

초임계와 Lipase 고정화에 의한 바이오디젤 생산 공정의 에너지소비량

민응재 · 이의수[†]

동국대학교 화공생물공학과
100-715 서울특별시 중구 필동3가
(2011년 3월 29일 접수, 2012년 1월 3일 채택)

Energy Consumption of Biodiesel Production Process by Supercritical and Immobilized Lipase Method

Eung-Jae Min and Euy-Soo Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Dongguk University, Seoul, 3ga, Pil-dong, Jung-gu, Seoul 100-715, Korea
(Received 29 March 2011; accepted 3 January 2012)

요 약

바이오디젤은 화석연료인 경유의 대체에너지로써 비독성이고 재생 가능한 에너지이다. 바이오디젤생산방법은 크게 산-염기-초임계-효소방법으로 분류되는데 본 연구에서 친환경적으로 바이오디젤을 생산할 수 있는 초임계공정과 효소 고정화공정에 대해 연구하였다. 연간 10,000톤의 바이오디젤을 생산하는 공정을 대상으로 PRO II 공정모사기를 통해 전환률과 에너지소비량을 알아보기 위한 공정모사를 실시하였다. 그 결과 초임계공정에서의 전환률은 91.17%(0.9% 글리세롤 포함), 효소고정화공정에서는 93.58%(1.0% 글리세롤 포함)로 나타났다. 이 결과는 효소고정화공정이 높은 전환률을 보였지만 바이오디젤의 순도는 초임계공정에서 높게 나타났음을 보여준다. 한편, 에너지소비량 측면에서 초임계공정과 효소고정화공정이 각각 8.9, 3.9 MW를 나타냈다. 즉, 초임계 공정이 효소고정화공정에 비하여 2.3배 많은 에너지를 소모한다는 것을 확인할 수 있었다.

Abstract – Biodiesel is a renewable energy which is nontoxic and acting as a replacement for conventional diesel which derived from fossil fuel. Classified biodiesel producing way such as acid, base, supercritical and enzyme methods, this study focused on eco-friendly production of biodiesel using supercritical and immobilized enzyme process. Assuming a plant with a production rate of 10,000 tons a year, a PRO II simulator program was used to simulate the product conversion rate and total energy consumption. The product conversion in supercritical process and immobilized enzyme was found to be 91.17% (including 0.9% glycerol) and 93.18% (including 1.0% glycerol) respectively. The result shows that the efficiency of immobilized enzyme process is higher compared to supercritical process but having lower end product purity. From the energy consumption point of view, supercritical process consume about 8.9 MW while immobilized enzyme process consume much lower energy which is 3.9 MW. Consequently, this study certifies that energy consumption of supercritical process is 2.3 times higher than immobilized enzyme process.

Key words: Biodiesel, Methyl Ester, Supercritical Methanol, Immobilized Lipase, Simulation

1. 서 론

최근 석유공급부족으로 인한 유가의 급격한 상승과 함께 유가와 연동되는 천연가스 가격의 상승으로 인하여 이들 화석연료를 대체할 수 있는 대체에너지 개발이 시급히 요청되고 있는 실정이다. 이러한 정책방안의 하나로 제시되고 있는 바이오디젤은 화석연료인 경유의 대체원료로 식물성 유지나 동물성 유지와 같이 재생 가능한 생물학적 자원을 바탕으로 제조된다. 화학적으로 바이오디젤은 긴 지방산 고리를 가진 단일 알킬 에스테르 물질이며, 경유와 화학적 조성이 비슷하다. 반면, 경유에 비하여 비독성이고 생분해성고분자이며 재생

가능한 에너지 원천인 특징을 가지고 있어서 경유의 대체에너지원으로 주목받고 있다[1,2]. 일반적으로 바이오디젤은 동-식물성유지와 알코올의 에스테르화 반응으로 생성되며, 반응 중 적절한 촉매가 사용된다. 에스테르화 반응 시 주로 사용되는 알코올은 에탄올과 메탄올이며, 이들 중 경제성 측면에서 보다 저렴한 메탄올이 주로 사용된다[3,4]. 바이오디젤이 형성되는 화학반응식은 Fig. 1에 나타내었다.

동-식물성유지를 이용한 바이오디젤 생산 공정은 크게 산-알칼리 촉매공정, 효소고정화공정, 초임계공정으로 나눌 수 있다. 현재는 산-알칼리촉매에 의한 공정이 주로 사용되는데, 이 공정은 반응 전 유지의 불순물을 제거하는 전처리과정, 반응 후 촉매를 제거시키는 후처리 과정이 수반되어 공정이 복잡하며 촉매에 의한 중화반응이 포함되어 오염물질을 배출하게 되는 문제가 있다[5-8]. 이와 같은 문제

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: eslee@dongguk.edu

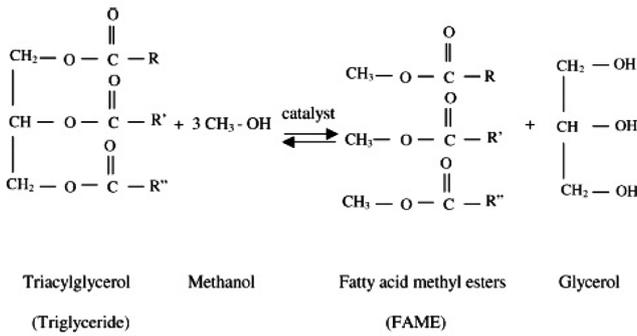


Fig. 1. The transesterification of triglycerides with methanol to produce fatty acid methyl ester (FAME) and glycerol.

를 해결하기 위해 촉매를 이용하지 않는 초임계 공정과 효소를 고정화시켜 전이에스테르화반응을 일으키는 효소고정화공정에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

초임계공정은 고온에서 가열한 원료와 고온의 메탄올증기를 고압에서 반응시켜 바이오디젤 연료 성분을 제조하게 되며 산·알칼리 촉매를 이용하는 방법보다 반응시간이 빠르며 높은 수율을 얻을 수 있다[9]. 초임계공정에서 최적화된 바이오디젤 생산을 위한 중요한 독립인자는 반응 온도, 유지와 메탄올의 비율이다. 메탄올은 239.45 °C, 8.1 MPa에서 초임계를 형성하게 된다. 실제공정에서는 효과적인 바이오디젤 생산을 위해 350 °C, 20 MPa에서 반응시켜야 높은 전환율을 얻을 수 있다는 연구결과가 보고되고 있다. 또한, 이론적으로 전이에스테르화 반응 시 메탄올과 유지의 화학양론비는 3:1 이나 실제 초임계상태에서 바이오디젤 제조 시 메탄올과 유지의 비율은 42:1로 반응시키는 것으로 보고되고 있다. 이는 메탄올의 몰 비율을 증가시키면 반응 입자와 입자사이에 접촉 면적이 증가하게 되어 반응이 활발하게 일어나게 되고 반응 시 온도가 낮아지는 현상을 줄일 수 있어 에너지 손실을 최소화할 수 있기 때문이다[10]. 그러나 메탄올과 유지의 비율이 일정 비율 이상으로 증가하게 되어도 반응 속도 변화가 없기 때문에 메탄올의 소비를 줄이기 위해서 적정비율을 찾는 것이 중요하다. 뿐만 아니라 과도한 메탄올이 사용될 경우 글리세롤의 에스테르화반응과 같은 열 반응을 증가시키기 때문에 메탄올의 적절한 비율이 요구된다.

효소고정화에 의한 바이오디젤생산방법은 산업에서 실용화되고 있지는 않지만 현재 초임계생산방식과 더불어 연구가 활발하게 진행되고 있다. 효소(lipase)는 산·알칼리 촉매에 비해 고가이기 때문에 효소를 담체에 고정화하면 경제적으로도 상당히 장점을 가진다. 효소를 이용한 바이오디젤생산방법에서 높은 수율을 얻기 위한 공정변수는 효소의 종류, 알코올의 종류, 효소의 양, 교반속도, 물의 함량 등이다. 또한, 유지와 메탄올에 용제(co-solvent)를 첨가하여 생산효율을 극대화시킬 수 있다. 용제로는 t-butanol, n-heptane, n-hexane 등이 사용되는데 이는 효소의 활성도를 향상시키며 리피아제에 의한 유지의 효소 전이에스테르화반응에서 물질전달이 잘 일어나도록 해준다. 소량의 용제는 메탄올의 확산을 향상시켜 반응이 원활하게 일어나 바이오디젤 생산을 극대화시킬 수 있는 반면에 용제의 양이 많을 경우 리피아제의 효소활성도를 낮춰 생산수율이 감소하게 되므로 적정량을 찾는 것이 중요하다[13]. 최적화된 생산을 위해 반응 온도는 효소의 활성도에 맞게 30~70 °C에서 반응시키는 것이 일반적이며 메탄올과 유지의 몰 비율을 3:1로 하고 130~200 rpm

으로 교반하여 높은 수율의 바이오디젤을 생산할 수 있다고 보고되고 있다[14].

본 논문에서는 부산물이 발생하지 않는 친환경적공정인 초임계와 효소고정화를 이용한 공정을 모사하여 각각의 공정흐름과 전환율을 비교함으로써 어느 공정의 효율도가 높은지 알아보고 이와 동시에 두 공정의 에너지사용량을 비교해 보고자 한다.

2. 공정모사

2-1. 가정

프로세스설계를 위한 공정모사기는 PRO II ver 8.3을 이용하였으며, 프로그램의 data bank를 이용하여 물질성분을 입력하고 그에 맞는 열역학적 모델을 선정하여 실시하였다. 초임계공정과 효소고정화에 의한 공정은 전후 처리가 불필요하기 때문에 주원료인 동·식물성 유지는 oleic acid(C₁₈H₃₄O₂), 최종 생산물인 바이오디젤은 methyl oleate(C₁₉H₃₆O₂)로 구성된 것으로 가정했다. 반응기는 Gibbs자유에너지를 최소화하는 찾아서 상평형과 화학반응평형을 동시에 계산해서 평형 조성을 추산하는 특징을 가지기 때문에 Gibbs 반응기를 사용하였고, 원료인 oleic acid의 전환율은 100%로 하였다. 또한, pump의 효율은 75%로 가정하였으며, 증류탑은 각 단수마다 10 KPa의 압력 강하가 있다고 가정하였다. 증류공정배열은 1차적으로 순차배열에 의한 공정을 대상으로 모사를 실시하였으며, 이후 분리공정의 최적화를 위하여 순차배열과 비 순차배열을 비교하였다. 공정모사를 위한 조업조건은 바이오디젤을 연간 10,000 톤 생산하는 공정으로써 조업시간은 하루에 8시간이고 1년은 310 일 기준이다.

2-2. 초임계공정

공정설계에 앞서 먼저 화학적 성분요소(methanol, oleic acid, glycerol, methyl oleate)를 입력하였다. 열역학적 모델은 메탄올과 글리세롤의 극성 때문에 NRTL(non-random two liquid)과 UNIQUAC(universal quasi-chemical)을 사용하였는데 이는 액상성분의 활성도 계수를 예측하기 위해 사용되었다. 또한, 메탄올과 바이오디젤, 글리세롤과 바이오디젤과 같이 상호작용 파라미터 계수를 이용할 수 없는 물질은 액·액 상태에서 UNIQUAC을 사용하였다[11,12]. 각각의 흐름은 mixer, pump, heat exchanger, expander, reactor, distillation columns으로 구성되었다. 증류탑T1에서는 반응기생성물로부터 메탄올과 글리세롤, 바이오디젤을 분리하며, 증류탑 T2에서 글리세롤로부터 바이오디젤을 최종제품으로 정제하게 된다. 초임계 공정에서 중요한 변수를 차지하는 온도, 압력, 메탄올과 유지의 비는 Minami와 Saka[10]에 의해 연구된 데이터로 공정모사를 수행하였다. 초임계공정을 구성하는 공정도는 Fig. 2에 나타내었다.

주원료인 유지는 S4 stream에서 14.350 kg·mol/hr으로 유입되며, S1 stream에서는 43.4 kg·mol/hr의 메탄올이 유입된다. 유입된 메탄올과 유지는 펌프 P1, P2에 의해 20 MPa까지 압력이 높아지게 된다. 고압이 된 메탄올과 유지는 heat exchanger에 의해 350 °C까지 온도가 높아져 초임계 상태에 이르게 된다. 이 혼합된 초임계는 반응기 R1에 의해 바이오디젤과 글리세롤을 생성하게 된다[10]. 생성된 물질은 expander(EX1)에 의해 상압(101.3 KPa)으로 압력이 변화된 후에 메탄올, 글리세롤, 바이오디젤을 분리하기 위해 증류탑 T1으로 유입된다. 이때, 증류탑단수는 shortcut를 이용하여 이론단수를 구하였고 계산된 단수보다 1.2~1.5 배 높게 단수를 정하여 증류탑 단수를 결

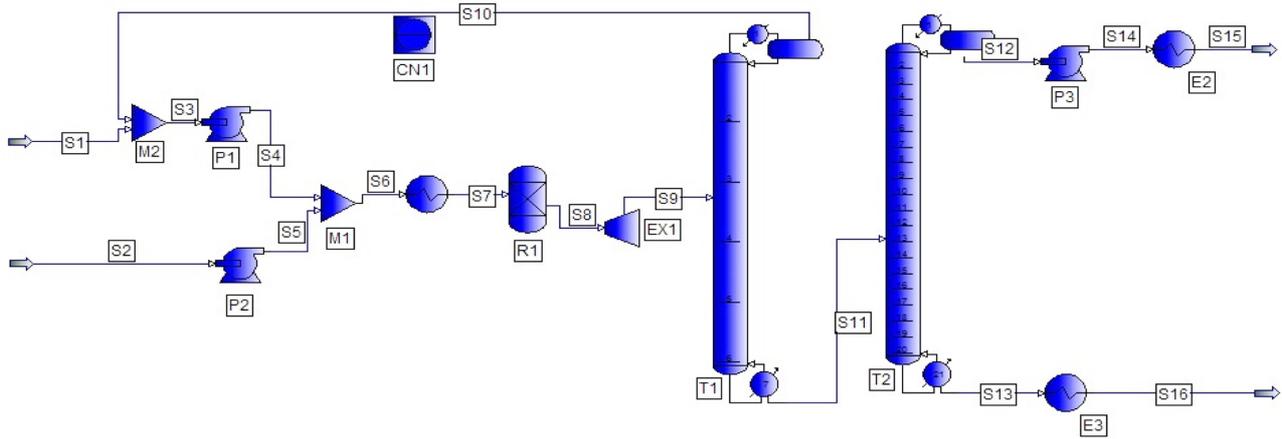


Fig. 2. Process simulation by supercritical methanol method.

정하였다. 환류비(reflux ratio)는 shortcut 결과에서 총 단수별로 최소 환류비가 계산되는데 condenser, reboiler duty 값의 최소값을 구하여 환류비를 결정하였다. 증류탑 T1은 7단이며 환류비는 2.5이다. 또한, 증류탑상부의 압력을 계산하기 위해 flash를 이용하여 탑상부의 압력을 구하였다. 여기서 탑상부의 압력은 97.6 KPa이고 하부의 압력은 147.6 KPa이다. 증류탑 T1 상부에서 분리된 메탄올은 다시 S1 stream로 recycle되는데 controller를 설치하여 메탄올의 유량을 조절하였다. 증류탑 T1 하부에 분리된 바이오디젤과 글리세롤은 증류탑 T2로 유입된다. 증류탑 T2의 단수는 21단이며 환류비는 4.0이고 탑상부의 압력은 3.920 KPa, 하부의 압력은 193.920 KPa이다. 증류탑 T2 상부에서 글리세롤이 생성되고 탑하부에서 최종제품인 바이오디젤을 얻을 수 있다. 공정모사의 결과는 Table 1에 요약하여 나타내었다.

2-3. 효소고정화공정

공정 설계 조건은 초임계공정과 같으며 마찬가지로 화학적 성분 (methanol, oleic acid glycerol, methyl oleate, hexane, water)을 입력한다. 효소고정화를 이용한 공정에서는 반응이 상온에서 이루어지며 액-액 상태에서 반응이 진행되기 때문에 열역학적 모델식은 UNIFAC (universal functional activity coefficient)을 사용하였다. 이 식은 액-액 상태에서 메탄올의 recycle 공정과 메탄올, 바이오디젤, 글리세롤을 효과적으로 분리하기 유용하다[17]. 생성물질의 분리는 4개의 증류탑을 통하여 이루어진다. 먼저 증류탑 T1의 상부로 메탄올, 헥산, 물을 분리하고 탑하부로 글리세롤, 바이오디젤을 분리한다. 증류탑 T2의 상부로는 헥산을 분리하며, 탑하부성분은 증류탑 T3로 보내져 물과 메탄올을 분리하게 된다. 최종산물인 바이오디젤은 증류탑 T4

하부를 통하여 생산된다. 촉매인 효소에 따른 반응물의 전환율은 실험 data[18]를 사용하였으며 메탄올과 유지의 비는 3.4:1로 하였다. 용제는 헥산을 사용하였으며 물의 함량은 유지의 5.8 wt%로 설정하여 공정을 모사하였다. 위 실험적 데이터를 바탕으로 구성한 공정도는 Fig. 3에 나타내었다.

상기의 공정도에서 보는바와 같이, S1 stream에서 14.350 kg-mol/hr의 유지와 S2 stream에서 4.918 kg-mol/hr의 메탄올 그리고 S3 stream에서 2.152 kg-mol/hr의 헥산과 S11 stream에서 13.060 kg-mol/hr의 물이 유입된다. 위 네 성분은 mixer(M1)에 의해 혼합된 후, heat exchanger(E1)에 의해 36.5 °C까지 온도를 높여 반응기 R1에 보내어진다. 반응기에서 반응이 일어난 후, 생성된 물질은 증류탑 T1에 유입되어 탑상부로는 물, 헥산, 메탄올이 분리되고 탑하부로는 글리세롤과 바이오디젤이 분리된다. 증류탑 T1은 8단이고 탑상부의 압력은 13.880 KPa이며 환류비는 3.0이다. 증류탑 T1 상부에서 생성된 물, 헥산, 메탄올은 증류탑 T2로 보내어져 탑상부로는 헥산, 탑하부로는 물과 메탄올이 분리된다. 이때, 증류탑 T2는 5단이고 탑상부의 압력은 108.530 KPa이며 환류비는 2.5이다. 증류탑 T2 하부에 생성된 물과 메탄올은 증류탑 T3에 의해 탑상부로 99.9%의 메탄올이 생성되는데 이는 recycle되어 S2 stream으로 보내어진다. 여기서 증류탑 T3은 12단이고 탑상부의 압력은 61.883 KPa이며 환류비는 4.0이다. 증류탑 T1 하부에 생성된 글리세롤과 바이오디젤은 heat exchanger(E2)를 통해 25 °C까지 냉각되고 증류탑 T4에 유입된다. 증류탑 T4 상부에서는 글리세롤이 생성되고 탑하부에서는 최종제품인 바이오디젤이 생성된다. 증류탑 T4의 단수는 21단이고 탑상부의 압력은 23.270 KPa이며 환류비는 4.0이다. 공정 각 stream에서의 공정모사결과는 Table 2에 요약하여 나타내었다.

Table 1. The supercritical methanol process to produce biodiesel

Stream name	S1	S2	S4	S7	S9	S10	S11	S15	S16
Temperature (°C)	25.000	25.000	63.533	350.000	73.434	63.533	345.427	25.000	25.000
Pressure (KPa)	101.300	101.300	20097.600	20097.600	101.300	97.600	147.600	99.920	193.920
Flowrate (kmol/h)	43.400	14.350	590.038	604.388	602.700	587.883	14.817	1.899	13.083
Composition									
Methanol	1.000	0.000	1.000	0.976	0.975	1.000	0.003	0.110	0.000
Oleic acid	0.000	1.000	0.000	0.024	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Glycerol	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.085	0.605	0.009
Methyl oleate	0.000	0.000	0.000	0.000	0.022	0.000	0.912	0.284	0.991

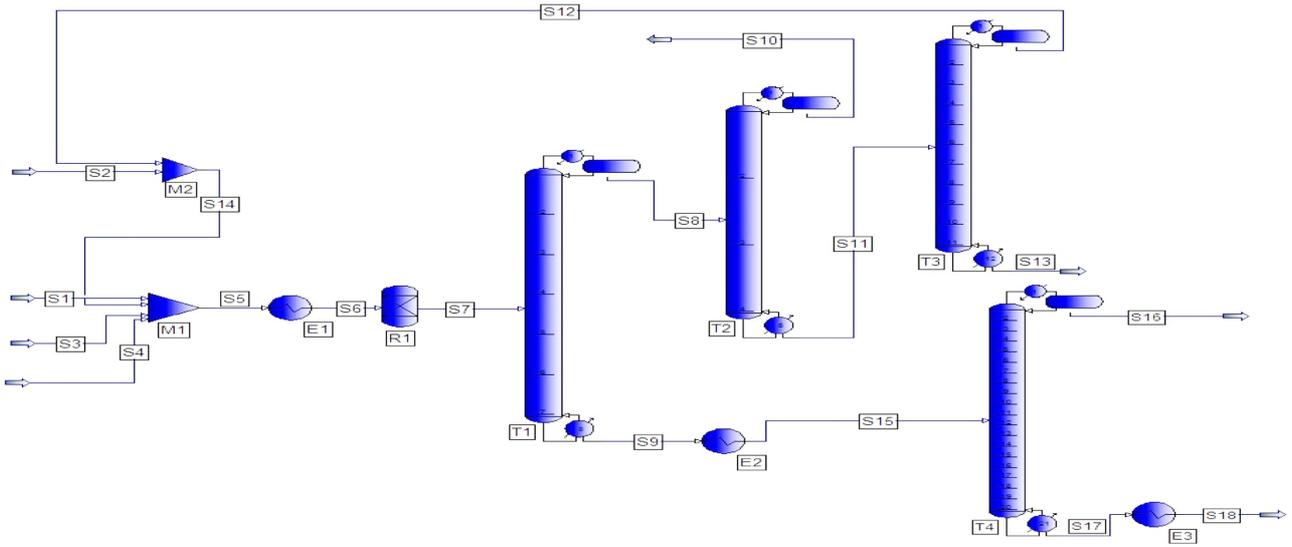


Fig. 3. Process simulation by immobilized lipase method.

Table 2. The immobilized lipase process to produce biodiesel

Stream name	S1	S2	S3	S4	S6	S7	S8	S10	S11	S12	S15	S16	S17
Temperature (°C)	25.00	25.00	25.00	25.00	36.50	36.50	5.307	50.834	75.932	61.883	25.000	195.28	377.27
Pressure (KPa)	101.30	101.30	101.30	101.30	91.940	91.940	13.880	108.53	138.53	91.940	73.880	12.270	202.27
Flowrate (kmol/h)	14.350	4.918	2.152	13.030	78.353	76.664	61.871	4.599	57.272	43.872	14.793	1.363	13.430
Composition													
Methanol	0.000	1.000	0.000	0.000	0.622	0.608	0.753	0.522	0.772	0.999	0.000	0.002	0.000
Oleic acid	1.000	0.000	0.000	0.000	0.183	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Glycerol	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.017	0.000	0.000	0.000	0.000	0.086	0.830	0.010
Methyl oleate	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.176	0.000	0.000	0.000	0.000	0.913	0.154	0.990
Hexane	0.000	0.000	1.000	0.000	0.028	0.028	0.035	0.468	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Water	0.000	0.000	0.000	1.000	0.167	0.171	0.212	0.010	0.228	0.001	0.001	0.014	0.000

3. 증류공정의 최적배열

3-1. 초임계공정에서의 증류공정배열

일반적으로, 증류탑은 액기상의 혼합물에서 최소의 비용으로 이루어져야 한다. 그러나 끓는점이 비슷한 두 성분의 상대적인 휘발성이 적다면, 운영비용은 비싸진다. 이는 증류탑 배열 순서에서 장치비용과 조업비용의 단가가 결정된다는 것을 의미한다. 본 연구에서 증류탑의 효과적인 배열을 위해 순차배열과 비 순차배열을 통해 최적화된 증류탑 배열을 알아보고자 성능비교를 하였다. 초임계공정 같이 물질이 3개인 경우 증류탑의 배열은 2가지로 배열할 수 있다[15]. 순차배열(direct sequence)에서 첫 번째 증류탑에서 상부에 메탄올을 분리하고 하부에 메탄올과 바이오디젤을 정제하였고 비 순차배열(indirect sequence)에서는 상부에 메탄올과 글리세롤을 분리하고 하부에 바이오디젤을 정제하였다. Table 3은 초임계공정의 순차배열과 비 순차배열의 에너지 소비량을 비교하여 나타내었다.

순차배열과 비 순차배열의 에너지소비량을 비교하기 위해서 Condenser heat duty와 Reboiler heat duty의 합을 각각 비교해보면, 순차배열에서는 Condenser heat duty의 합은 -53.28 M·KJ/HR이고 Reboiler heat duty의 합은 59.16 M·KJ/HR이다. 그리고 비 순차배열에서는 Condenser heat duty의 합은 -72.40 M·KJ/HR이고 Reboiler heat duty의 합은 68.88 M·KJ/HR을 나타낸다. 이는

Table 3. Comparison of direct and indirect sequence at supercritical process

	Direct sequence	Indirect sequence
First Column		
Condenser heat duty (M·KJ/HR)	-51.9473	-18.9911
Reboiler heat duty (M·KJ/HR)	57.7327	15.3741
Second Column		
Condenser heat duty (M·KJ/HR)	-1.3336	-53.4106
Reboiler heat duty (M·KJ/HR)	1.4251	53.5100
Total		
Condenser heat duty (M·KJ/HR)	-53.2809	-72.4017
Reboiler heat duty (M·KJ/HR)	59.1578	68.8841

Condenser heat duty 값이 26.40% 이상 소모되고 Reboiler heat duty 값은 14.13% 정도 커져야 된다는 것을 의미한다[16]. 또한, 순차배열에서 전환율과 순도는 각각 91.34%와 99.20%를 얻은 반면에 비 순차배열에서 전환율과 순도는 각각 93.53%와 97.50%를 얻었다. 비 순차배열에서 전환율이 순차배열보다 약간 높을지라도 종합적으로 순차배열이 비 순차배열보다 우수하다는 것을 알 수 있다.

3-2. 효소고정화공정에서의 증류공정배열

분리대상물질이 5가지인 경우에는, 각각의 물질을 분리하기 위한

Table 4. column sequences for five product streams

	Column 1	Column 2	Column 3	Column 4	Selection
1	A/BCDE	B/CDE	C/DE	D/E	×
2	A/BCDE	B/CDE	CD/E	C/D	×
3	A/BCDE	BC/DE	B/C	D/E	×
4	A/BCDE	BCD/E	B/CD	C/D	×
5	A/BCDE	BCD/E	BC/D	B/C	×
6	AB/CDE	A/B	C/DE	D/E	×
7	AB/CDE	A/B	CD/E	C/D	Indirect sequence (I)
8	ABC/DE	D/E	A/BC	B/C	×
9	ABC/DE	D/E	AB/C	A/B	Direct sequence
10	ABCD/E	A/BCD	B/CD	C/D	×
11	ABCD/E	A/BCD	BC/D	B/C	×
12	ABCD/E	AB/CD	A/B	C/D	×
13	ABCD/E	ABC/D	A/BC	B/C	×
14	ABCD/E	ABC/D	AB/C	A/B	Indirect sequence (II)

증류탑의 배열방식은 총 14가지로 주어질 수 있으며 Table 4에 배열 방식을 나타내었다. 본 연구에서는 모든 배열방식에 대한 공정모사의 수행을 줄이기 위하여, 공정모사대상에서 제외할 수 있는 배열방식을 우선 결정하였다. 이를 위하여 이들 14가지의 배열방식을 크게 4개의 군 즉, 1~5번, 6~7번, 8~9번, 10~14번으로 나누었다. 첫 번째 배열방법군인 1~5번의 배열방식은 메탄올(A)과 핵산(B)을 분리하는 특징을 가지고 있으나, 두 물질의 끓는점이 4 °C 정도 밖에 차이가 나지 않기 때문에 완전분리가 어려우므로, 메탄올의 순환을 위한 순도까지 분리하기 위해서는 추가적인 증류탑을 필요로 하게 되므로 제외하였다. 두 번째 배열방법군인 6~7번 배열방식의 경우, 3번 증류탑에서 물(C)의 끓는점에 비하여 글리세롤(D)과 바이오디젤(E)의 끓는점이 각각 187, 243 °C로써 물과 많은 차이를 나타내기 때문에 에너지 효율적인 측면에서 물(C)을 먼저 분리하는 7번 방법을 채택하였다. 세 번째와 네 번째 배열군인 8~9번과 10~14번 배열의 경우에는 순도 높은 메탄올(A)을 recycle시키기 위해 마지막 증류탑에서 메탄올을 얻는 방법인 9번과 14번 배열을 채택하였다. 따라서 증류 공정배열방식의 연구에 채택된 증류탑배열방식은 9번 배열방식(순차적 배열), 7번 배열방식(비 순차적배열(I)) 및 14번 배열방식(비 순차적배열(II))의 3가지이다. 이들 경우에 대한 공정모사결과는 Table 5에 나타내었다.

Table 5에서 보는 바와 같이, 초임계공정과 마찬가지로 Condenser heat duty와 Reboiler heat duty의 합을 각각 비교해보면, 순차배열에서 Condenser heat duty의 합은 -18.04 M·KJ/HR이고 Reboiler heat duty의 합은 24.63M · KJ/HR이다. 그리고 비 순차배열에서는 Condenser heat duty의 합은 각각 -14.52 M·KJ/HR, -33.73 M·KJ/HR이고 Reboiler heat duty의 합은 17.80 M·KJ/HR, 36.95M · KJ/HR을 나타낸다. 이는 순차배열을 기준으로 Condenser heat duty 값은 각각 -19.50, 46.50% 이상 소요되고 Reboiler heat duty 값은 -27.73, 33.47% 정도 커져야 된다는 것을 의미한다[16]. 또한, 순차배열에서 전환율과 순도는 94.11%와 99.10%를 얻은 반면에 비 순차배열에서 전환율은 각각 87.20%와 94.71%를 얻었고 순도는 99.10, 98.80%를 얻었다. 에너지 측면으로 본다면 첫 번째 비 순차배열을 선정하는 것이 옳지만 본 연구에서는 전환율과 순도를 고려하여 순차배열방식을 적용하였다. 이 두 배열을 보다 명확하게 비교하고자 한다면 경제성 분석을 통하여 검증되어야 한다.

Table 5. Comparison of direct and indirect sequence at immobilized lipase process

	Direct sequence	Indirect sequence (I)	Indirect sequence (II)
First Column			
Condenser heat duty (M·KJ/HR)	-10.0783	-5.2554	-11.1398
Reboiler heat duty (M·KJ/HR)	12.6667	6.1139	14.0161
Second Column			
Condenser heat duty (M·KJ/HR)	-0.6169	-5.1687	-9.4179
Reboiler heat duty (M·KJ/HR)	0.9793	5.1722	9.7051
Third Column			
Condenser heat duty (M·KJ/HR)	-6.7158	-3.1758	-6.6453
Reboiler heat duty (M·KJ/HR)	6.6971	5.4625	6.7026
Fourth Column			
Condenser heat duty (M·KJ/HR)	-0.6282	-0.9207	-6.5300
Reboiler heat duty (M·KJ/HR)	4.2835	1.0552	6.5309
Total			
Condenser heat duty (M·KJ/HR)	-18.0392	-14.5206	-33.7330
Reboiler heat duty (M·KJ/HR)	24.6266	17.8038	36.9547

4. 결과 및 고찰

바이오디젤 생산에 중요한 요인을 차지하는 초임계공정과 효소고정화공정의 공정모사 프로그램에 사용한 실험적 데이터는 Table 6에 요약하여 정리하였다.

Table 1과 2에서 각각 공정의 작동 상태와 각 공정의 물 분율을 나타내었는데 최종생산물인 바이오디젤의 전환율은 초임계 공정에서 91.17%(0.9% 글리세롤), 효소고정화 공정에서는 93.58%(1.0%)의 전환율을 나타낸다. 에너지측면에서 공정운행 시 소모되는 exchanger,

Table 6. Comparison of supercritical and immobilized lipase process working conditions

	Supercritical process [10]	Immobilized lipase process [18]
Molar ratio	42:1	3.4:1
Temperature (°C)	350	36.5
Pressure (KPa)	20,260	101.3
Catalyst	N/A	lipase

Table 7. Requirements of energy for different unit operation

		Supercritical method	Immobilized lipase method
Exchanger (E1, KJ×10 ⁶ /HR)		20.9508	0.0138
Exchanger (E2, KJ×10 ⁶ /HR)		0.0558	3.0592
Exchanger (E3, KJ×10 ⁶ /HR)		3.4007	3.5863
Expander (EX1, KW)		568.0894	N/A
Distillation column (T1)	Condenser Duty (KJ×10 ⁶ /HR)	-51.9473	-10.0938
	Reboiler Duty (KJ×10 ⁶ /HR)	57.7327	12.8944
Distillation column (T2)	Condenser Duty (KJ×10 ⁶ /HR)	-1.3336	-0.6169
	Reboiler Duty (KJ×10 ⁶ /HR)	1.4251	0.9801
Distillation column (T3)	Condenser Duty (KJ×10 ⁶ /HR)	N/A	-7.7802
	Reboiler Duty (KJ×10 ⁶ /HR)	N/A	7.7625
Distillation column (T4)	Condenser Duty (KJ×10 ⁶ /HR)	N/A	-0.5767
	Reboiler Duty (KJ×10 ⁶ /HR)	N/A	4.2381
Pump (P1, KW)		186.5246	N/A
Pump (P2, KW)		33.9804	N/A
Pump (P3, KW)		0.0110	N/A

distillation column, pump의 에너지양을 상대적으로 각각 알아보기 위해 시뮬레이션 한 결과를 Table 7에 나타내었다.

초임계공정은 공정이 단순화되어 있을지라도 고온·고압에서 반응이 진행되기 때문에 상대적으로 많은 에너지소비량을 요구한다. Table 7에 각 heat exchanger(E1, E2, E3)를 비교해 보았을 때 초임계 공정이 효소 고정화공정보다 3.67 배 많은 에너지를 사용한다. 반면에, 각 증류탑(T1, T2, T3, T4)은 효소고정화 공정이 초임계 공정보다 1.25 배 많은 에너지를 소비한다. 하지만 공정 전체의 에너지 소비량은 초임계공정은 8,946.60 KW, 효소고정화공정은 3,852.98 KW이다. 이는 초임계공정이 2.32 배 많은 에너지를 사용한다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

초임계공정과 효소고정화를 이용한 효과적인 바이오디젤생산을 위해 공정시뮬레이션을 통해 공정의 흐름과 최종산물인 바이오디젤의 전환율을 살펴보고 에너지소비측면에서 비교하였다. 초임계공정과 효소고정화공정에서 같은 양의 유지를 반응시켰을 때 초임계 공정에서 91.17%(0.9% 클리세롤), 효소고정화 공정에서는 93.58%(1.0% 클리세롤)의 전환율을 나타내었다. 전환율은 효소고정화공정이 높게 나타났지만 초임계공정에서 효소고정화공정보다 순수한 바이오디젤을 얻을 수 있었다. 에너지 측면에서는 초임계공정과 효소고정화공정에서 각각 8,946.604 KW, 3,852.975 KW를 나타내었으며 초임계 공정이 2.32 배 많은 에너지를 소모한다는 것을 알 수 있었다.

참고문헌

- Fangrui, M., Milford, A. and Hanna, "Biodiesel Production: a Review," *Bioresour. Technol.*, **70**, 1-15(1999).
- Ruan, C. J., Li, H., Guo, Y. Q., Qin, P., Gallagher, J. L., Seliskar, D. M., Lutts, S. and Mahy, G., "Kosteletzkya Virginica, An Agrocoengineering Halophytic Species for Alternative Agricultural Production in China's East Coast: Ecological Adaptation And Benefits, Seed Yield, Oil Content, Fatty Acid and Biodiesel Properties," *Ecol. Eng.*, **32**, 320-328(2008).
- Kulkarni, M. G., Dalai, A. K. and Bakhshi, N. N., "Transesterification of Canola Oil in Mixed Methanol/ethanol System and Use of Esters as Lubricative Additive," *Bioresour. Technol.*, **98**, 2027-2033(2007).
- Knothe, G., "Dependence of Biodiesel Fuel Properties on the Structure of Fatty Acid Alkyl Esters," *Fuel Process. Technol.*, **86**, 1059-1070(2005).
- Gryglewicz, S., "Rapeseed Oil Methyl Esters Preparation Using Heterogeneous Catalysts," *Bioresour. Technol.*, **70**, 249-253(1999).
- Furuta, S., Matsuhashi, H. and Arata, K., "Biodiesel Fuel Production with Solid Superacid Catalysis in Fixed Bed Reactor Under Atmospheric Pressure," *Catal. Commun.*, **5**, 721-723(2004).
- Ma, F., Clements, L. D. and Hanna, M. A., "The Effects of Catalyst, Free Fatty Acids, and Water on Transesterification of Beef Tallow," *Trans. ASAE*, **41**, 1261-1264(1998).
- Kusdiana, D. and Saka, S., "Effects of Water on Biodiesel Fuel Production by Supercritical Methanol Treatment," *Bioresour. Technol.*, **91**, 289-295(2004).
- Alex, H. W., Dusko Posarac and Naoko Ellis, "Assessment of Four Biodiesel Production Processes Using HYSIS. Plant," *Bioresour. Technol.*, **99**, 6587-6601(2008).
- Eiji Minami and Shiro Saka, "Kinetics of Hydrolysis and Methyl Esterification for Biodiesel Production in Two-step Supercritical Methanol Process," *Fuel*, **85**, 2479-2483(2006).
- Zhang, Y., Dube, M. A., McLean, D. D. and Kates, M., "Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: 1. Process Design and Technological Assessment," *Bioresour. Technol.*, **89**, 1-16(2003).
- Zhang, Y., Dube, M. A., McLean, D. D. and Kates, M., "Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: 2. Economic Assessment and Sensitivity Analysis," *Bioresour. Technol.*, **90**, 229-240(2003).
- Boyi Fu and Palligarnai T. Vasudevan, "Effect of Solvent Co-solvent Mixtures on Lipase-Catalyzed Transesterification of Canola Oil," *Energy Fuels*, **24**, 4646-4651(2010).
- Akhil Bajaj, Purva Lohan, Prabhat, N. J. and Rajesh Mehrotra, "Biodiesel Production Through Lipase Catalyzed Transesterification: An Overview," *Enzymatic.*, **62**, 9-14(2010).

15. James, M. D., *Conceptual Design of Chemical Processes*, International ed., McGraw-Hill, New York, NY(1988).
16. Barniki, S. D. and Fair, J. R., "Separation system Synthesis: A Knowledge-based Appache. 1. Liquid Mixture Separations," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**(31), 1679-1694(1992).
17. Hidetoshi Kuramochi, Kouji Maeda, Satoru Kato, Masahiro Osako, Kazuo Nakamura and Shin-ichi Sakai, "Application of UNI-FAC Models for Prediction of Vapor-liquid and Liquid-liquid Equilibria Relevant to Separation and Purification Processes of Crude Biodiesel Fuel," *Fuel.*, **88**, 1472-1477(2009).
18. Shieh, C. J., Liao, H. F. and Lee, C. C., "Optimization of Lipase Catalyzed Biodiesel by Response Surface Methodology," *Biore-sour. Technol.*, **88**, 103-106(2003).