

네팔산 *Jatropha* 오일의 전이에스테르화 반응용 불균일계 촉매 연구김영빈^{1,†}, 이승희^{1,†}, 심민석¹, 김예희¹, Rajendra Joshi², 전종기^{1*}¹공주대학교 화학공학부

31080 충청남도 천안시 서북구 천안대로 1223-24

²Department of Chemical Science and Engineering, School of Engineering, Kathmandu University, Dhulikhel, Nepal

(2023년 12월 25일 투고; 2024년 1월 5일 수정본 접수; 2024년 1월 5일 채택)

A Study on Heterogeneous Catalysts for Transesterification of Nepalese *Jatropha* OilYoungbin Kim^{1,†}, Seunghee Lee^{1,†}, Minseok Sim¹, Yehee Kim¹, Rajendra Joshi², and Jong-Ki Jeon^{1*}¹Department of Chemical Engineering, Kongju National University
Cheonan 31080, Republic of Korea²Department of Chemical Science and Engineering, School of Engineering, Kathmandu University, Dhulikhel, Nepal

(Received for review December 25, 2023; Revision received January 5, 2024; Accepted January 5, 2024)

요약

비식용 작물인 네팔산 *Jatropha* 씨앗으로부터 추출한 식물성 오일을 원료로 사용하고, 에스테르화 반응과 전이에스테르화 반응으로 구성된 2-step 공정을 거쳐서 바이오디젤로 전환하였다. *Jatropha* 오일에 함유되어 있는 유리지방산과 메탄올과의 에스테르화 반응에 Amberlyst-15 촉매를 적용하였으며, 자트로파 오일의 산가를 11.0으로부터 0.26 mgKOH/g까지 낮추었다. 산가가 0.26 mgKOH/g인 *Jatropha* 오일과 메탄올을 원료로 사용하고 NaOH/ γ -Al₂O₃ 촉매를 사용하여 전이에스테르화 반응을 통해서 바이오디젤을 제조하였다. NaOH 담지량이 3 wt%에서 25 wt%로 증가함에 따라 비표면적은 129 m²/g에서 28 m²/g으로, 기공 부피는 0.249 m³/g에서 0.129 cm³/g으로 감소하였다. 또한, NaOH의 담지량이 증가할수록 NaOH/ γ -Al₂O₃ 촉매의 염기점의 양과 세기가 동시에 증가하였다. NaOH/ γ -Al₂O₃ 촉매의 최적 NaOH 담지량은 12 wt%인 것을 확인하였다. NaOH/ γ -Al₂O₃ 촉매를 이용한 *Jatropha* oil의 전이에스테르화 반응에서 최적 온도를 65 °C로 선정하였다. 교반속도가 150 RPM 이하의 조건에서는 전이에스테르화 반응 속도가 외부 물질 전달의 영향을 받았으나, 그 이상의 교반속도에서는 외부 물질 전달의 영향이 크지 않았다.

주제어 : 네팔산 자트로파, 에스테르화, NaOH/ γ -Al₂O₃, 전이에스테르화, 지방산 메틸 에스터

Abstract : *Jatropha* oil extracted from the seeds of Nepalese *Jatropha curcas*, a non-edible crop, was used as a raw material and converted to biodiesel through a two-step process consisting of an esterification reaction and a transesterification reaction. Amberlyst-15 catalyst was applied to the esterification reaction between the free fatty acids contained in the *Jatropha* oil and methanol. The acid value of the *Jatropha* oil could be lowered from 11.0 to 0.26 mgKOH/g through esterification. Biodiesel was synthesized through a transesterification reaction between *Jatropha* oil with an acid value of 0.26 mgKOH/g and methanol over NaOH/ γ -Al₂O₃ catalysts. As the loading amount of NaOH increased from 3 to 25 wt%, the specific surface area decreased from 129 to 28 m²/g and the pore volume decreased from 0.249 to 0.129 cm³/g. The amount and intensity of base sites over the NaOH/ γ -Al₂O₃ catalysts increased simultaneously with the NaOH loading amount. It was confirmed that the optimal NaOH loading amount for the NaOH/ γ -Al₂O₃ catalyst was 12 wt%. The optimal temperature for the transesterification reaction of *Jatropha* oil using the NaOH/ γ -Al₂O₃ catalyst was selected to be 65 °C. In the transesterification reaction of *Jatropha* oil using the NaOH/ γ -Al₂O₃ catalyst, the reaction rate was affected by external diffusion limitation when the stirring speed was below 150 RPM, however the external diffusion limitation was negligible at higher stirring speeds.

Keywords : Nepalese *Jatropha curcas*, Esterification, NaOH/ γ -Al₂O₃, Transesterification, Fatty acid methyl ester

[†]Co-first authors

*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jkjeon@kongju.ac.kr, Tel: +82-41-521-9363, Fax: +82-41-521-9353

doi: 10.7464/ksct.2024.30.1.47 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

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.

1. 서 론

온실가스의 배출량의 증가와 환경문제의 인식 고조로 인해 사회가 친환경에 대한 관심이 증가하면서 대체 에너지 개발에 힘을 쓰고 있다. 이에 따라 바이오 디젤에 대한 연구가 주목을 받으면서 새로운 연료 개발에 대한 연구 또한 증가하고 있다. 바이오 디젤을 제조하기 위해 사용되는 다양한 동·식물성 오일 중에서도 가격이 상대적으로 저렴하고 비식용인 *Jatropha* 오일을 사용하여 바이오 디젤을 만드는 연구를 진행하게 되었다. *Jatropha* 오일은 triglyceride가 대부분이고 유리지방산(free fatty acid, FFA)이 일부 포함되어 구성되어 있으며, 1 mol의 triglyceride와 3 mol의 메탄올에 의해 합성된 fatty acid methyl ester (FAME)가 염기촉매 상에서 바이오 디젤이 된다[1-6].

바이오디젤의 원료인 식물성 오일에 triglyceride 이외에 유리지방산(free fatty acid, FFA)의 함량이 높은 경우, 염기 촉매와 유리지방산이 반응하여 염을 생성하여 촉매의 활성을 감소시킨다. 이러한 경우에는 산(acid) 촉매를 이용하여 에스테르화 반응(esterification)을 진행시켜 유리지방산의 함량을 대폭 낮추고, 염기 촉매를 이용하여 전이에스테르화(transesterification) 반응을 거치는 2-step 공정을 채택한다[7,8].

식물성 오일로부터 바이오디젤을 제조하기 위한 에스테르화 반응과 전이에스테르화 반응에는 균일계 촉매를 사용하는 공정이 대부분이지만, 촉매가 균일계 촉매이기 때문에 폐수처리의 비용이 많이 들며 글리세롤의 순도가 낮아 활용이 어렵다는 점과 촉매를 반복해서 재사용할 수 없다는 치명적인 단점이 있다[6,9]. 이와 같은 단점을 보완하기 위하여 에스테르화

반응과 전이에스테르화 반응에 불균일계 촉매를 사용하는 연구가 큰 관심을 끌고 있다. NaOH/Al₂O₃, Bi₂O₃-La₂O₃, KNO₃/Al₂O₃, CaO, Dolomite 등과 같은 고체 형태의 염기 촉매를 사용하는 연구를 통해 더 좋은 조건의 바이오 디젤 생성 관련 연구가 꾸준히 진행되고 있다[7-16].

본 연구에서는 비식용 식물인 *Jatropha* 씨앗으로부터 바이오 디젤을 제조하였다. 첫 단계로, 네팔산 *Jatropha* 씨앗을 압착하여 *Jatropha* 오일을 제조하였다. 두 번째 단계로, 네팔산 *Jatropha* 오일을 원료로 사용하고, 불균일계 촉매를 사용하여 에스테르화 과정을 거쳐서 *Jatropha* 오일의 산가를 낮추었다. 마지막 단계에서 전이 에스테르화 과정을 거쳐 바이오 디젤을 제조하였다. 본 연구진은 *Jatropha* 오일 내에 함유되어 있는 FFA와 메탄올과의 반응을 통해서 산가를 낮추기 위한 에스테르화 반응에 고체산 촉매인 Amberlyst-15 촉매를 적용한 연구 결과를 발표한 바 있다[7,15,16]. 본 연구에서는 FFA를 낮춘 *Jatropha* 오일을 원료로 사용하여 전이에스테르화 반응을 통해서 바이오디젤을 제조하기 위한 반응에 고체 염기 촉매인 NaOH/ γ -Al₂O₃ 촉매를 적용하였다. 본 연구의 주요 목적은 NaOH 담지량 및 촉매 사용량이 반응 성능에 미치는 영향을 고찰하여 최적 촉매를 선정하고, 반응온도 및 교반속도 등의 최적 반응 조건을 탐색하는 것이다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1 촉매 제조

고체산 촉매인 Amberlyst-15 촉매(hydrogen form, 직경 0.5 mm 구형)를 Supelco Co. Ltd.로부터 구입하여 네팔산 오

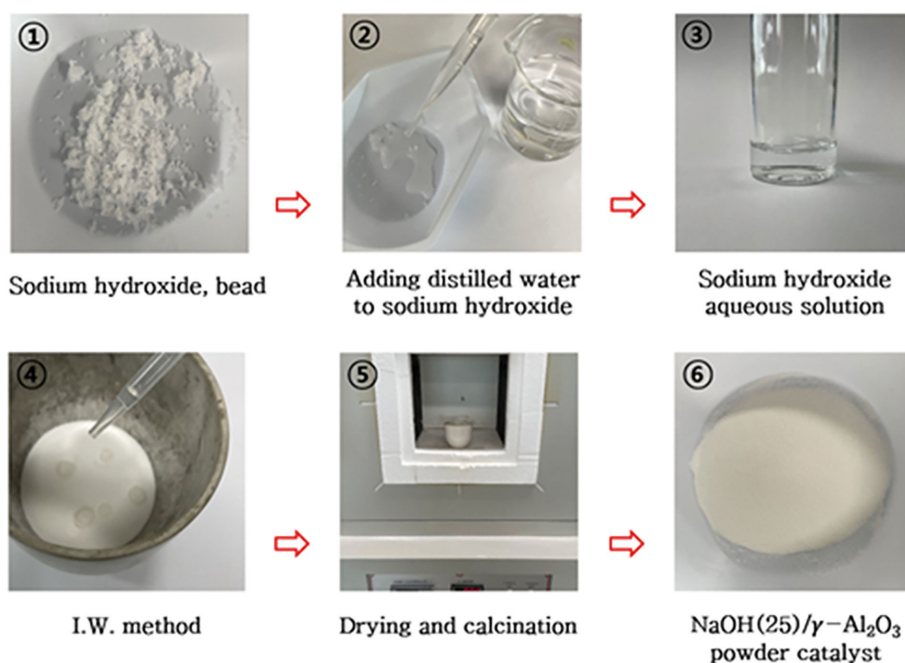


Figure 1. Preparation procedure for NaOH/ γ -Al₂O₃ catalysts.

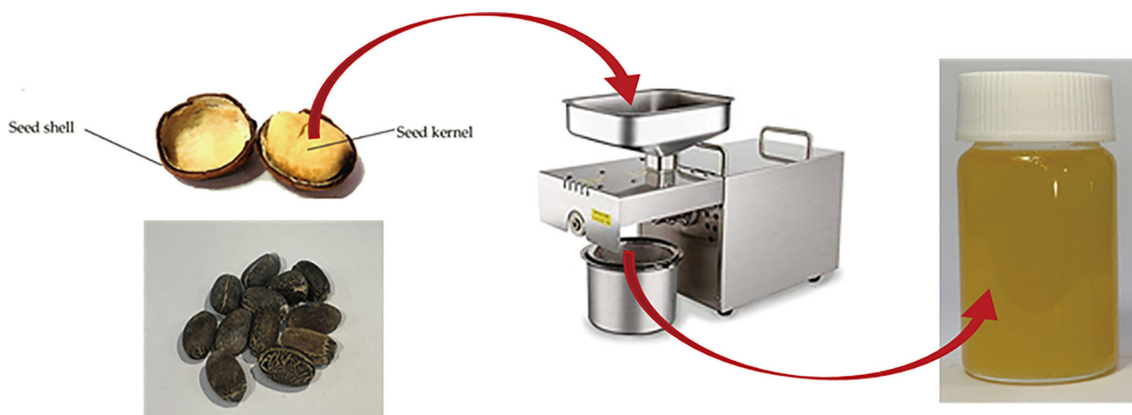


Figure 2. Preparation of Jatropha oil from Nepalese Jatropha curcas seeds.

일의 에스테르화 반응에 사용하였다. 전이에스테르화 반응에 사용하기 위한 고체 염기 촉매인 NaOH/ γ - Al_2O_3 촉매를 제조하는 방법은 다음과 같다. NaOH를 증류수에 용해시켜서 NaOH 수용액을 제조하였다. Al_2O_3 분말 10 g에 NaOH 수용액을 Incipient Wetness Impregnation 방법으로 담지한 다음, 100 °C의 오븐에서 밤새 건조를 진행하였다. 가루 형태의 촉매를 furnace에서 500 °C 하에 3시간 동안 소성을 시켜서 NaOH/ γ - Al_2O_3 촉매를 제조하였다. NaOH의 담지량을 각각 3 ~ 25 wt%로 변화시키면서 NaOH/ γ - Al_2O_3 촉매를 제조하였다. 촉매의 명칭을 ‘NaOH(담지량)/ γ - Al_2O_3 ’으로 표기하였으며 담지량은 NaOH의 중량%를 의미한다.

2.2 촉매 특성분석

촉매의 표면적 및 기공 크기 분포 측정은 BEL Japen 사의 BELSORP II를 사용하고 Bruauer Emmett Teller (BET) 방법과 Barrett Joyner Halenda (BJH) 방법을 각각 이용하여 분석하였다. 촉매 시료 0.1 g을 Cell에 넣은 후 4시간 동안 200 °C의 진공 상태에서 촉매 표면에 있는 불순물을 제거하는 전처리 과정을 거친 후, 액체 질소의 온도인 -196 °C에서 흡착 gas인 질소를 사용하여 분석을 진행하였다. 질소 흡착 등온선을 얻고, 이를 통해서 촉매의 비표면적과 기공 크기 및 부피를 계산하였다.

촉매의 결정 구조 및 결정 크기는 Rigaku Miniflex 600을 사용하여 X-ray diffractometer (XRD)를 통해 확인할 수 있었다. XRD 조건으로는 Scan Speed Range를 10°/min의 속도로 진행하였으며 Cu Target의 Tube를 사용하였다.

촉매의 염기도를 측정하기 위해 Microtrac BEL사의 BELCAT-B를 사용하여 CO₂-temperature programmed desorption (CO₂-TPD) 분석을 진행하였다. 촉매 시료 0.5 g을 시료 홀더에 배치시킨 후 헬륨가스 분위기에서 500 °C의 조건으로 촉매의 전처리를 진행하였다. 전처리가 완료된 시료에 3% CO₂/N₂ 혼합 기체를 사용하여 CO₂를 흡착시킨 후, 헬륨 분위기에서 10 °C/min의 속도로 800 °C까지 승온시키면서 탈착되는 CO₂를 thermal conductivity detector (TCD)를 이용하여 측정하였다.

2.3 Jatropha Oil의 에스테르화 반응

네팔 카트만두의 공급업체로부터 자트로파 씨앗을 구입하였다. 자트로파 씨앗의 껍질을 제거하고 압축기를 이용하여 자트로파 오일을 제조하였다(Figure 2).

자트로파 오일의 산가 측정방법은 다음과 같다. 오일 2.5 g에 톨루엔(99.5%, Samchun)과 에탄올(95%, Daejung)을 1 : 1 부피 비로 혼합한 용액과 에탄올에 페놀프탈레인(Sigma-Aldrich)을 녹인 용액을 첨가하고, 에탄올에 수산화칼륨(95.0%, Samchun)을 0.01 N 농도로 녹인 혼합 용액을 사용하여 한방울씩 적가하였다. KOH 용액을 넣으면서 연분홍색으로 변하면 적가를 멈추고 아래의 산가 계산식을 활용하여 오일의 산가를 계산하였다[7].

$$\begin{aligned}
 \text{Acid value (mg KOH/g)} &= \left[\frac{56.11 \times \text{Consumption of KOH Solution} \times \text{Concentration of KOH Solution}}{\text{Sample (g)}} \right] \quad (1)
 \end{aligned}$$

전이 에스테르화 과정을 진행하기에 앞서 유리지방산이 다량 함유되어 있는 오일의 산가(acid value)를 감소시켜야 한다. 산가를 낮추는 과정인 에스테르화 반응은 다음과 같다. 1 L 용량의 3구 플라스크에 네팔산 Jatropha 오일 200 g과 Amberlyst-15 30 g을 넣은 후, 온도가 65 °C가 되면 메탄올 60 g을 첨가하여 3시간 동안 200 RPM의 속도로 교반시켰다. 반응이 끝난 오일은 체(Sieve)를 사용하여 촉매를 걸러 주고, 층분리를 시켜 물을 제거하면 순수한 오일을 얻을 수 있다. 이때 얻은 오일은 산가를 측정하여 전이에스테르화 실험에 사용할 수 있는 수치인 2 mgKOH/g 이하가 되었는지 확인을 해야 한다[7]. Amberlyst-15 촉매를 사용하여 에스테르화 반응을 수행한 결과, 반응 생성물의 산가는 0.26 mgKOH/g까지 낮출 수 있었다.

2.4 전이에스테르화 반응

에스테르화 반응을 통해서 산가가 0.26 mgKOH/g까지 감소

된 *Jatropha* 오일은 염기 촉매를 사용하여 전이에스테르화 반응 실험을 진행할 수 있게 된다. 전이에스테르화 반응 실험은 앞서 수행한 에스테르화 반응 실험과 동일한 1 L 용량의 3구 플라스크를 사용하였다. 반응 조건으로 반응온도, 교반속도 및 촉매량을 변화시키면서 최적의 반응 조건을 찾는 것에 초점을 두었다. 반응온도는 45, 55, 및 65 °C로 변화시켜서 반응 실험을 진행하였고, 교반속도는 100, 150 및 200 rpm, 사용되는 촉매의 양은 오일 기준 1, 3, 5 및 10 wt%로 변화시켰다. 반응에 사용되는 *Jatropha* 오일과 메탄올의 몰비율은 1 : 15로 고정하여 사용하였으며 반응 시간은 4시간 동안 진행하였다. 반응 시작 후 매 30분 간격으로 생성물 시료를 채취하여 전환율을 측정하였다. 전환율은 내부표준물법을 이용하여 Gas Chromatograph (YL6500 GC, Young In Chromass) 분석을 통해 알 수 있었다. GC 분석을 위해 샘플링된 바이오 디젤 0.1 g과 내부표준물인 n-heptane (99%, J.T.Baker) 1 mL에 methyl heptadecanoate (99%, Sigma-Aldrich)를 5.48 mg 혼합한 용액을 사용하였다. 이 때 사용되는 전환율 계산식은 다음 식과 같다.

$$\begin{aligned}
 & \text{FAME conversion (\%)} \\
 &= \frac{\text{Total peak area of methyl ester} - \text{Peak area of internal standard}}{\text{Peak area of internal standard}} \\
 &\times \frac{\text{Concentration of internal standard}}{\text{Sample (g)}} \quad (2)
 \end{aligned}$$

3. 결과 및 고찰

3.1 촉매 특성분석 결과

3.1.1 Bruauer Emmett Teller (BET) 및 Barret Joyner Halenda (BJH)

500 °C에서 소성한 NaOH/ γ -Al₂O₃ powder의 비표면적, 기공 크기 및 기공 부피를 알아보기 위해 질소 등은 흡착 분석을 진행하였다. 측정된 값을 Table 1에 나타내었으며 질소 등은 흡착 곡선은 Figure 3에서 확인할 수 있다. NaOH/ γ -Al₂O₃ 촉매의 질소 등은 흡착 곡선은 IUPAC 기준 흡착 등온선 type V에 해당하였다. 흡착 상대압력(P/P₀)이 0 ~ 0.5의 범위에서는

Table 1. Specific surface area, pore size, and pore volume of NaOH/ γ -Al₂O₃ catalysts

Catalyst	S _{BET} ^a (m ² /g)	Pore diameter ^b (nm)	Pore volume (cm ³ /g)
NaOH(25)/ γ -Al ₂ O ₃	28	8.0	0.129
NaOH(12)/ γ -Al ₂ O ₃	65	6.2	0.192
NaOH(6)/ γ -Al ₂ O ₃	146	4.8	0.303
NaOH(3)/ γ -Al ₂ O ₃	129	4.7	0.249

^aDetermined by BET method

^bDetermined by BJH method

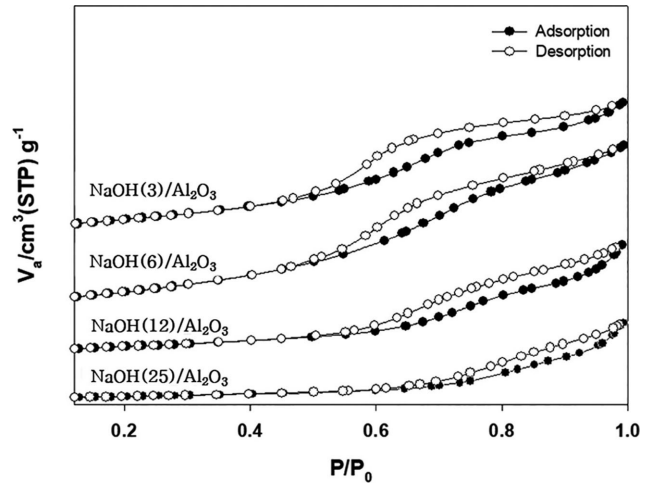


Figure 3. N₂ adsorption isotherm of NaOH/ γ -Al₂O₃ catalysts.

IUPAC 흡착등온선 type III와 유사한데, 이는 비다공성 물질임을 의미한다. 흡착 상대압력(P/P₀)이 0.5 이상인 범위에서 흡착 등온선은 type V 중에서 de Boer 분류 type H3 hysteresis loop를 보였다. 이는 메조기공(mesopore)과 거대기공(macropore) 또는 판상형 입자의 응집체 사이에서의 모세관 응축에 기인한다고 알려져 있다[17]. Figure 3에서 확인할 수 있듯이 BET 표면적은 NaOH의 담지량이 3 ~ 25 wt%까지 증가할수록 129 m²/g에서 28 m²/g로 감소하며, 기공 부피는 0.249 cm³/g에서 0.129 cm³/g까지 감소하였다(Table 1).

기공 분산도의 지표인 BJH 결과는 Figure 4에서 확인할 수 있으며 NaOH의 담지량이 3 wt%부터 25 wt%까지 증가할수록 메조기공의 분포량이 감소함과 동시에 메조기공의 평균 크기는 4.7 nm부터 8 nm로 커지는 것을 확인할 수 있었다(Table 1). 이러한 경향은 NaOH 담지량이 증가할수록 지지체인 γ -Al₂O₃가 보유한 미세기공과 메조기공의 일부를 채우기 때문이다. 질소 흡착 실험으로부터 NaOH/ γ -Al₂O₃ 촉매는 미세기공이 발달하지 않고 메조기공으로 이루어진 기공 구조를 가지고 있음을 알 수 있다.

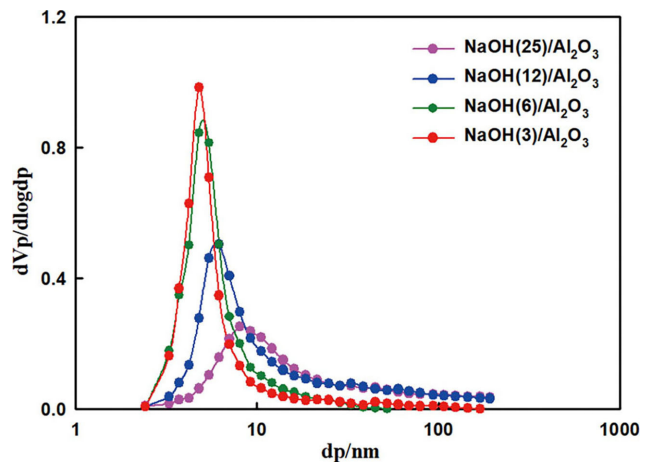


Figure 4. Pore size distribution of NaOH/ γ -Al₂O₃ catalysts.

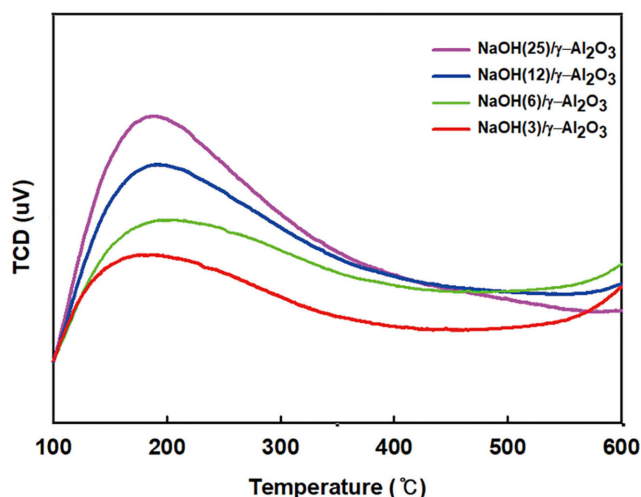


Figure 5. CO₂-TPD results of NaOH/ γ -Al₂O₃ catalysts.

3.1.2 CO₂-Temperature Programmed Desorption (CO₂-TPD)

NaOH/ γ -Al₂O₃ 촉매의 CO₂-TPD 분석 결과를 Figure 5에 나타냈다. NaOH/ γ -Al₂O₃ 촉매의 CO₂-TPD profile에서 185 ~ 215 °C 사이의 peak가 관찰되었으며, 이는 염기점을 나타낸다. NaOH의 담지량이 증가할수록 peak의 면적이 증가함과 동시에 peak의 최대 온도도 높아졌다. 이는 NaOH의 담지량이 증가할수록 염기점의 양과 세기가 동시에 증가한다는 것을 의미한다.

3.1.3 X-Ray Diffractometer (XRD)

Figure 6은 NaOH의 담지량에 따라 다르게 제조된 4가지 촉매의 XRD 그래프이다. 공통적으로 45°와 66°에서 뚜렷한 γ -Al₂O₃ peak를 확인하였고 35 ~ 38°에서는 NaOH peak가 확인되었다. NaOH 담지량이 증가할수록 NaOH 특성 peak가 커지는 것을 확인할 수 있다.

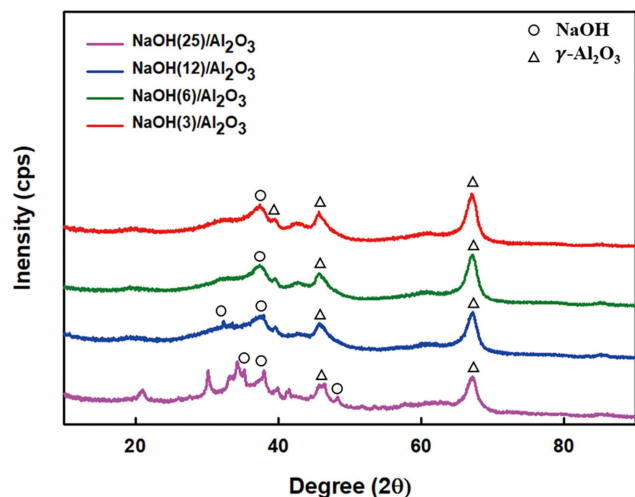


Figure 6. XRD patterns of NaOH/ γ -Al₂O₃ catalysts.

Table 2. Properties of Jatropha oil

Description	Value	Method
Acid value (mgKOH/g)	11.0	KOH titration
FFA content (wt%)	5.50	KOH titration
Density (g/cm ³)	0.90	
Viscosity (poise)	0.12	Ostwald viscometer

3.2 바이오 디젤 제조 반응

3.2.1 네팔산 Jatropha 오일의 특성 및 에스테르화 반응 결과

네팔산 자트로파 씨앗 104 kg의 껍질을 제거하고 압축기를 이용하여 22.2 L (20 Kg)의 자트로파 오일을 제조하였으며, 씨앗으로부터의 오일 수득율은 약 19.2 wt%이다. 네팔 현지에서 추출한 Jatropha 오일은 산가측정법(ASTM D 6751)을 이용하여 유리지방산(Free fatty acid, FFA) 함량의 백분율을 계산하였다. 산가는 위의 Equation (1)에 따라 11.0으로 계산되었다. FFA는 산가를 2로 나눈 값으로 5.5%로 측정되었으며 네팔산 Jatropha 오일 안에 포함된 FFA 함량이 5.5%라는 것을 의미한다. 네팔산 Jatropha oil의 특성을 Table 2에 정리하였다.

Jatropha oil 속의 FFA를 감소시키기 위한 에스테르화 반응에 불균일계 촉매로서 고체산(Solid acid) 촉매인 Amberlyst-15 (Styrene-divinylbenzene, Aldrich)를 적용하였다. 본 연구진의 사전 연구를 통해서 최적 반응 조건을 선정한 결과, 메탄올의 낮은 끓는점을 고려하여 에스테르화 반응 적정 온도는 65 °C로 하는 것이 가장 좋은 활성을 보였으며 촉매의 사용량은 15 wt%이다. 교반속도는 반응에 영향을 받지 않아 100 RPM이 최적 조건이다. 최적 조건으로 에스테르화를 진행한 결과 최대 84.9%의 수율을 얻을 수 있었으며, 11.0 mgKOH/g이었던 네팔산 자트로파 오일의 산가를 0.26 mgKOH/g까지 낮출 수 있었다.

3.2.2 불균일계 촉매를 이용한 전이에스테르화 반응

3.2.2.1 반응 온도의 영향

산가를 0.26 mgKOH/g까지 낮춘 네팔산 자트로파 오일을 메탄올과 함께 전이에스테르화 반응을 수행하였다. 메탄올의 끓는점을 고려하여 반응온도를 45 °C, 55 °C 및 65 °C로 바꿔가며 각각 전이에스테르화 실험을 진행하였다. 반응온도가 전환율에 미치는 영향을 Figure 7에 나타냈다. 반응온도 45 °C에서는 전환율이 다른 온도에 비해 현저히 낮은 모습을 확인할 수 있었으며, 반응 시간이 240분이 경과된 후 51.1%의 전환율에 도달하였으며, 반응 시간이 그 이상 경과하여도 전환율이 증가하지 않았다. 반응온도를 55 °C로 올리면 반응 시간이 150분이 경과된 후에 전환율이 71.4%에 도달하였다. 반응온도를 65 °C까지 올리면 초기 반응 속도가 약간 증가하지만, 최대 전환율과 그에 도달하는 시간은 55 °C에서의 반응 결과

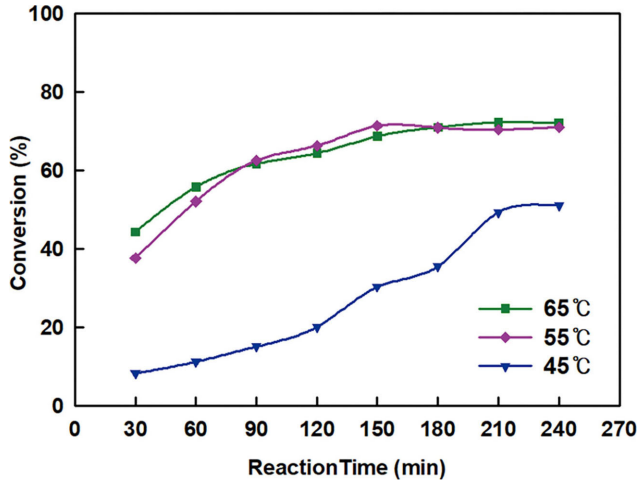


Figure 7. Effect of reaction temperature on conversion using NaOH(25)/ γ -Al₂O₃ catalyst (stirring speed: 200 RPM, catalyst/reactant: 5 wt%).

와 유사하였다. 본 연구에서는 NaOH/ γ -Al₂O₃ 촉매를 이용한 Jatropha oil의 전이에스테르화 반응의 최적 온도를 65 °C로 선정하였다.

3.2.2.2 교반 속도의 영향

반응온도를 65 °C로 고정한 후, 교반속도를 100 ~ 200 RPM으로 바꾸어 가며 각각 Jatropha oil의 전이에스테르화 반응 실험을 진행하고, 그 결과를 Figure 8에 정리하였다. 교반속도가 100 RPM인 조건에서 30분 경과 후 전환율은 57.1%이며 교반속도를 150 RPM으로 증가시키면 30분 경과 후 전환율이 84.4%까지 큰 폭으로 증가하였다. 또한 교반속도를 200 RPM까지 올리면 전환율은 약간 더 증가하여 89.3%까지 도달하였다. 반응 시간이 경과하면 교반속도가 150 RPM인 조건에서의 전환율과 200 RPM인 조건에서의 전환율이 큰 차이가 없어

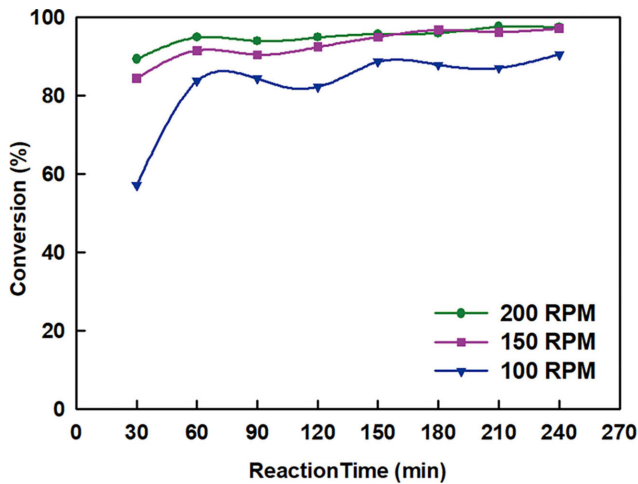


Figure 8. Effect of stirring speed on conversion using NaOH(25)/ γ -Al₂O₃ catalyst (reaction temperature: 65°C, catalyst/reactant: 5 wt%).

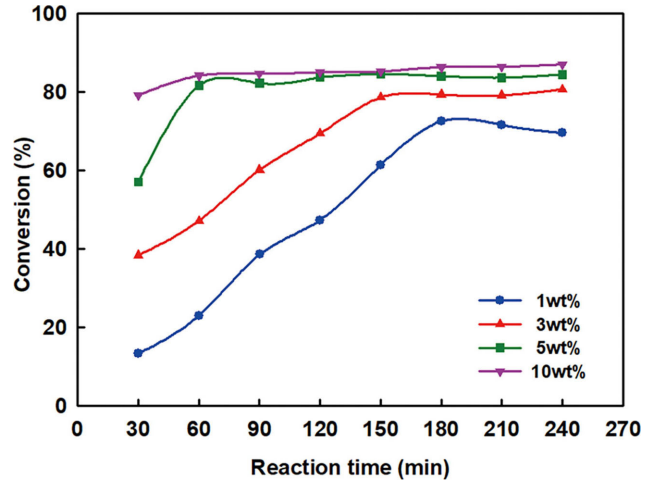


Figure 9. Effect of catalyst amount on conversion using NaOH(25)/ γ -Al₂O₃ catalyst (reaction temperature: 65°C, stirring speed: 100 RPM).

진다. 일반적으로, 회분식 반응기에서 교반속도가 반응 속도에 미치는 영향을 검토하여 물질 전달의 영향을 판단하며, 교반속도에 따라 반응 속도가 빨라지면 외부 물질 전달(external diffusion limitation)이 반응 속도에 영향을 미치고 있다고 판단한다[18]. 즉, NaOH(25)/ γ -Al₂O₃ 촉매를 이용한 Jatropha oil의 전이에스테르화 반응에서 교반속도가 150 RPM 이하의 조건에서는 반응 속도가 외부 물질 전달의 영향을 받고, 그 이상의 교반속도에서는 외부 물질 전달의 영향이 크지 않다는 것을 의미한다.

3.2.2.3 촉매 사용량의 영향

촉매 사용량이 전환율에 미치는 영향을 Figure 9에 도시하였다. 촉매 사용량을 1 wt%부터 10 wt%까지 증가시키면 초기 반응 속도와 최대 전환율이 동시에 증가하는 것을 확인하였다. 촉매 사용량이 3 wt% 이하인 경우, 반응 시간이 3시간 경과한 이후에 최대 전환율에 도달하였으나, 촉매 사용량을 5 wt% 이상으로 증가시키면 반응 시작 후 1시간 이내에 최대 전환율에 도달하였다.

3.2.2.4 NaOH 담지량의 영향

NaOH/ γ -Al₂O₃ 제조 시 NaOH 담지량이 Jatropha oil의 전이에스테르화 반응에 미치는 영향을 알아보기 위하여 NaOH 담지량을 3 wt%부터 25 wt%까지 증가시키면서 촉매를 제조한 후, 각각 반응 실험을 진행하고 그 결과를 Figure 10에 나타냈다. NaOH 담지량을 3 wt%부터 12 wt%까지 증가시키면 초기 전환율이 큰 폭으로 증가하여 반응 속도가 빨라졌다는 것을 알 수 있다. 그러나, NaOH 담지량을 그 이상 증가시켜도 전환율이 더 이상 증가하지 않았다. 따라서, Jatropha oil의 전이에스테르화 반응에 사용되는 NaOH/ γ -Al₂O₃ 촉매의 최적 NaOH 담지량은 12 wt%인 것을 알 수 있다.

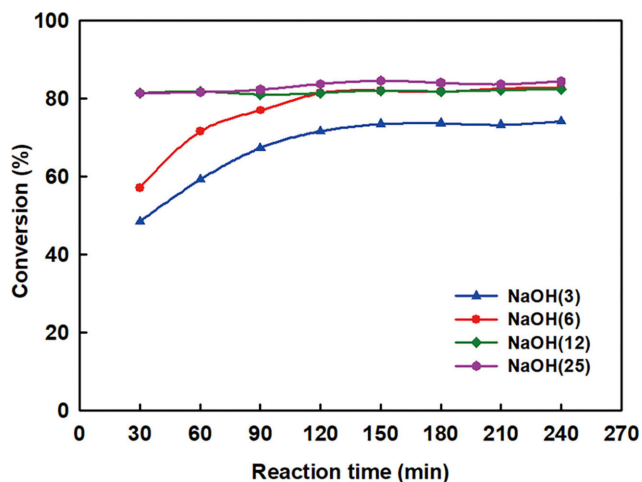


Figure 10. Effect of NaOH loading on conversion using NaOH/ γ -Al₂O₃ catalyst (reaction temperature: 65°C, stirring speed: 100 RPM, catalyst/reactant: 5 wt%).

4. 결 론

NaOH의 담지량이 3 ~ 25 wt%인 NaOH/ γ -Al₂O₃ 촉매는 미세기공보다 메조기공이 발달하였으며, 담지량이 증가할수록 비표면적은 129 m²/g에서 28 m²/g로 감소하며, 기공 부피는 0.249 cm³/g에서 0.129 cm³/g까지 감소하였다 또한, NaOH의 담지량이 증가할수록 염기점의 양과 세기가 동시에 증가하였다.

고체산 촉매를 이용한 에스테르화 반응을 통해서 네팔산 자트로파 오일의 산가를 11.0으로부터 0.26 mgKOH/g까지 낮춘 후에 전이에스테르화 반응에 적용하였다. NaOH/ γ -Al₂O₃ 촉매를 이용한 Jatropha oil의 전이에스테르화 반응에서 최적 온도를 65 °C로 선정하였다. NaOH(25)/ γ -Al₂O₃ 촉매를 이용한 Jatropha oil의 전이에스테르화 반응에서 교반속도가 150 RPM 이하의 조건에서는 반응 속도가 외부 물질 전달의 영향을 받고, 그 이상의 교반속도에서는 외부 물질 전달의 영향이 크지 않았다. Jatropha oil의 전이에스테르화 반응에 사용되는 NaOH/ γ -Al₂O₃ 촉매의 최적 NaOH 담지량은 12 wt%인 것을 알 수 있었다.

감 사

This research was supported by International Cooperation Program through the National Research Foundation of Korea (NRF-2019K1A3A9A01000010).

References

1. Sawangkeaw, R., Tejvirat, P., Ngamcharassrivichai, C., and Ngamprasertsith, S., "Supercritical Transesterification of Palm Oil and Hydrated Ethanol in a Fixed Bed Reactor with a CaO/

- Al₂O₃ Catalyst," *Energies*, **5**(4), 1062-1080 (2012).
2. Agarwal, M., Chauhan, G., Chaurasia, S. P., and Singh, K., "Study of Catalytic Behavior of KOH as Homogeneous and Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **43**(1), 89-94 (2012).
3. Demirbas, A., "Progress and Recent Trends in Biodiesel Fuels," *Energy Convers. Manag.*, **50**(1), 14-34 (2009).
4. Choi, J. D., Kim, D. K., Park, J. Y., Rhee, Y. W., and Lee, J. S., "Optimization of Esterification of Jatropha Oil by Amberlyst-15 and Biodiesel Production," *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(1), 194-199 (2008).
5. Bournay, L., Casanave, D., Delfort, B., Hillion, G., and Chodorge, J. A., "New Heterogeneous Process for Biodiesel Production : A Way to Improve the Quality and the Value of the Crude Glycerin Produced by Biodiesel Plants," *Catal. Today*, **106**(1-4), 190-192 (2005).
6. Kiss, A. A., Dimian, A. C., and Rothenberg, G., "Solid Acid Catalysts for Biodiesel Production - Towards Sustainable Energy," *Adv. Synth. Catal.*, **348**(1-2), 75-81 (2006).
7. Sim, M., Lee, S., Kim, Y., Ku, H., Woo, J., Joshi, R., and Jeon, J. K., "Scale-up Study of Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production from Nepalese Jatropha Oil," *Clean Technology*, **27**(2), 198-204 (2021).
8. Chai, M., Tu, Q., Lu, M., and Yang, Y. J., "Production of Biodiesel from Non-edible Jatropha Curcas Oil Via Transesterification Using Bi₂O₃-La₂O₃ Catalyst," *Fuel Process. Technol.*, **88**, 1257-1262 (2014).
9. Lu, H., Reddy, E. P., and Smirniotis, P. G., "Calcium Oxide Based Sorbents for Capture of Carbon Dioxide at High Temperatures," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**(11), 3944-3949 (2006).
10. Özbay, N., Oktar, N., and Tapan, N. A., "Esterification of Free Fatty Acids in Waste Cooking Oils (WCO) : Role of Ion-Exchange Resins," *Fuel*, **87**(10-11), 1789-1798 (2008).
11. Narasimharao, K., Lee, A., and Wilson, K., "Catalysts in Production of Biodiesel : A Review," *J. Biobased Mater. Bioenergy*, **1**, 19-30 (2007).
12. Gebremariam, S. N. and Marchetti, J. M., "Economics of Biodiesel Production : Review," *Energy Convers. Manag.*, **168**, 74-84 (2018).
13. Shah, S., Sharma, S., and Gupta, M. N., "Biodiesel Preparation by Lipase-Catalyzed Transesterification of Jatropha Oil," *Energy Fuels*, **18**(1), 154-159 (2004).
14. Vyas, A. P., Subrahmanyam, N., and Patel, P. A., "Production of Biodiesel through Transesterification of Jatropha Oil Using KNO₃/Al₂O₃ Solid Catalyst," *Fuel*, **88**(4), 625-628 (2009).
15. Woo, J., Joshi, R., Park, Y. K., and Jeon, J. K., "Biodiesel Production from Jatropha Seeds with Bead-Type Heterogeneous Catalyst," *Korean J. Chem. Eng.*, **38**(4), 763-770 (2021).
16. Ban, S., Shrestha, R., Chaudhary, Y., Jeon, J. K., and Joshi,

- R., "Process Simulation and Economic Analysis of Dolomite Catalyst Based Biodiesel Production from Nepalese *Jatropha Curcas*," *Clean. Chem. Eng.*, **2**, 100029 (2022).
17. Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., and Sing, K. S., "Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution," *Pure Appl. Chem.*, **87**(9-10), 1051-1069 (2015).
18. Seo, G. and Kim, G. J., "Catalyst: Basic Concept, Structure, Function," Gyomoon, Paju (Korea), 145 (2014).