

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국



(43) 국제공개일  
2010년 5월 14일 (14.05.2010)

PCT

(10) 국제공개번호  
WO 2010/053258 A2

- (51) 국제특허분류: C07C 67/08 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2009/005381
- (22) 국제출원일: 2009년 9월 22일 (22.09.2009)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2008-0110519 2008년 11월 7일 (07.11.2008) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 에스케이케미칼 주식회사 (SK CHEMICALS CO., LTD.) [KR/KR]; 경기도 수원시 장안구 정자 1동 600번지, 440-745 Gyeonggi-do (KR). 조현준 (CHO, Hyun-Jun) [KR/KR]; 서울시 성동구 행당 2동 한진아파트 104-1401 호, 133-072 Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 김수현 (KIM, Soo-Hyun) [KR/KR]; 인천광역시 부평구 청천 2동 176대 우아파트 109동 704호, 403-032 Incheon (KR). 문찬우 (MOON, Chan-Woo) [KR/KR]; 울산광역시 남구 신정동 대공원길 50 대공원 월드메르디앙 103동 2601호, 680-010 Ulsan (KR). 함병경 (HAM, Byoung-Kyung)

[KR/KR]; 경기도 의왕시 왕곡동 쌍용중무아파트 101동 1304호, 437-020 Gyeonggi-do (KR). 임재봉 (LIM, Jae-Bong) [KR/KR]; 경기도 안양시 동안구 호계동 1053-2 목련아파트 105-804호, 431-080 Gyeonggi-do (KR).

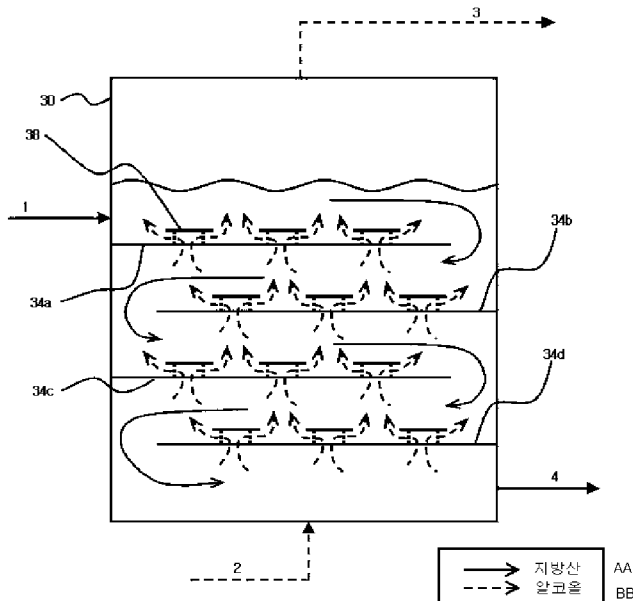
- (74) 대리인: 이상현 (LEE, Sang-Hun); 서울 강남구 역삼동 739-5 영원빌딩 503호 한누리특허사무소, 135-924 Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR PREPARING ALKYL ESTER FATTY ACID USING FATTY ACID

(54) 발명의 명칭 : 지방산을 이용한 지방산알킬에스테르의 제조방법 및 장치

[Fig. 4]



AA ... Fatty acid  
BB ... Alcohol

(57) Abstract: Disclosed is a method for preparing alkyl ester fatty acid for biodiesel, wherein a fatty acid, particularly a fatty acid distillate, is reacted with alcohol so that a process for glycerin purification is not needed, and the conversion rate of fatty acid is excellent. Said method for preparing alkyl ester fatty acid includes an esterification step wherein a column type counter flow reactor is used wherein a plurality of trays are installed in a horizontal direction in the reactor so that a plurality of compartments may be formed in a vertical direction in the reactor, and openings are formed on said plurality of trays to connect neighboring trays vertically so that the openings of said neighboring trays are formed to cross one another, fatty acid raw material is introduced into the top and alcohol is introduced into the bottom of the reactor, and an esterification reaction is carried out in each tray under counter current conditions for fatty acid and alcohol, at a reaction temperature of 200-350°C, and a reaction pressure of 1-35 bar.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2010/053258 A2



GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**공개:**

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

**규칙 4.17 에 의한 선언서:**

- 특허출원 및 특허를 받을 수 있는 출원인의 자격에 관한 선언 (규칙 4.17(ii))

---

지방산, 특히 지방산 디스틸레이트와 알코올을 반응시킴으로써, 글리세린의 정제공정이 불필요할 뿐 만 아니라, 지방산의 전환율이 우수한, 바이오디젤용 지방산알킬에스테르의 제조방법이 개시된다. 상기 지방산알킬에스테르의 제조방법은, 반응기 내부에 수직 방향으로 다수의 격실(隔壁, compartment)이 형성되도록, 다수의 단(tray)이 반응기 내부에 수평 방향으로 설치되어 있으며, 상기 다수의 단에는 개구부가 형성되어, 상하 이웃하는 격실을 연결하되, 상기 이웃하는 단의 개구부는 서로 엇갈리도록 교차 형성되어 있는 킨형 향류식 반응기의 상부로 지방산 원료를 도입하고, 반응기의 하부로 알코올을 도입하여, 200 내지 350°C의 반응온도 및 1 내지 35 바아의 반응 압력에서, 각각의 단(tray)에서 지방산과 알코올을 향류(counter current)의 조건으로 에스테르화 반응시키는 단계를 포함한다.

## 명세서

### 발명의 명칭: 지방산을 이용한 지방산알킬에스테르의 제조방법 및 장치

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 지방산을 이용한 지방산알킬에스테르의 제조방법 및 장치에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 고압 조건에서, 지방산, 특히 지방산 디스틸레이트(fatty acid distillate)와 알코올을 반응시킴으로써, 글리세린의 정제공정이 불필요할 뿐 만 아니라, 지방산의 전환율이 우수한, 바이오디젤용 지방산알킬에스테르의 제조방법에 관한 것이다.

[2]

#### 배경기술

- [3] 디젤유는 원유로부터 얻어지는 여러 가지 연료 중에서, 연비가 좋고, 가격이 저렴하며, 이산화탄소 발생량이 적은 장점을 가지는 반면, 연소 후 대기오염 물질이 많이 발생하는 단점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해, 디젤유와 물성이 유사하며, 경제적인 측면에서도 우수하고, 대기오염을 방지할 수 있는 대체 연료에 대한 연구가 다각적으로 이루어지고 있다. 바이오디젤은 디젤유와 물성이 유사하면서도 대기오염 발생을 현저히 감소시킬 수 있는 자연순환형 에너지로서, 일반적으로, 산 촉매 또는 알칼리 촉매 하에서, 유채유, 대두유, 해바라기유, 팜유 등의 식물성 기름, 동물성 지방, 폐식용유 등과 알코올을 에스테르교환 반응시켜 얻는다. 이러한 바이오디젤의 제조에서는, 바이오디젤의 약 10중량%에 해당하는 양만큼의 글리세린이 부산물로서 발생하는데, 최근 바이오디젤의 공장 건설이 세계적으로 급속히 진행되고 있는 현실을 고려하면, 글리세린의 공급과잉이 예상된다.

[4]

- [5] 한편, 유지에는 일반적으로 유리 지방산(free fatty acids)이 함유되어, 지방산 트리글리세리드와 혼합된 형태로 존재한다. 유리 지방산은 유지의 정제 과정에서 부산물로서 분리되는데, 이와 같이 분리된 유리 지방산으로부터 지방산알킬에스테르를 제조하는 몇 가지 방법이 알려져 있다. 유리 지방산을 에스테르화하는 방법은 유럽특허공개 127104A호, 유럽특허공개 184740A호 및 미국특허 4,164,506호 등에 개시되어 있는데, 이들 방법에서는, 황산 또는 술폰산 촉매 하에, 65°C 정도의 온도에서, 지방산 및 지방산 트리글리세리드의 혼합물과 메탄올을 함께 가열하여 에스테르화 반응을 수행하였다. 또한, 유지로부터 지방산알킬에스테르의 수율을 높이기 위한 방법으로서, 에스테르교환 반응의 결과로 얻어진 글리세린 상에서 유리 지방산을 분리한 다음, 분리된 유리 지방산을 에스테르화하는 방법이 유럽특허공개 708813A호에 개시되어 있다. 이 방법에서는 글리세린 상의 중화로부터 얻은 유리 지방산을 진한 황산 촉매 하에

85°C 정도의 온도에서 2시간 동안 반응시켜, 지방산의 함량을 50%에서 12%까지 감소시켰다. 그 밖에, 반응기에 동적 난류를 일으키는 기계적 장치나 초음파를 이용하여, 지방산의 에스테르화 반응 효율을 높이는 방법이 공지되었으며(한국특허공개 2004-0101446호, 국제출원공개 WO 2003/087278호), 이 방법에서는 황산 또는 이온교환수지를 촉매로 하여, 고압 및 고온 조건에서, 지방산 또는 유지에 함유된 지방산을 알코올과 반응시켜 에스테르화 하였다. 또한, 한국특허공개 2004-87625호에는 고체산 촉매를 이용하여, 폐식용유로부터 유리지방산을 제거하는 방법이 개시되어 있다. 상기 방법들은 공통적으로 황산 등의 촉매를 사용하는데, 이와 같은 산촉매는 반응 후 완전히 제거되지 않으면 바이오디젤의 품질을 저하시키므로, 이를 중화 및 여과, 세척하기 위한 복잡한 공정을 수행하여야 할 뿐 만 아니라, 반응기의 재질이 내부식성을 가져야 하므로, 제조장치의 설비비가 증가하는 단점이 있다. 한편 고체산의 경우 촉매의 수명이 짧고 이를 재생하는데 많은 비용이 소요되는 단점이 있다. 또한, 상기 종래의 방법들은, 지방산의 에스테르화 반응을 저온에서 수행하므로, 반응단계에서 생성되는 물이 효과적으로 반응계 외부로 제거되지 못하여, 지방산의 지방산알킬에스테르로의 전환율이 낮아, 바이오디젤 용도로는 적합한 물성을 가지지 못하는 단점이 있다.

[6]

[7]

또한, 본 출원인의 한국특허공개 2007-106136 및 국제특허공개 WO 2007/126166호에서는, 상술한 종래의 단점을 일정 정도 해소할 수 있는 방법 및 장치를 개시하고 있으나, 상기 방법은 촉매를 사용하지 않으므로, 상대적으로 반응 속도가 느린 단점이 있다. 또한, 본 출원인의 한국특허공개 2008-41438호 및 국제특허출원 PCT/KR2008/1831호에서는, 금속촉매를 사용함으로써, 반응속도 및 전환율을 향상시키는 방법을 개시하고 있으나, 상기 특허에 개시된 반응기를 사용하고, 10바아 이상의 조건에서, 지방산과 알코올을 에스테르화 반응시킬 경우, 반응에서 생성된 물의 제거가 원활하지 못하여 반응효율이 저하되는 단점이 있다. 또한, 통상적으로 고압에서 반응이 수행되도록 설계된 에스테르화 반응기, 예를 들어, 상업적으로 10바아 이상의 고압 조건에서 일반적인 구조의 에스테르화 반응기를 지방산과 알코올의 에스테르화 반응에 사용하게 될 경우, 반응에서 생성된 물의 제거가 원활하지 못하여, 고품질을 요구하는 자동차 연료로 사용되는 바이오디젤용 지방산알킬에스테르를 제조하는데 어려움이 있다. 또한 물의 제거를 원활하게 하기 위하여, 상기 고압용 에스테르화 반응기를, 특별한 개조 없이, 저압조건(10bar 이하)에서 사용하면, 반응기 주변의 기체 배관, 노즐 및 열교환기 크기 등이 상대적으로 작기 때문에, 압력 강하(pressure drop)가 급격히 커져, 반응기의 설계 생산량보다, 생산량을 줄여야 하는 단점이 있다. 반대로, 저압조건에서, 생산량을 감소시키지 않고, 고압에서 반응이 수행되도록 설계된 일반적인 구조의 에스테르화 반응기를 사용하기 위해서는, 주변 배관(pipe line), 노즐(nozzle), 열교환기(heat exchanger) 등을 개조

또는 교체해야 하므로, 비용이 많이 드는 단점이 있다.

[8]

### 발명의 상세한 설명

#### 기술적 과제

[9]

따라서, 본 발명의 목적은, 바이오디젤 연료용으로 적합한 지방산알킬에스테르를 경제적으로 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[10]

본 발명의 다른 목적은, 무촉매 또는 금속촉매 하에서, 고압의 반응조건에서도, 지방산과 알코올을 효율적으로 에스테르화 반응시킬 수 있는 방법 및 장치를 제공하는 것이다.

[11]

본 발명의 또 다른 목적은, 고압 반응용으로 설계된 에스테르화 반응기를 개조하지 않고 그대로 사용할 수 있는, 지방산알킬에스테르의 제조방법 및 장치를 제공하는 것이다.

[12]

#### 과제 해결 수단

[13]

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은, 반응기 내부에 수직 방향으로 다수의 격실(隔壁, compartment)이 형성되도록, 다수의 단(tray)이 반응기 내부에 수평 방향으로 설치되어 있으며, 상기 다수의 단에는 개구부가 형성되어, 상하 이웃하는 격실을 연결하되, 상기 이웃하는 단의 개구부는 서로 엇갈리도록 교차 형성되어 있는 컬럼형 향류식 반응기의 상부로 지방산 원료를 도입하고, 반응기의 하부로 알코올을 도입하여, 200 내지 350°C의 반응온도 및 1 내지 35 바아의 반응 압력에서, 각각의 단(tray)에서 지방산과 알코올을 향류(counter current)의 조건으로 에스테르화 반응시키는 단계를 포함하는 바이오디젤 연료용 지방산알킬에스테르의 제조방법을 제공한다.

[14]

본 발명은 또한, 컬럼형 반응기 본체; 및 상기 반응기 본체 내부에 수직 방향으로 다수의 격실(隔壁, compartment)이 형성되도록, 수평 방향으로 설치되어 있으며, 기체가 통과하는 밸브가 일정 간격으로 분산되어 형성된 다수의 단(Tray)을 포함하고, 상기 다수의 단에는 개구부가 형성되어, 상하 이웃하는 격실을 연결하되, 상기 이웃하는 단의 개구부는 서로 엇갈리도록 교차 형성되어 있으며, 200 내지 350°C의 반응온도 및 1 내지 35 바아의 반응 압력에서, 상기 반응기 본체의 상부로 지방산 원료를 도입하고, 반응기 본체의 하부로 알코올을 도입하여, 각각의 단(tray)에서 지방산과 알코올을 향류(counter current)의 조건으로 에스테르화 반응시키는 바이오디젤 연료용 지방산알킬에스테르의 제조장치를 제공한다.

[15]

#### 발명의 효과

[16]

이상 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 지방산알킬에스테르의 제조방법 및 장치는, 기존의 방법과 달리, 무촉매 또는 금속 촉매를 투입하여, 고온 및 저압

또는 고압(1 내지 35바아) 조건에서, 지방산과 알코올을 에스테르화 반응시켜, 바이오디젤용 고품질의 지방산알킬에스테르를 제조할 수 있다. 또한, 본 발명의 방법은, 촉매를 제거하기 위해 중화, 여과, 세척 등의 공정이 필요하지 않고, 간단한 두 단계의 증류공정 만으로 고순도, 고전환율의 지방산알킬에스테르를 얻을 수 있으므로, 전체 공정이 단순화되어 공정설비 비용 및 운전비를 절감할 수 있다. 또한, 에스테르화 반응에 참여하지 않는 과잉의 알코올을 회수하여 재사용함으로써, 알코올의 사용량을 최소화하는 장점이 있다. 또한, 전세계적으로 수요 감소에 따라 가동이 중단된 저압 또는 고압 조건으로 설계된 에스테르화 반응기, 예를 들어, 디메틸테레프탈레이트(dimethyltetephtalate: DMT) 제조에 사용되는 반응기와 같은 유휴설비를 최소한의 개조비용으로, 본 발명의 방법에 적용할 수 있다. 본 발명에 따른 지방산알킬에스테르의 제조방법은 상업적인 규모의 넓은 범위의 설계압력을 가진 반응장치에서도 이상적인 적용이 가능할 뿐 아니라, 소규모 장치에서도 경제적인 장점이 있고, 특히 제조된 지방산메틸에스테르는 별도의 추가공정을 거치지 않고 곧바로 바이오디젤로 이용될 수 있다.

[17]

### 도면의 간단한 설명

[18] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 지방산알킬에스테르의 제조방법에 사용될 수 있는 제조장치의 전체 구성도.

[19] 도 2는 도 1에 도시된 지방산알킬에스테르 반응부의 일 예를 보여주는 세부 구성도.

[20] 도 3은 도 1에 도시된 지방산알킬에스테르 반응부의 다른 예를 보여주는 세부 구성도.

[21] 도 4는 본 발명에 따른 지방산알킬에스테르의 제조장치로서 유용한 컬럼형 향류식 반응기의 일 예를 보여주는 도면.

[22] 도 5는 본 발명에 따른 지방산알킬에스테르의 제조장치로서 유용한 컬럼형 향류식 반응기의 다른 예를 보여주는 도면.

[23] 도 6은 교반기가 부착된 저압 회분식 탱크반응기와 본 발명의 고압 컬럼형 향류식 반응기를 사용하여, 지방산과 메탄올의 에스테르화 반응을 수행하는 경우에 있어서, 반응기 내부 위치에 따른 물의 함량을 보여주는 도면.

[24] 도 7은 연속식 교반 탱크반응기와 본 발명의 고압 컬럼형 향류식 반응기를 사용하여, 지방산과 메탄올의 에스테르화 반응을 수행하는 경우에 있어서, 반응기 내부 위치에 따른 알코올의 유입량을 보여주는 도면.

[25] 도 8 내지 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 지방산알킬에스테르의 제조장치에 유용하게 사용될 수 있는 컬럼형 반응기의 연결 구조를 보여주는 도면.

[26]

### 발명의 실시를 위한 형태

[27] 이하, 첨부된 도면을 참조하여, 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

[28] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 지방산알킬에스테르의 제조방법에 사용될 수 있는 제조장치의 전체 구성도이다. 도 1에 도시된 바와 같이, 지방산 원료(1, 이하, 필요에 따라 단순히 지방산이라 한다.)와 알코올(2)이 반응부(10)에 투입되어, 일정 온도와 압력 조건에서 에스테르화 반응이 진행된다. 상기 에스테르화 반응에서 생성된 조(crude) 지방산알킬에스테르(4)는 1차 정제부(20)로 이송되고, 증류에 의해 저비점 불순물(5)이 1차 정제부(20)의 증류탑 상부를 통하여 제거될 수 있다. 상기 1차 정제된 지방산알킬에스테르(6)는 2차 정제부(30)로 이송되고, 증류에 의해, 반응에 사용된 금속 촉매 등의 잔류 불순물(8)은 남고, 정제된 지방산알킬에스테르(7)가 2차 정제부(30)의 증류탑 상부를 통하여 배출된다. 한편, 상기 반응부(10)에는 알코올 회수부(40)가 연결되어, 반응부(10)의 반응기에서 생성된 물과 반응에 참여하지 않은 과잉의 알코올(알코올/물, 3)은 알코올 회수부(40)로 이송되고, 여기서 알코올(2)은 증류되어 반응부(10)로 재순환되고, 물(9)은 폐수처리장으로 보내진다.

[29]

[30] 본 발명에 있어서, 지방산알킬에스테르(7)의 제조에 사용되는 지방산 원료(1)로는, 지방족 부분(R)의 탄소수가 14 내지 24개인 순수한 지방산(RCOOH)을 사용할 수도 있으나, 유채, 대두, 해바라기, 팜(palm) 등의 식물로부터 채취한 식물성 조 유지(crude oil)를 고압 스팀(steam) 등으로 가열하여, 유채유, 대두유, 해바라기유, 팜유 등의 식물성 정제 오일을 얻는 경우에, 부산물로서 발생하는 지방산 디스틸레이트(fatty acid distillate)를 사용하는 것이 바람직하고, 필요에 따라 순수한 지방산과 지방산 디스틸레이트의 혼합물을 사용할 수도 있다. 상기 지방산 디스틸레이트는 지방족 부분의 탄소수가 14 내지 24개인 지방산을 65 내지 95중량%, 바람직하게는 80 내지 85중량% 포함하며, 나머지 성분으로서  $\beta$ -카로틴, 지방족 부분의 탄소수가 14개 미만, 또는 24개를 초과하는 지방산 등을 포함한다. 본 발명에 따른 지방산알킬에스테르의 제조에 있어서, 원료로서 상기 지방산 디스틸레이트를 사용하면 경제적으로 더욱 유리하다. 본 발명에 사용되는 알코올로는 탄소수 1 내지 10의 일가 알코올, 바람직하게는 메탄올, 에탄올, 프로판올 등의 탄소수 1 내지 4의 저급 일가 알코올을 사용할 수 있으며, 그 중에서도 특히 메탄올이 바람직하다.

[31]

[32] 본 발명에 따른 지방산알킬에스테르의 제조방법은, 무촉매 또는 금속 촉매의 존재 하에서 수행될 수 있다. 금속 촉매를 사용할 경우, 상기 금속 촉매는 코발트(cobalt), 철(iron), 망간(manganese), 아연(zinc), 티타늄(titanium), 안티몬(antimony), 게르마늄(germanium), 지르코늄(zirconium), 납(lead) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 성분을 포함하는 화합물,

바람직하게는 상기 금속 성분의 아세테이트(acetate), 산화물(oxide), 알콕사이드(alkoxide), 수산화물(hydroxide), 탄산화물(carbonate) 화합물 등을 사용할 수 있고, 예를 들면, 코발트 아세테이트, 망간아세테이트, 아연 아세테이트(Zinc Acetate), 철 아세테이트(Iron Acetate), 게르마늄다이옥사이드(Germanium Dioxide), 테트라부틸티타네이트(Tetrabutyl Titanate) 등을 사용할 수 있다. 상기 금속 촉매는 알코올에 용해된 용액의 형태로 상기 에스테르화 반응에 투입되는 것이 바람직하며, 상기 금속 촉매의 사용량은, 촉매 내의 금속 성분이 지방산 원료 대비 30 내지 200 ppm(중량 기준)인 것이 바람직하고, 50 내지 100 ppm 이면 더욱 바람직하다. 만일, 금속 촉매의 사용량이 상기 범위 미만이면, 반응속도가 저하되어 경제적으로 바람직하지 못하고, 금속 촉매의 사용량이 상기 범위를 초과하여도, 더 이상의 반응속도 향상 효과가 얻어지지 않고, 다만 경제적으로 불리할 뿐이다. 한편, 지방산 원료 중, 인(P) 등 금속 촉매의 활성을 저해하는 불순물이 포함되어 있는 경우에는, 불순물의 양에 비례하여 금속 촉매의 투입량을 증가시키는 것이 바람직하다. 또한, 상기 금속 촉매를 알코올에 용해시켜 반응기에 투입하는 경우에 있어서, 알코올의 사용량은 금속 촉매를 용해시키기에 충분한 양으로 사용한다.

[33]

[34]

본 발명에서 에스테르화 반응은 1단계 또는 2단계로 이루어질 수 있다. 에스테르화 반응이 1단계로 이루어지는 경우에, 반응부(10)는 1개의 반응기와 1개의 증류탑으로 구성되고, 2단계로 이루어진 경우, 반응부(10)는 2개의 반응기와 1개의 증류탑으로 구성되어 증류탑을 공동으로 사용하거나, 도 2에서와 같이, 각 단계가 1개의 반응기와 1개의 증류탑으로 구성될 수 있다. 그밖에, 반응기와 증류탑이 별도로 존재하지 않고 일체화되어 구성될 수 있는데, 이때 하부는 반응기 역할을 하고 상부는 증류탑의 역할을 하도록 구성된다. 이 경우, 증류탑 역할을 하는 상부와 반응기 역할을 하는 하부 사이에는 쉘 트레이(seal tray)를 설치하여 물이 상부로부터 하부로 낙하되지 않도록 구성될 수 있다. 본 발명에 따른 에스테르화 반응은 연속식으로 이루어지며, 앞서 설명한 바와 같이 1단계로 이루어지거나, 2단계로 나누어 이루어질 수 있고, 체류시간이 충분하면 1단계 반응만으로도 높은 전환율을 얻을 수 있으나, 바람직하게는 2단계로 반응을 실시한다.

[35]

[36]

도 2는 도 1의 반응부(10)를 구체화한 일례로서, 2개의 반응기(11, 12)와 2개의 증류탑(13, 14)으로 구성된 반응부를 나타낸 것이다. 도 2를 보면, 1차 반응기(11)에서 일정 정도 반응이 진행된 생성물(4a)은 2차 반응기(12)로 알코올(2)과 함께 도입되어 2차 반응에 참여하고, 2차 반응을 거친 생성물(조지방산알킬에스테르, 4)은 도 1의 정제부(20, 30)로 이송된다. 각각의 반응기(11, 12)에서 생성된 물과 반응에 참여하지 않은 과잉의 알코올의 혼합물(3a)은 증류탑(13, 14)으로 배출되고, 증류탑(13, 14)에서 분리되어, 증류탑(13, 14)

상부로는 순수한 알코올 또는 알코올/물 공비 혼합물(3b), 증류탑(13, 14) 하부로는 물 농도가 높은 물/알코올 혼합물(3)이 배출된다. 여기서, 증류탑(13, 14) 상부에서 얻어진 순수한 알코올 또는 알코올/물 공비 혼합물(3b)은 반응부(10)로 도입되는 알코올로 재사용될 수 있고, 물 농도가 높은 물/알코올 혼합물(3)은 도 1의 알코올 회수부(40)로 이송된다.

[37]

[38] 도 3은 도 1의 반응부(10)를 구체화한 또 다른 일례로서, 2개의 반응기(11, 12)와 1개의 증류탑(13)으로 구성된 반응부를 나타낸 것이다. 도 3을 보면, 1차 반응기(11)에서 일정 정도 반응이 진행된 생성물(4a)은 2차 반응기(12)로 알코올(2)과 함께 도입되어 2차 반응에 참여하고, 2차 반응을 거친 생성물(조지방산알킬에스테르, 4)은 도 1의 정제부(20, 30)로 이송된다. 상기 2차 반응기(12)에서 생성된 물 및 반응에 참여하지 않은 과잉의 알코올의 혼합물(3a)은 1차 반응기(11)로 도입되어 1차 반응에 참여한다. 상기 1차 반응기(11)에서 배출된 물, 반응에 참여하지 않은 과잉의 알코올 및 소량의 지방산알킬에스테르 혼합물(3b)은 증류탑(13)에서 분리되어, 증류탑(13) 상부로는 알코올/물 혼합물(3), 증류탑(13) 하부로는 지방산알킬에스테르/알코올/물 혼합물(3c)이 배출되어 1차 반응기(11)로 도입됨으로써, 1차 반응기(11)에서의 지방산알킬에스테르의 비산으로 인한 손실을 복구한다. 여기서, 증류탑(13) 상부에서 얻어진 물 농도가 높은 물/알코올 혼합물(3)은 도 1의 알코올 회수부(40)로 이송된다.

[39]

[40] 이하, 본 발명에 따른 지방산알킬에스테르의 제조 조건을 구체적으로 설명한다. 본 발명에 따른 에스테르화 반응은, 고온 영역에서 수행되므로, 높은 반응 속도 및 지방산의 전환율을 얻을 수 있다. 상기 에스테르화 반응 온도는 200 내지 350°C, 바람직하게는 250 내지 320°C 이고, 반응 압력은 통상적으로 1 내지 35 바아(bar)이나, 본 발명에 따른 방법은 10 내지 35 바아, 특히, 20 내지 30바아의 고압에서도 높은 반응속도 및 전환율을 보이는 특징을 가진다. 상기 반응온도 및 압력이 상기 범위를 벗어나면, 지방산과 알코올이 에스테르화 반응하여 생성된 물이 원활하게 제거되지 못하거나, 반응속도 및 지방산의 전환효율이 저하되거나, 역반응의 우려가 있다. 또한, 통상적인 에스테르화 반응기, 특히 DMT(dimethylterephthalate) 합성용 에스테르화 반응기는 10 바아 이상의 고압에서 운전되도록 설계되며, 구체적으로, 기체 유로와 관련된 배관, 열교환기 및 노즐의 크기가, 저압 반응기의 배관, 열교환기 및 노즐과 비교하여, 상대적으로 작게 설계된다. 따라서, 에스테르화 반응기를 저압 조건에서 운전하면, 압력손실이 발생하여, 알코올 투입량을 감소시켜야 하므로, 생산성이 저하된다. 반대로, 저압 조건에서, 에스테르화 반응기의 설계 생산량을 유지하려면, 주변 배관, 열교환기, 노즐 등도 저압 조건에서 필요로 하는 크기로 개조해야 하므로 많은 투자비가 필요하다.

[41]

[42]

그러나, 상기 반응을 다수의 단(Tray)으로 이루어진 컬럼형 향류식 반응기(counter current column Reactor)를 사용하여 연속식으로 수행할 경우에는, 1 내지 35바아 이상의 저압 및 고압 영역에서도, 1 내지 10바아의 저압 조건과 같은 효율로 반응이 수행된다. 상기 컬럼형 반응기를 사용하여 지방산과 알코올의 에스테르화 반응을 실시할 때, 지방산은 반응기 상부로 투입하고, 알코올은 반응기 하부로 투입하는 향류(counter current)의 조건을 충족시켜, 반응효율을 높인다. 각각의 단(tray)에서 지방산과 반응 후 배출되는 알코올/물 혼합물은, 높은 반응온도로 인하여, 하위 단으로는 이동하지 못하고, 상위 단으로만 이동하므로, 에스테르화 반응 조건에 있어서, 컬럼형 반응기 하부의 단(tray)에는 물이 거의 존재하지 않고 순수한 알코올(예를 들면, 메탄올)이 많아, 역반응을 감소시키는 조건을 형성할 수 있다. 또한, 각각의 단(tray)은 미반응 지방산의 단거리이동(short pass)을 방지하여, 충분한 체류시간을 보장하고, 선입선출(先入先出, first-in first-out)의 효과를 가져와 전환효율을 향상시킨다. 이러한 상기 장점들은 산가가 낮은 지방산메틸에스테르(fatty acid methyl ester)를 제조할 수 있는 최적의 반응조건을 형성할 수 있다.

[43]

[44]

본 발명에 따라, 연속식 컬럼형 향류식 반응기(counter current column reactor)를 에스테르화 반응에 사용할 경우, 전체 단계의 반응공정을 1 내지 35 바아, 바람직하게는 10 내지 35 바아, 특히 바람직하게는 20 내지 30 바아의 일정 압력에서 수행할 수 있다. 연속식 반응이 2단계 반응일 경우, 1차 반응과 2차 반응을 1 내지 35 바아의 일정 압력에서 수행하거나, 1차 반응에서는 1 내지 35 바아, 바람직하게는 10 내지 35 바아, 특히 바람직하게는 20 내지 30 바아, 2차 반응의 압력은, 2차 반응기에서 배출된 반응에 참여하지 않은 과잉의 기체 상태 알코올이 상기 1차 반응기로 원활히 투입될 수 있도록, 상기 1차 반응과 동일하거나 약간 높은 압력(예를 들면, 0.5 바아 높은 압력)에서 반응을 실시할 수 있다. 연속식 반응에서 금속 촉매를 사용할 경우, 알코올에 용해시킨 금속 촉매를 지방산과 함께 반응기에 연속적으로 투입할 수 있다.

[45]

[46]

산 촉매 또는 고체산 촉매를 이용한 종래의 지방산의 에스테르화 반응은, 통상 100°C 미만의 저온에서 실시되고, 반응 중 생성되는 물이 반응계로부터 제거되지 못하므로, 반응평형 이상으로는 반응이 진행되지 못한다. 그러나, 본 발명에서는 200 내지 350°C의 고온에서 반응을 수행하므로, 반응에서 생성된 물은 과잉의 알코올과 함께, 반응계에서 지속적으로 제거된다. 따라서, 본 발명에 따른 에스테르화 반응은 반응평형을 넘어, 완전 반응에 가까울 정도로 반응 전환율이 우수한 장점을 가진다. 특히, 지방산알킬에스테르의 주요 용도인 바이오디젤에 있어서는, 전산가(mg KOH/g)를 소정치 이하로 낮추어야 하나, 미반응된 지방산 성분(지방족 부분의 탄소수가 14 내지 18개)이 잔류하면, 제조된

지방산알킬에스테르의 전산가(mg KOH/g)가 높아져, 바이오디젤의 품질기준을 충족하지 못할 우려가 있다. 이와 같이 미반응된 지방산 성분은 지방산메틸에스테르와 비점이 유사하여, 증류에 의해서도 분리되지 않으므로, 반응 단계에서 완전 반응에 의하여, 제거되어야 한다. 본 발명에 따른 지방산알킬에스테르의 제조방법은 지방산의 전환율이 99.7% 이상으로서, 바이오디젤 품질 기준상의 전산가 항목을 충족시킬 수 있는 반면, 통상의 산 촉매 또는 고체산 촉매를 이용한 지방산알킬에스테르의 제조방법으로는 지방산의 전환율을 99.7% 이상으로 향상시키기 어렵다. 또한 본 발명에 따른 지방산알킬에스테르의 제조방법은, 산 촉매가 아닌 금속촉매를 이용하므로, 산 촉매에 대한 내성이 있는 고가의 제조설비를 사용할 필요가 없다. 특히, 전 세계적으로 수요가 감소하고 있는 디메틸테레프탈레이트(dimethylterephthalate)의 생산 설비 등, 저압 또는 고압 에스테르화 반응 설비의 사용률이 감소하고 있으므로, 이러한 유휴 설비를 본 발명에 적용할 경우, 설계 압력을 변경하기 위한 특별한 설비개조 없이, 바이오디젤용으로 적합한 지방산메틸에스테르를 경제적으로 제조할 수 있다.

[47]

[48] 알코올의 투입은, 연속식일 경우, 투입되는 지방산에 대하여 중량비로 0.5 내지 5배, 바람직하게는 0.5 내지 3배의 유량으로 투입하고, 이 때 지방산에 대하여 중량비로 30 내지 200ppm(금속 성분 기준)의 금속 촉매를 상기 알코올에 용해시켜 투입하는 것이 바람직하며, 전체 반응 공정의 체류시간은 1 내지 10시간, 바람직하게는 3 내지 5시간이다. 여기서, 알코올의 투입량이 상기 범위를 벗어나면, 반응속도, 반응수율 등이 저하될 우려가 있고, 경제적으로도 바람직하지 못하다.

[49]

[50] 본 발명에 사용되는 에스테르화 반응기는, 10 내지 35 바아의 고압 조건에서 운전되는 컬럼(column)형 향류(counter current)식 반응기이다. 본 발명에 사용되는 컬럼형 향류식 반응기는, 반응기 내부에 수직 방향으로 다수의 격실(隔壁, compartment)이 형성되도록, 다수의 단(tray)이 반응기 내부에 수평 방향으로 설치되어 있으며, 상기 다수의 단에는 개구부가 형성되어, 상하 이웃하는 격실을 연결(communicate)하되, 상기 이웃하는 단의 개구부는 서로 엇갈리도록 교차 형성되어, 반응물이 다수의 격실을 순차적으로 모두 통과하도록 되어 있다(도 4 참조). 이와 같은 컬럼형 향류식 반응기에 있어서, 반응기 상부로 지방산을 도입하고, 하부로 알코올을 도입하여, 각각의 단(tray)에서 지방산과 알코올이 향류(counter current)의 조건으로 에스테르화 반응 후, 다른 단(tray)으로 순차적으로 이송되도록 함으로써, 반응물에 충분한 체류시간을 보장하고, 반응물의 단거리 이동(short pass)을 방지하며, 선입선출(先入先出, first-in first-out)의 효과를 부여한다. 여기서, 각각의 단(tray)에는, 기체 상태의 알코올이 통과하는 다수의 밸브(valve) 또는

버블캡(bubble cap)이 일정 간격으로 분산 형성되어, 알코올이 반응물에 끌고루 분산 공급되도록 하는 것이 바람직하다. 본 발명의 컬럼형 반응기는 향류(counter current)를 채용하므로, 반응기 하부에서 물 농도가 낮은 상태로 유지된다. 따라서, 고압 조건(10bar 이상)에서도, 저압 조건(10bar 이하)에서 반응을 실시할 때와 동일한 전환 효율을 얻을 수 있다.

[51]

[52]

도 4는 본 발명에 따른 지방산알킬에스테르의 제조장치로서 유용한 컬럼형 향류식 반응기의 일 예를 보여주는 도면이다. 도 4에 도시된 컬럼형 향류식 반응기는 액상으로 짝 찬 형태(full liquid type)로서, 도 4에 도시된 바와 같이, 컬럼형 반응기 본체(30)와 알코올 또는 알코올/물 혼합물 등의 기체가 통과하는 다수의 밸브(Valve, 38)가 일정 간격으로 분산되어 형성된 다수의 단(Tray, 34a, 34b, 34c, 34d)을 포함한다. 상기 다수의 단(Tray, 34a, 34b, 34c, 34d)은, 반응기 본체(30) 내부에 수평 방향으로 설치되어, 반응기 내부에 수직 방향으로 다수의 격실(隔壁, compartment)이 형성되며, 상기 다수의 단(Tray, 34a, 34b, 34c, 34d)의 일단에는 개구부가 형성되어, 상하 이웃하는 격실을 연결(communicate)하되, 상기 이웃하는 단의 개구부는 서로 엇갈리도록 교차 형성되어, 반응물이 다수의 격실을 순차적으로 모두 통과하도록 되어 있다(도 4의 실선 화살표 방향 흐름). 따라서, 도 4에 도시된 향류식 반응기 내부는 액상의 반응물로 짝 찬 상태를 유지한다. 또한, 상기 다수의 단(Tray, 34a, 34b, 34c, 34d)에 장착되는 밸브(38)는, 주로 기체가 상부로 이동할 경우에만 사용되는 밸브로서, 반응물에 기체(알코올)를 균일하게 분산시키도록 다수, 예를 들면, 2 내지 200개, 바람직하게는 2 내지 100개 장착될 수 있으며, 상기 단(Tray, 34a, 34b, 34c, 34d)의 개수는, 반응기 설계 조건에 따라 다를 수 있으나, 통상 2 내지 100, 바람직하게는 2 내지 50개이다. 상기 반응기에 있어서, 원료인 지방산(1)은 반응기(30) 상부에서 최상단 격실로 유입되고, 순차적으로 하부의 격실로 이동하며, 물 함유량이 낮은 알코올(2)은 반응기(30) 하부에서 최하단 격실로 유입된 후, 순차적으로 상부의 격실로 이동하는 향류 흐름(counter current) 방식을 사용하고, 반응기(30)로 투입된 알코올(2)은 기체 상태로 각 단(tray, 34a, 34b, 34c, 34d)과 밸브(38)를 통과하면서 전환효율을 향상시킨다. 상기 반응에서 생성된 물과 반응에 참여하지 않은 과잉의 알코올의 혼합물(3)은 기체 상태로 반응기(30)상부로 배출되어, 도 1의 알코올 회수부(40)로 이동한다. 상기 반응기 1개를 사용하여 높은 전환율을 얻을 수 있으나, 체류시간이 충분치 않을 경우 반응기의 단(tray)의 개수를 증가시키거나, 도 2 또는 3에서 나타낸 것과 같이 2개의 반응기를 사용하여 2단계로 반응을 실시할 수 있다.

[53]

[54]

도 5는 본 발명에 따른 지방산알킬에스테르의 제조장치로서 유용한 컬럼형 향류식 반응기의 다른 예를 보여주는 도면이다. 도 5에 도시된 컬럼형 향류식 반응기는, 반응기 본체(50)와 상기 반응기 본체(50) 내부에 형성된 다수의

단(tray, 56a, 56b)을 포함하며, 또한 반응기 본체(50) 내의 각 격실에서 미반응된 지방산이 하부 공간(격실)으로 단거리 이동(short pass)하는 것을 방지하고, 반응물의 선입선출(先入先出, first-in first-out)이 보다 완전히 이루어지도록, 버블캡(bubble cap, 58) 과 격벽(outlet weir, 52a)을 더욱 구비한다. 상기 버블캡(bubble cap, 58)은 자체적으로 내부에 격벽을 구비하여, 기체와 액체가 하부로 이동하는 것을 방지하면서, 하부 단(tray)에서 상부 단(tray)으로 기체가 이동할 경우, 상부 단의 액체를 밀어내면서 기체의 이동이 가능한 구조를 가지며, 격벽(outlet weir, 52a)은 각각의 단(tray)에서 충분히 체류한 액체(반응물)만 하부로 이동시키기 위한 것이다. 상기 다수의 단(tray, 56a, 56b)은 반응기(50) 내부를 다수의 내부 공간, 즉, 격실(54a, 54b, 54c)로 분할하며, 각각의 단(tray, 56a, 56b)의 일단에는 상부가 개방된 격벽(outlet weir, 52a)이 형성되어 있다. 상기 격벽(52a)은 이웃하는 격실을 관통하여 연결(communicate)하는 연결관(downcomer, 52b)을 형성하며, 상기 격벽(52a) 및 연결관(52b)은 이웃하는 단에서 서로 엇갈리도록 교차 형성되어, 반응물이 다수의 격실(54a, 54b, 54c)을 순차적으로 모두 통과하도록 되어 있다(도 5의 실선 화살표 방향 흐름). 상기 격벽(52a)은 격실(54a, 54b, 54c)과 도 5의 개구부를 분리하여, 상기 개구부가 연결관(downcomer, 52b)이 되도록 한다. 상기 격벽(52a)의 상부 높이는, 소정량의 반응물이 공급되면, 반응물이 격벽(52a)상부로 오버플로우(overflow)되어 인접한 하부의 단(tray)으로 이동할 수 있도록 형성되며, 반응물이 격실(54a, 54b, 54c)에 체류하는 시간에 따라 결정된다. 또한, 상기 격벽(52a)의 하부 길이는, 반응물의 원활한 이동을 위하여, 하단 격실에 체류되는 반응물의 높이 이하로 설정될 수 있다. 상기 다수의 단(tray, 56a, 56b)에는 다수의 버블캡(bubble cap, 58)이 일정 간격으로 설치되어, 알코올(2)이 각각의 격실(54a, 54b, 54c)에 끌고루 분산되도록 한다. 도 5에 도시된 반응기에 있어서, 지방산(1)은 반응기 상부로 유입되고, 물 함유량이 낮은 알코올(2)은 하부로 유입되는 향류흐름(counter current)방식이 사용되며, 알코올(2)은 기체 상태로 버블캡(58)을 통과하여 각각의 단(56a, 56b)에서 에스테르화 반응이 실시되며, 상기 반응의 생성물(4)은 반응기(50) 하부를 통하여 배출되고, 상기 반응에서 생성된 물과 반응에 참여하지 않은 과잉의 알코올의 혼합물(3)은 기체 상태로 반응기(50)상부로 배출되어 도 1의 알코올 회수부(40)로 유입된다. 이때, 각각의 격실(54a, 54b, 54c)에서, 미반응 지방산(1)의 농도와 알코올(2)의 농도가 각각 달라진다. 지방산(1)의 경우, 하부 격실로 내려갈수록 에스테르화 반응에 의해서 소멸되므로 농도가 낮아지며, 알코올(2)의 경우 상부의 격실로 이동할수록 에스테르화 반응 후 생성된 물을 포함하게 되어 농도가 낮아진다. 각각의 격실(54a, 54b, 54c)과 격벽(52a)은, 반응기 내에서 미반응된 지방산이 하부 공간으로의 단거리 이동(short pass)을 방지하고, 충분한 체류시간과 선입선출이 확실한 이동경로를 형성하여, 높은 전환효율이 가능하게 한다. 상기 반응기 1개를 사용하여 높은 전환율을 얻을 수 있으나, 체류시간이 충분치 않을 경우

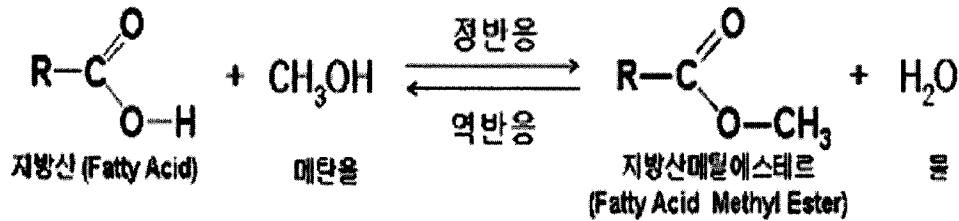
반응기의 단(tray)의 개수를 늘리거나 도 2 또는 3에서 나타낸 것과 같이 2개의 반응기를 사용하여 2단계로 반응을 실시할 수 있다.

[55]

[56] 다음으로, 도 6을 참조하여, 본 발명에 따른 지방산알킬에스테르의 제조방법과 본 발명자의 종래 특허(한국특허공개 2007-106136 및 국제특허공개 WO 2007/126166호)에서 제시한 제조방법의 차이를 설명한다. 도 6은 교반기가 부착된 저압(10바아 이하) 회분식 탱크반응기(stirred tank reactor)와 본 발명의 고압(10바아 이상) 컬럼형 향류식 반응기를 사용하여, 하기 반응식 1(R은 탄소수 14 내지 24의 지방족기)의 지방산과 메탄올의 에스테르화 반응을 수행하는 경우에 있어서, 반응기 내부 위치에 따른 물의 함량을 보여주는 도면이다.

[57] [반응식 1]

[58]



[59] 도 6에 도시된 바와 같이, (a) 교반기가 부착된 탱크반응기(stirred tank reactor)의 경우, 반응기 내부 모든 영역(#1, #2, #3)에서 물의 농도가 동일하며, 상기 반응기를 저압(10바아 이하) 조건에서 에스테르화 반응에 사용할 경우, 물의 제거가 원활하여 전환효율이 우수하다. 그러나, 상기 반응기를 고압(10bar 이상) 조건에서 사용하면, 물의 제거가 원활하지 못하여, 반응기 내부의 물 농도가 높아지므로, 지방산알킬에스테르가 지방산으로 전환되는 역반응의 확률을 증가시켜 전환효율을 저하시킨다. 그러나, (b) 다수의 단(Tray)으로 구분된 컬럼형 향류식 반응기를 고압(10 바아 이상) 조건에서 에스테르화 반응에 사용할 경우에는, 10 내지 35바아 이상의 고압 조건에서도 저압 조건과 같은 효율로 반응이 가능하다. 도 6에 도시된 바와 같이, 컬럼형 반응기를 사용하는 경우, 지방산(1)은 반응기 상부로 투입되고, 알코올(2)은 반응기 하부로 투입되며, 각각의 단(tray)에서 지방산(1)과 반응 후에 배출되는 알코올/물 혼합물(3)은 높은 반응온도로 인하여 하위 단으로는 이동하지 못하고, 상위 단으로만 이동한다. 따라서, 향류식 반응기의 상부 영역(도 6의 #3)은 물 함량이 높은 반면, 하부 영역(도 6의 #1)에는 물이 거의 존재하지 않고 순수한 메탄올이 많아 역반응의 가능성이 희박한 조건을 형성한다.

[60]

[61] 도 7은 본 발명자의 한국특허공개 2008-41438호 및 국제특허출원 PCT/KR2008/1831호에 개시된 연속식 교반 탱크반응기(continuous stirred tank reactor)와 본 발명의 고압(10바아 이상) 컬럼형 향류식 반응기를 사용하여, 지방산과 메탄올의

에스테르화 반응을 수행하는 경우에 있어서, 반응기 내부 위치에 따른 알코올의 유입량을 보여주는 도면이다. 도 7에 도시된 연속식 교반 탱크반응기에 있어서는, 반응기 내부에 격막을 설치하여, 반응기 내부를 다수의 격실(隔壁, compartment)로 분리하였고, 각각의 격실로 알코올을 투입하며, 각각의 격실에 교반기를 장착하였다. 지방산의 투입량이 1인 에스테르화 반응을 실시할 경우, 반응에 투입할 총 메탄올 유량이 1이며, 각각의 격실에 투입된 메탄올의 10%가 반응에 참여할 수 있다고 가정하면, 도 7에 도시된 바와 같이, (a) 반응기 내에 3개의 격실이 존재하는 연속식 교반 탱크반응기를 사용할 경우, 각각의 격실(#1, #2, #3)로 투입되는 알코올의 유입량은 평균 0.33이다. 그러나, (b) 본 발명에 따른 컬럼형 반응기를 사용하는 경우, 하부의 단(#1)에서 총 알코올 유입량 1이 투입되고, 메탄올 0.1이 반응에 소모된 후, 남은 알코올 0.9는 고온의 조건으로 인하여 상부의 단(#2)으로 이동한다. 0.9의 메탄올이 유입된 단(#2)은 알코올 0.09를 반응에 소모하고, 알코올 0.81을 상부의 단(#3)으로 배출한다. 따라서, 도 7에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 컬럼형 반응기를 사용하는 경우, 반응기 전체 영역에서, 상대적으로 많은 알코올이 유입되므로, 에스테르화 반응의 정반응을 촉진하고, 반응효율을 높일 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 컬럼형 반응기를 사용하는 경우, 각각의 단(tray)은 미반응 지방산의 단거리이동(short pass)을 방지하여, 충분한 체류시간을 보장하고, 선입선출(先入先出, first-in first-out)의 효과를 가져와 전환효율을 높인다. 이러한 장점들에 의하여, 산가가 낮은 지방산메틸에스테르(fatty acid methyl ester)를 제조할 수 있는 최적의 반응조건이 형성된다. 또한, 본 발명의 컬럼형 반응기의 경우, 알코올을 균일하게 분산 공급하기 위하여, 전력(電力, electric power)이 소모되는 교반기(攪拌機, agitator)를 사용하지 않고, 밸브(valve) 또는 버블캡(bubble cap)을 이용하므로, 경제적으로 유리하다.

[62]

[63]

도 8 내지 11는 본 발명의 일 실시예에 따른 지방산알킬에스테르의 제조장치에 유용하게 사용될 수 있는 컬럼형 반응기의 연결 구조를 보여주는 도면이다. 이와 같은 연결 구조는 1개의 반응기를 사용하여 체류시간이 충분치 않을 경우, 도 2 또는 3에 도시된 바와 같이, 2개의 반응기를 연결하여 체류시간을 확보하기 위한 것이다. 도 8은 도 4에 도시된 액상으로 짙 찬 형태(full liquid type) 컬럼형 향류식 반응기와 도 5에 도시된 격벽(outlet weir)을 구비한 컬럼형 향류식 반응기를 연결하여 사용한 예로서, 전체 지방산의 일부(예를 들면 80 내지 95%)를 지방산알킬에스테르로 전환시키는 1차 반응기(30, 11) 및 상기 1차 반응기에서 전환되지 않은 나머지 지방산을 지방산알킬에스테르로 전환하는 2차 반응기(50, 12)를 포함한다. 상기 1차 반응기(30, 11) 하부로부터, 1차 반응의 생성물인 반응이 완료되지 않은 조(crude) 지방산메틸에스테르(4a)가 상기 2차 반응기(50, 12) 상부로 유입되고, 물 함유량이 낮은 알코올(2)이 2차 반응기(50, 12) 하부로 유입되어 에스테르화 반응하며, 상기 2차 반응의 생성물인 반응이 완료된

조(crude) 지방산메틸에스테르(4)는 반응기(50, 12) 하부를 통하여 배출되어 도 1의 정제부(20)로 이동한다. 상기 2차 반응에서 생성된 물과 반응에 참여하지 않은 과잉의 알코올의 혼합물(3a)은 기체 상태로 2차 반응기(50, 12) 상부로 배출되어 1차 반응기(30, 11) 하부로 투입되어, 지방산(1)과 에스테르화 반응하고, 이때 생성된 물과 반응에 참여하지 않은 과잉의 알코올의 혼합물(3b)은 기체 상태로 1차 반응기(30, 11) 상부로 배출된다. 도 9는, 도 5에 도시된 격벽(outlet weir)을 구비한 컬럼형 향류식 반응기를 1차 반응기(11)로 사용하고, 도 4에 도시된 액상으로 짝 찬 형태(full liquid type) 컬럼형 향류식 반응기를 2차 반응기(12)로 연결하여 사용한 예를 보여주는 도면이고, 도 10은 도 4에 도시된 액상으로 짝 찬 형태(full liquid type) 컬럼형 향류식 반응기를 1차 반응기(11) 및 2차 반응기(12)로 연결하여 사용한 예를 보여주는 도면이고, 도 11은 도 5에 도시된 격벽(outlet weir)을 구비한 컬럼형 향류식 반응기를 1차 반응기(11) 및 2차 반응기(12)로 연결하여 사용한 예를 보여주는 도면이다.

[64]

[65] 이와 같이, 같거나 다른 형태의 반응기를 2이상 연속적으로 연결(series reactor)하여, 1차 반응기(11)에서 전체 지방산의 대부분을 지방산알킬에스테르로 전환시킨 다음, 2차 반응기(12)의 내부공간을 순차적으로 통과시키면서 전환되지 않은 나머지 지방산을 전환시켜, 전환효율을 더욱 높일 수 있다. 또한, 지방산과 알코올이, 향류(counter current) 조건으로, 에스테르화 반응 후 다른 단(tray)으로 순차적으로 이송되도록 하여, 미반응 지방산의 단거리 이동(short pass)을 방지하고, 반응물에 충분한 체류시간을 부여하고, 선입선출(先入先出, first-in first-out)의 효과를 부여하여, 지방산의 지방산알킬에스테르로의 전환 반응을 효과적으로 수행할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 지방산알킬에스테르의 제조방법 및 장치는, 저압 뿐 만 아니라, 10 내지 35바아의 고압에서도, 고품질의 지방산 알킬에스테르의 제조가 가능하며, 기존의 DMT (dimethylterephthalate) 제조 반응기 등의 다양한 에스테르화 반응기를 특별한 개조 없이 사용할 수 있다.

[66]

[67] 본 발명의 에스테르화 반응에서 얻어진 조(crude) 지방산알킬에스테르(4)는 대부분 지방산알킬에스테르로 이루어져 있으나, 공업적 또는 바이오디젤 연료로 사용하기 위해서는 상대적으로 저분자량 및 고분자량의 지방산알킬에스테르, 잔류물(residue) 등을 제거하여야 한다. 특히 지방산메틸에스테르의 경우 바이오디젤의 품질기준을 충족시키기 위해서는, 지방족 부분의 탄소수가 14개 미만이거나 24개를 초과하는 지방산알킬에스테르, 기타 저분자량의 불순물은 제거되어야 한다. 이에 따라, 본 발명은 두 단계의 증류공정을 통하여 정제를 수행한다. 다시 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 1차 정제부(20)에서는, 0.1 내지 150 torr, 바람직하게는 0.1 내지 40 torr의 진공 하에서 증류탑의 하부온도를 150 내지 250°C, 바람직하게는 180 내지

220°C로 유지하여, 유입물에 대하여 1 내지 10중량%, 바람직하게는 2 내지 5중량%를 증류탑 상부로 제거한다. 상기 증류탑 상부로 제거되는 분량이, 유입물(feed)에 대하여 1중량% 미만이면 저비점 불순물이 충분히 제거되지 않을 우려가 있고, 유입물에 대하여 10중량%를 초과하면 수율이 저하될 우려가 있다. 여기서, 증류탑 상부로 제거되는 저비점 불순물은 대부분이 저분자량의 지방산알킬에스테르이므로, 별도의 추가공정을 거치지 않고, 곧바로 보일러 등의 연료로 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 2차 정제부(30)에서는, 0.1 내지 150 torr, 바람직하게는 0.1 torr 내지 40 torr의 진공 하에서, 증류탑의 하부온도를 200 내지 300°C, 특히 220 내지 280°C로 유지하여, 원료인 지방산의 조성에 따라서 달라질 수 있으나, 증류탑 하부로는 유입물에 대하여 1 내지 25중량%의 불순물을 잔류시켜 제거하고, 증류탑 상부로는 정제된 고순도의 지방산알킬에스테르를 얻는다. 상기 증류탑 하부에 잔류되는 불순물이, 유입물에 대하여 1중량% 미만이면, 고순도의 지방산알킬에스테르를 얻을 수 없을 우려가 있고, 유입물에 대하여 25중량%를 초과하면 수율이 저하될 우려가 있다. 상기 잔류 불순물은 조성의 대부분이 탄소수 24개를 초과하는 지방산알킬에스테르이므로, 보일러 등의 연료로 사용될 수 있다. 한편, 반응에 사용된 금속 촉매는 잔류물과 함께 배출되므로 지방산알킬에스테르의 품질에는 전혀 영향을 주지 않게 된다. 이와 같이 잔류물(residue)과 함께 배출된 금속 촉매는, 폐기물 처리되거나, 연소 후 재생되어 다시 사용될 수 있다. 상기 방법으로 정제된 지방산알킬에스테르, 특히 지방산메틸에스테르는 바이오디젤에 대한 국내, 미국, 유럽 등 주요 국가의 모든 품질기준을 만족하므로 곧바로 바이오디젤유로 사용될 수 있다.

[68]

[69]

한편, 본 발명의 에스테르화 반응에서 생성된 물은, 과잉으로 투입되어 반응하지 않은 알코올과 함께 반응부(10)에서 배출되는데, 이 혼합물은 알코올 회수부(40)에서 분리되어, 물은 폐수처리장으로 이송되고, 알코올은 다시 반응부(10)로 순환되어 재사용된다. 상기 알코올 회수부(40)는 증류탑 및 이에 따른 부속설비로 이루어지며, 증류탑의 하부온도는 알코올의 비점에 따라 조절되어 알코올을 증류시킨다. 상기 증류되어 재사용되는 알코올은 0 내지 10중량%, 구체적으로 0.001 내지 10중량%의 물을 함유할 수 있다. 상기 알코올에 함유되는 물의 함량이 10중량%를 초과하면, 반응부(10)에서 에스테르화 반응속도를 저하시킬 우려가 있다. 또한, 메탄올을 사용하는 경우에는, 1대의 증류탑만을 이용하여, 충분히 순수한 메탄올을 정제시켜 반응부(10)로 순환시킬 수 있고, 에탄올 등 탄소수 2개 이상의 알코올을 사용하는 경우에는, 탑상으로 배출된 물/알코올 공비 혼합물에 대하여 탈수화 공정을 수행한 다음, 물은 제거하고 알코올은 반응부(10)로 재순환시킬 수 있다.

[70]

[71]

이하, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 하기

실시에는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[72]

[73] [비교예 1] 지방산메틸에스테르의 제조(회분식 반응)

[74] 에스테르화 반응은 1단계 반응으로 진행하였으며, 도 6의 (a)와 같은 회분식 연속 교반 탱크반응기(continuous stirred tank reactor; CSTR)를 사용하였다. 먼저, 반응기에 지방산디스틸레이트 1 kg 및 테트라부틸티타네이트(Tetrabutyl Titanate) 0.8g을 녹인 메탄올 0.5 kg을 투입한 다음, 온도 300°C, 압력 30 바아로 조절한 후, 메탄올 1300 g을 연속적으로 투입하여 4시간 동안 반응시켰다. 상기 반응에서 얻어진 지방산메틸에스테르의 전환율은 99.8% 였고, 최종적으로 도달한 전산가는 0.34 mg KOH/g 이었다.

[75]

[76] [비교예 2] 지방산메틸에스테르의 제조(회분식 반응)

[77] 에스테르화 반응은 1단계 반응으로 진행하였으며, 도 6의 (a)와 같은 회분식 CSTR 반응기를 사용하였다. 먼저, 반응기에 지방산디스틸레이트 1 kg 및 테트라부틸티타네이트(Tetrabutyl Titanate) 0.8g을 녹인 메탄올 0.5 kg을 투입한 다음, 온도 300°C, 압력 20 바아로 조절한 후, 메탄올 975 g을 연속적으로 투입하여 3시간 동안 반응시켰다. 상기 반응에서 얻어진 지방산메틸에스테르의 전환율은 99.8% 였고, 최종적으로 도달한 전산가는 0.36 mg KOH/g 이었다.

[78]

[79] [비교예 3] 지방산메틸에스테르의 제조(회분식 반응)

[80] 에스테르화 반응은 1단계 반응으로 진행하였으며, 도 6의 (a)와 같은 회분식 CSTR 반응기를 사용하였다. 먼저, 반응기에 지방산디스틸레이트 1 kg 및 테트라부틸티타네이트(Tetrabutyl Titanate) 0.8g을 녹인 메탄올 0.5 kg을 투입한 다음, 온도 300°C, 압력 10 바아로 조절한 후, 메탄올 650 g을 연속적으로 투입하여 2시간 동안 반응시켰다. 상기 반응에서 얻어진 지방산메틸에스테르의 전환율은 99.8% 였고, 최종적으로 도달한 전산가는 0.34 mg KOH/g 이었다.

[81]

[82] [비교예 4] 지방산메틸에스테르의 제조(연속식 반응)

[83] 에스테르화 반응은 1단계 반응으로 진행하였으며, 도 7의 (a)와 같은 연속 교반 탱크반응기(continuous stirred tank reactor; CSTR)를 사용하였다. 먼저, 반응기를 온도 300°C, 압력 20 바아로 조절하고, 조 팜오일(crude palm oil)을 증류하여 얻은 지방산 디스틸레이트를 6g/min의 유량으로 투입하면서, 지방산 디스틸레이트의 투입량에 비례하여 코발트 아세테이트(cobalt acetate) 50ppm(지방산디스틸레이트 대비)을 녹인 메탄올 소량을 반응기 상부로 동시에 투입하고, 반응기로 99.7% 순도의 메탄올(2)을 6g/min의 유량으로 투입하여 체류시간 3시간이 확보되도록 반응시켰다. 상기 반응에서 얻어진 지방산메틸에스테르의 전환율은 99.5%로 반응이 종결되었고 최종적으로

도달한 전산가는 0.87 mg KOH/g 이었다. 비교예 4에서 얻어진 지방산메틸에스테르의 경우 전산가 0.5 mg KOH/g을 요구하는 차량용 연료로 사용되는 바이오디젤용 지방산메틸에스테르의 품질기준에 적합하지 못하였다.

[84]

[85] [비교예 5] 지방산메틸에스테르의 제조(연속식 반응)

[86] 에스테르화 반응은 1단계 반응으로 진행하였으며, 도 7의 (a)와 같은 연속 교반 탱크반응기(continuous stirred tank reactor; CSTR)를 사용하였다. 먼저, 반응기를 온도 300°C, 압력 10 바아로 조절하고, 조 팜오일(crude palm oil)을 증류하여 얻은 지방산 디스틸레이트를 6g/min의 유량으로 투입하면서, 지방산 디스틸레이트의 투입량에 비례하여 코발트 아세테이트(cobalt acetate) 50ppm(지방산디스틸레이트 대비)을 녹인 메탄올 소량을 반응기 상부로 동시에 투입하고, 반응기로 99.7% 순도의 메탄올(2)을 6g/min의 유량으로 투입하여 체류시간 3시간이 확보되도록 반응시켰다. 상기 반응에서 얻어진 지방산메틸에스테르의 전환율은 99.7%로 반응이 종결되었고 최종적으로 도달한 전산가는 0.5 mg KOH/g 이었다.

[87]

[88] [비교예 6] 지방산메틸에스테르의 제조(연속식 반응)

[89] 에스테르화 반응은 1단계 반응으로 진행하였으며, 도 7의 (a)와 같은 연속 교반 탱크반응기(continuous stirred tank reactor; CSTR)를 사용하였다. 먼저, 반응기를 온도 300°C, 압력 5 바아로 조절하고, 조 팜오일(crude palm oil)을 증류하여 얻은 지방산 디스틸레이트를 6g/min의 유량으로 투입하면서, 지방산 디스틸레이트의 투입량에 비례하여 코발트 아세테이트(cobalt acetate) 50ppm(지방산디스틸레이트 대비)을 녹인 메탄올 소량을 반응기 상부로 동시에 투입하고, 반응기로 99.7% 순도의 메탄올(2)을 6g/min의 유량으로 투입하여 체류시간 3시간이 확보되도록 반응시켰다. 상기 반응에서 얻어진 지방산메틸에스테르의 전환율은 99.7%로 반응이 종결되었고 최종적으로 도달한 전산가는 0.42 mg KOH/g 이었다.

[90]

[91] [실시예 1] 지방산메틸에스테르의 제조(연속식 반응)

[92] 에스테르화 반응은 2단계 반응으로 진행하였으며, 도 11에 도시된 바와 같은 반응기를 사용하였다. 먼저, 1차 반응기(11)를 온도 300°C, 압력 20 바아로 조절하고, 지방산 디스틸레이트를 10g/min의 유량으로 투입하면서, 지방산 디스틸레이트의 투입량에 비례하여 코발트 아세테이트(cobalt acetate) 50ppm(지방산디스틸레이트 대비)을 녹인 메탄올 소량을 반응기 상부로 동시에 투입하고, 반응기 하부로 2차 반응기(12)에서 배출되는 기체상태의 메탄올/물 혼합물을 직접 투입하여 체류시간 1.5시간이 확보되도록 반응시켰다. 여기서 나온 1차 반응 생성물(4a)을 2차 반응기(12) 상부로 도입하며, 하부로 99.7% 순도의 메탄올(2)을 10g/min의 유량으로 투입하였다. 2차 반응기(12)의 온도와

압력은 온도 300°C 및 압력 20.5 바아로 유지하고, 체류시간 1.5시간을 확보하였다. 2차 반응기(12) 하부를 통해 얻어진 지방산메틸에스테르(4)의 전환율은 99.8%로 반응이 완결되었다(전산가 0.4 미만).

[93]

[94] [실시예 2] 지방산메틸에스테르의 제조(연속식 반응)

[95] 에스테르화 반응은 2단계 반응으로 진행하였으며, 도 11에 도시된 바와 같은 반응기를 사용하였다. 먼저, 1차 반응기(11)를 온도 300°C, 압력 10 바아로 조절하고, 지방산 디스틸레이트를 10g/min의 유량으로 투입하면서, 지방산 디스틸레이트의 투입량에 비례하여 코발트 아세테이트 50ppm(지방산디스틸레이트 대비)을 녹인 메탄올 소량을 동시에 반응기 상부로 투입하고, 반응기 하부로 2차 반응기(12)에서 배출되는 기체상태의 메탄올/물 혼합물을 직접 투입하여 체류시간 1.5시간이 확보되도록 반응시켰다. 여기서 나온 1차 반응 생성물(4a)을 2차 반응기(12) 상부로 도입하며, 하부로 99.7% 순도의 메탄올(2)을 10g/min의 유량으로 투입하였다. 2차 반응기(12)의 온도와 압력은 온도 300°C 및 압력 10.5 바아로 유지하고, 체류시간 1.5시간을 확보하였다. 2차 반응기(12) 하부를 통해 얻어진 지방산메틸에스테르(4)의 전환율은 99.8%로 반응이 완결되었다.(전산가 0.4 미만)

[96]

[97] [실시예 3] 지방산메틸에스테르의 제조(연속식 반응)

[98] 에스테르화 반응은 2단계 반응으로 진행하였으며, 도 11에 도시된 바와 같은 반응기를 사용하였다. 먼저, 1차 반응기(11)를 온도 300°C, 압력 5 바아로 조절하고, 지방산 디스틸레이트를 10g/min의 유량으로 투입하면서, 지방산 디스틸레이트의 투입량에 비례하여 코발트 아세테이트 50ppm(지방산디스틸레이트 대비)을 녹인 메탄올 소량을 동시에 반응기 상부로 투입하고, 반응기 하부로 2차 반응기(12)에서 배출되는 기체상태의 메탄올/물 혼합물을 직접 투입하여 체류시간 1.5시간이 확보되도록 반응시켰다. 여기서 나온 1차 반응 생성물(4a)을 2차 반응기(12) 상부로 도입하며, 하부로 99.7% 순도의 메탄올(2)을 10g/min의 유량으로 투입하였다. 2차 반응기(12)의 온도와 압력은 온도 300°C 및 압력 5.5 바아로 유지하고, 체류시간 1.5시간을 확보하였다. 2차 반응기(12) 하부를 통해 얻어진 지방산메틸에스테르(4)의 전환율은 99.8%로 반응이 완결되었다.(전산가 0.4 미만)

[99]

[100] 상기 비교예 1 내지 6 및 실시예 1 내지 3의 시험 조건 및 결과를 정리하여 하기 표 1에 나타내었다.

[101] 표 1

	실시예1	실시예2	실시예3	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5	비교예6
반응기	향류식 연속식	향류식 연속식	향류식 연속식	CSTR 회분식	CSTR 회분식	CSTR 회분식	CSTR 연속식	CSTR 연속식	CSTR 연속식
압력(bar)	20	10	5	30	20	10	20	10	5
온도(°C)	300	300	300	300	300	300	300	300	300
반응시간(hr)	1.5/1.5 (3)	1.5/1.5 (3)	1.5/1.5 (3)	4	3	2	3	3	3
전환율(%)	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.5	99.7	99.7
전산기 (mgKOH/g)	0.4미만	0.4미만	0.4미만	0.34	0.36	0.34	0.87	0.5	0.42

- [102] 상기 표 1로부터, 본 발명에 따른 지방산알킬에스테르의 제조방법은 저압 및 고압에서 지방산의 반응속도 및 전환율이 우수하고, 특히, 고압에서도 반응속도 및 전환율이 우수함을 알 수 있다.

## 청구범위

- [청구항 1] 반응기 내부에 수직 방향으로 다수의 격실(隔壁, compartment)이 형성되도록, 다수의 단(tray)이 반응기 내부에 수평 방향으로 설치되어 있으며, 상기 다수의 단에는 개구부가 형성되어, 상하 이웃하는 격실을 연결하되, 상기 이웃하는 단의 개구부는 서로 엇갈리도록 교차 형성되어 있는 컬럼형 향류식 반응기의 상부로 지방산 원료를 도입하고, 반응기의 하부로 알코올을 도입하여, 200 내지 350°C의 반응온도 및 1 내지 35 바아의 반응 압력에서, 각각의 단(tray)에서 지방산과 알코올을 향류(counter current)의 조건으로 에스테르화 반응시키는 단계를 포함하는 바이오디젤 연료용 지방산알킬에스테르의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 지방산 원료는 반응기 상부의 최상단 격실로 유입되고, 순차적으로 하부의 격실로 이동하며, 상기 알코올은 반응기 하부의 최하단 격실로 유입된 후, 순차적으로 상부의 격실로 이동하는 것인, 바이오디젤 연료용 지방산알킬에스테르의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 각각의 단(tray)에는, 기체 상태의 알코올이 통과하는 다수의 밸브(valve) 또는 버블캡(bubble cap)이 일정 간격으로 분산 형성되어 있는 것인, 바이오디젤 연료용 지방산알킬에스테르의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 에스테르화 반응에서 생성된 물과 반응에 참여하지 않은 과잉의 알코올의 혼합물은 기체 상태로 상기 반응기 상부로 배출되는 것인, 바이오디젤 연료용 지방산알킬에스테르의 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 각각의 단의 일단에는, 상기 격실과 개구부를 차단하는 격벽이 형성되어 있으며, 상기 격벽의 상부는 개방되어, 소정량의 반응물이 공급되면, 반응물이 격벽상부로 오버플로우되어 인접한 하부의 단으로 이동하도록 되어 있는 것인, 바이오디젤 연료용 지방산알킬에스테르의 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 컬럼형 향류식 반응기를 2개 연결하여, 전체 지방산 원료의 일부를 1차 반응기에서 지방산알킬에스테르로 전환시키고, 지방산 원료의 나머지를 2차 반응기에서 지방산알킬에스테르로 전환시키는, 바이오디젤 연료용 지방산알킬에스테르의 제조방법.
- [청구항 7] 제6항에 있어서, 상기 1차 반응기 하부로부터, 1차 에스테르화 반응의 생성물인 조(crude) 지방산메틸에스테르가 상기 2차 반응기 상부로 유입되고, 알코올이 2차 반응기 하부로 유입되어

2차 에스테르화 반응하며, 상기 2차 에스테르화 반응의 생성물인 지방산메틸에스테르는 2차 반응기 하부를 통하여 배출되고, 상기 2차 에스테르화 반응에서 생성된 물과 반응에 참여하지 않은 과잉의 알코올의 혼합물은 기체 상태로 2차 반응기 상부로 배출되어 1차 반응기 하부로 투입되어, 지방산과 1차 에스테르화 반응하는 것인, 바이오디젤 연료용 지방산알킬에스테르의 제조방법.

[청구항 8]

제1항에 있어서, 상기 반응 압력은 10 내지 35 바아인 것인, 바이오디젤 연료용 지방산알킬에스테르의 제조방법.

[청구항 9]

제1항에 있어서, 상기 반응 압력은 20 내지 30 바아인 것인, 바이오디젤 연료용 지방산알킬에스테르의 제조방법.

[청구항 10]

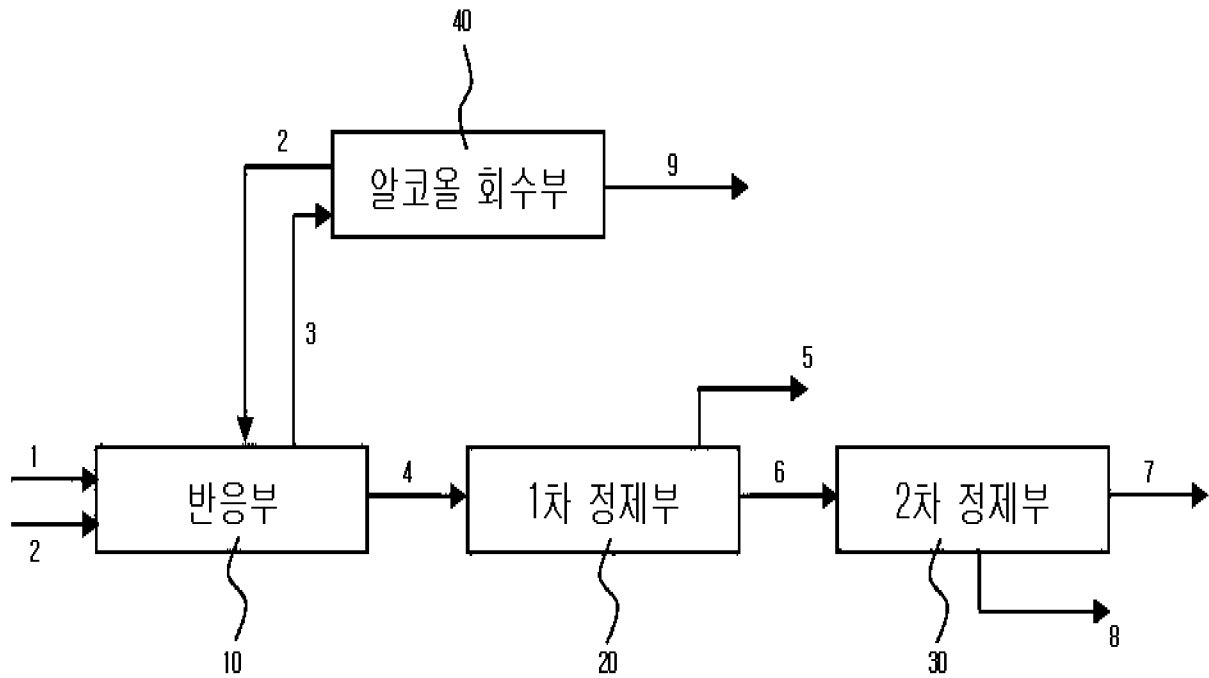
컬럼형 반응기 본체; 및

상기 반응기 본체 내부에 수직 방향으로 다수의 격실(隔室, compartment)이 형성되도록, 수평 방향으로 설치되어 있으며, 기체가 통과하는 밸브가 일정 간격으로 분산되어 형성된 다수의 단(Tray)을 포함하고,

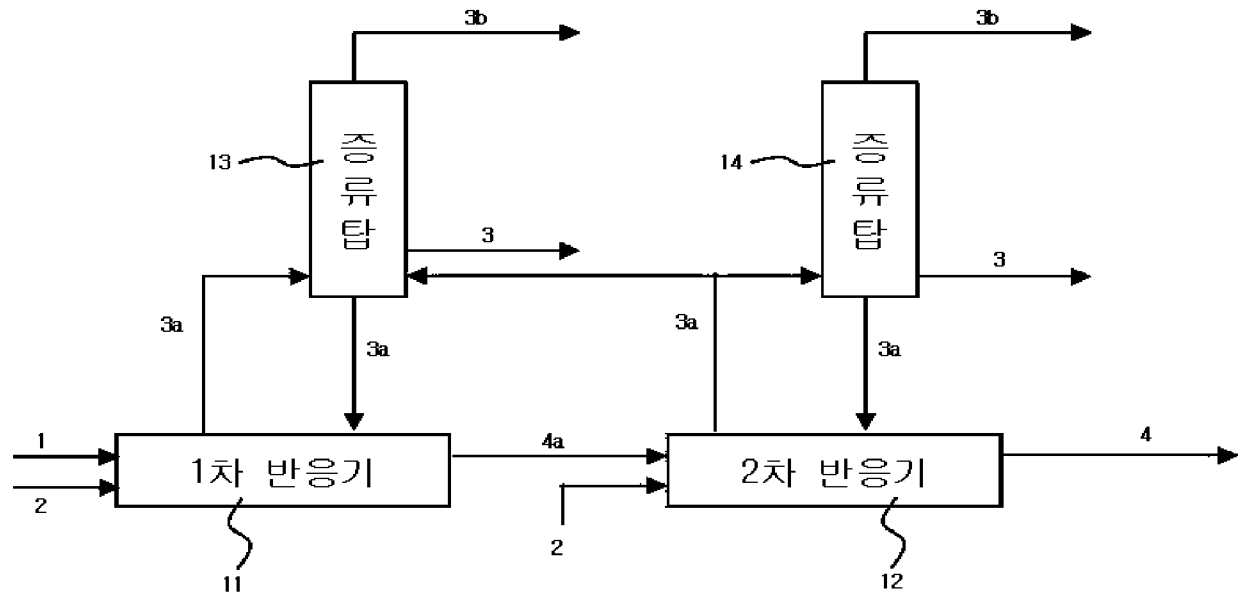
상기 다수의 단에는 개구부가 형성되어, 상하 이웃하는 격실을 연결하되, 상기 이웃하는 단의 개구부는 서로 엇갈리도록 교차 형성되어 있으며,

200 내지 350°C의 반응온도 및 1 내지 35 바아의 반응 압력에서, 상기 반응기 본체의 상부로 지방산 원료를 도입하고, 반응기 본체의 하부로 알코올을 도입하여, 각각의 단(tray)에서 지방산과 알코올을 향류(counter current)의 조건으로 에스테르화 반응시키는 바이오디젤 연료용 지방산알킬에스테르의 제조장치.

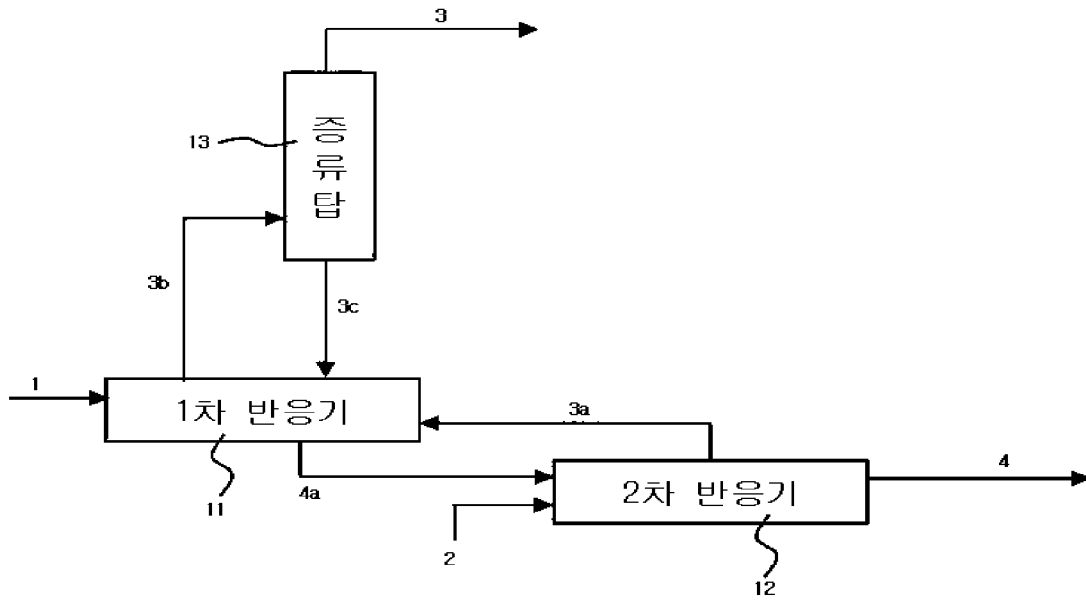
[Fig. 1]



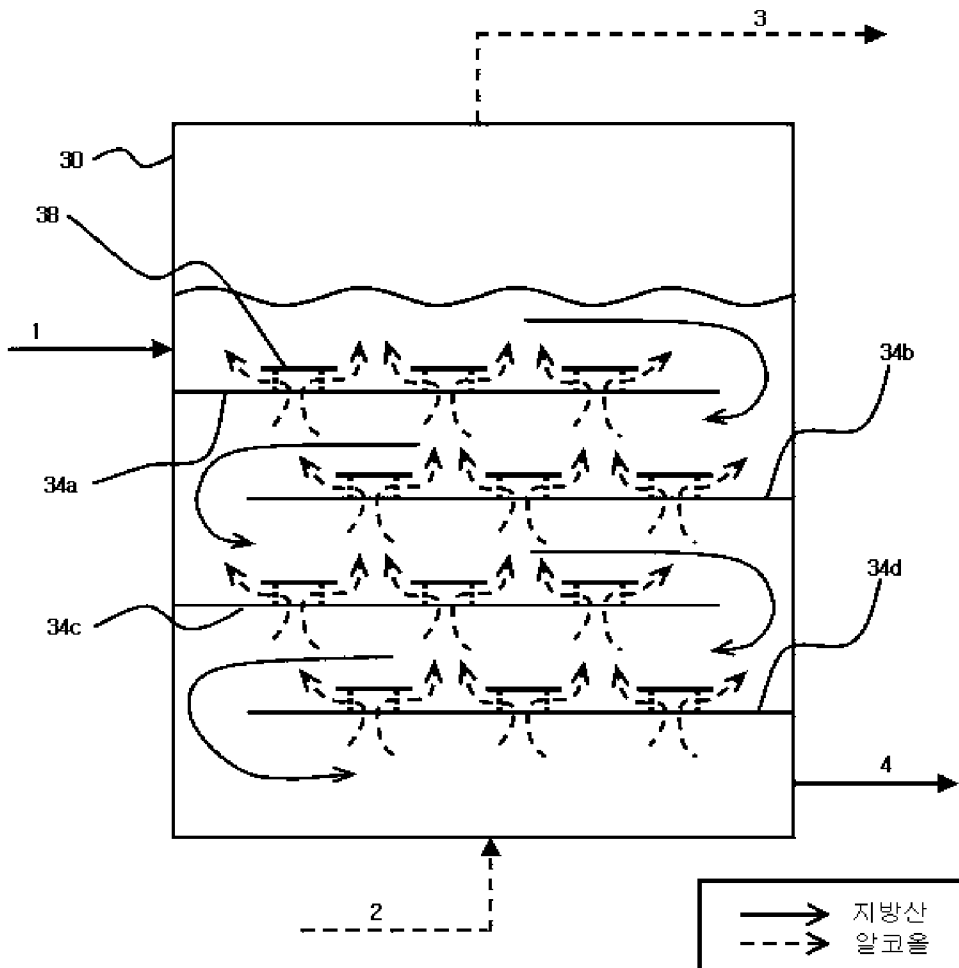
[Fig. 2]



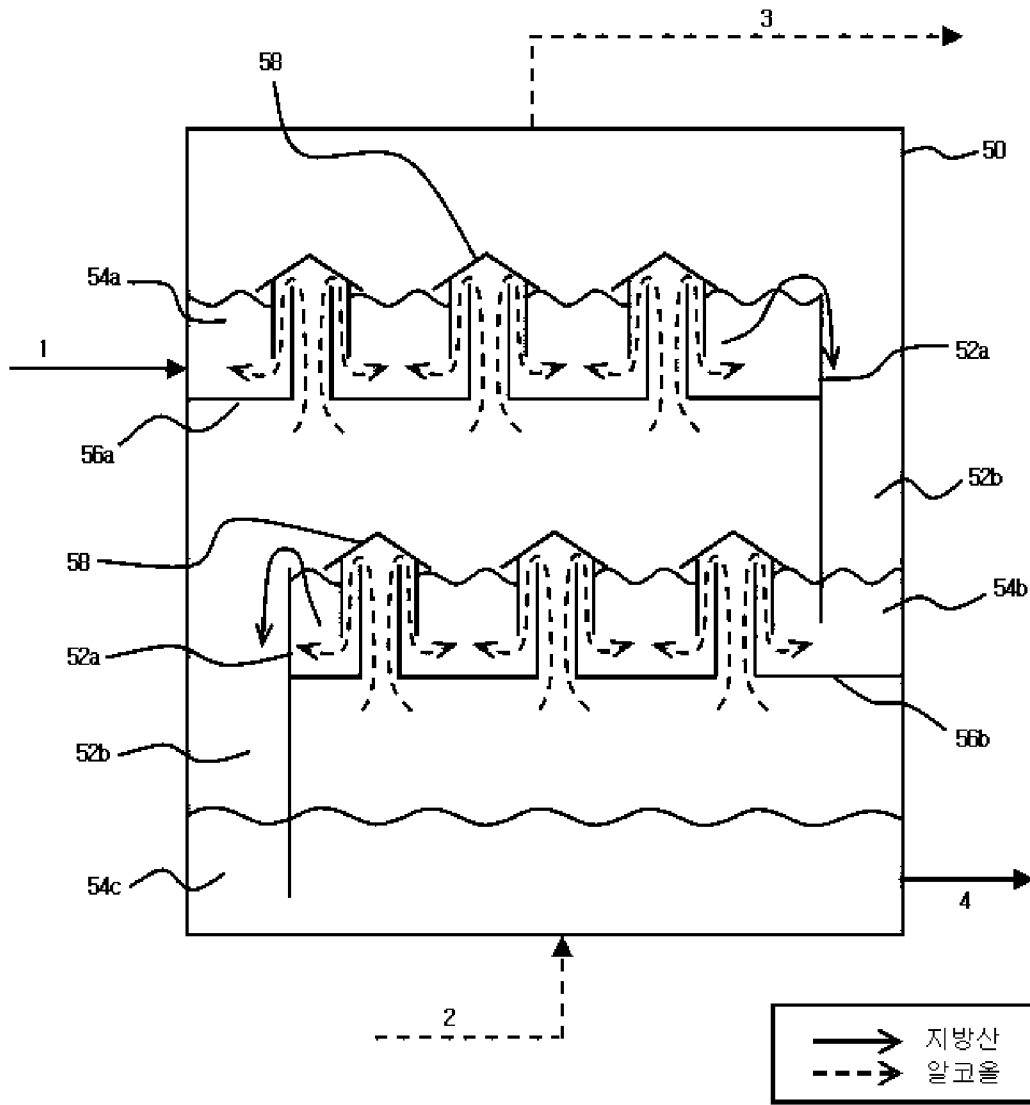
[Fig. 3]



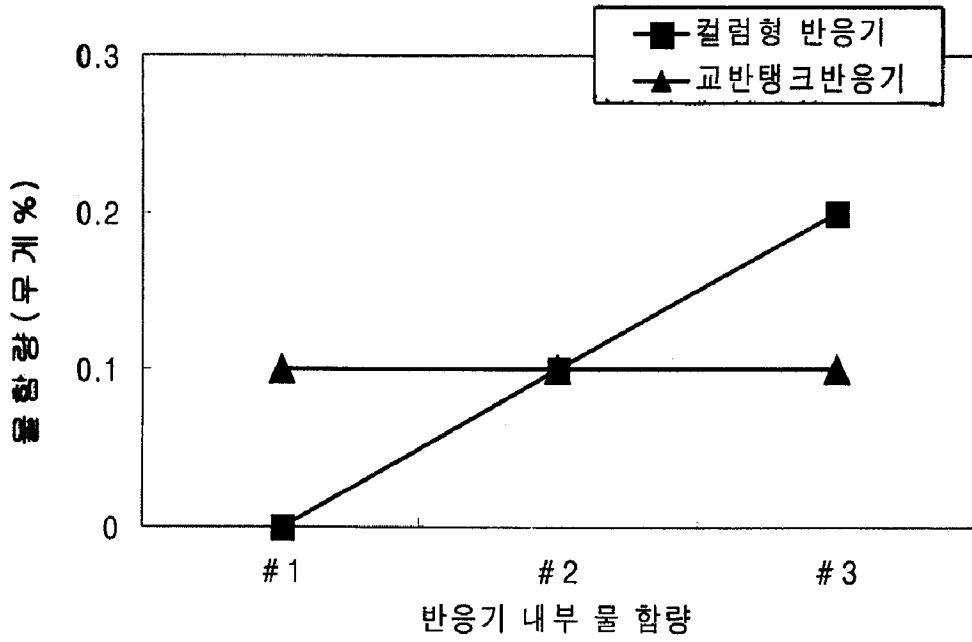
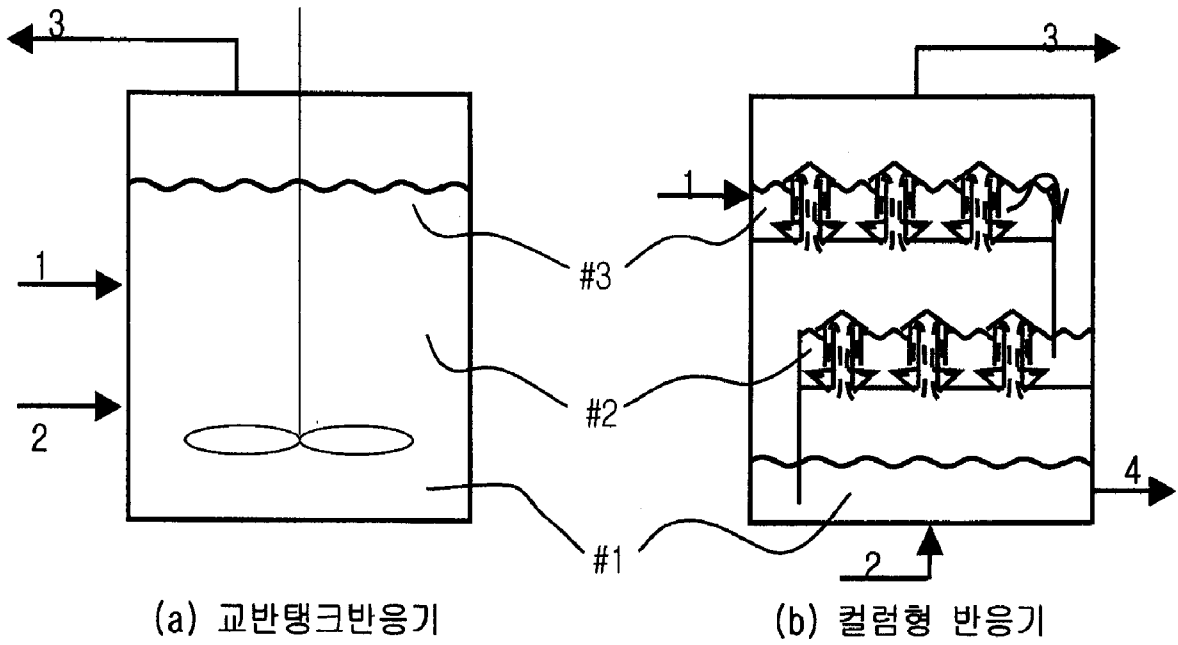
[Fig. 4]



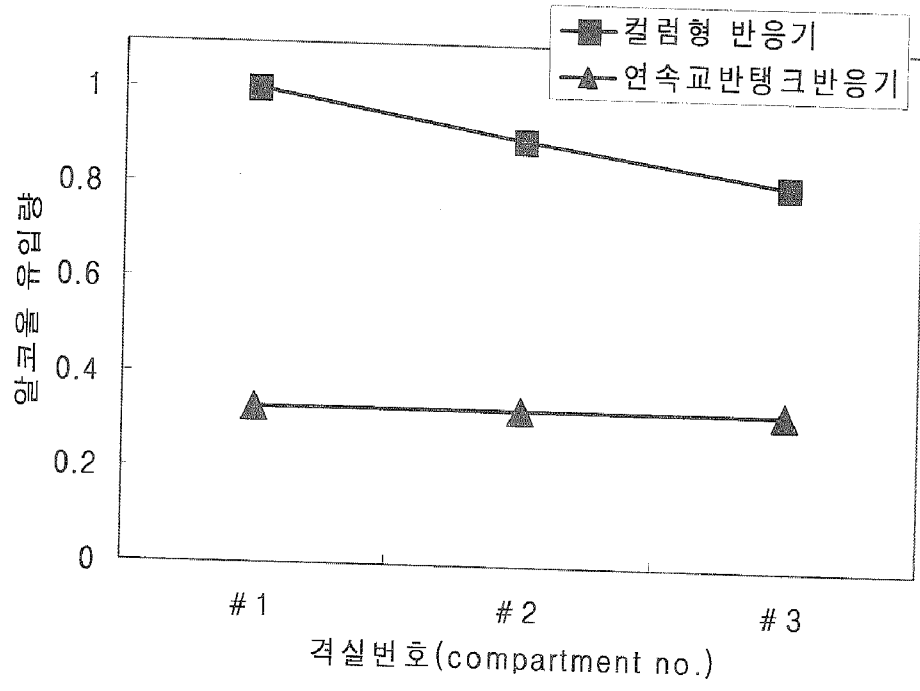
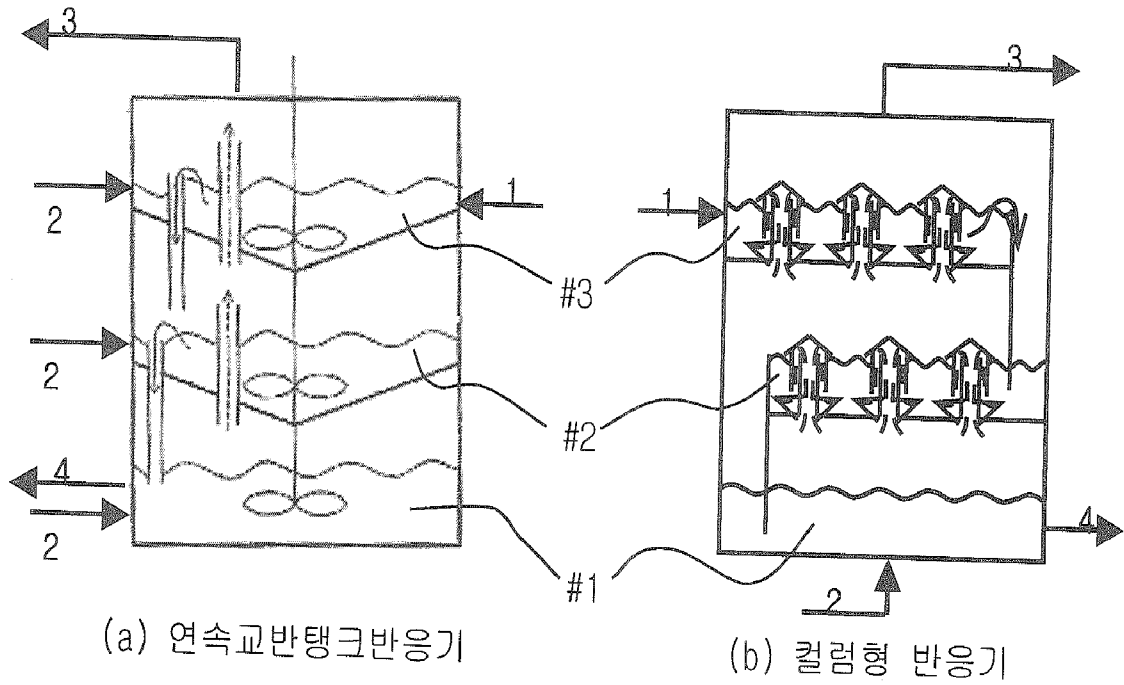
[Fig. 5]



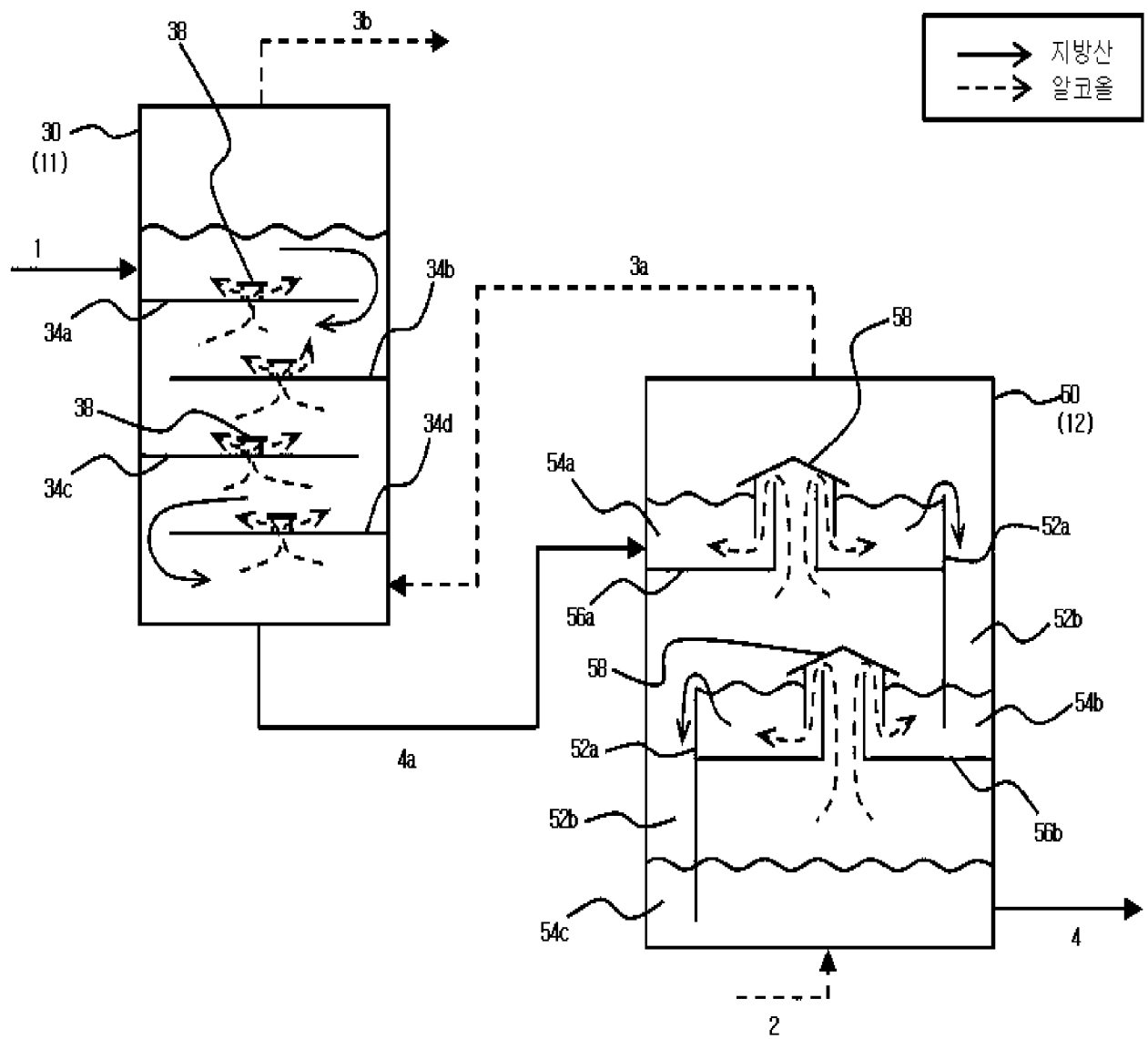
[Fig. 6]



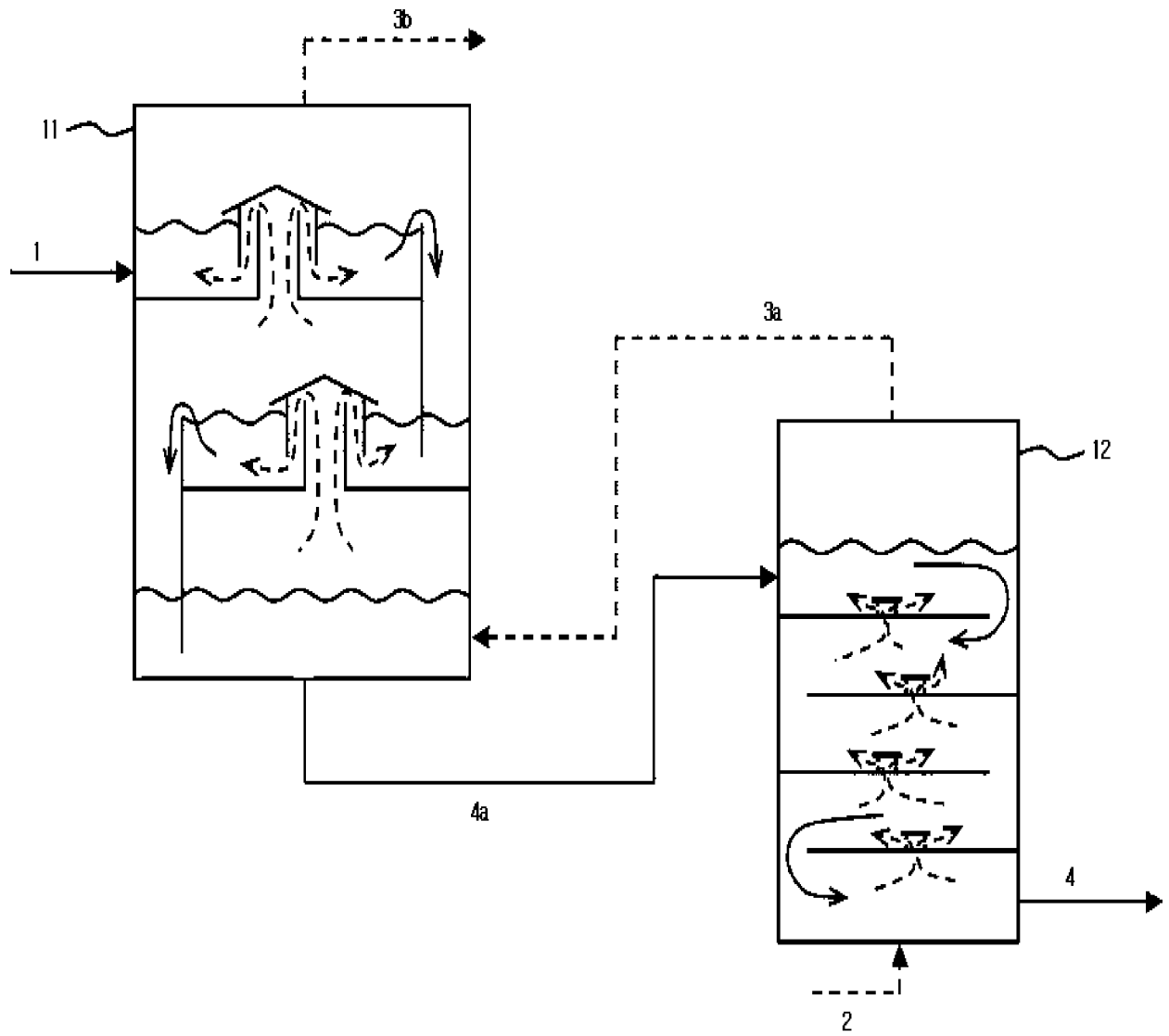
[Fig. 7]



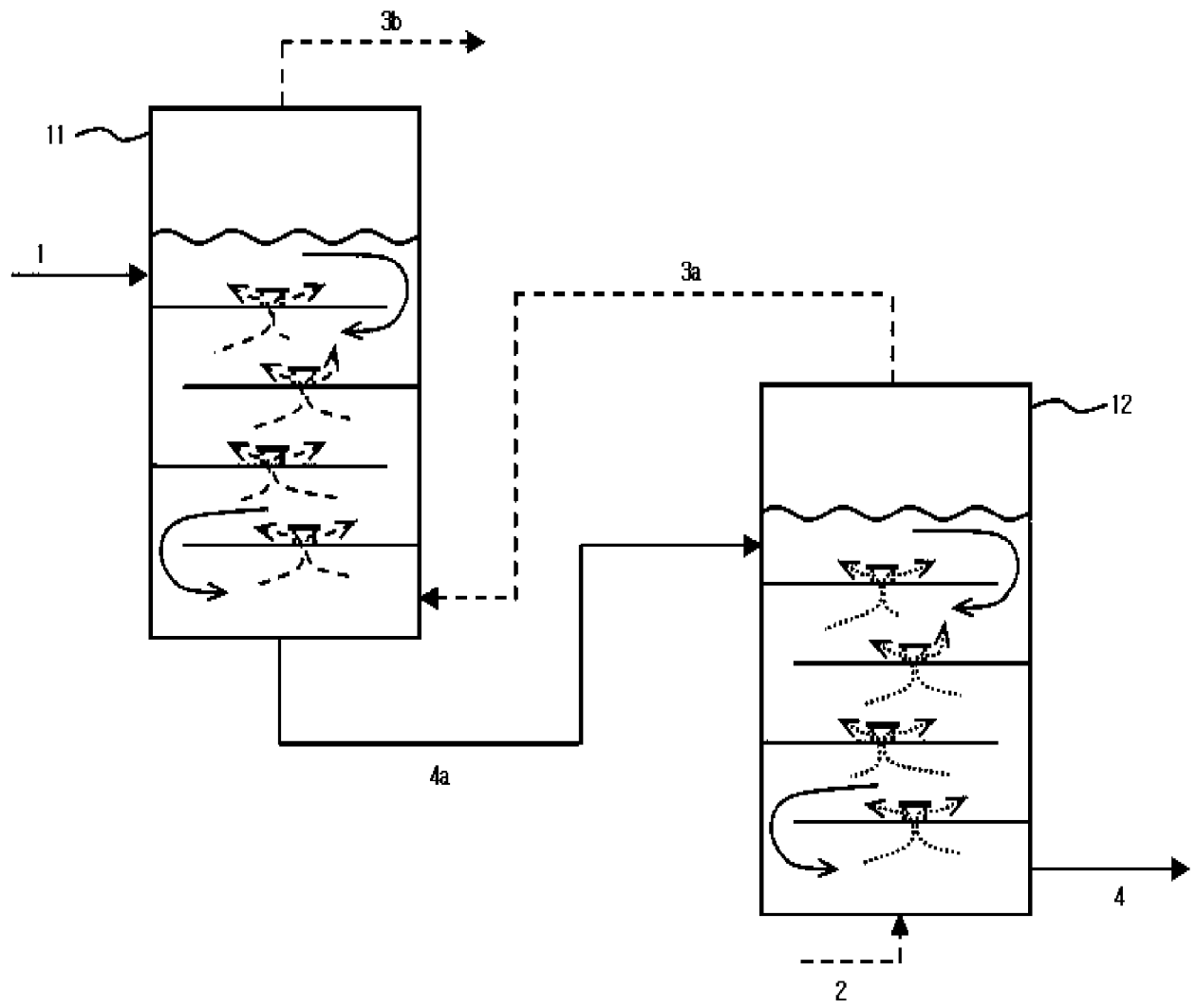
[Fig. 8]



[Fig. 9]



[Fig. 10]



[Fig. 11]

