



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0044624
(43) 공개일자 2014년04월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 31/02 (2006.01) C07C 4/22 (2006.01)
C12P 19/14 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0110829
(22) 출원일자 2012년10월05일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(72) 발명자
황진수
대전광역시 유성구 어은로 57, 한빛아파트 129동 1205호
황인택
대전광역시 유성구 어은로 57, 한빛아파트 133-606
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
권오식, 박창희

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 산성이온성액체를 촉매로 이용한 셀룰로오스의 탈 중합 방법

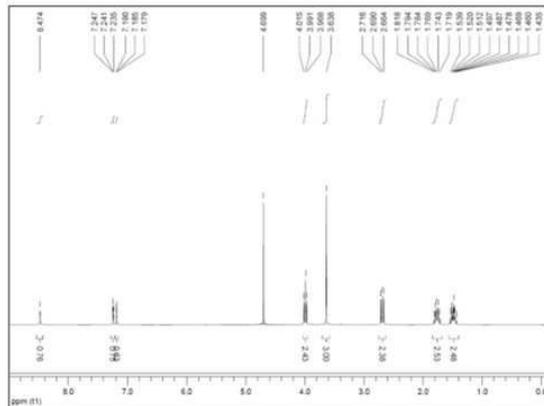
(57) 요약

본 발명은 셀룰로오스 탈 중합용 산성이온성액체 촉매에 관한 것이다. 또한 본 발명은 이온성액체에 셀룰로오스를 용해하여 셀룰로오스용액을 제조하고, 상기 제조된 셀룰로오스용액에 하기 화학식 1에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 산성이온성액체 촉매로 반응시켜 셀룰로올리고당을 제조하는 것인 셀룰로오스의 탈 중합 방법에 관한 것이다.

(화학식 1)



대표도 - 도1



(72) 발명자
임희경
 대전광역시 유성구 어은로 57, 한빛아파트 130-202
송충의
 경기도 수원시 팔달구 효원로307번길 87, 102동
 1602호 (인계동, 한화 꿈에 그린 효원)
배한용
 대구광역시 수성구 청호로 345, 태왕아너스아파트
 103-501

심재훈
 서울특별시 송파구 석촌호수로 61, 316-1702 (잠실
 동, 트리지움)
오중석
 경기도 안양시 동안구 관악대로 135, 삼성래미안아
 파트 141동 1903호
안순아
 경기도 안양시 동안구 부림로 80, 초원한양아파트
 603동 502호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

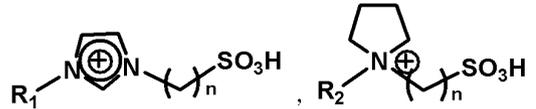
과제고유번호	SK-1107
부처명	산업기술연구회
연구사업명	협동연구사업
연구과제명	초분계 바이오매스 전처리 및 바이오 플랫폼 생산기술 개발(2차)
기여율	1/1
주관기관	한국화학연구원
연구기간	2011.07.01 ~ 2012.06.30

특허청구의 범위

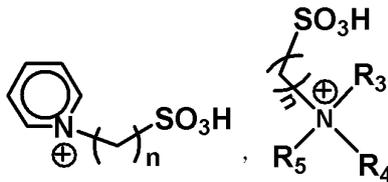
청구항 1

하기 화학식 1에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 화합물을 포함하는 셀룰로오스 탈 중합용 산성이온성액체 촉매.

(화학식 1)



(상기 화학식 1에서 A⁺는



에서 선택되는 1종이고,

상기 R₁ 내지 R₁₂는 각각 서로 독립적으로, C₁-C₆알킬기, C₁-C₆알킬카르복실기, C₁-C₆알킬에스테르기, 하이드록시 C₁-C₆알킬기, 디하이드록시C₁-C₆알킬기, C₁-C₆알콕시C₁-C₆알킬기, C₆-C₂₀아릴기 또는 할로젠원자이며,

상기 아릴기는 C₁-C₆알킬기, 할로젠기, 니트로기, 시아노기, 히드록시기, 아미노기, C₆-C₂₀아릴기, C₂-C₇알케닐기, C₃-C₂₀시클로알킬기, N, O, S에서 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬기 또는 N, O, S에서 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 C₄-C₂₀헤테로아릴기로부터 선택된 하나 이상이 더 치환될 수 있고,

상기 n은 1 내지 4에서 선택되는 정수이고, X⁻는 1가 음이온을 나타낸 것이다.)

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1에서 R₁ 내지 R₁₂는 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, n-펜틸, n-헥실, 아세틸기, 프로필기, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 에틸 프로피오네이트, 에틸 부티레이트, 하이드록시메틸, 하이드록시에틸, 하이드록시프로필, 하이드록시부틸, 하이드록시헥실, 1,2-디하이드록시에틸, 디메톡시메틸, 메톡시에틸, 에톡시에틸, 에톡시프로필, 에톡시부틸, 및 페닐기로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,

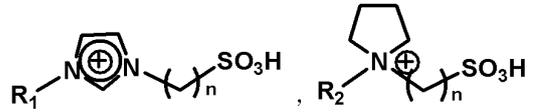
상기 페닐은 브로모, 플루오르, 트리플루오르메틸, 시아노, 트리플루오르메톡시, 티부틸 및 벤조일로 더 치환된 것일 수 있으며,

상기 X⁻는 할로젠, 나이트레이트, 설페이트, 포스페이트, 테트라플루오로보레이트, 테트라클로로알루미늄에이트, 테트라클로로페레이트(III), 헥사플루오르포스페이트, 헥사플루오로안티모네이트, 카르복실레이트, 트리플루오로메탄설포네이트, 하이드로젠설포네이트, C₁-C₆알킬포스페이트, C₁-C₆알킬설페이트, C₁-C₆알킬설포네이트, 벤젠설포네이트, 비스(트리플루오로-메틸설포닐)이미드, 트리플루오로메탄설포닐이미드 또는 티오싸이아네이트에서 선택되는 것인 산성이온성액체 촉매.

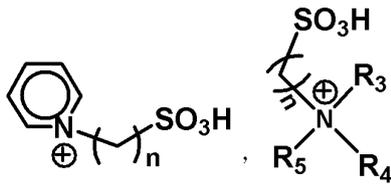
청구항 3

이온성액체에 셀룰로오스를 용해하여 셀룰로오스용액을 제조하고, 상기 제조된 셀룰로오스용액에 하기 화학식 1에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 산성이온성액체 촉매로 반응시켜 셀로올리고당을 제조하는 것인 셀룰로오스의 탈 중합 방법.

(화학식 1)



(상기 화학식 1에서 A⁺는



에서 선택되는 1종이고,

상기 R₁ 내지 R₁₂는 각각 서로 독립적으로, C₁-C₆알킬기, C₁-C₆알킬카르복실기, C₁-C₆알킬에스테르기, 하이드록시 C₁-C₆알킬기, 디하이드록시C₁-C₆알킬기, C₁-C₆알콕시C₁-C₆알킬기, C₆-C₂₀아릴기 또는 할로젠원자이며,

상기 아릴기는 C₁-C₆알킬기, 할로젠기, 니트로기, 시아노기, 히드록시기, 아미노기, C₆-C₂₀아릴기, C₂-C₇알케닐기, C₃-C₂₀시클로알킬기, N, O, S에서 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬기 또는 N, O, S에서 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 C₄-C₂₀헤테로아릴기로부터 선택된 하나 이상이 더 치환될 수 있고,

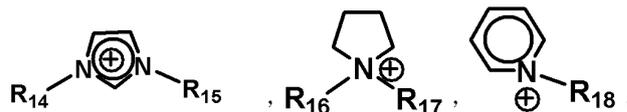
상기 n은 1 내지 4에서 선택되는 정수이고, X⁻는 1가 음이온을 나타낸 것이다.)

청구항 4

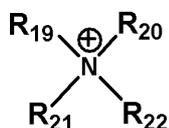
제 3항에 있어서,

상기 이온성액체는 하기 화학식 2에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 것인 셀룰로오스의 탈 중합 방법.

(화학식 2)



(상기 식 2에서 B⁺는



에서 선택되는 1종이고,

상기 R₁₄ 내지 R₃₀는 각각 서로 독립적으로, C₁-C₆알킬기, C₁-C₆알킬카르복실기, C₁-C₆알킬에스테르기, 하이드록시

C₁-C₆알킬기, 디하이드록시C₁-C₆알킬기, C₁-C₆알콕시C₁-C₆알킬기, C₆-C₂₀아릴기 또는 할로젠원자이며,

상기 알킬기 또는 아릴기는 C₁-C₆알킬기, 할로젠기, 니트로기, 시아노기, 히드록시기, 아미노기, C₆-C₂₀아릴기, C₂-C₇알케닐기, C₃-C₂₀시클로알킬기, N, O, S에서 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬기 또는 N, O, S에서 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 C₄-C₂₀헤테로아릴기로부터 선택된 하나 이상이 더 치환될 수 있고,

상기 n은 1 내지 4에서 선택되는 정수이고, \bar{X} 는 1가 음이온을 나타낸 것이다.)

청구항 5

제 3항에 있어서,

상기 화학식 1에서 R₁ 내지 R₁₂는 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, n-펜틸, n-헥실, 아세틸기, 프로필기, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 에틸 프로피오네이트, 에틸 부티레이트, 하이드록시메틸, 하이드록시에틸, 하이드록시프로필, 하이드록시부틸, 하이드록시헥실, 1,2-디하이드록시에틸, 디메톡시메틸, 메톡시에틸, 에톡시에틸, 에톡시프로필, 에톡시부틸, 및 페닐기로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,

상기 페닐은 브로모, 플루오르, 트리플루오르메틸, 시아노, 트리플루오르메톡시, 티부틸 및 벤조일로 더 치환된 것일 수 있으며,

상기 \bar{X} 는 할로겐, 나이트레이트, 설페이트, 포스페이트, 테트라플루오로보레이트, 테트라클로로알루미늄에이트, 테트라클로로페레이트(III), 헥사플루오르포스페이트, 헥사플루오로안티모네이트, 카르복실레이트, 트리플루오로메탄설포네이트, 하이드로젠설포네이트, C₁-C₆알킬포스페이트, C₁-C₆알킬설페이트, C₁-C₆알킬설포네이트, 벤젠설포네이트, 비스(트리플루오로-메틸설포닐)이미드, 트리플루오로메탄설포닐이미드 또는 티오싸이아네이트에서 선택되는 것인 셀룰로오스의 탈 중합 방법.

청구항 6

제 4항에 있어서,

상기 화학식 2의 상기 R₁₄ 내지 R₃₀는 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, n-펜틸, n-헥실, 아세틸기, 프로필기, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 에틸 프로피오네이트, 에틸 부티레이트, 하이드록시메틸, 하이드록시에틸, 하이드록시프로필, 하이드록시부틸, 하이드록시헥실, 1,2-디하이드록시에틸, 디메톡시메틸, 메톡시에틸, 에톡시에틸, 에톡시프로필, 에톡시부틸, 및 페닐기로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,

상기 페닐은 브로모, 플루오르, 트리플루오르메틸, 시아노, 트리플루오르메톡시, 티부틸 및 벤조일로 더 치환된 것일 수 있으며,

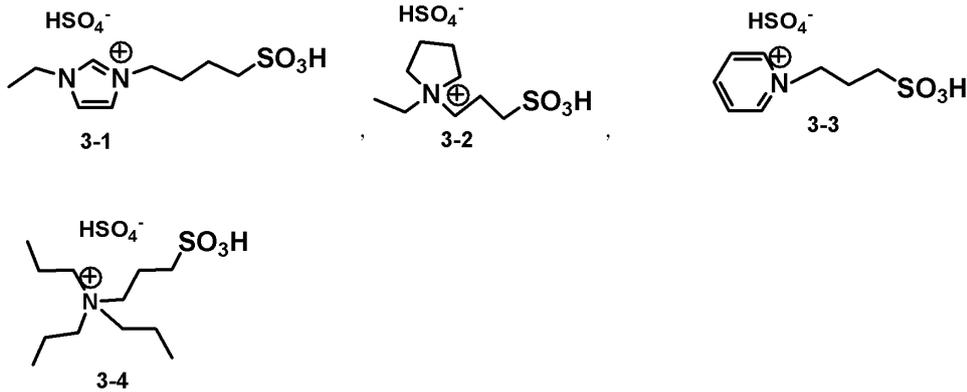
상기 \bar{X} 는 할로겐, 나이트레이트, 설페이트, 포스페이트, 테트라플루오로보레이트, 테트라클로로알루미늄에이트, 테트라클로로페레이트(III), 헥사플루오르포스페이트, 헥사플루오로안티모네이트, 카르복실레이트, 트리플루오로메탄설포네이트, 하이드로젠설포네이트, C₁-C₆알킬포스페이트, C₁-C₆알킬설페이트, C₁-C₆알킬설포네이트, 벤젠설포네이트, 비스(트리플루오로-메틸설포닐)이미드, 트리플루오로메탄설포닐이미드 또는 티오싸이아네이트에서 선택되는 것인 셀룰로오스의 탈 중합 방법.

청구항 7

제 3항에 있어서,

상기 산성이온성액체 촉매는 하기 화학식3에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 셀룰로오스의 탈중합 방법.

(화학식 3)



청구항 8

제 4항에 있어서,
상기 이온성액체의 용점이 - 50 ~ 180℃인 것인 셀룰로오스의 탈 중합 방법.

청구항 9

제 3항에 있어서,
상기 산성이온성액체 촉매는 셀룰로오스 100중량부에 대하여 10 ~ 100중량부를 사용하는 것인 셀룰로오스의 탈 중합 방법.

청구항 10

제 3항에 있어서,
상기 탈 중합은 50 ~ 130℃에서 0.25 ~ 5시간 반응하는 것인 셀룰로오스의 탈 중합 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 셀룰로오스의 탈 중합시 사용되는 산성이온성액체 촉매에 관한 것이다.

[0002] 또한 본 발명은 셀룰로오스를 산성이온성액체 촉매로 반응시켜 셀로올리고당을 제조하는 셀룰로오스의 탈 중합 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0003] 셀룰로오스는 식물 세포벽의 기본구조 성분으로 모든 식물성 물질의 33% 를 차지하며, 천연에서 산출되는 유기물 내에서 가장 많이 존재하는 물질이다. 특히 초본계 셀룰로오스의 활용은 실질적으로 무한히 공급이 가능한 자원으로, 기존의 화석연료를 대체할 수 있는 지속가능한 원료로 인식되는데 반해, 이를 효율적으로 활용하기 위해서는 몇 가지 장애요인들을 먼저 극복해야만 한다. 그 중 하나가 목질섬유소 (lignocellulosic material) 라 불리우는 바이오매스를 발효가능한 상태로 전환할 수 있어야 한다. 발효가능한 당의 활용가치는 바이오 에너지뿐만 아니라, 제약, 섬유, 식품, 화장품등 거의 모든 산업에 있어서 고갈 되지 않는 미래의 원료로서 그 가치가 무한하다. 이에 따라 당을 변화시켜 화석연료를 대체할 수 있는 재생 가능한 공급연료로 사용 가능한 연료나 화합물에 대한연구가 증가하고 있다.

[0004] 바이오매스로부터 바이오연료나 화합물을 생성하는데 있어서 가장 어려움을 겪고 있는 과정은 셀룰로오스를 가수분해하여 발효가 가능한 당으로 만드는 작업이다. 바이오매스 중 셀룰로오스는 적합한 방사기술을 통해 직접 셀룰로오스-섬유 (cellulosic textile)을 제조할 수 있으며, 또한 무궁무진한 글루코오스의 원료이기도 하다. 하지만, 셀룰로오스 체인은 베타(1,4)-글리코시드 결합으로 이루어져 있어 물이나 유기용매에 대한 용해성이 없

다.

[0005] 최근, 셀룰로오스가 특정 이온성액체 내에서 용해된다는 사실이 보고되었고 (문헌[J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 4974-4975]) 이후 여러 연구진들이 산 촉매 등을 이용한 당화과정을 통해 발효가능한 당 (발효당: 글루코오스 또는 셀로비오스등)을 제조하는 방법을 연구하였다. 하지만 발효가능한 당은 이온성액체에 대한 높은 용해도 때문에 분리공정이 대단히 어렵다는 문제점을 가지고 있다. 이러한 문제는 셀룰로오스로부터 완전히 탈 중합을 시켜 당을 제조하지않고, 셀로올리고당으로 탈 중합함으로써 해결될 수 있다. 이에 이온성액체와 탈 중합된 셀로올리고당을 보다 깨끗하게 분리하는 동시에 용해과정에 사용된 이온성액체 및 산 촉매를 효율적으로 재생하기 위한 진보된 기술이 요구되고 있는 실정이다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) Richard P. Swatloski, Scott K. Spear, John D. Holbrey, and Robin D. Rogers. J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 4974 - 4975

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 셀룰로오스 탈 중합용 산성이온성액체 촉매를 제공하는데 그 목적이 있다.

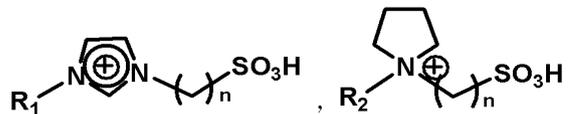
[0008] 또한 본 발명은 셀룰로오스를 상기 셀룰로오스 탈 중합용 산성이온성액체 촉매와 반응시켜 높은 수율의 셀로올리고당을 제조할 수 있는 셀룰로오스 탈 중합방법을 제공하는데 그 목적이 있다. 더욱 구체적으로 본 발명은 하이드로겔 형태의 셀로올리고당을 제조하여, 이온성액체 또는 산성이온성액체 촉매로부터 쉽게 셀로올리고당을 깨끗하게 분리할 수 있는 셀룰로오스 탈 중합방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

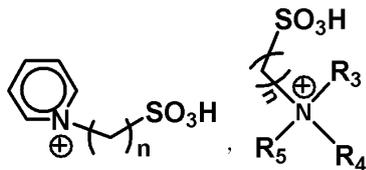
[0009] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명은, 하기 화학식 1에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 화합물을 포함하는 셀룰로오스 탈 중합용 산성이온성액체 촉매에 관한 것이다.

[0010] (화학식 1)

[0011] $[A^+][X^-]$



[0012] 상기 화학식 1에서 A⁺는



[0013] 에서 선택되는 1종이고,

[0014] 상기 R₁ 내지 R₁₂는 각각 서로 독립적으로, C₁-C₆알킬기, C₁-C₆알킬카복실기, C₁-C₆알킬에스테르기, 하이드록시 C₁-C₆알킬기, 디하이드록시C₁-C₆알킬기, C₁-C₆알콕시C₁-C₆알킬기, C₆-C₂₀아릴기 또는 할로젠원자이며,

[0015] 상기 아릴기는 C₁-C₆알킬기, 할로젠기, 니트로기, 시아노기, 히드록시기, 아미노기, C₆-C₂₀아릴기, C₂-C₇알케닐기, C₃-C₂₀시클로알킬기, N, O, S에서 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 5원 내지 7원의 헤테로

시클로알킬기 또는 N, O, S에서 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 C₄-C₂₀헤테로아릴기로부터 선택된 하나 이상이 더 치환될 수 있고,

[0016] 상기 n은 1 내지 4에서 선택되는 정수이고, X⁻는 1가 음이온을 나타낸 것이다.

[0017] 또한 본 발명은 상기 R₁ 내지 R₁₂가 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, n-펜틸, n-헥실, 아세틸기, 프로필기, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 에틸 프로피오네이트, 에틸 부티레이트, 하이드록시메틸, 하이드록시에틸, 하이드록시프로필, 하이드록시부틸, 하이드록시헥실, 1,2-디하이드록시에틸, 디메톡시메틸, 메톡시에틸, 에톡시에틸, 에톡시프로필, 에톡시부틸, 및 페닐기로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,

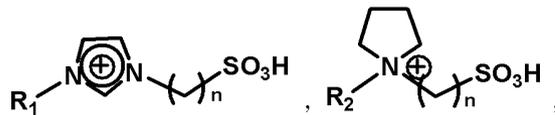
[0018] 상기 페닐은 브로모, 플루오르, 트리플루오르메틸, 시아노, 트리플루오르메톡시, 티부틸 및 벤조일로 더 치환된 것일 수 있으며,

[0019] 상기 X⁻는 할로젠, 니트레이트, 설페이트, 포스페이트, 테트라플루오로보레이트, 테트라클로로알루미늄에이트, 테트라클로로페레이트(III), 헥사플루오르포스페이트, 헥사플루오로안티모네이트, 카르복실레이트, 트리플루오로메탄설포네이트, 하이드로젠설포네이트, C₁-C₆알킬포스페이트, C₁-C₆알킬설페이트, C₁-C₆알킬설포네이트, 벤젠설포네이트, 비스(트리플루오로-메틸설포닐)이미드, 트리플루오로메탄설포닐이미드 또는 티오싸이아네이트에서 선택되는 것인 산성이온성액체 측매에 관한 것이다.

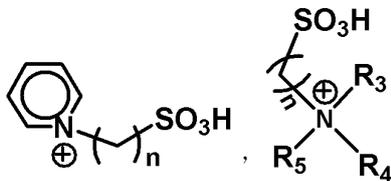
[0020] 또한 본 발명의 다른 양태로는, 이온성액체에 셀룰로오스를 용해하여 셀룰로오스용액을 제조하고, 상기 제조된 셀룰로오스용액에 하기 화학식 1에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 산성이온성액체 측매로 반응시켜 셀룰로오스 올리고당을 제조하는 것인 셀룰로오스의 탈 중합 방법에 관한 것이다.

[0021] (화학식 1)

[0022] [A⁺][X⁻]



[0023] 상기 화학식 1에서 A⁺는



[0024] 에서 선택되는 1종이고,

[0025] 상기 R₁ 내지 R₁₂는 각각 서로 독립적으로, C₁-C₆알킬기, C₁-C₆알킬카르복실기, C₁-C₆알킬에스테르기, 하이드록시 C₁-C₆알킬기, 디하이드록시C₁-C₆알킬기, C₁-C₆알콕시C₁-C₆알킬기, C₆-C₂₀아릴기 또는 할로젠원자이며,

[0026] 상기 아릴기는 C₁-C₆알킬기, 할로젠기, 니트로기, 시아노기, 히드록시기, 아미노기, C₆-C₂₀아릴기, C₂-C₇알케닐기, C₃-C₂₀시클로알킬기, N, O, S에서 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬기 또는 N, O, S에서 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 C₄-C₂₀헤테로아릴기로부터 선택된 하나 이상이 더 치환될 수 있고,

[0027] 상기 n은 1 내지 4에서 선택되는 정수이고, X⁻는 1가 음이온을 나타낸 것이다.

[0028] 또한 본 발명은 상기 R₁ 내지 R₁₂가 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, n-펜틸, n-헥실, 아세틸기, 프로필기, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 에틸 프로피오네이트, 에틸 부티레이트, 하이드록시메틸, 하이드록시에틸, 하이드록시프로필, 하이드록시부틸, 하이드록시헥실, 1,2-디하이드록시에틸, 디메톡시메틸, 메톡시에틸, 에톡시에틸, 에톡시프로필, 에톡시부틸, 및 페닐기로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,

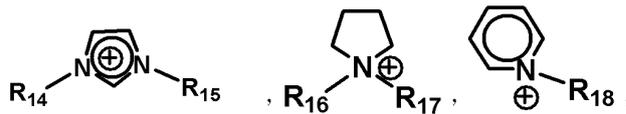
[0029] 상기 페닐은 브로모, 플루오르, 트리플루오르메틸, 시아노, 트리플루오르메톡시, 티부틸 및 벤조일로 더 치환된 것일 수 있으며,

[0030] 상기 X^- 는 할로젠, 나이트레이트, 설페이트, 포스페이트, 테트라플루오로보레이트, 테트라클로로알루미늄네이트, 테트라클로로페레이트(III), 헥사플루오르포스페이트, 헥사플루오로안티모네이트, 카르복실레이트, 트리플루오로메탄설포네이트, 하이드로젠설포네이트, C₁-C₆알킬포스페이트, C₁-C₆알킬설페이트, C₁-C₆알킬설포네이트, 벤젠설포네이트, 비스(트리플루오로-메틸설포닐)이미드, 트리플루오로메탄설포닐이미드 또는 티오싸이아네이트에서 선택되는 것인 셀룰로오스의 탈 중합 방법에 관한 것이다.

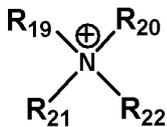
[0031] 또한 본 발명은 상기 이온성액체가 하기 화학식 2에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 것인 셀룰로오스의 탈 중합 방법에 관한 것이다.

[0032] (화학식 2)

[0033] $[B^+][X^-]$



[0034] 상기 식 2에서 B⁺는



[0035] 에서 선택되는 1종이고,

[0036] 상기 R₁₄ 내지 R₃₀는 각각 서로 독립적으로, C₁-C₆알킬기, C₁-C₆알킬카르복실기, C₁-C₆알킬에스테르기, 하이드록시 C₁-C₆알킬기, 디하이드록시C₁-C₆알킬기, C₁-C₆알콕시C₁-C₆알킬기, C₆-C₂₀아릴기 또는 할로젠원자이며,

[0037] 상기 알킬기 또는 아릴기는 C₁-C₆알킬기, 할로젠기, 니트로기, 시아노기, 히드록시기, 아미노기, C₆-C₂₀아릴기, C₂-C₇알케닐기, C₃-C₂₀시클로알킬기, N, O, S에서 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬기 또는 N, O, S에서 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 C₄-C₂₀헤테로아릴기로부터 선택된 하나 이상이 더 치환될 수 있고,

[0038] 상기 n은 1 내지 4에서 선택되는 정수이고, X^- 는 1가 음이온을 나타낸 것이다.

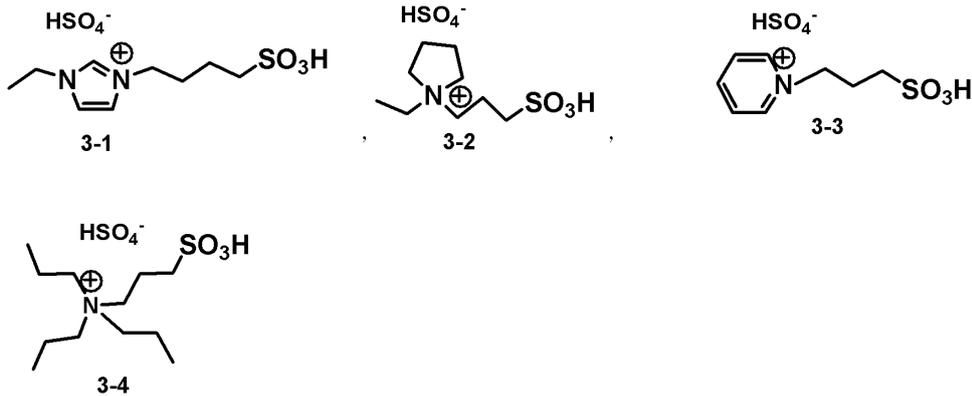
[0039] 또한 본 발명은 상기 R₁₄ 내지 R₃₀가 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, n-펜틸, n-헥실, 아세틸기, 프로필기, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 에틸 프로피오네이트, 에틸 부티레이트, 하이드록시메틸, 하이드록시에틸, 하이드록시프로필, 하이드록시부틸, 하이드록시헥실, 1,2-디하이드록시에틸, 디메톡시메틸, 메톡시에틸, 에톡시에틸, 에톡시프로필, 에톡시부틸, 및 페닐기로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,

[0040] 상기 페닐은 브로모, 플루오르, 트리플루오르메틸, 시아노, 트리플루오르메톡시, 티부틸 및 벤조일로 더 치환된 것일 수 있으며,

[0041] 상기 X^- 는 할로젠, 나이트레이트, 설페이트, 포스페이트, 테트라플루오로보레이트, 테트라클로로알루미늄네이트, 테트라클로로페레이트(III), 헥사플루오르포스페이트, 헥사플루오로안티모네이트, 카르복실레이트, 트리플루오로메탄설포네이트, 하이드로젠설포네이트, C₁-C₆알킬포스페이트, C₁-C₆알킬설페이트, C₁-C₆알킬설포네이트, 벤젠설포네이트, 비스(트리플루오로-메틸설포닐)이미드, 트리플루오로메탄설포닐이미드 또는 티오싸이아네이트에서 선택되는 것인 셀룰로오스의 탈 중합 방법에 관한 것이다.

[0042] 또한 본 발명은 상기 산성이온성액체 촉매가 하기 화학식3에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 셀룰로오스의 탈 중합 방법에 관한 것이다.

[0043] (화학식 3)



[0044]

[0045] 또한 본 발명은 상기 이온성액체의 용점이 -50 ~ 180℃인 것인 셀룰로오스의 탈 중합 방법에 관한 것이다.

[0046] 또한 본 발명은 상기 산성이온성액체 촉매가 셀룰로오스 100중량부에 대하여 10 ~ 100중량부를 사용하는 것인 셀룰로오스의 탈 중합 방법에 관한 것이다.

[0047] 또한 본 발명에서 탈 중합시 50 ~ 130℃에서 0.25 ~ 5시간 반응하는 것인 셀룰로오스의 탈 중합 방법에 관한 것이다.

[0048] 본 발명에서는 산도가 높아 글루코오스와 같은 형태로 작은 분자량의 화합물까지 제조가 되는 고체 산촉매가 아닌 상기 화학식 1에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 산성이온성액체 촉매, 즉 산도가 낮은 산성이온성액체 촉매로 셀룰로오스를 부분적으로 탈 중합하여 셀로올리고당을 제조할 수 있으며, 반응종료 후 이온성액체와 산성이온성액체 촉매를 셀로올리고당으로부터 쉽고 깨끗하게 분리하여 셀로올리고당의 수율을 높일 수 있는 셀룰로오스의 탈 중합 방법에 관한 것이다.

[0049] 이하 본 발명의 각 구성에 대하여 자세하게 설명한다.

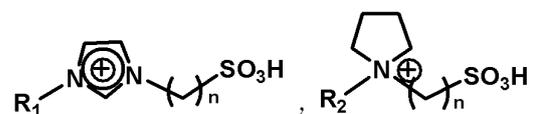
[0050] 본 발명에서 “산성이온성액체 촉매”라 함은 특정이온성액체에 산을 첨가하여 합성할 수 있으며, 바람직하게는 알킬레이션 된 이미다졸류, 피롤리디늄, 피리디늄, 암모늄 1,2,3-트리아졸류 또는 1,2,4-트리아졸류등에서 선택되는 양이온에 술폰산 작용기를 갖는 것으로, 술폰산작용기를 포함함으로써 셀로올리고당의 수율을 높일 수 있다.

[0051] 또한 본 발명에서 “셀로올리고당”이라 함은 셀룰로오스로가 탈 중합되어 분자량이 500 이상 3000 이하인 화합물을 의미한다.

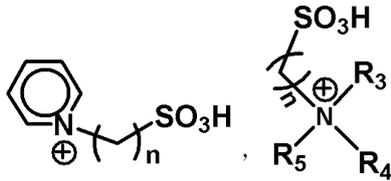
[0052] 본 발명은 하기 화학식 1에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 화합물을 포함하는 셀룰로오스 탈 중합용 산성이온성액체 촉매에 관한 것으로, 상기 산성이온성액체 촉매는 수용성인 것이 바람직하다.

[0053] (화학식 1)

[0054] $[A^+][X^-]$



[0055] 상기 화학식 1에서 A⁺는



[0056] 에서 선택되는 1종이고,

[0057] 상기 R₁ 내지 R₁₂는 각각 서로 독립적으로, C₁-C₆알킬기, C₁-C₆알킬카르복실기, C₁-C₆알킬에스테르기, 하이드록시 C₁-C₆알킬기, 디하이드록시C₁-C₆알킬기, C₁-C₆알콕시C₁-C₆알킬기, C₆-C₂₀아릴기 또는 할로젠원자이며,

[0058] 상기 아릴기는 C₁-C₆알킬기, 할로젠기, 니트로기, 시아노기, 히드록시기, 아미노기, C₆-C₂₀아릴기, C₂-C₇알케닐기, C₃-C₂₀시클로알킬기, N, O, S에서 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 5원 내지 7원의 헤테로 시클로알킬기 또는 N, O, S에서 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 C₄-C₂₀헤테로아릴기로부터 선택된 하나 이상이 더 치환될 수 있고,

[0059] 상기 n은 1 내지 4에서 선택되는 정수이고, X⁻는 1가 음이온을 나타낸 것이다.

[0060] 더욱 구체적으로 상기 R₁ 내지 R₁₂는 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, n-펜틸, n-헥실, 아세틸기, 프로필기, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 에틸 프로피오네이트, 에틸 부티레이트, 하이드록시메틸, 하이드록시에틸, 하이드록시프로필, 하이드록시부틸, 하이드록시헥실, 1,2-디하이드록시에틸, 디메톡시메틸, 메톡시에틸, 에톡 시에틸, 에톡시프로필, 에톡시부틸, 및 페닐기로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,

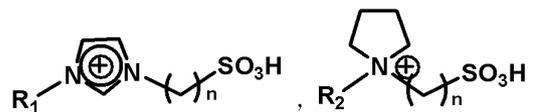
[0061] 상기 페닐은 브로모, 플루오르, 트리플루오르메틸, 시아노, 트리플루오르메톡시, 티부틸 및 벤조일로 더 치환 된 것일 수 있으며,

[0062] 상기 X⁻는 할로젠, 나이트레이트, 설페이트, 포스페이트, 테트라플루오로보레이트, 테트라클로로알루미늄네이트, 테트라클로로페레이트(III), 헥사플루오르포스페이트, 헥사플루오로안티모네이트, 카르복실레이트, 트리플루오 로메탄설포네이트, 하이드로젠설포네이트, C₁-C₆알킬포스페이트, C₁-C₆알킬설페이트, C₁-C₆알킬설포네이트, 벤젠 설포네이트, 비스(트리플루오로-메틸설포닐)이미드, 트리플루오로메탄설포이미드 또는 티오싸이아네이트등에서 선택될 수 있다.

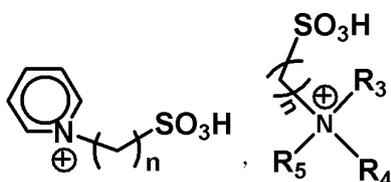
[0063] 본 발명의 또 다른 양태로는 이온성액체에 셀룰로오스를 용해하여 셀룰로오스용액을 제조하고, 상기 제조된 셀 룰로오스용액에 하기 화학식 1에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 산성이온성액체 촉매로 반응시켜 셀로올 리고당을 제조하는 것인 셀룰로오스의 탈 중합 방법에 관한 것이다.

[0064] (화학식 1)

[0065] [A]⁺[X]⁻



[0066] 상기 화학식 1에서 A⁺는



[0067] 에서 선택되는 1종이고,

[0068] 상기 R₁ 내지 R₁₂는 각각 서로 독립적으로, C₁-C₆알킬기, C₁-C₆알킬카르복실기, C₁-C₆알킬에스테르기, 하이드록시

C₁-C₆알킬기, 디하이드록시C₁-C₆알킬기, C₁-C₆알콕시C₁-C₆알킬기, C₆-C₂₀아릴기 또는 할로젠원자이며,

[0069] 상기 아릴기는 C₁-C₆알킬기, 할로젠기, 니트로기, 시아노기, 히드록시기, 아미노기, C₆-C₂₀아릴기, C₂-C₇알케닐기, C₃-C₂₀시클로알킬기, N, O, S에서 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬기 또는 N, O, S에서 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 C₄-C₂₀헤테로아릴기로부터 선택된 하나 이상이 더 치환될 수 있고,

[0070] 상기 n은 1 내지 4에서 선택되는 정수이고, X⁻는 1가 음이온을 나타낸 것이다.

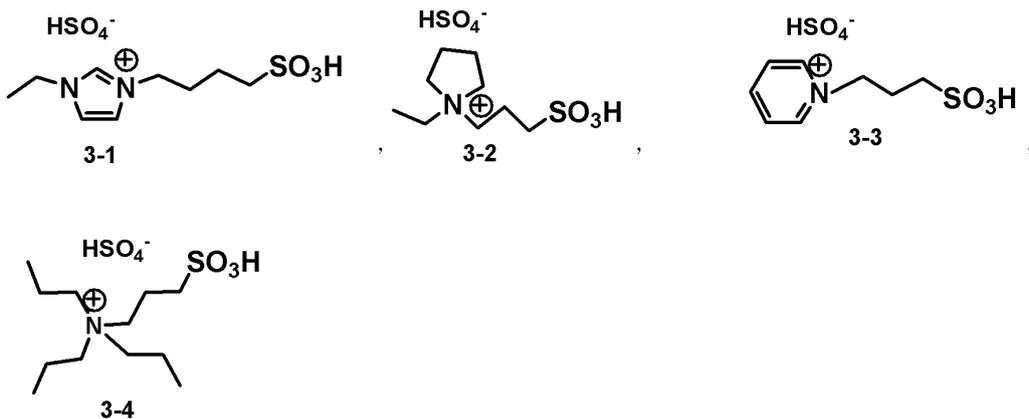
[0071] 더욱 구체적으로 상기 R₁ 내지 R₁₂는 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, n-펜틸, n-헥실, 아세틸기, 프로필기, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 에틸 프로피오네이트, 에틸 부티레이트, 하이드록시메틸, 하이드록시에틸, 하이드록시프로필, 하이드록시부틸, 하이드록시헥실, 1,2-디하이드록시에틸, 디메톡시메틸, 메톡시에틸, 에톡시에틸, 에톡시프로필, 에톡시부틸, 및 페닐기로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,

[0072] 상기 페닐은 브로모, 플루오르, 트리플루오르메틸, 시아노, 트리플루오르메톡시, 티부틸 및 벤조일로 더 치환된 것일 수 있으며,

[0073] 상기 X⁻는 할로젠, 나이트레이트, 설페이트, 포스페이트, 테트라플루오로보레이트, 테트라클로로알루미늄에이트, 테트라클로로페레이트(III), 헥사플루오르포스페이트, 헥사플루오로안티모네이트, 카르복실레이트, 트리플루오로메탄설포네이트, 하이드로젠설포네이트, C₁-C₆알킬포스페이트, C₁-C₆알킬설페이트, C₁-C₆알킬설포네이트, 벤젠설포네이트, 비스(트리플루오르-메틸설포닐)이미드, 트리플루오로메탄설포닐이미드 또는 티오싸이아네이트등에서 선택될 수 있다.

[0074] 구체적으로 상기 산성이온성액체 촉매는 하기 화학식 3에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0075] (화학식 3)



[0076]

[0077] 본 발명에서 상기의 산성이온성액체 촉매를 사용하는 것이, 탈 중합 반응 후 생성되는 셀룰로올리고당을 이온성액체 및 산성이온성액체 촉매로부터 보다 쉽고 깨끗하게 분리할 수 있으며, 셀룰로올리고당의 수율을 높일 수 있기 때문에 바람직하다.

[0078] 본 발명의 바람직한 예로, 셀룰로오스는 천연셀룰로오스계 물질을 사용하는 것이 좋으며, 상기 천연셀룰로오스계 물질은 셀룰로오스를 함유하는 천연 유래의 수불용성 섬유질 물질이다. 그 유래는 식물성일 수도 있고, 동물성일 수도 있으며, 그것을 생산하는 동식물로서는, 예를 들면 목재, 대나무, 밀짚, 벼짚, 면, 모시, 바가스, 케나프, 사탕무우, 호야, 박테리아 셀룰로오스 등을 들 수 있으며, 원료로서 이들 중에서 1종의 천연 셀룰로오스계 물질을 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 혼합한 것을 사용할 수도 있다.

[0079] 본 발명의 바람직한 예로, 상기 셀룰로오스의 탈 중합 방법을 간략히 설명하면, 이온성액체와 셀룰로오스를 리플릭스 콘텐서가 장착된 반응기에 투입한 후 고온에서 교반한다. 이 후 산성이온성액체 촉매를 첨가하여 탈 중합 반응을 진행하고, 반응종결 후 반응용액을 냉각하고 과량의 물을 첨가하여 하이드로겔형태의 셀룰로올리고당을

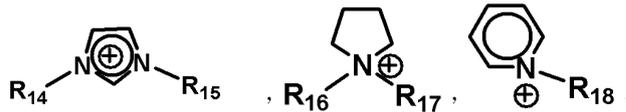
제조할 수 있다. 이때 생성된 하이드로겔형태의 셀룰로오리도당을 물, 디클로로메탄, 메탄올, 에탄올 또는 아세톤 등의 용매로 씻고 건조 시킨다.

[0080] 상기 셀룰로오스를 이온성액체에 첨가하여 교반하는 것은 수소결합에 의하여 강하게 결합되어 있는 셀룰로오스의 결정형 구조를 비결정형 구조로 변형시켜 셀룰로오리도당의 수율을 높일 수 있기 때문에, 산성이온성액체 촉매를 첨가하기 전에 셀룰로오스를 이온성액체에 첨가하여 교반하는 과정을 거치는 것이 바람직하다. 또한 셀룰로오스를 다른 용매가 아닌 이온성액체에 첨가하여 교반하는 것은, 이온성액체가 다른 용매에 비하여 셀룰로오스의 결정형 구조를 보다 효과적으로 무정형구조로 변형시킬 수 있기 때문이다.

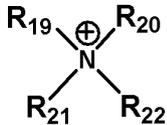
[0081] 상기 이온성액체는 하기 화학식 2에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 셀룰로오스를 용해시킬 수 있고, 수용성이면 제한되지 않는다.

[0082] (화학식 2)

[0083] $[B^+][X^-]$



[0084] 상기 식 2에서 B⁺는



[0085] 에서 선택되는 1종이고,

[0086] 상기 R₁₄ 내지 R₃₀는 각각 서로 독립적으로, C₁-C₆알킬기, C₁-C₆알킬카르복실기, C₁-C₆알킬에스테르기, 하이드록시 C₁-C₆알킬기, 디하이드록시C₁-C₆알킬기, C₁-C₆알콕시C₁-C₆알킬기, C₆-C₂₀아릴기 또는 할로젠원자이며,

[0087] 상기 알킬기 또는 아릴기는 C₁-C₆알킬기, 할로젠기, 니트로기, 시아노기, 히드록시기, 아미노기, C₆-C₂₀아릴기, C₂-C₇알케닐기, C₃-C₂₀시클로알킬기, N, O, S에서 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬기 또는 N, O, S에서 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 C₄-C₂₀헤테로아릴기로부터 선택된 하나 이상이 더 치환될 수 있고,

[0088] 상기 n은 1 내지 4에서 선택되는 정수이고, X⁻는 1가 음이온을 나타낸 것이다.

[0089] 더욱 구체적으로 상기 R₁₄ 내지 R₃₀는 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, n-펜틸, n-헥실, 아세틸기, 프로필기, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 에틸 프로피오네이트, 에틸 부티레이트, 하이드록시메틸, 하이드록시에틸, 하이드록시프로필, 하이드록시부틸, 하이드록시헥실, 1,2-디하이드록시에틸, 디메톡시메틸, 메톡시에틸, 에톡시에틸, 에톡시프로필, 에톡시부틸, 및 페닐기로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,

[0090] 상기 페닐은 브로모, 플루오르, 트리플루오르메틸, 시아노, 트리플루오르메톡시, 티부틸 및 벤조일로 더 치환된 것일 수 있으며,

[0091] 상기 X⁻는 할로젠, 나이트레이트, 설페이트, 포스페이트, 테트라플루오로보레이트, 테트라클로로알루미늄에이트, 테트라클로로페레이트(III), 헥사플루오르포스페이트, 헥사플루오로안티모네이트, 카르복실레이트, 트리플루오로메탄설포네이트, 하이드로젠설포네이트, C₁-C₆알킬포스페이트, C₁-C₆알킬설페이트, C₁-C₆알킬설포네이트, 벤젠설포네이트, 비스(트리플루오르-메틸설포닐)이미드, 트리플루오로메탄설포닐이미드 또는 티오싸이아네이트등에서 선택될 수 있다.

[0092] 본 발명의 일 예로, 상기 이온성액체의 융점은 180℃이하인 것이 좋으며, 바람직하게는 -50℃ ~ 180℃인 것이 좋고, 더욱 바람직하게는 -20℃ ~ 120℃인 것이 좋다.

[0093] 또한 본 발명의 일 예로, 산성이온성액체 촉매는 셀룰로오스 100중량부에 대하여 10 ~ 100중량부를 사용하는 것

이 바람직하며, 이는 셀룰로오스를 탈 중합 효율을 높여 셀로올리고당의 수율을 높일 수 있고, 산성이온성액체 촉매로부터 셀로올리고당의 분리가 보다 쉽게 될 수 있기 때문이다.

[0094] 또한 본 발명의 일 예로, 탈 중합 반응시 50 ~ 130℃에서 0.25 ~ 5시간 반응하는 것이 바람직하며, 상기의 온도와 반응시간의 범위를 만족할 경우 탈 중합 반응이 원활히 이루어져 셀로올리고당의 수율이 극대화 될 수 있으며, 수율의 증가 비율이 효율적이다.

[0095] 또한 탈 중합 반응은 공기 또는 불활성기체, 즉 헬륨(He), 네온(Ne), 아르곤(Ar), 크립톤(Kr), 크세논(Xe), 라돈(Rn)기체에서 수행할 수 있으며, 바람직하게는 공기 중에서 수행되는 것이 바람직하나, 이에 제한되지는 않는다.

발명의 효과

[0096] 본 발명에 따른 산성이온성액체 촉매는 산도가 낮아 셀룰로오스를 부분적으로 탈 중합하여 셀로올리고당을 제조할 수 있으며, 반응종료 후 이온성액체와 산성이온성액체 촉매를 셀로올리고당으로부터 쉽고 깨끗하게 분리하여 셀로올리고당의 수율을 높일 수 있는 셀룰로오스의 탈 중합 방법에 관한 것이다.

도면의 간단한 설명

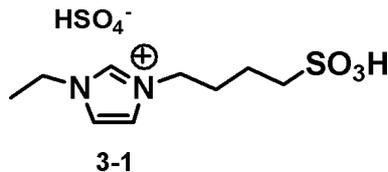
- [0097] 도 1은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 산성이온성액체 촉매의 ¹H NMR 이며,
- 도 2는 본 발명의 실시예 2에서 제조된 산성이온성액체 촉매의 ¹H NMR 이고,
- 도 3은 본 발명의 실시예 3에서 제조된 산성이온성액체 촉매의 ¹H NMR 이며,
- 도 4는 본 발명의 실시예 4에서 제조된 산성이온성액체 촉매의 ¹H NMR 이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예 5에서 제조된 셀로올리고당의 ¹³C NMR 이며,
- 도 6는 본 발명의 실시예 6에서 제조된 셀로올리고당의 ¹³C NMR 이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0098] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정할 수 있음은 통상의 기술자에게 있어 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

<산성이온성액체 촉매의 제조>

[0100] [실시예 1] 1-메틸이미다졸륨-3-프로판설포네이트/ 하이드로젠설포네이트 (1-methylimidazolium-3-propanesulfonicacid/ hydrogensulfonate) 의 합성

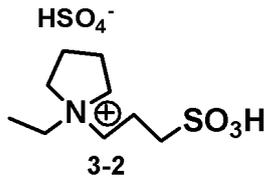


[0101]

[0102] 리플럭스콘덴서가 장착된 반응기에서 메틸이미다졸 (methylimidazole) 3.1 mL (0.039 mol) 를 100 mL의 아세톤에 녹이고, 1,3-프로판설포 (1,3-propanesulfone) 3.42 mL (0.039 mol)을 녹였다. 이때 0 ° C의 낮은 온도에서 교반하면서 서서히 첨가하였다. 그리고 질소기류에서 25 ° C의 온도로 72시간 동안 교반하며 침전물을 얻었다. 이것을 아세톤으로 세척하고, 다시 진공-고온건조 (60 ° C) 시킨 후 4.5 g (56.5 %) 무색 고체결정의 1-메틸이미다졸륨-3-프로판설포네이트 (1-methylimidazolium-3-propanesulfonate) 을 얻었다. 이를 1 당량의 황산 (H₂SO₄)과 반응시켜 1-메틸이미다졸륨-3-프로판설포네이트/ 하이드로젠설포네이트를 합성하였으며, ¹H NMR를 측정하여

하기 도 1 에 나타내었다.

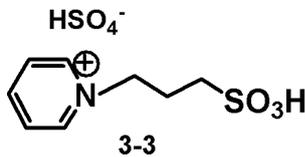
[0103] [실시예 2] ----- 1-메틸피롤리디늄-1-프로판설펜산/하이드로젠설펜네이트(1-methylpyrrolidinium-1-propanesulfonicacid/ hydrogensulfonate)의 합성



[0104]

[0105] 리플릭스콘덴서가 장착된 반응기에서 메틸피롤리딘 (methylpyrrolidine) 3.66 mL (0.03523 mol) 를 100 mL의 아세톤에 녹이고 1,3-프로판설펜 (1,3-propanesulfone) 3.09 mL (0.03523 mol) 을 녹였다. 이때 0 ° C의 낮은 온도에서 교반하면서 서서히 첨가하였다. 그리고 질소기류에서 25 ° C 온도로 72시간 동안 교반하며 침전물을 얻었다. 이것을 아세톤으로 세척하고, 다시 진공-고온건조 (60 ° C) 시킨 후 6.25 g (85.6 %) 무색 고체결정의 1-메틸피롤리디늄-1-프로판설펜네이트 (1-methylpyrrolidinium-1-propanesulfonate) 을 얻었다. 이를 1 당량의 황산 (H2SO4)과 반응시켜 원하는 1-메틸피롤리디늄-1-프로판설펜산/ 하이드로젠설펜네이트를 합성하였으며, ¹H NMR 를 측정하여 하기 도 2 에 나타내었다.

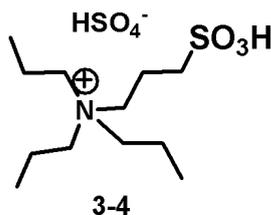
[0106] [실시예 3] ----- 1-메틸피리디늄-3-프로판설펜산/하이드로젠설펜네이트(1-methylpyridinium-3-propanesulfonicacid/ hydrogensulfonate)의 합성



[0107]

[0108] 리플릭스콘덴서가 장착된 반응기에서 피리딘 (pyridine) 3.1 mL (0.0379 mol) 를 100 mL의 아세톤에 녹이고, 1,3-프로판설펜 (1,3-propanesulfone) 3.3 mL (0.0379 mol)을 녹였다. 이때 0 ° C의 낮은 온도에서 교반하면서 서서히 첨가하였다. 그리고 질소기류에서 25 ° C 온도로 72시간 동안 교반하며 침전물을 얻었다. 이것을 아세톤으로 세척하고, 다시 진공-고온건조 (60 ° C) 시킨 후 1.23 g (16 %) 의 무색 고체결정의 1-메틸피리디늄-3-프로판설펜네이트 (1-methylpyridinium-3-propanesulfonate) 을 얻었다. 이를 1 당량의 황산 (H2SO4)과 반응시켜 원하는 1-메틸피리디늄-3-프로판설펜산/ 하이드로젠설펜네이트를 합성하였으며, ¹H NMR 를 측정하여 하기 도 3 에 나타내었다.

[0109] [실시예 4] ----- 트리에틸암모늄프로판설펜산/ 하이드로젠설펜네이트(triethylammonium propanesulfonicacid/ hydrogensulfonate)의 합성



[0110]

[0111] 리플릭스콘덴서가 장착된 반응기에서 트리에틸아민 (triethylamine) 4.1 mL (0.02964 mol) 를 100 mL의 아세톤에 녹이고, 1,3-프로판설펜 (1,3-propanesulfone) 2.6 mL (0.02964 mol) 을 녹였다. 이때 0 ° C의 낮은 온도에서 교반하면서 서서히 첨가하였다. 그리고 질소기류에서 25 ° C 온도로 72시간 동안 교반하며 침전물을 얻었다. 이것을 아세톤으로 세척하고, 다시 진공-고온건조 (60 ° C) 시킨 후 6.6 g (29 %) 의 무색 고체결정의 트리에틸암모늄프로판설펜네이트 (triethylammonium propanesulfonate) 을 얻었다. 이를 1 당량의 황산 (H2SO4)과 반응시켜 원하는 트리에틸암모늄프로판설펜산/ 하이드로젠설펜네이트를 합성하였으며, ¹H NMR 를 측정하여 하기 도 4

에 나타내었다.

[0112] <셀룰로오스의 탈 중합>

[0113] [실시예 5]

[0114] 이온성액체 1-부틸-3-메틸이미다졸륨클로라이드 (1-butyl-3-methylimidazoliumchloride) 5g 과 마이크로크리스탈린 셀룰로오스 (microcrystalline cellulose) 250 mg를 리플렉스 콘덴서가 장착된 반응기에 투입한 후 100 °C 에서 1시간 동안 교반시켰다. 이어서 0.1 mL 증류수를 투입하고 15분간 교반시켜 셀룰로오스용액을 제조하였다. 제조된 셀룰로오스용액에 상기 실시예 1에서 제조한 1-메틸이미다졸륨-3-프로판설폰산/ 하이드로젠설포네이트를 125mg 첨가하여 5 시간 동안 교반한 후, 25°C로 냉각하고 50 mL 물을 첨가하였다. 이때 형성된 하이드로겔을 원심분리기를 이용하여 침전시켰다. 그리고 100°C 에서 건조시켜 셀로올리고당을 제조하였다. 이때 제조된 셀로올리고당을 ¹³C NMR로 측정하여 하기 도 5 에 나타내었다.

[0115] [실시예 6]

[0116] 이온성액체 1-부틸-3-메틸이미다졸륨클로라이드 (1-butyl-3-methylimidazoliumchloride) 5g 과 마이크로크리스탈린 셀룰로오스 (microcrystalline cellulose) 250 mg를 리플렉스 콘덴서가 장착된 반응기에 투입한 후 100 °C 에서 1시간 동안 교반시켰다. 이어서 0.1 mL 증류수를 투입하고 15분간 교반시켜 셀룰로오스 용액을 제조하였다. 제조된 셀룰로오스용액에 상기 실시예 2에서 제조한 1-메틸피롤리디늄-1-프로판설폰산/ 하이드로젠설포네이트를 125 mg 첨가하여 5 시간 동안 교반한 후, 25°C로 냉각하고 50 mL 물을 첨가하였다. 이때 형성된 하이드로겔을 원심분리기를 이용하여 침전시킨다. 그리고 100°C 에서 건조시켜 셀로올리고당을 제조하였다. 이때 제조된 셀로올리고당을 ¹³C NMR로 측정하여 하기 도 6 에 나타내었다.

[0117] [실시예 7]

[0118] 이온성액체 1-부틸-3-메틸이미다졸륨클로라이드 (1-butyl-3-methylimidazoliumchloride) 5g 과 마이크로크리스탈린 셀룰로오스 (microcrystalline cellulose) 250 mg 를 리플렉스 콘덴서가 장착된 반응기에 투입한 후 100 °C 에서 1시간 동안 교반시켰다. 이어서 0.1 mL 증류수를 투입하고 15분간 교반시켜 셀룰로오스용액을 제조하였다. 제조된 셀룰로오스용액에 상기 실시예 3에서 제조한 1-메틸피롤리디늄-3-프로판설폰산/ 하이드로젠설포네이트 125 mg를 첨가하여 5 시간 동안 교반한 후, 25°C로 냉각하고 50 mL 물을 첨가하였다. 이때 형성된 하이드로겔을 원심분리기를 이용하여 침전시켰다. 그리고 100°C 에서 건조시켜 셀로올리고당을 제조하였다. 이때 제조된 셀로올리고당을 ¹³C NMR로 측정하여 하기 도 7 에 나타내었다.

[0119] [실시예 8]

[0120] 이온성액체 1-부틸-3-메틸이미다졸륨클로라이드 (1-butyl-3-methylimidazoliumchloride) 5g 과 마이크로크리스탈린 셀룰로오스 (microcrystalline cellulose) 250 mg를 리플렉스 콘덴서가 장착된 반응기에 투입한 후 100 °C 에서 1시간 동안 교반시켰다. 이어서 0.1 mL 증류수를 투입하고 15분간 교반시켜 셀룰로오스용액을 제조하였다. 제조된 셀룰로오스용액에 상기 실시예 4에서 제조한 트리에틸암모늄프로판설폰산/ 하이드로젠설포네이트 250mg 첨가하여 5 시간 동안 교반한 후, 25°C로 냉각하고 50 mL 물을 첨가하였다. 이때 형성된 하이드로겔을 원심분리기를 이용하여 침전시켰다. 그리고 100°C 에서 건조시켜 셀로올리고당을 제조하였다. 이때 제조된 셀로올리고당의 수율 및 평균 중합도는 하기 표 1에 나타내었으며, ¹³C NMR로 측정하여 하기 도 8 에 나타내었다.

[0121] [비교예 1]

[0122] 이온성액체 1-부틸-3-메틸이미다졸륨클로라이드 (1-butyl-3-methylimidazoliumchloride) 5g 과 마이크로크리스탈린 셀룰로오스 (microcrystalline cellulose) 250 mg 를 리플렉스 콘덴서가 장착된 반응기에 투입한 후 100 °C 에서 1시간 동안 교반시켰다. 이어서 0.1 mL 증류수를 투입하고 15분간 교반시켜 셀룰로오스용액을 제조하였다. 제조된 셀룰로오스용액에 상기 실시예 4에서 제조한 트리에틸암모늄프로판설폰산/ 하이드로젠설포네이트 12.5mg 첨가하여 5 시간 동안 교반한 후, 25°C로 냉각하고 50 mL 물을 첨가하였다. 이때 형성된 하이드로겔을 원심분리기를 이용하여 침전시켰다. 그리고 100°C 에서 건조시켜 셀로올리고당을 제조하였다.

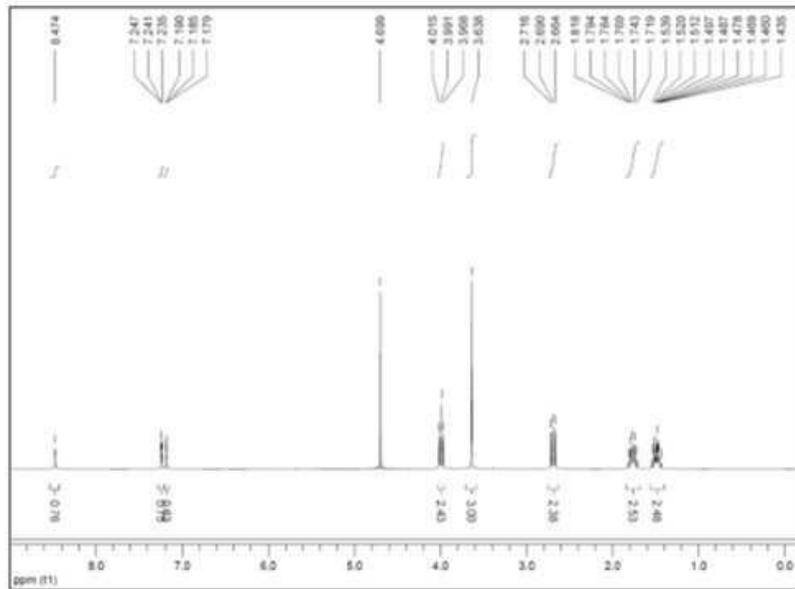
[0123] [비교예 2]

[0124] 이온성액체 1-부틸-3-메틸이미다졸륨클로라이드 (1-butyl-3-methylimidazoliumchloride) 5g 과 마이크로크리스탈린 셀룰로오스 (microcrystalline cellulose) 250 mg를 리플렉스 콘덴서가 장착된 반응기에 투입한 후 100

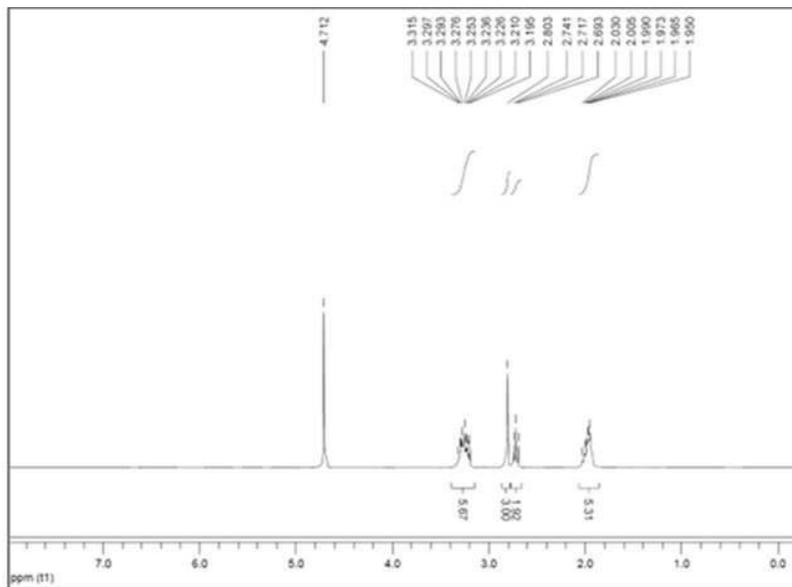
℃ 에서 1시간 동안 교반시켰다. 이어서 0.1 mL 증류수를 투입하고 15분간 교반시켜 셀룰로오스용액을 제조하였다. 제조된 셀룰로오스용액에 상기 실시예 4에서 제조한 트리에틸암모늄프로판설포산/ 하이드로겐설포네이트 262.5mg 첨가하여 5 시간 동안 교반한 후, 25℃로 냉각하고 50 mL 물을 첨가하였다. 이때 형성된 하이드로겔을 원심분리기를 이용하여 침전시켰다. 그리고 100℃ 에서 건조시켜 셀로올리고당을 제조하였다.

도면

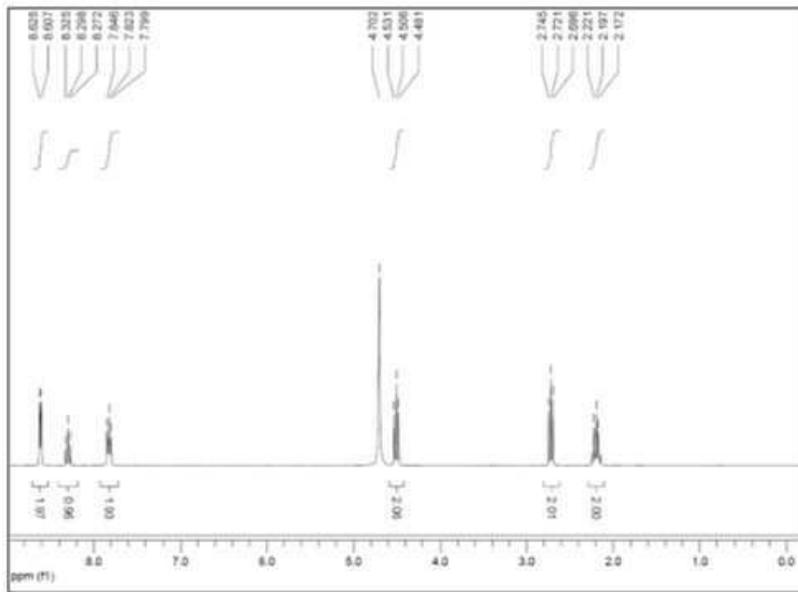
도면1



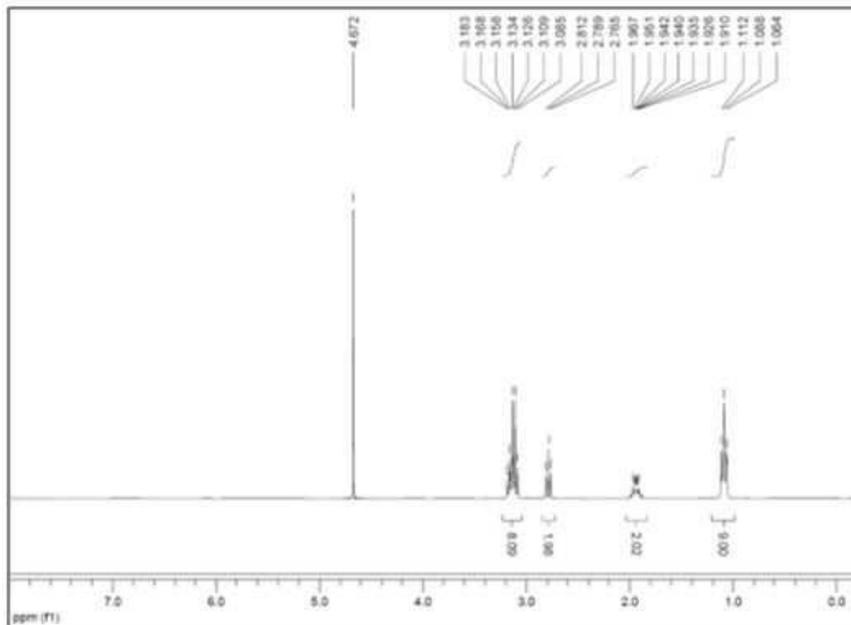
도면2



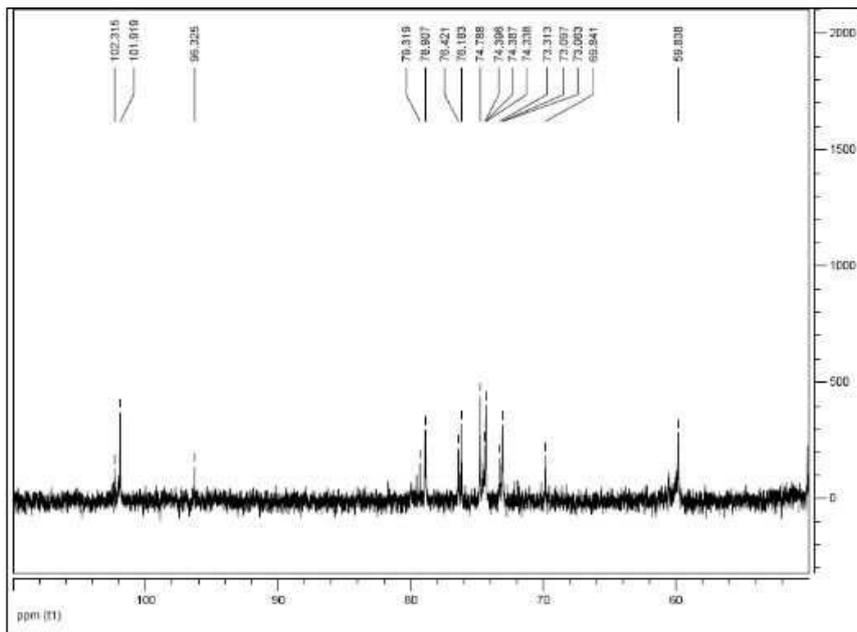
도면3



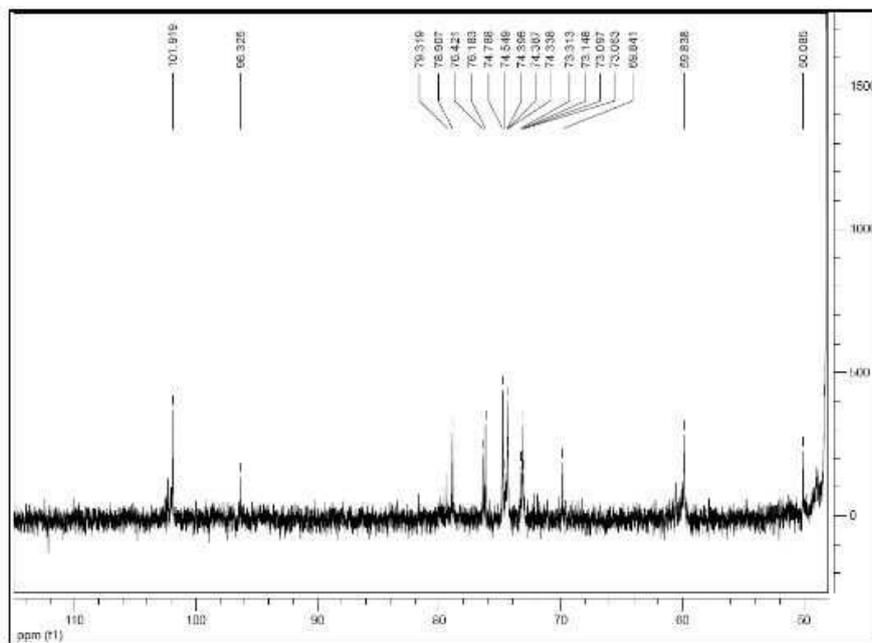
도면4



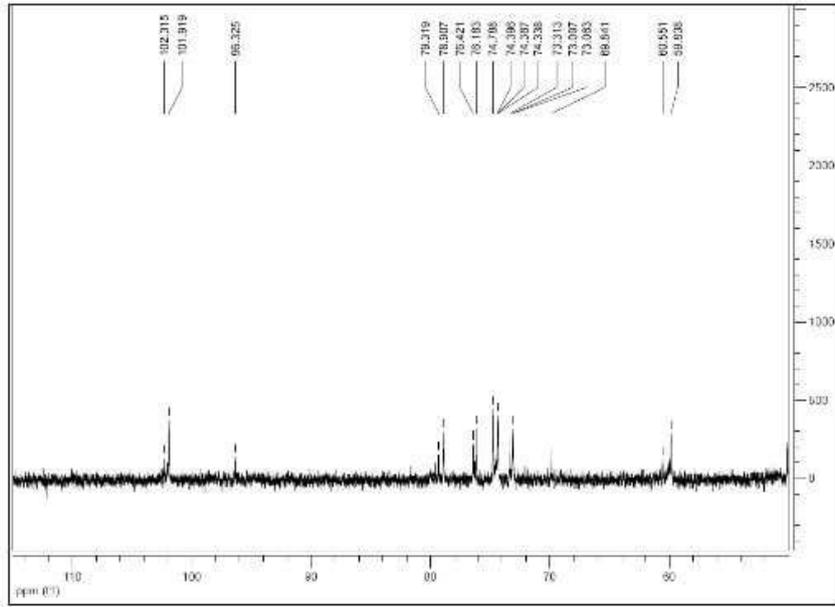
도면5



도면6



도면7



도면8

