

연속흐름반응기에서 바이오디젤 제조 특성 연구

김 덕근¹⁾, 이진석, 박지연, 박순철

Biodiesel Production from Soybean Oil in Continuous Reactors

Deog-Keun Kim, Jin-Suk Lee, Ji-Yeon Park, Soon-Chul Park

Key words : Biodiesel(바이오디젤), Soybean Oil(대두유), Fatty Acid Methyl Ester(지방산메틸에스터), Esterification(에스테르화), Trans-esterification(전이에스테르화)

Abstract : 재생 가능한 자원인 동식물성 기름을 원료로 제조되는 수송용 연료 바이오디젤은 낮은 대기 오염물질 배출과 CO₂ Neutral 특성으로 환경친화적인 연료로 인정을 받으며 전세계적으로 그 생산량이 급격히 증가하고 있다. 대부분의 상용화 공정은 염기촉매를 이용한 전이에스테르화 반응에 근거하고 있으며 높은 생산성을 위해 연속 공정을 채택하고 있다. 원료유 중의 유리지방산(free fatty acid, FFA)은 염기 촉매와 반응하여 지방산염(Soap)과 수분을 생성하며 반응촉매의 투입량을 증가시키고 반응 후에 글리세롤과 지방산 메틸에스테르와의 분리를 어렵게 만든다. 높은 수율과 후속공정의 부하를 줄이기 위해서는 식물성 원료유 중의 FFA는 고체 산촉매 하에서 메탄올과 에스테르화 반응시켜 전환 제거되어야 한다. 본 연구에서는 고체산 촉매인 Amberlyst-15를 충전한 4단 PBR(Packed Bed Reactor, 충전을 60%(v/v))에서 반응시간과 반응온도에 따른 대두원유의 전처리 효율을 조사하였으며 최적 전처리 조건을 도출하였다. 최적 전처리 조건에서 대두원유는 초기 산가 1.6에서 0.4-0.6으로 연속 전처리할 수 있었다. 본 연구에서는 연속 흐름 반응기인 PFR(Plug Flow Reactor)와 4단 CSTR(Continuous Stirred Tank Reactor)에서 균질계 촉매인 KOH 존재하에 대두유와 메탄올과의 전이에스테르화 반응 특성을 조사하였으며 각 연속 반응시스템에서 최적 운전 조건을 도출하였다. PFR 반응기에서 반응온도, 반응시간, 반응물 흐름방향, static mixer(SM) 개수에 따른 반응특성을 조사한 결과, PFR에서의 최적 반응조건은 하향류 흐름 방향과 3개의 SM를 설치한 조건에서 반응시간 5.8분, 반응온도 90°C, 메탄올:오일 몰비 9:1, KOH 농도 0.8%로 도출되었다. CSTR 반응기에서는 반응온도와 체류시간에 따른 반응특성을 조사하였으며 최적 반응 조건으로 반응온도 80°C, 메탄올/오일 몰비 9:1, KOH 농도 0.8%, 체류시간 18.4분, 교반속도 250rpm로 조사되었다.

1. 서 론

대부분의 바이오디젤 상용공정은 염기촉매 하에서 오일과 메탄올을 전이에스테르화 반응시키는 기술에 근거하고 있다. 전이에스테르화 반응은 평형 반응으로 100%의 과잉 메탄올이 사용될 때 가장 높은 반응속도를 보이는 것으로 보고되고 있다^(1,2). 원료 오일의 유리지방산(free fatty acid, FFA)은 염기촉매와 반응하여 생산되는 바이오디젤의 순도와 수율을 감소시키는 것으로 보고되고 있다. 비교적 낮은 온도와 압력에서 높은 수율과 순도를 얻기 위해서 FFA는 황산과 같은 산촉매 존재하에서 에스테르화 반응시켜 전환 제거되어야 한다. 하지만 황산은 후속 전이에스테르화 반응에서 염기촉매를 사용하기 때문에 원료유의 전처리 촉매로서 적합하지 않다. 본 연구에서

불균질계 고체 산촉매로 사용한 Amberlyst-15는 반응생성물과 분리가 용이하며 반응중에 소모되지 않고 단지 교체나 재생을 통해 재사용이 가능하며 폐기물(고체염, 폐수)을 거의 발생시키지 않는 장점이 있다^(3,4).

식물성 기름과 메탄올과의 전이에스테르화 반응에 영향을 미치는 변수로는 원료유 중의 FFA 함량, 수분 함량, 반응온도, 반응시간, 교반강도, 메탄올과 오일의 몰비, 촉매 종류와 양 등 다양한 변수가 있으며 광범위하게 이러한 변수의 영향이 연구되어 왔다^(1-3,5,6). 하지만 대부분의 연구는 메탄올 또는 에탄올을 이용하여 알코올의 끓는점

1) 한국에너지기술연구원 바이오에너지연구센터
E-mail : dkkim@kier.re.kr
Tel : (042) 860-3552 Fax : (042) 860-3739

근처에서 1-2시간 동안 회분식으로 전이에스테르화 반응시키는 연구에 집중되어 있으며 연속 공정에 대한 연구 결과는 많이 보고되고 있지 않다. Darnoko는 물비 6:1, 반응온도 60°C에서 체류시간 60분으로 6단 CSTR 반응기에서 높은 수율의 Palm methyl ester를 생산하는 연속 공정을 보고하고 있으며⁽⁷⁾, Nouredini는 2개의 static mixer(SM)와 1개의 high-shear mixer가 설치된 관형 반응기(tubular reactor)를 이용하여 80°C에서 교반강도, 메탄올/오일 물비, NaOH 촉매 농도 영향에 대한 연구 결과를 보고하고 있다. 그는 high-shear mixer보다 SM가 더 좋은 성능을 보이며 따라서 반응물 흐름에 의해 SM에서 발생하는 교반 정도가 전이에스테르화 반응에 필요한 충분한 교반 강도를 제공하는 것으로 보고하고 있다. 그의 연구에서 사용된 반응 시스템은 총 부피 2L로 약 1L의 교반기들과 1L의 관형반응기(2 inch Dia., 20 inch Length)로 구성되어 있어 엄밀히 PFR 반응기는 아닌 것으로 판단되며 관형반응기가 수직으로 배치되어 상향류로 운전되는 반응 시스템이다⁽⁸⁾. 본 연구에서는 Amberlyst-15가 충전된 4단 PBR에서 대두원유의 연속 전처리 반응 특성을 반응온도와 반응시간에 대해 조사하였으며 연속흐름 반응기인 PFR에서 반응온도, 반응시간, 반응물 흐름방향과 SM의 개수에 따른 반응 특성을 분석하였으며 최적 운전조건을 도출하였다. 4단 CSTR 반응시스템에서는 반응시간과 반응온도에 대한 반응특성을 조사하였으며 국내 품질에 부합하는 바이오디젤을 생산할 수 있는 운전 조건을 도출하고자 하였다.

2. 실험

2.1 실험재료

대두원유는 농심에서, 정제 대두유는 롯데삼강에서 구매하여 사용하였다. KOH(assay min. 85%)는 JUNSEI Chemical, Dried Methanol (99.5%)는 DUKSAN, 무수 에탄올 (99.9%)은 HAYMAN에서 구매하여 사용하였다. 지방산 메틸에스터 내부 표준 물질 Methyl heptadecanoate (C17:0)는 Sigma-Aldrich, 1,2,4-Butantriol과 1,2,3-tricaproylglycerol standard는 SUPELCO에서 구입하였다. 촉매로 사용한 강산성 이온교환수지는 Rohm&Haas Inc.에서 구입하였다. 다른 시약들은 모두 GR Grade로 다양한 곳에서 구입하여 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1. 대두원유의 연속 전처리 실험

대두원유 중의 유리지방산 에스테르화 반응은 2.64L의 총 내부 부피를 가지는 4단 PBR(Packed Bed Reactor)에 1.6L의 Amberlyst-15를 충전하여 연속식 에스테르화 실험을 진행하였다. 메탄올과 대두원유는 정량 펌프를 이용하여 SM에서 혼합 후 PBR 반응기로 이송하였다. 반응기 내부의 촉매는 반응기 상부와 하부에 mesh plate를

설치하여 촉매가 유출되지 않도록 하였으며 반응기 내부의 압력은 check valve를 반응기 후단에 설치하여 각 온도에서 메탄올 끓는점 이상으로 유지하였다. 선행 연구⁽⁹⁾를 통해 얻어진 최적 메탄올/오일의 중량비, 1/10를 적용하였으며 반응온도와 반응시간에 따른 연속 전처리 실험을 수행하였다.

2.2.2. PFR에서 연속 전이에스테르화 실험

연속 전이에스테르화 반응을 위한 PFR(Plug Flow Reactor)는 1/4 inch SUS316 관으로 총 길이 30M, 총 부피 500ml로 Fig. 1과 같이 구성하였다. 메탄올 촉매 용액과 오일의 혼합을 위해 반응기 투입 전에 설치된 예열라인에 SM를 설치하였으며 10M와 20M 위치에도 각 1개의 SM를 설치하였다. 예열라인에 설치된 SM는 예열선과 단열재로 둘러싸여 제거가 어려우나 10M와 20M 지점에 설치된 SM는 동일한 크기의 빈관으로 대체할 수 있도록 제작하였다. 반응물은 반응기 전단과 후단의 밸브 조작을 통하여 상향류와 하향류로 운전이 가능하도록 제작하였으며 상향류와 하향류 모두에서 1, 2, 3, 5, 10, 20, 30M 지점에서 샘플이 가능하도록 샘플링 포트를 설치하였다. 또한 각 샘플 포트에는 열전대가 설치되어 반응기 내부의 온도 균일성을 확인 하도록 하였다. 반응물 가열은 약 1M의 예열라인에서 이루어지며 예열라인 끝 부분에 온도계를 설치하여 설정 온도를 확인하였다. PFR(Plug Flow Reactor)에서 대두원유의 전이에스테르화 반응에 대한 반응시간(총유량), 반응온도, 흐름 방향, in-line mixer 개수의 따른 교반 영향을 조사하였다. 반응변수 영향 실험은 실험부하로 인해 대두원유를 전처리하지 않고 사용하였으며 도출된 최적 조건의 확인 실험은 전처리한 대두원유를 이용하여 실험을 수행하였다.

2.2.3. 4단 CSTR에서 연속 전이에스테르화

4단 CSTR 반응기 총 부피는 20L로 반응시간과 반응온도에 따른 전이에스테르화 반응특성 조사 실험을 수행하였다. 반응온도의 설정은 일정한 온도로 미리 예열된 뜨거운 대두정제유와 상온의 메탄올 촉매 용액을 혼합하는 방식으로 하였으며 반응기 내부의 온도 유지를 위해 반응기 외벽에 밴드 히터를 설치하였다. 반응기 내부의 메탄올을 액상으로 유지하기 위해 반응기 후단에는 back pressure regulator를 설치하였다. 총 4개의 impeller가 각 단에 설치되었으며 impeller 회전축과 impeller가 들어가도록 I.D.의 1/2 정도가 open된 plate로 격막을 설치하여 각 단이 구분되도록 제작하였다. impeller의 크기는 I.D.의 1/3이 되도록 제작하였다.

2.3 분석방법

유리지방산 함량은 적정에 의한 산가 분석을 통해 측정 계산하였다. 반응물과 생성물의 수분 함량(%)은 Karl-Fisher Titrator [Mettler Toledo DL31]를 이용하여 측정하였다. 반응 진행 정도를 알기 위해 1.2ml의 0.1N HCl 수용액을 담

은 10ml 샘플병에 시료를 채취하여 강하게 흔들어 반응을 중지시킨 후 지방산에스테르 층을 원심 분리하여 FAME 함량을 GC 분석으로 측정하였다. FAME 분석과 free glycerol, total glycerol, mono-, di-, tri-glyceride 함량 분석 조건은 표준분석 방법에 따라 분석을 수행하였다.

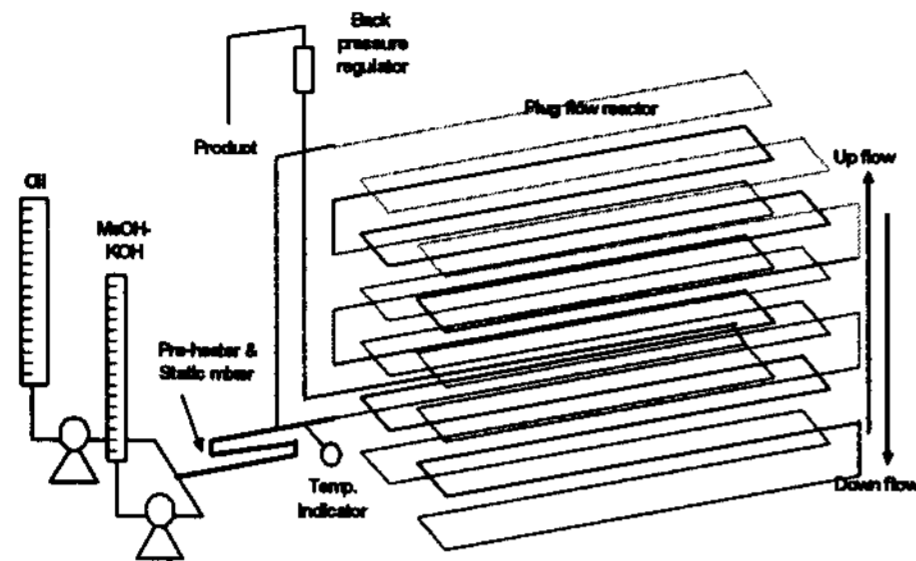


Fig. 1 The schematic diagram of the continuous plug flow reactor system.

3. 실험 결과

3.1. 대두원유의 연속 전처리 실험

Amberlyst-15 고체 산촉매를 이용하여 메탄올과 대두원유에 포함된 유리지방산(FFA)의 에스테르화 반응을 4단 PBR에서 수행하였다. 선행연구(9)를 통해 확립된 메탄올/대두원유의 부피비는 0.11이 되도록 유량 설정을 하여 반응시간과 반응온도에 따른 연속 전처리 효율을 분석하였으며 그 결과를 Table.1에 나타내었다. 실험 결과 반응온도가 증가함에 따라 전처리 효율이 감소하는 것으로 나타났다. 최적 전처리 조건은 메탄올/대두원유 부피비 0.11에서 반응온도 80°C, 반응시간 30분으로 나타났으며 전처리 후 대두원유의 산가는 0.39로 감소하였다.

3.2. PFR에서 연속 전이에스테르화 실험

메탄올:오일 몰비 9:1, KOH 농도 0.8%(오일질량기준), 반응온도 80°C, SM가 3개 모두 설치된 일정한 조건에서 20, 25, 33.3분의 반응시간과 상향류와 하향류 흐름 조건에 따른 PFR의 반응 특성을 조사하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. PFR에서 전이에스테르화 반응 효율은 전반적으로 하향류 흐름에서 반응시간이 감소함에 따라 더 안정적이고 높은 FAME 수율을 얻을 수 있었다. 33.3분의 반응시간은 낮은 총유량으로 인해 SM에 의한 교반 효과가 충분치 않은 것으로 판단된다. 100°C에서도 Fig. 2와 같은 실험을 수행하였으며 비교적 좋은 성능을 보이는 실험결과를 선택하여 Fig. 3에 비교하여 나타내었다.

3개의 SM를 설치한 조건에서 PFR의 운전성능은 하향류-80°C > 하향류-100°C > 상향류-80°C > 하향류-100°C의 순서로 나타났다. 반응온도는 80°C가 100°C보다 좋았으며 반응물 흐름 방향은 하향류가 상향류보다 더 좋은 PFR 운전 성능을 보였다. 10M와 20M 지점의 SM를 제거하여 PFR 성능에 따른 SM의 교반 영향 비교 실험을 수행한

결과 1개의 SM를 설치한 경우에는 불안정적이며 낮은 FAME 농도를 나타내어 1개의 SM로는 충분한 교반 효과를 주는데 부족한 것으로 나타났다. 반응시간을 16.7, 10.0, 5.0분으로 감소시켜 SM 개수와 흐름 방향에 따른 PFR 성능 비교 실험을 수행하였으며 그 결과중 비교적 좋은 것을 선택하여 Fig. 4에 나타내었다. 반응시간은 작을수록, SM는 3개인 경우, 그리고 흐름방향은 하향류인 경우가 더 좋은 PFR 운전 성능을 보였다.

Table 1. The effects of reaction temperature and reaction time on pre-esterification.

반응온도	반응시간	대두원유 초기 산가	전처리후 산가	FFA 전환율 (%)
80°C	20	1.40	0.62	55.7
	30	1.41	0.39	72.3
	40	1.49	0.44	70.5
100°C	20	1.42	0.64	54.9
	30	1.41	0.63	55.3
	40	1.44	0.78	45.8
110°C	20	1.58	0.77	51.3
	30	1.47	1.00	32
	40	1.47	1.96	(-33.3)

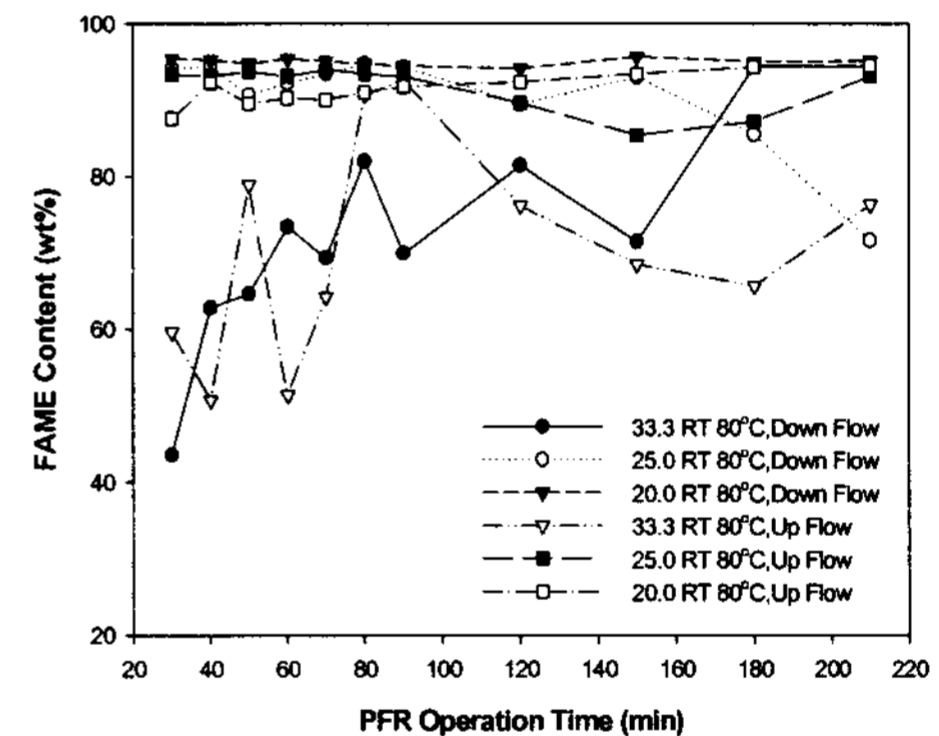


Fig. 2. The effects of retention time, reactants flow direction at MeOH:Oil MR of 9:1, KOH 0.8wt% and temperature of 80°C.

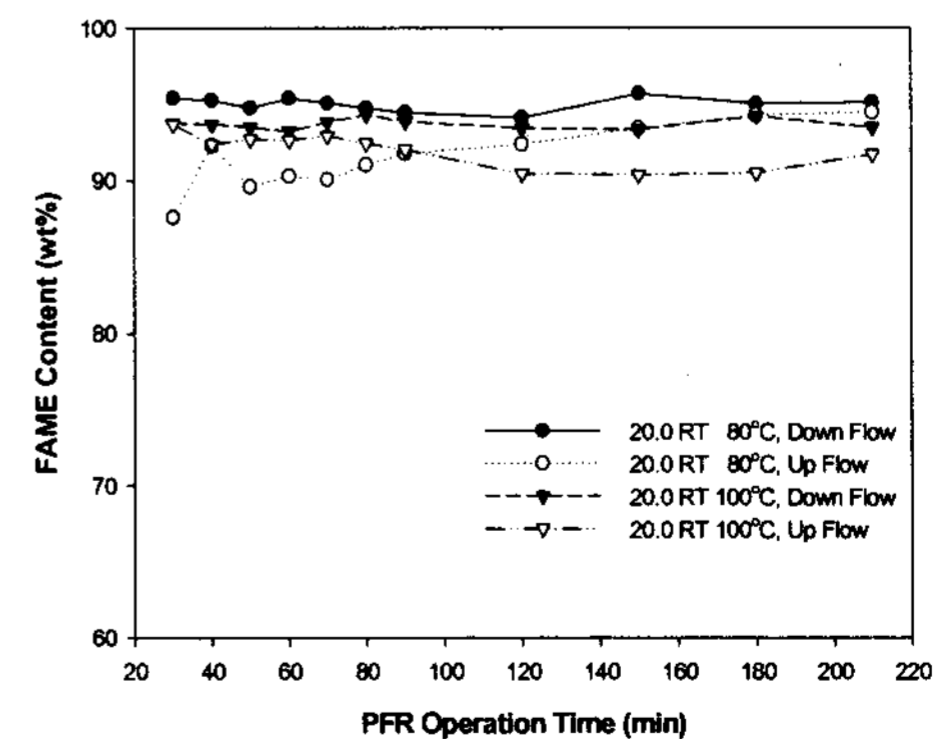


Fig. 3 The effects of retention time, reactants flow direction at MeOH:Oil MR of 9:1, KOH 0.8wt% and temperature of 80°C and 100°C.

반응온도 50, 70, 90°C에서 반응시간 10분과 5.83분으로 하여 하향류 흐름방향에서 3개의 SM이 설치된 PFR의 운전 특성을 메탄올:오일 몰비 9:1, KOH 농도 0.8%(오일질량기준)의 일정한 조건에서 조사하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 총 42개 실험의 분석결과 최적 반응조건은 5.8분, 반응온도 90°C, KOH 0.8%, 몰비 9:1, 3개의 SM 조건에서 하향류로 PFR을 운전하는 것으로 나타났다. 본 최적조건에서 전처리한 대두원유를 전이에스테르화 반응한 후 메탄올 회수, 증분리, 세정 등의 정제(증류 제외)과정을 거쳐 생산한 바이오디젤은 FAME 농도 97.5% 이상을 보였으며 국내 품질 규격을 만족하는 것으로 나타났다.

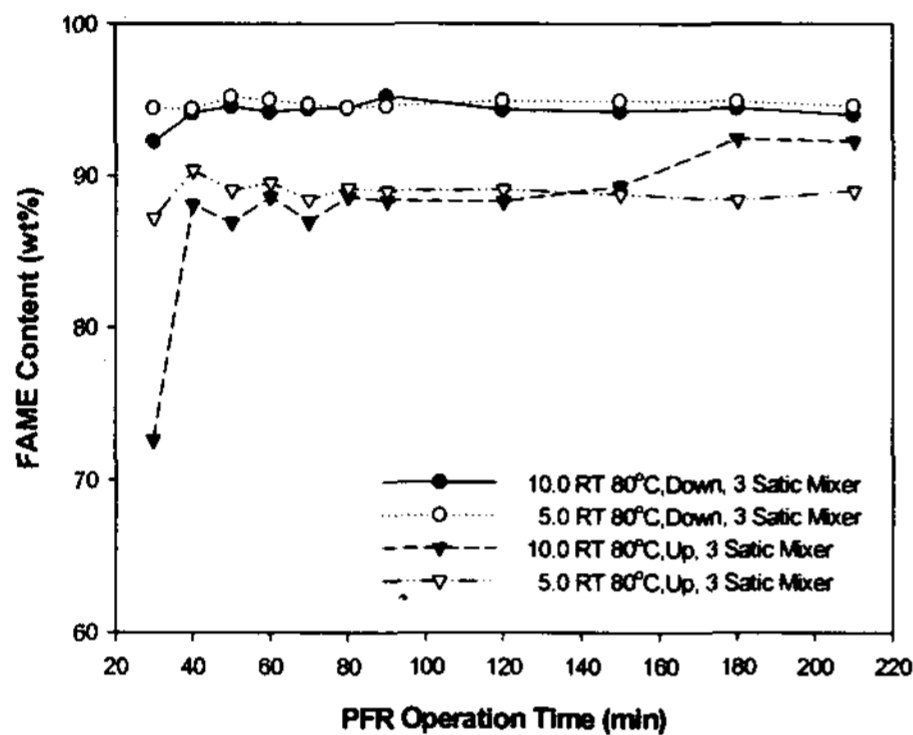


Fig. 4 The effects of retention time, reactants flow direction at MeOH:Oil MR of 9:1, KOH 0.8wt% and temperature of 80°C.

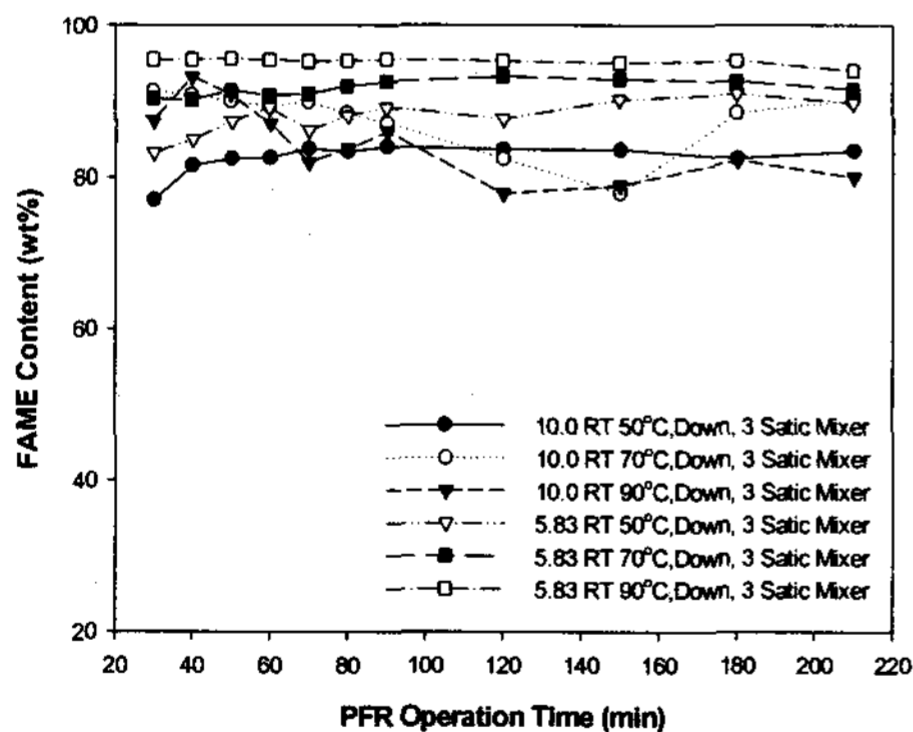


Fig. 5 The effects of reaction temperature and retention time.

3.3. 4단 CSTR에서 연속 전이에스테르화

4단 CSTR 반응기에서 대두 정제유의 전이에스테르화 실험을 수행하였다. 일정한 메탄올:오일 몰비 9:1과 KOH 농도 0.8%, 교반속도 250rpm, 체류시간(Retention Time) 18.4분의 조건에서 반응온도를 80°C, 60°C, 40°C로 변경하여 실험을 수행한 결과 80°C의 반응온도에서만 품질 규격에 부합하는 바이오디젤을 생산할 수 있었다. 80°C 반응온도에서 운전 시간에 따른 4단 CSTR 반응기 FAME 전환 특성을 분석하여 Fig. 6에 도시하였

다. Free glycerol, mono-, di-, tri-glyceride와 Total glycerol을 분석한 결과 운전 시작 후 42.8분이 경과후 4단 CSTR 반응기의 출구에서 국내 규격에 부합하는 바이오디젤이 생산되기 시작하였다. 2.3*RT(42.8분)에서 출구에서의 Free glycerol과 Total glycerol 함량은 각각 0.01%(w/w)과 0.172%(w/w)로 규격을 만족하였다. 이러한 조건에서 생산한 바이오디젤의 FAME 농도는 메탄올 회수 후 98.0% 이상 나타났다.

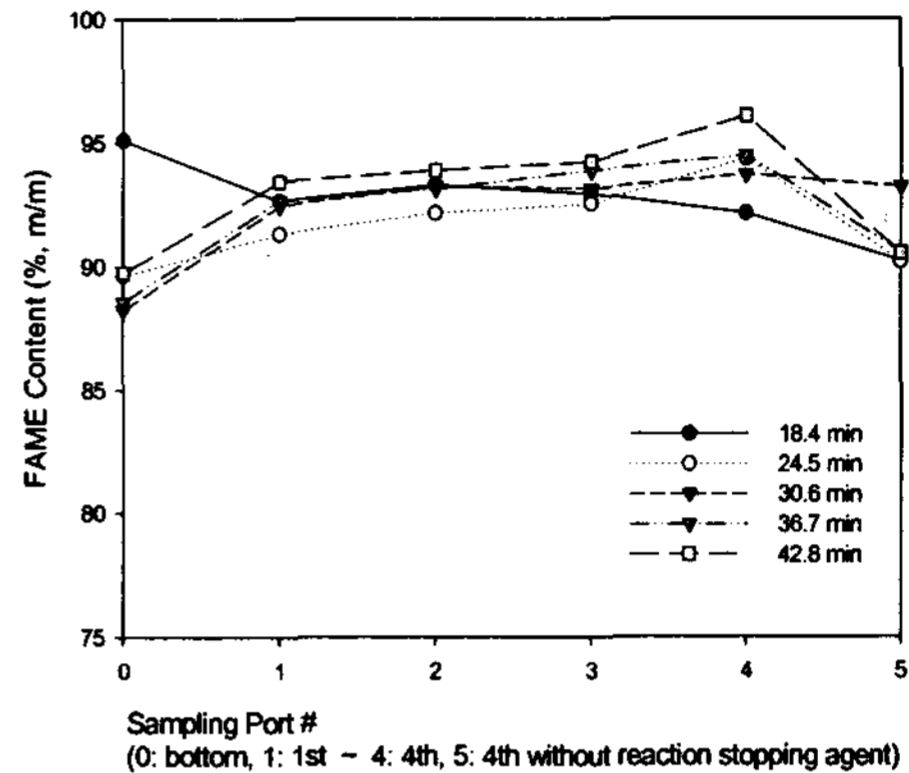


Fig. 6 The transesterification profiles of refined soybean oil with operation time.

4. 결론

본 연구에서는 고체 산촉매 Amberlyst-15를 이용한 대두원유의 연속 전처리 조건을 도출하였으며 연속 흐름 반응기로서 PFR와 4단 CSTR 반응기의 운전 특성을 조사하여 국내 품질 규격에 부합하는 바이오디젤을 생산 할 수 있는 연속 생산 조건을 도출하였다.

후기

본 연구는 신재생에너지기술개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

References

- [1]. B. Freedman, E.H. Pryde, T.L. Mounts. (1984), J.Am.Oil Chem. Soc., 61(10), 1638.
- [2]. N.O.V. Sonntag. (1982), Bailey's Industrial Oil and Fat Products, ed. By Daniel Swern, A Wiley-Interscience Publication, London, 97.
- [3]. F. Ma, L.D. Clemens and M.A. Hanna. (1998), Trans. ASAE, 41, 1261-1264.
- [4]. Kim, Y.J., Kim, D.K., Rhee, Y.W., Park, S.C., Lee, J.S. (2005), Korean Chemical Engineering Research 43(5), 621-626.
- [5]. A.W. Schwab, M.O. Bagby and B. Freedman. (1987), Fuel, 66,1372.
- [6]. V. Jordan and B. Gutsche. (2001), Chemosphere, 43, 99-105.

- [7]. Darnoko. D., and Munir Cheryan. (2000), J. Am. Oil Chem. Soc. 77, 1269-1272.
- [8]. Nouredini. H., and D. Zhu. (1998), J. Am. Oil Chem. Soc. 75, 1775-1783.
- [9]. Kim, D.K., Lee, J.S. (2005), Proc. of the 14th European Biomass Conference, ETA and WIP-Renewable Energies, 1403-1406.