

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2020 년 5 월 22 일 (22.05.2020)



(10) 국제공개번호

WO 2020/101292 A1

(51) 국제특허분류:

B01J 20/34 (2006.01)

C07C 67/02 (2006.01)

B01J 20/08 (2006.01)

C07C 69/30 (2006.01)

신승목 (SHIN, Seungmok); 08826 서울시 관악구 관악로 1, Seoul (KR).

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2019/015221

(74) 대리인: 강문호 (KANG, Moonho); 06575 서울시 서초구 사평대로 70, Seoul (KR).

(22) 국제출원일:

2019 년 11 월 11 일 (11.11.2019)

(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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2018-0138046 2018 년 11 월 12 일 (12.11.2018) KR

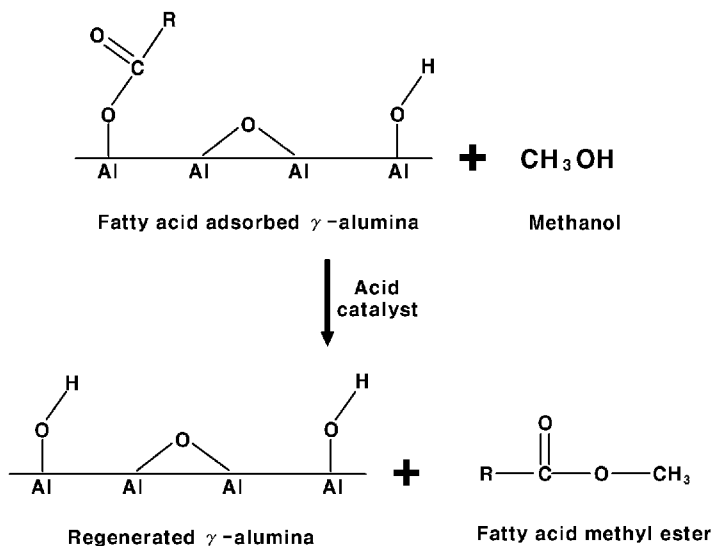
(71) 출원인: 서울대학교산학협력단 (SEOUL NATIONAL UNIVERSITY R&DB FOUNDATION) [KR/KR]; 08826 서울시 관악구 관악로 1, Seoul (KR).

(72) 발명자: 이윤우 (LEE, Younwoo); 08826 서울시 관악구 관악로 1, Seoul (KR). 우희석 (WOO, Heesuk); 08826 서울시 관악구 관악로 1, Seoul (KR). 이휘성 (LEE, Hwisung); 08826 서울시 관악구 관악로 1, Seoul (KR).

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

(54) Title: METHOD FOR REGENERATING ALUMINA

(54) 발명의 명칭: 알루미늄 재생 방법



(57) Abstract: The present invention provides a method for regenerating alumina. The method for regenerating alumina comprises a step of mixing fatty acid-adsorbed alumina, an acid catalyst, and alcohol. The method for regenerating alumina has excellent regeneration efficiency and enables the regenerating of alumina while producing a usable fuel. In addition, the method for regenerating alumina may be performed at a temperature significantly lower than in conventional regenerating methods. Thus, the method provides reduced regeneration costs and is eco-friendly.

(57) 요약서: 알루미늄 재생 방법이 제공된다. 상기 알루미늄 재생 방법은, 지방산이 흡착된 알루미늄, 산 촉매, 및 알코올을 혼합하는 단계를 포함한다. 상기 알루미늄 재생 방법은 재생 효율이 우수하고, 사용 가능한 연료를 생산하면서 알루미늄을 재생할 수 있다. 또, 상기 알루미늄 재생 방법은 종래의 다른 재생 방법보다 훨씬 낮은 온도에서 수행될 수 있어 재생 비용이 절감되고 친환경적이다.

[다음 쪽 계속]



WO 2020/101292 A1

ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

규칙 4.17에 의한 선언서:

- 신규성을 해치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의 예외에 관한 선언 (규칙 4.17(v))

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 알루미나 재생 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 알루미나의 재생 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 지방산이 흡착된 알루미나의 재생 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 활성 알루미나는 광범위한 응용 분야를 가지고 있다. 높은 표면적과 많은 터널링된 기공은 건조제, 불화물 필터 또는 흡착제로 사용될 수 있음을 의미한다. 활성 알루미나는 공기로부터 수분을 흡수하여 알루미나의 표면 작용기를 하이드록실기로 전환시킨다. 카르복실산은 알루미나 표면의 하이드록실기에 의해 에스테르화될 수 있는데, 하이드록실기는 다른 작용기보다 카르복실산에 더 높은 친화성을 가지고 있다. 따라서 활성화된 알루미나를 사용한 카르복실산의 선택적 흡착은 탈산 분야에서 사용될 수 있다.
- [3] 식물성 오일에서 유리 지방산(free fatty acids, FFA)은 오일 썩음의 주요 원인으로 여겨지며 기본 촉매를 소모하기 때문에 바이오 디젤 생산 중에 고농도로 존재해서는 안 된다. 따라서, 탈산은 식물 오일과 바이오 디젤 정제에서 광범위하게 연구된 중요한 정제 공정이다. 화학적, 물리적 및 미셀 기반 탈산은 산업계에서 사용되는 일반적인 공정이다. 기존의 공정 중에서 알칼리로 중화를 포함한 화학적 탈산이 가장 잘 알려진 방법이다.
- [4] 그러나, 오일의 비누화로부터 발생하는 세척 단계 중 중성 오일의 손실은 화학적 탈산의 주요 결점이다. 따라서 생물학적 탈산, 화학적 제에스테르화, 용매 추출, 초임계 유체 추출 및 멤브레인 기술과 같은 새로운 접근법이 기존 공정의 단점을 극복하기 위해 필요하다.
- [5] 흡착제로서 활성 알루미나를 사용한 탈산은 종래 공정의 결점을 극복할 수 있다. 실온에서 고정상으로서 활성 알루미나를 사용하는 크로마토그래피 공정을 이용한 식물성 오일의 탈산이 제안되었다. 이 공정은 중성 오일의 손실을 최소화하고 에멀전 문제를 방지하는 등의 장점이 있다.
- [6] 사용된 알루미나는 비용 효율적인 방식으로 재생되어야 한다. 그러나, 통상적으로 높은 작동 온도를 필요로 하는 종래의 열 재생 공정은 지방산의 화학 흡착 때문에 상당한 양의 에너지를 소비한다. 예를 들어, 팔미트산(palmitic acid)이 흡착된 γ -알루미나를 열적으로 재생하기 위해서는 550°C 이상의 높은 온도가 필요하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 재생 효율이 우수한 알루미나 재생 방법을 제공한다.

- [8] 본 발명의 다른 목적들은 다음의 상세한 설명과 첨부한 도면으로부터 명확해질 것이다.

과제 해결 수단

- [9] 본 발명의 실시예들에 따른 알루미나 재생 방법은, 지방산이 흡착된 알루미나, 산 촉매, 및 알코올을 혼합하는 단계를 포함한다.
- [10] 상기 산 촉매는 황산을 포함할 수 있다. 상기 알코올은 메탄올을 포함할 수 있다. 상기 지방산은 카르복실산을 포함할 수 있다.
- [11] 상기 지방산은 상기 산 촉매와 상기 알코올에 의한 에스테르 교환 반응을 통해 상기 알루미나로부터 탈착될 수 있다.
- [12] 상기 황산과 상기 메탄올의 혼합 용액에 대하여 상기 황산의 농도는 3 ~ 10wt%이고, 상기 혼합 용액 대 상기 알루미나의 중량비는 5:1 ~ 10:1이고, 재생 온도는 100 ~ 150°C이며, 재생 시간은 30 ~ 60분일 수 있다.

발명의 효과

- [13] 본 발명의 실시예들에 따른 알루미나 재생 방법은 재생 효율이 우수하다. 상기 알루미나 재생 방법은 사용 가능한 연료를 생산하면서 알루미나를 재생할 수 있다. 상기 알루미나 재생 방법에 의해 재생된 알루미나는 결정 구조가 변하지 않는다. 또, 상기 알루미나 재생 방법은 종래의 다른 재생 방법보다 훨씬 낮은 온도에서 수행될 수 있어 재생 비용이 절감되고 친환경적이다.

도면의 간단한 설명

- [14] 도 1은 γ -알루미나, 메탄올 처리된 γ -알루미나, 및 메탄올 용액으로 처리된 γ -알루미나의 TGA/DTG 분석 결과를 나타낸다.
- [15] 도 2는 팔미트산 흡착 γ -알루미나 및 메탄올로 처리된 팔미트산 흡착 γ -알루미나의 TGA/DTG 분석 결과를 나타낸다.
- [16] 도 3은 60, 80 및 100°C의 온도에서 메탄올 용액으로 처리된 γ -알루미나, 팔미트산 흡착 γ -알루미나 및 무처리 γ -알루미나(raw γ -alumina)의 미분 중량 손실 곡선을 나타낸다.
- [17] 도 4 및 도 5는 메탄올 용액 대 γ -알루미나의 중량비가 2:1, 5:1, 10:1, 25:1, 및 50:1인 경우에 메탄올 용액에 의해 재생된 γ -알루미나, 팔미트산 흡착 γ -알루미나 및 무처리 γ -알루미나의 미분 중량 손실 곡선을 나타낸다.
- [18] 도 6은 재생 시간이 5, 15, 30, 45, 60 분인 메탄올 용액에 의한 재생 γ -알루미나, 무처리 γ -알루미나, 및 팔미트산 흡착 γ -알루미나의 미분 중량 손실 곡선을 나타낸다.
- [19] 도 7은 무처리 γ -알루미나, 팔미트산 흡착 γ -알루미나 및 메탄올 용액에 의해 재생된 γ -알루미나의 미분 중량 손실 곡선을 나타낸다.
- [20] 도 8은 (a) 무처리 γ -알루미나, (b) 메탄올로 처리된 γ -알루미나(100°C), (c) 메탄올 용액으로 처리된 γ -알루미나(100°C, 3wt% 황산) (d) 팔미트산 흡착 γ -알루미나, (e) 메탄올로 처리된 팔미트산 흡착 γ -알루미나(100°C), 및 (f) 메탄올

용액으로 재생된 γ -알루미나(100°C, 3wt% 황산)의 FT-IR 패턴을 나타낸다.

[21] 도 9는 메탄올 용액(100°C, 3wt% 황산)에 의해 재생된 γ -알루미나 및 무처리 γ -알루미나의 XRD 패턴을 나타낸다.

[22] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 메탄올 용액을 이용한 지방산 흡착 γ -알루미나의 재생 메커니즘을 나타낸다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[23] 이하, 실시예들을 통하여 본 발명을 상세하게 설명한다. 본 발명의 목적, 특징, 장점은 이하의 실시예들을 통해 쉽게 이해될 것이다. 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고, 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 따라서, 이하의 실시예들에 의하여 본 발명이 제한되어서는 안 된다.

[24] 본 발명의 실시예들에 따른 알루미나 재생 방법은, 지방산이 흡착된 알루미나, 산 촉매, 및 알코올을 혼합하는 단계를 포함한다.

[25] 상기 산 촉매는 황산을 포함할 수 있고, 상기 알코올은 메탄올을 포함할 수 있으며, 상기 지방산은 카르복실산을 포함할 수 있다.

[26] 상기 지방산은 상기 산 촉매와 상기 알코올에 의한 에스테르 교환 반응을 통해 상기 알루미나로부터 탈착될 수 있다.

[27] 상기 황산과 상기 메탄올의 혼합 용액에 대하여 상기 황산의 농도는 3 ~ 10wt%이고, 상기 혼합 용액 대 상기 알루미나의 중량비는 5:1 ~ 10:1이고, 재생 온도는 100 ~ 150°C이며, 재생 시간은 30 ~ 60분일 수 있다.

[28] 예를 들어, 지방산 흡착 γ -알루미나는 촉매인 황산과 함께 메탄올을 사용하여 에스테르 교환 반응을 통해 재생된다. γ -알루미나에 흡착된 지방산은 지방산 메틸 에스테르(fatty acid methyl esters, FAME)로 전환되고 재생 과정에서 γ -알루미나로부터 탈착된다.

[29] 화학적으로 흡착된 지방산은 황산의 양이 3중량%이고 메탄올 용액(메탄올과 황산의 혼합 용액 또는 황산 함유 메탄올) 대 γ -알루미나의 중량비가 5:1보다 높고, 재생 시간이 30분 이상일 때 100°C 이상의 온도에서 효과적으로 탈착된다.

[30] [실시예 및 분석예]

[31] 본 발명의 실시예들에서, 촉매인 황산과 메탄올을 사용한 에스테르 교환 반응을 통해 지방산 흡착 γ -알루미나를 재생하고, 재생된 γ -알루미나를 열 중량 분석법(thermal gravimetric analysis, TGA), 푸리에 변환 적외선(Fourier transform infrared, FT-IR) 분광법으로 분석하였으며, 재생 메커니즘 분석을 위해 가스 크로마토그래피/질량 분석기(GC/MS)를 사용하여 반응 생성물을 정성 및 정량적으로 분석하였다.

[32] 또, 재생 온도, 황산의 양(wt%), 메탄올 용액 대 알루미나의 중량비, 및 재생

시간을 변화시키면서 지방산 흡착 γ -알루미나의 재생을 수행하였다. 재생된 γ -알루미나의 흡착 능력 유지를 분석하기 위해 여러 흡착-탈착 사이클을 수행하였다.

- [33] 본 발명의 실시예들에 따른 재생 방법에 의해 재생된 γ -알루미나의 결정 구조와 표면적을 XRD(X-ray diffraction)와 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 분석을 이용하여 다른 방법(열 재생 방법, 초임계 메탄올 재생 방법)과 비교하였다.
- [34] [팔미트산 흡착 γ -알루미나의 제조]
- [35] 압출형 γ -알루미나(AL-3992 1/8, Engelhard)를 직경 $45\mu\text{m}$ 및 $150\mu\text{m}$ 의 입자로 분쇄하여 흡착제로 하였다. 흡착 과정은 400mL의 디클로로메탄, 1g의 팔미트산 및 2g의 γ -알루미나를 함유하는 밀폐된 유리 병에서 이루어졌다. 자기 교반기를 사용하여 실온에서 24시간 동안 γ -알루미나와 함께 팔미트산 용액을 교반하였다. 24시간 후, γ -알루미나를 팔미트산 용액으로부터 분리하고 원심 분리기를 사용하여 깨끗한 디클로로메탄으로 세척하였다. 세척된 γ -알루미나를 진공 오븐에서 40°C 및 600mmHg의 압력으로 2시간 동안 건조시켜 잔류하는 디클로로메탄을 제거하였다. γ -알루미나에 흡착된 팔미트산의 양은 분리된 용액의 적정에 의해 계산되었다.
- [36] [황산과 메탄올을 사용한 팔미트산 흡착 γ -알루미나의 재생]
- [37] 팔미트산이 흡착된 γ -알루미나(팔미트산 흡착 γ -알루미나)를 재생하기 위해 스테인리스 강(SUS316)으로 제조된 23mL 배치식 반응기를 사용하였다. 반응기를 오일조(COB-22, Chosun Instruments)에서 가열하고 전기 셰이커를 장착하였다. 황산의 농도를 변경하면서 팔미트산 흡착 γ -알루미나와 메탄올을 선택된 실험 조건 하에서 반응기에 로딩하였다.
- [38] 메탄올 용액 처리 후, 배치식 반응기 바닥의 재생 γ -알루미나를 여과하고 메탄올 용액으로부터 분리하였다. 분리된 γ -알루미나를 깨끗한 메탄올로 세척하여 황산 및 반응 생성물을 제거하였다. 세척된 γ -알루미나를 진공(600mmHg) 하에서 50°C 에서 2시간 동안 건조시켰다. TGA, BET 및 XRD를 사용하여 재생된 γ -알루미나를 분석하였다.
- [39] 여과액에서 메탄올의 증발은 진공 오븐(600mmHg)을 사용하여 40°C 에서 3시간 동안 수행되었다. 건조된 여과액을 n-헵탄에 용해시키고 탈이온수와 혼합하여 반응 생성물과 황산을 분리하였다. 상 분리 후, 유기 용매 상을 GC/MS를 사용하여 분석하였다. γ -알루미나의 흡착 용량의 유지를 조사하기 위해, 메탄올 용액 처리 후에 세척하고 반복하여 건조시켰다.
- [40] 도 1은 γ -알루미나, 메탄올 처리된 γ -알루미나, 및 메탄올 용액으로 처리된 γ -알루미나의 TGA/DTG(derivative thermogravimetric) 분석 결과를 나타낸다. 도 1에서 (a)는 γ -알루미나의 중량 손실, (b)는 메탄올로 처리된 γ -알루미나(100°C)의 중량 손실, (c)는 메탄올 용액으로 처리된 γ -알루미나(100°C)의 중량 손실, (d)는 γ -알루미나의 미분 중량 손실, (e)는 메탄올로 처리된 γ -알루미나(100°C)의 미분 중량 손실, (f)는 메탄올 용액으로 처리된 γ -알루미나(100°C)의 미분 중량 손실을

나타낸다.

- [41] 도 1을 참조하면, γ -알루미나, 메탄올로 처리된 γ -알루미나, 및 메탄올 용액으로 처리된 γ -알루미나에서 물리적으로 흡착된 수분을 제거하면 100°C까지 2 ~ 4wt%의 중량 손실이 발생한다. 온도가 150°C를 초과하면 물리적으로 흡착된 수분의 중량 손실률과 달리 화학 흡착된 수분의 탈착으로 인해 γ -알루미나의 중량 손실률이 현저하게 감소한다. γ -알루미나, 메탄올로 처리된 γ -알루미나 및 메탄올 용액으로 처리된 γ -알루미나의 TGA/DTG 곡선의 형상은 거의 동일하다. 이 결과는 메탄올이나 메탄올 용액 처리가 γ -알루미나의 TGA/DTG 곡선에 큰 변화를 일으키지 않음을 보여준다.
- [42] 도 2는 팔미트산 흡착 γ -알루미나 및 메탄올로 처리된 팔미트산 흡착 γ -알루미나의 TGA/DTG 분석 결과를 나타낸다.
- [43] 도 2를 참조하면, 팔미트산 흡착 γ -알루미나는 약 452°C에서 팔미트산의 최대 탈착률(0.1276wt%/°C)을 나타내는데, 이것은 γ -알루미나에 화학 흡착된 팔미트산이 탈착된 결과이다. 메탄올로 처리된 팔미트산 흡착 γ -알루미나의 TGA/DTG 곡선에서 약간의 전이가 있는데 이것은 흡착된 팔미트산이 100°C 및 30분의 재생 시간에서 산 촉매 없이 탈착되지 않는다는 것을 나타낸다.
- [44] 도 3은 60, 80 및 100°C의 온도에서 메탄올 용액으로 처리된 γ -알루미나, 팔미트산 흡착 γ -알루미나 및 무처리 γ -알루미나(raw γ -alumina)의 미분 중량 손실 곡선을 나타낸다. 도 3은 다양한 재생 온도에서 재생된 γ -알루미나의 TGA/DTG 곡선을 보여주며, 재생 온도를 제외하고 다른 파라미터는 일정하게 유지되었다. 탈착 데이터는 절대 중량 손실보다는 재생된 γ -알루미나의 중량 손실 속도, 특히 450°C 부근에서 재생 γ -알루미나의 최대 중량 손실 속도에 기초하여 분석되었다. 450°C 부근의 미분 피크는 γ -알루미나 표면에서의 흡착 팔미트산의 손실을 나타낸다.
- [45] 도 3을 참조하면, 재생 γ -알루미나의 DTG 곡선에서 작은 피크가 450°C 부근에서 관찰되었으며, 이것은 흡착 팔미트산이 60 ~ 80°C의 재생 온도에서 완전히 제거되지 않는다는 것을 나타낸다. 한편, 100°C에서의 재생 γ -알루미나의 중량 손실 속도는 무처리 γ -알루미나의 중량 손실 속도와 거의 동일하다. 이러한 결과는 모든 흡착 팔미트산이 γ -알루미나로부터 제거되었음을 나타낸다. 따라서, 100°C의 재생 온도는 촉매인 황산과 함께 메탄올을 사용하여 에스테르 교환 반응을 통해 팔미트산 흡착 γ -알루미나를 재생하기에 충분하다.
- [46] 도 4 및 도 5는 메탄올 용액 대 γ -알루미나의 중량비가 2:1, 5:1, 10:1, 25:1, 및 50:1인 경우에 메탄올 용액에 의해 재생된 γ -알루미나, 팔미트산 흡착 γ -알루미나 및 무처리 γ -알루미나의 미분 중량 손실 곡선을 나타낸다. 도 4는 황산이 1wt%인 경우를 나타내고 도 5는 황산이 3wt%인 경우를 나타낸다.
- [47] 도 4 및 도 5를 참조하면, 재생 γ -알루미나의 최대 중량 손실 속도가 메탄올 용액 대 γ -알루미나의 중량비가 증가함에 따라 점차적으로 감소하는 것으로 나타난다. 팔미트산 흡착 γ -알루미나는 황산의 양이 1wt%일 때 메탄올 용액 대

γ -알루미늄의 중량비가 50:1에서 완전히 재생되었다(도 4). 황산의 양이 1에서 3wt%로 증가할 때 메탄올 용액 대 γ -알루미늄의 중량비가 5:1 이상인 경우 거의 동일한 결과가 얻어졌다(도 5). 3wt%의 황산이 사용되었을 때 팔미트산 흡착 γ -알루미늄의 양을 10배 재생시켰다. 따라서, 팔미트산 흡착 γ -알루미늄의 처리에는 다량의 황산(3wt%)이 효과적이며 5:1의 메탄올 용액 대 γ -알루미늄 중량비가 재생에 충분하다.

- [48] 도 6은 재생 시간이 5, 15, 30, 45, 60 분인 메탄올 용액에 의한 재생 γ -알루미늄, 무처리 γ -알루미늄, 및 팔미트산 흡착 γ -알루미늄의 미분 중량 손실 곡선을 나타낸다. 100°C의 재생 온도, 3.0wt%의 황산 및 5:1의 메탄올 용액 대 γ -알루미늄 중량비는 일정하게 유지하였다.
- [49] 도 6을 참조하면, 팔미트산 흡착 γ -알루미늄의 최대 중량 손실 속도(0.1276wt%/°C)는 메탄올 용액 처리 5분 후에 0.01707wt%/°C로 급격히 감소했다. 이 결과는 일부 팔미트산이 γ -알루미늄에 남아 있음에도 불구하고 흡착된 팔미트산의 대부분이 탈착되었음을 나타낸다. 재생 시간이 증가함에 따라 450°C 부근에서 약간의 피크 강도 감소가 관찰된다. 재생 γ -알루미늄의 동일한 반복된 중량 손실 속도는 30분 이상의 재생 시간에서 얻어졌으며, 30분 후에 거의 모든 흡착된 팔미트산이 γ -알루미늄으로부터 제거되었음을 나타낸다.
- [50] 도 7은 무처리 γ -알루미늄, 팔미트산 흡착 γ -알루미늄 및 메탄올 용액에 의해 재생된 γ -알루미늄의 미분 중량 손실 곡선을 나타낸다. γ -알루미늄의 흡착 및 탈착을 반복 수행하여 메탄올 용액에 의해 재생된 γ -알루미늄의 흡착 능력 유지를 분석하였다. 재생 조건은 100°C의 재생 온도, 3wt%의 황산, 5:1의 메탄올 용액 대 γ -알루미늄 중량비, 30분의 재생 시간으로 하였다.
- [51] 도 7을 참조하면, 무처리 γ -알루미늄은 450°C 부근에서 가장 큰 체중 감량 율과 가장 큰 피크 면적을 나타내며, 가장 큰 흡착 용량을 나타낸다. 3차 흡착까지 점진적인 흡착 용량 감소가 관찰되는데 이는 메탄올 용액 처리 중 γ -알루미늄 표면이 알루미늄 황산염으로 부분적으로 전환되기 때문이다. 재생된 γ -알루미늄 샘플에 대한 거의 동일한 결과가 메탄올 용액에 의한 재생 후 얻어졌으며, γ -알루미늄에 흡착된 팔미트산은 사이클의 수에 관계없이 탈착되었다.
- [52] 도 8은 (a) 무처리 γ -알루미늄, (b) 메탄올로 처리된 γ -알루미늄(100°C), (c) 메탄올 용액으로 처리된 γ -알루미늄(100°C, 3wt% 황산) (d) 팔미트산 흡착 γ -알루미늄, (e) 메탄올로 처리된 팔미트산 흡착 γ -알루미늄(100°C), 및 (f) 메탄올 용액으로 재생된 γ -알루미늄(100°C, 3wt% 황산)의 FT-IR 패턴을 나타낸다.
- [53] 도 8을 참조하면, γ -알루미늄 샘플을 FT-IR로 분석하여 표면 작용기에 대한 정보를 얻을 수 있다. 도 8의 (a)와 (b)는 100°C에서 순수한 메탄올 처리 동안 무처리 γ -알루미늄의 표면 작용기가 변하지 않음을 보여준다. 반면에, 도 8 (c) 및 (f)의 황산염 피크(1150~1130 및 1060cm⁻¹)는 γ -알루미늄 표면의 일부가 황산에 의해 알루미늄 황산염으로 전환된 것을 나타낸다. 도 8의 (d)에서 γ -알루미늄에 대한 팔미트산의 화학 흡착으로 인한 메틸렌 피크(2850~2950 및 1470cm⁻¹)와

카르보닐 피크(1500cm^{-1})가 나타난다. 메틸렌 피크와 카르보닐 피크는 3wt% 황산, 5:1의 메탄올 용액 대 γ -알루미나 중량비, 재생 시간 30분, 100°C 에서 γ -알루미나 표면으로부터 팔미트산이 탈착되기 때문에 메탄올 용액 재생 후 거의 사라졌다.

- [54] 도 9는 메탄올 용액(100°C , 3wt% 황산)에 의해 재생된 γ -알루미나 및 무처리 γ -알루미나의 XRD 패턴을 나타낸다. 재생된 γ -알루미나를 XRD로 분석하여 메탄올 용액 처리 후 결정 구조의 변화를 확인할 수 있다.
- [55] 도 9를 참조하면, 도 8에 나타난 황산 알루미눔에 해당하는 반사는 검출되지 않았다. 이는 황산 알루미눔으로의 전환이 γ -알루미나의 표면에 국한되어 있음을 보여준다. 따라서, γ -알루미나의 벌크 결정 구조는 재생 시간에 관계없이 메탄올 용액에 의한 재생 후 표면의 일부를 제외하고는 변형되지 않는다.
- [56] [반응 생성물의 GC/MS 분석]
- [57] GC/MS 분석은 메탄올 용액에 의한 재생의 반응 생성물을 분석하고 재생 메커니즘에 대한 정보를 얻기 위해 사용되었다. 팔미트산 메틸 에스테르가 유일한 검출된 반응 생성물이었고, 표 1은 3wt%의 황산과 다양한 재생 조건 하에서 메탄올 용액에 의한 재생 동안 형성된 팔미트산 메틸 에스테르의 수율을 나타낸다.
- [58] 이러한 결과는 흡착된 팔미트산이 메탄올 및 황산과의 반응에 의해 팔미트산 메틸 에스테르로 에스테르 교환 반응된 것을 나타낸다. 팔미트산 메틸 에스테르의 수율은 재생 온도가 증가할수록 증가하였다. 5:1 이상의 메탄올 용액 대 γ -알루미나 중량비, 30분 이상의 재생 시간, 및 100°C 에서 흡착된 팔미트산은 거의 모두 팔미트산 메틸 에스테르로 전환되었다. 재생 시간이 30분 미만인 경우에도 팔미트산 메틸 에스테르의 고수율이 얻어졌다.
- [59] [표 1]

[60]

No.	Temperature (°C)	Regeneration time(min)	Methanol- solution-to- γ - alumina weight ratio	Palmitic acid methyl ester yield(%)
1	60	30	10:1	87.95
2	80	30	10:1	90.41
3	100	30	10:1	97.06
4	100	30	2:1	9.18
5	100	30	5:1	89.87
6	100	30	25:1	97.75
7	100	5	5:1	85.10
8	100	15	5:1	87.08
9	100	45	5:1	99.9

[61] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 메탄올 용액을 이용한 지방산 흡착 γ -알루미나의 재생 메커니즘을 나타낸다.

[62] 도 10을 참조하면, 균일한 산 촉매를 도입하면 초임계 조건보다 낮은 온도에서 팔미트산이 흡착된 γ -알루미나를 재생할 수 있다. 흡착된 지방산은 에스테르 교환(transesterification) 메커니즘에 의해 연료로 사용되는 지방산 메틸 에스테르로 전환된다.

[63] 이제까지 본 발명에 대한 구체적인 실시예들을 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.

산업상 이용가능성

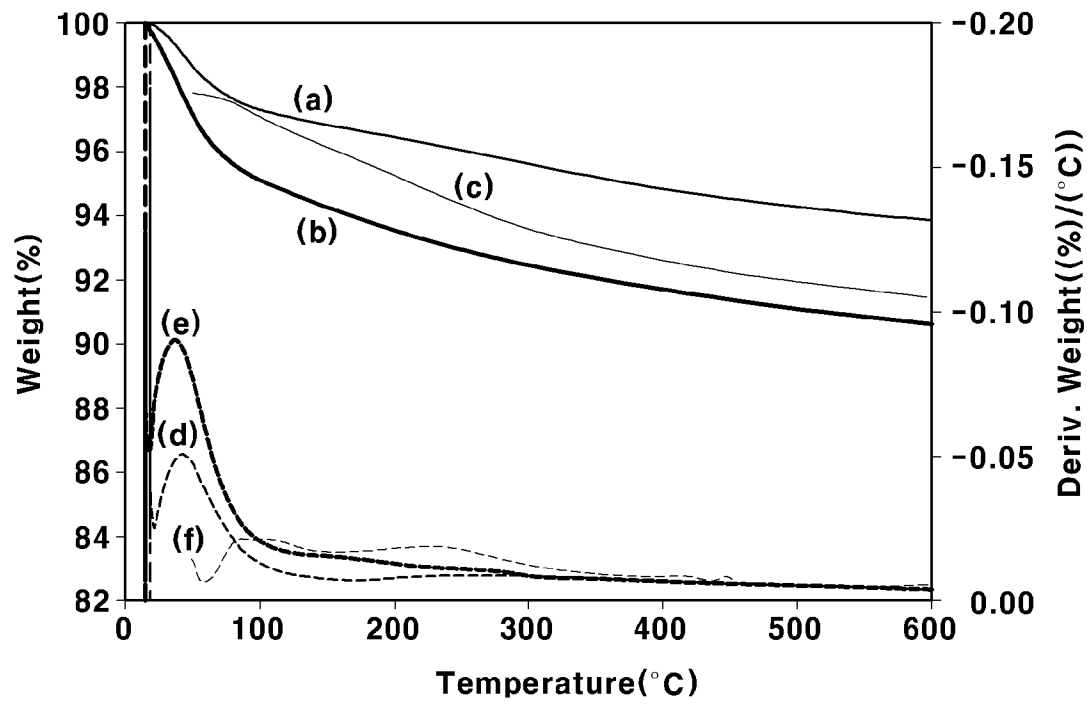
[64] 본 발명의 실시예들에 따른 알루미나 재생 방법은 재생 효율이 우수하다. 상기 알루미나 재생 방법은 사용 가능한 연료를 생산하면서 알루미나를 재생할 수 있다. 상기 알루미나 재생 방법에 의해 재생된 알루미나는 결정 구조가 변하지 않는다. 또, 상기 알루미나 재생 방법은 종래의 다른 재생 방법보다 훨씬 낮은

온도에서 수행될 수 있어 재생 비용이 절감되고 친환경적이다.

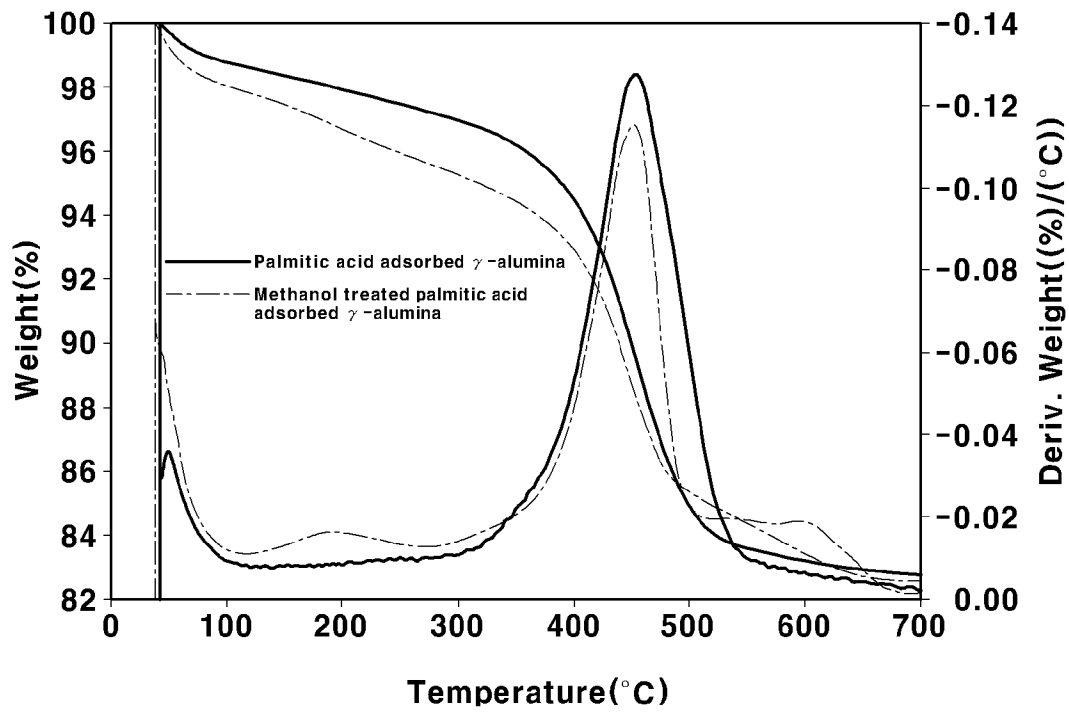
청구범위

- [청구항 1] 지방산이 흡착된 알루미나, 산 촉매, 및 알코올을 혼합하는 단계를 포함하는 알루미나 재생 방법.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 산 촉매는 황산을 포함하는 것을 특징으로 하는 알루미나 재생 방법.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 알코올은 메탄올을 포함하는 것을 특징으로 하는 알루미나 재생 방법.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 지방산은 카르복실산을 포함하는 것을 특징으로 하는 알루미나 재생 방법.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,
상기 지방산은 상기 산 촉매와 상기 알코올에 의한 에스테르 교환 반응을 통해 상기 알루미나로부터 탈착되는 것을 특징으로 하는 알루미나 재생 방법.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서,
상기 산 촉매는 황산을 포함하고,
상기 알코올은 메탄올을 포함하며,
상기 황산과 상기 메탄올의 혼합 용액에 대하여 상기 황산의 농도는 3 ~ 10wt%이고,
상기 혼합 용액 대 상기 알루미나의 중량비는 5:1 ~ 10:1이고,
재생 온도는 100 ~ 150°C이며,
재생 시간은 30 ~ 60분인 것을 특징으로 하는 알루미나 재생 방법.

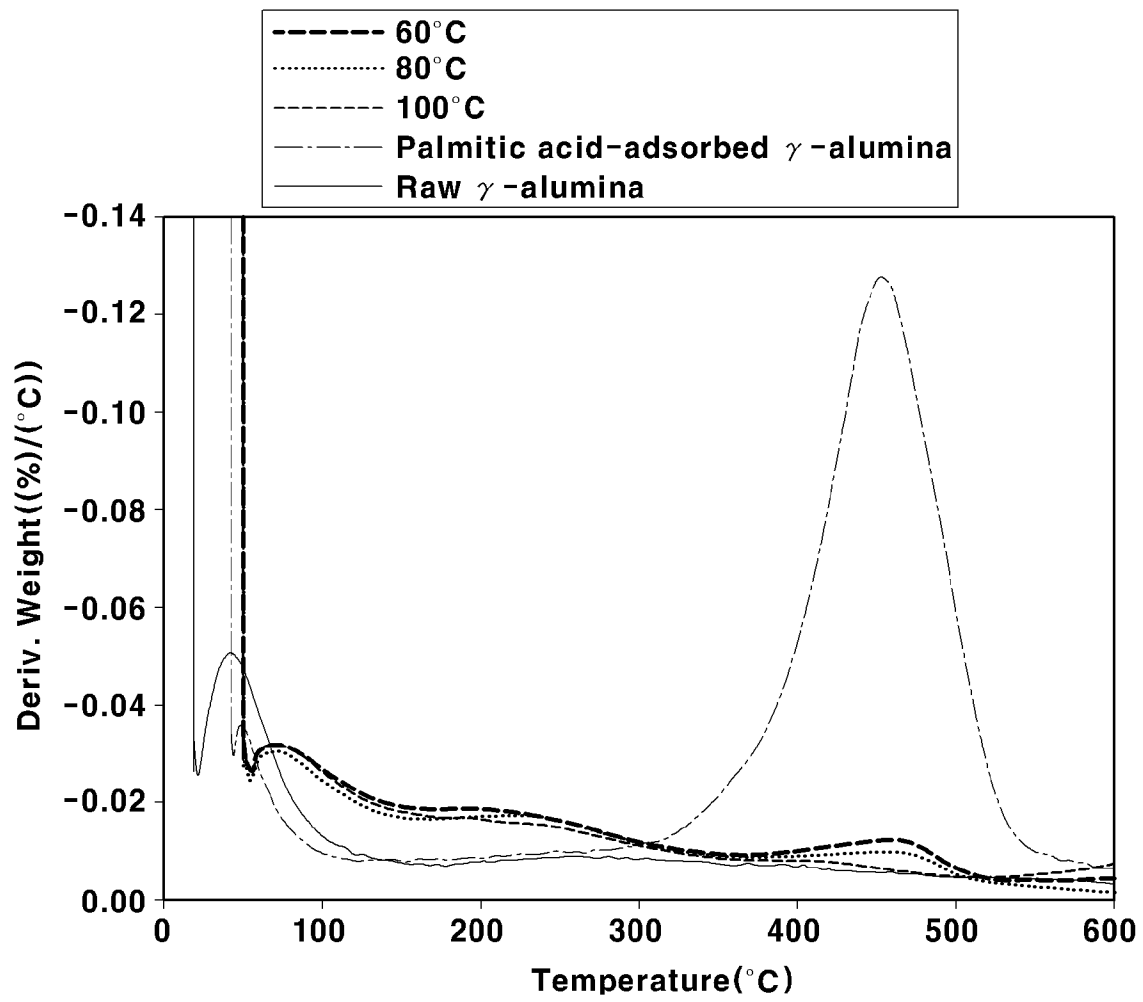
[도1]



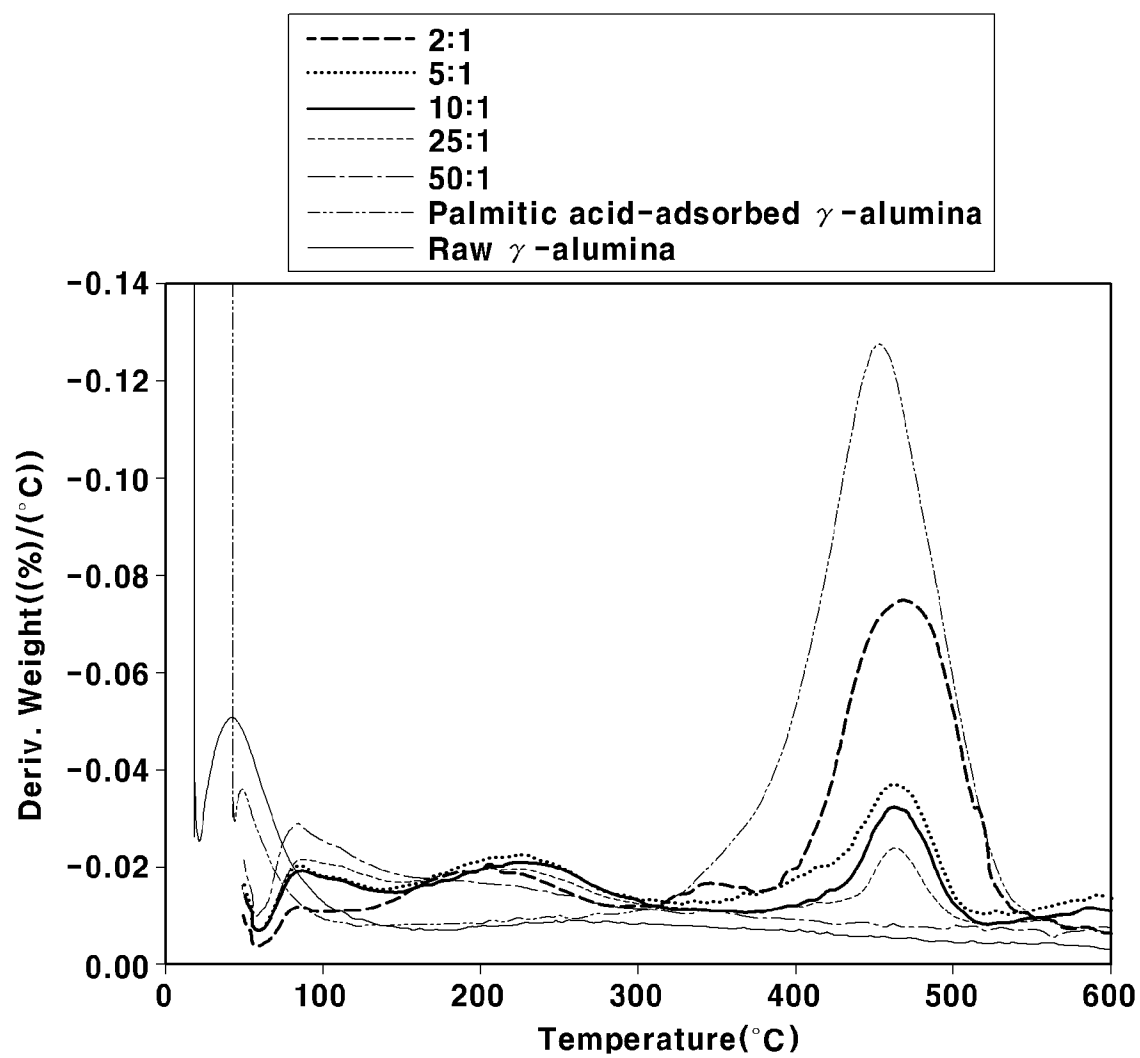
[도2]



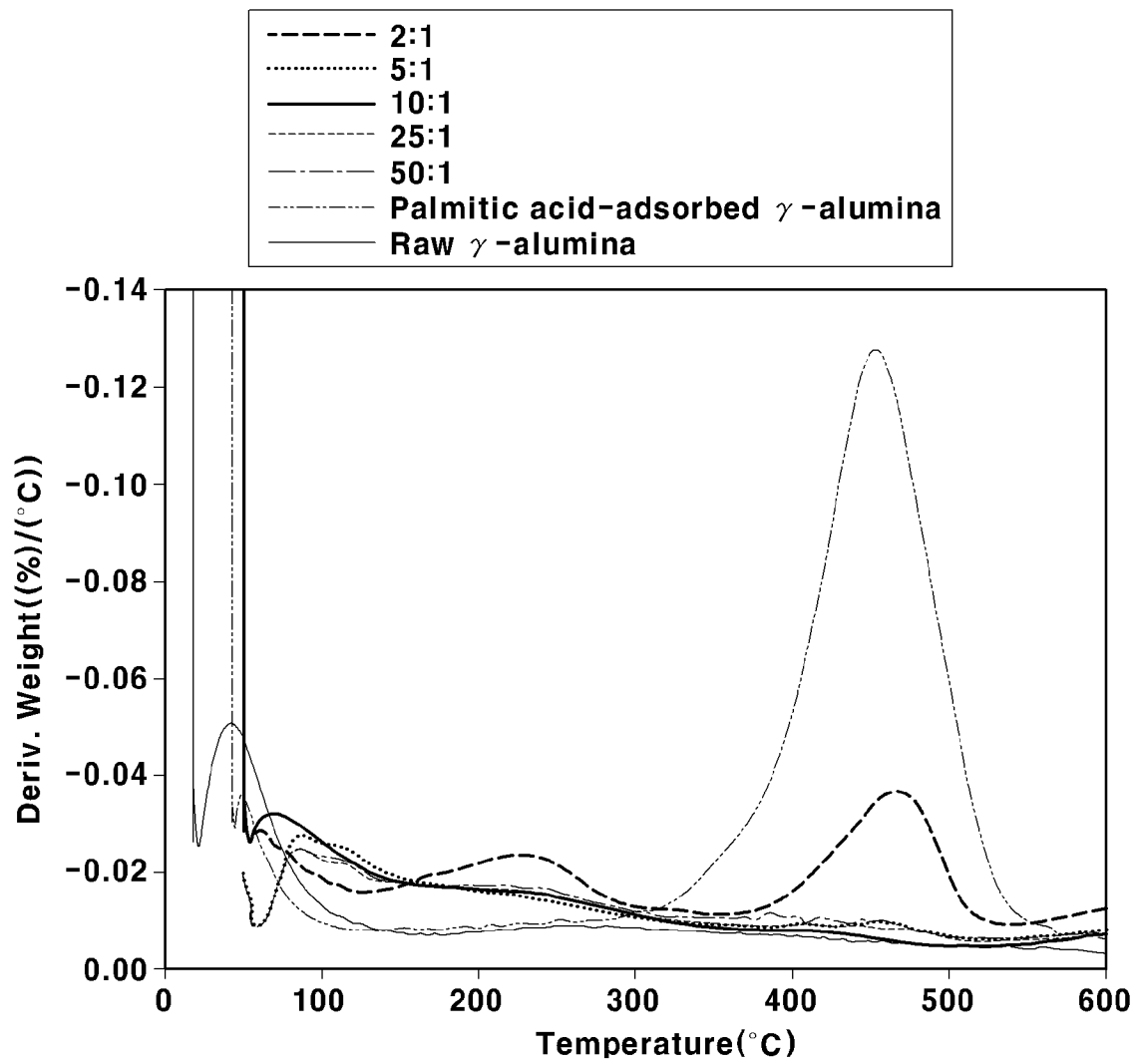
[도3]



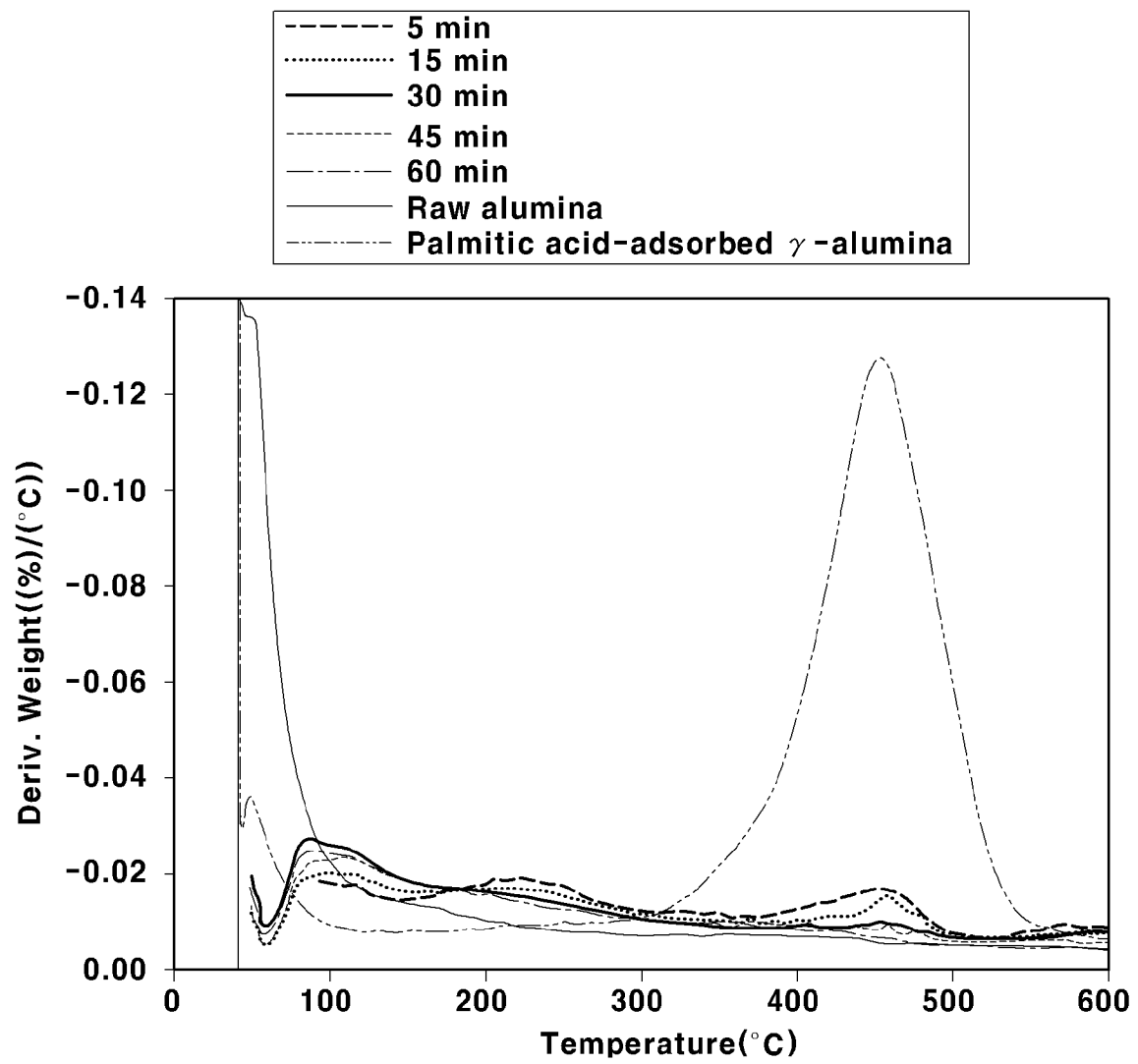
[도4]



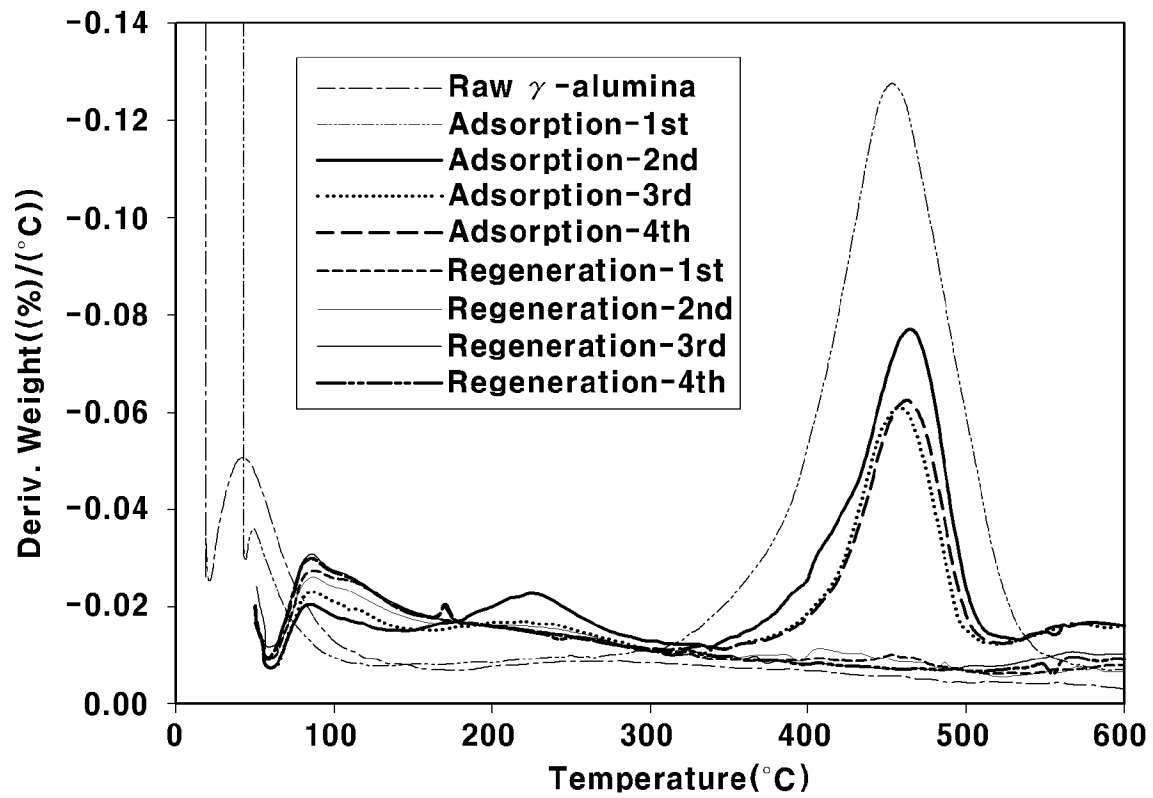
[도5]



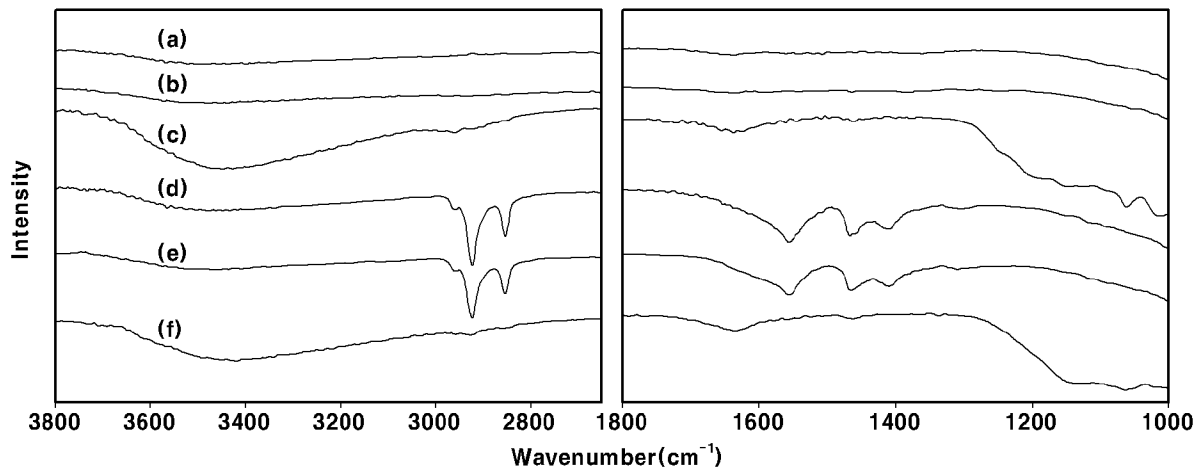
[56]



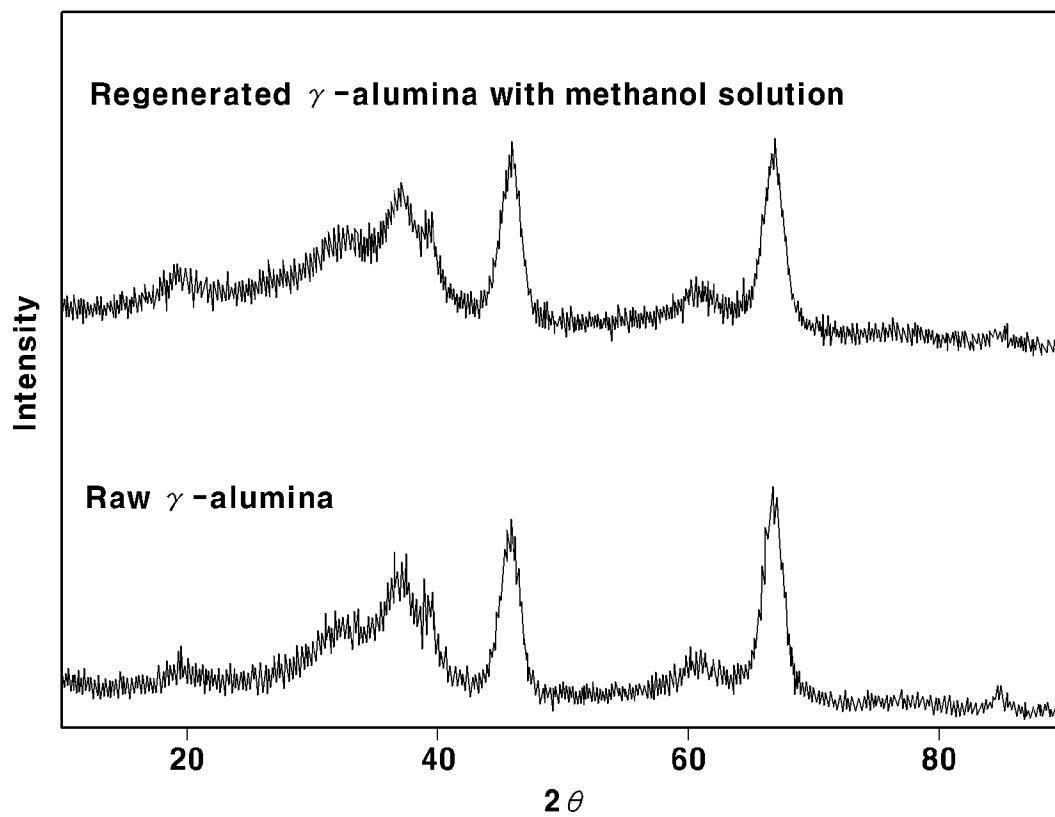
[도7]



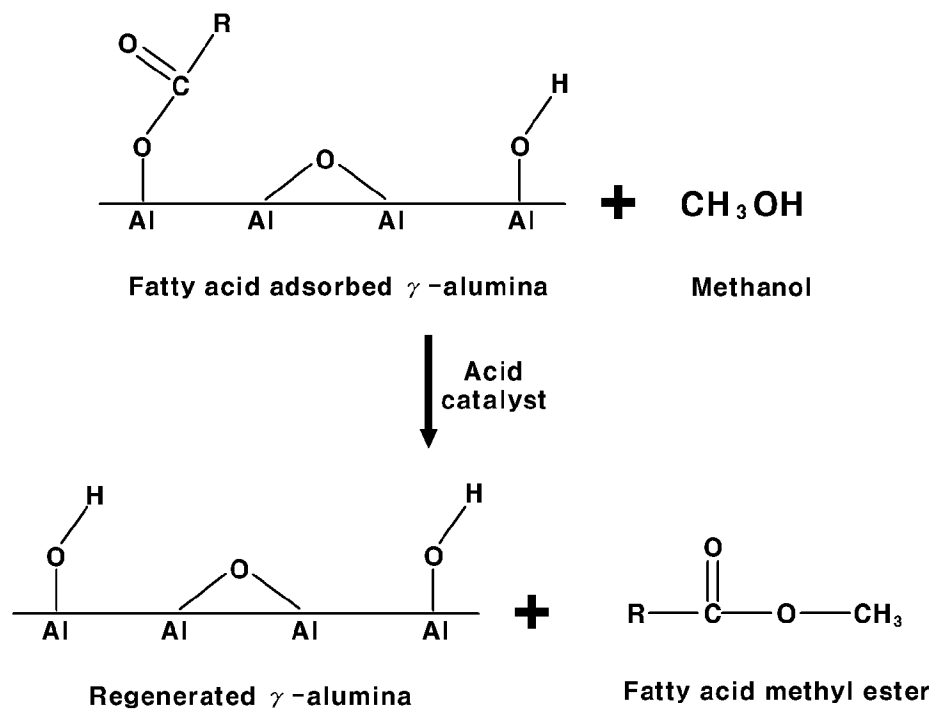
[도8]



[도9]



[도10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/015221

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 20/34(2006.01)i, B01J 20/08(2006.01)i, C07C 67/02(2006.01)i, C07C 69/30(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 20/34; A23D 9/06; B01D 15/00; B01J 20/08; C07C 67/02; C07C 69/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: fatty acid, alumina, sulfuric acid, methanol, regeneration

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	우희석, 전이에스테르화 반응을 이용한 지방산 흡착 감마알루미나의 재생, 서울대학교 박사 학위논문. August 2018 (WOO, Hee Suk. Regeneration of Fatty-Acid-Adsorbed γ -alumina via Transesterification with Methanol. Ph.D. thesis, The Graduate School, Seoul National University.) See pages 43, 70, 78, 87.	1-6
X	WOO, Hee Suk et al. Acid-catalyzed regeneration of fatty-acid-adsorbed γ -alumina via transesterification with methanol. Korean Journal of Chemical Engineering. 2018, vol. 35, no. 10, pages 1994-2000 (Published online on 08 September 2018.) See pages 1994-2000. *This document is a document declaring exceptions to lack of novelty by the applicant.	1-6
A	WOO, Hee Suk et al. Reactive Desorption of Fatty Acid Adsorbed on γ -Alumina Using Supercritical Methanol. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2016, vol. 55, pages 10420-10426 (Published online on 21 September 2016.) See pages 10420-10426.	1-6
A	WO 03-075671 A1 (SELECTO SCIENTIFIC, INC. et al.) 18 September 2003 See claims 1-23.	1-6
A	JP 06-327972 A (TAIYO KOUKOU KK.) 29 November 1994 See paragraph [0015] and claim 1.	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

04 MARCH 2020 (04.03.2020)

Date of mailing of the international search report

04 MARCH 2020 (04.03.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/015221

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 03-075671 A1	18/09/2003	AU 2003-222247 A1 US 6638551 B1	22/09/2003 28/10/2003
JP 06-327972 A	29/11/1994	None	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 20/34(2006.01)i, B01J 20/08(2006.01)i, C07C 67/02(2006.01)i, C07C 69/30(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01J 20/34; A23D 9/06; B01D 15/00; B01J 20/08; C07C 67/02; C07C 69/30

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 지방산(fatty acid), 알루미나(alumina), 황산(sulfuric acid), 메탄올(methanol), 재생(regeneration)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	우희석, "전이에스테르화 반응을 이용한 지방산 흡착 감마알루미나의 재생" 서울대학교 박사학위논문, 2018.08 페이지 43, 70, 78, 87 참조.	1-6
X	WOO, HEE SUK 등, "Acid-catalyzed regeneration of fatty-acid-adsorbed γ -alumina via transesterification with methanol", Korean Journal of Chemical Engineering, 2018년, 35권, 10호, 페이지 1994-2000 (온라인 공개 2018.09.08.) 페이지 1994-2000 참조. *본 문헌은 출원인에 의해 '신규성 상실의 예외'가 선언된 문헌임	1-6
A	WOO, HEE SUK 등, "Reactive Desorption of Fatty Acid Adsorbed on γ -Alumina Using Supercritical Methanol", Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016년, 55권, 페이지 10420-10426(온라인 공개 2016.09.21.) 페이지 10420-10426 참조.	1-6
A	WO 03-075671 A1 (SELECTO SCIENTIFIC, INC. 등) 2003.09.18 청구항 1-23 참조.	1-6
A	JP 06-327972 A (TAIYO KOUKOU KK) 1994.11.29 단락 [0015] 및 청구항 1 참조.	1-6

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 "X"에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2020년 03월 04일 (04.03.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 03월 04일 (04.03.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용경

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

WO 03-075671 A1

2003/09/18

AU 2003-222247 A1
US 6638551 B1

2003/09/22
2003/10/28

JP 06-327972 A

1994/11/29

없음