

바이오디젤 생산을 위한 $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ 고체염기촉매의 개발

심연주 · 김종훈 · 김의용[†]

서울시립대학교 화학공학과
02504 서울시 동대문구 서울시립대로 163
(2015년 2월 16일 접수, 2015년 4월 13일 수정본 접수, 2015년 4월 17일 채택)

Development of Solid Base Catalyst $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ for the Production of Biodiesel

Yeon Ju Sim, Jong Hoon Kim and Eui Yong Kim[†]

Department of Chemical Engineering, The University of Seoul, 163, Seoulsiripdae-ro, Dongdaemun-gu, Seoul, 02504, Korea
(Received 16 February 2015; Received in revised form 13 April 2015; accepted 17 April 2015)

요 약

바이오디젤 공정에서 비균일상 촉매는 생성물의 회수를 쉽게 하며 촉매를 재사용하는 장점이 있기 때문에 최근 연구가 활발히 진행되고 있다. 본 연구에서는 $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ 촉매를 이용한 바이오디젤 생성 반응에서 촉매의 소성온도가 반응활성에 미치는 영향을 살펴보았다. 소성온도가 600 °C까지 높아짐에 따라 촉매의 활성이 높아졌으며, 그 이상의 온도에서는 촉매의 활성이 급격히 감소하여 소성온도가 촉매의 활성에 매우 중요한 영향을 주는 것을 확인하였다. 고온에서 이와 같은 활성감소는 Al-O-K와 Al-O₂-K인 활성자리의 감소가 원인이었다는 것으로 추정되었다.

Abstract – The applications of heterogeneous catalyst have been relatively active area of research in the biodiesel process. These catalysts have the benefit of easy recovery and reusability of the catalyst. The objective of this study is to find out significant effect of calcination temperature on $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ catalytic activity in the biodiesel formation reaction. As a results, the temperature at which a catalyst was calcined had very important influence on the catalytic activity. The catalytic activity increased up to 600°, but it severely decreased above the temperature. The reduction of catalyst activity at high temperature would be due to the deduction of the active sites of Al-O-K and Al-O₂-K.

Key words: Biodiesel, Solid Catalyst, K_2CO_3

1. 서 론

세계적으로 에너지의 사용량이 증가함에 따라 환경 친화적 대체 연료유에 대한 관심이 높아지고 있다. 세계 에너지 소비량은 2001년에 이미 1971년의 약 2배로 증가하였고, 2030년에는 지금보다 53%가 증가할 것으로 예상된다[1]. 바이오디젤은 동·식물성유 또는 폐유를 촉매의 존재 하에 알코올과 화학반응 시켜 만드는 에스테르화 기름으로 일반 경유와 유사한 물성을 갖는다[2]. 이러한 바이오디젤은 일반 경유에 비해 황의 함유량이 적어 대기오염을 감소시키고 생분해성이 높아 환경 친화적인 대체 연료유이다[3].

바이오디젤은 생산공정의 규모와 기술에 따라 다소 차이는 있지만 생산비용 중 원료비가 차지하는 비중은 약 70% 정도로 높은 편이다. 따라서 바이오디젤의 생산비용을 절감시키기 위해서는 가격

이 저렴한 원료유를 확보하는 것이 중요하며, 이와 더불어 생산공정을 개선하여 공정의 비용을 줄여야 한다.

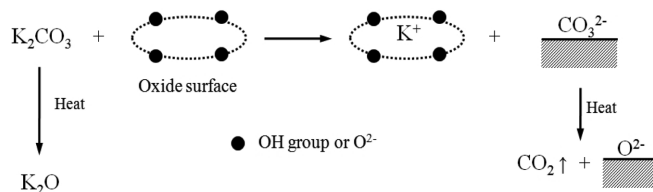
원료비를 낮추기 위해 동식물성 폐유지나 비식용 유지를 활용할 필요가 있다. 하지만 이들은 보통 유리지방산을 고농도 함유하고 있어 균일상 염기촉매를 사용하게 되면 지방산 금속염이 생성되어 반응 전환율이 낮아질 뿐 아니라, 반응 부산물인 글리세롤과의 분리를 어렵게 하여 정제비용이 높아지게 된다. 따라서 유리지방산의 농도가 높은 저가의 폐유지로부터 바이오디젤을 효율적이고 경제적으로 생산을 위해서 기존의 균일상 염기촉매가 아닌 비균일상 고체 염기촉매를 개발하기 위한 연구들이 다수 진행되고 있다[4-6]. 고체 염기촉매를 사용할 경우 액상 촉매에 비해 소량의 촉매를 사용할 수 있을 뿐 아니라 반응이후의 정제공정이 단순화되어 기존의 공정에 비하여 바이오디젤 생산 단가를 낮출 수 있다는 장점이 있다.

최근 고체촉매를 개발하기 위해 알루미늄이 촉매의 지지체로 종종 활용되고 있다[7-12]. 알루미늄에 K, Na, Li, Ca, Ba 등을 담지하여 촉매를 제조한 결과 K이 촉매의 안정성을 높인다는 보고[7]가 있었으며, 이러한 금속이온의 함량이 높을수록 Al-O-metal group이 촉매표면에 많이 생성되어 촉매의 활성점으로 작용하는 것으로

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: eykim@uos.ac.kr

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.


 Fig. 1. Schematic diagram of alumina-supported K_2CO_3 catalyst [14].

알려져 있다[8,9]. 또한 알루미늄에 KNO_3 를 담지시켜 제조한 촉매를 바이오디젤 생산 반응에 적용하여 84%의 전환율을 얻었으며[10], 또한 KOH와 KI를 담지시킨 $\gamma-Al_2O_3$ 촉매를 이용하여 88~96%의 전환율을 얻은 결과도 보고되었다[11]. Boz와 Kara[12]는 KF를 담지하여 최대 98%의 전환율을 얻었다고 보고하고 있다.

이와같이 알루미늄이 촉매의 지지체로 넓게 활용되는 것은 촉매의 제조 후 소성과정에서의 높은 온도에서도 안정된 물성을 가지고 있기 때문이다. 특히 $\gamma-Al_2O_3$ 는 400~900 °C의 넓은 온도 범위에서 안정된 형태를 갖는다. 알루미늄의 표면에는 루이스 산점과 염기점이 존재하는데, 그 표면에 존재하는 산소 원자는 양성자를 끌어당길 수 있는 염기점으로 작용하여 알칼리와 알칼리 토금속족의 금속과 결합한다. 이때 산소와 결합된 금속에 따라 염기세기가 달라지는데 Na, K, Li과 같은 알칼리 금속은 이온화에 기인하여 Fig. 1과 같이 강한 염기촉매의 성향을 갖는 것으로 알려져 있다[13,14]. 또한 알루미늄에 담지된 K_2CO_3 는 바이오디젤의 합성반응에서 강한 염기촉매로 작용하기 때문에 바이오디젤의 촉매개발을 위해 K_2CO_3 담지촉매에 대한 연구들이 활발히 진행되고 있다[15-17]. 따라서 본 논문에서는 알루미늄 지지체에 K_2CO_3 를 담지시킨 고체 염기촉매 $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ 를 제조하여 바이오디젤 생성반응에서의 촉매의 소성온도에 따른 촉매활성의 변화 특성을 살펴보았으며, 이를 통하여 전이에스테르화 반응에서의 전환율에 미치는 영향을 살펴보았다.

2. 실험

2-1. 실험 재료

바이오디젤 생산을 위해 메탄올은 Mallinckrodt Baker Inc. (USA) 제품을 사용하였으며, 정제된 식용유는 CJ에서 생산하는 상용 대두유를 사용하였다. K_2CO_3 는 Sigma-Aldrich (St, Louis, MO, USA) 제품을, $\gamma-Al_2O_3$ (catalyst support, 1/8 inch)는 비표면적이 220 m²/g, 기공의 평균직경이 7 nm인 Alfa Aesar 제품을 촉매로 사용하였다.

FAME 함량 분석 시 사용된 표준시료 및 내부표준물질은 Sigma-Aldrich (St, Louis, MO, USA) 제품의 FAME Mix GLC-10과 Methyl heptadecanoate를 사용하였다.

2-2. 실험 방법

Triglyceride 분자의 크기는 약 2 nm이며, oleic acid methyl ester의 크기가 2.5 nm인 점을 고려하여 본 실험에서는 평균 기공의 크기가 7 nm인 $\gamma-Al_2O_3$ 를 촉매의 담체로 선택하였다. $\gamma-Al_2O_3$ 는 25-35 mesh 크기로 선별하여 아세톤 용액으로 세척하고 완전 건조시켜 사용하였으며, K_2CO_3 를 Incipient wetness법으로 60 wt% 함침시켜 촉매를 제조하였다. 제조된 $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ 촉매는 온도를 달리하여 전기로에서 소성시켰다.

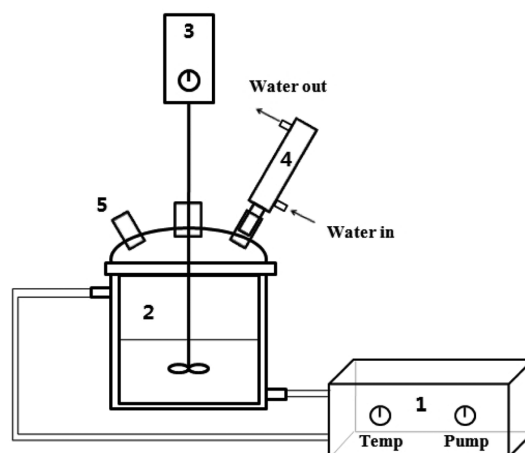


Fig. 2. Schematic of batch reactor.

- | | |
|-------------------------|------------------|
| 1. Water bath with pump | 4. Condenser |
| 2. Reactor | 5. Sampling port |
| 3. Stirrer | |

고체 염기촉매를 이용하여 대두유로부터 바이오디젤을 생산하기 위한 전이에스테르화 반응은 다음과 같이 수행하였다. 실험은 1 L의 회분식 반응기를 이용하였으며, 이를 Fig. 2에 나타내었다. 전이에스테르화의 반응온도는 메탄올의 끓는점(64.7 °C)을 고려하여 65 °C에서 수행하였다. 메탄올을 활성화시키기 위해 먼저 메탄올과 $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ 를 30분간 가온반응 후 대두유를 첨가하였다. 반응 후 채취한 시료는 원심분리, 감압증발 등 정제를 통하여 바이오디젤의 잔여물과 수분 등을 제거한 후 동일하게 분석하였다.

2-3. 분석방법

유리지방산의 지방산 메틸에스테르 전환을 확인하기 위해 EN ISO 661의 산가 시험 방법을 이용하여 측정하였다[18]. 유리지방산의 메틸에스테르 함량은 표준분석조건 EN 14103, KS M 2413 및 KS H ISO 5508를 참고하여 GC/FID (Agilent 6890 capillary gas chromatograph/flame ionization detector)로 분석하였는데 그 크로마토그램을 Fig. 3에 나타내었다. GC컬럼은 DB-WAX (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)를 사용하였으며, 입구온도는 250 °C, 오븐온도 50 °C (1 min), 200 °C (25 °C/min), 230 °C (3 °C/min, 18 min), 감지기 온도는 280 °C로 설정하였다. 바이오디젤 반응의 전환율은 내부표준물질을 이용하여 다음의 식으로부터 계산하였다.

$$\text{FAME conversion (\%)} = \frac{\Sigma A - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \cdot V_{EI}}{m}$$

여기서, ΣA : C14:0 ~ C24:1 까지 peak의 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)

m: 시료의 양(mg)

$K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ 촉매의 활성 변화를 확인하기 위해 FT-IR (Spectrum RXI, Perkin-Elmer)을 사용하였다. KBr과 시료는 약 100:1의 펠렛 형태로 제조하고 resolution은 4 cm⁻¹, scans 수는 200으로 수행하였다. 또한, SEM (Scanning Electron Microscope, SNE-3000M, SEC)을 통해 촉매의 표면을 관찰하였다.

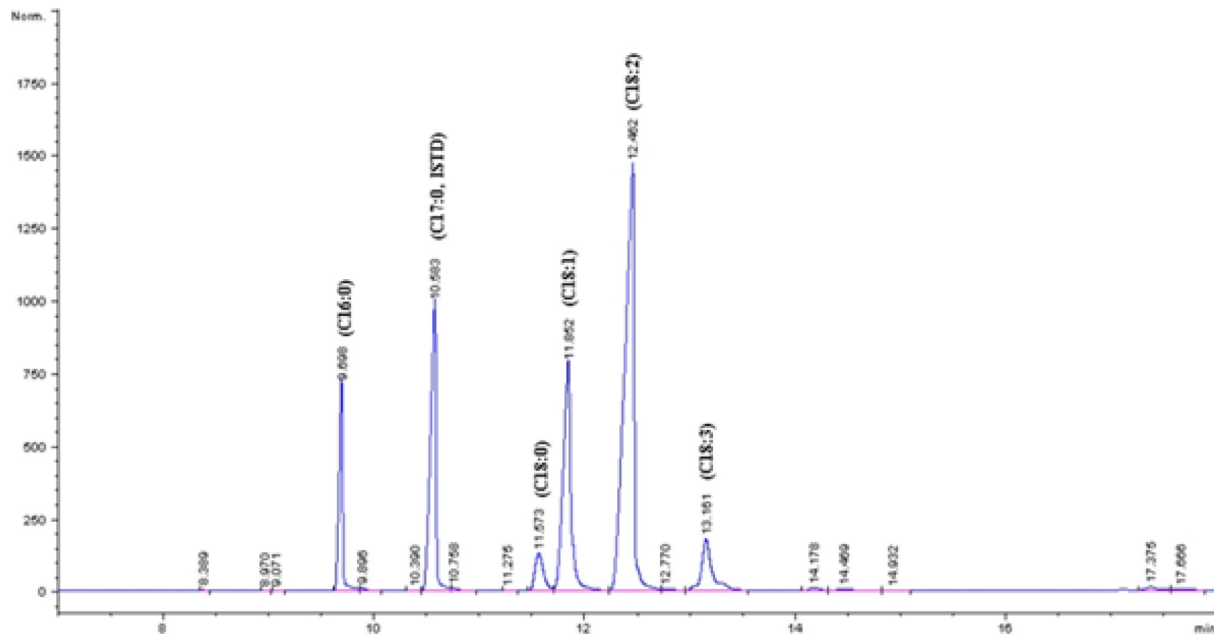


Fig. 3. Separation of the fatty acid methyl ester by gas chromatography. Palmitic acid methyl ester (C16:0), stearic acid methyl ester (C18:0), oleic acid methyl ester (C18:1), linoleic acid methyl ester (C18:2), linolenic acid methyl ester (C18:3), and methyl heptadecanate (17:0, ISTD).

3. 결과 및 고찰

촉매의 소성온도는 촉매를 구성하는 성분간의 상호결합과 촉매의 활성자리 생성에 영향을 주는 주요 실험인자로 알려져 있다[19]. 따라서 소성온도에 따른 촉매의 특성을 고찰하기 위해 비담지 K_2CO_3 촉매와 $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ 담지촉매를 대상으로 촉매의 소성온도를 100 °C~900 °C의 범위에서 100 °C 간격으로 변화시켜 3시간씩 소성시킨 후 전이에스테르화 반응을 수행하여 바이오디젤 반응의 전환율을 측정하였는데 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 전반적으로 $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ 담지촉매가 K_2CO_3 비담지 촉매에 비하여 전반적으로 전환율이 높게 나타났으며, 특히 소성온도 600 °C에서 최대 6.4%의 전환율 차이가 있었다. K_2CO_3 촉매의 경우 300 °C까지 소성온도가 올라갈 때 까지는 전환율에 큰 변화가 없었으나, 400 °C 이후 점차적으로 증가하여 600 °C에서 92.5%로 가장 높은 전환율을 나타냈었다. 이 후 소성온도가 높아질수록 전환율이 감소하여

900 °C에서 전환율이 79.1%로 최대 값 대비 14.5% 낮아졌다. 한편 $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ 촉매의 경우는 100 °C로부터 소성온도가 높아짐에 따라 전환율이 지속적으로 증가하여 600 °C에서 98.8%로 가장 높은 전환율을 나타내었다. 이 후 전환율이 급격히 감소하여 900 °C에서 전환율이 80.3%로 최대값 대비 18.7% 낮아져 $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ 촉매가 K_2CO_3 촉매보다 소성온도가 높은 영역에서는 활성저하에 더 민감함을 알 수 있었다. 따라서 소성온도가 600 °C에서 최적의 활성을 보이며 그 이후 소성온도가 증가할수록 촉매의 활성점이 급격히 감소하였다. 이와 유사한 결과들이 이미 문헌상에 보고된 바 있는데, 이는 온도증가에 따른 승화 등으로 Al-O-K의 활성점이 감소하는 것으로 보고되고 있다[20,21].

$K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ 촉매를 이용한 전이에스테르화 반응에서 촉매의 활성자리의 생성에 관한 메커니즘은 Fig. 4와 같이 알려져 있다. 첫째, K_2CO_3 은 $\gamma-Al_2O_3$ 의 산소원자와 반응하여 Al-O-K 결합을 형성한다[14,22]. 둘째, $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ 촉매는 CO_2 와 H_2O 의 존재 하에서 $[KAl(CO_3)(OH)_2]$ 복합체를 형성하며, 이는 다시 분해되어 Al-O₂-K(또는 spinel Al₂O₄-K₂) 결합을 형성한다[14,22]. 이렇게 형성된 활성자리인 Al-O-K와 Al-O₂-K에서 반응물인 메탄올은 메톡시화 이온으로 되어 트리글리세리드와 반응을 통해 바이오디젤을 생성하게 된다[23]. 셋째, $\gamma-Al_2O_3$ 촉매와 결합하지 않은 K_2CO_3 는 고온에서 CO_2 를 방출하면서 강한 염기촉매의 특성을 갖는 K_2O 가 되어, 바이오디젤의 생성반응에 참여하게 된다[11-13].

촉매의 소성온도는 Al-O-K와 Al-O₂-K 활성자리의 형성에 영향을 주는데, 특히 300 °C 부근에서 $KAl(CO_3)(OH)_2$ 복합체가 형성된 후 600 °C까지점차적으로 H_2O 와 CO_2 가 분리되면서 Al-O₂-K 활성자리가 형성되어 결과적으로 Table 1에서와 같이 촉매의 소성온도가 높아짐에 따라 전환율이 높아진 것으로 판단된다. 하지만, 700~900 °C의 높은 소성온도에서는 고온의 열에 의해 Al-O-K와 Al-O₂-K 활성자리가 점차 파괴되면서 촉매가 활성을 잃게 되고, 따라서 전

Table 1. Effect of calcination temperature on the conversion of fresh soybean oil to methyl esters

Calcination Temperature (°C)	Catalyst type	
	K_2CO_3	$K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$
100	82.2	83.3
200	83.5	84.6
300	84.3	87.8
400	86.1	90.7
500	89.9	94.2
600	92.5	98.8
700	88.2	92.3
800	86.6	88.5
900	79.1	80.3

*Reaction conditions: temperature 65 °C, methanol/oil 12, catalyst amount 5 wt%, reaction time 5 h

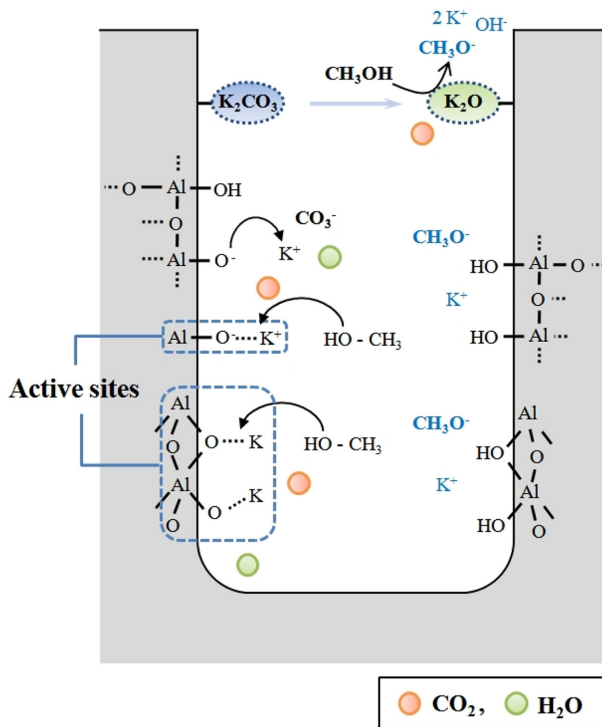


Fig. 4. Schematic of reaction route of activated $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ with methanol.

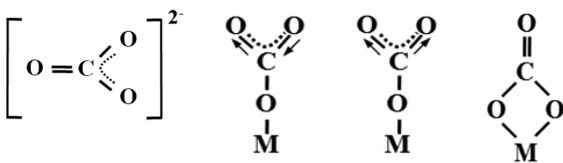


Fig. 5. Carbonate species (M=metal). (a) free carbonate ion, (b) unidentate carbonate, (c) bidentate carbonate [23].

이에스테르화 반응에서 전환율이 급격히 감소하였던 것으로 판단되는데, 이와 유사한 실험결과도 이미 보고된바 있다[24].

다음은 촉매의 소성온도 변화에 따른 $Al-O-K$ 와 $Al-O_2-K$ 인 활성 자리의 변화를 살펴보기 위해 FT-IR 분석을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 여기서 (a)는 $\gamma-Al_2O_3$ 지지체를 100 °C에서 소성시킨 것이며, (b)~(j)는 $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ 촉매를 100 °C로부터 900 °C 까지 100 °C씩 온도를 높여가면서 소성시킨 촉매에 대한 FT-IR 분석 결과이다.

대조군으로 분석한 (a)의 경우 580~820 cm^{-1} 에서 약한 세기를 갖는 $\gamma-Al_2O_3$ 의 $Al-O$ vibration band가 넓게 발견되는 반면 $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ 촉매에서는 K_2CO_3 의 $O-C-O$ stretching band와 $Al-O-K$ 결합을 형성하는 $\gamma-Al_2O_3$ 의 $Al-O$ vibration band를 확인할 수 있었다. $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ 촉매의 경우 소성온도가 100 °C인 경우 $O-C-O$ 의 stretching band가 1002 cm^{-1} 에서 약하게 나타났으나 이후 다른 소성온도에서는 나타나지 않았다. 반면 모든 소성온도에서 1406 cm^{-1} 와 1535 cm^{-1} 에서 symmetric stretching band와 asymmetric stretching band가 발견되었으며, 1665 cm^{-1} 에서 stretching band가 나타났다. 이와 같은 현상은 촉매의 소성온도에 따라 K_2CO_3 의 carbonate 이

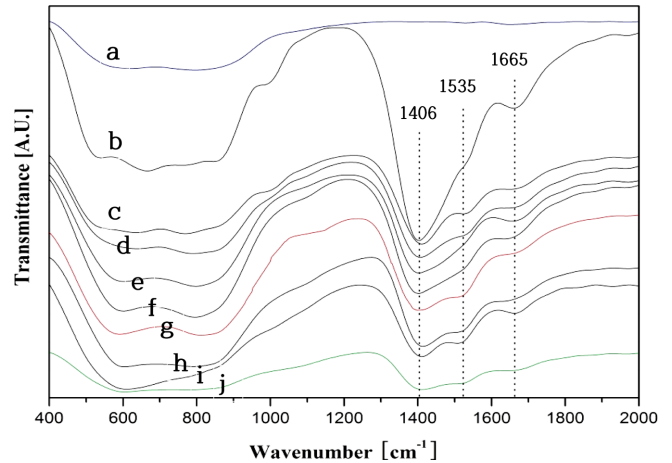


Fig. 6. FTIR spectrum of prepared catalysts. (a) $\gamma-Al_2O_3$ calcined at 100 °C (b) $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ calcined at 100 °C, (c) $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ calcined at 200 °C, (d) $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ calcined at 300 °C, (e) $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ calcined at 400 °C, (f) $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ calcined at 500 °C, (g) $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ calcined at 600 °C, (h) $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ calcined at 700 °C, (i) $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ calcined at 800 °C, and (j) $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ calcined at 900 °C.

온형태가 변하는 것을 의미하는데 이들 형태를 Fig. 6에 나타내었다.

Carbonate가 자유이온인 경우는 $O-C-O$ 의 stretching band가 1002 cm^{-1} 에서 나타나고, 한자리 탄산염(unidentate carbonate)인 경우는 symmetric stretching band는 1406 cm^{-1} 에서, asymmetric stretching band는 1535 cm^{-1} 에서 나타나며, 또한 두자리 탄산염(bidentate carbonate)인 경우는 stretching band가 1665 cm^{-1} 에서 나타난다. 따라서 Fig. 5로부터 한자리 탄산염과 두자리 탄산염은 소성온도가 높아짐에 따라 band의 세기가 일정한 형태를 유지하는 것으로 보아 촉매의 활성자리인 $Al-O-K$, $Al-O_2-K$ 이 활발히 형성되었음을 예측할 수 있다. 그러나 700 °C 이후부터 band의 세기가 감소하였으며, 특히 900 °C에서는 한자리 탄산염과 두자리 탄산염의 band 특성이 거의 나타나지 않았다. 이는 촉매의 활성점이 급격히 소멸된 것을 암시하는데, 이로 인하여 전이에스테르화 반응에서의 전환율이 감소하였던 것으로 판단되었으며, 이와 유사한 결과가 문헌상에 보고된 바 있다[19,24,26].

고체 염기촉매는 반응 후 분리 및 회수가 용이하고 재사용이 가능하다는 장점이 있다. 하지만 촉매성분의 용출에 의해 촉매의 재사용 여부가 문제가 되는 경우가 종종 있다. 따라서 촉매에 대한 반복사용 가능성을 확인하기 위한 실험을 수행하였다.

$K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ 촉매를 이용한 전이에스테르화 반응은 65 °C, 촉매의 농도는 5 wt%, 원료유에 대한 메탄올의 몰 비를 1:12로 1시간 이내에 92.4%의 전환율을 확인하였다. 이후 촉매의 동일한 반응조건에서 반응생성물로부터 여과과정을 통해 회수된 촉매를 통해 동일한 조건에서 반응을 수행한 결과 반응 전환율이 40.4%로 급격히 감소됨을 확인하였다. 이러한 결과는 반응 후 생성된 글리세롤과 같은 부산물에 의해 촉매의 활성이 감소한 것으로 판단하고 SEM을 이용하여 촉매 표면을 관찰하였는데 이를 Fig. 7에 나타내었다. 여기서 (a)는 1회 반응 후 회수한 촉매의 표면을 찍은 것이며, (b)는 (a)촉매를 다시 600 °C에서 3시간 소성시킨 후 표면을 찍은 결과인데, (a)의 경우에 비해 예상한대로 소성과정을 통해 촉매의 표면에

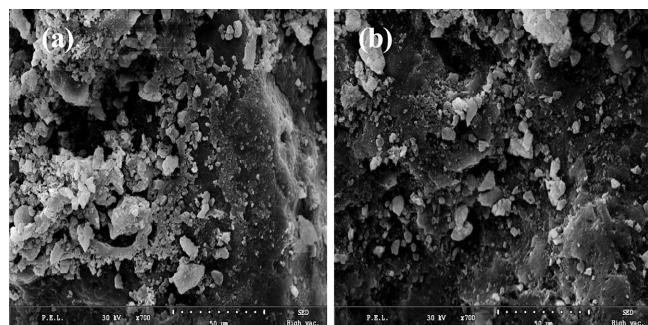


Fig. 7. SEM photographs of $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ catalyst. (a) after reaction, (b) after reaction and re-calcination.

Table 2. Reusability of $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$

Catalyst	Conversion (%)
Fresh $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$	92.4
Reused catalyst by calcination	40.4
Reused catalyst by methanol washing and calcination	78.8

*Reaction conditions: temperature 65 °C, methanol/oil molar ratio 12, catalyst amount 5%, reaction time 1 h

있던 이물질이 제거되었음을 확인하였다. 이를 통해 동일한 조건에서 소성 후 재사용한 촉매를 통해 반응의 전환율이 78.8%까지 향상되었음을 확인하였다(Table 2). 하지만 첫 사용에서의 전환율을 기준으로 약 14.7% 전환율이 감소한 것으로 나타나 재사용에 대한 문제가 있음을 확인하였다. 이러한 전환율 감소의 원인으로는 $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ 표면의 K 성분이 반응 중에 leaching되었기 때문으로 판단되었으며[8,9], 이에 대한 연구가 지속적으로 진행될 예정이다.

4. 결 론

최근 바이오디젤 생산공정을 개발하기 위해 알루미늄 지지체를 활용한 고체 염기촉매에 관한 연구들이 다수 보고되고 있다. 이러한 고체촉매의 사용은 바이오디젤 생산공정의 단순화로 인한 생산 단가의 절감으로 가격경쟁성을 높일 수 있다. 따라서 본 연구에서는 $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ 고체촉매를 이용하여 바이오디젤 생성반응에서의 촉매활성 특성에 관한 연구를 수행하였다. $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ 촉매의 반응활성은 소성온도에 의존적임을 확인하였다. 600 °C에서 3시간 소성하였을 때 가장 높은 촉매활성을 보였고, 700 °C 이상의 온도에서 촉매를 소성하면 활성자리가 파괴되면서 반응 전환율이 감소하였다. 이는 를 토대로 소성온도가 촉매의 활성지리의 생성과 파괴에 영향을 미치는 중요인자임을 확인할 수 있었다. 900 °C의 높은 소성온도에서는 Al-O-K, Al-O₂-K의 활성자리가 파괴되면서 촉매활성이 감소함을 FT-IR 분석을 통해 확인하였다. 한편 $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ 촉매의 재사용 실험을 통해 촉매표면에 있는 K 성분의 leaching으로 촉매가 불안정함을 확인하였다.

감 사

이 논문은 2013년도 서울시립대학교 연구년교수 연구비에 의하여 연구되었음.

References

- Amin, T. K., Amin, N. A. and Mazaheri, H., "A Review on Novel Processes of Biodiesel Production from Waste Cooking Oil," *Appl. Energy*, **104**, 683-710(2013).
- Jinlin, X., Tony, E. G. and Alan, C. H., "Effect of Biodiesel on Engine Performance and Emissions," *Renew. Sust. Rev. Energ. Rev.*, **15**, 1098-1116(2011).
- Jeong, D. S., Nam, B. U. and Jeong, Y. J., "Development of Co-Friendly Fuel Oil using Vegetable and Petroleum Oils," *Appl. Chem.*, **13**, 157-160(2009).
- Choi, J. H., Park, Y. B., Lee, S. H., Cheon, J. K. and Woo, H. C., "The Esterification of Oleic Acid Using Acidic Ionic Liquid Catalysts Immobilized on Silica Gel," *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**, 583-588(2010).
- Lee, J. S. and Park S. C., "Recent Developments and Challenging Issues of Solid Catalysts for Biodiesel Production," *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**, 10-15(2010).
- Buasri, A., Ksapabutr, B., Panapoy, M. and Chaityut N., "Biodiesel Production from Waste Cooking Palm Oil using Calcium Oxide Supported on Activated Carbon as Catalyst in a Fixed Bed Reactor," *Korean J. Chem. Eng.*, **29**(12), 1708-1712(2012).
- Semwal, S., Arora, A. K., Badoni, R. P. and Tuli, D. K., "Biodiesel Production using Heterogeneous Catalysts," *Bioresour. Technol.*, **102**, 2151-2161(2011).
- Jantzen, C. M., Brown, K. G. and Pickett, J. B., "Durable Glass for Thousands of Years," *Int. J. Appl. Glass Sci.*, **1**, 1-50(2010).
- Sanchez, M., Navas, M., Ruggera, J. F., Casella, M. L., Aracil, J. and Martínez, M., "Biodiesel Production Optimization using $\gamma-Al_2O_3$ Based Catalysts," *Energy*, **73**, 661-669(2014).
- Sun, C., Qiu, F., Yang, D. and Ye, B., "Preparation of Biodiesel from Soybean Oil Catalyzed by Al-Ca Hydrotalcite Loaded with K_2CO_3 as Heterogeneous Solid Base Catalyst," *Fuel Process Technol.*, **126**, 383-391(2014).
- Vyas, A. P., Subrahmanyam, N. and Patel, P. A., "Production of Biodiesel through Transesterification of Jatropha Oil using KNO_3/Al_2O_3 Solid Catalyst," *Fuel*, **88**, 625-628(2009).
- Boz, N. and Kara, M., "Solid Base Catalyzed Transesterification of Canola Oil," *Chem. Eng. Commun.*, **196**(1), 80-92(2009).
- Xie, W. and Li, H., "Alumina-Supported Potassium Iodide as a Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production from Soybean Oil," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **255**, 1-9(2006).
- Matsushashi, H., Oikawa, M. and Arata, K., "Formation of Super-base Sites on Alkaline Earth Metal Oxides by Doping of Alkali Metals," *Langmuir*, **16**, 8201-8205(2000).
- Yamaguchi, T., Wang, Y., Komatsu, M. and Oikawa, M., "Preparation of New Solid Bases Derived from Supported Metal Nitrates and Carbonate," *Catal. Surv. Jpn.*, **5**, 81-89(2002).
- Yi, H., Chena, Y. H., Huang, R. H., Lin, N. C., Shang, C. Y., Chang, C. C., Chang, P. C. and Chiang, C. Y. H., "Biodiesel Production in a Rotating Packed Bed using $K/\gamma-Al_2O_3$ Solid Catalyst," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **42**(16), 937-944(2011).
- Park, S., Song, H. J., Lee, M. G. and Park, J., "Screening Test for Aqueous Solvents used in CO_2 Capture: K_2CO_3 used with Twelve Different Rate Promoters," *Korean J. Chem. Eng.*, **31**(1), 125-131(2014).
- Lapis, A. A. M., Oliveira, L. F., Neto, B. A. D. and Dupont, J., "Ionic

- Liquid Supported Acid/Base-Catalyzed Production of Biodiesel," *Chem. Sus. Chem.*, **1**, 759-762(2008).
19. Lee, J. T. and Kim, E. Y., "The Hydrolysis of Soybean Oil by Lipase Enzyme Catalyst," *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, **23**(6), 509-512(2008).
20. Lee, K. H. and Ha, B. H., "Preparation and Characteristic for γ -Alumina," *HWAHAK KONGHAK*, **34**(1), 28-35(1996).
21. Lukic, L., Krstic, J., Jovanovic, D. and Skala, D., "Alumina/Silica Supported K_2CO_3 as a Catalyst for Biodiesel Synthesis from Sunflower Oil," *Bioresour. Technol.*, **100**, 4690-4696(2009).
22. Liu, H., Su, L., Liu, F., Li, C. and Solomon, U. U., "Cinder Supported K_2CO_3 as Catalyst for Biodiesel Production," *Appl. Catal. B*, **106**, 550-558(2011).
23. Wang, Y., Zhu, J. H. and Huang, W. Y., "Synthesis and Characterization of Potassium-Modified Alumina Superbases," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 2537-2543(2001).
24. Schuchardt, U., Sercheli, R. and Vargas, R. M., "Transesterification of Vegetable Oils," *J. Braz. Chem. Soc.*, **9**, 199-210(1998).
25. Alonso, D. M., Mariscal, R., Moreno-Tost, R., Poves, M. D. Z. and Granados, M. L., "Potassium Leaching during Triglyceride Transesterification using $K/\gamma-Al_2O_3$ Catalyst," *Catal. Commun.*, **8**, 2074-2080(2007).
26. Dicosimo, J. I., Diez, V. K., Xu, M., Iglesia, E. and Apesteguia, C. R., "Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides," *J. Catal.*, **178**, 499-510(1998).
27. Teng, G., Gao, L., Xiao, G., Liu, H. and Lv, J., "Biodiesel Preparation from *Jatropha Curcas* Oil Catalyzed by Hydrotalcite Loaded with K_2CO_3 ," *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **10**, 8953-8959(2010).