



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0141934
(43) 공개일자 2014년12월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 3/00 (2006.01) C10L 1/32 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0063305
(22) 출원일자 2013년06월03일
심사청구일자 2013년06월03일

(71) 출원인
(주)옥천유지
경상남도 양산시 그린공단2길 26 (매곡동)
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
박영철
경상남도 진주시 새평거로 75, 401동 704호(평거동, 평거휴먼시아4단지)
조현범
경상남도 양산시 평산북3길 21-1, 204(평산동)
(74) 대리인
위병갑

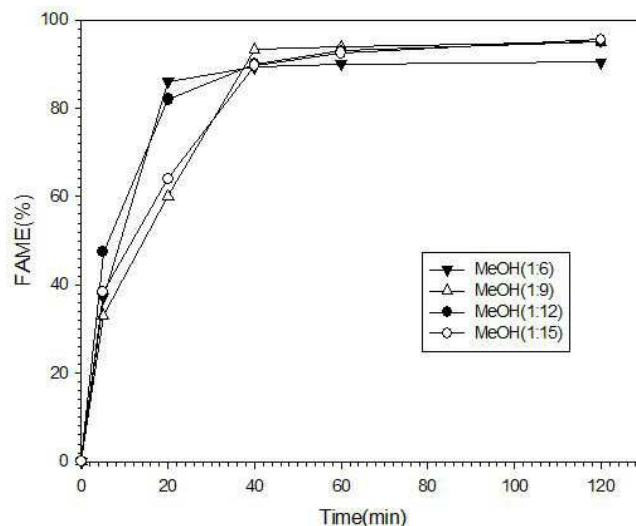
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 폐각을 촉매로 한 바이오디젤의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 바이오디젤의 제조방법에 관한 것으로, 자세하게는 고온에서 소성된 폐각을 고체 촉매로 이용하며 공정의 조건 최적화를 통하여 높은 바이오디젤 생산성을 갖는 바이오디젤 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 바이오디젤 제조방법은 폐각 촉매를 사용함에 따라 종래 균질계 촉매 사용에 있어서 전이에스테르화 반응 시 수세 공정에 따른 복잡성 및 다량의 폐수 발생의 단점을 해결할 수 있는 이점과 더불어, 공정의 다양한 구성조건(폐각의 소성온도, 바이오디젤 제조를 위한 반응온도, 알코올 첨가량, 촉매량, 반응시간 등)의 최적화를 통하여 간단한 제조공정만으로도 바이오디젤의 수율(전환율)이 우수한 이점을 가진다. 또한 저가의 폐각을 촉매로 사용함으로써 고가의 불균질 촉매에 비하여 경제성이 우수하며, 폐기물로 발생되는 폐각을 촉매로 활용하고 이를 다시 농업용 비료로 재사용이 가능한바 전체 공정의 경제성을 높이는 효과가 있다.

대표도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 C 0026985

부처명 중소기업청

연구관리전문기관 경상대학교 공학연구원

연구사업명 산학연공동기술개발사업

연구과제명 고 FFA 유지 이용 바이오 디젤 제조 실용화 공정 개발

기 여 율 1/1

주관기관 경상대학교 산학협력단

연구기간 2012.06.01 ~ 2013.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

소성된 패각을 고체 촉매로 준비하는 제 1공정; 및

유지, 유지로부터 유도된 지방산 또는 이들의 혼합물로부터 선택된 원료를 상기 고체 촉매 하에서 알코올과 반응시키는 제2공정을 포함하는, 바이오디젤의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 고체 촉매는 패각을 파쇄한 후 800℃~1000℃의 온도에서 100분~120분 소성하여 제조되는 것을 특징으로 하는 바이오디젤의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 패각은 굴껍질, 바지락조개껍질 및 꼬막조개껍질로 이루어진 군으로부터 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 바이오디젤의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제2공정은 원료와 알코올을 1:6 내지 1:20의 몰비로 사용하는 것을 특징으로 하는 바이오디젤의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제2공정의 반응온도는 50℃ 내지 70℃인 것을 특징으로 하는 바이오디젤의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제2공정은 원료 100중량부에 대하여 고체 촉매 10 내지 20중량부를 사용하는 것을 특징으로 하는 바이오디젤의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제2공정의 반응시간은 1 내지 3시간인 것을 특징으로 하는 바이오디젤의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 제2공정은 대두유 100중량부에 소성된 굴껍질 촉매 15중량부 및 대두유 대비 1:20 몰비의 메탄올을 혼합하여 50℃ 내지 70℃의 온도에서 반응시키는 것을 특징으로 하는 바이오디젤의 제조방법.

명세서

기술 분야

본 발명은 바이오디젤의 제조방법에 관한 것으로, 자세하게는 고온에서 소성된 패각을 고체 촉매로 이용, 공정의 조건 최적화를 통하여 높은 바이오디젤 생산성을 갖는 바이오디젤 제조방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 각종 연료로 가장 많이 사용되고 있는 석유, 석탄 등과 같은 화석연료는 그 자원이 한정되어 있고, 점차 고갈되어 가고 있다. 또한, 화석연료의 사용에 따른 지구온난화 및 환경오염문제에 대한 심각성이 대두되고 있다. 이에 따라 화석연료를 대체할 수 있는 다양한 형태의 신재생에너지에 대한 관심이 증대되고 있다. 특히, 식·동물성 유지(또는 지방산)와 알코올류를 촉매 존재 하에서 반응시켜 제조된 바이오디젤(bio-diesel)은 청정대체연료로 사용이 가능하기 때문에 재생 가능한 에너지로 각광을 받고 있다.
- [0003] 바이오디젤은 지구상에서 지속적으로 생산이 가능한 식물성 유지나 동물성 유지들을 원료로 사용할 수 있으며, 가정용 및 공업용으로 사용되고 난 후의 폐식용유 등도 사용 가능하여 그 원료에 대하여 제약이 없다고 할 수 있다. 또한, 황분이 적고, 수분 및 침전물이 적어, 연소 시 분진, 황산화물, 불완전연소분 등의 공해물질을 거의 배출하지 않는다는 장점을 가지고 있어, 그 제조방법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [0004] 바이오디젤은 원료(유지 등)와 알코올(메탄올 등)을 촉매 존재 하에서 에스테르화(esterification) 또는 전이에스테르화(trans-esterification) 개질 반응을 통해 제조되고 있다. 예를 들어, 식용유와 메탄올을 촉매 존재 하에서 반응시키면 연료로서 메틸 에스테르(Methyl esters) 등의 바이오디젤과 부산물로서 글리세린(Glycerin) 등이 생성된다. 메탄올을 이용하는 에스테르 교환방법에도 알칼리를 촉매로 이용하는 방법, 리파아제 지방분해효소 또는 초임계 메탄올을 이용하는 방법 등 여러 가지가 있다. 현재 알칼리 촉매법이 가장 일반화되어 있는데, 바이오연료의 필요성이 급증하면서 바이오디젤을 개발하기 위한 기술도 다양화하고 있다.
- [0005] 특히, 전이에스테르화법은 동·식물성유지와 알코올을 반응시켜 에스테르화 시킴으로써 경유와 유사한 탄소수를 가지도록 하여 점도와 분무성들을 개선할 수 있으므로 상용화가 된 공정이다.
- [0006] 이들 전이에스테르화에는 산성, 알칼리성의 다양한 촉매가 사용된다. 수용성알칼리 촉매를 많이 사용하나 생산된 바이오디젤을 다량의 물로 세척하여야 하는 후속 공정이 요구되고 있다. 따라서 후처리 공정을 단순화하기 위하여 고체상 촉매를 이용한 연구가 활발히 진행되고 있는 실정이다.
- [0007] 한편, 고체상 촉매를 이용한 종래의 특허로서, 한국공개특허 제10-2004-0054318호에서는 $\text{Na}/\text{NaOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cs}_x\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 촉매를 이용한 바이오디젤유의 제조공정을 개시하고 있으며; 한국공개특허 제10-2007-0104041호에서는 $\text{MoO}_3\text{-CoO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3\text{-CoO-NiO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiO-MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3\text{-CoO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3\text{-CoO-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ 등과 같은 전이금속 산화물을 촉매로 이용한 바이오디젤 제조공정을 개시하고 있고; 또한 한국등록특허 제10-0996965호에서는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 용액과 KOH 용액을 혼합하여 바이오디젤을 제조하는 공정이 개시되어 있다.
- [0008] 그러나 이들 공정은 복잡할 뿐만 아니라, 촉매 제조에 많은 시간이 소요되고 고가(高價)의 전이금속을 사용하여야 한다는 단점이 있다.
- [0009] 이에 본 발명자들은 저가의 고체 촉매를 이용하여 바이오디젤을 제조하는 방법을 도출하고자 노력하였으며, 그 결과 특정 온도로 소성한 폐각을 촉매로 이용하여 특정 반응온도, 알코올 첨가량, 촉매첨가량, 반응시간 등의 변화 조건의 최적화를 통하여 최종 전환도 95%의 높은 바이오디젤을 제조할 수 있음을 확인함으로써 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2004-0054318호
(특허문헌 0002) 한국공개특허 제10-2007-0104041호
(특허문헌 0003) 한국등록특허 제10-0996965호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 따라서 본 발명의 목적은 저가의 폐각 촉매 및 반응조건의 최적화를 통해 수율(전환율)을 향상시킬 수 있는 바

이오디젤의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기와 같은 본 발명의 목적을 달성하기 위해서,
- [0013] 본 발명은 소성된 폐각을 고체 촉매로 준비하는 제 1공정; 및
- [0014] 유지, 유지로부터 유도된 지방산 또는 이들의 혼합물로부터 선택된 원료를 상기 고체 촉매 하에서 알코올과 반응시키는 제2공정을 포함하는, 바이오디젤의 제조방법을 제공한다.
- [0015] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 고체 촉매는 폐각을 파쇄한 후 800℃~1000℃의 온도에서 100분~120분 소성하여 제조할 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 폐각은 굴껍질, 바지락조개껍질 및 꼬막조개껍질로 이루어진 군으로부터 선택된 1종일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 제2공정은 원료와 알코올을 1:6 내지 1:20의 몰비로 사용할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 제2공정의 반응온도는 50℃ 내지 70℃일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 제2공정은 원료 100중량부에 대하여 고체 촉매 10 내지 20중량부를 사용할 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 제2공정의 반응 시간은 1 내지 3시간일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 제2공정은 대두유 100중량부에 소성된 굴껍질 촉매 15중량부 및 대두유 대비 1:20 몰비의 메탄올을 혼합하여 50℃ 내지 70℃ 온도에서 반응시키는 공정일 수 있다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명의 바이오디젤 제조방법은 폐각 촉매를 사용함에 따라 종래 균질계 촉매 사용에 있어서 전이에스테르화 반응 시 수세 공정에 따른 복잡성 및 다량의 폐수 발생의 단점을 해결할 수 있을 뿐만 아니라, 공정의 다양한 구성조건(폐각의 소성온도, 바이오디젤 제조를 위한 반응온도, 알코올 첨가량, 촉매량, 반응시간 등)의 최적화를 통하여 간단한 제조공정만으로도 높은 수율의 바이오디젤이 생산 가능한 이점을 가진다. 또한 저가의 폐각을 촉매로 사용함으로써 고가의 불균질 촉매에 비하여 경제성이 우수하며, 폐기물로 발생되는 폐각을 촉매로 활용하고 이를 다시 농업용 비료로 재사용이 가능한바 전체 공정의 경제성을 높이는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 촉매로 사용되는 소성된 폐각의 소성온도에 따른 지방산 메틸 에스테르(FAME : Fatty Acid Methyl Ester) 전환율을 나타낸 그래프이다.
- 도 2는 유지 대비 첨가된 메탄올 몰비 변화에 따른 지방산 메틸 에스테르(FAME : Fatty Acid Methyl Ester) 전환율을 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 반응온도(전이에스테르화 온도조건) 변화에 따른 지방산 메틸 에스테르(FAME : Fatty Acid Methyl Ester) 전환율을 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 촉매 첨가량에 따른 지방산 메틸 에스테르(FAME : Fatty Acid Methyl Ester) 전환율을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 본 발명은 소성된 폐각을 고체 촉매로 준비하는 제 1공정; 및 유지, 유지로부터 유도된 지방산 또는 이들의 혼합물로부터 선택된 원료를 상기 고체 촉매 하에서 알코올과 반응시키는 제2공정을 포함하는, 바이오디젤의 제조방법을 제공함에 그 특징이 있다.
- [0025] 본 발명의 제 1공정에서 고체 촉매란 바이오디젤의 제조 시 촉매로 사용되는 고체상의 물질로서, 구체적으로는 높은 고온에서 소성된 폐각을 그 대상으로 한다. 여기서 폐각으로는 굴껍질, 바지락조개껍질, 꼬막조개껍질 등의 다양한 조개류의 껍질을 사용할 수 있다.

- [0026] 본 발명의 일 구체예에 있어서, 상기 고체 촉매는 폐각을 파쇄한 후 800℃ 내지 1000℃의 온도에서 100분 내지 120분 소성하는 과정을 통해 제조될 수 있으며, 바람직하게는 굴껍질을 직경 3~4cm로 파쇄한 후, 900℃에서 약 120분 소성하는 과정을 통해 제조되는 것이 바람직하다.
- [0027] 본 발명의 하기 실시예 2에서는, 대두유 120g 및 메탄올 52.8g에 소성온도 800, 900, 1000℃에서 제조된 촉매 18g을 각각 첨가하여 반응시킨 경우 소성온도 900℃에서 제조된 굴껍질을 촉매로 사용하였을 때 바이오디젤 수율이 가장 우수한 것을 확인할 수 있었다(도 1 참조).
- [0028] 본 발명의 제 2공정에서 상기 원료는, 예를 들어 식물성 유지 및 동물성 유지로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 유지; 상기 유지로부터 유도된 지방산; 또는 이들의 혼합물(유지와 지방산의 혼합물)로부터 선택될 수 있다. 이때, 상기 유지는 폐식용유 등의 재생 가능한 유지를 포함한다.
- [0029] 구체적인 예를 들어, 상기 유지는 대두유, 유채유, 팜유, 옥수수유, 해바라기유, 피마자유, 호두유, 땅콩유, 면실유, 미강유, 동백유, 올리브유, 우지(牛脂), 돈지(豚脂), 양지(羊脂), 어유(魚油) 및 경유 등의 유지, 미세조류에서 생산된 유지 그리고 이들의 반복사용으로 산가가 높아진 폐유 등으로부터 선택될 수 있다. 또한, 상기 지방산은 위와 같은 유지로부터 유도된 유리지방산으로서 글리세라이드 등을 예로 들 수 있다.
- [0030] 본 발명의 제 2공정에서, 상기 알코올은 특별히 한정하는 것은 아니지만, 탄소수가 1 내지 5인 알코올로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 상기 알코올은, 보다 구체적인 예를 들어 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올 및 부탄올 등으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0031] 본 발명의 일 구체예에서, 상기 제2공정은 원료와 알코올을 1:6 내지 1:20의 몰비로 사용할 수 있다. 이때, 알코올의 몰비가 6 미만이면 반응성이 떨어져 수율(전환율)이 낮을 수 있으며, 20을 초과하면 알코올과 원료의 층분리에 의한 균일한 혼합이 어렵고, 과잉 사용에 따른 상승효과가 없어 바람직하지 않다. 보다 바람직하게는, 상기 원료(유지 등)와 알코올(메탄올 등)은 1:10 내지 1:13의 몰비로 사용하는 것이 좋다.
- [0032] 본 발명의 하기 실시예 3에서는 대두유 120g을 기준으로 굴껍질 촉매 18g과 다양한 몰비(1:6, 1:9, 1:12, 1:15)의 메탄올을 각각 첨가하여 반응시킨 경우, 대두유와 메탄올의 몰비가 1:12인 반응에서 바이오디젤 수율이 가장 우수한 것을 확인할 수 있었다(도 2 참조).
- [0033] 본 발명에서 상기 제2공정의 반응은, 즉 상기 원료(유지 등)와 알코올(메탄올 등)의 반응은, 에스테르화 또는 트랜스-에스테르화 반응으로 진행될 수 있다.
- [0034] 본 발명의 다른 구체예에서, 상기 제2공정의 반응온도는 50℃ 내지 70℃일 수 있다. 이때, 반응온도가 50℃ 미만이면 반응성이 떨어져 바람직하지 않다. 한편, 바이오디젤을 제조함에 있어 바이오디젤의 수율(전환율)은 온도가 증가할수록 유리하지만, 본 발명의 경우 반응온도가 70℃를 초과하는 경우 온도 상승에 따른 수율(전환율)의 향상 효과가 떨어지는 것으로 나타났다. 따라서 바이오디젤 수율 및 경제성 등을 고려하여, 반응온도는 55℃ 내지 60℃에서 반응시키는 것이 바람직하다.
- [0035] 본 발명의 하기 실시예 4에서는 대두유 120g을 반응온도인 50℃, 60℃, 70℃로 각각 설정한 후, 굴껍질 촉매 18g 및 메탄올 52.8g을 첨가하여 반응시킨 경우, 60℃에서 반응시킨 실험군에서 바이오디젤 수율이 가장 우수한 것을 확인할 수 있었다(도 3 참조).
- [0036] 아울러, 상기 제2공정의 반응시간은 30분 이상인 것이 좋다. 바람직하게는, 반응시간이 1시간 이상인 것이 좋으며, 보다 구체적으로는 1시간 내지 3시간인 것이 좋다. 이때, 반응시간이 1시간 미만인 경우 반응물이 생성물로 완전히 전환되지 않을 수 있으며, 3시간을 초과한 경우 반응의 수율(전환율)은 크게 증가하지 않고 과잉 시간의 소요에 따른 경제적인 손실이 야기될 수 있다. 따라서 반응시간은 최대 반응 효율 및 경제성 등을 고려하여 1시간 내지 3시간인 것이 바람직하다.
- [0037] 본 발명의 또 다른 구체예에서, 상기 제2공정은 원료 100중량부에 대하여 고체 촉매 10 내지 20중량부를 사용할 수 있다. 고체 촉매의 사용량이 10중량부 미만이면 본 발명에서 목적하는 수율을 도모하기 어려우며, 20중량부를 초과하는 경우 촉매 활성의 증가보다는 많은 양의 촉매 사용에 따른 경제성에서 바람직하지 않다. 상기 고체 촉매의 사용량은, 반응 활성 및 경제성 등을 고려하여 바람직하게는 10 내지 17중량부가 좋으며, 보다 바람직하게는 15중량부가 좋다.
- [0038] 본 발명의 하기 실시예 5에서는 대두유 120g을 기준으로 하여 소성온도 900℃에서 제조된 굴껍질 촉매 18g(유지량의 15%)을 첨가하여 반응시킨 경우 바이오디젤 수율이 가장 우수한 것을 확인할 수 있었다(도 4 참조).

[0039] 한편, 본 발명에 따른 바이오디젤의 제조방법은, 원료와 알코올을 포함하는 반응물을 본 발명에 따른 고체 촉매 존재 하에 반응(에스테르화 또는 트랜스-에스테르화 반응)시키는 공정을 적어도 포함하되, 반응 후 생성물로부터 바이오디젤층과 글리세린층의 분리하여 회수하는 분리/회수공정 등을 더 포함할 수 있다.

[0040] 이때, 분리/회수공정은 통상적인 상분리법으로 진행될 수 있으며, 예를 들어 바이오디젤층과 글리세린층의 분리는 일정시간 분별 깔대기에 방치하는 상분리를 통해 진행될 수 있으나, 특별히 그 방법을 제한하는 것은 아니다. 또한, 상층액인 바이오디젤층 내에 잔류한 알코올은 증류 등을 통하여 제거할 수 있다.

[0041] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0042] <실시예 1>

[0043] 본 발명의 고체 촉매(소성된 굴겉질) 제조

[0044] 본 발명의 고체 촉매는 사천 지역에서 수득한 굴겉질 약 200g을 정제수로 세척한 후 직경 3~4cm로 파쇄하여 그 파쇄물을 질소가스가 흐르는 내열전기로 내에 넣은 후 약 900℃의 온도에서 약 120분 동안 가열하여 제조하였다. 소성과정에서 미분쇄된 촉매는 대기와의 접촉을 피하여 진공 데시케이터에 보관하고, 사용 시에는 상온에서 알코올에 혼합하여 산화를 방지하였다.

[0045] <실시예 2>

[0046] 촉매로 사용되는 소성된 패각의 소성온도에 따른 바이오디젤 수율

[0047] 고체 촉매로 사용되는 본 발명의 소성된 패각의 제조에 있어서, 소성온도 변화에 따른 지방산 메틸 에스테르(FAME : Fatty Acid Methyl Ester) 전환율에 미치는 영향을 살펴보았다.

[0048] 이를 위해, 250cm³ 삼구 플라스크에 회전교반기를 설치하고 외부에는 가열 히터를 사용하여 반응온도를 조절 할 수 있도록 한 회분식 반응기를 사용한 전이에스테르화 실험을 실시하였다. 시료 채취를 위하여 시료 채취구를 설치하고 간헐적으로 시료를 채취하여 순간 반응을 측정에 사용하였다.

[0049] 자세하게는, 촉매 소성온도 변화 조건 실험을 위하여, 대두유 120g 및 메탄올 52.8g(대두유 기준 메탄올 몰비 1:12)에 소성온도 800, 900, 1000℃에서 제조된 촉매 18g을 각각 사용하였다. 즉, 대두유 120g을 60℃의 온도조건에 맞춘 후, 여기에 미리 혼합하여 준비한 굴겉질 촉매 18g(다양한 소성온도[800, 900, 1000℃]에서 제조된 각각의 굴겉질 촉매) 및 메탄올 52.8g(대두유 기준 메탄올 몰비 1:12) 혼합물을 첨가하여 교반기를 300rpm으로 회전시켜 반응온도가 일정하게 유지되도록 하였다. 각 반응시간 후에 분취된 시료는 원심 분리하여 글리세린 층을 분리한 후 상부의 메탄올과 메틸에스테르 층을 건조기에 넣어 80℃ 온도에서 가온하여 메탄올 층을 제거한 후, 가스크로마토그래피(GC)를 이용한 전환율 분석시료로 사용하였다.

[0050] 그 결과 도 1에서 나타낸 바와 같이, 소성온도 900℃에서 제조된 촉매를 사용한 실험군에서 초기 FAME 전환율도 높고 최종 전환율도 95%로 나타나, 상기 소성온도 조건의 촉매가 바이오디젤 수율이 가장 우수한 것을 확인할 수 있었다.

[0051] 이러한 결과를 통해, 소성온도 900℃에서 제조된 촉매를 사용하는 경우 바이오디젤 수율이 가장 우수하다고 판단되었는바, 하기에서는 소성온도 900℃에서 제조된 굴겉질을 촉매로 이용하여 모든 실험을 진행하였다.

[0052] <실시예 3>

[0053] 유지 대비 첨가된 메탄올 몰비 변화에 따른 바이오디젤 수율

[0054] 본 실험에서는 메탄올 몰비 변화에 따른 지방산 메틸 에스테르(FAME : Fatty Acid Methyl Ester) 전환율을 살펴보았다.

- [0055] 이를 위해, 250㎖ 삼구 플라스크에 회전교반기를 설치하고 외부에는 가열 히터를 사용하여 반응온도를 조절 할 수 있도록 한 회분식 반응기를 사용한 전이에스테르화 실험을 실시하였다. 시료 채취를 위하여 시료 채취구를 설치하고 간헐적으로 시료를 채취하여 순간 반응을 측정에 사용하였다.
- [0056] 자세하게는, 메탄올 몰비 변화 조건 실험을 위하여, 대두유 120g에 900℃에서 소성된 굴껍질 촉매 18g(오일양 기준 15%), 반응온도는 60℃로 고정하였다. 대두유를 기준으로 메탄올의 몰비가 1:6, 1:9, 1:12 및 1:15인 경우 각각 26g, 39.6g, 52.8g 및 66g의 메탄올을 첨가하였다. 즉, 대두유 120g을 60℃의 온도조건에 맞춘 후, 여기에 미리 혼합하여 준비한 소성된 굴껍질과 다양한 몰비(26g, 39.6g, 52.8g 또는 66g)의 메탄올 혼합물을 첨가하여 교반기를 300rpm으로 회전시켜 반응온도가 일정하게 유지되도록 하였다. 각 반응시간 후에 분취된 시료는 원심 분리하여 글리세린 층을 분리한 후 상부의 메탄올과 메틸에스테르 층을 건조기에 넣어 80℃ 온도에서 가온하여 메탄올 층을 제거한 후, 가스크로마토그래피(GC)를 이용한 전환율 분석시료로 사용하였다.
- [0057] 그 결과 도 2에서 나타낸 바와 같이, 전체적으로 반응 1시간 경과하였을 때 90% 이상의 전환율을 보이는 것을 확인할 수 있었으며, 특히 대두유 기준 메탄올의 몰비가 1:12인 경우 초기 FAME 전환율도 높고 최종 전환율도 95%로 나타나 대두유 기준 메탄올의 몰비가 1:12인 조건에서 바이오디젤 수율이 가장 우수한 것을 확인할 수 있었다.
- [0058] <실시예 4>
- [0059] 반응온도 변화에 따른 바이오디젤 수율
- [0060] 본 실험에서는 반응기의 반응온도(전이에스테르화 온도조건) 변화에 따른 지방산 메틸 에스테르(FAME : Fatty Acid Methyl Ester) 전환율을 살펴보았다.
- [0061] 이를 위해, 250㎖ 삼구 플라스크에 회전교반기를 설치하고 외부에는 가열 히터를 사용하여 반응온도를 조절 할 수 있도록 한 회분식 반응기를 사용한 전이에스테르화 실험을 실시하였다. 시료 채취를 위하여 시료 채취구를 설치하고 간헐적으로 시료를 채취하여 순간 반응을 측정에 사용하였다.
- [0062] 자세하게는, 반응기에 전이에스테르화 온도조건 변화 실험을 위하여, 대두유 120g 및 메탄올 52.8g(대두유 기준 메탄올 몰비 1:12)에 소성온도 900℃에서 제조된 촉매 18g을 각각 사용하였다. 즉, 대두유 120g을 반응온도인 50℃, 60℃, 70℃로 각각 맞춘 후, 여기에 미리 혼합하여 준비한 소성온도 900℃에서 제조된 굴껍질 촉매 18g 및 메탄올 52.8g(대두유 기준 메탄올 몰비 1:12) 혼합물을 첨가하여 교반기를 300rpm으로 회전시켜 반응온도가 일정하게 유지되도록 하였다. 각 반응시간 후에 분취된 시료는 원심 분리하여 글리세린 층을 분리한 후 상부의 메탄올과 메틸에스테르 층을 건조기에 넣어 80℃ 온도에서 가온하여 메탄올 층을 제거한 후, 가스크로마토그래피(GC)를 이용한 전환율 분석시료로 사용하였다.
- [0063] 그 결과 도 3에서 나타낸 바와 같이, 반응온도인 60℃에서 초기 FAME 전환율이 높고 최종 전환율도 95%로 나타나, 상기 반응온도 조건에서 바이오디젤 수율이 가장 우수한 것을 확인할 수 있었다.
- [0064] <실시예 5>
- [0065] 촉매량 변화에 따른 바이오디젤 수율
- [0066] 본 실험에서는 반응기에 첨가되는 촉매량 변화에 따른 지방산 메틸 에스테르(FAME : Fatty Acid Methyl Ester) 전환율을 살펴보았다.
- [0067] 이를 위해, 250㎖ 삼구 플라스크에 회전교반기를 설치하고 외부에는 가열 히터를 사용하여 반응온도를 조절 할 수 있도록 한 회분식 반응기를 사용한 전이에스테르화 실험을 실시하였다. 시료 채취를 위하여 시료 채취구를 설치하고 간헐적으로 시료를 채취하여 순간 반응을 측정에 사용하였다.
- [0068] 자세하게는, 반응기에 촉매량 조건 변화 실험을 위하여, 대두유 120g 및 메탄올 52.8g(대두유 기준 메탄올 몰비 1:12)에 소성온도 900℃에서 제조된 촉매 6g(유지량의 5%), 12g(유지량의 10%), 18g(유지량의 15%), 24g(유지량의 20%)을 각각 사용하였다. 즉, 대두유 120g을 반응온도인 60℃로 맞춘 후, 여기에 미리 혼합하여 준비한 굴 껍질 촉매(6g, 12g, 18g 또는 24g) 및 메탄올 52.8g(대두유 기준 메탄올 몰비 1:12) 혼합물을 첨가하여 교반기를 300rpm으로 회전시켜 반응온도가 일정하게 유지되도록 하였다. 각 반응시간 후에 분취된 시료는 원심 분리하

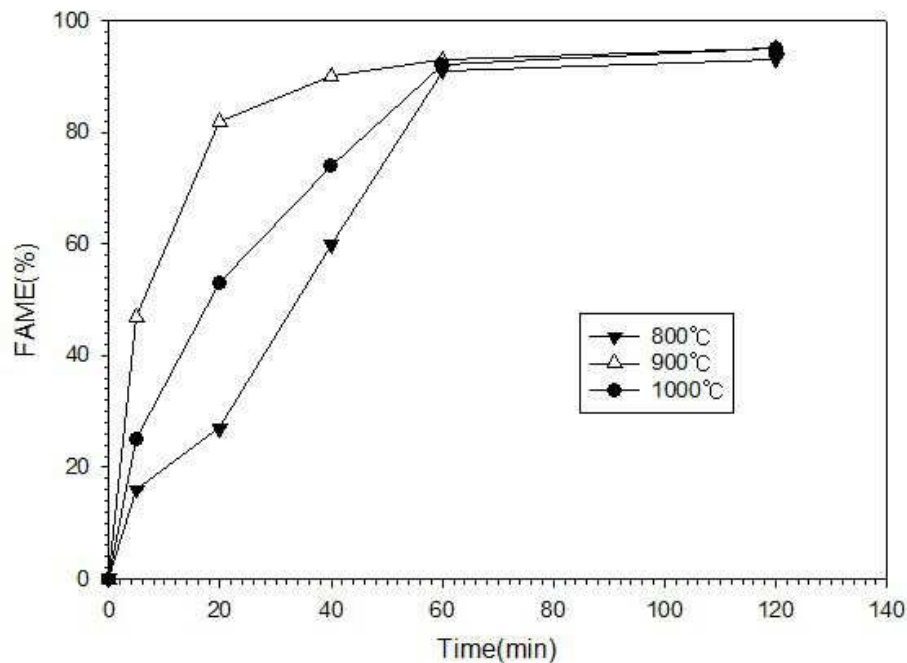
여 글리세린 층을 분리한 후 상부의 메탄올과 메틸에스테르 층을 건조기에 넣어 80℃ 온도에서 가온하여 메탄올 층을 제거한 후, 가스크로마토그래피(GC)를 이용한 전환율 분석시료로 사용하였다.

[0069] 그 결과 도 4에서 나타낸 바와 같이, 촉매 18g(유지량의 15%)을 첨가한 실험군에서 초기 FAME 전환율이 높고 최종 전환율도 95%로 나타나, 상기 촉매량에서 바이오디젤 수율이 가장 우수한 것을 확인할 수 있었다.

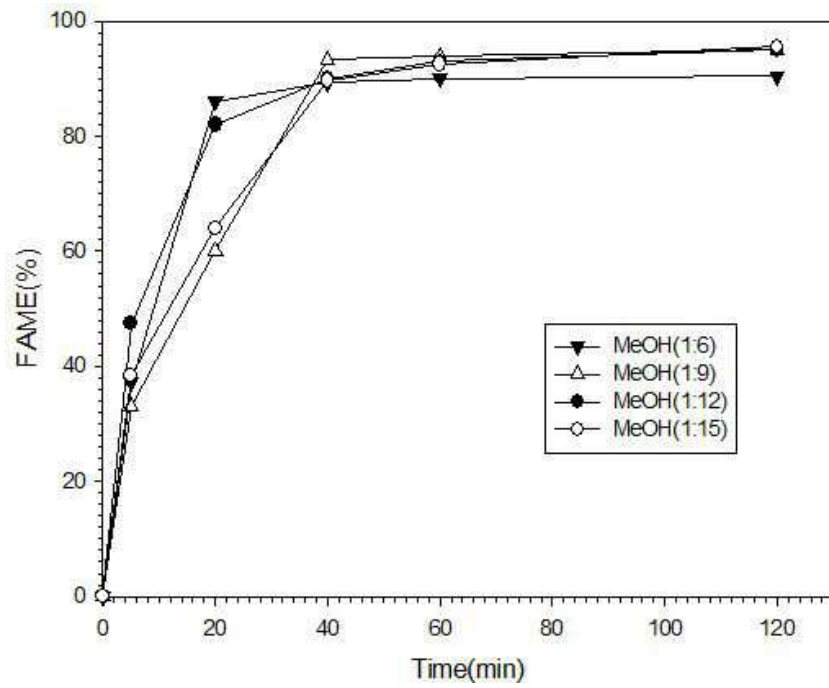
[0070] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

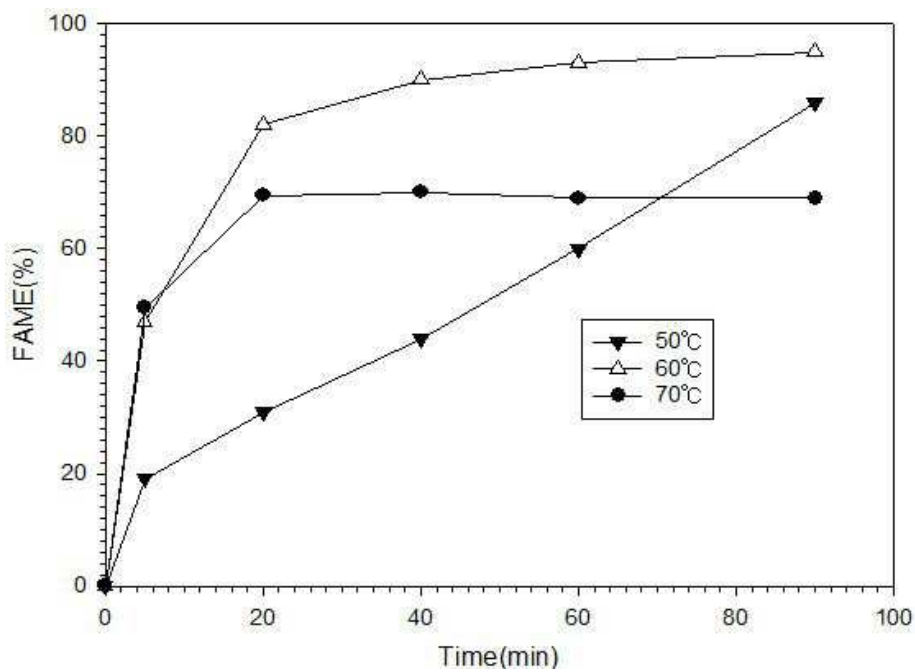
도면1



도면2



도면3



도면4

