



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0006610

(43) 공개일자 2015년01월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 21/18 (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)

C10L 1/32 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0080195

(22) 출원일자 2013년07월09일

심사청구일자 2013년07월09일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)

(72) 발명자

이철균

서울 서초구 신반포로 270, 104동 801호 (반포동, 반포자이)

성동호

서울 영등포구 양평로30길 51, 102동 1605호 (양평동6가, 한솔아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

한윤호, 양기혁, 이인행, 김남식

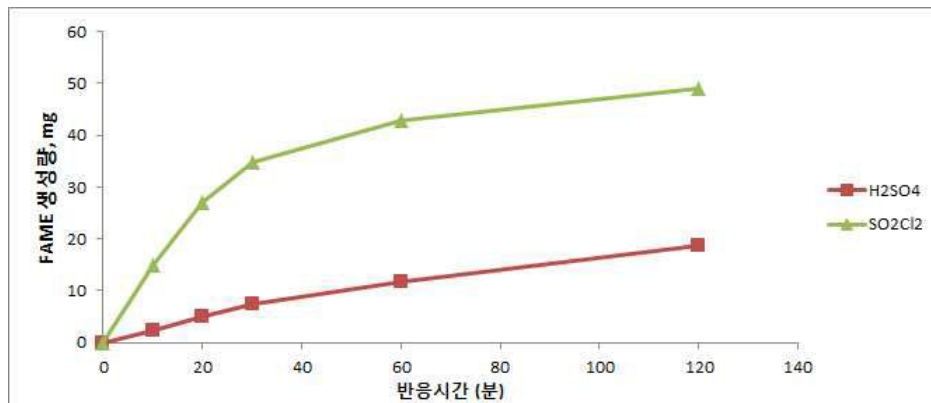
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 바이오디젤 제조용 고체 산성촉매의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 바이오디젤제조에 유용한 산성고체촉매를 제조함에 있어서, 탈지 미세조류 유래의 바이오숯(biochar)에 설퍼릴 할로겐 화합물을 첨가하고 소성된, 바이오디젤 제조용 고체 산성촉매의 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

임상민

인천 부평구 부흥로 246, 21동 1103호 (부평동, 동아2단지아파트)

류영진

인천 남구 인하로120번길 19-1, 2층 (용현동)

이슬기

경기 시흥시 뱀내장터로25번길 20, 2층 (대야동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 46564-1

부처명 해양수산부

연구관리전문기관 한국해양과학기술진흥원

연구사업명 해양바이오에너지생산기술개발사업

연구과제명 미세조류유래 바이오디젤 생산기술개발

기 여 율 97/100

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2012.09.01 ~ 2013.07.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 47402-1

부처명 해양수산부

연구관리전문기관 한국해양과학기술진흥원

연구사업명 해양에너지 특성화 대학원 지원사업

연구과제명 해양에너지 특성화 대학원 지원사업

기 여 율 3/100

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2013.03.01 ~ 2014.02.28

특허청구의 범위

청구항 1

탈지 미세조류 유래의 바이오숯(biochar)에 설퍼릴 할로젠 화합물(sulfuryl halide)를 첨가하고 소성된, 바이오디젤 제조용 고체 산성촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 미세조류는 두날리엘라(*Dunallieila*), 클라미도모나스(*Chlamydomonas*), 쉼네데무스(*Scenedesmus*), 클로렐라(*Chlorella*), 유글레나(*Euglena*), 테트라셀미스(*Tetraselmis*), 보트리오크커스(*Botryococcus*), 난노클로롭시스(*Nannochloropsis*), 코코믹사(*Coccomyxa*), 페오닥티룸(*Phaeodactylum*), 시조키티리움(*Schizochytrium*) 및 아르스로피라(*Arthrospira*)로 구성된 군으로부터 선택되는 속에 속하는 미세조류인, 바이오디젤 제조용 고체 산성촉매.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 미세조류는 두날리엘라 아시도필리아(*D. acidophila*), 두날리엘라 바르다윌(*D. bardawil*), 두날리엘라 바이오쿠라타(*D. bioculata*), 두날리엘라 라테랄리스(*D. lateralis*), 두날리엘라 마리티마(*D. maritima*), 두날리엘라 미누타(*D. minuta*), 두날리엘라 파바(*D. parva*), 두날리엘라 페어세이(*D. peircei*), 두날리엘라 폴리모파(*D. polymorpha*), 두날리엘라 프리모렉타(*D. primolecta*), 두날리엘라 슈도살리나(*D. pseudosalina*), 두날리엘라 쿼토렉타(*D. quartolecta*), 두날리엘라 살리나 테오도르(*D. salina Teodor.*), 두날리엘라 테티오렉타(*D. tertiolecta*), 두날리엘라 살리나(*D. salina*) 또는 두날리엘라 비리디스(*D. viridis*)인, 바이오디젤 제조용 고체 산성촉매.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 설퍼릴 할로젠 화합물은 염화 설퍼릴(sulfuryl chloride) 또는 불화 설퍼릴(sulfuryl fluoride)인, 바이오디젤 제조용 고체 산성촉매.

청구항 5

(a) 탈지 미세조류를 소성하여, 바이오숯(biochar)을 제조하는 단계; 및

(b) 상기 제조된 미세조류 유래의 바이오숯에 설퍼릴 할로젠 화합물(sulfuryl halide)을 첨가하고 소성하는 단계를 포함하는, 바이오디젤 제조용 고체 산성촉매의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 단계 (a)의 소성은, 250 ~ 600℃에서 1초 ~ 5시간 동안 수행되는, 바이오디젤 제조용 고체 산성촉매의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 단계 (b)의 설퍼릴 할로젠 화합물은 바이오숯 1 중량부를 기준으로 1~50 중량부를 첨가되는, 바이오디젤 제조용 고체 산성촉매의 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 단계 (b)의 소성은 20~100℃에서 0.5~20시간 동안 수행되는, 바이오디젤 제조용 고체 산성촉매의 제조방법.

청구항 9

제5항에 있어서,

상기 설퍼릴 할로젠 화합물은 염화 설퍼릴 또는 불화 설퍼릴인, 바이오디젤 제조용 고체 산성촉매의 제조방법.

청구항 10

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 바이오디젤 제조용 고체 산성촉매의 존재 하에, 유지, 유지로부터 유도된 지방산 또는 이들의 혼합물을 알코올과 트랜스에스테르화(trans-esterification) 또는 에스테르화(esterification)반응시키는 공정을 포함하는 바이오디젤의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 유지는 대두유, 유채유, 옥수수유, 평지유, 해바라기유, 피마자유, 팜유, 아마인유, 양귀비유, 호두유, 땅콩유, 면실유, 미강유, 동백유, 올리브유, 우지(牛脂), 돈지(豚脂), 양지(羊脂), 어유(魚油), 경유(鯨油), 미세조류유 및 이들에서 유도된 지방산으로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상인, 바이오디젤의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 바이오디젤 제조에 유용한 신규 고체촉매 및 이의 제조방법과 이를 이용한 바이오디젤의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 지속가능한 신재생에너지인 바이오디젤은 화석연료의 사용에 따른 환경오염의 해소와 에너지고갈 문제를 해결할 수 있는 청정에너지이다. 바이오디젤은 지방산의 알킬에스터(alkyl ester)로서 석유디젤과 유사한 동점도를 가지고 있어서 기존 디젤엔진에 적용성이 우수한 액체연료이다. 통상적으로 트리글리세리드(triglyceride) 자체를 직접 디젤엔진에 사용 시 엔진에 잔류물을 침착시켜서 엔진성능을 저하시킨다. 이에 따라, 트리글리세리드를 저급알콜 특히 가격이 저렴한 메탄올과 글리세리드를 치환한 지방산의 메틸에스터로 만든 바이오 디젤을 청정에너지로서 널리 사용하고 있다.

[0003] 바이오 디젤로의 에스터 전환반응(transesterification)에는 촉매가 필요하며 알칼리촉매와 산촉매가 널리 사용된다. 현재 공업적으로 수산화나트륨, 수산화칼륨, 나트륨메톡사이드와 같은 알칼리촉매와 황산과 같은 산촉매가 널리 사용된다. 그러나 상기 촉매들은 모두 반응액인 기질과 메탄올 중에 용해되어 반응하는 균질화(homogeneous) 촉매로서 반응이 종료 후에도 반응액 중에 녹은 상태로 남아 있어서 회수가 어려워 일단 사용 후에는 폐기하고 있다. 성질도 강알칼리성 또는 강산성을 띄어, 중화하여 폐기하여야 하며, 중화 시 생성되는 다량의 무기염도 환경에 악영향을 미친다. 또한, 반응 촉매를 일회사용하고 폐기하므로 촉매의 생산 비용과 중화제의 비용이 발생하므로 바이오디젤의 경제적인 제조를 위하여 반복적으로 재사용이 가능한 바이오디젤 제조용 촉매의 개발이 필요하다. 한편 반응액에 녹지 않는 비균질화(heterogeneous) 촉매, 즉 고체촉매를 바이오디젤 제조에 사용할 경우 반응액과 촉매의 분리가 용이하고 불순물로 작용했던 촉매가 쉽게 제거되므로 바이오디젤의 정제가 용이해지며 촉매비용이 절감되어 제조원가를 줄일 수 있는 장점이 있다.

[0004] 지금까지 바이오디젤 제조 원료로 대두유, 팜유 및 유채유 등 식용유가 주로 사용되고 있으나, 식량기근 문제를 일으킬 수 있다. 따라서 식량자원과 경합하지 않으며 보다 많은 기름을 생산할 수 있는 자원개발에 많은 관심을 보이고 있다. 그 중에 광합성하는 미생물인 미세조류는 지질생산성이 우수하여 바이오디젤 생산용 지질 생산원으로 많은 연구가 진행되고 있으며, 미세조류로부터 바이오디젤을 경제적으로 생산하기 위해서는 지질뿐 아니라 지질을 추출하고 남은 탈지 미세조류 세포막의 경제적인 활용도 주요한 과제이다.

[0005] 바이오디젤 제조에 유용한 촉매개발을 위해 많은 연구자들이 고체촉매의 개발 연구를 하였으며 마사카즈 토다

등(Toda M., *et al.*, *Nature*, 438(7065):178, 2005)은 포도당 또는 설탕을 탄화시키고 황산화하여 바이오디젤 제조에 사용하는 고체촉매를 만들었으며, 아미르 메디 데코다 등(Amir Mehdi Dehkhoda, *et al.*, *Applied Catalysis A: General*, 382(2):197-204, 2010)은 열분해하여 생산된 경질 목재 숯을 원료로 황산화하여 고체촉매를 제조하였다. 그러나 포도당과 설탕은 중요한 식량자원이라는 점에서 경질목재의 숯은 주요 연료자원이라는 점에서 촉매 제조 원료로 사용하기에는 아쉬움이 있는 원료들이다. 도라 에 로페지 등(Dora E. Lopez, *et al.*, *Journal of Catalysis*, 245(2):381~391, 2007)은 이온교환 수지인 나피온을 촉매로 사용하였고, 안톤 A 키스 등(Anton A. Kiss, *et al.*, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 348(1-2):75-81, 2006)은 황산화 지르코니아를 바이오디젤 제조 촉매로 사용한 바 있다.

[0006] 본 연구자들은 탈지 미세조류 세포박을 사용하여 제조한 바이오디젤제조에 유용한 산성 고체촉매와 그의 제조 방법 및 그를 사용한 바이오디젤 제조방법을 개발하여 특허 출원을 한 바 있다(대한민국 특허출원 제2012-0085960호).

[0007] 그러나, 산성고체촉매는 제조된 산성고체 촉매의 바이오디젤 제조 활성이 높을수록 안정성이 높을수록 효율성이 높아지므로 보다 높은 활성을 갖는 고체촉매의 제조 방법이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 포함하여 여러 문제점들을 해결하기 위한 것으로서, 경제적이며, 촉매활성이 우수하고 보다 안정적인 바이오디젤 제조용 고체 산성촉매 및 그의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 관점에 따르면, 탈지 미세조류 유래의 바이오숯(biochar)에 설퍼릴 할로젠 화합물(sulfuryl halide)을 첨가하고 소성된, 바이오디젤 제조용 고체 산성촉매가 제공된다.

[0010] 상기 바이오디젤 제조용 고체 산성촉매에 있어서, 상기 미세조류는 두날리엘라(*Dunaliella*), 클라미도모나스(*Chlamydomonas*), 쉼네데무스(*Scenedesmus*), 클로렐라(*Chlorella*), 유글레나(*Euglena*), 테트라셀미스(*Tetraselmis*), 보트리오크커스(*Botryococcus*), 난노클로롭시스(*Nannochloropsis*), 코코믹사(*Coccomyxa*), 패오닥티룸(*Phaeodactylum*), 시조키텐트리움(*Schizochytrium*) 및 아르스로피라(*Arthrospira*)로 구성된 군으로부터 선택되는 속에 속하는 미세조류 중 하나 이상일 수 있다.

[0011] 상기 두날리엘라는 두날리엘라 아시도필리아(*D. acidophila*), 두날리엘라 바르다윌(*D. bardawil*), 두날리엘라 바이오크라타(*D. bioculata*), 두날리엘라 라테랄리스(*D. lateralis*), 두날리엘라 마리티마(*D. maritima*), 두날리엘라 미누타(*D. minuta*), 두날리엘라 파바(*D. parva*), 두날리엘라 페어세이(*D. peircei*), 두날리엘라 폴리모파(*D. polymorpha*), 두날리엘라 프리모렉타(*D. primolecta*), 두날리엘라 슈도살리나(*D. pseudosalina*), 두날리엘라 쿼토렉타(*D. quartolecta*), 두날리엘라 살리나 테오도르(*D. salina Teodor.*), 두날리엘라 테티오렉타(*D. tertiolecta*), 두날리엘라 살리나(*D. salina*) 또는 두날리엘라 비리디스(*D. viridis*)일 수 있다.

[0012] 상기 설퍼릴 할로젠 화합물은 염화 설퍼릴(sulfuryl chloride) 또는 불화 설퍼릴(sulfuryl fluoride)일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따른 바이오디젤 제조용 고체 산성촉매는 지질을 추출하고 남은 부산물인 탈지 미세조류 세포박을 원료로 제조하였기 때문에 경제적이며, 또한 제조된 고체촉매를 반복하여 사용하며 사용이 가능하므로 산업상 이용 가능성이 매우 우수하다.

[0014] 본 발명의 다른 관점에 따르면, (a) 탈지 미세조류를 소성하여, 바이오숯(biochar)을 제조하는 단계; 및 (b) 상기 제조된 미세조류 유래의 바이오숯에 설퍼릴 할로젠 화합물(sulfuryl halide)을 첨가하고 소성하는 단계를 포함하는, 바이오디젤 제조용 고체 산성촉매의 제조방법이 제공된다.

[0015] 상기 제조방법에 있어서, 상기 단계 (a)의 소성은 미세조류를 가열하여, 열분해반응을 수행하는 것을 의미하며, 250 ~ 600℃에서 1초 ~ 5시간 동안 수행될 수 있다.

[0016] 또한, 상기 단계 (b)의 설퍼릴 할로젠 화합물은 바이오숯 1 중량부를 기준으로 1~50 중량부를 첨가할 수 있으며, 상기 설퍼릴 할로젠 화합물은 염화 설퍼릴 또는 불화 설퍼릴일 수 있다.

- [0017] 상기 단계 (b)의 소성은 20~100℃에서 0.5~20시간 동안 수행할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 또 다른 관점에 따르면, 상술한 바이오디젤 제조용 고체 산성촉매의 존재 하에, 유지, 유지로부터 유도된 지방산 또는 이들의 혼합물을 알코올과 트랜스에스테르화(trans-esterification) 또는 에스테르화(esterification)반응시키는 공정을 포함하는 바이오디젤의 제조방법이 제공될 수 있다.
- [0019] 상기 유지는 대두유, 유채유, 옥수수유, 평지유, 해바라기유, 피마자유, 팜유, 아마인유, 양귀비유, 호두유, 땅콩유, 면실유, 미강유, 동백유, 올리브유, 우지(牛脂), 돈지(豚脂), 양지(羊脂), 어유(魚油), 경유(鯨油), 미세조류유 및 이들에서 유도된 지방산으로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

발명의 효과

- [0020] 상기한 바와 같이 이루어진 본 발명의 일 실시예에 따르면, 경제적이며, 촉매의 활성이 우수하여 재사용이 가능한, 바이오디젤 제조용 고체 산성촉매를 구현할 수 있다. 물론 이러한 효과에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 염화 셀퍼릴을 이용하여 제조된 산성 고체촉매를 이용시 지방산 메틸 에스터의 생성량(▲)과 황산을 이용하여 제조된 산성 고체촉매를 이용시 지방산 메틸 에스터의 생성량(■)을 비교하여 나타낸 나타낸 그래프이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 염화 셀퍼릴을 이용하여 제조된 산성 고체촉매 및 황산을 이용하여 제조된 산성 고체촉매 이용시 촉매활성을 비교하여 나타낸 그래프 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 더 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예 및 비교예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있는 것으로, 이하의 실시예 및 비교예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다.

[0023] 실시예 1: 탈지 미세조류 세포박을 사용한 바이오숯의 제조

- [0024] 미세조류인 두날리엘라 터티올렉타(*Dunaliella tertiolecta*)의 젖은 세포 500 g을 크로로포름-메탄을 혼합비 1:2의 혼합용매를 사용하여 지질을 추출하고, 남은 세포를 건조하여 탈지 두날리엘라 세포박 120 g을 수득하였으며 탈지 건조세포를 막자사발로 곱게 분쇄하였다. 그 후, 상기 탈지 건조세포 30 g을 둥근바닥 플라스크에 넣고 질소가스를 흘리면서 330℃에서 2.0시간동안 가열환류하였다. 그 후, 남은 탄화물을 메탄올로 세척하고, 40℃에서 하룻밤 건조하여 검은색의 탈지 미세조류 세포박 유래 바이오숯(biochar)을 12.4 g 수득하였다. 바이오숯의 원소분석결과 탄소 60.81%, 수소 4.69%, 산소 14.04%, 질소 11.38%, 황 0.24%이었다.

[0025] 실시예 2: 미세조류 산성 고체촉매의 제조

- [0026] 상기 실시예 1에서 수득한 탈지 미세조류 세포박 유래 바이오숯 4 g에 40 ml의 염화 셀퍼릴을 넣고 가열환류하여 68℃에서 10시간 반응시켰다. 그리고 50 ml의 메탄올을 서서히 첨가하며 교반한 다음 실온으로 냉각한 다음 여과하고 실온의 메탄올로 세척하고 건조한 후 막자사발로 분쇄하여 1.75 g의 탈지미세조류 황산화 산성고체촉매를 수득하였다. 원소분석한 결과 탄소 49.74%, 수소 3.00%, 질소 7.81%, 산소 14.53% 및 황 1.54%로 확인되었다.

[0027] 비교예 1: 황산을 이용한 미세조류 산성 고체촉매의 제조

- [0028] 상기 실시예 1에서 수득한 탈지 미세조류 세포박 유래 바이오숯 4 g에 30 ml의 98% 황산을 넣고 가열환류하여 150에서 1.5시간 반응시켰다. 반응물을 냉각 후 메탄올을 가한 다음 여과하고 고체는 다시 메탄올로 세척하며, 세척액에 산성이 없어질 때까지 메탄올을 사용하여 세척하였고 건조하여 2.92 g의 탈지 미세조류 세포박 황산화 산성고체촉매를 수득하였다. 원소분석한 결과 탄소 54.09%, 수소 2.92%, 질소 8.06%, 산소 21.13% 및 황 1.50%로 확인되었다.

[0029] 실시예 3: 미세조류 산성 고체촉매를 사용한 바이오디젤의 제조

[0030]

올레인산을 10%(w/v)으로 메탄올에 용해한 용액 1 ml에 각각 비교예 1의 미세조류 산성 고체촉매와 실시예 2의 미세조류 산성 고체촉매를 각각 10 mg 씩 2 ml 캡튜브에 넣고 밀봉한 다음 65℃에서 4 cm 진폭으로 120 rpm으로 왕복운동으로 교반하며 120분간 반응하면서, 초반 30분까지는 10분 간격으로 그리고 이후에는 60분 및 120분 경과시 지방산 메틸에스터(fatty acid methyl ester, FAME)의 생성량을 가스 크로마토그래피를 사용하여 측정하였다. 이때, 탄소수 17의 포화지방산의 메틸에스터(methyl ester)를 내부 표준물질로 사용하여 생성된 올레인산 메틸에스터를 정량하였다(도 1). 그 결과, 도 1에서 나타난 바와 같이, 초반 30분까지는 본 발명의 실시예 2에 따른 미세조류 산성 고체촉매에 의한 지방산 메틸에스터의 생성량이 약 5배 정도 높았고, 이후에도 2배 이상 수준을 유지하였다.

[0031]

아울러 본 발명자들은 본 발명의 일 실시예에 따른 미세조류 산성 고체촉매의 촉매활성을 하기 수학식 1을 통하여 계산하였다.

수학식 1

$$\text{촉매활성 (mmole/h/g catalyst)} = \frac{\frac{\text{생성된 올레인산 메틸에스터의 몰수 (mmole)}}{\text{반응시간 (h)}}}{\text{사용한 촉매의 양 (g)}}$$

[0032]

[0033]

그 결과, 도 2에 나타난 바와 같이, 실시예 2의 산성고체촉매의 활성은 22.22 mmole/h/g catalyst이었으며, 비교예 1의 산성고체촉매의 활성은 5.25 mmole/h/g catalyst이었다.

[0034]

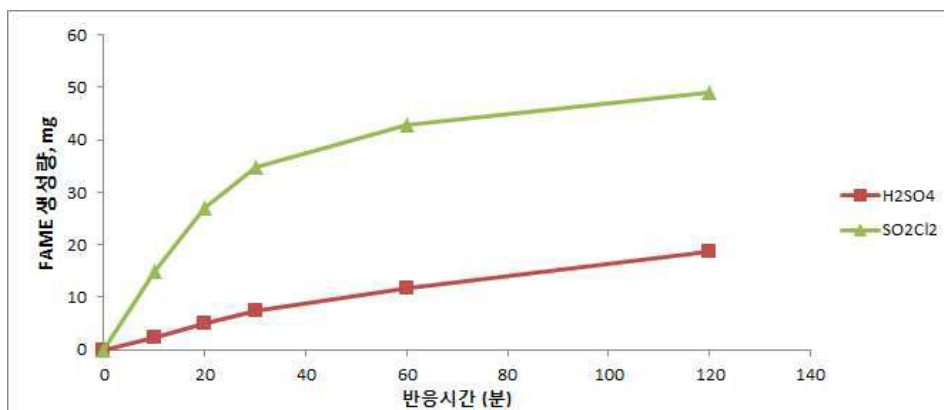
이상과 같이 염화 셀퍼릴을 사용하여 제조한 산성고체촉매의 활성이 황산으로 제조한 산성고체 촉매보다 현저히 바이오디젤 제조활성이 우수하였다.

[0035]

본 발명은 상술한 실시예 및 비교예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

도면

도면1



도면2

