(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017 년 2 월 2 일 (02.02.2017)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2017/018695 A1

(51) 국제특허분류:
C12P 7/64 (2006.01) *C12N 9/20* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2016/007579

(22) 국제출원일: 2016 년 7 월 13 일 (13.07.2016)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2015-0105639 2015 년 7 월 27 일 (27.07.2015) KR

(71) 출원인: **에스케이케미칼 주식회사 (SK CHEMICALS CO., LTD.)** [KR/KR]; 13494 경기도 성남시 분당구 판교로 310, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: **이종인 (LEE, Jong-In)**; 13562 경기도 성남시 분당구 정자일로 80, 405-601, Gyeonggi-do (KR). **김상우 (KIM, Sang-woo)**; 16435 경기도 수원시 팔달구 덕영대로 697 번길 48, 407-1102, Gyeonggi-do (KR). **김한석 (KIM, Han-Seok)**; 16903 경기도 용인시 기흥구 보정로 30, 112-101, Gyeonggi-do (KR). **김수현 (KIM, Soo-Hyun)**; 21312 인천시 부평구 세월천로 16, 109-704, Incheon (KR). **이미란 (LEE, Mi-ran)**; 22003 인천시 연수구 컨벤시아대로 130 번길 32, 205-802, Incheon (KR).

(74) 대리인: **특허법인 신우 (SHINWOO PATENT&LAW FIRM)**; 06131 서울시 강남구 테헤란로 25 길 15-4, 2 층, 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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, 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.

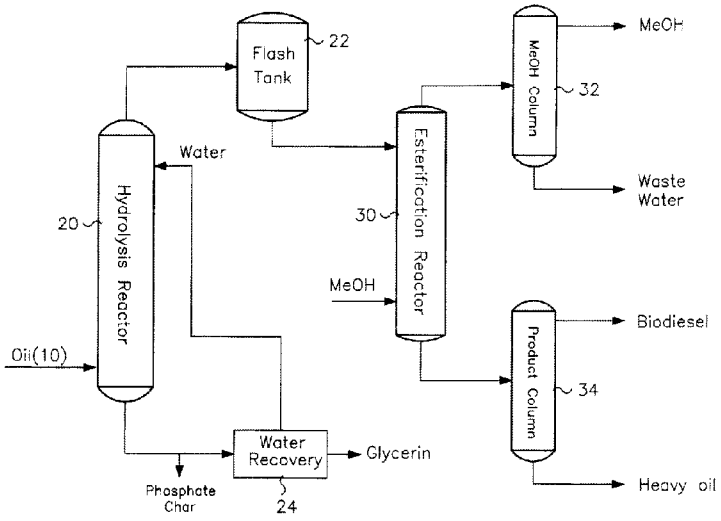
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) **Title**: METHOD AND APPARATUS FOR PREPARING BIODIESEL FROM OIL CONTAINING POLAR LIPID

(54) **발명의 명칭** : 극성지질을 포함하는 오일로부터 바이오디젤의 제조방법 및 제조장치



(57) **Abstract**: A method and an apparatus for preparing biodiesel from an oil material containing a polar lipid such as phospholipids (PLs) and glycolipids (GLs) are disclosed. The method for preparing biodiesel comprises the steps of: obtaining a by-product containing crude fatty acids and glycerin by hydrolyzing an oil containing a polar lipid; separating fatty acids from a by-product layer containing glycerin and water by carrying out layer separation of the by-product, which is generated through the hydrolysis reaction and contains crude fatty acids and glycerin; obtaining a fatty acid alkyl ester by carrying out an esterification reaction through a reaction of the separated fatty acids and an alcohol; and obtaining biodiesel fuel by purifying the fatty acid alkyl ester.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2017/018695 A1

인지질(Phospholipids; PLs), 당지질(Glycolipids; GLs) 등의 극성지질을 포함하는 원료 오일로부터 바이오디젤을 제조하는 방법 및 제조장치가 개시된다. 상기 바이오디젤 제조 방법은, 극성지질을 포함하는 오일을 가수분해시켜 조 지방산과 글리세린을 포함하는 부산물을 얻는 단계; 상기 가수분해 반응으로 생성된 조 지방산과 글리세린을 포함하는 부산물을 층분리하여, 글리세린 및 물을 포함하는 부산물층으로부터 지방산을 분리하는 단계; 분리된 지방산을 알코올과 반응시켜, 에스테르화 반응을 수행함으로써, 지방산알킬에스테르를 얻는 단계; 및 상기 지방산알킬에스테르를 정제하여, 바이오디젤 연료를 얻는 단계를 포함한다.

명세서

발명의 명칭: 극성지질을 포함하는 오일로부터 바이오디젤의 제조방법 및 제조장치

기술분야

[1] 본 발명은 바이오디젤의 제조방법 및 제조장치에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 인지질(Phospholipids; PLs), 당지질(Glycolipids; GLs) 등의 극성지질을 포함하는 원료 오일로부터 바이오디젤을 제조하는 방법 및 제조장치에 관한 것이다.

배경기술

[2] 디젤유는 원유로부터 얻어지는 여러 가지 연료 중에서, 연비가 좋고, 가격이 저렴하며, 이산화탄소 발생량이 적은 장점을 가지는 반면, 연소 후 대기오염 물질이 많이 발생하는 단점이 있다. 이러한 단점을 해결하기 위해, 디젤유와 물성이 유사하며, 경제적인 측면에서도 유리하고, 대기오염을 감소시킬 수 있는 자연순환형 대체 연료로서 바이오디젤에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 일반적으로, 바이오디젤은, 산 촉매 또는 알칼리 촉매 하에서, 유채유, 대두유, 해바라기유, 팜유 등의 식물성 오일(지질)에 포함된 트리글리세리드(Triglyceride, 트라아실글리세롤; Triacylglycerol; TAG)와 알코올의 에스테르 교환 반응(Transesterification)으로 제조되고 있다. 즉, 현재 상용화된 대부분의 바이오디젤 생산 공정에 있어서는, 트리글리세리드와 알코올의 에스테르 교환 반응을 이용하며, 에스테르 교환 반응 속도를 높이기 위해 산 촉매 또는 염기 촉매를 사용한다. 보고된 자료에 따르면, 산 촉매의 경우 30 시간 이상, 염기 촉매의 경우에는 2시간 이상의 반응 시간이 필요하므로, 반응 시간 측면에서는 염기 촉매의 사용이 선호되고 있으나, 원료 오일에 유리 지방산(Free fatty acids; FFAs)의 함량이 높을 경우(산가 1 이상), 염기 촉매의 비누화 반응에 의해, 촉매 손실이 발생하고, 트리글리세리드의 전환율이 저하되는 문제점이 있다.

[3]

[4] 본 출원인의 한국특허공개 10-2007-0106236 및 10-2010-0051374에는, 촉매를 사용하지 않고, 지방산과 알코올의 에스테르화 반응에 의해 지방산알킬에스테르를 제조한 다음, 이를 증류하여 탄소수 14 ~ 24의 지방산알킬에스테르를 얻는 방법 및 장치가 개시되어 있다. 또한, 본 출원인의 한국특허출원 10-2014-0135030에는, 유리 지방산이 다량 포함된 중성지질(모노, 다이, 트리글리세리드 및 유리 지방산)을 고온, 고압, 무촉매 조건에서 가수분해하여 지방산을 제조한 다음, 이를 알코올과 에스테르화 반응시켜 지방산알킬에스테르를 제조하는 방법 및 장치가 개시되어 있다. 상기 방법들은 유리 지방산이 다량 포함된 중성지질 원료를 이용하여 바이오디젤을 제조하는 것으로서, 원료 중의 유리 지방산 함량이 높은 경우에 발생하는 문제를 해결한

것이다.

[5]

[6] 그러나, 최근 바이오디젤의 사용량이 급증하면서, 바이오디젤의 제조 원료인 식물성 오일의 가격이 폭등하였고, 전세계적으로 식량 자원 및 토지 자원의 부족 문제가 제기됨에 따라, 비식용 원료를 이용한 바이오디젤의 제조 필요성이 부각되고 있다. 대표적인 비식용 원료인 미세조류(Microalgae)는 물, 이산화탄소 및 햇빛을 이용하여 광합성으로 생장하는 단세포성 생물로서, 식물 플랑크톤으로도 알려져 있다. 미세조류는 육상계 식물 대비 높은 효율로 이산화탄소를 고정하고, 생장속도가 빠르며, 단위 면적당 오일 생산성(58,700 ~ 97,790 L/ha)이 대두(446 ~ 635 L/ha)나 오일팜(5,366 ~ 5,950 L/ha)에 비해 현저히 높아, 바이오디젤을 제조하기 위한 제3 세대 비식용 원료로 주목받고 있다.

[7]

[8] 그러나, 미세조류에 의해 생산된 오일은 다음과 같은 문제가 있다. 식물의 경우, 광합성에 의해 생성된 지질은 대부분 트리글리세리드 형태로 종자에 저장되고, 이러한 종자의 추출물이 바이오디젤 제조의 주요 원료가 된다. 반면, 미세조류는 광합성 기관과 저장 기관이 공존하는 단일 세포 생물로서, 저장 형태의 지질인 트리글리세리드 외에도, 세포막 및 엽록체를 구성하는 인지질(PLs), 당지질(GLs) 등 다량의 극성지질을 포함하므로, 미세조류의 전체 지질 중, 실제 바이오디젤 합성에 사용되는 지질의 함량은 크게 감소한다. 식물 종자에도 소량의 극성지질이 포함되어 있으며, 이들은 에스테르 교환 반응을 이용하는 전통적인 바이오디젤 전환 과정에서, 지방산알킬에스테르의 층분리를 어렵게 하여 바이오디젤의 수율을 저하시키고, 바이오디젤의 품질 기준인 인(P) 함량 등에 영향을 미친다. 따라서, 식물 종자로부터 추출된 오일은, 일반적으로 탈검(degumming) 및 중화(neutralization) 과정을 통해 극성지질을 제거한 후, 바이오디젤 제조에 사용된다. 정제되지 않은 식물 종자 오일은 약 3% 미만의 극성지질을 포함하며, 이러한 소량의 극성지질을 제거하는 것이 바이오디젤의 생산성 향상에 도움이 되지만, 미세조류는 배양 조건에 따라 20 내지 80 중량%의 극성지질을 포함하므로, 이러한 극성지질을 바이오디젤 제조에 이용하지 못하면, 미세조류 오일을 이용한 바이오디젤 제조의 경제성이 저하될 우려가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[9] 본 발명의 목적은, 생산성 및 경제성이 우수할 뿐만 아니라, 공정이 단순한 바이오디젤 제조방법 및 제조장치를 제공하는 것이다.

[10] 본 발명의 다른 목적은, 미세조류 오일, 식물 종자유 등, 극성지질을 포함하는 오일을 이용한 바이오디젤 제조방법 및 제조장치를 제공하는 것이다.

[11] 본 발명의 또 다른 목적은, 극성지질을 포함하는 오일로부터, 높은 전환율 및

수율로 바이오디젤을 제조하는 방법 및 제조장치를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[12] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은, 극성지질을 포함하는 오일을 가수분해시켜 조 지방산과 글리세린을 포함하는 부산물을 얻는 단계; 상기 가수분해 반응으로 생성된 조 지방산과 글리세린을 포함하는 부산물을 층분리하여, 글리세린 및 물을 포함하는 부산물층으로부터 지방산을 분리하는 단계; 분리된 지방산을 알코올과 반응시켜, 에스테르화 반응을 수행함으로써, 지방산알킬에스테르를 얻는 단계; 및 상기 지방산알킬에스테르를 정제하여, 바이오디젤 연료를 얻는 단계를 포함하는 바이오디젤의 제조방법을 제공한다.

[13] 또한, 본 발명은, 극성지질을 포함하는 오일을 가수분해하고, 가수분해 반응 생성물을 층분리하여 글리세린 및 물을 포함하는 부산물층과 조 지방산을 분리하는 가수분해 반응기; 상기 분리된 조 지방산을 저장하는 플래쉬 탱크; 조 지방산이 분리된 부산물층으로부터, 고체-액체 분리에 의해, 고체 성분을 분리한 다음, 물을 증류시켜 제거하여, 농축된 글리세린을 얻는 물 회수부; 상기 플래쉬 탱크의 조 지방산과 알코올을 에스테르화 반응시켜 지방산알킬에스테르를 생성하고, 상기 지방산알킬에스테르와 에스테르화 반응에서 생성된 물 및 과잉의 알코올을 층분리하는 에스테르화 반응기; 및 분리된 지방산알킬에스테르를 분자량에 따라 증류하여 바이오디젤을 분리하는 바이오디젤 증류탑을 포함하는 바이오디젤 제조장치를 제공한다.

발명의 효과

[14] 본 발명에 따른 바이오디젤의 제조방법 및 제조장치에 의하면, 오일 생산성은 우수하지만, 다량의 극성지질을 포함하는 미세조류 오일 뿐만 아니라, 소량의 극성지질을 포함하는 식물 종자유를 탈검(degumming) 등의 추가적인 공정을 수행하지 않고도, 높은 수율로 바이오디젤로 전환할 수 있으므로, 바이오디젤의 생산성 및 경제성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[15] 도 1은 식물 종자와 미세조류에 존재하는 지질의 종류와 함량을 보여주는 도표.

[16] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 바이오디젤 제조장치를 보여주는 도면.

[17] 도 3은 대두 레시틴의 지질 조성 및 함량과, 원료 레시틴과 가수분해된 레시틴의 TLC(Thin layer chromatography) 분석 결과를 보여주는 도면.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[18]

발명의 실시를 위한 형태

[19] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 상세히 설명한다.

[20] 본 발명에 따른 바이오디젤의 제조에 있어서, 출발물질로 사용되는 "극성지질을 포함하는 오일"은, 인지질(Phospholipids; PLs), 당지질(Glycolipids; GLs), 이들의 혼합물 등의 극성지질(Polar Lipids; PLs)을 포함하는 오일을

의미하며, 극성지질 외, 물과 반응하여 지방산으로 변환될 수 있는 중성지질(Neutral Lipids; NLs, 모노아실글리세롤(MAG), 다이아실글리세롤(DAG), 트리아실글리세롤(TAG), 유리 지방산(FFA) 등) 및 탄수화물, 단백질, 색소 등의 불순물을 포함할 수 있다. 인지질(PLs)은 인산에스테르기를 가지는 지질로서, 예를 들면, 포스파티딜콜린(Phosphatidyl choline, PC), 포스파티딜에탄올아민(Phosphatidyl ethanolamine, PE) 등을 예시할 수 있고, 당지질(GLs)은 당을 구성성분으로 함유하는 지질로서, 예를 들면, 모노갈락토실 다이아실글리세롤(Monogalactosyldiacylglycerol, MGDG), 다이갈락토실 다이아실글리세롤(Digalactosyldiacylglycerol, DGDG) 등을 예시할 수 있다. 상기 "극성지질을 포함하는 오일"에 있어서, 상기 극성지질의 함량은 3 내지 100 중량%, 바람직하게는 3 내지 50 중량%, 더욱 바람직하게는 3 내지 20 중량%이고, 상기 중성지질의 함량은 0 내지 97 중량%, 바람직하게는 50 내지 97 중량%, 더욱 바람직하게는 80 내지 97 중량%이고, 나머지는 기타 불순물일 수 있다. 여기서, 상기 극성지질의 함량이 많은 경우 오일의 생산성을 올려줄 수 있고, 적은 경우에도, 탈검 과정을 생략할 수 있어 경제적으로 바이오디젤을 제조할 수 있다. 또한, 상기 "극성지질을 포함하는 오일"에 있어서, 지방 및 지방산 성분을 구성하는 전체 지방족 탄화수소 사슬에 대하여, 탄소수가 6 내지 24개인 지방족 탄화수소 사슬의 함량은, 3 내지 100 중량%, 바람직하게는 5 내지 95 중량%, 더욱 바람직하게는 15 내지 90 중량%, 가장 바람직하게는 50 내지 85 중량%이며, 나머지 지방족 탄화수소 사슬은 탄소수가 6개 미만이거나, 24개를 초과하는 것이다.

[21]

[22] 상기 "극성지질을 포함하는 오일"은, 식용 또는 비식용 식물 종자, 해양 미세조류, 담수 미세조류, 편모조류 등의 미세조류(microalgae)를 압착하거나 용매로 추출하여 얻은 식물 종자유, 미세조류 오일 등일 수 있으며, 필요에 따라, 이들로부터 단백질 및 당을 제거하거나 제거하지 않고 사용할 수 있다. 도 1은 식물 종자와 미세조류에 존재하는 지질의 종류와 함량을 보여주는 도표이다. 도 1에 도시된 바와 같이, 식물 종자유(Vegetable Oil)는 90~98 %의 중성지질(NLs, 유리 지방산(FFAs)의 함량 3 % 미만), 0.5~3 %의 인지질(PLs) 및 1 % 미만의 당지질(GLs)을 포함하는 반면, 미세조류의 오일(Microalgae oil)은 질소가 풍부한 조건(+N)에서 생장시 20~40 %의 중성지질(NLs), 10~20 %의 인지질(PLs) 및 30~60 %의 당지질(GLs)을 포함하고, 질소가 결핍된 조건(-N)에서 생장시 50~80 %의 중성지질(NLs), 10~20 %의 인지질(PLs) 및 10~20 %의 당지질(GLs)을 포함한다(여기서, %는 중량%를 나타낸다). 이와 같이, 본 발명에 사용되는 "극성지질을 포함하는 오일"은 기존의 바이오디젤 제조 원료로 사용되었던 중성지질뿐만 아니라, 탈검(degumming) 과정을 통해 제거되었던 극성지질을 그대로 포함할 수 있다.

[23]

[24] 본 발명에 따른 바이오디젤의 제조방법에 있어서, 먼저, 출발물질인 "극성지질을 포함하는 오일"을 가수분해시켜 조 지방산(Crude fatty acid; CFA)과 글리세린(Glycerine)을 포함하는 부산물을 얻는다. 상기 "극성지질을 포함하는 오일"의 가수분해(hydrolysis, 수첨 이탈 반응)는, 고온 및 고압 조건에서, "극성지질을 포함하는 오일"과 물을 반응시켜 수행하거나, 효소를 이용하여 "극성지질을 포함하는 오일"을 생물학적으로 가수분해시킬 수도 있다. 상기 오일과 물의 가수분해 반응 온도는 200 내지 280 ℃, 바람직하게는 220 내지 260 ℃, 더욱 바람직하게는 240 내지 260 ℃이고, 반응 압력은 30 내지 80 바아(bar), 바람직하게는 40 내지 60 바아, 더욱 바람직하게는 50 내지 60 바아이다. 여기서, 상기 가수분해 반응 온도가 너무 낮으면, 지방에 대한 물의 용해도가 감소하여 반응속도가 느려지고 반응평형에 의하여 미반응한 지방의 농도가 높아져 전환율이 감소할 우려가 있고, 너무 높으면, 유기물이 열분해될 우려가 있다. 또한, 상기 가수분해 반응 압력이 너무 낮으면, 반응물 중 물이 액체상태로 존재할 수 없어 전환율이 감소할 우려가 있고, 너무 높으면, 반응 설비의 설계압력이 높아 설비비가 증가되는 문제가 있다. 상기 가수분해 반응의 온도, 압력, 시간, 교반 속도, 물의 함량 등을 조절하면, 가수분해 수율을 조절할 수 있다. 상기 "극성지질을 포함하는 오일"을 가수분해하는 효소로는, 모노아실글리세롤, 디아실글리세롤, 트리아실글리세롤, 인지질, 당지질 등으로부터 지방산을 분리할 수 있는 효소를 사용할 수 있으며, 예를 들면, 미생물, 식물 또는 동물에서 얻을 수 있는 리파아제(lipase)를 사용할 수 있다.

[25]

[26] 다음으로, 가수분해 반응으로 생성된 조 지방산(CFA)과 글리세린을 포함하는 부산물을 층분리하여, 글리세린 및 물을 포함하는 부산물층(수층, aqueous layer)으로부터 지방산을 분리한다. 이때, 상기 "극성지질을 포함하는 오일"로부터 지방산으로의 전환율을 향상시켜(예를 들면, 전환율, 즉, degree of splitting이 50 이상, 바람직하게는 70 이상, 더욱 바람직하게는 80 이상, 가장 바람직하게는 90 이상, 실시예 참조) 즉, 가수분해 수율을 향상시켜, 계면활성제로 작용하는 인지질의 양을 감소시키면, 상기 지방산과 부산물층의 층분리가 보다 용이하므로 바람직하다. 또한, 상기 부산물층으로부터, 고체-액체 분리(Solid-Liquid separation)에 의해, 인산염(phosphate), 탄화물(Char, 지방산, 글리세롤, 당, 단백질 및 기타 유기물 등이 고온에서 탄화되어 생성된 물질) 등의 고체 성분을 분리한 다음, 물을 증류시켜 제거하여, 농축된 글리세린을 얻을 수도 있으며, 증류된 물은 상기 가수분해 반응에 재사용될 수 있다.

[27]

[28] 다음으로, 분리된 지방산을 알코올과 반응시켜, 에스테르화 반응을 수행함으로써, 지방산알킬에스테르를 얻고, 필요에 따라 이를 정제하여, 바이오디젤 연료를 얻는다. 상기 지방산의 에스테르화 반응은, 통상의 공지된 방법으로 수행될 수 있으며, 예를 들면, 본 출원인의 한국특허공개

10-2007-0106236, 10-2010-0051374 등에 개시된 방법으로 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 에스테르화 반응에 사용되는 알코올로는 탄소수 1 내지 10의 일가 알코올, 바람직하게는 메탄올, 에탄올, 프로판올 등의 탄소수 1 내지 4의 저급 일가 알코올을 사용할 수 있으며, 특히 메탄올을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 에스테르화 반응의 온도는 200 내지 350 ℃, 바람직하게는 230 내지 320 ℃이고, 반응 압력은 상압 내지 35 바아, 바람직하게는 1 내지 20 바아, 더욱 바람직하게는 3 내지 10 바아이다. 여기서, 상기 에스테르화 반응 온도가 너무 낮아, 반응물 중의 물이 효과적으로 제거되지 못하면, 반응평형에 의해 미반응한 지방산 성분이 잔류하게 되며, 이는 지방산알킬에스테르의 전산가(mg KOH/g)를 높여 바이오디젤의 품질기준을 충족하지 못하는 문제가 있고, 너무 높으면, 유기물이 열분해되거나 탄화되는 문제가 있다. 또한, 상기 에스테르화 반응 압력이 너무 낮으면, 반응조건에서 기체 상태인 알코올의 반응물에 대한 용해도가 낮아 반응속도가 떨어지는 문제가 있고, 너무 높으면, 반응 설비의 설계압력이 높아 설비비가 증가하게 되고, 반응물 중의 물이 효과적으로 제거되지 못하여, 반응평형에 의해 미반응한 지방산 성분이 잔류하게 될 우려가 있다.

[29]

[30] 상기 에스테르화 반응으로 얻어진 지방산알킬에스테르와 에스테르화 반응에서 생성된 물 및 과잉의 알코올을 충분리한 후, 지방산알킬에스테르를 분자량에 따라 증류하면, 바이오디젤 뿐만 아니라, 지방족 부분의 탄소수가 24를 초과하는 지방족알킬에스테르 성분을 포함하는 중유(heavy oil) 등의 유용한 성분을 얻을 수 있다. 예를 들면, 10 torr의 압력에서, 증류탑 하부 온도를 250 내지 280 ℃로 설정하고, 증류탑 상부 온도를 150 내지 200 ℃로 설정하면, 바이오디젤용 지방산알킬에스테르를 증류탑 상부에서 증류하여 얻고, 증류탑에 잔류하는 고비점 물질은 중유로 사용할 수 있다. 또한, 필요에 따라, 지방족 부분의 탄소수가 14 미만인 지방족알킬에스테르 성분 등의 저비점 불순물이 증류에 의해 증류탑 탑정으로부터 제거될 수 있다.

[31]

[32] 다음으로, 도 3을 참조하여, 본 발명에 따른 바이오디젤 제조장치를 설명한다. 도 3에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 바이오디젤 제조장치는, 극성지질을 포함하는 오일(10, Total oil)을 가수분해하고, 가수분해 반응 생성물을 층분리하여 글리세린 및 물을 포함하는 부산물층(aqueous layer)과 조 지방산(CFA)을 분리하는 가수분해 반응기(20); 상기 분리된 조 지방산을 저장하는 플래쉬 탱크(22); 조 지방산이 분리된 부산물층으로부터, 고체-액체 분리에 의해, 인산염(phosphate), Char 등의 고체 성분을 분리한 다음, 물을 증류시켜 제거하여, 농축된 글리세린을 얻는 물 회수부(24, Water recovery); 플래쉬 탱크(22)의 조 지방산과 알코올을 에스테르화 반응시켜 지방산알킬에스테르를 생성하고, 상기 지방산알킬에스테르와 에스테르화

반응에서 생성된 물 및 과잉의 알코올을 층분리하는 에스테르화 반응기(30); 분리된 지방산알킬에스테르를 분자량에 따라 증류하여 바이오디젤 및 필요에 따라, 중유 등으로 분리하는 바이오디젤 증류탑(Product column, 34)을 포함한다. 이때, 필요에 따라, 증류에 의해 저비점 불순물이 바이오디젤 증류탑(34)의 상부를 통해 제거될 수 있고, 에스테르화 반응에서 생성된 물 및 과잉의 알코올 혼합물은 알코올 회수 증류탑(32)에서 분리되어, 고순도의 알코올을 회수할 수 있다. 예를 들면, 알코올 회수 증류탑(32)의 압력은 1 atm, 하부 온도는 101 ℃, 상부 온도는 64 ℃에서 운전될 수 있다.

[33]

[34] 이하, 구체적인 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[35]

[36] [실시예 1] 레시틴의 가수분해

[37] a. 레시틴 50 g과 물 50 mL을 250 mL 볼륨의 고온/고압 반응기에 넣고 밀폐한 후, 온도 250 ℃ 및 압력 40 바아에서 6 시간 동안 가수분해 반응을 수행하여, 조 지방산을 제조하였다. 얻어진 반응물을 층분리하여, 물 및 글리세린을 포함하는 부산물층(하층)과 지방산(상층)을 분리하였다. 얻어진 지방산의 전환률(degree of splitting)은 89.3이었으며, 발생한 탄화물(char)은 건조 중량으로 10.7 g이었다. 여기서, 전환율(degree of splitting) = 산가(Acid Value) / 비누화가(Saponificable Value)로서, 지방 분해 공정의 전환율 지표이다. 상기 산가(Acid Value)는 1 g의 유리 지방산을 중화하는데 소모되는 수산화칼륨의 양이며, 비누화가(Saponificable Value)는 1 g의 지방 또는 지방산을 비누화하는데 소모되는 수산화칼륨의 양을 나타낸다. 따라서 전환율 값은 지방이 지방산으로 전환되는 정도를 나타낸다. 또한, 대표적인 대두 레시틴의 지질 조성 및 함량과, 원료 레시틴과 가수분해된 레시틴의 TLC(Thin layer chromatography) 분석 결과를 도 3에 나타내었다. 도 3에서, PA, PI, PE, PS는 각각 포스파티딘산(Phosphatidic acid, PA), 포스파티딜 이노시톨(Phosphatidyl inositol, PI), 포스파티딜에탄올아민(Phosphatidyl ethanolamine, PE) 및 포스파티딜세린(Phosphatidyl serine, PS)을 나타낸다.

[38]

[39] b. 레시틴과 물의 가수분해 반응을 350 rpm으로 교반하면서 수행한 것을 제외하고는, 실시예 1의 a와 동일한 방법으로 가수분해 반응을 수행하여, 조 지방산을 제조하였다. 얻어진 지방산의 전환율(degree of splitting)은 89.5이었고, 발생한 탄화물(char)은 건조 중량으로 6.1 g이었다.

[40]

[41] c. 레시틴 50 g과 물 100 mL의 가수분해 반응을 350 rpm으로 2 시간 동안 교반하면서 수행한 것을 제외하고는, 실시예 1의 a와 동일한 방법으로 가수분해

반응을 수행하여, 조 지방산을 제조하였다. 얻어진 지방산의 전환율(degree of splitting)은 92.4이었고, 발생한 탄화물(char)은 비건조 중량으로 2.9 g이었다.

[42]

[43] d. 레시틴 50 g과 물 100 mL의 가수분해 반응을 350 rpm으로 4 시간 동안 교반하면서 수행한 것을 제외하고는 실시예 1의 a와 동일한 방법으로 가수분해 반응을 수행하여, 조 지방산을 제조하였다. 얻어진 지방산의 전환율(degree of splitting)은 97.0이었고, 발생한 탄화물(char)은 비건조 중량으로 3.8 g이었다.

[44]

[45] e. 레시틴 50 g과 물 100 mL의 가수분해 반응을 온도 180 ℃ 및 압력 10 바아에서 350 rpm으로 6 시간 동안 교반하면서 수행한 것을 제외하고는 실시예 1의 a와 동일한 방법으로 가수분해 반응을 수행하여, 조 지방산을 제조하였다. 얻어진 지방산의 전환율(degree of splitting)은 50.0이었고, 탄화물(char)은 발생하지 않았다.

[46]

[47] [실시예 2] 반응물의 분석

[48] 상기 실시예 1의 d에서 얻어진 분리된 지방산 및 부산물층을 분석한 결과, 원료 레시틴 중의 인(P) 함량이 18,000 ppm 이었으나, 가수분해한 지방산 중의 인(P) 함량은 370 ppm으로 감소하였고, 부산물층(수층)에는 char와 함께 하얀색 파우더가 생성되었는데, 분석결과 칼슘(Ca), 칼륨(K), 마그네슘(Mg) 등과 결합한 인산염이었다.

[49]

[50] [실시예 3] 지방산 메틸에스테르의 제조

[51] 상기 실시예 1의 d에서 얻은 지방산 100 g을 250 mL 볼륨의 고온/고압 반응기에 넣고, 메탄올을 시간당 16.7 g 공급하면서 세미-배치(semi-batch) 반응을 수행하였다. 온도 290 ℃ 및 압력 5 ~ 8 바아로 유지하면서 에스테르화 반응을 진행하여, 지방산 메틸에스테르를 제조하였다. 반응에서 발생한 물과 반응에 참여하지 않은 메탄올은 컨덴서에서 냉각하여 분리하였으며, 반응액의 산가를 측정하여 지방산으로부터 지방산메틸에스테르로의 전환율을 측정하였다. 6 시간의 에스테르화 반응 후, 산가(acid value)는 0.3 mg/KOH/g이었다. 반응 후 메틸에스테르 중의 인(P) 함량은 100 ppm으로 감소하였다.

[52]

[53]

청구범위

[청구항 1] 극성지질을 포함하는 오일을 가수분해시켜 조 지방산과 글리세린을 포함하는 부산물을 얻는 단계;
상기 가수분해 반응으로 생성된 조 지방산과 글리세린을 포함하는 부산물을 층분리하여, 글리세린 및 물을 포함하는 부산물층으로부터 지방산을 분리하는 단계;
분리된 지방산을 알코올과 반응시켜, 에스테르화 반응을 수행함으로써, 지방산알킬에스테르를 얻는 단계; 및
상기 지방산알킬에스테르를 정제하여, 바이오디젤 연료를 얻는 단계를 포함하는 바이오디젤의 제조방법.

[청구항 2] 제1 항에 있어서, 상기 극성지질은 인지질, 당지질 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 바이오디젤의 제조방법.

[청구항 3] 제1 항에 있어서, 상기 극성지질을 포함하는 오일은 3 내지 100 중량%의 극성지질 및 0 내지 97 중량%의 중성지질을 포함하는 것인, 바이오디젤의 제조방법.

[청구항 4] 제1 항에 있어서, 상기 극성지질을 포함하는 오일은 식물 종자 또는 미세조류(microalgae)를 압착하거나 용매로 추출하여 얻은 식물 종자유 또는 미세조류 오일인 것인, 바이오디젤의 제조방법.

[청구항 5] 제1 항에 있어서, 상기 극성지질을 포함하는 오일의 가수분해는, 200 내지 280 ℃의 반응 온도 및 30 내지 80 바아(bar)의 반응 압력에서, 극성지질을 포함하는 오일과 물을 반응시켜 수행되는 것인, 바이오디젤의 제조방법.

[청구항 6] 제1 항에 있어서, 상기 극성지질을 포함하는 오일의 가수분해는, 상기 극성지질을 포함하는 오일 중의 지질로부터 지방산을 분리할 수 있는 효소에 의해 수행되는 것인, 바이오디젤의 제조방법.

[청구항 7] 제6 항에 있어서, 상기 효소는 리파아제인 것인, 바이오디젤의 제조방법.

[청구항 8] 제1 항에 있어서, 상기 조 지방산과 글리세린을 포함하는 부산물의 층분리 단계는, 상기 극성지질을 포함하는 오일로부터 지방산으로의 전환율인 degree of splitting이 50 이상인 상태에서 수행되어,
계면활성제로 작용하는 인지질의 양이 감소된 상태에서 수행되는 것인, 바이오디젤의 제조방법.

[청구항 9] 제1 항에 있어서, 상기 지방산알킬에스테르를 정제하여, 중유를 얻는 단계를 더욱 포함하는 바이오디젤의 제조방법.

[청구항 10] 극성지질을 포함하는 오일을 가수분해하고, 가수분해 반응 생성물을 층분리하여 글리세린 및 물을 포함하는 부산물층과 조 지방산을 분리하는 가수분해 반응기;
상기 분리된 조 지방산을 저장하는 플래쉬 탱크;
조 지방산이 분리된 부산물층으로부터, 고체-액체 분리에 의해, 고체

성분을 분리한 다음, 물을 증류시켜 제거하여, 농축된 글리세린을 얻는 물 회수부;

상기 플래쉬 탱크의 조 지방산과 알코올을 에스테르화 반응시켜 지방산알킬에스테르를 생성하고, 상기 지방산알킬에스테르와 에스테르화 반응에서 생성된 물 및 과잉의 알코올을 층분리하는 에스테르화 반응기; 및

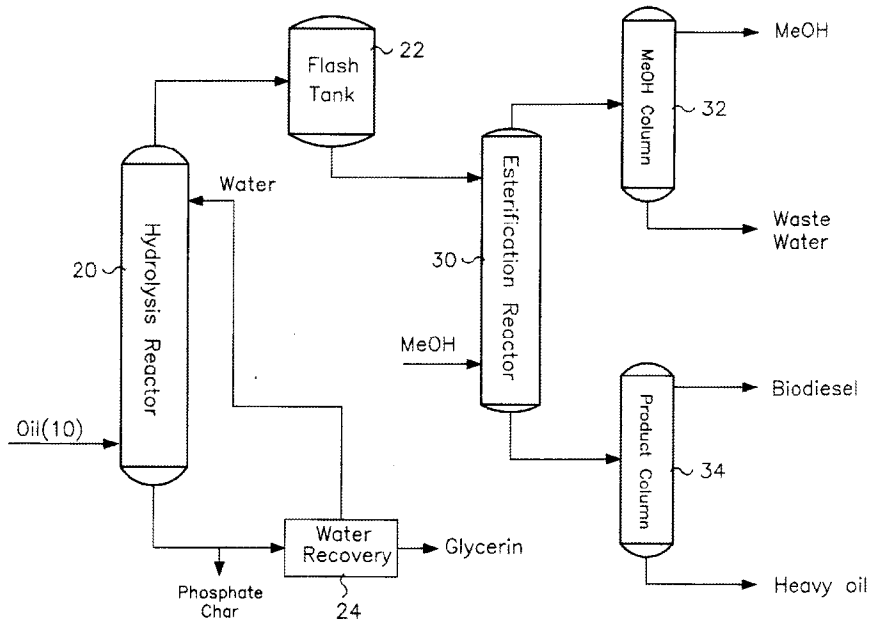
분리된 지방산알킬에스테르를 분자량에 따라 증류하여 바이오디젤을 분리하는 바이오디젤 증류탑을 포함하는 바이오디젤 제조장치.

[청구항 11] 제10 항에 있어서, 상기 극성지질은 인지질, 당지질 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 바이오디젤 제조장치.

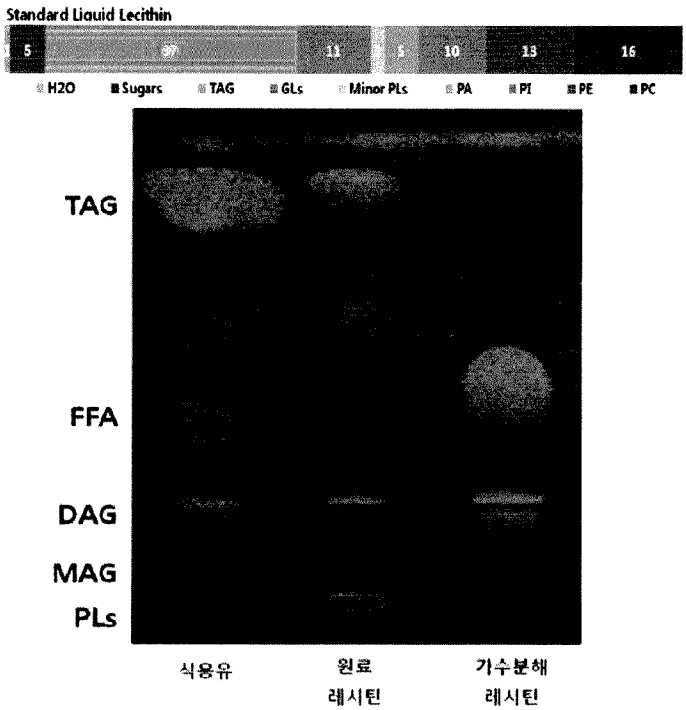
[도1]

Lipid composition		Vegetable Oil (% oil)	Microalgae oil (% oil)	
			+N	-N
NLs	TAG (FFAs)	90-98 % (<3%)	20-40 % (80-90%)	50-80 % (10-20%)
PLs		0.5-3 %	10-20 %	
GLs		<1%	30-60 %	10-20 %
Pigments		-	1-4 %	

[도2]



[도3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2016/007579

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C12P 7/64(2006.01)i, C12N 9/20(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)

C12P 7/64; C10L 1/02; C07C 67/08; C12P 7/62; C10G 3/00; C12N 1/12; C12P 7/00; C10L 1/18; C10G 1/00; C12N 9/20

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: polar lipids, hydrolysis, crude fatty acid, glycerin, fatty acid alkyl ester, esterification, biodiesel

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2009-0071064 A1 (MACHACEK, Mark T. et al.) 19 March 2009 See abstract; claims 1-16; paragraphs [0078], [0089]-[0090], [0103]-[0104], [0106] and [0110]-[0113]; figures 7-10.	1-5,8-11
Y		6-7
Y	JP 2014-027908 A (FUKUSHIMA UNIVERSITY) 13 February 2014 See abstract; claims 1-2; paragraphs [0002] and [0004].	6-7
A	KR 10-2015-0011306 A (SK CHEMICALS CO., LTD.) 30 January 2015 See abstract; claims 1-7; figure 1.	1-11
A	JP 2015-035985 A (NSX GLOBAL PTE. LTD.) 23 February 2015 See abstract; claims 1 and 7-11.	1-11
A	CN 1827742 A (HENAN PROVINCE SHANGQIU FAT CHEMICALS FACTORY) 06 September 2006 See abstract; claims 1-2.	1-11
PX	KR 10-2016-0041345 A (SK CHEMICALS CO., LTD.) 18 April 2016 See abstract; claims 1-5; paragraph [0036].	1-11

☐ 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	Date of mailing of the international search report
17 OCTOBER 2016 (17.10.2016)	**18 OCTOBER 2016 (18.10.2016)**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2016/007579

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2009-0071064 A1	19/03/2009	WO 2009-018230 A1	05/02/2009
JP 2014-027908 A	13/02/2014	NONE	
KR 10-2015-0011306 A	30/01/2015	EP 3026096 A1	01/06/2016
		US 2016-0152908 A1	02/06/2016
		WO 2015-012538 A1	29/01/2015
JP 2015-035985 A	23/02/2015	JP 5611429 B1	22/10/2014
		WO 2015-022561 A1	19/02/2015
CN 1827742 A	06/09/2006	CN 100503785 C	24/06/2009
KR 10-2016-0041345 A	18/04/2016	NONE	

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2016/007579

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C12P 7/64(2006.01)i, C12N 9/20(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C12P 7/64; C10L 1/02; C07C 67/08; C12P 7/62; C10G 3/00; C12N 1/12; C12P 7/00; C10L 1/18; C10G 1/00; C12N 9/20

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:극성지질, 가수분해, 조 지방산, 글리세린, 지방산알킬에스테르, 에스테르화, 바이오디젤

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2009-0071064 A1 (MACHACEK, MARK T. 등) 2009.03.19 요약; 청구항 1-16; 단락 [0078], [0089]-[0090], [0103]-[0104], [0106] 및 [0110]-[0113]; 도면 7-10 참조.	1-5,8-11
Y		6-7
Y	JP 2014-027908 A (FUKUSHIMA UNIVERSITY) 2014.02.13 요약; 청구항 1-2; 단락 [0002] 및 [0004] 참조.	6-7
A	KR 10-2015-0011306 A (에스케이케미칼주식회사) 2015.01.30 요약; 청구항 1-7; 도면 1 참조.	1-11
A	JP 2015-035985 A (NSX GLOBAL PTE LTD.) 2015.02.23 요약; 청구항 1 및 7-11참조.	1-11
A	CN 1827742 A (HENAN PROVINCE SHANGQIU FAT CHEMICALS FACTORY) 2006.09.06 요약; 청구항 1-2 참조.	1-11
PX	KR 10-2016-0041345 A (에스케이케미칼주식회사) 2016.04.18 요약; 청구항 1-5; 단락 [0036] 참조.	1-11

☐ 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

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 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	국제조사보고서 발송일
2016년 10월 17일 (17.10.2016)	2016년 10월 18일 (18.10.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
허주형
전화번호 +82-42-481-8150

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2016/007579

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2009-0071064 A1	2009/03/19	WO 2009-018230 A1	2009/02/05
JP 2014-027908 A	2014/02/13	없음	
KR 10-2015-0011306 A	2015/01/30	EP 3026096 A1 US 2016-0152908 A1 WO 2015-012538 A1	2016/06/01 2016/06/02 2015/01/29
JP 2015-035985 A	2015/02/23	JP 5611429 B1 WO 2015-022561 A1	2014/10/22 2015/02/19
CN 1827742 A	2006/09/06	CN 100503785 C	2009/06/24
KR 10-2016-0041345 A	2016/04/18	없음	