

MoO₃-SnO₂-CeO₂ 촉매에 의한 대두유로부터 바이오디젤의 합성

정원영 · 이만식* · 홍성수†

부경대학교 화학공학과
608-739 부산시 남구 용당동 산100

*한국생산기술연구원
681-802 울산시 중구 다운동 421
(2012년 2월 16일 접수, 2012년 5월 16일 채택)

Synthesis of Biodiesel from Soybean Oil over MoO₃-SnO₂-CeO₂ Catalysts

Won Young Jung, Man Sig Lee* and Seong-Soo Hong†

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, San 100 Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea

*Korea Institute of Industrial Technology (KITECH), 421 Daun-dong, Jung-gu, Ulsan 681-802, Korea

(Received 16 February 2012; accepted 16 May 2012)

요 약

MoO₃, SnO₂ 및 CeO₂ 혼합촉매를 사용하여 대두유의 전이에스테르화 반응에 의해 바이오디젤을 제조하였다. 제조된 촉매는 XRD 및 NH₃-TPD 등으로 특성을 분석하였다. 세 가지 금속 산화물 중 MoO₃가 가장 높은 활성을 보여주었으며, 반응에 사용된 촉매의 양이 7%일 때 바이오디젤로의 전환율이 가장 높았다. 또한, 반응물에 첨가된 물은 바이오디젤로의 전환율이 감소되었다. MoO₃와 SnO₂가 혼합된 촉매에서는 SnO₂와 MoO₃의 혼합비율이 5:5일 때 가장 높은 활성을 나타내었으며, CeO₂가 첨가된 촉매의 경우 첨가된 CeO₂의 첨가량이 20% 일 때 가장 높은 활성을 나타내었다. 또한 이들의 활성은 촉매들의 산점의 양과 상관관계를 보여주었다. 폐대두유를 이용한 반응에서는 약 30% 이상 바이오디젤로의 전환율이 감소하였다.

Abstract – The production of biodiesel by transesterification of soybean oil was performed on MoO₃, SnO₂ and CeO₂ mixed oxides. The catalysts were characterized using XRD and NH₃-TPD. MoO₃ showed the highest activity among the three metal oxides. When 7 wt% of catalysts was introduced into the reactants, the highest activity was obtained and the water added to reactant decreased the catalytic activity. MoO₃ and SnO₂ mixed with 50:50 showed the highest activity and CeO₂ added with 20% on the MoO₃-SnO₂ mixed oxide also showed the highest activity. The catalytic activity showed to have a good relationship with the amount of acid site of catalysts. When the waste soybean oil was used as a reactant, the conversion was decreased about 30%.

Key words: Biodiesel, Solid Acid Catalyst, Soybean Oil, MoO₃, MoO₃-SnO₂, MoO₃-SnO₂-CeO₂ Catalyst

1. 서 론

바이오디젤은 경유와 특성이 유사하여 경유용 자동차의 엔진을 변경하지 않고 경유와 혼합하여 사용할 수 있는 장점 때문에 경유를 대체할 수 있는 에너지원으로서 많은 연구가 진행되고 있다. 이와 같은 바이오디젤의 합성법으로는 열분해, 희석, 전이 에스테르화 반응들이 있다. 이들 방법 중 가장 많이 사용되고 있는 전이 에스테르화는 alcoholysis라고도 불리며 가수분해와 유사한 과정을 통해 에스테르에 붙어 있는 알콜을 다른 알콜로 치환하는 공정을 말한다. 이 전이 에스테르 반응에는 염기 촉매나 산 촉매를 필요로 한다[1,2].

현재 바이오디젤 전환 공정에 가장 많이 사용되고 있는 균일상 염기 촉매로는 KOH나 NaOH 등의 강염기 촉매를 많이 이용하고 있다. 그러나 이와 같은 강염기 촉매들의 경우 제조 후 산을 이용한 중화 공정이 필요로 하며, 비누화 반응 등의 부반응이 일어나므로 부반응 생성물의 제거에 따른 공정을 필요로 한다. 이외에도 제조된 바이오디젤의 경우에도 액체 내의 염기 현상 등이 일어나 자동차 연료 분사구 등을 막는 등의 실제로 사용하는데 문제가 있는 것으로 알려져 있다[3]. 따라서 위의 문제점을 해결하기 위한 액체 산 및 고체 산 촉매에 대한 연구가 진행되고 있다[4,5]. 일반적으로 산 촉매를 이용한 공정은 비누화 반응이 일어나지 않는다는 장점이 가지고 있으나 몇 가지 문제를 가지고 있다. 액체 산 촉매를 이용한 공정의 경우 균일상 염기 촉매를 이용한 공정과 마찬가지로 액체 산 공정 역시 중화 공정이 필요로 한다는 점과 기존의 공정에 비

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sshong@pknu.ac.kr

*이 논문은 전남대학교 서곤 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

해 고온, 고압의 반응 조건 및 긴 반응 시간이 필요로 한 단점이 있다[6]. 이와 같은 문제점을 해결하기 위해 사용하는 고체 산 촉매를 사용하는 반응은 200 °C 이상의 고온 고압 반응기를 이용해 오랜 시간 반응을 진행시켜야 바이오디젤로 전환이 되는 것으로 알려져 있다.

따라서 고체산 촉매의 반응성을 증대시키기 위해 촉매의 표면 산점을 증대시키기 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 대표적인 산점 증가 방법에는 슬폰산기를 촉매 표면에 담지시켜 산점 증대에 이용하는 방법이 있다[7]. 그러나 이렇게 슬폰산기를 담지시킨 경우 바이오디젤 전환 반응에 촉매를 사용하는 동안 슬폰산기의 탈착될 수 있다. 이로 인해 반응성의 감소가 일어나거나 제조된 바이오디젤 내에 슬폰산기가 존재하여 바이오디젤이 지닌 친환경적인 강점을 잃게된다. 이러한 문제를 해결하기 위해 금속산화물 복합체를 이용한 산점 증대에 대한 연구가 진행되고 있다. 일반적으로 단일 산화물의 경우 산점이 약한 것으로 알려져 있다. 약한 산점을 증대 시키기 위해 다른 금속산화물을 첨가하여 산점 증대에 이용하고 있다. 기존의 연구에서 산점 증대에 효과적인 MoO_3 , SnO_2 , CeO_2 혼합물을 이용한 경우 산점 증대 효과가 큰 것으로 알려져 있다[8-10].

따라서 본 연구에서는 MoO_3 , SnO_2 및 CeO_2 의 금속산화물 촉매를 제조하고, 이들의 물리적 특성을 조사하였다. 또한 이들 금속산화물을 단일상 또는 혼합물에서 대두유의 전이에스테르화 반응에서의 활성을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조

본 실험에서는 금속산화물인 MoO_3 , SnO_2 및 CeO_2 (Sigma Aldrich)를 구입한 그대로 식용유의 전이 에스테르화 반응에 사용하였다. 한편 MoO_3 와 SnO_2 의 혼합물의 경우 혼합비(MoO_3 의 비율 100%, 75%, 60%, 50%, 40%, 25% 및 0%)에 따라 물리적으로 혼합하여 촉매를 제조하였다. 또한 소성온도에 따른 촉매의 반응성을 살펴보기 위해 MoO_3 와 SnO_2 를 같은 비율로 혼합한 촉매를 500, 600, 700 °C에서 3시간 소성시켜 촉매를 제조하였고, 또 다른 방법으로 미리 500, 600, 700 °C에서 소성시킨 뒤 MoO_3 와 SnO_2 를 같은 비율로 섞어 혼합촉매를 제조하였다. MoO_3 와 SnO_2 혼합촉매에 CeO_2 의 첨가 영향을 알아보기 위해 같은 비율로 혼합된 MoO_3 와 SnO_2 촉매에 CeO_2 의 혼합비를 10~50%로 바꾸어 촉매를 제조하였다.

2-2. 촉매 특성분석

제조된 촉매의 결정성의 변화를 살펴보기 위해 X선 회절기(XRD, Philips X'pert diffractometer, $\text{Cu-K}\alpha$)를 이용하였다. Mass spectrometer (HPR20 Gas Analysis System with a QIC inlet by HIDEN Analytical)를 이용하여 암모니아 승온탈착 실험(ammonia TPD)을 행하여 제조된 촉매의 산점 측정하였다. 먼저 순수한 He(순도 99.999%)를 10 mL/min의 속도로 불어 넣어주면서 200 °C까지 약 3 °C/min의 속도로 승온시킨 뒤 1시간 동안 유지시킨 후 80 °C까지 냉각시켰다. 이후 순수한 암모니아 가스로 다시 1시간 흘려 보내 촉매에 흡착을 시켰다. 흡착이 끝난 뒤 He를 흘려주는 가운데 100 °C에서 1시간 동안 물리흡착된 암모니아를 제거하였다. 이후 30 °C까지 냉각시킨 뒤 700 °C까지 10 °C/min의 속도로 승온시켜가며 산점 측정을 진행시켰

다. 또한 반응시간에 따른 촉매 표면의 변화를 살펴보기 위해 FT-IR (Jasco FT/IR5300)를 사용하였다.

2-3. 반응활성 조사

반응물은 시중에 시판되고 있는 대두유와 메탄올을 그대로 사용하였다. 대두유의 전이 에스테르화 반응은 열전대가 설치된 교반식 Autoclave를 이용하여 진행시켰다. 또한 반응온도는 PID 온도조절기에 의해 100, 125 °C로 조절하였다. 반응물은 대두유와 메탄올의 물비를 1:18로 고정하여 전이에스테르화 반응을 진행시켰으며 촉매의 양은 3~10%로 변화시켜가며 실험을 진행시켰다. 또한 반응물 내 첨가된 물의 영향을 알아보기 위해 반응물에 물을 0.5~6% 비율로 첨가하였다.

합성된 바이오디젤은 표준물질로 Methyl heptadecanoate를 사용하였으며 Innowax 칼럼($0.15 \mu\text{m} \times 0.32\text{mm} \times 30 \text{m}$)이 장착된 기체크로마토그래프(HP-5890 plus II)를 이용하여 분석하였다. 이 때 분석 조건은 140 °C에서 5 °C/min으로 245 °C까지 올린 다음 10분간 유지하면서 분석하였고, 분석 결과는 EU의 바이오디젤표준규격(EN 14214)을 기준으로 하여 계산하였다.

또한, 바이오디젤의 에스테르 함량은 다음과 같은 식을 이용하여 계산하였다.

$$\text{에스테르 함량(\%)} = \frac{[\sum A] - EI}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100\%$$

ΣA : C14:0~C24:1 까지의 총 면적

A_{EI} : Methyl heptadecanoate (ISTD)의 면적

C_{EI} : Methyl heptadecanoate (ISTD)의 농도(mg/mL)

V_{EI} : 사용한 Methyl heptadecanoate (ISTD)의 부피(mL)

3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매의 물리화학적 특성

실험에 사용한 혼합 금속산화물 촉매의 결정성을 알아보기 위해 XRD 측정을 행하여 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 먼저 Fig. 1(a)에서는 MoO_3 와 SnO_2 의 혼합비에 따른 XRD 결과를 나타내었다. 순수한 MoO_3 의 경우 22.5, 27.5, 39 및 53°에서 강한 회절선을 보여주고 있으며, SnO_2 의 경우에는 26.8, 34, 38 및 52°에서 특성피크를 나타내었다. 그림에서 보여주듯이 혼합물에서 MoO_3 양이 증가함에 따라 MoO_3 특성피크가 강하게 나타났다.

또한, Fig. 1(b)에서는 MoO_3 와 SnO_2 의 혼합산화물에 CeO_2 를 첨가한 촉매의 XRD 결과를 나타내었다. CeO_2 의 특성 피크는 28.8, 33.2, 47.8 및 56.5°에서 나타났다. 그림에서 나타나듯이 MoO_3 - SnO_2 촉매에 20% CeO_2 가 첨가된 촉매를 기점으로 주요 피크의 변화가 일어났다. 첨가된 CeO_2 의 양이 20%까지는 MoO_3 - SnO_2 혼합물의 특성 피크가 주로 나타났으며, 그 이상 혼합된 경우에는 위의 특성피크는 감소하고 CeO_2 의 특성 피크가 나타났다. 이 결과들은 물리적으로 혼합된 세 가지의 금속산화물들이 매우 고르게 혼합되었다는 것을 의미한다.

그리고 여기서 나타내지 않았지만 MoO_3 와 SnO_2 혼합물을 제조하는 방법에서 혼합 후 소성온도를 변화시켜 소성한 경우와 미리 소성하여 혼합한 경우에 XRD 결과는 큰 차이가 나타나지 않았다.

일반적으로 촉매의 산의 성질은 바이오디젤 합성 반응에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 따라서 제조한 촉매들의 산의 세기 및

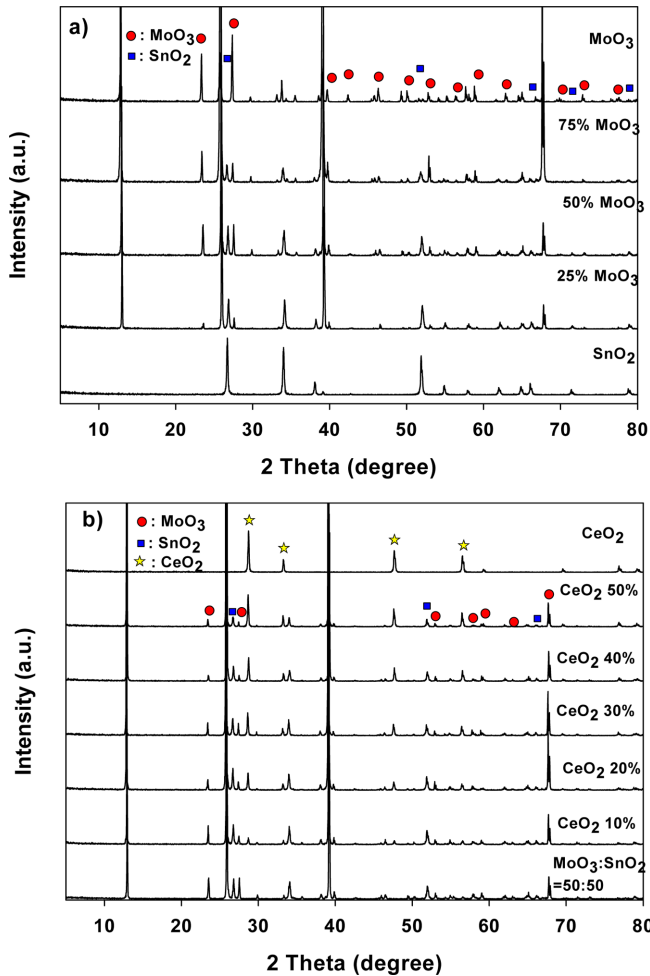


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of MnO₂-SnO₂ oxides(a) and MnO₂-SnO₂-CeO₂ oxides (b).

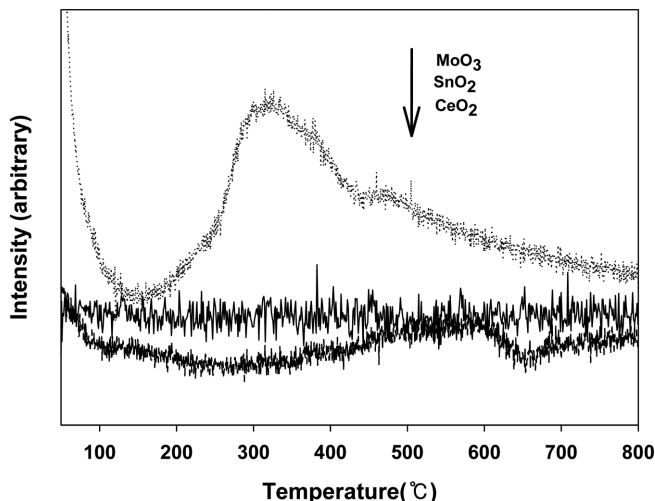


Fig. 2. Ammonia-TPD profiles of single metal oxides.

산점의 양을 구하기 위해 암모니아 승온탈착 실험(TPD)을 행하여 그 결과를 Fig. 2와 3에 나타내었다.

Fig. 2에 순수한 금속산화물에 대한 암모니아 TPD 결과를 나타내었다. 순수한 금속산화물 중 MoO₃만 320 °C 부근에 탈착 피크가 나

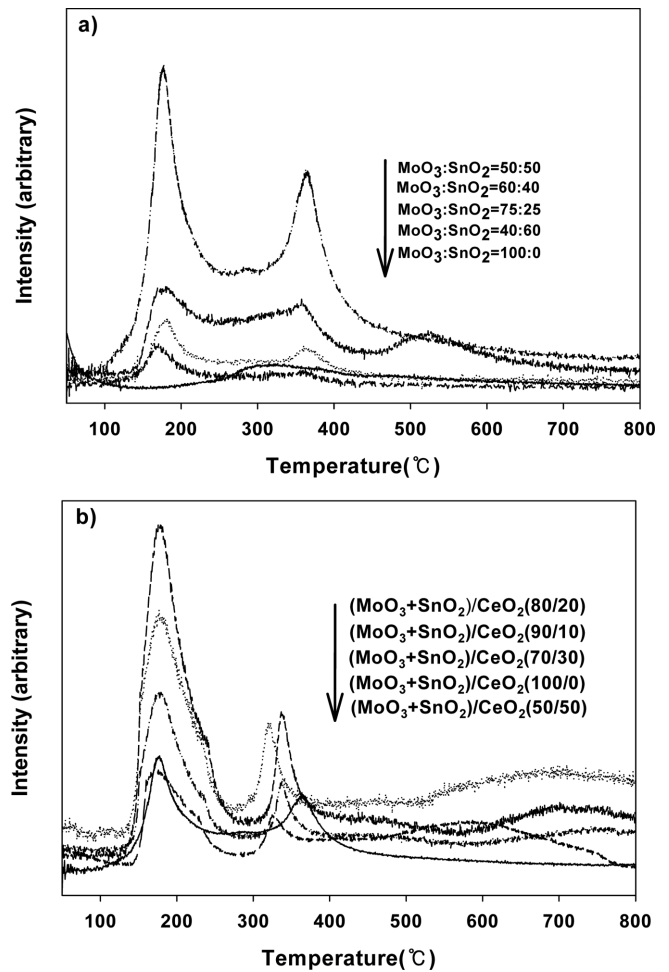


Fig. 3. Ammonia-TPD profiles of MnO₂-SnO₂ oxides (a) and MnO₂-SnO₂-CeO₂ oxides (b).

타났으며, SnO₂ 및 CeO₂의 경우에는 암모니아 탈착 피크가 나타나지 않았다. 따라서 순수한 금속산화물 중 MoO₃만 산점을 갖는 것으로 나타났다.

한편 혼합물에 대한 암모니아 TPD 결과는 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)에서 나타나듯이 순수한 금속산화물과 달리 MoO₃와 SnO₂ 혼합물의 경우 170 °C 및 380 °C에서 두 개의 암모니아 탈착 피크가 뚜렷하게 나타났으며, 또한 MoO₃와 SnO₂의 혼합비에 따라 탈착 피크가 변화하였다. 즉, 혼합된 촉매에서 SnO₂ 첨가량이 증가할수록 탈착 피크의 크기가 증가하였으며, MoO₃와 SnO₂를 50:50으로 혼합한 경우에 최대 탈착 피크를 나타내었다. 이 결과로부터 MoO₃에 SnO₂의 첨가는 산의 성질을 변화시키는 것을 알 수 있으며, 산의 세기 및 산점의 수를 증가시키는 것으로 나타났다. 또한 SnO₂의 첨가는 170 °C 탈착 피크에서 보듯이 약산 산의 세기를 가진 site를 새로 만들고 MoO₃가 가진 산점을 보다 강한 산점으로 이동시키는 것을 알 수 있다. 그리고 첨가되는 SnO₂의 양이 증가할수록 산점의 수가 점점 증가하였으며 50%가 첨가된 경우 최대 산점을 보이다가 50% 이상일 경우 오히려 산점이 감소하는 것으로 나타났다.

한편, CeO₂가 금속산화물에 첨가되면 산점의 양이 기존 물질보다 더 증가하는 것으로 알려져 있으며 MoO₃와 SnO₂의 혼합물에 첨가된 CeO₂ 비율에 따른 암모니아 TPD 결과를 Fig. 3(b)에 나타내었다.

MoO₃와 SnO₂만 혼합된 촉매에 비해 CeO₂가 첨가됨에 따라 산의 성질이 변화하는 것을 볼 수 있다. 첨가되는 CeO₂의 양이 20%까지는 탈착피크가 커짐으로써 산점의 양이 증가하다가 그 이상 혼합된 경우 오히려 전체 산점이 감소되어 암모니아 탈착 피크의 크기가 줄어든다. 이 결과는 CeO₂가 금속산화물에 첨가되면 산점의 양이 증가하는 것을 보여주고 있으며, 20% 비율로 첨가된 경우 최대 산점을 가지는 것을 보여주고 있다. 이와 같은 산의 세기와 산점의 양은 대두유의 전이 에스터화 반응에 중요한 역할을 하는 것을 반응성 결과에서 볼 수 있다.

2. 반응성 조사

Table 1에 여러 가지 촉매에서 대두유로부터 바이오디젤 전환반응에서의 반응활성에 대해 나타내었다. 각각의 촉매(MoO₃, SnO₂, CeO₂)를 7%씩 반응기에 넣고 2시간 동안 반응을 진행시킨 결과 세 금속 산화물 중 MoO₃의 활성이 가장 우수하였다. 이것은 암모니아 TPD에서 얻어진 산점 측정 결과에 따른 것으로 나타났으며, 촉매의 표면 산점이 바이오디젤 합성반응에 중요한 영향을 미치는 것으로 생각된다. 또한 활성이 가장 높은 MoO₃를 사용하여 반응물 중 촉매량을 변화시키면서 4시간 동안 반응시킨 결과, 투입되는 촉매량을 5 wt% 이상으로 늘리자 97% 이상 높은 전환율을 보여주었다. 따라서 투입되는 촉매량에 따른 변화를 좀 더 자세히 살펴보기 위해 2시간 동안 반응시킨 결과, 촉매가 7 wt% 들어가면 가장 높은 전환율을 나타내었으며, 10 wt%에서는 오히려 활성이 떨어졌다.

Table 1. Activity of metal oxides as heterogeneous catalysts for biodiesel production

Catalyst	Catalyst weight (%)	Reaction temperature (°C)	Conversion (%)	
			2 hr	4 hr
MoO ₃	3	125	47.4	78.4
	5	125	65.5	97.8
	7	125	78.7	97.8
	10	125	71.5	—
SnO ₂	7	125	1.6	
CeO ₂	7	125	0.75	

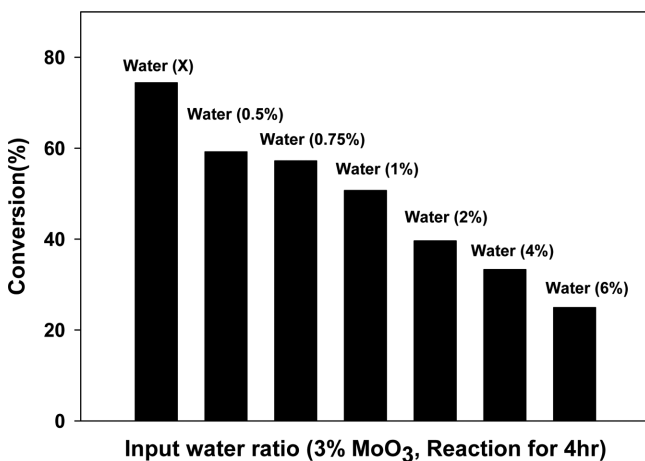


Fig. 4. Conversion to biodiesel with different water amount of the feed on MoO₃ catalyst (reaction temperature=125 °C, reaction time=4 h, catalysts amount=3 wt%).

Table 2. Activity of MoO₃+SnO₂ materials as heterogeneous catalysts for biodiesel production

Catalyst	Mole ratio	Reaction temperature (°C)	Conversion (%)
			2 hr
MoO ₃ +SnO ₂	100:0	125	78.7
	75:25	125	88.0
	50:50	125	99.9
	60:40	125	94.3
	40:60	125	74.7
	25:75	125	66
	0:100	125	1.6

Fig. 4에서는 반응물에 첨가된 물이 반응활성에 미치는 영향을 나타내었다. 일반적으로 약간의 물이 첨가된 경우 활성 증대가 일어나는 것으로 알려져 있었다[11,12]. 그러나 3 wt% MoO₃에서 첨가된 물의 양이 증가할수록 바이오디젤로의 전환율이 감소하였다. 이것은 산성 촉매인 MoO₃를 이용한 바이오디젤 전환 반응에서는 반응물에 첨가된 물 분자가 MoO₃의 산점에 먼저 흡착되어 반응물이 흡착되는 것을 막기 때문으로 생각된다.

Table 2에 MoO₃와 SnO₂를 혼합한 촉매의 혼합비에 따른 바이오디젤로의 전환율을 나타내었다. 순수한 MoO₃에 비해 SnO₂를 첨가한 경우 바이오디젤의 전환율이 증가하였다. SnO₂의 첨가량이 증가할수록 전환율이 증가하여 50%의 SnO₂가 첨가된 촉매에서 2시간 동안의 반응에서 거의 100% 전환율을 나타내었다. 그러나 SnO₂의 첨가량이 50% 이상으로 증가한 경우 촉매의 반응성이 감소하였다. 이 결과는 Fig. 3(a)에서 나타나듯이 MoO₃와 SnO₂ 혼합 촉매의 산의 성질과 밀접한 관련성을 나타내고 있다. 그림에서 나타나듯이 바이오디젤로의 전환율의 순서와 산점의 양과 상관관계를 보여주고 있음을 볼 수 있다. 따라서 대두유로부터 바이오디젤로의 전이 에스터 반응은 촉매들의 산의 성질이 반응활성 영향을 준다는 것을 의미하고 있으며, 산점의 양이 많을수록 반응활성이 증가하는 것을 알 수 있다.

Fig. 5에 MoO₃와 SnO₂ 혼합 촉매를 제조방법을 달리하여 합성한 촉매들의 바이오디젤로의 전환율을 나타내었다. MoO₃와 SnO₂ 혼합

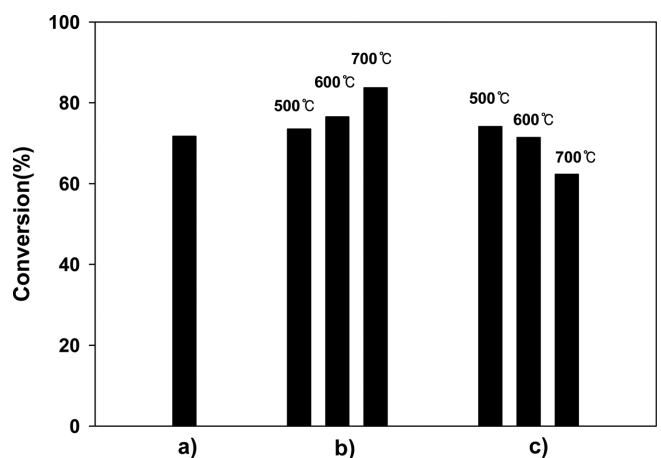


Fig. 5. Conversion to biodiesel with different calcination condition on MoO₃+SnO₂ (50:50) catalyst a) without calcination, b) mixed at first and then calcined at different temperature and c) calcined at first and then mixed (reaction temperature=125 °C, reaction time=1 h).

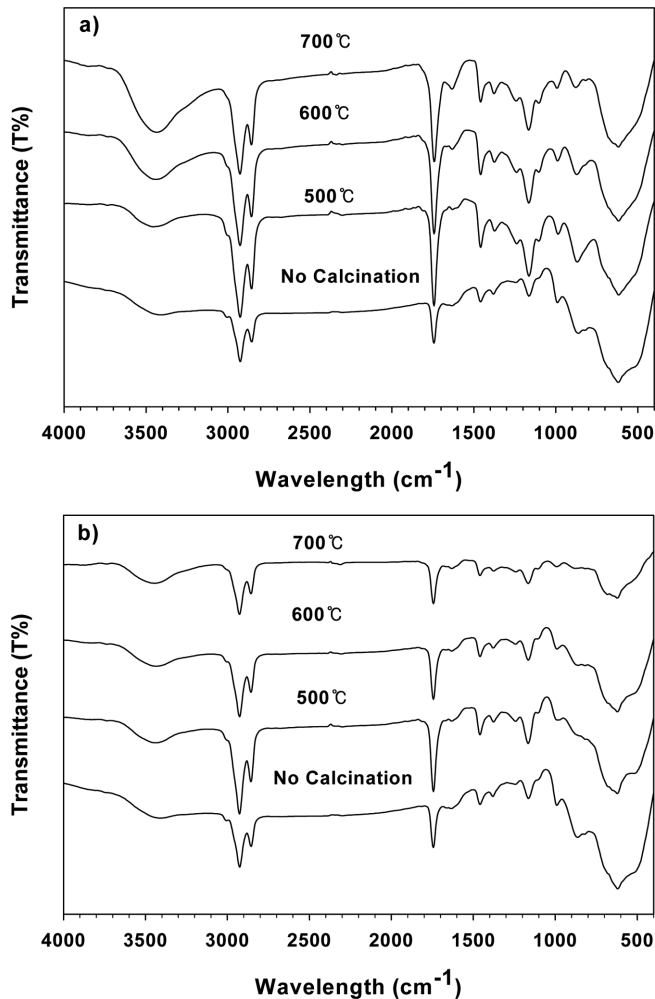


Fig. 6. FT-IR spectra of used MoO₃+SnO₂ (50:50) catalyst after 1 h reaction; a) mixed at first and then calcined at different temperature and b) calcined at first and then mixed (reaction temperature=125 °C).

촉매는 소성을 시키지 않은 경우(a), 먼저 두 산화물을 혼합한 다음 소성시킨 경우(b)와 먼저 소성온도를 달리하여 소성시킨 다음 물리적으로 섞은 촉매(c)들의 반응 한 시간 후 전환율을 나타내고 있다. 그림에서 나타나듯이 소성시키지 않은 경우에 비해 두 산화물을 혼합하여 소성시키면 소성온도가 증가할수록 반응활성이 증가하였다. 그러나 먼저 서로 다른 소성온도에서 소성시킨 다음 혼합한 경우에는 500 °C에서 소성시켜 혼합한 촉매의 경우에만 전환율이 조금 증가하였고, 그 이상의 온도에서 소성시킨 촉매는 오히려 전환율이 감소하였다. 이것은 제조방법에 따라 촉매의 결정성 및 표면 물성이 달라졌기 때문으로 생각된다.

반응물들의 촉매표면에서의 흡착상태를 알아보기 위해 반응전과 반응 한 시간 후의 촉매들의 FT-IR 분석을 행하여 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

그림에서 나타나듯이 여러 개의 흡수피크가 나타나는 것을 볼 수 있다. 3,400 cm⁻¹ 부근에서는 -OH기에 의한 흡수피크가 나타났으며, 2,800~3,000 cm⁻¹ 부근에서는 C-H기에 의한 흡수피크가 나타났다. 또한 1,700 cm⁻¹ 부근에서는 C=O의 특성피크가 나타났으며, 600 cm⁻¹ 부근의 큰 피크는 방향족 화합물 등 유기화합물 특성피크로 알려져

Table 3. Activity of MoO₃+SnO₂+CeO₂ materials as heterogeneous catalysts for biodiesel production

Catalyst	Mole ratio	Reaction temperature (°C)	Conversion (%)
			2 hr
MoO ₃ +SnO ₂ +CeO ₂	50:50:0	100	36.2
	45:45:10	100	40.2
	40:40:20	100	42.8
	35:35:30	100	39.9
	30:30:40	100	37.4
	25:25:50	100	35.7

있다. 이 결과는 Garg 등이 행한 크롬에 흡착된 식물성오일의 분석 결과와 비슷한 경향을 보여주었다[13].

또한 Fig. 6(a)에서는 나타나듯이 혼합 후 소성한 촉매의 표면에 소성시키지 않은 촉매보다 더 많은 유기화합물이 흡착된 것을 볼 수 있으며, 소성온도가 증가할수록 피크의 세기가 커지는 것으로 나타났다. 그러나 Fig. 6(b)에서 나타나듯이 소성 후 혼합한 촉매의 경우 소성온도가 증가할수록 촉매 표면에 흡착되는 유기화합물의 양이 줄어드는 것을 볼 수 있다. 이 결과들은 촉매들의 반응활성과 상관관계를 보여주고 있으며, 많은 양의 반응물들이 촉매 표면에 흡착될수록 촉매의 반응활성이 증가하는 것을 보여주고 있다.

Table 3에 MoO₃와 SnO₂ 촉매에 CeO₂를 첨가시킨 촉매의 바이오디젤로의 전환율을 나타내었다. 여기서 나타나지 않았지만 MoO₃와 SnO₂ 촉매에 CeO₂를 10% 만 첨가한 경우에도 활성이 크게 증가하여 125 °C에서 반응이 1시간 만에 완결되었다. 따라서 MoO₃와 SnO₂ 촉매에 대한 CeO₂의 첨가효과를 확인할 수 없어서 반응온도를 100 °C로 낮추어 실험을 진행시켰다. Table 3에서 나타나듯이 첨가한 CeO₂ 양이 20%일 때 전환율이 가장 크게 높았으며 그 이상인 첨가되면 오히려 전환율이 감소하였다. 이 결과 역시 Fig. 3(b)에서 나타난 MoO₃-SnO₂-CeO₂ 혼합 촉매의 산의 성질과 밀접한 관련성을 나타내고 있다. 그림에서 나타나듯이 바이오디젤로의 전환율의 순서와 산점의 양과 상관관계를 보여주고 있음을 볼 수 있다. 즉, 산점의 양이 많을수록 반응활성이 증가하는 것을 알 수 있다.

Fig. 7에 서로 다른 촉매 및 반응조건에서 폐대두유를 사용하여 바

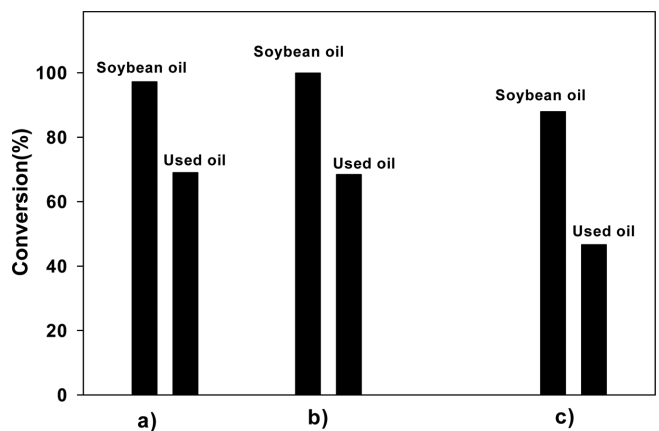


Fig. 7. Conversion to biodiesel from soybean oil and used oil on various catalysts a) MoO₃ catalyst, reaction at 125 °C for 4 h, b) MoO₃+SnO₂ (50:50) catalyst, reaction at 125 °C for 2 h, and c) MoO₃+SnO₂+CeO₂ (40:40:20) catalyst, reaction at 100 °C for 4 h.

이오디젤로의 전환율을 나타내었다. 순수한 MoO_3 촉매 및 MoO_3 - SnO_2 혼합촉매에서 폐대두유를 반응물로 사용한 경우 순수한 대두유에 비해 약 30% 정도 전환율이 감소하였다. 또한 CeO_2 가 첨가된 촉매에서는 더 큰 비율로 전환율이 감소하였다. 이 결과는 폐대두유에 존재하는 불순물들이 촉매 표면의 활성점에 먼저 흡착하여 반응물의 흡착을 방해함으로써 반응성 활성을 감소시키는 것으로 생각된다. 또한, 폐대두유의 산가는 4.0으로 순수한 대두유에 비해 매우 높은 값을 보여주고 있는데, 이것은 폐대두유 내 자유지방산의 양이 증가하기 때문으로 생각되며, 이 결과가 전환율을 감소시키는 것으로 생각된다.

4. 결 론

MoO_3 , SnO_2 및 CeO_2 혼합촉매를 사용하여 대두유로부터 바이오디젤로의 전이 에스터화 반응을 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 세 가지 금속 산화물 중 MoO_3 가 가장 높은 활성을 보여주었으며, 반응에 사용된 촉매의 양이 7%일 때 바이오디젤로의 전환율이 가장 높았다. 또한, 반응물에 첨가된 물은 바이오디젤로의 전환율이 감소시켰다.

(2) MoO_3 와 SnO_2 가 혼합된 촉매에서는 SnO_2 와 MoO_3 의 혼합비율이 5:5일 때 가장 높은 활성을 나타내었으며, CeO_2 가 첨가된 촉매의 경우 첨가된 CeO_2 의 첨가량이 20%일 때 가장 높은 활성을 나타내었다. 또한 이들의 활성은 촉매들의 산점의 양과 상관관계를 보여주었다.

(3) 소성시키지 않은 촉매에 비해 MoO_3 와 SnO_2 를 혼합하여 소성시키면 소성온도가 증가할수록 반응활성이 증가하였다. 그러나 반대로 각각의 산화물을 먼저 소성시킨 다음 혼합한 경우에는 500 °C에서 소성시켜 혼합한 촉매의 경우에만 전환율이 조금 증가하였고, 그 이상의 온도에서 소성시킨 촉매는 오히려 전환율이 감소하였다.

(4) 폐대두유를 이용한 반응에서는 약 30% 이상 바이오디젤로의 전환율이 감소하였다.

참 사

본 연구는 지식경제부와 한국산업기술진흥원의 지역산업기술개발사업(R0000495) 및 2010년 BB21 사업으로 수행된 연구결과입니다.

참고문헌

1. Meher, L. C., Sagar, D. V. and Naik, S. D., "Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification - A Review," *Renew.*

- Sust. Energ. Rev.*, **10**, 248-268(2006).
2. Huber, G. W., Iborra, S. and Corma, A., "Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering," *Chem. Rev.*, **106**, 4044-4098(2006).
3. Ma, F. and Hanna, M. A., "Biodiesel Production: A Review," *Bioresour. Technol.*, **70**, 1-15(1999).
4. Zabeti, M., Ashri, W. M., Daud, W. and Aroua, M. K., "Activity of Solid Catalysts for Biodiesel Production: A Review," *Fuel Process. Technol.*, **90** 770-777(2009).
5. Sreepasanth, P. S., Srivastava, R., Srinivas, D. and Ratnasamy, P., "Hydrophobic, Solid Acid Catalysts for PRODUCTION of Biofuels and Lubricants," *Appl. Catal. A: Gen.*, **314**, 148-159(2006).
6. Niwa, M., Habuta, Y., Okumura, K. and Katada, N., "Solid Acidity of Metal Oxide Monolayer and Its Role in Catalytic Reactions," *Catal. Today*, **87**, 213-218(2003).
7. Arata, K., Matsushashi, H., Hino, M. and Nakamura, H., "Synthesis of Solid Superacids and Their Activities for Reactions of Alkanes," *Catal. Today*, **81**, 17-30(2003).
8. Gaigneaux, E. M., Carrazan, S. R. G. and Delmon, P. R. B., "Role of the Mutual Contamination in the Synergetic Effects Between MoO_3 and SnO_2 ," *Thermochim. Acta*, **388**, 27-40(2002).
9. Valente, N. G., Cadis, L. E., Gorris, O. F., Arrieta, L. A. and Rivarola, J. B., "Synergy in the Sn-Mo-O Catalysts: The Selective Oxidation of Methanol," *Appl. Catal. A: Gen.*, **153**, 119-132(1997).
10. Gonçalves, F. M., Medeiros, P. R. S. and Lucia G., "The Role of Cerium in the Oxidation of Ethanol over SnO_2 -supported Molybdenum Oxides," *Appl. Catal. A: Gen.*, **208**, 265-270(2001).
11. Liu, X., He, H., Wang, Y., Zhu, S. and Piao, X., "Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel Using CaO as a Solid Base Catalyst," *Fuel*, **87**, 216-221(2008).
12. Kouzu, M., Kasuno, T., Tajika, M., Yamanaka, S. and Hidaka, J., "Active Phase of Calcium Oxide Used as Solid Base Catalyst for Transesterification of Soybean Oil with Refluxing Methanol," *Appl. Catal. A: Gen.*, **334**, 357-365(2008).
13. Garg, U. K., Kaur, M. P., Garg, V. K. and Sud, D., "Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution by Agricultural Waste Biomass," *J. Hazard. Mater.*, **140**, 60-68(2007).