바이오디젤 생산을 위한 연속식 관형 반응기에서의 전이에스테르화 반응특성 연구

김덕근, 박순철, 이진석
한국에너지기술연구원 바이오매스연구팀

A Study on the Trans-Esterification Reaction in a Tubular Reactor for Continuous Biodiesel Production

Deog-Keun Kim, Soon-Chul Park, Jin-Suk Lee
Biomass Research Team, Korea Institute of Energy Research

서론

최근 대기환경오염과 에너지 문제로 인하여 생분해성과 낮은 배출특성을 가지는 바이오디젤에 관한 연구가 국내외적으로 활발히 진행되고 있다. 바이오디젤은 동,식물성 기름을 원료로 사용하기 때문에 이산화탄소의 순배출이 없는 재생 가능한 대체에너지로서 국내에서는 경유에 20% 혼합해 사용되고 있다. 바이오디젤 생산을 위한 회분식 반응시스템은 고순도의 바이오디젤을 얻기 위하여 비교적 긴 반응시간과 반응기 관리에 추가적인 시간과 노동을 요구하며 이것은 바이오디젤 생산공정의 생산성과 경제성을 떨어뜨린다. 그러나, 회분식 반응시스템은 바이오디젤의 품질 관리면에서 연속식 생산 시스템보다 우월하다고 알려져 있다. 전이에스테르화 반응시 유지와 메탄올은 서로 혼화성이 적어 교반속도가 낮으면 반응초기에는 2상으로 존재하며 반응이 진행되면서 단일상이 되었다가 다시 글리세롤과 바이오디젤 2상으로 나누어지게 되고 전화율 곡선은 S모양을 나타내게 된다. 따라서, 반응초기에 2상으로 존재하는 반응물을 빠르게 단일상으로 만들어주게 되면 반응시간과 반응기 크기를 줄일 수 있으며 공정의 생산성을 높일 수 있다. 본 연구에서는 회분식 반응시스템의 조건보다 높은 온도와 압력 조건에서 관형반응기를 운전하여 단일상 고속 전이에스테르화 반응이 가능한 운전 조건을 찾고자 하였으며, 원료로는 식용유와 폐식용유를 이용하였으며 온도, 압력, 유량(머무름시간, RT), 반응물 몰비, 산가 등을 고려하여 관형반응기에서 전이에스테르화 반응실험을 수행하였다.

본론

유지중에 수분과 유리지방산은 알칼리촉매와 반응하여 활성메톡시이온이 형성되지 못하게 하고 바이오디젤의 분리정제시 가장 큰 문제점인 금속비누를 생성시킨다. 이 금속비누는 젤화작용으로 점도를 높이고 글리세린의 분리정제를 어렵게 한다. Freedman[1] 등은 출발원료 중 유리지방산 함량이 0.5%이하, 산가(acid value) 1이하이고 수분이 없어야 촉매활성이 유지된다고 보고하였다. 우지(beef tallow)와 메탄올의 전이에스테르화 반응에 관한 Ma et al.[3]은 우지 중 수분함량은 0.06wt%이하, 유리지방산은 0.5wt%이하이어야 하고 수분함량이 전화율에 미치는 영향이 더 중요하다고 보고하였다. 따라서 원활한 전이에스테르화 반응을 위해서 원료물질은 수분 함량 0.06%이하, 유리지방산 함량은 0.5%이하가 되어야 한다[1,3]. 수분은 Karl-Fischer Titration Method(Mettler Toledo DL31)로 측정하였고 유리지방산 함량은 산가측정(염기적정법)을 통하여 측정하였다. 원료로 사용한 식용유를 분석한 결과 수분은 0.01% Detection Limet 이하로 0.06%이내였으며, 유리지방산은 0.03%이하로 측정되었다.

전이에스테르화 반응은 가역반응으로서 지방산메틸에스테르의 수율을 높이기 위해서는 몰비를 이론 몰비 3:1 보다도 더 높아야하고 알칼리촉매 반응보다는 산촉매 반응에서 더 높게 유지해야 한다. Bradshaw et al.[4]에 의하면 식물성유지와 메탄올의 몰비 3.3:1~5.25:1에서 지방산메틸에스테르의 수율은 97~98%이었다. 몰비가 크면 생성된 글리세린의 gravity separation,

지방산메틸에스테르의 수율증대에는 유리하지만 메탄올의 회수 및 재이용에 따르는 에너지 비용이 증가한다. 따라서, 가능한 적은 과잉양의 메탄올을 사용하는 것이 바람직하다.

관형 반응기는 SUS316 Tube 3/8"O.D.×0.035"(t)×30m Line으로 하여 Thermostat에 담가 온도 조절을 하였으며 원료물질인 오일과 메탄올은 10kgf/cm^{2}의 압력까지 유출시킬수 있는 Kempion社의 Diaphragm Pump로 Static Mixer 바로 앞의 T Connection으로 만나게 하여 Static Mixer로 혼합시켜 반응기로 유입시켰다.

관형반응기의 각 지점에서의 전환율은 정상상태로 운전시 시간에 따라 변하지 않고 위치에 따라 변하게 되기 때문에 매 6m지점에 Sampling Port를 설치하여 반응의 진행정도를 관찰 할 수 있도록 반응시스템을 꾸몄다. 시료는 원심분리 한후 글리세롤층을 제외한 메틸에스터층을 취하여 HP-INNOWAX Capillary Column이 장착된 Agilent GC6890로 분석하였다. 또한, 출구지점에는 Niddle Valve를 설치하여 반응기 내부의 압력을 제어 할 수 있도록 하였으며 Niddle Valve를 지난 반응물은 메탄올 및 물을 진공증류하기 위해 준비한 Vessel로 보내지게 하였다. 오일 펌프와 메탄올 펌프의 Max. Capacity는 각각 120ml/min과 25ml/min으로 유량은 유량조절 나사에 의하여 0%부터 100% Open상태까지 조절할 수 있다. 반응기 안으로 오일과 메탄올을 정량적으로 보내기 위하여 각 펌프에 대하여 상온, 상압 조건에서부터 가온, 가압 조건까지 펌프 검량선을 작성하였으며 검량식은 다음과 같이 상관계수 0.98이상으로 좋은 상관관계를 보였다.

Oil Pump Calibration Curve: Flow(ml/min)=2.7+1.64*X(%Open), R^2=0.9886
MeOH Pump Calibration Curve: Flow(ml/min)=0.93+0.51*X(%Open), R^2=0.9945

결과 및 토의

초기 운전조건은 150ml Flask와 2Liter 반응기를 통하여 확인한 조건인 65℃, MeOH:Oil molar ratio=6:1, KOH 1wt%(Oil basis)로 정하였고 유량은 반응기 체류시간을 고려하여 충괄 유량 85ml/min으로 하였으나 혼합효과가 회분식에서의 600rpm 수준이 되지 않아 메틸에스터로의 전화율이 60%로 낮게 나타났다.

폐식용유를 이용한 실험에서 사용된 K산업 폐식용유는 Bench plant의 전처리 반응기에서 에스테르화를 통해 유리지방산을 메틸에스터로 전환시켜 제거한 것으로 초기산가 2.17에서 0.56-0.58수준까지 제거한 것을 사용하였다. 운전조건과 결과는 다음 Table 1.과 같았다. 반응기 내부의 압력이 증가함에 따라 유량과 바이오디젤 함량이 감소하는 것을 관찰할 수 있었는데 이것은 Niddle Valve가 금속염에 의해 막혀 압력 변동이 심하여 메탄올과 오일이 제대로 섞이지 않았거나 상대적으로 유량이 적은 메탄올펌프가 토출해야 할 양보다 적은 메탄올을 유출시킨 것으로 생각된다. 마찬가지로 의왕시 폐기물센터에서 회수하여 온 폐식용유로 실험한 결과를 Table 2.에 나타내었으며 일반 대두유의 전이에스테르화 반응결과를 Table 3.에 나타내었다. 이 결과를 볼 때 모두 압력이 증가함에 따라 유량과 머무름 시간이 감소하는 비슷한 결과를 보였으며 유리지방산 함량이 0.015%으로 매우 낮은 대두유의 경우 94.3%의 높은 전화율을 보였다.

Table 1. 전처리된 강남산업 폐식용유(산가=0.56-0.58,)의 반응 결과.

고정 변수 (온도, 촉매량, 몰비)	80 ℃, 1wt% KOH, Methanol:Oil=9:1		
운전 압력(bar)	1	2	3
유량(ml/min)	65.7	56.7	53.0
머무름시간(min)	16.1	18.7	19.9
바이오디젤 함량(w/w%)	85.2	76.2	55.7

Table 2. 전처리된 의왕시 재활용센터 폐식용유의 운전 결과.

고정 변수 (온도, 촉매량, 몰비)	80 ℃, 1wt% KOH, Methanol:Oil=9:1		
운전 압력(bar)	1	2	3
유량(ml/min)	76.2	59.1	56.4
머무름시간(min)	13.9	17.9	18.7
바이오디젤 함량(w/w%)	84.4	60.1	40.4

Table 3. 일반 대두유의 관형반응기 운전 결과.

고정 변수 (온도, 촉매량, 몰비)	80 ℃, 1wt% KOH, Methanol:Oil=9:1		
운전 압력(bar)	1	2	3
유량(ml/min)	76.2	67.6	53.0
머무름시간(min)	13.9	15.7	20.0
바이오디젤 함량(w/w%)	94.3	58.8	53.0

위와 같이 폐식용유를 원료로 할 경우 매번 수거해야 하는 문제와 같은 곳에서 수거해온 폐식용유라 할지라도 수분함량이나 산가(유리지방산함량)가 조금씩 다른 문제점이 나타났으며, 관형반응기를 정상상태가 될 때까지 운전하기 위해서는 3 Liter 이상의 원료가 필요하며 보통 단일 반응조건에서 전이에스테르화 실험을 수행할 때 평균적으로 7 liter 이상의 오일을 소비하는 등의 문제가 있었다.

다음의 Fig. 1과 Fig. 2에서는 원료의 성상을 일정하게 유지하기 위해 기름의 산가가 0.5가 되도록 Oleic Acid와 식용유를 혼합하여 메탄올과 전이에스테르화를 시킨 결과를 나타낸 것이다. Fig. 1은 9:1몰비, 90ml/min의 조건으로 운전시 출구에서의 메틸에스터 함량 분석결과를 70℃, 80℃, 90℃ 온도 조건에 대하여 나타낸 것이다. 온도가 상승함에 따라 지방산메틸에스터%가 증가하였으며 30분(약 30liter 유출후)후부터 반응시스템이 안정화 되는 것을 관찰 할 수 있었다. 또한 정제(수세)후의 데이터를 보면 90℃에서 안정화된 시료의 메틸에스터 함량은 96.5%를 나타내어 국내규격 95.0%와 오스트리아 규격 96.5%를 만족시키는 결과임을 알 수 있다. Fig. 2는 연속식 관형반응기 시스템이 안정화 된 후 출구 시료를 채취하여 정제하지 않은 상태에서 메틸에스터 함량을 조건별로 나타낸것이다. 이 결과를 볼 때 유량이 증가하면 RT가 줄어 전화율이 떨어지는 것을 관찰 할 수 있으며 80℃에서는 90-110ml/min 유량범위에, 90℃에서는 80~100ml/min의 범위안에 최적 유량 조건이 존재하는 것으로 보인다.

감사

본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어연구개발사업(산업폐기물재활용기술개발 사업단)에 의해 연구되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. B. Freedman *et al*, "Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils", JAOCS, Vol.61, 1638-1643(1984).
2. V. Jordan *et al*, "Development of an environmentally benign process for the

production of fatty acid methyl esters", Chemosphere 43, 99-105(2001).
3. Ma. F. Clements *et al* "The effects of catalyst, free fatty acids and water on trans-esterification of beef tallow". Trans.ASAE. 41, 1261-1264(1998).
4. Bradshaw *et al,* "Preparation of detergents", US Patent 2,360,844(1944).

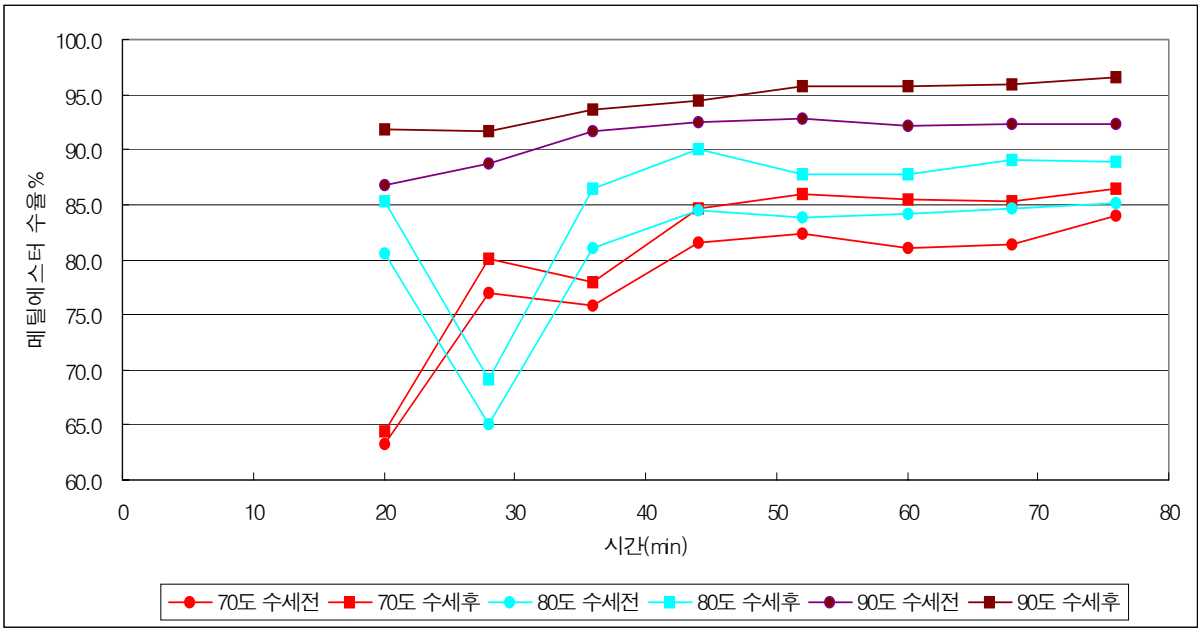

Fig. 1 메탄올:오일몰비 9:1, 유량 90ml/min 조건에서의 온도별 관형반응기 운전 비교.

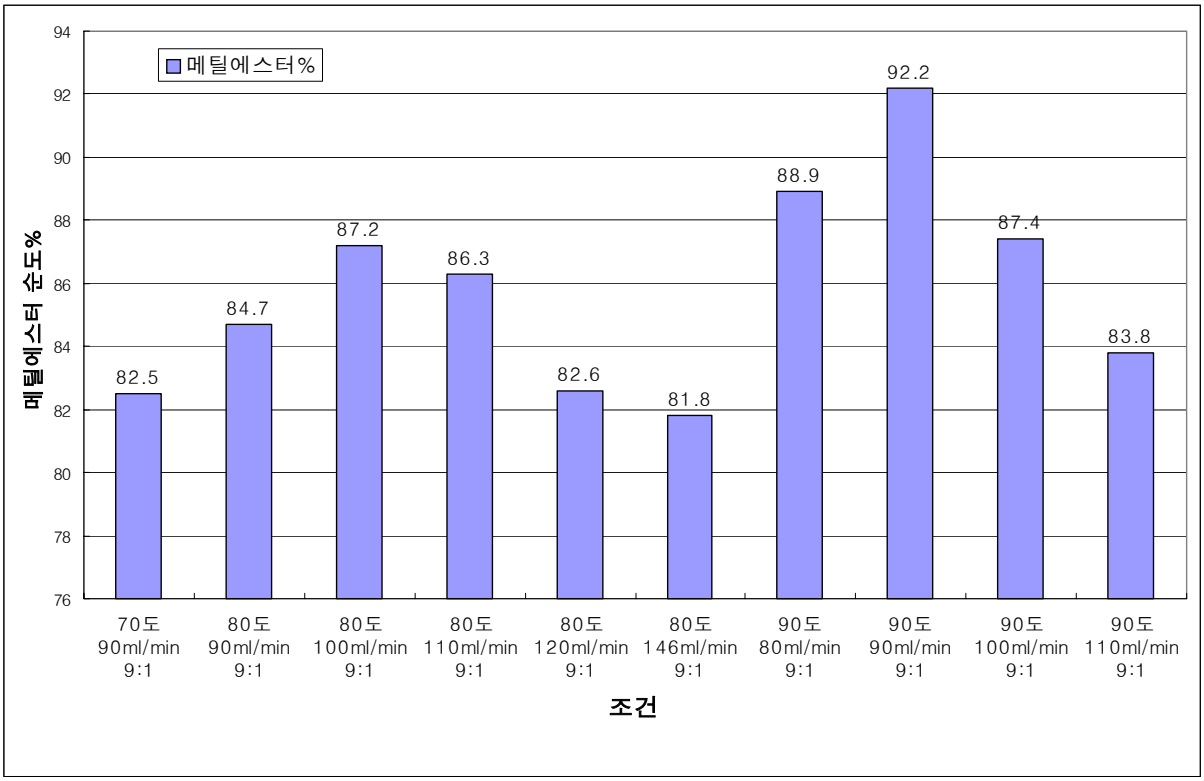

Fig. 2 전이에스테르화 반응조건별 정제전 메틸에스터% 비교(안정화후 시료채취 및 분석)