼퓨랄은 약 2:1의 몰비로 사용되는 것이 바람직하다.

[0087] 본 발명에서, 상기 하이드록시알킬화/알킬화 반응은 0.5 내지 2시간 수행되는 것이 바람직하다. 반응이 2시간을 초과하는 경우 목적하는 생성물 외의 다른 생성물이 생성되어 목적하는 생성물의 선택도가 떨어지는 문제가 발생할 수 있다.

[0088] 상기 하이드록시알킬화/알킬화 반응은 70 내지 90℃가 수행되는 것이 높은 전환율 및 선택도를 얻기 위하여 바람직하다.

[0089] 본 발명의 일 실시예에서는, 술폰산-관능화된 나노섬유 실리카 촉매를 사용하여 2-메틸퓨란 및 퍼퓨랄의 하이드록시알킬화/알킬화 반응을 진행하는 경우, 70% 이상의 2-메틸퓨란 전환율을 나타내며, 알킬-술폰산 관능화된 촉매의 경우 80% 이상의 2-메틸퓨란 전환율을 나타낸다는 것을 확인하였다. 또한, 퍼퓨랄 전환율은 술폰산-관능화된 촉매의 경우 약 79%의 전환율을 나타내며, 알킬 사슬이 연결된 촉매의 경우 90% 이상의 전환율을 나타내고, 특히, 알킬 사슬에 S 및 O 원자가 치환된 촉매의 경우 98% 이상의 퍼퓨랄 전환율을 나타낸다는 것을 확인하였다.

[0090] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는, 술폰산-관능화된 나노섬유 실리카 촉매를 사용하여 2-메틸퓨란 및 퍼퓨랄의 하이드록시알킬화/알킬화 반응을 진행하는 경우, 90% 이상의 1c 화합물에 대한 선택도를 나타낸다는 것을 확인하였다.

[0091] 본 발명의 반응에서 목적하는 생성물인 C15 전구체 화합물, 예를 들어, 2,4,4-트리스(5-메틸퓨란-2-일)펜탄-1-올(1a) 및 5,5'-비스(2-메틸퓨라닐)퓨란-2-일메탄(1c)는 연료 생산 기술 분야에서 공지된 공정을 거쳐 디젤 연료와 같은 수송 연료로 전환될 수 있다.

[0092] 본 발명에서, 바람직한 생성물인 1a 및 1c는 예시적인 화합물로서, 출발물질인 퓨란계 화합물이 갖는 작용기에 따라 예측 가능한 범위 내에서 상이한 작용기를 갖는 탄소수 15 이상의 중합체일 수 있다.

[0094] **실시예**

[0096] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 단, 이들 실시예는 본 발명을 예시적으로 설명하기 위하여 일부 실험방법과 조성을 나타낸 것으로, 본 발명의 범위가 이러한 실시예에 제한되는 것은 아니다.

[0098] **물질**

[0099] 퍼퓨랄, 2-메틸퓨란, 트리메톡시실란(trimethoxysilane), 브롬화 세틸트리메틸암모늄(CTAB), 3-클로로-1-프로판올(3-Chloro-1-propanol) 및 테트라에톡시실란(TEOS)은 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich, USA)로부터 구입하여 사용하였다.

[0100] 모든 HPLC급 용매, 예를 들어, 디클로로메탄, 디에틸에터, 에틸아세테이트, 메탄올, 1-프로판올, 싸이클로헥산 및 톨루엔은 어크로스 오가닉스(Across Organics, USA)로부터 구입하여 사용하였다.

[0101] 황산 및 염산은 대정화학(한국)으로부터 구입하였으며, 클로로술폰산은 시그마-알드리치로부터 구매하였다.

[0102] 고체 촉매인 앰벌리스트-15(Amberlyst-15), 앰벌리스트-36 및 나피온-212(Nafion-212)은 시그마-알드리치로부터 구매하여 사용하였으며, 나피온 필름(두께: 51㎛)은 2x5mm 조각으로 절삭하여 사용하였다.

[0103] 모든 구매한 물질들은 추가의 정제없이 사용하였다.

[0105] **제조예 1: 나노섬유 실리카 촉매 제조**

[0107] 나노섬유 실리카 촉매를 공지된 합성 방법을 약간 변형하여 합성하였다.

[0108] 탈이온수 75mL에 CTAB(0.0020mol) 0.75g 및 우레아(0.0038mol) 0.23g를 1시간동안 교반하여 용해시켰다. 그 후, 테트라에톡시실란(TEOS, 0.018mol) 3.75g, 싸이클로헥산 75mL 및 펜탄올 5mL의 용액을 CTAB 및 우레아가 물에 용해된 용액에 첨가하였다.

[0109] 혼합물을 실온에서 1시간동안 교반한 후, 200mL 테프론 라인 열수 반응기로 옮겼다. 반응기를 오븐에서 120에서 6시간동안 두었다. 혼합물을 실온에서 냉각시킨 후, 원심분리(30분, 6,000rpm)에 의해 실리카를 분리하였다.

[0110] 분리한 고체를 탈이온수 및 에탄올을 이용하여 세척한 후, 40℃에서 12시간 동안 건조시켰다. 합성된 실리카 촉매를 공기 중에서 6시간동안 5℃에서 램핑(ramping)하면서 550℃에서 하소시켜, 나노섬유 실리카 촉매(KCC-1)을 제조하였다.

[0112] **제조예 2: 술폰산-관능화된 나노섬유 실리카 촉매 제조**

[0114] 상기 제조예 1에서 합성한 KCC-1 촉매 2.0g을 디클로로메탄 20mL에 분산시키고, 클로로술폰산(0.016mol)을 용해시킨 디클로로메탄 10mL을 상기 분산액에 적하하면서 0℃에서 1시간동안 교반하였다.

[0115] 혼합물을 1시간동안 추가로 교반하면서 실온에서 유지하였다. 형성된 고체 촉매를 여과를 통하여 수집하고, 디에틸에터(3x20mL)로 세척하였다. 수득된 고체산 촉매를 실온에서 12시간동안 건조하여 술폰산-관능화된 나노섬유 실리카 촉매(KCC-1SO_3H)를 수득하였다.

[0117] **제조예 3: 프로필술폰산-관능화된 나노섬유 실리카 촉매 제조**

[0119] 상기 제조예 1에서 합성한 KCC-1 촉매 2.0g을 염산(50%)에서 12시간 동안 환류(reflux)시켜 활성화시켰다. 얻어진 실리카를 탈이온수로 세척한 후, 100℃에서 6시간동안 건조하였다. 활성화된 KCC-1을 3-(머캅토프로필)트리메톡시실란(0.018mol) 3.5g 및 드라이 톨루엔 40mL 용액에서 18시간 동안 환류시켜, 표면 결합된 머캅토프로필 실리카 촉매를 수득하였다.

[0120] 얻어진 고체를 여과시킨 후 톨루엔으로 세척하고, 공기 중에서 8시간동안 건조하였다. 8시간 동안 50℃의 30% 과산화수소(H_2O_2)를 이용하여 티올(SH)기를 SO_3H기로 산화시켰다. 수득된 고체를 0.2M 황산 20mL에서 2시간동안 실온에서 교반한 후, 여과를 통하여 고체를 수득하고, 실온에서 건조하여 프로필술폰산기-관능화된 나노섬유 실리카 촉매(KCC-1PSO_3H)를 제조하였다.

[0122] **제조예 4: 3-((3-(트리메톡시실릴)프로필)티오)프로판-1-옥시-술폰산-관능화된 나노섬유 실리카 촉매 제조**

[0124] 상기 제조예 3에서 제조된 머캅토프로필 실리카 촉매 2g을 톨루엔 10mL에서 교반한 후, 3-클로로-1-프로판올(0.0012mol) 0.12g을 첨가하였다. 혼합물을 18시간동안 환류시키고, 얻어진 용액을 여과하고 에탄올(10x3mL)로 세척한 후, 100℃에서 4시간 동안 건조하여, 고체 분말 형태의 3-(3-(실리카프로필티오)-1-프로판올을 수득하였다.

[0125] 수득된 3-(3-(실리카프로필티오)-1-프로판올을 클로로폼 8mL에 분산시키고, 클로로술폰산 0.6mL을 0℃에서 2시간동안 적가하였다. 혼합물을 2시간 동안 교반한 후, 여과를 통하여 고체를 수집하고 에탄올(3x10mL)로 세척하였다. 이후 실온에서 건조하여 3-((3-(트리메톡시실릴)프로필)티오)프로판-1-옥시-술폰산-관능화된 나노섬유 실리카 촉매(KCC-1APSO_3H)를 수득하였다.

[0127] **실시예 1: 촉매의 특성 분석**

[0129] **1-1: 촉매의 모폴로지 및 입자 크기 분석**

[0130] 상기 제조예에서 제조된 KCC-1, KCC-1SO_3H, KCC-1PSO_3H 및 KCC-1APSO_3H 촉매의 모폴로지와 입자크기를 Helios 650 주사전자현미경을 이용하여 전계방출형 주사전자현미경(field emission-scanning electron microscopy; FE-SEM) 이미지를 기록하였다.

[0131] 도 4(a)에서 확인 가능한 바와 같이, KCC-1의 SEM 이미지는 약 420nm 크기의 균일한 구형을 나타낸다는 것을 알 수 있다. 2배 더 확대한 이미지에서, 물체는 균일한 구체를 형성하도록 정렬된 덴드리머 형태(dentrimeric)의 섬유가 존재한다는 것을 알 수 있다.

[0132] 도 4(b) 내지 (d)는 각각 KCC-1SO_3H, KCC-1PSO_3H 및 KCC-1APSO_3H의 SEM 이미지를 나타낸다. 도 4(b) 내지 (d)로부터, 술폰산-관능화된 촉매의 이미지도 KCC-1의 구형 구조가 잘 유지된다는 것을 확인할 수 있다.

[0133] 또한, 사용 후 재생된 촉매의 모폴로지를 확인하기 위하여 KCC-1SO_3H 및 KCC-1APSO_3H를 4회 싸이클 후 재생하여 (싸이클 및 재생 방법은 아래의 실시예에서 설명함), 재생된 촉매의 SEM 이미지를 각각 도 4(e) 및 (f)에 나타내었다. 도 4(e) 및 (f)로부터, 사용 후 재생된 촉매 역시 동일하게 구형 구조를 유지하고 있다는 것을 확인할 수 있다.

[0135] **1-2: 촉매의 구조적인 특징 분석**

[0136] 상기 촉매들의 구조적인 특징을 분석하기 위하여, 전계방출형 투과전자현미경(field emission transmission electron microscope; FE-TEM) 이미지를 JEM-2100F(JEOL)를 이용하여 에너지-분산 X-레이(EDX) 요소 맵핑과 함께 기록하였다.

[0137] 도 5(a)는 사용 전 KCC-1 촉매, 도 5(b)는 관능화된 KCC-1 촉매 및 도 5(c)는 4회 싸이클 이후 재생된 KCC-1 촉매의 TEM 이미지 및 요소 맵핑 결과를 나타낸다.

[0138] 도 5로부터 촉매가 관능화된 이후에도 모폴로지가 유지된다는 것을 확인할 수 있으며, 신선한 촉매와 재생된 촉매의 EDX 스펙트럼은 모두 동일하게 C, O, Si 및 S의 피크를 확인할 수 있었다.

[0140] **1-3: FT-IR 스펙트럼 분석**

[0141] KCC-1, KCC-1SO_3H, KCC-1PSO_3H 및 KCC-1$APSO_3H$의 FT-IR 스펙트럼을 도 6에 도시하였다.

[0142] FT-IR(Fourier transform infrared spectroscopy) 분석을 위하여, Varian 2000 푸리에 변환 적외분광 분석기를 사용하고 KBr 펠렛을 이용하여 IR 스펙트럼을 기록하였다. 분석기는 4cm^{-1}의 resolution에서 운영하였다.

[0143] 도 6에서, 1,200 내지 1,000cm^{-1} 범위의 Si-O-Si 비대칭 신축 진동과 3,600 내지 3,000cm^{-1} 범위의 OH 신축 진동이 넓은 흡수 영역에서 나타났다. 880cm^{-1} 및 450cm^{-1}에서의 두 피크는 각각 Si-O-Si 및 Si-O-Si 결합의 대칭 신축 진동에 의한 것이다. 술폰산 관능기에 대해서는, 각각 1,110 및 1250cm^{-1} 부근의 O=S=O 비대칭 및 대칭 신축이 Si-O-Si의 넓은 신축 영역과 중복되는 형태로 나타났다.

[0144] S-O 신축 진동은 약 574cm^{-1}에서 나타났으며, KCC-1$APSO_3H$로부터의 O-Si-O 진동은 약 460cm^{-1}에서 나타났다.

[0145] KCC-1PSO_3H 및 KCC-1$APSO_3H$ 촉매는 지방족 C-H 결합의 약 2,960cm^{-1}에서의 수축 진동과 S-C 결합의 약 600cm^{-1}에서의 수축 진동의 피크를 나타내었다. 1,650cm^{-1}에서의 피크는 물 분자를 나타낸다.

[0147] **1-4: 표면적 및 기공 특성 분석**

[0148] KCC-1 및 합성된 촉매들의 BET 비표면적을 BELSORP-mini(Bel Japan Inc, 일본)을 사용하여 77K에서의 N_2 흡착-탈착 곡선에 의하여 측정하여 도 7(a)에 나타내었다. 물리적으로 흡착된 물과 불순물을 제거하기 위하여 예열 전처리를 100℃에서 4시간 동안 진공에서 수행하였다.

[0149] 도 7(a)에서, 모든 촉매가 유사한 IV 타입 등온선 및 전형적인 H1-히스테리시스(hysteresis)를 나타내어, 메조기공성(mesoporous) 특성을 갖는다는 것을 알 수 있다.

[0151] 촉매들의 황 함량(중량%), BET 표면적, 총 기공 부피 및 산성 함량을 측정하여 표 1에 나타내었다.

[0152] 촉매는 KCC-1, KCC-1SO_3H, KCC-1PSO_3H 및 KCC-1$APSO_3H$ 외에 상용 촉매인 앰벌리스트-15, 앰벌리스트-36 및 나피온-212에 대해서도 측정을 수행하였으며, KCC-1의 특성을 직접적으로 비교하기 위하여 다공질 촉매인 MCM-41 및 MCM-41에 동일한 술폰산 관능기를 연결시킨 MCM-41SO_3H, MCM-41PSO_3H 및 MCM-41$APSO_3H$에 대해서도 측정을 수행하였다.

[0153] 황 원소의 함량은 Flash EA 1112 원소분석기를 사용하여 수행하였다.

[0154] 표면적 및 기공 크기 분포는 N_2 흡착-탈착 곡선으로부터 각각 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 및 Barrett-Joyner-Halenda(BJH) 방법을 사용하여 분석하였다. BJH 방법에 의한 기공 크기 분포는 도 7(b)에 나타내었다.

[0155] 촉매의 H 이온 농도는 촉매의 역적정 분석에 의하여 결정하였다. NaOH 용액(20mL, 0.1M)을 에를렌마이어 플라스크 내의 촉매 100g에 첨가하고, 용액을 30분간 교반하였다. 과량의 염기를 중성화하기 위하여 HCl 용액(0.1M)을 적정의 당량점까지 첨가하였다.

표 1

Catalyst	Sulfur Wt%	S bet(m^2/g)	V total (cm^3/g)	Acidic amount(mmol/g)
Amberlyst - 15	13.55[a]	45[a]	-	4.7[a]
Amberlyst - 36	-	35[a]	-	5.4[a]
Nafion - 212	3.52[a]	-	-	1.1[a]
KCC-1	-	544[b]	1.2[b]	-
MCM-41	-	517[b]	0.34[b]	-
KCC-1SO_3H	3.82[d]	381[b]	0.3[b]	1.47[e]
KCC-1PSO_3H	2.86[d]	360[b]	0.2[b]	1.24[e]
KCC-1$APSO_3H$	6.52[d]	181[b]	0.14[b]	1.08[e]
MCM-41SO_3H	3.18[d]	318[b]	0.15[b]	1.206[e]
MCM-41PSO_3H	D	286[b]	0.14[b]	0.98[e]
MCM-41$APSO_3H$	6.17[d]	144[b]	0.13[b]	0.91[e]

[a] According to the information from the suppliers
[b] As measured by BET
[c] From the BJH data
[d] From the elemental analysis
[e] From the titration

[0157]

[0159] 예측대로, 관능화된 촉매들의 표면적 및 기공 크기는 관능화되지 않은 촉매에 비하여 더 낮은 값을 나타내었다.

[0161] **1-5: 열 안정성 분석**

[0162] 촉매의 열 안정성 및 분해 패턴을 분석하기 위하여 열중량 분석(thermogravimatric analysis; TGA)을 수행하였다.

[0163] 열중량 분석은 TGA N 1000(SCINCO) 열중량 분석기를 사용하여 0 내지 800℃의 질소 분위기에서 20℃ 램핑으로 분석하였다.

[0164] 도 8에 나타낸 바와 같이, KCC-1 촉매의 경우 온도의 증가에 따라 무시 가능한 정도의 2.4%의 중량 손실만이 관측되었다.

[0165] 다른 3종의 관능화된 촉매의 TGA 그래프는 실리카 격자 내에 유기 관능기가 혼입된 형태를 확인할 수 있다. 150℃ 이전의 빠른 중량 손실은 표면에 흡착된 물의 손실에 해당한다. 150 내지 450℃에서의 추가적인 질량 손실은 유기 관능기의 손실에 의한 것이다.

[0167] **실시예 2: 2-메틸퓨란 및 퍼퓨랄의 교차-축합 반응에 의한 연료 전구체 합성**

[0169] 2-메틸퓨란(2-MF) 및 퍼퓨랄(FUR)의 하이드록시알킬화/알킬화 반응을 상업적으로 구입 가능한 고체 촉매(앰벌리스트-15, 앰벌리스트-36 및 나피온-212), 상기 제조예에서 합성된 촉매(KCC-1SO_3H, KCC-1PSO_3H, KCC-1$APSO_3H$) 및 균질계 촉매인 파라-톨루엔 술폰산(p-TOSH)을 이용하여 수행하였다.

[0170] 2-메틸퓨란(0.045mol) 3.69g 및 퍼퓨랄(0.02mol) 1.93g 및 촉매 5mol%를 둥근바닥 플라스크에 넣고 실온에서 혼합하였다. 상기 둥근바닥 플라스크를 70℃에서 2시간동안 환류 콘덴서와 오일조에 연결하였다.

[0171] 반응이 완료된 후, 수득된 액체 반응혼합물을 ^{1}H 및 ^{13}C NMR(Bruker Advanced II, 400 MHz, spin rate: 13KHz) 및 ZORBAX SB-C18 컬럼(4.6x150mm, 5mm)과 시차 굴절 검출기가 장착된 수 고성능 액체 크로마토그래피(high-performance liquid chromatography; HPLC)을 이용하여 분석하였다. 이동상(mobile phase)으로는 물과 메탄올의 3:7 혼합물을 사용하였다. 분석 결과를 도 9에 나타내었다. HPLC 크로마토그래피 및 NMR 스펙트럼에서 5,5'-비스(2-메틸퓨란일)퓨란-2-일메탄(도 2의 1c에 해당)이 제1 생성물로 확인되었다.

[0173] 사용된 촉매들의 2-MF 및 FUR의 전환율(%), 및 1c 화합물에 대한 선택도(%)를 도 10에 나타내었다.

[0174] 상업적으로 구입 가능한 촉매들 중에서는, P-TOSH 및 나피온-212가 높은 전화율(각각 83% 및 72%의 2-MF

전화율; 및 82% 및 97%의 FUR 전화율)과 높은 1c에 대한 선택도(98% 및 96%)를 나타내었는데, 이는 P-TOSH 촉매의 균질성에 의한 것으로 생각된다.

[0175] 앰벌리스트-15 및 앰벌리스트-36의 경우도 본 반응에 대하여 활성이 있었으나, 나피온-212가 더 높은 활성을 나타내었다. 이는 나피온 수지의 구조에 의한 것으로 보이는데, 앰벌리스트 수지는 술폰산 관능화 가교된 폴리스티렌인 반면, 나피온은 4불화 술폰산이기 때문에, 불소의 존재가 SO_3H기의 산성도를 증가시켜 활성도를 증가시킨 것으로 생각된다. 상용 촉매들의 반응도는 P-TOSH > 나피온-212 > 앰벌리스트-36 > 앰벌리스트-15였다.

[0176] 본 발명에 따른 촉매들은 상용 고체 촉매보다 우수하고 균질계 촉매와 유사한 수준의 높은 전환율과 선택도를 나타내었다. 이러한 우수한 활성도는 촉매의 넓은 표면적 및 섬유 구조상의 특성이 반응물과 산성점의 반응을 최대로 증폭시켰기 때문인 것으로 설명된다.

[0177] 본 발명에 따른 촉매들의 활성도 순서는 KCC-1APSO$_3$H > KCC-1PSO$_3$H >KCC-1SO$_3$H로 나타났다.

[0178] 표 1 및 도 10를 함께 참조하면, KCC-1SO$_3$H가 가장 높은 표면적과 산성 함유량을 갖지만, 알킬 사슬을 갖는 KCC-1PSO$_3$H 및 KCC-1APSO$_3$H 촉매가 더 높은 활성을 갖는 것으로 조사되었다. 이는 알킬 체인의 존재가 소수성 및 활성도를 증가시키는 것으로 해석된다. 알킬 사슬은 소수성 반응물 내에서 술폰산이 더 잘 용해될 수 있도록 하는 작용을 하는 것으로 알려져 있다.

[0179] KCC-1APSO$_3$H는 가장 높은 활성도를 나타내었는데, 이는 확장된 알킬 사슬로 인하여 증가된 소수성과 추가적인 S 및 O기의 전자적인 효과로 인한 증가된 산성도의 시너지 효과로 인한 것으로 해석된다.

[0180] 한편, KCC-1SO$_3$H는 가장 낮은 선택도를 나타내었다. 이는 표면 습윤성 및 낮은 소수성으로 인하여 계 내(in-situ)에 형성된 물이 2-메틸퓨란과 가수분해 반응을 하여 1a의 형성을 야기하기 때문이다.

[0182] KCC-1 촉매의 표면적과 섬유 구조상의 특성이 전환율과 선택도에 미치는 영향을 알아보기 위해, 동일한 산성 작용기로 관능화시킨 구형 MCM-41을 제조하였다.

[0183] 표 1에서 확인 가능한 바와 같이, MCM-41은 산성 함유량에 있어서 KCC-1 촉매와 유사한 경향성이 관측되었다. 도 10에서 나타낸 바와 같이, MCM-41 담지된 촉매들의 활성은 MCM-APSO$_3$H > MCM-PSO$_3$H >MCM-SO$_3$H의 순서로 나타났다.

[0184] KCC-1 촉매와 비교할 때, MCM-41 담지 촉매는 더 낮은 성능을 나타내었는데, 이는 나노섬유 실리카의 섬유 구조가 MCM의 다공성 구조에 비하여 더 많은 반응물과 산성 작용기를 만나도록 했기 때문으로 해석된다.

[0186] **실시예 3: 반응 시간에 따른 전환율 및 선택도 분석**

[0188] 반응 시간이 2-메틸퓨란 및 퍼퓨랄의 전환율과, 1c의 선택도에 미치는 영향을 분석하기 위하여, KCC-1SO$_3$H, KCC-1PSO$_3$H 및 KCC-1APSO$_3$H 촉매에 대하여 반응 시간에 따른 전환율 및 선택도를 조사하여 각각 도 11(a) 내지 (c)에 나타내었다.

[0189] 2-메틸퓨란 및 퍼퓨랄은 2:1의 몰비로 사용하였으며, 촉매는 5몰% 첨가하고, 반응 온도 70℃에서 하이드록시알킬화/알킬화 반응을 진행하였다.

[0190] 도 11에서, 실리카와 -SO$_3$H기 사이에 알킬 연결기가 존재하는 촉매가 더 짧은 시간에 더 높은 2-메틸퓨란과 퍼퓨랄의 전환율을 나타내었다. 이로부터 알킬기가 촉매의 활성도를 높여준다는 것을 알 수 있다.

[0191] 2시간의 반응 이후에, KCC-1SO$_3$H 및 KCC-1PSO$_3$H 촉매의 경우 1a가 약간 형성되어, 1c에 대한 선택도가 다소 감소하는 경향이 확인되었다.

[0192] 한편, KCC-1APSO$_3$H 촉매의 경우, 2-메틸퓨란의 전환율 및 1c의 선택도 모두 일정하게 유지되었다.

[0194] **실시예 4: 반응 온도에 따른 전환율 및 선택도 분석**

[0196] KCC-1APSO$_3$H 촉매의 반응 온도에 따른 전환율과 선택도를 측정하여 도 12에 나타내었다.

[0197] 2-메틸퓨란 및 퍼퓨랄은 2:1의 몰비로 사용하였으며, 촉매는 5몰% 첨가하여 하이드록시알킬화/알킬화 반응을 2

시간 동안 진행하였다.

[0198] 도 12에서, 50℃, 60℃ 및 70℃에서 각각 52%, 76% 및 85%의 2-메틸퓨란 전환율 및 67%, 84% 및 99%의 퍼퓨랄 전환율이 관측되었다.

[0199] 비록, 전환율은 온도의 증가에 따라서 증가하였지만, 1c 화합물에 대한 선택도는 약간 감소하였는데 이는 온도의 증가에 따른 1c 화합물의 형성으로 인한 것이다.

[0200] 70℃ 내지 90℃의 온도 범위에서 가장 우수한 전환율 및 선택도의 조합이 얻어졌다.

[0202] **실시예 5: 싸이클 특성 분석**

[0204] KCC-1APSO$_3$H의 안정성 및 재생산성을 평가하기 위하여, 4회의 싸이클 시험을 수행하여 도 13에 나타내었다.

[0205] 싸이클 시험 중 물리적으로 흡착된 반응물의 방해를 피하기 위해서, 여과 후에 촉매를 메탄올로 3회 세척하고 80℃에서 8시간동안 진공으로 건조하였다.

[0206] 도 13에서, 4회의 싸이클 동안 전환율은 크게 감소하지 않는 모습을 나타내어, 본 발명의 촉매가 우수한 싸이클 특성을 갖는다는 것을 알 수 있다.

[0207] 원소 분석(EA) 결과, 탄소가 1.69중량%에서 2.18중량%로 약간 증가하였다. 4번의 싸이클 이후에, 촉매의 모폴로지에서는 어떠한 변화도 관측되지 않았다(도 4(f)).

[0209] **실시예 6: 2-메틸퓨란의 자가-축합 반응에 의한 연료 전구체 합성**

[0211] 2-메틸퓨란(2-MF)의 자가-축합 반응을 상업적으로 구입 가능한 고체 촉매(앰벌리스트-15, 앰벌리스트-36 및 나피온-212) 및 상기 제조예에서 합성된 촉매(KCC-1SO$_3$H, KCC-1PSO$_3$H 및 KCC-1APSO$_3$H)를 이용하여 수행하였다.

[0212] 2-메틸퓨란(0.12mol) 10g, 물 15중량% 및 촉매 5mol%를 실온에서 혼합하였다. 혼합물을 100mL 둥근바닥 플라스크에 주입한 다음, 환류 콘덴서와 연결하였다. 반응 온도를 85℃로 세팅하였으며, 오일 조에서 조정되었다.

[0213] 48시간동안 교반하여, 얻어진 액체 생성물을 ^{1}H 및 ^{13}C NMR 및 수 HPLC을 이용하여 분석한 결과를 도 14에 나타내었다. HPLC 및 NMR 분석으로부터, 1a 화합물을 제1 생성물로 확인할 수 있으며, 적은 양의 1b 화합물이 검출되었다.

[0215] 2-메틸퓨란의 전환율 및 1a 및 1b 화합물에 대한 선택도를 도 15에 나타내었다. 나피온-212가 가장 우수한 전환율을 나타내었는데, 이는 그의 구조 내의 불소기에 기인한 강한 산성도로 인한 것으로 생각된다.

[0216] 본 발명의 나노섬유 실리카 촉매는 모두 우수한 2-메틸퓨란의 전환율을 나타내었다. 이들은 앰벌리스트 촉매와 비교할 때 매우 우수한 촉매 활성을 나타내었는데, 이는 본 발명의 촉매가 갖는 넓은 표면적과 섬유상 구조의 특성 때문인 것으로 생각된다.

[0217] 1a 화합물에 대한 선택도는 KCC-1SO$_3$H > KCC-1PSO$_3$H > KCC-1APSO$_3$H인 것으로 나타났다. 이는 알킬 사슬의 존재로 인하여 촉매의 표면 습윤도가 감소하였기 때문으로 이해된다. 본 실시예에서 KCC-1SO$_3$H는 약 100%의 1a 화합물 선택도를 나타내었다.

[0219] 동일한 유기 작용기로 관능화시킨 MCM-41에 대해서 동일한 실험을 수행하여 도 15(b)에 나타내었다.

[0220] MCM-41 촉매의 경우 KCC-1 촉매와 동일한 경향성을 나타내었다. 즉, 알킬기가 존재할수록 전환율은 증가하였지만, 1a 화합물에 대한 선택도는 감소하였다.

[0221] MCM-41 촉매는 상대적으로 낮은 전환율을 나타내었는데, 이는 이들 촉매가 소수성 반응물에 대하여 낮은 용해도를 갖기 때문으로 생각된다.

[0222] 표 1 및 도 15(b)를 참고하면, MCM-41의 SBET 및 산성 함량은 그들의 대응하는 KCC-1 촉매와 유사한 범위 내이지만, 이들의 활성은 KCC-1에 비하여 매우 낮다는 것을 알 수 있다, 이는 KCC-1의 섬유상 구조로 인하여 표면적에 접근성이 증가하고, 그 결과 활성이 증가된 것으로 생각된다.

[0224] **실시예 7: 반응 시간에 따른 전환율 및 선택도 분석**

[0226] 반응 시간에 따른 촉매 활성을 확인하기 위하여, KCC-1SO$_3$H 촉매 0.15g 및 2-메틸퓨란 5.4mL를 물에 첨가하여

85℃에서 삼량체화 반응을 진행하였다.

[0227] 도 16에서, 반응 시간이 3시간으로부터 48시간으로 증가하는 사이, 2-메틸퓨란의 전환율은 17%에서 55%로 크게 증가하였으며, 1a에 대한 선택도는 97.7%에서 100%로 약간 증가하였다.

[0229] **실시예 8: 싸이클 특성 분석**

[0231] KCC-1SO_3H 촉매의 재생성 및 안정성을 평가하기 위하여, 4회의 싸이클 시험을 수행하여 도 17에 나타내었다.

[0232] 촉매는 0.16g 사용되었으며, 각 싸이클에서 2-메틸퓨란의 자가-축합 반응을 85℃에서 48시간 수행하였다.

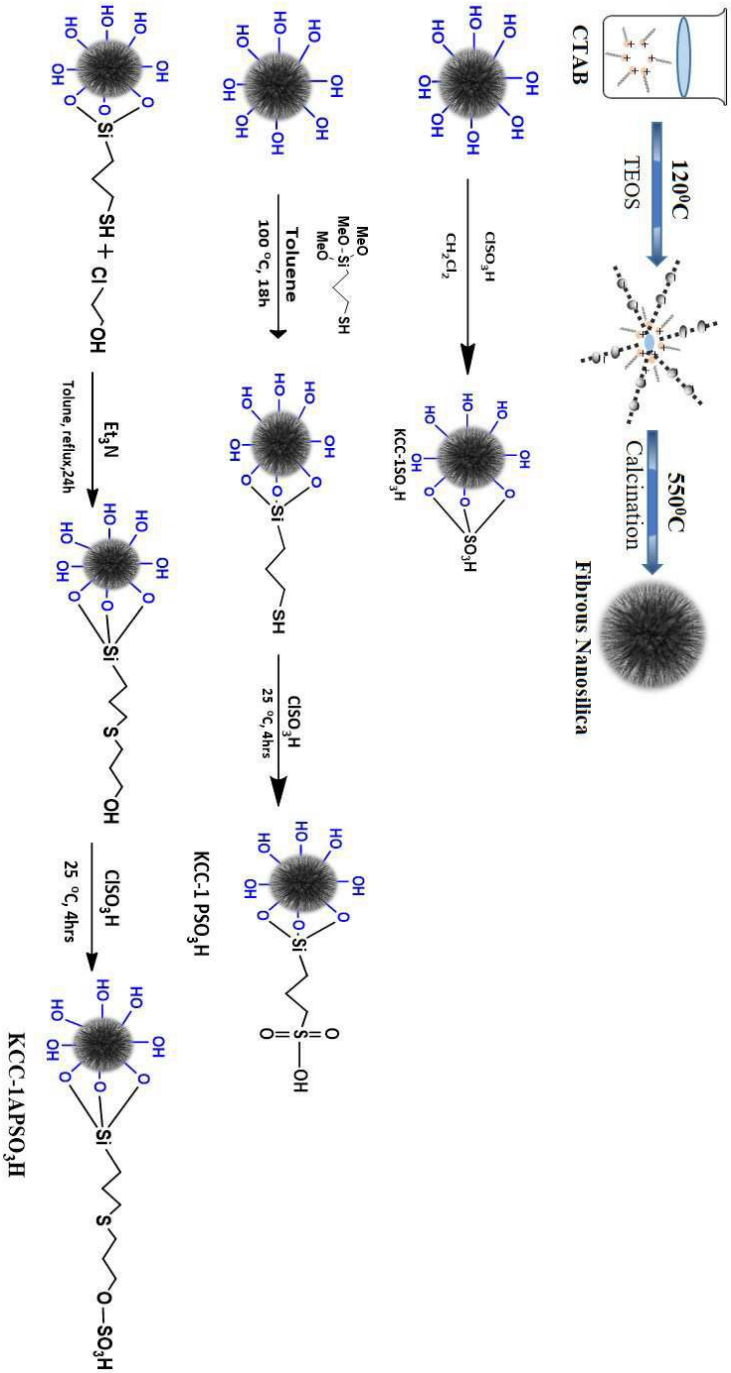
[0233] 도 17에서, 4회 싸이클 후에도 1a에 대한 선택도가 여전히 95% 이상의 높은 수준을 유지하고 있으며, 첫번째 싸이클에 비하여 단지 4% 정도만 감소하였다는 것을 알 수 있다.

[0234] 2-메틸퓨란의 전환율은 3회의 싸이클까지 조금씩 감소하다가 4번째에서 다소 크게 감소하였다. 이러한 감소는 48시간 동안의 확장된 반응 시간 동안 축적된 탄소에 의한 것으로 생각된다. 원소 분석(EA) 결과, 4번의 싸이클 이후에 촉매의 표면에 10% 탄소가 증가한 것을 나타내었다.

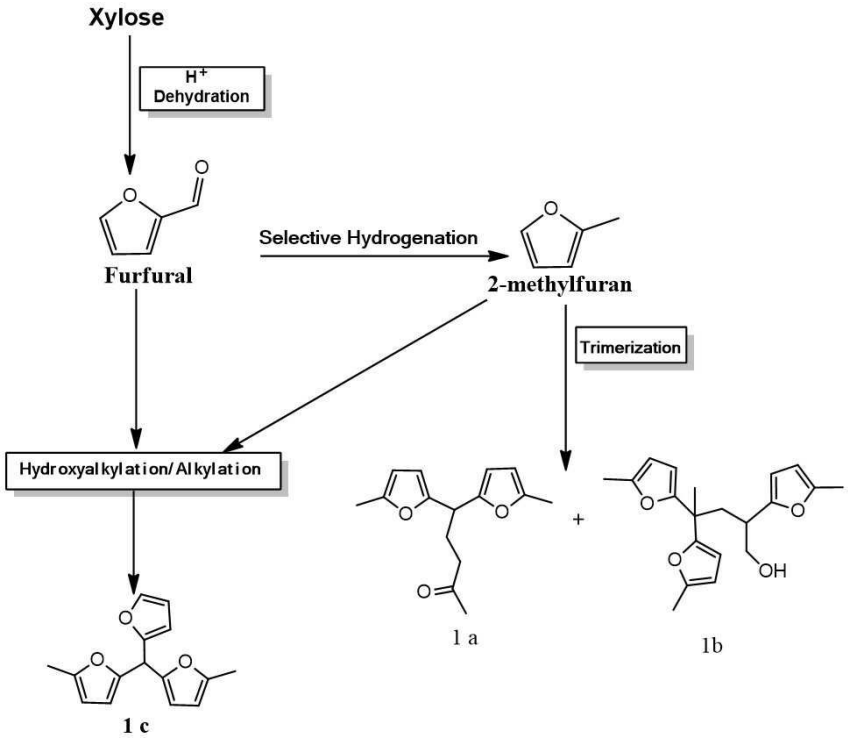
[0236] 이상의 설명으로부터, 본 발명이 속하는 기술분야의 당업자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 이와 관련하여, 이상에서 기술한 실시 예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해해야만 한다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

도면1


CTAB
120°C
TEOS
Calcination
550°C
Fibrous Nanosilica
ClSO3H
CH2Cl2
KCC-1SO3H
MeO
MeO-Si
MeO
SH
Toluene
100 °C, 18h
KCC-1 PSO3H
ClSO3H
25 °C, 4hrs
SH + Cl
OH
Et3N
Toluene, reflux,24h
ClSO3H
25 °C, 4hrs
KCC-1APSO3H

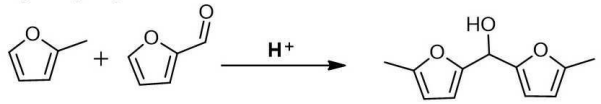
도면2



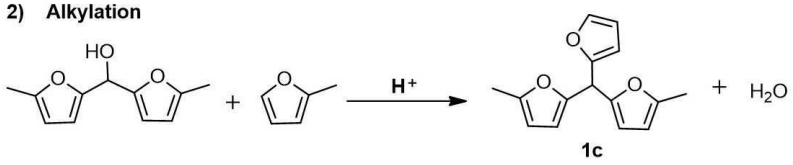
도면3

◆ Hydroxyalkylation/alkylation

1) Hydroxyalkylation

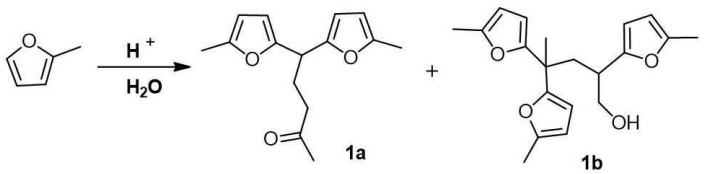


2) Alkylation

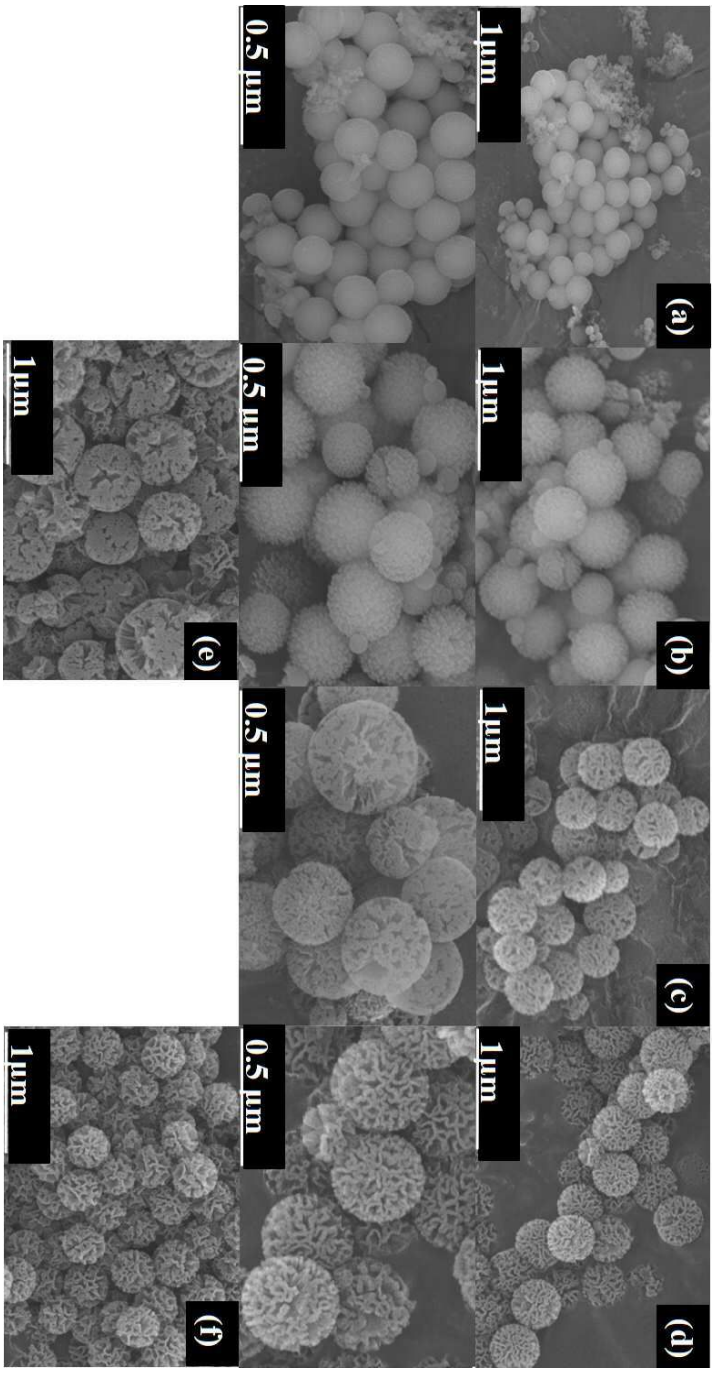


◆ Self-condensation

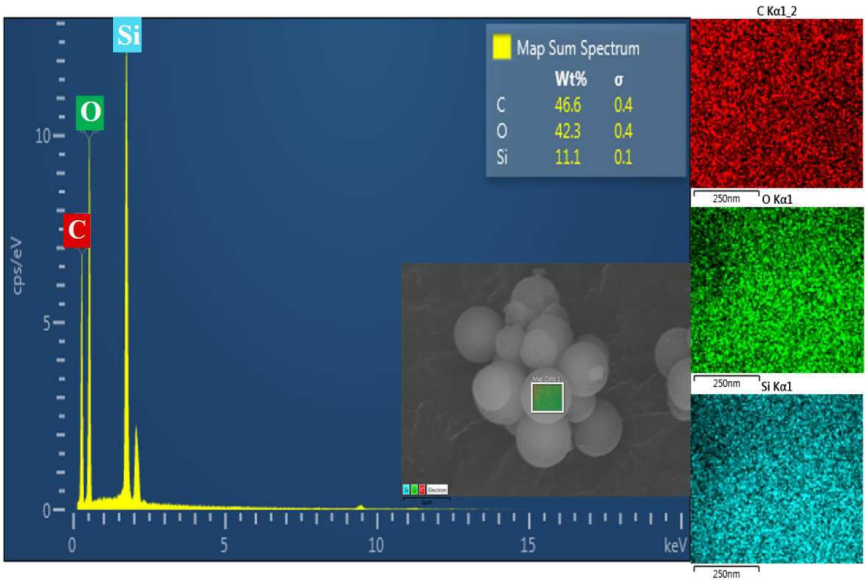
1) Trimerization



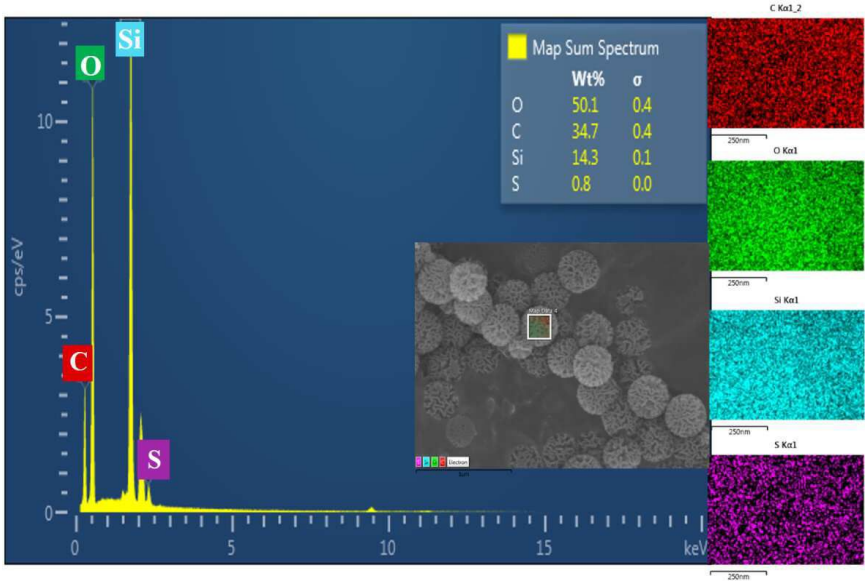
도면4



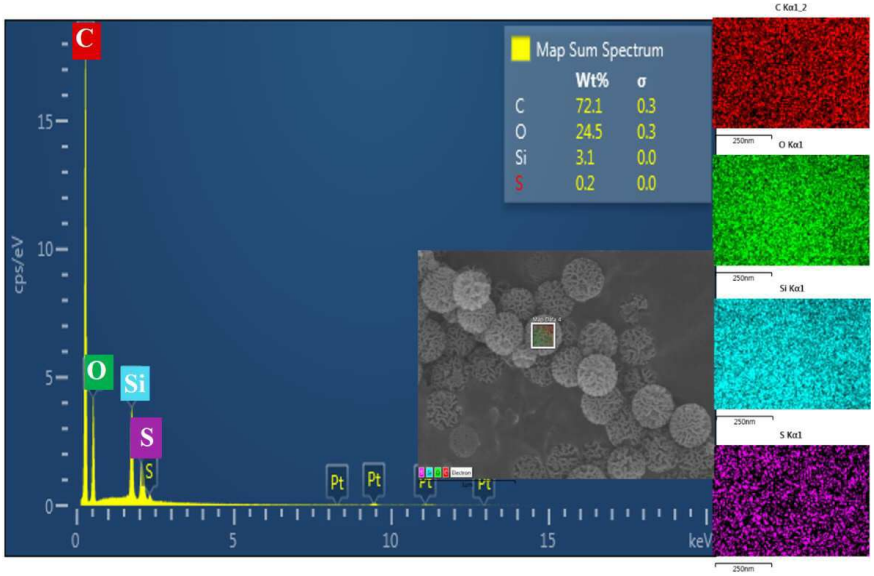
도면5a


Map Sum Spectrum
Wt% σ
C 46.6 0.4
O 42.3 0.4
Si 11.1 0.1
Si
O
C
cps/eV
keV
C Kα1_2
O Kα1
Si Kα1
250nm

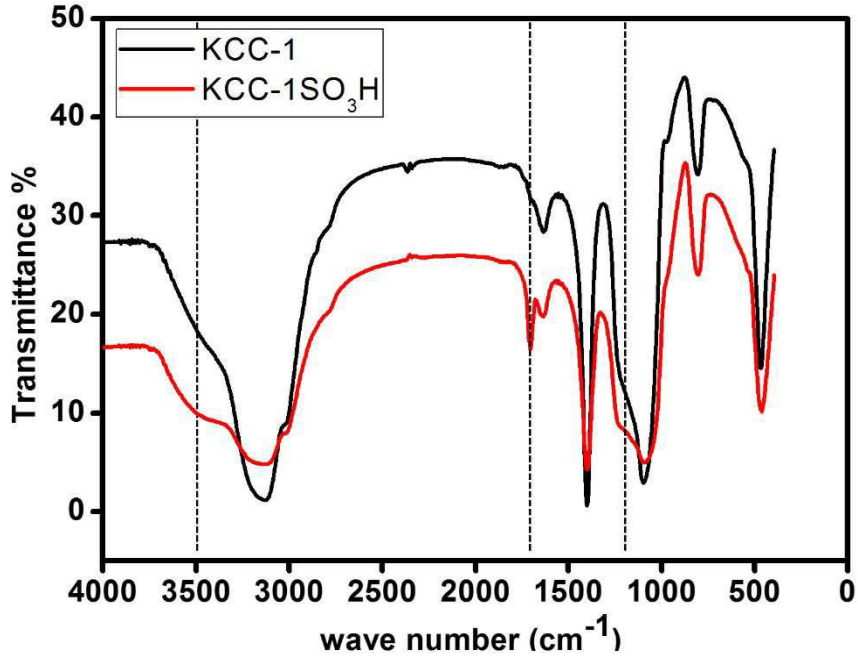
도면5b

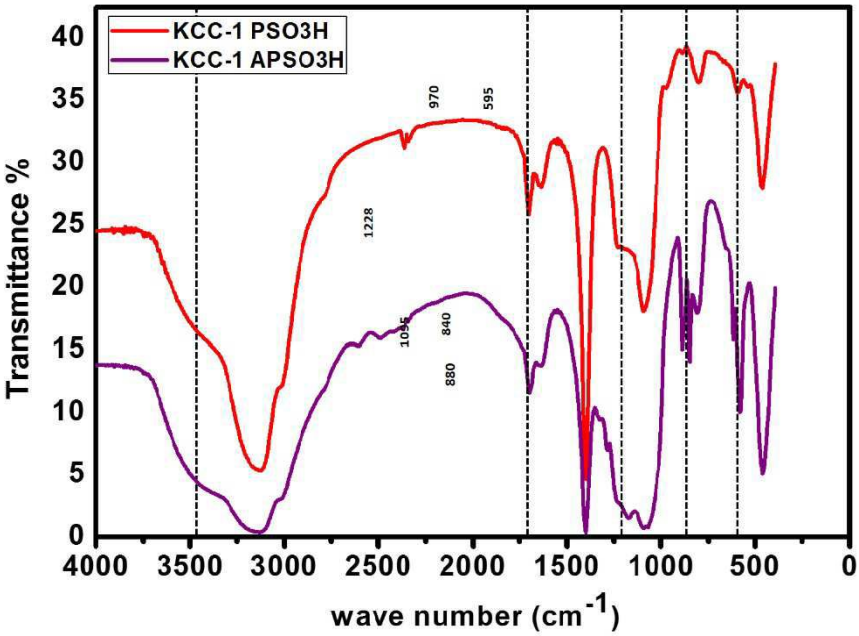

Map Sum Spectrum
Wt% σ
O 50.1 0.4
C 34.7 0.4
Si 14.3 0.1
S 0.8 0.0
Si
O
C
S
cps/eV
keV
C Kα1_2
O Kα1
Si Kα1
S Kα1
250nm

도면5c

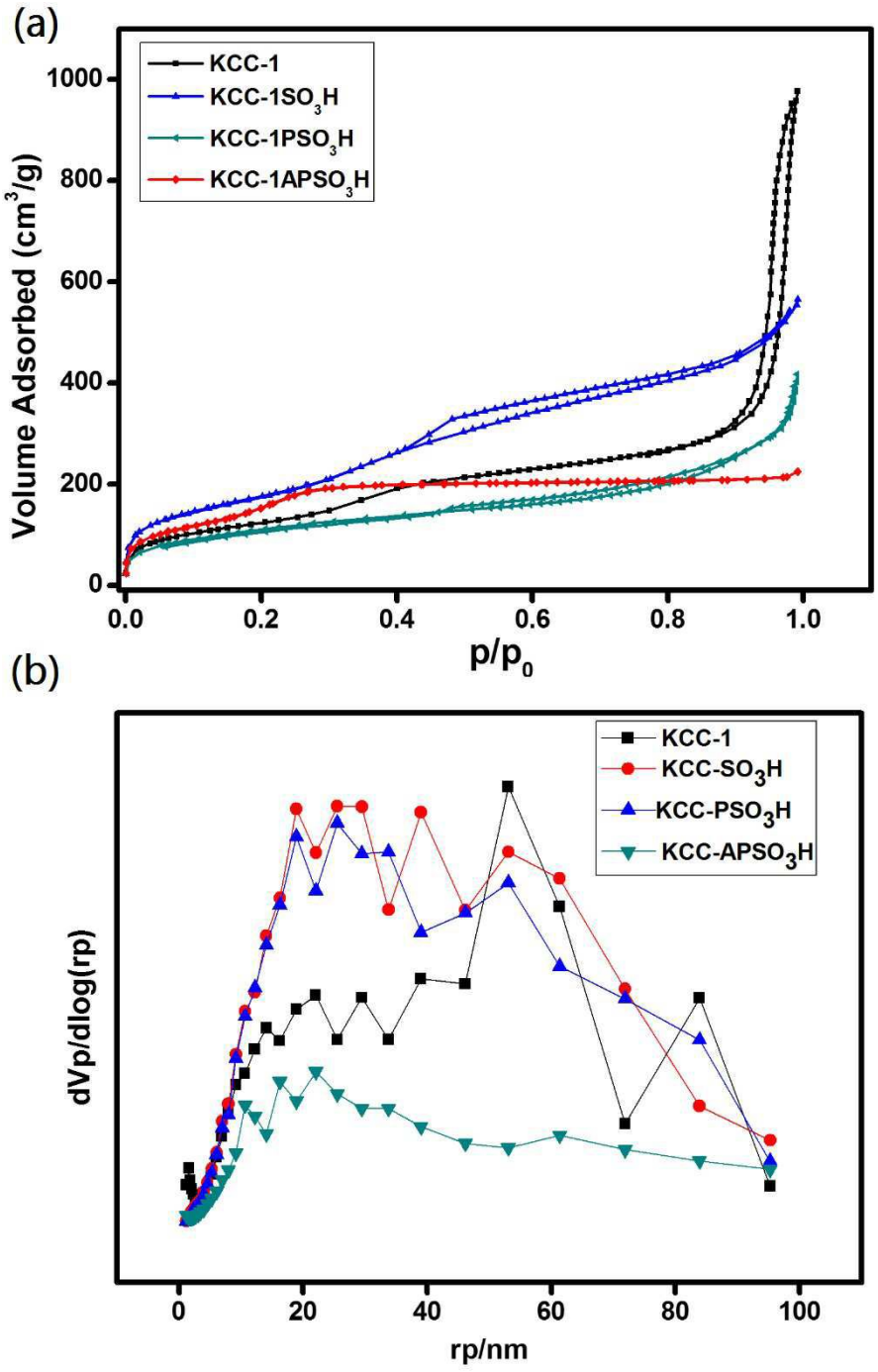

Map Sum Spectrum
Wt% σ
C 72.1 0.3
O 24.5 0.3
Si 3.1 0.0
S 0.2 0.0
C
O
Si
S
Pt
cps/eV
keV
C Kα1_2
O Kα1
Si Kα1
S Kα1

도면6

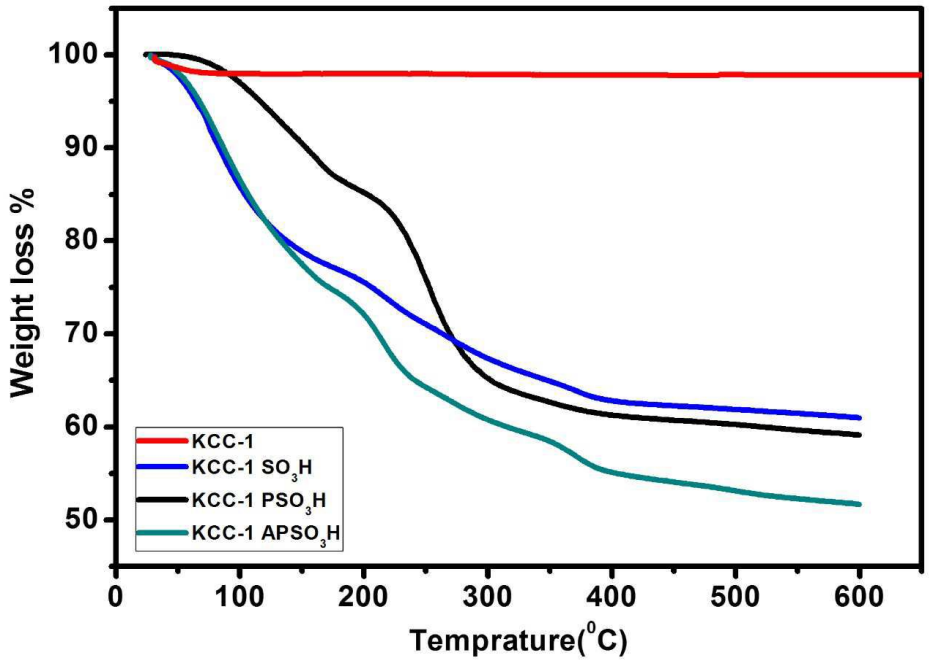

KCC-1
KCC-1SO3H
Transmittance %
wave number (cm-1)


KCC-1 PSO3H
KCC-1 APSO3H
970
595
1228
1095
840
880
Transmittance %
wave number (cm-1)

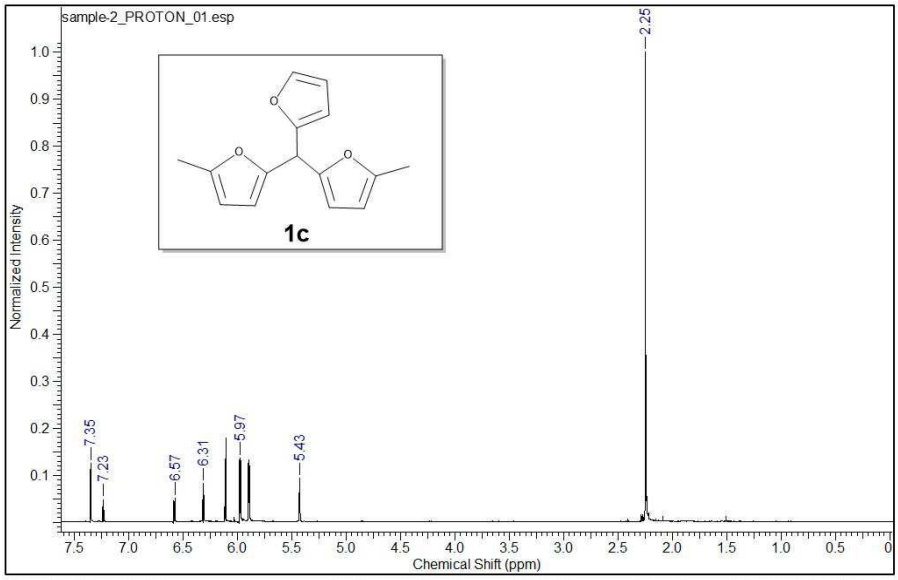
도면7


(a)
KCC-1
KCC-1SO3H
KCC-1PSO3H
KCC-1APSO3H
Volume Adsorbed (cm3/g)
1000
800
600
400
200
0
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
p/p0
(b)
KCC-1
KCC-SO3H
KCC-PSO3H
KCC-APSO3H
dVp/dlog(rp)
0
20
40
60
80
100
rp/nm

도면8

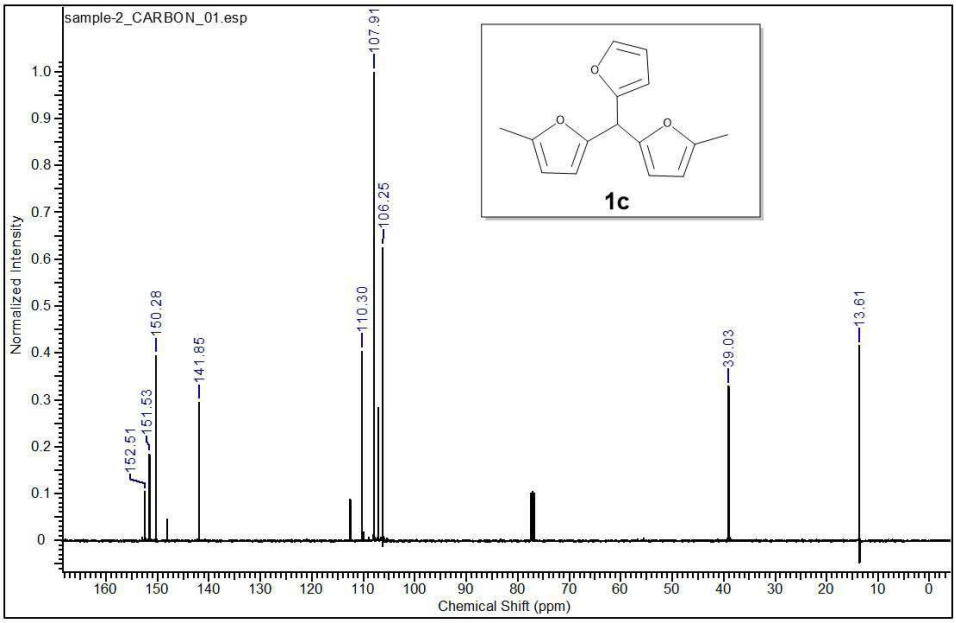


도면9a



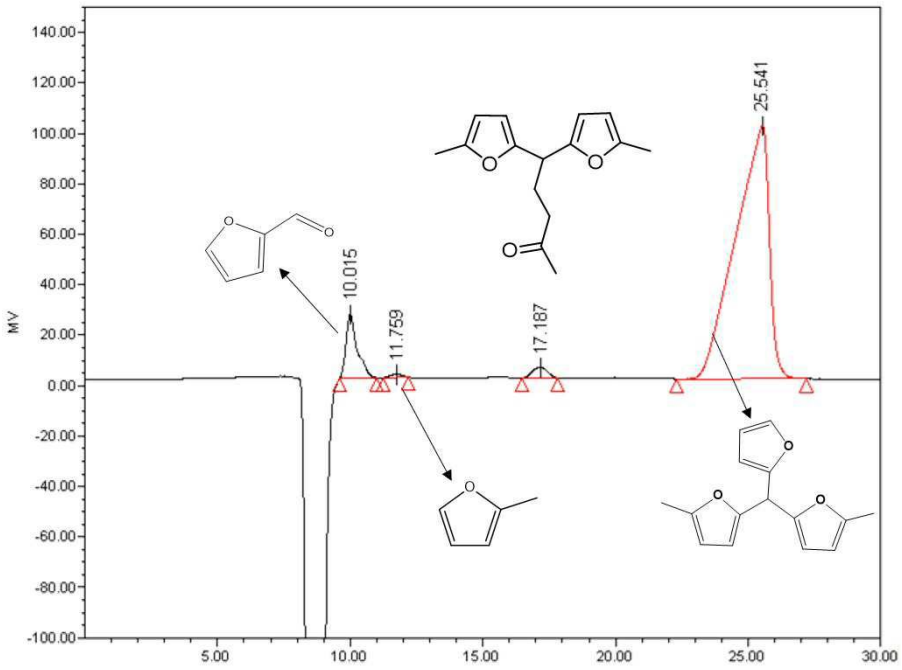
^{1}H NMR NMR spectra recorded in $CDCl_3$ at 298 K on a Bruker 400 AVANCE II spectrometer using the solvent as internal standard.

도면9b

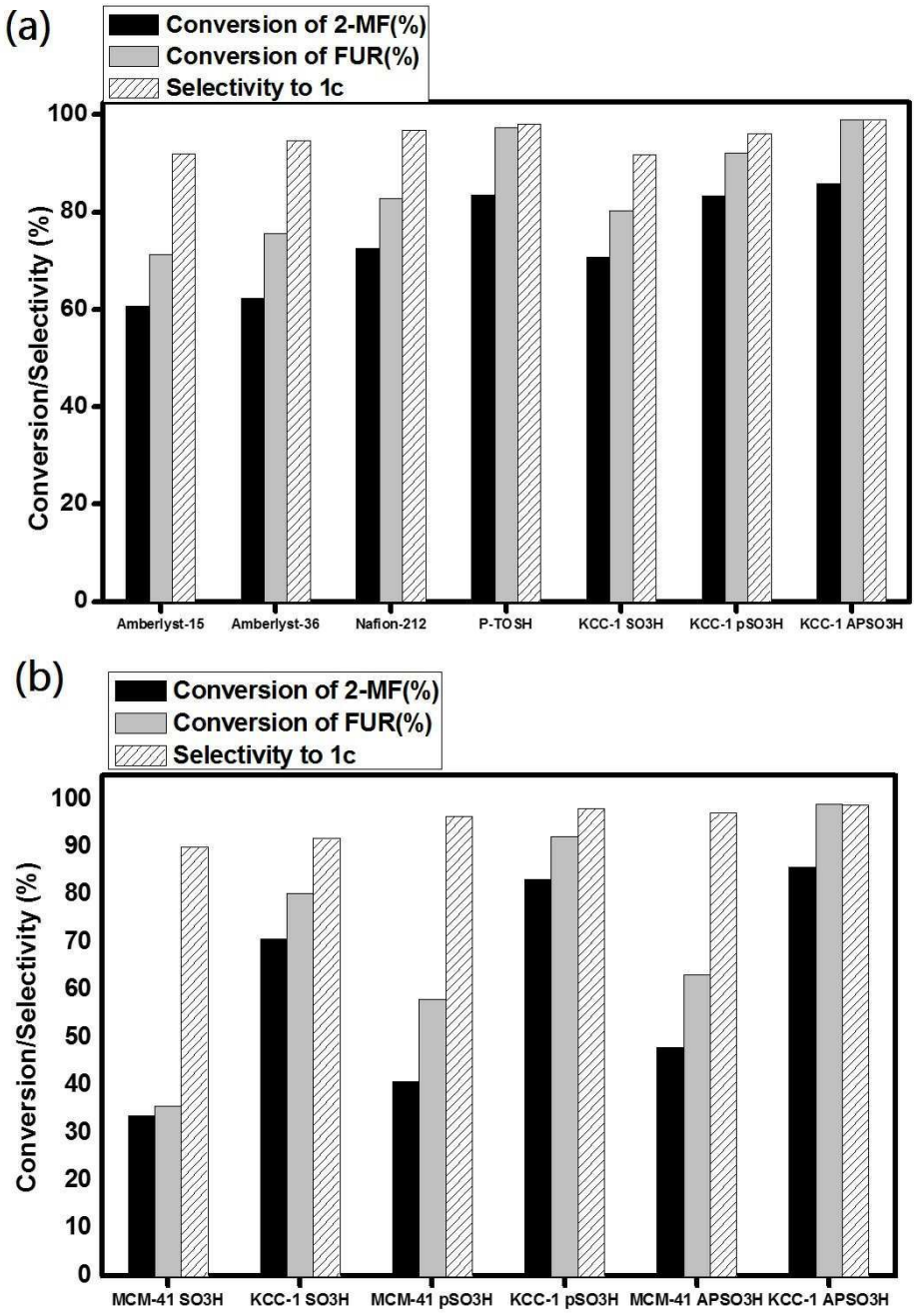


^{13}C NMR NMR spectra recorded in $CDCl_3$ at 298 K on a Bruker 400 AVANCE II spectrometer using the solvent as internal standard.

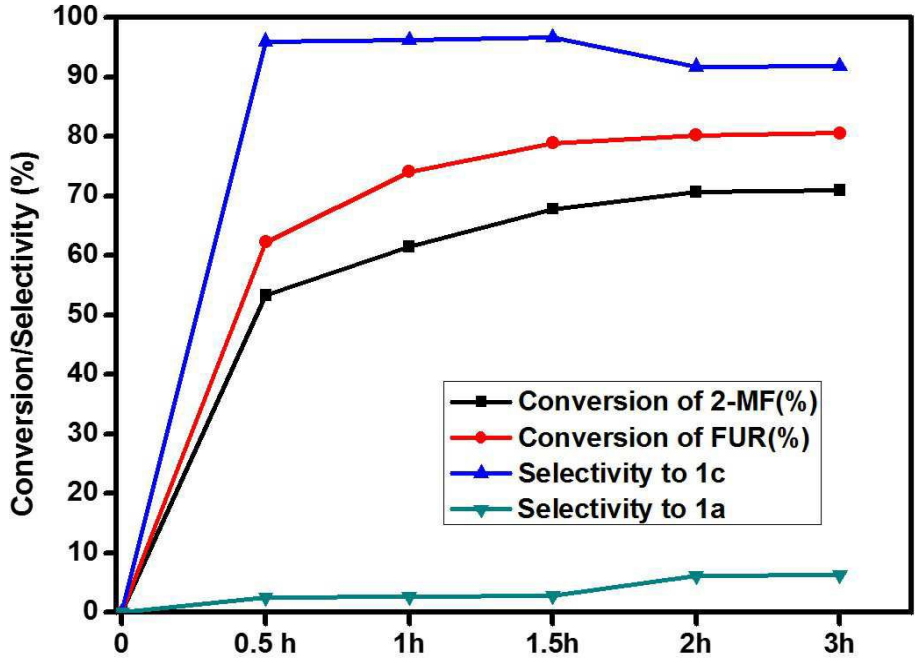
도면9c



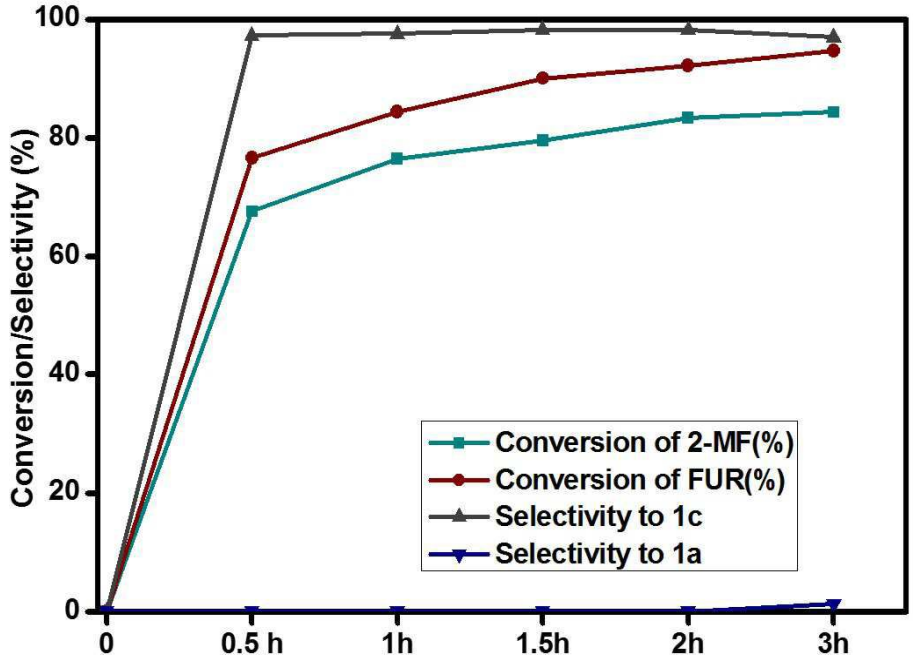
도면10


(a)
Conversion of 2-MF(%)
Conversion of FUR(%)
Selectivity to 1c
Conversion/Selectivity (%)
0
20
40
60
80
100
Amberlyst-15
Amberlyst-36
Nafion-212
P-TOSH
KCC-1 SO3H
KCC-1 pSO3H
KCC-1 APSO3H
(b)
Conversion of 2-MF(%)
Conversion of FUR(%)
Selectivity to 1c
Conversion/Selectivity (%)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
MCM-41 SO3H
KCC-1 SO3H
MCM-41 pSO3H
KCC-1 pSO3H
MCM-41 APSO3H
KCC-1 APSO3H

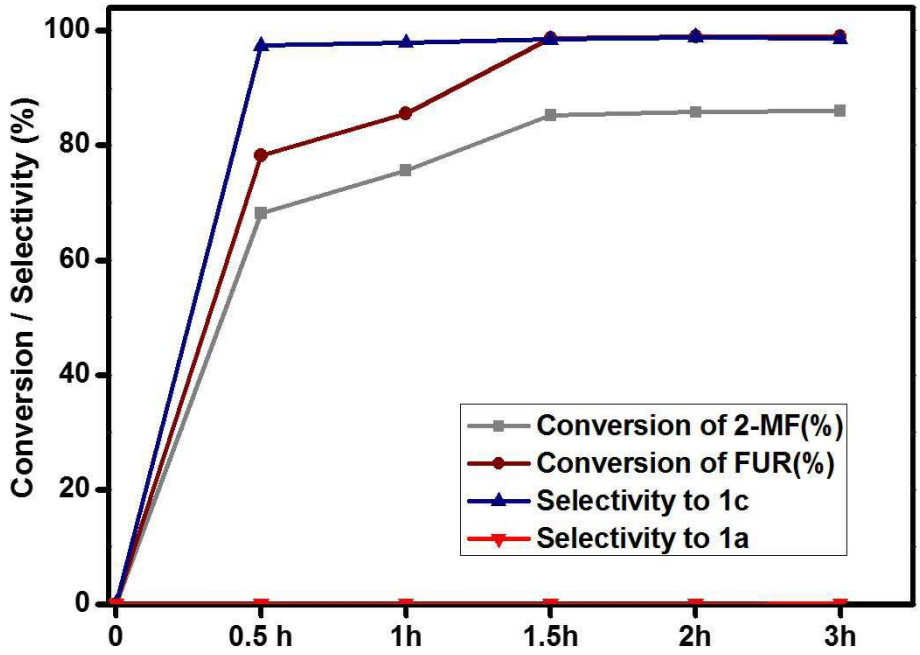
도면11a


Conversion/Selectivity (%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
0.5 h
1h
1.5h
2h
3h
Conversion of 2-MF(%)
Conversion of FUR(%)
Selectivity to 1c
Selectivity to 1a

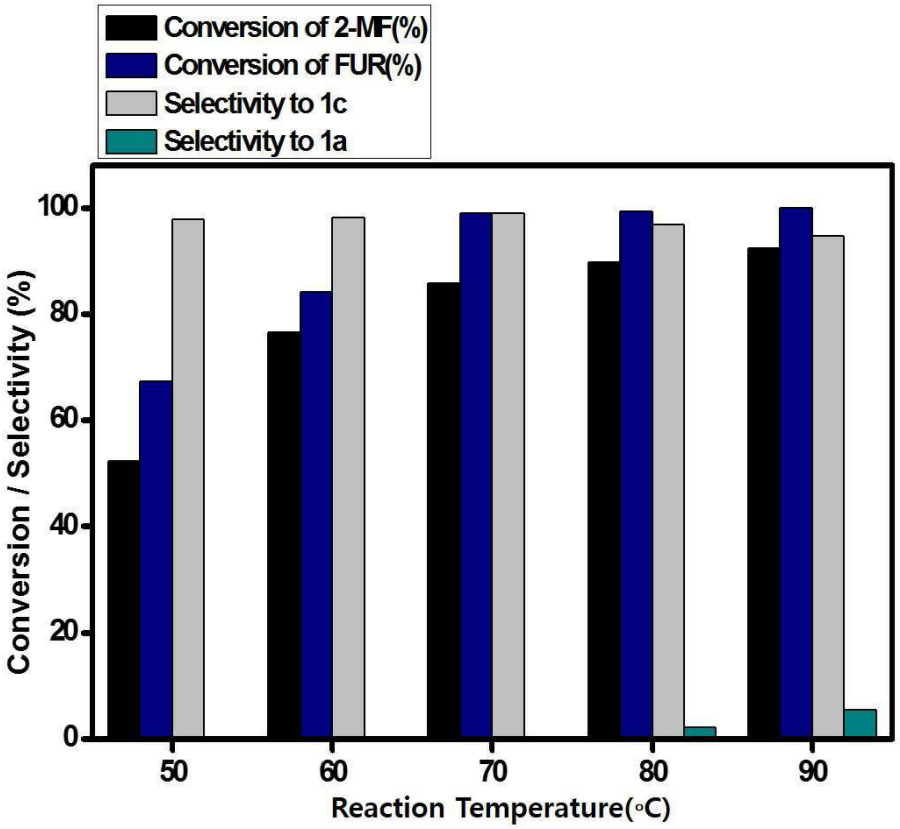
도면11b


Conversion/Selectivity (%)
100
80
60
40
20
0
0
0.5 h
1h
1.5h
2h
3h
Conversion of 2-MF(%)
Conversion of FUR(%)
Selectivity to 1c
Selectivity to 1a

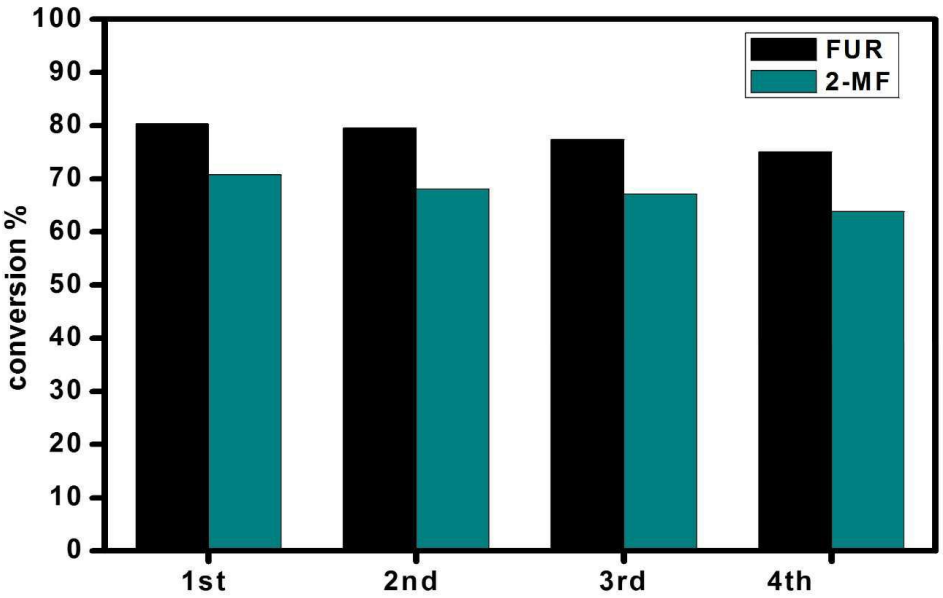
도면11c


Conversion / Selectivity (%)
100
80
60
40
20
0
0
0.5 h
1h
1.5h
2h
3h
Conversion of 2-MF(%)
Conversion of FUR(%)
Selectivity to 1c
Selectivity to 1a

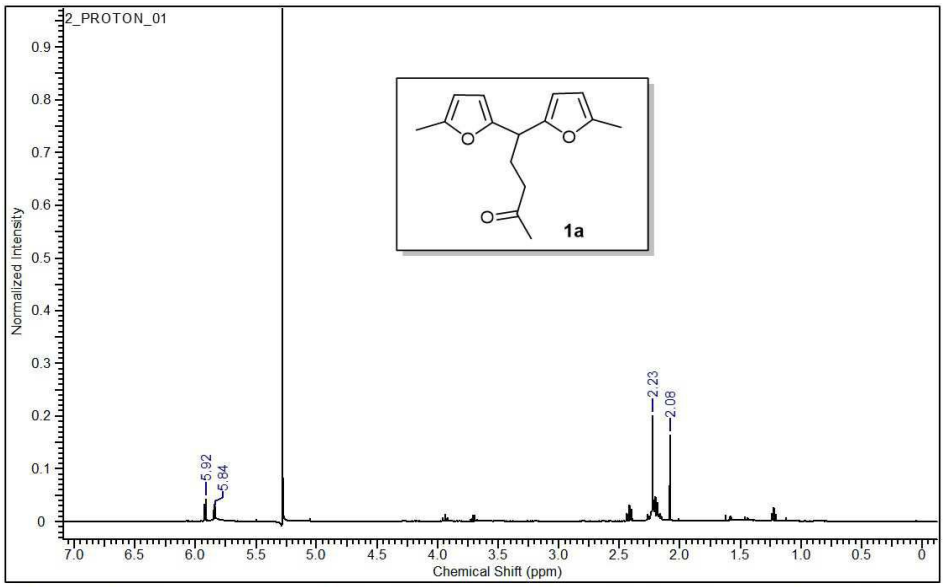
도면12


Conversion of 2-MF(%)
Conversion of FUR(%)
Selectivity to 1c
Selectivity to 1a
Conversion / Selectivity (%)
100
80
60
40
20
0
50
60
70
80
90
Reaction Temperature(◦C)

도면13

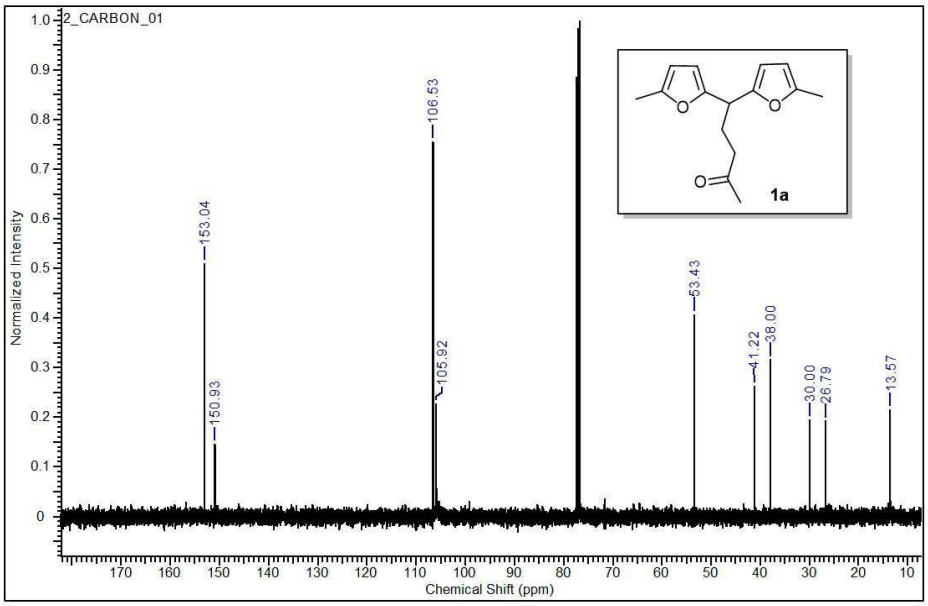


도면14a



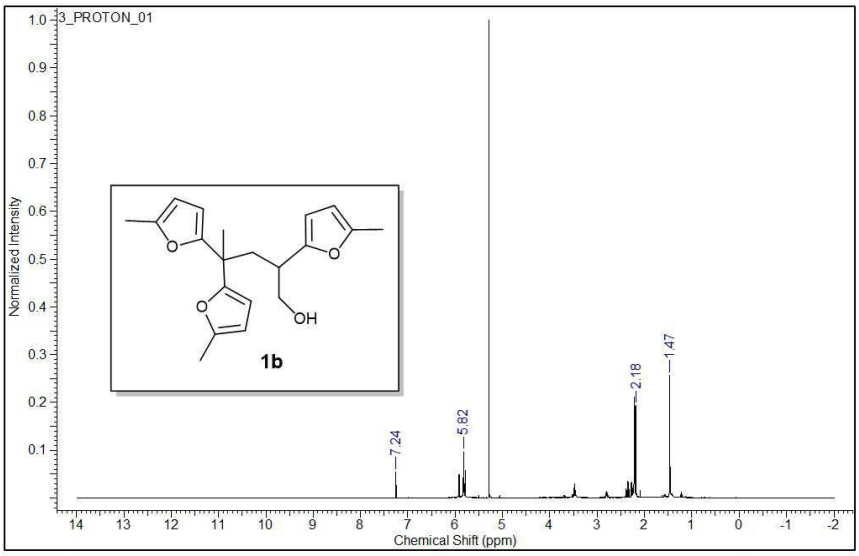
^{1}H NMR NMR spectra recorded in $CDCl_3$ at 298 K on a Bruker 400 AVANCE II spectrometer using the solvent as internal standard.

도면14b



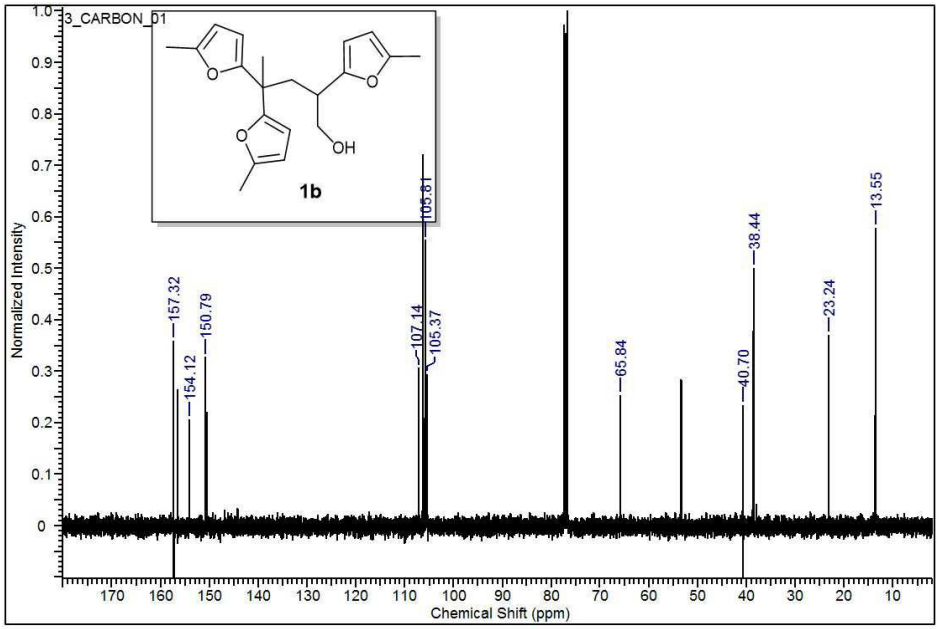
^{13}C NMR NMR spectra recorded in $CDCl_3$ at 298 K on a Bruker 400 AVANCE II spectrometer using the solvent as internal standard.

도면14c



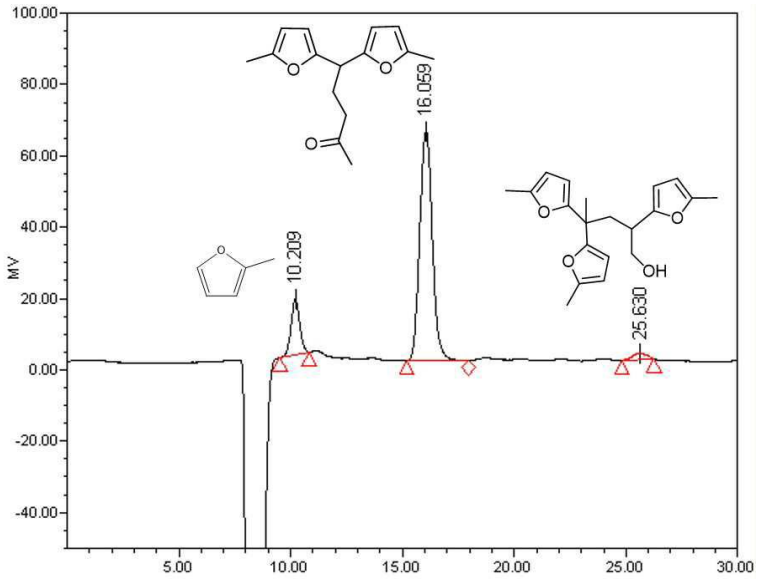
H NMR NMR spectra recorded in $CDCl_3$ at 298 K on a Bruker 400 AVANCE II spectrometer using the solvent as internal standard

도면14d

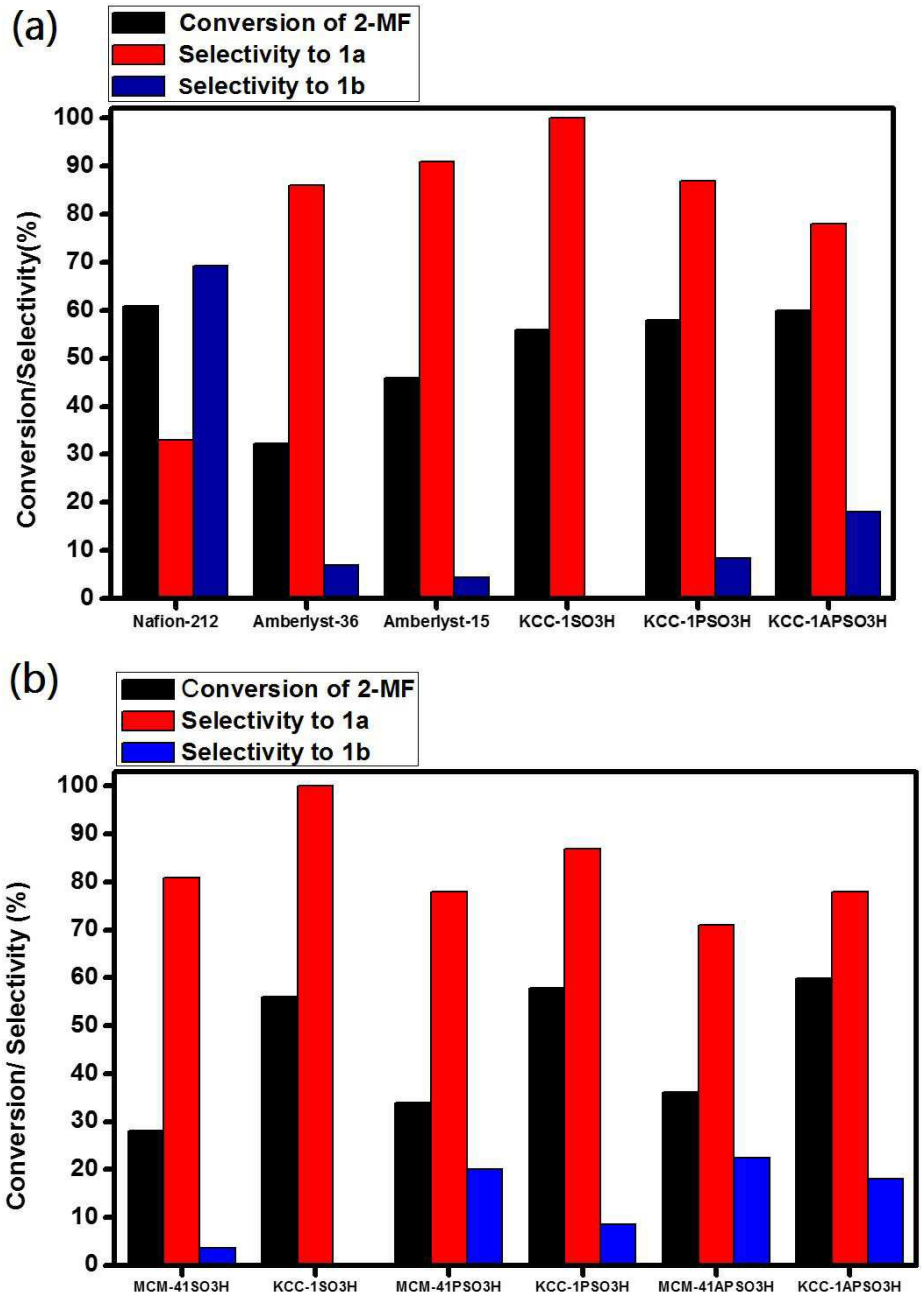


^{13}C NMR NMR spectra recorded in $CDCl_3$ at 298 K on a Bruker 400 AVANCE II spectrometer using the solvent as internal standard.

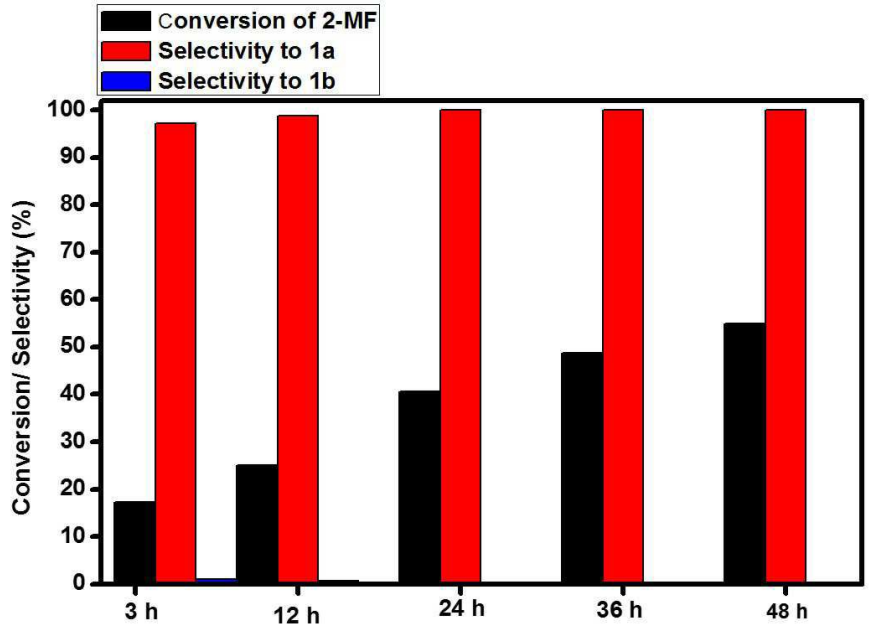
도면14e



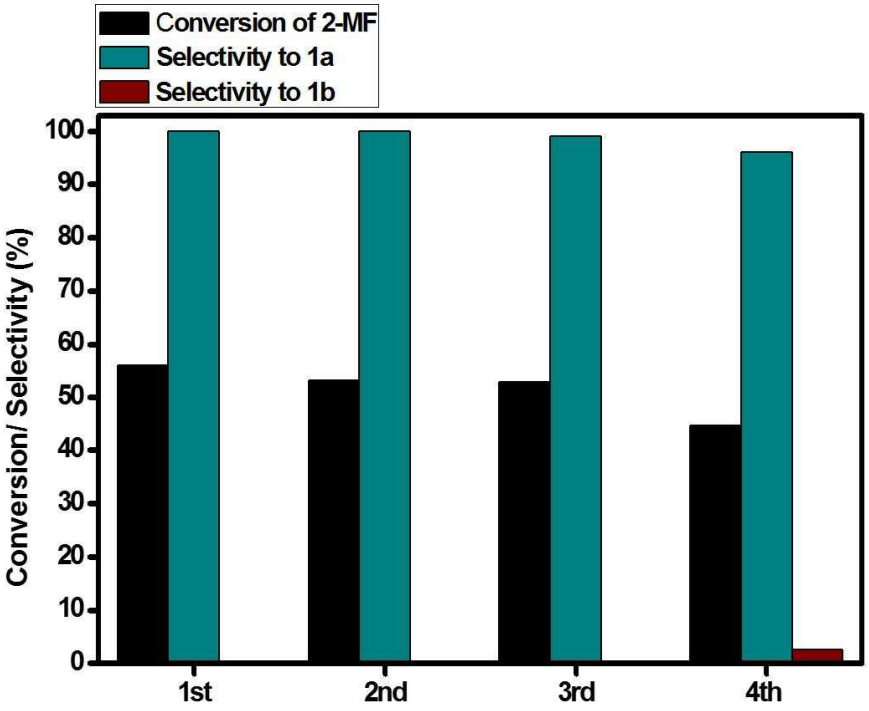
도면15


(a)
Conversion of 2-MF
Selectivity to 1a
Selectivity to 1b
Conversion/Selectivity(%)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Nafion-212
Amberlyst-36
Amberlyst-15
KCC-1SO3H
KCC-1PSO3H
KCC-1APSO3H
(b)
Conversion of 2-MF
Selectivity to 1a
Selectivity to 1b
Conversion/ Selectivity (%)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
MCM-41SO3H
KCC-1SO3H
MCM-41PSO3H
KCC-1PSO3H
MCM-41APSO3H
KCC-1APSO3H

도면16


Conversion of 2-MF
Selectivity to 1a
Selectivity to 1b
Conversion/ Selectivity (%)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
3 h
12 h
24 h
36 h
48 h

도면17


Conversion of 2-MF
Selectivity to 1a
Selectivity to 1b
Conversion/ Selectivity (%)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
1st
2nd
3rd
4th