

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2022년 6월 9일 (09.06.2022)



(10) 국제공개번호
WO 2022/119062 A1

(51) 국제특허분류:

B01J 37/02 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01)

B01J 29/70 (2006.01)

C10G 3/00 (2006.01)

C10L 1/02 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2021/004851

(22) 국제출원일:

2021년 4월 19일 (19.04.2021)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2020-0165654 2020년 12월 1일 (01.12.2020) KR

(71) 출원인: 한국에너지기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) [KR/KR]; 34129 대전시 유성구 가정로 152, Daejeon (KR).

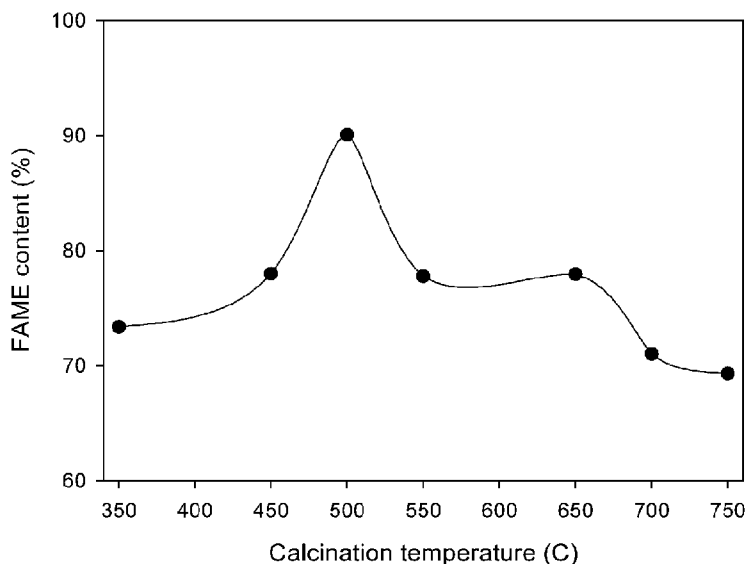
(72) 발명자: 박지연 (PARK, Ji Yeon); 34120 대전시 유성구 가정로 65, 107동 1102호, Daejeon (KR). 김민철 (KIM, Min Cheol); 34021 대전시 유성구 관평1로 12, 701동 1502호, Daejeon (KR). 김덕근 (KIM, Deog Keun); 34127 대전시 유성구 죽동로 251, 302동 1001호, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 남앤남 (NAM & NAM); 04516 서울시 중구 서소문로 95, 3층, 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, 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,

(54) Title: SOLID ACID CATALYST FOR PRODUCING BIODIESEL, SOLID BASE CATALYST FOR PRODUCING BIODIESEL, METHODS FOR PREPARING SAME, AND METHOD FOR PRODUCING BIODIESEL USING THESE CATALYSTS

(54) 발명의 명칭: 바이오디젤 제조용 고체 산 촉매, 바이오디젤 제조용 고체 염기 촉매, 이들의 제조 방법, 및 이들을 이용한 바이오디젤의 제조 방법



(57) Abstract: A solid acid catalyst for producing biodiesel, according to various embodiments of the present invention, may comprise: zeolite; and an acidic material supported on the zeolite. A solid base catalyst for producing biodiesel, according to various embodiments of the present invention, may comprise: zeolite; and a basic material supported on the zeolite. A method for preparing a solid acid catalyst for producing biodiesel, according to various embodiments of the present invention, may comprise the steps of: calcining a zeolite support; stirring the zeolite support by using an acidic solution, and then recovering same; and calcining the zeolite support at a temperature of 450-650 °C. A method for preparing a solid base catalyst for producing biodiesel, according to various embodiments of the present invention, may comprise the steps of: calcining a zeolite support; stirring the zeolite support by using a basic solution, and then recovering same; and calcining the zeolite support at a temperature of 300-600 °C. A method for producing biodiesel, according to various embodiments of the present invention, may comprise the steps of: preparing at least any one of high acid value oil and microalgal oil; reacting the oil in the presence of a solid acid catalyst to obtain a primary product; and reacting the primary product in

SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역
내 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), 유
럽 (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 예
외에 관한 선언 (규칙 4.17(v))

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

the presence of a solid base catalyst to obtain a secondary product.

(57) 요약서: 본 발명의 다양한 실시예에 따른 바이오디젤 제조용 고체 산 촉매는, 제올라이트; 및 상기 제올라이트에 담지된 산성 물질을 포함할 수 있다. 본 발명의 다양한 실시예에 따른 바이오디젤 제조용 고체 염기 촉매는, 제올라이트; 및 상기 제올라이트에 담지된 염기성 물질을 포함할 수 있다. 본 발명의 다양한 실시예에 따른 바이오디젤 제조용 고체 산 촉매의 제조 방법은, 제올라이트 지지체를 소성하는 단계; 상기 제올라이트 지지체를 산성 용액을 이용하여 교반 후 회수하는 단계; 및 상기 제올라이트 지지체를 450 °C 내지 650 °C의 온도에서 소성하는 단계를 포함할 수 있다. 본 발명의 다양한 실시예에 따른 바이오디젤 제조용 고체 염기 촉매의 제조 방법은, 제올라이트 지지체를 소성하는 단계; 상기 제올라이트 지지체를 염기성 용액을 이용하여 교반 후 회수하는 단계; 및 상기 제올라이트 지지체를 300 °C 내지 600 °C의 온도에서 소성하는 단계를 포함할 수 있다. 본 발명의 다양한 실시예에 따른 바이오디젤의 제조 방법은, 고산가 오일 및 미세조류 오일 중 적어도 어느 하나의 오일을 준비하는 단계; 상기 오일을 고체 산 촉매 하에서 반응시켜 1차 생성물을 수득하는 단계; 및 상기 1차 생성물을 고체 염기 촉매 하에서 반응시켜 2차 생성물을 수득하는 단계를 포함할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 바이오디젤 제조용 고체 산 촉매, 바이오디젤 제조용 고체 염기 촉매, 이들의 제조 방법, 및 이들을 이용한 바이오디젤의 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명의 다양한 실시예는 바이오디젤 제조용 고체 산 촉매, 바이오디젤 제조용 고체 염기 촉매, 이들의 제조 방법, 및 이들을 이용한 바이오디젤의 제조 방법에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명의 다양한 실시예는 바이오디젤의 전환율과 수율을 높일 수 있는 바이오디젤 제조용 고체 산 촉매, 바이오디젤 제조용 고체 염기 촉매, 이들의 제조 방법, 및 이들을 이용한 바이오디젤의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 바이오디젤은 식물성 기름 또는 동물성 유지로부터 생산된 지방산의 메틸 또는 에틸 에스테르 화합물로 정의된다. 바이오디젤은 기존 경유에 비해 일산화탄소, 미세먼지, 탄화수소, 독성물질 등 대기 오염물질 배출을 크게 줄일 수 있어 친환경 자동차 연료로 적합하다. 또한 바이오디젤의 연소에서 나오는 이산화탄소는 다시 식물의 광합성 기작에 의해 흡수, 고정되므로 이산화탄소의 순 배출이 거의 없어, 전 세계적으로 이산화탄소 중립 연료 (CO₂-neutral fuel)로 큰 주목을 받고 있다.
- [3] 국내에서도 바이오디젤의 보급 확대가 국제사회에서 도입하려는 이산화탄소 배출 규제에 대한 가장 현실적 대응 방안이라는 판단 하에 2002년부터 2006년까지 수도권과 전라북도 등에서 바이오디젤 시범 보급 사업을 시행한 후 2006년 7월부터 바이오디젤 보급을 전국으로 확대하였다. 또한 정유사가 구입하는 바이오디젤의 물량을 매년 높여 바이오디젤이 널리 보급되도록 하였다. 2020년 현재 바이오디젤 3%를 경유에 혼합한 BD5 (바이오디젤 5% 이하 혼합 경유)가 연간 60만kL 규모로 기존 인프라와 주유소를 통해 보급되고 있다.
- [4] 바이오디젤은 연료뿐만 아니라 공해성 석유제품을 대체하는 화학물질의 중간체로 사용함으로써 그 응용성이 급격하게 확장되고 있는 산업이다. 바이오디젤은 친환경 제품인 생분해성 계면활성제, 합성 윤활유 그리고 저독성 용제의 제조 원료로 사용되고 있으므로 EU 등 선진국에서 법적/제도적으로 장려 정책을 강도 높게 시행하고 있어 성장성이 기대된다. 또한 바이오디젤 플랜트 산업은 결합형 지식산업이자 벤처기업형 산업, 차세대 전략산업 및 국제산업이라는 산업적 특징이 있으며, 기술적으로는 기술집약적 첨단사업이자 정부의 정책적 의지가 강하게 작용하는 유망 산업으로 평가받고 있다.
- [5] 그러나 현재 바이오디젤은 주로 콩, 유채 등의 식용작물에서 추출한 식물성 기름을 이용해 생산하고 있으며, 이는 곡물가격 상승을 유발해 아프리카와 같은

빈곤 국가와 저소득층의 식량난을 가중시킨다는 비판을 받고 있다. 또한 늘어나는 바이오디젤의 수요에 맞추어 팜유와 같은 원료 생산을 위해 광범위한 열대우림 또는 산림이 개발되고 있으며, 이는 오히려 지구온난화를 부추긴다는 지적도 있다. 더욱이 우리나라는 바이오디젤의 원료 (대두유 또는 팜유) 대부분을 해외에서 수입하고 있으므로 수급 및 가격이 석유자원과 유사하게 대외적인 상황 변화에 크게 의존할 가능성이 높다.

[6] 이러한 상황에서 국내의 에너지 안보는 석유뿐만 아니라 석유대체연료에서도 위협을 받고 있는 실정으로 저가의 원료 또는 국내 자원을 이용할 수 있는 방안을 마련하는 것이 절실하다. 일부 국내 업체에서는 국내에서 생산되는 폐식용유를 이용하여 바이오디젤을 생산하고 있지만, 해마다 증가하는 바이오디젤 목표량을 채우기 위해서는 더 많은 양의 원료유를 필요로 한다.

[7] 이와 같은 문제점을 해결하기 위해 기존 대두유 또는 팜유 대신에 미세조류를 원료로 활용하는 기술이 많은 관심을 받고 있다. 미세조류는 물, 이산화탄소와 햇빛을 이용하여 성장이 가능하며, 황무지, 해안가, 바다 등 어디서든 배양할 수 있어 기존 육상작물과 토지나 공간 측면에서 상호 경쟁하지 않는다. 또한 미세조류는 배양조건에 따라 생체 내에 많은 양의 오일 (최대 70%)을 축적하며, 단위 면적당 오일 생산량이 콩과 같은 기존 식용작물에 비해 50-100배 이상 높아 대체 생물원유로서의 가능성이 매우 높다. 이로부터 단위 면적당 오일 생산량이 육상식물에 비해 매우 우수한 미세조류에 기반한 바이오디젤 생산기술에 대한 관심이 높아지고 있다 (표 1).

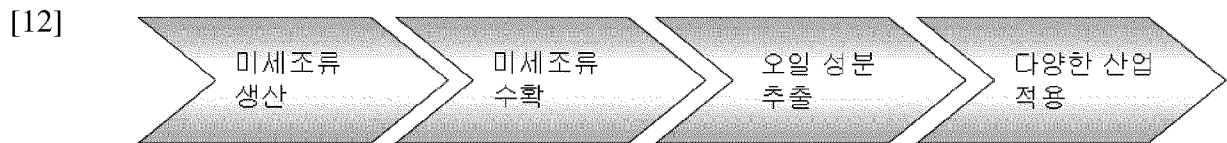
[8] [표1]

에너지 작물	오일 생산량 (L/ha)
옥수수	172
대두	446
카놀라	1,190
자트로파	1,892
코코넛	2,689
팜	5,950
미세조류	58,700

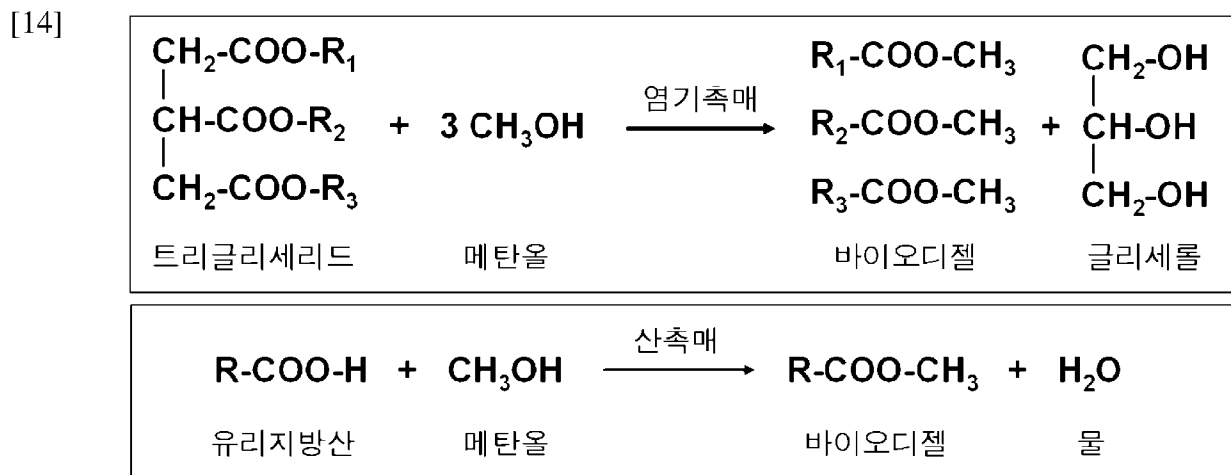
[9] 또한 기능성 화장품의 원료로 미세조류로부터 추출한 오일 중 일부 성분을 사용하거나, 의약품의 원료 성분을 추출할 수 있다. 한 예로 항산화 효과가 있는 아스타잔틴 (Astaxanthin)은 화장품, 식품, 의약품, 영양제 및 사료의 원료로 적용이 가능하다. DHA (docosahexaenoic acid), EPA (eicosapentaenoic acid)를 포함하는 오메가-3 지방산 또한 미세조류로부터 추출할 있는 대표적인 오일의 예이다.

[10] 미세조류는 단일세포의 광합성 생물로 3~30 μ m의 크기에 담수나 해수에서 서식한다. 이산화탄소를 흡수하고 산소를 배출하며, 오일 및 유용물질을 함유하고 있다. 미세조류는 육상식물에 비해 성장률이 매우 빠르고, 대량으로 고농도 배양이 가능하며, 극한 환경에서도 성장이 가능하다는 장점을 가진다. 미세조류는 사용 가능한 오일 성분이 바이오매스의 30~70%에 달하므로, 기존 작물에 비해 높은 연료 생산성을 나타낸다. 따라서 미세조류 이용 오일 및 유용물질 제조 기술은 단위면적 당 높은 생산성을 나타내어 자원 확보가 용이하고 식량 자원과의 경쟁이 없으므로 국내 실정에 적합하다고 할 수 있다.

[11] 미세조류로부터 바이오연료를 포함하는 유용물질을 생산하는 과정은, 미세조류를 대량생산하고, 수분을 일부 제거한 미세조류를 수확하며, 다양한 오일 추출법을 적용하여 오일을 추출한 후에 바이오디젤, 화장품, 또는 의약품 등의 원료로 사용하는 것이다.



[13] 미세조류로부터 추출된 오일은 일반적으로 트리글리세리드와 유리지방산을 동시에 함유하고 있다. 바이오디젤 전환시 트리글리세리드만 있으면 염기촉매 공정으로 공정이 단순화되지만 두 가지가 혼합되어 있을 경우 유리지방산이 염기촉매와 반응해 비누를 형성하여 오일의 손실을 야기하고 바이오디젤 층의 분리를 저해한다.



[15] 따라서 이를 해결하기 위하여 유리지방산 부분을 산 촉매를 이용하여 바이오디젤로 전환하는 1단계 반응을 진행하여 유리지방산을 제거한 후, 염기 촉매를 이용하는 2단계 반응을 진행하여 유리지방산과 트리글리세리드 둘 다 바이오디젤로 전환이 가능하며 염기 촉매에 의한 비누화 반응의 문제점도 해결할 수 있다. 반면 추출된 오일이 모두 유리지방산으로만 존재한다면 적은 양의 산 촉매를 이용하여 쉽게 바이오디젤로 전환이 가능하다. 미세조류로부터 추출된 바이오오일은 유리지방산과 트리글리세리드 외에 엽록소나 인지질 등

다른 성분을 포함할 수도 있으므로, 성상에 따라 적합한 염기 촉매나 산 촉매의 적용이 필요하다. 폐액이 발생하는 균질계 촉매를 대신하여, 회수하여 재사용이 가능한 비균질계 촉매가 환경적인 측면에서 많은 관심을 받고 있는 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [16] 본 발명은 상술한 문제를 해결하기 위해, 기존의 원료 (대두, 유채, 팜 등)에 비해 오일 생산량이 매우 높은 미세조류로부터 고체 산 촉매 및 고체 염기 촉매를 이용한 2 단계 공정을 통하여 전환율이 높은 바이오디젤을 제조하는 방법을 제공하고자 한다.
- [17] 본 발명은 기존의 균질계 촉매 사용 시에 중화 공정 및 수세 공정을 통하여 환경오염물질이 추가적으로 발생하는 단점을 보완하기 위하여 분리가 용이하고 회수 후 재사용이 가능한 바이오디젤 제조용 고체 산 촉매, 바이오디젤 제조용 고체 염기 촉매, 이들의 제조 방법, 및 이들을 이용한 바이오디젤의 제조 방법을 제공하고자 한다.
- [18] 용매 추출법으로 제조된 미세조류 오일은 대부분 진한 녹색을 띠는 점성이 있고 유동성이 적은 액체 형태를 하고 있다. 따라서 비균질계 촉매를 이용하여 바이오디젤 생산시 촉매의 활성이 감소하여 바이오디젤 전환율이 현저히 감소할 가능성이 높으므로 미세조류 오일의 성상을 개선시킬 필요가 있다. 또한 미세조류 오일의 초기 산가는 5-40 mg KOH/g으로 염기 촉매 적용 시 비누화 반응으로 생성된 바이오디젤의 분리가 어렵고 바이오디젤 전환율도 떨어뜨리게 된다. 이를 해결하기 위해 황산과 같은 강산을 다량 이용하여 미세조류 오일을 바이오디젤로 전환할 수 있지만, 이 경우 장치의 부식 문제를 고려해야 하는 단점이 있다. 따라서 본 발명은 적은 양의 산 촉매를 이용하여 유리지방산을 바이오디젤로 전환하고, 나머지 트리글리세리드 부분은 염기 촉매를 이용하여 바이오디젤로 전환하는 2단계 공정을 통하여 전환율도 향상시키고, 수율도 향상시키고자 한다.

과제 해결 수단

- [19] 본 발명의 다양한 실시예에 따른 바이오디젤 제조용 고체 산 촉매는, 제올라이트; 및 상기 제올라이트에 담지된 산성 물질을 포함할 수 있다.
- [20] 본 발명의 다양한 실시예에 따른 바이오디젤 제조용 고체 염기 촉매는, 제올라이트; 및 상기 제올라이트에 담지된 염기성 물질을 포함할 수 있다.
- [21] 본 발명의 다양한 실시예에 따른 바이오디젤 제조용 고체 산 촉매의 제조 방법은, 제올라이트 지지체를 소성하는 단계; 상기 제올라이트 지지체를 산성 용액을 이용하여 교반 후 회수하는 단계; 및 상기 제올라이트 지지체를 450 °C 내지 650 °C의 온도에서 소성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [22] 본 발명의 다양한 실시예에 따른 바이오디젤 제조용 고체 염기 촉매의 제조 방법은, 제올라이트 지지체를 소성하는 단계; 상기 제올라이트 지지체를 염기성

용액을 이용하여 교반 후 회수하는 단계; 및 상기 제올라이트 지지체를 300 °C 내지 600 °C의 온도에서 소성하는 단계를 포함할 수 있다.

- [23] 본 발명의 다양한 실시예에 따른 바이오디젤의 제조 방법은, 고산가 오일 및 미세조류 오일 중 적어도 어느 하나의 오일을 준비하는 단계; 상기 오일을 고체 산 촉매 하에서 반응시켜 1차 생성물을 수득하는 단계; 및 상기 1차 생성물을 고체 염기 촉매 하에서 반응시켜 2차 생성물을 수득하는 단계를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [24] 본 발명은 기존의 원료 (대두, 유채, 팜 등)에 비해 오일 생산량이 매우 높은 미세조류로부터 고체 산 촉매 및 고체 염기 촉매의 2 단계 공정을 통하여 전환율이 높은 바이오디젤을 제조할 수 있다.
- [25] 본 발명의 고체 산 촉매 및 고체 염기 촉매는 생성물의 분리가 용이하며 중화나 수세 공정에 의한 추가 에너지 소모와 폐수 발생이 없는 장점이 있다.
- [26] 본 발명의 바이오디젤의 제조 방법은 이러한 고체 산 촉매 및 고체 염기 촉매를 이용한 2 단계 공정을 통해 유리지방산 부분과 트리글리세리드 부분을 모두 바이오디젤로 전환하여 바이오디젤의 전환율과 수율을 높일 수 있다.
- [27] 또한, 새로운 바이오디젤 원료로써 미세조류 오일을 바이오디젤로 전환하여 바이오디젤의 보급에 기여할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [28] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 고체 산 촉매의 소성 온도에 따른 FAME 함량을 확인한 그래프이다.
- [29] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 고체 산 촉매의 산성 용액의 농도에 따른 FAME 함량을 확인한 그래프이다.
- [30] 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 고체 염기 촉매의 소성 온도에 따른 FAME 함량을 확인한 그래프이다.
- [31] 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 고체 염기 촉매의 염기성 용액의 농도에 따른 FAME 함량을 확인한 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [32] 이하, 본 문서의 다양한 실시예들이 첨부된 도면을 참조하여 기재된다. 실시예 및 이에 사용된 용어들은 본 문서에 기재된 기술을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 해당 실시예의 다양한 변경, 균등물, 및/또는 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[33]

고체 산 촉매 및 이의 제조 방법

- [35] 본 발명의 다양한 실시예에 따른 바이오디젤 제조용 고체 산 촉매는, 제올라이트; 및 상기 제올라이트에 담지된 산성 물질을 포함할 수 있다. 이때, 산성 물질은, 황산, 질산, 염산, 인산, 및 초산으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있다. 바람직하게는, 산성 물질은 황산일 수 있다.

- [36] 제올라이트는 고체 산 촉매를 제조하기 위한 지지체로써, 다공성 구조를 가지고 있다. 제올라이트는 양이온 교환 특성을 가지고 있는데, 이는 제올라이트 공동에 위치하는 양이온이 다른 양이온에 의해 쉽게 교환되는 성질을 의미한다. 제올라이트를 단순히 다른 양이온들의 용액으로 씻어주는 정도의 처리로도 양이온이 쉽게 교환된다. 또한 공동의 크기에 따라 특정 양이온을 선택적으로 교환할 수 있는 선택적 교환 특성을 가진다.
- [37] 제올라이트의 이온교환 특성은 토질 및 수질 개량제로의 이용, 산업 및 도시 폐수의 처리, 방사성 폐기물 처리 등에 활용되고 있다. 제올라이트를 가열시켜 공동 구조에 위치하는 물분자를 탈수시키면, 이 탈수된 제올라이트는 적합한 크기와 형태의 무기 및 유기분자들을 선택적으로 흡착할 수 있다. 공동의 크기에 따라 서로 섞여 있는 다른 분자들을 각각 분리할 수 있는 분자체 기능의 특성을 갖게 된다. 제올라이트의 흡착 및 분자체 특성을 응용하여 각종 가스의 탈수목적을 위한 건조제, 천연가스 및 LPG에서의 불순 가스 제거 등에 이용된다.
- [38] 분자들이 흡착할 수 있을 만큼 큰 공동이 결정 내부에 규칙적으로 존재하는 제올라이트의 다공성 구조에 기인하여, 제올라이트는 우수한 계면 활성을 나타내며, 뛰어난 촉매 특성을 지닌다. 제올라이트의 촉매 특성은 제올라이트의 구조, 양이온의 성격과 구조상의 위치, Si/Al 함량비, 활성 금속 원소들의 존재 여부에 따라 달라진다. 제올라이트의 촉매 특성은 석유정제 및 석유화학 분야에서 많이 활용된다. 제올라이트 구조의 공동에 존재하는 물의 함량은 제올라이트의 종류, 양이온의 성질 이외에 습도 및 온도 등의 환경에 따라 민감하게 변화한다. 제올라이트의 물 함량의 변화, 즉 물이 공동에 탈수 또는 흡수되는 과정에서 흡열 및 발열 현상이 수반된다. 제올라이트는 약 700~800도까지 높은 열적 안정성을 보이며, 온도 증가에 따라 점진적 탈수현상을 보인다. 다시 냉각될 경우, 건조된 제올라이트로 물의 재흡수가 일어난다. 이와 같은 제올라이트의 탈수 및 재흡수 특성은 각종 건조제 및 촉매의 효능 증진에 사용될 수 있다.
- [39] 본 발명에서는 이러한 특성을 지니는 제올라이트에 산성 물질을 담지하여 고산가 오일 또는 미세조류 오일 반응에 적합한 산 촉매로의 역할을 할 수 있도록 하였다.
- [40] 산성 물질의 담지량은 고체 산 촉매 대비 2 wt% 내지 10 wt%일 수 있다. 바람직하게는, 산성 물질의 담지량은 고체 산 촉매 대비 6 wt% 이상일 수 있다. 이를 통해 촉매 활성을 향상시킬 수 있다.
- [41] 본 발명의 다양한 실시예에 따른 고체 산 촉매는 비균질계 촉매로써, 바이오디젤 제조 시 회수가 용이하고 재사용이 가능하다.
- [42]
- [43] 본 발명의 다양한 실시예에 따른, 바이오디젤 제조용 고체 산 촉매의 제조 방법은, 제올라이트 지지체를 소성하는 단계; 상기 제올라이트 지지체를 산성 용액을 이용하여 교반 후 회수하는 단계; 및 상기 제올라이트 지지체를 450 °C

내지 650 °C의 온도에서 소성하는 단계를 포함할 수 있다.

[44] 제올라이트 지지체를 소성하는 단계에서는, 제올라이트 지지체를 500 °C 내지 600 °C 에서 3 시간 내지 7 시간 동안 소성하여 준비할 수 있다.

[45] 다음으로, 증류수에 용해된 산성 용액을 이용하여 교반 후 진공필터를 통해 촉매를 회수할 수 있다. 회수된 촉매는 증류수로 세척할 수 있다. 이때, 산성 용액의 농도는 0.2 mol/L 내지 6 mol/L 일 수 있다. 바람직하게는, 산성 용액의 농도는 1 mol/L 이상 일 수 있다. 이러한 특정 농도의 산성 용액으로 제조된 고체 산 촉매를 이용하여 오일로부터 바이오디젤 제조 시 바이오디젤의 전환율을 향상시킬 수 있다.

[46] 다음으로, 건조시킨 후 450 °C 내지 650 °C의 온도에서 소성할 수 있다. 바람직하게는, 소성 온도는 450 °C 내지 550 °C 일 수 있다. 이러한 특정 소성 온도를 통해 제조된 고체 산 촉매를 이용하여 오일로부터 바이오디젤 제조 시 바이오디젤의 전환율을 향상시킬 수 있다.

[47]

[48] 고체 염기 촉매 및 이의 제조 방법

[49] 본 발명의 다양한 실시예에 따른 바이오디젤 제조용 고체 염기 촉매는, 제올라이트; 및 상기 제올라이트에 담지된 염기성 물질을 포함할 수 있다. 이때, 염기성 물질은 아세트산나트륨, 수산화나트륨, 수산화칼륨 및 수산화리튬으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 바람직하게는, 염기성 물질은 아세트산나트륨일 수 있다.

[50] 본 발명에서는 다공성 구조를 가지는 제올라이트에 염기성 물질을 담지하여 고산가 오일 또는 미세조류 오일 반응에 적합한 염기 촉매로의 역할을 할 수 있도록 하였다.

[51] 염기성 물질의 담지량은 고체 염기 촉매 대비 2 wt% 내지 10 wt% 일 수 있다. 바람직하게는, 염기성 물질의 담지량은 고체 염기 촉매 대비 6 wt% 이상일 수 있다. 이를 통해 촉매 활성을 향상시킬 수 있다.

[52] 본 발명의 다양한 실시예에 따른 고체 염기 촉매는 비균질계 촉매로써, 바이오디젤 제조 시 회수가 용이하고 재사용이 가능하다.

[53]

[54] 본 발명의 다양한 실시예에 따른, 바이오디젤 제조용 고체 염기 촉매의 제조 방법은, 제올라이트 지지체를 소성하는 단계; 상기 제올라이트 지지체를 염기성 용액을 이용하여 교반 후 회수하는 단계; 및 상기 제올라이트 지지체를 300 °C 내지 600 °C의 온도에서 소성하는 단계를 포함할 수 있다.

[55] 제올라이트 지지체를 소성하는 단계에서는, 제올라이트 지지체를 500 °C 내지 600 °C 에서 3 시간 내지 7 시간 동안 소성하여 준비할 수 있다.

[56] 다음으로, 증류수에 용해된 염기성 용액을 이용하여 교반 후 증발기를 이용하여 증류수를 제거하여 촉매를 회수할 수 있다. 이때, 염기성 용액은 알칼리 금속을 포함하고, 알칼리 금속의 담지량은 제올라이트 대비 5 wt% 내지 9

wt%일 수 있다. 바람직하게는, 알칼리 금속의 담지량은 제올라이트 대비 6 wt% 내지 9 wt%일 수 있다. 이러한 특정 담지량으로 제조된 고체 염기 촉매를 이용하여 오일로부터 바이오디젤 제조 시 바이오디젤의 전환율을 향상시킬 수 있다.

- [57] 다음으로, 건조시킨 후 300 °C 내지 600 °C의 온도에서 소성할 수 있다. 바람직하게는, 소성 온도는 350 °C 내지 550 °C일 수 있다. 이러한 특정 소성 온도를 통해 제조된 고체 염기 촉매를 이용하여 오일로부터 바이오디젤 제조 시 바이오디젤의 전환율을 향상시킬 수 있다.

[58]

[59] 바이오디젤의 제조 방법

- [60] 본 발명의 다양한 실시예에 따른 바이오디젤의 제조 방법은, 고산가 오일 및 미세조류 오일 중 적어도 어느 하나의 오일을 준비하는 단계; 상기 오일을 고체 산 촉매 하에서 반응시켜 1차 생성물을 수득하는 단계; 및 상기 1차 생성물을 고체 염기 촉매 하에서 반응시켜 2차 생성물을 수득하는 단계를 포함할 수 있다.

- [61] 먼저, 오일을 준비하는 단계에서는, 고산가 오일 또는 미세조류 오일을 준비할 수 있다.

- [62] 고산가 오일의 경우, 산가 20 mg KOH/g인 대두유:올레인산 9:1(w/w)과 산가 40 mg KOH/g인 대두유:올레인산 8:2(w/w)을 제조하여 사용하였다. 폐식용유, 팜산화유 (palm sludge oil), acid oil, 미정제 바이오 오일, 미세조류 오일 등이 고산가 오일에 해당될 수 있다.

- [63] 미세조류 오일의 경우, 미세조류로부터 용매 추출법, 황산-열수 추출법, 염기-용매 추출법, 산-염기-용매 추출법 중에서 선택된 하나의 방법으로 추출될 수 있다.

- [64] 용매 추출법은 미세조류의 여러 가지 성분 중에서 오일을 잘 용해할 수 있는 추출 용매를 사용하여 미세조류로부터 오일을 용매상으로 분리하는 방법이다. 열수 추출법의 효율을 높이기 위하여 황산 촉매를 적용하는 황산-열수 추출법을 이용할 수도 있다. 또한, 미세조류 오일이 포함하고 있는 엽록소를 제거하기 위하여 용매 추출시 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화나트륨-황산 또는 수산화칼륨-황산을 첨가하는 염기-용매 추출법 및 산-염기-용매 추출법을 이용하여 미세조류 오일의 엽록소를 제거함으로써 오일 성상을 개선하여, 바이오디젤 전환율을 높일 수 있다.

- [65] 구체적으로, 미세조류는 나노클로롭시스속 (*Nannochloropsis oceanica*)일 수 있고, 헥산 및 메탄올을 포함하는 용매를 사용하여 오일을 추출할 수 있다. 헥산:메탄올은 6:4(v/v) 내지 8:2(v/v)일 수 있다. 바람직하게는, 헥산:메탄올은 7:3(v/v)의 부피비로 포함될 수 있다.

- [66] 미세조류 및 용매를 교반한 뒤 오일을 포함하는 용매층을 회수하고 감압증발을 통해 용매를 휘발시켜 오일을 회수할 수 있다. 앞서 설명한 바와 같이, 수산화칼륨 (KOH), 수산화나트륨 (NaOH), 및 황산 (H_2SO_4) 중 적어도 어느

하나를 반응시켜 추출할 수 있다.

[67] 구체적으로, 헥산 및 메탄올을 포함하는 용매에 추가적으로 수산화칼륨을 미세조류 대비 5 % 내지 15 % 첨가하여 오일을 추출할 수 있다.

[68] 또는, 헥산 및 메탄올을 포함하는 용매에 수산화칼륨을 미세조류 대비 5 % 내지 15 % 첨가하여 반응시킨 후 황산을 추가적으로 첨가하여 오일을 추출할 수 있다.

[69] 수산화칼륨 및 황산을 통해 미세조류 내의 엽록소를 효과적으로 제거함으로써 오일 성상을 개선할 수 있고, 바이오디젤의 전환율을 높일 수 있다.

[70] 한편, 이러한 오일을 고체 산 촉매 하에서 반응시켜 1차 생성물을 수득할 수 있다. 구체적으로, 오일을 알코올과 반응시키고, 고체 산 촉매를 이용하여 에스테르화 반응을 진행할 수 있다. 고체 산 촉매는 앞서 설명한 것과 동일하므로 상세한 설명을 생략한다.

[71] 이때, 오일 : 알코올의 질량비는 1 : 0.1 내지 1 : 1 일 수 있다. 즉, 알코올은 질량으로 오일 대비 10 %에서 100 %까지 사용할 수 있다. 알코올의 양이 10 %보다 적으면 오일이 알코올과의 접촉이 부족하여 반응이 잘 이루어지지 않으며, 알코올의 양이 100 % 이상이면 반응기 부피가 더 증가하여야 하고, 알코올을 회수하는 에너지도 증가한다. 이때, 알코올은 메탄올일 수 있다.

[72] 한편, 오일 : 고체 산 촉매의 질량비는 1 : 0.05 내지 1 : 0.2 일 수 있다. 즉, 고체 산 촉매량은 오일 대비 5 %에서 20 %까지 사용될 수 있다. 촉매량이 5 % 미만이면 오일과 촉매의 충분한 접촉이 부족하여 반응이 잘 이루어지지 않으며, 촉매량이 20 % 이상이면 액상 중에 촉매가 차지하는 부피가 증가하여 교반이 원활하지 않다.

[73] 이때, 반응온도는 100 °C 내지 150 °C, 반응시간은 1 내지 6 시간일 수 있다. 반응온도 및 반응시간은 미세조류의 성상에 따라 조절될 수 있다. 예를 들면, 미세조류의 성상이 좋지 않은 경우에는 높은 반응온도와 긴 반응시간을 요구하며 정제 오일인 경우에는 낮은 반응온도와 짧은 반응시간에서도 반응이 잘 일어난다.

[74] 다음으로, 상기 반응을 통해 수득된 1차 생성물을 고체 염기 촉매 하에서 반응시켜 2차 생성물을 수득할 수 있다. 구체적으로, 1차 생성물을 알코올과 반응시키고, 고체 염기 촉매를 이용하여 전이에스테르화 반응을 진행할 수 있다. 고체 염기 촉매는 앞서 설명한 것과 동일하므로 상세한 설명을 생략한다.

[75] 이때, 1차 생성물 : 알코올의 질량비는 1 : 0.1 내지 1 : 1 일 수 있다. 즉, 알코올은 질량으로 1차 생성물 대비 10 %에서 100 %까지 사용될 수 있다. 알코올의 양이 10 %보다 적으면 오일이 알코올과의 접촉이 부족하여 반응이 잘 이루어지지 않으며, 알코올의 양이 100 % 이상이면 반응기 부피가 더 증가하여야 하고, 알코올을 회수하는 에너지도 증가한다. 이때, 알코올은 메탄올일 수 있다.

[76] 한편, 오일 : 고체 염기 촉매의 질량비는 1 : 0.05 내지 1 : 0.2 일 수 있다. 즉, 고체 염기 촉매량은 오일 대비 5 %에서 20 %까지 사용될 수 있다. 촉매량이 5 %

미만이면 오일과 촉매의 충분한 접촉이 부족하여 반응이 잘 이루어지지 않으며, 촉매량이 20 % 이상이면 액상 중에 촉매가 차지하는 부피가 증가하여 교반이 원활하지 않다.

[77] 이때 반응온도는 80 °C 내지 120 °C, 반응시간은 1 내지 6 시간일 수 있다.

반응온도 및 반응시간은 미세조류의 성장에 따라 조절될 수 있다. 예를 들면, 미세조류의 성장이 좋지 않은 경우에는 높은 반응온도와 긴 반응시간을 요구하며 정제 오일인 경우에는 낮은 반응온도와 짧은 반응시간에서도 반응이 잘 일어난다.

[78]

[79] 본 발명에서, 상기 1차 생성물을 수득하는 단계에서는 고산가 오일에 포함되어 있는 유리지방산 부분이 고체 산 촉매와의 에스테르화 반응에 의하여 바이오디젤로 전환되고, 2차 생성물을 수득하는 단계에서는 나머지 트리글리세리드 부분이 고체 염기 촉매에 의한 전이에스테르화 반응에 의하여 바이오디젤로 전환된다. 이 경우 비누화 현상이 일어나지 않으므로, 바이오디젤의 회수가 매우 용이하다. 따라서, 본 발명에서는 이러한 두 단계 반응을 통하여 유리지방산과 트리글리세리드를 모두 바이오디젤로 전환함으로써 바이오디젤 수율과 전환율을 모두 높일 수 있다.

[80]

[81] 이하, 본 발명의 구체적인 실시예를 통해 상세히 설명한다.

[82] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 의해서 한정되는 것은 아니다.

[83]

[84] 실시예 1: 고체 산 촉매의 제조

[85] (1) 소성 온도에 따른 영향 비교

[86] 고체 산 촉매 제조를 위하여 제올라이트 지지체를 550 °C에서 5 시간 동안 소성하여 준비하였다. 촉매 1 g당 증류수에 용해된 황산(H_2SO_4)용액 40 mL를 사용하여 교반 후 진공필터를 이용하여 촉매를 회수하고 증류수로 추가 세척하였다. 105 °C 오븐에서 충분히 건조시킨 후 350, 450, 500, 550, 650, 700, 750 °C에서 5 시간 소성하여 H_2SO_4 /HZSM-5 촉매를 제조하였다. 사용된 황산 용액의 농도는 3mol/L로 하였다.

[87] 올레인산(오일)에 대하여 오일:메탄올=1:1(w/w) 조건에서 제조된 고체 산 촉매(오일:촉매=1:0.1(w/w))를 이용하여 에스테르화 반응을 진행하였다. Batch 반응기에서 120 °C에서 1시간 반응시켰다. 바이오디젤 층을 분리하고, 회수된 바이오디젤의 전환율은 지방산메틸에스테르(fatty acid methyl ester, FAME) 표준분석법 (EN 14103)에 따라 Agilent 7890 가스 크로마토그래프로 분석하였다.

[88] 그 결과 도 1을 참고하면, 황산용액의 농도가 3 mol/L인 조건에서 350-750 °C 사이의 소성온도를 비교하였을 경우, 500 °C에서 가장 높은 FAME 함량을 나타내었다.

[89] **(2) 황산용액 농도에 따른 영향 비교**

[90] 고체 산 촉매 제조를 위하여 제올라이트 지지체를 550 °C에서 5 시간 동안 소성하여 준비하였다. 촉매 1 g당 증류수에 용해된 황산(H_2SO_4)용액 40 mL를 사용하여 교반 후 진공필터를 이용하여 촉매를 회수하고 증류수로 추가 세척하였다. 105 °C 오븐에서 충분히 건조시킨 후 500 °C에서 5 시간 소성하여 $H_2SO_4/HZSM-5$ 촉매를 제조하였다. 사용된 황산용액의 농도는 0, 0.1, 0.5, 1, 3, 5 mol/L로 하였다.

[91] 올레인산(오일)에 대하여 오일:메탄올=1:1(w/w) 조건에서 제조된 고체 산 촉매 (오일:촉매=1:0.1(w/w))를 이용하여 에스테르화 반응을 진행하였다. Batch 반응기에서 120 °C에서 1시간 반응시켰다. 바이오디젤 층을 분리하고, 회수된 바이오디젤의 전환율은 지방산메틸에스테르(fatty acid methyl ester, FAME) 표준분석법 (EN 14103)에 따라 Agilent 7890 가스 크로마토그래프로 분석하였다.

[92] 그 결과 도 2를 참고하면, 소성온도 500 °C 인 조건에서 0-5 mol/L 사이의 황산용액 농도를 비교하였을 경우, 황산용액의 농도가 1 mol/L보다 높은 경우 (1, 3, 5 mol/L) 높은 FAME 함량을 나타내었다.

[93]

[94] **실시예 2: 고체 염기 촉매의 제조**

[95] **(1) 소성 온도에 따른 영향 비교**

[96] 고체 염기 촉매 제조를 위하여 제올라이트 지지체를 550 °C에서 5 시간 동안 소성하여 준비하였다. 촉매 1 g당 증류수에 용해된 아세트산나트륨(CH_3COONa)용액 40 mL를 사용하여 교반 후 증발기를 이용하여 증류수를 제거하였다. 105 °C 오븐에서 충분히 건조시킨 후 350, 450, 550, 650, 750 °C에서 5 시간 소성하여 $Na/HZSM-5$ 촉매를 제조하였다. 나트륨 담지량은 제올라이트 대비 6 wt%로 하였다.

[97] 대두유(오일)에 대하여 오일:메탄올=1:1(w/w) 조건에서 제조된 고체 염기 촉매 (오일:촉매=1:0.1(w/w))를 이용하여 전이에스테르화 반응을 진행하였다. Batch 반응기에서 120도에서 1시간 반응시켰다. 바이오디젤 층을 분리하고, 회수된 바이오디젤의 전환율은 지방산메틸에스테르(fatty acid methyl ester, FAME) 표준분석법 (EN 14103)에 따라 Agilent 7890 가스 크로마토그래프로 분석하였다.

[98] 그 결과 도 3을 참고하면, 나트륨 담지량이 6 wt%인 조건에서 350-750 °C 사이의 소성온도를 비교하였을 경우, 350, 450 °C에서 가장 높은 FAME 함량을 나타내었다.

[99]

[100] **(2) 아세트산나트륨용액 농도에 따른 영향 비교**

[101] 고체 염기 촉매 제조를 위하여 제올라이트 지지체를 550 °C에서 5 시간 동안 소성하여 준비하였다. 촉매 1 g당 증류수에 용해된 아세트산나트륨(CH_3COONa)용액 40 mL를 사용하여 교반 후 증발기를 이용하여 증류수를 제거하였다. 105 °C 오븐에서 충분히 건조시킨 후 350 °C에서 5 시간 소성하여

Na/HZSM-5 촉매를 제조하였다. 나트륨 담지량은 제올라이트 대비 0.5, 2, 4, 6, 8 wt%로 하였다.

[102] 대두유(오일)에 대하여 오일:메탄올=1:1(w/w) 조건에서 제조된 고체 염기 촉매 (오일:촉매=1:0.1(w/w))를 이용하여 전이에스테르화 반응을 진행하였다. Batch 반응기에서 120 °C에서 1 시간 반응시켰다. 바이오디젤 층을 분리하고, 회수된 바이오디젤의 전환율은 지방산메틸에스테르(fatty acid methyl ester, FAME) 표준분석법 (EN 14103)에 따라 Agilent 7890 가스 크로마토그래프로 분석하였다.

[103] 그 결과 도 4를 참고하면, 소성온도 350 °C인 조건에서 0.5-8 wt% 사이의 나트륨 담지량을 비교하였을 경우, 나트륨 담지량이 6 wt%보다 높은 경우 (6, 8 wt%) 높은 FAME 함량을 나타내었다.

[104]

[105] 실시예 3: 오일에 대한 바이오디젤 전환 촉매 활성 테스트를 위한 고체 산 촉매, 고체 염기 촉매, 고산가 오일 및 미세조류 오일 제조

[106] (1) 고체 산 촉매 제조

[107] 고체 산 촉매 제조를 위하여 제올라이트 지지체를 550 °C에서 5 시간 동안 소성하여 준비하였다. 촉매 1 g당 증류수에 용해된 황산(H_2SO_4)용액 40 mL를 사용하여 교반 후 증발기를 이용하여 증류수를 제거하였다. 105 °C 오븐에서 충분히 건조시킨 후 500 °C에서 5 시간 소성하여 H_2SO_4 /HZSM-5 촉매를 제조하였다. 황산 담지량은 제올라이트 대비 6 wt%로 하였다.

[108] (2)고체 염기 촉매 제조

[109] 고체 염기 촉매 제조를 위하여 제올라이트 지지체를 550 °C에서 5 시간 동안 소성하여 준비하였다. 촉매 1 g당 증류수에 용해된 아세트산나트륨(CH_3COONa)용액 40 mL를 사용하여 교반 후 증발기를 이용하여 증류수를 제거하였다. 105 °C 오븐에서 충분히 건조시킨 후 350 °C에서 5 시간 소성하여 Na/HZSM-5 촉매를 제조하였다. 나트륨 담지량은 제올라이트 대비 6 wt%로 하였다.

[110] (3) 고산가 오일 제조

[111] 트리글리세리드로 구성된 대두유와 유리지방산으로 구성된 올레인산을 혼합하여 고산가 오일을 제조하였다. 대두유:올레인산=9:1(w/w)로 혼합한 산가 20 mg KOH/g인 고산가 오일 (HAVO-9, high acid-value oil, 9:1)과 대두유:올레인산=8:2(w/w)로 혼합한 산가 40 mg KOH/g인 고산가 오일 (HAVO-8, high acid-value oil, 8:2)을 대두유와 올레인산의 교반을 통하여 제조하였다.

[112] (4) 미세조류 오일 제조

[113] 미세조류의 오일 함량이 19.5%이고, 오일 내 오메가-3 지방산이 35% 이상 함유된 200g/L 습식 *Nannochloropsis oceanica*를 이용하여 헥산:메탄올=7:3(v/v)의 용매를 사용하여 오일을 추출하였다. 1000 rpm에서 6 시간 동안 충분히 교반한 뒤 오일을 포함하는 용매층을 회수하고 감압증발을 통하여 용매를 휘발시키고

남아있는 오일 (MAO, microalgal oil)을 회수하였다.

[114] **(5) KOH 미세조류 오일 제조**

[115] 미세조류의 오일 함량이 19.5%이고, 오일 내 오메가-3 지방산이 35% 이상 함유된 200g/L 습식 *Nannochloropsis oceanica*를 이용하여 헥산:메탄올=7:3(v/v) 용매에 추가적으로 수산화칼륨(KOH)을 미세조류 대비 10% 첨가하여 오일을 추출하였다. 1000 rpm에서 6 시간 동안 충분히 교반한 뒤 오일을 포함하는 용매층을 회수하고 감압증발을 통하여 용매를 휘발시키고 남아있는 오일 (KOH MAO)을 회수하였다.

[116] **(6) KOH-H₂SO₄ 미세조류 오일 제조**

[117] 미세조류의 오일 함량이 19.5%이고, 오일 내 오메가-3 지방산이 35% 이상 함유된 200g/L 습식 *Nannochloropsis oceanica*를 이용하여 헥산:메탄올=7:3(v/v) 용매에 추가적으로 수산화칼륨(KOH)을 미세조류 대비 10% 첨가하여 반응시킨 후 황산(H₂SO₄)을 추가적으로 첨가하여 오일을 추출하였다. 1000 rpm에서 6 시간 동안 충분히 교반한 뒤 오일을 포함하는 용매층을 회수하고 감압증발을 통하여 용매를 휘발시키고 남아있는 오일 (KOH-H₂SO₄ MAO)을 회수하였다.

[118]

[119] 실시예 4: 대두유, 올레인산, 고산가 오일에 대한 바이오디젤 전환 촉매 활성 테스트

[120] 대두유(오일)에 대하여 오일:메탄올=1:1(w/w) 조건에서 제조된 고체 염기 촉매 (오일:촉매=1:0.1(w/w))를 이용하여 전이에스테르화 반응을 진행하였다.

[121] 올레인산(오일)에 대하여 오일:메탄올=1:1(w/w) 조건에서 제조된 고체 산 촉매 (오일:촉매=1:0.1(w/w))를 이용하여 에스테르화 반응을 진행하였다.

[122] 고산가 오일에 대하여 1단계로 오일:메탄올=1:1(w/w) 조건에서 제조된 고체 산 촉매 (오일:촉매=1:0.1(w/w))를 이용하여 에스테르화 반응을 진행하고, 생성물을 회수하여 2단계로 오일:메탄올=1:1(w/w) 조건에서 제조된 고체 염기 촉매 (오일:촉매=1:0.1(w/w))를 이용하여 전이에스테르화 반응을 진행하였다.

[123] 모든 반응은 batch 반응기에서 120 °C에서 1 시간 반응시켰다. 바이오디젤 층을 분리하고, 회수된 바이오디젤의 전환율은 지방산메틸에스테르(fatty acid methyl ester, FAME) 표준분석법 (EN 14103)에 따라 Agilent 7890 가스 크로마토그래프로 분석하였다.

[124] 그 결과 하기 표 2를 참고하면, 트리글리세리드로 구성되어 있는 대두유에 대하여 Na/HZSM-5를 사용한 경우 94.07%의 높은 FAME 함량을 나타내었다. 유리지방산으로 구성되어 있는 올레인산에 대하여 H₂SO₄/HZSM-5를 사용한 경우 84.88%의 높은 FAME 함량을 나타내었다. 트리글리세리드와 유리지방산이 혼합되어 있는 고산가 오일 (HAVO-9)에 대하여 Na/HZSM-5 + H₂SO₄/HZSM-5 및 Na/HZSM-5 촉매에서는 매우 낮은 FAME 함량을 나타내었다.

[125] 고산가 오일 (HAVO-9)에 대하여 2단계 공정을 적용한 결과 Na/HZSM-5만 사용한 경우 (3.00%)보다 FMAE 함량이 90.66% 더 증가하였으며, H₂SO₄

/HZSM-5만 사용한 경우 (12.02%) 보다 FAME 함량이 81.64% 더 증가하였다. 고산가 오일 (HAVO-8)에 대하여 2단계 공정을 적용한 결과 H_2SO_4 /HZSM-5만 사용한 경우 (20.55%) 보다 FAME 함량이 70.73% 더 증가하였다.

[126] [표2]

오일	1단계		2단계	
	촉매	FAME 함량 (%)	촉매	FAME 함량 (%)
대두유	Na/HZSM-5	94.07	-	-
올레인산	H_2SO_4 /HZSM-5	84.88	-	-
고산가 오일 HAVO-9	Na/HZSM-5+ H_2SO_4 /HZSM-5	1.96	-	-
	Na/HZSM-5	3.00	-	-
	H_2SO_4 /HZSM-5	12.02	Na/HZSM-5	93.66
고산가 오일 HAVO-8	H_2SO_4 /HZSM-5	20.55	Na/HZSM-5	91.28

[127] 실시예 5: 미세조류 오일에 대한 바이오디젤 전환 촉매 활성 테스트

[128] 미세조류 오일에 대하여 오일:메탄올=1:1(w/w) 조건에서 제조된 고체 염기 촉매 (오일:촉매=1:0.1(w/w))를 이용하여 전이에스테르화 반응을 진행하였다.

[129] 또는 미세조류 오일에 대하여 오일:메탄올=1:1(w/w) 조건에서 제조된 고체 산 촉매 (오일:촉매=1:0.1(w/w))를 이용하여 에스테르화 반응을 진행하였다.

[130] 추가적으로 미세조류 오일에 대하여 1단계로 오일:메탄올=1:1(w/w) 조건에서 제조된 고체 산 촉매 (오일:촉매=1:0.1(w/w))를 이용하여 에스테르화 반응을 진행하고, 생성물을 회수하여 2단계로 오일:메탄올=1:1(w/w) 조건에서 제조된 고체 염기 촉매 (오일:촉매=1:0.1(w/w))를 이용하여 전이에스테르화 반응을 진행하였다. 모든 반응은 batch 반응기에서 120 °C에서 1 시간 반응시켰다. 바이오디젤 층을 분리하고, 회수된 바이오디젤의 전환율은 지방산메틸에스테르(fatty acid methyl ester, FAME) 표준분석법 (EN 14103)에 따라 Agilent 7890 가스 크로마토그래프로 분석하였다.

[131] 그 결과 하기 표 3을 참고하면, 미세조류 오일 (MAO)에 대하여 Na/HZSM-5를 사용한 경우 27.82%, H_2SO_4 /HZSM-5를 사용한 경우 2.74%의 낮은 FAME 함량을 나타내었다. 미세조류 오일이 포함하고 있는 다른 불순물에 의하여 반응이 저해되었기 때문이다.

- [132] 엽록소가 제거된 미세조류 오일 (KOH MAO)에 대하여 2단계 공정을 적용한 결과 Na/HZSM-5만 사용한 경우 (84.17%)보다 FMAE 함량이 4.24% 더 증가하였으며, H₂SO₄/HZSM-5만 사용한 경우 (83.21%) 보다 FAME 함량이 5.20% 더 증가하였다.
- [133] 엽록소가 제거된 미세조류 오일 (KOH- H₂SO₄ MAO)에 대하여 2단계 공정을 적용한 결과 H₂SO₄/HZSM-5만 사용한 경우 (57.65%) 보다 FAME 함량이 15.32% 더 증가하는 결과를 나타내었다.

[134]

[135] [표3]

오일	1단계		2단계	
	촉매	FAME 함량 (%)	촉매	FAME 함량 (%)
MAO	Na/HZSM-5	27.82	-	-
	H ₂ SO ₄ /HZSM-5	2.74	-	-
KOH MAO	Na/HZSM-5	84.17	-	-
	H ₂ SO ₄ /HZSM-5	83.21	Na/HZSM-5	88.41
KOH- H ₂ SO ₄ MAO	H ₂ SO ₄ /HZSM-5	57.65	Na/HZSM-5	72.97

- [136] 상술한 실시예에 설명된 특징, 구조, 효과 등은 본 발명의 적어도 하나의 실시예에 포함되며, 반드시 하나의 실시예에만 한정되는 것은 아니다. 나아가, 각 실시예에서 예시된 특징, 구조, 효과 등은 실시예들이 속하는 분야의 통상의 지식을 가지는 자에 의하여 다른 실시예들에 대해서도 조합 또는 변형되어 실시 가능하다. 따라서 이러한 조합과 변형에 관계된 내용들은 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.
- [137] 또한, 이상에서 실시예들을 중심으로 설명하였으나 이는 단지 예시일 뿐 본 발명을 한정하는 것이 아니며, 본 발명이 속하는 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 본 실시예의 본질적인 특성을 벗어나지 않는 범위에서 이상에 예시되지 않은 여러 가지의 변형과 응용이 가능함을 알 수 있을 것이다. 예를 들어, 실시예들에 구체적으로 나타난 각 구성 요소는 변형하여 실시할 수 있는 것이다. 그리고 이러한 변형과 응용에 관계된 차이점들은 첨부한 청구 범위에서 규정하는 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

산업상 이용가능성

- [138] 본 발명에 따른 바이오디젤 제조용 고체 산 촉매, 바이오디젤 제조용 고체 염기

촉매, 이들의 제조 방법, 및 이들을 이용한 바이오디젤의 제조 방법은 미세조류로부터 고체 산 촉매 및 고체 염기 촉매를 이용한 2 단계 공정을 통하여 전환율이 높은 바이오디젤을 제조할 수 있고, 바이오디젤의 보급에 기여할 수 있다.

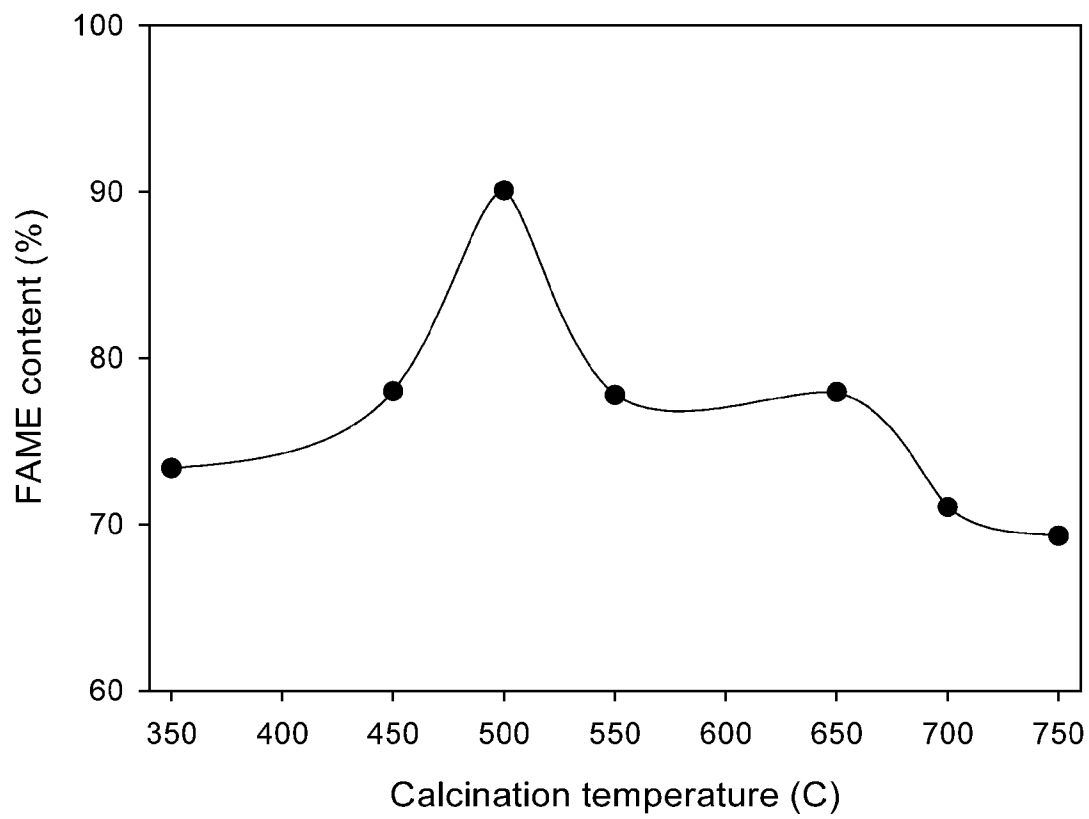
청구범위

- [청구항 1] 제올라이트; 및
상기 제올라이트에 담지된 산성 물질을 포함하는 바이오디젤 제조용 고체 산 촉매.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 산성 물질은, 황산, 질산, 염산, 인산, 및 초산으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 바이오디젤 제조용 고체 산 촉매.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 산성 물질의 담지량은 고체 산 촉매 대비 2 wt% 내지 10 wt%인 것을 특징으로 하는 바이오디젤 제조용 고체 산 촉매.
- [청구항 4] 제올라이트; 및
상기 제올라이트에 담지된 염기성 물질을 포함하는 바이오디젤 제조용 고체 염기 촉매.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
상기 염기성 물질은, 아세트산나트륨, 수산화나트륨, 수산화칼륨 및 수산화리튬으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 바이오디젤 제조용 고체 염기 촉매.
- [청구항 6] 제4항에 있어서,
상기 염기성 물질의 담지량은 고체 염기 촉매 대비 2 wt% 내지 10 wt%인 것을 특징으로 하는 바이오디젤 제조용 고체 염기 촉매.
- [청구항 7] 제올라이트 지지체를 소성하는 단계;
상기 제올라이트 지지체를 산성 용액을 이용하여 교반 후 회수하는 단계; 및
상기 제올라이트 지지체를 450 °C 내지 650 °C의 온도에서 소성하는 단계를 포함하는 바이오디젤 제조용 고체 산 촉매의 제조 방법.
- [청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 산성 용액의 농도는 0.2 mol/L 내지 6 mol/L인 것을 특징으로 하는 바이오디젤 제조용 고체 산 촉매의 제조 방법.
- [청구항 9] 제올라이트 지지체를 소성하는 단계;
상기 제올라이트 지지체를 염기성 용액을 이용하여 교반 후 회수하는 단계; 및
상기 제올라이트 지지체를 300 °C 내지 600 °C의 온도에서 소성하는 단계를 포함하는 바이오디젤 제조용 고체 염기 촉매의 제조 방법.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 염기성 용액은 알칼리 금속을 포함하고,
상기 알칼리 금속의 담지량은 제올라이트 대비 5 wt% 내지 9 wt%인 것을

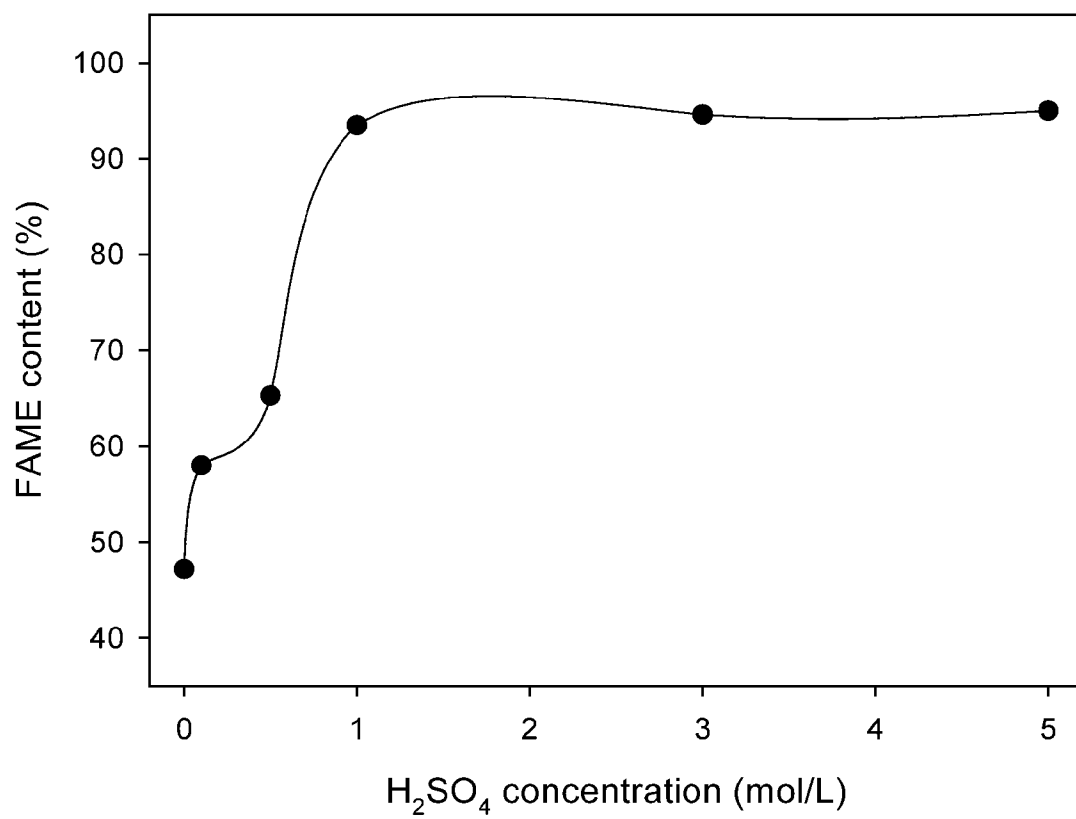
- 특징으로 하는 바이오디젤 제조용 고체 염기 촉매의 제조 방법.
- [청구항 11] 고산가 오일 및 미세조류 오일 중 적어도 어느 하나의 오일을 준비하는 단계;
상기 오일을 고체 산 촉매 하에서 반응시켜 1차 생성물을 수득하는 단계;
및
상기 1차 생성물을 고체 염기 촉매 하에서 반응시켜 2차 생성물을 수득하는 단계를 포함하는 바이오디젤의 제조 방법.
- [청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 고체 산 촉매는,
제올라이트; 및
상기 제올라이트에 담지된 산성 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 바이오디젤의 제조 방법.
- [청구항 13] 제11항에 있어서,
상기 고체 염기 촉매는,
제올라이트; 및
상기 제올라이트에 담지된 염기성 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 바이오디젤의 제조 방법.
- [청구항 14] 제11항에 있어서,
상기 미세조류 오일은,
미세조류로부터 용매 추출법, 황산-열수 추출법, 염기-용매 추출법, 산-염기-용매 추출법 중에서 선택된 하나의 방법으로 추출되는 것을 특징으로 하는 바이오디젤의 제조 방법.
- [청구항 15] 제11항에 있어서,
상기 미세조류 오일은,
헥산 및 메탄올을 포함하는 용매에 수산화칼륨 및 황산 중 적어도 어느 하나를 반응시켜 추출하는 것을 특징으로 하는 바이오디젤의 제조 방법.
- [청구항 16] 제15항에 있어서,
상기 미세조류는, 나노클로롭시스속 (*Nannochloropsis oceanica*)인 것을 특징으로 하는 바이오디젤의 제조 방법.
- [청구항 17] 제11항에 있어서,
상기 1차 생성물을 수득하는 단계는, 상기 오일을 알코올과 반응시키는 것을 특징으로 하고,
오일 : 알코올의 질량비는 1 : 0.1 내지 1 : 1 이고,
오일 : 고체 산 촉매의 질량비는 1 : 0.05 내지 1 : 0.2 이고,
반응온도는 100 °C 내지 150 °C, 반응시간은 1 내지 6 시간인 것을 특징으로 하는 바이오디젤의 제조 방법.
- [청구항 18] 제11항에 있어서,
상기 2차 생성물을 수득하는 단계는, 상기 1차 생성물을 알코올과

반응시키는 것을 특징으로 하고,
1차 생성물 : 알코올의 질량비는 1 : 0.1 내지 1 : 1 이고,
1차 생성물 : 고체 염기 촉매의 질량비는 1 : 0.05 내지 1 : 0.2 이고,
반응온도는 80 °C 내지 120 °C, 반응시간은 1 내지 6 시간인 것을 특징으로
하는 바이오디젤의 제조 방법.

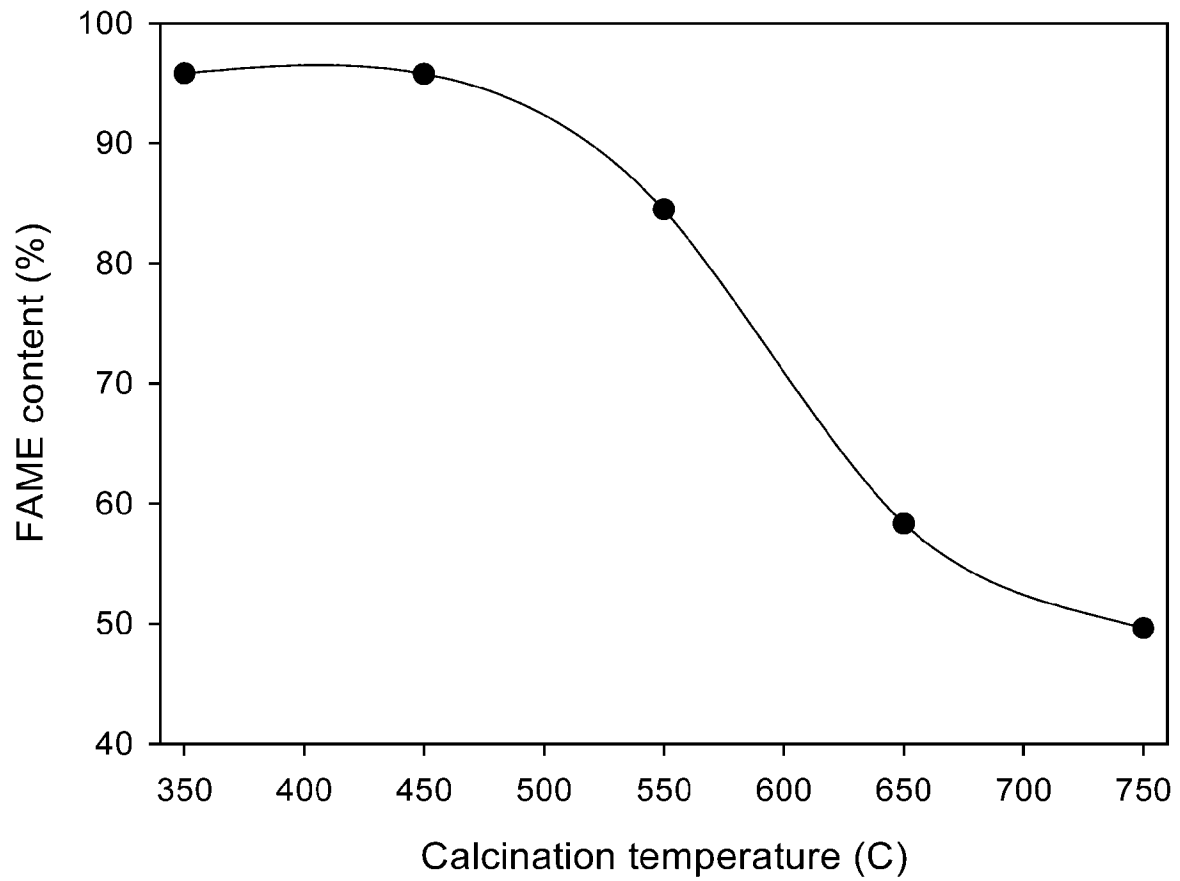
[도1]



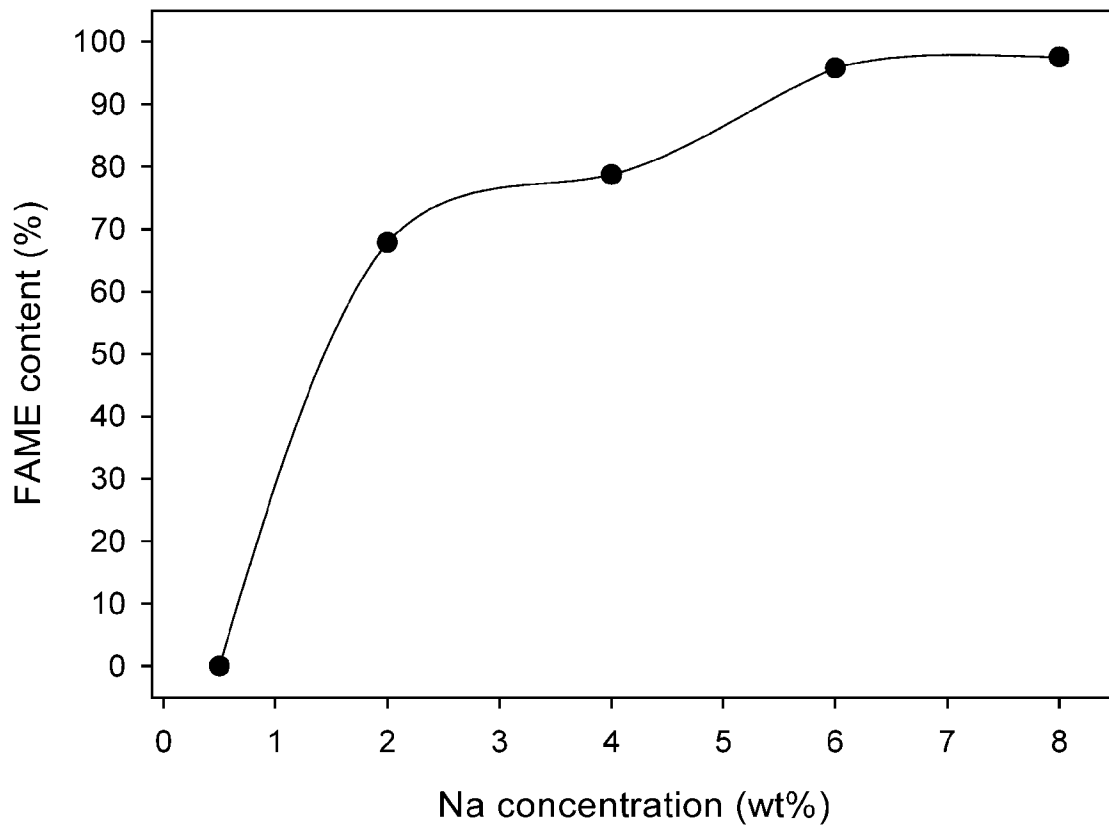
[도2]



[도3]



[도4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/004851

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01J 37/02(2006.01)i; B01J 37/08(2006.01)i; B01J 29/70(2006.01)i; C10G 3/00(2006.01)i; C10L 1/02(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 37/02(2006.01); B01J 29/06(2006.01); B01J 31/02(2006.01); B01J 31/04(2006.01); B01J 37/08(2006.01); C07C 2/70(2006.01); C10G 3/00(2006.01); C11B 1/10(2006.01); C12P 7/00(2006.01); C12P 7/24(2006.01) 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: 바이오디젤(biodiesel), 고체산촉매(solid acid catalyst), 고체염기촉매(solid alkali catalyst)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2014-0019615 A (INHA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) 17 February 2014 (2014-02-17) See claims 1-12; and paragraphs [0014]-[0026].	1-3,7-8,11-18
A		4-6,9-10
Y	JP 4326265 B2 (SHOWA DENKO KK) 02 September 2009 (2009-09-02) See claims 1 and 6-9.	1-3,7-8,12
X	KR 10-2011-0074317 A (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 30 June 2011 (2011-06-30) See claims 1-5; and examples 1-2.	4-6,9-10
Y		13
Y	KR 10-2012-0078266 A (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 10 July 2012 (2012-07-10) See claims 1 and 7-8; and paragraphs [0017]-[0018].	11-18
☒ 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 10 March 2022		Date of mailing of the international search report 10 March 2022
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/004851

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2016-0109453 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 21 September 2016 (2016-09-21) See claims 1 and 8; and paragraph [0057].	14-16
PX	PARK, J.-Y. Extraction of microalgal oil from <i>Nannochloropsis oceanica</i> by potassium hydroxide-assisted solvent extraction for heterogeneous transesterification. Renewable Energy. 11 October 2020, vol. 162, pp . 2056-2065. See entire document. * This document is a known document declaring exceptions to lack of novelty by the applicant.	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/004851

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2014-0019615	A	17 February 2014	KR	10-1411952	B1	26 June 2014
JP	4326265	B2	02 September 2009	JP	2004-337819	A	02 December 2004
KR	10-2011-0074317	A	30 June 2011	KR	10-1107719	B1	19 January 2012
KR	10-2012-0078266	A	10 July 2012	KR	10-1227303	B1	29 January 2013
KR	10-2016-0109453	A	21 September 2016	KR	10-1778257	B1	13 September 2017
				WO	2016-143988	A1	15 September 2016

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) B01J 37/02(2006.01)i; B01J 37/08(2006.01)i; B01J 29/70(2006.01)i; C10G 3/00(2006.01)i; C10L 1/02(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) B01J 37/02(2006.01); B01J 29/06(2006.01); B01J 31/02(2006.01); B01J 31/04(2006.01); B01J 37/08(2006.01); C07C 2/70(2006.01); C10G 3/00(2006.01); C11B 1/10(2006.01); C12P 7/00(2006.01); C12P 7/24(2006.01) 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: 바이오디젤(biodiesel), 고체산촉매(solid acid catalyst), 고체염기촉매(solid alkali catalyst)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2014-0019615 A (인하대학교 산학협력단) 2014.02.17 청구항 1-12; 단락 [0014]-[0026]	1-3,7-8,11-18
A		4-6,9-10
Y	JP 4326265 B2 (SHOWA DENKO KK) 2009.09.02 청구항 1, 6-9	1-3,7-8,12
X	KR 10-2011-0074317 A (한국생산기술연구원) 2011.06.30 청구항 1-5; 실시예 1-2	4-6,9-10
Y		13
Y	KR 10-2012-0078266 A (한국에너지기술연구원) 2012.07.10 청구항 1, 7-8; 단락 [0017]-[0018]	11-18
Y	KR 10-2016-0109453 A (한국과학기술원) 2016.09.21 청구항 1, 8; 단락 [0057]	14-16
☒ 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 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 2022년03월10일(10.03.2022)		국제조사보고서 발송일 2022년03월10일(10.03.2022)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
PX	PARK, J.-Y., "Extraction of microalgal oil from Nannochloropsis oceanica by potassium hydroxide-assisted solvent extraction for heterogeneous transesterification", Renewable Energy, 2020.10.11, 제162권, 페이지 2056-2065 전체 문헌 ※ 위 문헌은 출원인이 신규성 상실의 예외로서 선언한 공지문헌임.	1-18

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0019615 A	2014/02/17	KR 10-1411952 B1	2014/06/26
JP 4326265 B2	2009/09/02	JP 2004-337819 A	2004/12/02
KR 10-2011-0074317 A	2011/06/30	KR 10-1107719 B1	2012/01/19
KR 10-2012-0078266 A	2012/07/10	KR 10-1227303 B1	2013/01/29
KR 10-2016-0109453 A	2016/09/21	KR 10-1778257 B1	2017/09/13
		WO 2016-143988 A1	2016/09/15