(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0029458
(43) 공개일자 2010년03월17일

(51) Int. Cl.
C10G 3/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-0088261
(22) 출원일자 2008년09월08일
심사청구일자 2008년09월08일

(71) 출원인
부경대학교 산학협력단
부산 남구 용당동 산 100번지 부경대학교내
(72) 발명자
전병수
부산광역시 동래구 온천동 1119 (25/5) 화인그린빌라-1110
신상규
부산광역시 수영구 광안1동 701-26 21/2
(74) 대리인
최한수

전체 청구항 수 : 총 6 항

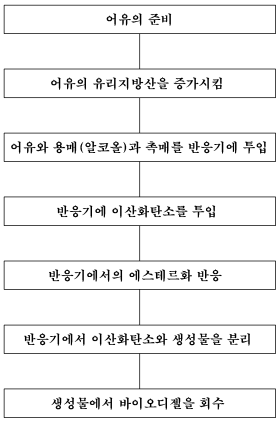
(54) 어유를 이용한 바이오디젤의 제조 방법

(57) 요 약

본 발명은 바이오디젤 제조 방법에 관한 것으로, 생선(어류) 또는 그 부산물을 원재료로 하여 메탄올 등을 포함하는 알코올들을 초임계 상태로 유지하여 에스테르화 반응을 수행함으로써 바이오디젤을 제조하되, 촉매를 사용함으로써 비촉매 반응에 상대하여 낮은 온도와 압력으로 가능한 바이오디젤의 제조 방법에 관한 것이다.

본 발명은, 어유를 준비한 후, 상기 어유에 포함된 유리지방산의 함량을 증가시키는 전처리를 한다. 이후, 용매인 알코올 그리고 촉매를 더욱 혼합하여 반응기에 투입하고 상기 반응기에 고압의 이산화탄소를 주입한다. 상기 반응기를 30℃~100℃의 온도와 80bar~500bar의 압력으로 가열, 가압하여 에스테르화 반응시키고 이후 그 반응에 따른 생성물을 감압하여 알코올을 분리하여 지방산 알킬에스테르 형태의 바이오 디젤을 회수하는 어유를 이용한 바이오디젤의 제조 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

어유(魚油)로부터 지방산 알킬에스테르 형태의 바이오디젤을 제조하는 방법에 있어서,

1. 일반어류 또는 그 부산물로부터 분리된 어유를 준비하는 단계;

2. 상기 어유에 포함된 유리지방산의 함량을 증가시키는 전처리 단계;

3. 상기 전처리된 어유와 용매인 알코올 그리고 촉매를 혼합하여 반응기에 투입하는 단계;

4. 상기 반응기에 고압의 이산화탄소를 주입하는 단계;

5. 상기 반응기를 30℃~100℃의 온도와 80bar~500bar의 압력으로 가열, 가압하여 알코올의 초임계 상태에서 에스테르화 반응시키는 단계;

6. 상기 반응기로부터 이산화탄소와 상기 에스테르화 반응에 의해 수득한 생성물 분리하는 단계;

7. 상기 수득한 생성물을 감압하여 알코올을 분리하여, 지방산 알킬에스테르 형태의 바이오 디젤을 회수하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 어유를 이용한 바이오디젤의 제조 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 전처리 단계는,

어유를 60℃~200℃로 가열한 후, 상온에서 산패시켜 포함된 유리지방산의 함량을 증가시키는 단계인 것을 특징으로 하는 어유를 이용한 바이오디젤의 제조 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 전처리 단계는,

어류와 용매인 알코올를 촉매하에서 알코올 분해반응시켜 포함된 유리지방산의 함량을 증가시키는 단계인 것을 특징으로 하는 어유를 이용한 바이오디젤의 제조 방법.

청구항 4

제 2항 또는 제 3항에 있어서, 상기 용매인 알코올은,

탄소수가 1 내지 8 중 어느 하나의 알코올 또는 이들 중 2 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 어유를 이용한 바이오디젤의 제조 방법.

청구항 5

제 4항에 있어서, 상기 촉매는,

수산화나트륨, 수산화칼륨과 같은 무기촉매인 것을 특징으로 하는 어유를 이용한 바이오디젤의 제조 방법.

청구항 6

제 4항에 있어서, 상기 촉매는,

효소와 같은 생촉매인 것을 특징으로 하는 어유를 이용한 바이오디젤의 제조 방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 바이오디젤 제조 방법에 관한 것으로, 생선(어류) 또는 그 부산물을 원재료로 하여 메탄올 등을 포함하는 알코올들을 초임계 상태로 유지하여 에스테르화 반응을 수행함으로써 바이오디젤을 제조하되, 촉매를 사용

함으로써 비촉매 반응에 상대하여 낮은 온도와 압력으로 가능한 바이오디젤의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 화석 연료 중 석유는 20세기에 들어 산업의 발전함에 따라 그 생산량이 천문학적으로 늘었으며, 이를 이용한 산업 기계와 운송 수단의 에너지원으로써 각광을 받았다. 하지만, 석유 자원은 그 매장량에 한계가 있으며, 두 차례에 걸친 석유 파동에서 확인하였듯이, 원유 가격의 변동 및 자원 무기화(OPEC 등)에 따른 여러 문제점으로 새로운 대체 에너지원의 개발이 시급한 실정이다.

[0003] 이 중 디젤엔진은 원유에서 정제된 디젤유를 에너지원으로 활용하는 기관으로써 국내의 경우, 가격이 저렴하며 디젤 엔진효율의 우수성으로 선진국에 널리 보급된 엔진인 반면 다른 연료에 비해 연소 후 대기오염이 발생하는 문제점과 석유자원이 유한하다는 문제점을 안고 있다.

[0004] 이러한 문제점을 해결하기 위해 디젤유와 물성이 비슷하며, 대기 오염을 방지할 수 있는 대체 에너지원에 대한 다각적인 연구가 이루어지고 있다. 해당 연구 결과로 디젤유와 물성이 비슷하면서도 대기오염 발생을 줄일 수 있는 지방산 알킬에스테르(이하, "바이오디젤"이라 한다.)에 대한 연구가 이루어지고 있다.

[0005] 바이오디젤유는 식물성 오일, 동물성 지방과 같은 유지 또는 재생 가능한 폐식용유를 산 촉매 또는 알칼리 촉매 조건 하에서 알코올과 반응시켜 생성하는 에스테르화 기름이다.

[0006] 일반적으로 바이오디젤은 수산화나트륨과 같은 강염기 또는 황산과 같은 강산의 균질 촉매 하에서 알코올과 오일 또는 유지를 반응시키는 것에 의해 제조되고 있다.

[0007] 또한, 최근에 선진국 및 연구기관에서 많이 검토한 기술 중에 하나가 초임계 알코올을 사용한 에스테르교환(transesterification) 반응이다.

[0008] 초임계 알코올의 경우, 촉매가 없이도 오일 성분과 에스테르 반응이 일어나며, 유리지방산이 포함된 경우 메틸에스테르화(methyl esterification)가 가능하여 바이오디젤을 생산할 수 있다고 보고되었다. 그리고 다양한 초임계 알코올을 이용하여 바이오디젤을 생산할 수 있으며, 유리지방산 및 물에 대한 영향은 초임계 알코올을 사용할 경우 거의 영향이 없는 것으로 알려졌다.

[0009] 이와 같이, 에스테르 교환 반응은 촉매의 도움 없이 반응할 수 있으나 일반상에서 350℃~400℃ 이상의 고온의 반응 조건이 요구된다. 비 촉매-초임계 알코올 법은 높은 효용성과 반응 수율을 가지지만 비교적 높은 반응 압력과 온도 조건이 요구되며 고도불포화 지방산의 메틸에스테르로의 전환으로 반응 생성물의 산화 진행 속도가 빨라 바이오 디젤의 안정성이 낮은 편이다.

[0010] 이에 반해, 초임계상 효소가 부가되는 알코올 반응법의 경우, 효소의 촉매적 작용으로 반응 활성화 에너지를 낮추므로 낮은 반응 압력과 온도 조건상에서도 에스테르 교환 반응이 가능하며 높은 반응 효용성과 수율 그리고 반응 생성물의 높은 안정성을 가지지만 현재까지 세부적인 연구가 이루어지지 않고 있다. 따라서 바이오 디젤 생산을 위한 초임계상 효소적 알코올 공정의 연구가 활발히 진행되어야 할 필요성이 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0011] 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 생선과 그 부산물로부터 획득되는 어유를 재료로 하고, 이에 더하여 혼합되는 알코올들을 초임계 상태로 유지하여 에스테르화 반응을 수행하되, 추가되는 촉매를 더하여 비촉매에 의한 에스테르화 반응에 비하여 높은 효용성과 수율 그리고 반응 생성물의 높은 안정성을 가지는 바이오디젤을 제공함에 그 목적이 있다.

과제 해결수단

[0012] 본 발명은, 어유(魚油)로부터 지방산 알킬에스테르 형태의 바이오디젤을 제조하는 방법에 있어서, 1. 일반어류 또는 그 부산물로부터 분리된 어유를 준비하는 단계; 2. 상기 어유에 포함된 유리지방산의 함량을 증가시키는 전처리 단계; 3. 상기 전처리된 어유와 용매인 알코올 그리고 촉매를 혼합하여 반응기에 투입하는 단계; 4. 상기 반응기에 고압의 이산화탄소를 주입하는 단계; 5. 상기 반응기를 30℃~100℃의 온도와 80bar~500bar의 압력으로 가열, 가압하여 알코올의 초임계 상태에서 에스테르화 반응시키는 단계; 6. 상기 반응기로부터 이산화탄소와 상기 에스테르화 반응에 의해 수득한 생성물 분리하는 단계; 7. 상기 수득한 생성물을 감압하여 알코올을 분

리하여, 지방산 알킬에스테르 형태의 바이오 디젤을 회수하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 어유를 이용한 바이오디젤의 제조 방법을 제공한다.

[0013] 또한, 상기 전처리 단계는, 어유를 60℃~200℃로 가열한 후, 상온에서 산패시켜 포함된 유리지방산의 함량을 증가시키는 단계인 것을 특징으로 하는 어유를 이용한 바이오디젤의 제조 방법을 제공한다.

[0014] 또한, 상기 전처리 단계는, 어류와 용매인 알코올를 촉매하에서 알코올 분해반응시켜 포함된 유리지방산의 함량을 증가시키는 단계인 것을 특징으로 하는 어유를 이용한 바이오디젤의 제조 방법을 제공한다.

[0015] 한편, 상기 용매인 알코올은, 탄소수가 1 내지 8 중 어느 하나의 알코올 또는 이들중 2 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 어유를 이용한 바이오디젤의 제조 방법을 제공한다.

[0016] 그리고 상기 촉매는, 수산화나트륨, 수산화칼륨과 같은 무기촉매인 것을 특징으로 하는 어유를 이용한 바이오디젤의 제조 방법을 제공한다.

[0017] 또한, 상기 촉매는, 효소와 같은 생촉매인 것을 특징으로 하는 어유를 이용한 바이오디젤의 제조 방법을 제공한다.

효 과

[0018] 본 발명에 따른 어유를 이용한 바이오디젤의 제조 방법은, 생선과 버려지는 그 부산물로부터 획득되는 어유를 재료로 하고, 이에 더하여 혼합되는 알코올들을 초임계 상태로 유지하여 에스테르화 반응을 수행하되 추가되는 촉매를 더함으로써, 상기 촉매적 작용으로 반응시 활성화 에너지를 낮추어 상대적으로 낮은 온도와 압력으로 효과적인 바이오디젤의 제조 할 수 있는 이점이 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 본 발명에 따른 바람직한 각 실시 예를 첨부된 도면을 참조하여 상세히 살펴보면 다음과 같은데, 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지기술 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략하기로 한다.

[0020] 먼저, 첨부한 도면을 살펴보면, 도 1은 본 발명에 따른 바이오디젤 제조 방법의 단계도이며, 도 2는 본 발명에 따른 바이오디젤 제조하기 위한 장치의 구성도이다.

[0021] 본 발명은 바이오디젤 제조 방법에 관한 것으로, 생선(어류) 또는 그 부산물을 원재료로 하여 메탄올 등을 포함하는 알코올들을 초임계 상태로 유지하여 에스테르화 반응을 수행함으로써 바이오디젤을 제조하되, 촉매를 사용함으로써 비촉매 반응에 상대하여 낮은 온도와 압력으로 가능한 바이오디젤의 제조 방법에 관한 것이다.

[0022] 본 발명은 생선과 그 부산물로부터 획득되는 어유를 재료로 하고, 이에 더하여 혼합되는 알코올들을 초임계 상태로 유지하여 에스테르화 반응을 수행하되, 추가되는 촉매를 더하여 비촉매에 의한 에스테르화 반응에 비하여 높은 효용성과 수율 그리고 반응 생성물의 높은 안정성을 가지는 바이오디젤을 제공함에 그 목적이 있다. 상기 추가되는 촉매의 작용으로 에스테르화 반응시 활성화 에너지를 낮추어 상대적으로 낮은 온도와 압력으로 효과적인 바이오디젤의 제조 할 수 있다.

[0023] 도 1에와 같이, 본 발명은 어유로부터 지방산 알킬에스테르 형태의 바이오디젤을 제조하는 방법으로서, 먼저 일반어류 또는 그 부산물로부터 분리된 어유를 준비한다.

[0024] 한편, 상기 어유(魚油)는 공지의 방법으로 수득하면 충분하다. 특히, 본 발명의 출원이이 출원 등록한 등록번호 10-0718552호의 "생선 또는 그 가공물에 있어 농축 어육과 어유로 분리하는 방법"으로 생선 또는 그 가공물에 있어 농축 어육(魚肉)과 어유로 분리하도록 하여 양질의 어유를 획득하도록 함이 바람직하다.

[0025] 상기의 어유 분리 방법은 건조된 생선과, 일정압력 및 온도를 가지는 초임계 또는 아임계 유체인 이산화탄소 등으로 이루어지는 추출용매와, 보조용매 각각을 추출탑에 투입하여 어유와 어취(魚臭)를 제거한 농축 어육을 추출한 후, 분리기와 흡착탑을 이용하여 지질의 특성이 있는 어유와 불쾌한 이취(異臭)의 원인이 되는 어취로 각각 분리하는 방법에 관한 것으로서, 일반적인 생선의 이용에 있어서 생선의 머리나 꼬리 부분을 제거하여 불쾌한 어취를 줄이는 번거로운 작업을 배제할 수 있는 장점이 있다.

[0026] 다음으로, 상기 준비된 수득한 어유를 전처리하여 포함된 유리지방산의 함량을 증가시킨다. 유리지방산(遊離脂肪酸)은 지방이 가수 분해되어 생기는 지방산이다. 본 발명은 상기 어유의 유리지방산 함량을 증가시키기 위하

여 다음 두 가지의 방법 중 선택하여 실시한다.

[0027] 첫번째는 준비된 어유를 산패시키는 것으로서, 더욱 상세하게는 어유를 60℃~200℃로 가열한 후, 상온에서 산패시켜 포함된 유리지방산의 함량을 증가시키도록 한다. 두번째는 준비된 어유를 MeoH(메탄올), EtoH(에탄올) 및 그외 알코올류 중의 하나로 선택되는 용매와 무기촉매(NaoH, KOH, 등) 및 생촉매(효소)중 하나로 선택되는 촉매를 사용하여 알코올분해 반응으로 유리 지방산 함량을 증가시킨다.

[0028] 이후, 상기 전처리되어 유리지방산 함량이 증간된 어유와 용매인 알코올 그리고 촉매를 혼합하여 반응기에 투입한다. 이 경우 상기 용매인 알코올은 상기 전처리 단계에서와 같이 탄소수가 1 내지 8 중 어느 하나의 알코올 또는 이들 중 2 이상의 혼합물인 것이면 충분하다. 또한, 상기 촉매는 수산화나트륨, 수산화칼륨과 같은 무기촉매이거나 또는 효소와 같은 생촉매 중 선택하여 사용하면 충분하다. 상기 반응기의 상세한 설명은 후술하기로 한다.

[0029] 다음으로, 상기 반응기에 고압의 이산화탄소를 주입하고, 상기 반응기를 30℃~100℃의 온도와 80bar~500bar의 압력으로 가열, 가압하여 알코올의 초임계 상태에서 에스테르화 반응(transesterification reaction)시킨다. 한편, 상기 에스테르화 반응은 보다 높은 반응 수율을 위하여 1~3 단계로 이루어지는 단계적으로 용매 를 첨가하는 반응 용매 첨가법을 사용하는 것이 바람직하다.

[0030] 이후, 상기 반응기로부터 이산화탄소와 상기 에스테르화 반응에 의해 수득한 생성물 분리하며, 상기 수득한 생성물을 감압하여 알코올을 분리하여, 지방산 알킬에스테르 형태의 바이오 디젤을 회수한다.

[0031] 한편, 도 2는 본 발명에 따른 바이오디젤 제조하기 위한 장치의 구성도에서 보이는 것과 같이, 상기 반응기를 사용하여 이산화탄소의 초임계상태를 구현하는 장치로는 공지된 기술로서 간단한 구성을 살펴보면, 이산화탄소 탱크와, 상기 이산화탄소 탱크와 연결되되 상기 이산화탄소의 온도와 압력을 제어하기 위한 압축기와 열교환기, 그리고 상기 이산화탄소가 주입되며, 반응물과 용매, 촉매 등이 혼합되고 일정 온도와 압력을 유지할 수 있는 반응기 등으로 구성되면 충분하다.

[0032] 상기에서는 본 발명에 따른 바람직한 실시한 예를 위주로 상술하였으나, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니며 본 발명의 각 구성요소는 동일한 목적 및 효과의 달성을 위하여 본 발명의 기술적 범위 내에서 변경 또는 수정될 수 있을 것이다.

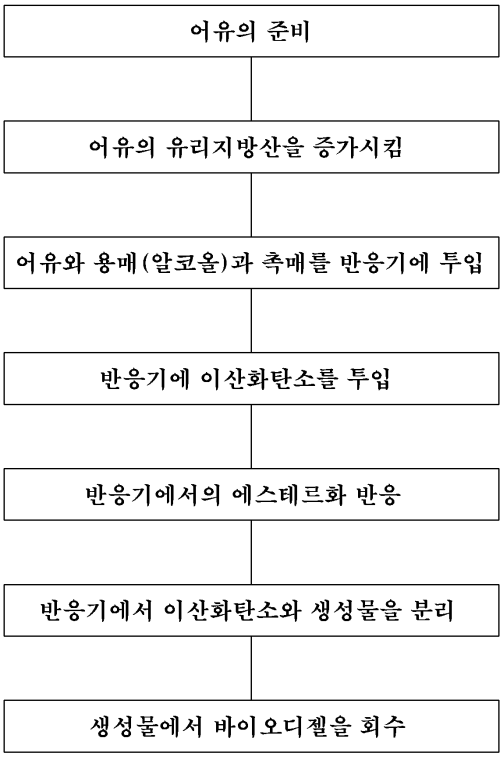
도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 본 발명에 따른 바이오디젤 제조 방법의 단계도.

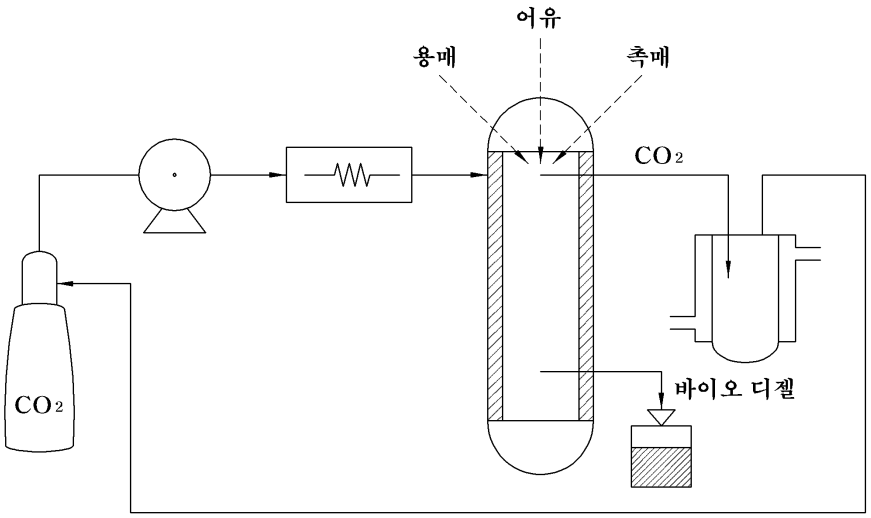
[0034] 도 2는 본 발명에 따른 바이오디젤 제조하기 위한 장치의 구성도.

도면

도면1


어유의 준비
어유의 유리지방산을 증가시킴
어유와 용매(알코올)과 촉매를 반응기에 투입
반응기에 이산화탄소를 투입
반응기에서의 에스테르화 반응
반응기에서 이산화탄소와 생성물을 분리
생성물에서 바이오디젤을 회수

도면2


어유
용매
촉매
CO2
CO2
바이오 디젤