(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2010 년 4 월 29 일 (29.04.2010)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2010/047480 A2

(51) 국제특허분류:
C10G 3/00 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2009/005674

(22) 국제출원일: 2009 년 10 월 5 일 (05.10.2009)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2008-0104320 2008 년 10 월 23 일 (23.10.2008) KR

(71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **강릉원주대학교산학협력단 (KANGNEUNG-WONJU NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY ACADEMY COOPERATION GROUP)** [KR/KR]; 강원도 강릉시 강릉대학로 120 번지, 210-702 Gangwon (KR).

(72) 발명자; 겸
(75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **경영수 (GYOUNG, Young Soo)** [KR/KR]; 강원도 강릉시 노암동 노암한라아파트 106 동 101 호, 210-783 Gangwon (KR). **박영섭 (PARK, Young Sup)** [KR/KR]; 제주시 일도 2 동 113-2 번지 우성아파트 107 동 309 호, 690-831 Jeju-si (KR).

(74) 대리인: **황이남 (HWANG, E-Nam)**; 서울 서초구 양재동 20-17 산기협빌딩 6 층, 137-888 Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

WO 2010/047480 A2

(54) **Title**: METHOD FOR PREPARING BIODIESEL USING THE FRUIT OF *HEVEA BRASILIENSIS*

(54) **발명의 명칭** : 파라고무나무 열매를 이용한 바이오디젤의 제조방법

(57) **Abstract**: The present invention relates to a method for preparing biodiesel using the fruit of *Hevea brasiliensis*. More specifically, the present method comprises a step of reacting refined oil with a mixture of basic materials and alcohols, wherein the refined oil is obtained from the fruit of *Hevea brasiliensis*.

(57) **요약서**: 본 발명은 파라고무나무 열매를 이용한 바이오디젤의 제조방법에 관한 것으로 보다 상세하게는 파라고무나무 열매로부터 얻은 정제유와; 염기성물질과 알코올이 혼합된 혼합물을 반응시키는 단계를 포함하는 파라고무나무 열매를 이용한 바이오디젤의 제조방법에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 파라고무나무 열매를 이용한 바이오디젤의 제조방법

기술분야

[1] 본 발명은 파라고무나무 열매를 이용한 바이오디젤의 제조방법에 관한 것으로 보다 상세하게는 파라고무나무 열매로부터 얻은 정제유와; 염기성물질과 알코올이 혼합된 혼합물을 반응시키는 단계를 포함하는 파라고무나무 열매를 이용한 바이오디젤의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[2] 고무를 생산하는 나무는 파라고무나무(Hevea brasiliensis), 인도고무나무(Ficus elastica), 중남미에서 자라는 파나마고무나무(Castilla elastica), 마니호트고무나무(Manihot glaziovli), 고무민들레(Taraxacum koksaghyz) 등이 있다.

[3] 이중에서 파라고무나무(*Hevea brasiliensis*)는 대극과(Euphorbiaceae)에 속하는 교목으로 높이 20~47m, 지름 약 60cm이다. 나무껍질은 매끄럽고 잿빛을 띤 갈색이며 수령은 200년 정도이다. 잎은 잔잎 3장으로 된 겹잎으로 길고 가는 잎자루가 있다. 꽃은 암꽃과 수꽃으로 나누어져 있으나 차례로 섞여 하얗게 핀다. 열매는 동그란 모양에 씨 3개가 들어있다.

[4] 파라고무나무의 주요 산지로는 브라질, 타일랜드, 인도, 필리핀, 말레이시아, 베트남, 태국, 중국, 아프리카가 있고 각 지역에 따라 구성성분이 조금씩 차이가 난다.

[5] 파라고무나무는 남아메리카의 아마존강 유역에서 3억 그루 정도 자란다고 하며, 한때 고무 생산량의 95~98%를 차지하기도 하였다. 나무껍질에 상처를 낸 다음 흘러나오는 유액(乳液)을 받아서 응고 처리하여 탄성고무의 원료로 쓴다. 종자에는 23~32%의 지방유가 들어 있는데, 이것을 짜서 건성유로 사용하고 찌꺼기는 가축의 사료로 쓴다.

[6] 파라고무나무에서 갓 떨어진 열매는 수분이 30-40%이며, 마른 열매의 수분은 10-15%가 되며 파라고무나무열매에서 껍질의 무게가 파라고무나무열매 전체 무게의 45%가 된다.

[7] 파라고무나무는 상기에서 언급한 바와 같이 고무를 생산에 주로 이용되고 있으나, 파라고무나무열매의 상업적 이용은 거의 되지 않고 있다. 그 이유는 이 열매의 포함되어 있는 불순물의 특이성 때문이다. 파라고무나무 열매로 부터 착유된 기름에 포함되어 있는 성분으로는 고무성분, 인지질, 고산성수치의 유리지방산, 시안화글루코오스 등이 포함되어 있다. 그리고 기름 성분은 불포화 지방산 성분이 높아서 쉽게 산화되는 성질이 있다.

[8] 바이오디젤(bio-diesel)은 바이오에탄올과 함께 가장 널리 사용되는 바이오연료(bio-fuel)이다. 콩기름, 유채기름, 폐식물기름, 해조유(海藻油) 따위의

식물성 기름을 원료로 해서 만든 무공해 연료를 통틀어 일컫는다. 주로 경유를 사용하는 디젤자동차의 경유 첨가제 또는 그 자체로 차량 연료로 사용되고 있다.

[9] 바이오디젤은 보통 메탄올을 이용해 3가의 지방산에 글리세롤이 결합한 트리글리세리드로부터 글리세롤을 분리한 다음, 지방산 에스테르를 만들어 내는 에스테르 교환방법을 통하여 만든다. 이때 만든 바이오디젤이 바로 지방산 메틸에스테르(FAME)이다. 따라서 FAME가 보통 말하는 바이오디젤인 셈이다.

[10] 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.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[11] 본 발명은 파라고무나무 열매를 이용한 바이오디젤의 제조방법 및 이러한 방법에 의해 얻은 바이오디젤을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

[12] 본 발명은 파라고무나무 열매로부터 얻은 정제유와; 염기성물질과 알코올이 혼합된 혼합물을 반응시키는 것을 특징으로 하는 파라고무나무 열매를 이용한 바이오디젤의 제조방법 및 이러한 방법에 의해 얻은 바이오디젤을 제공하고자 한다.

발명의 효과

[13] 본 발명에 의해 파라고무나무 열매를 이용하여 바이오디젤을 제조할 수 있어, 바이오디젤유를 생산하기 위한 원료성분을 다양화 할 수 있어 바이오디젤유의 생산량을 향상시킬 수 있으며, 파라고무나무 재배자에게 경제적인 이득 향상에 기여할 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[14] 본 발명은 파라고무나무 열매를 이용한 바이오디젤의 제조방법을 나타낸다.

[15] 본 발명은 파라고무나무 열매로부터 얻은 정제유와; 염기성물질과 알코올이 혼합된 혼합물을 반응시키는 단계를 포함하는 파라고무나무 열매를 이용한 바이오디젤의 제조방법을 나타낸다.

[16] 상기에서 파라고무나무 열매로부터 얻은 정제유 100중량부에 대하여 염기성물질과 알코올이 혼합된 혼합물 10~50중량부를 실온에서 1~3시간 동안 반응시킨 후 방치하여 얻은 상등액을 수용액으로 수세하고, 건조시켜 파라고무나무 열매를 이용하여 바이오디젤을 제조할 수 있다.

[17] 상기에서 파라고무나무 열매로부터 얻은 정제유는 파라고무나무의 열매를 세척, 건조, 탈피한 후 압착하여 기름을 얻고, 상기의 기름을 탈검, 탈산 및 탈색의 정제과정을 거쳐 얻은 것을 사용할 수 있다. 일예로 파라고무나무 열매로부터 얻은 정제유는 파라고무나무의 열매를 세척, 건조, 탈피한 후

압착하여 기름을 얻고, 상기의 기름을 수산화나트륨(NaOH)으로 반응시킨 다음 산성을 제거한 후 인산용액과 반응시킨 뒤 침전물을 걸러 정제된 것을 사용할 수 있다.

[18] 상기에서 바이오디젤 제조시 건조는 건조제를 사용하여 건조할 수 있으며, 이러한 건조제의 일예로 무수황산마그네슘($MgSO_4$)을 사용할 수 있다.

[19] 상기의 염기성물질과 알코올이 혼합된 혼합물에서 염기성물질 100중량부에 대하여 알코올 100~2000중량부를 혼합한 혼합물을 사용할 수 있다.

[20] 상기의 염기성물질과 알코올이 혼합된 혼합물에서 염기성물질은 수산화칼륨(KOH), 수산화나트륨(NaOH)의 군으로부터 선택된 어느 하나 이상을 사용할 수 있다.

[21] 상기의 염기성물질과 알코올이 혼합된 혼합물에서 알코올은 탄소수가 1 내지 10개인 알코올을 사용할 수 있다.

[22] 상기의 염기성물질과 알코올이 혼합된 혼합물에서 알코올은 탄소수가 1 내지 3개인 알코올을 사용할 수 있다.

[23] 상기의 염기성물질과 알코올이 혼합된 혼합물에서 알코올은 메탄올, 에탄올 또는 이소프로판올을 사용할 수 있다.

[24]

[25] 본 발명은 상기에서 언급한 방법에 의해 얻은 바이오디젤을 포함한다.

[26]

[27] 본 발명의 파라고무나무 열매를 이용한 바이오디젤의 제조방법에 대해 다양한 조건에 의해 실시한바, 본 발명의 목적을 달성하기 위해서는 상기에서 언급한 조건을 이용하여 파라고무나무 열매를 이용한 바이오디젤의 제조방법을 제공하는 것이 바람직하다.

[28]

[29] 이하 본 발명의 내용을 제조예, 실시예 및 시험예를 통하여 구체적으로 설명한다. 그러나, 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로 본 발명의 권리범위가 이들에 의해 한정되는 것은 아니다.

[30]

[31] <제조예> 파라고무나무 열매로부터 정제유 제조

[32] 파라고무나무 열매를 수세 및 건조시킨 후 껍질과 과육을 분리하고 분리된 과육은 90±5℃에서 볶는 과정을 거친 뒤에 압착기를 이용하여 기름을 얻었다.

[33] 상기에서 파라고무나무 열매로부터 얻은 기름을 분석하고 그 결과를 아래의 표 1에 나타내었다.

[34] 한편, 상기에서 얻은 기름의 지방산을 가스크로마토그라피로 분석한바, 그 성분을 여러 가지 다른 지방산의 조성과 비교하였다(표 2 참조).

[35] 표 1

파라고무나무 열매 기름의 분석표

성질	결과	단위
산가	2.5	mgKOH/g
요오드가	130	
수분	11.3	%
인지질	0.35	%
비중	0.84	
검화가	6.54	%
기름함량	25.7	%
고체잡질	0.14	%
unsaponicable	6.53	%
송진	4.69	%
고무	0.56	%

[36] 표 2

파라고무나무 열매 기름의 지방산 비교

vegitable oil	C16:0 (palmitic)	C18:0(stearic)	C18:1(oleic)	C18:2 (linoleic)	C18:3(linolenic)
Rubber	12.1	11.4	36.8	29.4	9.2
Jatropha	12.2	7.2	31.5	43.8	-
Soybean	10-12	3-5	18-26	49-57	6-9
Rapeseed(canola)	2-6	4-6	52-65	18-25	10-11

[37] * "-"은 측정하지 않은 것을 의미함

[38]

[39] 상기에서 얻은 파라고무나무열매 기름은 수산화칼륨(KOH) 수용액을 첨가하고 인산을 첨가하여 유리지방산과 인지질을 제거하여 정제하였으며, 정제한 후의 파라고무나무열매 기름의 성분결과는 아래의 표 3에 나타내었다.

[40] 표 3

정제한 파라고무나무 열매 기름의 성분

산성수치	0.6 mgKOH/g
수분 및 휘발물	0.05%
불용해성잡질	0.04%
unsafonicable	0.1%

[41]

[42] <실시예>

[43] 파라고무나무 열매를 수세 및 건조시킨 후 껍질과 과육을 분리하고 분리된 과육은 90±5℃에서 볶는 과정을 거친 뒤 압착기로 압착하여 어두운 갈색의 기름과 과육 찌꺼기를 얻었으며, 이때 어두운 갈색의 기름 산도는 1.22%(w/w)로 나타났다.

[44] 상기의 파라고무나무 열매로부터 얻은 어두운 갈색 기름 0.62kg을 1000ml 플라스크에 넣고 막대자석으로 저어 주면서 5N NaOH 수용액 6.1ml(1.1 당량)를 실온에서 가하고 2시간 동안 반응시켜 반응물을 얻었다.

[45] 상기에서 얻은 반응물을 진공으로 걸러서 0.0067kg의 비누화된 물질과 0.59Kg(95.2%)의 갈색 기름을 얻었으며, 갈색 기름의 산성을 제거하였다. 한편, 상기 갈색 기름에서 산성을 제거한 후의 산성수치는 0.96%로 나타났다.

[46] 상기의 산성을 제거한 갈색 기름 0.54kg을 60℃에서 1시간 동안 가열하고 여과한 뒤 3% 인산 용액 60ml을 넣고 30분 반응시킨 후 침전물은 거르고 정제된 기름 0.51kg(94.4%)을 얻었다.

[47] 상기의 정제된 파라고무나무 열매 기름 0.51kg에 수산화칼륨(KOH)-메탄올 용액 0.0959kg(KOH 0.0079kg을 메탄올 0.088kg에 용해시킨 용액)을 실온에서 가하고 1시간 동안 반응시킨 뒤 층이 분리되도록 1시간 동안 방치하여 층을 분리하고 다시 2시간 반응시켰다. 층을 분리하고 상등액은 100ml 수용액으로 두 번 씻어준 뒤 무수 황산마그네슘($MgSO_4$)으로 건조시켜 바이오디젤을 제조하였다.

[48] 상기에서 얻은 바이오디젤을 분석하여 하기의 표 4에 나타내었다.

[49] 표 4

파라고무나무 열매로 제조한 바이오디젤의 성질

시험항목	품질기준 (한국)	실시예에서 제조한 바이오디젤
FAME 함량 (무게%)	96.5 min.	97.5
밀도 (15℃, Kg/m^3)	860-900	885
수분 (무게%)	0.05 이하	0.035
전산가 (mg KOH/g)	0.50 이하	0.45
인화점 (℃)	120 min	276
메탄올 (무게%)	0.2 이하	0.1 미만
회분 (무게%)	0.01 max	0.01
총 글리세롤 (무게%)	0.24 이하	0.26
모노글리세라이드 (무게%)	0.80 이하	0.76
디글리세라이드 (무게%)	0.20 이하	0.032
트리글리세라이드	0.20 이하	0.015
유리글리세롤 (무게%)	0.02 이하	0.01

[50]

[51] 상술한 바와 같이, 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만 해당 기술 분야의 숙련된 당업자라면 하기의 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

산업상 이용가능성

[52] 본 발명에 의해 파라고무나무 열매를 이용하여 바이오디젤을 제조할 수 있어, 바이오디젤유를 생산하기 위한 원료성분을 다양화 할 수 있어 이로 인해 바이오디젤유의 생산량을 향상에 기여할 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 파라고무나무 열매로부터 얻은 정제유와; 염기성물질과 알코올이 혼합된 혼합물을 반응시키는 것을 특징으로 하는 파라고무나무 열매를 이용한 바이오디젤의 제조방법.

[청구항 2] 제1항에 있어서, 파라고무나무 열매로부터 얻은 정제유 100중량부에 대하여 염기성물질과 알코올이 혼합된 혼합물 10~50중량부를 실온에서 1~3시간 동안 반응시킨 후 방치하여 얻은 상등액을 수용액으로 수세하고, 무수황산마그네슘($MgSO_4$)으로 건조시키는 것을 특징으로 하는 파라고무나무 열매를 이용한 바이오디젤의 제조방법.

[청구항 3] 제1항에 있어서, 염기성물질과 알코올이 혼합된 혼합물은 염기성물질 100중량부에 대하여 알코올 100~2000중량부를 혼합하되, 수산화칼륨(KOH),수산화나트륨(NaOH)의 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 염기성물질과 탄소수가 1 내지 10개인 알코올을 혼합시킨 것 임을 특징으로 하는 파라고무나무 열매를 이용한 바이오디젤의 제조방법.