



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0123881
(43) 공개일자 2019년11월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10L 1/19 (2006.01) C10L 1/182 (2006.01)
C11C 3/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C10L 1/19 (2013.01)
C10L 1/1822 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0047753
(22) 출원일자 2018년04월25일
심사청구일자 2018년04월25일

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
권일한
서울특별시 송파구 잠실로 62 트리지움 334동 101호
이제찬
서울특별시 서초구 나루터로4길 28 신반포8차 310동 304호
(74) 대리인
특허법인임앤정

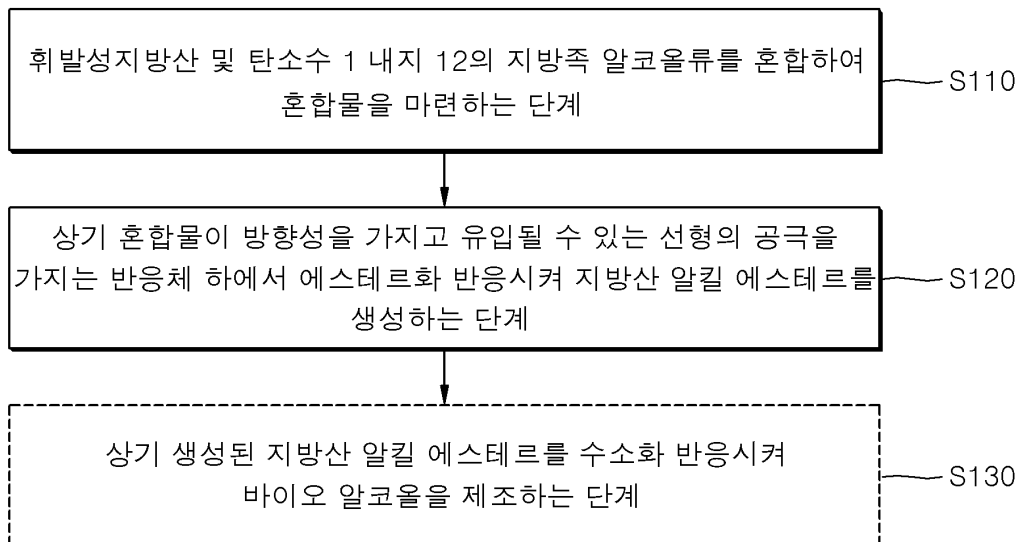
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 선형의 공극을 가지는 반응체를 이용한 바이오 연료의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 바이오 연료의 제조방법에 관한 것으로서, 특히 바이오 연료의 제조에 필요한 시간을 현저히 감소시키면서도 수율을 현저히 향상시킬 수 있는 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명에서는 휘발성지방산 및 지방족 알코올류의 혼합물이 지방산 알킬 에스테르로 전환하는 과정이 선형의 공극을 가지는 반응체 하에서 수행되는데, 선형의 공극이 전환 과정에 방향성을 부여함으로써 전환 시간이 수초 수준으로 감소될 수 있다. 따라서 본 발명을 이용하면 바이오 연료의 제조에 필요한 시간을 현저히 감소시키고, 바이오 연료의 제조에 따른 경제성을 현저히 향상시킬 수 있을 것으로 기대한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

C11C 3/08 (2013.01)

C10L 2270/026 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415154460

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 신재생에너지핵심기술개발

연구과제명 바이오디젤 부산물(저급 글리세린)을 이용한 발전용 바이오중유 생산 기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 단석산업

연구기간 2016.12.01 ~ 2019.11.30

명세서

청구범위

청구항 1

휘발성지방산 및 탄소수 1 내지 12의 지방족 알코올류를 혼합하여 혼합물을 마련하는 단계; 및
상기 혼합물이 방향성을 가지고 유입될 수 있는 선형의 공극을 가지는 반응체 하에서 에스테르화 반응시켜 지방산 알킬 에스테르를 생성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는,
바이오 연료의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 반응체는 복수의 미세관을 포함하고,
상기 공극은 상기 미세관의 내부에 위치하는 공간을 포함하는 것을 특징으로 하는,
바이오 연료의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 반응체는 복수의 미세관을 포함하고,
상기 공극은 상기 미세관의 내부에 위치하는 제1공간과 상기 복수의 미세관이 조밀구조로 정렬됨으로써 상기 복수의 미세관의 외벽에 의해 형성되는 제2공간을 포함하는 것을 특징으로 하는,
바이오 연료의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 반응체는 복수의 미세섬유를 포함하고,
상기 공극은 상기 복수의 미세섬유가 조밀구조로 정렬됨으로써 상기 복수의 미세섬유의 외벽에 의해 형성되는 공간을 포함하는 것을 특징으로 하는,
바이오 연료의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 공극은 트랜치(trench) 형상인 것을 특징으로 하는,
바이오 연료의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,
상기 트랜치는 금속판을 아노다이징(anodizing)하여 형성되는 것을 특징으로 하는,
바이오 연료의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 공극은 상기 반응체를 표면처리하여 형성된 것을 특징으로 하는,
바이오 연료의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 반응체는 탄소나노튜브인 것을 특징으로 하는,
바이오 연료의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 지방산 알킬 에스테르를 생성하는 단계는 200 ℃ 내지 400℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는,
바이오 연료의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,
상기 혼합물을 마련하는 단계에서,
상기 휘발성지방산과 상기 알코올류의 부피비는 0.3:1 내지 1:1인 것을 특징으로 하는,
바이오 연료의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,
상기 지방산 알킬 에스테르를 생성하는 단계를 수행하고,
상기 생성된 지방산 알킬 에스테르를 수소화 반응시켜 바이오 알코올을 제조하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는,
바이오 연료의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,
상기 바이오 알코올을 제조하는 단계에서,

상기 수소화 반응은 천이금속촉매 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는,
바이오 연료의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,
상기 천이금속촉매는 실리카에 담지된 코발트 촉매를 이용하는 것을 특징으로 하는,
바이오 연료의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 바이오 연료의 제조 방법에 관한 것으로서, 특히 바이오 연료의 제조에 필요한 시간을 현저히 감소시키면서도 수율을 현저히 향상시킬 수 있는 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 지구 온난화와 같은 기후 변화의 주 원인이 화석 연료의 사용이라는 점이 알려지면서, 탄소세의 도입, 신재생에너지 의무발전 제도 등 화석 연료의 사용을 제한하고자 하는 움직임이 가속화되고 있다.
- [0004] 이와 같은 움직임에 발맞춰 바이오 연료가 새로운 재생에너지원으로 부각되고 있다. 특히 바이오 알코올은 화석 연료에 비해 환경 오염물질의 배출이 적어 친환경 에너지로 주목받고 있다.
- [0005] 바이오 연료는 바이오 에너지를 생산해 낼 수 있는 에너지원이 되는 식물, 미생물, 동물 등의 생물체나, 음식쓰레기, 축산 폐기물 등을 열분해하거나 발효시켜 만들어낸 연료를 의미한다.
- [0006] 한편, 일반적으로 바이오 연료를 생성하는 과정은 산 촉매(H_2SO_4)를 이용하는 전처리 공정과 염기 촉매(KOH, NaOH)를 이용하는 본 공정으로 구분되어 수행된다. 전처리 공정은 최소 30시간, 본 공정은 최소 2시간 이상의 긴 반응시간을 필요로 한다. 또한 연속식이 아닌 회분식(batch type)으로 수행되어, 1회 공정에 따른 생산량에도 한계가 있다. 더욱이, 위와 같은 기존의 공정은 산 촉매 및 염기 촉매의 이용으로 인해 온수를 이용한 수세(Washing) 공정이 필수적이므로 다량의 폐수가 발생하는 문제가 있다.
- [0007] 즉, 종래의 방식으로는 바이오 알코올의 생산에 너무 많은 시간이 소요되고 수율이 좋지 않으며, 폐수 처리의 문제가 남는 바, 바이오 알코올이 화석 연료를 대체하기 쉽지 않았다.
- [0008] 이러한 문제를 해결하기 위하여 메탄올 혹은 에탄올과 유지 성분을 120 °C 내지 250 °C 및 50 bar 내지 200 bar의 고압 조건 하에서 반응하여 직접 지방산 알킬 에스테르(FAMES)를 얻는 초임계 에스테르 교환 반응(Supercritical Transesterification) 공정이 개발되었다. 그러나 초임계 에스테르 교환 반응에서 알코올류는 유지와 20:1 내지 40:1로 과도한 양이 필요하며, 회분식으로 반응할 수 밖에 없다. 결국 초임계 에스테르 교환 반응을 통한 바이오 연료의 생산은 현재까지는 연구개발 수준의 단계에 머물고 있으며 상용화로 나아가지는 못하고 있다.
- [0009] 따라서 폐수의 발생 없이, 제조 시간을 단축시키고 수율을 향상시킬 수 있는 친환경적이며 경제적인 바이오 연료의 제조 방안이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 산 촉매나 염기 촉매 없이 휘발성지방산(VFAs; Volatile

Fatty Acids) 및 탄소수 1 내지 12의 지방족 알코올류의 혼합물을 지방산 알킬 에스테르로 전환하는 시간을 현저히 감소시킬 수 있는 바이오 연료의 제조방법을 제공하고자 한다.

[0012] 한편, 본 발명의 명시되지 않은 또 다른 목적들은 하기의 상세한 설명 및 그 효과로부터 용이하게 추론할 수 있는 범위 내에서 추가적으로 고려될 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 바이오 연료의 제조방법은 휘발성지방산 및 탄소수 1 내지 12의 지방족 알코올류를 혼합하여 혼합물을 마련하는 단계; 및 상기 혼합물이 방향성을 가지고 유입될 수 있는 선형의 공극을 가지는 반응체 하에서 에스테르화 반응시켜 지방산 알킬 에스테르를 생성하는 단계;를 포함한다.

[0015] 이때, 반응체의 형상에 따라 에스테르화 반응의 속도와 수율이 달라지게 되는데, 상기 반응체가 복수의 미세관을 포함하고, 상기 공극은 상기 미세관의 내부에 상기 혼합물이 유입되는 공간을 포함할 수 있다.

[0016] 또는, 상기 반응체는 복수의 미세관을 포함하고, 상기 공극은 상기 미세관의 내부에 상기 혼합물이 유입되는 제1공간과 상기 복수의 미세관이 조밀구조로 정렬됨으로써 상기 복수의 미세관의 외벽에 의해 형성되는 제2공간을 포함할 수 있다.

[0017] 또는, 반응체는 복수의 미세섬유를 포함하고, 상기 공극은 상기 복수의 미세섬유가 조밀구조로 정렬됨으로써 상기 복수의 미세섬유의 외벽에 의해 형성되는 공간을 포함할 수 있다.

[0018] 예를 들어, 상기 반응체는 탄소나노튜브 일 수 있다.

[0019] 이와 달리, 상기 반응체가 포함하고 있는 공극은 트랜치(trench)일 수 있다. 이때, 트랜치는 금속관을 아노다이징(anodizing)하여 형성될 수 있다.

[0020] 본 발명에 따르면, 상기 혼합물을 마련하는 단계에서 상기 휘발성지방산과 상기 알코올류의 부피비는 0.3:1 내지 1:1이 되도록 혼합될 수 있다.

[0021] 또한, 상기 지방산 알킬 에스테르를 생성하는 단계는 200 ℃ 내지 400℃의 온도에서 수행될 수 있다. 바람직하게, 상기 지방산 메틸 에스테르를 생성하는 단계는 350 ℃ 내지 400℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0022] 한편, 본 발명은 상기 생성된 지방산 알킬 에스테르를 수소화 반응시켜 바이오 알코올을 제조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이때, 상기 바이오 알코올을 제조하는 단계에서, 상기 수소화 반응은 천이금속촉매(예를 들어, 실리카에 담지된 코발트 촉매) 하에서 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에서는 선형의 공극을 가지는 반응체를 이용하여 휘발성지방산 및 탄소수 1 내지 12의 지방족 알코올류의 혼합물을 에스테르화 반응을 통해 지방산 알킬 에스테르를 생성함으로써, 에스테르화 반응에 필요한 시간을 현저히 감소시키면서도 오히려 바이오 연료의 수율을 향상시킬 수 있었다. 또한, 본 발명은 산 촉매나 염기 촉매를 사용하지 않기 때문에, 폐수가 발생하지 않아 친환경적이며, 회분식이 아닌 연속식으로 바이오 연료를 제조할 수 있다.

[0025] 한편, 여기에서 명시적으로 언급되지 않은 효과라하더라도, 본 발명의 기술적 특징에 의해 기대되는 이하의 명세서에서 기재된 효과 및 그 잠정적인 효과는 본 발명의 명세서에 기재된 것과 같이 취급됨을 첨언한다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 바이오 연료의 제조방법의 개략적 흐름도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 바이오 연료의 제조방법 중 에스테르화 반응에 이용되는 반응체의 공극 내에서 에스테르화 반응이 진행되는 과정을 설명하는 개략적 모식도이다.

도 3은 다양한 종류의 반응체의 형상을 도시한 개략적 사시도이다.

도 4는 도 3에 도시한 반응체의 종류에 따라 에스테르화 반응의 반응속도(reaction rate)를 측정한 결과이다.

도 5은 에스테르화 반응의 반응온도에 따른 휘발성지방산의 전환율을 측정한 결과이다.

도 6은 금속판이 트랜치 형상의 공극을 가지는 것을 도시한 개략적 사시도이다.

도 7은 수소화 반응에서 이용되는 촉매의 종류에 따른 바이오 알코올의 수율을 측정한 결과이다.

도 8은 수소화 반응이 수행되는 시간에 따른 바이오 알코올의 수율을 측정한 결과이다.

※ 첨부된 도면은 본 발명의 기술사상에 대한 이해를 위하여 참조로서 예시된 것임을 밝히며, 그것에 의해 본 발명의 권리범위가 제한되지는 아니한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지기능에 대하여 이 분야의 기술자에게 자명한 사항으로서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 상세한 설명을 생략한다.
- [0029] 본 발명은 휘발성지방산(VFAs; Volatile Fatty Acids) 및 메탄올을 이용하여 바이오 연료를 제조하는 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명에 있어서, 휘발성지방산은 유기성 폐기물에서 전환된 것을 이용할 수 있다.
- [0030] 일반적으로 바이오 알코올은 탄수화물을 원료로 하여 제조되나, 본 발명은 폐기물에서 전환된 휘발성지방산을 바이오알코올로 전환하기 때문에 유기성 폐기물이 함유하고 있는 탄수화물, 지방, 단백질을 모두 이용할 수 있다는 장점이 있다.
- [0031] 본 발명에서는 설명의 편의를 위해 뷰티르산을 이용하여 부탄올을 만드는 것을 중심으로 설명하나, 본 발명의 권리범위가 뷰티르산에 제한되는 것은 아니다.
- [0032] 이하에서는 첨부된 도면을 참고하여 바이오 연료의 제조방법에 대해 설명하도록 한다.
- [0033] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 바이오 연료의 제조방법의 개략적 흐름도이다.
- [0034] 도면을 참고하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 바이오 연료의 제조방법은 휘발성지방산 및 탄소수 1 내지 12의 지방족 알코올류를 혼합하여 혼합물을 마련하는 단계(S110) 및 상기 혼합물이 방향성을 가지고 유입될 수 있는 선형의 공극을 가지는 반응체 하에서 에스테르화 반응시켜 지방산 알킬 에스테르를 생성하는 단계(S120)를 포함한다. 나아가, 본 발명의 일 실시예는 생성된 지방산 알킬 에스테르를 수소화 반응시켜 바이오 알코올을 제조하는 단계(S130)를 더 포함할 수 있다.
- [0035] 즉, 본 발명의 바이오 연료의 제조방법을 이용함으로써 바이오 디젤이나 바이오 알콜을 수득할 수 있다.
- [0036] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 휘발성지방산은 아세트산(acetic acid), 프로피온산(propionic acid), 뷰티르산(butyric acid), 이소부티르산(isobutyric acid), 발레르산(valeric acid), 및 이소발레르산(isovaleric acid)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0037] 또한, 알코올류로는 탄소수 1내지 12의 지방족 알코올류를 이용할 수 있다. 예를 들어, 알코올류로 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 및 펜탄올로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 조합을 이용할 수 있다. 이 중, 메탄올 및 에탄올이 경제적인 측면에서 선호될 수 있으며, 반응성까지 고려하면 메탄올을 이용하는 것이 가장 바람직하다. 메탄올(MeOH)의 경우에는 반응성 및 화합물 구조적(Steric) 인자들에 의해 반응성이 좋아질 수 있다. 또한, 탄소수가 많은 알코올을 사용함으로써 생성되는 지방산 알킬 에스테르의 탄소 분자수를 증가시킬 수 있으며, 다양한 종류의 알코올을 사용함으로써 생성되는 지방산 알킬 에스테르의 물성변화를 시도할 수 있다.
- [0038] 먼저, 휘발성지방산 및 탄소수 1 내지 12의 지방족 알코올류를 혼합하여 혼합물을 마련하는 단계(S110)가 수행된다. 혼합물을 마련하는 단계(S110)는 믹서를 이용하여 약 800 rpm으로 교반할 수 있다. 한편, 반응체가 혼합물에 혼합 가능한 형태인 경우에는 혼합물을 마련하는 단계(S110)를 수행함과 동시에 또는 수행한 후에 반응체를 혼합물에 투입할 수도 있다.
- [0039] 이때, 휘발성지방산과 알코올류는 부피비로 0.3:1 내지 1:1이 되도록, 바람직하게는 0.3:1 내지 0.5:1로 혼합할 수 있다. 이와 같이, 휘발성지방산과 알코올류의 부피비를 조정함으로써 지방산 알킬 에스테르로의 전환율을 향

상시킬 수 있다.

- [0040] 그 다음, 휘발성지방산과 알코올류의 혼합물을 반응체 하에서 에스테르화 반응하여 지방산 알킬 에스테르를 생성하는 단계(S120)가 수행된다.
- [0041] 본 발명에 있어서, 에스테르화 반응은 200 °C 내지 400 °C에서 수행되며, 바람직하게는 350 °C 내지 400°C에서 수행된다. 이때, 승온속도는 분당 20 °C 내지 30 °C로 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0042] 한편, 반응은 초기 압력이 상압(1 atm)에서 수행될 수 있다. 다만, 이에 제한되는 것은 아니며, 압력의 경우 필요에 따라 증가 또는 감소시킬 수 있다.
- [0043] 본 발명은 산촉매나 염기촉매를 이용하는 것 대신 반응체 하에서 에스테르화 반응이 수행되는 것에 특징이 있다.
- [0044] 특히, 본 발명의 일 실시예에서 이용되는 반응체는 혼합물이 방향성을 가지고 유입될 수 있는 선형의 공극을 가지는 것을 특징으로 한다.
- [0045] 본 발명의 일 실시예에서는 반응체가 가지는 공극 내에서 휘발성지방산과 알코올류의 분자의 충돌 빈도 및 강도를 증가시켜 에스테르화 반응을 유도한다. 이때, 공극의 크기는 휘발성지방산이 유입되어 알코올류와 충돌할 수 있을 정도의 크기여야 한다. 즉, 공극의 크기는 어떠한 종류의 휘발성지방산을 이용하느냐에 의해 결정될 수 있으며, 여러종류의 휘발성지방산을 이용하는 경우에는 가장 큰 휘발성지방산을 기준으로 공극의 크기가 결정될 수 있다.
- [0046] 도 2에 본 발명의 일 실시예의 반응체(1)가 가지는 공극(2) 내에서 에스테르화 반응이 이루어지는 것을 개략적으로 도시하였다.
- [0047] 도 2에서 알 수 있듯이, 본 발명의 일 실시예에서는 휘발성지방산과 알코올류(예를 들어, MeOH)가 반응체(1)가 가지는 공극(2) 내에서 에스테르화 반응이 수행되는데, 본 발명의 일 실시예의 에스테르화 반응은 공극(2)이라는 제한된 공간을 통해 충돌 회수를 증가시키고, 온도를 200 °C 내지 400 °C로 상승시켜 분자의 운동에너지를 증가시킴으로써 이루어지는 것이다.
- [0048] 특히, 본 발명의 일 실시예에서 사용하는 반응체는 혼합물이 방향성을 가지고 유입될 수 있는 선형의 공극을 가지는데 특징이 있다. 즉 본 발명의 연구진은 공극(2)이 선형 형상을 가지는 경우 에스테르화 반응의 속도가 현저히 증가되는 것을 발견하였으며, 이를 바이오 연료의 제조에 적용한 것이다.
- [0049] 여기서 방향성을 가지고 유입된다는 것은 선형의 공극이 입구와 출구의 역할을 수행하는 구성을 포함하는 것을 의미한다. 즉, 방향성을 가진다는 것은 점(spot)이 아니라는 것이며, 그것이 꼭 직선에 가까울 것을 요구하는 것이 아니다. 다만, 직선에 가까울수록 보다 더 정렬된 것으로 볼 수 있다.
- [0050] 본 발명의 일 실시예의 에스테르화 반응을 살펴보면, 반응 생성물인 지방산 알킬 에스테르가 반응온도로 인해 기상으로 반응체의 공극 밖으로 빠져나오게 된다. 이때, 혼합물이 방향성을 가지고 유입될 수 있도록 하는 선형의 공극이 아닌 경우에는 혼합물이 유입되는 곳과 반응 생성물이 유출되는 곳이 같아 반응 효율이 낮다는 문제가 있다.
- [0051] 이러한 문제점은 도 3을 참고하면 더욱 명확해 진다.
- [0052] 도 3에는 여러가지 형상을 가지는 반응체를 도시하고 있다. 도 3에 도시된 반응체는 탄소나노튜브를 이용하여 형성된 것이다.
- [0053] 도 3을 참조하면 반응체는 복수의 미세섬유가 얹혀있는 형태(비교예 1, 도 3a), 복수의 미세섬유가 조밀구조로 정렬된 형태(실시예 1, 도 3b), 복수의 미세관이 얹혀있는 형태(실시예 3, 도 3c), 복수의 미세관이 조밀구조로 정렬된 형태(실시예 4, 도 3d)일 수 있다.
- [0054] 비교예 1의 공극은 복수의 미세섬유(21a)가 얹혀서 이루어지는 공간(30a)을 포함한다. 비교예 1의 공극은 도 3a에서 보는 바와 같이 방향성을 가지지 못한다. 비교예 1의 반응체의 표면적은 1020 m²/g이며, 공극의 부피는 1.1 cm³/g이고, 공극의 지름은 4.0 nm이다.
- [0055] 실시예 1의 공극은 복수의 미세섬유(21b)가 조밀구조로 정렬되어, 복수의 미세섬유의 외벽에 의해 형성되는 공간(30b)을 포함한다. 실시예 1의 공극은 도 3b에서 보는 바와 같이 미세섬유(21b)가 길게 형성되는 방향으로 함께 길게 형성되는 선형의 형상을 가지며, 이러한 형상을 가짐으로써 혼합물이 방향성을 가지고 유입되도록 유도

할 수 있다. 실시예 1의 반응체의 표면적은 $1120 \text{ m}^2/\text{g}$ 이며, 공극의 부피는 $1.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이고, 공극의 지름은 3.8 nm 이다.

- [0056] 실시예 2의 공극은 복수의 미세관(21c)의 내부에 위치하는 제1공간(31c)과 복수의 미세관(21c)이 얹혀서 이루어지는 제2공간(21c)을 포함한다. 제1공간(31c)은 관내 공간을 의미하는바 미세관(21c)을 따라 형성되는 선형의 형상을 가지게되며, 제2공간(32c)은 도 3c에서 보는 바와 같이 방향성을 가지지 못한다. 실시예 2의 반응체의 표면적은 $1740 \text{ m}^2/\text{g}$ 이며, 공극의 부피는 $1.9 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이고, 공극의 지름은 3.5 nm , 4.8 nm 이다.
- [0057] 실시예 3의 공극은 복수의 미세관(21d)의 내부에 위치하는 제1공간(31d)과 복수의 미세관(21b)이 조밀구조로 정렬되어 복수의 미세관의 외벽에 의해 형성되는 제2공간(31d)을 포함한다. 제1공간(31d)은 관내 공간을 의미하는바 미세관(21d)을 따라 형성되는 선형의 형상을 가지게되며, 제2공간(32d)은 미세관(21d)이 길게 형성되는 방향으로 함께 길게 형성되는 선형의 형상을 가지며, 이러한 형상을 가짐으로써 혼합물이 방향성을 가지고 유입되도록 유도할 수 있다. 실시예 3의 반응체의 표면적은 $1630 \text{ m}^2/\text{g}$ 이며, 공극의 부피는 $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이고, 공극의 지름은 3.2 nm , 4.4 nm 이다.
- [0058] 도 4는 도 3에 도시된 반응체들을 이용하여, 에스테르화 반응을 시키면서 에스테르화 반응의 반응속도를 측정한 결과이다.
- [0059] 도 4의 실험을 위해, 휘발성지방산으로 부티르산을 이용하였고, 지방족 알코올류로 메탄올을 이용하였으며, 휘발성지방산과 알코올류의 부피비는 $0.5:1$ 이었다. 반응은 $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_0 = 1 \text{ atm}$ 에서 수행되었으며, 측정결과는 3회 반복측정한 것의 평균값이다.
- [0060] 도 4를 참조하면, 비교예 1의 반응체 하에서 측정된 반응속도에 비해, 실시예들의 반응체 하에서 측정된 반응속도가 최소 3배 이상 높은 것을 알 수 있다.
- [0061] 특히, 표면적이나 공극의 부피, 공극의 지름과 도 4의 측정결과가 완벽하게 비례하는 것도 아님을 알 수 있는데, 이는 반응체의 형상이 반응속도를 결정하는 주된 요인이라는 것을 반증하는 것이다.
- [0062] 구체적으로 살펴보면, 복수의 미세관(21d)의 내부에 위치하는 제1공간(31d)과 복수의 미세관(21b)이 조밀구조로 정렬되어 복수의 미세관의 외벽에 의해 형성되는 제2공간(31d)을 공극으로 포함하는 실시예3의 반응체가 가장 높은 반응속도를 가지는 것을 알 수 있다. 즉, 공극이 높은 방향성을 가지고 정렬된 형상을 가지는 경우가 더 높은 반응속도를 가진다.
- [0063] 다음으로 높은 반응속도를 나타낸 것은 복수의 미세관의 외벽에 의해 형성되는 공간(30b)을 공극으로 포함하는 실시예1의 반응체를 이용한 것이다. 실시예 2에 비해 실시예 1이 더 높은 반응속도를 가지는 것은 방향성을 가지는 공극의 정렬된 정도가 반응속도에 미치는 영향을 설명하는 것이다. 즉, 실시예 2의 경우에는 미세관으로 인해 선형의 공극을 가짐은 별론, 미세관의 휘어짐, 꼬임 등으로 인 해 실시예 1보다 공극의 정렬된 정도가 낮기 때문에, 실시예 1의 반응속도가 실시예 2의 반응속도보다 빠르게 측정된 것이다.
- [0064] 결론적으로 본 발명의 일 실시예에 따른 바이오 연료의 제조방법은 혼합물이 방향성을 가지고 유입될 수 있는 선형의 공극을 가지는 반응체 하에서 에스테르화 반응시킴으로써 에스테르화 반응의 반응속도를 현저히 증가시킬 수 있다. 특히, 에스테르화 반응에 필요한 시간을 수초 수준으로 감소시킬 수 있다. 이에 따라, 본 발명의 일 실시예에 따른 바이오 연료의 제조방법은 연속식 생산에 사용가능하다.
- [0065] 한편, 위의 실시예 1 내지 3의 반응체는 탄소물질(예를들어, 탄소나노튜브)을 이용하여 형성될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 다만, 본 발명에 있어서는 공극의 형상이 무엇보다 중요한데, 탄소물질은 원하는 형상으로 제조하기가 용이하다는 점에서 장점이 있다.
- [0066] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 바이오 연료의 제조방법은 반응속도 뿐만 아니라 지방산 알킬 에스테르로의 전환율도 현저히 향상시킬 수 있다.
- [0067] 아래의 표 1은 실시예 3의 반응체 하에 에스테르화 반응을 수행한 것이다. 휘발성지방산으로는 부티르산을, 알코올류로는 메탄올을 사용하였으며, 초기 반응 압력 $P_0 = 1 \text{ atm}$ 이었다. 부피비는 휘발성지방산/알코올류(v/v)를 의미한다. 또한, 도 5는 하기의 표 1의 샘플 2 내지 8의 휘발성지방산의 전환율을 그래프에 나타낸 것이다.

표 1

샘플	반응온도(℃)	부피비	휘발성지방산 전환율 (%)
1	200	0.5	16.4
2	240	0.5	36.5
3	270	0.5	53.2
4	300	0.5	69.2
5	320	0.5	79.8
6	340	0.5	88.8
7	360	0.5	92.4
8	380	0.5	92.4
9	360	0.3	94.5
10	360	1	83.3
11	360	2	52.2
12	360	3	22.2

[0069]

표 1 및 도 5를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 바이오 연료의 제조방법 중 에스테르화 반응은 200 ℃ 내지 400 ℃에서 수행되며, 바람직하게는 350 ℃ 내지 400℃에서 수행될 수 있다. 특히, 샘플 6 내지 8을 살펴보면 휘발성지방산의 전환율, 즉 지방산 알킬 에스테르의 수율이 90%를 넘는 것을 알 수 있다.

[0072]

이때, 휘발성지방산과 알코올류는 부피비로 0.3:1 내지 1:1이 되도록, 바람직하게는 0.3:1 내지 0.5:1로 혼합함으로써 지방산 알킬 에스테르의 수율을 극대화할 수 있다.

[0073]

한편, 전술한 바와 같이 본 발명의 일 실시예에 따른 바이오 연료의 제조방법은 선형의 공극을 가지는 반응체 하에서 에스테르화 반응시킴으로써 수초 수준의 반응속도를 가질 수 있는바, 연속식 제조공정에 이용될 수 있다.

[0074]

연속식 제조공정에 적합하도록 본 발명의 일 실시예에 따른 바이오 연료의 제조방법에 이용되는 반응체는 표면 처리된 금속판을 이용할 수 있다. 이때, 금속판의 표면에는 트랜치(trench) 형상의 공극이 형성된다. 금속판은 알루미늄판이나 스틸판일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 다만, 본 발명이 금속판에 한정되는 것은 아니며, 적절한 크기의 선형의 트랜치 형상의 공극을 형성할 수 있는 것이라면 충분하다. 예를 들어, 금속판을 이용할 수도 있으며, 경제적 문제를 제외한다면 반도체 웨이퍼 등을 이용하는 것도 가능할 것이다.

[0075]

도 6는 금속판이 트랜치 형상의 공극을 가지는 것을 도시한 개략적 사시도이다.

[0076]

도 6을 참조하면, 금속판(40)은 내측 또는 외측의 표면에 소정의 깊이로 형성되는 트랜치 형상의 공극(41)을 가지고 있다. 트랜치 형상의 공극(41)은 점(spot) 형태가 아니라 선형으로 형성될 수 있다. 이와 같은 공극(41)은 금속판을 아노다이징(anodizing)하여 형성할 수 있다. 이때, 금속판의 내부가 공극의 역할을 하는 것이 아니라, 금속판의 표면에 형성되는 트랜치가 공극의 역할을 수행한다. 즉, 금속판 내부가 본 발명에서의 공극을 의미하는 것이 아니라, 금속판의 표면에 형성되는 트랜치가 본 발명에서 에스테르화 반응이 수행되는 공극을 의미한다.

[0077]

본 발명의 일 실시예에 따른 바이오 연료의 제조방법의 반응체를 트랜치 형상의 선형의 공극을 가지는 금속판을 이용함으로써, 휘발성지방산과 알코올류의 혼합물을 고온에서 금속판을 지나도록하여 에스테르화 반응을 수행할 수 있다. 특히 본 발명의 일 실시예에 따른 바이오 연료의 제조방법은 선형의 공극을 가지는 반응체를 이용하여 에스테르화 반응을 수행함으로써 반응속도를 현저히 향상시킬 수 있는 바, 휘발성지방산과 알코올류의 혼합물을 고온에서 금속판을 지나도록하는 것만으로도 목적하는 정도의 에스테르화 반응을 유도할 수 있다.

[0078]

나아가, 본 발명의 일 실시예에 따른 바이오 연료의 제조 방법의 반응체는 금속판에 한정되는 것이 아니라, 반응체를 표면처리하여 방향성이 부여된 선형의 공극을 가지는 것을 이용할 수 있다. 반응체에 표면에 선형의 공극을 부여하기 위한 표면 처리로는 전술한 아노다이징이나 폴리싱(polishing) 등 화학적, 물리적 방법들이 이용될 수 있다. 다만, 중요한 것은 이와 같은 방법들이 반응체의 표면에 방향성이 부여된 선형의 공극을 형성시킬 수 있어야 한다는 것이다.

[0079]

전술한 바와 같이, 혼합물이 방향성을 가지고 유입될 수 있는 선형의 공극을 가지는 반응체 하에서 에스테르화

반응시켜 지방산 알킬 에스테르를 생성하는 단계(S120)를 수행한 후 생성된 지방산 알킬 에스테르를 수소화 반응시켜 바이오 알코올을 제조하는 단계(S130)가 더 수행될 수 있다.

[0080] 이때, 수소화 반응은 천이금속촉매 하에 수행될 수 있다.

[0081] 천이금속촉매는 주기율표상의 8 내지 11족 금속으로부터 선택된 어느 하나일 수 있다. 예를 들어, 천이금속촉매는 구리, 크롬, 아연, 알루미늄 및 코발트 중 어느 하나를 알루미늄, 실리카, 실리카-알루미나, 제올라이트, 메조다공성 실리카, SAPO 또는 AIPO 담체에 담지된 것일 수 있다.

[0083] 도 7은 수소화 반응에서 이용되는 촉매의 종류에 따른 바이오 알코올의 수율을 측정한 결과인데, 도 7을 참조하면 촉매로 실리카에 담지된 코발트 촉매를 이용하는 것이 가장 높은 수율을 보이는 것을 알 수 있다. 특히, 코발트 촉매를 이용하는 것이, 고가의 다른 촉매를 이용하는 것에 비해 더 높은 효율을 보임을 확인할 수 있다.

[0084] 수소화 반응은 200 ℃ 내지 300 ℃의 온도에서 수행될 수 있으며, 이때 승온속도는 분당 10 ℃ 내지 30℃로 설정할 수 있다. 또한, 초기 압력은 10 내지 100 atm일 수 있다.

[0085] 수소화 반응이 수행되는 시간은 최소 1시간에서 15시간 사이로 수행될 수 있으며, 바람직하게는 10시간 내지 15시간 사이로 수행하여 최대 수율을 얻을 수 있다(도 8 참조).

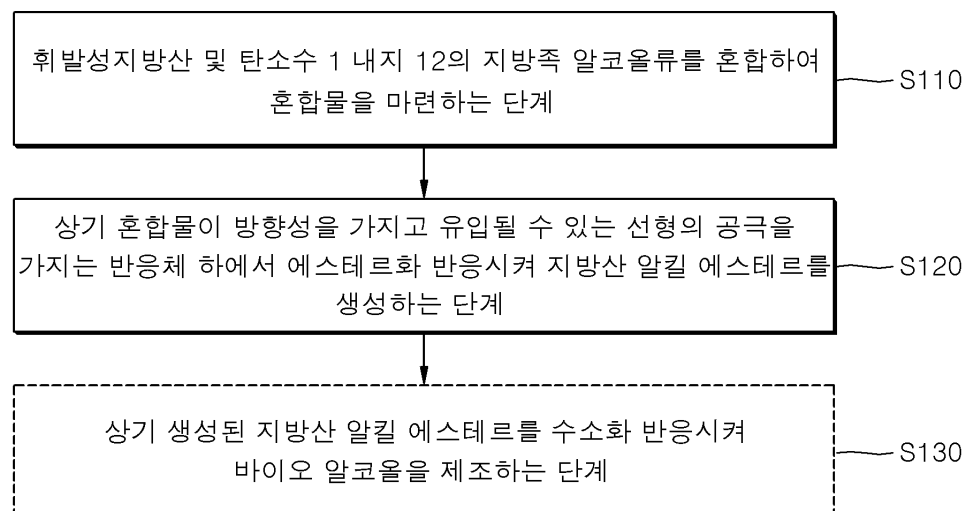
[0087] 이상에서 본 발명의 일 실시예에 따른 바이오 연료의 제조방법을 이용함으로써 바이오 연료의 상용화에 한 걸음 더 다가갈 수 있을 것으로 생각된다. 특히, 본 발명의 일 실시예에 따른 바이오 연료의 제조방법은 에스테르화 반응의 반응 속도를 현저히 향상시켰는 바, 종래 에스테르화 반응에 필요했던 2~3시간을 수초 수준으로 감소시킨 것이다.

[0088] 나아가, 본 발명의 일 실시예에 따른 바이오 연료의 제조방법은 연속식으로 바이오 연료를 제조할 수 있다.

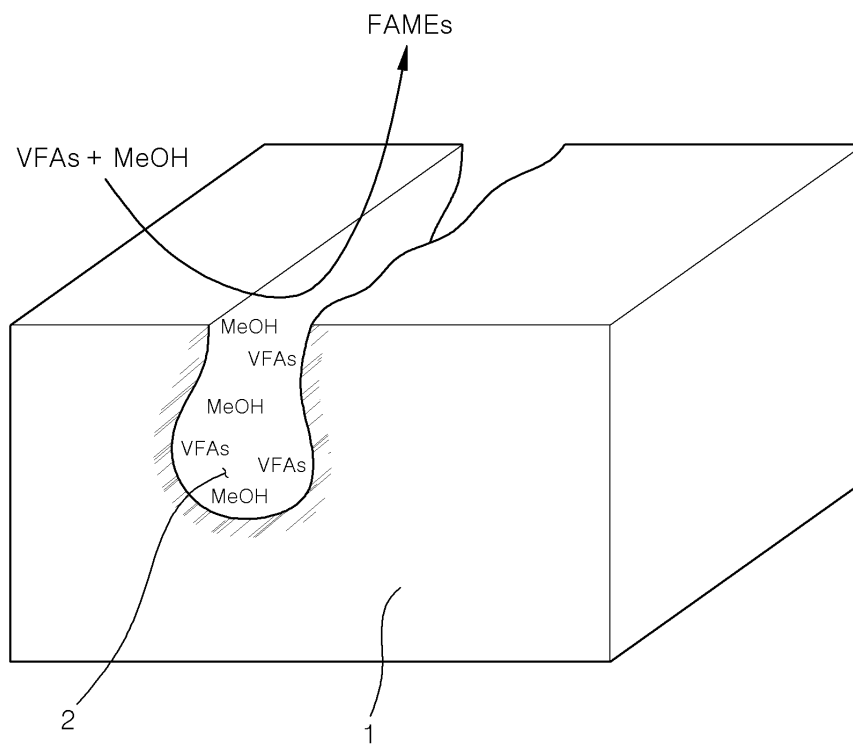
[0089] 본 발명의 보호범위가 이상에서 명시적으로 설명한 실시예의 기재와 표현에 제한되는 것은 아니다. 또한, 본 발명이 속하는 기술분야에서 자명한 변경이나 치환으로 말미암아 본 발명이 보호범위가 제한될 수도 없음을 다시 한 번 첨언한다.

도면

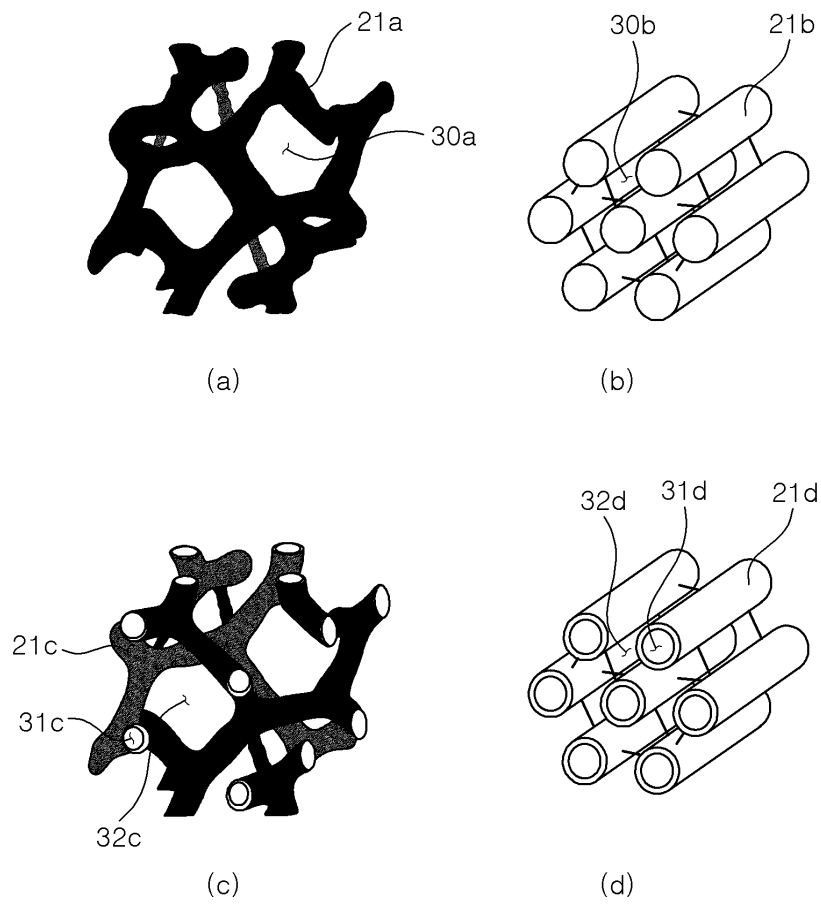
도면1



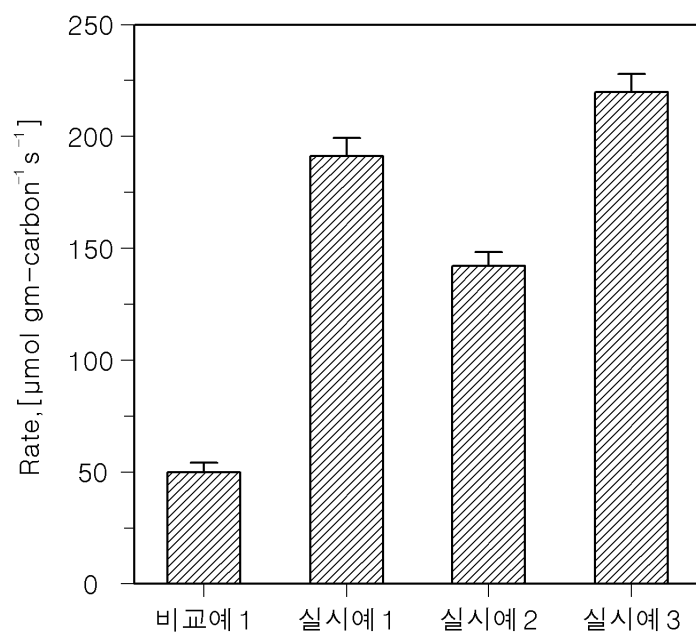
도면2



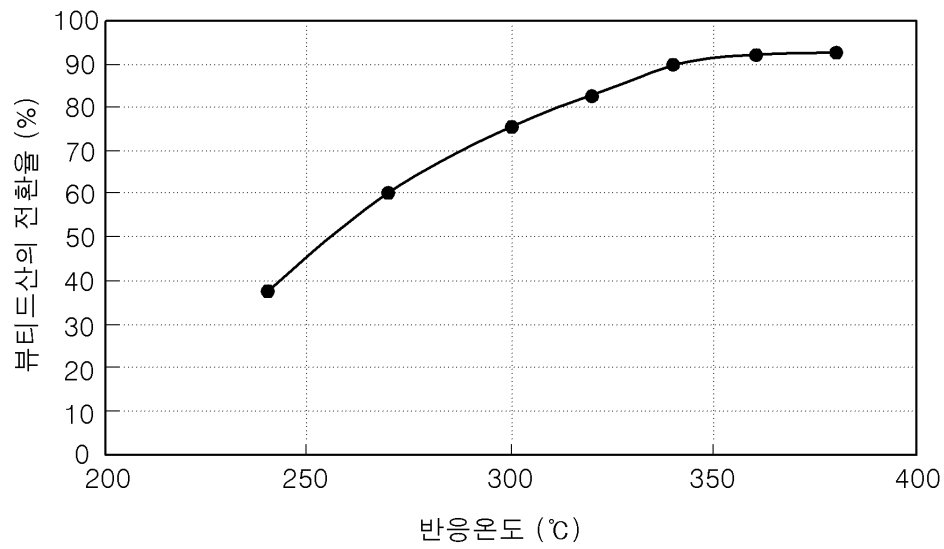
도면3



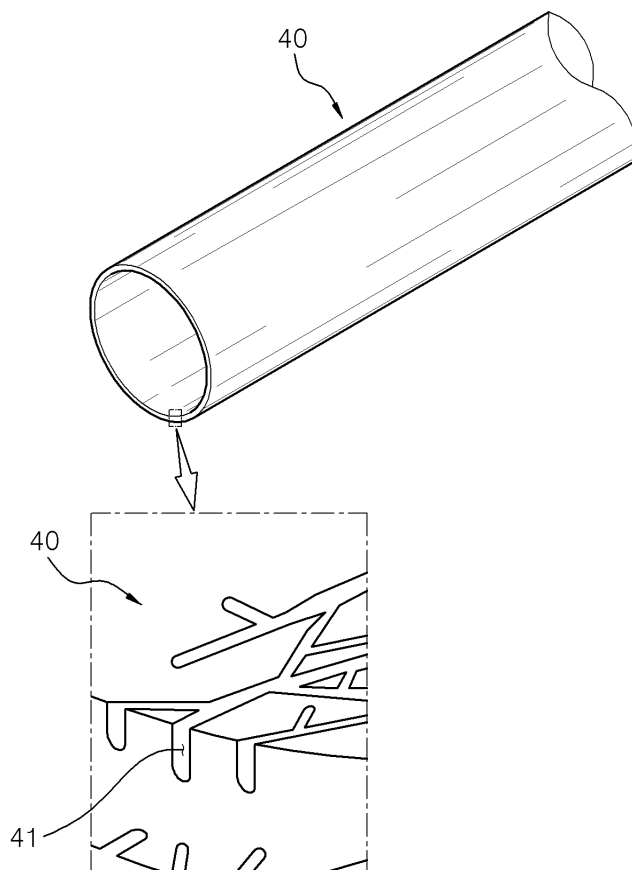
도면4



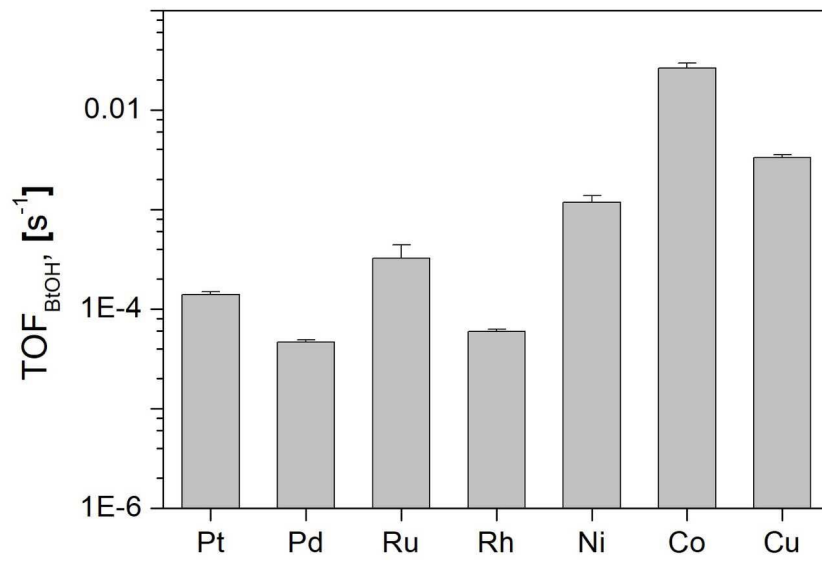
도면5



도면6



도면7



도면8

