



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0103720
(43) 공개일자 2009년10월01일

(51) Int. Cl.
C12P 7/16 (2006.01) C10G 3/00 (2006.01)
C10L 1/30 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0020368
(22) 출원일자 2009년03월10일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
1020080029034 2008년03월28일 대한민국(KR)

(71) 출원인
에스케이에너지 주식회사
서울 중로구 서린동 99
한국과학기술연구원
서울 성북구 하월곡2동 39-1
(72) 발명자
강신영
대전 유성구 전민동 엑스포아파트 306동 1104호
박철희
인천광역시 서구 검암동 풍림2차아파트 111동 1504호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
청운특허법인

전체 청구항 수 : 총 15 항

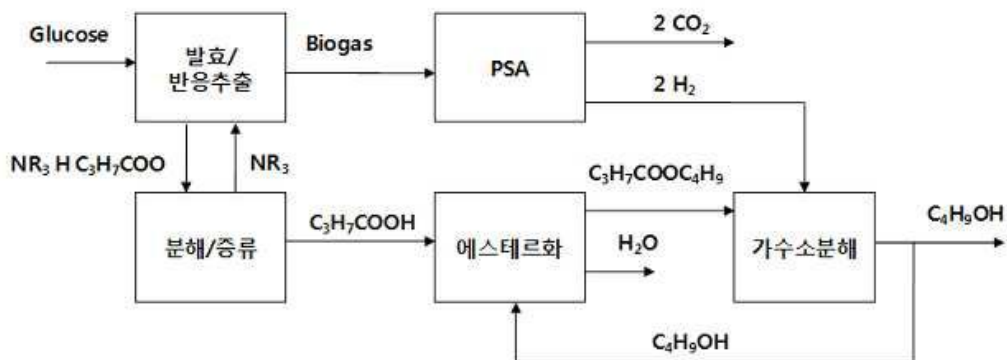
(54) 발효액으로부터 부티르산을 추출하고 부티르산을 바이오연료로 화학적으로 전환하는 방법

(57) 요약

본 발명은 탄수화물 발효액에 포함된 부티르산을 바이오연료로 전환하는 방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는, 탄수화물의 발효를 통한 부티르산 생성 과정에서 발생하는 가스로부터 바이오수소를 분리하고 불용성 용매를 사용하여 발효액 중의 부티르산을 추출한 다음, 에스테르화 반응을 통하여 부티르산으로부터 부틸부티레이트를 생산하고, 생산된 부틸부티레이트의 전부 또는 일부를 가수소분해하여 부탄올을 얻는 과정을 포함하는 화학적 전환 방법에 관한 것이다.

본 발명은 바이오부탄올을 효율적이고 경제적으로 생산할 수 있으며, 기존의 바이오디젤(지방산 메틸 에스테르)에 비하여 산화안정도가 월등하여 새로운 바이오연료로서의 가치를 갖는 부틸부티레이트를 함께 생산할 수 있는 효과를 갖는다.

대표도 - 도5



(72) 발명자

윤영식

광주광역시 북구 용봉동 용봉아이파크아파트 102동 1703호

조인호

서울특별시 서초구 방배3동 삼호한숲아파트 101동 1206호

안형웅

경기 용인시 기흥구 보라동 민속마을쌍용아파트 109동 2002호

박삼룡

대전 유성구 관평동 테크노벨리아아파트 407동 1102호

송중희

대전광역시 서구 둔산동 넥서스밸리 B동 1009호

이성호

대전광역시 유성구 전민동 296-8 301호

상병인

서울특별시 성북구 하월곡동 39-1 한국과학기술연구원 과학자아파트 A동 201호

서영웅

서울특별시 강남구 삼성동 서광아파트 102동 1702호

엄영순

서울특별시 성북구 하월곡동 39-1 한국과학기술연구원 과학자아파트 B동 301호

이선미

서울특별시 동작구 사당동 사당대림아파트 5동 1301호

특허청구의 범위

청구항 1

탄수화물의 발효과정을 통해서 생산된 부티르산이 포함된 발효액을 액액추출탑에 공급하고, 트리알킬아민을 추출용매로 사용하여 상기 부티르산을 트리알킬암모늄 부티레이트의 형태로 추출하는 단계;

상기 추출된 트리알킬암모늄 부티레이트를 증류탑에 투입하여 부티르산과 트리알킬아민으로 각각 분리하는 단계; 및

상기 증류탑으로부터 분리된 트리알킬아민은 상기 액액추출탑에 추출용매로서 공급하고, 상기 증류탑으로부터 분리된 부티르산은 부탄올과 에스테르화 반응시켜 부틸부티레이트로 전환시키는 단계를 포함하는 발효 부티르산으로부터 바이오연료를 생산하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 부틸부티레이트를 수소와의 가수분해 반응을 통하여 부탄올로 전환시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 발효 부티르산으로부터 바이오연료를 생산하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 부티르산과 반응하는 부탄올은 제 2항의 부틸부티레이트를 수소와의 가수분해 반응을 통하여 생성된 부탄올을 재순환시킨 것임을 특징으로 하는 발효 부티르산으로부터 바이오연료를 생산하는 방법.

청구항 4

제 2항에 있어서, 상기 전환된 부탄올의 일부는 최종 생성물로 얻고, 나머지는 제1항의 분리된 부티르산과의 에스테르화 반응에 사용하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 발효 부티르산으로부터 바이오연료를 생산하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 발효과정은 부티르산 생산 균주가 고정화된 담체가 채워진 발효 반응기에 연속적으로 탄수화물 수용액을 투입하여 부티르산으로 발효시키는 것을 특징으로 하는 발효 부티르산으로부터 바이오연료를 생산하는 방법.

청구항 6

제2항에 있어서, 제1항의 발효과정에서 배출되는 바이오가스를 압력순환식 흡착공정에 투입하여 수소와 이산화탄소로 분리하는 단계; 분리된 수소를 상기 가수분해 반응에 공급하는 것을 특징으로 하는 발효 부티르산으로부터 바이오연료를 생산하는 방법.

청구항 7

제1항 또는 제5항에 있어서, 상기 발효과정의 생산 균주는 클로스트리디움 타이로부티리쿰 또는 클로스트리움 부티리쿰 또는 클로스트리디움 아세토부티리쿰 인 것을 특징으로 하는 발효 부티르산으로부터 바이오연료를 생산하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 트리알킬아민은 트리펜틸아민, 트리헥실아민, 트리옥틸아민 및 트리데실아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 발효 부티르산으로부터 바이오연료를 생산하는 방법.

청구항 9

제1항 또는 제4항에 있어서, 상기 부티르산의 에스테르화 반응은 1종 이상의 에스테르화 기능을 갖는 촉매의 존재하에, 80~300℃의 반응온도, 상압~20 기압의 반응압력, 0.1 ~ 5.0 h⁻¹의 공간속도 및 1 ~ 10 의 부탄올에 대한 부틸산의 몰비율 조건에서 진행되는 것을 특징으로 하는 발효 부티르산으로부터 바이오연료를 생산하는 방법.

방법.

청구항 10

제1항 또는 제9항에 있어서, 상기 부티르산의 에스테르화 반응은 90~200℃의 반응온도, 상압~10 기압의 반응압력, 0.3 ~ 2.0 h⁻¹의 공간속도 및 1.5 ~ 5의 부탄올에 대한 부틸산의 몰비율 조건에서 진행되는 것을 특징으로 하는 발효 부티르산으로부터 바이오연료를 생산하는 방법.

청구항 11

제1항 또는 제9항에 있어서, 상기 부티르산의 에스테르화에 사용되는 반응촉매는 균일계 또는 불균일계 촉매이며, 균일계 촉매로는 황산, 염산, 질산을 포함하며, 불균일계 촉매로는 이온교환수지, 제올라이트, 실리카알루미나, 알루미늄, 술폰화 탄소, 헤테로폴리산의 초강산을 포함한 고체산 촉매군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 발효 부티르산으로부터 바이오연료를 생산하는 방법.

청구항 12

제2항에 있어서, 상기 가수소분해 반응은 1종 이상의 금속 또는 금속 산화물이 지지체에 담지된 형태의 수소화 기능을 갖는 촉매의 존재하에, 120~300℃의 반응온도, 상압~100 기압의 반응압력, 0.1 ~ 5.0 h⁻¹의 공간속도 및 1 ~ 100의 수소에 대한 부틸부티레이트의 몰 비율 조건에서 진행되는 것을 특징으로 하는 발효 부티르산으로부터 바이오연료를 생산하는 방법.

청구항 13

제2항 또는 제12항에 있어서, 상기 가수소분해 반응은 150~250℃의 반응온도, 5 ~ 50 기압의 반응압력, 0.3 ~ 2.0 h⁻¹의 공간속도 및 10 ~ 50의 수소에 대한 부틸부티레이트의 몰비율 조건에서 진행되는 것을 특징으로 하는 발효 부티르산으로부터 바이오연료를 생산하는 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 금속 또는 금속 산화물은 구리, 아연, 크롬, 니켈, 코발트, 몰리브덴, 텅스텐 및 이들의 산화물, 백금, 팔라듐, 루테튬, 루비듐 및 이들의 산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 발효 부티르산으로부터 바이오연료를 생산하는 방법.

청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 바이오연료는 부탄올, 부틸부티레이트, 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 발효 부티르산으로부터 바이오연료를 생산하는 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

<1> 본 발명은 탄수화물 발효액에 포함된 부티르산을 부탄올 또는 부틸부티레이트로 전환하는 방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는, 탄수화물의 발효를 통한 부티르산 생성 과정에서 발생하는 가스로부터 바이오수소를 분리하고 불용성 용매를 사용하여 발효액 중의 부티르산을 추출한 다음, 에스테르화 반응을 통하여 부티르산으로부터 부틸부티레이트를 생산하고, 부틸부티레이트의 전부 또는 일부를 가수소분해하여 부탄올을 얻는 과정을 포함하는 화학적 전환 방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 최근 바이오에탄올 연료에 대한 많은 기술 개발 및 사업이 발표되고 있다. 그러나 휘발유의 배합재로서의 바이오에탄올의 가장 큰 문제점은 에탄올이 혼합된 휘발유에 수분이 유입되면, 혼합 휘발유에 수분이 흡수되면서 수분-에탄올 혼합물이 휘발유로부터 층 분리된다는 점이다.

<3> 이러한 에탄올과는 달리, 부탄올이 혼합된 휘발유는 수분이 유입되더라도 혼합 휘발유가 수분을 잘 흡수하지 않

으며, 따라서 부탄올의 이탈 현상도 일어나지 않는다. 따라서 부탄올 혼합 휘발유는, 에탄올 혼합 휘발유와는 달리, 저장, 운송, 공급계통 및 사용차량에서의 추가적인 시설보완을 필요로 하지 않는다.

<4> 그 외의 부탄올의 상대적인 장점은, 에탄올보다 증기압이 낮기 때문에 자동차 엔진에서의 베이퍼 록(vapor lock)이 발생할 확률이 낮다는 것이다. 또한 부탄올은 에탄올에 비하여 휘발유에 가까운 공연비(air to fuel ratio)를 갖기 때문에 엔진 성능에 영향을 주지 않는 범위에서 상대적으로 더 많은 양이 휘발유에 혼합될 수 있다.

<5> 다만, 부탄올은 하기 표 1에 나타나는 바와 같이, 옥탄가가 휘발유와 같은 수준 정도이므로, 에탄올, MTBE, ETBE와 같은 옥탄가 부스터(booster)로 사용되기는 어렵다는 단점을 함께 지닌다.

<6> [표 1]

항목	에탄올	부탄올	휘발유
물에 대한 용해성	혼화 가능	9.1cc/100cc	불용해
분자량 및 분자식	46 C ₂ H ₅ OH	74 C ₄ H ₉ OH	- C ₄ -C ₁₂
밀도 @20℃, g/cm ³	0.79	0.81	0.72
끓는점, ℃	78	117	32-210
인화점, ℃	12	35	-20
발열량, Kcal/L	5,075	6,404	7,700
증발열, Kcal/kg	200	142	86
현열, Kcal/kg ℃	0.62	0.56	0.5
공연비(Air to Fuel Ratio)	9.0	11.2	14.6
블렌딩 옥탄가(ROK)	120	90-100	91-99
MON (Motor Octan Number)	96	78	81-89
증기압@100F, psi	2	0.33	-

<7>
<8> 상기와 같은 여러 장점에도 불구하고 바이오부탄올이 연료로서 사용되고 있지 않은 근본적인 이유는 높은 생산 가격 때문이다.

<9> 부탄올은 에탄올에 비하여 유기체에 대한 독성이 더 강하기 때문에 발효액에서 충분히 높은 농도로 생산할 수가 없다. 또한 클로스트리디움 아세토부티리쿰(Clostridium acetobutyricum)을 이용한 전통적인 ABE(Acetone-Butanol-Etanol) 발효(도1 참조)의 경우에는, 아세톤-부탄올-에탄올의 생산성이 0.2g/hr-L로 매우 낮고 발효액 중의 부탄올의 최대 농도가 1.3% 정도에 불과하여, 생산량에 비하여 큰 용량의 발효반응기가 필요하게 되고, 특히 발효액으로부터 부탄올의 분리 및 농축에 필요한 에너지량이 매우 커서, 바이오부탄올의 생산가격이 바이오 에탄올과 비교하여 크게 높은 문제가 있다. 또한 부탄올 생산 균주가, 부탄올의 독성으로 인하여, 어느 시점에서 부탄올 생성 기능을 상실하게 되는 문제점도 가지고 있다.

<10> 최근 미국의 EEI사(Energy Environment Inc.)는 균주로서 클로스트리디움 타이로부티리쿰(Clostridium tyrobutyricum)을 사용하여 부티르산만을 생산하는 1단계와, 균주로 클로스트리디움 아세토부티리쿰(Clostridium acetobutyricum)을 사용하여 부탄올만을 선택적으로 생산하는 2단계로 이루어진 보다 효율적인 2 단계 발효공정(미국특허 제5,753,474호)을 발표한바 있다(도 1 참조). 여기에서는 섬유상 매트에 균주가 고정화된 발효반응기를 사용하여 생산성을 6 g/hr-L까지 늘릴 수 있지만, 여전히 발효액 중의 부탄올의 최대 농도는 2% 정도에 불과하다.

<11> 한편, 발효액에 함유된 바이오 부탄올을 증류하여 회수하는 경우, 도 2에 나타난 바와 같이, 부탄올 1 l를 분리하기 위해서는 5,000 kcal 이상의 에너지가 소요되게 되는데, 부탄올의 연소열이 1l 당 6,400 kcal임을 감안할 때, 이는 매우 비경제적이다. EEI사는 발효액 중에 낮은 농도로 존재하는 부탄올을 회수하는 방법으로 가스 스트리핑(gas stripping)을 제안하고 있지만, 통상적인 증류법과 비교하여 필요한 에너지 비용 측면에서 오히려 불리한 것으로 판단된다.

<12> 결국 바이오부탄올이, 바이오에탄올과 비교하여, 경제성을 얻기 위해서는 발효액 중의 부탄올 농도를 높이기 위한 부탄올 발효 균주의 개량과, 낮은 농도의 발효액으로부터 부탄올의 분리 비용을 크게 줄일 수 있는 분리기술의 개발이 모두 필요한 상황이다.

<13> 발효액으로부터 부탄올의 분리비용을 줄이기 위하여 제안된 방법 중의 하나는 액액추출법이다. 부탄올 추출계수가 우수한 특정 용제를 사용하여 발효액으로부터 부탄올을 회수한 후 용제와 부탄올의 비점차이를 이용하여 부탄올을 회수하고 용제를 재생하는 방법이 제안되고 있다.

- <14> 미국특허 제4,260,836호에서는 부탄올 추출계수가 우수한 플루로카본을 이용한 발효액으로부터의 액액추출 방법을 개시하고 있으며, 미국특허 제4,628,116호는 비닐브로마이드 액을 이용하여 발효액으로부터 부탄올 및 부틸산을 액액추출하는 방법에 대해 제시하였다.
- <15> 한편, In Situ Extractive Fermentation of Acetone and Butanol(Biotech. and Bioeng., Vol.31, P.135-143, 1988)에서는 올레일알코올을 이용한 부탄올의 액액추출 방법이 제시되고 있다.
- <16> 하지만, 상기 액액추출 방법들은 상업적으로 사용되지 않고 있는 상태인데, 이는 발효액에 포함된 낮은 농도의 바이오 부탄올을 용매로 추출하는 것이 여전히 비효율적이기 때문으로 생각된다.
- <17> 즉, 발효액 중의 부탄올의 농도가 매우 낮기 때문에(2% 미만), 상기와 같은 추출방법을 사용한다고 하더라도, 분리정제하기 위한 비용이 과다하고, 부탄올 생산 균주가 부탄올 생성기능을 상실하는 문제가 여전히 존재한다는 것이다. 이러한 문제의 해결을 위해서는 부탄올 생산 균주의 개량이 필요하나, 지금까지의 균주 발전 속도를 고려할 때, 단기간 내에 획기적인 개선을 기대하기는 어려운 실정이다.
- <18> Extractive Fermentation for Buryric Acid Production from Glucose by Clostridium tyrobutylicum(Biotech. and Bioeng., Vol.82, No.1, P.93-102, Apr. 2003)에 따르면, 도 3에 나타난 바와 같이, 섬유상-베드 반응기에서 배출되는 발효액은 할로우 파이버 멤브레인(hollow fiber membrane) 추출탑으로 보내어지고, 추출탑에서는 물에 녹지 않는 트리알킬아민인 Alamine 336이 추출제로 사용되는데, 이때 부티르산은 트리알킬아민과 결합하여 트리알킬암모늄 부티레이트로 전환되어 추출되게 된다. 이러한 추출방식을 반응추출(reactive extraction)이라고 한다. 트리알킬암모늄 부티레이트는 수산화나트륨을 추출제로 사용하는 또 다른 할로우 파이버 추출장치로 보내지는데, 여기에서 트리알킬아민이 재생되고 높은 농도의 소듐 부티레이트 수용액이 얻어진다. 얻어진 소듐 부티레이트 수용액에 염산을 가하면, 부티르산 수용액을 얻을 수 있다. 이러한 방식을 이용하면, 높은 순도의 부티르산을 얻을 수는 있으나, 부티르산 1 mol을 생산하기 위해 가성소다 1 mol과 염산 1 mol이 소모되는 단점이 있다.
- <19> 미국특허 제4,405,717에서는 발효액에 포함된 칼슘 아세테이트를 트리알킬아민 카보네이트로 처리하면 트리알킬암모늄 아세테이트와 칼슘 카보네이트가 생성되고, 이로부터 트리알킬암모늄 아세테이트를 추출한 후, 열을 가하여 아세트산과 트리알킬아민으로 분해하여 회수하는 방법을 제시하고 있다.
- <20> 한편, 화학 반응을 이용하여 카르복시산을 해당 알코올로 전환하는 수소화반응은 석유화학분야에서 이미 잘 알려진 기술이다.
- <21> 그러나 부티르산을 직접 수소화하여 부탄올을 생산하는 반응은 수십 기압 이상의 고압 등 가혹한 반응조건을 필요로 하고 촉매가 빨리 비활성화되어 촉매수명을 충분히 확보하기가 어려운 단점이 있다. 따라서 좀 더 온화한 반응조건에서 높은 수율을 유지하면서 충분한 촉매수명을 확보하기 위해서, 1단계로 부티르산을 에스테르화 반응하여 부틸부티레이트로 전환한 후, 2단계로 부틸부티레이트를 가수소분해 반응하여 부탄올을 생성하는 방법을 검토하고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <22> 본 발명은 상기와 같은 선행기술의 문제점을 해결하고자 안출된 것으로서, 부티르산 추출법 및 부탄올로의 화학적인 전환 방법을 결합시킴으로써, 차세대 바이오 연료인 바이오부탄올 및 부틸부티레이트를 효율적이고 경제적으로 생산하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결수단

- <23> 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명의 일 구현예는 탄수화물의 발효과정을 통해서 생산된 부티르산이 포함된 발효액을 액액추출탑에 공급하고, 트리알킬아민을 추출용매로 사용하여 상기 부티르산을 트리알킬암모늄 부티레이트의 형태로 추출하는 단계; 상기 추출된 트리알킬암모늄 부티레이트를 증류탑에 투입하여 부티르산과 트리알킬아민으로 각각 분리하는 단계; 및 상기 증류탑으로부터 분리된 트리알킬아민은 상기 액액추출탑에 추출용매로서 공급하고, 상기 증류탑으로부터 분리된 부티르산은 부탄올과 에스테르화 반응시켜 부틸부티레이트로 전환시키는 단계를 포함한다.
- <24> 본 발명의 일구현예는 상기 부틸부티레이트를 수소와의 가수소분해 반응을 통하여 부탄올로 전환시키는 단계를

더 포함한다.

- <25> 본 발명의 일구현에는 상기 부티르산과 반응하는 부탄올은 제 2항의 부틸부티레이트를 수소와의 가수소분해 반응을 통하여 생성된 부탄올을 재순환시킨 것이다.
- <26> 본 발명의 일구현에는 상기 전환된 부탄올의 일부는 최종 생성물로 얻고, 나머지는 제1항의 분리된 부티르산과의 에스테르화 반응에 사용하는 단계를 포함한다.
- <27> 본 발명의 일구현에는 상기 발효과정은 부티르산 생산 균주가 고정화된 담체가 채워진 발효 반응기에 연속적으로 탄수화물 수용액을 투입하여 부티르산으로 발효시킨다.
- <28> 본 발명의 일구현에는 상기 발효과정의 생산 균주는 클로스트리디움 타이로부티리쿰 또는 클로스트리움 부티리쿰 또는 클로스트리디움 아세토부티리쿰이다.
- <29> 본 발명의 일구현에는 제1항의 발효과정에서 배출되는 바이오가스를 압력순환식 흡착공정에 투입하여 수소와 이산화탄소로 분리하는 단계; 분리된 수소를 상기 가수소분해 반응에 공급한다.
- <30> 본 발명의 일구현에는 상기 압력순환식 흡착공정은 실리카, 알루미늄, 탄소계 흡착제를 이용한 수분 제거 전처리 흡착탑과 제올라이트 A, X, Y계 또는 탄소계 흡착제의 단독 또는 2종 이상을 다단으로 충전한 2개 이상의 흡착탑으로 구성된다.
- <31> 본 발명의 일구현에는 상기 트리알킬아민은 트리펜틸아민, 트리헥실아민, 트리옥틸아민 및 트리데실아민으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- <32> 본 발명의 일구현에는, 상기 부티르산의 에스테르화 반응은 1종 이상의 에스테르화 기능을 갖는 촉매의 존재하에, 80~300℃의 반응온도, 상압~20 기압의 반응압력, 0.1 ~ 5.0 h⁻¹의 공간속도 및 1 ~ 10의 부탄올에 대한 부틸산의 몰비율 조건에서 진행된다.
- <33> 본 발명의 일구현에는 상기 부티르산의 에스테르화 반응은 90~200℃의 반응온도, 상압~10 기압의 반응압력, 0.3 ~ 2.0 h⁻¹의 공간속도 및 1.5 ~ 5의 부탄올에 대한 부틸산의 몰비율 조건에서 진행된다.
- <34> 본 발명의 일구현에는, 상기 부티르산의 에스테르화에 사용되는 반응촉매는 균일계 또는 불균일계 촉매이며, 균일계 촉매로는 황산, 염산, 질산을 포함하며, 불균일계 촉매로는 이온교환수지, 제올라이트, 실리카알루미늄, 알루미늄, 숄폰화 탄소, 헤테로폴리산의 초강산을 포함한 고체산 촉매군으로부터 선택된다.
- <35> 본 발명의 일구현에는, 상기 가수소분해 반응은 1종 이상의 금속 또는 금속 산화물이 지지체에 담지된 형태의 수소화 기능을 갖는 촉매의 존재하에, 120~300℃의 반응온도, 상압~100 기압의 반응압력, 0.1 ~ 5.0 h⁻¹의 공간속도 및 1 ~ 100의 수소에 대한 부틸부티레이트의 몰 비율 조건에서 진행된다.
- <36> 본 발명의 일구현에는, 상기 가수소분해 반응은 150~250℃의 반응온도, 5 ~ 50 기압의 반응압력, 0.3 ~ 2.0 h⁻¹의 공간속도 및 10 ~ 50의 수소에 대한 부틸부티레이트의 몰비율 조건에서 진행된다.
- <37> 본 발명의 일구현에는 상기 금속 또는 금속 산화물은 구리, 아연, 크롬, 니켈, 코발트, 몰리브덴, 텅스텐 및 이들의 산화물, 백금, 팔라듐, 루테튬, 루비듐 및 이들의 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- <38> 본 발명의 일구현에는, 상기 바이오연료는 부탄올, 부틸부티레이트, 또는 이들의 혼합물이다.
- <39> 기타 본 발명의 구현예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

효 과

- <40> 본 발명에 따르면, 부티르산 추출 단계 및 부탄올로의 화학적 전환 단계를 효과적으로 결합시킴으로써, 차세대 바이오 연료인 바이오부탄올을 효율적이고 경제적으로 생산할 수 있으며, 기존의 바이오디젤(지방산 메틸 에스테르)에 비하여 산화안정도가 월등하여 새로운 바이오연료로서의 가치를 갖는 부틸부티레이트를 함께 생산할 수 있는 효과를 갖는다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <41> 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

- <42> 본 발명에 따른 발효액에 포함된 부티르산을 바이오연료로 전환하는 방법에 관한 것으로서, 본 발명에 있어서 바이오연료라고 하는 것은 바이오부탄올, 부틸부티레이트 또는 바이오 부탄올과 부틸부티레이트의 혼합물을 의미한다.
- <43> 본 발명의 부탄올의 제조단계는 도 4 내지 도 6에 나타난 바와 같이, 크게 추출발효 단계, 에스테르화 단계 및 가수소분해 단계로 구성되며, 이 중 추출발효 단계는 발효 단계, 반응추출 단계, 분해/증류 단계를 포함한다. 본 발명은 발효과정에서 생성된 수소가스를 가수소분해 단계에 활용하는 한편, 가수소분해 과정에서 얻어진 부탄올의 일부를 에스테르화에 사용함으로써 제조공정의 효율을 극대화하는 것을 특징으로 한다.
- <44> 본 발명은, 부티르산 생산을 위한 균주가 고정된 담체로 발효 반응기를 채우고, 여기에 연속적으로 탄수화물 수용액을 투입하여 부티르산으로 발효시키는 단계를 포함한다.
- <45> 본 발명에서 부티르산 발효에 사용되는 탄수화물로는 글루코스 또는 사탕수수즙(Sugarcane Juice)가 사용되는 것이 바람직하지만, 목질계 바이오매스를 가수분해하여 얻어지는 오탄당 및 육탄당으로 구성된 혼합당의 사용도 충분히 가능하다.
- <46> 탄수화물 수용액을 발효시켜 부티르산 생산을 위한 균주로는 클로스트리디움 타이로부티리쿰(Clostridium tyrobutylicum) 또는 클로스트리디움 부티리쿰(Clostridium butylicum), 또는 클로스트리디움 아세토부티리쿰(Clostridium acetobutyricum)이 사용되는 것이 바람직하다.
- <47> 부티르산 생산을 위한 균주는 담체에 고정된 형태로 반응기 내에 위치하는데, 균주의 고정을 위한 담체로는 고정의 안정성을 고려하여 폴리우레탄 등으로 이루어진 다공성 고분자 담체를 사용하는 것이 바람직하다.
- <48> 클로스트리디움 타이로부티리쿰과 같은 균주에 의하여 탄수화물을 발효시키는 경우에는, 부티르산뿐만 아니라 이산화탄소 및 수소 가스와 같은 바이오 가스가 함께 생성된다. 부티르산 발효 과정에서 생성되는 바이오 가스는 수소와 이산화 탄소가 약 1:1의 부피비로 구성되는 조성을 가지며, 발효 온도인 30℃에서의 포화수증기압에 해당하는 수분이 약 30 g/m³ 포함된다.
- <49> 발효 반응기로부터의 바이오가스는 압력순환식 흡착공정에 투입되어 수소와 이산화탄소로 분리되게 되는데, 필요에 따라, 압력순환식 흡착공정의 전단에 수분을 제거하기 위한 수분 제거 전처리 흡착탑(water trap)을 설치함으로써 포함되어 있는 수분을 일차적으로 제거하는 공정을 더 부가할 수 있다.
- <50> 수소와 이산화탄소는 흡착과 막분리 모두에서 분리가 용이한 기체 혼합물이나, 대규모의 막모듈을 요구하는 막분리 공정에 비하여 투자비를 절감할 수 있는 압력순환식 흡착공정(Pressure swing adsorption)이 비용 측면에서 유리하다.
- <51> 본 발명에 사용되는 바람직한 압력순환식 흡착공정은 도 9에 나타난 바와 같다. 본 발명에 따른 방법에 있어서의 압력순환식 흡착공정은, 실리카, 알루미늄, 탄소계 흡착제를 이용한 수분 제거 전처리 흡착탑과 제올라이트 A, X, Y계 또는 탄소계 흡착제의 단독 또는 2종 이상을 다단으로 충전한 2개 이상의 흡착탑으로 구성되며, 흡착 압력은 2~15 기압, 바람직하게는 5~12 기압으로 운전되고, 탈착 압력은 상압이며, 상온에서 운전되는 것이 바람직하다.
- <52> 본 발명에 있어서, 수소/이산화탄소/수분 기체 혼합물의 흡착 분리를 위한 압력순환식 흡착공정은 10 기압 정도의 압력으로 운전되는데, 이때 얻어지는 10 기압의 수소는 별도의 가압 없이 후술될 가수소분해 반응에 그대로 사용될 수 있다.
- <53> 한편, 발효를 통하여 생성된 부티르산이 포함된 발효액은 부티르산의 분리를 위하여 액액추출탑에 보내어지게 되고, 액액추출탑에는 물에 불용성이 트리알킬아민이 추출용매로서 사용되게 되며, 부티르산은 트리알킬아민과 결합하여 트리알킬암모늄 부티레이트로 전환되어 추출되게 된다.
- <54> 추출용매로 사용되는 트리알킬아민은 물에 불용성인 것으로서, 트리펜틸아민, 트리헥실아민, 트리옥틸아민, 트리데실아민 등을 추출용매로서 사용할 수 있다. 모노-아민이나 디-아민은 추출 및 회수 과정에서 아미드가 생성될 수 있기 때문에 본 발명에 따른 방법에는 사용하지 않는 것이 바람직하다.
- <55> 액액추출탑을 통과한 추출액은 추출용매인 트리알킬아민과 부티르산이 전환된 트리알킬암모늄 부티레이트가 혼합된 형태로 이루어지며, 이후 증류탑에 투입되면 트리알킬암모늄 부티레이트가 부티르산과 트리알킬아민으로 각각 분해되어 증류탑 상단으로 부티르산이 얻어지고, 증류탑 하단으로는 트리알킬아민이 회수된다. 증류탑의 운전온도는 추출용매로 사용되는 트리알킬아민의 종류에 따라 다소 차이가 있으나, 트리펜틸아민을 추출용매로

사용하여 생성되는 트리펜틸암모늄 부티레이트의 경우, 90~100℃ 온도에서 분해가 시작된다. 이때 증류탑의 하단으로부터 회수된 트리알킬아민은 앞서 언급된 부티르산의 액액추출을 위한 추출용매로서 액액추출탑에 공급되어 재사용된다.

- <56> 한편, 부티르산의 액액추출시, 분리효율을 높이기 위하여 트리알킬아민을 다이이소프로필 케톤 등과 같은 코솔벤트(Co-solvent)와 혼합한 추출용매를 사용할 수 있다.
- <57> 증류탑 상단으로부터 분리된 부티르산을 직접 수소화하여 부탄올을 생산하는 반응은 수십 기압 이상의 고압 등 가혹한 반응조건을 필요로 하고 촉매가 빨리 비활성화되어 촉매수명을 충분히 확보하기가 어려운 단점이 있다. 따라서 본 발명에서는 좀 더 온화한 반응조건에서 높은 수율을 유지하면서 충분한 촉매수명을 확보하기 위해서, 1단계로 부티르산을 에스테르화 반응하여 부틸부티레이트로 전환한 후, 2단계로 부틸부티레이트를 가수소분해 반응하여 부탄올을 생성하는 방법을 적용하였다.
- <58> 증류탑 상단으로부터 분리된 부티르산은 부탄올과 함께 에스테르화 반응기에 도입되어 부틸부티레이트로 전환되는데, 이때 에스테르화 반응에 사용되는 부탄올은 후술될 가수소분해 반응에 의하여 생산된 부탄올 중 일부일 수 있다.이다.
- <59> 상기 에스테르화 반응은 하나 또는 2종 이상의 에스테르화 기능을 갖는 촉매의 존재하에, 80~300℃의 반응온도, 상압~20 기압의 반응압력, 0.1 ~ 5.0 h⁻¹의 공간속도 및 1 ~ 10의 부탄올 대 부틸산의 몰비 조건에서 진행될 수 있으며, 바람직하게는 90~200℃의 반응온도, 상압~10 기압의 반응압력, 0.3 ~ 2.0 h⁻¹의 공간속도 및 1.5 ~ 5의 부탄올 대 부틸산의 몰비 조건에서 진행된다.
- <60> 80℃ 반응온도보다 낮으면 촉매활성이 낮아서 전환율이 감소하고, 300℃ 반응온도보다 높으면 부산물생성이 증가하여 선택율이 낮아진다. 반응압력은 가능한 한 낮게 유지하여 반응물의 일부가 기화하여 기액공존상태로 촉매상에서 반응하는 것이 열역학적인 평형전환율을 높일 수 있어 바람직하다.
- <61> 공간속도가 낮을수록 전환율은 높아지고 선택율은 낮아지지만 반응기 크기를 줄이거나 생산성을 향상시키기 위해서는 가능한 한 공간속도를 높일 필요가 있다. 에스테르화 반응은 부탄올과 부티르산이 1대 1몰의 비율로 반응하여 1몰의 부틸부티레이트와 1몰의 물이 생성되는 반응이지만 부티르산의 전환율을 높이기 위해서는 부탄올을 과량으로 공급해야 한다. 부탄올과 부티르산의 비율이 양론비에 가까워질수록 부티르산의 전환율은 70~80% 정도로 낮으며, 부탄올과 부티르산의 비율이 2 몰비 이상일 경우에는 95%이상의 전환율을 얻을 수 있으나 너무 높아지면 부산물의 생성이 증가하여 선택율이 저하되는 경향이 있다.
- <62> 반응온도에서 반응물의 일부가 기화되기 시작하여 기액 공존상태에서 반응이 일어나기 때문에 채널링현상을 방지하고 촉매와의 접촉을 좋게 하기 위하여 원료는 반응기 하단에서 상단으로 공급하였다. 그러나 반응물의 채널링현상을 방지하고 반응물이 촉매층과 골고루 접촉하여 촉매활성에 차이가 없도록 장치를 보완하면 반드시 하단에서 상단으로 공급해야하는 것은 아니다.
- <63> 상기 에스테르화 반응촉매는 균일계 또는 불균일계 촉매를 사용할 수 있다. 균일계 촉매로는 황산, 염산, 질산의 균일계 산촉매를 이용할 수 있고, 불균일계 촉매로는 이온교환수지, 제올라이트, 실리카알루미나, 알루미늄, 술폰화 탄소, 헥세로폴리산 등의 초강산을 포함한 고체산 촉매 군으로부터 선택된 촉매를 사용할 수 있다.
- <64> 에스테르화 반응을 통하여 생성된 부틸부티레이트 중 일부는 최종 생성물로 배출되고, 나머지는 이후의 가수소분해 반응기에 공급될 수 있다.
- <65> 하기의 표 2에 나타난 바와 같이, 부틸부티레이트의 옥탄가는 부탄올과 같은 수준이므로, 부틸부티레이트는 부탄올과 함께 양질의 휘발유용 바이오 연료로 활용될 수 있다. 또한 부틸부티레이트의 세탄가는 30 정도이고, 인화점도 경유 규격을 충족하므로, 새로운 바이오디젤로 활용될 것이 기대된다.

<66> [표 2]

항목	부탄올	부틸부티레이트	대두 바이오디젤
물에 대한 용해성	9.1cc/100cc	불용해	불용해
분자량 및 분자식	74 C ₄ H ₉ OH	144 C ₃ H ₇ COOC ₄ H ₉	RCOOCH ₃
밀도 @20℃, g/cm ³	0.81	0.8692	0.87-0.89
끓는점, ℃	117	165	340-380
인화점, ℃	35	49	180-185
발열량, Kcal/L	6,404	6,350	8,300
블렌딩 옥탄가	95~100	95~100	-
블렌딩 세탄가	0	25~30	40~45

- <67>
- <68> 한편, 부티르산 발효로부터 얻어지는 수소 가스의 발생량이 충분하지 않을 경우에는, 에스테르화 반응에서 얻어지는 부틸부티레이트의 일부를 가수소분해 반응기에 투입하지 않고, 최종 생성물로 배출할 수 있으며, 이 경우, 수소 소모량을 최대 50%까지 줄일 수 있다.
- <69> 배출되는 부틸부티레이트의 최종 생성물을 제외한 나머지 부틸부티레이트는 이후 가수소분해 반응기에 공급될 수 있고, 가수소분해 반응을 통하여 부탄올로 전환될 수 있다.
- <70> 가수소분해 반응에 필요한 수소 가스는 앞서 언급된 발효과정에서 생성된 가스로부터 압력순환식 흡착공정에 의해 분리된 수소를 사용하는 것이 바람직하다.
- <71> 가수소분해 반응기 내에서의 가수소분해 반응은 하나 또는 2종 이상의 금속 또는 금속 산화물이 지지체에 담지된 형태의 수소화 기능을 갖는 촉매를 이용하는 반응이다. 촉매에 담지되는 바람직한 금속 또는 금속 산화물로는 구리, 아연, 크롬, 니켈, 코발트, 몰리브덴 또는 이들의 산화물, 백금, 팔라듐, 로듐, 루테튬 등의 귀금속 또는 이들의 산화물이다.
- <72> 가수소분해 반응은 120~300℃의 반응온도, 상압~100 기압의 반응압력, 보다 바람직하게는 150~250℃의 반응온도 및 5~50 기압의 반응압력에서 진행되는 것이 바람직하다. 일반적으로 수소화반응이나 가수소분해반응은 반응온도가 증가함에 따라 반응물의 전환율이 증가하고 원하는 생성물에 대한 선택율이 감소하며, 반응압력이 증가함에 따라 전환율이 증가하는 경향이 있다.
- <73> 또한, 반응온도, 반응압력, 반응물과 촉매와의 접촉효율을 예측할 수 있는 공간속도, 그리고 두 가지 이상의 반응물을 사용할 경우 반응물간의 비율에 따라 반응물의 전환율 및 원하는 생성물에 대한 선택율이 영향을 받기 때문에 이러한 변수의 영향을 고려하여 따라서 반응조건을 최적화해야 한다.
- <74> 반응온도영역에서 반응물의 일부가 기화되고 수소가스가 원료로서 같이 공급되어 기액 공존상태에서 반응이 일어나기 때문에 채널링현상을 방지하고 촉매와의 접촉을 좋게하기 위하여 원료는 반응기 하단에서 상단으로 공급하였다. 그러나 반응물의 채널링 현상을 방지하고 반응물이 촉매층과 골고루 접촉하여 촉매활성에 차이가 없도록 장치를 보완하면 반드시 하단에서 상단으로 공급해야하는 것은 아니다.
- <75> 가수소분해 반응을 통하여 생성된 부탄올 중 일부는 최종 생성물로서 배출되고, 나머지는 상술된 에스테르화 반응에 사용된다.
- <76> 최종 생성물로서 얻어진 부탄올 및 부틸부티레이트는 각각 또는 부탄올과 부틸부티레이트의 혼합물의 형태로 휘발유 등에 배합되어 사용될 수 있다.
- <77> 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명의 범주가 이에 한정되는 것은 아니다.
- <78> 실시예 1 : 고정화된 균주가 충전된 관형 발효장치에서의 부티르산 연속 생산
- <79> 글루코스를 탄소원으로 하고 클로스트리디움 타이로부티리쿰(Clostridium tyrobutylicum)을 이용하여 부티르산을 생산하기 위한 혐기 반응기를 basal 배지를 사용하여 37℃에서 운전하였다.
- <80> 클로스트리디움 타이로부티리쿰의 고농도화 배양을 위해, 다공성 고분자 담체로 채워진 충전탑형 혐기 반응기가 사용되었다. 반응기의 전체 부피는 2.5 L이고, 충전된 담체의 부피는 1.2 L였다.
- <81> 고분자 담체로는 폴리우레탄이 주성분인 스폰지 형태의 정육각형 다공성 고분자체를 사용하였고, 글루코스 농도를 20 g/L로 연속 주입하면서 부티르산 생산 농도를 측정하였다.

<82> 클로스트리디움 타이로부티리쿰을 반응기에 접종한 후, 5일이 경과하면서 부티르산의 농도가 8~9 g/L로 증가되었다. 부티르산 수율은 0.43 g부티르산/g 글루코스였으며 부티르산의 생산속도는 6.7~7.3 g/L-h였다.

<83> 다공성 고분자 담체에 고정화되어 있는 클로스트리디움 타이로부티리쿰의 농도는 70 g/L 이상이었으며, 20일 이상의 연속운전에도 미생물의 탈착이 발견되지 않아 다공성 고분자 담체에 안정적으로 클로스트리디움 타이로부티리쿰이 고정화되었음을 확인할 수 있었고, 부티르산은 8 g/L 이상의 농도로 안정되게 생산되었다.

<84> 실시예 2 : 부티르산 추출 및 증류

<85> 500 cc 실린더에 물 200 g, 부티르산 44 g, 그리고 트리펜틸아민 150 g을 넣고 충분히 흔들어 준 후, 완벽하게 층 분리가 이루어진 후 물 층에 포함된 부티르산의 함량을 분석하였는데, 물 층에 포함된 부티르산의 농도는 0.2%에 불과하였다. 따라서 투입된 부티르산의 99% 이상이 트리펜틸아민 층으로 이동하였으며, 이들의 대부분은 트리펜틸아민과 결합하여 트리펜틸암모늄 부티레이트의 형태로 전환된 것이 확인되었다.

<86> 상기 실린더로부터 트리펜틸암모늄 부티레이트 층을 175 g 회수하여, 도 7에 나타난 바와 같이, 배치반응기에 넣고 교반하였다. 반응기 압력은 30 torr로 유지한 상태에서, 반응기 내부온도는 80℃ 에서 시작하여 10℃ 간격으로 서서히 상승시켰다.

<87> 반응기 내부 온도가 90℃에 도달하는 시점부터, 부티르산 증기가 응축기에 유입되는 것이 관찰되어, 반응기 내부 온도를 100℃에서 고정하였다.

<88> 응축기에 유입되는 부티르산 증기가 더 이상 관찰되지 않는 시점에 반응기 운전을 중지한 후, 리시버부터 부티르산 35 g을 회수하였다.

<89> 실시예 3 : 부탄올과 부티르산의 에스테르화 반응 I

<90> 강산성 이온교환 수지축매인 다우사의 DOWEX 50WX8-400, 6 cc를 내경 10 mm의 연속 관형 반응기에 채우고, 질소 가스를 흘려보내면서 반응온도인 100℃까지 승온한다. 부탄올과 부티르산의 몰비를 2대 1로 혼합한 원료를 6 cc/h의 속도로 공급한다. 반응온도에서 반응물의 일부가 기화되기 시작하여 기액공존상태에서 반응이 일어나기 때문에 채널링현상을 방지하고 촉매와의 접촉을 좋게하기 위하여 원료는 반응기 하단에서 상단으로 공급하였다. 원하는 반응온도에서 원료를 공급한 4시간 후 생성물을 버린 다음 6시간 간격으로 4회 샘플링하였다. 생성물은 폴리에틸렌글리콜 컬럼(HP-INNOWax column, 50 m×0.2 mm, 0.4 mm)과 불꽃 이온 검출기(Flame Ionization Detector, FID)가 부착된 기체크로마토그래피 [Hewlett Packard Co., HP5890 series]를 사용하여 분석하였다. 전환율 및 선택율은 분석결과의 평균값을 취하였다. 반응온도를 110℃, 120℃, 130℃로 승온하여 동일한 방법으로 테스트하여 반응온도 영향을 조사하였으며 그 결과를 표3에 정리하였다.

<91> [표 3] DOWEX 50WX8-400축매를 이용한 부티르산의 에스테르화 반응 결과

축매층 온도(℃)	100	110	120
부티르산의 전환율(%)	97.3	98.3	98.2
부틸부티레이트에 대한 선택도(%)	99.4	97.0	93.3
부틸부티레이트의 수율(%)	96.7	95.3	91.7

<92>

<93> 실시예 4~6 : 부탄올과 부티르산의 에스테르화 반응 II

<94> 강산성 이온교환 수지축매를 다우사의 DOWEX 50WX2-400, 롬앤하스사의 Amberlyst 70과 Amberlyst 121 wet를 사용한 것 이외에는 실시예 3과 동일한 방법으로 축매별 영향을 조사하였으며, 그 결과를 표 4~표 6에 정리하였다. 대부분의 축매상에서 반응온도가 증가함에 따라 부티르산의 전환율이 증가하지만, 디부틸에테르 등의 부산물 생성이 증가하여 부틸부티레이트의 선택율은 감소함을 알 수 있다.

<95> DOWEX 50WX8-400과 Amberlyst 70 축매는 반응온도 100 ~ 110℃, DOWEX 50WX2-400과 Amberlyst 121 축매는 반응온도 110 ~ 120℃에서 95~95% 정도의 최대 수율로 부틸부티레이트를 생산함을 알 수 있다.

<96> [표 4] DOWEX 50WX2-400촉매를 이용한 부티르산의 에스테르화 반응 결과

촉매층 온도(℃)	100	110	120
부티르산의 전환율(%)	92.8	96.3	97.5
부틸부티레이트에 대한 선택도(%)	98.6	99.2	98.9
부틸부티레이트의 수율(%)	91.4	95.5	96.4

<97>

<98> [표 5] Amberlyst 70 촉매를 이용한 부티르산의 에스테르화 반응 결과

촉매층 온도(℃)	100	110	120
부티르산의 전환율(%)	95.7	98.2	98.3
부틸부티레이트에 대한 선택도(%)	99.4	98.0	95.4
부틸부티레이트의 수율(%)	95.1	96.2	93.8

<99>

<100> [표 6] Amberlyst 121 촉매를 이용한 부티르산의 에스테르화 반응 결과

촉매층 온도(℃)	100	110	120
부티르산의 전환율(%)	93.8	96.2	97.2
부틸부티레이트에 대한 선택도(%)	99.3	99.1	97.5
부틸부티레이트의 수율(%)	93.2	95.3	94.8

<101>

<102> 실시예 7-8 : 부탄올과 부티르산의 에스테르화 반응 III

<103> 강산성 이온교환 수지촉매를 다우사의 DOWEX 50WX8-400과 롬앤하스사의 Amberlyst 70 촉매를 사용하고 공간속도는 0.5 h⁻¹, 부탄올과 부티르산의 비율을 3몰비로 한 것 이외에는 실시예 3과 동일한 방법으로 촉매별 영향을 조사하였으며, 그 결과를 표 7 및 표 8에 정리하였다.

<104> [표 7] DOWEX 50WX8-400촉매를 이용한 부티르산의 에스테르화 반응 결과

촉매층 온도(℃)	100	110	120
부티르산의 전환율(%)	97.8	98.4	98.8
부틸부티레이트에 대한 선택도(%)	98.7	97.6	90.5
부틸부티레이트의 수율(%)	96.6	96.0	89.5

<105>

<106> [표 8] Amberlyst 70 촉매를 이용한 부티르산의 에스테르화 반응 결과

촉매층 온도(℃)	100	110	120
부티르산의 전환율(%)	97.2	98.3	99.3
부틸부티레이트에 대한 선택도(%)	98.1	98.5	97.0
부틸부티레이트의 수율(%)	95.3	96.8	96.3

<107>

<108> 실시예 9 : 부탄올과 부티르산의 에스테르화 반응 IV

<109> 강산성 이온교환 수지촉매를 롬앤하스사의 Amberlyst 70를 사용하여 반응온도 110℃에서 가수분해한 것 이외에는 실시예 3과 동일한 방법으로 촉매의 장기내구성을 평가하였으며, 그 결과를 표 9에 정리하였다. 1개월 동안의 연속반응 중에서도 부틸산의 전환율은 99% 이상, 부틸부티레이트의 선택도는 97% 이상을 유지하고 있음을 알 수 있다. 반응 전후 촉매의 표면을 전자현미경으로 분석해 보았을 때 반응 후의 촉매표면에 어떤 이물질 등이 부착되지 않고 깨끗함을 확인할 수 있었기 때문에, 촉매의 활성이 훨씬 더 장기간 유지될 수 있을 것이라고 판단된다.

<110> [표 9] 부티르산의 에스테르화 반응에 대한 Amberlyst 70촉매의 내구성 평가 결과

반응시간(일)	2	10	20	30
부티르산의 전환율(%)	99.2	98.9	99.5	99.7
부틸부티레이트에 대한 선택도(%)	96.0	98.1	98.3	97.5
부틸부티레이트의 수율(%)	95.2	97.0	97.8	97.2

<111>
<112> 실시예 10 : 발효 부산물인 수소혼합기체로부터 수소 회수

<113> 수소와 이산화탄소가 1:1의 몰 비율로 혼합된 가스를 도 8과 같이 제올라이트 흡착제가 충전된 2개의 흡착탑으로 구성된 압력순환식 흡착장치를 이용하여 분리하였다.

<114> 압력순환식 흡착장치의 운전온도는 30℃였고, 운전압력은 흡착 단계에는 10 기압, 탈착 단계에는 상압으로 운전하였으며, 2탑 압력순환식 흡착공정의 구체적인 탑운전 방법은 도 9에 나타난 바와 같다.

<115> 도 9에 나타난 2탑 압력순환식 흡착장치의 운전방법을 통하여, 순도 99.9% 이상의 수소를 얻을 수 있었으며, 총 회수율은 83%였다.

<116> 도 9는 2개의 흡착탑을 8단계로 순차적으로 운전하여 수소를 분리하는 방법을 나타내는데, 여기에서 "Vent"는 이산화탄소 스트림을 나타내고 "Product"는 수소 스트림을 나타낸다.

<117> 실시예 11 : 부틸부티레이트의 가수소분해 반응 I

<118> 수성가스 전환반응용 상용촉매(구리아연산화물/감마 알루미나, CuO : 51 중량%, ZnO : 31 중량%, 알루미나 : 나머지)를 질산팔라듐 용액에 Incipient Wetness방법으로 함침하였고, 이후 80도에서 12시간 건조, 400도에서 4시간 소성하여 촉매를 제조하였다. 이때 사용된 질산팔라듐의 양은 제조 완료된 촉매에서 팔라듐 함량이 1.0 중량%가 되도록 정량되었다. 제조된 촉매 12.0 cc를 내경 10 mm의 연속 관형 반응기에 채우고, 5 부피%의 수소와 질소 혼합가스로 230℃에서 3 시간, 20 부피%의 수소와 질소 혼합가스로 230℃에서 2시간 동안 환원 처리한다. 부틸부티레이트를 3.6 cc/h, 수소를 14.6 L/h로 공급하여, 공간속도는 0.3h⁻¹, 수소 대 부틸부티레이트의 비율은 30 몰비로 하고, 촉매층의 온도는 150℃, 반응기 후단의 압력은 10 기압이 유지되도록 하였다.

<119> 촉매층의 온도가 정상상태에 도달한 후, 액체생성물을 6시간 간격으로 4회 채취하였고, 생성물은 폴리에틸렌글리콜 컬럼(HP-INNOWax column, 50 m×0.2 mm, 0.4 mm)과 불꽃 이온 검출기(Flame Ionization Detector, FID)가 부착된 기체크로마토그래피 [Hewlett Packard Co., HP5890 series]를 사용하여 분석하였다. 전환율 및 선택율에 대한 분석결과의 평균값을 하기 표 6에 나타내었다.

<120> 촉매층의 온도를 175℃ 또는 200℃로 변경하여 상기와 동일한 실험을 실시하였으며, 그 결과를 하기 표 10에 정리하였다. 반응온도가 높아질수록 부틸부티레이트의 전환율은 증가하고 선택율은 감소하는 경향을 보였다.

<121> [표 10] 부틸부티레이트의 가수소분해 반응에 있어서 반응온도의 영향

촉매층 온도(℃)	150	175	200
부틸부티레이트의 전환율(%)	94.4	98.7	97.7
부탄올에 대한 선택도(%)	99.8	99.8	99.2
부탄올의 수율(%)	94.2	98.5	96.7

<122>
<123> 실시예 12 : 부틸부티레이트의 가수소분해 반응 II

<124> 반응온도를 175℃로 일정하게 유지하고, 공간속도를 0.5, 0.7, 1.0h⁻¹로 변화시킨 것 이외에는 실시예 10과 동일한 방법으로 공간속도 영향을 조사하였으며, 그 결과를 표 11에 정리하였다. 공간속도가 증가할수록 부틸부티레이트의 전환율이 급속하게 감소함을 알 수 있다.

<125> [표 11] 부틸부티레이트의 가수소분해 반응에 있어서 공간속도의 영향

공간속도(h-1)	0.3	0.5	0.7	1.0
부틸부티레이트의 전환율(%)	98.7	87.2	82.0	78.0
부탄올에 대한 선택도(%)	99.8	99.6	99.8	99.7
부탄올의 수율(%)	98.5	86.8	81.8	77.7

<126>

<127> 실시예 13 : 부틸부티레이트의 가수소분해 반응 III

<128> 반응온도를 175℃, 공간속도를 0.5 h-1로 일정하게 유지하고, 수소 대 부틸부티레이트의 비율을 10, 20, 30, 35 몰비로 변화시킨 것 이외에는 실시예 11과 동일한 방법으로 수소 대 부틸부티레이트의 비율에 대한 영향을 조사하였으며, 그 결과를 표 12에 정리하였다. 수소 대 부틸부티레이트의 비율이 증가할수록 부틸부티레이트의 전환율이 급속하게 증가함을 알 수 있다.

<129> [표 12] 가수소분해 반응에서 수소 대 부틸부티레이트의 비율의 영향

수소/부틸부티레이트의 비율(몰)	10	20	30	35
부틸부티레이트의 전환율(%)	72.7	85.5	87.2	89.4
부탄올에 대한 선택도(%)	99.3	99.6	99.6	99.6
부탄올의 수율(%)	72.2	85.2	86.8	85.8

<130>

<131> 실시예 14 : 부틸부티레이트의 가수소분해 반응 IV

<132> 반응온도를 175℃, 공간속도를 1.0 h-1로 일정하게 유지하여 부틸부티레이트의 가수소분해 반응을 수행한 것 이외에는 실시예 11과 동일한 방법으로 촉매의 장기 내구성을 평가하였고, 324시간 후에 250℃에서 5% 산소를 함유한 질소가스로 재생한 다음, 200℃에서 5% 수소를 함유한 질소가스로 환원하여 720시간까지 촉매의 내구성을 조사하였으며, 그 결과를 표 13에 정리하였다. 부틸부티레이트의 수율은 초기 92%에서 324시간 후에 82%까지 감소했으나, 산소로 재생 후에 초기활성으로 원상복귀한 다음 오히려 재생 전보다 비활성화 현상이 더디게 나타나서 720시간이 경과해도 86%정도의 수율을 유지하였다. 따라서 촉매가 어느 정도 비활성화 현상이 발생하더라도 주기적으로 재생하면 오랫동안 사용할 수 있음을 알 수 있다.

<133> [표 13] 가수소분해 반응에서 수소 대 부틸부티레이트의 비율의 영향

반응 시간 (시간)	10	100	324	360	480	720
부틸부티레이트의 수율(%)	92.2	86.2	82.5	93.2	88.7	86.2

<134>

<135> 실시예 15 : 부탄올과 부틸부티레이트의 옥탄가와 세탄가 측정

<136> 부탄올과 부틸부티레이트를 각각 일반 휘발유에 10부피%, 20부피% 배합한 후 옥탄가를 측정한 후, 블렌딩 옥탄가를 산출하였으며, 그 결과는 하기 표 14와 같다. 부탄올과 부틸부티레이트의 블렌딩 옥탄가는 동등한 수준으로 확인되었다.

<137> [표 14]

혼합비	옥탄가 측정값	부탄올 또는 부틸부티레이트의 블렌딩 옥탄가
휘발유 100%	92.0	-
휘발유 90% + 부탄올 10%	92.4	96
휘발유 80% + 부탄올 20%	93.8	101
휘발유 90% + 부틸부티레이트 10%	92.4	96
휘발유 80% + 부틸부티레이트 20%	93.6	100

<138>

<139> 부탄올과 부틸부티레이트를 각각 일반 경유에 5%, 10% 배합한 후 세탄가를 측정한 후, 블렌딩 세탄가를 산출하였으며, 그 결과는 하기 표 15와 같다. 부탄올의 블렌딩 세탄가는 약 0인 반면, 부틸부티레이트의 블렌딩 세탄가는 25~30 수준이었다. 참고로, 대두 바이오디젤의 블렌딩 세탄가는 40 내지 45로 측정되었다.

<140> [표 15]

혼합비	세탄가 측정값	바이오연료의 블렌딩 세탄가
경유 100%	55.55	-
경유 95% + 부탄올 5%	52.96	3.75
경유90% + 부탄올 10%	49.97	-0.25
경유95% + 부틸부티레이트 5%	54.24	29.35
경유90% + 부틸부티레이트 10%	52.50	25.05
경유95% + 대두 바이오디젤 5%	55.02	44.9
경유90% + 대두 바이오디젤 10%	54.20	41.9

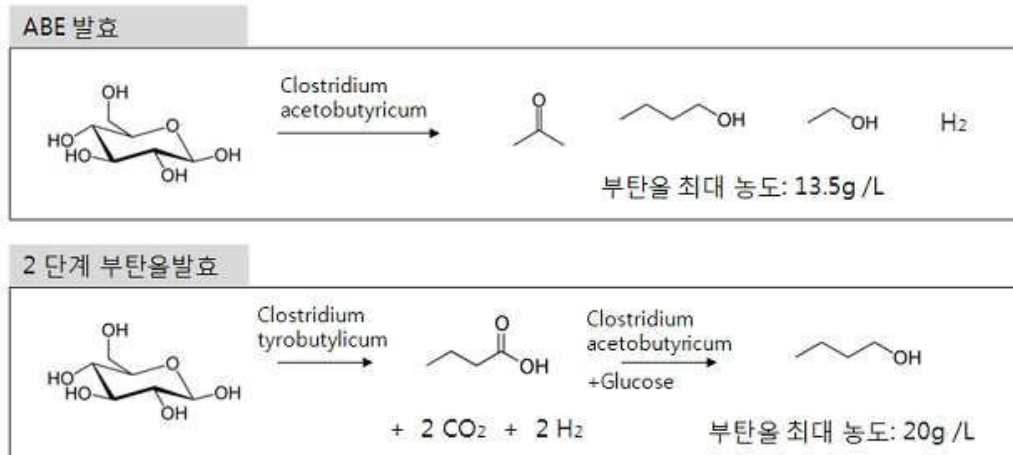
<141>

도면의 간단한 설명

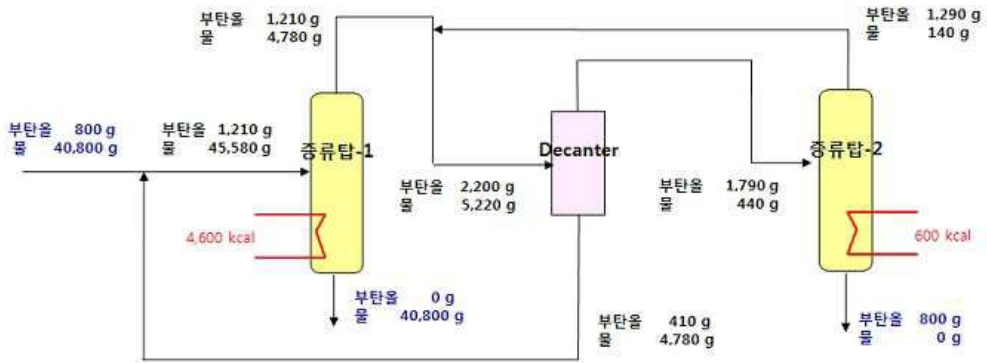
- <142> 도 1은 기존의 부탄올 생산을 위한 발효기술을 나타내는 반응도이다.
- <143> 도 2는 발효액에 함유된 바이오 부탄올의 증류 회수에 있어서 각 단계의 물질 및 에너지 수지를 나타내는 도면이다.
- <144> 도 3은 종래 기술에 따른 부티르산의 추출 발효 실험 장치의 개략도이다.
- <145> 도 4와 5는 본 발명에 따른 부티르산의 추출발효, 에스테르화 및 가수소분해 과정을 나타내는 도면이다.
- <146> 도 6은 본 발명에 따른 바이오부탄올 생산 공정을 나타내는 공정도이다.
- <147> 도 7은 본 발명에 사용되는 트리알킬암모늄 부틸레이트의 분해/증류 실험 장치의 개략도이다.
- <148> 도 8은 본 발명에 사용되는 압력순환식 흡착 실험 장치의 개략도이다.
- <149> 도 9는 본 발명에 사용되는 압력순환식 흡착장치의 운전방법을 나타내는 도면이다.

도면

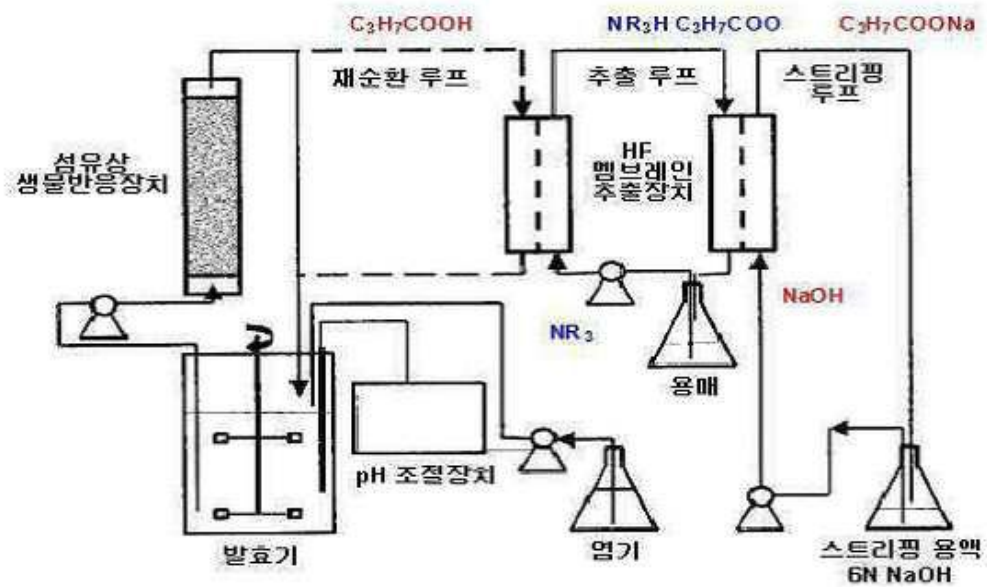
도면1



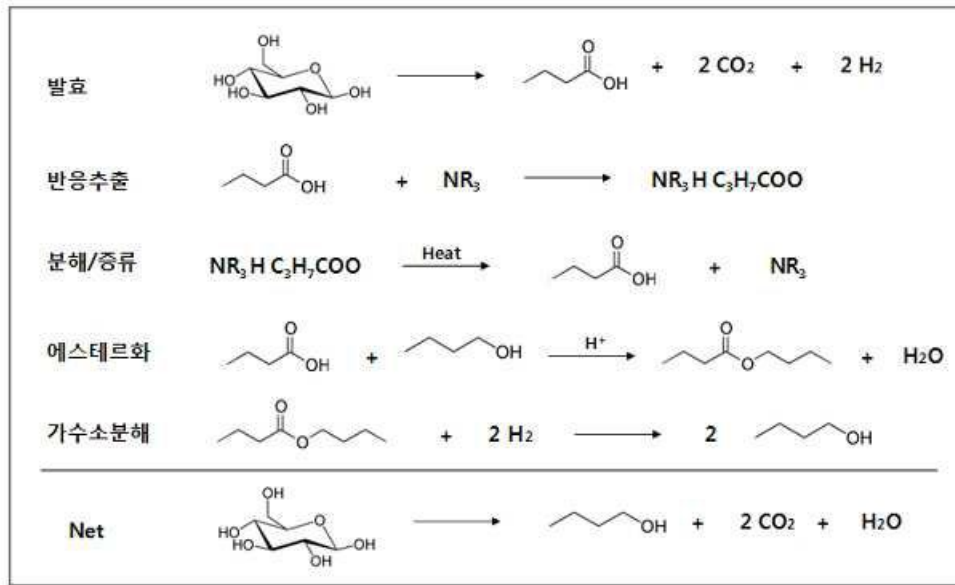
도면2



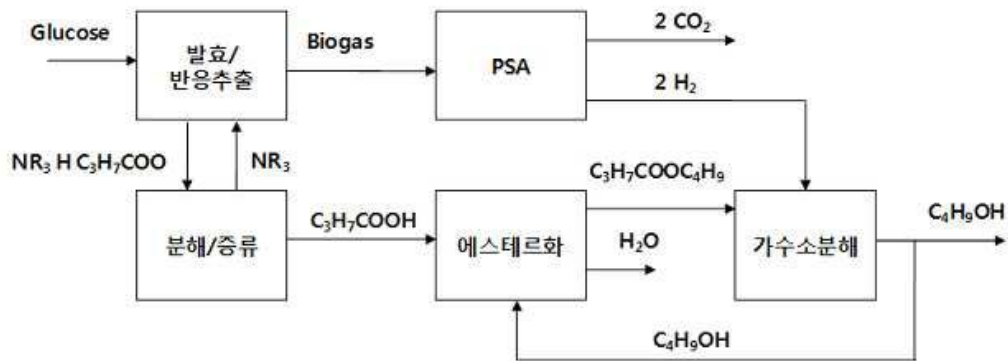
도면3



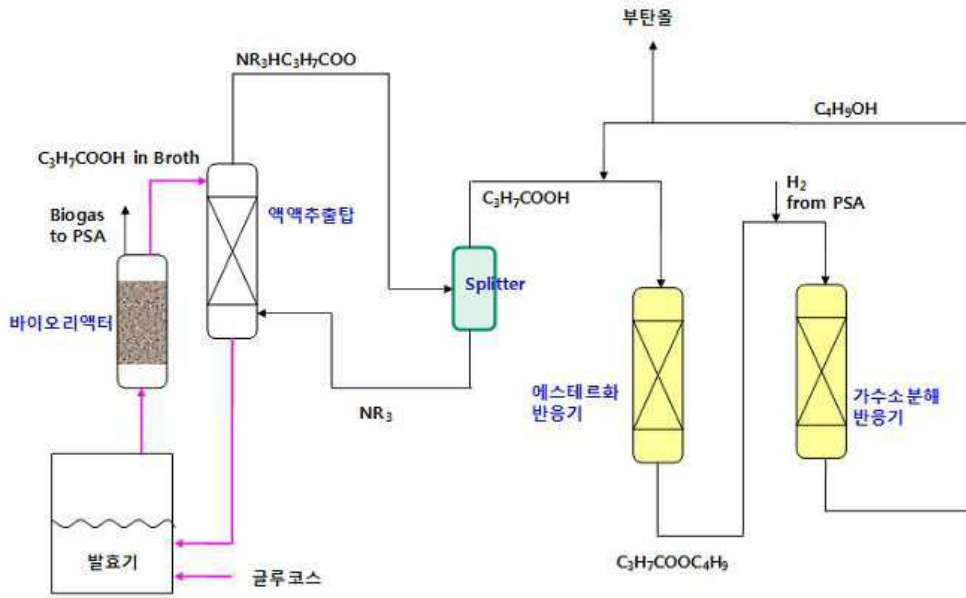
도면4



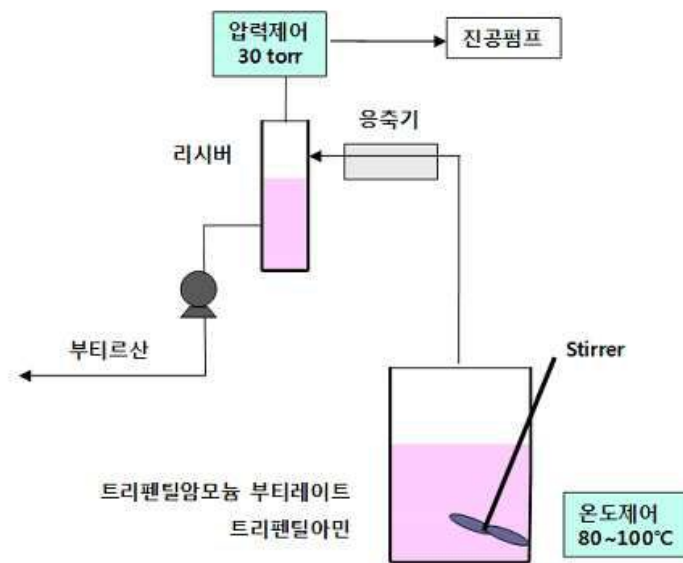
도면5



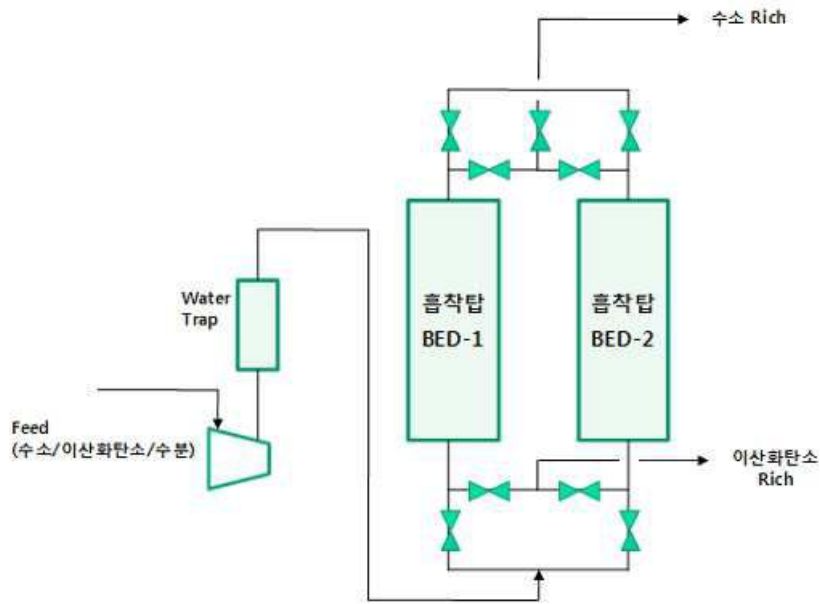
도면6



도면7



도면8



도면9

