

Methyl Ricinoleate로부터 Methyl Undecenoate를 생산하는 열분해반응에서 온도의 최적화 및 스케일 · 업

김현수 · 송효순* · 김호중** · 김원호 · 허병기[†]

인하대학교 생물공학과, *(주) 토탈산업, **LG전자 디지털 어플라이언스 연구소
(2005년 1월 24일 접수, 2005년 2월 25일 채택)

Temperature Optimization and Scale-up for the Production of Methyl Undecenoate from Methyl Ricinoleate by Pyrolysis Process

Hyun-Soo Kim, Hyo-Soon Song*, Ho-Jung Kim**, Won-Ho Kim, and Byung-Ki Hur[†]

Department of Biological Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea
*Total, LTD., Total B/D, 1302-7, Seocho-dong, Seocho-ku, Seoul 137-856, Korea
**Digital Appliance Research Laboratory LG Electronics Inc., Seoul 153-023, Korea
(Received January 24, 2005; accepted February 25, 2005)

피마자유에서 얻어지는 methyl ricinoleate로부터 탈취 및 향균능력이 우수한 methyl undecenoate를 생산하는 열분해반응을 수행하였다. 이때의 수율은 주입한 methyl undecenoate의 생산수율이 가장 높은 최적예열온도와 최적열분해온도는 각각 500 °C 및 590 °C이었으며, 이때의 수율은 주입 methyl ricinoleate 대비 46%이었다. 또한 이 최적온도를 기반으로 하고, methyl undecenoate 수율을 46%로 유지시키는 스케일 · 업 실험에서 연료주입속도를 스케일 · 업 인자로 하였을 경우, 부피가 18배 스케일 · 업된 반응기에서 약 20배 이상으로 연료주입속도를 스케일 · 업 할 수 있었다.

Pyrolysis of methyl ricinoleate, from castor oil, was performed to produce methyl undecenoate. Methyl undecenoate has excellent deodorant, bactericidal and fungicidal activity. The object of this study was to find the optimum temperatures to maximize the yield of methyl undecenoate. The optimum temperatures were at 500 °C and 590 °C for preheating and pyrolysis, respectively. The maximum yield was 46% on the basis of injected methyl ricinoleate. The feeding rate of methyl ricinoleate mixture was selected as the scale-up factor. Maintaining the maximum yield, the feeding rate was scaled-up 20 folds, while the reactor was scaled-up 18 times.

Keywords: pyrolysis, methyl ricinoleate, methyl undecenoate, optimization, scale-up

1. 서 론

Methyl undecenoate는 사람의 땀이나 눈물, 머리카락에 미량 존재하는 화학성분으로서 소취능이 우수할 뿐만 아니라 세균 및 곰팡이와 같은 미생물의 성장억제능과 살균능이 우수한 물질이다[1-3]. 다수의 유도체가 존재하며, 유도체의 특성에 따라 다양한 용도로 사용되고 있다. Methyl undecenoate는 소취능과 살균능 이외에 안전성이 뛰어난 물질이다. 따라서 황화수소, 암모니아는 물론 냄새발생 원인 균의 제거에 사용되거나 진성균 피부치료에도 사용된다. 유럽에서는 methyl undecenoate의 우수한 향균력을 이용하여 화장품 방부제로도 사용하고 있다[3,4].

일반적으로 Methyl undecenoate는 두 가지 방법으로 제조된다[5]. 첫 번째 방법은 피마자유(castor oil)를 직접 열분해하여 undecenoic acid을 얻은 후, 메탄올을 첨가하여 제조하는 방법이다. Das와 그의

동료[7]들은 감압하에서 열분해온도를 400 내지 700 °C로 유지하면서 피마자유를 직접 열분해하여 heptaldehyde와 undecenoic acid를 생산하였으며. 이때 각각의 수율은 16.0~24.0%와 17.6~35.0%이었다. 더 높은 수율의 heptaldehyde와 undecylenic acid를 얻기 위하여 송진, sandrac, PVC 그리고 아연분말을 castor oil의 pyrolysis 대한 촉매로 사용하였다[6]. 피마자유의 열분해는 탄화수소 열분해 반응과 같이 자유라디칼에 의하여 진행되며, 자유라디칼 생성개시제가 존재하는 경우 oleochemical의 수율을 향상시킬 수 있다고 보고되어 있다[5,6]. 하지만 피마자유를 직접 열분해할 경우에는 피마자유의 점도 때문에 타르와 acrolein을 함유하는 독성가스가 쉽게 발생함으로 인하여 직접적인 열분해는 그 응용이 제한적이다. 이에 반하여 두 번째 방법은 피마자유를 가수분해한 후 메탄올과 반응하여 methyl ricinoleate를 얻고, 이를 열분해하여 methyl undecenoate를 제조하는 공정인데 피마자유를 직접 열분해하는 공정에 비하여, 독성가스의 발생이 현저하게 감소될 뿐만 아니라 methyl undecenoate의 수율도 훨씬 향상된다고 보고되어 있다. Han과 그의 동료[5]은 methyl ricinoleate를 원료로 하여 예

[†] 주 저자(e-mail: biosys@inha.ac.kr)

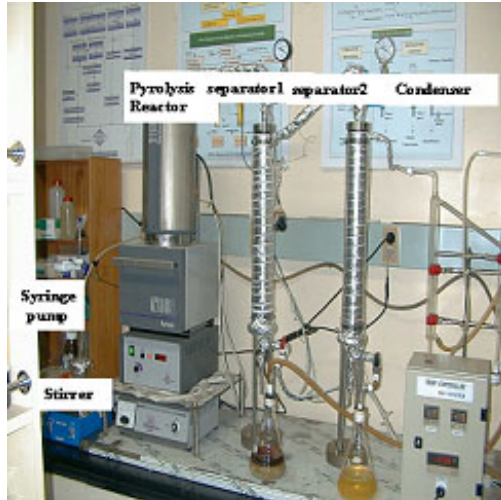


Figure 1. Small scale system for pyrolysis process.

열온도 400 °C와 열분해온도 558~638 °C에서 열분해시켜 heptaldehyde와 methyl undecenoate의 수율을 각각 25.8~26.7%와 45.7~46.5%까지 증가시켰다. 또한 본 연구진[8]에서는 소규모의 열분해 반응기를 이용하여 heptaldehyde와 methyl undecenoate의 수율을 각각 28.0%와 47.9%까지 향상시키기도 하였다.

본 연구는 methyl undecenoate 생산에 영향을 미치는 실험인자의 선정, 이들 인자의 최적화 및 공정의 스케일·업에 주요점을 두고 있다. Methyl undecenoate의 수율을 최대로 하기 위하여 실험인자 중 영향이 가장 큰 인자인 예열온도와 열분해온도를 최적화시켰다. 이 최적조건을 기준으로 반응압력, 물과 methyl ricinoleate의 혼합비율, 반응물의 주입속도 등이 methyl undecenoate의 생산수율에 미치는 영향도 규명하였다. 또한 개발된 실험실 공정을 일년에 500 kg 이상을 생산할 수 있는 규모의 실험으로 스케일·업 하는 실험장치를 설계·제작하였을 뿐만 아니라 스케일·업 실험을 수행하여 파일럿 규모의 실험을 최적화시켰다.

2. 재료 및 실험방법

2.1. Methyl Ricinoleate 제조

Methyl ricinoleate는 Bailey[7]의 방법을 참조하여 제조하였다. 피자마유 100 g과 메탄올 900 g을 2 L의 플라스크에 주입한 후 알칼리 촉매로 sodium methoxide 0.3% (w/w)를 첨가한다. 80 °C 물중탕에서 증발하는 메탄올을 응축기로 환류시키면서 4 h 동안 반응시켰다. 반응 후 분별깔대기로 글리세롤을 제거하였다. 감압증류기에서 메탄올을 제거한 후 수세한 물이 중성이 될 때까지 80 °C의 물로 수세하여 잔류하는 촉매를 완전히 제거하였다.

2.2. 온도최적화실험

Methyl undecenoate의 수율을 증가시키기 위한 예열 및 열분해 온도의 최적화실험은 Figure 1의 실험 장치를 이용하였다. 반응기는 재질이 stainless-steel이고 내경이 20 mm며 길이가 0.5 m인 관형반응기이다. 반응기의 처음 0.2 m는 stainless-steel ball로 채워진 예열기로, 나머지 0.3 m는 열분해기로 사용하였다. 온도최적화를 위하여 열분해 온도 범위를 500~650 °C, 예열온도 범위를 350~500 °C, methyl ricinoleate와 물의 혼합비율을 무게비로 1.1:1, 혼합물의 주입속도를



Figure 2. Scale-up system for pyrolysis process.

1 g/min, 그리고 반응압력을 660 mmHg로 하였다. 최적온도를 실험적으로 다시 확인하기 위하여 열분해온도 범위를 550~590 °C, 예열온도 범위를 500~540 °C, methyl ricinoleate와 물의 혼합비율을 무게비로 0.7:1, 1.1:1, 1.5:1, 주입속도를 1, 2 및 3 g/min, 그리고 반응압력을 660 mmHg로 하였다.

2.3. 스케일·업 실험

Figure 2는 스케일·업에 사용한 반응기를 나타내고 있다. 반응기 구조의 기하학적 스케일·업 기준을 동일한 space velocity (methyl ricinoleate 기체기준으로 60 L/min)로 하여 생산되는 methyl undecenoate 량이 Figure 1의 반응기에 비하여 최소 5배에서 최대 40배가 되도록 반응기를 설계하였다. 재질은 stainless-steel tube로 하였으며, 내경은 60 mm, 높이는 1.2 m로 하였다. 온도 최적화실험에서와 같이 반응기의 30%를 stainless-steel ball로 충전한 예열기로 사용하였으며 나머지 70%는 열분해기로 사용하였다. 주입유체의 유속은 1 내지 20 g/min으로 변화시켰으며, 작동압력은 360와 660 mmHg이었다.

2.4. 분석방법

피마자유로부터 메틸화된 methyl ricinoleate의 수율은 TLC-FID (IATRONSCAN MK-5, SHIMADZU, Kyoto, Japan)를 사용하여 분석하였다. 전개용매는 ethyl acetate와 hexane이 부피비로 1:4로 혼합된 용매를 하였으며 고정상으로는 CHROMAROD-III (SHIMAZU, Kyoto, Japan)를 사용하였다. 분석을 위한 수소기체의 유속은 160 mL/min, 공기유속은 2 mL/min, scanning speed는 300 s/mm로 하였으며, 검출기는 FID를 사용하였다.

열분해반응기를 통하면서 생성된 heptaldehyde, methyl undecenoate 그리고 미반응 methyl ricinoleate는 기체크로마토그래피(HP 6890, Hewlett-Packard, Palo Alto, CA)를 사용하여 분석하였다. 사용된 컬럼은 HP INNOWAX (35 m×0.25 mm×0.25 μm)이었으며, 검출기는 FID이었다. 오븐온도는 70 °C를 1 min 동안 유지시킨 후, 240 °C까지 매 5 min마다 20 °C 증가시켰다. 그 다음 8 min 동안 240 °C를 유지시켰다. 검출기의 온도는 250 °C로 하였다. Internal standard 물질로 heptadecanoic acid methyl ester를 사용하였다.

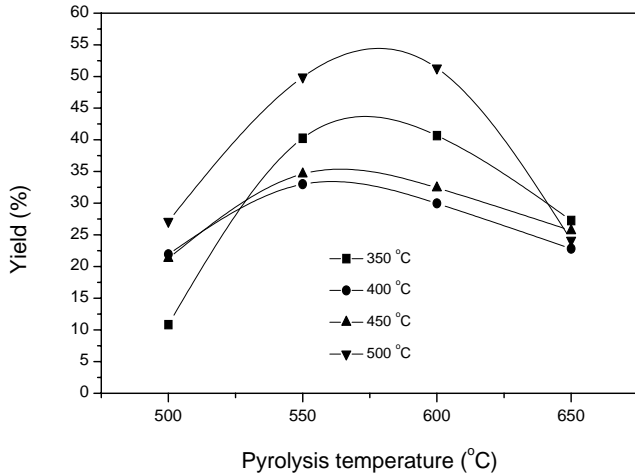


Figure 3. Effect of temperature on the yields of methyl undecenoate.

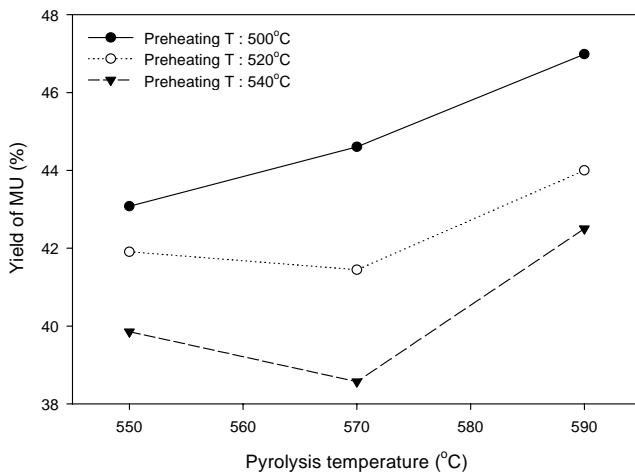


Figure 4. Effect of pyrolysis temperature on the yield of methyl undecenoate.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응조건의 최적화

Methyl undecenoate의 수율에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 예열 온도와 열분해온도이다[5,8]. 따라서 본 연구에서는 methyl ricinoleate와 물의 무게비를 0.7:1, 1.1:1, 1.5:1로 하여 제조한 에멀전상의 용액을 Figure 1의 반응기에 주입하면서 예열온도와 열분해온도변화에 따른 methyl undecenoate의 수율을 분석하였다. Figure 3은 최적온도를 규명하기 위하여 수행한 예열온도와 열분해온도에 따른 methyl undecenoate의 수율을 나타내고 있다. 이 결과에 의하면 methyl ricinoleate와 물의 혼합비율이 1.1:1이고, 주입속도가 1 g/min이며, 반응압력이 660 mmHg인 경우, methyl undecenoate의 수율이 최대가 되는 온도범위는 예열온도 500 °C 이상, 열분해온도 550 °C 내지 600 °C임을 알 수 있다. 이 결과를 바탕으로 보다 정확한 최적온도를 규명하기 위하여 온도최적화 실험을 다시 수행하였다. 이 경우 예열기의 온도는 500, 520 및 540 °C로 하였으며, 열분해온도는 550, 570 및 590 °C로 하였다.

Figure 4는 예열온도 및 열분해온도에 따른 methyl undecenoate의 수율을 나타내고 있다. 이 결과에 의하면 동일한 열분해온도에서는

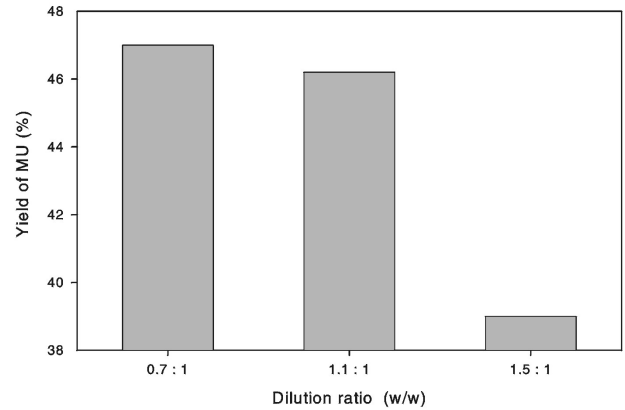


Figure 5. Effect of dilution ratio (w/w) of water to methyl ricinoleate on the yield of methyl undecenoate. The preheating temperature is 500 °C and pyrolysis temperature, 590 °C.

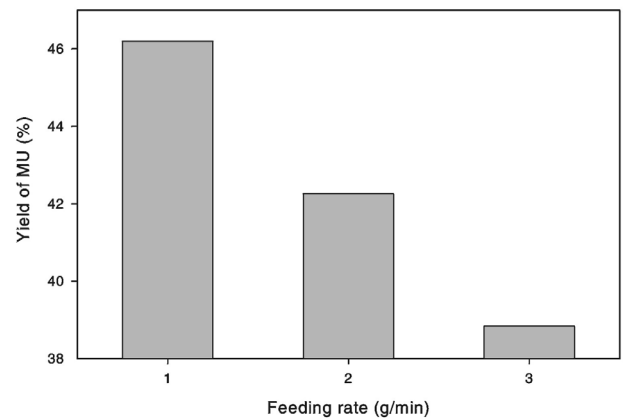


Figure 6. Effect of feeding rate of methyl ricinoleate mixture on the yield of methyl undecenoate. The weight ratio of methyl ricinoleate to water is 1.1:1, the preheating temperature is 500 °C and pyrolysis temperature, 590 °C.

예열기의 온도가 500 °C 이상으로 증가할수록 methyl undecenoate의 수율이 감소하며, 동일한 예열온도에서는 열분해온도가 550 °C보다 높을수록 methyl undecenoate의 수율이 증가하였다. 문헌[8]의 연구결과와 연계하여 볼 때, methyl undecenoate의 수율이 최적인 예열온도는 500 °C 부근, 열분해온도는 590 °C임을 알 수 있었다.

Figure 5는 예열온도를 500 °C, 열분해온도를 590 °C으로 고정하고 methyl ricinoleate와 물의 혼합비율을 0.7:1, 1.1:1 및 1.5:1로 변화시켰을 때, 이 혼합물 비율이 methyl undecenoate의 수율에 미치는 영향을 나타내고 있다. 혼합비율 0.7:1과 1.1:1 사이에는 물의 양의 증가가 methyl undecenoate 수율에 미치는 영향 1% 이내였으나, 혼합비율 1.1:1 내지 1.5:1 사이에서는 물의 양의 증가가 methyl undecenoate 수율에 미치는 영향은 5% 내외이었다. 따라서 본 연구에서는 methyl undecenoate의 수율을 높이면서 일정 시간당 생산되는 methyl undecenoate의 양을 증대시키기 위하여 methyl ricinoleate와 물의 혼합비율을 1.1:1로 유지하면서 스케일·업 실험을 수행하였다.

Figure 6은 예열온도를 500 °C, 열분해온도를 590 °C 그리고 혼합비율을 1.1:1로 고정시켰을 때 반응물의 주입속도에 따른 methyl undecenoate의 수율을 나타내고 있다. 주입속도 1 g/min에서는 수율이 46.2%이었으나, 2 g/min에서는 42.2%, 3 g/min에서는 38.8% 이하로

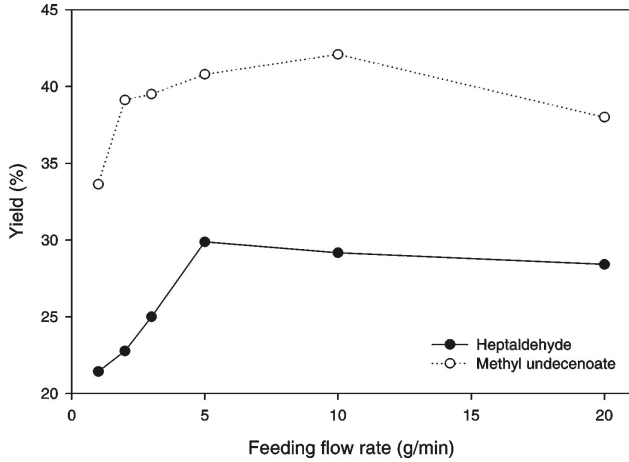


Figure 7. Effect of feeding rate on the yield of methyl undecenoate and heptaldehyde. The weight ratio of methyl ricinoleate to water is 1.1 : 1, the preheating temperature is 500 °C and pyrolysis, 590 °C, and the pressure is 360 mmHg.

감소하였다. 이런 현상은 주입속도가 증가할수록 열분해에 충분한 체류시간을 확보하지 못하여 미반응의 ricinoleate의 양이 증가함으로 발생하는 결과로 해석할 수 있다.

3.2. 스케일 · 업

소규모 열분해반응기에서 규명한 최적예열온도 500 °C, 열분해온도 590 °C를 기준으로 하여 methyl undecenoate의 분당 생산량을 최소한 20배 이상 증가시키기 위한 스케일 · 업 실험을 수행하였다(Figure 2). 스케일 · 업 실험에 대한 작동압력은 360와 660 mmHg, methyl ricinoleate와 물의 혼합비율을 1.1 : 1로 고정하고 주입 원료량을 증가시키면서, 생성되는 methyl undecenoate의 수율을 조사하였다. 스케일 · 업 실험은 methyl undecenoate의 수율이 소규모 열분해반응기의 최적수율과 동일하게 되는 주입속도를 규명하기 위한 방식으로 수행하였다. Figure 7은 반응압력을 360 mmHg로 했을 때 methyl ricinoleate 혼합액의 주입속도에 따른 methyl undecenoate와 heptaldehyde의 생성수율을 나타내고 있다. 이 결과에 의하면 주입량이 5 g/L 이하인 경우 열분해반응기내의 체류시간의 증가로 인하여 methyl undecenoate의 생성수율이 최적수율보다 감소하였다. 이런 결과는 생성된 methyl undecenoate와 heptaldehyde가 CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₃H₆ 및 타르 등으로 변환됨으로 발생하는 요인으로 해석할 수 있다[5,6].

Methyl ricinoleate 혼합액의 주입속도가 5 g/min에서 20 g/min 사이의 값인 경우 methyl undecenoate와 heptaldehyde의 수율은 소규모 반응기에서 얻은 수율과 거의 동일한 값으로 변화가 없었다. 이 결과로부터 예열기의 온도를 500 °C, 열분해의 온도는 590 °C를 하고, 반응압력을 360 mmHg로 하였을 때, 소규모반응기에 비하여 17.8배 부피가 큰 Figure 2의 열분해반응기를 사용하여 methyl undecenoate의 생산량을 최소 20배까지 스케일 · 업 할 수 있다는 것을 알 수 있었다. Figure 8은 최적온도 조건에서 반응압력을 660 mmHg로 했을 때 methyl ricinoleate와 heptaldehyde의 수율을 나타내고 있다. Figure 7의 결과와 동일한 경향의 결과를 얻을 수 있었으나, 반응압력 증가로 인하여 methyl undecenoate의 수율이 낮았다. Han[5]과 Das[6]도 상압보다는 감압하에서 methyl undecenoate의 수율이 증가한다고 보고 하였으며, 본 연구의 결과와 그 경향이 일치함을 알 수 있다. 이 결과로부터, 작동압력을 660 mmHg로 하는 경우에도 반응수율은 약간 낮으나

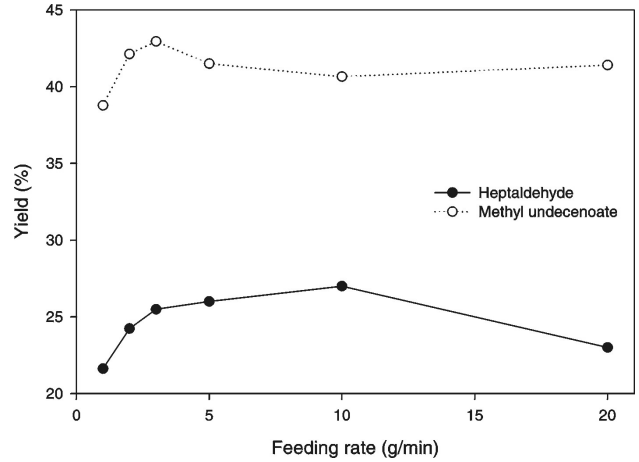


Figure 8. Effect of feeding rate on the yields of methyl undecenoate and heptaldehyde. The weight ratio of methyl ricinoleate to water is 1.1 : 1, the preheating temperature is 500 °C and pyrolysis, 590 °C, and the pressure is 660 mmHg.

주입속도 20 g/min까지 스케일 · 업 할 수 있다고 해석할 수 있다.

4. 결 론

피마자유로부터 생성된 methyl ricinoleate를 원료로 하여 탈취능과 향균능이 우수한 methyl undecenoate 생산을 위한 연구를 수행하였다. 직경 22 mm, 높이 0.5 m인 stainless-steel tubular reactor를 사용하여 methyl undecenoate 생산수율이 가장 높은 최적예열온도와 최적열분해온도를 규명하였다. 또한 이 최적온도조건에서 methyl undecenoate의 생산량을 20배 이상 증가시키기 위한 중규모 열분해반응기의 설계 제작을 물론 원료주입속도에 대한 스케일 · 업 실험을 수행하여 다음의 결과를 얻었다.

(1) 반응압력 660 mmHg에서 methyl undecenoate의 수율이 가장 높은 최적예열온도는 500 °C, 최적열분해온도는 590 °C이었으며, methyl ricinoleate 혼합액의 주입속도는 1 g/min이었다. 이 경우 methyl undecenoate의 수율은 methyl ricinoleate 대비 46%이었다.

(2) 소규모 열분해반응기보다 부피로 17.8배 스케일 · 업 한 반응기에서 methyl ricinoleate 혼합액의 주입속도에 대한 스케일 · 업 실험을 수행하였다. Methyl undecenoate의 수율 46% 이상을 스케일 · 업 기준 인자로 설정하고, methyl ricinoleate 혼합액의 주입속도를 1 g/min에서 20 g/min까지 주입시켰을 때, 주입속도 5 g/min 내지 20 g/min 사이에는 methyl undecenoate 수율 45% 이상을 나타내었다.

이 결과로부터 반응기 부피비를 18배 스케일 · 업 했을 때, 소규모 반응기의 최적 methyl undecenoate 수율을 유지하는 조건에서 주입속도를 20배까지 스케일 · 업 할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 인하대학교의 지원에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. A. S. Gupta and J. S. Aggarwal, *J. Sci. Ind. Res.*, **13B**, 277 (1954).
 2. V. S. Dalavoy and U. R. Nayak, *J. Sci. Ind. Res.*, **40**, 520 (1981).

3. F. C. Naughton, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **51**, 65 (1974).
4. J. J. Meketta, Castor Oil Cracking Productions, in *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*, 6, 401, Marcel Dekker, Inc., New York (1978).
5. G. B. Han, Z. Y. Liu, S. L. Yao, and R. E. Yan, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **73**, 1109 (1996).
6. G. Das, R. K. Trivedi, and A. K. Vasishtha, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **66**, 938 (1989).
7. D. Swern, *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, vol. 1., Wiley Interscience, New York, Fourth ed., 454 (1979).
8. H. B. Hu, K. W. Park, Y. M. Kim, J. S. Hong, W. H. Kim, B. K. Hur, and J. W. Yang, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **6**, 238 (2000).