



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0054723
(43) 공개일자 2021년05월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07C 29/147 (2006.01) C07C 31/12 (2006.01)
C07C 67/08 (2006.01) C07C 69/003 (2006.01)
C07C 69/24 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C07C 29/147 (2013.01)
C07C 31/12 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0140722

(22) 출원일자 2019년11월06일

심사청구일자 2019년11월06일

(71) 출원인

세종대학교산학협력단

서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)

(72) 발명자

권일한

서울특별시 송파구 잠실로 62 트리지움 334동 101호

정종민

경기도 의정부시 용민로 373-17 양지마을10단지
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인임엔정

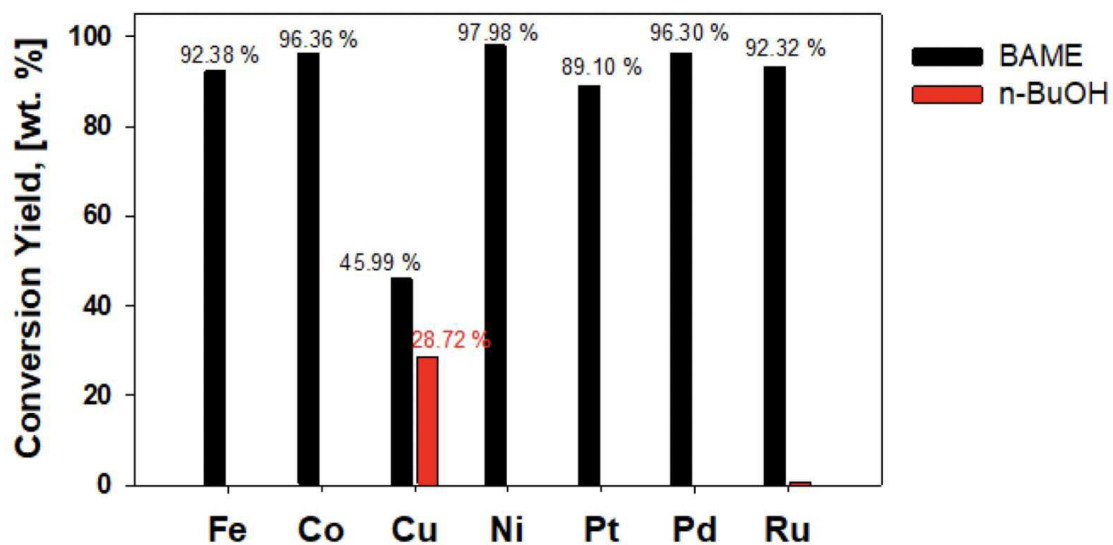
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 혐기성소화조의 중간생성물을 이용한 바이오알코올의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 휘발성지방산과 메탄올의 혼합물을 지지체를 기반으로 형성된 2족의 알칼리토금속 촉매 또는 11족의 전이금속 촉매의 존재하에 반응기에서 280℃ 내지 400℃에서 반응시켜 바이오알코올을 생성할 수 있는 바이오알코올의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07C 67/08 (2013.01)

C07C 69/003 (2013.01)

C07C 69/24 (2013.01)

C12P 7/6409 (2013.01)

(72) 발명자

조성현

서울특별시 관악구 문성로38길 63-12 현대빌라

최동호

인천광역시 중구 자유공원로 106-3

이태우

경기도 화성시 수노을1로 148 송산신도시대방노블
랜드더퍼스티지2차

김유관

서울특별시 마포구 마포대로7길 22 공덕래미안3차
304-1802

김정훈

경기도 남양주시 별내중앙로 83 동익미래벨

권도희

서울특별시 강서구 화곡로26가길 10 서부아파트

이상윤

서울특별시 양천구 목동로 212

목동신시가지아파트7단지 703-103

김민영

서울특별시 광진구 군자로10길 22-10 이룸하우스

명세서

청구범위

청구항 1

휘발성지방산과 메탄올의 혼합물을 지지체를 기반으로 형성된 2족의 알칼리토금속 촉매 또는 11족의 전이금속 촉매의 존재하에 반응기에서 280℃ 내지 400℃에서 반응시켜 바이오알코올을 생성할 수 있는 바이오알코올의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 휘발성지방산으로는 아세트산, 아세트산, 프로피온산, 이소부티르산, 부티르산, 이소발레르산, 및 발레르산으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합물인 바이오알코올의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 휘발성지방산은 혐기성소화조의 중간생성물로서 혐기성소화조에서 탄수화물, 단백질 및 지방으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 산 생성 박테리아로 처리하여 생성된 휘발성지방산인 바이오알코올의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 휘발성지방산과 상기 메탄올의 혼합물의 비는 부피비로 1:1 내지 1: 20인 바이오알코올의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 2족의 알칼리토금속 촉매는 탄소 지지체에 칼슘이 함성된 CaO/C인 바이오알코올의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 탄소 지지체에 칼슘이 함성된 CaO/C는 탄산칼슘(CaCO_3)을 탄소성물질과 함께 720℃ 이상의 온도에서 1시간 이상 열분해하여 생성되는 바이오알코올의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 11족의 전이금속 촉매는 구리가 이산화규소 지지체에 합성된 CuO/SiO_2 인 바이오 알코올의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 구리가 이산화규소 지지체에 합성된 CuO/SiO_2 는,

실리카겔과 구리 전구체(Copper(II) nitrate trihydrate) 용액을 혼합하는 단계;

상기 실리카겔과 구리 전구체의 혼합물을 수소분위기 하에서 250°C 이상의 온도에서 4시간 이상 가열하여 구리가 환원된 Cu/SiO_2 를 제조하는 단계; 및

환원된 Cu/SiO_2 를 산소분위기 하에서 650°C 에서 8 시간 이상 소성하는 단계를 포함하는 바이오알코올의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 지지체는 실리카, 제올라이트, 및 활성 알루미늄으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 다공성 물질인 바이오알코올의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 혐기성소화조의 중간생성물을 이용한 바이오알코올의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 바이오알코올의 제조는 오랜기간 식용을 목적으로 발전해왔다. 대표적인 것이 효모를 이용한 생물학적 공정이다. 하지만 현재 바이오알코올은 단순히 식용을 넘어서 화석연료를 대체하기 위한 연료로 활발한 연구가 진행되고 있다. 특히 연료로서의 바이오알코올은 제조하는 과정에서 이산화탄소 소비가 이루어져 기후문제의 해결책으로 제시되었다.

[0004] 바이오알코올로 이용되는 식용식물은 쉽게 당화할 수 있다는 장점이 있다. 하지만 식용식물은 그 의미 그대로 본질적인 목적이 인간의 섭취를 목적으로 하고 있는바, 식용식물만을 이용하여 바이오알코올로 제조하는 것은 생산량에 한계가 있다.

[0005] 이러한 한계를 해결하기 위하여 식용식물 외에 다른 원료를 활용할 수 있는 기술개발의 요구가 높아지고 있다. 이에 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 등의 바이오매스를 원료로 이용하려는 다양한 시도가 이루어지고 있다. 셀룰로오스 등을 이용하여 바이오알코올을 생산하기 위해서는 전구체를 추출하는 것이 핵심이다.

[0006] 셀룰로오스 등으로부터 전구체를 추출하는 방법으로는 당화효소를 활용한 셀룰로오스의 당화(생물학적 공정), 산과 염기를 활용한 셀룰로오스의 당화(화학적 공정), 열분해 가스화 공정(열화학적 합성공정)이 있다. 생물학적 공정은 느린 반응속도와 낮은 수율이 문제되며, 화학적 공정은 폐수가 다량발생하고 환경적 부하를 유발하고 설비의 부식을 일으키며, 열화학적 공정 경제성이 낮다는 한계가 있다.

[0007] 한편, 탄수화물 외에 단백질이나 지방 등을 이용하여 바이오알코올을 제조할 수 있다면 다양한 음식물폐기물로부터 바이오알코올의 제조 효율성이 현저히 상승될 것으로 기대된다.

[0008] 결국 바이오알코올의 제조원료로 이용될 수 있는 대상을 넓힐 수 있으며, 동시에 경제적이고 제조시간이 짧은

새로운 바이오알코올의 제조방법이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명의 일 목적은 혐기성소화조의 중간생성물인 휘발성지방산을 이용함으로써 바이오알코올의 제조원료로 탄수화물 뿐만아니라 지방, 단백질도 이용할 수 있는 바이오알코올의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명의 다른 목적은 혐기성소화조의 중간생성물인 휘발성지방산을 지지체를 기반으로하는 2족의 알칼리 토금속 촉매 또는 11족의 전이금속촉매를 이용함으로써 단일 공정에서 휘발성지방산으로부터 바이오알코올을 생성할 수 있는 바이오알코올의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0012] 한편, 본 발명의 명시되지 않은 또 다른 목적들은 하기의 상세한 설명 및 그 효과로부터 용이하게 추론할 수 있는 범위 내에서 추가적으로 고려될 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기 일 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 바이오알코올의 제조방법은 휘발성지방산과 메탄올의 혼합물을 지지체(예를 들어, Silica, Zeolite, Activated alumina)를 기반으로 형성된 2족의 알칼리토금속 촉매 또는 11족의 전이금속 촉매의 존재하에 반응기에서 280℃ 내지 400℃에서 반응시켜 바이오알코올을 생성할 수 있다.
- [0015] 이때, 휘발성지방산으로는 아세트산, 아세트산, 프로피온산, 이소부티르산, 부티르산, 이소발레르산, 및 발레르산으로 이루어진군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 이용할 수 있다.
- [0016] 특히, 본 발명의 일 실시예에 따른 바이오알코올의 제조방법은 혐기성소화조의 중간생성물로서의 휘발성지방산을 이용할 수 있다.
- [0017] 한편, 휘발성지방산과 메탄올의 혼합물의 비는 부피비로 1:1 내지 1: 20 일 수 있다.
- [0018] 또한, 2족의 알칼리토금속 촉매는 탄소 지지체에 칼슘이 합성된 CaO/C 일 수 있다.
- [0019] 또한, 11족의 전이금속 촉매는 구리가 이산화규소 지지체에 합성된 CuO/SiO₂일 수 있다.
- [0020] 2족의 알칼리토금속 촉매 또는 11족의 전이금속 촉매를 마련하는 과정에서 소성된 것일 수 있다.
- [0021] 즉, 탄소 지지체에 칼슘이 합성된 CaO/C는 탄산칼슘(CaCO₃)을 고체 유기물질 (각종 탄화수소 및 유기성 폐기물을 포함)과 함께 720℃ 이상의 온도에서 1시간 이상 열분해하여 생성된다.
- [0022] 또한, 상기 구리가 이산화규소(SiO₂) 지지체에 합성된 CuO/SiO₂는 실리카겔과 구리 전구체(Copper(II) nitrate trihydrate) 용액을 혼합하는 단계, 실리카겔과 구리 전구체의 혼합물을 수소분위기 하에서 250℃ 이상의 온도에서 4시간 이상 가열하여 구리가 환원된 Cu/SiO₂를 제조하는 단계 및 환원된 Cu/SiO₂를 산소분위기 하에서 650℃에서 8 시간 이상 소성하는 단계를 포함한다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 바이오알코올의 제조방법은 휘발성지방산과 메탄올의 혼합물을 지지체(예를 들어, Silica, Zeolite, Activated alumina)를 기반으로 형성된 2족의 알칼리토금속 촉매 또는 11족의 전이금속 촉매의 존재하에 반응기에서 280℃ 내지 400℃에서 반응시켜 바이오알코올을 생성할 수 있는 바, 단일 공정만으로 바이오알코올을 제조할 수 있다는 장점이 있다.
- [0025] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 바이오알코올의 제조방법은 탄소사슬길이에 영향을 받지 않고 다양한 사슬길이 바이오알코올(예를 들어, C2-C5)을 동시에 생산할 수 있다는 장점이 있다. 가장 보편적인 바이오알코올 생산

공정은 생물학적인데, 생물학적 공정에서는 효모의 활성을 유지하기 위해 까다로운 운전 조건을 유지해야 한다. 특히 복합 알코올의 생산에서 서로 다른 알코올은 탄소 사슬 길이가 갖는 화학적 특성이 생산 효모의 활성을 저해하는 독성으로 작용한다. 따라서 특정 탄소 사슬 길이를 갖는 알코올의 생산이 아니면 복합 알코올의 생산이 어렵다는 문제가 있다. 하지만 본 발명의 일 실시예에 따른 바이오알코올의 제조방법은 원료로 사용되는 휘발성 지방산의 탄소 사슬 길이에 영향이 적어 다양한 사슬길이의 바이오알코올의 제조가 가능하다는 장점이 있다. 나아가 불순물에 높은 저항력을 갖는다. 특히, C2-C5의 사슬길이를 가지는 바이오알코올은 기존 휘발유 대체 연료(예컨대, 바이오 에탄올)보다 더 높은 혼합 비율의 연료로 활용할 수 있다. 즉, 기존에 활용하는 바이오 에탄올은 화학적 특성 때문에 휘발유와 30% 이상 혼합하지 못하는 단점이 있다. 반면에 본 발명의 일 실시예에 따른 바이오알코올의 제조방법은 C2-C5의 사슬길이를 갖는 바이오알코올을 제조할 수 있고, 이와 같은 C2-C5의 사슬 길이를 갖는 바이오알코올은 상대적으로 소수성이 강해 휘발유와의 혼합 비율을 30% 이상으로 높일 수 있다는 장점이 있다.

[0026] 한편, 여기에서 명시적으로 언급되지 않은 효과라하더라도, 본 발명의 기술적 특징에 의해 기대되는 이하의 명세서에서 기재된 효과 및 그 잠정적인 효과는 본 발명의 명세서에 기재된 것과 같이 취급됨을 첨언한다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 7종의 전이금속(Fe, Co, Cu, Ni, Pt, Pd, Ru)의 촉매의 존재하에 진행된 부티르산과 메탄올의 합성 결과이다.

도 2는 CuO/SiO₂ 촉매와 CaO/C 촉매하에서 부티르산과 메탄올을 360℃에서 반응시킨 후의 생성물의 Gas chromatography/Mass spectroscopy(GC/MS) 결과이다.

도 3은 반응온도에 따른 CuO/SiO₂ 촉매(a)와 CaO/C 촉매(b)하에서 부티르산과 메탄올의 생성물들의 반응 수율을 나타낸 것이다.

도 4는 CuO/SiO₂와 CaO/C 촉매를 사용하여 6종의 휘발성 지방산을 함께 메탄올과 반응시켰을 때 알코올 전환 수율을 나타낸 것이다.

※첨부된 도면은 본 발명의 기술사상에 대한 이해를 위하여 참조로서 예시된 것임을 밝히며, 그것에 의해 본 발명의 권리범위가 제한되지는 아니한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지기능에 대하여 이 분야의 기술자에게 자명한 사항으로서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 상세한 설명을 생략한다.

[0030] 본 발명의 일 실시예에 따른 바이오알코올의 제조방법은 크게 두가지 특징을 가진다. 첫번째는 혐기성소화조의 중간생성물인 휘발성지방산(Volatile fatty acids: VFAs)을 이용할 수 있다는 것과, 두번째는 지지체에 형성된 2족의 알칼리 토금속 촉매 또는 11족의 전이금속촉매를 이용하여 휘발성지방산을 단일 공정만으로 바이오알코올로 전환할 수 있다는 것이다. 아래에서 각 특징들을 구체적으로 설명하도록 한다.

[0031] 혐기성 소화는 산소가 없는 조건에서 미생물을 활용하여 유기성 폐기물을 분해하는 폐기물 처리 공정이다. 일반적으로 약 30 ~ 60 %의 부피 저감이 가능한 효율적인 폐기물 처리 방법이다. 혐기성소화공정은 산 생성 단계를 거쳐 최종 생성물로 메탄을 생성하여 폐기물의 에너지화를 실현한다. 산 생성 단계의 경우에는 빠른 처리 속도와 유연한 공정 조건을 가지지만, 문제는 메탄 생성 단계가 다양한 제한 조건(온도, pH, 영양비 등)을 가지고 있다. 또한, 메탄 생성 단계에서 부산물로 생성되는 이산화탄소나 황화수소, 암모니아 가스와 같은 불순물의 생성이 문제된다. 더욱이 메탄 생성 단계의 수율을 향상시키기 위해서는 산 생성 단계에서 아세트산이 많이 생성되어야 하나, 가수분해 이후 생성된 당당류로부터 아세트산을 생성하는 것은 프로피온산이나 부틸릭산에 비해 더 많은 에너지를 소비한다($\Delta_{\text{acetic acid}}^0 = -206$, $\Delta_{\text{propionic acid}}^0 = -283$, $\Delta_{\text{butyric acid}}^0 = -255$). 결국 혐기성소화 공정에서는 메탄 생성 단계가 공정의 효율성을 낮추고 불순물을 생성하는 문제를 발생시키는 원인이 되는 것이다.

[0032] 한편, 혐기성소화조에서는 탄수화물만 분해하는 것이 아니라, 단백질 및 지방도 분해하는 것이 가능하다. 즉,

혐기성소화조의 중간생성물을 이용한다는 것은 혐기성소화과정에서 문제되는 메탄 생성 단계를 회피하고, 나아가 바이오알코올의 원료가 탄수화물뿐만아니라 지방 및 단백질로도 확대가 가능하다는 장점이 있다.

[0033] 이와 같은 장점으로 본 발명의 일 실시예에 따른 바이오알코올의 제조방법은 혐기성소화조의 중간생성물로서의 휘발성지방산을 이용하는 것이다. 휘발성지방산은 혐기성 소화조 내의 산 생성조에서 가수분해 된 유기물질이 산 생성 박테리아에 의해 아세트산, 프로피온산, 이소부티르산, 부티르산, 이소발레르산, 그리고 발레르산으로 분해되면서 생성된다. 그리고 생성되는 휘발성지방산의 조성은 산 생성 박테리아의 적용에 의해 조절되는 것으로 알려져 있다. 한편, 혐기성소화조에서 중간생성물로 휘발성지방산을 수득하는 것은 다양한 방법을 통해 이루어질 수 있으나, 효율성을 높이기 위하여 혐기성소화과정을 크게 산 생성 단계 및 메탄 생성 단계로 구분할 때 메탄 생성 단계 전에 생성된 휘발성지방산을 분리하여 추출하는 것을 이용할 수 있다. 혐기성 소화 공정 중 산 생성 단계의 온도, 미생물 등은 휘발성지방산을 효율적으로 취득하기 위하여 적절히 선택될 수 있다.

[0034] 이와 같은 방법으로 수득한 휘발성지방산은 바이오알코올로 전환하는 공정이 요구된다. 종래 개발된 휘발성유기산의 바이오알코올 전환 공정은 최소한 두 단계 이상의 과정이 요구되었다. 대표적인 방법 중 하나인 MixAlco™의 경우에는 휘발성 유기산을 케톤화(Ketonization)시켜서 케톤을 제조하고(1단계), 제조된 케톤을 수소화(Hydrogenation)시켜서 바이오알코올을 제조하였다(2단계). 또 다른 대표적인 방법인 Kwon's Method의 경우에도 휘발성 유기산을 에스테르화(Esterification)하여 유기산메틸에스테르를 제조하고(1단계), 제조된 유기산메틸에스테르를 수소화(Hydrogenation)하여 바이오알코올을 제조하였다.

[0035] 이에 비해 본 발명의 일 실시예에 따른 바이오알코올의 제조방법은 휘발성지방산과 메탄올의 혼합물을 지지체(예를 들어, Silica, Zeolite, Activated alumina)를 기반으로 형성된 2족의 알칼리토금속 촉매 또는 11족의 전이금속 촉매의 존재하에 반응기에서 280℃ 내지 400℃에서 반응시켜 바이오알코올을 생성할 수 있는 바, 단일 공정만으로 바이오알코올을 제조할 수 있다는 장점이 있다. 이때, 휘발성지방산으로는 아세트산, 아세트산, 프로피온산, 이소부티르산, 부티르산, 이소발레르산, 및 발레르산으로 이루어진군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 이용할 수 있다. 특히, 본 발명의 일 실시예에 따른 바이오알코올의 제조방법은 혐기성소화조의 중간생성물로서의 휘발성지방산을 이용할 수 있다. 한편, 지지체는 다공성 물질인 것이 바람직하다. 한편, 휘발성지방산과 메탄올의 혼합물의 비는 부피비로 1:1 내지 1: 20 일 수 있다. 또한, 2족의 알칼리토금속 촉매는 탄소 지지체에 칼슘이 합성된 CaO/C 일 수 있다. 또한, 11족의 전이금속 촉매는 구리가 이산화규소 지지체에 합성된 CuO/SiO₂일 수 있다. 2족의 알칼리토금속 촉매 또는 11족의 전이금속 촉매를 마련하는 과정에서 소성된 것일 수 있다. 즉, 탄소 지지체에 칼슘이 합성된 CaO/C는 탄산칼슘(CaCO₃)을 고체 유기물질과 함께 720℃ 이상의 온도에서 1시간 이상 열분해하여 생성된다. 또한, 상기 구리가 이산화규소 지지체에 합성된 CuO/SiO₂는 실리카겔과 구리 전구체(Copper(II) nitrate trihydrate) 용액을 혼합하는 단계, 실리카겔과 구리 전구체의 혼합물을 수소분위기 하에서 250℃ 이상의 온도에서 4시간 이상 가열하여 구리가 환원된 Cu/SiO₂를 제조하는 단계 및 환원된 Cu/SiO₂를 산소분위기 하에서 650℃에서 8 시간 이상 소성하는 단계를 포함한다.

[0036] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 바이오알코올의 제조방법은 탄소사슬길이에 영향을 받지 않고 다양한 사슬길이 바이오알코올(예를 들어, C2-C5)을 동시에 생산할 수 있다는 장점이 있다. 가장 보편적인 바이오알코올 생산 공정은 생물학적인데, 생물학적 공정에서는 효모의 활성을 유지하기 위해 까다로운 운전 조건을 유지해야 한다. 특히 복합 알코올의 생산에서 서로 다른 알코올은 탄소 사슬 길이가 갖는 화학적 특성이 생산 효모의 활성을 저해하는 독성으로 작용한다. 따라서 특정 탄소 사슬 길이를 갖는 알코올의 생산이 아니면 복합 알코올의 생산이 어렵다는 문제가 있다. 하지만 본 발명의 일 실시예에 따른 바이오알코올의 제조방법은 원료로 사용되는 휘발성 지방산의 탄소 사슬 길이에 영향이 적어 다양한 사슬길이의 바이오알코올의 제조가 가능하다는 장점이 있다. 나아가 불순물에 높은 저항력을 갖는다. 특히, C2-C5의 사슬길이를 가지는 바이오알코올은 기존 휘발유 대체 연료(에탄올, 바이오 에탄올)보다 더 높은 혼합 비율의 연료로 활용할 수 있다. 즉, 기존에 활용하는 바이오 에탄올은 화학적 특성 때문에 휘발유와 30% 이상 혼합하지 못하는 단점이 있다. 반면에 본 발명의 일 실시예에 따른 바이오알코올의 제조방법은 C2-C5의 사슬길이를 갖는 바이오알코올을 제조할 수 있고, 이와 같은 C2-C5의 사슬 길이를 갖는 바이오알코올은 상대적으로 소수성이 강해 휘발유와의 혼합 비율을 30% 이상으로 높일 수 있다는 장점이 있다.

[0038] 실시예 1

[0039] 바이오알코올의 합성 과정에서 촉매의 영향을 살펴보기위해 7종의 전이금속(Fe, Co, Cu, Ni, Pt, Pd, Ru)을 실

리카겔 지지체에 습윤법을 통해 담지하여 환원(Reduction)반응과 소성(Calcination)과정을 거쳐 합성하였다. 합성된 촉매는 반응기에 메탄올 및 부티르산의 혼합물에 투입되었다. 반응기에서의 반응은 360℃에서 진행하였으며 목표 온도인 360℃에 도달하자마자 냉각시켜 상온에서 반응물을 추출하여 분석을 진행하였다. 일반적으로 금속촉매 없이 실리카겔만을 활용한 부티르산과 메탄올의 합성 실험을 진행했을 경우 부티르산이 부티르산 메틸 에스테르로 약 95% 전환되는 것을 확인하였다.

[0040] 도 1에 7종의 전이금속(Fe, Co, Cu, Ni, Pt, Pd, Ru)의 촉매의 존재하에 진행된 부티르산과 메탄올의 합성 결과를 나타내었다.

[0041] 도 1을 살펴보면, 360℃에서 수행된 메탄올과 부티르산의 반응은 7종의 전이금속(Fe, Co, Cu, Ni, Pt, Pd, Ru) 모두에서 동일하게 부티르산메틸에스테르(BAME)의 합성이 관찰되었다. 이는 상술한 바와 같이 금속촉매 없이 실리카겔만으로 진행했던 반응과 동일한 것으로 볼 수 있다. 다만, 전이금속으로 구리(Cu)를 사용한 촉매, 즉 CuO/SiO₂에서는 한번의 반응만으로 부탄올(n-BuOH)이 생성되는 것을 확인할 수 있다.

[0043] 실시예 2

[0044] 바이오 연료 생산 과정에 흔히 사용되는 비균질계 알칼리 토금속 촉매인 칼슘 촉매를 활용하여 부티르산의 바이오 부탄올 전환에 사용 가능한지 여부를 확인하였다.

[0045] 촉매의 생산단계에서 고체 유기물질은 자연에서 흔히 얻을 수 있는 키틴(Chitin)을 사용하였으며, CaCO₃는 굴 껍데기로부터 얻어 분말 형태로 분쇄하여 키틴과 혼합하였다. 해당 샘플은 720℃ 이상의 온도에서 1시간 이상 열분해하여 소성 과정을 통해 CaO/C 촉매를 제조하였다.

[0046] 제조된 CaO/C 촉매는 실시예 1과 동일하게 반응기에 메탄올 및 부티르산의 혼합물에 투입되었다. 반응기에서의 반응은 360℃에서 진행하였으며 목표 온도인 360℃에 도달하자마자 냉각시켜 상온에서 반응물을 추출하여 분석을 진행하였다. 상온의 생성물의 분석 결과는 Gas chromatography/Mass spectroscopy(GC/MS)를 활용하여 정성 분석을 진행하였다. 실시예 1의 CuO/SiO₂ 촉매의 생성물에 대해서도 Gas chromatography/Mass spectroscopy(GC/MS)를 진행하였다.

[0047] 도 2는 CuO/SiO₂ 촉매와 CaO/C 촉매하에서 부티르산과 메탄올을 360℃에서 반응시킨 후의 생성물의 Gas chromatography/Mass spectroscopy(GC/MS) 결과이다.

[0048] 도 2를 참조하면, CuO/SiO₂ 촉매에서는 부티르산메틸에스테르와 부탄올이 합성된 것을 볼 수 있으며, CaO/C 촉매에서는 부티르산메틸에스테르와 부탄올이 생성되는 것은 물론, 그외에도 다양한 종류의 알코올들이 생성되는 것을 알 수 있다.

[0050] 실시예 3

[0051] CuO/SiO₂ 촉매와 CaO/C 촉매하에서 부티르산과 메탄올의 온도 조건에 따른 생성물들의 반응 수율을 조사하기 위한 실험을 진행하였다.

[0052] 반응온도는 150℃에서 400℃까지 설정되었으며, 모든 온도조건에서 부티르산과 메탄올의 부피비는 1:10으로 설정하였다.

[0053] 도 3은 반응온도에 따른 CuO/SiO₂ 촉매(a)와 CaO/C 촉매(b)하에서 부티르산과 메탄올의 생성물들의 반응 수율을 나타낸 것이다.

[0054] 도 3을 참조하면, 두 촉매에서 공통적으로 150℃에서 부티르산과 메탄올의 반응을 통해 부티르산메틸에스테르(검은색 원)의 합성이 진행되는 것을 확인할 수 있다. 그리고 280℃부터는 부탄올을 포함한 알코올의 합성이 시작된다. 반응물(부티르산, 메탄올)의 증발점이 실험에서 설정한 반응 온도보다 낮음을 고려해보면, 증발점을 초과한 온도에서 반응물의 기화로 인해 시스템의 압력은 400℃에서 CuO/SiO₂ 촉매는 15.0 MPa, CaO/C 촉매는 9.0 MPa에 도달함을 관찰할 수 있었다. 이때의 알코올 농도는 각각의 촉매에서 원료인 부티르산 무게 대비 최대 45.78%(CuO/SiO₂ 촉매)와 42.24%(CaO/C 촉매)에 도달하였다.

[0055] CuO/SiO₂ 촉매의 경우 반응물 생성에서 높은 선택성을 보여서 부탄올만을 생성하였다. 이에 비해, CaO/C 촉매는 부탄올뿐만 아니라 프로판올, 메틸 부탄올(iso-pentanol)등이 생성되었다. CaO/C 촉매하에서 합성된 알코올 중 대부분을 차지하는 프로판올과 부탄올, 메틸 부탄올의 비율은 부탄올 기준 각각 0.057 : 1 : 0.36이었다.

[0057] 실시예 4

[0058] 휘발성지방산으로 부티르산 외에도 다른 종류의 휘발성지방산에 대해서도 CuO/SiO₂ 촉매와 CaO/C 촉매가 단일 공정으로 알코올을 생성할 수 있는지 확인하는 실험을 진행하였다.

[0059] 실험은 반응기에 CuO/SiO₂와 CaO/C 촉매를 메탄올 및 6종의 휘발성지방산(아세트산, 프로피온산, 이소부티르산, 노말부티르산, 이소발레르산, 노말발레르산)의 혼합물에 투입하여 수행되었다. 이때 6종의 휘발성지방산은 각각 별도로 실험에 이용되었다. 반응기에서의 반응은 360℃에서 진행하였으며 목표 온도인 360℃에 도달하자마자 냉각시켜 상온에서 반응물을 추출하여 분석을 진행하였다. 실험의 신뢰성을 위해 실험은 3회 반복하였다.

[0060] 아래의 표 1은 CuO/SiO₂와 CaO/C 촉매를 사용하여 6종의 휘발성 지방산을 각각 따로 메탄올과 반응시켰을 때 각각 휘발성지방산의 알코올 전환 수율을 나타낸 것이다.

[표 1]

Product	CuO/SiO ₂	CaO/C
	wt.%	
Ethanol	38.43 ± 4.62	36.26 ± 1.56
Propanol	57.11 ± 3.66	34.21 ± 0.10
Isobutanol	51.57 ± 1.25	41.08 ± 0.78
n-Butanol	41.16 ± 3.85	32.33 ± 0.28
Isopentanol	14.88 ± 2.42	24.01 ± 0.11
Pentanol	24.13 ± 4.94	18.16 ± 2.16
Total	37.88 ± 3.46	31.01 ± 0.95

[0063]

[0065] 표 1을 살펴보면, 생성된 알코올의 전환 수율은 평균적으로 CuO/SiO₂촉매에서 37.88 wt.%의 알코올이 생성되었으며, CaO/C촉매에서 31.01 wt.%의 알코올이 생성되었다. CuO/SiO₂촉매에서는 휘발성지방산을 알코올로 전환했을 때, 사용된 휘발성지방산에 상응하는 탄소길이의 알코올만 생성되는 것을 확인하였다.

[0066] 하지만 CaO/C촉매에서는 아래의 표 2에서 볼 수 있듯이 휘발성지방산이 상응하는 탄소길이의 알코올만을 생성하는 것이 아니라 부산물로써 다른 탄소길이의 알코올도 생성한다.

[표 2]

Catalyst	CaO/C					
	AA	PA	i-BA	n-BA	i-VA	n-VA
Reactants						
Products	wt.%					
Ethanol	35.85 ± 1.53	0.41 ± 0.03	-	-	-	-
Propanol	1.50 ± 0.23	29.82 ± 0.50	0.40 ± 0.01	1.44 ± 0.01	0.54 ± 0.01	0.51 ± 0.09
Isobutanol	0.51 ± 0.18	13.01 ± 0.57	26.21 ± 0.45	0.86 ± 0.04	0.49 ± 0.02	-
n-Butanol	-	-	0.01 ± 0.00	32.17 ± 0.28	0.08 ± 0.00	0.07 ± 0.01
Isopentanol	-	-	-	9.02 ± 0.11	14.99 ± 0.53	-
Pentanol	-	-	-	0.38 ± 0.12	-	17.79 ± 2.03

[0069]

[0071] 예를 들어, 프로피온산을 메탄올과 CuO/SiO₂촉매에서 반응시켰을 때 프로판올만이 생성된다. 그러나 CaO/C촉매

는 프로판올 뿐만 아니라 이소 부탄올 (2-메틸-1-프로판올)도 함께 생성시키는 것을 알 수 있다. 다만, CaO/C촉매를 사용하여도 이소부티르산과 이소발레르산을 반응시켰을 때 알코올은 이소부탄올과 이소펜탄올만이 생성된다.

실시예 5

혐기성소화조 중간생성물인 휘발성지방산을 바이오 알코올의 원료로 사용할 때, 휘발성지방산의 다양한 조성은 바이오 알코올 합성 공정에서 고려해야 할 중요한 인자이다. 혐기성소화조에서 단일 종류에 휘발성지방산만 생성되는 것이 아니기 때문이다.

각각의 휘발성 지방산이 반응에서 미치는 상호 작용에 대해 알아보기 위해 6종의 휘발성지방산을 함께 반응시켰다.

실험은 반응기에 메탄올 및 휘발성지방산 아세트산, 프로피온산, 이소부티르산, 노말부티르산, 이소발레르산, 노말발레르산의 혼합물)의 혼합물에 투입되었다. 반응기에서의 반응은 360℃에서 진행하였으며 목표 온도인 360℃에 도달하자마자 냉각시켜 상온에서 반응물을 추출하여 분석을 진행하였다. 실험의 신뢰성을 위해 실험은 3회 반복하였다.

표 3 및 도 4는 CuO/SiO₂와 CaO/C 촉매를 사용하여 6종의 휘발성 지방산을 함께 메탄올과 반응시켰을 때 알코올 전환 수율을 나타낸 것이다.

[표 3]

Product	CuO/SiO ₂	CaO/C
	wt. %	
Ethanol	32.01 ± 0.98	36.40 ± 0.65
Propanol	48.64 ± 3.24	49.04 ± 4.39
Isobutanol	46.14 ± 4.02	56.48 ± 7.19
n-Butanol	39.69 ± 3.00	22.61 ± 2.37
Isopentanol	25.30 ± 0.97	12.20 ± 1.90
Pentanol	22.70 ± 1.55	10.80 ± 1.99
Total	35.75 ± 2.29	31.25 ± 3.08

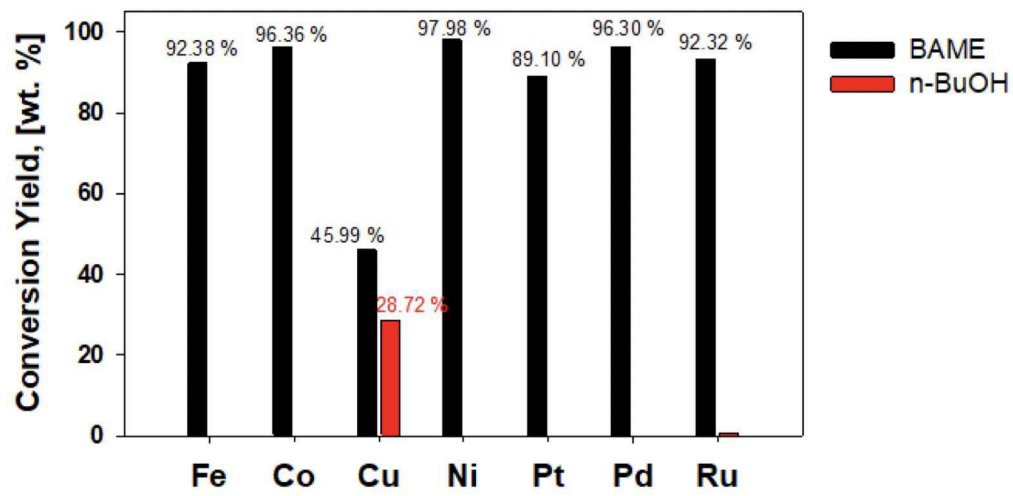
표 3 및 도 4를 참조하면, CuO/SiO₂ 촉매와 CaO/C 촉매를 사용한 실험에서 두 촉매 모두 평균 30% 이상의 알코올 전환 수율을 보였다(CuO/SiO₂ : 35.75 wt.%, CaO/C : 31.25 wt.%). 표 1과 비교해보면, 6가지 휘발성 지방산의 평균 전환 수율은 각각 따로 반응시켰을 때와 함께 반응 시킨 실험에서 크게 차이를 보이지 않는 것을 확인할 수 있다. 즉, 이와 같은 결과는 서로 다른 종류의 휘발성 지방산이 혼합되어 있어도 전체적인 반응 수율에 영향을 끼치지 않는 것을 의미한다.

결국 혐기소화조의 산 생성 단계에서 발생한 휘발성 지방산의 복합 조성이 CuO/SiO₂ 촉매 또는 CaO/C 촉매를 활용한 바이오알코올 생산 과정에서 억제 인자가 되지 않는다.

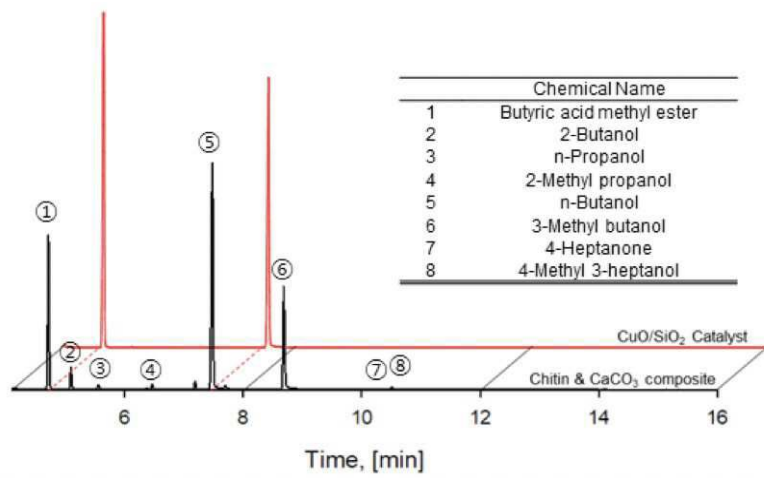
발명의 보호범위가 이상에서 명시적으로 설명한 실시예의 기재와 표현에 제한되는 것은 아니다. 또한, 본 발명이 속하는 기술분야에서 자명한 변경이나 치환으로 말미암아 본 발명이 보호범위가 제한될 수도 없음을 다시 한번 첨언한다.

도면

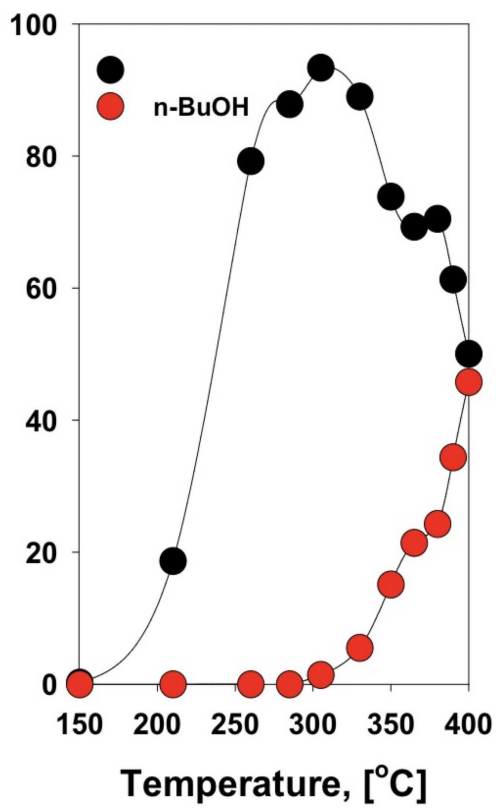
도면1



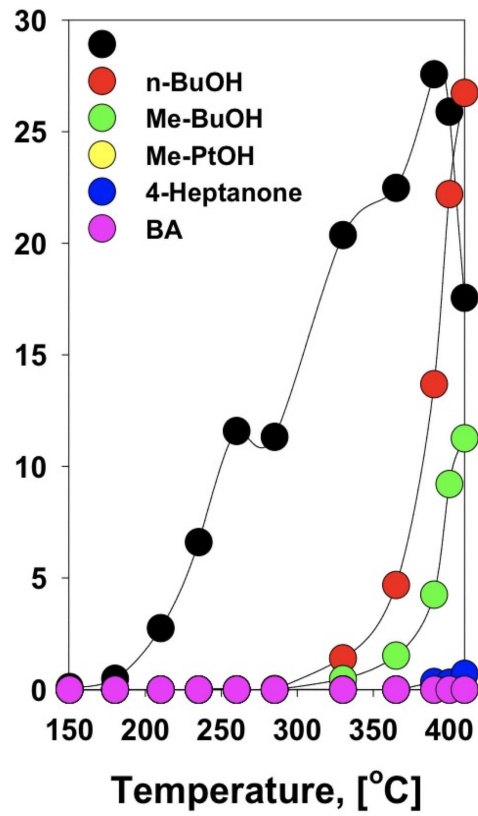
도면2



도면3



(a)



(b)

도면4

