



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0065933
(43) 공개일자 2017년06월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 29/74 (2006.01) C07C 29/147 (2006.01)
C07C 31/12 (2006.01) C07C 31/20 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 29/74 (2013.01)
C07C 29/147 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0172312
(22) 출원일자 2015년12월04일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
김현철
서울특별시 영등포구 63로 7, B동 501호 (여의도동, 은하아파트)
이선호
충청북도 진천군 진천읍 중앙동로 8, 703호 (장산아파트)
(74) 대리인
김현진

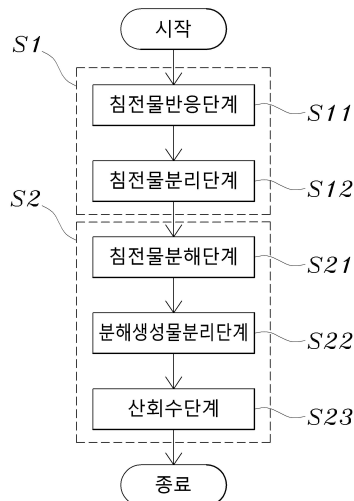
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 알코올류의 정제방법 및 제품

(57) 요약

본 발명은 알코올과 불순물인 물이 혼합되어 있는 혼합용액에서 알코올과 물을 분리하여 고순도의 알코올을 얻기 위한 정제방법에 대한 것으로, 더욱 상세하게는 알코올과 불순물인 물이 혼합되어 있는 혼합용액에 침전물생성용 산을 가해 침전물을 형성하는 침전물형성단계와, 상기 침전물형성단계에서 생성된 침전물을 분해시켜 알코올과 침전물생성용 산을 각각 회수하는 알코올획득단계를 포함하여, 알코올과 불순물인 물이 혼합되어 있는 혼합용액에서 고순도의 알코올을 얻어낼 수 있고, 물과 끓는점이 비슷한 알코올도 효과적으로 회수할 수 있으며, 정제과정에서 사용되는 물질을 재사용하여 경제성을 향상시킬 수 있는 알코올류의 정제방법 및 제품에 대한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07C 31/12 (2013.01)

C07C 31/20 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711028961

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 C1가스리파이너리사업

연구과제명 메탄-메탄올 전환 플랫폼 균주 개발

기 여 율 1/1

주관기관 경희대학교(국제캠퍼스)

연구기간 2015.09.17 ~ 2016.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

알코올과 불순물인 물이 혼합되어 있는 혼합용액에 침전물생성용 산을 가해 침전물을 형성하는 침전물형성단계와, 상기 침전물형성단계에서 생성된 침전물을 분해시켜 알코올과 침전물생성용 산을 각각 회수하는 알코올획득 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 알코올류의 정제방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 침전물생성용 산은

탄소수가 4 내지 12인 카르복실산이 사용되는 것을 특징으로 하는 알코올류의 정제방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 침전물생성용 산은

부티르산, 발레르산 및 헥사노익산 중의 어느 하나가 사용되는 것을 특징으로 하는 알코올류의 정제방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 알코올은

2,3-부탄디올(2,3-butanediol), 1,4-부탄디올(1,4-butanediol) 및 n-부틸알콜(n-butyl alcohol) 중의 어느 하나인 것을 특징으로 하는 알코올류의 정제방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 침전물형성단계는

알코올과 불순물인 물이 혼합되어 있는 혼합용액에 침전물생성용 산을 가해 알코올과 침전물생성용 산이 에스테르 반응을 하여 침전물이 형성되게 하는 침전물반응단계와, 상기 침전물반응단계에서 생성된 침전물을 물과 분리하는 침전물분리단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 알코올류의 정제방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 알코올획득단계는

상기 침전물형성단계에서 생성분리된 침전물에 염기성 물질을 가해 상기 침전물을 분해하여 알코올과 카르복실산염을 형성하는 침전물분해단계와, 상기 침전물분해단계에서 생성된 알코올을 카르복실산염과 분리하여 고순도의 알코올을 얻는 분해생성물분리단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 알코올류의 정제방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 알코올획득단계는

상기 분해생성물분리단계에서 분리된 카르복실산염에 산성 물질을 가해 침전물생성용 산을 형성하여 회수하는 산회수단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 알코올류의 정제방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 침전물형성단계는

2,3-부탄디올과 물이 혼합되어 있는 혼합용액에 부티르산을 가해 물과 침전물(1,2-dimethyl-1,2-ethanediyl-2-methylbutanoate)을 형성하는 침전물반응단계와, 상기 침전물반응단계에서 생성된 침전물을 물과 분리하는 침전물분리단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 알코올류의 정제방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 알코올획득단계는

상기 침전물형성단계에서 생성분리된 침전물에 수산화나트륨을 가해 상기 침전물을 분해하여 2,3-부탄디올과 카르복실산염을 형성하는 침전물분해단계와, 상기 침전물분해단계에서 생성된 2,3-부탄디올을 카르복실산염과 분리하여 회수하는 분해생성물분리단계와, 상기 분해생성물분리단계에서 분리된 카르복실산염에 염산을 가해 부티르산을 회수하는 산회수단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 알코올류의 정제방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 정제방법으로 제조된 알코올.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 알코올과 불순물인 물이 혼합되어 있는 혼합용액에서 알코올과 물을 분리하여 고순도의 알코올을 얻기 위한 정제방법에 대한 것으로, 더욱 상세하게는 알코올과 불순물인 물이 혼합되어 있는 혼합용액에 침전물생성용 산을 가해 침전물을 형성하는 침전물형성단계와, 상기 침전물형성단계에서 생성된 침전물을 분해시켜 알코올과 침전물생성용 산을 각각 회수하는 알코올획득단계를 포함하여, 알코올과 불순물인 물이 혼합되어 있는 혼합용액에서 고순도의 알코올을 얻어낼 수 있고, 물과 끓는점이 비슷한 알코올도 효과적으로 회수할 수 있으며, 정제과정에서 사용되는 물질을 재사용하여 경제성을 향상시킬 수 있는 알코올류의 정제방법 및 제품에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 제철소, 화력발전소 등에서 발생하는 온실가스로 인한 환경 오염의 문제점을 해결하고 세일가스의 경제성을 향상시키기 위해, 온실가스, 세일가스 등을 활용하여 기초 화학소재와 수송연료를 생산하는 기술이 각광받고 있다. 상기 기술을 이용한 일 예의 제품으로 2,3-부탄디올 등의 가스 기반 바이오 전환 알코올류를 들 수 있는데, 상기 가스 기반 바이오 전환 알코올류는 미생물을 이용하여 온실가스, 세일가스로부터 얻어지며, 살충제, 의약품, 보수제 및 유연제 등의 다양한 화학제품 생산에 사용되게 된다.

[0003] 하지만, 상기 가스 기반 바이오 전환 알코올류는 물에 용해되어 저농도(예컨대, 5 ~ 10g/L)의 상태로 존재하므로, 상기 알코올류를 상용화하기 위해서는 물을 제거하여 고순도의 알코올을 얻는 것이 중요하다. 따라서, 하기 특허문헌처럼 막, 증류 등을 정제방법을 이용하여 고순도의 알코올을 얻고 있다.

[0004] (특허문헌)

[0005] 특허 제1989-7000558호(1989. 04. 25. 공개) "과불소화된 이오노머 막을 사용한 알콜의 회수방법"

[0006] 특허 제1989-0003657호(1989. 04. 17. 공개) "조 sec-부틸 알코올의 정제 증류방법"

[0007] 하지만, 종래의 정제방법을 사용하는 경우 물과 끓는점이 비슷한 알코올을 분리해내기가 어려웠으며, 정제효율 및 경제성이 떨어지는 문제가 있다.

발명의 내용**해결하려는 과제**

[0008] 본 발명은 상기의 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로,

[0009] 본 발명은 알코올과 불순물인 물이 혼합되어 있는 혼합용액에서 고순도의 알코올을 얻어낼 수 있는 알코올류의 정제방법 및 제품을 제공하는데 그 목적이 있다.

[0010] 또한, 본 발명은 물과 끓는점이 비슷한 알코올도 효과적으로 회수할 수 있는 알코올류의 정제방법 및 제품을 제공하는데 그 목적이 있다.

[0011] 또한, 본 발명은 정제과정에서 사용되는 물질을 재사용하여 경제성을 향상시킬 수 있는 알코올류의 정제방법 및 제품을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명은 앞서 본 목적을 달성하기 위해서 다음과 같은 구성을 가진 실시예에 의해서 구현된다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명에 따른 알코올류의 정제방법은 알코올과 불순물인 물이 혼합되어 있는 혼합용액에 침전물생성용 산을 가해 침전물을 형성하는 침전물형성단계와, 상기 침전물형성단계에서 생성된 침전물을 분해시켜 알코올과 침전물생성용 산을 각각 회수하는 알코올회득단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0014] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 본 발명에 따른 알코올류의 정제방법에 있어서 상기 침전물생성용 산은 탄소수가 4 내지 12인 카르복실산이 사용되는 것을 특징으로 한다.
- [0015] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 본 발명에 따른 알코올류의 정제방법에 있어서 상기 침전물생성용 산은 부티르산, 발레르산 및 헥사노익산 중의 어느 하나가 사용되는 것을 특징으로 한다.
- [0016] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 본 발명에 따른 알코올류의 정제방법에 있어서 상기 알코올은 2,3-부탄디올(2,3-butanediol), 1,4-부탄디올(1,4-butanediol) 및 n-부틸알콜(n-butyl alcohol) 중의 어느 하나인 것을 특징으로 한다.
- [0017] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 본 발명에 따른 알코올류의 정제방법에 있어서 상기 침전물형성단계는 알코올과 불순물인 물이 혼합되어 있는 혼합용액에 침전물생성용 산을 가해 알코올과 침전물생성용 산이 에스테르 반응을 하여 침전물이 형성되게 하는 침전물반응단계와, 상기 침전물반응단계에서 생성된 침전물을 물과 분리하는 침전물분리단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0018] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 본 발명에 따른 알코올류의 정제방법에 있어서 상기 알코올회득단계는 상기 침전물형성단계에서 생성분리된 침전물에 염기성 물질을 가해 상기 침전물을 분해하여 알코올과 카르복실산염을 형성하는 침전물분해단계와, 상기 침전물분해단계에서 생성된 알코올을 카르복실산염과 분리하여 고순도의 알코올을 얻는 분해생성물분리단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0019] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 본 발명에 따른 알코올류의 정제방법에 있어서 상기 알코올회득단계는 상기 분해생성물분리단계에서 분리된 카르복실산염에 산성 물질을 가해 침전물생성용 산을 형성하여 회수하는 산회수단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0020] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 본 발명에 따른 알코올류의 정제방법에 있어서 상기 침전물형성단계는 2,3-부탄디올과 물이 혼합되어 있는 혼합용액에 부티르산을 가해 물과 침전물(1,2-dimethyl-1,2-ethanediyl-2-methylbutanoate)을 형성하는 침전물반응단계와, 상기 침전물반응단계에서 생성된 침전물을 물과 분리하는 침전물분리단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0021] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 본 발명에 따른 알코올류의 정제방법에 있어서 상기 알코올회득단계는 상기 침전물형성단계에서 생성분리된 침전물에 수산화나트륨을 가해 상기 침전물을 분해하여 2,3-부탄디올과 카르복실산염을 형성하는 침전물분해단계와, 상기 침전물분해단계에서 생성된 2,3-부탄디올을 카르복실산염과 분리하여 회수하는 분해생성물분리단계와, 상기 분해생성물분리단계에서 분리된 카르복실산염에 염산을 가해 부티르산을 회수하는 산회수단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0022] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 본 발명에 따른 알코올은 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 정제방법으로 제조된 알코올을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명은 앞서 본 목적을 달성하기 위해서 다음과 같은 구성을 가진 실시예에 의해서 구현된다.
- [0024] 본 발명은 알코올과 불순물인 물이 혼합되어 있는 혼합용액에서 고순도의 알코올을 얻어낼 수 있는 효과가 있다.
- [0025] 또한, 본 발명은 물과 끓는점이 비슷한 알코올도 효과적으로 회수할 수 있는 효과가 있다.
- [0026] 또한, 본 발명은 정제과정에서 사용되는 물질을 재사용하여 경제성을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 알코올류의 정제방법의 순서도.

도 2 내지 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 알코올류 정제방법의 프로세스를 설명하기 위한 참고도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 이하에서는 본 발명에 따른 알코올류의 정제방법을 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명한다. 특별한 정의가 없는 한 본 명세서의 모든 용어는 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 기술자가 이해하는 당해 용어의 일반적 의미와 동일하고 만약 본 명세서에 사용된 용어의 의미와 충돌하는 경우에는 본 명세서에 사용된 정의에 따른다. 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0029] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 알코올류의 정제방법의 순서도이며, 도 2 내지 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 알코올류 정제방법의 프로세스를 설명하기 위한 참고도이다.
- [0030] 본 발명의 일 실시예에 따른 알코올류의 정제방법을 도 1 내지 5를 참조하여 설명하면, 상기 알코올류의 정제방법은 알코올과 불순물인 물이 혼합되어 있는 혼합용액에 침전물생성용 산을 가해 침전물을 형성하는 침전물형성단계(S1)와, 상기 침전물형성단계(S1)에서 생성된 침전물을 분해시켜 알코올과 침전물생성용 산을 각각 회수하는 알코올획득단계(S2)를 포함한다. 앞서 본 바와 같이, 미생물을 이용하여 메탄가스 등을 전환시켜 형성된 가스 기반 바이오 전환 알코올류는 물에 녹아 저농도(예컨대, 5 ~ 10g/L) 상태로 존재하는 문제가 있었다. 따라서, 본 발명은 고순도의 알코올을 얻기 위해 바이오 전환 산물(알코올과 물이 혼합된 혼합용액)에 침전물생성용 산을 가하여 물과 침전물을 형성하고 여과하여 침전물을 분리한 후 침전물에 염기성 물질을 가해 알코올을 회수하여 고순도의 알코올을 얻을 수 있게 된다.
- [0031] 상기 침전물형성단계(S1)는 알코올과 불순물인 물이 혼합되어 있는 혼합용액에 침전물생성용 산을 가해 침전물을 형성하는 단계로, 침전물반응단계(S11), 침전물분리단계(S12) 등을 포함한다.
- [0032] 상기 침전물반응단계(S11)는 알코올과 불순물인 물이 혼합되어 있는 혼합용액에 침전물생성용 산을 가해 알코올과 침전물생성용 산이 에스테르 반응을 하여 침전물이 형성되게 하는 단계이다. 상기 침전물반응단계(S11)에서는 상기 에스테르 반응을 촉진할 수 있는 촉매가 사용되는데, 일 예로 강한 산성을 띠는 산촉매(acidic catalyst)가 사용될 수 있다. 또한, 상기 침전물반응단계(S11)에서 침전물을 생성을 촉진하기 위해 온도가 50 내지 70℃로 유지되는 것이 바람직하다. 상기 혼합용액은 일 예로 미생물을 이용하여 메탄가스 등을 전환시켜 형성한 가스 기반 바이오 전환 산물이 사용될 수 있으며, 상기 혼합용액에 포함되어 있는 알코올은 다양한 알코올일 수 있으나, 에탄올, 프로판올 및 부탄올 중의 어느 하나인 것이 바람직하며, 2,3-부탄디올(2,3-butanediol), 1,4-부탄디올(1,4-butanediol) 및 n-부틸알콜(n-butyl alcohol) 중의 어느 하나인 것이 더욱 바람직하다. 상기 침전물생성용 산은 상기 혼합용액에 포함되어 있는 알코올과 에스테르 반응을 하여 침전물을 생성하는 구성인데, 에스테르 반응을 하여 생성된 에스테르 생성물이 물에 다시 녹지 않고 침전물 형태로 존재하도록 하는 특성을 가진 산이 사용되게 된다. 상기 침전물생성용 산의 일 예로 탄소수가 4 내지 12인 카르복실산이 사용되며, 바람직하게는 부티르산(butyric acid), 발레르산(pentanoic acid) 및 헥사노익산(hexanoic acid) 중의 어느 하나가 사용된다.
- [0033] 상기 침전물분리단계(S12)는 상기 침전물반응단계(S12)에서 생성된 침전물을 물과 분리하는 단계로, 여과, 원심분리 등을 통해 물과 침전물을 분리하게 된다.
- [0034] 상기 알코올획득단계(S2)는 상기 침전물형성단계(S1)에서 생성된 침전물을 분해시켜 알코올과 침전물생성용 산을 각각 회수하는 단계로, 침전물분해단계(S21), 분해생성물분리단계(S22), 산회수단계(S23) 등을 포함한다.
- [0035] 상기 침전물분해단계(S21)는 상기 침전물형성단계(S1)에서 생성분리된 침전물에 염기성 물질을 가해 상기 침전물을 분해하여 알코올과 카르복실산염을 형성하는 단계이다. 상기 염기성 물질의 일 예로 수산화나트륨(NaOH) 등이 사용될 수 있다.
- [0036] 상기 분해생성물분리단계(S22)는 상기 침전물분해단계(S21)에서 생성된 알코올을 카르복실산염과 분리하는 단계

로, 여과, 원심분리 등을 통해 알코올과 카르복실산염을 분리하게 된다. 상기 분해생성물분리단계(S22)를 통해 고순도의 알코올을 얻을 수 있게 된다.

[0037] 상기 산회수단계(S23)는 상기 분해생성물분리단계(S22)에서 분리된 카르복실산염에 산성 물질을 가해 침전물 생성용 산을 형성하여 회수하는 단계로, 상기 산성 물질의 일 예로 염산(HCl) 등이 사용될 수 있다. 상기 산회수 단계(S23)에서는 침전물생성용 산과, 카르복실산염의 금속이온과 산성 물질의 음이온이 결합한 염이 생성되게 되고, 여과, 원심분리 등을 통해 침전물생성용 산과 염을 분리할 수 있게 된다. 상기 산회수단계(S23)를 통해 상기 침전물생성용 산을 회수하여 상기 침전물반응단계(S11)에 다시 사용할 수 있게 된다.

[0038] 이하에서는 상기와 같은 구성을 가지는 알코올류의 정제방법을 이용하여 알코올의 일 예인 2,3-부탄디올을 정제하는 방법을 구체적으로 살펴보도록 한다. 하지만, 이는 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 권리범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0039] 먼저, 2,3-부탄디올은 미생물을 이용하여 메탄가스 등을 전환시켜 가스 기반 바이오 전환 산물을 생산하는 바이오 반응기(1)를 통해 얻게 되는데, 상기 반응기(1)에 의해 생성되는 2,3-부탄디올은 저농도(예컨대, 5 ~ 10g/L)로 물에 녹아 혼합용액 형태로 존재한다. 상기 혼합용액을 강한 산성을 띠는 산촉매가 패키징된 반응기(2)에 투입하고 부티르산(butyric acid)을 공급하면, 도 3에 도시된 바와 같이 상기 2,3-부탄디올과 부티르산은 에스테르 반응을 하여 물과 침전물(1,2-dimethyl-1,2-ethanediyl-2-methylbutanoate)이 형성되게 된다. 이후, 상기 침전물과 물을 분리한 후, 상기 침전물은 수산화나트륨과 염산이 차례로 패키징된 반응기(3)에 투입하면, 도 4에 도시된 바와 같이 상기 침전물은 수산화나트륨과 반응하여 최종적으로 2,3-부탄디올과 카르복실산염이 형성되게 된다. 이후, 2,3-부탄디올은 카르복실산염과 분리되어 회수되게 되며, 상기 카르복실산염은 도 5에 도시된 바와 같이 염산과 반응하여 부티르산과 염화나트륨을 형성하게 되고, 상기 부티르산은 염화나트륨과 분리회수되어 재사용되게 된다. 따라서, 상기 알코올류의 정제방법은 기존의 방법인 증류를 이용하지 않고 침전물을 생성하여 물로부터 분리하고 상기 침전물을 분해하여 고순도의 알코올을 얻어내므로, 물과 끓는점이 비슷한 알코올도 효과적으로 회수할 수 있고, 정제과정에서 사용되는 침전물생성용 산을 재사용할 수 있어 경제성을 향상시킬 수 있다.

[0040] 본 발명의 다른 실시예는 상기 알코올류의 정제방법으로 제조된 알코올을 포함한다.

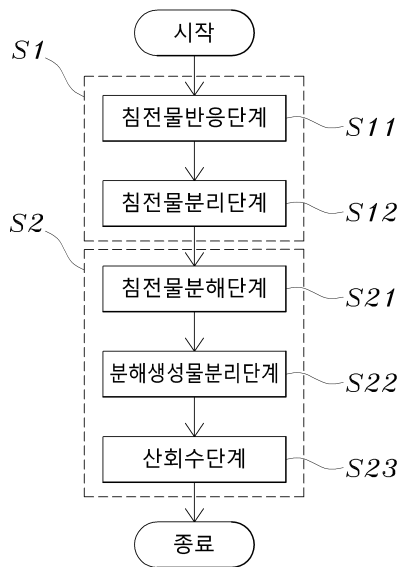
[0041] 이상에서, 출원인은 본 발명의 다양한 실시예들을 설명하였지만, 이와 같은 실시예들은 본 발명의 기술적 사상을 구현하는 일 실시예일 뿐이며, 본 발명의 기술적 사상을 구현하는 한 어떠한 변경예 또는 수정예도 본 발명의 범위에 속하는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

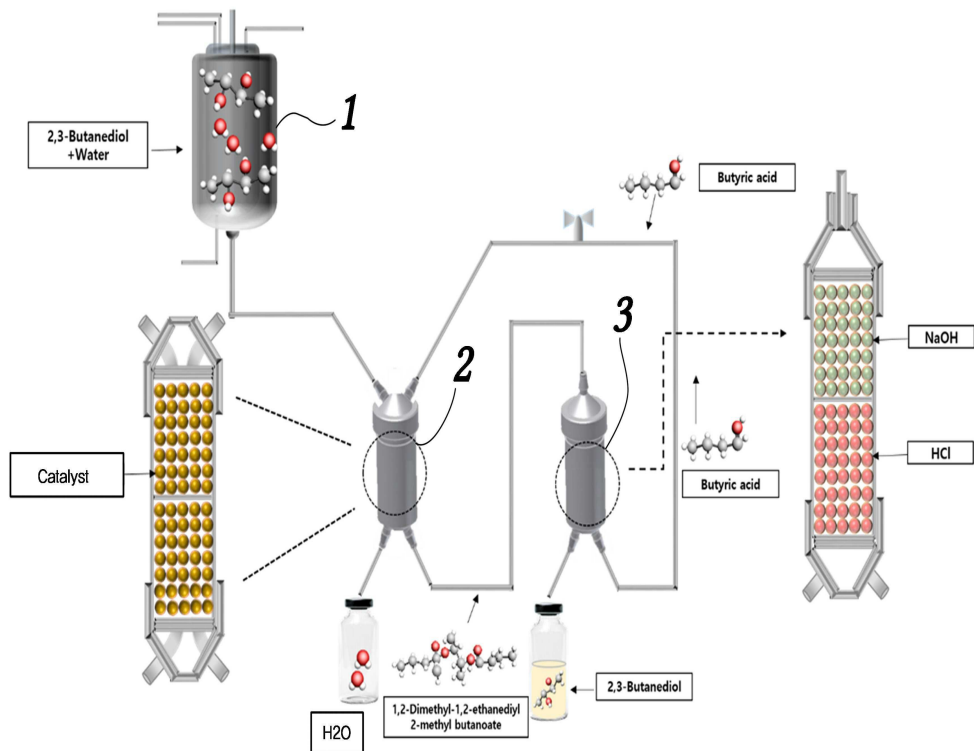
[0042] 1: 반응기

도면

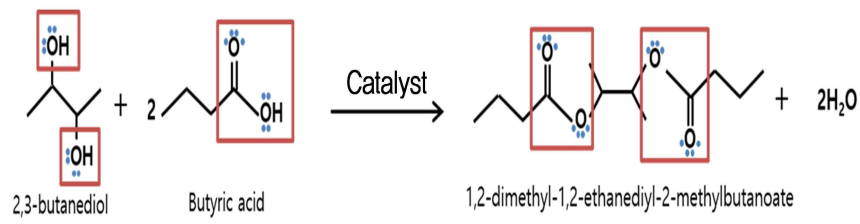
도면1



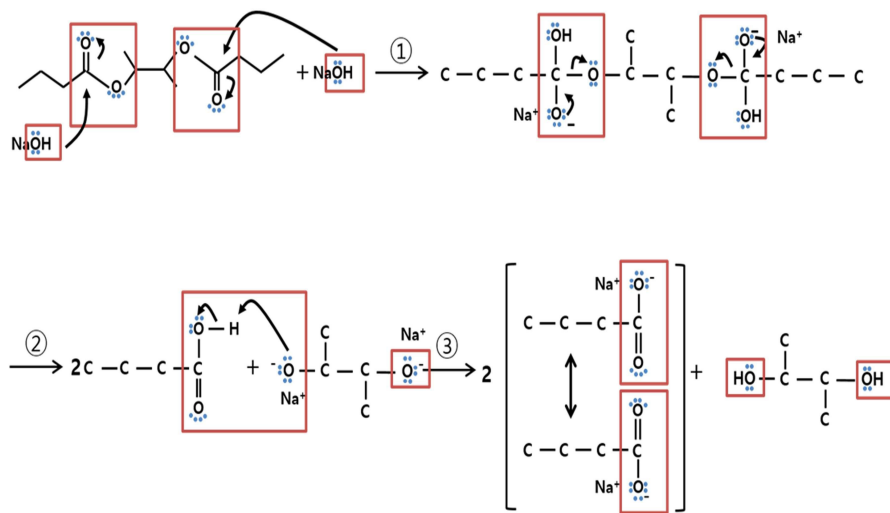
도면2



도면3



도면4



도면5

