

팜지방산 디스틸레이트의 무촉매 에스테르화 반응특성 연구

홍석원* · 조현준** · 여영구**†

*대림산업

110-150 서울시 종로구 중학동 14

**한양대학교 화학공학과

133-791 서울시 성동구 행당동 17

(2013년 12월 23일 접수, 2014년 2월 7일 수정본 접수, 2014년 2월 20일 채택)

An Analysis of Characteristics for the Non-catalytic Esterification of Palm Fatty Acid Distillate (PFAD)

Seok Won Hong*, Hyun Jun Cho** and Yeong-Koo Yeo**†

*Daelim industrial Co., Ltd., 14 Joonghak-dong, Jongno-gu, Seoul 110-150, Korea

**Department of Chemical Engineering, Hanyang University, 17 Haengdang-dong, Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea

(Received 23 December 2013; Received in revised form 7 February 2014; accepted 20 February 2014)

요 약

본 연구에서는 고온(230~290 °C)의 무촉매 조건에서 이루어지는 팜 지방산 디스틸레이트(PFAD)의 에스테르화 반응에 대해 수학적 모델링을 통해 그 반응 특성을 분석하였다. ‘무촉매 에스테르화 반응’에 대해 균일계(homogeneous) 2차 가역 반응으로 가정하였고 액상 내에서 동시적, 경쟁적으로 발생하고 있는 물과 메탄올의 증발과 반응을 모두 고려하기 위해 ‘반응 유효 인자’(reaction effectiveness factor, η)를 도입하였다. 각 반응물 및 생성물의 농도에 대하여 실험을 통해 측정된 값과 반응모델에 의한 예측값 사이의 차이를 최소화하는 반응속도 상수와 물질전달 계수를 구하기 위해 비선형 계획법(nonlinear programming)을 수행하였다. 이를 통해 얻은 반응의 활성화 에너지는 43.98 kJ/mol이다.

Abstract – In this work, the reaction characteristics for the non-catalytic esterification of palm fatty acid distillate were analyzed. The esterification reaction was assumed as the pseudo homogeneous 2nd order reversible reaction and ‘reaction effectiveness factor (η)’ was used to take accounts into evaporation and reaction of water and methanol, which take place simultaneously in the liquid phase. The nonlinear programming was used to derive appropriate kinetic parameters, the reaction rate constant and mass transfer coefficient, minimizing the error between experimental data and the numerical values. Based on these parameters, the apparent activation energy was calculated to be 43.98 kJ/mol.

Key words: Kinetics, Non-catalyst, Free Fatty Acids, Methyl Esterification, Semi-batch Systems

1. 서 론

바이오디젤(bio-diesel)은 기존의 원유기반 디젤유에 비해 온실가스 배출량이 적을 뿐 아니라 우수한 생분해성 및 무독성 등의 친환경적 특징에 힘입어 대체 에너지의 하나로서 각광을 받고 있다[1,2]. 여러 가지 지방산 메틸에스테르 성분의 혼합물로 이루어진 바이오디젤은 동-식물성 유지뿐 아니라 폐식용유 등 다양한 재생원료로부터 제조될 수 있다. 바이오디젤은 통상적으로 짧은 체인의 일차 알코올과 트리글리세라이드(triglyceride)라고도 불리는 트리아실글리세롤

(triacylglycerols)과의 전이에스테르화(transesterification) 반응, 또는 자유지방산(free fatty acids, FFAs)과의 에스테르화(esterification) 반응으로부터 얻어진다[3]. 바이오디젤 제조용 알코올로서는 상대적으로 가격이 저렴하고 반응성이 우수하며 공비를 형성하지 않으므로 회수가 쉬운 메탄올이 가장 널리 사용된다[4].

한편 반응공정 개발 초기의 산촉매로부터 알칼리 촉매(sodium methoxide, sodium hydroxide 등)로 전환이 이루어지면서 전이에스테르화에 필요한 반응시간이 획기적으로 단축되었다. 하지만 일정수준 이상의 자유지방산(FFA) 농도를 갖는 원료를 알칼리 촉매를 사용하는 전이에스테르화 반응에 도입할 경우 비가역적인 비누화 현상(soap formation)의 발생으로 제품 수율 및 품질이 심각하게 떨어지는 결과가 초래된다[5]. 따라서 알칼리 촉매 기반의 전이에스테르화 반응에서는 반드시 정제공정을 거쳐 FFA 농도가 낮은 대신 가격이 매우 비싼 유지를 원료로 사용해야 하거나 FFA를 제거하기 위한 전

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ykyeo@hanyang.ac.kr

‡이 논문은 서울대학교 윤인섭 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다. This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

처리 공정이 필연적으로 추가되어야 한다[6]. 전처리 공정으로서 원료 중의 FFA를 에스테르화하는 것이 가장 일반적이는데 이와 같은 추가 공정의 도입은 바이오디젤 제조공정의 경제성을 저하시키는 큰 요인이 된다.

바이오디젤은 순수한 지방산뿐 아니라 높은 농도의 FFA 함량을 지닌 다양한 유지의 에스테르화를 통해서도 얻어질 수 있다. 일반적으로 이와 같이 FFA 함량이 높은 저급 유지들은 대부분 가격이 매우 저렴할 뿐 아니라 비식용으로서 최근 바이오디젤의 보급 확대에 따라 이슈가 되고 있는 ‘식량부족을 초래하는 윤리적 문제’로부터 자유로울 수 있으므로 이러한 저급 원료로부터 직접 바이오디젤을 제조할 수 있도록 하는 에스테르화 반응 기술의 개발은 점점 중요성이 커지고 있으며 이에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다. 에스테르화에서는 식 (1)에 보인 바와 같이 긴 탄소사슬을 가진 FFA와 짧은 사슬의 알코올이 반응하여 지방산 메틸에스테르(Fatty Acid Methyl Ester, FAME), 즉 바이오디젤과 물이 생성된다.



반응에서 생성된 FAME와 물은 가수분해반응(hydrolysis)을 일으키므로 식 (1)과 같은 반응은 가역반응이다. 일반적인 지방산의 에스테르화 반응에는 황산과 같은 균일계 강산(strong acid) 촉매가 사용된다. 균일계 강산촉매의 사용은 반응속도를 획기적으로 높이지만 [7], 촉매 잔여물의 회수, 또는 처리를 위해 막대한 양의 폐수가 발생하므로 바이오디젤 제조공정의 제조원가를 크게 증가시키는 요인이 된다. 또한 바이오디젤의 품질기준에 적합하도록 FFA를 FAME으로 충분히 전환시키기 위해서는(FFA<1%), 여러 단계의 반응공정들이 필수적인데 각 단계에서 고가의 내부식성(anti-corrosive) 재질 반응기를 갖춰야 하므로 정제유를 원료로 하는 기존의 전이에스테르화 반응공정에 비해 설비 투자비가 훨씬 많이 소요된다[8]. 이에 대한 대안으로서 에스테르화 반응에 술폰산(sulfonic acid)과 같은 가지 달린 산 그룹(branched acid group)을 갖는 비균일계 고체촉매를 사용하는 연구들이 진행되어 왔다[9-16]. 비균일계 촉매의 사용으로 균일계 산촉매를 사용할 때의 최대 단점인 촉매의 회수 및 분리에 드는 과도한 비용을 획기적으로 줄일 수 있으나 아직 상업적 규모의 공정에서 검증되지 않았다. 장기 운전에 따른 촉매성능의 저하 극복 및 촉매 재생공정에서 발생하는 폐기물의 효과적인 처리방법 개발 등 비균일계 촉매 공정의 상업적 활용을 위해서는 추가적으로 해결되어야 할 문제들이 남아있다[8].

최근 순수한 지방산(FA) 및 팔미지방산디스틸레이트(PFAD) 등 FA 함량이 높은 유지를 효과적으로 FAME으로 전환하는 새로운 에스테르화 반응 방법이 제안되었다[8,17]. 제안된 방법은 87.3%의 높은 FA 함량(전산가 191.37 mg KOH/g)을 갖는 PFAD를 원료로 무촉매 하에서 1단계의 반응만으로 생성물의 산가를 바이오디젤의 품질기준(<0.5(mg KOH/g)) 이하로 떨어뜨리는 결과를 보여주었다는 점에서 기존의 연구보다 진일보한 결과를 보여주었다. 그러나 이 연구[8]에서는 에스테르화 반응의 속도식을 지방산에 대한 1차 비가역모델로 과도하게 단순화시킴으로써 이 반응모델에 근거하여 상업화 공장의 반응기를 설계하는 것은 아직은 시기상조이며 경제성 분석이 먼저 이루어져야 할 것이다[18].

본 연구에서는 Cho 등[8]이 제안한 ‘무촉매 1단계 에스테르화 반응’에 참여하는 반응물 및 생성물의 동적 거동을 보다 정확하게 예측하고 반응의 특성을 파악하여 다른 에스테르화 반응과 비교하기

위해 엄밀한 반응모델(rigorous kinetic model)을 개발하는 것을 목표로 하였다. ‘엄밀한 모델’을 통해 얻은 반응속도상수 등은 새로운 에스테르화 반응공정[8]을 적용할 수 있는 반응기를 설계하는 데 매우 유용하게 활용될 것이다.

2. 실험 및 모델링

2-1. 실험방법

반응특성 연구의 대상이 되는 PFAD의 무촉매 에스테르화 반응에 대한 실험방법은 Cho 등 [8]의 연구결과에 상술되어 있으며 다음과 같이 요약할 수 있다.

실험에 사용된 PFAD 원료는 말레이시아(Malaysia) 산으로서 Sandakan Edible Oils SDN, BHD로부터 구매하였다. PFAD 시료 중의 지방산(FA) 함량은 87.3 wt%(Palmitic 41.6%, Oleic 33.5%, Linoleic 6.7%, Stearic 3.8%, Myristic 1.0%, Eicosanoic 0.4%, Eicosenoic 0.1%, Palmitoleic 0.2%)이며 triglycerides 4.5%, diglycerides 3.7%, monoglycerides 2.6%, 그리고 미지 불순물 등이 그 나머지를 이루고 있다. PFAD 시료의 산가(Acid Value, AV)는 191.37 mg KOH/g로 측정되었고 SK 케미칼로부터 구매한 메탄올의 순도는 99.5% 이상이였다. Fig. 1은 실험에 이용한 반회분식(semi-batch) 반응공정을 보여주고 있다. PFAD 시료는 상온에서 고체상태이므로 이를 50 °C까지 가열하여 액화시킨 후 2L 반응기(1)에 860 g을 계량하여 채운다. 반응기 내에 질소를 주입(10)하여 가압하고 가열을 하며 교반을 시작한다. 가열 및 반응 중의 압력은 반응 조절 장치(9)를 통해 일정하게 유지된다. 가열을 지속하여 목표 반응온도에 도달하면 메탄올을 일정한 속도로 투입(2)하여 반응을 시작한다. 반응과정 중의 온도 및 교반 속도 등은 제어기(4)에 의해 일정하게 유지된다(4). 반응을 완결하기 위해 파

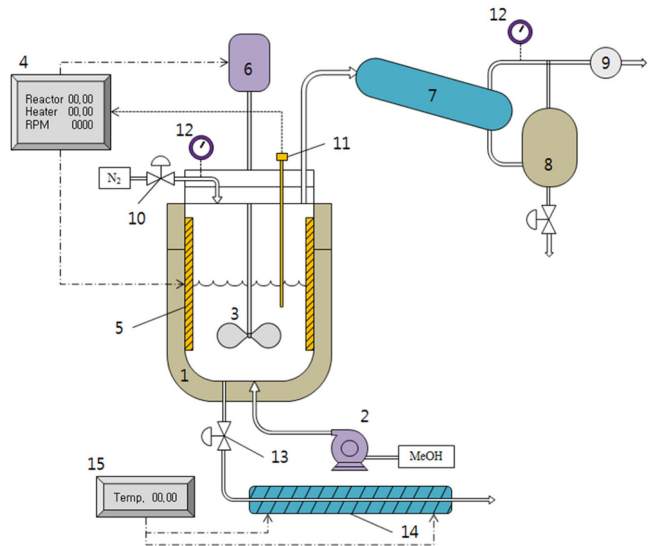


Fig. 1. Schematic diagram of the reaction system for the non-catalytic esterification.

- | | |
|------------------------------------|-------------------------------|
| 1. Semi-batch reactor (volume: 2L) | 9. Pressure regulator |
| 2. Methanol feed pump | 10. Nitrogen introducing line |
| 3. Impeller | 11. Thermocouple |
| 4. Temperature and RPM controller | 12. Pressure gauge |
| 5. Electrical heater jacket | 13. Sampling line |
| 6. Motor | 14. Cooler(double jacketed) |
| 7. Condenser | 15. Chiller. |
| 8. Receiver | |

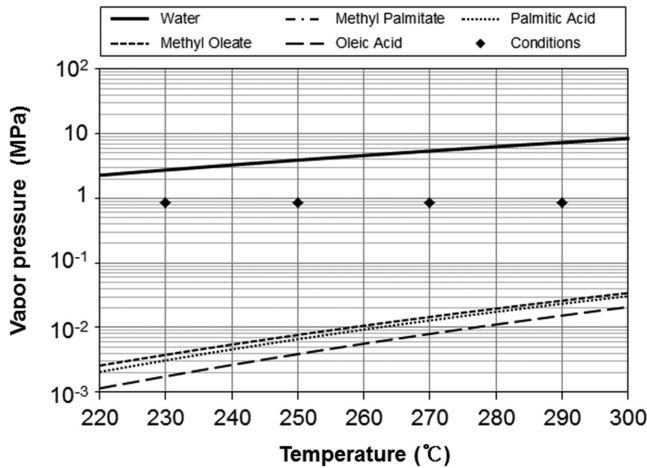


Fig. 2. Vapor pressure of each component and reaction conditions used in this work.

잉으로 투입되는 메탄올은 반응 중에 생성되는 물 및 미량의 FA, FAME 등과 함께 기화되고 응축기(condenser, 7)에서 응축되어 회수된다. 반응 샘플은 일정한 주기마다 50 °C로 냉각된 후(14) 반응기 하부로부터 얻어진다.

2-2. 모델링

본 연구에서는 0.85 MPa의 압력조건에서 각각 온도가 230, 250, 270, 그리고 290 °C일 때 시간에 따른 각 성분들의 조성을 측정할 실험 데이터로부터 무촉매 에스테르화 반응에 대한 엄밀반응모델을 개발하고자 하였다. Fig. 2에 나타낸 것과 같이, 해당 반응조건에서 물의 증기압은 반응압력보다 훨씬 높은 반면 반응물의 주성분인 올레산(oleic acid)과 팔미틴산(palmitic acid) 및 반응 생성물의 주성분인 메틸올레이트(methyl oleate)와 메틸팔미테이트(methyl palmitate)의 증기압은 상대적으로 매우 낮다. 따라서 반응물과 생성물의 대부분은 기화되지 않고 액상으로 존재하지만 물은 이 조건에서 대부분 기화된다. 한편 반응기 내로 과잉 주입되는 메탄올은 메탄올의 임계온도를 초과하는 조건이므로 주입 즉시 대부분은 급격하게 기화되고 지속적으로 주입되는 과량 메탄올에 의해 일정농도에서 정상상태에 도달하게 된다. 모델의 단순화를 위해 반응물인 FA와 생성물인 FAME은 가장 많은 비중을 차지하고 있는 올레산(oleic acid)과 메틸올레이트(methyl oleate)를 각각 대표성분으로 선정하였다. 액상 내에서 이루어지는 화학반응 및 물질전달에 의한 각 성분의 흐름 및 전환은 Fig. 3에 보인 바와 같이 요약할 수 있다. 물과 메탄올의 경우 반응뿐만 아니라 증발에 의한 이들의 물질전달이 동시에 일어난다는 사실을 고려해야만 한다. 이를 위해 본 연구에서는 식 (2)에서와 같이 물질전달 속도와 반응속도를 모두 반영한 가중치인 ‘반응 유효인자’(reaction effectiveness factor) η 를 정의하여 반응모델의 개발에 이용하였다.

$$\eta = \frac{\text{reaction rate [mol/min]}}{\text{reaction rate [mol/min] + mass transfer rate [mol/min]}} \quad (2)$$

반응 유효인자 η 는 기상 및 액상 내의 조성을 이용하여 식 (3)과 (4)에 의해 물질전달 속도 및 반응속도를 독립적으로 계산한 뒤 이를 식 (2)에 적용하여 얻어진다. η 를 이용하여 실제 반응속도와 물질전달 속도가 계산된다.

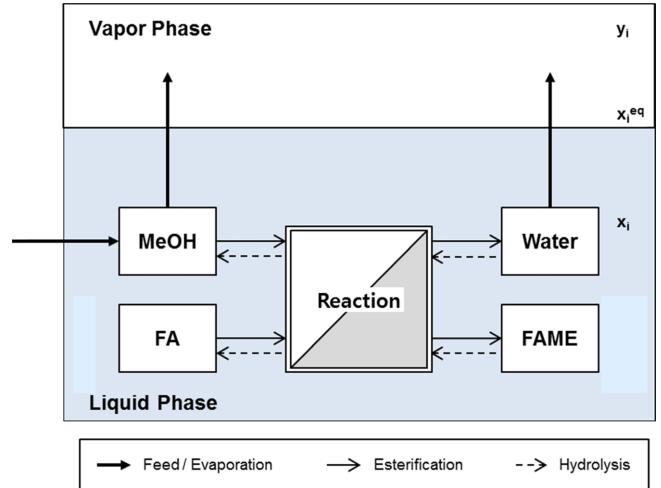


Fig. 3. The simplified reaction model for the non-catalytic esterification.

앞에서 언급한 바와 마찬가지로 본 연구에서의 에스테르화 반응은 식 (3)에 보인 것과 같은 유사 균일계 2차 가역반응(pseudo-homogenous 2nd order reversible reaction)으로 간주될 수 있다.

$$-r_A = -r_{A,f} + r_{A,r} = k_f C_A C_M - k_r C_E C_W \quad (3)$$

여기서 C_i 는 i 성분의 농도를 의미하며 하첨자 A, M, F, W는 각각 FA, 메탄올, FAME, 물 성분을 나타낸다. 또한 k 는 반응속도 상수이며 하첨자 f 와 r 은 각각 정반응과 역반응을 나타낸다.

물과 메탄올의 기화현상은 크게 액상으로부터 기-액 계면까지의 물질전달 및 계면에서의 증발의 두 단계로 해석할 수 있으며 물질전달 과정이 속도결정 단계라는 가정하에 Fick’s law에 의해 모델링될 수 있다(식 (4)).

$$J_i = j_i(x_i - x_i^{eq}) \quad i = M, W \quad (4)$$

여기서 J_i 는 i 성분의 액체상으로부터 기체상에서의 증발 몰유량이고 j_i 는 물질전달 계수이며 x_i 는 액체상에서의 평균 조성을 의미한다. x_i^{eq} 는 실험온도, 압력 및 기상의 조성에 따라 상평형 관계식(식 (5))을 통해 결정된다.

$$x_i^{eq} = P y_i / \gamma_i P_i^{sat} \quad (5)$$

식 (5)에서 γ_i 는 UNIQUAC 모델에 의해 계산되는 i 성분의 활동도 계수를 의미하며 증기압 (P_i^{sat})은 Antoine 식에 의해 계산된다. 본 반응 시스템에서의 물과 메탄올에 대한 물질전달의 구동력은 액상 내에서의 농도와 기-액 계면에서의 평형농도와의 차이라고 볼 수 있다. 한편 일부 반응온도들(250, 270, 그리고 290 °C)은 메탄올의 임계온도(239.5 °C)보다 높으므로 이 온도 영역에서는 메탄올이 기-액 평형을 이루지 않으며 계면에 존재하지 않는 것으로 간주하였다 ($x_M^{eq} = 0$).

식 (2)로 주어지는 반응 유효인자는 다시 식 (6) 및 식 (7)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\eta_M = \frac{r_{A,f} V_L}{J_M + r_{A,f} V_L} \quad (6)$$

$$\eta_W = \frac{r_{A,r} V_L}{J_W + r_{A,r} V_L} \quad (7)$$

위의 인자를 적용한 메탄올 및 물의 반응속도 식은 각각 다음과 같이 나타낼 수 있다(식 (8), (9)).

$$-r_{M,f} = -\eta_M r_{A,f} \tag{8}$$

$$-r_{W,r} = -\eta_W r_{A,r} \tag{9}$$

또한 메탄올과 물의 액상으로부터 기상으로의 물질전달 속도는 반응 유효인자(η)를 적용한 값이 실제 물질전달 속도가 되는데 이는 다음 식 (10)과 같이 나타낼 수 있다.

$$J_{i,act} = (1 - \eta_i) J_i \quad i = M, W \tag{10}$$

위의 식 (8)~(10)으로부터 일정압력 및 온도에서 제어부피에서의 물질수지식은 식 (11)~(14)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dn_{A,L}}{dt} = -r_A V_L \tag{11}$$

$$\frac{dn_{M,L}}{dt} = (-r_{M,f} + r_{A,r}) V_L - (1 - \eta_M) J_M + F_L \tag{12}$$

$$\frac{dn_{E,L}}{dt} = r_A V_L \tag{13}$$

$$\frac{dn_{W,L}}{dt} = (r_{M,f} - r_{A,r}) V_L - (1 - \eta_W) J_W \tag{14}$$

여기서 V_L 은 반응기 내의 액체상의 부피이며 F_L 은 메탄올의 투입 몰유량이다. 혼합액체의 부피 V_L 의 계산에는 온도 및 압력조건과 각 성분의 조성을 고려하여 수정 Rackett 식을 적용하였다. 기체상에 대한 물질수지식도 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dy_{N_2,V}}{dt} = -F_V(1 - y_M - y_W) \frac{1}{n_{TOT,V}} \tag{15}$$

$$\frac{dy_{M,V}}{dt} = (-F_V y_M + J_{M,act}) \frac{1}{n_{TOT,V}} \tag{16}$$

$$\frac{dy_{W,V}}{dt} = (-F_V y_W + J_{W,act}) \frac{1}{n_{TOT,V}} \tag{17}$$

여기서 F_V 는 반응기 내의 기체상으로부터 외부(응축기)로 유출되는 몰 유량을 의미하며 $n_{TOT,V}$ 는 기체상에 존재하는 성분들의 총 몰 유량을 의미한다. 반응이 시작되기 전에는 반응기 내 액상 위의 공간은 일정한 압력을 유지하기 위해서 질소로 채워져 있는데 반응이 시작되면 물과 메탄올이 기화하며 질소를 치환하게 된다. $n_{TOT,V}$ 의 값은 일정한 압력에서의 반응과정 중에 일정하게 유지되며 따라서 반응기로부터 유출되는 혼합기체의 유량은 액상으로부터 기상으로 기화하는 유량과 동일하다. 기상의 부피는 반응기 부피로부터 액상의 부피를 빼어 간단히 구할 수 있으며 기체상 내의 혼합물의 총 몰수는 반응온도 및 압력에서의 이상기체 방정식에 의해 계산된다.

한편 식 (11)~(14)과 (15)~(17)에 대한 해는 4차 Runge-Kutta 방법을 이용하여 구할 수 있다. 반응속도 상수 및 물질전달 계수와 같은 파라미터들은 실험을 통해 측정된 값($n_{i,exp}$)과 모델로부터 계산된 값($n_{i,cal}$)의 오차를 최소가 되도록 하는 Nelder-Mead 심플렉스 알고리즘 방법에 근거한 다변수 비선형 최적화 기법에 의해 결정된다. 본 연구에서 사용된 최적화 방법은 식 (18)과 같이 나타낼 수 있으며 제한조건들은 식 (19), (20)과 같다.

$$\min F = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i \sum_{t_s} (n_{i,exp}(t) - n_{i,cal}(t))^2} \tag{18}$$

$$\text{Constraint 1: } k_f > 0, \quad k_r > 0 \tag{19}$$

$$\text{Constraint 2: } j_M > 0, \quad j_W > 0 \tag{20}$$

3. 결과 및 고찰

무촉매 에스테르화 반응에 대한 실험 데이터[8]를 이용하여 본 연구에서의 최적화를 통해 얻은 속도상수 및 물질전달 계수의 값을 Table 1에 나타냈다. Fig. 4는 Table 1에서와 같이 구해진 값들을 이용하여 각각의 온도에서 반응시간에 따라 FA와 FAME 성분의 거동을 예측한 결과와 실험결과를 비교한 것이며 아울러 Cho 등[8]의 모델링 결과와도 비교하였다. 더불어 각 모델링에 의해 계산된 FA 및 FAME의 농도와 실험결과와의 오차를 식 (21)에 따라 구하고 그 결과를 Table 2에 제시하였다. Fig. 4와 Table 2에서 볼 수 있는 바와 같이 본 연구의 엄밀 반응모델에 의한 결과가 비교 대상의 모델링 결과[8]보다 실험결과를 훨씬 더 정확하게 나타내고 있음을 알 수 있다. 특히, 본 연구에서의 모델링 결과의 정확성은 Fig. 4(a)에서 보는 바와 같이 상대적으로 저온(230 °C)에서 비교 연구[8]에 비해 두드러지는데, 이는 반응이 일어나는 액상내 물과 메탄올의 용해도가 온도가 낮을수록 높아지므로 반응 속도에 주는 영향이 커짐에도 불구하고 비교 연구[8]에서의 모델링에서는 FA와 FAME의 농도만을 고려하는데 비해 본 연구에서는 물과 메탄올의 거동까지 포함하므로 보다 정밀한 모사가 가능하기 때문이다.

$$\text{RMSE} = \sqrt{\sum_i \sum_{t_s} (C_{i,exp}(t) - C_{i,cal}(t))^2} \quad i = \text{FA, FAME} \tag{21}$$

비가역 균일계 1차 반응으로 반응속도 식을 단순화하여 시간에 따른 FA와 FAME의 농도만을 예측할 수 있었던 비교 연구([8])와는 달리 본 연구에서는 반응에 대한 엄밀 모델링을 통해 물과 메탄올의 거동에 대해서도 비교적 정확한 모사결과를 얻어낼 수 있었다(Fig. 5). 특히 본 연구에서는 물과 메탄올의 기화현상과 관련하여 식 (2)에 따른 '반응 유효인자'를 도입하고 이를 비교적 간단한 방법으로 물질전달과 반응이 동시에 일어나는 현상에 반영하였으며 혼합 시 이중성분간 상호작용을 고려한 수정 Rackett 모델을 활용하여 액체의 부피를 산출함으로써 반응물 및 생성물의 농도변화에 대해 보다 정확한 예측결과를 얻을 수 있었다. Fig. 5로부터 메탄올의 농도는 실험결과와 같이 반응시작 50분 후에 정상상태에 도달함을 알 수 있다. 물의 경우 FA의 농도가 높은 초기(0~20분)에는 생성 반응속도가 증발속도에 비해 우세하여 액상에 축적되지만 20분 이후 FA가 감소하면서 생성속도에 비해 증발속도가 우세하게 되어 물의 농도는 점점

Table 1. The optimal values of kinetic constants at several operating temperatures

T (°C)	Reaction Rate Constant (cm ³ /mol·min)		Mass Transfer Coefficient (mol/min)	
	k_f	k_r	j_M	j_W
	230	171.00	8.86e-04	0.76
250	132.02	9.21e-04	0.73	0.93
270	94.87	7.38e-04	0.59	1.14
290	55.32	5.17e-04	0.45	0.94

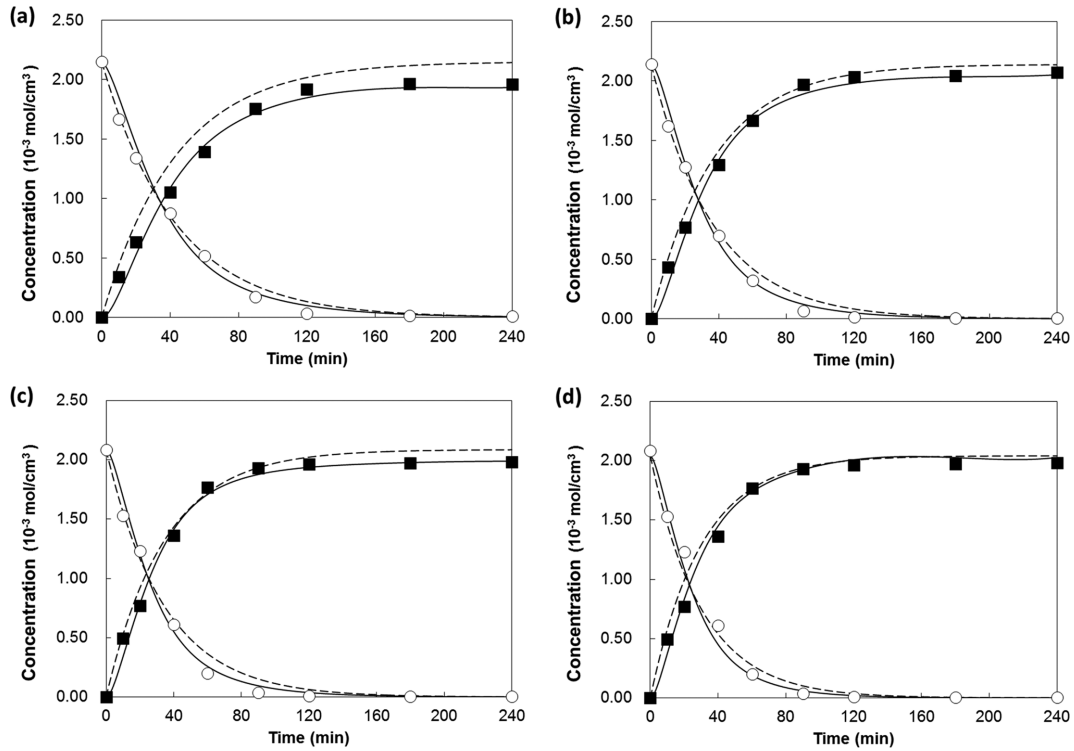


Fig. 4. Comparison of the modeling results by simple model by Cho et al. [8] ---, and rigorous model of the present work —, with experimental results of FA(○) and FAME(■) at (a) 230 °C, (b) 250 °C, (c), 270 °C, and (d) 290 °C.

Table 2. Comparison of the computation errors (RMSE) for the estimation of the concentration with the reference work[8]

Temperature (°C)	RMSE ($\times 10^{-3}$)	
	The present study	Cho et al. [8]
230	0.294522	5.528009
250	0.265438	5.598415
270	0.260732	5.714274
290	0.318779	0.505774

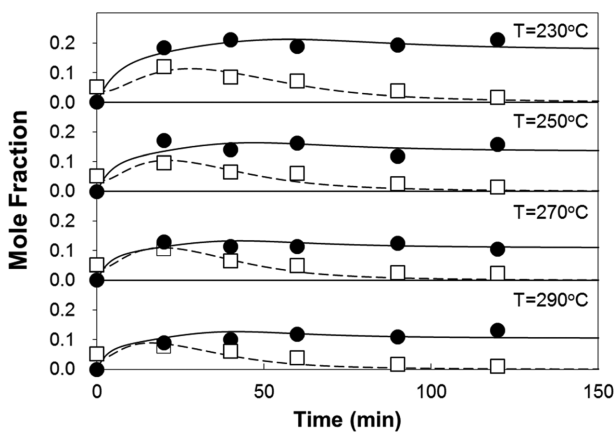


Fig. 5. Estimation of the behaviors of methanol(●) and water(□) in liquid phase by the rigorous model in the present work.

감소하게 되는 동적 특징도 잘 예측해 내고 있는 것을 확인할 수 있다.

한편 본 연구의 대상인 무촉매 에스테르화 반응의 활성화 에너지 (E_a) 및 반응열(ΔH_R)은 Table 1에서와 같은 반응속도 상수와 식 (22)

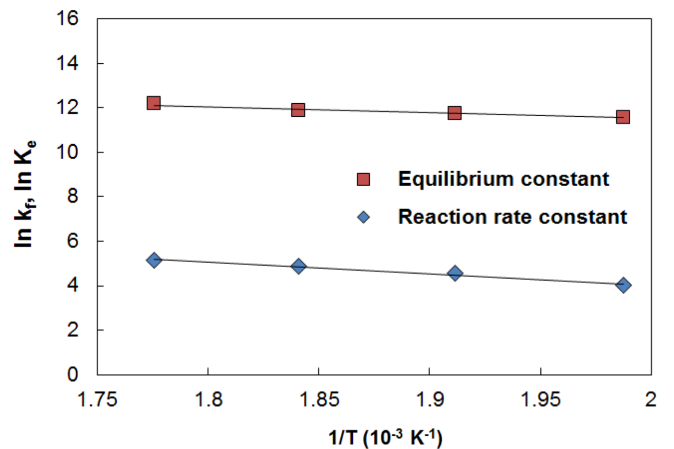


Fig. 6. Arrhenius-Van't Hoff plot for the reaction in this work.

및 (23)을 이용하여 Fig. 6에 보인 바와 같은 Arrhenius-Van't Hoff plot을 통해 구할 수 있다.

$$k_f = k_{f0} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \tag{22}$$

$$K_e = K_{e0} \exp\left(\frac{\Delta H_R}{RT}\right) \tag{23}$$

계산된 무촉매 에스테르화 반응의 활성화 에너지(E_a)는 43.98 kJ/mol이고 반응열(ΔH_R)은 111.15 kJ/mol이다. 또한 Fig. 6의 Arrhenius-Van't Hoff plot에서 나타난 음의 기울기는 대상 반응이 흡열 반응임을 보여주며 르 샤틀리에의 법칙(Le Chatelier's principle)에 의해 반응온도가 높을수록 더 높은 반응 전환율을 얻을 수 있음을 의미한다.

4. 결 론

본 연구에서는 엄밀한 모델링(rigorous modeling)을 통하여 저렴한 원료로부터 간단한 공정을 통해 바이오디젤을 제조할 수 있을 것으로 기대되는 무촉매 에스테르화 반응에 대한 반응 특성을 규명하였다. 반응물인 FA의 농도에 대한 1차 식으로만 표현되었던 기존 연구에서와는 달리 이상 용액(ideal solution)의 가정을 탈피하고 분자 간의 상호작용을 고려한 수정 Rackett 모델을 적용하여 액체의 부피를 계산하였으며 반응과 동시에 발생하는 물과 메탄올의 증발을 비교적 간단하고 효과적으로 고려하기 위해 반응 유효인자를 도입하여 모델링의 정확성을 높였다. 본 연구에서 개발한 무촉매 에스테르화 반응에 대한 엄밀 반응모델은 FA와 FAME의 동적 거동을 보다 정확하게 나타내어 줄 뿐만 아니라 이전의 연구에서는 불가능했던 물 및 메탄올의 동적 거동을 예측할 수 있게 함으로써 상업적 규모의 반응기 설계에 보다 유용한 정보를 제공할 수 있을 것으로 기대된다.

감 사

본 연구는 지식경제부의 지원으로 수행한 에너지자원 인력양성 사업(과제번호: 20094020200010)의 연구결과입니다.

Nomenclatures

C	: concentration [mol/cm ³]
E _a	: apparent activation energy [kJ/mol]
F	: objective function
F _L	: molar liquid feed flow rate [mol/min]
F _V	: molar vapor effluent flow rate [mol/min]
ΔH _R	: heat of reaction [kJ/mol]
j	: mass transfer coefficient [mol/min]
J	: mass transfer rate [mol/min]
k	: reaction rate constant [cm ³ /mol·min]
K _{eq}	: equilibrium constant
MW	: molecular weight [g/mol]
n	: number of moles [mol]
N	: total number of sampling points
P	: pressure [MPa]
P ^{sat}	: saturated vapor pressure [MPa]
R	: gas constant [kJ/mol·K]
r	: reaction rate [mol/min]
T	: temperature [K]
t	: reaction time [min]
t _s	: sampling time [min]
V	: volume [cm ³]
wt	: weight fraction [%]
W	: mass of liquid [g]
x	: mole fraction in liquid phase
x ^{eq}	: mole fractions at interphase corresponding vapor phase
y	: mole fraction in vapor phase
γ	: activity coefficient
η	: reaction effectiveness factor

ρ : density [g/cm³]

Subscripts

0	: pre-exponential factor
A	: free fatty acid (FFA)
cal	: computed value
E	: fatty acid methyl ester (FAME)
exp	: experimental data
f	: forward reaction
i	: index of <i>i</i> th component
L	: liquid phase
M	: methanol
N ₂	: nitrogen
r	: reverse reaction
TOT	: total
V	: vapor phase
W	: water

References

- Anton, A. K., "Novel Process for Biodiesel by Reactive Absorption," *Sep. Purif. Technol.*, **69**, 280-287(2009).
- Santacesaria, E., Tesser, R., Serio, M. D., Guida, M., Gaetano, D., Agreda, A. G. and Cammarota, F., "Comparison of Different Reactor Configurations for the Reduction of Free Acidity in Raw Materials for Biodiesel Production," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 8355-8362(2007).
- Joelianingsih, Nabetani, H., Hagiwara, S., Sagara, Y., Soerawidjaya, T. H., Tambunan, A. H. and Abdullah, K., "Performance of a Bubble Column Reactor for the Non-Catalytic Methyl Esterification of Free Fatty Acids at Atmospheric Pressure," *J. Chem. Eng. Jpn.*, **40**(9), 780-785(2007).
- Bipro, R. D. and Kawnish, K., "Excess Methanol Recovery in Biodiesel Production Process Using a Distillation Column: a Simulation Study," *Chem. Eng. Res. Bull.*, **13**, 55-60(2009).
- Zullaikah, S., Lai, C. C., Vali, S. R. and Ju, Y. H., "A Two-step Acid-catalyzed Process for the Production of Biodiesel from Rice Bran Oil," *Bioresour. Technol.*, **96**, 1889-1896(2005).
- Gerpan, J. V., "Biodiesel Processing and Production," *Fuel Process. Technol.*, **86**, 1097-1107(2005).
- Satriana and Supardan, M. D., "Kinetic Study of Esterification of Free Fatty Acid in Low Grade Crude Palm Oil Using Sulfuric Acid," *Asian J. Chem. Eng.*, **8**(1), 1-8(2008).
- Cho, H. J., Kim, S. H., Hong, S. W. and Yeo, Y. K., "A Single Step Non-catalytic Esterification of Palm Fatty Acid Distillate (PFAD) for Biodiesel Production," *Fuel*, **93**, 373-380(2012).
- Kiss, A. A., Omota, F., Dimian, A. C. and Rothenberg, G., "The Heterogeneous Advantage: Biodiesel by Catalytic Reactive Distillation," *Top. Catal.*, **40**, 141-150(2006).
- Jitputti, J., Kitiyanan, B., Rangsunvigit, P., Bunyakait, K., Attanatho, L. and Jenvanitpanjakul, P., "Transesterification of Crude Palm Kernel Oil and Crude Coconut Oil by Different Solid Catalysts," *Chem. Eng. J.*, **116**, 61-66(2006).
- López, D. E., Goodwin, J. G., Bruce, D. A. and Lotero, E., "Transesterification of Triacetin with Methanol on Solid Acid

- and Base Catalysts,” *Appl. Catal. A*, **295**, 97-105(2005).
12. López, D. E., Goodwin, J. G., Bruce, D. A. and Furuta, S., “Esterification and Transesterification Using Modified-zirconia Catalysts,” *Appl. Catal. A*, **339**, 76-83(2008).
 13. Kawashima, A, Matsubara, K. and Honda, K., “Acceleration of Catalytic Activity of Calcium Oxide for Biodiesel Production,” *Bioresour. Technol.*, **100**, 696-700(2009).
 14. Marchetti, J. M., Miguel, V. U. and Errazu, A. F., “Heterogeneous Esterification of Oil with High Amounts of Free Fatty Acids,” *Fuel*, **86**, 906-910(2007).
 15. Wang, Y, Ou, S, Liu, P. and Zhang, Z., “Preparation of Biodiesel from Waste Cooking Oil via Two-step Catalyzed Process,” *Energy Convers. Manage.*, **48**, 184-188(2007).
 16. Petchmala, A., Laosiripojana, N., Jongsomjit, B., Goto, M., Panpranot, J., Mekasuwandumrong, O. and Shotipruk, A., “Transesterification of Palm Oil and Esterification of Palm Fatty Acid in Near- and Super-critical Methanol with SO₄-ZrO₂ Catalysts,” *Fuel*, **89**(9), 2387-2392(2010).
 17. Hong, S. W., Cho, H. J., Kim, S. H. and Yeo, Y. K., “Modeling of the Non-catalytic Semi-batch Esterification of Palm Fatty Acid Distillate (PFAD),” *Korean J. Chem. Eng.*, **29**(1), 18-24(2012).
 18. Choi, H. K., Kim, S. D., Yoo, J. H., Chun, D. H., Lim, J. H., Rhim, Y. J. and Lee, S. H., “An Economic Analysis of Solvent Extraction Process under Mild Condition for Production of Ash-free Coal,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**(3), 449-454(2012).