

## 네팔산 자트로파 오일로부터 바이오디젤 제조를 위한 불균일계 촉매 Scale-up 연구

심민석<sup>1,†</sup>, 이승희<sup>1,†</sup>, 김영빈<sup>1</sup>, 구희지<sup>1</sup>, 우재규<sup>1</sup>, Rajendra Joshi<sup>2</sup>, 전종기<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>공주대학교 화학공학부

31080 충청남도 천안시 서북구 천안대로 1223-24

<sup>2</sup>Department of Chemical Science and Engineering, School of Engineering, Kathmandu University,  
45200 Dhulikhel, Nepal

(2021년 5월 18일 접수; 2021년 6월 14일 수정본 접수; 2021년 6월 14일 채택)

## Scale-up Study of Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production from Nepalese Jatropha Oil

Minseok Sim<sup>1,†</sup>, Seunghee Lee<sup>1,†</sup>, Youngbin Kim<sup>1</sup>, Huiji Ku<sup>1</sup>, Jaegyoo Woo<sup>1</sup>, Rajendra Joshi<sup>2</sup>, and Jong-Ki Jeon<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemical Engineering, Kongju National University,

1223-24 Cheonan-daero, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do 31080, Korea

<sup>2</sup>Department of Chemical Science and Engineering, School of Engineering, Kathmandu University,  
45200 Dhulikhel, Nepal

(Received for review May 18, 2021; Revision received June 14, 2021; Accepted June 14, 2021)

### 요 약

본 연구는 네팔산 자트로파 오일을 원료로 사용하여 바이오디젤을 제조하는 불균일 촉매를 사용하는 2-step 공정에 초점을 맞추었다. 첫 번째 단계로, 네팔산 자트로파 오일에 함유된 FFA의 에스테르화 반응에서 Amberlyst-15의 재사용 횟수가 FFA의 에스테르화 반응에 미치는 영향을 고찰하였다. 두 번째로, 돌로마이트 비드 촉매를 적용한 전이에스테르화 반응의 scale-up 가능성을 확인하고자 하였다. 네팔산 자트로파 씨앗 120 kg을 이용하여 30 L (27 kg)의 자트로파 오일을 얻었으며 씨앗으로부터의 오일 수득율은 약 25.0 wt%이다. 자트로파 오일의 산가와 FFA 함량은 각각 11.3 mgKOH g<sup>-1</sup> 및 5.65%로 측정되었다. 비드 형태의 Amberlyst-15 촉매를 사용하여 자트로파 오일의 에스테르화 반응을 수행한 결과, 신규 Amberlyst-15 촉매를 사용한 경우 반응 생성물의 산가는 0.26 mgKOH g<sup>-1</sup>까지 낮출 수 있었다. Amberlyst-15 촉매의 재생을 거듭할수록 Amberlyst-15 촉매가 비활성화되어 에스테르화 반응 성능이 저하됨을 알 수 있다. 비활성화의 원인은 촉매가 부서짐과 동시에 불순물이 침적되기 때문인 것으로 판단된다. 자트로파 오일의 에스테르화 반응에 Amberlyst-15 촉매를 5회까지 반복하여 재사용할 수 있음을 알 수 있다. 두 번째 단계인 전이에스테르화 반응에는 돌로마이트 촉매를 비드 형태로 대량 제조하여 사용하였다. 돌로마이트 비드 촉매가 90 g 장착된 spinning catalyst basket 반응기에서 전처리된 자트로파 오일의 전이에스테르화 반응을 통해서 반응 시작 후 2 h 후에 바이오 디젤 89.1 wt%에 도달하였으며, 이는 동일한 조건에서 soybean oil의 전이에스테르화 반응 실험 결과와 거의 유사하였다.

주제어 : 네팔산 자트로파 오일, 에스테르화, Amberlyst-15, 전이에스테르화, Dolomite bead 촉매

**Abstract :** This study focused on a two-step process using heterogeneous catalysts to produce biodiesel using Nepalese jatropha oil as a raw material. As a first step, the effect of the repetitive regeneration number of Amberlyst-15 on the esterification reaction of FFA in jatropha oil was investigated. Second, the possibility of a transesterification reaction scale-up using a dolomite bead catalyst was tested. Using 120 kg of jatropha seeds from Nepal, 30 L (27 kg) of jatropha oil was obtained, and the jatropha oil yield from the seeds was about 25.0 wt%. The acid value and FFA content of jatropha oil were measured to be 11.3 mgKOH g<sup>-1</sup> and 5.65%, respectively. As a result of the esterification reaction of jatropha oil using the Amberlyst-15 catalyst in the form of beads, the acid value of the reaction product could be lowered to 0.26 mgKOH g<sup>-1</sup> when the fresh Amberlyst-15 catalyst was used.

<sup>†</sup> Co-first authors

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jkjeon@kongju.ac.kr; Tel: +82-41-521-9363; Fax: +82-41-554-2640

doi: 10.7464/ksct.2021.27.2.198 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.

As the regeneration of the Amberlyst-15 catalyst is repeated, the catalyst has been deactivated, and the esterification reaction performance has deteriorated. The cause of the deactivation seems to be due to the catalyst being broken and impurities being deposited. It was confirmed that the Amberlyst-15 catalyst could be reused up to 5 times for the esterification reaction of jatropha oil. In the second step, the transesterification reaction, a dolomite catalyst, was mass-produced and used in the form of beads. By transesterifying the pretreated jatropha oil in a spinning catalyst basket reactor equipped with 90 g of dolomite bead catalyst, 89.1 wt% of biodiesel yield was obtained in 2 hours after the start of the reaction, which was similar to the transesterification of soybean oil under the same conditions.

**Keywords :** Nepalese jatropha oil, Esterification, Amberlyst-15, Transesterification, Dolomite bead catalyst

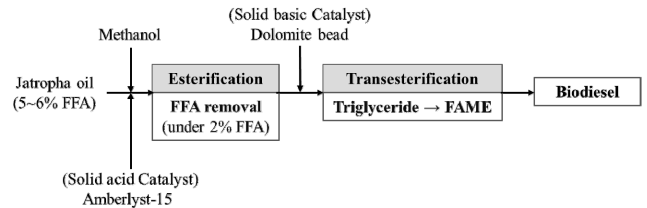
## 1. 서론

세계적으로 산업 발전과 인구 증가에 따라 에너지 소비량이 지속적으로 증가하여 유가와 온실가스의 배출량이 상승하고 있다. 이에 따라 기존의 디젤 연료에 바이오 디젤을 일정량 혼합하여 운송 수단에 사용하는 신재생 연료의무혼합(renewable fuel standard) 제도를 전 세계적으로 도입하고 있다. 바이오 디젤은 동물성 지방과 식물성 기름에 있는 유지(triglyceride)를 이용하여 제조된다. 1세대 바이오 디젤은 식용 작물이 원료로 사용되며 유채유(canola oil), 팜유(palm oil), 해바라기유(sunflower oil) 등을 주로 사용하는 것으로 잘 알려져 있다[1,2]. 2세대 바이오 디젤은 비식용 작물을 원료로 사용하며, 대표적으로 jatropha oil, kapok oil, rubber tree oil, jojoba oil 등이 사용되고 있다[3,4]. 그 중에서도 열악한 환경에서도 재배하기 용이한 것으로 알려진 자트로파(jatropha)로부터 추출한 오일을 사용하여 바이오 디젤을 전환하는 연구가 최근 활발하게 진행되고 있다[5-7].

바이오 디젤은 fatty acid methyl ester (FAME)으로 이루어져 있으며 바이오 오일에 있는 1몰의 트리글리세라이드(triglyceride)와 3몰의 메탄올의 전이에스테르화(transesterification) 반응으로 합성된다[8]. 일반적으로 60 °C ~ 100 °C 사이의 반응온도와 대기 압에서 촉매반응으로 진행된다. 이 반응은 대부분 NaOH 및 KOH 등의 균일계 촉매를 이용하여 진행되는 것으로 잘 알려져 있다[9]. 하지만 균일계 촉매는 제조된 바이오 디젤과 분리하는 과정이 필요하다. 또한, 촉매 분리 후에 폐수 처리 비용이 발생되며 촉매의 재사용이 어렵다는 단점이 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 불균일계 촉매를 사용하여 후처리 비용을 감소시키고, 촉매의 재사용의 쉽게 하기 위한 연구가 진행되고 있다[10]. 최근에 연구되고 있는 불균일계 염기 촉매로는 CaO, MgO, Ba(OH)<sub>2</sub> 등이 있다고 보고되고 있다[3,7,11-14]. 특히, 본 연구진은 가격이 매우 저렴한 염기 촉매인 dolomite를 bead 형태로 성형하여 전이에스테르화 반응에 적용한 결과를 발표한 바 있다[7].

한편, 2세대 바이오디젤의 원료에는 triglyceride 이외에 유리 지방산(free fatty acid, FFA)의 함량이 높아 염기 촉매를 이용할 경우 염기 촉매와 유리지방산이 반응하여 염을 생성하여 촉매의 활성을 감소시킨다. 이러한 단점들을 보완하기 위해 1 단계에서 FFA의 함량을 줄이기 위해 고체 산 촉매를 이용하여 에스테르화 반응(esterification)을 진행하고, 2단계에서 고체 염기 촉매를 이용하여 전이에스테르화 공정을 거치는 두 단계 공정이 주목을 받고 있다[13].

본 연구는 네팔산 자트로파 오일을 원료로 사용하여 바이오



**Scheme 1.** 2-step process for biodiesel synthesis from jatropha oil

디젤을 제조하는 불균일 촉매를 사용하는 2-step 공정에 초점을 맞추었다(Scheme 1). 첫 번째 단계로, 네팔산 자트로파 오일에 함유된 FFA의 에스테르화 반응에 고체 산 촉매인 Amberlyst-15를 적용하였다. 특히, Amberlyst-15의 재사용 횟수가 FFA의 에스테르화 반응에 미치는 영향을 고찰하였다. 두 번째로, dolomite bead 촉매를 적용한 전이에스테르화 반응의 scale-up을 시도하였다. Catalyst basket에 90 g의 dolomite bead 촉매를 장착한 3 L 용량의 반응기에서 전이에스테르화 반응의 scale-up 가능성을 확인하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 자트로파 오일 제조 및 분석

비식용 바이오 오일의 원료로 사용하기 위하여 네팔 카트만두의 공급업체로부터 자트로파 씨앗을 얻었다. 자트로파 씨앗의 껍질을 제거하고 압축기를 이용하여 자트로파 오일을 제조하였다. 오일의 FFA의 함량을 측정하기 위해 산가 분석을 진행하였으며, ASTM D 6751의 방법을 적용하였다. 오일 2.5 g에 톨루엔과 에탄올을 1:1 부피비로 혼합한 용액과 에탄올에 페놀프탈레인을 녹인 용액을 첨가하였다. 이 용액에 에탄올에 KOH를 용해시킨 용액(0.01 N)을 천천히 적가하였다. Equation (1)에 의해 산가를 계산하였고, FFA 함량은 산가의 1/2로 결정될 수 있다.

$$\text{산가}(\text{mgKOH/g}) = \left[ \frac{56.11 \times \text{KOH 용액 소모량} \times \text{KOH 용액의 농도}}{\text{시료의 무게(g)}} \right] \quad (1)$$

### 2.2. 고체 촉매 제조 및 특성 분석

에스테르화 반응에 사용할 고체산 촉매로 직경이 0.5 mm인 구형의 Amberlyst-15 촉매(hydrogen form, supelco)를 구입하여 사용하였다. 전이에스테르화 반응에 사용하기 위하여 구형

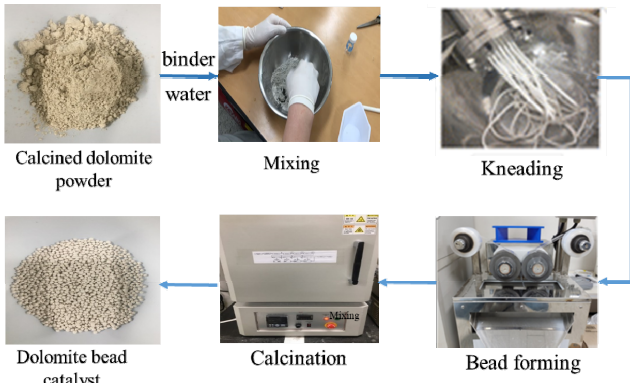


Figure 1. Dolomite bead forming procedure.

의 돌로마이트(dolomite) 촉매를 다음과 같은 방법으로 제조하였다. 돌로마이트 가루( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , sungshin)를 구입하여 900 °C에서 2 h 동안 소성하였다. 55.6 g의 pseudoboehmite 분말(Capatal B, Sasol)을 113.6 g의 증류수와 혼합하고 300 rpm에서 30 min 동안 교반 하였다. 12.4 g의 질산(60%, Aldrich)과 28.4 g의 증류수 용액을 첨가하고 교반하여 pseudoboehmite 졸을 제조 하였다. 소성된 돌로마이트 가루 1 kg에 유기바인더인 메틸셀룰로오스(methyl cellulose, Aldrich) 50 g과 무기바인더인 pseudoboehmite 졸 200 g을 첨가하여 혼합하였다. 여기에 증류수를 첨가하여 반죽한 후, bead 성형기를 이용하여 bead로 성형하였다(Figure 1). 100 °C에서 2 h 동안 건조과정을 거친 다음에 550 °C에서 3 h 동안 소성하여 직경이 2 mm인 돌로마이트 bead 촉매 약 1 kg을 완성하였다(Figure 1).

2.3. 촉매 특성 분석

촉매의 비표면적과 기공 크기 분석을 위해 200 °C의 진공에서 촉매 표면의 불순물을 제거한 뒤에 -196 °C에서 BELSORP II (BEL Japan)를 이용하여 질소흡착등온선을 얻었다. 촉매의 비표면적과 기공 크기 분포는 각각 Bruauer Emmett Teller (BET) method와 Barret Joyner Halenda (BJH) 방법을 이용하여 측정하였다.

촉매의 염기도(basity)를 분석하기 위해 BELCAT-B (BEL Japan)를 이용하여  $\text{CO}_2$ -승온탈착실험( $\text{CO}_2$ -TPD)분석을 진행하였다. 촉매 0.5 g을 취하여 샘플 홀더에 장착한 후, 500 °C의 헬륨 분위기에서 촉매의 표면을 세척한 뒤에 25 °C까지 냉각한다. 3%  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  혼합 가스를 촉매에 흡착시킨 후에 헬륨 분위기에서 10 °C min<sup>-1</sup>의 속도로 800 °C까지 승온하면서 탈착되는 이산화탄소를 thermal conductivity detector를 이용하여 검출하였다.

촉매의 결정 구조 및 결정 크기는 X-ray diffractometer (XRD)를 이용하여 확인하였다. XRD는 Rigaku MiniFlex 600을 사용하였다. 10 °/min의 스캔 속도로 진행하였으며 Cu target tube를 사용하였다.

2.4. 에스테르화 반응

Jatropha oil의 acid value를 감소시키기 위한 에스테르화 반

응은 1 L 용량의 플라스크에 jatropha oil 200 g, Amberlyst-15 (Amberlyst-15 hydrogen form, Supelco) 30 g을 넣고 온도를 올려서 65 °C에 도달하면 메탄올(99.5%, SAMCHUN)을 60 g 첨가하고 3 h 동안 150 RPM의 회전속도로 교반하였다. 에스테르화 반응을 마친 생성물의 FFA 함량을 2.1절에서 설명한 방법을 통해서 측정하였다.

에스테르화 반응이 종료된 후, 100 μm 거름종이를 이용하여 Amberlyst-15 촉매는 걸러내고 전처리된 오일은 분액 깔대기에 넣어 30 min 이상 정치하여 오일과 물로 분리시켰다. 분리한 전처리 오일의 산가를 측정하였다. 걸러낸 Amberlyst-15를 재사용하기 전에 반응 플라스크에 넣고 메탄올을 200 mL 반 채운 후 20 min 동안 교반시켜 세척을 하였다. 세척된 Amberlyst-15의 표면에 묻어있는 메탄올을 증발시키기 위해 상온에서 1 h 동안 건조시키고, 100 °C의 오븐에 넣어 추가로 건조시켰다. 재생된 Amberlyst-15 촉매를 사용하여 앞에서 설명한 에스테르화 반응을 수행하였다. 상기 설명한 ‘반응 → 재생 → 재사용’ 과정을 반복하여 수행하였다.

2.5. 전이에스테르화 반응

FFA의 함유량이 감소된 오일을 원료로 사용하여 바이오디젤을 제조하기 위한 전이에스테르화 반응을 진행하였다. 이 반응은 Figure 2와 같이 catalyst basket이 장착된 spinning-catalyst basket reactor (3 L 부피)에서 회전식으로 수행하였다. 에스테르화 반응을 거친 자트로파 오일 1,800 g, 돌로마이트 비드 촉매 90 g을 넣고 65 °C에 도달하면 메탄올 540 g을 첨가하고 150 RPM의 교반속도로 반응을 진행하였다. 반응이 시작된 후 매 1 h 마다 샘플을 채취했으며, 내부표준물법을 이용하여 Gas chromatography (YL6500 GC, Young In Chromass) 분석을 진행하였다. 채취된 샘플 0.1 g에 사용된 내부 표준물은 N-heptane (99%, J.T.Baker) 1 mL에 Methyl heptadecanoate ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{COOCH}_3$ , 99%, Sigma-Aldrich)를 4 mg을 혼합한 용액을 사용하였으며 아래의 식으로 FAME의 함량이 계산되었다.

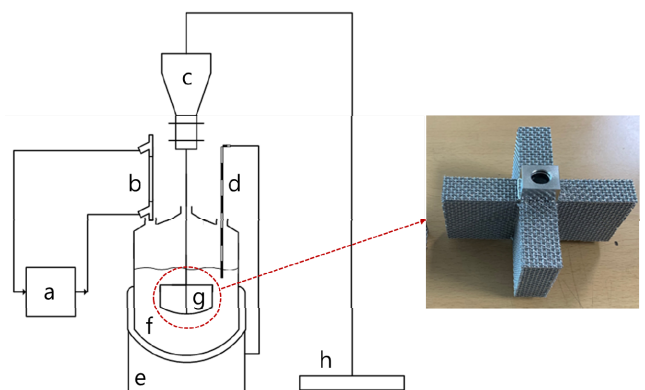


Figure 2. Reactor set-up for transesterification. (a) pump, (b) condenser, (c) rotor, (d) thermocouple, (e) heating mantle, (f) round-bottom flask, (g) catalyst basket, (h) rotor controller.

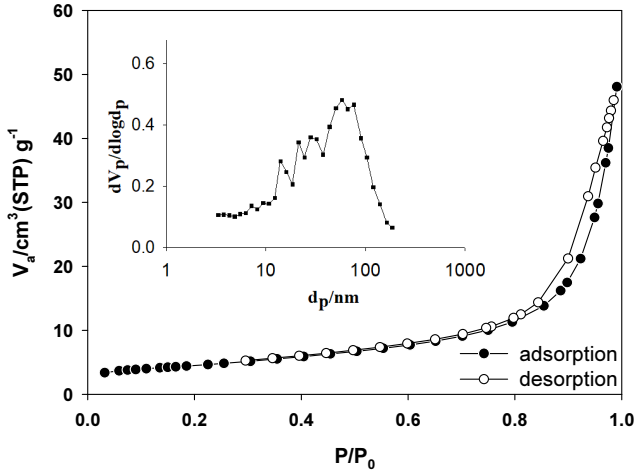


Figure 3. Nitrogen adsorption-desorption profile and pore size distribution (inner graph) of dolomite bead catalyst.

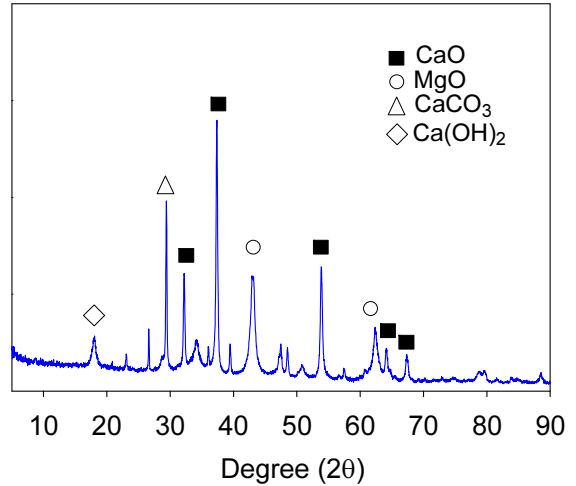


Figure 4. XRD pattern of dolomite bead catalyst.

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

### 3. 결과 및 토론

#### 3.1. 오일 제조 결과 및 분석

네팔산 자트로파 씨앗 120 kg을 이용하여 30 L (27 kg)의 자트로파 오일을 얻었으며 씨앗으로부터의 오일 수득율은 약 25.0 wt%이다. 자트로파 오일의 점도는 0.117 poise, 밀도는 0.9 g mL<sup>-1</sup>이며, 오일의 산가는 11.3 mgKOH g<sup>-1</sup>로 측정되었다. FFA 함량은 산가를 2로 나눈 값이며 5.65%로 측정되었다.

#### 3.2. 촉매 특성 분석 결과

돌로마이트 비드 촉매의 질소 등온흡착곡선을 Figure 3에 나타냈다. 돌로마이트 비드 촉매의 질소 등온흡착곡선은 IUPAC 흡착등온선 type V에 해당하였다[15]. 흡착 압력(P/P<sub>0</sub>)이 낮은 범위에서는 IUPAC 흡착등온선 type III와 유사한데, 이는 비다공성 고체임을 의미한다. 흡착 압력(P/P<sub>0</sub>)이 높은 범위에서 흡착등온선은 type V 중에서 de Boer 분류 type H3 hysteresis loop를 보였다. 이는 메조기공(mesopore)과 거대기공(macropore) 또는 판상형 입자의 응집체 사이에서 condensation이 일어나기 때문이다. Figure 3의 기공크기분포 그래프를 보면 100 nm 이하의 메조기공과 거대기공이 발달되었음을 확인할 수 있다. 한편, BET 방법으로 계산한 촉매 비표면적은 57 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>이고, BJH 방법을 통해서 계산한 평균 기공크기는 58 nm로 나타났다. 또한, 기공 부피는 0.43 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>이다. 질소흡착 실험으로부터 돌로마이트 비드 촉매에는 미세기공(micropore)이 거의 존재하지 않으면서, 메조기공과 거대기공이 발달해있음을 확인하였다.

Figure 4는 돌로마이트 비드 촉매의 XRD 패턴을 나타낸 것

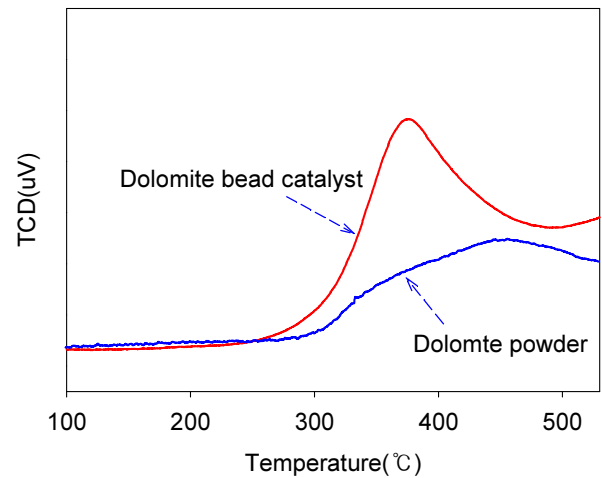


Figure 5. CO<sub>2</sub>-TPD patterns of pattern of dolomite bead catalyst and dolomite powder.

이다. 2θ가 32, 37 및 53°에서는 CaO의 특성 피크를 확인했으며 42 및 62°에서 MgO 피크를 확인하였다[7]. CaCO<sub>3</sub>의 피크도 확인되는데, 이는 CaO가 이산화탄소와 반응하여 CaCO<sub>3</sub>가 생성된 것으로 알려져 있다. Ca(OH)<sub>2</sub>의 특성 피크도 확인되는데, 이는 촉매 성형 중에 사용된 증류수가 CaO와 반응하여 Ca(OH)<sub>2</sub>가 생성된 것으로 예상된다.

Figure 5에 돌로마이트 비드 촉매의 CO<sub>2</sub>-TPD의 결과를 나타냈는데, 300~450 °C 사이에서 피크가 발생하여, 염기점(basic site)을 보유하고 있는 것을 확인하였다. CO<sub>2</sub>-TPD 피크의 최대 온도는 약 380 °C이다. 한편, 돌로마이트 비드 촉매를 제조하기 위한 원료로 사용한 돌로마이트 powder의 CO<sub>2</sub>-TPD 결과를 보면, CO<sub>2</sub>-TPD의 최대 피크 온도가 약 450 °C이다. 즉, 촉매 성형 과정을 거치면서 염기점의 세기가 약간 감소하였음을 확인할 수 있다. 촉매 성형을 위해서 바인더로 첨가한 pseudoboehmite가 소성과정에서 산점을 보유한 알루미늄 형태 로 전환되기 때문에, 비드 촉매의 염기점의 세기가 약해진 것으로 해석된다.

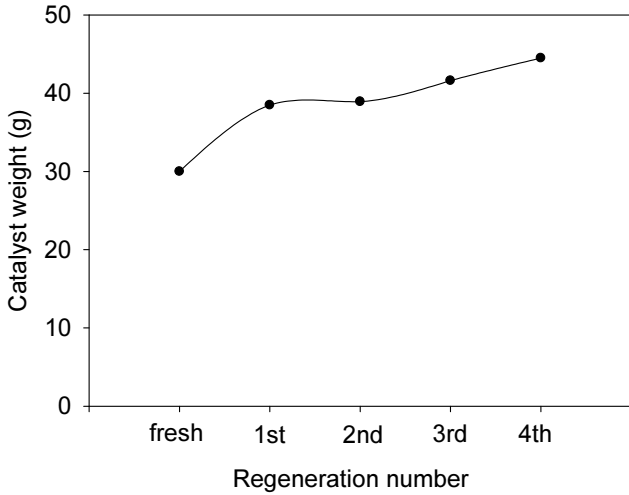


Figure 6. Effect of regeneration on weight of Amberlyst-15 catalysts.

3.3. Amberlyst-15 촉매를 이용한 에스테르화 반응 실험 결과

2.4절에 기술한 방법으로 Amberlyst-15 촉매를 사용하여 자트로파 오일의 '에스테르화 반응 → 재생 → 재사용' 과정을 반복하여 수행하면서, Amberlyst-15 촉매의 변화를 관찰하였다.

신규 촉매 30.0 g을 사용하여 자트로파 오일의 에스테르화 반응을 수행 한 후, 회수하여 재생한 촉매의 무게는 38.5 g으로 나타나서 반응 후에 생성물 또는 불순물이 약 28% 정도 침적 된 것으로 나타났다. 재생 및 재사용 횟수가 증가함에 따라 재생된 촉매의 무게는 약간씩 증가하다가, 4회 반복하여 재생된 촉매의 무게는 44.5 g으로 나타나서 신규 촉매에 비해서 약 48% 증가하였음을 알 수 있다(Figure 6). Figure 7에 신규 촉매와 재생된 촉매의 외관을 나타냈다. 2회 재생된 촉매의 경우 신규 촉매에 비해서 색이 고르지 못하고 불순물이 관찰되었다. 4회 재생된 촉매의 경우는 신규 촉매에 비해서 색이 매우 진하게 변색하여 촉매의 변화를 뚜렷하게 확인할 수 있다. Figure 8에 신규 촉매와 4회 반복 재생된 촉매의 SEM 이미지를 비교하였다. 신규 촉매의 경우 직경이 약 700 μm인 구형의 촉매 입자가 균일하게 분포한 것이 관찰된다. 그러나, 4회 반복 재생된 촉매의 경우는 촉매가 부서져서 구형을 유지하지 못하고 있는 입자가 다수 관찰되며, 촉매의 표면에 불순물이 침적하여 신규 촉매에 비해 거칠어진 것을 확인할 수 있다.

Figure 9에 자트로파 오일의 에스테르화 반응에서 촉매의 재생 횟수가 반응 생성물의 산가에 미치는 영향을 나타냈다. 네팔산 자트로파 오일(산가 11.3 mgKOH g<sup>-1</sup>)을 신규 Amberlyst-15



Figure 7. Images of fresh and regenerated Amberlyst-15 catalysts.

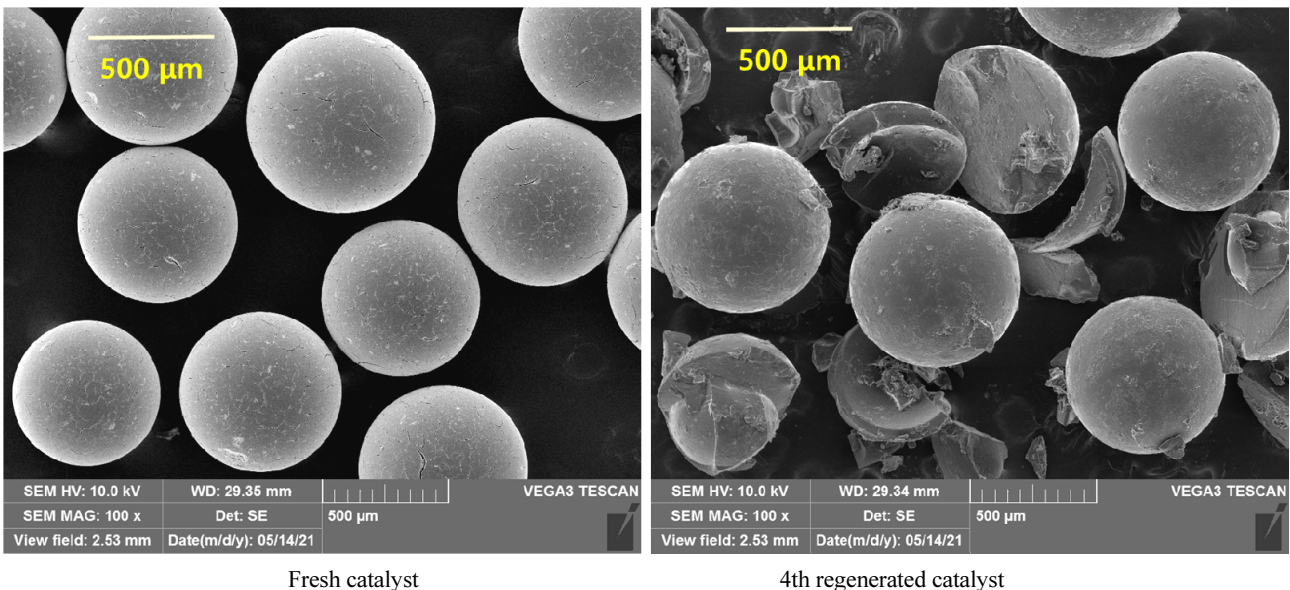


Figure 8. SEM Images of fresh and 4th regenerated Amberlyst-15 catalysts.

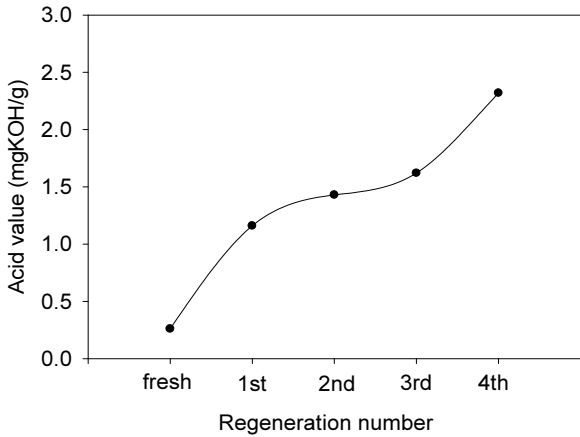


Figure 9. Effect of regeneration on acid value of esterification product over Amberlyst-15 catalysts.

촉매를 사용하여 에스테르화 반응을 수행한 결과, 반응 생성물의 산가는 0.26 mgKOH g<sup>-1</sup>까지 낮출 수 있었다. 재생된 Amberlyst-15 촉매를 사용한 에스테르화 반응에서 촉매의 재생 횟수가 증가할수록 반응 생성물의 산가는 증가하였으며, 4회 반복 재생된 촉매를 사용한 반응에서는 반응 생성물의 산가가 2.32 mgKOH g<sup>-1</sup>에 도달하였다. 즉, 촉매 재생을 거듭할수록 Amberlyst-15 촉매가 비활성화되어 에스테르화 반응 성능이 저하됨을 알 수 있다. 비활성화의 원인은 앞에서 살펴본 바와 같이, 촉매가 부서짐과 동시에 불순물이 침적되기 때문인 것으로 판단된다. 바이오오일의 FFA 함량이 2.5 wt%를 초과하면 지방산과 염기성 촉매의 상호 작용에 의해 비누가 쉽게 생성되기 때문에 염기 촉매를 적용하기가 매우 어려운 것으로 잘 알려져 있다[16]. 즉, FFA 함량이 낮을수록 2단계 반응인 전이에스테르화 반응이 용이하며, 가능한 한 1단계 반응에서 FFA 함량을 낮추는 것이 유리하다. 본 연구에서 4회 반복 재생한 촉매를 사용한 결과, 산가가 2.32 mgKOH g<sup>-1</sup>, 즉 FFA 함량 1.65 wt% 까지 도달하여 Amberlyst-15 촉매를 5회까지 반복하여 사용할 수 있음을 알 수 있다. 그러나, 더 이상 재생한 촉매의 경우는 비활성화가 너무 심하여 에스테르화 반응을 거의 촉진시키지 못하였다.

### 3.4. 전이에스테르화 반응 실험 결과

에스테르화 반응을 통해 자트로파 오일의 초기 산가를 11.3 mgKOH g<sup>-1</sup>에서 0.3 mgKOH g<sup>-1</sup> 이하로 낮추어 FFA 함량이 현저히 낮아진 전처리 오일을 전이에스테르화 반응의 원료로 사용하였다. 전처리된 자트로파 오일의 전이에스테르화 반응은 돌로마이트 비드 촉매가 장착된 spinning catalyst basket 반응기에서 수행되었다. 반응 조건은 메탄올/오일 몰비 10, 촉매 사용량 90 g, 오일 기준 촉매 10 wt%, 반응 온도 65 °C, 교반 속도 200 rpm이다. Figure 10은 반응 시작 후 매 시간 샘플을 채취하여 FAME 함량을 분석한 결과를 나타냈다. 반응 시간이 경과함에 따라 생성물 중의 FAME 함량이 증가하였으며 반응 시작 후 2 h 후에 평형에 도달하였다. 이 때의 FAME 수율은 89.1 wt%이다. 식용유인 soybean oil (산가 0.16 mgKOH/g)을

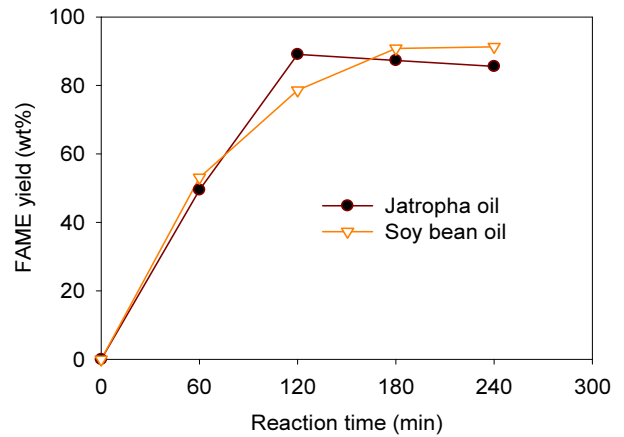


Figure 10. Yield of FAME in transesterification over dolomite bead catalysts (reaction condition : methanol/oil mole ratio = 10, reaction temperature = 65 °C, stirring speed = 200 rpm).

원료로 사용한 전이에스테르화 반응 실험 결과와 비교하면 평형에 도달하는 시간과 FAME 수율이 거의 유사함을 알 수 있다. 결과적으로, 네팔산 자트로파오일을 원료로 사용하여 에스테르화 반응과 전이에스테르화 반응을 거쳐서 바이오디젤을 제조하였으며, 각각의 반응에 비드형 고체 촉매를 적용할 수 있었다. 특히 전이에스테르화 반응의 경우, 자체적으로 대량 제조한 돌로마이트 비드 촉매를 3 L 크기의 spinning catalyst basket 반응기에서의 바이오 디젤 제조에 성공적으로 적용하였다.

## 4. 결론

네팔산 자트로파 씨앗 120 kg을 이용하여 30 L (27 kg)의 자트로파 오일을 얻었으며 씨앗으로부터의 오일 수득율은 약 25.0 wt% 이다. 자트로파 오일의 산가와 FFA 함량은 5.65%로 측정되었다. 비드 형태의 Amberlyst-15 촉매를 사용하여 자트로파 오일의 에스테르화 반응을 수행한 결과, 신규 Amberlyst-15 촉매를 사용한 경우 반응 생성물의 산가는 0.26 mgKOH g<sup>-1</sup>까지 낮출 수 있었다. Amberlyst-15 촉매의 재생을 거듭할수록 Amberlyst-15 촉매가 비활성화되어 에스테르화 반응 성능이 저하됨을 알 수 있다. 비활성화의 원인은 촉매가 부서짐과 동시에 불순물이 침적되기 때문인 것으로 판단된다. 자트로파 오일의 에스테르화 반응에 Amberlyst-15 촉매를 5회까지 반복하여 재사용할 수 있음을 알 수 있다. 돌로마이트 비드 촉매가 90 g 장착된 spinning catalyst basket 반응기에서 전처리된 자트로파 오일의 전이에스테르화 반응을 통해서 반응 시작 후 2 h 후에 바이오디젤 89.1 wt%에 도달하였으며, 이는 동일한 조건에서 soybean oil의 전이에스테르화 반응 실험 결과와 거의 유사하였다.

## 감사

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

## References

- Estevez, R., Aguado-Deblas, L. Bautista, F. M., Luna, D., Luna, C., Calero, J., Posadillo, A., and Romero, A. A., "Biodiesel at the Crossroads: A Critical Review," *Catalysts*, **9**(12), 1033-1070 (2019).
- Balat, M., and Balat, H., "A Critical Review of Bio-diesel as a Vehicular Fuel," *Energy Convers. Manage.*, **49**(10), 2727-2741 (2008).
- Thangaraj, B., Solomon, P. R., Muniyandi, B., Ranganathan, S., and Lin, L., "Catalysis in biodiesel production—a review," *Clean Energy*, **3**(1), 2-23 (2019).
- ANR, R., Saleh, A. A., Islam, M. S., Hamdan, S., and Maleque, M. A., "Biodiesel Production from Crude Jatropha Oil using a Highly Active Heterogeneous Nanocatalyst by Optimizing Transesterification Reaction Parameters," *Energy & Fuels*, **30**(1), 334-343 (2016).
- Aigba, P. I., Anyadiegwu, F. C., and Ogoke, J. C., "Characterization of Jatropha Oil and its Biodiesel," *Adv. Environ. Stud.*, **5**(1), 376-381 (2021).
- Nizah, M. R., Taufiq-Yap, Y. H., Rashid, U., Teo, S. H., Nur, Z. S., and Islam, A., "Production of Biodiesel from Non-Edible Jatropha Curcas Oil Via Transesterification Using Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst," *Energy Convers. Manag.*, **88**, 1257-1262 (2014).
- 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).
- Lam, M. K., Lee, K. T., and Mohamed, A. R., "Homogeneous, Heterogeneous and Enzymatic Catalysis for Transesterification of High Free Fatty Acid Oil (waste cooking oil) to Biodiesel: A Review," *Biotechnol. Adv.*, **28**(4), 500-518 (2010).
- 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).
- 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).
- Colombo, K., Ender, L., and Barros, A. A. C., "The Study of Biodiesel Production Using CaO as a Heterogeneous Catalytic Reaction," *Egypt. J. Pet.*, **26**(2), 341-349 (2017).
- Chai, M., Tu, Q., Lu, M., and Yang, Y. J., "Esterification Pretreatment of Free Fatty Acid in Biodiesel Production, from Laboratory to Industry," *Fuel Process. Technol.*, **125**, 106-113 (2014).
- Faruque, M. O., Razzak, S. A., and Hossain, M. M., "Application of Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production from Microalgal Oil—A Review," *Catalysts*, **10**(9), 1025-1049 (2020).
- Rizwanul Fattah, I. M., Ong, H. C., Mahlia, T. M. I., Mofijur, M., Silitonga, A. S., Rahman, S. M. A., and Ahmad, A., "State of the Art of Catalysts for Biodiesel Production," *Front. Energy Res.*, **8**(101), 1-17 (2020).
- 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).
- Jasen, P., and Marchetti, J. M., "Kinetic Study of the Esterification of Free Fatty Acid and Ethanol in the Presence of Triglycerides Using Solid Resins as Catalyst", *Int. J. Low-Carbon Technol.*, **7**(4), 325-330(2012).