Tribol. Lubr., Vol. 35, No. 2, April 2019, pp. 132~138
Tribology and Lubricants

ISSN 1229-4845(Print) • 2287-4666(Online)
http://Journal.tribology.kr

DOI https://doi.org/10.9725/kts.2019.35.2.132

염기 처리된 montmorillonite를 이용한 다이머산 메틸에스테르의 합성

육정숙 · 신지훈 · 김영운†

한국화학연구원 탄소자원화연구소 연구원/책임연구원

Synthesis of Dimer Acid Methyl Ester Using Base-treated Montmorillonite

Jeong Suk Yuk, Jihoon Shin and Young-Wun Kim†

Research Scientist/Principal Research Scientist, Center for Environment & Sustainable Resources, Korea Research Institute of Chemical Technology

(Received February 26, 2019 ; Revised March 25, 2019 ; Accepted March 29, 2019)

Abstract – In this study, we demonstrate the effects of the acidic properties of montmorillonite (MMT), which is commonly used as a catalyst, on the conversion and selectivity of the dimer acid methyl ester (DAME) synthesis. We synthesize DAME by the dimerization of conjugated linoleic acid methyl ester (CLAME) and oleic acid methyl ester using MMT KSF. Incidentally, trimer acid methyl ester was formed as a by-product during the DAME synthesis. There is a necessity to adequately adjust the strength and quantity of the acid site to control the selectivity of DAME. Therefore, we vary the pH of the MMT acid by using various metal hydroxides. The purpose of this study is to increase the yield of monocyclic dimer acid methyl ester, which is a substance with adequate physical properties for industrial applications (e.g., lubricant and adhesive, etc.), using a heterogeneous catalyst. We report the dimerization of fatty acid methyl ester by using base treated-KSF, and apply it to conjugated soybean oil methyl ester. Then, we transmute the acid site properties of KSF, such as pH of 5 wt.% slurry KSF and various alkali metals (Li, Na, K, Ca). Characterization of base treated-KSF using a pH meter, x-ray diffraction, inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer, Brunauer–Emmett–Teller surface analysis, and temperature-programmed desorption. We conduct an analysis of CLAME and DAME using nuclear magnetic resonance spectroscopy, gas chromatography, and gel permeation chromatography. Through these experiments, we demonstrate the effects of the acidic properties of KSF on the conversion and selectivity of the DAME synthesis, and evaluate its industrial potential by application to waste vegetable oil.

Keywords – dimer acid methyl ester (다이머산 메틸에스테르), conjugated linoleic acid methyl ester (공액 리놀레산 메틸에스테르), waste vegetable oil (폐 식물유), acid clay (산성 백토), base-treated clay (염기 처리된 백토)

1. 서 론

식물유로부터 유래된 지방산 메틸에스테르 (Fatty acid methyl ester; FAME)는 석유 기반의 경유 (Diesel)를 대체할 수 있다고 알려져 있으며, 이러한 지방산 메틸에스테르를 활용하여 다양한 구조의 화합물을 합성해 윤활 성능을 평가하는 연구가 진행되고 있다[1-3]. 하지만 지방산 메틸에스테르는 끓는점이 낮고 불포화도가 높아 화학적으로 불안정하여 다양한 분야에 응용하는데 제한적이다[4]. 다이머산 메틸에스테르 (Dimer acid methyl ester; DAME)는 불포화 지방산 메틸에스테르의 Diels-Alder 반응을 통해 합성할 수 있으며, 주로 고리형/분지형 DAME와 트라이머산 메틸에스테르 (trimer acid methyl ester; TAME)가 생성된다[5]. 단일고리형 DAME는 고부가가치 정밀화학 제품으로 점도, 충격강도, 비교적 높은 끓는점의 특성으로 인하여 인쇄 잉크, 에폭시 수지

†Corresponding author: ywkim@krict.re.kr
Tel: +82-42-860-7605, Fax: +82-42-860-7049
http://orcid.org/0000-0003-4074-4015
ⓒ 2019, Korean Tribology Society

가교제 및 접착제 분야에서 널리 사용되고 있다.

단일고리형 DAME의 선택적 합성을 위하여 리놀레산 메틸에스테르 (Linoleic acid methyl ester; LAME)로부터 그의 이성질체 중 하나인 공액 리놀레산 메틸에스테르 (Conjugated linoleic acid methyl ester; CLAME)를 합성하는 기술이 필요하다. CLAME는 다이엔체이며, 이것은 친다이엔체인 올레산 메틸에스테르 (Oleic acid methyl ester; OAME)와의 Diels-Alder 반응을 통해 단일고리 DAME를 합성하는데 유리한 구조를 지니고 있다. CLAME는 potassium methoxide ($KOCH_3$), potassium hydroxide (KOH), sodium methoxide ($NaOCH_3$), sodium hydroxide (NaOH)와 같은 균일계 촉매 또는 silica, zeolite, activated carbon에 담지 된 ruthenium, palladium과 같은 귀금속이나 nickel, copper와 같은 전이금속 불균일계 수소화 촉매를 이용하여 합성할 수 있다[6-8].

DAME는 CLAME와 OAME의 열 반응 만으로도 합성할 수 있으나 낮은 수율과 높은 에너지가 요구되는 단점이 있다. 이러한 열 반응의 단점을 보완하기 위해 alkali, alkaline metallic salts, iodine 등의 균일계 촉매를 이용한 DAME 합성이 연구되었다[9]. 하지만, 균일계 촉매의 사용은 고순도의 생성물을 얻기 위한 분리정제 공정이 요구되며, 이로부터 발생되는 폐수 처리와 같은 추가 공정 비용이 발생함에 따라 환경 및 경제성 문제가 뒤따른다. 따라서, 분리가 용이하고 폐수가 발생되지 않으며 재사용이 가능하여, 상대적으로 환경 친화적이고 경제적인 불균일계 촉매에 관한 연구가 수행되어왔고, 천연 점토의 한 종류인 montmorillonite (MMT)에 대한 연구가 보고되었다 [10]. MMT는 Si tetrahedral sheets와 Al octahedral sheets의 비율이 2:1이며, 이러한 3개의 sheets가 하나의 단위를 형성하고 있다. 또한 각 sheet 사이에는 H^+, Na^+, Ca^+, Mg^{2+} 및 H_2O가 존재한다. MMT는 4^+가인 Al과 3^+가인 Si 원자 사이의 전하 차이로 인하여 산점을 가지고 있으며, 전기적으로 안정성을 유지할 수 있도록 1^-가의 알루미늄 원자에 양이온이 대전되어있는 형태로 존재하게 된다[5, 11-13]. 이로써 MMT는 음전하를 띤 골격에 양이온이 대전되어 있는 Brönsted산점을 갖고 여기에 열이 가해지면 골격 내의 H_2O가 제거되면서 Si 원자가 양이온을 띠게 되어 비공유 전자쌍을 수용할 수 있는 Lewis 산점으로 전환된다[14]. 이러한 산점은 골격 내의 산소 원자의 전자밀도를 낮아지게 하여 전자밀도가 높은 FAME의 이중결합과 강한 상호작용을 할 수 있다. 낮은 전자밀도를 갖는 산점은 알켄의 전자부족을 유도하는 강한 친전자성 성질을 나타내며, 이것은 알켄이 다이엔체와 더 쉽게 Diels-Alder 반응을 일으킬 수 있도록 한다. 이러한 메커니즘을 FAME에 적용하여, 불균일계 촉매의 산점을 이용해 전자가 풍부한 이중결합을 갖는 OAME와 CLAME의 Diels-Alder 반응을 유도하여 결과적으로 단일고리형 DAME의 생산 수율을 높일 수 있다. 그러나 DAME 합성 과정에서 TAME가 단계적으로 합성되어 이를 억제하기 위해 산점의 양과 세기를 조절해야 할 필요가 있으며, MMT의 산 · 염기 수용액 처리를 통해 골격 내의 Si원자 또는 Al원자를 제거하여 산점의 양과 세기를 조절할 수 있다[15].

이 연구의 목적은 불균일계 촉매를 이용하여 FAME로부터 합성되는 단일고리형 DAME의 수율을 증가시키는 것이다. 따라서 우리는 금속의 이온화 경향에 따른 촉매 산점의 활성을 관찰하기 위해 다양한 알칼리 금속(Li, Na, K, Ca) 수산화물 수용액을 이용하여 염기 처리한 MMT를 통해 FAME를 이량화 하였다. 이를 통해 우리는 불균일계 촉매로 사용된 MMT의 산 특성이 DAME합성의 전환율과 선택도에 미치는 영향을 확인하였고, 결과적으로 산업적 활용이 가능한 원료인 폐 식물유 유래 FAME로부터 DAME 합성 가능성 또한 확인하였다.

2. 연구방법 및 내용

2-1. 시약 및 분석방법

DAME 합성을 위해 MMT의 한 종류인 KSF (SIGMA-ALDRICH)를 촉매로 사용하였고, oleic acid (Alfa-aesar, 96%)와 $KOCH_3$ (30wt% in methanol)을 이용해 linoleic acid methyl ester (TCI, 95%)로부터 합성한 CLAME를 원료로 사용하였다. 그리고 폐 식물유로부터 합성할 수 있는 공액 대두유 지방산 메틸에스테르 (conjugated soybean oil fatty acid methyl ester; CSFAME)에는 OAME와 CLAME가 약 48:52몰비로 존재한다. 또한 lithium hydroxide monohydrate 98%, sodium hydroxide 98%, potassium hydroxide 94%, calcium hydroxide 95% (SAMCHUN Chemical)를 이용하여 촉매의 염기 처리를 수행하였다.

합성한 촉매의 pH는 5wt%의 KSF 슬러리를 제조하여 pH 측정기 (Thermo Orion 920A)를 통해 측정하였으며 x-ray diffraction (XRD) (Rigaku D/Max-2200V)를 통해 구조를 분석하였다. 또한 촉매의 Si/Al 비를 확인하기 위해 inductively coupled plasma-atomic emission

spectrometer (ICP-AES) (Thermo Fisher Scientific iCAP 6500Duo)를 이용하였으며, 질소 흡착 표면적 분석기 (Micromeritics ASAP 2420)를 이용하여 Brunauer–Emmett-Teller (BET) surface area, pore size, pore volume을 측정하였고, NH_3 및 CO_2의 temperature-programmed desorption (TPD) (Micromeritics AutoChem 2920, BEL-CAT Japan ELCAT-M) 분석을 통하여 촉매의 산·염기점의 특성을 관찰하였다.

합성한 CLAME를 아세트산에틸에 희석한 후 453K에서 HP-88 Capillary GC Column (60 m, 0.25 mm, 0.2 μm) 을 이용해 질소를 이동상 가스로 사용하여 유속 1 mL/min, split ratio 100:1의 조건에서 gas chromatography (GC, Agilent Technologies 7890A)를 수행하였고 flame ionization detector (FID)로 검출하여 CLAME 합성 결과를 확인하였다. 그리고 합성한 CLAME의 구조 확인을 위하여 chloroform-d에 용해시켜 proton nuclear magnetic resonance (^{1}H-NMR) (300 MHz, Bruker)로 분석하였다.

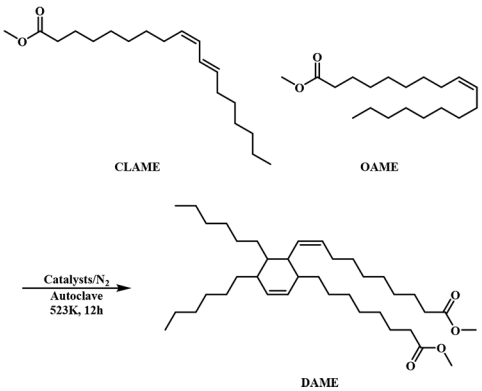
MMT를 이용한 FAME의 이량화 반응에 대한 전환율과 선택도를 확인하기 위하여 gel permeation chromatography (GPC)를 수행하였으며 tetrahydrofuran (THF)에 희석하여 Waters LC system (Waters 2414 RI detector, Waters 515 pump, column : Styragel HR 0.5 THF 7.8 × 300 mm 2ea, HR 1.0 THF 7.8 × 300 mm 1 ea)으로 분석하였다. Column의 calibration을 위해 6종류의 polyglycerol fatty acid esters (분자량:280, 360, 620, 880, 1200, and 1500 g/mol)를 표준물질로 사용하였다.

2-2. 촉매의 제조

염기 처리된 KSF는 0.1 M의 metal hydroxide 수용액에 5 wt%의 KSF를 투입하여 338K에서 30분간 교반 한 후 필터하고 333K 오븐에서 12시간동안 건조하여 제조하였으며, KSF앞에 금속 종류와 pH 순으로 표기하여 명명하였다.

2-3. CLAME의 합성

CLAME는 $KOCH_3$ (30 wt% in methanol)를 이용한 LAME의 공액화 반응을 통해 합성할 수 있다. LAME 250 g과 $KOCH_3$ (30 wt% in methanol) 30.0 g을 고압 반응기에 투입 한 후 반응기를 밀폐하고 질소가스를 이용하여 반응기 내의 공기를 제거하였다. 그 후 반응기에 질소가스를 200 kPa 채워 준 후 423 K에서 6시간 동안 교반하였다. 반응이 진행되는 동안 반응기 내부 압력은 700 kPa까지 상승하였으며, 반응 종료 후



Scheme 1. Synthesis of dimer acid methyl ester.

반응기 내부가 상온이 되도록 냉각시키고 질소가스를 제거하였다. 조생성물의 $KOCH_3$를 제거하기 위해 충분한 양의 아세트산 에틸로 희석하였고 증류수를 이용하여 정제 하였다. 그리고 유기층을 분리하여 $MgSO_4$를 이용해 수분을 제거한 후 증류를 통해 아세트산에틸을 제거함으로써 최종 생성물 CLAME를 얻었다.

2-4. DAME의 합성

FAME의 이량화 반응은 scheme 1과 같이 질소 하에 고압반응기를 사용하여 수행하였다. OAME와 LAME 1:1 몰 비의 혼합물 30.7 g, 촉매 2.46 g, lithium carbonate 0.0640 g을 반응기에 투입한 후 밀폐하였다. 그 후에 질소가스를 이용하여 반응기 내의 공기를 제거하였다. 그리고 0.013 kPa 미만의 진공으로 상온에서 3시간 동안 반응기 및 반응물 내의 수분을 제거 한 후, 질소가스를 200 kPa까지 채워 523 K에서 12시간동안 교반하여 반응을 진행하였다. 반응이 진행되는 동안 반응기 내부 압력은 600~700 kPa까지 상승하였으며, 반응 종료 후 반응기 내부가 상온이 되도록 냉각시키고 질소가스를 제거하였다. 조생성물을 필터하여 촉매를 제거함으로써 최종 생성물을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. CLAME의 합성

단일고리형 DAME의 합성을 위해 필요한 CLAME를 LAME의 공액화 반응을 통해 합성하였고 구조 확인을 위해 ^{1}H-NMR 분석을 수행하였다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 LAME의 이중결합에 존재하는 수소(b)와 두 개의 이중결합 사이의 탄소에 결합되어있는 수

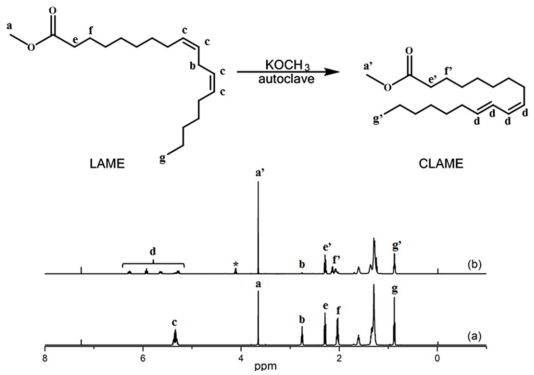


Fig. 1. ^{1}H-NMR spectra of (a) LAME and (b) synthesized CLAME (* = solvent ethyl acetate).

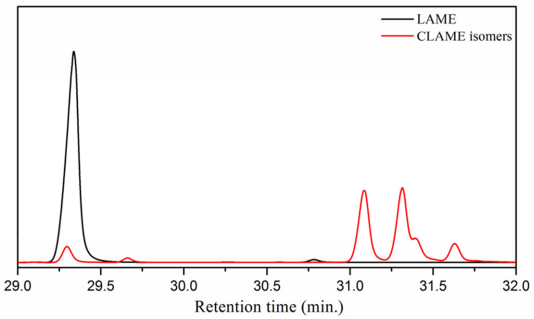


Fig. 2. GC spectra of (—) LAME and (—) CLAME isomers.

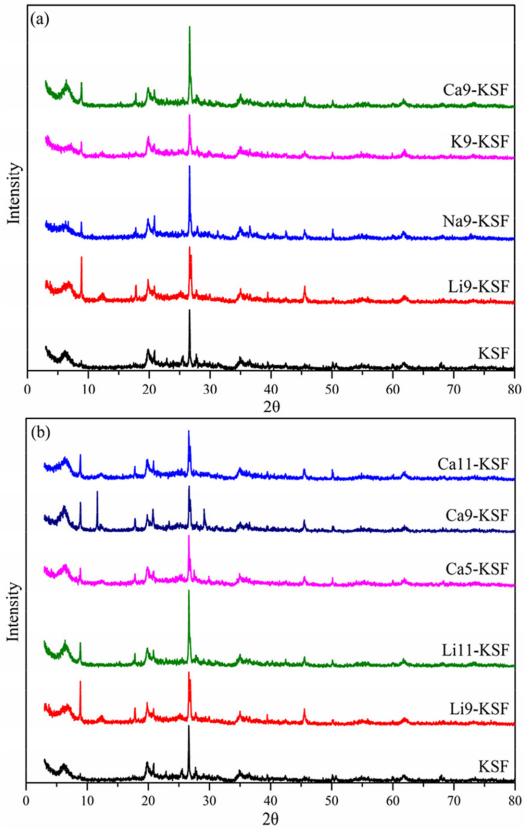


Fig. 3. XRD patterns of (a) various alkaline treated pH9-KSFs and (b) various pH LiOH, $Ca(OH)_2$ treated KSFs.

소(c)는 각각 δ 5.3 ppm과 δ 2.8 ppm부근에서 관찰되며, 약 98%의 전환율로 CLAME로 전환 된 후 이중결합에 존재하는 수소(d)는 δ 5.3~6.5 ppm으로 shift되며, δ 2.8 ppm 피크는 사라지는 것을 확인하였다[16]. Fig. 2는 이량화 반응의 전환율을 확인하기 위하여 수행한 GC 분석 결과이다. OAME는 29분대에 단일피크로 나타나며 CLAME는 3개 이상의 피크로 31~32분에 걸쳐 나타난다. 이는 공액화 반응 중에 생성된 CLAME 다양한 이성질체로 인한 것이며 결과적으로 98%의 전환율을 나타내었다.

3-2. 촉매의 합성

단일고리형 DAME의 합성을 위하여 다양한 금속수산화물 수용액으로 KSF를 염기 처리 하였다. 염기 처리 후 KSF의 XRD 패턴에서 피크의 형태와 intensity가 변화하는 것을 Fig. 3로부터 관찰 할 수 있다. 이것은 염기성 용액으로부터 수산화 음이온이 KSF의 골격을 이루고 있는 실리콘을 공격하여 이탈하게 하고 이 현상은 KSF의 골격 구조 변화를 일으키는 것을 설명할 수 있다.

촉매의 비표면적과 기공 크기 및 부피 관찰을 위하여 BET 분석을 수행하였으며 그 결과를 Table 1과 Fig. 4에 나타내었다. 염기 처리된 KSF 촉매들은 모두 KSF에 비하여 비표면적이 3~7배 증가하였으며, 기공 크기의 경우 염기 처리 후 촉매의 pH가 9.0일 때에는 KSF에 비해 약간 감소하며 pH가 5.0 또는 11일 때에는 증가하였다. 또한 기공의 부피는 염기 처리한 KSF 촉매들 모두 KSF에 비하여 증가하였다. 이것은 염기 처리로 인해 KSF 골격으로부터 실리콘 원자가 이탈(Desilication) 되어 새로운 메조세공이 형성되기 때문이다[17, 18]. 따라서 염기 처리된 KSF 촉매들은 KSF에 비하여 약 0.09~0.14 cm^3/g 큰 기공을 갖는다.

Fig. 5는 KSF 촉매들의 산·염기 특성 분석을 위하여 수행한 NH_3-TPD와 CO_2-TPD 분석 결과를 그림으

Table 1. Textural properties of catalysts.

Catalyst	BET surface area (m^2/g)	Average pore diameter (Å)	Pore volume (cm^3/g)
KSF	12.6	52.2	0.0164
Li9-KSF	90.2	48.6	0.110
Li11-KSF	88.8	66.5	0.148
Na9-KSF	78.8	46.5	0.0916
K9-KSF	92.7	47.6	0.110
Ca5-KSF	39.6	62.8	0.0621
Ca9-KSF	79.7	46.9	0.0934
Ca11-KSF	46.8	123	0.144

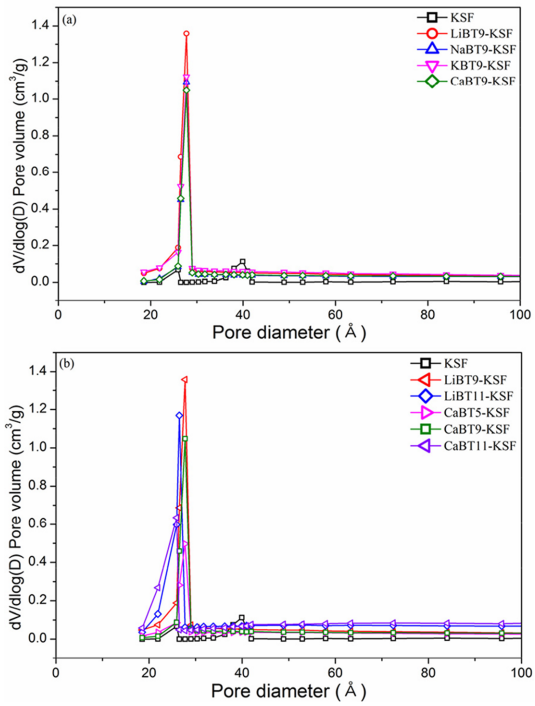


Fig. 4. Pore size distributions of (a) various alkaline treated pH9-KSFs and (b) various pH LiOH, $Ca(OH)_2$ treated KSFs.

로 나타낸 것이다. 염기 처리한 KSF촉매들은 KSF에 비하여 산 · 염기점의 전체적인 양은 줄어들었으나 823K 부근에서 볼 수 있는 강한 산 · 염기점이 나타났다. 이것은 염기 처리로 인한 desilication으로 인해 Si/Al 몰 비가 감소하여 산·염기점의 수가 줄어들고, 산·염기점의 거리가 충분히 멀어짐에 따라 세공 또는 표면의 전자밀도의 차이가 뚜렷해져 산·염기점의 세기가 강해

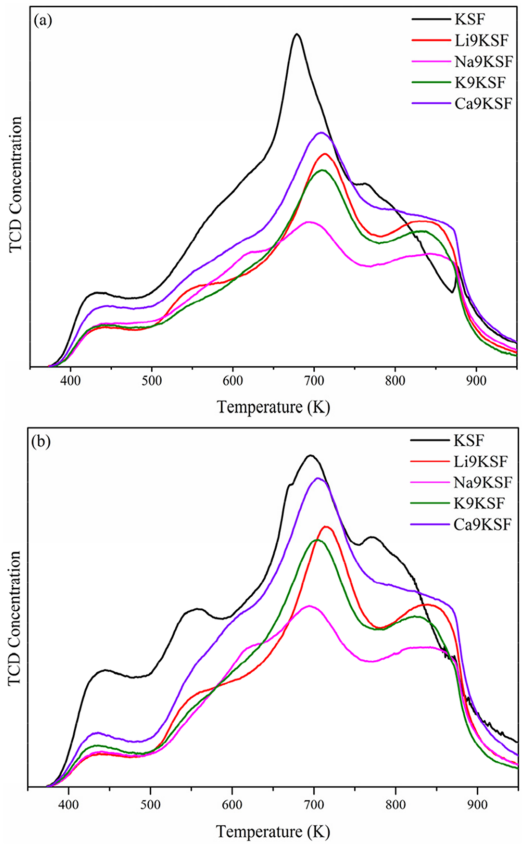


Fig. 5. (a) NH_3-TPD and (b) CO2-TPD curves of catalysts.

지기 때문이다[15].

Table 2는 ICP-AES로 측정한 Si/Al의 비와 5 wt% 촉매 슬러리의 pH 측정 결과를 나타낸 것이다. KSF의 Si/Al 비는 10.1이며 염기 처리 후에는 감소하여 약 2.20~3.20의 값을 나타내었고, 이 결과 또한 염기 처리에 의한 desilication의 근거가 된다.

3-3. DAME의 합성

지방산 메틸에스테르의 이량화 반응을 통한 DAME 합성 결과를 Table 3에 나타내었다. KSF는 47.2%의 전환율을 나타내었으며 K9-KSF를 제외한 다른 염기 처리 KSF 촉매들은 이보다 10~20%정도 높은 전환율을 나타내었다. 그 중에서도 Ca11-KSF가 72.4%의 가장 높은 전환율을 보였고, 다이머에 대한 선택도 또한 0.87로 가장 높게 나타났다. KSF에 비하여 염기 처리한 KSF촉매들의 전체적인 전환율의 증가는 비표면적 증가로 인한 결과이고, 823K 이상의 온도에서도 나타

Table 2. The pH measurement results of 5 wt% catalyst slurry and TPD results of catalysts.

Catalyst	Si/Al	pH	Total amount of acid site (mmol/g)	Total amount of base site (mmol/g)	Molar ratio of acid site and base site
KSF	10.1	2.10	4.02	2.61	1.54
Li9-KSF	2.87	8.80	3.47	2.28	1.52
Li11-KSF	2.42	10.2	3.66	2.31	1.58
Na9-KSF	2.18	8.80	3.20	1.92	1.67
K9-KSF	2.94	8.70	3.54	2.19	1.62
Ca5-KSF	2.71	4.20	3.66	2.24	1.63
Ca9-KSF	3.20	8.30	3.73	3.02	1.24
Ca11-KSF	2.55	10.6	3.68	2.36	1.56

Table 3. Dimerization reaction results using reagent grade fatty acid methyl esters.

Catalyst	reaction time (h)	GPC data (%)		S^1
		Total conversion	dimer: trimer	
KSF	12	47.2	33.8 : 13.4	0.72
Li9-KSF		62.4	51.2 : 11.2	0.82
Li11-KSF		64.6	55.2 : 9.40	0.85
Na9-KSF		58.6	45.1 : 13.5	0.77
K9-KSF		39.2	31.1 : 8.10	0.79
Ca5-KSF		62.6	43.4 : 19.2	0.69
Ca9-KSF		67.1	55.8 : 11.3	0.83
Ca11-KSF		72.4	62.6 : 9.80	0.87

1. Selectivity to dimer.

Table 4. Dimerization reaction results using waste conjugated soybean oil methyl esters.

Catalyst	Time (h)	GPC data (%)		S^1
		Total conversion	dimer: trimer	
Li9-KSF	12	73.8	61.2 : 12.6	0.83
Li11-KSF		71.8	60.5 : 11.3	0.84
Ca9-KSF		69.1	57.9 : 11.2	0.84
Ca11-KSF		60.7	51.6 : 9.10	0.85

1. Selectivity to dimer.

나는 강한 산 · 염기점을 갖는 Ca11-KSF의 활성이 가장 우수하므로, 지방산 메틸에스테르의 이량화 반응은 강한 산 · 염기점에서 유리하다는 것을 알 수 있다. 또한 Ca-KSF 촉매의 pH가 높을수록 다이머에 대한 선택도가 높아지는 결과를 통해 촉매의 염기점으로 인해 촉매의 활성점과 지방산 메틸에스테르의 이중결합간의 interaction이 감소하여 트라이머의 생성을 억제한다고 여겨진다.

우리는 이 결과들을 토대로 우수한 활성을 나타내었던 네 종류의 촉매들을 선정하여 폐 식물유로부터 얻어진 공액 대두유지방산 메틸에스테르에 적용해 산업적으로 적용 가능성을 검토하였고, 그 결과를 Table 4에 나타내었다. 그 결과 Li9-KSF가 73.8%의 전환율과 0.83의 선택도를 나타냄으로써 가장 우수한 활성을 보였다.

4. 결 론

이 연구에서 우리는 다양한 알칼리 금속 수화물을 이용하여 montmorillonite의 한 종류인 KSF를 염기 처리 하여 사용함으로써 지방산 메틸에스테르의 이량화 반응을 통한 DAME 합성을 진행하였다. 염기 처리된 KSF는 desilication에 의해 촉매의 구조와 그에 따른 세공 특성 및 산 · 염기 특성이 변화하였으며, KSF에 비하여 이량화 반응 전환율과 다이머에 대한 선택성을 높여주었다. 염기 처리된 7종류의 KSF 촉매 중에서 Ca11-KSF가 가장 우수한 결과를 나타내었으며 KSF에 비해 전환율이 약 25% 증가하였고, 다이머에 대한 선택도는 15% 증가하였다. 그리고 Ca5-KSF, Ca9-KSF, Ca11-KSF의 결과를 통해 촉매의 pH가 높을수록 전환율과 다이머에 대한 선택도가 높아지는 것을 확인하였으며, 이것은 촉매의 염기 처리로 인한 비표면적 증가와 강한 산·염기점의 생성, pH 증가로 인하여 촉매의 활성점과 FAME의 이중결합 간의 interaction이 변화하여 DAME 합성 반응에 유리한 결과가 나타났다고 여겨진다. 또한 이러한 실험 결과를 토대로 하여

폐 식물유로부터 얻은 CSFAME에 적용해 본 결과 Li9-KSF가 가장 높은 결과를 나타내어 산업적 응용 가능성을 확인하였다.

이 연구 결과를 바탕으로 합성된 바이오 유래 DAME가 기존의 석유기반 합성물을 대체할 수 있는지 윤활성능 또는 기능성 첨가제로서의 성능을 평가하는 추가 연구가 요구된다.

Acknowledgements

본 논문은 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업 중 유용자원재활용 기술개발사업단의 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다 (과제번호 : 2016002240003).

References

[1] Lim, Y. K., Lee, J. M., Kim, J. R., Ha, J. H., "Mechanism of lubricity improvement by biodiesels", *J. Korean Soc. Tribol. Lubr. Eng*., Vol. 32, No. 3, pp. 95-100, 2016.

[2] Son, J. M., Kim, N. K., Shin, J., Chung, K., Yoon, B. T., Kim, Y.-W., "Synthesis and lubricant properties of vegetable oil based on estolides", *J. Korean Soc. Tribol. Lubr. Eng*., Vol. 31, No. 5, pp. 195-204, 2015.

[3] Lim, Y. K., Lee, C. H., "The lubricity of biodiesel as alternative fuel", *J. Korean Soc. Tribol. Lubr. Eng*., Vol. 26, No. 1, pp. 73-82, 2010.

[4] Bamgboye, A. I., and Hansen, A.C., "Prediction of cetane number of biodiesel fuel from the fatty acid methyl ester (FAME) composition", *Int. Agrophys.*, Vol. 22, No. 1, pp. 21-29, 2008.

[5] Koster, R. M., Bogert, M., de Leeuw, B., Poels, E. K., and Bliek, A., "Active Sites in the clay catalysed dimerisation of oleic acid", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, Vol. 134, No. 1-3, pp. 159-169, 1998.

[6] Paschke, R. F., Peterson, L. E., and Wheeler, D. H., "Dimer Acid Structures. The Thermal Dimer of Methyl 10-*trans*, 12-*trans*, Linoleate", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Vol. 41, No. 11, pp. 723-727, 1964.

[7] Westfechtel, A. R., Albiez, W., Zander, L., and Horlacher, P., *Method for the production of conjugated linoleic acids*, US Patent No. 0, 106, 238, 2006.

[8] Mukesh, D., Narasimhan, C. S., Deshpande V. M., and Ramnarayan, K., "Isomerization of Methyl Linoleate on Supported Ruthenium-Nickel Catalyst", *Ind, Eng. Chem. Res.*, Vol. 27, No. 3, pp. 409-414, 1988.

[9] Xie, W., Huang, X., and Li, H., "Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst", *Bioresour. Technol.*, Vol. 98, No. 4, pp. 936-939, 2007.

[10] Elsasser, A. F., and McCargar, L. A., *Method of preparing dimeric fatty acids and/or esters thereof containing low residual interesters and the resulting dimeric fatty acids and/or dimeric fatty esters*, US Patent No. 6, 187, 903, 2001.

[11] Kaur, N., and Kishore, D., "Montmorillonite: An efficient, heterogeneous and green catalyst for organic synthesis", *J. Chem. Pharm. Res.*, Vol. 4, No. 2, pp. 991-1015, 2012.

[12] Pabalan, R. T., and Bertetti, F. P., "Cation-Exchange Properties of Natural Zeolites", *Rev. Mineral. Geochem.*, Vol. 45, No. 1, pp. 453-518, 2001.

[13] Satterfield, C. N., *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, 2nd Edition, McGraw-Hill, NY, USA, 1991. (ISBN 0070548862)

[14] Kondo, J. N., Nishitani, R., Yoda, E., Yokoi, T., Tatsumi, T. and Domen, K., "A comparative IR characterization of acidic sites on HY zeolite by pyridine and CO probes with silica-alumina and γ-alumina references", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 12, No. 37, pp. 11576-11586, 2010.

[15] Octaviani, S., Krisnandi, Y., Abdullah, I. and Sihombing, R., "The Effect of Alkaline Treatment to the Structure of ZSM5 Zeolites", *Makara J. Sci.*, Vol. 16, No. 3, pp. 155-162, 2012.

[16] Marcel, S. F. and Lie, K. J., "Analysis of conjugated linoleic acid esters by nuclear magnetic resonance spectroscopy", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, Vol. 103, No. 9, pp. 628-632, 2001.

[17] Groen, J. C., Peffer, L. A. A., Moulijn J. A. and Pérez-Ramirez, J., "On the introduction of intracrystalline mesoporosity in zeolites upon desilication in alkaline medium", *Micropor. Mesopor. Mat.*, Vol. 69, No. 1-2, pp. 29-34, 2004.

[18] Mochizuki, H., Yokoi, T., Imai, H., Namba, S., Kondo, J. N. and Tatsumi, T., "Effect of desilication of H-ZSM-5 by alkali treatment on catalytic performance in hexane cracking", *Appl. Catal., A*, Vol. 449, pp. 188-197, 2012.