(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0019613
(43) 공개일자 2014년02월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 3/00 (2006.01) *C07C 67/03* (2006.01)
C07C 67/08 (2006.01) *C10L 1/02* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0085958
(22) 출원일자 2012년08월06일
심사청구일자 2012년08월06일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
이철균
서울 서초구 신반포로 270, 104동 801호 (반포동, 반포자이)
성동호
서울 영등포구 양평로30길 51, 102동 1605호 (양평동6가, 한솔아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김남식, 양기혁, 한윤호, 이인행

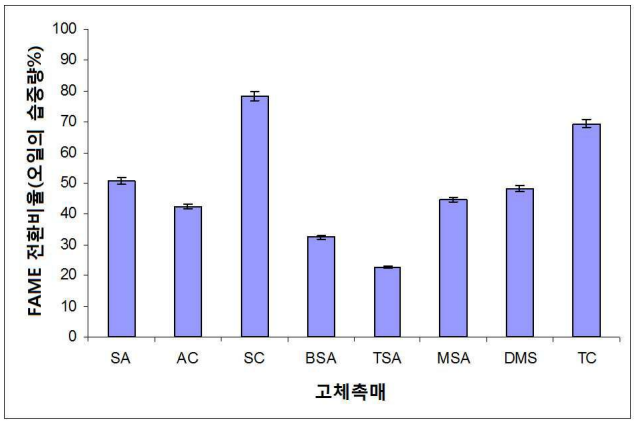
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **바이오디젤의 제조방법**

(57) 요 약

바이오디젤 원료물질과 알코올을 설포닐 할로겐 화합물(sulfuryl halogen) 촉매하에서 에스터 전환반응시키는 에스터 전환반응 단계를 포함하는 바이오디젤의 제조방법을 제공한다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

임상민

인천 부평구 부흥로 246, 21동 1103호 (부평동, 동아2단지아파트)

린하이트란

인천광역시 남구 용현4동 인하대학교, 해양생물공학 실험실, 7호관(C호관) 20

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	20090267
부처명	국토해양부
연구사업명	해양생명공학사업
연구과제명	해양바이오에너지 생산기술개발
기 여 율	1/1
주관기관	인하대학교 산학협력단
연구기간	2011.10.07 ~ 2012.08.31

특허청구의 범위

청구항 1

바이오디젤 원료물질과 알코올을 설퍼릴 할로겐 화합물(sulfuryl halogen) 촉매하에서 에스터 전환반응시키는 에스터 전환반응 단계를 포함하는 바이오디젤의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 바이오디젤 원료물질은 식물성 유지, 동물성 유지, 폐식용유 또는 미세조류 추출물인, 바이오디젤의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 알코올은 C_1 내지 C_4의 저급알코올인, 바이오디젤의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 설퍼릴 할로겐 화합물(sulfurly halogen)은 염화설퍼릴, 염화불화설퍼릴, 불화설퍼릴, 또는 브롬화설퍼릴인, 바이오디젤의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 설퍼릴 할로겐 화합물은 바이오디젤 원료물질에 대하여 1 내지 25중량%으로 첨가되는, 바이오디젤의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 에스터 전환반응이 종결된 후 반응액에 유기용매를 첨가하여 조바이오디젤을 추출하는 조바이오디젤 추출단계를 더 포함하는, 바이오디젤의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 유기용매는 n-헥산, 클로르포름, 디에틸에테르, 초산에틸 사이클로 헥산, 헵탄, 옥탄, 톨루엔, 벤젠 또는 이소프로필에테르인, 바이오디젤의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 조바이오디젤로부터 바이오디젤을 정제하는 바이오디젤 정제단계를 더 포함하는, 바이오디젤의 제조방법.

청구항 9

제3항에 있어서,

상기 바이오디젤 정제단계는 여과, 원심분리, 액액 추출법, 증발농축 또는 감압증류 방법에 의해 수행되는, 바이오디젤의 제조방법.

청구항 10

미세조류 균체를 촉매인 설퍼릴 할로겐 화합물(sulfuryl halogen)을 메탄올에 혼합한 혼합액에 첨가한 후, 에스터 전환반응을 수행하는 에스터 전환반응 단계를 포함하는, 바이오디젤의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 미세조류 균체는 습식균체 또는 건조균체인, 바이오디젤 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 건조균체는 동결건조된 것인, 바이오디젤 제조방법.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 설퍼릴 할로겐 화합물(sulfurly halogen)은 염화설퍼릴, 염화불화설퍼릴, 불화설퍼릴, 또는 브롬화설퍼릴인, 바이오디젤의 제조방법.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 에스터 전환반응이 완료된 반응액에 유기용매와 물을 혼합하여 진탕한 후 원심분리하여 상층을 분리하는 조바이오디젤 분리단계를 더 포함하는, 바이오디젤의 제조방법.

청구항 15

제11항에 있어서,

상기 유기용매는 n-헥산, 클로르포름, 디에틸에테르, 초산에틸 사이클로 헥산, 헵탄, 옥탄, 톨루엔, 벤젠 또는 이소프로필에테르인, 바이오디젤의 제조방법.

청구항 16

제10항에 있어서,

상기 조바이오디젤로부터 바이오디젤을 정제하는 바이오디젤 정제단계를 더포함하는, 바이오디젤 제조방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 바이오디젤 정제단계는 여과, 원심분리, 액액 추출법, 증발농축 또는 감압증류 방법에 의해 수행되는, 바이오디젤의 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 바이오디젤의 제조방법에 관한 것으로서, 더 상세하게는 산촉매를 이용한 보다 효율적인 바이오디젤의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 화석에너지의 사용으로 인한 환경오염의 해결과 화석에너지의 고갈 시 지속적으로 사용할 수 있는 친환경에너지로 바이오에너지가 미래의 에너지로 각광을 받고 있다. 바이오에너지의 하나인 바이오디젤은 지방산의 알킬에스터로서 지방산 글리세롤에스터 또는 지방산을 원료로 사용하여 만들고 있으며 대부분의 지방산 글리세롤에스

터는 식용으로 사용 가능한 기름으로서 인류에게 가장 중요한 식량자원의 하나이기 때문에 바이오디젤의 원료로 사용할 때 식량의 고갈을 유발할 수 있다. 따라서 이에 대한 대안으로 튀김제조와 같이 일차적으로 식품가공에 사용한 후 회수된 폐식용유를 사용한 바이오디젤 제조가 각광을 받고 있다. 그러나, 폐식용유의 공급에는 한계가 있기 때문에, 대안으로 광합성 미생물인 미세조류에 대한 관심이 높아지고 있는데, 미세조류는 태양광, 대기중의 이산화탄소 및 물을 사용하여 지질을 생산하는 성질이 우수하여 바이오디젤 원료지질을 생산하는 수단으로 많은 관심을 받고 있다.

[0003] 지방산 글리세롤 에스터로부터 에스터 전환반응에 의해 바이오디젤이 제조 되고 있는데, 일반적으로 에스터 전환반응에 촉매가 필요하며 알카리촉매와 산촉매가 널리 사용된다. 현재 공업적으로 많이 사용되는 촉매는 알카리촉매로서 수산화나트륨, 수산화칼륨, 나트륨메톡시드 등이 반응속도가 빠르고 비교적 낮은 온도에서도 반응이 잘 진행되는 장점 때문에 널리 사용되고 있다. 그러나 알카리촉매를 사용할 때 원료로 사용하는 지질에 불순물로 유리지방산이나 수분이 많을 경우에는 비누가 생성되어서 바이오디젤의 생산 수율이 낮고 생성된 비누에 의해 정제공정이 방해를 받아서 생산성이 떨어지는 현상이 있다. 이에 순도가 낮은 지질을 정제하여 고순도의 지방산 글리세롤 에스터로 만든 후 이를 바이오디젤 제조 원료로 사용하지만 정제과정이 추가되므로 제조원가가 높아지는 단점이 있다. 한편 산촉매를 사용하여 바이오디젤을 제조하는 경우에는 유리지방산도 바이오디젤로 전환되며 비누가 생기지 않는 장점이 있는 반면 반응속도가 늦고, 유리지방산이나 수분이 반응 중 생성한 수분에 의해 역반응이 발생하여 바이오디젤 제조수율이 낮은 단점이 있다.

[0004] 이에 대한 대안으로, 1차적으로 산촉매를 사용하여 유리지방산을 바이오디젤로 전환시킨 후에 2차적으로 알칼리촉매를 사용하여 지방산 글리세롤 에스터를 바이오디젤로 전환 시키는 복합법이 이용되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 그러나 상기 복합법은 2차 알카리촉매반응을 수행하기 위해서는 1차로 사용한 산촉매를 제거해야는 공정이 필요하고 전체적으로 반응을 두 단계로 수행하는 만큼 비용이 상승하는 문제점이 있다.

[0006] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 포함하여 여러 문제점들을 해결하기 위한 것으로서, 산촉매를 이용하면서도 반응속도가 높고 수율이 높은 보다 효율적이고 경제적인 바이오디젤의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 관점에 따르면, 바이오디젤 원료물질과 알코올을 설퍼릴 할로겐 화합물(sulfuryl halogen) 촉매하에서 에스터 전환반응시키는 에스터 전환반응 단계를 포함하는 바이오디젤의 제조방법이 제공된다.

[0008] 상기 설퍼릴 할로겐 화합물(sulfurly halogen)은 염화설퍼릴, 염화불화설퍼릴, 불화설퍼릴, 또는 브롬화설퍼릴일 수 있다.

[0009] 상기 제조방법에 있어서, 상기 바이오디젤 원료물질은 식물성 유지, 동물성 유지, 폐식용유 또는 미세조류 추출물일 수 있다.

[0010] 상기 제조방법에 있어서, 상기 알코올은 C_1 내지 C_4의 저급알코올일 수 있고 상기 저급알코올은 메탄올 또는 에탄올일 수 있다.

[0011] 상기 제조방법에 있어서, 상기 설퍼릴 할로겐 화합물은 바이오디젤 원료물질에 대하여 1 내지 25중량%으로 첨가될 수 있다.

[0012] 추가적으로 상기 제조방법은 상기 에스터 전환반응이 종결된 후 반응액에 유기용매를 첨가하여 조바이오디젤을 추출하는 조바이오디젤 추출단계를 더 포함할 수 있다. 상기 유기용매는 n-헥산, 클로르포름, 디에틸에테르, 초산에틸 사이클로 헥산, 헵탄, 옥탄, 톨루엔, 벤젠 또는 이소프로필에테르일 수 있다.

[0013] 또한, 상기 조바이오디젤로부터 바이오디젤을 정제하는 바이오디젤 정제단계를 포함할 수 있다. 상기 바이오디젤 정제단계는 여과, 원심분리, 액액 추출법, 증발농축 또는 감압증류 방법에 의해 수행될 수 있다.

[0014] 미세조류 균체를 촉매인 설퍼릴 할로겐 화합물(sulfuryl halogen)을 메탄올에 혼합한 혼합액에 첨가한 후, 에스터 전환반응을 수행하는 에스터 전환반응 단계를 포함하는, 바이오디젤의 제조방법이 제공된다.

[0015] 상기 제조방법에 있어서, 상기 설퍼릴 할로겐 화합물(sulfurly halogen)은 염화설퍼릴, 불화설퍼릴, 또는 브롬화설퍼릴일 수 있다.

[0016] 상기 제조방법에 있어서, 미세조류 균체는 습식균체 또는 건조균체일 수 있고, 상기 건조균체는 동결건조된 것일 수 있다.

[0017] 추가적으로 상기 제조방법은 상기 에스터 전환반응이 완료된 반응액에 유기용매와 물을 혼합하여 진탕한 후 원심분리하여 상층을 분리하는 상분리 단계를 포함하는 조바이오디젤 분리단계를 더 포함할 수 있다. 상기 유기용매는 n-헥산, 클로르포름, 디에틸에테르, 초산에틸 사이클로 헥산, 헵탄, 옥탄, 톨루엔, 벤젠 또는 이소프로필에테르일 수 있다.

[0018] 또한, 상기 조바이오디젤로부터 바이오디젤을 정제하는 바이오디젤 정제단계를 포함할 수 있다. 상기 바이오디젤 정제단계는 여과, 원심분리, 액액 추출법, 증발농축 또는 감압증류 방법에 의해 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0019] 상기한 바와 같이 이루어진 본 발명의 일 실시예에 따르면, 유리지방산의 함량이 높은 순도가 낮은 지질 또는 미세조류균체와 같은 정제되지 않은 원료를 지질로 사용하여 높은 수율로 바이오디젤을 제조할 수 있어 경제적으로 바이오디젤을 제조할 수 있다. 물론 이러한 효과에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 대두유를 각종 산촉매를 이용하여 바이오디젤로 변환시 바이오디젤 제조수율을 나타내는 그래프이다:

SA: 황산 AC: 염화아세틸

SC: 염화설퍼릴 BSA: 벤젠설폰산

TSA: p-톨루엔설폰산 MSA: 메탄설폰산

DMS: 디메틸설페이트 TC: 염화티오닐.

도 2는 대두유를 황산(-◆-), 염화설퍼릴(-■-) 및 염화티오닐(-△-)의 사용량에 따른 바이오디젤로 변환시 바이오디젤 제조수율을 나타내는 그래프이다.

도 3은 보트리오코커스 브라우니 건조균체로부터 수득한 바이오디젤을 나타내는 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0022] **실시예 1: 각종 촉매에 의한 바이오디젤의 생산성**

[0023] 시중에서 구입한 대두유(해표식용유 콩기름, 사조해표사 제조) 1 g과 시약급 메탄올 5 ㎖를 넣어 혼합한 파이렉스 재질의 12 ㎖ 용량의 각각의 캡 튜브에 황산(sulfuric acid), 염화아세틸(acetyl chloride), 염화설퍼릴(sulfuryl chloride), p-톨루엔설폰산(p-toluenesulfonic acid), 벤젠설폰산(bezenesulfonic acid), 메탄설폰산(methanesulfonic acid), 염화티오닐(thionyl chloride)과 디메틸설페이트(dimethyl sulfate)를 각각 0.03 g씩 넣고 밀봉하여 혼합한 후 80℃ 수욕에서 운동간격 4 cm로 분당 150회 반복 왕복운동방식으로 진탕을 하며 2시간 반응하였다. 반응액에 n-헥산 5 ㎖를 혼합하여 바이오디젤을 추출하였으며 원심분리하여 상층을 분리하여 모았으며 남은 하층을 동일한 방법으로 추출을 2회 더 실시하였다. 분리된 n-헥산 층을 합하고 5 ㎖ 물을 사용하여 세척한 다음 진공회전농축기를 사용하여 50℃ 에서 농축하여 조 바이오디젤을 얻었다.

[0024] 조바이오디젤 중의 바이오디젤 함량은 가스크로마토그라피(영린 YL 6100, 영린기기제, 한국)를 사용하여 정량을 하였다. 에치피 이노왁스 캐필러리 지씨 컬럼 (에이질런트사 제조)을 장착하고 헬륨가스를 분당 3 ㎖를 흘리면서 컬럼온도를 110℃에서 1분 유지한 후부터 분당 5℃ 씩 250℃까지 올리면서 불꽃이온화 검출기를 사용하여 250℃에서 검출하여 분석하였다. 내부 표준물질로 노나데칸산 메틸에스터 (methyl nonadecanoate)를 사용하였으며 분석한 크로마토그램 중의 피크를 각각의 지방산 메틸에스터 표준물질을 사용하여 머무름 시간을 비교하여 지방산 메틸에스터 임을 확인하였으며 크로마토그램 상에 피크로 나타난 각각의 지방산 메틸에스터의 양은 해당 피크의 면적을 내부표준물질인 노나데칸산 메틸에스터의 면적으로 나눈 후 사용한 내부표준물질의 양을 곱하여

서 산출하였으며 전체 바이오디젤의 양은 각각의 지방산 메틸에스터의 양을 더 하여서 결정하였다. 바이오디젤로의 전환율은 생성된 전체 바이오디젤의 무게를 초기사용한 대두유의 무게로 나눈 후 100을 곱하여 계산하였다. 생성된 바이오 디젤의 양은 촉매를 사용하지 않은 경우에서는 바이오디젤을 검출 할 수 없었으며 각각 촉매를 사용한 결과 바이오디젤 제조 수율은 황산 50.7%, 염화아세틸 42.4%, 염화설퍼릴 78.4%, p-톨루엔설폰산 22.8%, 벤젠설폰산 32.5%, 메탄설폰산 44.7%, 염화티오닐 69.5%와 디메틸설페이트 48.1%로, 염화설퍼릴이 가장 높을 효율을 기록하였고, 그 다음은 염화티오닐이었다(도 1).

[0025] **실시예 2: 촉매사용량에 따른 바이오디젤 생성량**

[0026] 상기 실시예 1에서 와 동일한 방법으로 황산, 염화설퍼릴과 염화티오닐을 대두유에 대하여 각각 3, 9, 15 또는 21중량%를 사용하여 반응한 결과 염화설퍼릴은 각각 3중량%에서 78.2%, 9중량%에서 94.4%, 15중량%에서 96.8%와 21중량%에서 97.3%의 수율로 바이오디젤이 생성되었으며, 염화티오닐은 각각 3중량%에서 69.7%, 9중량%에서 82.6%, 15중량%에서 85.4%와 21중량%에서 89.1%의 수율로 바이오디젤이 제조되었으며 황산을 사용한 경우 각각 3중량%에서 50.7%, 9중량%에서 63.9%, 15중량%에서 67.1%와 21중량% 사용에서 63.6%의 수율로 대두유가 바이오디젤로 전환되었다(도 2). 상기 결과에서 보듯이 염화설퍼릴의 경우 사용량을 증가시킴에 따라 바이오디젤 수율이 증가하였으나 9중량% 이상에서 이미 90% 이상의 수율을 보여 5-15중량%의 낮은 함량으로도 효율적인 바이오디젤 생산이 가능함을 알 수 있었다.

[0027] **실시예 3: 염화설퍼릴을 사용한 폐대두유의 바이오디젤 전환**

[0028] 상기 실시예 1에서와 동일한 방법을 사용하였으며 단 원료기름으로 신선한 대두유 대신에 핫도그 제조에 사용한 폐대두유를 사용하였다. 핫도그 제조에 사용하고 남은 폐대두유를 정치하여 침전불용물을 가라앉혀서 제거하고 와트만(Whatman) 번호 2번 여과지로 여과한 다음 감압 하에서 가열하여 수분을 제거하고 사용하였다. 전처리한 폐대두유를 가성소다 수용액과 페놀프탈레인으로 적정하여 측정한 유리지방산의 함량은 0.67%이었다. 염화설퍼릴을 폐대두유에 대하여 각각 3, 9, 15. 21중량%를 사용하여 반응한 결과 3중량% 촉매 사용 시 60.6% 수율, 9중량% 촉매에서 71.9%, 15중량% 촉매에서 77.6%, 21중량% 사용 시 90.1% 수율로 바이오디젤이 생성되었다. 상기 결과는 원료물질에 불순물의 함량이 많은 경우에는 촉매의 함량을 증가시킬 필요가 있음을 보여주는 것이다.

[0029] **실시예 4: 보트리오코커스 브라우니 건조균체로부터 바이오디젤 제조**

[0030] L 당 NaNO3 1.5 g, K2HPO4 0.058 g, MgSO4·7H2O 0.09 g, CaCl2·2H2O 0.0036 g, C6H8O7·xFe·xNH3(ferric-ammoniumcitrate) 0.006 g, C6H8O7(구연산) 0.006 g, EDTA-2Na(EDTA, disodium salt) 0.001 g 및 Na2CO3 0.02 g을 함유한 pH 7.4로 조절된 배지에서 보툴리오코커스 브라우니 엘비 572(Botryococcus braunii LB 572)를 2%(v/v)의 이산화탄소를 포함한 공기를 0.1 VVM 속도로 주입하며 50μE/m2/s 로 형광등을 조사하며 70 L 평판광반응배양기에서 21 일간 배양한 다음 원심분리하여 균체를 회수한 다음 동결건조하여 건조균체를 제조하였다. 황산, 염화설퍼릴과 염화티오닐을 각각 메탄올에 5:100 (v/v)으로 혼합한 용액 2 ㎖에 10 mg의 건조균체와 0.05 ㎖의 8 mg/㎖의 노나데칸산 메틸을 n-헥산에 녹인 용액을 혼합한 다음 실시예 1의 방법으로 반응을 수행하였다. 반응액에 1 ㎖ n-헥산을 가하여 혼합한 다음 1 ㎖ 물을 가하여 다시 혼합하고 원심분리한 다음 상층을 분리하여 실시예 1의 방법으로 가스 크로마토그라피로 분석하여 생성된 바이오디젤의 함량을 구하였다. 이때 수득한 바이오디젤의 함량은 건조균체당 바이오디젤양(바이오디젤 mg/건조균체 g)으로 구하였으며 염화설퍼릴 사용 시 131 mg/g, 염화티오닐 126 mg/g, 황산 116 mg/g 이었다.

[0031] 실시예 5: 보트리오코커스 브라우니 건조균체로부터 바이오디젤 제조

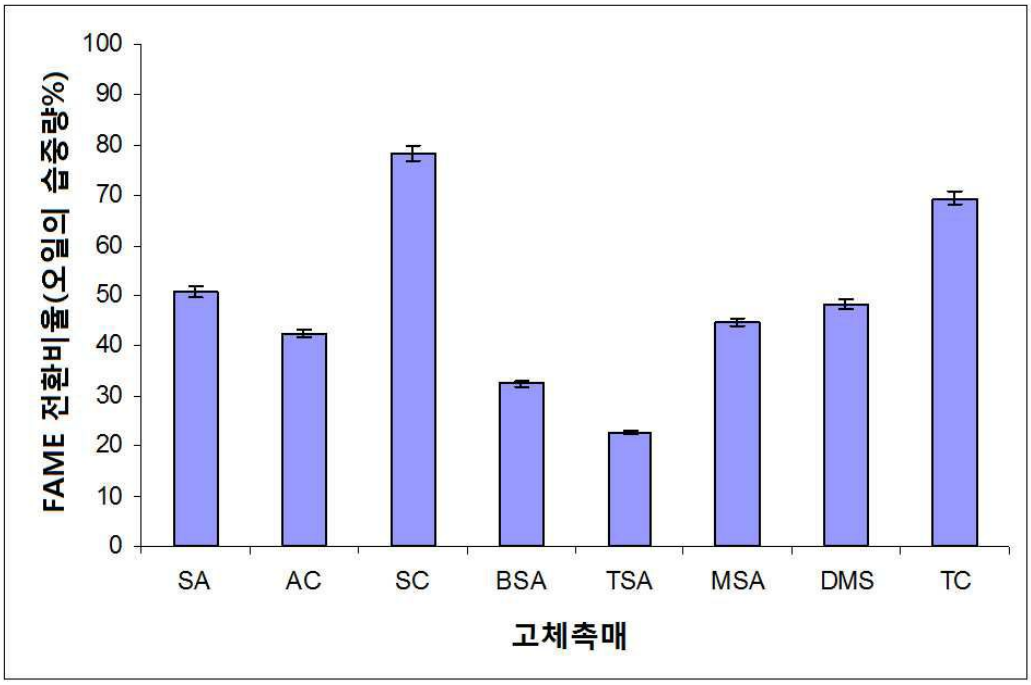
[0032] 실시예 4와 동일한 조건으로 배양하여 동결 건조하여 수득한 보트리오코커스 브라우니 건조 균체 50 g에 250 ㎖ n-헥산을 넣어 실온에서 하룻밤 교반하고 여과하고 n-헥산으로 세척하였다 그리고 건조하여 다시 43.1 g의 건조균체를 얻은 다음, 건조 균체에 215 ㎖의 3.9g의 염화설퍼릴을 함유한 메탄올 용액을 넣고 가열환류하며 5시간을 반응하였다. 실온으로 냉각한 반응액에 215 ㎖의 n-헥산을 가하여 혼합 후 층분리하여 n-헥산층을 모으고 메탄올층을 다시 추가로 2회 동일한 방법으로 n-헥산을 사용하여 추출하여 n-헥산층을 모아서 200 ㎖ 물로 2회 세척후 n-헥산층을 40℃에서 감압 농축하여 조바이오디젤을 8.7 g 수득하였으며 다시 조바이오디젤을 2 mmHg 하의 진공에서 120에서 160℃에서 감압증류하여 연한 미색의 투명한 보트리오코커스 바이오디젤 6.3 g을 수득하였다(도 3 참조).

[0033] 상기에서 보는 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 염화설퍼릴을 촉매로 사용하는 경우 종래에 산촉매로 사용되어온 황산을 사용한 경우보다 바이오디젤 제조효율이 현저하게 좋으며, 염화티오닐을 사용한 경우보다 더 나음을 알 수 있다.

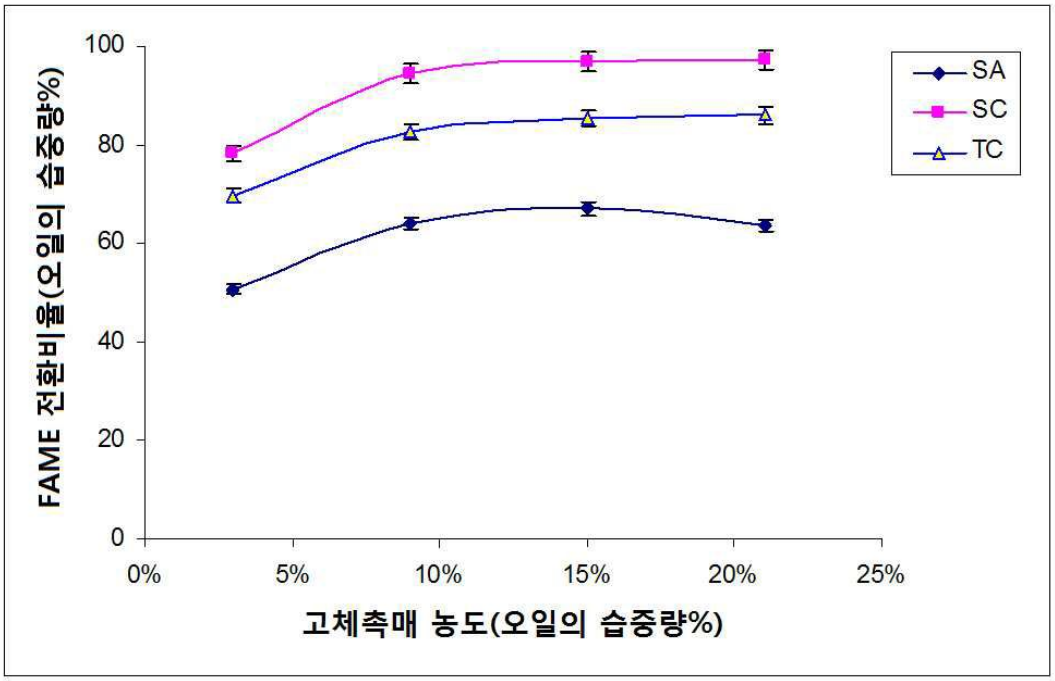
[0034] 본 발명은 상술한 실시예 및 실험예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

