



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0071731
(43) 공개일자 2018년06월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07C 1/207 (2006.01) B01J 20/20 (2018.01)
B01J 23/89 (2006.01) C07C 11/167 (2006.01)
C07C 45/00 (2006.01) C07C 45/41 (2006.01)
C07C 47/06 (2006.01) C07C 51/47 (2006.01)
C07C 53/08 (2006.01) C12P 7/54 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C07C 1/2072 (2013.01)
B01J 20/20 (2018.01)

(21) 출원번호 10-2016-0174713

(22) 출원일자 2016년12월20일

심사청구일자 2016년12월20일

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

이진원

서울특별시 송파구 양재대로 1218 (방이동, 올림픽선수기자촌아파트) 201동 1601호

김진홍

대전광역시 서구 둔산북로 160 108동 1204호(둔산1동, 한마루아파트)

오병근

서울특별시 은평구 서오릉로 258 102동 501호 (갈현동, 우남아파트)

(74) 대리인

윤대웅, 공병욱

전체 청구항 수 : 총 12 항

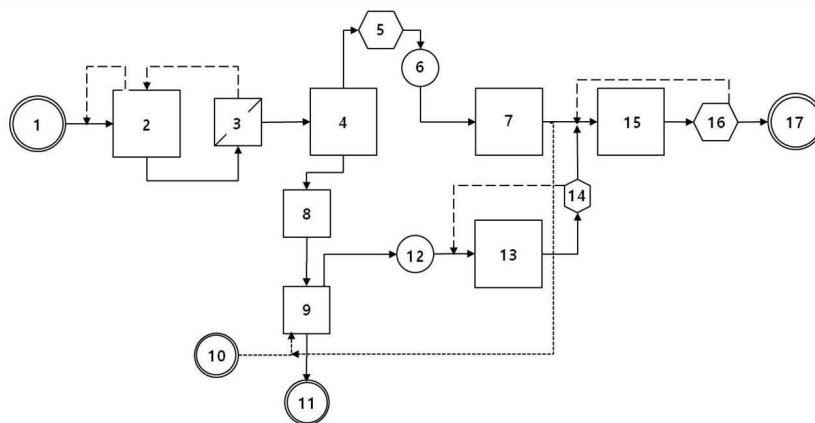
(54) 발명의 명칭 미생물 발효를 이용한 1,3-부타디엔의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 미생물 발효를 이용한 1,3-부타디엔의 제조 방법에 관한 것으로서, 발효원액으로부터 균주를 분리하여 재순환한 발효원액으로부터 에탄올을 분리하고, 잔류발효원액으로부터 경제적인 방법으로 회수된 아세트산을 아세트알데히드로 화학전환한 후, 상기 에탄올 및 아세트알데히드를 축합 반응하여 1,3-부타디엔을 제조하는 방법

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



1	발효원료 가스	7	탈수소 반응기	13	아세트산 전환반응기
2	발효조	8	고형물 분리장치	14	아세트알데히드 분리장치
3	미생물 분리기	9	흡착 컬럼 세트	15	축합 반응기
4	에탄올 스트리핑 장치	10	수소	16	1,3-부타디엔 분리 및 정제 장치
5	에탄올 증류장치	11	발효폐액	17	98% 순도 1,3-부타디엔
6	95% 순도 에탄올 저장탱크	12	버퍼탱크		

발효원료가스: 일산화탄소 또는 일산화탄소를 포함한 혼합가스
 -----> 재순환용
 -----> 수소흐름

을 포함한다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 발효부산물인 아세트산을 분리하여 반응 중간체인 아세트알데히드 전환한 후 에탄올과 함께 1,3-부타디엔의 제조를 위한 축합반응기에 도입함으로써 탄소효율을 높임과 동시에 1,3-부타디엔의 수득율을 획기적으로 증진시킬 수 있는 효과가 있다.

또한 본 발명에 따르면, 발효폐수 중 유기물의 함량을 줄이거나 또는 발효폐액에 포함되어 방출되는 유기물의 처리에 필요한 공정을 간소화할 수 있어 친환경적인 생산 공정을 수행할 수 있는 효과가 있다.

(52) CPC특허분류

B01J 23/8906 (2013.01)

C07C 11/167 (2013.01)

C07C 45/002 (2013.01)

C07C 45/41 (2013.01)

C07C 47/06 (2013.01)

C07C 51/47 (2013.01)

C07C 53/08 (2013.01)

C12P 7/54 (2013.01)

Y02P 20/582 (2015.11)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 201632003

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 (재)한국연구재단

연구사업명 C1 가스 리파이너리 사업

연구과제명 C1 가스 전환 기술 공통시험 연구

기 여 율 1/1

주관기관 서강대학교

연구기간 2016.03.01 ~ 2017.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

다음 단계를 포함하는 1,3-부타디엔의 제조 방법:

- (a) CO를 포함하는 가스를 발효시킨 발효원액으로부터 에탄올을 포함하는 제1 액상 흐름을 분리하는 단계;
- (b) 상기 단계 (a)의 발효원액으로부터 제1 액상 흐름과 분리된 아세트산을 포함하는 잔류발효원액을 흡착탑으로 이송하여 아세트산을 흡착시키는 단계;
- (c) 상기 단계 (b)의 흡착탑에 수소를 주입하여 아세트산을 탈착시킨 뒤, 상기 아세트산 전환반응을 통해 수득한 아세트알데히드를 포함하는 제2 액상 흐름을 제공하는 단계; 및
- (d) 상기 단계 (a)의 제1 액상 흐름 및 상기 단계 (c)의 제2 액상 흐름을 축합 반응시켜 1,3-부타디엔을 회수하는 단계.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 단계 (a)의 발효는 클로스트리디움(Clostridium), 무렐라(Moorella), 옥소박터(Oxobacter), 펩토스트렙토코쿠스(Peptostreptococcus), 아세토박테리움(Acetobacterium), 유박테리움(Eubacterium) 또는 부티리박테리움(Butyribacterium) 속의 균주에 의한 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 단계 (b)의 흡착탑은 활성탄, 카본나노튜브 및 활성탄소섬유 중에서 선택되는 하나 이상을 흡착제로 구비하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 흡착제는 산, 금속 또는 금속염이 표면 또는 내부에 침착된 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 단계 (c)의 아세트산 전환반응은 Fe, Ti, Mg, Si, Cr, Al, Zn, Mn, Ni, K, Na, Zr, Zn, Cu, Ag, Ta, Pt, Pd, Ru, Ir, Co 및 이들로부터의 금속산화물, 금속염 및 금속착물 중에서 선택되는 하나 이상을 촉매로 이용하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 단계 (d)의 제1 액상 흐름은 탈수소반응에 의해 에탄올 함량의 일부가 아세트알데히드로 전환되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 탈수소반응은 100℃ 내지 500℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서, 상기 탈수소반응은 1 내지 50 기압에서 수행되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 9

제 6 항에 있어서, 상기 탈수소반응은 Fe, Ti, Mg, Si, Cr, Al, Zn, Mn, Ni, K, Na, Zr, Zn, Cu, Ag, Ta, Pt, Pd, Ru, Ir, Co 및 이들로부터의 금속산화물, 금속염 및 금속착물 중에서 선택되는 하나 이상을 촉매로 이용하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 단계 (d)의 축합 반응은 100℃ 내지 600℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 단계 (d)의 축합 반응은 1 내지 100 기압에서 수행되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 상기 단계 (d)의 축합 반응은 Fe, Ti, Mg, Si, Cr, Al, Zn, Mn, Ni, K, Na, Zr, Zn, Cu, Ag, Ta, Pt, Pd, Ru, Ir, Co 및 이들로부터의 금속산화물, 금속염 및 금속착물 중에서 선택되는 하나 이상을 촉매로 이용하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 미생물 발효를 이용한 1,3-부타디엔의 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 일산화탄소를 포함하는 가스를 미생물에 의해 발효시킴으로써 제조된 발효원액을 이용함으로써 탄소효율을 높임과 동시에 1,3-부타디엔의 수율을 높일 수 있는 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 당류 또는 전분류, 목질계, 해양미생물의 당화과정 후 수득된 당류를 효모, 박테리아로 발효하면 하기 반응식 1에 따라 에탄올을 제조할 수 있다. 발효는 혐기조건에서 진행되며, 호기조건에서는 아세트산으로 전환될 수 있다.

[0003] 반응식 1: $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2 C_2H_5OH + 2 CO_2$

[0004] 또 다른 방법으로 에탄올은 일산화탄소(carbon monoxide, CO) 또는 일산화탄소를 포함한 혼합가스를 클로스트리디움(Clostridium) 속에 속하는 혐기성 미생물로 발효하여 제조된다. 일 예로 미국등록특허 제5,173,429호는 일산화탄소를 포함한 혼합가스를 발효하여 에탄올을 제조하기 위한 클로스트리움 용달리 ATCC 번호 49587을 기재하고 있다.

[0005] 또 다른 일 예로 미국등록특허 제5,807,722호는 클로스트리디움 용달리 ATCC 번호 55380를 사용하여 일산화탄소를 포함한 폐가스를 유기산과 알코올로 전환하는 방법을 기재하고 있다.

- [0006] 에탄올은 아래의 화학식에 따라 일산화탄소로부터 생성된다.
- [0007] 반응식 2: $6CO+3H_2O \rightarrow C_2H_5OH+4CO_2$
- [0008] 반응식 3: $12H_2+4CO_2 \rightarrow 2C_2H_5OH+6H_2O$
- [0009] 발효원액(broth)은 매우 낮은 농도의 에탄올을 포함하며, 미국등록특허 제8,143,037호에는 발효시작 후 약 1000 시간 경과 후 발효원액 중 에탄올의 농도를 약 20 g/L의 타이트로 기재하고 있다. 발효원액로부터 고농도의 에탄올은 진공 스트리핑 공정을 통해 회수되고, 추가적으로 증류하거나 또는 증류 후 수분을 선택적으로 제거함으로써 95% 내지 98% 순도로 농축된다.
- [0010] 95% 이상의 에탄올을 화학적으로 전환하여 1,3-부타디엔을 제조하는 방법은 잘 알려져 있다. 일 예로 레베데프(Lebedev) 공정은 합성고무의 원료인 1,3-부타디엔을 제조하기 위한 에탄올의 1단계 화학전환 방법으로 1930년 대부터 알려져 왔으며, 두 분자의 에탄올이 전환되어 1,3-부타디엔과 물 그리고 수소를 생성한다.
- [0011] 반응식 4: $2CH_3CH_2OH \rightarrow C_4H_6 + 2H_2O + H_2$
- [0012] 상기 반응식 4는 400℃ 내지 500℃ 에서 금속산화물 촉매를 사용하여 수행된다.
- [0013] 또 다른 일 예로 오스트로미스렌스키(Ostromislensky) 공정은 에탄올의 탈수소화반응으로 아세트알데히드를 얻는 1단계 화학전환과 1단계 전환을 통해 얻어진 아세트알데히드를 에탄올과 알돌 축합반응시켜 부타디엔을 수득하는 2단계 반응으로 구성되어 있다.
- [0014] 반응식 5: $CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CHO + H_2$
- [0015] 반응식 6: $CH_3CH_2OH + CH_3CHO \rightarrow C_4H_6 + 2H_2O$
- [0016] 상기 반응식 5는 300℃ 내외의 온도에서 구리 또는 구리로부터의 금속산화물, 금속염 및 금속착물 중에서 선택되는 촉매를 사용하여 수행되며, 반응식 6은 탄탈리움 또는 탄탈리움으로부터의 금속산화물, 금속염 및 금속착물 중에서 선택되는 촉매를 사용하여 수행된다고 알려져 있다.
- [0017] 쾨셀베니아 주립대의 연구에 따르면 상기와 같이 2단계 화학반응으로 구성된 오스트로미스렌스키 공정으로 당류로부터 발효와 정제공정을 거쳐 얻어진 95% 에탄올을 원료로 사용하여 연간 20만톤의 1,3-부타디엔을 제조하려면 95%순도 에탄올 약 55.4만톤이 필요하다고 알려져 있다(Senior Design Report CBE 459, 2012).
- [0018] 일산화탄소 또는 일산화탄소를 포함한 혼합가스의 발효원액은 에탄올 1 중량에 대해 0.1 내지 1 중량의 아세트산이 부산물로 생성된다. 최종 발효원액에 포함된 에탄올과 아세트산의 중량비는 발효시간에 따라 차이가 있다.
- [0019] 미국등록특허 제8,143,037호에는 약 1000시간의 발효진행 후 20 g/L의 에탄올 타이트에 대해 약 16 g/L의 아세트산 타이트를 기재하고 있다. 아세트산은 아래의 반응식에 의해 생성된다.
- [0020] 반응식 7: $4CO + 2H_2O \rightarrow CH_3COOH + 2CO_2$
- [0021] 반응식 2 및 반응식 7에 따르면 1몰의 에탄올과 1몰의 아세트산을 얻기 위해 총 10몰의 일산화탄소가 필요하고, 6몰의 이산화탄소가 발생한다. 만약 총 10몰의 일산화탄소가 발효되어 에탄올과 아세트산이 각각 1몰씩 생성될 경우, 아래의 식에 의해 이론적인 탄소효율은 40% 이다.
- [0022] 계산식 1: 이론 탄소효율(%) = (에탄올 생성 몰수 X 2 + 아세트산 생성 몰수 X 2) X 100(%) / (소모된 일산화탄소의 몰 수)
- [0023] 에탄올의 끓는점은 약 78.3℃ 로 물보다 낮아 진공조건 하에서 스트리핑과 추가적으로 증류 공정을 통해 정제 및 농축이 용이하나 아세트산의 끓는점은 117.8℃로 에탄올을 분리한 후 남은 발효원액으로부터 아세트산을 분리하기 위해서는 높은 에너지 비용이 요구되어 아세트산을 회수할 경우 오히려 전체 공정의 경제성이 저하될 수 있다. 공정 경제성 측면에서 아세트산을 회수하지 않는다면, 상기의 이론 탄소효율은 20%로 감소하게 된다.
- [0024] 따라서 일산화탄소 또는 일산화탄소를 포함한 혼합가스의 발효원액으로부터 95% 에탄올을 분리, 농축한 후 레베데프 공정 또는 오스트로미스렌스키 공정을 거쳐 1,3-부타디엔을 생산하는 공정을 구성할 경우 전체 공정 효율의 저하가 불가피하며 더 나아가서 공정 경제성이 심각하게 훼손될 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0025] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2015-0068925호(2015.06.22)
 (특허문헌 0002) 한국공개특허 제10-2014-0145935호(2014.12.24)
 (특허문헌 0003) 한국등록특허 제10-1681159호(2016.11.24)
 (특허문헌 0004) 한국등록특허 제10-1317447호(2013.10.04)
 (특허문헌 0005) 미국등록특허 제5,173,429호(1992.12.22)
 (특허문헌 0006) 미국등록특허 제5,807,722호(1998.09.15)
 (특허문헌 0007) 미국등록특허 제8,143,037호(2012.03.27)

비특허문헌

- [0026] (비특허문헌 0001) 채호정, NEWS & INFORMATION FOR CHEMICAL ENGINEERS, Vol. 32, No. 4, 2014, p.506-513

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0027] 본 발명자들은 고순도의 1,3-부타디엔을 경제적으로 제조할 수 있는 방법을 개발하고자 예의 연구 노력하였다. 그 결과 발효원액으로부터 균주를 분리하여 재순환한 발효원액으로부터 에탄올을 분리하고, 잔류발효원액으로부터 경제적인 방법으로 회수된 아세트산을 아세트알데히드로 화학전환한 후, 생성된 아세트알데히드를 레베데프 공정 또는 오스트로미스렌스키 공정에 투입하여 공정효율을 높일 수 있음을 규명함으로써, 본 발명을 완성하게 되었다.
- [0028] 따라서 본 발명의 목적은, 일산화탄소 또는 일산화탄소를 포함한 혼합가스를 발효한 발효원액으로부터 고순도의 1,3-부타디엔을 경제적으로 제조하는 방법을 제시함에 있다.

과제의 해결 수단

- [0029] 본 발명의 일 양태에 따르면, 본 발명은 다음 단계를 포함하는 1,3-부타디엔의 제조 방법을 제공한다: (a) CO를 포함하는 가스를 발효시킨 발효원액으로부터 에탄올을 포함하는 제1 액상 흐름을 분리하는 단계; (b) 상기 단계 (a)의 발효원액으로부터 제1 액상 흐름과 분리된 아세트산을 포함하는 잔류발효원액을 흡착탑으로 이송하여 아세트산을 흡착시키는 단계; (c) 상기 단계 (b)의 흡착탑에 수소를 주입하여 아세트산을 탈착시킨 뒤, 상기 아세트산 전환반응을 통해 수득한 아세트알데히드를 포함하는 제2 액상 흐름을 제공하는 단계; 및 (d) 상기 단계 (a)의 제1 액상 흐름 및 상기 단계 (c)의 제2 액상 흐름을 축합 반응시켜 1,3-부타디엔을 회수하는 단계.
- [0030] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 제1 액상 흐름 및 제2 액상 흐름은 연속적인 흐름이다.
- [0031] 본 발명의 액상 흐름 및 증기상 흐름을 설명하는 "연속적인 흐름"은 각 단계의 종료에 따라 단절되는 흐름이 아니라, 본 발명에 포함된 모든 단계가 수행되는 동안 연속적으로 유동(flow)이 형성되는 것을 의미한다.
- [0032] 본 발명자들은 고순도의 1,3-부타디엔을 경제적으로 제조할 수 있는 방법을 개발하고자 예의 연구 노력하였다. 그 결과 발효원액으로부터 에탄올을 분리하고, 잔류발효원액으로부터 경제적인 방법으로 회수된 아세트산을 아세트알데히드로 화학전환하여 공정에 재투입하여 공정효율을 높일 수 있음을 규명하였다.
- [0033] 본 발명의 방법을 단계별로 이하 자세히 설명한다:
- [0034] 단계 (a): CO를 포함하는 가스를 발효시킨 발효원액으로부터 에탄올을 포함하는 제1 액상 흐름을 분리하는 단계
- [0035] 본 발명의 단계 (a)는 발효원액의 제조를 위해 CO 또는 CO를 포함하는 가스를 발효시키는 공정을 수행하여 이로

부터 에탄올을 분리하는 단계이다.

- [0036] 일산화탄소 또는 일산화탄소를 포함한 원료 가스의 도입 방법에 따라 발효조는 페드 배치(Fed Batch)형 발효조일 수 있고 또 다르게는 미반응 기체의 재순환을 포함하는 순환형(Recycling) 발효조일 수 있는데, 본 발명에서는 발효조의 형태를 특별히 제한하지 않으며 일산화탄소 및 일산화탄소를 포함한 혼합가스를 연속적으로 공급할 수 있고, 발효 효율이 충분히 높으며, 발효원액을 연속적으로 배출할 수 있다면 공정 구성의 편의에 따라 발효조의 형태와 부속품을 자유롭게 구성할 수 있다.
- [0037] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 단계 (a)의 발효는 클로스트리디움(Clostridium), 무렐라(Moorella), 옥소박터(Oxobacter), 펩토스트렙토코쿠스 (Peptostreptococcus), 아세트박테리움(Acetobacterium), 유박테리움(Eubacterium) 또는 부티리박테리움(Butyribacterium) 속의 균주에 의한 것이다. 혼합가스의 발효 방법은 관련 분야에 공지된 통상적인 방법을 이용할 수 있다.
- [0038] 일산화탄소 또는 일산화탄소를 포함한 혼합가스를 발효한 발효원액으로부터 분리된 균주는 발효조로 재순환하여 사용한다. 발효에 사용된 균주는 일산화탄소의 발효를 통해 에탄올을 생성할 수 있는 균주이며, 와일드 타입이나 유전자 조작된 타입일 수 있다.
- [0039] 균주가 분리된 발효원액으로부터 에탄올 스트리핑 공정을 통해 에탄올과 물의 혼합물을 분리하면 잔류발효원액에는 아세트산과 배지 성분, 발효 고형물 등이 포함된다.
- [0040] 에탄올과 물의 혼합물은 증류탑으로 도입되어 상부에서 95%의 에탄올이 수득되고 하부에서는 소량의 에탄올을 포함한 물이 얻어진다. 증류탑 하부에서 수득되는 물은 냉각하거나 열을 회수한 후 발효조로 순환하거나 폐수로 버려질 수 있다. 95%의 에탄올은 레베데프(Lebedev) 공정 내지 오스트로미스렌스키(Ostromislensky) 공정을 구성하는 화학적 전환반응기에 투입된다.
- [0041] 단계 (b): 단계 (a)의 발효원액으로부터 제1 액상 흐름과 분리된 아세트산을 포함하는 잔류발효원액을 흡착탑으로 이송하여 아세트산을 흡착시키는 단계
- [0042] 본 발명의 단계 (b)는 에탄올 스트리핑에 의해 에탄올을 분리한 후 남은 잔류 발효원액을 침강 또는 여과하여 고형분을 제거된 후 아세트산 흡착탑에 도입시키는 단계이다. 필요에 따라 배지를 구성하는 특정 성분도 산-염기 중화반응이나 화학적 반응으로 침전시켜 고형분과 함께 제거할 수 있다.
- [0043] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 단계 (b)의 흡착탑은 활성탄, 카본나노튜브 및 활성탄소섬유 중에서 선택되는 하나 이상을 흡착제로 구비한다. 상기 흡착제는 산, 금속 또는 금속염이 표면 또는 내부에 침착될 수 있다.
- [0044] 흡착탑 내부의 흡착제로 구성된 충전층을 통과하는 동안 아세트산은 물과 분리되어 흡착제에 흡착되고 소량의 아세트산을 포함한 발효원액이 흡착탑의 출구로 배출된다. 흡착제는 활성탄, 카본나노 튜브, 활성탄소섬유와 이들 표면에 산, 금속염, 금속, 유기물이 침착된 물질일 수 있다.
- [0045] 단계 (c): 단계 (b)의 흡착탑에 수소를 주입하여 아세트산을 탈착시킨 뒤, 상기 아세트산 전환반응을 통해 수득한 아세트알데히드를 포함하는 제2 액상 흐름을 제공하는 단계
- [0046] 본 발명의 단계 (c)는 흡착탑에 수소를 주입하여 단계 (b)에서 흡착된 아세트산을 선택적으로 탈착하여 아세트알데히드로 전환시키는 단계이다. 아세트산의 탈착을 위해서 주입되는 기체로는 질소, 이산화탄소, 아르곤, 헬륨 또는 이들의 조합인 기체를 이용할 수도 있으나, 본 발명에서 제시하는 연속흐름공정의 특성상 수소를 사용하는 것이 효율적인 측면에서 바람직하다.
- [0047] 흡착탑은 연속흐름공정을 구성하기 위해 스위칭 운전이 가능하도록 2개 이상으로 구성한다.
- [0048] 일 예로 첫번째 흡착탑에서 흡착이 완료되면 흡착탑 입구로 도입되는 발효원액의 흐름을 차단하고 흡착탑에 고온의 수소 기체를 불어 넣어준다. 아세트산은 흡착제에서 탈착되어 수소 기체와 함께 아세트산 전환 반응기로 도입된다. 흡착탑 출구와 아세트산 전환반응기 입구 사이에는 압력의 조정, 온도의 조정, 그리고 유체의 이송을 위한 장치로 구성될 수 있으며, 본 발명에서는 이들 장치와 장치로 구성된 일련의 공정에 대해서는 특별히 제한하지 않는다.
- [0049] 아세트산을 포함한 기체 흐름은 아세트산 전환 반응기로 도입되어 80중량%의 철산화물에 20중량%의 팔라듐이 포함된 촉매층을 통과한다. 이 때 아세트산 전환 반응기는 300℃, 18기압으로 유지된다. 아세트산 전환 반응기에서 약 30 내지 50%의 아세트산이 아세트알데히드로 전환되는데, 생성된 아세트알데히드와 수소는 레베데프 공정 내지 오스트로미스렌스키 공정을 구성하는 화학적 전환 반응기에 투입되고, 전환되지 않은 아세트산은 재순환된

다.

[0050] 아세트산 전환 반응기에서는 반응식 8의 반응이 진행된다.

[0051] 반응식 8: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$

[0052] 부산물로 에탄올 내지 에틸아세트산이 일부 생성될 수 있으나, 1,3-부타디엔 생성에 미치는 영향은 크지 않다.

[0053] 에탄올로부터 1,3-부타디엔의 생성반응은 이산화탄소의 발생을 초래하지 않으므로 이론탄소효율은 100%로 볼 수 있다. 따라서 발효원료인 일산화탄소로부터 1,3-부타디엔의 이론 탄소효율은 계산식 1과 동일하며, 아세트산이 회수되지 않을 경우 20%를 초과할 수 없다.

[0054] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 단계 (c)의 아세트산 전환반응은 Fe, Ti, Mg, Si, Cr, Al, Zn, Mn, Ni, K, Na, Zr, Zn, Cu, Ag, Ta, Pt, Pd, Ru, Ir, Co 및 이들로부터의 금속산화물, 금속염 및 금속착물 중에서 선택되는 하나 이상을 촉매로 이용한다.

[0055] 단계 (d): 상기 단계 (a)의 제1 액상 흐름 및 상기 단계 (c)의 제2 액상 흐름을 축합 반응시켜 1,3-부타디엔을 회수하는 단계

[0056] 본 발명의 단계 (d)는 에탄올을 포함하는 제1 액상 흐름 및 아세트알데히드를 포함하는 제2 액상 흐름을 축합 반응시켜 이로부터 1,3-부타디엔을 제조하는 단계이다.

[0057] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 단계 (d)의 제1 액상 흐름은 탈수소반응에 의해 에탄올 함량의 일부가 아세트알데히드로 전환된다.

[0058] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 탈수소반응은 100℃ 내지 500℃에서 수행된다. 본 발명의 다른 구현예에 있어서, 상기 탈수소반응은 200℃ 내지 400℃에서 수행된다. 본 발명의 특정 구현예에 있어서, 상기 탈수소반응은 300℃ 내지 350℃에서 수행된다.

[0059] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 탈수소반응은 1 내지 50 기압에서 수행된다. 본 발명의 다른 구현예에 있어서, 상기 탈수소반응은 1 내지 20 기압에서 수행된다. 본 발명의 특정 구현예에 있어서, 상기 탈수소반응은 1 내지 5 기압에서 수행된다.

[0060] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 탈수소반응은 Fe, Ti, Mg, Si, Cr, Al, Zn, Mn, Ni, K, Na, Zr, Zn, Cu, Ag, Ta, Pt, Pd, Ru, Ir, Co 및 이들로부터의 금속산화물, 금속염 및 금속착물 중에서 선택되는 하나 이상을 촉매로 이용한다. 본 발명의 다른 구현예에 있어서, 상기 탈수소반응은 구리 및 구리로부터의 금속산화물, 금속염 및 금속착물 중에서 선택되는 하나 이상을 촉매로 이용한다.

[0061] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 단계 (d)의 축합 반응은 100℃ 내지 600℃에서 수행된다. 본 발명의 다른 구현예에 있어서, 상기 단계 (d)의 축합 반응은 200℃ 내지 500℃에서 수행된다. 본 발명의 특정 구현예에 있어서, 상기 단계 (d)의 축합 반응은 300℃ 내지 400℃에서 수행된다.

[0062] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 단계 (d)의 축합 반응은 1 내지 100 기압에서 수행된다. 본 발명의 다른 구현예에 있어서, 상기 단계 (d)의 축합 반응은 1 내지 20 기압에서 수행된다. 본 발명의 특정 구현예에 있어서, 상기 단계 (d)의 축합 반응은 2 내지 10 기압에서 수행된다.

[0063] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 단계 (d)의 축합 반응은 Fe, Ti, Mg, Si, Cr, Al, Zn, Mn, Ni, K, Na, Zr, Zn, Cu, Ag, Ta, Pt, Pd, Ru, Ir, Co 및 이들로부터의 금속산화물, 금속염 및 금속착물 중에서 선택되는 하나 이상을 촉매로 이용한다. 본 발명의 다른 구현예에 있어서, 상기 축합 반응은 탄탈리움 및 탄탈리움으로부터의 금속산화물, 금속염 및 금속착물 중에서 선택되는 하나 이상을 촉매로 이용한다.

[0064] 본 발명의 효과는 아래의 비교예 및 실시예에 의해 보다 구체화 될 수 있다. 비교예 및 실시예에서 제시한 탄소효율은 공정의 구성에 필요한 열에너지와 전기에너지를 제외하고 공정 내 일산화탄소와 이로부터 전환된 탄소함유화합물의 흐름만을 고려하여 계산된 수치이다.

[0065] 본 발명의 원리와 본 발명을 통해 구현될 기술은 해당 분야에 종사하는 업자들이라면 잘 알 수 있는 사소한 변형을 통해 타 발효공정 또는 발효공정과 화학전환공정을 결합한 융합공정의 구성에도 응용 사용될 수 있어 본 발명의 실시예에 국한되지 않는다.

발명의 효과

[0066] 본 발명의 특징 및 이점을 요약하면 다음과 같다:

[0067] 본 발명은 일산화탄소 또는 일산화탄소를 포함한 혼합가스를 발효한 발효원액으로부터 고순도의 1,3-부타디엔을 경제적으로 제조하는 방법을 제공한다.

[0068] 본 발명의 제조 방법을 이용하면 탄소효율을 높임과 동시에 1,3-부타디엔의 수득율을 증진시키므로 이를 효과적으로 1,3-부타디엔의 경제적인 제조 공정 수립에 이용할 수 있다.

[0069] 또한 공정을 수행할 때 발생하는 발효폐수 중 유기물의 함량을 줄이거나, 발효폐액에 포함되어 방출되는 유기물의 처리를 간소화할 수 있어 친환경적인 생산이 가능하다는 이점도 있다.

도면의 간단한 설명

[0070] 도 1은 본 발명에 따라 일산화탄소 또는 일산화탄소를 포함한 혼합가스로부터 1,3-부타디엔을 제조하는 공정을 나타낸다.

도 2는 에탄올을 스트리핑한 후 남은 발효원액으로부터 아세트산을 분리하기 위해 고안된 흡착컬럼의 구성과 연속운전을 위해 고안된 스위칭 운전의 개념을 예시한 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0071] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0072] **비교예 1: 레베데프 공정을 이용한 1,3-부타디엔의 제조 방법**

[0073] 일산화탄소는 10 kg/hr의 속도로 발효조에 도입되었다. 도입된 일산화탄소의 일부는 발효되어 에탄올, 아세트산, 그리고 미량의 알코올류와 유기산으로 전환되고 나머지는 발효조에서 배출된 후 추가로 공급된 일산화탄소와 합쳐져 발효조로 재순환되었다. 발효 100시간 경과 후 에탄올과 아세트산의 타이트는 각각 20 g/L와 15 g/L에 도달하였고, 이 때 에탄올과 아세트산의 생산속도는 각각 시간 당 1 kg과 시간 당 0.75 Kg이었다.

[0074] 발효과정에서 생성된 미량의 알코올류와 유기산을 무시할 경우 발효과정의 탄소효율은 약 19%이며, 하기 표 1에는 시간당 1 kg의 에탄올이 수득될 경우 발효공정의 탄소효율을 나타내었다.

표 1

반응물 소모량 (kg/시간)		생성물 생산량 (kg/시간)		
일산화탄소	물	에탄올	아세트산	이산화탄소
5.05	1.62	1.00	0.75	4.93

[0076] 발효의 효율은 일정량의 발효원액으로부터 에탄올을 스트리핑하여 에탄올 농후 흐름을 만들고, 이를 추가로 증류하여 95%의 에탄올을 시간 당 1.04 kg/hr의 생산속도로 수득함으로써 측정하였다. 스트리핑과 증류공정을 거친 에탄올의 수득효율은 99%였다.

[0077] 95%의 에탄올은 시간 당 1.042 kg의 유량으로 레베데프 전환반응기의 입구로 도입되었다. 반응기의 온도는 425 °C, 압력은 5 기압이었다. 반응기에 도입된 에탄올은 Cu(1 중량%)/SiO₂-MgO 촉매에서 반응이 진행되어 1,3부타디엔, 에틸렌, 아세트알데히드, 디에틸에테르 등의 혼합가스로 전환되었다.

[0078] 에탄올의 전환율과 선택도는 각각 70%와 48%이었고, 에탄올의 수율은 33.6%이었다. 반응기 출구에서 배출되는 생성물의 혼합가스는 1,3-부타디엔을 회수하기 위한 분리 및 정제 공정으로 도입되었고, 이 때 분리된 에탄올은 재순환되어 95%의 에탄올 흐름과 결합한 후 레베데프 전환반응기 입구로 도입되었다.

[0079] 미반응 에탄올의 재순환 흐름을 포함할 경우 정상상태의 운전 시 반응기 입구에 도입되는 에탄올의 순 유량은 시간당 1.58 kg이며 반응기 출구로 배출되는 혼합가스 중 1,3-부타디엔의 시간 당 생산량은 0.31 kg이다.

[0080] 상기의 과정을 종합적으로 정리하면, 일산화탄소를 시간당 5.05 kg 발효하여, 시간 당 0.31 kg의 1,3-부타디엔을 수득할 수 있었고, 일산화탄소에서 1,3-부타디엔을 생산할 경우 이론적 탄소효율은 12.8%이었다.

[0081] 비교예 2: 오스트로미스렌스키 공정을 이용한 1,3-부타디엔의 제조 방법

[0082] 일산화탄소로부터 95%의 에탄올을 수득하는 방법은 비교예 1과 동일하다.

[0083] 95%의 에탄올은 시간 당 1.042 kg의 유량으로 오스트로미스렌스키 공정을 구성하는 두 개의 연속된 반응기 중 첫 번째 반응기인 탈수소반응기로 도입되어 에탄올의 일부는 반응식 5에 의해 아세트알데히드와 수소로 전환되었다. 탈수소 반응기의 운전온도는 325℃, 운전압력은 2.5기압으로 하였고, 구리-크롬산화물 촉매를 사용하였다. 이 때 에탄올 전환율은 50%이고 아세트알데히드의 선택도는 92%였다.

[0084] 반응기의 출구를 통해 배출된 시간당 0.495 kg의 에탄올과 0.436 kg의 아세트알데히드가 포함된 혼합기체는 두 번째 반응기인 축합 반응기에 도입되어 반응식 6에 의해 1,3-부타디엔으로 전환되었다. 운전온도는 390℃, 운전압력은 6.5기압으로 유지되었고, 탄탈륨산화물-실리카 촉매를 사용하여, 44.5%의 전환율과 55%의 1,3-부타디엔 선택도를 얻었으며, 디에틸에테르, 아세트산, 에틸아세테이트, 노말 부탄올, 1-부텐 에틸렌, 헥사디엔 등의 부산물이 생성되었다.

[0085] 두 번째 반응기 출구 흐름으로부터 1,3-부타디엔은 분리 및 정제하여 제품으로 수득하고 미반응 에탄올과 아세트알데히드는 두 번째 반응기의 입구로 재순환되어 첫 번째 반응기의 출구 흐름과 합쳐져서 두 번째 반응기로 도입되었다. 재순환 흐름을 포함한 정상 상태의 운전 시 반응기 출구 흐름에 포함된 1,3-부타디엔의 생산량은 시간 당 0.369 kg이었다.

[0086] 상기의 과정을 종합적으로 정리하면, 일산화탄소를 시간당 5.05 kg 발효시켜, 시간 당 0.36 kg의 1,3-부타디엔을 수득할 수 있었고, 일산화탄소에서 1,3-부타디엔을 생산할 경우 이론적 탄소효율은 15.1%이었다.

[0087] 실시예 1: 아세트산 전환반응을 이용한 1,3-부타디엔의 제조 방법

[0088] 일산화탄소로부터 95%의 에탄올을 수득하는 방법은 비교예 1과 동일하다.

[0089] 발효과정과 분리 및 정제 과정을 통해 시간 당 1.042 kg의 유량으로 수득된 95% 순도의 에탄올 중 시간당 0.476 kg의 에탄올은 비교예 2와 동일하게 탈수소 반응기에 도입되어 아세트알데히드로 전환되었다. 탈수소 반응기의 운전온도, 운전압력, 그리고 촉매는 비교예 2와 동일하며, 마찬가지로 에탄올의 전환율 50%, 아세트알데히드의 선택도 92%로 비교예 2와 동일하다.

[0090] 탈수소반응기 출구흐름 중 에탄올의 유량은 시간 당 0.226 kg 이었고 아세트알데히드의 유량은 시간 당 0.199 kg이었다. 출구흐름은 에탄올의 총 유량 중 탈수소반응기에 도입되지 않은 시간당 0.566 kg의 95%순도의 에탄올 흐름과 결합되었다. 이후 아래에 기재된 아세트산 전환반응기에서 생성된 시간 당 0.473 kg의 아세트알데히드의 흐름과 결합되어 두번째 반응기인 축합반응기에 도입되었다.

[0091] 세 가지 흐름이 합쳐진 축합반응기의 도입흐름은 시간 당 0.764 kg의 에탄올, 시간 당 0.672 kg의 아세트 알데히드를 포함한다. 탈수소반응기에서 배출된 시간 당 9.84 g의 수소는 추가로 공급되는 시간 당 15.16 g의 수소 흐름과 합쳐져 아래에 기재된 흡착탑 입구로 도입되어 아세트알데히드의 탈착을 촉진하였다.

[0092] 한편으로 에탄올을 분리하고 남은 발효원액은 도 1에 도시한 고형물 제거 장치를 통과하며 고형분이 제거된 후, 활성탄소 흡착제가 충전된 흡착탑의 입구로 도입되었다. 흡착탑 입구로 도입되는 발효원액 중 아세트산은 시간 당 0.75 kg에 해당하였다. 아세트산의 흡착이 완료되면 흡착탑에 도입되는 발효원액의 흐름을 두 번째 흡착탑으로 스위칭시킨 후 흡착탑 입구로 250℃의 온도에서 탈착시켰다.

[0093] 이 때 수소가스를 시간 당 25 g의 유량으로 불어넣어 아세트산의 탈착을 증진시켰다. 탈착된 아세트산과 수소의 혼합기체는 별도의 버퍼역할을 하는 저장탱크를 거쳐 아세트산 전환반응기로 도입하였다. 아세트산 전환 반응기로 도입된 아세트산의 유량은 시간 당 0.75 kg이고 수소의 유량은 시간당 25 g이다.

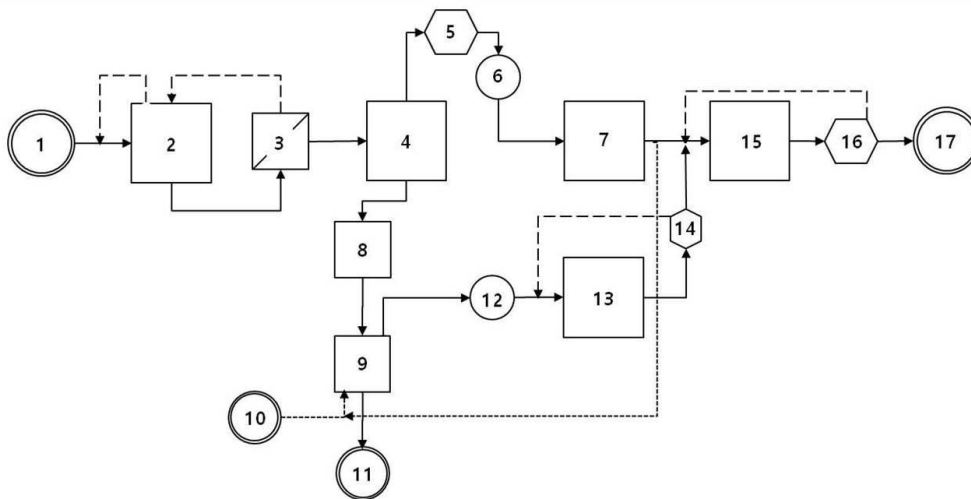
[0094] 아세트산 전환 반응기는 300℃의 온도, 18기압의 압력에서 팔라듐이 20중량 퍼센트 포함된 철산화물 촉매를 사용하여 47%의 전환율과 86%의 아세트알데히드 선택도를 얻었다. 미반응 아세트산과 수소는 재순환되어 원료로 공급되는 아세트산과 수소의 혼합 흐름과 합쳐져 반응기 입구로 도입하였다. 재순환흐름을 포함한 정상상태의 운전 시 반응기 입구로 도입되는 아세트산의 총 유량은 시간 당 1.25 kg이었고 수소의 총 유량은 시간당 54.3 g이었으며, 생산된 아세트알데히드의 양은 시간당 0.473 kg이었다.

[0095] 아세트산 전환반응기에서 생산되고 분리, 정제된 아세트알데히드는 시간당 0.453 kg의 유량으로 상기에 기재한 바와 같이 다른 두 흐름과 결합되어 두 번째 반응기인 축합반응기에 도입되었다.

- [0096] 축합반응기 입구 도입흐름에 포함된 시간 당 0.764 kg의 에탄올과 시간 당 0.672 kg의 아세트알데히드는 비교예 2와 동일한 반응온도와 반응압력에서 동일한 촉매를 사용하여 44.5%의 전환율로 전환되었고, 이 때 1,3-부타디엔 선택도는 50%이었다.
- [0097] 재순환 흐름을 포함한 정상상태의 운전 시 반응기 출구 흐름에 포함된 1,3-부타디엔의 생산량은 시간 당 0.535 kg이었다.
- [0098] 상기의 과정을 종합적으로 정리하면, 일산화탄소를 시간당 5.05 kg 발효하여, 시간 당 0.31 kg의 1,3-부타디엔을 수득할 수 있었고, 일산화탄소에서 1,3-부타디엔을 생산할 경우 이론적 탄소효율은 22.0%이었다.
- [0099] 이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1



1	발효원료 가스	7	탈수소 반응기	13	아세트산 전환반응기
2	발효조	8	고형물 분리장치	14	아세트알데히드 분리장치
3	미생물 분리기	9	흡착 컬럼 세트	15	축합 반응기
4	에탄올 스트리핑 장치	10	수소	16	1,3-부타디엔 분리 및 정제 장치
5	에탄올 증류장치	11	발효폐액	17	98% 순도 1,3-부타디엔
6	95% 순도 에탄올 저장탱크	12	버퍼탱크		

발효원료가스, 일산화탄소 또는 일산화탄소를 포함한 혼합가스
 -----> 재순환흐름
> 수소흐름

도면2

