(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년06월23일
(11) 등록번호 10-2126004
(24) 등록일자 2020년06월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 31/02 (2006.01) *B01J 35/06* (2006.01)
C08G 65/36 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 31/0295 (2013.01)
B01J 31/0282 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0088763
(22) 출원일자 2018년07월30일
심사청구일자 2018년07월30일
(65) 공개번호 10-2020-0013503
(43) 공개일자 2020년02월07일
(56) 선행기술조사문헌
ChemSusChem, Vol.7, pp.1078-1085(2014.)
RSC Adv., Vol.6, pp.33804~33810(2016.)

(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
해움특허법인

전체 청구항 수 : 총 14 항 심사관 : 서대종

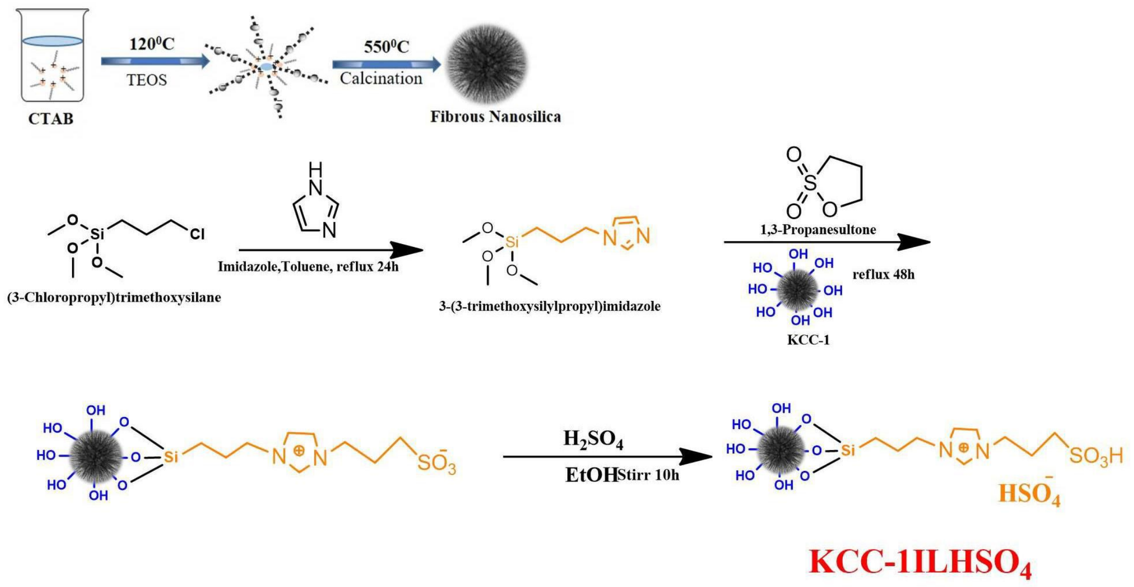
(54) 발명의 명칭 **바이오매스 유래 퓨란계 화합물의 중합용 촉매 및 이를 이용한 바이오매스 유래 퓨란계 화합물의 중합체 제조방법**

(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. 더 나아가 이온성 액체를 연결기로서 사용하여 말단 산성 작용기의 산 세기와 소수성 정도를 더욱 강하게 함으로써 더 우수한 수율과 전환율을 발휘할 수 있다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
B01J 35/06 (2013.01)
C08G 65/36 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415154087
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 2017.10.01 ~ 2018.07.31
공지예외적용 : 있음

명 세 서

청구범위

청구항 1

퓨란(furan), 퍼퓨랄(furfural), 2-메틸퓨란(2-methylfuran), 퍼퓨릴알코올(furfuryl alcohol), n-부탄알(n-butanal) 및 2-펜탄온(2-pentanone)으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 바이오매스(biomass) 유래의 퓨란계 화합물 또는 이의 유도체의 탄소수 13 이상의 중합체를 제조하기 위한 촉매로서,

나노섬유 실리카의 말단에 연결기에 의해 산성 작용기가 연결되고,

상기 연결기가 트리메톡시실란(trimethoxysilane)기 및 이온성 액체를 포함하되,

상기 이온성 액체의 양이온이 이미다졸리움, 피리디니움, 트리아졸리움, 티아졸리움, 피페리디니움, 피롤리디니움, 암모니움, 구아니디니움 및 포스포니움으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상이고,

상기 이온성 액체의 음이온이 Br^-, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, HSO_4^-, $AlCl_3^-$, CF_3COO^-, $CF_3SO_2^{2-}$, $CF_3SO_3^-$, BF_4^- 및 PF_6^-으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 촉매.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1 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 연결기를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, 촉매.

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 산성 작용기가 술폰산(sulfonic acid), 카복실산(carboxylic acid), 인산(phosphoric acid), 아세트산(acetic acid), 헤테로폴리산(heteropolyacids), 불화붕소산(fluoroboric acid) 및 과염소산(perchloric acid)으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 촉매.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 중합체가 5,5-비스(5-메틸퓨란-2-일)펜탄-2-온; 2,4,4-트리스(5-메틸퓨란-2-일)펜탄-1-올; 5,5'-비스(2-메틸퓨라닐)퓨란-2-일메탄; 5,5'-(부탄-1,1-다이일)비스(2-메틸퓨란); 5,5'-(펜탄-2,2-디일)비스(2-메틸퓨란); 6-메틸-6-(5-메틸퓨란-2-일)노난-2,5-디온; 및 트리(퓨란-2-일)메탄에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 촉매.

청구항 11

2-메틸퓨란(2-methylfuran)인 바이오매스 유래의 퓨란계 화합물을 제 1 항, 제 5 항, 제 7 항 및 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 촉매 및 물과 접촉시켜, 자가-축합(self-condensation) 반응을 진행시키는 단계를 포함하는, 퓨란계 화합물의 탄소수 13 이상의 중합체의 제조방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

제 11 항에 있어서,

상기 촉매를 3 내지 5 중량%로 사용하는 것을 특징으로 하는, 퓨란계 화합물의 탄소수 13 이상의 중합체의 제조방법.

청구항 14

퓨란(furan), 퍼퓨랄(furfural), 2-메틸퓨란(2-methylfuran), 퍼퓨릴알코올(furfuryl alcohol), n-부탄알(n-butanal) 및 2-펜탄온(2-pentanone)으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 바이오매스 유래의 퓨란계 화합물 또는 이의 유도체를 제 1 항, 제 5 항, 제 7 항 및 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 촉매와 접촉시켜, 교차-축합(cross-condensation) 반응을 진행시키는 단계를 포함하는, 퓨란계 화합물 또는 이의 유도체의 탄소수 13 이상의 중합체의 제조방법.

청구항 15

삭제

청구항 16

제 14 항에 있어서,

상기 접촉을 55 내지 65℃에서 수행하는 것을 특징으로 하는, 퓨란계 화합물 또는 이의 유도체의 탄소수 13 이상의 중합체의 제조방법.

청구항 17

제 14 항에 있어서,

상기 접촉을 70 내지 90분간 수행하는 것을 특징으로 하는, 퓨란계 화합물 또는 이의 유도체의 탄소수 13 이상의 중합체의 제조방법.

청구항 18

제 14 항에 있어서,

상기 촉매를 3 내지 5 중량%로 사용하는 것을 특징으로 하는, 퓨란계 화합물 또는 이의 유도체의 탄소수 13 이상의 중합체의 제조방법.

청구항 19

다음의 단계를 포함하는, 퓨란(furan), 퍼퓨랄(furfural), 2-메틸퓨란(2-methylfuran), 퍼퓨릴알코올(furfuryl

alcohol), n-부탄알(n-butanal) 및 2-펜탄온(2-pentanone)으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 바이오매스 유래의 퓨란계 화합물 또는 이의 유도체의 탄소수 13 이상의 중합체를 제조하기 위한 촉매의 제조방법:

(a) 나노섬유 실리카와 (3-머캅토프로필)트리메톡실란((3-mercaptopropyl)trimethoxysilane), (3-아미노프로필)트리메톡시실란((3-aminopropyl) trimethoxysilane), (3-클로로프로필)트리메톡시실란((3-chloropropyl) trimethoxysilane), 트리메톡시페닐실란(trimethoxyphenylsilane), 트리메톡시(페닐에틸)실란(trimethoxy(phenylethyl)silane), (3-클로로프로필)트리메톡시실란((3-chloroprophyl)trimethoxysilane), (클로로메틸)트리메톡시실란((chloromethyl)trimethoxysilane), (3-브로모프로필)트리메톡시실란((3-bromopropyl)trimethoxysilane) 및 (클로로메틸)페닐에틸 트리메톡시실란((chloromethyl)phenylethyl trimethoxysilane)으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 제1 커플링제를 반응시켜 나노섬유 실리카의 표면에 제1 연결기를 부착하는 단계;

(b) 이미다졸, 피리딘, 트리아졸, 티아졸, 피페리딘, 피롤리딘, 암모니아, 구아니딘 및 포스파인으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 이온성 액체의 양이온성 화합물을 반응시켜 상기 제1 연결기의 말단에 이온성 액체의 양이온성 화합물을 연결하는 단계;

(c) 제2 커플링제를 반응시켜 상기 이온성 액체에 제2 연결기를 부착하는 단계; 및

(d) 산-함유 화합물을 반응시켜 제2 연결기의 말단을 산성 작용기로 관능화시키는 단계.

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, 촉매의 제조방법.

청구항 22

삭제

청구항 23

제 19 항에 있어서,

상기 제2 커플링제가 1,3-프로판 술톤(1,3-propane sultone), 1,4-부탄 술톤(1,4-butane sultone), 3-클로로프로판올(3-chloropropanol) 및 나트륨 페놀레이트(Sodium phenolate)로 구성된 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 촉매의 제조방법.

청구항 24

다음의 단계를 포함하는, 퓨란(furan), 퍼퓨랄(furfural), 2-메틸퓨란(2-methylfuran), 퍼퓨릴알코올(furfuryl alcohol), n-부탄알(n-butanal) 및 2-펜탄온(2-pentanone)으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 바이오매스 유래의 퓨란계 화합물 또는 이의 유도체의 탄소수 13 이상의 중합체를 제조하기 위한 촉매의 제조방법:

(a) (3-머캅토프로필)트리메톡실란((3-mercaptopropyl)trimethoxysilane), (3-아미노프로필)트리메톡시실란((3-aminopropyl) trimethoxysilane), (3-클로로프로필)트리메톡시실란((3-chloropropyl) trimethoxysilane), 트리메톡시페닐실란(trimethoxyphenylsilane), 트리메톡시(페닐에틸)실란(trimethoxy(phenylethyl)silane), (3-클로로프로필)트리메톡시실란((3-chloroprophyl)trimethoxysilane), (클로로메틸)트리메톡시실란((chloromethyl)trimethoxysilane), (3-브로모프로필)트리메톡시실란((3-bromopropyl)trimethoxysilane) 및 (클로로메틸)페닐에틸 트리메톡시실란((chloromethyl)phenylethyl trimethoxysilane)으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 제1 커플링제와 이미다졸, 피리딘, 트리아졸, 티아졸, 피페리딘, 피롤리딘, 암모니아, 구아니딘 및 포스파인으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 이온성 액체의 양이온성 화합물을 반응시켜 제1 연결기가 연결된 이온성 액체를 제조하는 단계;

(b) 제2 커플링제 및 나노섬유 실리카를 반응시켜, 나노섬유 실리카의 말단에 제1 연결기가 연결되고, 제1 연결기의 말단에 이온성 액체의 양이온성 화합물이 연결되며, 상기 양이온성 화합물에 제2 연결기가 연결된 화합물을 제조하는 단계; 및

(c) 산-함유 화합물을 반응시켜 제2 연결기의 말단을 산성 작용기로 관능화시키는 단계.

청구항 25

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 바이오매스 유래 퓨란계 화합물의 중합용 촉매 및 이를 이용한 바이오매스 유래 퓨란계 화합물의 중합체 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 바이오매스로부터 유래한 퓨란계 화합물을 중합시켜 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 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 다양

한 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 바이오매스 유래 퓨란계 화합물의 자가-축합 반응 또는 교차-축합 반응으로부터 목적하는 중합체를 높은 선택도와 전환율로 생산할 수 있는 촉매를 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 목적은 또한, 상기 촉매를 이용하여 바이오매스 유래 퓨란계 화합물의 중합체를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 목적은 또한, 상기 바이오매스 유래 퓨란계 화합물의 중합체 제조용 촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 바이오매스(biomass) 유래의 퓨란계 화합물 또는 이의 유도체의 중합체를 제조하기 위한 촉매로서, 나노섬유 실리카의 말단에 산성 작용기가 연결된, 촉매를 제공한다.

[0014] 본 발명의 촉매는, 상기 산성 작용기가 연결기에 의해 나노섬유 실리카의 말단에 연결되고, 상기 연결기가 이온성 액체를 포함하는 것이 바람직하다.

[0015] 본 발명에 있어서, 상기 이온성 액체의 양이온은 이미다졸리움, 피리디니움, 트리아졸리움, 티아졸리움, 피페리디니움, 피롤리디니움, 암모니움, 구아니디니움 및 포스포니움으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0016] 본 발명에 있어서, 상기 이온성 액체의 음이온은 Br^-, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, HSO_4^-, $AlCl_3^-$, CF_3COO^-, $CF_3SO_2^{2-}$, $CF_3SO_3^-$, BF_4^- 및 PF_6^-으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0017] 본 발명에 있어서, 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 선택되는 연결기를 추가로 포함할 수 있으며, 상기 연결기가 트리메톡시실란(trimethoxysilane)기를 포함할 수 있다.

[0018] 본 발명에서, 상기 산성 작용기는 술폰산(sulfonic acid), 카복실산(carboxylic acid), 인산(phosphoric acid), 아세트산(acetic acid), 헤테로폴리산(heteropolyacids), 불화붕소산(fluoroboric acid) 및 과염소산(perchloric acid)으로부터 선택될 수 있다.

[0019] 본 발명에서, 상기 퓨란계 화합물 또는 이의 유도체는 퓨란(furan), 퍼퓨랄(furfural), 2-메틸퓨란(2-methylfuran), 퍼퓨릴알코올(furfuryl alcohol), n-부탄알(n-butanal) 및 2-펜탄온(2-pentanone)으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0020] 본 발명에 있어서, 상기 중합체는 13 이상의 탄소수를 갖는 수송연료 전구체일 수 있으며, 5,5-비스(5-메틸퓨란-2-일)펜탄-2-온, 2,4,4-트리스(5-메틸퓨란-2-일)펜탄-1-올, 5,5'-비스(2-메틸퓨라닐)퓨란-2-일메탄, 5,5'-(부탄-1,1-다이일)비스(2-메틸퓨란), 5,5'-(펜탄-2,2-디일)비스(2-메틸퓨란), 6-메틸-6-(5-메틸퓨란-2-일)노난-2,5-디온, 및 트리(퓨란-2-일)메탄에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0021] 본 발명은 또한, 바이오매스 유래의 퓨란계 화합물을 상기 촉매 및 물과 접촉시켜, 자가-축합(self-condensation) 반응을 진행시키는 단계를 포함하는, 퓨란계 화합물의 중합체의 제조방법을 제공한다.

[0022] 본 발명에 있어서, 상기 퓨란계 화합물은 2-메틸퓨란일 수 있다.

[0023] 본 발명에 있어서, 상기 촉매는 3 내지 5 중량%로 사용되는 것이 바람직하다.

[0024] 본 발명은 또한, 바이오매스 유래의 퓨란계 화합물 또는 이의 유도체를 상기 촉매와 접촉시켜, 교차-축합(cross-condensation) 반응을 진행시키는 단계를 포함하는, 퓨란계 화합물 또는 이의 유도체의 중합체의 제조방

법을 제공한다.

[0025] 본 발명에 있어서, 상기 퓨란계 화합물 또는 이의 유도체는 퓨란(furan), 퍼퓨랄(furfural), 2-메틸퓨란(2-methylfuran), 퍼퓨릴알코올(furfuryl alcohol), n-부탄알(n-butanal) 및 2-펜탄온(2-pentanone)으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0026] 본 발명에 있어서, 상기 접촉은 55 내지 65℃에서 수행될 수 있다.

[0027] 본 발명에 있어서, 상기 접촉은 70 내지 90분간 수행될 수 있다.

[0028] 본 발명에 있어서, 상기 촉매는 3 내지 5 중량%로 사용되는 것이 바람직하다.

[0029] 본 발명은 또한, 다음의 단계를 포함하는, 바이오매스 유래의 퓨란계 화합물 또는 이의 유도체의 중합체를 제조하기 위한 촉매의 제조방법을 제공한다:

[0030] (a) 나노섬유 실리카와 제1 커플링제를 반응시켜 나노섬유 실리카의 표면에 제1 연결기를 부착하는 단계;

[0031] (b) 이온성 액체의 양이온성 화합물을 반응시켜 상기 제1 연결기의 말단에 이온성 액체의 양이온성 화합물을 연결하는 단계;

[0032] (c) 제2 커플링제를 반응시켜 상기 이온성 액체에 제2 연결기를 부착하는 단계; 및

[0033] (d) 산-함유 화합물을 반응시켜 제2 연결기의 말단을 산성 작용기로 관능화시키는 단계.

[0034] 본 발명에 있어서, 상기 이온성 액체의 양이온성 화합물은 이미다졸, 피리딘, 트리아졸, 티아졸, 피페리딘, 피롤리딘, 암모니아, 구아니딘 및 포스파인으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0035] 본 발명에 있어서, 상기 산-함유 화합물은 클로로술폰산(chlorosulfonic acid), 플루오로술폰산(fluorosulfonic acid), 황산(sulfuric acid) 및 과산화수소(hydrogen peroxide)로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0036] 본 발명에 있어서, 상기 제1 커플링제는 (3-머캅토프로필)트리메톡실란((3-mercaptopropyl)trimethoxysilane), (3-아미노프로필)트리메톡시실란((3-aminopropyl) trimethoxysilane), (3-클로로프로필)트리메톡시실란((3-chloropropyl) trimethoxysilane), 트리메톡시페닐실란(trimethoxyphenylsilane), 트리메톡시(페닐에틸)실란(trimethoxy(phenylethyl)silane), 트리에톡시페닐실란(triethoxyphenylsilane), (3-클로로프로필)트리메톡시실란((3-chloroprophyl)trimethoxysilane), (클로로메틸)트리메톡시실란((chloromethyl)trimethoxysilane), (3-브로모프로필)트리메톡시실란((3-bromopropyl)trimethoxysilane), (클로로메틸)페닐에틸 트리메톡시실란((chloromethyl)phenylethyl trimethoxysilane), (4-클로로페닐)트리에톡시실란((4-chlorophenyl)triethoxysilane) 및 2-(4-피리딜에틸)트리에톡시실란(2-(4-pyridylethyl)triethoxysilane)으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0037] 본 발명에 있어서, 상기 제2 커플링제는 1,3-프로판 술톤(1,3-propane sultone), 1,4-부탄 술톤(1,4-butane sultone), 3-클로로프로판올(3-chloropropanol) 및 나트륨 페놀레이트(Sodium phenolate)로 구성된 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0038] 본 발명은 또한, 다음의 단계를 포함하는, 바이오매스 유래의 퓨란계 화합물 또는 이의 유도체의 중합체를 제조하기 위한 촉매의 제조방법을 제공한다:

[0039] (a) 제1 커플링제와 이온성 액체의 양이온성 화합물을 반응시켜 제1 연결기가 연결된 이온성 액체를 제조하는 단계;

[0040] (b) 제2 커플링제 및 나노섬유 실리카를 반응시켜, 나노섬유 실리카의 말단에 제1 연결기가 연결되고, 제1 연결기의 말단에 이온성 액체의 양이온성 화합물이 연결되며, 상기 양이온성 화합물에 제2 연결기가 연결된 화합물을 제조하는 단계; 및

[0041] (c) 산-함유 화합물을 반응시켜 제2 연결기의 말단을 산성 작용기로 관능화시키는 단계.

발명의 효과

[0042] 본 발명에 따른 바이오매스 유래 퓨란계 화합물의 중합체 제조용 촉매는 황산과 같은 강산을 사용하지 않기 때문에 잔류 강산의 분리 및 회수를 위한 복잡한 공정이 필요하지 않고, 친환경적이다. 또한, 촉매의 표면적이 매

우 넓기 때문에 우수한 전환율을 나타내며, 목적하는 생성물의 선택도가 높고, 촉매의 싸이클 특성이 우수한 특징이 있다. 더 나아가 이온성 액체를 연결기로서 사용하여 말단 산성 작용기의 산 세기와 소수성 정도를 더욱 강하게 함으로써 더 우수한 수율과 전환율을 발휘할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0043] 도 1은 본 발명의 일 구현 형태에 따른 나노섬유 실리카 촉매의 제조 흐름도를 나타낸다.

도 2는 본 발명의 다른 구현 형태에 따른 나노섬유 실리카 촉매의 제조 흐름도를 나타낸다.

도 3은 제1 커플링제, 이온성 액체, 제2 커플링제 및 산-함유 화합물의 종류에 따른 제조 가능한 본 발명의 촉매의 종류를 나타낸다.

도 4는 자일로스로부터 수송연료 전구체를 생산하기 위한 반응 경로를 나타낸다.

도 5는 퓨란계 화합물로부터 수송연료 전구체를 생산하는 반응 프로세스를 나타낸다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노섬유 실리카 촉매의 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM) 이미지를 나타낸다.

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

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노섬유 실리카 촉매의 FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy) 스펙트럼을 나타낸다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노섬유 실리카 촉매의 열중량 분석 그래프를 나타낸다.

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

도 11은 종래의 나노섬유 실리카 촉매와 본 발명의 촉매의 하이드록시알킬화/알킬화 반응의 전환율 및 선택도를 나타낸다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노섬유 실리카 촉매의 반응 시간에 따른 전환율 및 선택도를 나타낸다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노섬유 실리카 촉매의 반응 온도에 따른 전환율 및 선택도를 나타낸다.

도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노섬유 실리카 촉매의 사용량에 따른 전환율 및 선택도를 나타낸다.

도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노섬유 실리카 촉매의 싸이클 수에 따른 전환율 및 선택도를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0044] 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.

[0045] 본 발명은 바이오매스 유래 퓨란계 화합물 또는 이들의 유도체의 중합체를 생산하기 위한 촉매에 관한 것이다.

[0046] 본 발명에 있어서, 상기 바이오매스는 주로 5탄당 화합물을 의미하며, 5탄당은 바이오매스에 함유되어 있는 5개의 탄소 원자를 갖는 화합물을 의미하고, 바람직하게는 자일로스(xylose) 또는 아라비노스(arabionose)이며, 가장 바람직하게는 자일로스이다.

[0047] 상기 퓨란계 화합물 또는 이들의 유도체는 퓨란, 퍼퓨랄, 2-메틸퓨란, 퍼퓨릴알코올(furfuryl alcohol), n-부탄알(n-butanal) 및 2-펜탄온(2-pentanone)로 구성된 군에서 선택될 수 있으며, 바람직하게는 2-메틸퓨란, 또는 2-메틸퓨란 및 퍼퓨랄일 수 있다.

[0048] 상기 퓨란계 화합물은 본 발명의 촉매에 의해 중합되어 중합체를 형성하며, 형성된 중합체는 탄소수 13 이상의 수송연료의 전구체일 수 있다.

[0049] 상기 수송연료 전구체는 바람직하게는 디젤 연료의 전구체일 수 있으며, 탄소수 13 이상의 중합체인 것이 바람직하다.

[0050] 본 발명의 촉매는 나노섬유 실리카의 말단에 산성 작용기가 연결된 것을 특징으로 한다.

[0051] 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.

[0052] 상기 나노섬유 실리카는 적어도 110개 이상의 섬유를 포함하는 실리카로 구성되는 나노 구체이며, 각각의 섬유는 길이가 약 1 내지 250nm이며 각각의 섬유의 굵기는 약 1nm 내지 10nm이다.

[0053] 상기 나노섬유 실리카는 입자의 직경이 100 내지 750nm인 것이 바람직하며, 특히, 250 내지 500nm의 직경을 갖는 것이 바람직하다.

[0054] 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.

[0055] 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.

[0056] 상기 산성 작용기는 나노섬유 실리카의 말단에 직접 연결될 수 있으며, 또는 연결기에 의해 연결될 수 있다.

[0057] 본 발명에 있어서, 상기 연결기는 이온성 액체를 포함하는 것이 바람직하다. 본 발명에서, "이온성 액체(ionic liquid)"란 양이온과 음이온이 크기의 비대칭성으로 인해 결정체를 이루지 못하고 액체 상태로 존재하는 물질을 말하며, 기존의 염의 특성과는 달리 100℃이하의 온도에서 액체로 존재한다. 일반적으로 이온성 액체는 질소를 포함하는 링 구조의 유기 양이온과 보다 작은 크기의 무기 음이온으로 이루어져 있는 용융염을 의미한다.

[0058] 본 발명에서, 상기 이온성 액체는 나노섬유 실리카와 말단 작용기 사이에 연결기로서 적용되어, 말단 산성 작용기의 산 세기를 강하게 해줄 뿐만 아니라, 촉매에 소수성을 부여하는 역할을 한다. 이는 나노섬유 실리카가 친수성이기 때문에 소수성 용매에서는 적용되기 어려웠던 문제를 해결할 수 있다.

[0059] 상기 이온성 액체의 양이온은 이미다졸리움, 피리디니움, 트리아졸리움, 티아졸리움, 피페리디니움, 피롤리디니움, 암모니움, 구아니디니움 및 포스포니움으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 이미다졸리움 또는 피리디니움이 바람직하다.

[0060] 상기 이온성 액체의 음이온은 Br^-, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, HSO_4^-, $AlCl_3^-$, CF_3COO^-, $CF_3SO_2^{2-}$, $CF_3SO_3^-$, BF_4^-, PF_6^- 등 이온성 액체 기술분야에서 일반적으로 사용되는 음이온을 적용할 수 있다.

[0061] 본 발명에서, 상기 연결기는 또한, 상기 이온성 액체에 추가로, 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 포함할 수 있다. 여기에서, 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. 본 발명에서 이온성 액체에 추가로 연결될 수 있는 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.

[0062] 본 발명의 일 실시예에서는, 나노섬유 실리카의 말단에 이온성 액체 및 알킬기를 포함하는 연결기가 연결되고, 알킬기의 말단에 산성 작용기가 연결된 촉매가 우수한 전환율 및 선택도를 나타낸다는 것을 확인하였다.

[0063] 본 발명의 바람직한 구현예에 따른 촉매에 있어서, 상기 연결기는 트리메톡시실란기를 포함할 수 있으며, 트리메톡시실란은 나노섬유 실라카의 말단 OH기 3개와 연결될 수 있다.

[0064] 바람직하게는, 본 발명의 촉매는 [나노섬유 실리카]-[제1 연결기]-[이온성 액체]-[제2 연결기]-[산성 작용기]와

같은 구조를 가질 수 있다.

[0065] 상기 나노섬유 실리카 촉매는 말단에 산성 작용기 또는 알킬-산성 작용기가 연결되더라도 섬유상 실리카가 방사형으로 정렬된 구체 형상을 유지할 수 있으며, 더 나아가 촉매의 재생 이후에도 동일한 모폴로지가 유지될 수 있다.

[0066] 본 발명에 따른 퓨란계 화합물의 중합용 촉매의 예시적인 제조방법을 도 1 및 도 2에 도시하였다.

[0067] 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.

[0068] 본 발명에서, 산성 작용기가 이온성 액체에 의해 나노섬유 실리카에 연결된 촉매는, 다음의 단계를 포함하는 제조방법에 의해 제조될 수 있다.

[0069] (a) 나노섬유 실리카와 제1 커플링제를 반응시켜 나노섬유 실리카의 표면에 제1 연결기를 부착하는 단계;

[0070] (b) 이온성 액체의 양이온성 화합물을 반응시켜 상기 제1 연결기의 말단에 이온성 액체의 양이온성 화합물을 연결하는 단계;

[0071] (c) 제2 커플링제를 반응시켜 상기 이온성 액체에 제2 연결기를 부착하는 단계; 및

[0072] (d) 산-함유 화합물을 반응시켜 제2 연결기의 말단을 산성 작용기로 관능화시키는 단계.

[0073] 상기 "이온성 액체의 양이온성 화합물"은 앞서 설명한 이온성 액체의 양이온이 될 수 있는 화합물을 의미한다. 예를 들어, 이온성 액체의 양이온이 이미다졸리움인 경우, 상기 이온성 액체의 양이온성 화합물은 이미다졸일 수 있다. 즉, 본 발명에서 사용 가능한 이온성 액체의 양이온성 화합물은 이미다졸, 피리딘, 트리아졸, 티아졸, 피페리딘, 피롤리딘, 암모니아, 구아니딘 및 포스파인으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 이미다졸 또는 피리딘이 바람직하다.

[0074] 본 발명에 있어서, 상기 제조방법은 (a) 단계 내지 (c) 단계의 순서를 변경하여 실시하는 것도 가능하다. 예를 들어, 제1 커플링제와 이온성 액체의 양이온성 화합물을 먼저 반응시켜 제1 연결기가 연결된 이온성 액체를 제조한 다음, 제2 커플링제 및 나노섬유 실리카를 반응시켜, 나노섬유 실리카의 말단에 제1 연결기가 연결되고, 제1 연결기의 말단에 이온성 액체가 연결되며, 이온성 액체에 제2 연결기가 연결된 화합물을 제조할 수 있다.

[0075] 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. 상기 할로겐화 산은 예를 들어 트리플산(triflic acid, trifluoromethanesulfonic acid)일 수 있다.

[0076] 본 발명에 있어서, 상기 산-함유 화합물은 나노섬유 실리카 촉매의 말단을 산성기로 관능화시키는 역할을 할 뿐만 아니라, 관능화 이후 이온성 액체의 음이온의 역할을 할 수 있다. 예를 들어, 황산을 첨가한 경우, 촉매의 말단에 수소를 제공한 후 HSO_4^-가 될 수 있으며, 트리플산을 첨가한 경우, $CF_3SO_3^-$가 될 수 있다.

[0077] 상기 제조방법에서, 제1 커플링제는 한쪽 말단기는 나노섬유 실리카의 표면에 결합할 수 있는 작용기를 갖고, 다른쪽 말단에는 이온성 액체의 양이온이 결합될 수 있는 작용기를 갖는 것이 바람직하며, 실란커플링제를 사용하는 것이 바람직하며, 트리메톡시실란 유도체 화합물을 사용하는 것이 가장 바람직하다. 예를 들어, (3-머캅토프로필)트리메톡실란((3-mercaptopropyl)trimethoxysilane), (3-아미노프로필)트리메톡시실란((3-aminopropyl) trimethoxysilane), (3-클로로프로필)트리메톡시실란((3-chloropropyl) trimethoxysilane), 트리메톡시페닐실란(trimethoxyphenylsilane), 트리메톡시(페닐에틸)실란(trimethoxy(phenylethyl)silane), 트리에톡시페닐실란(triethoxyphenylsilane), (3-클로로프로필)트리메톡시실란((3-chloroprophyl)trimethoxysilane), (클로로메틸)트리메톡시실란((chloromethyl)trimethoxysilane), (3-브로모프로필)트리메톡시실란((3-bromopropyl)trimethoxysilane), (클로로메틸)페닐에틸 트리메톡시실란((chloromethyl)phenylethyl trimethoxysilane), (4-클로로페닐)트리에톡시실란((4-chlorophenyl)triethoxysilane) 등을 포함할 수 있다.

[0078] 또한, 본 발명의 실시 형태에 따라서, 이온성 액체와 연결기가 실란커플링제가 결합된 형태인 2-(4-피리딜에틸)트리에톡시실란(2-(4-pyridylethyl)triethoxysilane)를 사용하는 것도 가능하다.

[0079] 본 발명에서, 상기 제2 커플링제는 한쪽 말단기는 이온성 액체의 양이온에 결합할 수 있고, 다른쪽 말단기는 산성 작용기를 가질 수 있는 것이 바람직하다. 예를 들어, 1,3-프로판 술톤(1,3-propane sultone), 1,4-부탄 술톤(1,4-butane sultone), 3-클로로프로판올(3-chloropropanol), 나트륨 페놀레이트(Sodium phenolate) 등을 사용할 수 있다.

[0080] 제1 커플링제, 이온성 액체, 제2 커플링제 및 산-함유 화합물의 종류에 따른 제조 가능한 본 발명의 촉매를 도 3에 나열하였다.

[0081] 본 발명에 따른 이온성 액체를 포함하는 나노섬유 실리카 촉매는 우수한 싸이클 특성을 갖는다. 본 발명의 일 실시예에서는 5회 싸이클 후의 촉매가 여전히 우수한 전환율과 선택도를 나타낸다는 것을 확인하였다. 이와 같은 싸이클 특성은 기존의 균질계 촉매에서는 달성될 수 없는 특성이다.

[0082] 본 발명은 또한, 나노섬유 실리카 촉매를 이용하여 바이오매스 유래의 퓨란계 화합물의 중합체를 제조하는 방법을 제공한다.

[0083] 본 발명에서 상기 퓨란계 화합물의 중합체는 수송연료 전구체일 수 있다.

[0084] 본 발명에 있어서, 상기 바이오매스는 5탄당인 것이 바람직하며, 더욱 구체적으로는 자일로스(xylose) 또는 아라비노스(arabionose)이며, 바람직하게는 자일로스이다.

[0085] 상기 퓨란계 화합물은 퓨란, 퍼퓨랄, 2-메틸퓨란, 퍼퓨릴알코올(furfuryl alcohol), n-부탄알(n-butanal) 및 2-펜탄온(2-pentanone)로 구성된 군에서 선택될 수 있으며, 바람직하게는 2-메틸퓨란, 또는 2-메틸퓨란 및 퍼퓨랄일 수 있다.

[0086] 퍼퓨랄은 바이오매스 유래 5탄당 중 자일로스로부터 제조될 수 있는 가장 기본적인 형태이며, 2-메틸퓨란은 퍼퓨랄의 유도체이다. 퍼퓨랄의 수소화(hydrogenation)에 의한 2-메틸퓨란의 제조 공정에서 부산물로서 n-부탄알 및 2-펜탄온이 생성되게 되는데, 본 발명에서는 이와 같은 부산물까지 이용하여 수송연료 전구체를 제조할 수 있는 프로세스를 적립하였다.

[0087] 상기 수송연료 전구체는 바람직하게는 디젤 연료의 전구체일 수 있으며, 탄소수 13 이상의 중합체인 것이 바람직하다.

[0088] 본 발명에서 수송연료 전구체를 제조하기 위한 기본적인 반응 프로세스는 도 4에 도시한 바와 같다. 도 4에서, 5탄당인 자일로스를 탈수화시키면 퍼퓨랄이 얻어지고, 퍼퓨랄의 선택적인 수소화에 의해 2-메틸퓨란이 얻어진다.

[0089] 보다 구체적인 반응 프로세스를 도 5에 도시하였다. 본 발명의 퓨란계 화합물의 중합반응은 (i) 2-메틸퓨란의 자가-축합(self-condensation) 반응, (ii) 2-메틸퓨란 및 퍼퓨랄의 교차-축합(cross-condensation) 반응, (iii) 2-메틸퓨란 및 n-부탄알의 교차-축합 반응, (iv) 2-메틸퓨란 및 2-펜탄온의 교차-축합 반응, 및 (v) 퍼퓨랄 및 퓨란의 교차-축합 반응으로 나눌 수 있다.

[0090] (i) 반응에서, 2-메틸퓨란은 자가-축합 반응에 의하여 삼량체(trimer) 또는 사량체(tetramer)를 형성하여 탄소수 15 이상의 전구체 화합물을 생성할 수 있으며, 상기 탄소수 15 이상의 전구체 화합물은 5,5-비스(5-메틸퓨란-2-일)펜탄-2-온(1a) 및 2,4,4-트리스(5-메틸퓨란-2-일)펜탄-1-올(1b)을 포함하지만 이에 제한되지 않는다.

[0091] 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.

[0092] 2-메틸퓨란의 자가-축합 반응은 55 내지 65℃에서 수행되는 것이 바람직하다.

[0093] 본 발명의 촉매는 또한, 2-메틸퓨란과 퍼퓨랄의 하이드록시알킬화/알킬화 반응에 의한 교차-축합 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(2a) 및 5,5-비스(5-메틸퓨란-2-일)펜탄-2-온(1a)을 포함하지만 이에 제한되지 않는다.

[0094] 도 4에 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-메틸

퓨란의 알킬화 반응에도 수소를 제공하는 반응 촉매로서 작용한다.

[0095] 상기 2-메틸퓨란 및 퍼퓨랄의 교차-축합 반응에서 2몰의 2-메틸퓨란에 대하여 1몰의 퍼퓨랄이 사용되기 때문에, 2-메틸퓨란 및 퍼퓨랄은 약 2:1의 몰비로 사용되는 것이 바람직하다.

[0096] 본 발명의 촉매는 또한, 도 5의 (iii) 반응과 같이, 2-메틸퓨란과 n-부탄알의 교차-축합 반응에 의하여 탄소수 14 이상의 전구체 화합물을 제조하는 데에 사용될 수 있다. (iii) 반응에서 제조될 수 있는 전구체 화합물은 5,5'-(부탄-1,1-디일)비스(2-메틸퓨란)(3a) 및 5,5-비스(5-메틸퓨란-2-일)펜탄-2-온(1a)을 포함하지만 이에 제한되지 않는다.

[0097] 상기 (iii) 반응에서, 화학양론에 의하여, 2-메틸퓨란 및 n-부탄알은 2:1의 몰비로 사용되는 것이 바람직하다.

[0098] 본 발명의 촉매는 또한, 도 5의 (iv) 반응과 같이, 2-메틸퓨란과 2-펜탄온의 교차-축합 반응에 의하여 탄소수 15 이상의 전구체 화합물을 제조하는 데에 사용될 수 있다. (iv) 반응에서 제조될 수 있는 전구체 화합물은 5,5'-(펜탄-2,2-디일)비스(2-메틸퓨란)(4a) 및 6-메틸-6-(5-메틸퓨란-2-일)노난-2,5-디온(4b)을 포함하지만 이에 제한되지 않는다.

[0099] 상기 (iv) 반응에서, 2-메틸퓨란 및 2-판탄온은 5:2의 몰비로 사용되는 것이 바람직하다.

[0100] 본 발명의 촉매는 또한, 도 5의 (v) 반응과 같이, 퍼퓨랄 및 퓨란의 교차-축합 반응에 의하여 탄소수 13 이상의 전구체 화합물을 제조하는 데에 사용될 수 있다. (v) 반응에서 제조될 수 있는 전구체 화합물은 트리(퓨란-2-일)메탄(5b)이며, 부산물로서 디(퓨란-2-일)메탄올(5a)가 생성될 수 있다.

[0101] 상기 (v) 반응에서, 퍼퓨랄 및 퓨란은 4:9의 몰비로 사용되는 것이 바람직하다.

[0102] 본 발명의 촉매는 전체 반응물에 대해서 1 내지 5중량% 첨가되는 것이 바람직하며, 3 내지 4중량% 첨가되는 것이 더욱 바람직하다. 본 발명의 일 실시예에서는 3중량%의 촉매를 사용한 경우 가장 우수한 전환율과 선택도의 조합이 나타내고, 사용량이 증가하면 전환율은 증가하지만 선택도가 감소한다는 것을 확인하였다.

[0103] 본 발명에서, 상기 교차-축합 반응은 60 내지 90분간 수행되는 것이 바람직하며, 80 내지 90분이 더욱 바람직하다. 반응이 90분을 초과하는 경우 목적하는 생성물 외의 다른 생성물이 생성되어 목적하는 생성물의 선택도가 떨어지기 시작하는 문제가 발생할 수 있다.

[0104] 상기 교차-축합 반응은 55 내지 65℃에서 수행되는 것이 바람직하며, 58 내지 63℃가 더욱 바람직하다. 본 발명의 일 실시예에서는, 반응 온도가 60℃에서 가장 우수한 전환율과 타겟 물질에 대한 선택도가 발휘될 수 있다는 것을 확인하였다.

[0105] 본 발명의 일 실시예에서는, 이온성 액체를 포함하는 나노섬유 실리카 촉매를 사용하여 2-메틸퓨란 및 퍼퓨랄의 하이드록시알킬화/알킬화 반응을 진행하는 경우, 100%의 퍼퓨랄 전환율을 나타내며, 타켓 물질의 선택도를 92% 이상을 달성할 수 있다는 것을 확인하였다.

[0106] 본 발명의 반응에서 목적하는 생성물인 C13 이상 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(2a)는 연료 생산 기술 분야에서 공지된 공정을 거쳐 디젤 연료와 같은 수송 연료로 전환될 수 있다.

[0107] 본 발명에서, 바람직한 생성물인 1a 및 2a는 예시적인 화합물로서, 출발물질인 퓨란계 화합물이 갖는 작용기에 따라 예측 가능한 범위 내에서 상이한 작용기를 갖는 탄소수 13 이상의 중합체일 수 있다.

[0109] <u>실시예</u>

[0111] 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.

[0113] <u>물질</u>

[0114] 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.

[0115] 모든 HPLC급 용매, 예를 들어, 디클로로메탄, 디에틸에터, 에틸아세테이트, 메탄올, 1-프로판올, 싸이클로헥산 및 톨루엔은 어크로스 오가닉스(Across Organics, USA)로부터 구입하여 사용하였다.

[0116] 황산은 대정화학(한국)으로부터 구입하였으며, 트리플루오로메탄술폰산은 시그마-알드리치로부터 구매하였다.

[0117] 고체 촉매인 앰벌리스트-15(Amberlyst-15), 앰벌리스트-36 및 나피온-212(Nafion-212)은 시그마-알드리치로부터 구매하여 사용하였으며, 나피온 필름(두께: 51μm)은 2x5mm 조각으로 절삭하여 사용하였다.

[0118] 모든 구매한 물질들은 추가의 정제없이 사용하였다.

[0120] <u>제조예 1: 나노섬유 실리카 촉매 제조</u>

[0122] 나노섬유 실리카 촉매를 공지된 합성 방법을 약간 변형하여 합성하였다.

[0123] 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.

[0124] 혼합물을 실온에서 1시간동안 교반한 후, 250mL 둥근 바닥 플라스크로 옮긴 다음 100℃에서 1시간동안 환류시켰다. 그 다음, 혼합물을 테프론 (Teflon)으로 된 200mL 수열반응기에 옮겨 120℃의 오븐에 6시간 동안 반응시켰다. 혼합물을 실온에서 냉각시킨 후, 원심분리(30분, 6,000rpm)에 의해 실리카를 분리하였다.

[0125] 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.

[0127] <u>제조예 2: 술폰산-관능화된 이온성 액체 고정화 나노섬유 실리카 촉매 제조</u>

[0129] 도 1에 기재된 절차에 따라, 술폰산-관능화된 이온성 액체 고정화 나노섬유 실리카 촉매를 제조하였다.

[0130] 두개의 환류 응축기와 가스 주입 밸브가 장착된 둥근 바닥 플라스크 내의 톨루엔(10ml)에 (3-클로로프로필)트리에톡시실란(0.02mol, 3.99g)과 이미다졸(0.02mol, 1.36g)을 첨가한 후, N_2 가스 조건에서 24시간 교반하였다. 이를 통해 3-(3-트리메톡시실릴프로필)-이미다졸을 수득하였다.

[0131] 이후 1,3-프로판 술톤(0.02mol, 2.44g)을 3-(3-트리메톡시실릴프로필)-이미다졸에 첨가하여 N_2 하에 24시간 동안 교반하였다. 24시간 후, KCC-1(1.0g)을 첨가하고 24시간 동안 교반 하였다. 냉각 후, 혼합물을 여과한 뒤 수득 된 고체를 110℃에서 4시간 동안 건조시켰다.

[0132] 건조된 고체를 H_2SO_4 (98 %, 0.02 mol)이 포함된 에탄올 (10 ml) 용액에 첨가하고 10시간 동안 교반하였다. 에탄올 및 물로 각각 3회씩 세척하고 여과한 뒤, 100℃에서 건조하여 술폰산-관능화된 이온성 액체 고정화 나노섬유 실리카 촉매(KCC-1ILHSO$_4$)를 수득하였다.

[0134] <u>제조예 3: 트리플루오로메탄술폰산-관능화된 이온성 액체 고정화 나노섬유 실리카 촉매 제조</u>

[0136] 도 2에 기재된 절차에 따라 트리플루오로메탄술폰산-관능화된 이온성 액체 고정화 나노섬유 실리카 촉매를 제조하였다.

[0137] 환류 응축기 및 가스 주입 밸브가 장착된 100ml 둥근 바닥 플라스크에 KCC-1(1.0g)을 톨루엔(10ml)에 현탁시킨 후, (3-클로로프로필)트리메톡시실란(0.005mol, 1.0g)을 30분에 걸쳐 첨가하면서 동시에 교반하였다. 혼합액은 72시간 동안 환류시켰다. 입자를 에탄올 및 물로 세척하여 여과한 뒤 진공하에 건조시켜 클로로프로필-KCC-1을 수득하였다.

[0138] 냉각시킨 클로로프로필-KCC-1을 이미다졸(0.005mol, 0.34g)이 첨가된 톨루엔(10ml)과 함께 교반하고 환류 응축기 및 가스 주입 밸브가 장착된 100ml 둥근 바닥 플라스크에서 24시간동안 N_2 가스 조건에서 환류하였다. 반응이 종결되기 15분 전 몇 방울의 트리에틸아민을 첨가하였다. 아세트산 에테르로 세척하고 여과한 뒤 100℃에서 건조시킴으로써 고체혼합물을 얻었다.

[0139] 그 다음 아세톤(10ml)에 첨가한 뒤 얼음을 통한 냉각 교반에서 1,3-프로판 술톤(0.005mol, 0.75g)을 천천히 떨어트렸다. 혼합물을 실온으로 낮춘 후 24시간 동안 교반하였다. 혼합물을 아세트산 에테르 및 물로 완전히 세척한 뒤 여과하고, 100℃에서 건조시켜 분말을 얻었다.

[0140] 수득된 분말을 아세토나이트릴(10ml)에 혼합하였다. 혼합액을 얼음조에서 교반시키면서 트리플로로술폰산(0.005mol, 0.8g)을 천천히 떨어트렸다. 그 후 혼합물을 실온으로 낮춘 뒤 12시간 동안 교반하였다. 혼합액의

pH가 중성이 될 때까지 물로 세척하고 여과한 뒤 100℃에서 건조하여 트리플루오로메탄술폰산-관능화된 이온성 액체 고정화 나노섬유 실리카 촉매(KCC-1ILCF$_3$SO$_3$)를 제조하였다.

[0142] 실시예 1: 촉매의 특성 분석

[0144] 1-1: 촉매의 모폴로지 및 입자 크기 분석

[0145] 상기 제조예에서 제조된 KCC-1, KCC-1ILHSO$_4$ 및 KCC-1ILCF$_3$SO$_3$ 촉매의 모폴로지와 입자크기를 Helios 650 주사전자현미경을 이용하여 전계방출형 주사전자현미경(field emission-scanning electron microscopy; FE-SEM) 이미지를 기록하였다.

[0146] 도 6(a)에서 확인 가능한 바와 같이, KCC-1의 SEM 이미지는 약 750nm 크기의 균일한 구형을 나타낸다는 것을 알 수 있다. 2배 더 확대한 이미지(도 6(b))에서, 물체는 균일한 구체를 형성하도록 정렬된 덴드리머 형태(dentrimeric)의 섬유가 존재한다는 것을 알 수 있다.

[0147] 한편, 도 6(c) 내지 (f)로부터, 이온성 액체 고정된 산-관능화된 촉매의 경우도 초기 KCC-1의 구형 구조가 잘 유지된다는 것을 확인할 수 있다.

[0149] 1-2: 표면적 및 기공 특성 분석

[0150] 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.

[0151] 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.

[0152] 표면적 및 기공 크기 분포는 N2 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.

[0154] 1-3: FT-IR 스펙트럼 분석

[0155] KCC-1 및 KCC-1ILHSO$_4$의 FT-IR 스펙트럼과 KCC-1ILCF$_3$SO$_3$의 FT-IR 스펙트럼을 각각 도 8(a) 및 (b)에 도시하였다.

[0156] 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.

[0157] 도 8에서, 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.

[0158] 각 촉매의 파장에 따른 작용기는 아래의 표 1에 나타낸 바와 같다.

표 1

[0160]

촉매	Wave number	관능기
KCC-1ILHSO$_4$	1586	이미다졸 고리 진동
	1444	C-H 알케인
	1160	S=O 신축 진동
	919	S-OH 신축
	583	S-C 신축 진동
KCC-1ILCF$_3$SO$_3$	3010	불포화C-H 결합의 신축 진동
	2831	포화 C-H 결합의 신축 진동
	1561	이미다졸 고리 진동
	1448	C-H 알케인
	1160	S=O 신축 진동

[0161] 1-4: 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 9에 나타낸 바와 같이, KCC-1 촉매의 경우 온도의 증가에 따라 무시 가능한 정도의 2.4%의 중량 손실만이 관측되었다.

[0165] 다른 2종의 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] <u>실시예 2: 2-메틸퓨란 및 퍼퓨랄의 교차-축합 반응에 의한 연료 전구체 합성</u>

[0169] 2-메틸퓨란(2-MF) 및 퍼퓨랄(FUR)의 하이드록시알킬화/알킬화 반응(HAA)을 상업적으로 구입 가능한 고체 촉매(앰벌리스트-15, 앰벌리스트-36 및 나피온-212), 상기 제조예에서 합성된 촉매(KCC-1ILHSO$_4$, KCC-1ILCF$_3$SO$_3$) 및 균질계 촉매인 파라-톨루엔 술폰산(p-TOSH)을 이용하여 수행하였다.

[0170] 2-메틸퓨란(0.045mol) 3.69g 및 퍼퓨랄(0.022mol) 2.1g 및 촉매 3중량%를 둥근바닥 플라스크에 넣고 실온에서 혼합하였다. 상기 둥근바닥 플라스크를 60℃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 결과, 5,5'-비스(2-메틸퓨란일)퓨란-2-일메탄(도 5의 2a에 해당)이 제1 생성물, 2-메틸 퓨란의 자가-축합 반응에 의한 1a가 부산물로 확인되었다.

[0172] 사용된 촉매들의 2-MF 및 FUR의 전환율(%), 및 2a 화합물에 대한 선택도(%)를 도 10 및 표 2에 나타내었다.

표 2

[0174]

촉매	2-메틸퓨란의 전환율	퍼퓨랄의 전환율	2a선택도	1a 선택도
P-TOSH	78	73	96	2.34
Amberlyst-15	50	65	82	11
Amberlyst-36	53	68	84	9
Nafion-212	67	76	90	3.9
KCC-1ILHSO$_4$	86	100	92	7
KCC-1ILCF$_3$SO$_3$	97	100	100	0

[0175] 상업적으로 구입 가능한 촉매들 중에서는, P-TOSH 및 나피온-212가 높은 전환율(각각 78% 및 67%의 2-MF 전환율; 및 73% 및 76%의 FUR 전환율)과 높은 2a에 대한 선택도(96% 및 90%)를 나타내었는데, 이는 P-TOSH 촉매의 균질성에 의한 것으로 생각된다.

[0176] 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$_3$H기의 산성도를 증가시켜 활성도를 증가시킨 것으로 생각된다. 상용 촉매들의 반응도는 P-TOSH > 나피온-212 > 앰벌리스트-36 > 앰벌리스트-15였다.

[0177] 본 발명에 따른 촉매들은 상용 고체 촉매보다 우수할 뿐만 아니라, 균질계 촉매보다더 더욱 우수한 높은 전환율과 선택도를 나타내었다. 이러한 우수한 활성도는 촉매의 넓은 표면적 및 섬유 구조상의 특성이 반응물과 산성점의 반응을 최대로 증폭시켰을 뿐만 아니라, 이온성 액체가 산성도를 더욱 강하게 하고 소수성을 더 크게 했기 때문인 것으로 설명된다.

[0178] 본 발명에 따른 촉매들의 활성도는 KCC-1ILCF$_3$SO$_3$가 KCC-1ILHSO$_4$보다 더 우수한 것으로 나타났다. 이는 촉매의

음이온도 전환율과 선택도에 중요한 역할을 한다는 것을 알 수 있다. 촉매의 음이온은 이온성 액체 촉매의 소수성을 강하게 하는데, HSO_4^- 이온보다 $CF_3SO_3^-$ 이온이 더 소수성 음이온이기 때문에 더 높은 활성을 나타낸 것으로 보인다.

[0180] 실시예 3: 이온성 액체의 유무에 따른 반응 시간에 따른 전환율 및 선택도 분석

[0182] 이온성 액체 연결기가 촉매의 활성에 미치는 영향을 분석하기 위하여, 이온성 액체를 연결기로서 포함하지 않는 나노섬유 실리카 촉매와 비교 실험을 수행하였다.

[0183] 비교를 위하여, 아래의 제조방법에 의하여 3종류의 나노섬유 실리카 촉매를 제조하였다:

[0184] (i) 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. 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.

[0186] (ii) 상기 KCC-1을 3-(머캅토프로필)트리메톡시실란(0.018mol) 3.5g 및 드라이 톨루엔 40mL 용액에서 18시간 동안 환류시켜, 표면 결합된 머캅토프로필 실리카 촉매를 수득하였다. 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.

[0187] (iii) 상기 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. 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.

[0188] 제조된 3종의 촉매 및 상기 제조예 2 및 3에서 제조된 본 발명의 촉매를 2-메틸퓨란 및 퍼퓨랄의 교차-축합 반응에 사용하였다.

[0189] 2-메틸퓨란 및 퍼퓨랄은 2:1의 몰비로 사용하였으며, 촉매는 3중량% 첨가하고, 반응 온도 70℃에서 80분간 하이드록시알킬화/알킬화 반응을 진행하였다. 그 결과를 도 11 및 표 3에 나타내었다.

표 3

[0191]

촉매	2-메틸퓨란의 전환율	퍼퓨랄의 전환율	2a선택도	1a 선택도
KCC-$1SO_3H$	67	71	81	17
KCC-$1PSO_3H$	78	80	91	8
KCC-$1APSO_3H$	87	99	100	0
KCC-$1ILHSO_4$	86	100	92	7
KCC-$1ILCF_3SO_3$	97	100	100	0

[0192] 도 11 및 표 3에서 확연히 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 이온성 액체를 포함하는 나노섬유 실리카 촉매는 이온성 액체를 사용하지 않은 나노섬유 실리카 촉매에 비하여 현저히 우수한 전환율 및 2a 선택도를 발휘하였다.

[0194] 실시예 4: 시간의 흐름에 따른 촉매 활성 분석

[0196] 반응 시간이 2-메틸퓨란 및 퍼퓨랄의 전환율과, 2a의 선택도에 미치는 영향을 분석하기 위하여, KCC-$1ILCF_3SO_3$

촉매에 대하여 반응 시간에 따른 전환율 및 선택도를 조사하여 도 12 및 표 4에 나타내었다.

[0197] 2-메틸퓨란 및 퍼퓨랄은 2:1의 몰비로 사용하였으며, 촉매는 3중량% 첨가하고, 반응 온도 70℃에서 하이드록시알킬화/알킬화 반응을 진행하였다.

표 4

[0199]

시간 (분)	2-메틸퓨란의 전환율	퍼퓨랄의 전환율	2a선택도	1a 선택도
30	45	68	97	0
40	62	80	98	0
50	78	87	100	0
60	85	98	100	0
70	93	100	100	0
80	97	100	100	0
90	97.6	100	99	1

[0200] 도 12 및 표 4에서, 반응이 80분 정도에 안정화되어 매우 빠른 반응속도를 나타낸다는 것을 확인할 수 있다. 또한, 반응 시간이 90분이 경과하면 2a 선택도가 오히려 감소하기 시작하는 것을 알 수 있다.

[0202] <u>실시예 5: 반응 온도에 따른 촉매 활성 분석</u>

[0204] KCC-1ILCF_3SO_3 촉매의 반응 온도에 따른 전환율과 선택도를 측정하여 도 13 및 표 5에 나타내었다.

표 5

[0206]

온도 (℃)	2-메틸퓨란의 전환율	퍼퓨랄의 전환율	2a선택도	1a 선택도
40	38	69	97	0
45	61	77	98	0
50	70	86	100	0
55	84	94	100	0
60	97	100	100	0
65	98.2	100	96	3.7

[0207] 2-메틸퓨란 및 퍼퓨랄은 2:1의 몰비로 사용하였으며, 촉매는 3중량% 첨가하여 하이드록시알킬화/알킬화 반응을 80분간 동안 진행하였다.

[0208] 도 13에서, 온도를 40℃에서 65℃까지 상승시킴에 따라 2-메틸퓨란 및 퍼퓨랄의 전환율이 상승하였으나, 2a에 대한 선택도는 온도가 60℃를 지나 65℃로 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 온도의 증가에 따른 1c 화합물의 형성으로 인한 것이다.

[0209] 약 60℃를 전후로 하여 가장 우수한 전환율 및 선택도의 조합이 얻어졌다.

[0211] <u>실시예 6: 촉매 사용량에 따른 활성 분석</u>

[0213] KCC-1ILCF_3SO_3 촉매의 사용량에 따른 전환율과 선택도를 측정하여 도 14 및 표 6에 나타내었다.

표 6

[0215]

사용량 (중량%)	2-메틸퓨란의 전환율	퍼퓨랄의 전환율	2a선택도	1a 선택도
1	51	67	100	0
2	84	92	100	0
3	97	100	100	0
4	97.6	100	98.6	1.0
5	98	100	97	2.4

[0216] 2-메틸퓨란 및 퍼퓨랄은 2:1의 몰비로 사용하였으며, 다양한 촉매의 중량%에 대하여 60℃에서 80분간 반응을 수행하였다.

[0217] 도 14에서, 촉매의 사용량이 증가함에 따라 2-메틸퓨란 및 퍼퓨랄의 전환율은 상승하였으며, 2a의 선택도는 100%로 시작하여 촉매의 사용량이 4중량%부터는 감소하기 시작하였다.

[0218] 3중량%의 촉매를 사용하는 것이 가장 우수한 전환율 및 선택도의 조합이 얻어졌다.

[0220] <u>실시예 7: 싸이클 특성 분석</u>

[0222] KCC-1ILCF$_3$SO$_3$ 촉매의 안정성 및 재생산성을 평가하기 위하여, 5회의 싸이클 시험을 수행하여 도 15 및 표 7에 나타내었다.

표 7

[0224]

재사용성	2-메틸퓨란의 전환율	퍼퓨랄의 전환율	2a선택도	1a 선택도
1	97	100	100	0
2	98	100	100	0
3	98	100	100	0
4	97	100	100	0
5	96	100	99	0.8

[0225] 싸이클 시험 중 물리적으로 흡착된 반응물의 방해를 피하기 위해서, 여과 후에 촉매를 메탄올로 3회 세척하고 80℃에서 8시간동안 진공으로 건조하였다.

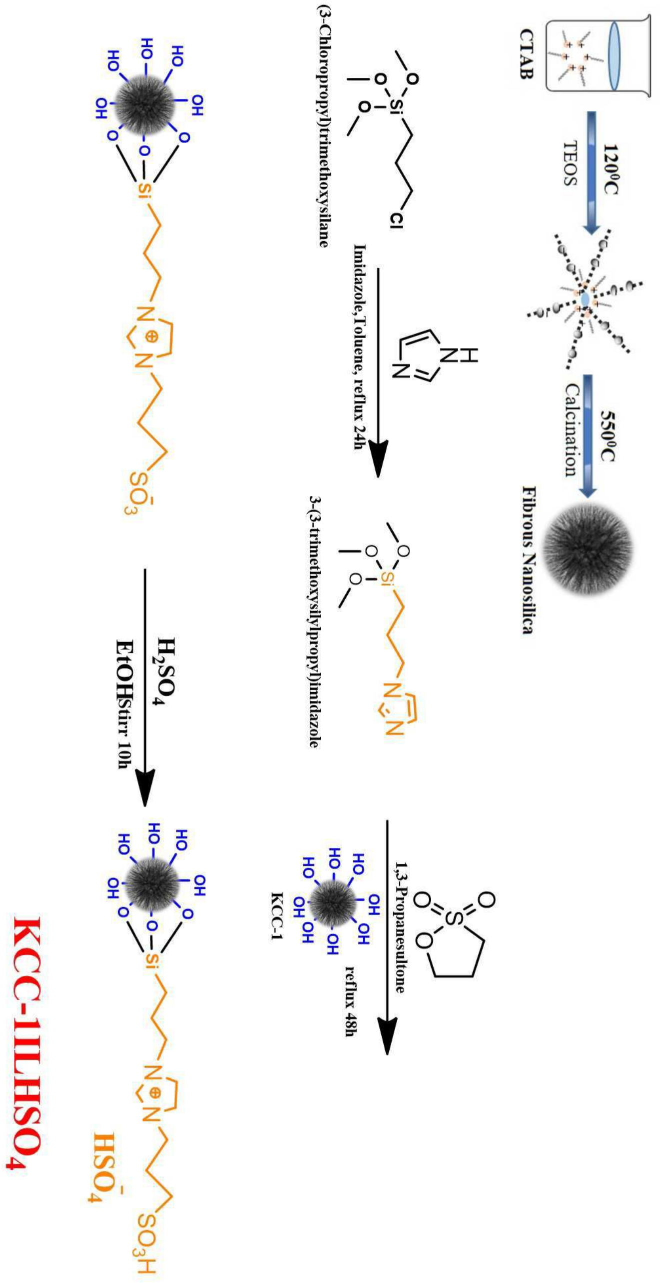
[0226] 2-메틸퓨란 및 퍼퓨랄은 2:1의 몰비로 사용하였으며, 3중량%의 촉매를 60℃에서 80분간 반응을 수행하였다.

[0227] 도 15 및 표 7에서, 본 발명의 촉매는 4회의 싸이클까지 최상의 전환율과 선택도를 유지하였으며, 5회의 싸이클에서도 오차 범위 내의 최상의 전환율과 선택도를 유지하였다. 즉, 본 발명의 촉매가 우수한 싸이클 특성을 갖는다는 것을 알 수 있다.

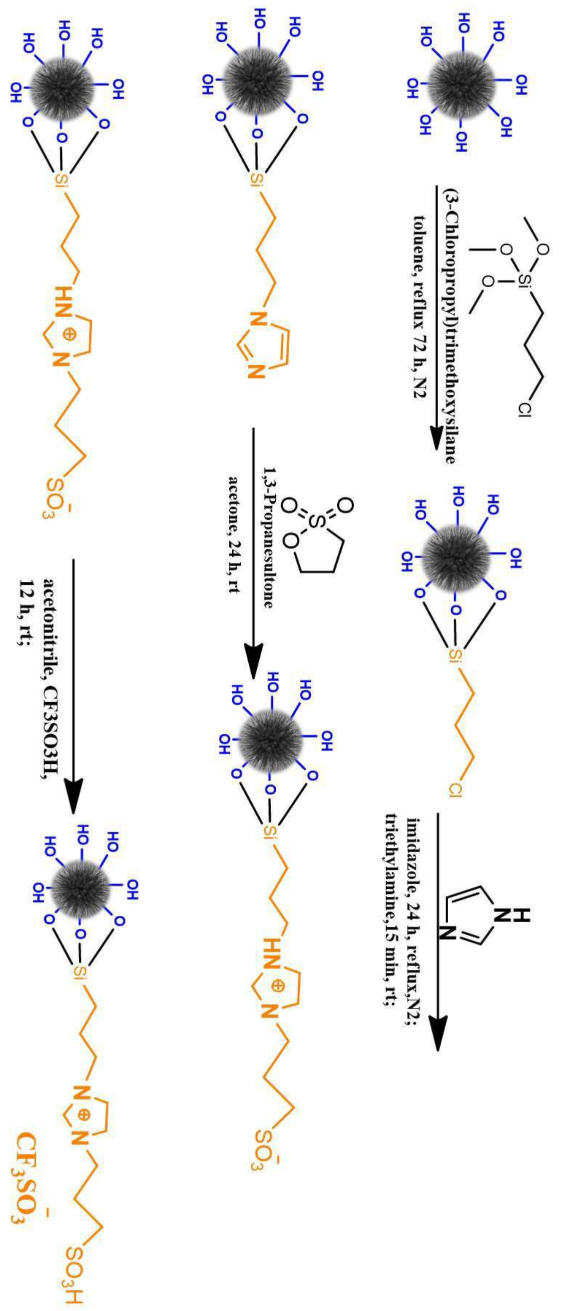
[0229] 이상의 설명으로부터, 본 발명이 속하는 기술분야의 당업자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 이와 관련하여, 이상에서 기술한 실시 예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해해야만 한다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

도면1

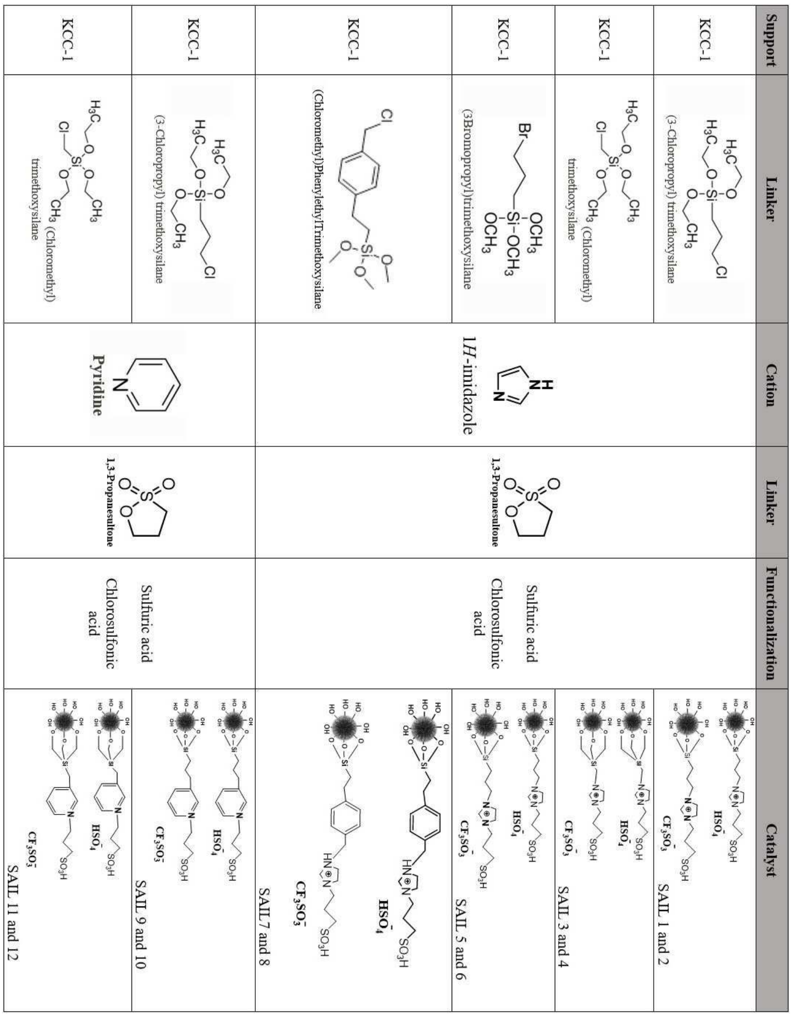

CTAB
120°C
TEOS
550°C
Calcination
Fibrous Nanosilica
(3-Chloropropyl)trimethoxysilane
Imidazole,Toluene, reflux 24h
3-(3-trimethoxysilylpropyl)imidazole
1,3-Propanesultone
reflux 48h
KCC-1
H2SO4
EtOHStirr 10h
HSO4
KCC-1ILHSO4

도면2

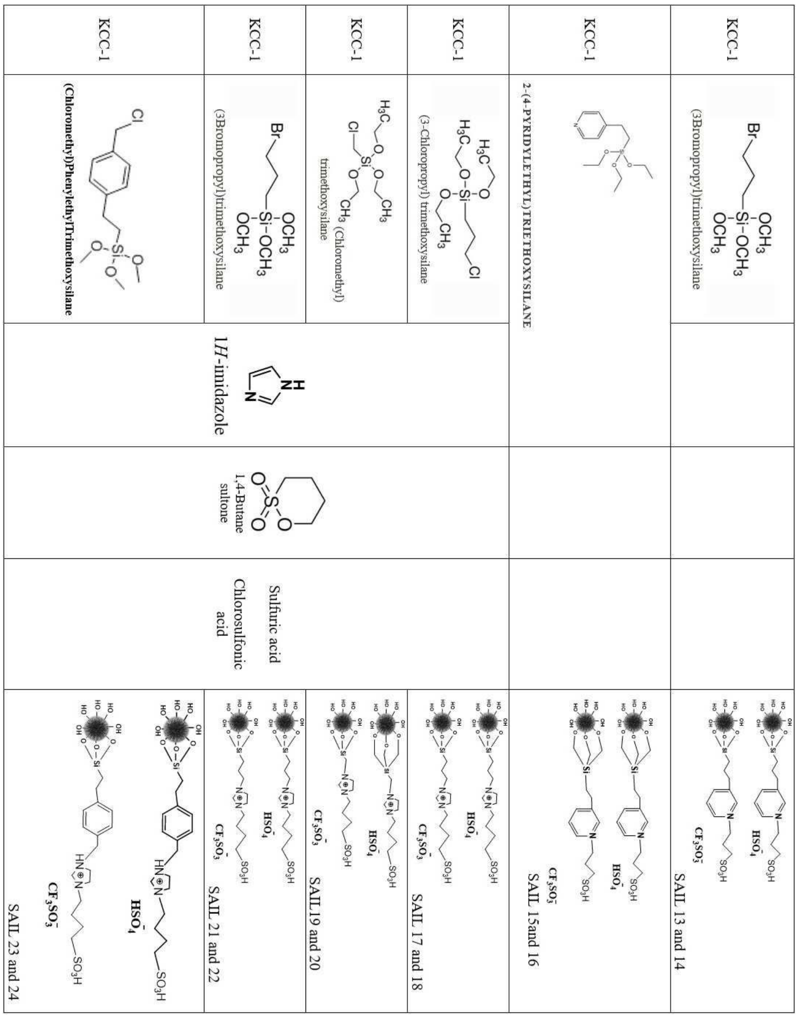


KCC-1ILCF$_3$SO$_3$

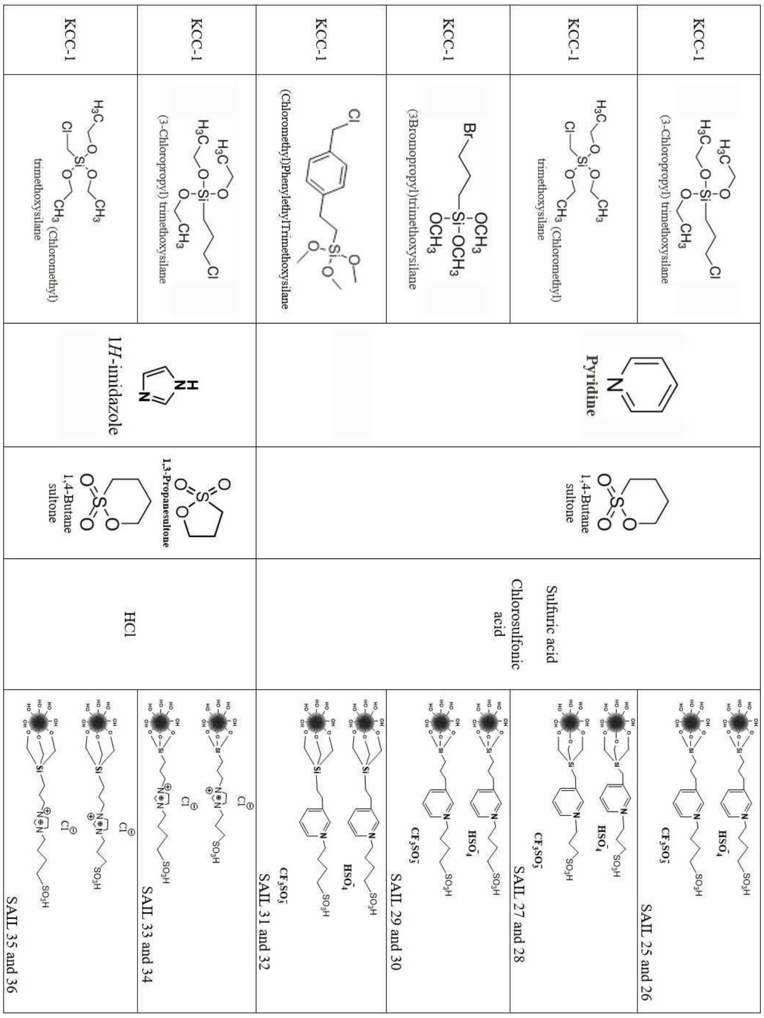
도면3a


Support
Linker
Cation
Linker
Functionalization
Catalyst
KCC-1
(3-Chloropropyl) trimethoxysilane
(Chloromethyl) trimethoxysilane
(3Bromopropyl)trimethoxysilane
(Chloromethyl)Phenylethyl Trimethoxysilane
1H-imidazole
Pyridine
1,3-Propanesultone
Sulfuric acid
Chlorosulfonic acid
SAIL 1 and 2
SAIL 3 and 4
SAIL 5 and 6
SAIL 7 and 8
SAIL 9 and 10
SAIL 11 and 12

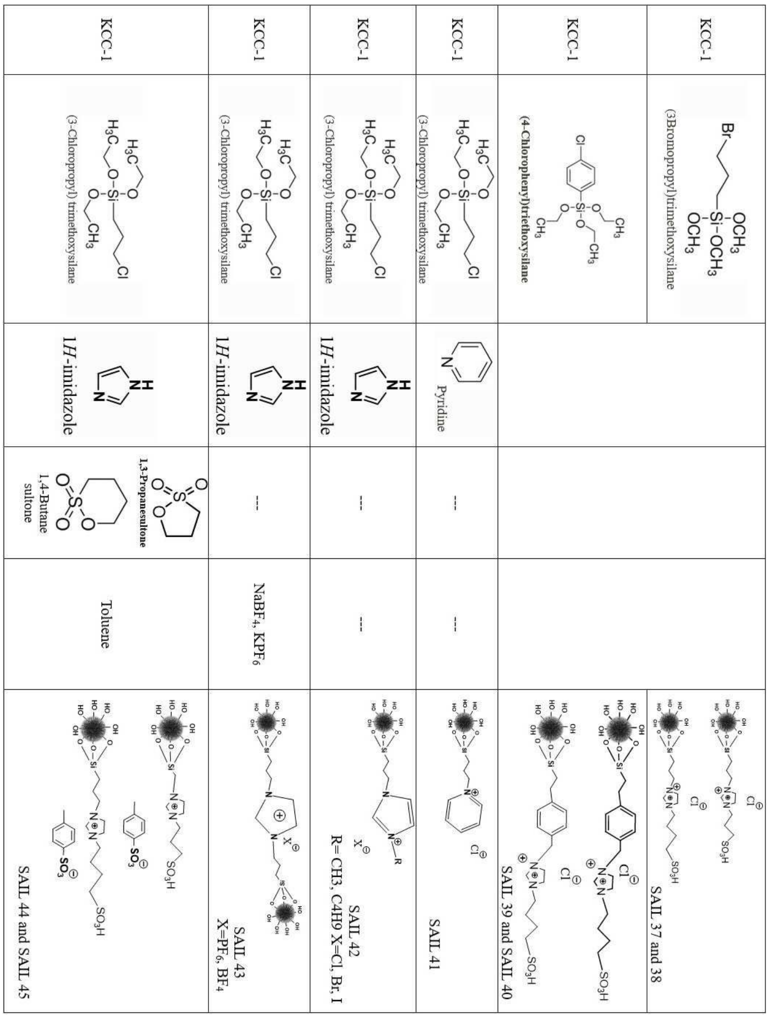
도면3b


KCC-1
(3Bromopropyl)trimethoxysilane
SAIL 13 and 14
KCC-1
2-(4-PYRIDYLETHYL)TRIETHOXYSILANE
SAIL 15and 16
KCC-1
(3-Chloropropyl) trimethoxysilane
SAIL 17 and 18
KCC-1
(Chloromethyl) trimethoxysilane
SAIL19 and 20
KCC-1
(3Bromopropyl)trimethoxysilane
SAIL 21 and 22
KCC-1
(Chloromethyl)PhenylethylTrimethoxysilane
SAIL 23 and 24
1H-imidazole
1,4-Butane sultone
Sulfuric acid
Chlorosulfonic acid

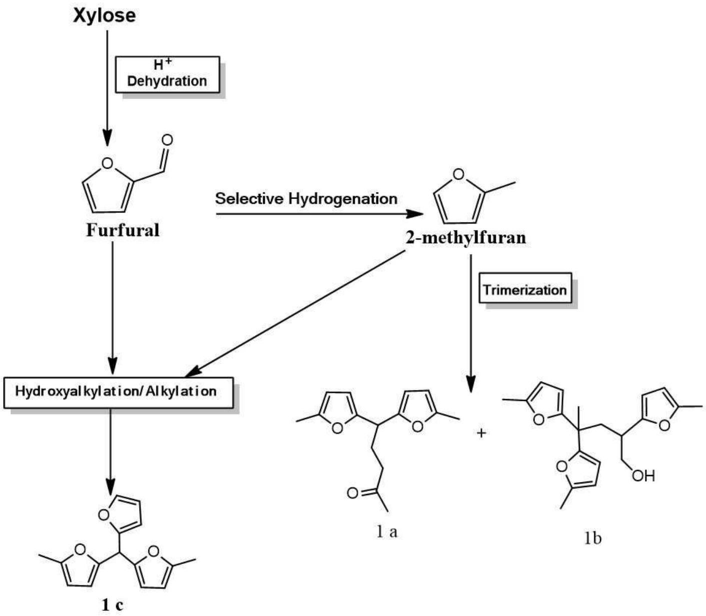
도면3c


KCC-1
(3-Chloropropyl) trimethoxysilane
(Chloromethyl) trimethoxysilane
(3Bromopropyl)trimethoxysilane
(Chloromethyl)Phenylethyl]Trimethoxysilane
Pyridine
1H-imidazole
1,4-Butane sultone
1,3-Propanesultone
Sulfuric acid
Chlorosulfonic acid
HCl
SAIL 25 and 26
SAIL 27 and 28
SAIL 29 and 30
SAIL 31 and 32
SAIL 33 and 34
SAIL 35 and 36

도면3d

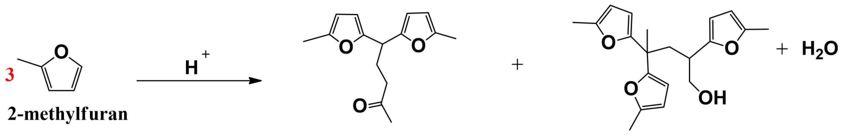

KCC-1
(3Bromopropyl)trimethoxysilane
SAIL 37 and 38
(4-Chlorophenyl)triethoxysilane
SAIL 39 and SAIL 40
(3-Chloropropyl) trimethoxysilane
Pyridine
SAIL 41
1H-imidazole
R= CH3, C4H9 X=Cl, Br, I
SAIL 42
NaBF4, KPF6
SAIL 43
X=PF6, BF4
1,3-Propanesultone
1,4-Butane sultone
Toluene
SAIL 44 and SAIL 45

도면4


Xylose
H+
Dehydration
Furfural
Selective Hydrogenation
2-methylfuran
Trimerization
Hydroxyalkylation/Alkylation
1 c
1 a
1b

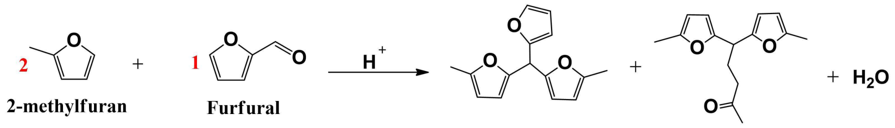
도면5

Self-condensation reaction of 2-Methylfuran



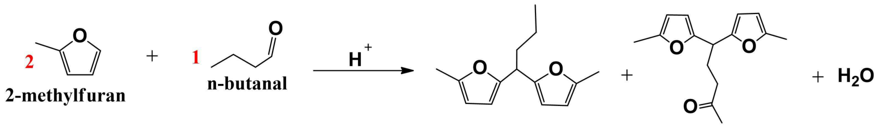
1a 1b

Cross-condensation reaction of 2-Methylfuran and Furfural



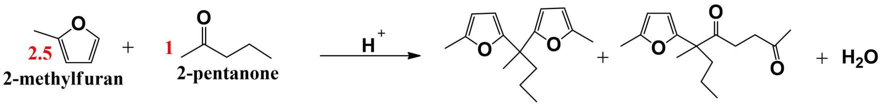
2a 1a

Cross-condensation reaction of 2-Methylfuran and n-butanal



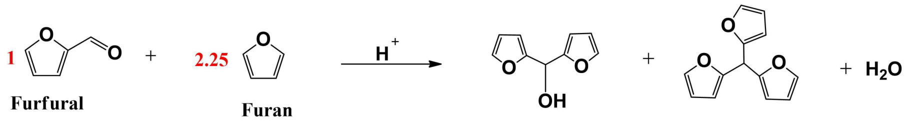
3a 1a

Cross-condensation reaction of 2-Methylfuran and 2-pentanone



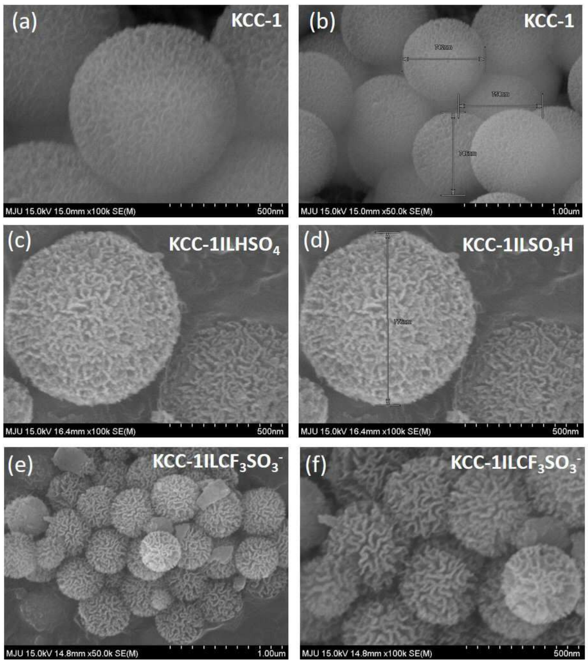
4a 4b

Cross-condensation reaction of Furfural and Furan

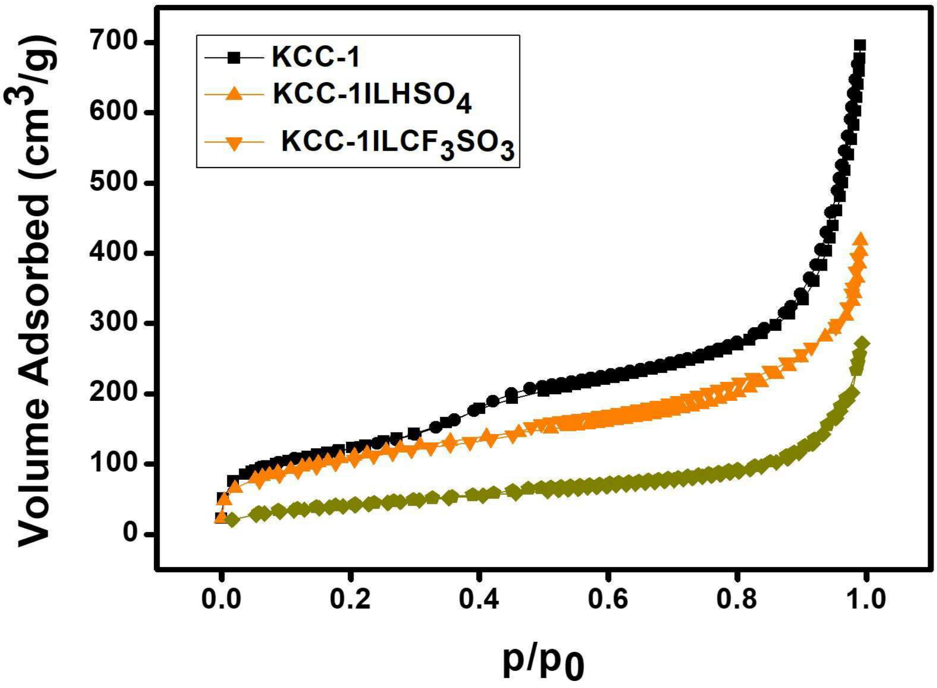


5a 5c

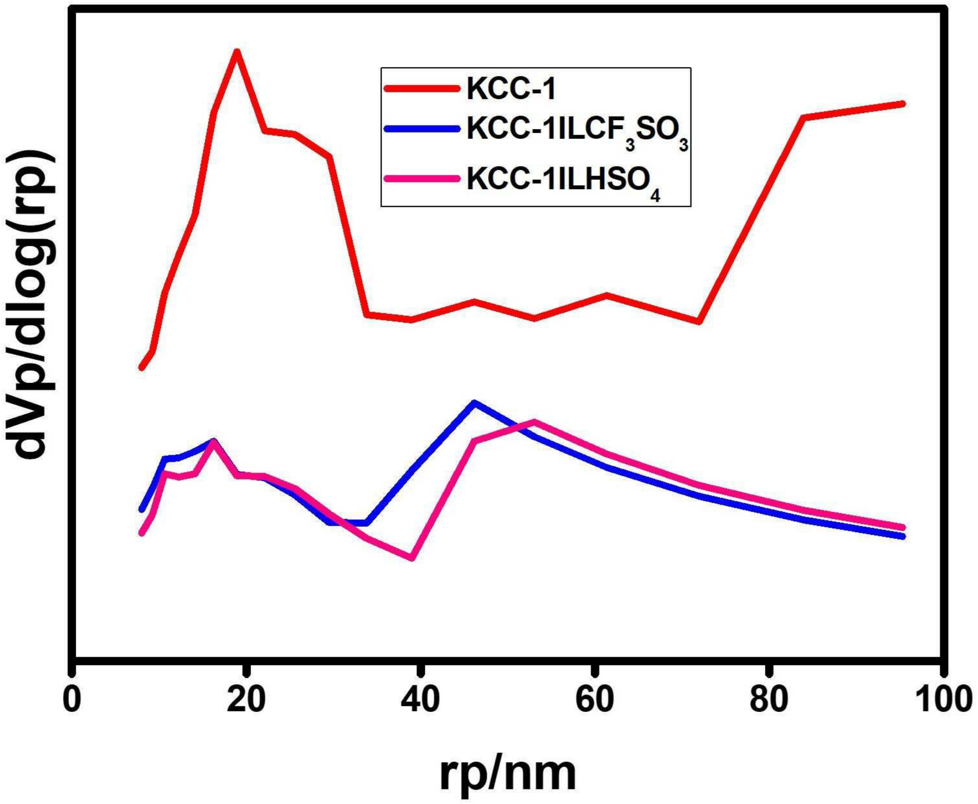
도면6


(a)
KCC-1
(b)
KCC-1
(c)
KCC-1ILHSO4
(d)
KCC-1ILSO3H
(e)
KCC-1ILCF3SO3-
(f)
KCC-1ILCF3SO3-

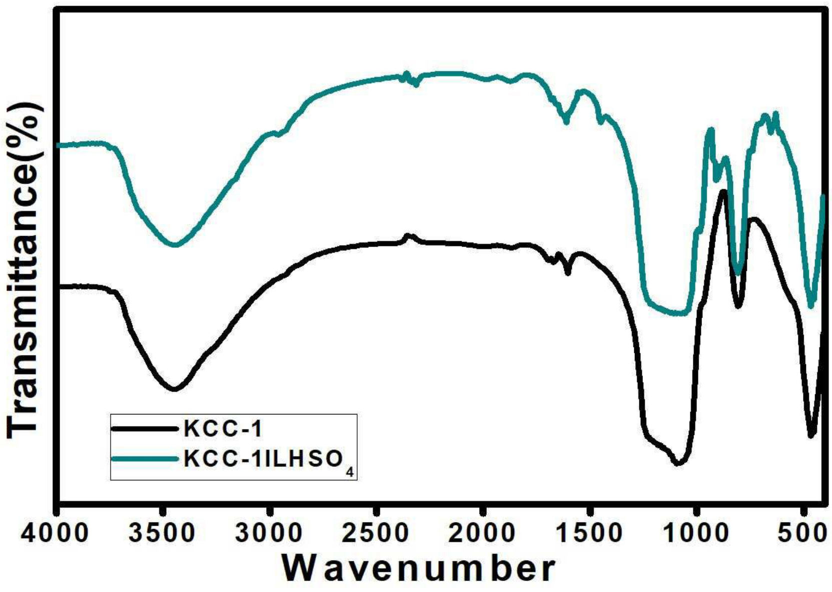
도면7a


KCC-1
KCC-1ILHSO4
KCC-1ILCF3SO3
Volume Adsorbed (cm3/g)
700
600
500
400
300
200
100
0
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
p/p0

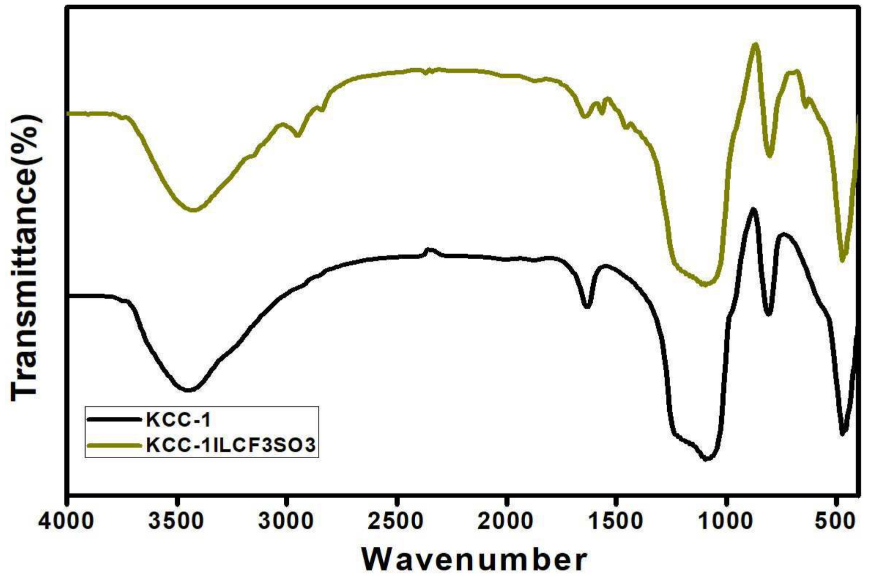
도면7b


KCC-1
KCC-1ILCF3SO3
KCC-1ILHSO4
dVp/dlog(rp)
0
20
40
60
80
100
rp/nm

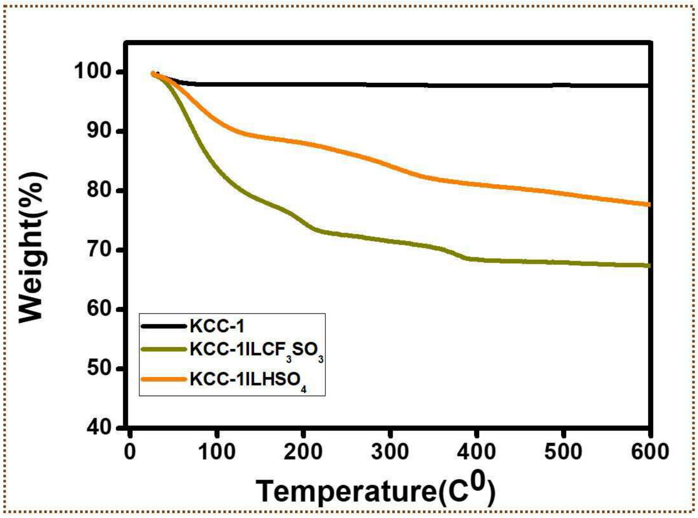
도면8a


Transmittance(%)
KCC-1
KCC-1ILHSO4
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wavenumber

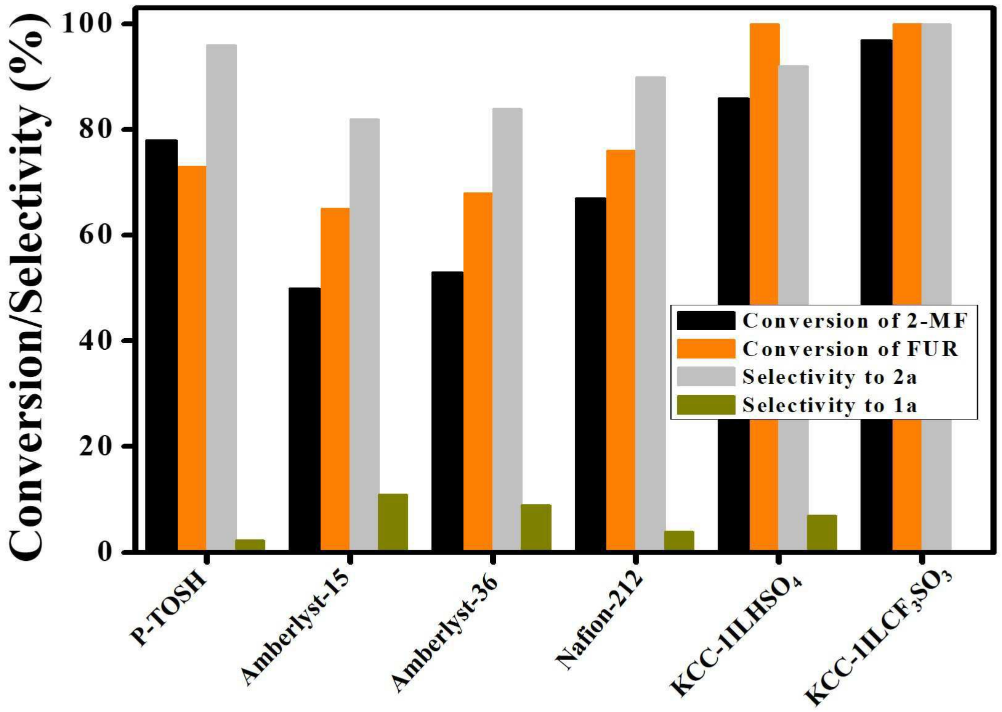
도면8b


Transmittance(%)
KCC-1
KCC-1ILCF3SO3
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wavenumber

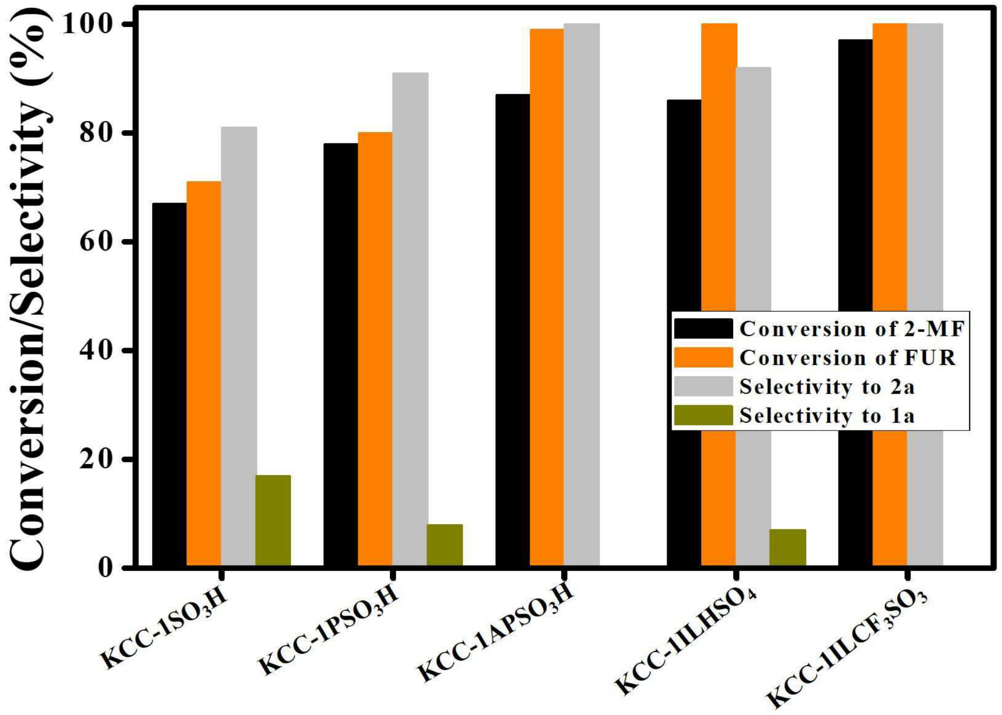
도면9


Weight(%)
100
90
80
70
60
50
40
KCC-1
KCC-1ILCF3SO3
KCC-1ILHSO4
0
100
200
300
400
500
600
Temperature(C0)

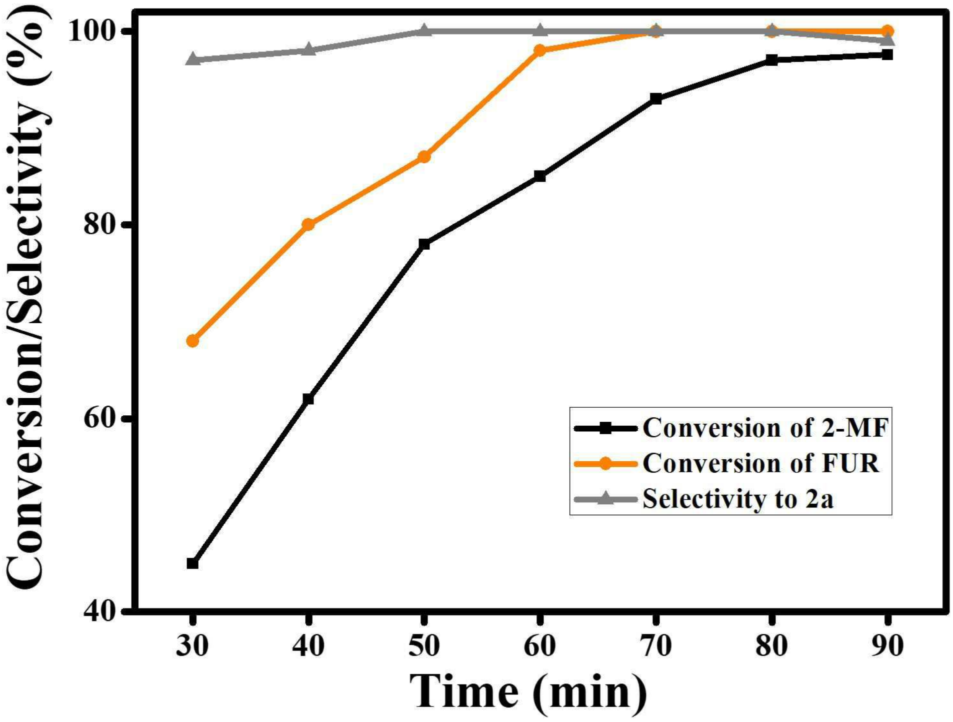
도면10


Conversion/Selectivity (%)
100
80
60
40
20
0
Conversion of 2-MF
Conversion of FUR
Selectivity to 2a
Selectivity to 1a
P-TOSH
Amberlyst-15
Amberlyst-36
Nafion-212
KCC-1ILHSO4
KCC-1ILCF3SO3

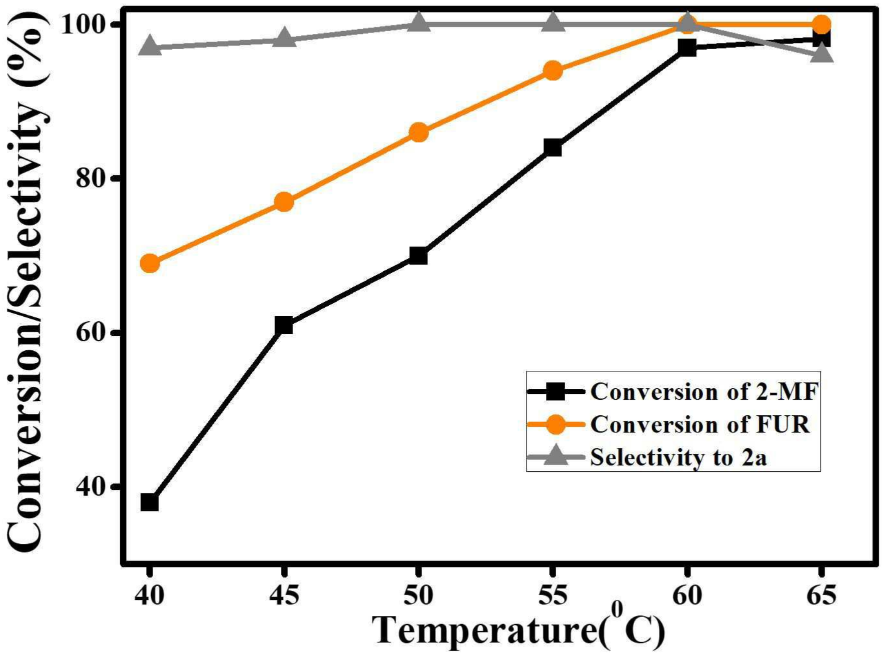
도면11


Conversion/Selectivity (%)
100
80
60
40
20
0
Conversion of 2-MF
Conversion of FUR
Selectivity to 2a
Selectivity to 1a
KCC-1SO3H
KCC-1PSO3H
KCC-1APSO3H
KCC-1ILHSO4
KCC-1ILCF3SO3

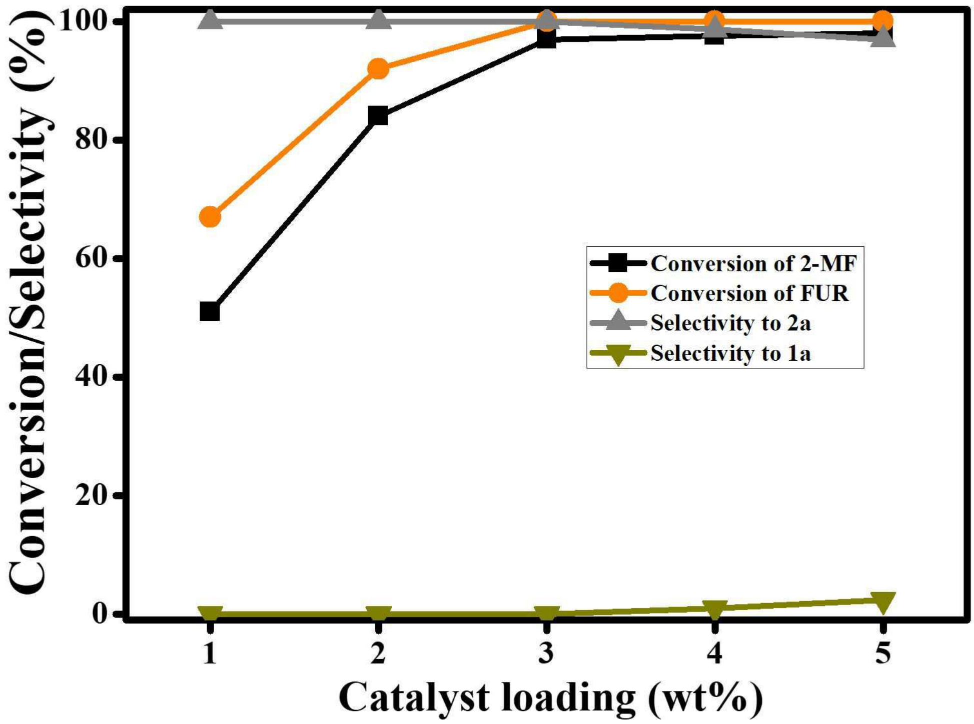
도면12


Conversion/Selectivity (%)
100
80
60
40
30
40
50
60
70
80
90
Time (min)
Conversion of 2-MF
Conversion of FUR
Selectivity to 2a

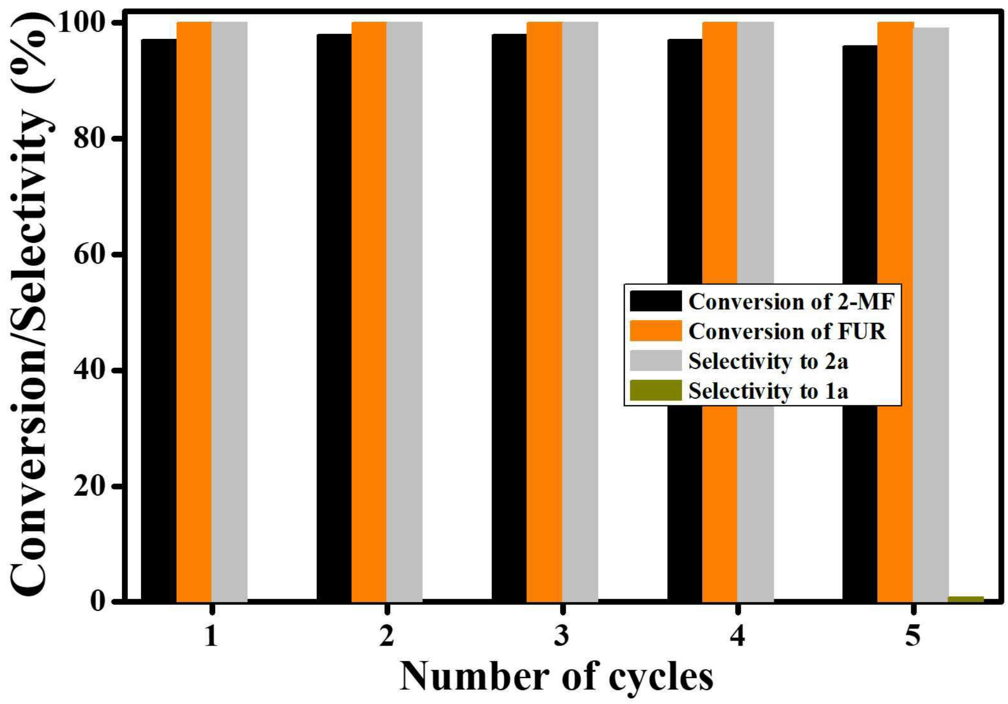
도면13


Conversion/Selectivity (%)
100
80
60
40
40
45
50
55
60
65
Temperature(0C)
Conversion of 2-MF
Conversion of FUR
Selectivity to 2a

도면14


Conversion/Selectivity (%)
100
80
60
40
20
0
1
2
3
4
5
Catalyst loading (wt%)
Conversion of 2-MF
Conversion of FUR
Selectivity to 2a
Selectivity to 1a

도면15


Conversion/Selectivity (%)
100
80
60
40
20
0
1
2
3
4
5
Number of cycles
Conversion of 2-MF
Conversion of FUR
Selectivity to 2a
Selectivity to 1a