creative commons
COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

**저작자표시**. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

**비영리**. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

**변경금지**. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

**저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.**

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

공학박사 학위논문

# 메틸 올레이트 합성을 위한 초임계 메탄올에서의 에스터 교환 및 전이 수소화 동시 반응

Simultaneous Reaction of Transesterification and Transfer Hydrogenation under Supercritical Methanol for Synthesis of Methyl Oleate

2021 년 8 월

서울대학교 대학원

화학생물공학부

이 휘 성

# 메틸 올레이트 합성을 위한 초임계 메탄올에서의 에스터 교환 및 전이 수소화 동시 반응

지도 교수 이 윤 우

이 논문을 공학박사 학위논문으로 제출함

2021 년 8 월

서울대학교 대학원

화학생물공학부

이 휘 성

이휘성의 공학박사 학위논문을 인준함

2021 년 8 월

위 원 장 김 도 희

부위원장 이 윤 우

위 원 김 화 용

위 원 강 종 헌

위 원 이 홍 식

# 초 록

지방산 메틸 에스터 (FAMEs) 중 하나의 이중결합을 가진 메틸 올레이트 (C18:1)는 바이오디젤과 바이오 리파이너리에서 모두 활용도가 높다. 식물유를 에스터 교환 반응시킨 뒤 부분 수소화 반응을 수행했던 방법이 아닌 초임계 메탄올 조건에서 두 반응을 동시에 수행하는 반응을 통해 이러한 C18:1 을 효율적으로 생산하고자 하였다.

동시 반응의 촉매로 알려진 Cu 이외에 $Pd/Al_2O_3$ 와 Ni 도 초임계 메탄올에서 에스터 교환 및 전이 수소화 동시 반응에서 모두 수소 기체의 추가 없이도 촉매 활성을 보이는 것을 확인하였다. 동시 반응에서 이미 보고된 메탄올의 분해 이외에도 에스터 교환반응으로 생성되는 글리세롤 또한 분해되는 것을 확인하였고, 수소화 반응에 필요한 수소와 메탄올 및 글리세롤의 분해 반응으로 생성되는 수소 간의 물질 수지를 통해 검증하였다. 반응 동안에 초임계 메탄올 하에서 촉매가 환원되는 것을 관찰하였으며, 다른 촉매와 담지체로 재현함으로써 검증하였다. 또한, 반응 변수들을 변화시키면서 반응에 대한 각각의 변수들의 영향을 확인하였으나, 변수들의 변화만으로 반응을 조절하기에는 불충분했다. 그럼에도 불구하고 단일한 반응을 통해 좋은 연료 품질을 가지는 바이오디젤을 얻을 수 있었다. 이 결과는 촉매와 반응 조건에 따른 반응의 특성을 이해하고 목적에 따라 동시 반응에서 적절한 금속 촉매와 반응 조건을 결정하는데 도움이 될 것이다.

촉매와 반응 조건에 따른 동시 반응의 결과를 바탕으로, 동시 반응을 위한 촉매의 개발이 필요하다고 판단되었다. 이전 결과들에 기반하여 활성이 좋아 반응 속도가 빨랐던 Pd 을 이용하였고, 그 Pd 의 높은 활성은 FAMEs 에 대한 선택성을 가진 ZSM-5 에 Pd 를 담지하여 조절하고자

하였다. 제조된 Pd/ZSM-5 는 분석을 통해 표면 및 기공 특성, Pd 담지 특성 등을 확인하였고, 그 특성들을 동시 반응에서 Pd/ZSM-5 의 촉매 작용을 이해하는데 활용하였다. Pd/ZSM-5 를 동시 반응의 촉매로 사용한 결과, 동시 반응에서 높은 FAMEs 수율과 C18:1 생산에 선택성을 보이는 적절한 부분 전이 수소화 반응이 달성되었다. 그리고 $Si/Al_2$ 비율에 따른 촉매 활성을 확인하여 연구 목적에 부합하는 ZSM-5 의 최적 $Si/Al_2$ 비율을 확인하였다. Pd/ZSM-5 의 높은 FAMEs 수율이 기존 초임계 에스터 교환 반응보다 온화한 조건에서 달성되었고, 촉매 제조과정에서 ZSM-5 에 생성된 $NH_4^+$의 촉매 작용에 기인한 것으로 확인되었다. 또한 ZSM-5 의 C18:1 확산 억제를 통해 부분 전이 수소화 반응을 조절하여 높은 품질의 바이오디젤이 생산이 가능했다. 그러한 확산 억제 현상은 Pd/ZSM-5 와 $Pd/Al_2O_3$ 의 Pd 분산도 차이로 확인되었다. 결과적으로 ZSM-5 의 C18:1 확산 억제를 통한 활성점의 반응성을 조절하여 고품질의 바이오디젤을 생산할 수 있는 효율적인 촉매가 개발되었다.

**주요어** : 메틸 올레이트, 에스터 교환 반응, 전이 수소화 반응, 제올라이트, 바이오디젤, 바이오 리파이너리

**학 번** : 2016-30238

# 목 차

초 록 ..... i

목 차 ..... iii

표 목차 ..... vi

그림 목차 ..... vii

제 1 장 서 론 ..... 1

1.1 연구 배경 ..... 1

1.2 연구 목적 ..... 3

제 2 장 배경 이론 ..... 4

2.1 기후 변화 대응과 바이오 오일 ..... 4

2.1.1 기후 변화 대응과 재생 에너지 ..... 4

2.1.2 바이오 오일 ..... 8

2.2 지방산 메틸 에스터 (FAMEs, Fatty acid methyl esters) ..... 12

2.2.1 FAMEs 의 정의 ..... 12

2.2.2 FAMEs 의 특성 ..... 12

2.2.3 메틸 올레이트 (Methyl oleate, C18:1) ..... 17

2.2.4 FAMEs 의 제조 방법 ..... 22

2.3 FAMEs의 수소화 반응 ..... 24

2.3.1 수소화 및 부분 수소화 반응 ..... 24

2.3.2 전이 수소화 반응 ..... 25

2.4 에스터 교환 및 수소화 동시 반응 ..... 27

제 3 장 촉매 변화에 따른 동시 반응 ..... 28

3.1 연구 개요 ..... 28

3.2 실험 및 분석 ..... 28
3.2.1 시약 및 재료 ..... 28
3.2.2 실험 과정 ..... 29
3.2.3 분석 ..... 33
3.3 결과 및 고찰 ..... 35
3.3.1 촉매와 동시 반응의 특성 ..... 35
3.3.2 반응 조건에 따른 변화 ..... 50
3.3.3 동시 반응에서의 촉매의 효과 비교 ..... 61
3.4 요 약 ..... 66
**제 4 장 Pd/ZSM-5 동시반응 ..... 67**
4.1 연구 개요 ..... 67
4.2 실험 및 분석 ..... 72
4.2.1 시약 및 재료 ..... 72
4.2.2 실험 과정 ..... 73
4.2.3 분석 ..... 76
4.3 결과 및 고찰 ..... 79
4.3.1 촉매 특성 ..... 79
4.3.2 대두유 유래 FAMEs 의 전이 수소화 반응 ..... 91
4.3.3 대두유의 에스터 교환 및 전이 수소화 동시 반응 ..... 99
4.3.4 동시 반응을 통해 얻어진 FAMEs 의 연료 특성 ..... 108
4.3.5 촉매에 따른 반응 속도론 ..... 110
4.4 요 약 ..... 120
**제 5 장 결론 및 향후 과제 ..... 121**
5.1 결 론 ..... 121

5.2 향후 과제 ..... 122

**참고 문헌** ..... 124

Abstract ..... 142

# 표 목차

[표 2-1] 주요 식물유들의 지방산 조성 .....10

[표 2-2] 디젤과 바이오디젤의 연료 특성 비교 .....15

[표 3-1] 금속들의 환원 전위와 초임계 메탄올 및 초임계수+글리세롤 처 리 후의 금속의 환원 결과 .....42

[표 3-2] 촉매에 따른 초임계 메탄올의 감소양과 동시 반응 후 잔존 글리세롤 양 .....47

[표 3-3] 동시반응으로 얻어진 FAMEs의 저온 필터 막힘점, 산화 안정성, 세탄 값 .....65

[표 4-1] 촉매의 SAR 및 Pd 특성 .....83

[표 4-2] 제올라이트와 촉매의 표면적과 기공 부피 .....90

[표 4-3] 대두유 유래 FAMEs의 지방산 조성 .....94

[표 4-4] 동시 반응 후 얻어진 FAMEs의 함량과 저온 필터 막힘점, 산화 안정성, 세탄 값 .....109

[표 4-5] 반응 속도 상수 비교 .....116

[표 4-6] 촉매별 고도 불포화 지방산 수소화 반응 선택성 .....119

# 그림 목차

[그림 2-1] 연도별 $CO_2$(ppm)와 $CH_4$(ppb), $N_2O$(ppb)의 평균 농도 .....5

[그림 2-2] 탄소 배출권 거래와 탄소세 시행 및 시행 예정 지역 ....6

[그림 2-3] 재생에너지 소비 비율과 성장 예상치.....7

[그림 2-4] 2018/2019 3월 주요 식물유들의 생산량.....9

[그림 2-5] 트리글리세라이드의 분자식과 불포화 지방산 명명법 ..11

[그림 2-6] 식물유의 에스터 교환 반응 .....14

[그림 2-7] FAMEs과 에틸렌의 올레핀 복분해 반응 .....16

[그림 2-8] 식물유의 올레산의 함량에 따른 산화 안정성 변화.....18

[그림 2-9] FAMEs의 세탄 값과 어는점 .....19

[그림 2-10] 올레핀 복분해 반응 기반 제품 가치 체인 .....20

[그림 2-11] C18:1의 올레핀 복분해 반응과 유래 제품.....21

[그림 2-12] Horiuti-Polanyi 메카니즘.....26

[그림 3-1] 고압 회분식 반응기 .....31

[그림 3-2] 용융 염조 .....32

[그림 3-3] 동시반응 전후의 Cu, Ni의 XRD 무늬.....36

[그림 3-4] 동시 반응 전후의 $Pd/Al_2O_3$와 $CuO/SiO_2$의 XRD 무늬 .....37

[그림 3-5] 촉매들의 SEM 이미지 ($Pd/Al_2O_3$, Cu, Ni) .....38

[그림 3-6] 수소와 초임계 메탄올을 이용한 $CuO/SiO_2$ 환원 처리 결과 .....40

[그림 3-7] 초임계 메탄올 처리 전후의 $NiO/Al_2O_3$.....43

[그림 3-8] 초임계 메탄올과 수소 처리 전후의 $NiO/Al_2O_3$.....44

[그림 3-9] 동시 반응 후 각 촉매의 잔존 글리세롤의 양 .....46

[그림 3-10] 조건 변화에 따른 동시 반응에서 FAME 수율 변화..53

[그림 3-11] $Al_2O_3$의 촉매 효과 확인을 위한 촉매에 따른 수율 비교.....54

[그림 3-12] 온도 변화에 따른 동시 반응에서 고도 불포화 지방산 전환율과 C18:1 선택도, 불포화도 변화.....56

[그림 3-13] 압력 변화에 따른 동시 반응에서 고도 불포화 지방산 전환율과 C18:1 선택도, 불포화도 변화.....58

[그림 3-14] 메탄올과 대두유의 몰비 변화에 따른 동시 반응에서 고도 불포화 지방산 전환율과 C18:1 선택도, 불포화도 변화.....60

[그림 3-15] 동시 반응에서 시간에 따른 FAMEs의 수율과 고도 불포화 지방산 전환율, C18:1 선택도, 불포화도 변화 .....62

[그림 4-1] 수소화 반응 후 FAMEs의 GC-FID 결과.....69

[그림 4-2] 수소화 반응 중 Cu에 의한 Conjugated polyene .....70

[그림 4-3] 제올라이트와 촉매의 XRD 무늬.....82

[그림 4-4] 촉매의 HR-TEM 이미지와 Pd 입자 크기 분포.....84

[그림 4-5] 촉매의 $N_2$ 흡착-탈착 등온선.....87

[그림 4-6] 물리흡착 등온선과 히스테리시스 루프의 종류.....88

[그림 4-7] 촉매들의 SEM 이미지.....89

[그림 4-8] 대두유 유래 FAMEs의 초임계 메탄올 하에서 전이 수소화 반응 후 FAMEs 함량과 수소화 반응 전환율, C18:1 선택도.95

[그림 4-9] 초임계 메탄올 하에서 대두유 유래 FAMEs의 전이 수소화 반응 후 FAMEs의 GC 크로마토그램.....96

[그림 4-10] 대두유 유래 FAMEs의 초임계 메탄올 하에서 전이 수소화 반응 후 C18:1 $\omega$9와 C18:1 Trans/Cis 비율 변화.....98

[그림 4-11] 대두유의 동시 반응 FAMEs 함량과 수소화 반응 전환율, C18:1 선택도.....102

[그림 4-12] 촉매의 중화 처리에 따른 동시 반응의 FAMEs 수율과 FAME 조성 변화.....104

[그림 4-13] 촉매의 중화 처리 효과 모식도.....105

[그림 4-14] 대두유의 동시 반응 후 C18:1 $\omega$9와 C18:1 Trans/Cis 비율 변화.....107

[그림 4-15] FAMEs과 각 성분들의 농도와 반응 모델.....115

# 제 1 장 서 론

## 1.1 연구 배경

전세계적으로 파리 기후 협약에 따라 세계 평균 온도 상승을 2 ℃이하로 낮추는 것을 목표로, 각국은 $CO_2$, $CH_4$, $N_2O$ 같은 온난화 기체의 방출을 감축하고자 협력하고 있다[1－3]. 그 협력 정책들 중에 하나는 의무 혼합, 세제 혜택, 보조금 등과 같은 방법을 통한 바이오 연료를 장려하는 것이다[4]. 세계 에너지 소비와 온난화 기체의 방출에 있어서 3 번째로 많은 영향력을 끼치는 이동 수단이 대게 휘발유와 경유와 같은 화석 연료를 사용하기 때문에, 바이오 연료들 중에서도 바이오디젤은 온난화 기체를 저감하는데 중요한 역할을 하고 있다[5]. 또한 여러 재생 가능한 원료들을 이용하여 석유 대체 제품을 생산하는 바이오 리파이너리 공정도 많은 연구가 이루어지고 있다[6－11]. 그 중 바이오디젤과 같이 바이오 오일을 사용하는 바이오 오일 리파이너리는 바이오 오일의 높은 생산량과 불포화 결합 함량 덕분에 활용도와 실현 가능성이 높을 것으로 예상된다[6].

바이오디젤의 주성분인 지방산 메틸 에스터(FAMEs) 중 하나의 이중 결합을 가진 메틸 올레이트(C18:1, Methyl oleate)는 바이오디젤과 바이오 리파이너리에서 모두 활용도가 높다. 바이오디젤로써 C18:1 은 이중 결합이 2 개 이상인 메틸 리놀레이트(C18:2, Methyl linoleate)와 메틸 리놀리네이트 (C18:3, Methyl linolenate) 같은 불포화 FAMEs 과 메틸 스테아레이트 (C18:0, Methyl stearate) 같은 포화 FAMEs 에 비해 산화 안정성과 저온 유동성 사이에 타협점을 얻을 수 있어서 바이오디젤의 이상적인 성분으로 여겨진다[12－17]. 그리고 이중 결합을 가진 FAMEs 은 석유계 올레핀 성분들처럼 윤활유나 계면 활성제, 고분자와 같은 고부가 제품을 만들 수

있는 올레핀 복분해 반응에 기반한 바이오 리파이너리에 이용될 수 있다[6,18]. 특히 C18:1 은 복분해 반응의 산물이 간단하기 때문에 올레핀 복분해 반응의 모델 물질로 선호되어 많은 연구가 이루어져왔다 [6,10,11,18,19]. 또한 세계적으로 생산량이 가장 많은 식물유들의 주요 성분이 C18 로 이루어진 불포화 지방산이고, C18:2 와 C18:3 은 수소화 반응을 통해 C18:1 로 전환시킬 수 있기 때문에 C18:1 의 확보도 용이하다[4,6,20]. 그렇기 때문에 C18:1 은 바이오디젤과 바이오 리파이너리의 원료로 모두 유용하고, 가치 있는 물질이다.

C18:1 를 만들기 위해서는 높은 불포화도를 가진 식물유를 메탄올과 에스터 교환 반응시켜 FAMEs 로 전환하고, 부분 수소화 반응을 하여 고도 불포화 FAMEs 을 C18:1 로 전환하는 방법이 사용된다. 높은 C18:1 을 가진 동백씨유와 올리브유의 경우는 에스터 교환 반응만으로도 높은 함량의 C18:1 을 만들 수 있지만 높은 원료 비용과 적은 생산량으로 경제성의 한계가 있다. C18:1 를 만들어 내는 반응들은 차례대로 진행되는데[17], 효율을 높이기 위해 에스터 교환 반응과 부분 수소화 반응을 동시에 수행하는 연구들이 보고되었다[21-24]. 하지만 그 연구들은 C18:1 에 대한 높은 선택성을 가지나 수소화 반응 촉매 활성이 낮은 Cu 를 사용하거나 낮은 온도에서 반응하기 때문에 수소화 반응 속도가 느려서 C18:1 를 만들어내는데 긴 시간을 필요로 하였다.

한편, 일반적인 수소화 반응과 다르게 수소 공여체를 사용하여, 폭발성 기체인 $H_2$ 를 사용하지 않는 장점을 가진 전이 수소화 반응과 에스터 교환 반응을 함께 수행하는 연구가 보고되었다[25]. 그 연구에서는 초임계 메탄올을 이용하여 FAMEs 을 만드는 초임계 에스터 교환 반응에 분말형태의 Cu 를 첨가하였다. 그 결과, 초임계 메탄올은 반응물이자 수소 공여체로 한번의 반응으로 단시간에 대두유를 부분 수소화된 FAMEs 으로

전환함으로써 C18:1 의 함량을 증가시켰다. 이러한 방법은 기존의 초임계 에스터 교환 반응과 동일한 온도, 압력 조건을 사용하면서 수소의 첨가 없이 촉매만 첨가했기 때문에 C18:1 을 만들어내는데 경쟁력이 있다고 생각된다. 하지만 그 연구는 단일 반응 조건에서 Cu 만을 이용한 연구만 진행하여 제한적인 정보만을 제공하고 있다. 초임계 메탄올하에서 식물유의 전이 수소화 반응은 여러 연구가 보고 되어있지만 주로 수소화 반응에 그치지 않고 탈산소화반응까지 진행하여 350 ℃ 이상의 높은 온도와 2~5 시간의 긴 반응시간이 사용되고, 지방산[26 – 32] 이나 바이오매스 열분해 오일[33 – 35]을 탄화수소나 알코올로 변환하는 연구들이었기 때문에 차이가 있다.

## 1.2 연구 목적

본 연구에서는 물성이 향상된 바이오디젤을 생산하기 위해 초임계 메탄올하에서 식물유의 에스터 교환 반응과 전이 수소화 반응을 결합하여 단일 반응으로 보다 효율적으로 C18:1 을 생산하는 것을 목적으로 한다. 첫번째로 보고된 Cu 이외에 수소화 반응에 주로 활용되는 Pd 과 Ni 을 사용하여 촉매의 반응 특성을 확인하였고, 반응 조건들 변화시키며 FAMEs 의 수율과 수소화 반응 속도의 변화를 관찰하여 적합한 반응 조건을 파악하였다. 그리고 초임계 메탄올에서의 전이 수소화반응을 고찰하였다. 두번째로 제올라이트의 특성을 활용하여 촉매의 특성을 조절함으로써, 동시 반응에 효율적인 촉매를 개발하고자 하였다.

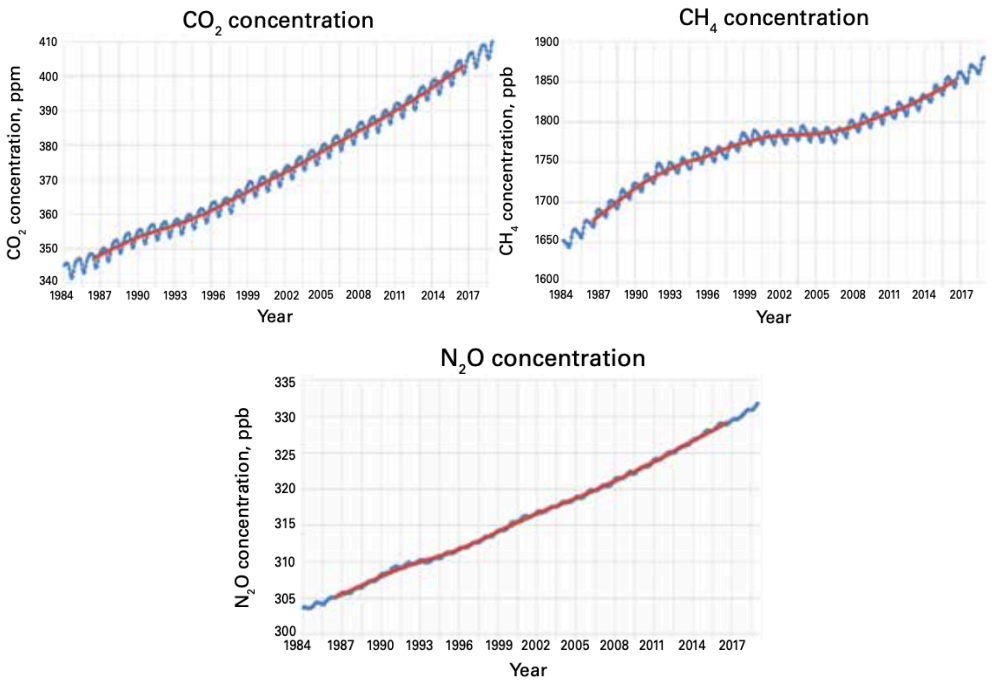
# 제 2 장 배경 이론

## 2.1 기후 변화 대응과 바이오 오일

### 2.1.1 기후 변화 대응과 재생 에너지

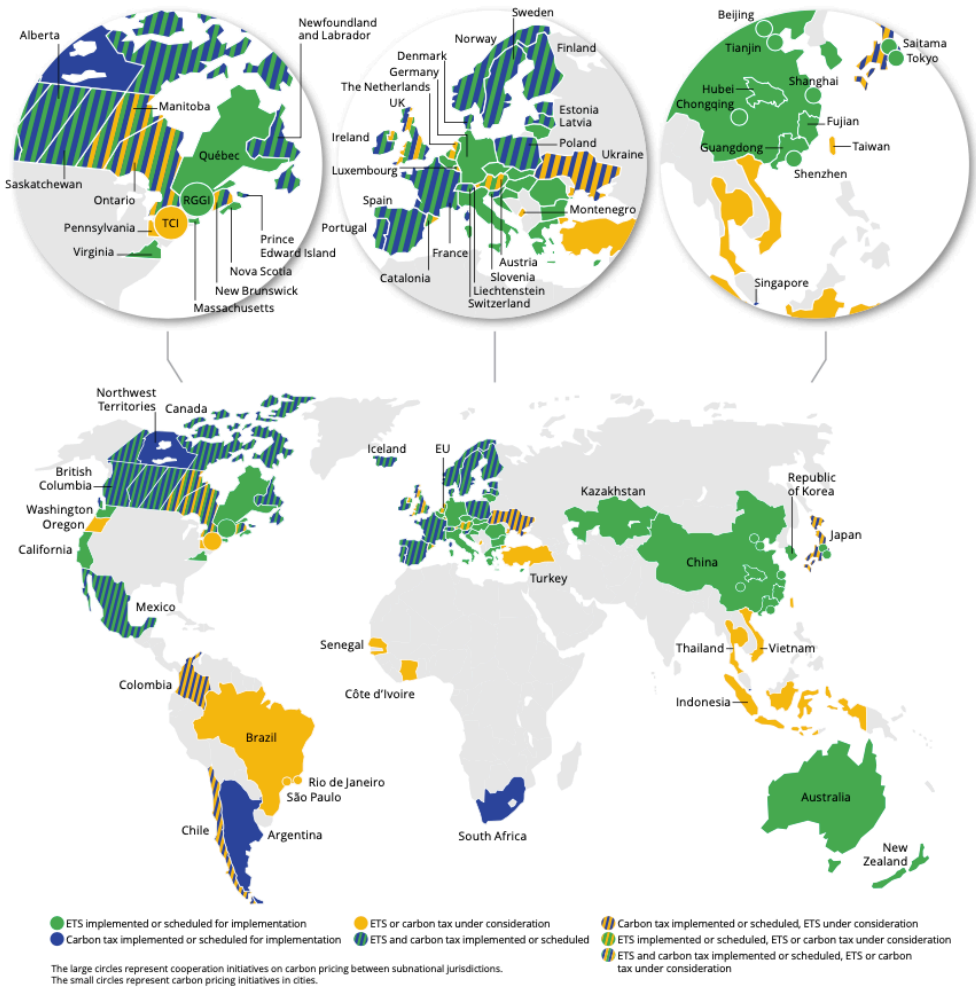
지난 2011 년에서 2015 년까지와 비교하여 2015 년에서 2019 년까지의 5 년은 18 % 증가된 속도로 $CO_2$ 의 배출양 증가와 대기 $CO_2$ 농도의 지속적인 증가에 직면하고 있다. (그림 2-1) 더불어서 지구의 평균 온도는 0.2 ℃ 상승하여 산업화 이후 가장 따뜻한 5 년이었다[3]. 이러한 지구의 온난화 현상은 강수량의 변화, 태풍과 같이 날씨와 관련된 위험을 증가시키고, 그로 인해 천문학적인 경제적 손실을 일으키고 있다. 또한 식량 불안과 질병, 생태계 파괴 등과 맞물리면서 개발 도상국의 GDP 성장에 악영향을 미치고 있다. 이러한 기후 변화의 위험을 억제하고자 1997 년 전세계 각국은 교토에서 한데 모여 탄소 배출권과 관련한 의정서를 의결함으로써, 탄소 배출권 거래제를 시행하였다. (그림 2-2) 2016 년에는 파리 기후 협약을 통해 전세계 $CO_2$ 배출 전망치 대비 20 %를 감축시키는 목표를 세움으로써 세계 평균 온도 상승을 2 ℃이하로 낮추고자 각자 나라들은 협력하고 있다[1 – 3,36,37]. 최근에는 파리 기후 협약이 단순히 기후 변화 대응만이 아니라 경제적으로도 의미가 있다는 분석도 제시되었다[2].

이러한 노력의 일환으로 재생에너지의 사용이 장려되고 있다. 종류로는 바이오 에너지, 수력 에너지, 풍력, 태양광, 태양열, 지열 등이 있으며 그 중 바이오 에너지가 가장 큰 비중을 차지하고 있다. (그림 2-3) 또한 바이오 에너지는 앞으로도 재생 에너지 소비의 주된 성장을 이끌 것으로 예상된다[38].

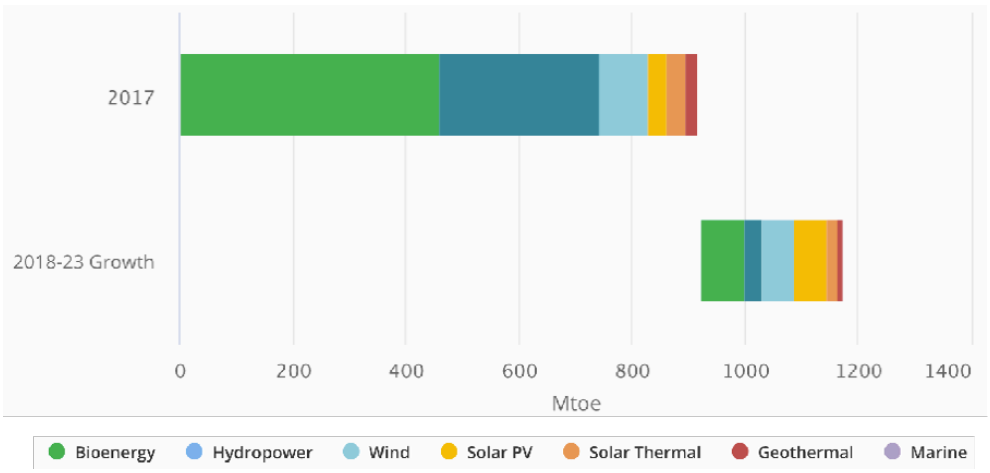



[그림 2-1] 연도별 $CO_2$(ppm)와 $CH_4$(ppb), $N_2O$(ppb)의 평균 농도[3]

(파란선 : 매달 세계 평균 농도, 빨간선 : 5 년 세계 평균 농도)




[그림 2-2] 탄소 배출권 거래와 탄소세 시행 및 시행 예정 지역[36]



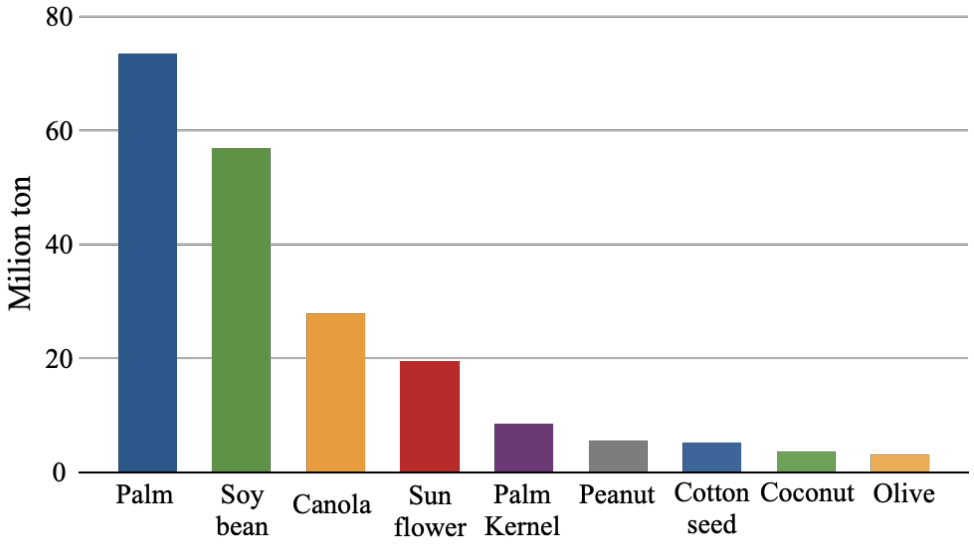

[그림 2-3] 재생에너지 소비 비율과 성장 예상치[38]

### 2.1.2 바이오 오일

바이오 에너지에서도 특히 바이오디젤과 바이오 에탄올로 대변되는 바이오 연료가 2018 년 기준 15 %의 지속적인 성장을 이루고 있다. 특히, 이동 수단 부분에서 전체 재생에너지의 90 %를 차지하고 있다[38]. 바이오 연료의 주된 원료은 바이오오일로, 2018-2019 년 동안 연간 20.4 억 톤이 생산될 정도로 많은 생산량을 보이고 있다. 그중 식물유의 생산량은 18 억 톤으로 바이오오일의 대부분을 차지하고 있으며, 식품, 계면활성제 뿐만 아니라 바이오디젤의 주요 원료로 활용되고 있다[6,39].

식물유 중 가장 많이 생산되는 팜유는 단위 면적당 높은 생산량을 가지기 때문에, 낮은 단가가 가능하여 식품의 튀김유나 바이오디젤의 원료로 많이 활용되고 있다. (그림 2-4) 하지만 70~90 % 내외의 불포화도를 가진 다른 식물유의 비해 불포화도가 약 50 %로 낮기 때문에 어는점이 높아서 열대지방을 제외한 곳에서는 사용하는데 일부 제약이 있다. 그 다음의 생산량을 가진 식물유는 대두유, 카놀라유, 해바라기유 순으로, 모두 80~90 %의 높은 불포화도를 가지고 있다. (표 2-1) 식물유는 지방산이 글리세롤에 결합된 트리아실글리세라이트 또는 트리글리세라이드 (TAG, Triacylglyceride 또는 Triglyceride) 형태의 구조를 가지는 유지로 대부분이 구성된다. (그림 2-5) 그리고 지방산은 대게 1~3 개의 이중결합을 가진 탄소 18 개의 불포화 지방산으로 이루어져 있다. (표 2-1)

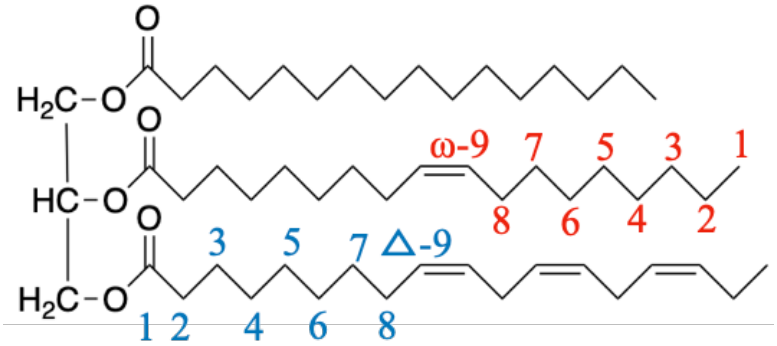
지방산은 이중결합 위치에 따라 다른 이름을 갖는다. 2 가지의 명명법이 있는데, 각각 기준점에서 이중결합이 몇 번째 탄소에 위치하는지에 따라 표기한다. 예를 들면 탄소수 18 개의 이중 결합이 1 개인 지방산인 올레산 (Oleic acid)는 C18:1 $\omega$-9 또는 C18:1 $\Delta$-9 으로 표기하는데 오메가($\omega$)는 메틸기를 기준으로 탄소 숫자 순서를 세고 델타($\Delta$)는 카복실기에서 탄소 숫자 순서를 세어 이중 결합 위치를 나타낸다.




[그림 2-4] 2018/2019 3 월 주요 식물유들의 생산량[6,39]

[표 2-1] 주요 식물유들의 지방산 조성[20]

| 종류 | C16:0 | C18:0 | C18:1 | C18:2 | C18:3 | Etc. | 불포화도 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Palm | 43.8% | 4.4% | 39.1% | 10.2% | 0.3% | 2.2% | 49.6% |
| Soybean | 10.8% | 3.9% | 23.9% | 52.1% | 7.8% | 1.5% | 83.8% |
| Canola | 5.1% | 1.7% | 60.1% | 21.5% | 9.9% | 1.7% | 91.5% |
| Sunflower | 6.4% | 4.5% | 22.1% | 65.6% | 0.5% | 0.9% | 88.2% |
| Palm kernel | 8.4% | 1.6% | 16.4% | 3.1% | 0% | 70.5% | 19.5% |
| Peanut | 10.4% | 3% | 47.9% | 30.3% | 0.4% | 8.0% | 78.6% |
| Cottonseed | 24.2% | 2.3% | 17.4% | 53.2% | 0.2% | 2.7% | 70.8% |
| Coconut | 8.7% | 2.7% | 6.0% | 1.8% | 0.1% | 80.7% | 7.9% |
| Olive | 12.1% | 2.6% | 72.5% | 9.4% | 0.6% | 2.8% | 82.5% |
| Biodiesel | 14.0% | 4.4% | 33.0% | 40.6% | 5.6% | 2.4% | 79.2% |




[그림 2-5] 트리글리세라이드의 분자식과 불포화 지방산 명명법

## 2.2 지방산 메틸 에스터 (FAMEs, Fatty acid methyl esters)

### 2.2.1 FAMEs의 정의

바이오디젤의 주성분이기도 한 FAMEs 는 그림 2-6 과 같이 유지 성분인 TAG 를 메탄올과 에스터 교환 반응하여 얻어지며, 반응 부산물로 글리세롤이 생성된다. 과거 디젤 엔진에는 식물유가 직접적으로 사용되기도 하였지만 현대의 디젤엔진에서는 연료 효율이 낮고, 코크가 발생하기 때문에 식물유를 FAMEs 형태로 전환하여 사용한다[40,41]. 또한 식물유 유래 FAMEs 에는 이중 결합을 가진 FAMEs 들이 많기 때문에 유지 기반 화학제품의 원료로도 활용이 가능하다[6,18].

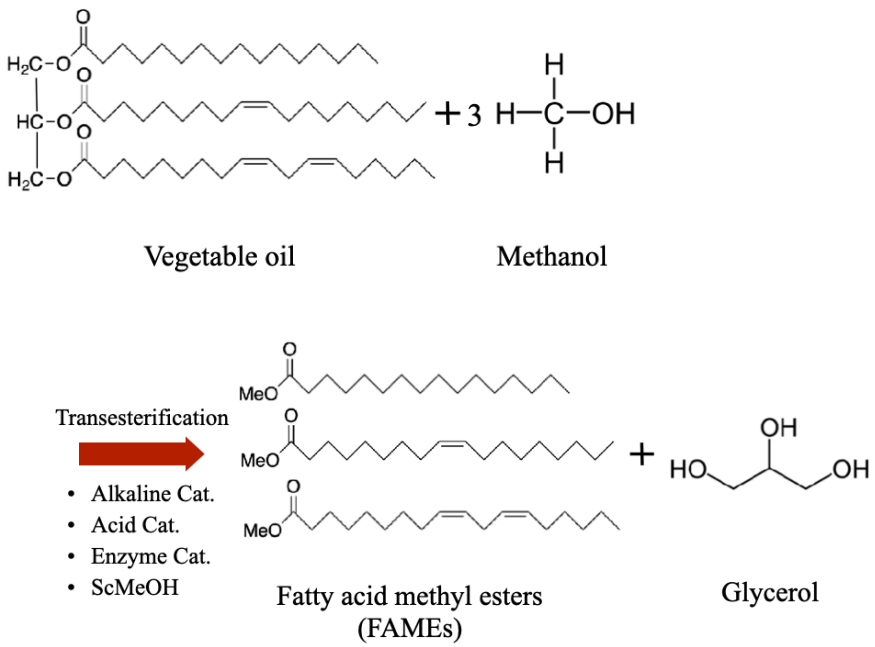
### 2.2.2 FAMEs의 특성

식물유를 연료로 사용했을 때 가장 문제가 되는 것은 높은 점도로 인한 낮은 유동성인데, FAMEs 의 경우 점도가 비교적 낮고 디젤과 연료 특성이 유사하여 디젤 엔진에 바로 사용될 수 있다. (표 2-2) 무엇보다도 석유에서 유래된 디젤에 비해 FAMEs 은 동식물에서 유래하였기 때문에 탄소 순환주기가 짧기 때문에 탄소 배출량을 줄일 수 있어서 재생 에너지로써 활용도가 높다. 이와 더불어서 FAMEs 을 연료로 사용했을 때 디젤 대비 $CO_2$ 와 CO 의 평균 배출량이 각각 79 %, 48 % 감소하며, 특히 황화 산화물(SOx) 발생량의 대부분이 저감된다[40]. 하지만 구조에 산소를 포함하고 있어서 불완전 연소 가능성이 비교적 낮음에도 불구하고, 불완전 연소로 발생하는 질소 산화물(NOx)의 발생량은 오히려 소폭 증가한다. 그러한 현상의 원인을 알 수 없어 여러 가설들을 기반으로 다양한 연구들이 진행되고 있다[42].

바이오디젤은 정책적으로 의무 혼합, 세제 혜택, 보조금 등과 같은 방법을 통해 장려되고 있다[4]. 세계 에너지 소비와 온난화 기체의 배출에 있어서 3 번째로 많은 영향력을 끼치는 이동 수단이 대게 휘발유와 경유와 같은 화석 연료를 사용하기 때문에 바이오디젤은 온난화 기체를 저감하는데 필수적인 역할을 하고 있다고 하더라도 과언이 아니다[5]. 비록 디젤게이트로 인해 유럽의 전체적인 경유 사용량이 감소하고 이와 더불어서 바이오디젤 사용량의 감소가 발생하게 되었지만[4,43,44], 개발 도상국들의 산업화와 인구 증가, 삶의 질 향상 등으로 인해 바이오디젤의 사용은 증가할 것으로 예측되는 상황이다[4,5].

FAMEs 은 바이오디젤 이외에도 유지 기반 화학 제품(Oleochemical)의 원료로도 쓰인다[6－11]. 이러한 유지 기반 화학 제품은 석유 화학 제품을 대체하여 윤활유, 계면활성제, 고분자 등을 생산할 수 있는 바이오 리파이너리 공정을 통해 생산된다. 특히 불포화 FAMEs 내 이중 결합의 올레핀 복분해 반응을 기반으로 하는 바이오 리파이너리가 각광을 받고 있으며, 공정을 위한 촉매 개발과 FAMEs 의 복분해 반응 산물을 이용한 제품 개발이 이루어지고 있다[19,45]. FAMEs 의 에틸렌과의 올레핀 복분해 반응(Ethenolysis)은 그림 2-7 에 나타내었다. FAMEs 을 이용할 경우 바이오 오일의 높은 생산량 덕분에 그 바이오 리파이너리의 실현 가능성은 높을 것으로 예상된다[6].

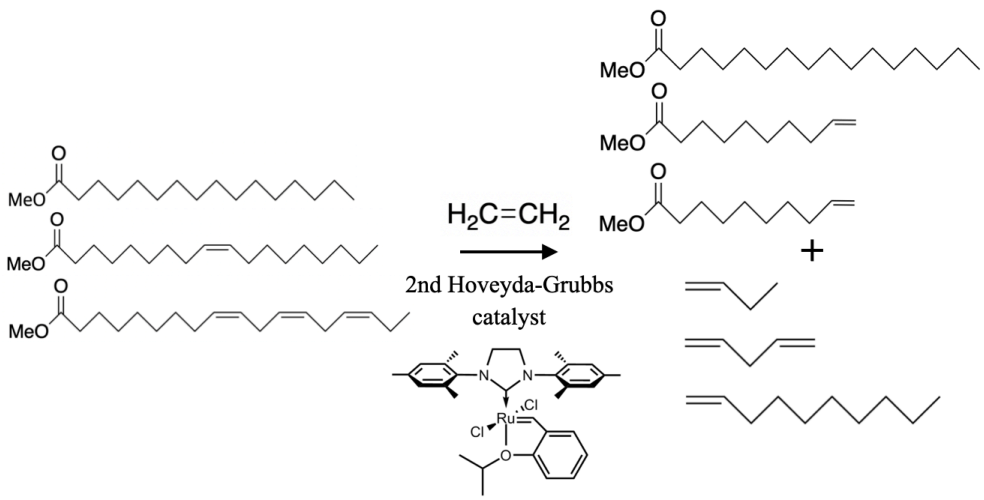
FAMEs 의 연료 물성은 원료의 지방산 조성에 의존하기 때문에, FAMEs 원료의 불포화도에 따라 낮은 산화 안정성이나 저온 유동성을 가진다 [40,46]. 부족한 물성들을 향상시키기 위해 다른 원료에서 유래한 FAMEs 을 혼합하거나 금속 촉매를 이용한 부분 수소화반응을 수행한다[13－17,47－53].




[그림 2-6] 식물유의 에스터 교환 반응

[표 2-2] 디젤과 바이오디젤의 연료 특성 비교[40]

| Standardized properties | Unit | Diesel EN 590 | Biodiesel (FAME) EN 14214 |
|---|---|---|---|
| Density at 15 °C | $kg\,m^{-3}$ | 820–845 | 860–900 |
| Viscosity at 40 °C | $mm^2\,s^{-1}$ | 2.00–4.50 | 3.5–5.0 |
| Flash point | °C | >55 | >120 |
| Sulfur | % (m/m) | <0.20 | <0.01 |
| Cetane No. | | >49 | >51 |
| Oxygen content | % (m/m) | 0.0 | 10.9 |
| Caloric value | $MJ\,dm^{-3}$ | 35.6 | 32.9 |
| Efficiency degree | % | 38.2 | 40.7 |



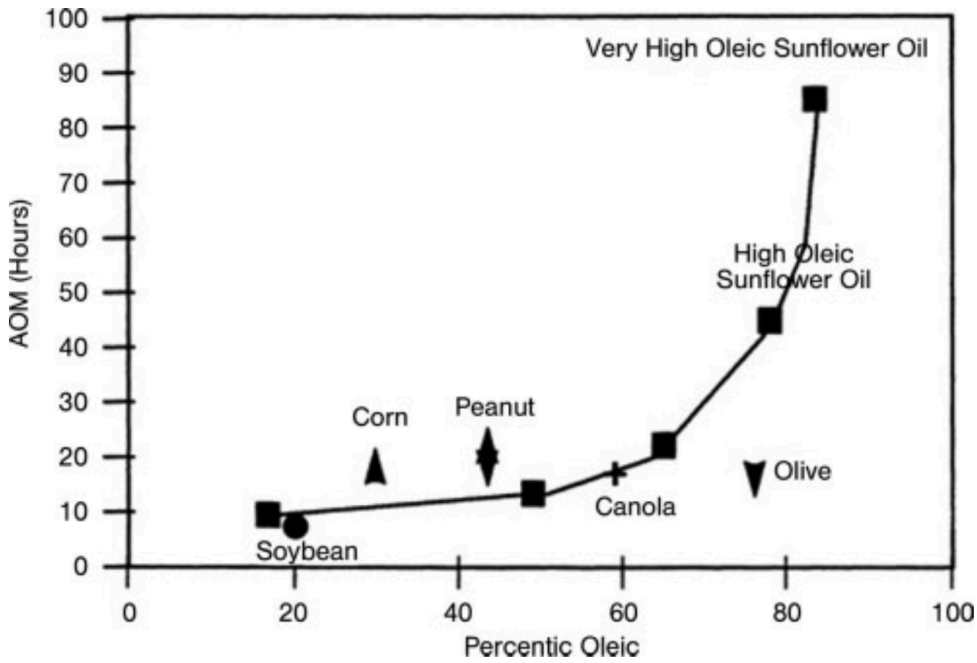

[그림 2-7] FAMEs 과 에틸렌의 올레핀 복분해 반응(Ethenolysis)

### 2.2.3 메틸 올레이트 (Methyl oleate, C18:1)

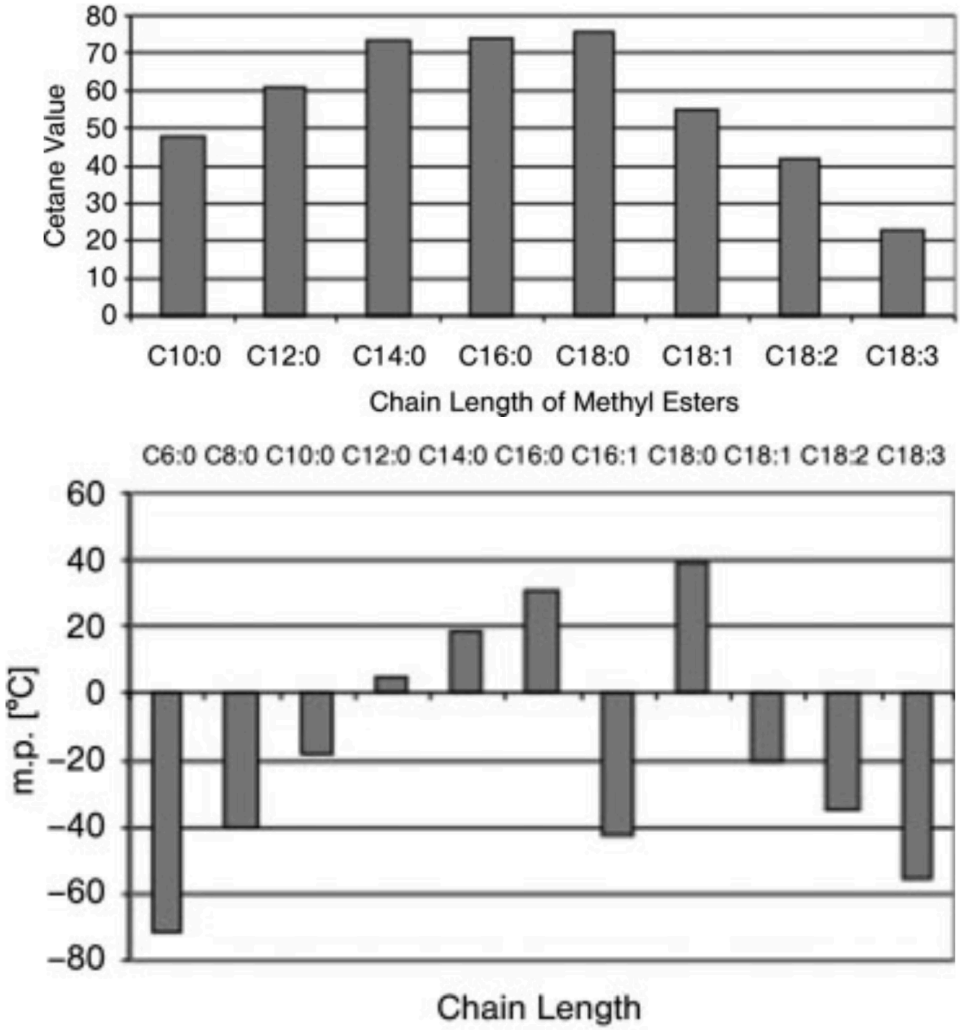
바이오디젤의 주성분인 지방산 메틸 에스터(FAMEs) 중 하나의 이중 결합을 가진 C18:1 은 바이오디젤과 바이오 리파이너리에서 모두 활용도가 높다. C18:3, C18:2, C18:1 의 상대 산소 흡수도가 각각 100:40:1 로 차이가 나기 때문에, C18:1 은 상대적으로 높은 산화 안정성을 가지고 있다. 그렇기 때문에 불포화 지방산을 많이 포함하고 있는 식물유는 C18:1 의 함량에 따라 산화 안정성이 크게 변화한다[40,53]. 같은 식물유에서도 C18:1 함량이 많으면 산화 안정성은 향상된다. (그림 2-8)

산화 안정성 뿐만 아니라, C18:1 은 연료의 점화 성능과 관련된 세탄 값은 기준치인 51 을 넘어서면서도 약 -20 ℃의 낮은 어는 점을 가지고 있다. 반면에 C18:2 와 C18:3 은 기준치보다 낮은 세탄 값을 가지고 있어서 점화 성능이 떨어지며, C18:0 은 약 40 ℃의 높은 어는점을 가지고 있어서 사용성에서 어려움이 있다[40,53]. (그림 2-9) 그렇기 때문에 C18:1 은 바이오디젤의 이상적인 성분으로 여겨진다[12-17].

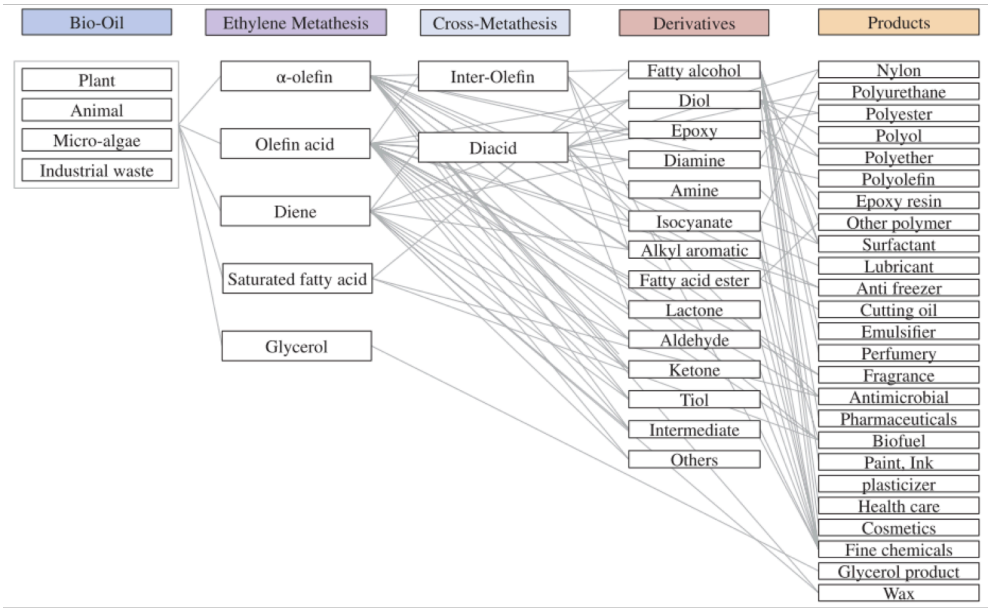
이중 결합을 가진 FAMEs 은 석유계 올레핀 성분들처럼 윤활유나 계면 활성제, 고분자와 같은 고부가 제품을 만들 수 있는 올레핀 복분해 반응에 기반한 바이오 리파이너리에 이용될 수 있다[6,18]. (그림 2-10) 특히 C18:1 은 복분해 반응의 산물이 간단하기 때문에 올레핀 복분해 반응의 모델 물질로 선호되어 많은 연구가 이루어져왔고, 제품화 연구가 이루어지고 있다[6,10,11,18,19]. (그림 2-11) 또한 세계적으로 생산량이 가장 많은 식물유들의 주요 성분이 C18 로 이루어진 불포화 지방산이고, C18:2 와 C18:3 은 수소화 반응을 통해 C18:1 로 전환시킬 수 있기 때문에 C18:1 의 확보도 용이하다[4,6,20]. (그림 2-4, 표 2-1) 따라서, C18:1 은 바이오디젤과 바이오 리파이너리의 원료로 모두 유용하면서, 가치 있는 물질이다.



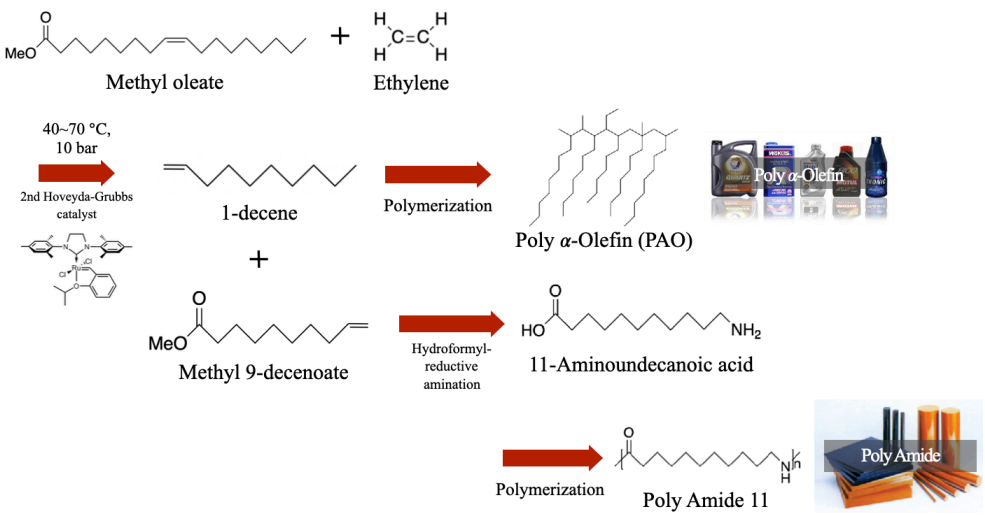

[그림 2-8] 식물유의 올레산의 함량에 따른 산화 안정성 변화[40]




[그림 2-9] FAMEs 의 세탄 값과 어는점[40]




[그림 2-10] 올레핀 복분해 반응 기반 제품 가치 체인[6]




[그림 2-11] C18:1 의 올레핀 복분해 반응과 유래 제품

### 2.2.4 FAMEs의 제조 방법

FAMEs 는 유지 성분인 TAG 를 메탄올과 촉매 조건에서 에스터 교환 반응하여 얻어지며, 반응 부산물로 글리세롤이 생성된다. (그림 2-6) 반응 속도를 향상시키기 위해 염기, 산, 효소 촉매가 사용되고 있으며, 각자 장단점을 가지고 있어서 단점을 극복하기 위해 다양한 시도들이 이루어지고 있다[54 – 56].

염기 촉매법은 반응 온도가 60~70 ℃로 비교적 온건한 조건이지만, 반응 시간이 1 시간 내외로 반응 속도가 빠르기 때문에 가장 많이 활용되고 있다. 하지만 염기 촉매는 자유 지방산과 비누를 형성하기 때문에 자유 지방산과 수분 등과 같은 불순물에 취약해서 높은 반응 수율을 얻기에는 한계가 있다. 그리고 반응 후 FAMEs 에 녹아져 있는 촉매를 제거해야하기 때문에 물로 세척하는 과정에서 수율이 영향을 받으며, 글리세롤에 촉매가 잔존하여 부산물인 글리세롤의 활용도가 떨어진다.

산 촉매법은 지방산의 영향은 피할 수 있지만 장비 부식 우려와 염기 촉매보다 반응 속도가 4,000 배 차이가 날 정도의 느린 반응속도를 가지고 있어서 반응 시간이 긴 단점을 가지고 있다. 효소 촉매는 35~45 ℃의 상온에 가까운 온도에서 반응이 이루어지고 높은 선택성을 가지면서도, 불순물에 민감하지 않고, 쉬운 분리 및 촉매의 재사용이 용이하다. 하지만 산 촉매와 마찬가지로 매우 느린 반응 속도를 가지고 있으며 높은 효소 비용과 산업화의 어려움, 촉매의 불활성이 단점으로 꼽힌다[57]. 촉매를 이용한 방법들의 장단점을 극복하기 위해 염기 금속 산화물이나 고체 산의 이용, 또는 효소를 담지체에 고정하는 등과 같이 불균일 촉매 개발하기 위한 연구가 이루어지고 있다[55,58].

촉매를 사용하지 않는 대신에 고온, 고압의 초임계 메탄올을 이용하여 에스터 교환 반응을 수행하는 초임계 에스터 교환 반응도 고안되었다. 비록

초임계 에스터 교환 반응은 반응 조건이 350 ℃ 내외, 20~30 MPa 로 높지만 5~30 min 의 짧은 반응 시간과 높은 수율, 불순물에 대한 낮은 민감도 등과 같은 장점들을 지닌다. 또한, 촉매를 사용하지 않기 때문에 공정이 단순하고 부산물인 글리세롤을 회수하기 용이하다. 초임계 에스터 교환 방법은 높은 반응 조건과 자본 비용에도 불구하고 이러한 장점들 덕분에 경제성 측면에서도 유망한 공정으로 여겨지고 있다[57,59 – 62].

## 2.3 FAMEs의 수소화 반응

### 2.3.1 수소화 및 부분 수소화 반응

FAMEs 은 주로 식물유를 원료로 이용하여 만들어지게 되는데 그 경우 원료의 불포화도가 높기 때문에 연료 물성에서 저온 특성은 좋지만 낮은 산화 안정성과 세탄 값을 나타낸다. 이를 극복하는 방법 중에 하나로 C18:1과 같이 좋은 연료 특성을 가지는 단일 불포화 FAMEs까지만 수소화 반응을 수행하는 부분 수소화 반응이 사용된다 [15,48-52].

수소화 반응은 Pd, Ru, Ni, Pt 등과 같은 후전이 금속들을 촉매로 하여 수행되며, 일반적으로 불균일 반응(Heterogeneous reaction)으로 이루어지는 표면 반응이다. 반응 원리는 Horiuti-Polanyi 메카니즘에 의해 설명된다[63,64]. (그림 2-12) 먼저 이중 결합이 촉매 표면에 흡착되고 촉매에 해리되어 있던 수소 원자와 만나서 하나의 탄소가 수소화된다. 그 뒤 나머지 하나의 탄소도 수소화가 되면 수소화 반응이 완료되지만, 만약에 수소 공급이 원활하지 않으면 수소를 다시 잃고 흡착된다. 그런 뒤에 반응물이 탈착하게 되면 이중 결합이 이동 하거나 Trans-Cis 이성질화될 수 있다.

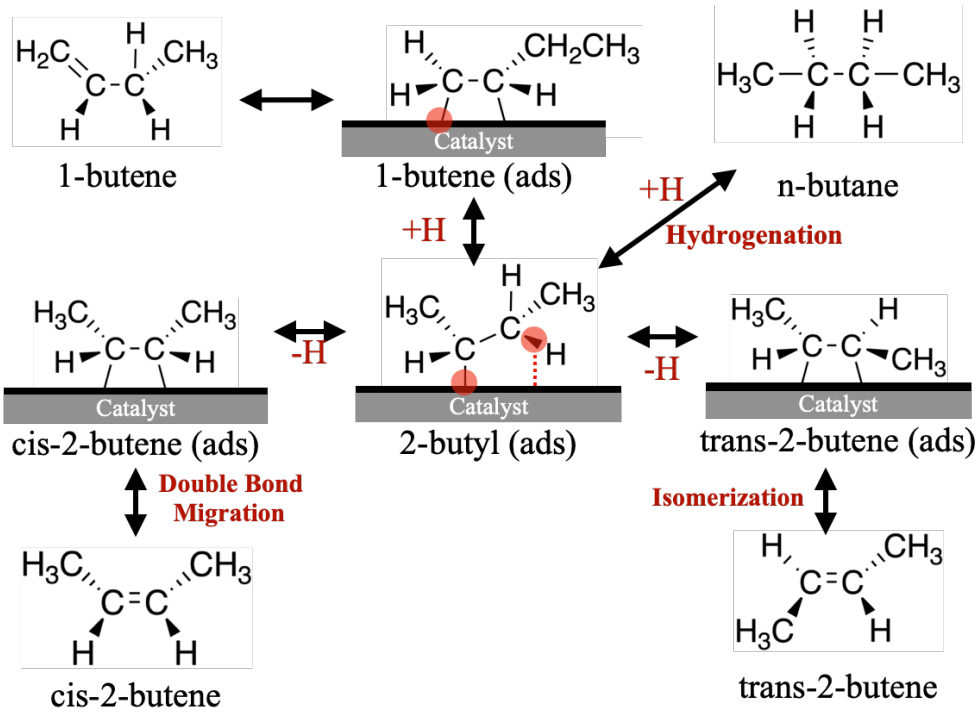
식물유의 수소화 반응으로 만들어지는 마가린 생산 공정에서 트랜스 지방의 생성을 억제하고자 할 때, 이 메카니즘이 활용된다[65]. 메카니즘에 따르면 촉매 표면에 충분한 수소가 공급되어야 하고, 이를 위해서는 수소가 식물유에 녹아서 촉매의 표면에 도달해야하기 때문에 식물유에서의 수소 농도를 높일 수 있는 용매를 사용하거나 수소의 압력을 높이는 방법이 사용된다. 또는 소비되는 수소의 양을 조절하여 촉매 표면의 수소가 부족하지 않게 하기 위해 반응성이 크지 않은 촉매를 사용하거나, 촉매 양을 줄이는 대신에 반응 시간을 길게 한다[48]. 반대로, 촉매의 표면을 황

물질이나 인지질 등으로 피독시켜 트랜스 지방을 생산하는데 응용하기도 한다[65]. 이외에도 초임계 $CO_2$ 나 프로판 등을 공용매로 추가하여 수소, 용매, 반응물을 하나의 상으로 만들어서 수소화 반응 속도를 극대화하는 방법도 제시되었다[66-68].

FAMEs 의 부분 수소화 반응과 관련된 연구들은 Pd, Pt, Ni 을 사용하여 80~120 ℃, 0.3~1 MPa 의 $H_2$ 에서 2~4 시간동안 반응한다. 각 촉매들은 $SiO_2$, SBA-15, MCM-41 등에 담지되거나, Ag 나 Mg, 알칼리 토금속 등과 같이 담지하되어 수소화 반응의 C18:1 선택성과 Trans-C18:1 의 변화를 관찰하는 연구가 주로 수행되고 있다[13-16,49-52,69].

### 2.3.2 전이 수소화 반응

수소 기체는 일반적인 수소화 반응에서 주로 이용되지만, 수소 기체의 폭발성으로 인해 안전 사고의 위험이 있다[17]. 이를 회피해보고자 수소를 사용하지 않고 수소 공여체를 사용하는 전이 수소화 반응이 수행되고 있다[17,30-32,47,70]. 수소 공여체로는 Tetralin[32], Isopropanol [17,31], 글리세롤[28,30] 등이 사용되었으며 촉매로는 Pd, Ni, Cu, Co 등이 이용되었다. 전이 수소화 반응은 대게 높은 온도가 사용되거나 긴 반응시간을 요한다. 그렇기 때문에 전이 수소화 반응은 다른 반응과 결합을 통해 효율성을 높여서 사용될 수 있다[28,32,71,72]. 지방산[28,30-32,71]이나 열분해 오일 [33,34,72]을 탄화수소나 알코올로 전환하는 수첨탈산소반응이 대표적이지만, 이 반응은 탈수소화반응을 포함하기 때문에 높은 반응 온도에도 불구하고 긴 반응 시간을 필요로 한다[71].




[그림 2-12] Horiuti-Polanyi 메카니즘[63,64]

## 2.4 에스터 교환 및 수소화 동시 반응

C18:1 을 합성하기 위해서는 식물유를 에스터 교환 반응을 통해 FAMEs 으로 전환한 뒤 부분 수소화 반응을 차례로 진행한다[17]. 그러나 그 두 반응들을 결합하여 반응을 단순화 할 수 있는 단일 반응이 제시되었다[21,22]. 대마씨유(Hempseed oil)를 사용하여서 메탄올과 180 ℃, $H_2$ 3 MPa 조건에서 3 시간 동안 Cu/SrO 촉매로 96 %의 FAMEs 수율을 달성하였고 포화 FAMEs 인 C18:0 의 증가 없이 C18:1 만 10.1 %에서 46.7 %로 증가시켰다. 결과적으로 에스터 교환 반응과 부분 수소화 반응이 하나의 공정으로 단순화되었다. 유사하게 Pd 을 재활용 고분자에 담지하고 산성의 첨가제를 주입하여 40 ℃에서의 에스터 교환 및 부분 수소화 동시 반응도 보고되었고[23], 지방산에 대해서도 270 ℃에서 $Cu/SiO_2$ 기반 촉매로 유사한 연구가 이루어졌다[24]. 하지만 수소화 반응 속도가 느려서 충분한 C18:1 를 확보하기에는 수 시간의 반응 시간이 소요되었다.

한편 초임계 에스터 교환 반응과 전이 수소화 반응을 결합한 방법이 제시되었다[25]. 초임계 메탄올을 수소 공여체로 이용하여 Cu powder 로 대두유를 320 ℃, 20 MPa 에서 30 분 동안 반응시켜 약 90 %의 FAMEs 수율과 24.6 %의 C18:1 의 함량을 54.3 %로 증가시켰다. 이러한 방법은 기존의 초임계 에스터 교환 반응과 동일한 온도, 압력 조건을 사용하면서 수소의 첨가 없이 촉매만 첨가했기 때문에 C18:1 을 만들어내는데 경쟁력이 있다고 생각된다[25].

# 제 3 장 촉매 변화에 따른 동시 반응

## 3.1 연구 개요

초임계 메탄올 하에서 식물유의 전이 수소화 반응은 여러 연구들이 보고되어 있지만 주로 수소화 반응에 그치지 않고 탈산소화반응까지 진행하여 높은 온도와 긴 반응시간을 필요로 한다. 그리고 지방산을 탄화수소나 알코올로 변환하거나[26-32] 열분해 바이오 오일을 바이오 연료로 변환하는 연구들이기 때문에 물성이 향상된 바이오디젤을 생산하는 본 연구와는 차이가 있다[33-35]. 또한, 같은 목적으로 진행된 연구는 단일 반응 조건에서 Cu 분말을 이용한 연구만 진행하였기 때문에 반응을 이해하고 발전시키기에는 제한적이었다.

따라서, 이 장에서는 C18:1 을 합성하고, 향상된 물성을 가진 바이오디젤을 보다 효율적으로 생산하기 위해 초임계 에스터 교환 및 전이 수소화 동시 반응을 이해하고자 하였다. 먼저 기존 연구에서 사용된 Cu 뿐만 아니라 Pd 와 Ni 의 촉매 효과를 확인하였고, 반응 조건을 변화시키면서 촉매들의 동시 반응 특성을 파악하고자 하였다. 그리고 반응 모델을 통해 동시 반응의 반응 속도론적 고찰을 수행하였다. 마지막으로 동시 반응으로 만들어진 FAMEs 의 연료 특성을 평가하였다.

## 3.2 실험 및 분석

### 3.2.1 시약 및 재료

동시 반응의 반응물로 고도 불포화 지방산 함량이 높고, 팜유, 폐식용유와 더불어 바이오디젤 생산에 널리 사용되는 대두유(백설,

CJ 제일제당, 대한민국)를 사용했고, 반응 용매로 메탄올(99.5%, 삼전화학(주), 대한민국)을 사용하였다[5,6,70]. 분석 용매로 n-헵탄(99.0%, 삼전화학(주), 대한민국)을 사용했으며, FAMEs 의 가스 크로마토그래피(GC) 분석의 내부 표준물질(Internal Standard)로 Methyl heptadecanoate(C17:0, >99%, Sigma-Aldrich Co., 미국)를 사용하였다. 그리고 FAMEs 의 GC 크로마토그램 내 체류시간(Retention time)을 확인하기 위해 FAMEs 표준 물질 혼합물(Supelco 37 Component FAME mix, 제품번호 CRM47885, Sigma-Aldrich Co., 미국)을 구매하여 사용하였다.

촉매로 선행 연구[25]와 비교를 위해 동일한 형태인 마이크로 수준의 입자 크기를 가지는 분말 형태의 구리(Cu, 99.7 %, 제품번호 357456)와 동일한 형태의 니켈(Ni, 99.7 %, 제품 번호 266981)을 Sigma-aldrich Co. (미국)에서 구매하여 사용했다. 팔라듐은 자체가 매우 고가이고 분말 형태보다는 전구체나 담지된 형태로만 유통되기 때문에 알루미나에 5 wt%가 담지 된 촉매($Pd/Al_2O_3$, 제품번호 46-1950, Stem Chemicals, Inc., 미국)를 사용하였다. 구매한 촉매는 데시케이터에 보관하였으며, 전처리 없이 사용하였다.

### 3.2.2 실험 과정

동시 반응을 위해 주문 제작한 22 ml 부피의 스테인리스(SUS 316) 고압 회분식 반응기(한양정밀, 대한민국)을 사용하였다. (그림 3-1) 반응 전에 대두유와 메탄올, 촉매를 반응기에 주입하였다. NIST Chemical Webbook 의 메탄올 밀도 데이터를 사용하여 원하는 반응 조건에 맞는 양을 계산하여 넣은 뒤, 대두유 10 wt%의 금속 촉매를 주입하였다. 그 후에 반응기를 잠그고 예열된 용융 염조에 주입하였다. 염조는 대풍 인더스트리(대한민국)으로부터 주문 제작한 장치로, 내부에 질산칼륨과

질산나트륨, 질산칼슘을 각각 7:45:48 의 무게비로 채워서 사용하였다. (그림 3-2) 염조의 예열 온도는 반응 전에 반응기 내부 온도를 측정하여 설정하였으며, 유사한 방법으로 반응기 내부 온도의 반응 온도 도달시간을 측정하여 반응 시작 시간을 설정하였다. 염조에 주입된 반응기는 주문 제작한 Shaker 를 이용하여 반응 시간 동안 0.85 Hz 의 속도로 수평으로 흔들어 주었다. 반응 시간이 지난 후, 반응을 멈추기 위해 반응기는 염조에서 즉시 꺼내어 흐르는 찬물에서 빠르게 냉각시켰다.

고도 불포화 지방산들은 320 ℃이상에서 열분해가 잘 일어나기 때문에 반응 온도는 250 ℃, 300 ℃, 320 ℃로 설정했고, 압력은 10 MPa, 20 MPa, 30 MPa 로 설정하였다. 메탄올과 오일의 몰 비는 15:1 에서 60:1 로 변화시켰고, 촉매 양은 대두유의 10 wt%로 고정하였다.

반응 결과물에서 FAMEs 을 분리하기 위해 먼저 원심 분리를 통해 촉매를 제거하였다. 잔여 메탄올은 80 ℃에서 감압 회전 증발기를 통해 제거하였고, FAMEs 과 글리세롤은 원심 분리를 통해 분리하였다. 상층에 얻어진 FAMEs 은 GC-FID 를 통해 분석하였다. 모든 실험은 3 번 수행되었으며 결과는 그 결과들의 평균값으로 나타내었다.

[그림 3-1] 고압 회분식 반응기

[그림 3-2] 용융 염조

### 3.2.3 분석

#### 3.2.3.1 촉매 분석

반응 전후의 촉매의 변화를 확인하기 위해 X 선 회절분석기(XRD, X-ray diffractometer, JP/D/MAX-2500H, Rigaku Co., 일본)를 이용하여 촉매의 회절 무늬를 확인하였다. 50 kV, 200 mA 의 Cu K$\alpha$를 방사선으로 사용했고, 10°/min 의 속도로 10°에서 90°까지 측정하였다. 촉매들의 형태와 입자 크기를 파악하기 위해 주사전자현미경(FE-SEM, Field Emission Scanning Electron Microscopy, Carl Zeiss SUPRA 55VP, 독일)을 사용하였다.

#### 3.2.3.2 FAMEs 분석

FAMEs 은 유럽 기준 분석법[73]에 의거하여 불꽃 이온화 검출기가 장착된 가스 크로마토그래피(GC-FID, Gas Chromatography with Flame Ionization Detector, HP-6890, Agilent, 미국)를 사용해서 함량과 조성을 측정하였다. 분석 칼럼은 HP-INNOWAX(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm, Agilent, 미국)을 사용했으며, 수송 가스로 고순도 헬륨(99.999 %, 협신가스상사, 대한민국)을 사용하였다. 수송 가스의 유량은 1 ml/min, 주입부, 검출기의 온도는 260 ℃로 고정되었으며 Split ratio 는 100:1 로 하였다. 주입 양은 1 μl 으로 하였고, GC 의 오븐 온도는 150 ℃에서 5 ℃/min 의 속도로 가열하여 250 ℃에 도달시킨 뒤 10 분 동안 유지하였다. 반응 결과물 내의 FAMEs 의 양과 반응 수율을 계산하기 위해 C17:0 를 내부 표준물질로 사용하였다.

반응 후 생성된 FAMEs 의 양을 대두유에서 만들어질 수 있는 FAMEs 의 양으로 나눠서 수율을 계산할 수 있으나, 이 연구에서는 반응 결과물의 FAMEs 함량으로 수율을 계산하였다. 일반적인 초임계 에스터

교환 반응에서 촉매를 제거하기 위한 세척 단계를 거치지 않기 때문에 반응과 분리 단계에서 발생할 수 있는 손실은 무시할 만하다고 볼 수 있다. 실제로 그 차이를 확인해본 결과 2 % 내외였기 때문에 반응 결과물의 FAMEs 함량으로 수율을 계산하였다. GC 크로마토그램(Chromatogram) 내 FAMEs 각각의 체류시간은 GC-MS 와 FAMEs 표준물질 키트를 이용하여 확인했고, Peak 의 면적 비율을 통해 FAMEs 의 조성을 계산하였다.

수소화 반응의 메커니즘에 따르면 불포화 FAMEs 의 Cis-Trans 이성질화와 이중 결합 이동이 발생할 수 있다[64,74]. 이번 장에서는 불포화 FAMEs 의 이중 결합의 위치와 형태는 배제하고 이중 결합의 위치와 개수로만 FAMEs 을 분류하였다. 그리고 C18:1 의 선택도는 수소화 반응 후 C18:1 의 증가한 양을 C18:2 와 C18:3 가 감소한 양으로 나눈 값으로 정의하였다.

#### 3.2.3.3 FAMEs 의 연료 물성

동시 반응으로 제조된 FAMEs 의 바이오디젤 특성을 확인하기 위해 산화 안정성(Oxidative stability)과 저온 필터 막힘 점 (CFPP, Cold filter plugging point)은 FAMEs 의 지방산 조성과의 관계[75]를 통해, 세탄 값 (Cetane number)은 FAMEs 의 탄소수와 이중결합의 수와의 연관 관계[76]를 통해 반응 후 FAMEs 의 물성을 계산을 통해 예측하였다.

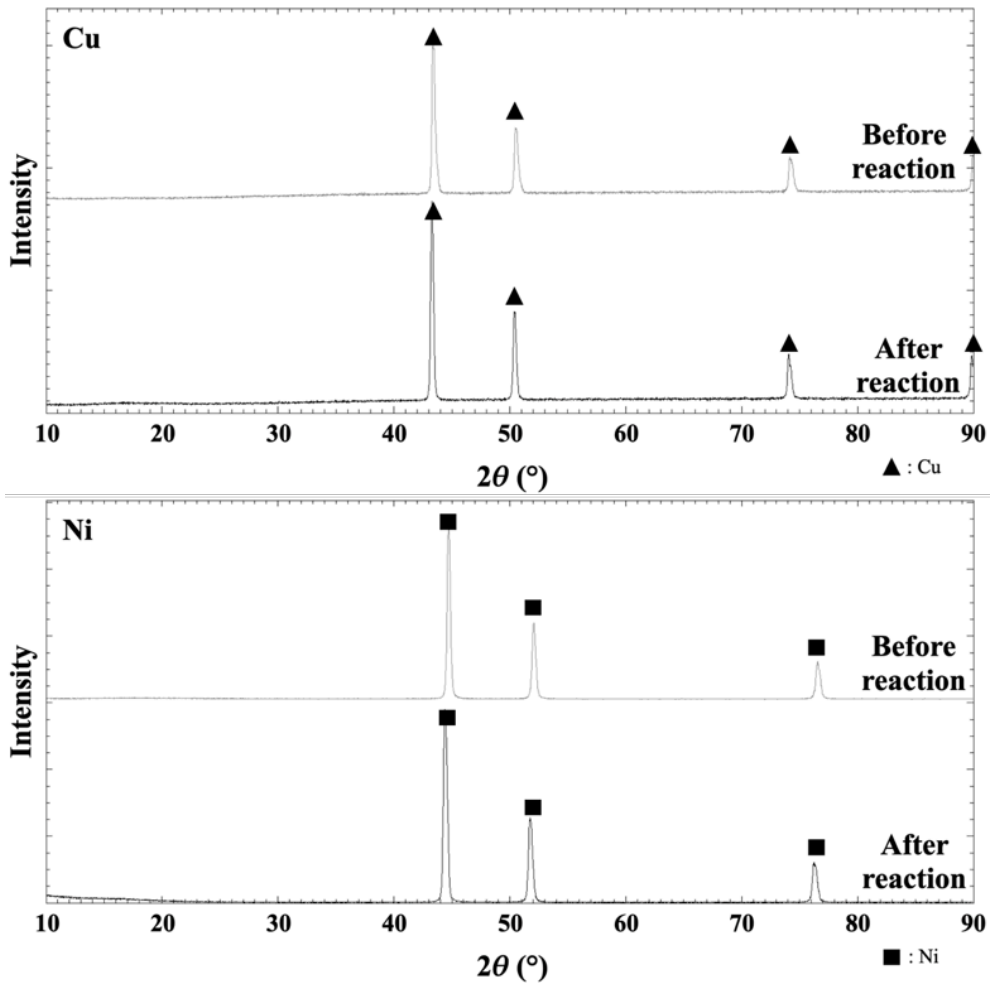
## 3.3 결과 및 고찰

### 3.3.1 촉매와 동시 반응의 특성

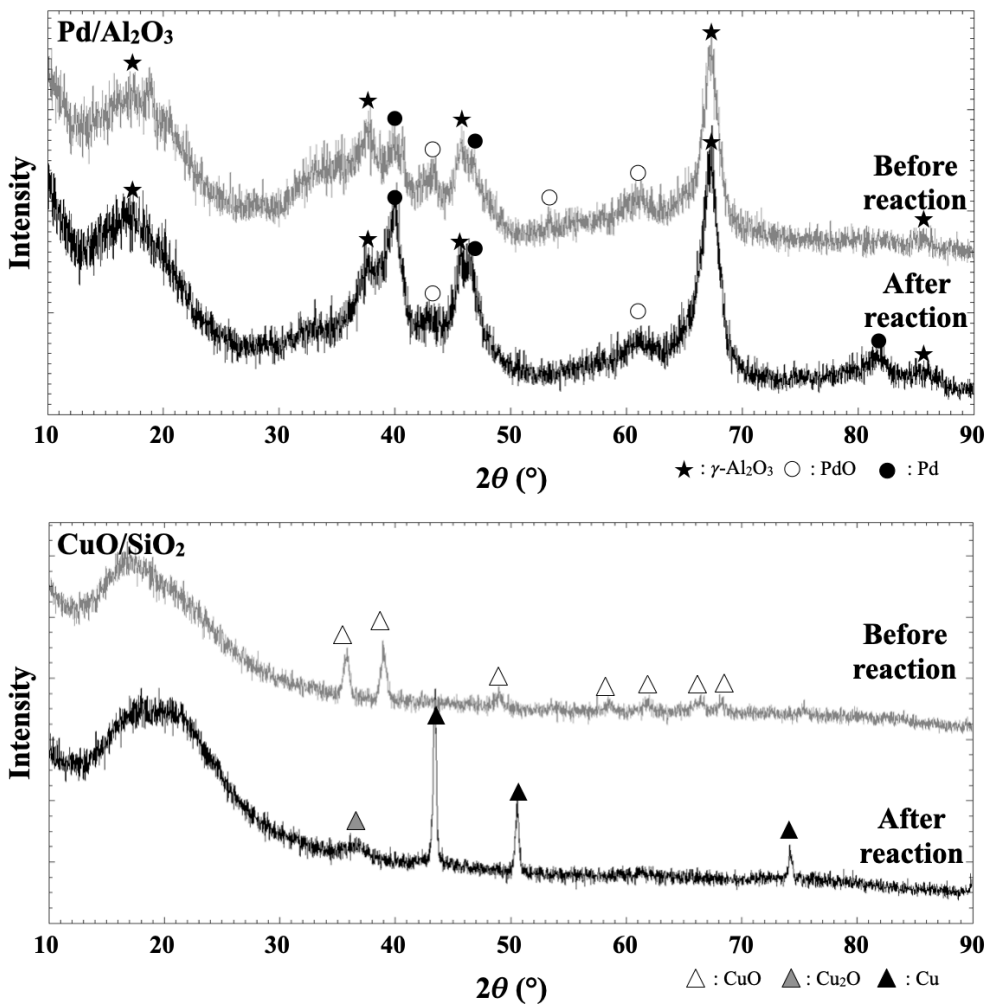
#### 3.3.1.1 촉매 특성

촉매들의 결정 형태를 확인하기 위해 촉매의 XRD 무늬를 확인하였다. (그림 3-3, 3-4) Cu, Ni 의 XRD 무늬는 각각 고유의 Peak 을 보여주었고 다른 Peak 은 관찰되지 않았다. (그림 3-3) 반면에 상용 촉매인 $Pd/Al_2O_3$ 는 Pd 과 $Al_2O_3$ 의 Peak 과 함께 작은 PdO 의 Peak 을 가지고 있었다. (그림 3-4) 비록 $Pd/Al_2O_3$ 촉매는 PdO 을 포함하고 있었지만, 그 크기가 크지 않았고 상용 촉매이기도 하기 때문에 다른 촉매들과 마찬가지로 전처리 없이 사용하였다.

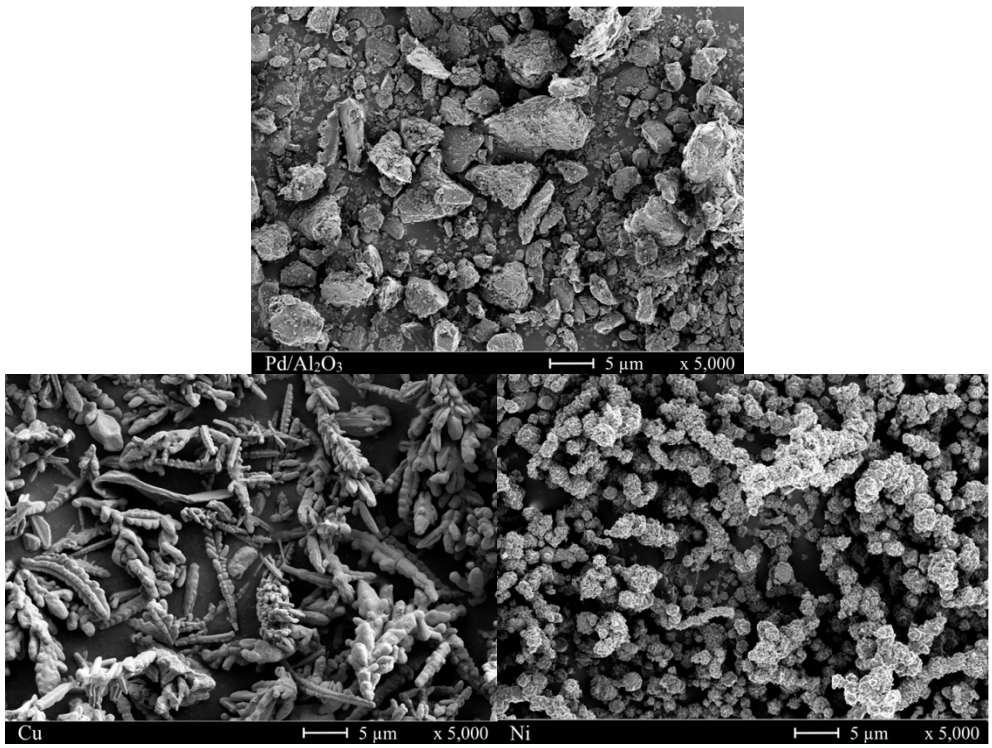
촉매들의 형태와 크기를 확인하기 위해 촉매들의 SEM 이미지를 확인하였다. (그림 3-5) $Pd/Al_2O_3$와 Cu 의 입자크기가 다른 촉매들에 비해 크긴 했지만 큰 차이를 보이진 않았다. 그리고 나뭇가지 모양을 가진 Cu 를 제외하고, $Pd/Al_2O_3$와 Ni 은 울퉁불퉁한 구형이었다.




[그림 3-3] 동시반응 전후의 Cu, Ni 의 XRD 무늬




[그림 3-4] 동시 반응 전후의 $Pd/Al_2O_3$와 $CuO/SiO_2$의 XRD 무늬

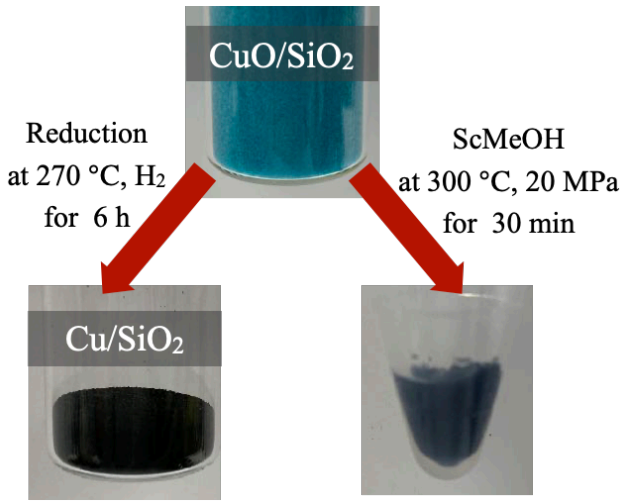



[그림 3-5] 촉매들의 SEM 이미지 ($Pd/Al_2O_3$, Cu, Ni)

#### 3.3.1.2 반응 후 촉매의 변화

$Pd/Al_2O_3$, Cu, Ni 을 300 ℃, 20 MPa, 메탄올과 대두유의 몰비 45:1, 대두유 대비 10 wt%의 촉매 조건에서 30 분 동안 동시 반응시킨 뒤 XRD 분석을 수행하였다. Cu 와 Ni 의 XRD 무늬는 반응 후에도 변하지 않았다. (그림 3-3) 반면에 $Pd/Al_2O_3$ 의 XRD 무늬에서는 약하게 존재했던 PdO 의 XRD 무늬가 반응 후 없어지면서 Pd 의 XRD 무늬의 세기가 증가하였다. (그림 3-4) 이를 통해 동시 반응 중에 대두유뿐만 아니라 $Pd/Al_2O_3$ 에 소량 존재했던 PdO 또한 환원됨을 확인하였다.

초임계 메탄올에서의 촉매의 환원 반응을 확인하기 위해 Incipient wetness impregnation method [77]를 이용하여 제작된 $CuO/SiO_2$ 로 검증하고자 하였다. 300 ℃, 20 MPa 조건의 초임계 메탄올에서 30 분 동안 처리한 결과, XRD 분석에서 CuO 의 XRD 무늬는 사라지고 Cu 와 작은 $Cu_2O$ 의 XRD 무늬만 관찰되었고, 육안으로도 그 변화가 관찰할 수 있었다. (그림 3-6) 이것은 초임계 메탄올 하에서 촉매의 환원 반응은 Pd 과 $Al_2O_3$ 에만 국한되지 않는다는 것을 의미한다. 또한, 환원 속도는 특정 온도 조건에서 수 시간 동안 수소 분위기에서 촉매를 환원시키는 기존 방법에 비해 훨씬 빠르다고 볼 수 있다. 하지만 초임계 메탄올 조건에서 환원이 되기 어려운 다른 금속들의 환원과 처리 후 담지 된 금속들의 분산 특성 등에 대한 영향과 같은 부분에서 추가 확인이 필요하다.




[그림 3-6] 수소와 초임계 메탄올을 이용한 $CuO/SiO_2$ 환원 처리 결과

#### 3.3.1.3 초임계 메탄올의 촉매 환원

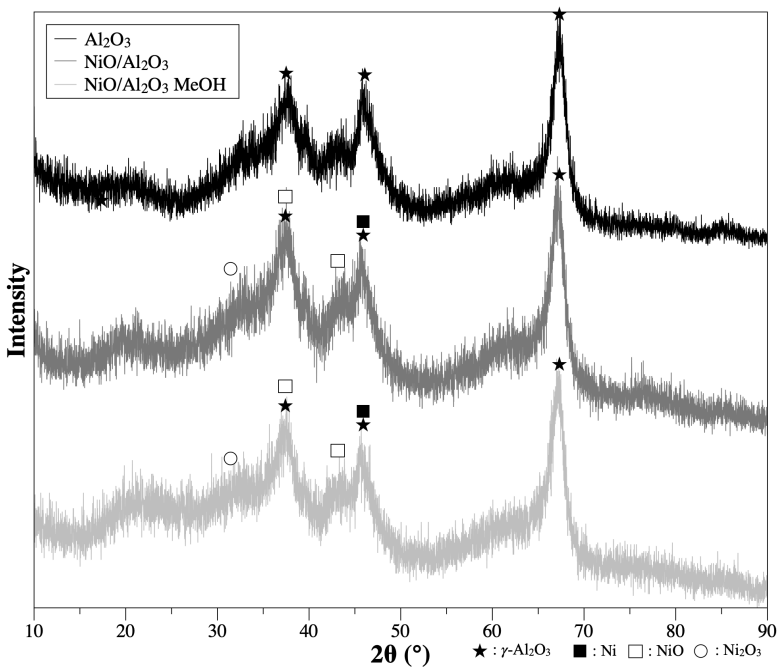
초임계 유체의 금속 산화물 환원은 금속의 나노 입자를 제조하는 과정에서 확인되었다[78]. 초임계 메탄올 350 ℃, 350 bar 조건에서 $Ni^{2+}$은 환원시키고 $Co^{2+}$는 환원시키지 못한 것으로 보아 $Ni^{2+}$의 −0.26 V 와 $Co^{2+}$의 −0.28 V 의 사이였다. 따라서 초임계 메탄올의 환원력은 온도, 압력 조건에 따라 바뀌며, 300 ℃, 350 bar 에서는 −0.2 V 내외인 것으로 추정된다. (표 3-1) 한편 산화력을 가지고 있는 초임계 수에 글리세롤을 추가한 결과, 금속 산화물이 환원됨이 확인되었는데 글리세롤이 환원재로 작용한 것으로 보이고, 그 환원력은 글리세롤의 양에 따라 변화하였다.

Ni 의 환원을 확인하기 위해 $Cu/SiO_2$ 와 $Pd/Al_2O_3$ 의 환원을 확인했던 조건인 300 ℃, 20 MPa, 30 분 조건에서 Incipient wetness impregnation method 을 이용하여 제작된 $NiO/Al_2O_3$ 을 초임계 메탄올로 처리하였다. 처리 전후의 XRD 분석 결과, XRD 로는 Ni 과 NiO 의 XRD Peak 이 $Al_2O_3$ 와 겹치는 관계로 처리 후의 변화를 확인하기 어려웠다. (그림 3-7) 육안으로 관찰했을 때 $NiO/Al_2O_3$ 는 처리 후 NiO 의 색인 녹색을 띠는 것으로 보아, (그림 3-8) 문헌처럼 300 ℃, 20 MPa 조건의 초임계 메탄올은 $Ni^{2+}$을 Ni 로 환원시키지 못하였다. 이를 통해 Pd 와 Cu 은 초임계 메탄올에서 수소화 반응과 동시에 촉매의 환원이 가능해서 환원 처리를 안 해도 촉매로 사용할 수 있지만 Ni 은 그렇지 않다는 것을 확인하였다.

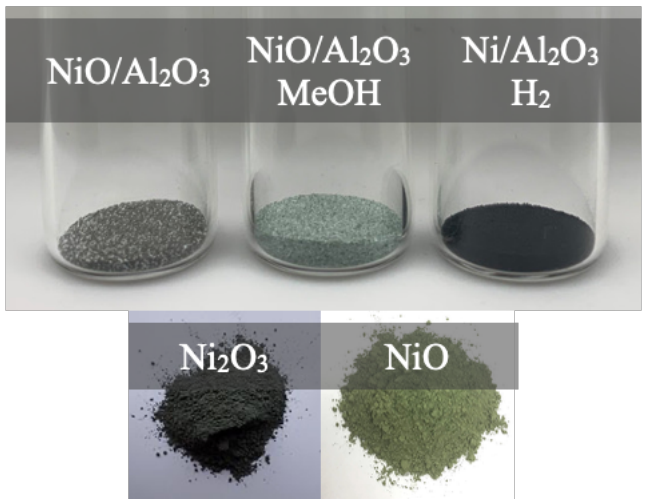
[표 3-1] 금속들의 환원 전위와 초임계 메탄올 및 초임계수+글리세롤 처리 후의 금속의 환원 결과 [78]

| | $E^{o}$ / V | ScMeOH (350 bar, 10 min)* | SCW + Glycerol (400 ℃, 300 bar, 10min)* |
|---|---|---|---|
| $Pt^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Pt$ | 1.18 | | |
| $Pd^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Pd$ | 0.95 | | |
| $Ag^{+} + e^{-} \rightarrow Ag$ | 0.80 | | |
| $Fe^{3+} + e^{-} \rightarrow Fe^{2+}$ | 0.77 | $Fe_3O_4$ | $Fe_2O_3$ (0)***, $Fe_3O_4$ (5) |
| $Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$ | 0.34 | | Cu (0), Cu (5) |
| $2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$ | 0 | | |
| $Ni^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Ni$ | -0.26 | $Ni(OH)_2$(300°C)**, Ni (350 °C) | NiO (0), NiO (5), Ni (15) |
| $Co^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Co$ | -0.28 | $Co(OH)_2$ (350 °C), Co (400 °C) | $Co_3O_4$ (0), CoO (5), CoO (15) |
| $Fe^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Fe$ | -0.44 | $Fe_3O_4$ | |
| $Zn^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Zn$ | -0.76 | ZnO | |
| $Mn^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Mn$ | -1.18 | | $MnO_2$ (0), MnO+$MnCO_3$ (5) |
| $Ce^{3+} + 3e^{-} \rightarrow Ce$ | -2.34 | | |

*처리 조건, **처리 온도, ***글리세롤과 금속의 몰비율




[그림 3-7] 초임계 메탄올 처리 전후의 $NiO/Al_2O_3$

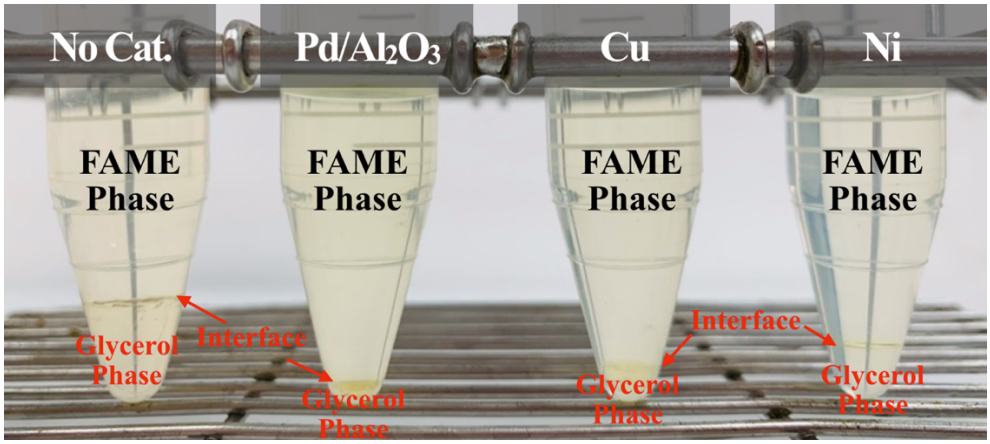



[그림 3-8] 초임계 메탄올과 수소 처리 전후의 $NiO/Al_2O_3$

#### 3.3.1.4 동시 반응 중 글리세롤 분해

선행 연구[25]에서는 Cu 촉매를 이용한 동시 반응 진행 후 생성된 기체를 포집한 뒤 GC 로 분석한 결과 수소와, 이산화탄소, 일산화탄소가 발생하는 것을 확인하였다. 그리고 그 기체들은 초임계 조건에서 메탄올의 분해반응에서 기인하며, 분해 반응에서 생성되는 수소 덕분에 전이 수소화 반응을 가능하게 한다고 설명하였다. 한편 글리세롤도 Pd과 Ni 촉매 하에서 수소화 및 탈산소화 반응 중에 수소를 공여한다고 보고되었다[30]. 이를 바탕으로 동시 반응 중에 에스터 교환반응에서 생성되는 글리세롤 또한 수소를 공여할 수 있을 것이라 유추해볼 수 있다. 이를 확인하기 위해 반응 후 생성되는 글리세롤의 양을 측정하여 비교하였다. (그림 3-9) 시료는 300 ℃, 20 MPa, 메탄올, 대두유 몰 비율 60:1, 촉매 양 10 wt%, 반응시간 30 분으로 만들어졌다. FAMEs 수율에 따라 글리세롤의 양이 결정되기 때문에 FAMEs 수율이 유사했던 반응 조건을 선정하여 실험했다.

만약 글리세롤이 촉매에 영향을 받지 않는다면 반응 후 글리세롤의 양은 서로 유사해야 할 것이다. 하지만 $Pd/Al_2O_3$ 로 만들어진 글리세롤은 무촉매 조건에 비해 94.2 %가 감소되었다. Cu 와 Ni 또한 각각 82.9 %, 67.2 %의 글리세롤 감소가 확인되었다. (표 3-2) 그러므로 동시 반응에서 메탄올과 마찬가지로 글리세롤 또한 동시 반응에서 분해되는 것을 확인하였다.




[그림 3-9] 동시 반응 후 각 촉매의 잔존 글리세롤의 양

[표 3-2] 촉매에 따른 초임계 메탄올의 감소양과 동시 반응 후 잔존 글리세롤 양

| | **Residual Glycerol** | **Residual Methanol** |
|---|---|---|
| **No Cat.** | 275 mg | 45 mol |
| **$Pd/Al_2O_3$** | 16 mg (94.2 % ↓) | 43.34 mol (1.7 % ↓) |
| **Cu** | 47 mg (82.9 % ↓) | 44.29 mol (0.8 % ↓) |
| **Ni** | 90 mg (67.2 % ↓) | 44.24 mol (0.8 % ↓) |

#### 3.3.1.5 수소 물질 수지

동시 반응에서 수소 공여체로의 메탄올과 글리세롤의 기여도를 확인하기 위해 각각의 분해로 얻어지는 수소의 양과 FAMEs 의 수소화 반응에 사용되는 수소의 양을 비교하였다. 분해로 생성되는 수소의 양은 3.3.1.4 에서 측정된 글리세롤의 분해 양과 300 ℃, 20 MPa, 30 분 조건에서 촉매 존재 시 감소한 메탄올의 양을 통해 계산하였다. (표 3-2) 또한 수소화 반응에서 사용되는 수소의 양은 300 ℃, 20 MPa, 대두유 대비 Cu 10 wt% 조건에서 30 분 동안 반응했을 때 수소화된 FAMEs 의 양을 기반으로 계산하였다. 단, 동시 반응에서 대두유가 FAMEs 로의 에스터 교환 반응이 완전히 이루어졌다고 가정하였고, 실제 모든 촉매에서 90 % 내외의 FAMEs 수율이 얻어졌다.

대두유를 1 mol 로 고정했을 때 메탄올과 글리세롤로부터 얻어지는 수소의 양은 각각 0.72 mol 과 1.66 mol 이었다. 그리고 부분 수소화 반응에 필요한 수소의 양은 Cu 의 경우 0.92 mol, 완전한 수소화 반응이 이루어졌을 때는 4.97 mol 의 수소가 필요했다.

분해 반응으로 공급되는 수소의 총 양은 2.38 mol 로 FAMEs 을 부분 수소화하기에 필요한 수소의 양인 0.92 mol 에는 충분했지만 메탄올의 분해로 생성되는 수소의 양인 0.72 mol 로는 불충분했다. 그렇기 때문에 글리세롤의 분해 반응 또한 수소를 수소화 반응에 공급한다고 추정할 수 있다. 또한, 해당 반응 조건에서는 충분한 메탄올이 존재함에도 불구하고 글리세롤의 분해가 좀 더 많은 수소를 공여했다. 그러므로 글리세롤이 메탄올보다 더 쉽게 분해될 수 있다고 생각해 볼 수 있다.

$Pd/Al_2O_3$ 의 경우 대부분의 FAMEs 이 수소화되었고, 이때 요구되는 수소는 4.97 mol 인데, 이것은 생성될 수 있는 모든 글리세롤이 분해돼서 만들 수 있는 수소의 양인 2 mol 보다 많다. 따라서 글리세롤의 분해 반응은

동시 반응에서 초기 단계에 빠르게 수소를 공급하고 메탄올은 지속적으로 동시 반응에 수소를 공급하는 것으로 예측된다.

### 3.3.2 반응 조건에 따른 변화

#### 3.3.2.1 에스터 교환 반응

초임계 메탄올에서의 에스터 교환 및 전이 수소화 반응을 반응 조건(온도, 압력, 메탄올과 대두유의 몰비)과 촉매를 변화시키며 수행하였다. 동시에 일어나는 반응 중에 에스터 교환 반응은 촉매 없이 초임계 메탄올만으로도 반응이 가능하다. 그래서 에스터 교환 반응이 촉매로부터 어떤 영향을 받는지 FAMEs 수율을 통해 먼저 확인하였다.

압력, 몰 비, 반응 시간을 20 MPa, 45:1, 30 분으로 고정하고 온도를 250 ℃, 300 ℃, 320 ℃로 변화시킨 결과 (그림 3-10 (a)), 전반적으로 온도가 높아짐에 따라 FAMEs 수율이 높아졌지만 320 ℃에서는 소폭 감소하였다. 이것은 300 ℃이상에서 점차 발생하는 고도 불포화 지방산의 열분해에 인한 것으로 보인다. 그리고 전반적으로 $Pd/Al_2O_3$ 가 높은 수율을 보여주었고 Ni 이 수율 저하를 나타내었다. 특히 $Pd/Al_2O_3$는 250 ℃에서 무촉매 조건에 비해 2 배의 수율을 보였다. $Al_2O_3$ 은 초임계 에탄올 조건에서 올레산의 에스터화 반응의 산 촉매로 보고되었기 때문에[79,80], 과량의 촉매를 사용한 $Pd/Al_2O_3$ 의 에스터 교환 반응에서도 약산 산성의 $Al_2O_3$ 가 촉매 작용을 했을 것이라 추측된다.

이를 확인하기 위해 $Al_2O_3$ 와 $Cu/Al_2O_3$, $Ni/Al_2O_3$ 를 300 ℃, 20 MPa, 45:1, 30 분 조건에서 같은 반응을 진행하고 FAMEs 수율을 비교하였다. (그림 3-11) 그 결과 $Al_2O_3$ 는 무촉매 조건에 비해 FAMEs 수율이 저하되었고 $Cu/Al_2O_3$ 와 $Ni/Al_2O_3$ 또한 수율이 저하되었다. 이를 통해 $Pd/Al_2O_3$ 의 FAMEs 의 수율 향상은 $Al_2O_3$ 의 효과가 아닌 $Pd/Al_2O_3$ 만의 효과인 것으로 확인되었다.

일반적으로 식물유의 초임계 에스터 교환반응에서 20 MPa 이상이라면 압력의 영향력은 약한 것으로 알려져 있는 것처럼[81,82], 온도를 300 ℃로

고정하고 압력을 변화시켰을 때(그림 3-10 (b)), FAMEs 수율 변화 또한 작았다. 촉매 중에 Cu 가 압력이 높아짐에 따라 수율이 감소하는 현상이 관찰되었다. 압력 변화에서도 온도 변화 때와 마찬가지로 $Pd/Al_2O_3$ 의 FAMEs 수율이 전반적으로 높았다.

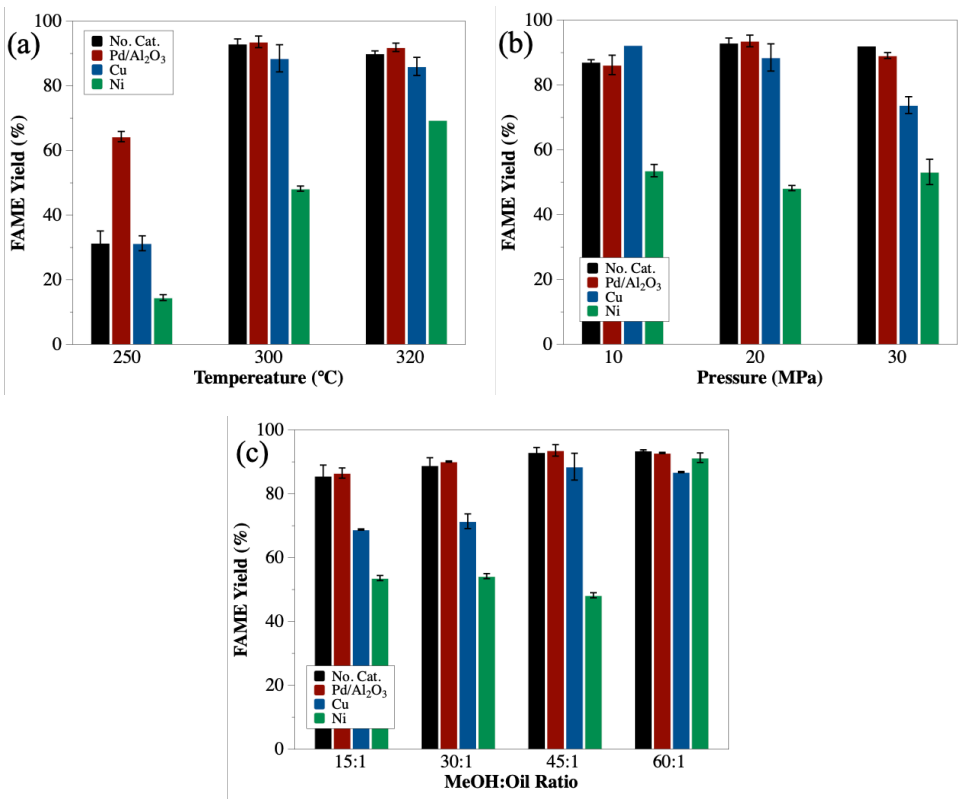
메탄올과 대두유의 몰비가 변화했을 때는 일반적인 초임계 에스터 교환 반응의 최적 몰 비로 여겨지는 45:1 부터 높은 수율이 유지되었다[83]. Ni 은 몰비가 60:1 에서 급격히 수율이 향상되었는데 Ni 촉매에서는 다른 촉매들에 비해 더 많은 메탄올을 필요로 한 것으로 보인다.

선행 연구에서는 초임계 메탄올 하에서 불포화 원료의 전이 수소화 반응 중에 메탄올이 Cu 에 의한 분해되어 수소를 공급하고, 그로 인해 감소된 메탄올의 양이 메탄올과 대두유의 몰 비율을 감소시켜서 FAMEs 의 수율 감소된다고 추측하면서도[25], 실제 생성된 가스들을 GC-FID 로 측정하여 계산해본 결과 몰비는 단지 45 에서 44.37 로 감소할 뿐이었다.

유사하게 초임계 메탄올 하에서 $Pd/Al_2O_3$ 와 Ni 은 메탄올을 얼마나 감소하는지 확인하기 위해 대두유 없이 300 ℃, 20 MPa 에서 30 분 동안 메탄올과 촉매들을 반응시켜서 표 3-2 의 결과를 얻었다. $Pd/Al_2O_3$ 는 1.7 %의 메탄올을 감소시켰고 Cu 와 Ni 은 동일하게 0.8 % 감소시켰다. 이에 따른 메탄올과 대두유의 몰 비는 45 에서 $Pd/Al_2O_3$, Cu, Ni 순서대로 43.44, 44.29, 44.24 로 감소하였다.

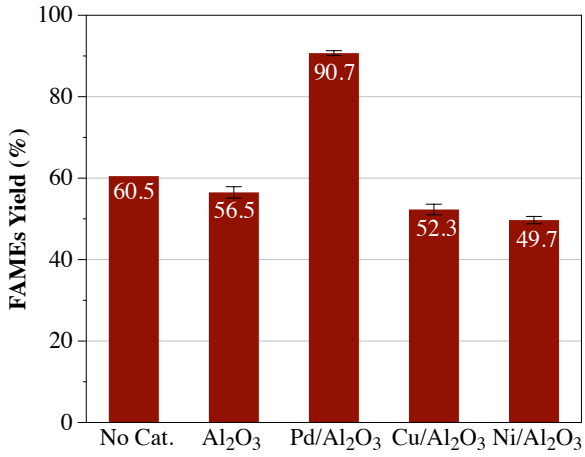
표 3-2 의 결과로부터 모든 촉매에서 메탄올의 감소를 확인할 수 있었다. 우선 생성된 가스를 GC-FID 로 분석하여 메탄올의 감소양을 측정한 선행 연구 데이터와 표 3-2 의 Cu 로 인한 메탄올의 감소양이 유사하였다. Cu 와 마찬가지로 다른 촉매들들 또한 메탄올의 몰비 감소량이 2 보다도 낮기 때문에 FAMEs 수율 감소에는 영향이 미비한 것으로 보인다. 그러므로 동시 반응에서 FAMEs 수율의 감소는 메탄올의 감소보다 불포화

FAMEs 이 촉매 표면에 흡착하는 등과 같은 다른 요인으로 인해 발생했을 것으로 생각된다.




[그림 3-10] 조건 변화에 따른 동시 반응에서 FAME 수율 변화

((a) 온도, (b) 압력, (c) 메탄올과 대두유의 몰비)




[그림 3-11] $Al_2O_3$의 촉매 효과 확인을 위한 촉매에 따른 수율 비교

(반응 조건 : 300 ℃, 20 MPa, 메탄올:대두유=45:1, 10 wt% 촉매, 15 분)

#### 3.3.2.2 전이 수소화 반응

##### 3.3.2.2.1 반응 온도

온도에 따른 촉매들의 수소화 반응 양상을 보기 위해, 압력, 몰 비, 반응 시간을 20 MPa, 45:1, 30 분으로 고정하고 온도를 250 ℃, 300 ℃, 320 ℃로 변화시켰다. 수소화 반응의 전환율과 선택도, 불포화도를 다음과 같이 정의하여 그 결과를 도시하였다. (그림 3-12)

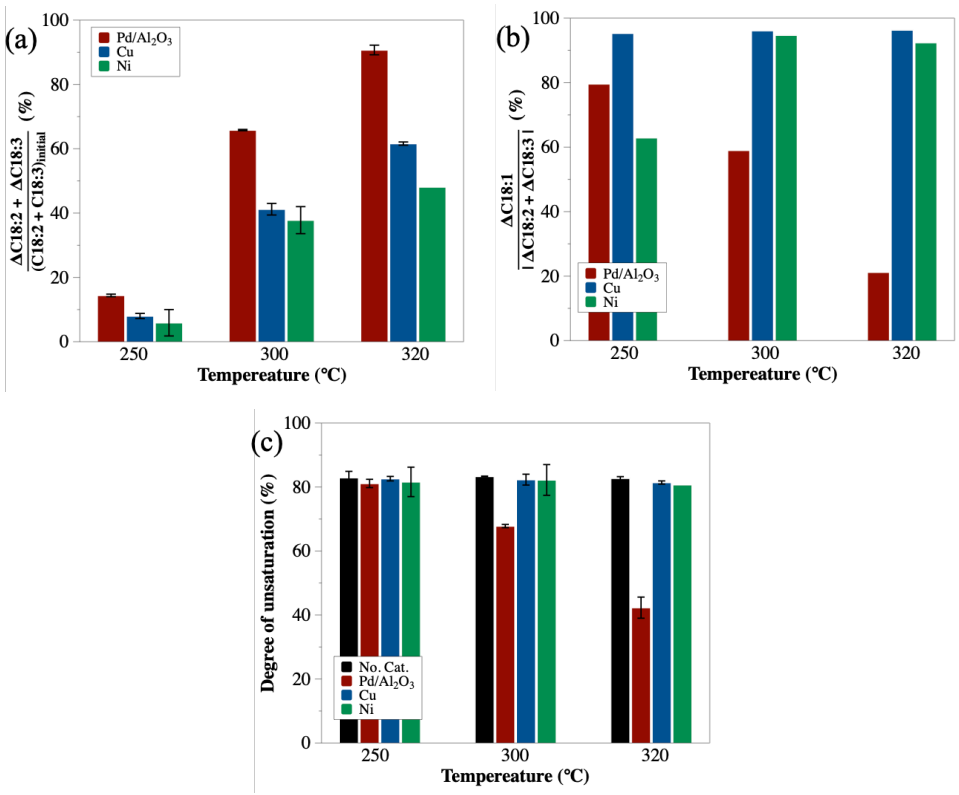
$$\text{반응 전환율} = \frac{\Delta C18:2 + \Delta C18:3}{(C18:2 + C18:3)_{initial}}$$

$$\text{반응 선택도} = \frac{\Delta C18:1}{|\Delta C18:2 + \Delta C18:3|}$$

$$\text{불포화도} = C18:1 + C18:2 + C18:3$$

$Pd/Al_2O_3$ 는 촉매들 중에 가장 높은 반응성을 보였다. (그림 3-12 (a)) 그러나 $Pd/Al_2O_3$ 는 낮은 C18:1 선택도를 보였는데 (그림 3-12 (b)) 이것은 Pd 를 촉매로 사용한 다른 연구들과 유사했다[50,74]. 특히 $Pd/Al_2O_3$ 는 320 ℃ 에서 대부분의 고도 불포화 FAMEs 을 C18:0 와 C18:1 로 수소화 시켰다. 그로 인해 불포화도는 온도가 증가함에 따라 점차 감소하였다. (그림 3-12 (c))

일반적으로 Cu 기반 촉매는 C18:1 에 대한 높은 선택성 덕분에 FAMEs 수소화 반응에 이용되어 왔다 [12,48]. 그러한 높은 C18:1 선택성은 Cu 를 사용했을 때 동시 반응에서도 동일하게 C18:0 의 증가 없이 C18:2 와 C18:3 이 C18:1 로 수소화되는 높은 선택성이 확인되었다. (그림 3-12 (b)) Ni 의 C18:1 선택성은 Cu 와 유사했지만 기존의 수소화 반응[12,48]과는 다르게 동시 반응에서는 Cu 보다 낮은 전환율을 보였다.




[그림 3-12] 온도 변화에 따른 동시 반응에서 (a) 고도 불포화 지방산 전환율과 (b) C18:1 선택도, (c) 불포화도 변화

(반응 조건 : 20 MPa, 메탄올:대두유=45:1, 10 wt% 촉매, 30 분)

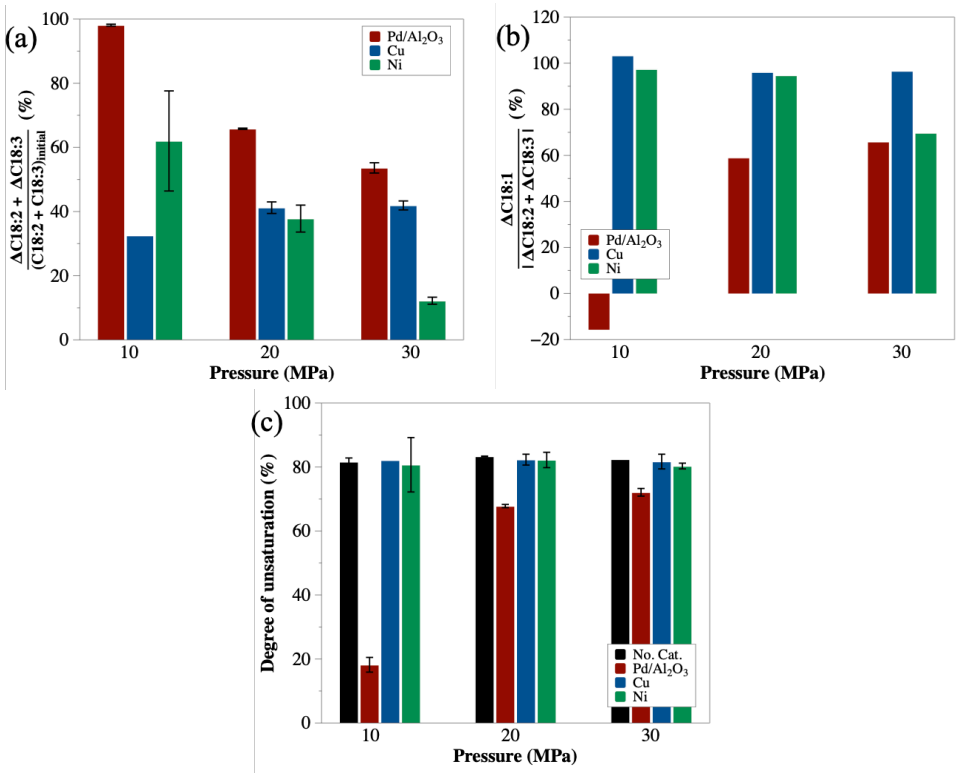
#### 3.3.2.2.2 압력

300 ℃, 메탄올과 대두유 몰비 45:1, 10 wt%의 촉매, 반응 시간 30 분으로 반응 조건을 고정하고 압력을 10 MPa, 20 MPa, 30 MPa 로 변화시키며 수소화 반응에 대한 압력의 효과를 확인하였다. (그림 3-13)

$Pd/Al_2O_3$ 는 Ni 과 함께 압력이 낮을수록 높은 전환율을 보였다. 특히 10 MPa 에서는 대부분의 고도 불포화 FAMEs 이 수소화되어서 선택도가 음의 값을 나타내었다. 심지어 고도 불포화 FAMEs 의 함량은 1.0 % 이하가 되었다. C18:1 에 대한 선택성 또한 관찰되지 않았다. 한편, Cu 는 불포화 FAMEs 의 수소화 반응 전환율이 20 MPa 조건의 결과와 큰 변화가 없었고 선택도도 유지되었다. Ni 은 압력이 낮을수록 더 빠른 수소화 반응을 보였지만 높은 압력에서는 반응 속도가 점차 느려져서 Cu 보다 낮은 전환율을 보였다.

촉매들 중에는 Ni 이 다른 촉매들에 비해 낮은 압력에서 높은 C18:1 선택성을 유지하면서도 더 높은 수소화 반응성을 보여주었다. 10 MPa 부근에서 수소화 반응의 급격한 향상은 모든 반응 물질들이 단일상을 형성하여 수소화 반응 속도가 급격히 향상되는 초임계 단일상 수소화 반응과 유사할 것으로 추정된다[67]. 저압에서 빠른 반응 속도를 보여준 $Pd/Al_2O_3$ 또한 비슷한 이유로 빠르게 수소화 반응이 진행되었을 것으로 생각되며, 그로 인해 선택도가 저압에서 극도로 감소한 것으로 보인다.

$Pd/Al_2O_3$ 와 Cu 의 경우 20 MPa 에서 높은 FAMEs 수율과 적절한 수소화 반응 정도를 확인하였기 때문에 20 MPa 을 고정하고 다음 실험을 진행하였다.




[그림 3-13] 압력 변화에 따른 동시 반응에서 (a) 고도 불포화 지방산 전환율과 (b) C18:1 선택도, (c) 불포화도 변화

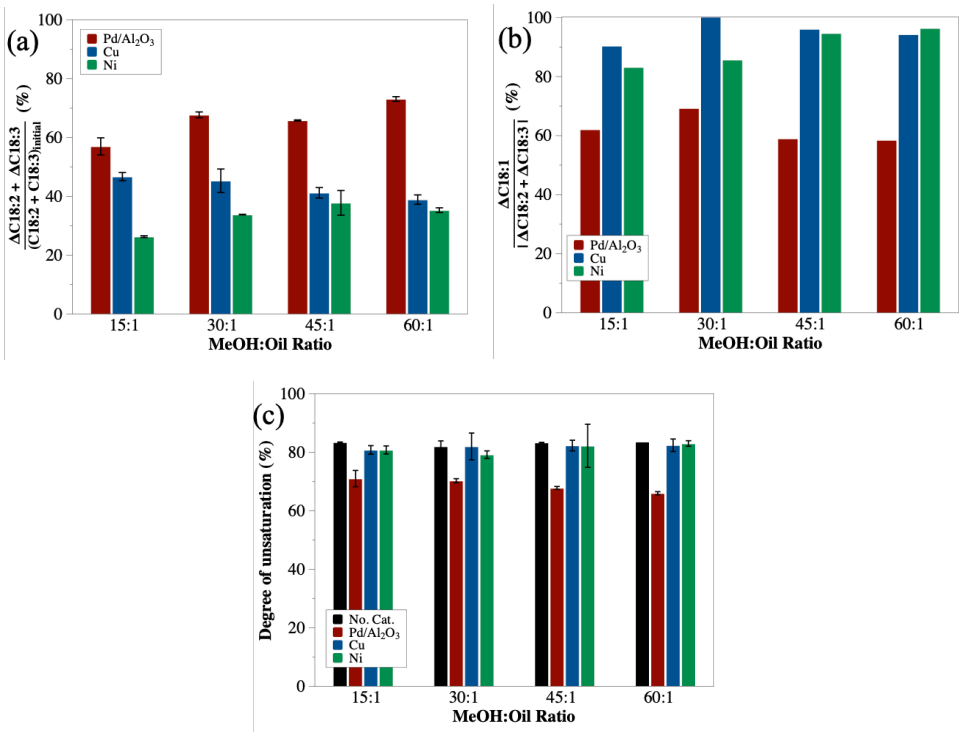
(반응 조건 : 300 ℃, 메탄올:대두유=45:1, 10 wt% 촉매, 30 분)

#### 3.3.2.2.3 메탄올과 대두유의 몰비

300 ℃, 20 MPa, 촉매 10 wt%, 반응시간 30 분으로 반응 조건을 고정하고 메탄올과 대두유의 몰 비를 15:1, 30:1, 45:1, 60:1 로 변화시키며 동시 반응을 수행하여 수소화 반응에 대한 몰 비의 영향을 확인하였다. (그림 3-14)

$Pd/Al_2O_3$ 는 몰 비가 증가함에 따라 수소화 반응이 좀 더 진행되었지만 선택도에 있어서 큰 변화를 관찰할 수 없었다. Cu 의 경우 전환율이 몰 비가 증가함에 따라 점차 감소하였다. Ni 는 수소화 반응 전환율이 몰 비가 증가함에 따라 증가하였지만 45:1 이후에는 일정하게 유지되었다.

초임계 에스터 교환 반응처럼 몰 비가 45:1 이상일 때는 에스터 교환 반응과 전이 수소화 반응 둘 다 반응성에서 큰 차이가 없었다. 따라서 동시 반응에서도 몰비가 45:1 에서 적절하다고 판단된다.




[그림 3-14] 메탄올과 대두유의 몰비 변화에 따른 동시 반응에서 (a) 고도 불포화 지방산 전환율과 (b) C18:1 선택도, (c) 불포화도 변화

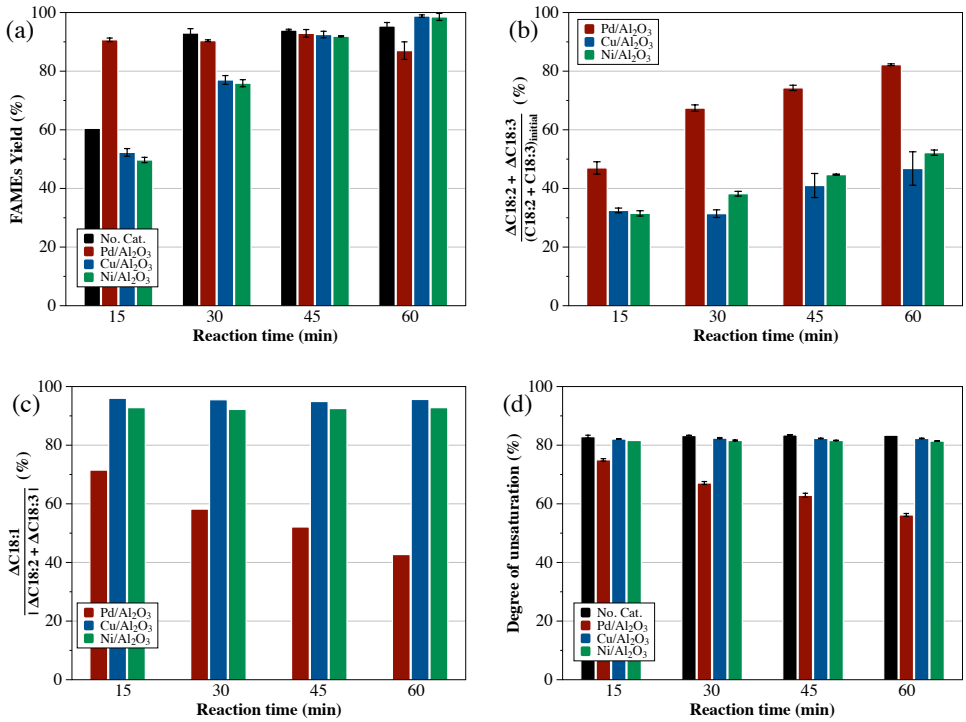
(반응 조건 : 300 ℃, 20 MPa, 10 wt% 촉매, 30 분)

### 3.3.3 동시 반응에서의 촉매의 효과 비교

#### 3.3.3.1 촉매 변화

촉매의 변화에 따라 동시 반응에서 FAMEs 의 수율과 수소화 반응의 변화를 보기 위해 300 ℃, 20 MPa, 메탄올과 대두유의 몰비 45:1, 촉매 10 wt% 조건에서 반응 시간을 증가시키며 반응을 수행하였다. (그림 3-15) 촉매의 직접적인 비교를 위해 Cu 와 Ni 을 $Al_2O_3$ 에 Incipient wetness impregnation 방법으로 담지하여 사용하였다. $Cu/Al_2O_3$와 $Ni/Al_2O_3$의 담지 양도 $Pd/Al_2O_3$와 동일하게 5 wt% 담지하여 사용하였다.

$Pd/Al_2O_3$ 는 15 분 이후에 90 % 이상의 FAMEs 수율을 달성하였고, 불포화 FAMEs 은 시간에 따라 지속적으로 수소화되어 전환율이 증가하였지만 낮은 C18:1 선택도로 인하여 불포화도가 감소하였다. $Cu/Al_2O_3$과 $Ni/Al_2O_3$는 30 분까지 $Pd/Al_2O_3$보다 FAMEs 수율이 낮았지만 서로 유사한 수율을 보여주면서 지속적으로 증가하였다. 수소화 반응에서도 $Cu/Al_2O_3$과 $Ni/Al_2O_3$는 유사한 결과를 보여주었다. 특히 $Ni/Al_2O_3$는 Ni을 촉매로 사용했을 때 유사한 수소화 반응 전환율을 보여주면서도, 보다 향상된 FAMEs 수율을 보여주었다. 반면에 $Cu/Al_2O_3$ 는 FAMEs 수율과 수소화 반응 전환율이 모두 저하되었다. 이러한 수율 저하 현상은 $Al_2O_3$ 의 메탄올 탈수소화 반응 촉매 효과로 인한 물 생성과 연관이 있을 것으로 생각된다.




[그림 3-15] 동시 반응에서 시간에 따른 (a)FAMEs 의 수율과 (b) 고도불포화 지방산 전환율, (c) C18:1 선택도, (d) 불포화도 변화 (300 ℃, 20 MPa, 메탄올:대두유=45:1, 10 wt% 촉매, 45:1)

### 3.3.3.2 촉매에 따른 FAMEs 연료 특성 비교

바이오디젤의 저온 필터 막힘점, 산화 안정성, 세탄 값은 연료에서 중요한 특성으로 여겨진다. 그러한 특성들은 불포화 FAMEs 의 조성과 직접적으로 연관되어 있고, 그들간의 연관식이 개발되었다 [75,76].

$$\text{저온 필터 막힘점}(℃) = -0.4880UFA + 36.0548 \quad (0 < UFA \leq 88)\ [75]$$

$$= -2.7043UFA + 232.0036 \quad (88 < UFA \leq 100)$$

$$\text{산화 안정성 (h)} = 117.9295/PUFA + 2.5909\ [75]$$

$$\text{세탄 값} = -14{,}092 + (6.704 - 2.013db + 0.236db^2)n - 0.038n^2\ [76]$$

여기서 UFA 와 PUFA 는 불포화 지방산의 함량 (wt%), 고도 불포화 지방산 (C18:2+C18:3)의 함량 (wt%)을, db 와 n 은 이중 결합의 수와 탄소수를 의미한다.

수소화 반응을 통해 FAMEs 의 불포화도를 조절하여 바이오디젤의 연료 특성을 향상시킬 수 있다. 따라서 동시 반응을 통해 얻어진 FAMEs 이 바이오디젤로 적절한지 확인하기 위해 물성과 FAMEs 조성과의 연관식을 통해 제조된 FAMEs 의 연료 특성을 계산하였다. (표 3-3) 대두유가 반응을 통해 모두 FAMEs 으로 전환되었다고 가정하였고, 세탄 값은 각 FAMEs 에 따라 얻어진 세탄 값을 FAMEs 의 함량과 곱하여 계산하였다[25]. 각각의 물성은 유럽 바이오디젤 품질 기준인 EN 14112 과 비교하였다.

대두유의 초임계 에스터 교환반응으로 만들어진 FAMEs 의 저온 필터 막힘점은 -4.6 ℃로 바이오디젤 품질 기준에 부합했지만 산화안정성과 세탄 값이 기준에 비해 낮았다. 반면에 동시 반응에 의해 만들어진 FAMEs 은 향상된 산화 안정성과 세탄 값이 얻어졌다. 하지만 $Pd/Al_2O_3$ 는 과도한 수소화 반응으로 생성된 포화 FAMEs 의 영향으로 저온 필터 막힘점이

기준을 초과하였다. $Cu/Al_2O_3$ 와 $Ni/Al_2O_3$ 는 저온 필터 막힘점을 유지하면서도 산화 안정성과 세탄 값을 개선하였지만. 수소화 반응이 충분하지 않아서 충분한 산화안정성 향상을 보여주지 못하였다.

[표 3-3] 동시반응으로 얻어진 FAMEs 의 저온 필터 막힘점, 산화 안정성, 세탄 값

| Catalysts | CFPP (℃) | Oxidative stability (h) | Cetane number |
|---|---|---|---|
| No catalyst | −4.6 | 4.6 | 50.6 |
| $Pd/Al_2O_3$ | −0.6~8.6 | 6.4~14.0 | 60.1~71.7 |
| $Cu/Al_2O_3$ | −4.2~−4.0 | 5.5~6.4 | 56.2~58.3 |
| $Ni/Al_2O_3$ | −3.8~−3.6 | 5.5~6.8 | 56.2~59.5 |
| Biodiesel standard specification | Max. 0 ℃ | Min. 8 h | Min. 51 |

## 3.4 요약

3 장에서는 Cu 뿐만 아니라 Pd 과 Ni 도 초임계 메탄올에서 에스터 교환 및 전이 수소화 동시 반응에서 모두 수소 기체의 추가 없이도 촉매 활성을 보이는 것을 확인하였다. 동시 반응에서 이미 보고된 메탄올의 분해 이외에도 에스터 교환반응으로 생성되는 글리세롤 또한 분해되는 것을 확인하였고, 수소화 반응에 필요한 수소의 양과 분해반응으로 생성되는 수소의 양의 물질 수지를 통해 글리세롤의 수소 공여를 검증하였다. 반응 동안 초임계 메탄올 하에서 촉매가 환원되는 것을 관찰하였으며, 다른 촉매와 담지체로 확인하였다. 또한, 반응 변수들을 변화시키면서 각각의 변수들의 반응에 대한 영향을 확인하였다. 촉매간 비교를 위해 모두 $Al_2O_3$ 에 담지한 뒤 반응을 수행한 결과 Cu 와 Ni 은 C18:1 을 거의 수소화시키지 못하고 Pd 는 FAMEs 중에 C18:2 를 가장 빠르게 수소화시키는 것으로 확인되었다. 얻어진 FAMEs 의 향상된 연료 물성을 얻을 수 있었으나 산화 안정성에서는 기준치를 달성한 바이오디젤을 생산하지 못했다. 이를 극복하기 위해서 Pd 의 선택성을 높이거나 Cu 와 Ni 의 수소화 반응 활성을 높일 필요가 있다.

# 제 4 장 Pd/ZSM-5 동시반응

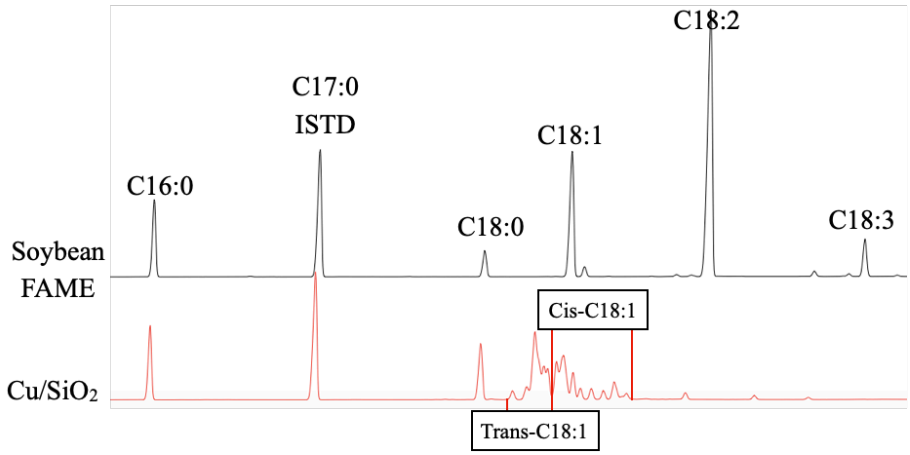
## 4.1 연구 개요

Cu 는 본연의 수소화 반응의 특성인 C18:1 에 대한 높은 선택성은 동시 반응에서도 관찰되었다. 하지만 대두유의 동시 반응 후 얻어진 FAMEs 의 크로마토그램에서 여러 종류의 C18:1 Peak 이 확인되었고 (그림 4-1) 이성질화 반응과 이중 결합 이동이 발생함을 알 수 있었다. 바이오디젤의 수소화 반응 동안 Cis-C18:1 의 Trans-C18:1 로의 이성질화 반응은 흔하게 발생한다 [84]. 그렇지만 바이오디젤의 저온 유동성 측면에서 어는점이 더 낮은 Cis 이성질체가 선호된다. 이성질화 반응과 이중 결합 이동은 Horiuti-Polanyi 메커니즘(그림 2-12)으로 설명이 가능하며, 이로 인해 C18:1 Cis-w9 (C18:1 c9)에 대한 선택성의 저하와 더불어서 연료 물성의 저하가 발생한다. 이성질화 반응과 이중 결합 이동은 주로 완전한 수소화 반응이 이루어지지 못해 발생하고, 이것은 충분한 수소가 촉매 표면에 존재하지 못해 발생하기 때문에 이를 극복하기 위해서 수소 공급 관점에서 반응이 설계된다 [64,85,86]. 용매를 추가하여 반응매개에서의 수소 용해도를 향상시켜서 촉매 표면의 충분한 수소 공급을 꾀하거나, 촉매의 양과 온도, 압력 등을 변화시킴으로써 촉매의 활성을 조절하여 빠른 반응으로 인해 촉매 표면의 수소가 빠르게 소모되는 것을 막는 방법을 사용한다. 이와 더불어서 금속 촉매의 수소화 반응 특성을 고려하여 반응을 설계한다.

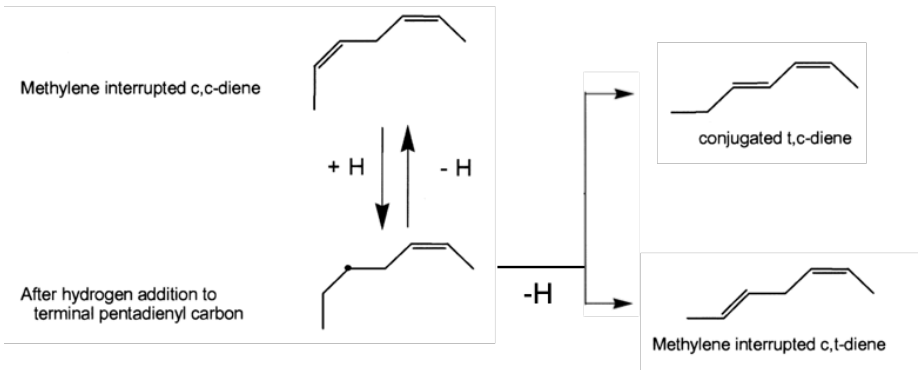
불포화 지방산의 수소화 반응에서 Cu 가 C18:1 에 대한 높은 선택성을 가지고 있는 이유는 이중 결합이 2 개 이상인 Polyene 의 형태에 따른 수소화 반응 속도 차이에서 찾을 수 있다. Cu 는 Polyene 의 이중 결합들이

공액 결합(Conjugated bond)을 이루고 있는 Conjugated polyene 을 기존 고도 불포화 지방산의 이중 결합들이 이루고 있는 Methylene interrupted polyene 보다 200 배 더 빠르게 수소화한다[63]. 그로 인해 이중 결합이 1 개 있을 때는 수소화 반응이 느려서 Cu 의 수소화 반응은 높은 C18:1 선택성을 가지게 된다. 이것은 Cu 를 촉매로 사용하면 높은 C18:1 선택성은 기대할 수 있지만 이중 결합 이동은 불가피하다는 것을 의미한다. 따라서 물성이 향상된 바이오디젤의 생산과 C18:1 cis-w9 (C18:1 c9)을 생산하기 위해서는 Cu 가 아닌 다른 금속 촉매를 고려해야 한다.

한편, 균일한 기공과 구조를 가지고 있는 제올라이트를 이용하여 수소화 반응을 조절하고자 하는 시도들이 이루어져왔다. Pt 를 Na-ZSM-5 에 담지한 촉매를 사용하여 C18:1 c9 과 C18:1 trans-w9 (C18:1 t9)의 수소화 반응 속도를 비교하는 논문이 보고되었다[87]. C18:1 t9 에 비해 열역학적으로 불안정한 C18:1 c9 은 일반적으로 수소화 반응의 반응성이 높지만 Pt/Na-ZSM-5 를 사용했을 때는 선형인 C18:1 t9 의 반응성이 더 높았다. 이를 통해 제올라이트에 의한 입체 선택적(Stereoselective) 수소화 반응이 가능함을 보였다. 또한 Beta 제올라이트에 Pt 를 담지한 Pt/Na-BEA 로 이중 결합이 탄화수소 사슬에서 중간에 위치했을 때보다 끝에 위치했을 때 수소화 반응이 더 빠른 위치 선택적(Regioselective) 수소화 반응도 가능하였다[88,89].




[그림 4-1] 수소화 반응 후 FAMEs 의 GC-FID 결과




[그림 4-2] 수소화 반응 중 Cu 에 의한 Conjugated polyene [63]

문헌들을 바탕으로 제올라이트를 촉매의 담체로 활용한다면 수소화 반응에서의 입체 선택성과 위치 선택성으로 C18:1 의 Cis 이성질체의 선택성을 높일 수 있고, C18:2 cis-w6,9 (C18:2 c6,9), C18:3 cis-w3,6,9 (C18:3 c3,6,9)의 수소화 반응에서 w3, w6 가 먼저 수소화되어 C18:1 w9 의 선택성을 높일 수 있을 것으로 예상된다. 한 연구에 따르면 ZSM-5 의 구조인 MFI 구조의 제올라이트에서 C18:1 c9 의 자체 확산 속도(Self-diffusion)가 크게 느린 것으로 계산되었다[90]. 더욱이 C18:1 c9 은 고도 불포화 FAMEs 인 C18:2 cis-w6,9 (C18:2 c6,9)와 C18:3 cis-w3,6,9 (C18:3 c3,6,9)보다 자체 확산 속도가 느렸다[91].

제올라이트의 활용은 활성점으로 접근하는 지방산을 제한하는 것이기 때문에 수소화 반응 속도는 느려질 것이다. Pt/Na-ZSM-5 의 경우도 형상 선택성은 확인하였지만 반응 속도는 느려졌다[87]. 이러한 단점을 높은 활성을 가진 Pd 을 사용하고 비교적 높은 온도에서 반응함으로써 보완할 수 있다. 특히, Pd 의 높은 활성은 C18:1 의 선택성을 하락시키는데[48], 제올라이트로 활성을 조절 시킴으로써 선택성 또한 향상시킬 수 있으므로[84,92] 상호 보완 작용이 가능할 것이다.

따라서, 이 장에서는 Pd 를 ZSM-5 에 담지한 Pd/ZSM-5 의 동시 반응 특성을 연구하였다. 먼저 촉매 분석 결과를 통해 $Pd/Al_2O_3$ 와 비교하며 촉매의 특성을 확인하였다. 그리고 $Si/Al_2$ (SAR, $Si/Al_2$ ratio)에 따라 Pd/ZSM-5 의 반응성을 확인하였고, 최적 SAR 을 조사하였다. Pd/ZSM-5 와 $Pd/Al_2O_3$ 의 반응성 차이를 비교하며 촉매의 특성 분석 결과를 바탕으로 해석하고자 하였다. 마지막으로 반응 후 얻어진 FAMEs 의 연료 특성을 촉매에 따라 비교하였다.

## 4.2 실험 및 분석

### 4.2.1 시약 및 재료

3 장에서와 유사하게 동시 반응의 반응물로 대두유 (백설, CJ 제일제당, 대한민국)를 사용했고, 반응 용매로 메탄올 (99.5%, 삼전화학(주), 대한민국)을 사용하였다. 분석 용매로 n-헵탄 (99.0%, 삼전화학(주), 대한민국)을 사용했으며, 제올라이트 이온 교환과 FAMEs 제조를 위해 염화나트륨 (99.5 %, 삼전화학(주), 대한민국), 수산화칼륨 (95.0 %, 삼전화학(주), 대한민국)을 각각 구매하여 사용하였다.

FAMEs 의 GC 분석의 내부 표준물질로 Methyl heptadecanoate (C17:0, >99%, Sigma-Aldrich Co., 미국)을 사용하였다. 반응 후 생성되는 C18:1 의 다양한 이성질체들을 구분하기 위해 Methyl cis-6-octadecenoate (C18:1 cis-$\Delta$6 or $\omega$12, C18:1 c12, analytic standard)와 methyl trans-6-octadecenoate (C18:1 trans-$\Delta$6 또는 $\omega$12, C18:1 t12, analytic standard), methyl cis-9-octadecenoate (Methyl oleate, C18:1 cis-$\Delta$9 또는 $\omega$9, C18:1 c9, analytic standard), methyl trans-9-octadecenoate (Methyl elaidate, C18:1 trans-$\Delta$9 또는 $\omega$9, C18:1 t9, analytic standard), methyl cis-9-octadecenoate (Methyl oleate, C18:1 cis-$\Delta$9 또는 $\omega$9, C18:1 c9, analytic standard), methyl cis-11-octadecenoate (C18:1 cis-$\Delta$11 또는 $\omega$7, C18:1 c7, analytic standard), methyl trans-11-octadecenoate (C18:1 trans-$\Delta$11 또는 $\omega$7, C18:1 t7, analytic standard)를 Sigma-Aldrich (미국)에서 구매하여 사용하였다.

3 가지의 SAR 을 가진 암모늄 형태의 ZSM-5 (Alfa Aesar, 영국)를 Pd 의 담지체로 사용했고 Pd 을 담지하기 위한 전구체로 염화 사아민팔라듐 수화물 (Tetraaminepalladium (II) chloride monohydrate, $Pd(NH_3)_4Cl_2 \cdot H_2O$,

Sigma-Aldrich Co., 미국)을 사용하였다. 비교를 위해 Pd이 0.5 wt% 담지된 알루미나에 상용 촉매 ($Pd(0.5)/Al_2O_3$, Stem Checmicals Inc., 미국)를 구입하여 사용하였다. 촉매는 활성화시킨 이후에 진공 데시케이터에 보관하여 사용하였다.

### 4.2.2 실험 과정

#### 4.2.2.1 촉매 제작

ZSM-5 에 담지된 Pd 촉매 (Pd/ZSM-5)를 제조하기 위해서 FAMEs 수소화반응에서 ZSM-5 에 Pt 를 효과적으로 담지했던 [87,93,94] 경쟁 이온 교환법 (Competitive Ion Exchange)을 사용하였다. Pd 를 담지하기 전에 ZSM-5 의 암모늄 이온 ($NH_4^+$)은 나트륨 이온 ($Na^+$)으로 이온 교환하였다. 암모늄 이온은 Pd 의 담지 후 촉매를 소성 (Calcination)하는 과정에서 수소 이온 형태로 전환될 수 있고, 그 ZSM-5 의 수소 이온은 불포화 FAMEs 의 부반응들을 일으킬 수 있기 때문에 [95,96] Pd 를 담지하기 전에 나트륨 이온으로 치환하였다. Na-ZSM-5 를 만들기 위해 $NH_3$-ZSM-5 1 g 당 200 ml 의 1 M 염화나트륨 (NaCl) 수용액을 혼합하여 상온에서 16 시간동안 섞어주었다. 그 후 종이 필터로 ZSM-5 을 분리하고 증류수로 수차례 세척하였다. 얻어진 Na-ZSM-5 는 100 ℃에서 6 시간 동안 건조하였다. 이 방법은 세차례 반복하여 최대한 암모늄 이온을 나트륨 이온으로 치환하고자 하였고, ICP-AES 분석으로 치환을 확인하였다.

이온 교환으로 얻어진 Na-ZSM-5 에 Pd 를 0.5 wt% 담지하였다. Na-ZSM-5 1 g 당 $Pd(NH_3)_4Cl_2$ 와 NaCl 혼합 수용액 200 ml 를 혼합하여 48 시간 동안 섞으면서 이온 교환을 하였다. 혼합 수용액은 필요한 Pd 의 양을 계산하여 전구체를 녹였고 NaCl 은 Pd 원자 대비 25 배를 넣어서 Pd 을 경쟁적으로 ZSM-5 에 이온 교환하도록 하였다. 이온 교환 후에 ZSM-5 는

종이 필터로 거른 뒤 증류수로 수차례 세척하여 잔여 이온들을 제거하였다. 얻어진 ZSM-5 는 100 ℃에서 6 시간 동안 건조하였다. 그 후 소성 과정을 통해 Pd 의 전구체를 산화시켜서 PdO 로 만든 뒤, 환원과정을 통해 0.5 wt% Pd 가 담지된 ZSM-5 촉매 (Pd(0.5)/ZSM-5)를 완성하였다. 소성 조건은 산소 분위기에서 0.5 ℃/min 속도로 350 ℃까지 가열한 뒤 2 시간 동안 온도를 유지했고, 환원 조건은 수소 분위기에서 0.5 ℃/min 속도로 300 ℃까지 가열한 뒤 2 시간 동안 온도를 유지하였다.

$Pd(NH_3)_4^{2+}$는 환원하는 과정에서 다음 식 (1)에 따라 제올라이트에 산점을 남긴다고 보고 되었다 [97].

$$[Pd(NH_3)_4^{2+}]_{1/2}Z^- + \frac{1}{2}H_2 \rightarrow \frac{1}{2}Pd + 2NH_3 + H^+Z^- \quad (1)$$

위에서도 언급한 불포화 FAMEs 의 부반응을 일으킬 수 있는 산점을 제거하기 위해 촉매의 환원 단계 후에 5 % 암모니아/질소 혼합가스를 통해 24 시간 동안 중화 단계를 거쳤다.

제작된 촉매들은 진공으로 유지된 데시케이터에 보관하였다. 촉매의 이름은 ZSM-5 의 SAR 과 Pd 담지양으로 정의되었다. 예를 들면, 30 의 SAR 을 가진 ZSM-5 에 0.5 wt% Pd 가 담지된 촉매는 Pd(0.5)/Z30 으로 정의하였다.

#### 4.2.2.3 대두유 유래 FAMEs 합성

대두유 유래 FAMEs 은 동시 반응 중에 에스터 교환반응과는 별개로 FAMEs 의 CTH 이해를 돕고자 알칼리 촉매법을 사용하여 제조하였다. 대두유를 1 wt% KOH 와 혼합된 메탄올과 같은 양으로 혼합하여 65 ℃로 가열하였다. 혼합물은 2 시간 동안 반응한 뒤 감압 회전 증발기를 이용하여 메탄올을 제거하였다. 그 후 상 분리를 통해 글리세롤을 제거하고 가열된 증류수로 수차례 세척하여 KOH 를 제거하였다. 세척이

완료된 FAMEs 는 60 ℃ 진공 오븐에서 24 시간 동안 잔여 수분을 제거한 뒤 반응에 사용하였다.

#### 4.2.2.4 회분식 반응

동시 반응을 위해 한양정밀 (대한민국)에서 주문 제작한 22 ml 의 부피를 가진 스테인리스 (SUS 316) 고압 회분식 반응기을 사용하였다. (그림 3-1). 반응 전에 대두유와 메탄올, 촉매를 반응기에 주입하였다. NIST Chemical Webbook 의 메탄올 밀도 데이터를 사용하여 선정한 반응 조건에 맞는 양을 계산하여 넣었으며, 촉매는 FAMEs 와 대두유 g 당 Pd 0.5 mg 에 해당하는 양을 주입하였다. 반응물을 주입한 후에 반응기를 잠그고 예열된 용융 염조에 주입하였다. 염조는 대풍 인더스트리 (대한민국)으로부터 주문 제작했고 질산칼륨과 질산나트륨, 질산칼슘을 무게 비로 각각 7:45:48 로 채워서 사용하였다. 예열 온도는 반응 전에 반응기 내부 온도를 측정하여 설정했으며, 유사한 방법으로 반응기 내부 온도의 반응 온도 도달시간을 측정하여 반응 시작 시간을 설정하였다. 염조에 주입된 반응기는 주문 제작한 Shaker 를 이용하여 수평으로 반응시간 동안 0.85 Hz 의 속도로 흔들어 주었다. 반응 시간이 지난 후, 반응을 멈추기 위해 반응기는 꺼내어 찬물에서 빠르게 냉각하였다.

반응 조건으로 기존 초임계 에스터 교환반응 보다 온화한 300 ℃, 10 MPa 으로 설정하였다. 메탄올과 FAMEs 과 대두유의 몰비는 각각 15:1, 45:1 로 설정하였다. 촉매 양은 FAMEs 과 대두유 g 당 Pd 0.5 mg 으로 고정하였다.

반응 결과물로 부터 원심 분리를 통해 촉매를 제거한 뒤, 80 ℃에서 감압 회전 증발기로 잔여 메탄올을 제거하였다. 그 후, FAMEs 과 글리세롤은 원심 분리를 통해 분리하였으며, 상층에 얻어진 FAMEs 은 GC-

FID 를 통해 분석하였다. 모든 실험은 3 번 수행되었으며 결과는 그 결과들의 평균값으로 나타내었다.

### 4.2.3 분석

#### 4.2.3.1 촉매 분석

제조된 촉매의 특성을 확인하기 위해 파장분산형 X 선 형광 분석기 (WD-XRF, Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer), 유도결합 플라즈마 방출 분광기 (ICP-AES, Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer), X 선 회절 분석기 (XRD, X-ray diffractometer), 질소 흡착-탈착 등온선, 전계 방사 주사전자현미경 (FE-SEM, Field Emission Scanning Electron Microscopy), 고분해능 투과전자현미경 (HR-TEM, High Resolution Transmission Electron Microscpe), CO 화학 흡착과 같은 분석기법들을 사용하였다.

WD-XRF (XRF-1700, Shimadzu, 일본)은 제올라이트의 중요한 물성인 SAR 을 측정하기 위해 사용하였다. ICP-AES (OPTIMA 4300DV, Pekin-Elmer, 미국)은 Pd(0.5)/ZSM-5 에 원하는 Pd 가 담지되었는지 확인하기 위해 사용하였고, 분석 전에 불산, 황산, 염산을 이용하여 촉매를 전처리한 뒤 분석하였다.

촉매의 담지된 Pd 과 ZSM-5 의 회절 무늬를 확인하기 위해 XRD (SmartLab, Rigaku Co., 일본)을 사용였다. Cu K$\alpha$ 방사선을 사용하였고 분석 조건은 40 kV, 30 mA, 분석각은 분당 10° 속도로 5° 에서 90° 까지 측정하였다.

질소 흡착-탈착 등온선은 BELSORP-mini II (MicrotracBEL Co., 일본)을 이용하여 77 K 에서 측정되었고, Brunauer-Emmett-Teller (BET)

방법을 이용하여 촉매의 표면적과 총 기공 부피를 예측하였다. Micropore 의 부피는 t-plot 방법을 이용하여 추정하였다.

SEM 이미지는 SUPRA 55VP (Carl Zeiss, 독일)을 사용하여 얻었고, SEM 이미지를 이용하여 촉매의 크기와 모양을 파악하고자 하였다. 가속 전압은 2 kV 를 사용하였으며, 분석 전에 촉매는 백금 코팅기 (EM ACE200)을 이용하여 코팅하였다.

ZSM-5 에 담지된 Pd 의 크기 분포를 파악하기 위해 HR-TEM (JEM-3010, JEOL Ltd, 일본)을 이용하여 TEM 이미지를 얻은 뒤, ImageJ 프로그램을 이용하여 Pd 입자들의 크기와 수를 세어서 분포를 확인하였다. 분석의 정확성을 높이기 위해 Pd 입자 500 개 이상을 집계하였다.

Pd(0.5)/ZSM-5 에 담지된 Pd 의 전체적인 분산도를 확인하기 위해 CO 화학 흡착양을 ASAP 2010 (Micrometrics, 미국)을 이용하여 측정하였다. 먼저 촉매를 400 ℃에서 수소로 환원한 뒤, -78 ℃로 냉각하고 CO 화학 흡착을 수행하였다. 화학 흡착은 5 번 반복하였고 6 번째 CO 흡착을 통해 총 CO 흡착 양을 계산하였다. 계산된 CO 흡착량과 분산도와의 관계식을 이용하여 Pd 입자의 분산도와 크기를 계산하였다 [98].

#### 4.2.3.2 FAMEs 분석

FAMEs 은 유럽 기준 분석법[73]에 의거하여 불꽃 이온화 검출기가 장착된 가스크로마토그래프 (GC-FID, Gas Chromatography with Flame Ionization Detector, HP-6890, Agilent, 미국)를 사용해서 함량과 조성을 측정하였다. 분석 칼럼은 HP-88 (100 m × 0.25 mm × 0.20 μm, Agilent, 미국)을 사용했으며, 수송 가스로 고순도 헬륨 (99.999 %, 협신가스상사, 대한민국)을 사용하였다. 수송 가스의 유량은 2 ml/min, 주입부, 검출기의 온도는 250 ℃로 고정했고 Split ratio 는 100:1 로 하였다. 주입 양은 0.2

μl 였고, GC 의 오븐 온도는 160 ℃에서 50 분 동안 유지한 뒤, 5 ℃/min 의 속도로 220 ℃까지 가열 하고 10 분 동안 온도를 유지하였다. C17:0 은 반응 결과물 내의 FAMEs 의 양과 반응 수율을 계산하기 위해 내부 표준 물질로 사용하였다.

수율은 3 장에서 언급한대로 반응 결과물의 FAMEs 함량으로 수율을 계산하였다. FAMEs 의 종류에 따른 GC 크로마토그램에서의 체류시간은 GC-MS 와 FAMEs 표준 물질 키트를 이용하여 확인했고, Peak 의 면적 비율을 통해 FAMEs 조성을 계산하였다. 다소의 C18:1 의 이성질체들은 C18:1 c7, t7, c9, t9, c12, t12 표준 물질들을 이용해 구분했고, C18:1 c9 을 제외한 Cis 이성질체를 Cis-C18:1, C18:1 t9 을 제외한 Trans 이성질체를 Trans-C18:1 로 구분하여 분석하였다.

#### 4.2.3.3 FAMEs 의 연료 물성

3 장과 동일하게 제조된 FAMEs 의 바이오디젤로서의 특성을 확인하기 위해 산화안정성(Oxidative stability)과 저온필터막힘점(CFPP, Cold filter plugging point)은 FAMEs 의 지방산 조성과의 관계[75]를 통해, 세탄 값(Cetane number)을 FAMEs 의 탄소수와 이중결합의 수와의 연관관계[76]를 통해 반응 후 FAMEs 의 물성을 예측하였다.

## 4.3 결과 및 고찰

### 4.3.1 촉매 특성

#### 4.3.1.1 XRD 특성

Pd 을 ZSM-5 에 담지한 뒤 ZSM-5 의 XRD 무늬 변화를 확인하기 위해 XRD 분석을 수행하였다. (그림 4-3) ZSM-5 와 Pd/ZSM-5 는 모두 ZSM-5 의 XRD 무늬를 확인할 수 있었지만 Pd 에 대한 XRD 무늬는 확인할 수 없었다. 그에 대한 원인은 0.5 wt%의 낮은 Pd 함량과 높은 분산도 때문으로 추정 된다. [84,99] 비교를 위해 상용 촉매인 Pd(0.5)/$Al_2O_3$도 XRD 분석을 수행하였지만 마찬가지로 Pd 의 XRD 무늬를 관찰할 수 없었다.

#### 4.3.1.2 SAR 과 Pd 담지 특성

제올라이트 촉매의 SAR 에 따른 촉매의 Pd 담지 특성을 확인하기 위해 WD-XRF, ICP-AES, TEM, CO 화학 흡착을 수행하였다. (표 4-1) SAR 은 WD-XRF 로 측정하였다. Z30 과 Z70 은 큰 오차 없이 제품 사양과 유사한 SAR 이 측정되었고 SAR 의 크기 순서는 변함이 없었다. Z270 의 경우 넓은 범위로 측정되었지만 ZSM-5 공급 업체에서 제공한 SAR 의 범위에는 해당하였다. Z270 의 오차가 컸던 이유는 SAR 이 커짐에 따라 제올라이트의 $Al_2O_3$ 양이 극도로 작아지기 때문에 측정 오차가 커지게 되었다.

ZSM-5 에 담지된 Pd 의 양은 ICP-AES 를 이용하여 측정되었다. 약간의 오차가 존재하였지만 0.5 wt%내외로 의도했던 Pd 담지 양이 달성되었다. 담지된 Pd 의 분산 특성을 확인하기 위해 CO 화학흡착법이 이용되었다. 그리고 CO 흡착양에 기반하여 분산도와 Pd 입자 크기가 계산되었다. [98] Pd/ZSM-5 의 분산도는 Pd/$Al_2O_3$ 보다 컸고, 입자 크기도 마찬가지로

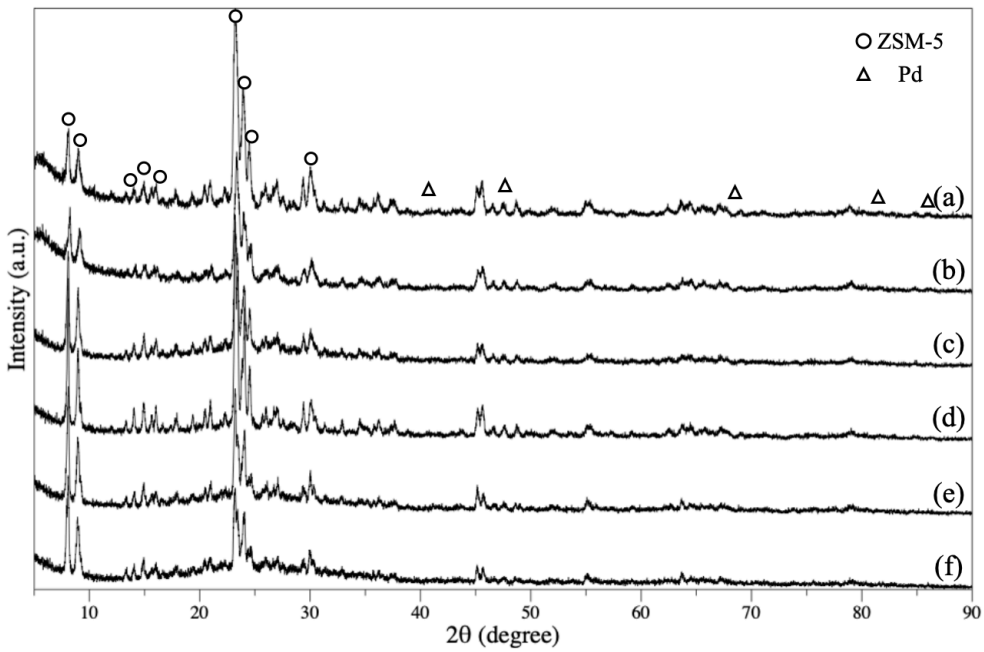
Pd/ZSM-5 에서 더 작았다. 이를 통해 분산도가 높은 Pd/ZSM-5 의 촉매 활성이 더 높을 것으로 기대해볼 수 있다. Pd/ZSM-5 의 분산도는 SAR 에 따라 다르게 측정되었는데 SAR 이 높을 수록, 즉 $SiO_2$ 함량이 커질수록, $Al_2O_3$ 의 함량이 작아질수록 분산도가 작아졌다.

ZSM-5 에 담지된 Pd 의 분산을 시각적으로 확인하기 위하여 HR-TEM 을 사용하여 TEM 이미지를 얻었다. (그림 4-4) Pd 입자들은 TEM 이미지에서 검은색 점으로 관찰되었는데 담지되지 않은 ZSM-5 의 TEM 와의 비교를 통해 확인하였다. (그림 4-4 (a), (b), (c)) Pd 입자들은 ZSM-5 에 고루 분포하였지만 ZSM-5 표면에 간혹 좀 더 큰 크기의 입자들이 발견되었다. 따라서, 고르게 분포된 Pd 입자들은 ZSM-5 에 격자에 포함되어 있다고 추정해볼 수 있다. 비록 관찰된 입자의 크기가 ZSM-5 의 기공의 단면 크기인 ± 0.55 nm 보다 크지만, 금속 입자들이 파괴된 격자 또는 격자를 파괴하면서 격자 내부에 위치될 수 있다고 담지될 수 있다고 보고되기 때문에 [87], 만들어진 Pd/ZSM-5 에도 Pd 가 기공에 담지되었다고 추정할 수 있다. $Pd/Al_2O_3$ 은 CO 화학흡착 결과처럼 Pd/ZSM-5 보다 덜 분산되 Pd 입자들이 관찰되었다. (그림 4-2 (d))

ZSM-5 에 담지된 Pd 의 크기 분포도 또한 Pd/ZSM-5 가 Pd/Al2O3 에 비해 Pd 의 균일한 분포를 가지고 있다는 것을 보여주었다. (그림 4-2) Pd 입자들의 크기는 SAR 이 증가함에 따라 증가하였는데 CO 화학 흡착의 결과와 일치 했다. Pd 의 크기와 분산에 대한 경향성은 SAR 에 따른 제올라이트의 특성에 기인한다고 생각된다. 제올라이트의 SAR 가 증가함에 따라, $Al_2O_3$ 의 함량이 줄어들어 전구체 이온이 교환될 (-) 점의 수가 줄어들게 된다. 이에 따라 제올라이트 기공 내부에 위치한 (-) 점의 수도 감소할 수 밖에 없기 때문에 전구체는 SAR 이 증가함에 따라 기공 내부에 이온 교환될 확률이 줄어들게 될 것이다. 결과적으로 이것이 SAR 이

증가할수록 분산도와 Pd 입자 크기에 악영향을 주는 이유로 생각해볼 수 있다.

TEM 으로 확인된 Pd 의 입자 크기는 CO 화학 흡착의 결과보다 더 작았다. 이것은 제올라이트 내부에서 CO 의 Pd 의 유동성을 증가켜서 Pd 을 뭉치게하였기 때문으로 보여진다. 그럼에도 불구하고, Pd/ZSM-5 이 $Pd/Al_2O_3$보다 더 높은 분산도를 가진다는 것을 분명했다.




[그림 4-3] 제올라이트와 촉매의 XRD 무늬

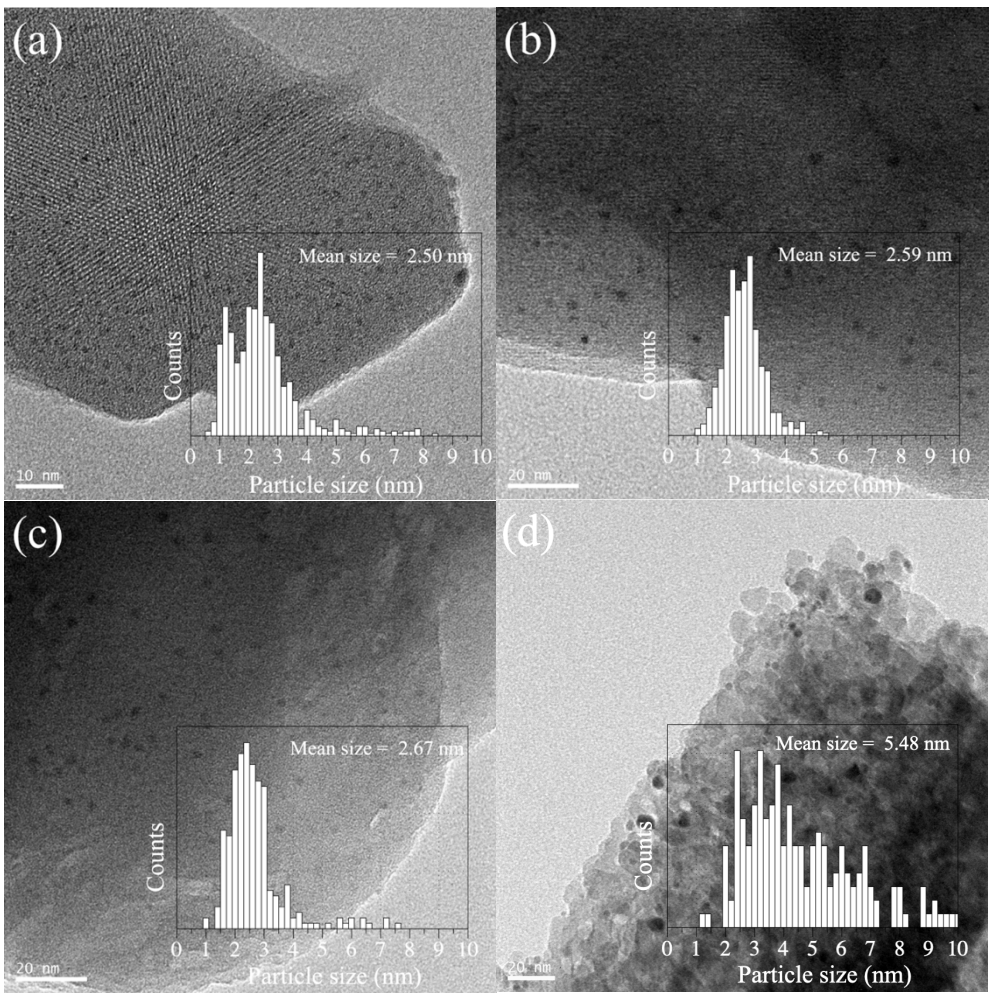
((a) Na-Z30, (b) Pd(0.5)/Z30, (c) Na-Z70, (d) Pd(0.5)/Z70,

(e) Na-Z270), (f) Pd(0.5)/Z270)

[표 4-1] 촉매의 SAR 및 Pd 특성

| Catalysts | $Si/Al_2$[a] | $Si/Al_2$[b] | Pd Content[c] (wt%) | Dispersion[d] (%) | Pd size[d] (nm) | Pd size[e] (nm) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Pd(0.5)/ $Al_2O_3$ | - | - | 0.50 ± 0.02 | 13.9 | 8.1 | 5.5 |
| Pd(0.5)/ Z30 | 30 | 30 ± 0 | 0.51 ± 0.02 | 33.4 | 3.3 | 2.5 |
| Pd(0.5)/ Z70 | 80 | 70 ± 5 | 0.50 ± 0.05 | 29.8 | 3.8 | 2.6 |
| Pd(0.5)/ Z270 | 200~400 | 270 ± 120 | 0.47 ± 0.04 | 24.3 | 4.6 | 2.7 |

[a]Specification from supplier
[b]Measured from WD-XRF
[c]Determined from ICP-AES
[d]Calculated from CO Chemisorption
[e]Obtained from TEM Image




[그림 4-4] 촉매의 HR-TEM 이미지와 Pd 입자 크기 분포

((a) Pd(0.5)/Z30, (b) Pd(0.5)/Z70, (c) Pd(0.5)/Z270, (d) Pd(0.5)/$Al_2O_3$)

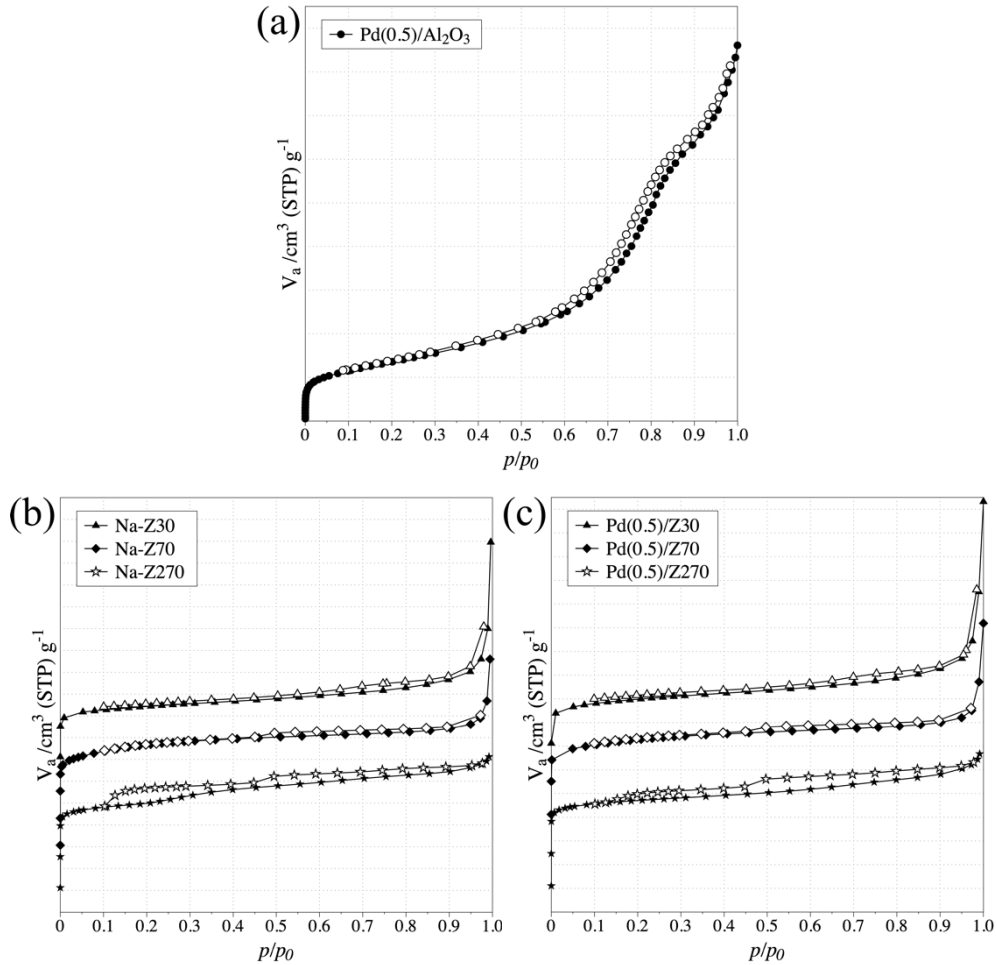
#### 4.3.1.3 표면적과 기공 특성

$N_2$ 흡착-탈착 등온선을 통하여 촉매들의 기공 특성을 확인해보고자 하였다. Pd(0.5)/$Al_2O_3$ 의 등온선은 중간 기공(Mesopore)에서 모세관 응축과 관련된 히스테리시스(Hysteresis)를 가진 IV 형 등온선을 보여주었다 [100]. (그림 4-5 (a), 그림 4-7 (a)) 그러한 히스테리시스 루프는 틈새 형태의 기공을 가지면서 평판과 같이 생긴 입자들의 뭉침에서 관찰되는 H3 형 루프와 유사했다. (그림 4-6 (b)) Pd(0.5)/$Al_2O_3$ 의 SEM 이미지에서 확인된 평판 형태의 입자의 모습과도 일치했다. (그림 4.7 (d)) 제올라이트 촉매들의 $N_2$ 흡착-탈착 등온선은 H4 형 히스테리시스 루프를 가진 IV 형 등온선을 보여주었다. (그림 4-6) H4 형 루프는 좁은 틈새 형태의 기공을 가진 물질과 연관이 있다. 비록 Pd(0.5)/$Al_2O_3$ 처럼 SEM 이미지로 확인은 어려웠지만, (그림 4-7) 좁은 틈새의 중간 기공을 가지고 있고, 그 크기가 Pd(0.5)/Z270 〉 Pd(0.5)/Z70 ≈ Pd(0.5)/Z30 인 것으로 예상된다.

담지 전후에 Pd(0.5)/Z270 에서 히스테리 루프 모양의 변화가 관찰되었다. (그림 4-5 (b), (c)) 상대 압력 $p/p_0$=0.1-0.3 에서 존재 하던 루프가 담지 후에 없어진 것으로 보아 중간 기공이 감소한 것으로 보인다. 따라서 Pd(0.5)/Z270 의 경우 Pd 이 중간 기공으로 일정 부분 담지가 이루어 졌다고 생각되며, 상기 Pd 담지 특성 분석 결과도 이를 뒷받침한다.

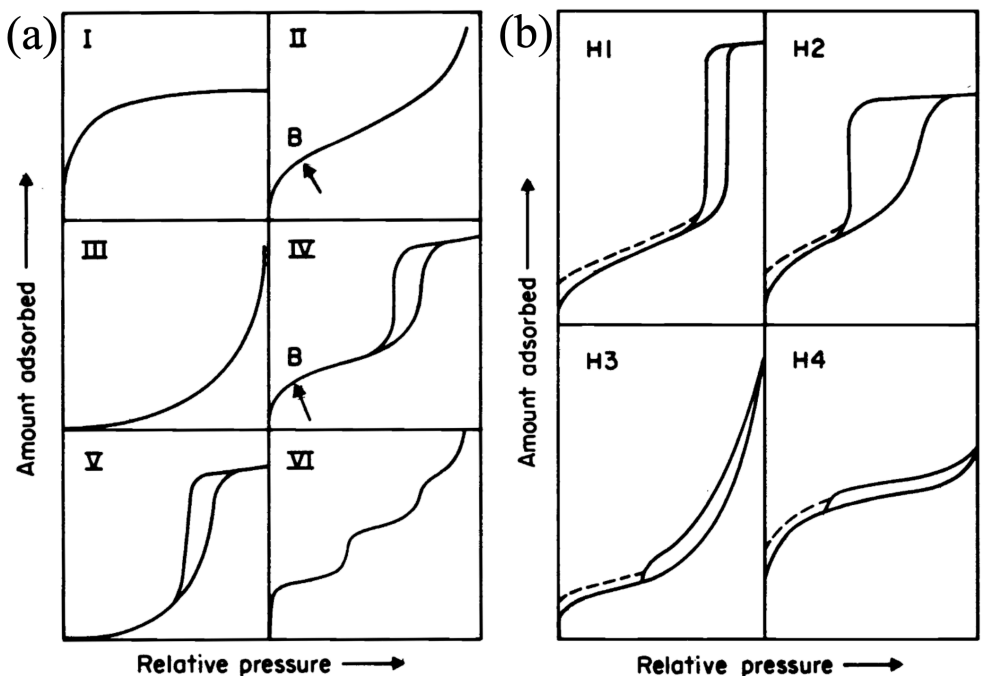
제올라이트와 촉매의 표면적과 기공 부피를 BET 와 t-plot 방법을 이용하여 계산하였다. Pd(0.5)/ZSM-5 의 표면적은 Pd(0.5)/$Al_2O_3$ 보다 컸고, 이 표면적 차이는 Pd 의 분산에 영향을 주었을 것이다. ZSM-5 의 표면적은 담지 후에 감소하였는데, ZSM-5 의 기공을 막아서 감소한 것으로 보인다. 미세 기공의 부피는 Pd/$Al_2O_3$ 의 경우 존재하지 않는 것으로 계산되었으나, 질소 흡탈착 등온선에서 $p/p_0$=0~0.1 의 결과를 보아 존재는 하는 것으로 판단된다. Pd(0.5)/ZSM-5 촉매들은 기공이 상당 부분 미세 기공으로

이루어져 있었다. 촉매에 Pd 을 담지한 후 미세 기공 부피가 감소한 것으로 보아 Pd 나노 입자들이 담지하는 과정에서 미세 기공을 막은 것으로 보인다. 따라서, Pd 은 미세 기공 안에 혹은 기공 위에 담지 됐을 것으로 추측된다.

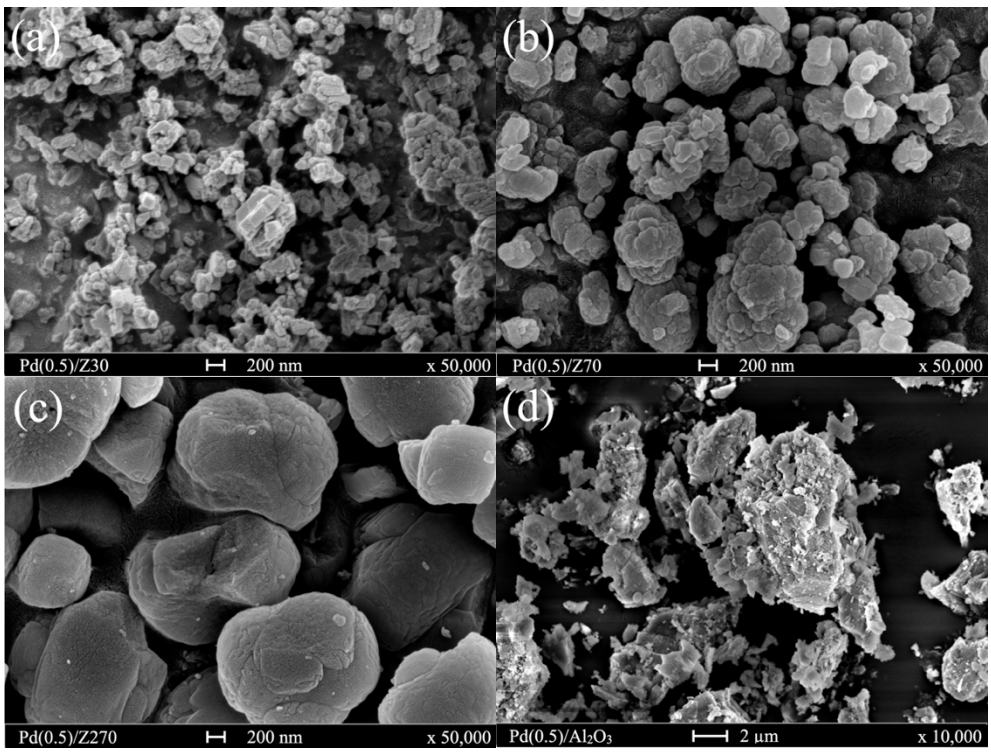



[그림 4-5] 촉매의 $N_2$ 흡착-탈착 등온선

((a) $Pd(0.5)/Al_2O_3$, (b) Na-ZSM-5, (c) Pd(0.5)/ZSM-5)




[그림 4-6] 물리흡착 등온선(a)과 히스테리시스 루프(b)의 종류[100]




[그림 4-7] 촉매들의 SEM 이미지

((a) Pd(0.5)/Z30, (b) Pd(0.5)/Z70, (c) Pd(0.5)/Z270, (d) Pd(0.5)/$Al_2O_3$)

[표 4-2] 제올라이트와 촉매의 표면적과 기공 부피

| Catalysts | BET Surface are[a] [$m^2$/g] | Total pore volume[a] [$cm^3$/g] | Micropore volume[b] [$cm^3$/g] |
|---|---|---|---|
| Pd(0.5)/$Al_2O_3$ | 97.1 | 0.253 | 0.000 |
| Na-Z30 | 261.6 | 0.232 | 0.092 |
| Pd(0.5)/Z30 | 222.3 | 0.234 | 0.078 |
| Na-Z70 | 424.9 | 0.261 | 0.178 |
| Pd(0.5)/Z70 | 320.7 | 0.208 | 0.133 |
| Na-Z270 | 387.1 | 0.218 | 0.176 |
| Pd(0.5)/Z270 | 368.2 | 0.204 | 0.147 |

[a]BET method, [b]t-plot method,

### 4.3.2 대두유 유래 FAMEs의 전이 수소화 반응

#### 4.3.2.1 FAMEs 함량 변화와 수소화 반응 특성

동시 반응에서 지방산의 조성 변화를 보다 효과적으로 관찰하기 위해 대두유 유래 FAMEs 을 이용하여 초임계 메탄올 조건에서 촉매하에서 수소화 반응을 수행하였다. 반응 조건은 300 ℃, 10 MPa, 메탄올, FAMEs 몰비율 15:1 로 고정하였고 촉매의 양은 0.5 mg Pd/g FAMEs 에 맞추어서 주입하였다. FAMEs 의 반응전 지방산 조성은 표 4-3 에 나타내었고, FAMEs 함량은 97.0 %였다. 반응 후 FAMEs 의 함량 변화와 수소화 반응의 전환율, C18:1 선택도를 그림 4-8 에 나타내었다. 전환율과 선택도는 다음과 같이 정의하였다.

$$\text{반응 전환율} = \frac{\Delta C18:2 + \Delta C18:3}{(C18:2 + C18:3)_{initial}}$$

$$\text{반응 선택도} = \frac{\Delta C18:1}{|\Delta C18:2 + \Delta C18:3|}$$

Pd(0.5)/$Al_2O_3$ 과 Pd(0.5)/Z270 의 FAMEs 함량은 97.0 %에서 반응 30 분 후에 각각 94.0 %와 94.5 %로 감소하였다. (그림 4-8 (a)) 반면에 Pd(0.5)/Z30 과 Pd(0.5)/Z70 의 FAMEs 함량은 각각 98.1 %와 99.8%로 증가하였다. 초임계 메탄올 조건에서 고도 불포화 지방산은 300 ℃에서 열분해가 발생할 수 있으므로 미량의 FAMEs 감소는 그 영향으로 보인다[101]. 그렇기 때문에 FAMEs 함량의 감소는 무촉매 조건에서도 확인되었다. 그러나 Pd(0.5)/$Al_2O_3$ 와 Pd(0.5)/Z270 조건에서의 FAMEs 함량은 무촉매 조건에서보다 더 감소하였는데, 이것은 Pd 에 의한 왁스 형성에 기인했을 것이다[102]. 그에 대한 증거로 Pd(0.5)/$Al_2O_3$ 와 Pd(0.5)/Z270 에 대한 FAMEs 의 GC 크로마토그램에 C22:0 과 C24:0 주변에 몇몇 올리고머들의 큰 Peak 들이 확인되었다. (그림 4-9 (b), (e)) 대조적으로 Pd(0.5)/Z30 와 Pd(0.5)/Z70 조건에서는 적은 올리고머들이 GC

크로마토그램에서 확인되었다. (그림 4-9 (c), (d)) Pd(0.5)/Z30 와 Pd(0.5)/Z70 는 Pd(0.5)/$Al_2O_3$ 와 Pd(0.5)/Z270 에 비해 높은 Pd 분산도를 가지고 있었는데, 그 덕분에 ZSM-5 이 올리고머들의 형성을 억제했을 것이라 생각된다.

#### 4.3.2.2 전이 수소화 반응에 대한 담체 효과

전이 수소화 반응의 반응속도는 Pd(0.5)/$Al_2O_3$ 가 가장 빨랐는데 대부분의 고도 불포화 FAMEs 이 C18:1 과 C18:0 으로 20 분내에 전환되었다. (그림 4-8 (b)) 그러나 C18:1 에 대한 선택도는 유지되지 않았고, 포화 FAMEs 인 C18:0 의 증가가 20 분부터 관찰되어 선택도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. (그림 4-8 (c)) 반면에 Pd(0.5)/ZSM-5 는 Pd(0.5)/$Al_2O_3$ 보다 전이 수소화 반응에서 낮은 전환율을 보였다. (그림 4-8 (b)) 하지만 C18:0 의 함량은 거의 증가하지 않았다. (그림 4-8 (c))

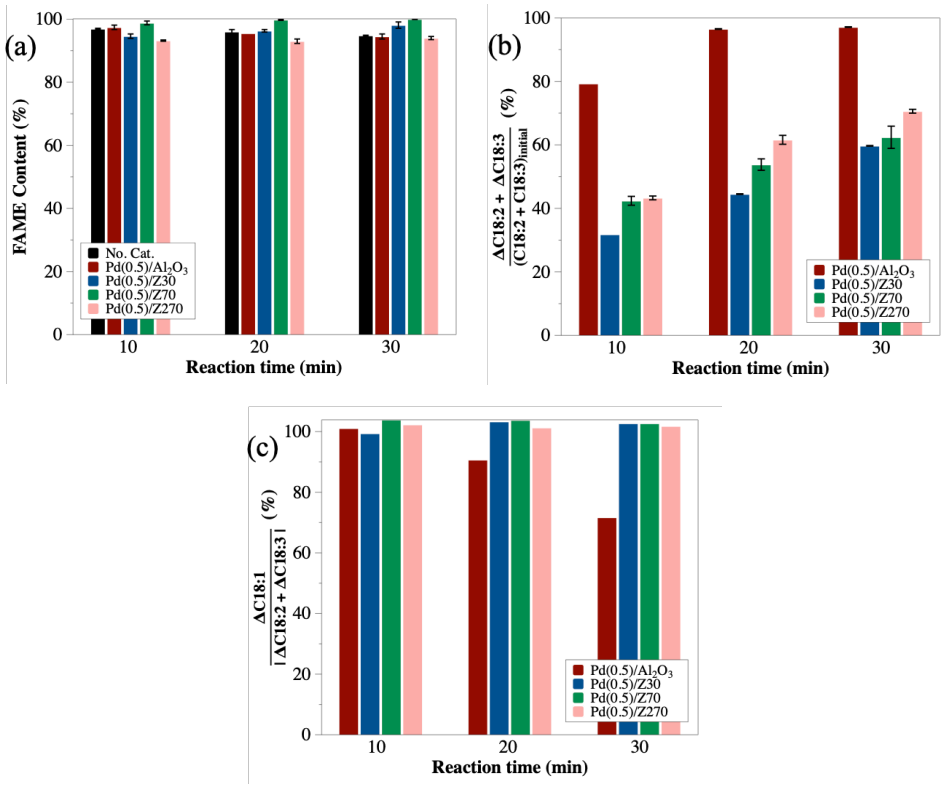
TEM 분석과 CO 화학흡착 결과에서 Pd(0.5)/ZSM-5 의 Pd 분산이 Pd(0.5)/$Al_2O_3$ 비해 더 잘 되어 있었지만, Pd(0.5)/ZSM-5 의 전환율이 Pd(0.5)/$Al_2O_3$ 비해 더 낮았다. BET 분석 결과 완전히 Pd 입자가 ZSM-5 미세 기공에 담지되었다고 할 수는 없었지만, 담지 후 미세 기공의 부피가 감소한 것으로 보아 일정 부분 미세 기공에 Pd 이 담지 되었던 것으로 파악되었다. 따라서 Pd(0.5)/ZSM-5 의 낮아진 전환율은 Pd 입자들이 ZSM-5 내부 기공에 담지되어 있다는 것을 확인시켜 준다. 그렇기 때문에 ZSM-5 와 같은 MFI 구조를 가진 제올라이트에서 Cis-C18:1 의 확산이 제한된다는 보고처럼[90,91], ZSM-5 는 불포화 FAMEs 의 활성점으로의 확산을 제한하여 Pd 의 C18:1 의 선택성이 증가한 것으로 보인다.

#### 4.3.2.3 전이 수소화 반응에 대한 ZSM-5 의 SAR 효과

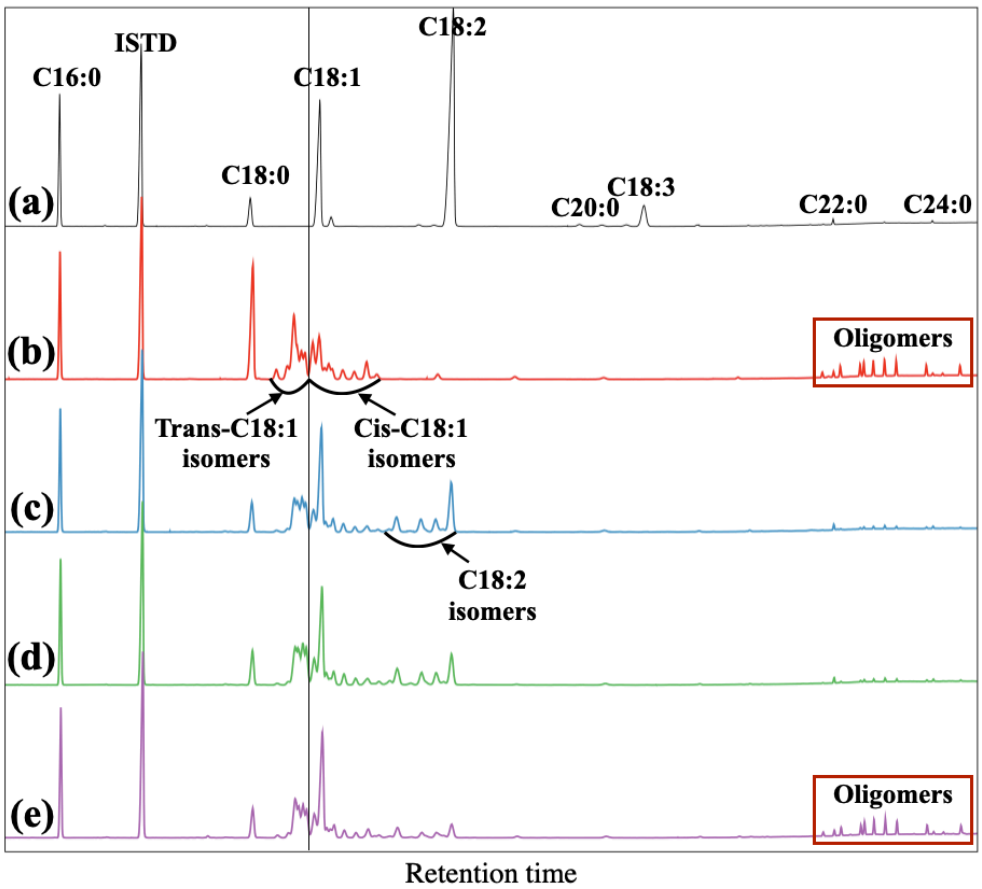
Pd(0.5)/ZSM-5 의 SAR 이 증가할수록 전이 수소화 반응의 전환율이 더 높았다. 유사하게 Pt(0.5)/ZSM-5 를 이용한 C18:1 의 수소화 반응의 초기 활성이 SAR 이 200 부근에서 가장 높았다는 것이 보고되었다[87]. 이러한 경향은 올리고머의 형성을 억제한 것으로 추정되는 FAMEs 에 대한 ZSM-5 의 확산 지연 효과와 유사하다. 낮은 SAR 을 가진 Pd(0.5)/Z30 는 4.3.1.2 에서 언급한 이유로 Pd 분산도가 가장 높았고 그로 인해 ZSM-5 의 내부에 담지된 Pd 로의 FAMEs 확산이 억제되어 전이 수소화 반응이 느려진 것으로 추측된다.

[표 4-3] 대두유 유래 FAMEs의 지방산 조성

| FAMEs | C16:0 | C18:0 | C18:1 c9 | C18:2 c6, c9 | C18:3 c3, c6, c9 | Etc. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Composition (%) | 11.7 | 4.4 | 24.2 | 52.4 | 6.1 | 1.3 |




[그림 4-8] 대두유 유래 FAMEs 의 초임계 메탄올 하에서 전이 수소화 반응 후 (a) FAMEs 함량과 (b) 수소화 반응 전환율, (c) C18:1 선택도 (반응 조건 : 300 ℃, 10 MPa, 메탄올 FAMEs 몰 비 15:1, 0.5 mg Pd/g FAMEs)




[그림 4-9] 초임계 메탄올 하에서 대두유 유래 FAMEs 의 전이 수소화 반응 후 FAMEs 의 GC 크로마토그램

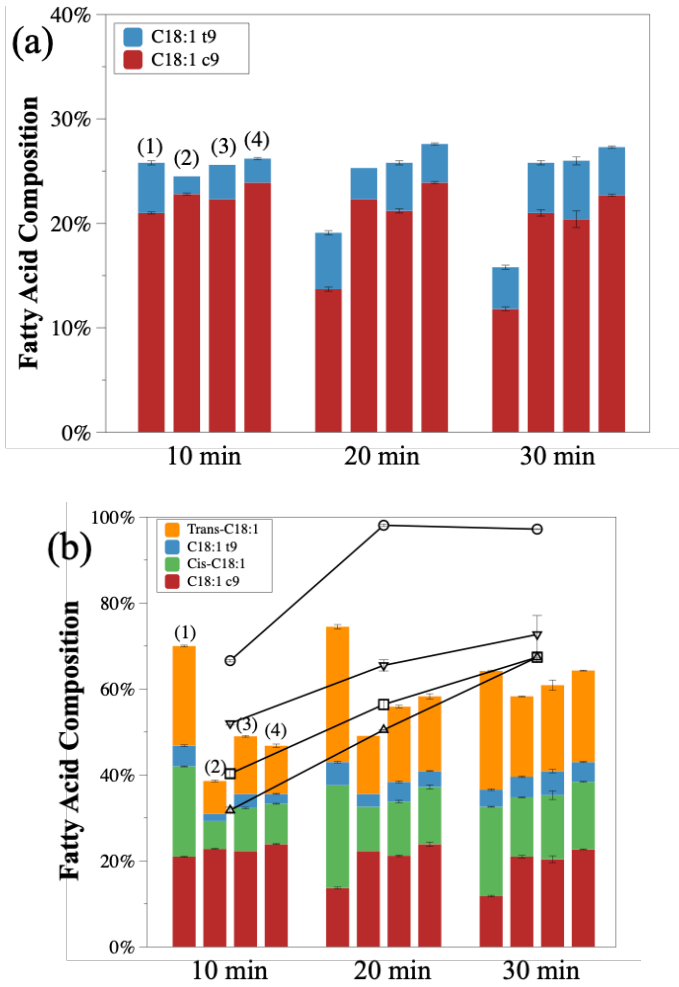
((a) 무촉매, (b) Pd(0.5)/$Al_2O_3$, (c) Pd(0.5)/Z30, (d) Pd(0.5)/Z70, (e) Pd(0.5)/Z270)

#### 4.3.2.4 C18:1 w9 과 Trans/Cis 비율

촉매에 따른 반응 후 FAMEs 의 C18:1 w9 와 Cis/Trans 비율을 나타내었다. (그림 4-10) 빠르게 전환율이 상승했던 Pd(0.5)/$Al_2O_3$ 는 C18:1 w9 의 양이 감소하면서 Trans-C18:1 의 비율이 증가하였다. Pd(0.5)/ZSM-5 는 C18:1 w9 양이 일정하게 유지되면서 낮은 Trans-C18:1 비율을 보였으나 완만히 증가하였다.

C18:1 의 확산이 ZSM-5 의 내부에서 C18:2 와 C18:3 보다 훨씬 느리다는 문헌처럼[90,91], Pd(0.5)/ZSM-5 경우 C18:1 w9 의 확산을 ZSM-5 가 억제시켜 C18:1 w9 의 양이 유지된 것으로 보인다.

동일한 전환율을 기준으로 했을 때, Pd(0.5)/ZSM-5 로 반응했을 때가 Pd(0.5)/$Al_2O_3$ 비해 Trans-C18:1 의 비율이 더 높았다. 이것은 확산 억제를 통한 느려진 수소화 반응으로 이성질화 반응이 더 우세하게 일어난 것으로 보인다.




[그림 4-10] 대두유 유래 FAMEs 의 초임계 메탄올 하에서 전이 수소화 반응 후 (a) C18:1 $\omega$9 와 (b) C18:1 Trans/Cis 비율 변화

((1), ○ : Pd(0.5)/$Al_2O_3$ (2), △: Pd(0.5)/Z30, (3), ▽: Pd(0.5)/Z70 (4), □ : Pd(0.5)/Z270)

### 4.3.3 대두유의 에스터 교환 및 전이 수소화 동시 반응

#### 4.3.3.1 FAMEs 수율

대두유의 에스터 교환 및 전이 수소화 동시 반응을 수행하였다. 반응 조건은 300 ℃, 10 MPa, 메탄올, 대두유 몰비율 45:1 로 고정하였고 촉매의 양은 0.5 mg Pd/g 대두유에 맞추어서 주입하였다.

무촉매 조건의 초임계 에스터 교환 반응 결과 FAMEs 수율은 30 분 후에 91.6 %를 달성하였다. 하지만 Pd(0.5)/$Al_2O_3$ 는 같은 조건에서 58.0 %의 낮은 FAMEs 수율을 보였다. (그림 4-11 (a)) 대조적으로 Pd(0.5)/ZSM-5 은 촉매 없는 조건의 반응 보다 높은 FAMEs 수율을 보였다. Pd(0.5)/Z30 와 Pd(0.5)/Z70 은 각각 93.0 %와 97.1 %의 수율을 보였다. 하지만, Pd(0.5)/Z270 은 85.5 %의 수율을 보였다.

3 장에서 Pd 이 5 wt% 담지된 알루미나 촉매(Pd(5)/$Al_2O_3$)는 같은 온도, 압력, 몰비에서 Pd(0.5)/$Al_2O_3$ 보다 10 배 많은 과량의 촉매를 주입했을 때 (5 mg Pd/g FAMEs) 약 85 %의 FAMEs 수율을 얻었고, 무촉매 조건보다 더 빠르게 에스터 교환 반응이 이루어졌다. 그 원인으로 에스터화 반응에 촉매로 활용될 수 있고 약한 산성인 $Al_2O_3$ 의 영향에 주목했으나 초임계 에스터 교환 반응에 $Al_2O_3$ 만을 첨가했을때 촉매 효과를 확인하지 못하였다. 따라서 그 수율의 차이는 Pd 의 양에서 기인하는 것으로 보인다. Pd 는 수소 조건에서 산으로 전환될 수 있는 첨가제가 존재할 때, 수소화 반응 뿐만 아니라 에스터 교환 반응에도 촉매 역할을 할 수 있다[23,103]. 더욱이 알루미나에 담지된 금속 표면에 흡착된 수소는 수소 넘침 (Hydrogen spillover) 현상으로 인한 수소의 이동이 관찰된다[104,105]. 그러므로, Pd(5)/$Al_2O_3$ 의 풍부한 Pd 은 Pd(0.5)/$Al_2O_3$ 보다 좀 더 많은 수소를 만들어 냈고, 그 수소는 알루미나에 더 많은 수소 넘침을 야기해서 동시 반응에서 에스터 교환 반응에 산 촉매로 작용했다고 생각해볼 수 있다. 반면에

무촉매 조건보다 Pd(5)/$Al_2O_3$ 에 의한 FAMEs 수율은 감소하였는데 그 이유는 $Al_2O_3$ 만을 주입했을 때 FAMEs 수율이 감소한 결과와 유사하지 이유일 것으로 추정된다.

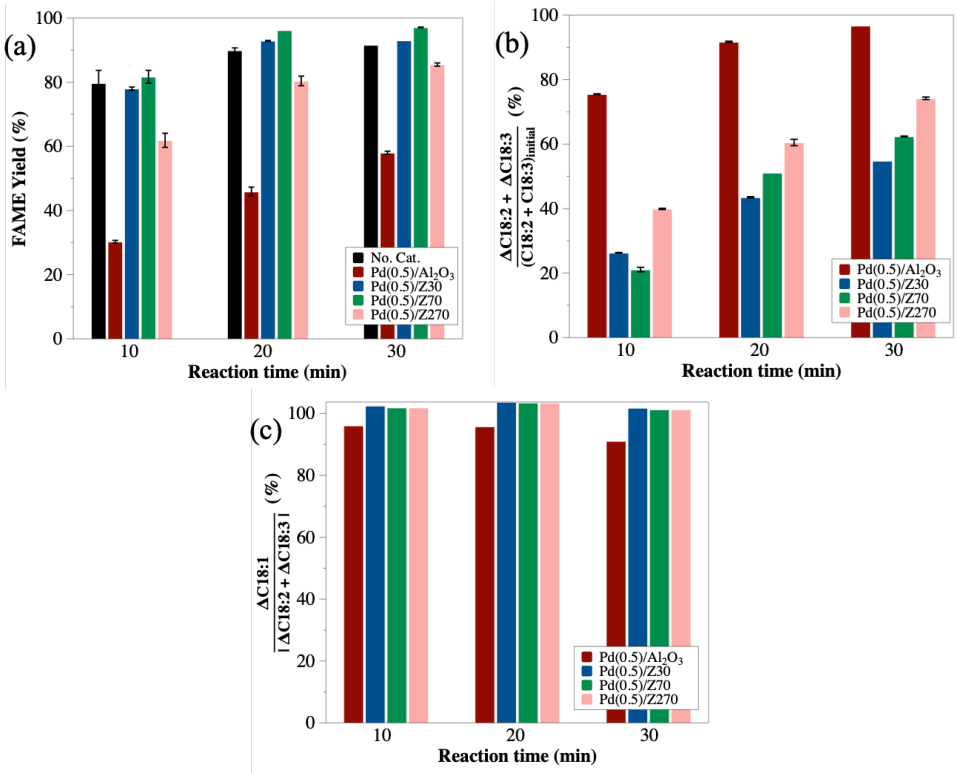
Pd(0.5)/Z30 과 Pd(0.5)/Z70 은 무촉매 조건보다 향상된 FAMEs 수율이 얻어졌다. Pd/Z270 의 경우 FAMEs 수율이 다른 ZSM-5 촉매에 비해 낮아졌는데, SAR 이 높아짐에 따라 Pd(0.5)/$Al_2O_3$ 의 결과에 가까워지는 경향을 보였다. 이점은 FAMEs 의 전이 수소화 반응의 양상과 유사했다. 4.3.2.1 에서 확인한 반응 후 올리고모 형성과 왁스 생성이 영향을 줬을 것이라 생각된다[102].

#### 4.3.3.2 전이 수소화 반응 특성

FAMEs 의 전이 수소화 반응때처럼 Pd(0.5)/$Al_2O_3$ 의 동시 반응에서 대부분의 고도 불포화 FAMEs 은 20 분이내에 C18:0 과 C18:1 로 전환되었다. (그림 4-11 (b)) FAMEs 의 전이 수소화 반응에 비해 전환율이 조금 낮았는데, 덕분에 C18:1 에 대한 선택성이 향상되었다. 하지만 Pd(0.5)/ZSM-5 는 대두유의 동시 반응에서도 FAMEs 의 전이 수소화 반응과 거의 유사한 전환율을 보여주었다. 이와 더불어서 전이 수소화 반응의 활성과 ZSM-5 의 SAR 과의 연관성 또한 FAMEs 의 전이 수소화 반응과 차이가 없었다. 따라서, ZSM-5 의 FAMES 확산 억제는 오일의 동시 반응에서도 적용되는 것으로 보인다.

FAMEs 의 수율 향상과 마찬가지로 전이 수소화 반응의 결과도 SAR 에 따라 변화하였고 SAR 이 커질수록 FAMEs 수율이 하락하면서 전이 수소화 반응이 빨라졌다. 그 결과는 점차 Pd(0.5)/Al2O3 와 유사해졌다. Pd(0.5)/Al2O3 은 가지고 있지 않는 이온 교환 점이 SAR 에 따라 점차 줄어드는 것을 생각해볼때 이러한 결과는 이온 교환점과 연관성이 있을

것이라 생각된다. 또한, 이온 교환점은 대부분의 나트륨 이온과 촉매 제조과정에서 생성된 일부 암모늄 이온으로 존재하는데, 나트륨 이온은 반응성이 거의 없기 때문에 일부의 암모늄 이온이 반응에 영향을 주었을 거라 추측된다.




[그림 4-11] 대두유의 동시 반응 (a) FAMEs 함량과 (b) 수소화 반응 전환율, (c) C18:1 선택도

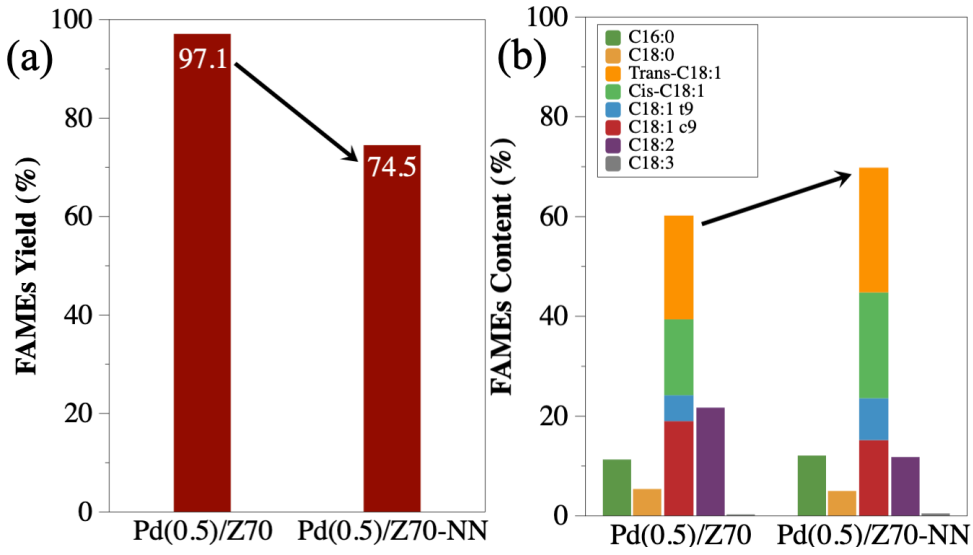
(반응 조건 : 300 ℃, 10 MPa, 메탄올과 대두유의 몰 비 15:1, 0.5 mg Pd/g 대두유)

#### 4.3.3.3 촉매 제조 과정에서의 중화 처리의 효과

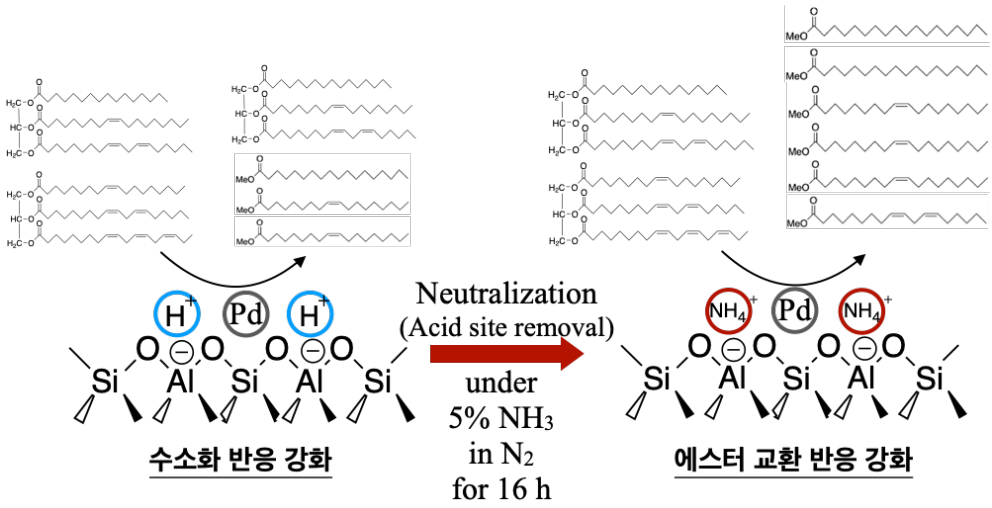
동시 반응에서 Pd(0.5)/ZSM-5 의 향상된 FAMEs 수율은 촉매 제조 과정 중 중화 처리과정에서 생성된 암모늄 이온이 역할을 했을 것이라 추측하였다. 이를 검증하기 위해 중화 처리가 되지 않은 Pd(0.5)/Z70 촉매 (Pd(0.5)/Z70-NN)를 준비하였다.

Pd(0.5)/Z70-NN 을 이용하여 같은 조건에서 대두유을 동시 반응한 결과 Pd(0.5)/Z70 의 FAMEs 수율인 97.1 %보다 낮은 74.5 %의 FAMEs 수율을 얻었다. (그림 4-12 (a)) 그러나 Pd(0.5)/Z70-NN 은 Pd(0.5)/$Al_2O_3$ 의 FAMEs 수율 보다는 높았다. 반면에 Pd(0.5)/Z70-NN 의 전이 수소 반응은 Pd(0.5)/Z70 비해 더 빨라졌다. (그림 4-12 (b)) Pd(0.5)/Z70 에 의한 고도 불포화 FAMEs(C18:2 와 C18:3)의 전환율은 72.4 %였지만 Pd(0.5)/Z70-NN 의 경우 79.7 %였다.

중화 처리의 효과는 그림 4-13 의 그림처럼 설명할 수 있다. 전구체인 $Pd(NH_3)_4^{2+}$는 이전에 언급한 것처럼 소성 후에 ZSM-5 에 산점을 남긴다. 그러나 Pd(0.5)/Z70-NN 는 암모니아 기체를 통한 중화 처리를 거치지 않았기 때문에 산점이 Pd(0.5)/Z70-NN 남아 있을 것이라 유추해볼 수 있다. 그러므로 Pd(0.5)/Z70-NN 의 산점은 동시 반응에서 에스터 교환 반응의 촉매 역할을 수행하여 Pd(0.5)/$Al_2O_3$ 보다 높은 FAMEs 수율을 얻을 수 있었을 것이다. 또한, 산점은 수소 넘침을 통한 수소 공여를 통해 Pd(0.5)/Z70 보다 전이 수소화 반응의 향상을 가져왔을 것으로 생각된다. 하지만, 중화 처리한 촉매의 FAMEs 수율이 더 높은 것으로 보아 에스터 교환 반응에서 암모늄점이 산점에 비해 좀더 효과적으로 촉매 역할을 하는 것으로 보인다.



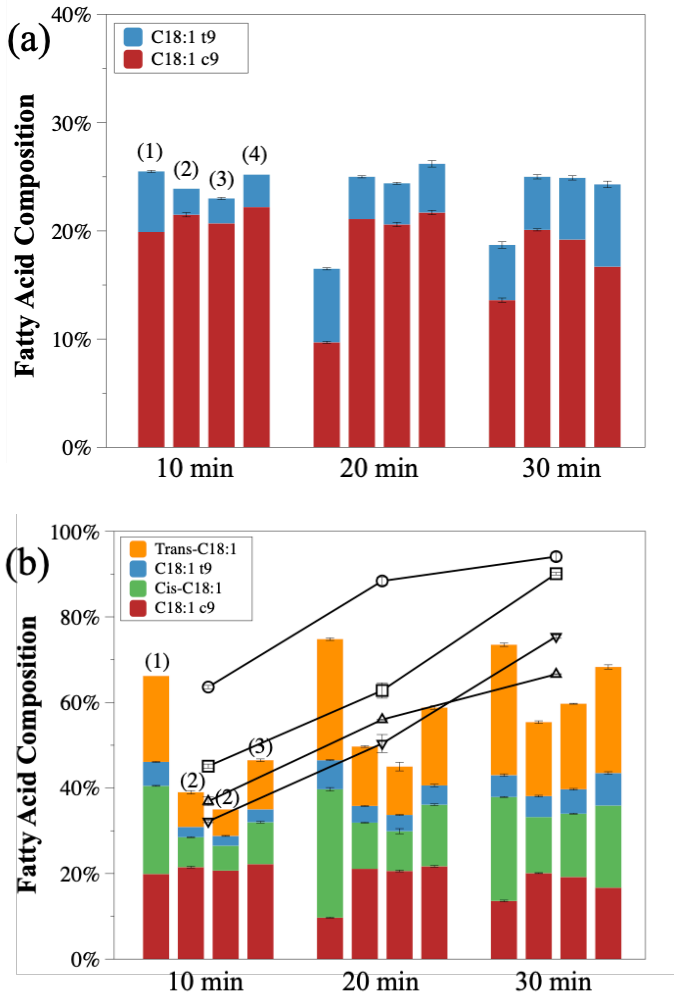

[그림 4-12] 촉매의 중화 처리에 따른 동시 반응의 (a) FAMEs 수율과 (b) FAME 조성 변화




[그림 4-13] 촉매의 중화 처리 효과 모식도

#### 4.3.3.4 C18:1 w9 과 Trans/Cis 비율

동시 반응 후의 촉매에 따른 C18:1 w9 와 Cis/Trans 비율을 나타내었다. (그림 4-14) FAMEs 의 전이 수소화 반응처럼 Pd(0.5)/$Al_2O_3$ 는 빠른 전환율 상승과 함께 C18:1 w9 의 양이 감소하면서 Trans-C18:1 의 비율이 증가하였다. 마찬가지로 Pd(0.5)/ZSM-5 는 C18:1 w9 양은 일정하게 유지하면서 Trans-C18:1 비율이 완만히 증가하였다. 이처럼 대두유의 동시 반응에서도 ZSM-5 의 C18:1 w9 양이 유지되는 것으로 보아 C18:1 w9 의 확산 억제 효과가 동시 반응에서도 유효한 것으로 보인다. ZSM-5 촉매 중에 FAMEs 전이 수소화 반응처럼 Pd(0.5)/Z270 에서 가장 빠른 반응이 관찰되었고, Trans-C18:1 의 비율이 급격히 상승하여 Pd(0.5)/$Al_2O_3$ 의 결과와 유사했다. 비록 SAR 이 증가할수록 ZSM-5 는 $SiO_2$ 에 가까워지지만, 이 연구에서는 $Al_2O_3$ 에 가까워지는 결과가 얻어졌다.




[그림 4-14] 대두유의 동시 반응 후 (a) C18:1 $\omega$9 와 (b) C18:1 Trans/Cis 비율 변화

((1), ○ : Pd(0.5)/$Al_2O_3$ (2), △: Pd(0.5)/Z30, (3), ▽: Pd(0.5)/Z70 (4), □ : Pd(0.5)/Z270)

### 4.3.4 동시 반응을 통해 얻어진 FAMEs의 연료 특성

저온 필터 막힘점과 산화안정성, 세탄 값은 연료의 물성에 있어서 연료의 사용에 영향을 주는 요소이기 때문에 중요하다. 그 물성들은 FAMEs 의 조성에 영향을 받기 때문에 FAMEs 의 탄소수와 불포화도와의 관계식이 개발되었다[75,76]. 이전 장처럼 관계식을 이용하여 동시 반응을 통해 얻어진 FAMEs 의 물성이 예측되었다. (표 4-4) 그 얻어진 물성들은 바이오디젤 표준 기준치와 비교되었다. 물성과 더불어서 FAMEs 함량은 기준치를 맞추기 위해 증류와 같은 바이오디젤의 추가 정제 공정에 영향을 미치는 요인이다. 만약 제조된 FAMEs 의 함량이 기준치를 넘어선다면, 추가 정제 공정을 생략할 수 있기 때문에 비용을 절약할 수 있다. 이러한 관점에서 FAMEs 함량도 같이 비교되었다.

무촉매 조건의 초임계 에스터 교환반응으로 얻어진 FAMEs은 기준치를 만족하는 -3.8 ℃의 저온 필터 막힘점을 가졌지만, 4.6 h 의 낮은 산화 안정성과 50.0 min 의 낮은 세탄 값을 가졌다. FAMEs 함량 또한 기준치를 하회했다. 비록 초임계 에스터 교환반응을 이용하면 높은 순도의 FAMEs 을 만들 수 있지만, 현재 반응 조건보다 더욱 혹독한 온도, 압력이 필요하다 [59,61]. 또는 추가 정제 공정이 필요한데, 결과적으로 이러한 요인들은 경제적으로 바람직하지 않다.

반면에 동시 반응으로 얻어진 FAMEs 들은 모두 향상된 저온 필터 막힘점과, 산화 안정성, 세탄 값을 보여주었고, 기준치 또한 만족하였다. 특히 Pd(0.5)/Z70 은 다른 촉매들은 만족하지 못했던 FAMEs 함량의 기준치인 96.5 %도 만족하였다. 비록 최적화 연구를 수행하진 않았지만, Pd(0.5)/Z70 은 동시 반응의 주된 목적인 초임계 에스터 교환 반응과 부분 전이 수소화 반응의 장점들을 결합하여 보여주는 촉매였다.

[표 4-4] 동시 반응 후 얻어진 FAMEs의 함량과 저온 필터 막힘점, 산화 안정성, 세탄 값

| Catalysts | FAMEs Content (%) | CFPP (℃) | Oxidative stability (h) | Cetane number (min) |
|---|---|---|---|---|
| No catalyst | 91.6 ± 0.0 | −3.8 ± 0.0 | 4.6 ± 0.0 | 50.0 ± 0.0 |
| Pd(0.5)/$Al_2O_3$ | 58.0 ± 0.5 | −1.4 ± 0.3 | 64.5 ± 0.1 | 67.0 ± 0.1 |
| Pd(0.5)/Z30 | 93.0 ± 0.0 | −4.1 ± 0.0 | 7.1 ± 0.0 | 59.2 ± 0.0 |
| Pd(0.5)/Z70 | 97.1 ± 0.1 | −4.1 ± 0.0 | 8.0 ± 0.0 | 60.5 ± 0.0 |
| Pd(0.5)/Z270 | 85.5 ± 1.5 | −3.7 ± 0.2 | 10.4 ± 0.8 | 62.0 ± 0.7 |
| Biodiesel standard specification | Min. 96.5 % | Max. 0 ℃ | Min. 8 h | Min. 51 min |

### 4.3.5 촉매에 따른 반응 속도론

#### 4.3.5.1 반응 속도 모델

선행 논문[25]은 $Cu(4.8)/SiO_2$ 를 사용하여 동시 반응의 반응 속도론 연구를 수행하였다. 반응 모델로 C18:2 와 C18:3 을 고도 불포화 FAMEs (PUF, Polyunsaturated FAMEs)로 결합하고 C18:1 인 단일 불포화 FAMEs (MUF, Monounsaturated FAMEs)로의 전이 수소화 반응을 1 차 반응으로 가정하여 반응 모델을 도출하여 반응 상수를 계산하였다. 허나 반응 모델은 균일상 반응(Homogeneous reaction)이 전제가 되기 때문에 불균일 촉매를 사용하는 수소화 반응에는 부적합하다. 따라서, 식물유와 지방산의 수소화 반응의 모델을 제안했던 문헌들[106-108]을 바탕으로 동시 반응의 반응 모델을 제안하고자 한다. 반응 모델은 기본적으로 Horiuti-Polanyi 메카니즘을 따르며 반응은 다음 반응식으로 표현된다.

$$TG + 3CH_3OH \xrightarrow{k_0} 3FAMEs + Glycerol$$

$$C18:3 \underset{k_{-3,a}}{\overset{k_{3,a}}{\rightleftharpoons}} \overline{C18:3} \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} \overline{C18:2 \cdot H} \xrightarrow{k_{3,H}} \overline{C18:2} \underset{k_{2,a}}{\overset{k_{-2,a}}{\rightleftharpoons}} C18:2$$

$$\overline{C18:2} \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} \overline{C18:1 \cdot H} \xrightarrow{k_{2,H}} \overline{C18:1} \underset{k_{1,a}}{\overset{k_{-1,a}}{\rightleftharpoons}} C18:1$$

$$\overline{C18:1} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \overline{C18:0 \cdot H} \xrightarrow{k_{1,H}} C18:0$$

지방산은 C18:1 형태로 표현했고 바(Bar)형태의 지방산은 촉매 표면에 흡착된 지방산을 의미한다. 그리고 H 가 뒤에 붙은 지방산은 이중결합에서 하나의 탄소만 수소화 된 것을 의미한다. 단순화된 반응 모델을 도출하기 위해 다음과 같이 가정하였다.

1. 트리글리세라이드의 에스터 교환 반응은 1차 반응이다.
2. 수소화 반응은 지방산 메틸 에스터 형태에서 진행된다.
3. 메탄올과 수소는 풍부해서 농도가 거의 일정하다.

4. 지방산의 이성질체들의 반응성은 동일하다.
5. 수소와 지방산간의 분자 크기 차이가 크기 때문에 각자 촉매 표면의 흡착 활성점을 공유하지 않는다.
6. 탈수소화 반응에 비해 수소화 반응이 우세하다.
7. C18:0은 촉매 표면에 흡착되지 않는다.
8. 촉매 표현에 흡착된 반응 중간체(Intermediate)들은 높은 반응성 때문에 중간체의 촉매 표면 덮힘(Surface coverage)은 무시된다.

에스터 교환 반응의 상미분방정식(Ordinary Differential Equation, ODE)은 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{dC_{TG}}{dt} = -k_0 C_{TG}$$

수소화 반응의 모델을 도출하기 위해 우선 흡착된 지방산들의 총괄 생성속도를 반응식에 따라 다음과 같이 도출할 수 있다. 여기서 θ는 촉매의 표면 덮힘을 의미하고 *와 ★는 각각 지방산과 수소에 대한 촉매 활성점을 의미한다.

$$r_{\overline{C18:3}} = k_{3,a} C_{C18:3}\theta_* - k_{-3,a}\theta_{C18:3} - k_3\theta_{C18:3}\theta_H + k_{-3}\theta_{C18:2\cdot H}\theta_*$$

$$r_{\overline{C18:2}} = k_{3,H}\theta_{C18:2\cdot H}\theta_H + k_{2,a} C_{C18:2}\theta_* - k_{-2,a}\theta_{C18:2} - k_2\theta_{C18:2}\theta_H + k_{-2}\theta_{C18:1\cdot H}\theta_*$$

$$r_{\overline{C18:1}} = k_{2,H}\theta_{C18:1\cdot H}\theta_H + k_{1,a} C_{C18:1}\theta_* - k_{-1,a}\theta_{C18:1} - k_1\theta_{C18:1}\theta_H + k_{-1}\theta_{C18:0\cdot H}\theta_*$$

가정에 따라 중간체들은 높은 반응성을 가지기 때문에 평형 생성속도는 0 이 되고, 흡탈착되는 지방산의 속도가 곧 지방산의 반응속도이므로 그것들을 정리하면 다음과 같이 지방산들의 속도를 정의 할 수 있다.

$$0 = (-r_{C18:3}) - k_3\theta_{C18:3}\theta_H + k_{-3}\theta_{C18:2\cdot H}\theta_*$$

$$0 = k_{3,H}\theta_{C18:2\cdot H}\theta_H + (-r_{C18:2}) - k_2\theta_{C18:2}\theta_H + k_{-2}\theta_{C18:1\cdot H}\theta_*$$

$$0 = k_{2,H}\theta_{C18:1\cdot H}\theta_H + (-r_{C18:1}) - k_1\theta_{C18:1}\theta_H + k_{-1}\theta_{C18:0\cdot H}\theta_*$$

$$r_{C18:3} = -k_3\theta_{C18:3}\theta_H + k_{-3}\theta_{C18:2\cdot H}\theta_* \quad (1)$$

$$r_{C18:2} = k_{3,H}\theta_{C18:2\cdot H}\theta_H - k_2\theta_{C18:2}\theta_H + k_{-2}\theta_{C18:1\cdot H}\theta_* \quad (2)$$

$$r_{C18:1} = k_{2,H}\theta_{C18:1\cdot H}\theta_H - k_1\theta_{C18:1}\theta_H + k_{-1}\theta_{C18:0\cdot H}\theta_* \quad (3)$$

하나의 탄소만 수소화된 중간체들의 총괄 생성 속도식은 다음과 같이 표현되는데,

$$r_{\overline{C18:2\cdot H}} = k_3\theta_{C18:3}\theta_H - k_{-3}\theta_{C18:2\cdot H}\theta_* - k_{3,H}\theta_{C18:2\cdot H}\theta_H = 0$$

$$r_{\overline{C18:1\cdot H}} = k_2\theta_{C18:2}\theta_H - k_{-2}\theta_{C18:1\cdot H}\theta_* - k_{2,H}\theta_{C18:1\cdot H}\theta_H = 0$$

$$r_{\overline{C18:0\cdot H}} = k_1\theta_{C18:1}\theta_H - k_{-1}\theta_{C18:0\cdot H}\theta_* - k_{1,H}\theta_{C18:0\cdot H}\theta_H = 0$$

촉매 표면에 흡착된 수소 덮힘율과 활성점의 덮힘율의 합은 1 이므로,

$$\theta_H + \theta_\star = 1$$

대입해서 정리하면 하나의 탄소만 수소화된 중간체들의 덮힘율에 대한 식을 도출할 수 있다.

$$\theta_{C18:2\cdot H} = \frac{k_3\theta_{C18:3}\theta_H}{k_{-3}(1-\theta_H) + k_{3,H}\theta_H} \quad (4)$$

$$\theta_{C18:1\cdot H} = \frac{k_2\theta_{C18:2}\theta_H}{k_{-2}(1-\theta_H) + k_{2,H}\theta_H} \quad (5)$$

$$\theta_{C18:0\cdot H} = \frac{k_1\theta_{C18:1}\theta_H}{k_{-1}(1-\theta_H) + k_{1,H}\theta_H} \quad (6)$$

(4), (5), (6) 식을 (1), (2), (3) 식에 대입해서 정리하면,

$$r_{C18:3} = \frac{dC_{C18:3}}{dt} = -\frac{k_3k_{3,H}\theta_{C18:3}\theta_H^2}{k_{-3}(1-\theta_H) + k_{3,H}\theta_H}$$

$$r_{C18:2} = \frac{dC_{C18:2}}{dt} = \frac{k_3k_{3,H}\theta_{C18:3}\theta_H^2}{k_{-3}(1-\theta_H) + k_{3,H}\theta_H} - \frac{k_2k_{2,H}\theta_{C18:2}\theta_H^2}{k_{-2}(1-\theta_H) + k_{2,H}\theta_H}$$

$$r_{C18:1} = \frac{dC_{C18:1}}{dt} = \frac{k_2k_{2,H}\theta_{C18:2}\theta_H^2}{k_{-2}(1-\theta_H) + k_{2,H}\theta_H} - \frac{k_1k_{1,H}\theta_{C18:1}\theta_H^2}{k_{-1}(1-\theta_H) + k_{1,H}\theta_H}$$

수소화 반응이 탈수소화 반응보다 우세하므로($k_{n,H} \rangle\rangle k_{-n}$), 다음과 같이 단순화할 수 있다.

$$\frac{dC_{C18:3}}{dt} = -k_3\theta_{C18:3}\theta_H \quad (7)$$

$$\frac{dC_{C18:2}}{dt} = k_3\theta_{C18:3}\theta_H - k_2\theta_{C18:2}\theta_H \tag{8}$$

$$\frac{dC_{C18:1}}{dt} = k_2\theta_{C18:2}\theta_H - k_1\theta_{C18:1}\theta_H \tag{9}$$

촉매 표면에 흡착된 지방산들의 덮힘율과 활성점의 덮힘율의 합은 1 이고, 지방산의 흡착 평형 반응식을 이용하면 지방산들의 덮힘율에 대한 식들을 얻을 수 있다.

$$\theta_{C18:3} + \theta_{C18:2} + \theta_{C18:1} + \theta_* = 1$$

$$\theta_i = \frac{K_i C_i}{1 + K_{C18:3}C_{C18:3} + K_{C18:2}C_{C18:2} + K_{C18:1}C_{C18:1}}$$

$$K_i = \frac{k_i}{k_{-i}}$$

K 는 흡착계수이고 i 는 C18:1, C18:2, C18:3 이다. 흡착 계수가 이중 결합 수에 비례한다고 가정하면 지방산들의 덮힘율 식이 얻어진다.

$$\theta_{C18:3} = \frac{3K_aC_{C18:3}}{1 + 3K_aC_{C18:3} + 2K_aC_{C18:2} + K_aC_{C18:1}} \tag{10}$$

$$\theta_{C18:2} = \frac{2K_aC_{C18:2}}{1 + 3K_aC_{C18:3} + 2K_aC_{C18:2} + K_aC_{C18:1}} \tag{11}$$

$$\theta_{C18:1} = \frac{K_aC_{C18:1}}{1 + 3K_aC_{C18:3} + 2K_aC_{C18:2} + K_aC_{C18:1}} \tag{12}$$

수소의 해리 흡착 반응식에 따라 마찬가지로 수소의 덮힘율 식을 유도하면 다음과 같고, 현재의 동시 반응에서는 충분한 수소가 공급되기 때문에 그 값은 1 로 얻어진다.

$$\theta_H = \frac{\sqrt{K_HC_{H_2}}}{1 + \sqrt{K_HC_{H_2}}} \approx 1 \tag{13}$$

(10), (11), (12), (13) 식을 (7), (8), (9) 식에 대입하면,

$$\frac{dC_{C18:3}}{dt} = -\frac{3k_3K_aC_{C18:3}}{1 + 3K_aC_{C18:3} + 2K_aC_{C18:2} + K_aC_{C18:1}}$$

$$\frac{dC_{C18:2}}{dt} = \frac{3k_3K_aC_{C18:3} - 2k_2K_aC_{C18:2}}{1 + 3K_aC_{C18:3} + 2K_aC_{C18:2} + K_aC_{C18:1}}$$

$$\frac{dC_{C18:1}}{dt} = \frac{2k_2K_aC_{C18:2} - k_1K_aC_{C18:1}}{1 + 3K_aC_{C18:3} + 2K_aC_{C18:2} + K_aC_{C18:1}}$$

FAMEs 이 생성되면서 수소화 반응이 진행되기 때문에 최종 반응 모델은 다음과 같이 정리된다.

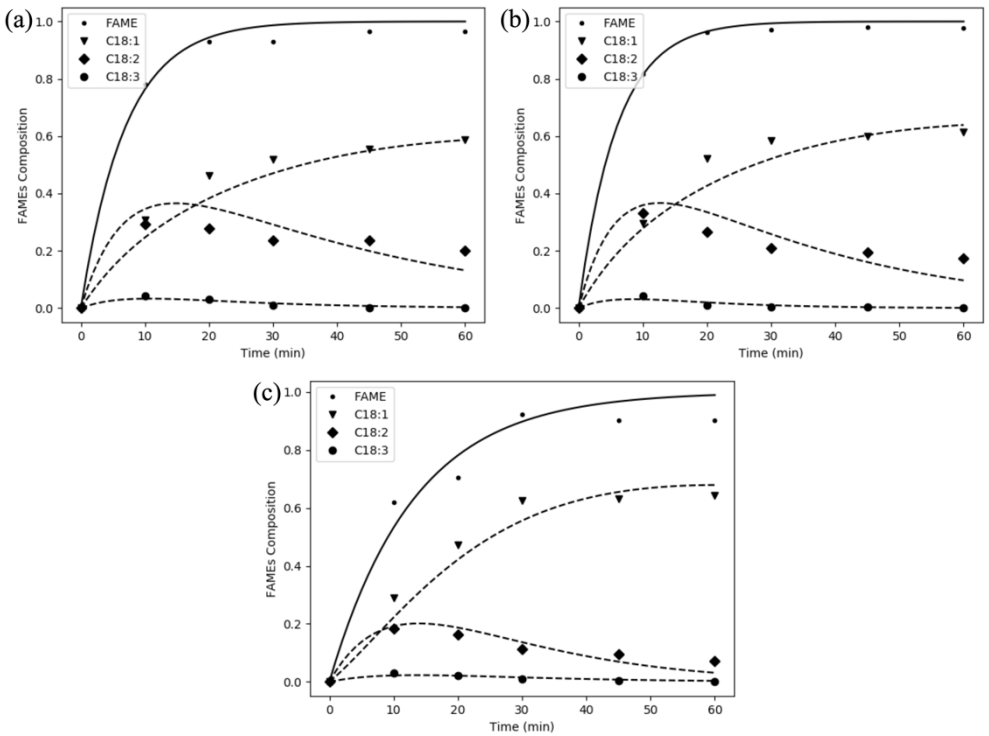
$$\frac{dC_{TG}}{dt} = -k_0 C_{TG}$$

$$\frac{dC_{C18:3}}{dt} = -\frac{3k_3 K_a C_{C18:3}}{1 + 3K_a C_{C18:3} + 2K_a C_{C18:2} + K_a C_{C18:1}} + k_0 C_{TG,C18:3}$$

$$\frac{dC_{C18:2}}{dt} = \frac{3k_3 K_a C_{C18:3} - 2k_2 K_a C_{C18:2}}{1 + 3K_a C_{C18:3} + 2K_a C_{C18:2} + K_a C_{C18:1}} + k_0 C_{TG,C18:2}$$

$$\frac{dC_{C18:1}}{dt} = \frac{2k_2 K_a C_{C18:2} - k_1 K_a C_{C18:1}}{1 + 3K_a C_{C18:3} + 2K_a C_{C18:2} + K_a C_{C18:1}} + k_0 C_{TG,C18:1}$$

FAMEs 함량 및 지방산들의 농도와 ODE 모델들을 Differential evolution 알고리즘을 통해 Parameter($k_0$, $k_1$, $k_2$, $k_3$, $K_a$)들을 추정하고 반응 모델의 유효성을 확인하고자 $R^2$를 계산하였다. (그림 4-15, 표 4-5)




[그림 4-15] FAMEs 과 각 성분들의 농도와 반응 모델

((a) Pd(0.5)/Z30, (b) Pd(0.5)/Z70, (c) Pd(0.5)/Z270)

[표 4-5] 반응 속도 상수 비교

| | $k_0$ | $k_1$ | $k_2$ | $k_3$ | $K_a$ | $R^2$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | FAMEs | C18:1 | C18:2 | C18:3 |
| **Pd(0.5)/Z30** | 0.144 | 0.086 | 0.304 | 0.391 | 0.051 | 0.99 | 0.95 | 0.81 | 0.74 |
| **Pd(0.5)/Z70** | 0.168 | 0.059 | 0.318 | 0.475 | 0.058 | 0.99 | 0.95 | 0.85 | 0.57 |
| **Pd(0.5)/Z270** | 0.076 | 0.051 | 0.535 | 0.330 | 0.076 | 0.96 | 0.96 | 0.90 | 0.66 |

#### 4.3.5.2 Pd/ZSM-5 동시 반응의 속도론적 고찰

반응 모델의 Parameter 들은 5 개로 구성되고 각각은 반응 메카니즘에서 에스터 교환 반응과 지방산 이중결합의 촉매 표면 흡착 및 수소화 반응과 연관이 있다. $k_0$ 은 에스터 교환 반응 속도을 의미하며 $K_a$ 는 이중 결합의 촉매 표면 흡착 속도, $k_1$, $k_2$, $k_3$는 각각 C18:1, C18:2, C18:3 의 수소화 반응 속도를 의미한다.

데이터의 유효성을 검증하기 위해 $R^2$ 값을 얻은 결과 FAMEs 함량과 C18:1 의 조성은 각각 0.99, 0.95 내외의 $R^2$ 값을 얻어지는 것으로 보아 두 데이터에 있어서는 반응 모델이 높은 신뢰성을 보장하는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 C18:2 와 C18:3 은 $R^2$값이 각각 0.85, 0.65 내외로 나타나서 C18:2 과 C18:3 의 조성을 예측하는데 한계를 보여주었다. 이 연구에서는 FAMEs 의 조성과 C18:1 의 함량이 중요하기 때문에 현재의 모델은 어느 정도 유효성을 가지고 있다고 판단된다. 그러나 C18:2 와 C18:3 의 조성을 예측하는데 낮은 신뢰도를 가졌기 때문에 모델을 설계할 때의 가정들을 수정하여 추후 신뢰성을 높일 필요가 있다고 생각된다.

얻어진 Parameter 들로부터 각 촉매들의 반응을 분석하고자 한다. 먼저, 에스터 교환 반응은 Z70〉Z30〉Z270 순서로 속도가 빨랐다. 지방산의 촉매 표면 흡착과 관련된 $K_a$ 는 Z270〉Z70〉Z30 순으로 얻어졌는데, 이는 수소화 반응 속도 순서와 일치했다. 그리고 이러한 흡착 속도의 차이는 Pd 의 분산도가 높을수록 낮아지는 수소화 반응성을 ZSM-5 의 형상 선택성 효과로 가정한 것을 뒷받침한다. 즉, 높은 Pd 분산도에도 불구하고 ZSM-5 가 형상 선택성 효과로 지방산의 촉매 표면 흡착을 방해해서 지방산들의 수소화 반응 속도를 느려지게 했을 것이다.

C18:1 의 수소화 반응 속도는 Z30〉Z70〉Z270 이었고, C18:2 의 수소화 반응 속도는 Z270〉Z70〉Z30, C18:3 은 Z70〉Z230〉Z270 이었다. 각각의

수소화 반응 속도 순서가 다르기 때문에, 반응 속도 상수들로 고도 불포화 지방산의 반응 선택성을 계산하여 C18:1 선택성을 비교해보고자 하였다. (표 4-6) 그 결과 Z270 이 가장 높은 C18:1 선택성을 보여주었다. 이것은 SAR 이 200 부근에서 가장 높은 형상 선택성을 보여주었다는 선행 논문과 일치한다[87]. 그러나 Z30 과 Z70 사이에 선택성 차이보다 Z70 과 Z270 의 선택성 차이가 크지 않았다.

$K_a$ 값을 통해 Z30 이 가장 수소화 반응을 억제하는 효과를 보였지만 C18:1 에 대한 선택성은 Z270 이 더 좋았다. 이를 통해 C18:1 의 선택성을 높이는 것은 SAR 이 높은 ZSM-5 이라는 것을 알 수 있었다. 따라서 수소화 반응 억제 효과는 형상 선택성보다는 모든 수소화 반응을 억제하는 것으로 생각된다. 한편 에스터 교환 반응은 Z70 이 가장 높은 반응 속도를 보여주었다. 그러면서도 비교적 높은 C18:1 선택성이 계산되었기 때문에 Z70 이 동시 반응에서 가장 효율적인 촉매인 것은 변함이 없었다.

현재의 반응 모델은 TG 의 수소화 반응이 무시되는 점이 가장 큰 한계점으로 생각된다. 하지만 지방산의 이중 결합들은 TG 형태에서도 수소화 반응이 이루어지기 때문에, 이 부분이 개선된다면 C18:2 와 C18:3 조성의 예측도 높은 신뢰도로 가능할 것이라 생각된다.

[표 4-6] 촉매별 고도 불포화 지방산 수소화 반응 선택성

| | **Pd(0.5)/Z30** | **Pd(0.5)/Z70** | **Pd(0.5)/Z270** |
|---|---|---|---|
| **Selectivity $((k_2+k_3)/k_1)$** | 8.1 | 13.4 | 17.0 |

## 4.4 요약

Pd/ZSM-5 는 초임계 에스터 교환 및 부분 전이 수소화 동시 반응의 효과적인 촉매로 확인 되었다. 분석을 통해 Pd/ZSM-5 의 표면 및 기공 특성, Pd 담지 특성 등을 확인하였고, 그 특성들을 동시 반응에서 Pd/ZSM-5 의 촉매로의 작용을 이해하는데 활용하였다. 결과적으로 동시 반응에서 높은 FAMEs 수율과 적절한 부분 전이 수소화 반응이 Pd/ZSM-5 를 통해 달성되었다. 그리고 Pd/ZSM-5 의 SAR 에 따른 촉매 활성을 확인하여 ZSM-5 의 최적 SAR 을 확인하였다. Pd/ZSM-5 에 존재하는 $NH_4^+$의 촉매 작용으로 상용 바이오디젤의 기준치를 만족하는 97.1 %의 FAMEs 함량이 기존 초임계 에스터 교환 반응보다 온화한 조건에서 달성되었다. 또한 ZSM-5 의 C18:1 확산 억제를 통해 부분 전이 수소화 반응을 조절하여 고품질 바이오디젤의 생산이 가능하였다. 그러한 확산 억제는 Pd/ZSM-5 와 $Pd/Al_2O_3$ 의 Pd 분산도 차이로 확인되었다. 그리고 Horiuti-Polanyi 메카니즘에 기반한 반응 모델을 제안하여 FAMEs 함량 및 조성 결과와 비교를 통해 Parameter 들을 얻어서 동시 반응의 속도론적 고찰을 수행하였다. 결과적으로 형상 선택성을 통한 활성점의 반응성을 조절하여 고품질의 바이오디젤을 생산할 수 있는 효율적인 촉매를 개발할 수 있었다.

# 제 5 장 결론 및 향후 과제

## 5.1 결 론

바이오디젤과 바이오 리파이너리에 모두 활용도가 높은 C18:1 을 효율적으로 생산하기 위해 초임계 메탄올 하에서 에스터 교환 반응과 전이 수소화 반응을 결합하는 공정을 발전시키고자 하였다. 기존 Cu 뿐만 아니라 $Pd/Al_2O_3$ 와 Ni 도 초임계 에스터 교환 및 전이 수소화 동시 반응에서 모두 수소 기체의 추가 없이도 촉매 활성을 보이는 것을 확인하였다. 동시 반응에서 이미 보고된 메탄올의 분해 이외에도 에스터 교환반응으로 생성되는 글리세롤 또한 분해되는 것을 확인하였고, 수소화 반응에 필요한 수소와 메탄올 및 글리세롤의 분해 반응으로 생성되는 수소와의 물질 수지를 통해 검증하였다. 반응 동안에 초임계 메탄올 하에서 촉매가 환원되는 것을 관찰하였으며, 다른 촉매와 담지체로 재현함으로써 검증하였다. 또한, 반응 변수들을 변화시키면서 반응에 대한 각각의 변수들의 영향을 확인하였으나, 변수들의 변화만으로 반응을 조절하기에는 불충분했다. 대안으로 적절한 촉매를 합성이 필요한 것으로 생각되었다. 그럼에도 불구하고 단일 반응을 통해 좋은 연료 품질을 가지는 바이오디젤이 얻어질 수 있었다. 이 결과는 촉매와 반응 조건에 따른 반응의 특성을 이해하고 목적에 따라 동시 반응에서 적절한 금속 촉매를 결정하는데 도움이 될 것이라 생각한다.

다양한 조건에서의 실험을 통해 얻은 동시 반응에 대한 이해를 바탕으로 활성이 좋아 반응 속도가 빠른 Pd 을 촉매로 하여 효과적인 촉매를 개발하고자 하였다. Pd 는 활성이 좋지만 낮은 선택성을 가지는 단점을 가지고 있었다. 이를 향상시키기 위해 활성을 억제하면서도

C18:1 의 확산을 막아 선택성을 높여줄 수 있는 ZSM-5 에 Pd 를 담지하여 단점을 극복하고자 하였고, $Pd/Al_2O_3$ 와 비교를 통해 Pd/ZSM-5 를 검증하였다. 결과적으로 Pd/ZSM-5 는 초임계 에스터 교환 및 부분 전이 수소화 동시 반응의 효과적인 촉매로 확인 되었다. 분석을 통해 Pd/ZSM-5 의 표면 및 기공 특성, Pd 담지 특성 등을 확인하였고, 그 특성들을 동시 반응에서 Pd/ZSM-5 의 촉매 작용을 이해하는데 활용하였다. 동시 반응에서 높은 FAMEs 수율과 적절한 부분 전이 수소화 반응이 Pd/ZSM-5 를 통해 달성되었다. 그리고 Pd/ZSM-5 의 SAR 에 따른 촉매 활성을 확인하여 ZSM-5 의 최적 SAR 을 확인하였다. Pd/ZSM-5 에 존재하는 $NH_4^+$의 촉매 작용으로 상용 바이오디젤의 기준치를 만족하는 97.1 %의 FAMEs 함량이 기존 초임계 에스터 교환 반응보다 온화한 조건에서 달성되었다. 또한 ZSM-5 의 C18:1 확산 억제를 통해 부분 전이 수소화 반응을 조절하여 고품질 바이오디젤의 생산이 가능하였다. 그러한 확산 억제는 Pd/ZSM-5 와 $Pd/Al_2O_3$ 의 Pd 분산도 차이로 확인되었다. 그리고 Horiuti-Polanyi 메카니즘에 기반한 반응 모델을 제안하여 FAMEs 함량 및 조성 결과와 비교를 통해 Parameter 들을 얻어서 동시 반응의 속도론적 고찰을 수행하였다. 이 연구에서는 형상 선택성을 통한 활성점의 반응성을 조절하여 고품질의 바이오디젤을 생산할 수 있는 효율적인 촉매를 개발할 수 있었다.

## 5.2 향후 과제

비록 Pd 의 반응 속도를 억제하여 향상된 C18:1 선택성을 향상시킬 수 있었지만 이중 결합 이동과 이성질화 반응은 효과적으로 억제할 수 없었다. Pd 은 Cu 처럼 Methylene-interrupted 이중 결합들보다는 Conjugated 이중

결합들의 반응 속도가 더 빨라서 촉매의 양을 줄였을 때 C18:1 의 선택성이 개선되는 현상을 보였던 것으로 생각된다. 하지만 이것은 이중 결합 이동이나 이성질화 반응이 동반되는 것을 의미하기 때문에 Pd 로 그러한 부반응을 억제하기에는 한계가 있었다고 생각된다.

반면에 문헌에 의하면 Pt 와 Ni 의 경우 Pd 와 Cu 에 비해 촉매양에 무관하게 C18:1 에 대한 선택성이 떨어지는 것으로 보인다. 이것은 앞서 말한 Methylene-interrupted 이중 결합들과 Conjugated 이중 결합들에 대한 선호가 없다고 해석할 수 있다. 따라서 반응물을 잘 억제해주면, Pt 와 Ni 을 이용한 촉매는 이중 결합 이동과 이성질화 반응을 Pd 에 비해 보다 효과적으로 반응을 제어할 수 있을 것이라 기대된다. 따라서 Pt/ZSM-5 와 Ni/ZSM-5 의 제작을 통해 이중 결합 이동과 이성질화 반응을 억제하는 연구도 추가로 수행되기를 기대한다. 그리고 촉매 합성에서 이온 교환을 넘어 ZSM-5 의 합성에 금속을 주입하여 외부 표면에 생길 수 있는 활성점을 제어하여, 보다 철저하게 ZSM-5 의 형성 선택성을 구현하는 노력이 수반되면 목표하는 고도 불포화 지방산 만의 수소화 반응을 실현할 수 있지 않을까 기대한다.

# 참고 문헌


[1] United Nations Framework Convention on Climate Change, Paris Agreem. (2015). https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement.

[2] N. Glanemann, S.N. Willner, A. Levermann, Paris Climate Agreement passes the cost-benefit test, Nat. Commun. 11 (2020) 110. https://doi.org/10.1038/s41467-019-13961-1.

[3] Organización Meteorológica Mundial, The Global Climate in 2015 - 2019, World Meteorol. Organ. (2019) 32.

[4] OECD/FAO, OECD-FAO Agricultural Outlook 2019-2028, OECD, 2019. https://doi.org/10.1787/agr_outlook-2019-en.

[5] O. Ogunkunle, N.A. Ahmed, A review of global current scenario of biodiesel adoption and combustion in vehicular diesel engines, Energy Reports. 5 (2019) 1560 – 1579. https://doi.org/10.1016/j.egyr.2019.10.028.

[6] J.Y. Jeon, Y. Han, Y.-W. Kim, Y.-W. Lee, S. Hong, I.T. Hwang, Feasibility of unsaturated fatty acid feedstocks as green alternatives in bio-oil refinery, Biofuels, Bioprod. Biorefining. 13 (2019) 690 – 722. https://doi.org/10.1002/bbb.1979.

[7] A. Behr, A. Westfechtel, J. Pérez Gomes, Catalytic Processes for the Technical Use of Natural Fats and Oils, Chem. Eng. Technol. 31 (2008) 700 – 714. https://doi.org/10.1002/ceat.200800035.

[8] Y. Schrodi, T. Ung, A. Vargas, G. Mkrtumyan, C.W. Lee, T.M. Champagne, R.L. Pederson, S.H. Hong, Ruthenium olefin metathesis catalysts for the ethenolysis of renewable feedstocks, Clean – Soil,

Air, Water. 36 (2008) 669－673.
https://doi.org/10.1002/clen.200800088.

[9] R. Malacea, P.H. Dixneuf, Alkene Metathesis and Renewable Materials: Selective Transformations of Plant Oils, Green Metathesis Chem. (2010) 185－206. https://doi.org/10.1007/978-90-481-3433-5_14.

[10] J. Bidange, C. Fischmeister, C. Bruneau, Ethenolysis: A Green Catalytic Tool to Cleave Carbon-Carbon Double Bonds, Chem. - A Eur. J. 22 (2016) 12226－12244.
https://doi.org/10.1002/chem.201601052.

[11] J. Spekreijse, J.P.M. Sanders, J.H. Bitter, E.L. Scott, The Future of Ethenolysis in Biobased Chemistry, ChemSusChem. 10 (2017) 470－482. https://doi.org/10.1002/cssc.201601256.

[12] F. Zaccheria, R. Psaro, N. Ravasio, Selective hydrogenation of alternative oils: a useful tool for the production of biofuels, Green Chem. 11 (2009) 462. https://doi.org/10.1039/b817625f.

[13] C. Thunyaratchatanon, A. Luengnaruemitchai, J. Jitjamnong, N. Chollacoop, S.-Y. Chen, Y. Yoshimura, Influence of Alkaline and Alkaline Earth Metal Promoters on the Catalytic Performance of Pd－M /SiO 2 ( M = Na, Ca, or Ba) Catalysts in the Partial Hydrogenation of Soybean Oil-Derived Biodiesel for Oxidative Stability Improvement, Energy & Fuels. 32 (2018) 9744－9755.
https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01498.

[14] C. Thunyaratchatanon, A. Luengnaruemitchai, N. Chollacoop, S.-Y. Chen, Y. Yoshimura, Catalytic hydrogenation of soybean oil-derived

fatty acid methyl esters over Pd supported on Zr-SBA-15 with various Zr loading levels for enhanced oxidative stability, Fuel Process. Technol. 179 (2018) 422–435. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.07.014.

[15] C. Thunyaratchatanon, J. Jitjamnong, A. Luengnaruemitchai, N. Numwong, N. Chollacoop, Y. Yoshimura, Influence of Mg modifier on cis-trans selectivity in partial hydrogenation of biodiesel using different metal types, Appl. Catal. A Gen. 520 (2016) 170–177. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.04.019.

[16] P. Hongmanorom, A. Luengnaruemitchai, N. Chollacoop, Y. Yoshimura, Effect of the Pd/MCM-41 Pore Size on the Catalytic Activity and cis – trans Selectivity for Partial Hydrogenation of Canola Biodiesel, Energy & Fuels. 31 (2017) 8202–8209. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00832.

[17] G. Wei, Z. Liu, L. Zhang, Z. Li, Catalytic upgrading of Jatropha oil biodiesel by partial hydrogenation using Raney-Ni as catalyst under microwave heating, Energy Convers. Manag. 163 (2018) 208–218. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.02.060.

[18] A.R. Kim, M.S. Park, S. Lee, M. Ra, J. Shin, Y. Kim, Polybutylene terephthalate modified with dimer acid methyl ester derived from fatty acid methyl esters and its use as a hot-melt adhesive, J. Appl. Polym. Sci. 48474 (2019) 48474. https://doi.org/10.1002/app.48474.

[19] S. Byun, S. Park, Y. Choi, J.Y. Ryu, J. Lee, J.-H. Choi, S. Hong, Highly Efficient Ethenolysis and Propenolysis of Methyl Oleate Catalyzed by Abnormal N-Heterocyclic Carbene Ruthenium

Complexes in Combination with a Phosphine–Copper Cocatalyst, ACS Catal. 10 (2020) 10592–10601. https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02018.

[20] V. Dubois, S. Breton, M. Linder, J. Fanni, M. Parmentier, Fatty acid profiles of 80 vegetable oils with regard to their nutritional potential, Eur. J. Lipid Sci. Technol. 109 (2007) 710–732. https://doi.org/10.1002/ejlt.200700040.

[21] R. Yang, M. Su, M. Li, J. Zhang, X. Hao, H. Zhang, One-pot process combining transesterification and selective hydrogenation for biodiesel production from starting material of high degree of unsaturation, Bioresour. Technol. 101 (2010) 5903–5909. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.095.

[22] M. Su, R. Yang, M. Li, Biodiesel production from hempseed oil using alkaline earth metal oxides supporting copper oxide as bi-functional catalysts for transesterification and selective hydrogenation, Fuel. 103 (2013) 398–407. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.07.009.

[23] M.M. Dell'Anna, V.F. Capodiferro, M. Mali, P. Mastrorilli, Esterification, transesterification and hydrogenation reactions of polyunsaturated compounds catalyzed by a recyclable polymer supported palladium catalyst, J. Organomet. Chem. 818 (2016) 106–114. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.06.001.

[24] F. Zaccheria, N. Ravasio, C.E. Chan-Thaw, N. Scotti, P. Bondioli, A Bifunctional Copper Catalyst for the One Pot-One Step Esterification + Hydrogenation of Tall Oil Fatty Acids, Top. Catal. 55 (2012) 631–636. https://doi.org/10.1007/s11244-012-9842-y.

[25] H.-Y. Shin, J.-H. Ryu, S.-Y. Bae, Y.C. Kim, Biodiesel production from highly unsaturated feedstock via simultaneous transesterification and partial hydrogenation in supercritical methanol, J. Supercrit. Fluids. 82 (2013) 251–255. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.08.004.

[26] Z. Zhang, Q. Yang, H. Chen, K. Chen, X. Lu, P. Ouyang, J. Fu, J.G. Chen, In situ hydrogenation and decarboxylation of oleic acid into heptadecane over a Cu–Ni alloy catalyst using methanol as a hydrogen carrier, Green Chem. 20 (2018) 197–206. https://doi.org/10.1039/c7gc02774e.

[27] Z. Zhang, F. Zhou, K. Chen, J. Fu, X. Lu, P. Ouyang, Catalytic In Situ Hydrogenation of Fatty Acids into Fatty Alcohols over Cu-Based Catalysts with Methanol in Hydrothermal Media, Energy & Fuels. 31 (2017) 12624–12632. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01621.

[28] M.V. Domínguez-Barroso, C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany, Diesel oil-like hydrocarbon production from vegetable oil in a single process over Pt–Ni/Al2O3 and Pd/C combined catalysts, Fuel Process. Technol. 148 (2016) 110–116. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.02.032.

[29] J. Wu, J. Shi, J. Fu, J.A. Leidl, Z. Hou, X. Lu, Catalytic decarboxylation of fatty acids to aviation fuels over nickel supported on activated carbon, Sci. Rep. 6 (2016) 1–8. https://doi.org/10.1038/srep27820.

[30] V. Domínguez-Barroso, C. Herrera, M.Á. Larrubia, L.J. Alemany, Coupling of glycerol-APR and in situ hydrodeoxygenation of fatty acid to produce hydrocarbons, Fuel Process. Technol. 190 (2019) 21－28. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.03.011.

[31] J. Wang, R. Nie, L. Xu, X. Lyu, X. Lu, Catalytic transfer hydrogenation of oleic acid to octadecanol over magnetic recoverable cobalt catalysts, Green Chem. 21 (2019) 314－320. https://doi.org/10.1039/C8GC03075H.

[32] K.W. Cheah, M.J. Taylor, A. Osatiashtiani, S.K. Beaumont, D.J. Nowakowski, S. Yusup, A. V. Bridgwater, G. Kyriakou, Monometallic and bimetallic catalysts based on Pd, Cu and Ni for hydrogen transfer deoxygenation of a prototypical fatty acid to diesel range hydrocarbons, Catal. Today. (2019) 0－1. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.03.017.

[33] S. Cheng, L. Wei, J. Julson, K. Muthukumarappan, P.R. Kharel, Upgrading pyrolysis bio-oil to biofuel over bifunctional Co-Zn/HZSM-5 catalyst in supercritical methanol, Energy Convers. Manag. 147 (2017) 19－28. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.05.044.

[34] J.-H. Lee, I.-G. Lee, J.-Y. Park, K.-Y. Lee, Efficient upgrading of pyrolysis bio-oil over Ni-based catalysts in supercritical ethanol, Fuel. 241 (2019) 207－217. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.12.025.

[35] J. Chen, Q. Cai, L. Lu, F. Leng, S. Wang, Upgrading of the Acid-Rich Fraction of Bio-oil by Catalytic Hydrogenation-Esterification,

ACS Sustain. Chem. Eng. 5 (2017) 1073－1081. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02366.

[36] State and Trends of Carbon Pricing 2019, Washington, DC: World Bank, 2019. https://doi.org/10.1596/978-1-4648-1435-8.

[37] United Nations Sustainable Development, (n.d.). https://www.un.org/sustainabledevelopment/.

[38] OECD/IEA, Market Report Series: Renewables 2018. Analysys and Forecasts to 20123. Executive Summary., (2018) 1－10. https://webstore.iea.org/download/summary/2312?fileName=English-Renewables-2018-ES.pdf.

[39] USDA, Oilseeds: World Markets and Trade, (2020).

[40] N. Ravasio, F. Zaccheria, R. Psaro, The Use of Catalysis in the Production of High-quality Biodiesel, in: Catal. Sustain. Energy Prod., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2009: pp. 321－344. https://doi.org/10.1002/9783527625413.ch10.

[41] A. Demirbas, Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods, Prog. Energy Combust. Sci. 31 (2005) 466－487. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2005.09.001.

[42] S.K. Hoekman, C. Robbins, Review of the effects of biodiesel on NOx emissions, Fuel Process. Technol. 96 (2012) 237－249. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.12.036.

[43] O. Andersen, P. Upham, C. Aall, Technological Response Options after the VW Diesel Scandal: Implications for Engine CO2 Emissions, Sustainability. 10 (2018) 2313. https://doi.org/10.3390/su10072313.

[44] S.K. Grange, N.J. Farren, A.R. Vaughan, J. Davison, D.C. Carslaw, Post-Dieselgate: Evidence of NO x Emission Reductions Using On-Road Remote Sensing, Environ. Sci. Technol. Lett. 7 (2020) 382–387. https://doi.org/10.1021/acs.estlett.0c00188.

[45] M.S. Park, S. Lee, A.R. Kim, I. Choi, J. Shin, Y.-W. Kim, Toughened and hydrophobically modified polyamide 11 copolymers with dimer acids derived from waste vegetable oil, J. Appl. Polym. Sci. 136 (2019) 47174. https://doi.org/10.1002/app.47174.

[46] J.F. Sierra-Cantor, C.A. Guerrero-Fajardo, Methods for improving the cold flow properties of biodiesel with high saturated fatty acids content: A review, Renew. Sustain. Energy Rev. 72 (2017) 774–790. https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.077.

[47] L. Zhang, Z. Xin, Z. Liu, G. Wei, Z. Li, Y. Ou, Mechanistic study of the catalytic transfer hydrogenation of biodiesel catalyzed by Raney-Ni under microwave heating, Renew. Energy. 147 (2020) 695–704. https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.09.035.

[48] C. Hu, D. Creaser, S. Siahrostami, H. Grönbeck, H. Ojagh, M. Skoglundh, Catalytic hydrogenation of C=C and C=O in unsaturated fatty acid methyl esters, Catal. Sci. Technol. 4 (2014) 2427–2444. https://doi.org/10.1039/C4CY00267A.

[49] D. Adu-Mensah, D. Mei, L. Zuo, Q. Zhang, J. Wang, A review on partial hydrogenation of biodiesel and its influence on fuel properties,

Fuel. 251 (2019) 660－668.
https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.036.

[50] N. Numwong, A. Luengnaruemitchai, N. Chollacoop, Y. Yoshimura, Effect of Metal Type on Partial Hydrogenation of Rapeseed Oil-Derived FAME, J. Am. Oil Chem. Soc. 90 (2013) 1431－1438. https://doi.org/10.1007/s11746-013-2276-2.

[51] S.-Y. Chen, A. Chang, A.N. Rungsi, L. Attanatho, C.-L. Chang, J.-H. Pan, A. Suemanotham, T. Mochizuki, H. Takagi, C.-M. Yang, A. Luengnaruemitchai, H.-H. Chou, Superficial Pd nanoparticles supported on carbonaceous SBA-15 as efficient hydrotreating catalyst for upgrading biodiesel fuel, Appl. Catal. A Gen. 602 (2020) 117707. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117707.

[52] C. Thunyaratchatanon, A. Luengnaruemitchai, N. Chollacoop, Y. Yoshimura, Catalytic upgrading of soybean oil methyl esters by partial hydrogenation using Pd catalysts, Fuel. 163 (2016) 8－16. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.09.026.

[53] A.F. Trasarti, D.J. Segobia, C.R. Apesteguía, F. Santoro, F. Zaccheria, N. Ravasio, Selective hydrogenation of soybean oil on copper catalysts as a tool towards improved bioproducts, JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc. 89 (2012) 2245－2252. https://doi.org/10.1007/s11746-012-2119-6.

[54] S. Sahani, Y.C. Sharma, Economically viable production of biodiesel using a novel heterogeneous catalyst: Kinetic and thermodynamic investigations, Energy Convers. Manag. 171 (2018) 969－983. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.06.059.

[55] H.H. Mardhiah, H.C. Ong, H.H. Masjuki, S. Lim, H.V. Lee, A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils, Renew. Sustain. Energy Rev. 67 (2017) 1225 – 1236. https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.036.

[56] F. Jamil, A. Al-Muhtaseb, M.T.Z. Myint, M. Al-Hinai, L. Al-Haj, M. Baawain, M. Al-Abri, G. Kumar, A.E. Atabani, Biodiesel production by valorizing waste Phoenix dactylifera L. Kernel oil in the presence of synthesized heterogeneous metallic oxide catalyst (Mn@MgO-ZrO 2 ), Energy Convers. Manag. 155 (2018) 128 – 137. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.10.064.

[57] O. Farobie, Y. Matsumura, State of the art of biodiesel production under supercritical conditions, Prog. Energy Combust. Sci. 63 (2017) 173 – 203. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.08.001.

[58] I.M. Atadashi, M.K. Aroua, A.A. Aziz, Biodiesel separation and purification: A review, Renew. Energy. 36 (2011) 437 – 443. https://doi.org/10.1016/j.renene.2010.07.019.

[59] P. Andreo-Martínez, N. García-Martínez, M. del M. Durán-del-Amor, J. Quesada-Medina, Advances on kinetics and thermodynamics of non-catalytic supercritical methanol transesterification of some vegetable oils to biodiesel, Energy Convers. Manag. 173 (2018) 187 – 196. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.07.069.

[60] N. Lamba, S. Adhikari, J.M. Modak, G. Madras, Catalytic synthesis of fatty acid methyl esters from Madhuca indica oil in supercritical

methanol, Energy Convers. Manag. 173 (2018) 412－425. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.07.067.

[61] E.-S. Song, J. Lim, H.-S. Lee, Y.-W. Lee, Transesterification of RBD palm oil using supercritical methanol, J. Supercrit. Fluids. 44 (2008) 356－363. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2007.09.010.

[62] Y. Lim, H. Lee, Y. Lee, C. Han, Design and Economic Analysis of the Process for Biodiesel Fuel Production from Transesterificated Rapeseed Oil Using Supercritical Methanol, Ind. Eng. Chem. Res. 48 (2009) 5370－5378. https://doi.org/10.1021/ie8005287.

[63] A.J. Dijkstra, On the mechanism of the copper-catalysed hydrogenation; a reinterpretation of published data, Eur. J. Lipid Sci. Technol. 104 (2002) 29－35. https://doi.org/10.1002/1438-9312(200201)104:1<29::AID-EJLT29>3.0.CO;2-O.

[64] F. Zaera, The Surface Chemistry of Metal-Based Hydrogenation Catalysis, ACS Catal. 7 (2017) 4947－4967. https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01368.

[65] B. Gutsche, H. Robler, S. Wurkert, Heterogeneous Catalysis in Oleochemistry, in: Handb. Heterog. Catal., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2008. https://doi.org/10.1002/9783527610044.hetcat0169.

[66] T. Wang, H. Geng, C. Yu, X. Zhang, N. Wu, F. Wu, D. Yu, L. Wang, Electrochemical hydrogenation of soybean oil by filling H 2 in supercritical CO 2, J. Food Process. Preserv. 43 (2019) 1－10. https://doi.org/10.1111/jfpp.13992.

[67] M. Härröd, M.-B. Macher, S. van den Hark, P. M ø ller, Hydrogenation under supercritical single-phase conditions, in: Ind. Chem. Libr., 2001: pp. 496 – 508. https://doi.org/10.1016/S0926-9614(01)80029-0.

[68] M.B.O. Andersson, J.W. King, L.G. Blomberg, Synthesis of fatty alcohol mixtures from oleochemicals in supercritical fluids, Green Chem. 2 (2000) 230 – 234. https://doi.org/10.1039/b003039m.

[69] L. Wang, W. Wang, Y. Wang, T. Wang, S. Zhou, L. Hu, T. Liu, W. Elfalleh, D. Yu, Structural characteristics of a Ni – Ag magnetic catalyst and its properties in soybean oil hydrogenation, Food Bioprod. Process. 109 (2018) 139 – 147. https://doi.org/10.1016/j.fbp.2018.03.008.

[70] Z. Lu, V. Cherepakhin, T. Kapenstein, T.J. Williams, Upgrading Biodiesel from Vegetable Oils by Hydrogen Transfer to Its Fatty Esters, ACS Sustain. Chem. Eng. 6 (2018) 5749 – 5753. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00653.

[71] S. Chen, G. Zhou, C. Miao, Green and renewable bio-diesel produce from oil hydrodeoxygenation: Strategies for catalyst development and mechanism, Renew. Sustain. Energy Rev. 101 (2019) 568 – 589. https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.11.027.

[72] Y.-K. Park, J.-M. Ha, S. Oh, J. Lee, Bio-oil upgrading through hydrogen transfer reactions in supercritical solvents, Chem. Eng. J. 404 (2021) 126527. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126527.

[73] European Committee for Standardization, EN-14103: Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents, (2003) 1 – 11.

[74] A.J. Dijkstra, Revisiting the formation of trans isomers during partial hydrogenation of triacylglycerol oils, Eur. J. Lipid Sci. Technol. 108 (2006) 249–264. https://doi.org/10.1002/ejlt.200500335.

[75] J.-Y. Park, D.-K. Kim, J.-P. Lee, S.-C. Park, Y.-J. Kim, J.-S. Lee, Blending effects of biodiesels on oxidation stability and low temperature flow properties, Bioresour. Technol. 99 (2008) 1196–1203. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.02.017.

[76] M. Lapuerta, J. Rodríguez-Fernández, E.F. de Mora, Correlation for the estimation of the cetane number of biodiesel fuels and implications on the iodine number, Energy Policy. 37 (2009) 4337–4344. https://doi.org/10.1016/j.enpol.2009.05.049.

[77] Z. Wang, Q. Liu, J. Yu, T. Wu, G. Wang, Surface structure and catalytic behavior of silica-supported copper catalysts prepared by impregnation and sol-gel methods, Appl. Catal. A Gen. 239 (2003) 87–94. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00421-0.

[78] M. Kim, Synthesis of metal oxide nanoparticles using supercritical fluids from a green engineering perspective, Seoul National University, 2014.

[79] J. Liu, Y. Nan, X. Huang, J.Q. Bond, L.L. Tavlarides, Continuous esterification of oleic acid to ethyl oleate under sub/supercritical conditions over $\gamma$-Al2O3, Appl. Catal. B Environ. 232 (2018) 155–163. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.03.050.

[80] C. V. McNeff, L.C. McNeff, B. Yan, D.T. Nowlan, M. Rasmussen, A.E. Gyberg, B.J. Krohn, R.L. Fedie, T.R. Hoye, A continuous

catalytic system for biodiesel production, Appl. Catal. A Gen. 343 (2008) 39–48. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.03.019.

[81] K. Bunyakiat, S. Makmee, R. Sawangkeaw, S. Ngamprasertsith, Continuous production of biodiesel via transesterification from vegetable oils in supercritical methanol, Energy and Fuels. 20 (2006) 812–817. https://doi.org/10.1021/ef050329b.

[82] H. He, S. Sun, T. Wang, S. Zhu, Transesterification kinetics of soybean oil for production of biodiesel in supercritical methanol, JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc. 84 (2007) 399–404. https://doi.org/10.1007/s11746-007-1042-8.

[83] S.B. Glišić, D.U. Skala, Phase transition at subcritical and supercritical conditions of triglycerides methanolysis, J. Supercrit. Fluids. 54 (2010) 71–80. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.03.005.

[84] N. Numwong, P. Prabnasak, P. Prayoonpunratn, P. Triphatthanaphong, C. Thunyaratchatanon, T. Mochizuki, S.-Y. Chen, A. Luengnaruemitchai, T. Sooknoi, Effect of Pd particle size on activity and cis–trans selectivity in partial hydrogenation of soybean oil–derived FAMEs over Pd/SiO2 catalysts, Fuel Process. Technol. 203 (2020) 106393. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106393.

[85] A.J. Dijkstra, Kinetics and mechanism of the hydrogenation process – the state of the art, Eur. J. Lipid Sci. Technol. 114 (2012) 985–998. https://doi.org/10.1002/ejlt.201100405.

[86] F. Shahidi, U.N. Wanasundara, Omega-3 fatty acid concentrates: Nutritional aspects and production technologies, Trends Food Sci.

Technol. 9 (1998) 230–240. https://doi.org/10.1016/S0924-2244(98)00044-2.

[87] A. Philippaerts, S. Paulussen, S. Turner, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, H. Poelman, M. Bulut, F. De Clippel, P. Smeets, B. Sels, Selectivity in sorption and hydrogenation of methyl oleate and elaidate on MFI zeolites, J. Catal. 270 (2010) 172–184. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.12.022.

[88] E.J. Creyghton, R.A.W. Grotenbreg, R.S. Downing, H. van Bekkum, Regioselective hydrogenation of alkenes over Pt-loaded zeolite BEA, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 92 (1996) 871. https://doi.org/10.1039/ft9969200871.

[89] E.. Creyghton, R.. Downing, Shape-selective hydrogenation and hydrogen transfer reactions over zeolite catalysts, J. Mol. Catal. A Chem. 134 (1998) 47–61. https://doi.org/10.1016/S1381-1169(98)00022-3.

[90] M. Dvoyashkin, N. Wilde, J. Haase, R. Gläser, Diffusion of methyl oleate in hierarchical micro-/mesoporous TS-1-based catalysts probed by PFG NMR spectroscopy, RSC Adv. 8 (2018) 38941–38944. https://doi.org/10.1039/C8RA07434H.

[91] V.S. Bharadwaj, N.M. Eagan, N.M. Wang, M.W. Liberatore, C.M. Maupin, Molecular Simulations of Fatty-Acid Methyl Esters and Representative Biodiesel Mixtures, ChemPhysChem. 16 (2015) 2810–2817. https://doi.org/10.1002/cphc.201500453.

[92] A. Na Rungsi, A. Luengnaruemitchai, S. Wongkasemjit, N. Chollacoop, S.-Y. Chen, Y. Yoshimura, Influence of silica sources on

structural property and activity of Pd-supported on mesoporous MCM-41 synthesized with an aid of microwave heating for partial hydrogenation of soybean methyl esters, Appl. Catal. A Gen. 563 (2018) 80 – 90. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.06.028.

[93] A. Philippaerts, S. Paulussen, A. Breesch, S. Turner, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, B. Sels, P. Jacobs, Unprecedented Shape Selectivity in Hydrogenation of Triacylglycerol Molecules with Pt/ZSM-5 Zeolite, Angew. Chemie Int. Ed. 50 (2011) 3947 – 3949. https://doi.org/10.1002/anie.201007513.

[94] A. Philippaerts, A. Breesch, G. De Cremer, P. Kayaert, J. Hofkens, G. Van den Mooter, P. Jacobs, B. Sels, Physical Properties of Nutritive Shortenings Produced from Regioselective Hardening of Soybean Oil with Pt Containing Zeolite, J. Am. Oil Chem. Soc. 88 (2011) 2023 – 2034. https://doi.org/10.1007/s11746-011-1878-9.

[95] S. Moon, H.-J. Chae, M.B. Park, Oligomerization of light olefins over ZSM-5 and beta zeolite catalysts by modifying textural properties, Appl. Catal. A Gen. 553 (2018) 15 – 23. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.01.015.

[96] L. Zhang, H. Liu, X. Li, S. Xie, Y. Wang, W. Xin, S. Liu, L. Xu, Differences between ZSM-5 and ZSM-11 zeolite catalysts in 1-hexene aromatization and isomerization, Fuel Process. Technol. 91 (2010) 449 – 455. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.12.003.

[97] W. REAGAN, Studies of the thermal decomposition and catalytic properties of some platinum and palladium ammine zeolites, J. Catal. 69 (1981) 89 – 100. https://doi.org/10.1016/0021-9517(81)90131-7.

[98] N. Mahata, K. V. Raghavan, V. Vishwanathan, C. Park, M.A. Keane, Phenol hydrogenation over palladium supported on magnesia: Relationship between catalyst structure and performance, Phys. Chem. Chem. Phys. 3 (2001) 2712－2719. https://doi.org/10.1039/b100237f.

[99] N. Tiengchad, O. Mekasuwandumrong, C. Na-Chiangmai, P. Weerachawanasak, J. Panpranot, Geometrical confinement effect in the liquid-phase semihydrogenation of phenylacetylene over mesostructured silica supported Pd catalysts, Catal. Commun. 12 (2011) 910－916. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.01.029.

[100] K.S.W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), Pure Appl. Chem. 57 (1985) 603－619. https://doi.org/10.1351/pac198557040603.

[101] P. Olivares-Carrillo, J. Quesada-Medina, Thermal decomposition of fatty acid chains during the supercritical methanol transesterification of soybean oil to biodiesel, J. Supercrit. Fluids. 72 (2012) 52－58. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.08.012.

[102] B. Shomchoam, B. Yoosuk, Eco-friendly lubricant by partial hydrogenation of palm oil over Pd/$\gamma$-Al2O3 catalyst, Ind. Crops Prod. 62 (2014) 395－399. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.09.022.

[103] S.K. Aavula, A. Chikkulapalli, N. Hanumanthappa, I. Jyothi, C.H. Vinod Kumar, S.G. Manjunatha, Palladium on carbon－bromobenzene mediated esterification and transesterification,

Tetrahedron Lett. 54 (2013) 5690–5694.
https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2013.08.009.

[104] R. KRAMER, Adsorption of atomic hydrogen on alumina by hydrogen spillover, J. Catal. 58 (1979) 287–295. https://doi.org/10.1016/0021-9517(79)90266-5.

[105] M. Benkhaled, C. Descorme, D. Duprez, S. Morin, C. Thomazeau, D. Uzio, Study of hydrogen surface mobility and hydrogenation reactions over alumina-supported palladium catalysts, Appl. Catal. A Gen. 346 (2008) 36–43. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.04.043.

[106] P. Albrand, C. Julcour, F. Veyrine, A.-M. Billet, Sunflower oil hydrogenation mechanisms and kinetics, Chem. Eng. J. 420 (2021) 129854. https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129854.

[107] M.B. Fernández, G.M. Tonetto, G. Crapiste, D.E. Damiani, Kinetics of the Hydrogenation of Sunflower Oil over Alumina Supported Palladium Catalyst, Int. J. Chem. React. Eng. 5 (2007). https://doi.org/10.2202/1542-6580.1380.

[108] A. Bernas, J. Myllyoja, T. Salmi, D.Y. Murzin, Kinetics of linoleic acid hydrogenation on Pd/C catalyst, Appl. Catal. A Gen. 353 (2009) 166–180. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.10.059.

Abstract

# Simultaneous Reaction of Transesterification and Transfer Hydrogenation under Supercritical Methanol for Synthesis of Methyl Oleate

Hwi-Sung Lee
Chemical and Biological Engineering
The Graduate School
Seoul National University

Methyl oleate (C18:1) with a double bond, which is one of the fatty acid methyl esters (FAMEs), is important in both biodiesel and biorefinery. To produce this C18:1 efficiently, transesterification and partial hydrogenation of vegetable oil were simultaneously conducted under supercritical methanol conditions, rather than partial hydrogenation reactions after transesterification of vegetable oil.

It was confirmed that both $Pd/Al_2O_3$ and Ni as well as Cu, which was already known, showed catalytic activity in the simultaneous reactions of transesterification and the catalytic transfer hydrogenation under supercritical methanol without the addition of hydrogen gas. Glycerol produced by transesterification was confirmed to be decomposed in the simultaneous

reaction besides the decomposition of methanol already reported. The balance of hydrogen required for the hydrogenation and the hydrogen produced by the decomposition was verified. During the reaction, the catalysts were observed to be reduced under supercritical methanol and identified by reproducing with other catalysts and supporting material. Furthermore, the effects of each reaction variables were confirmed by changing the reaction variables, but the changes of the variables were insufficient to control the reaction. As an alternative, it was thought that attempts to synthesize appropriate catalysts were needed. Nevertheless, the one-pot reaction has made biodiesel with good fuel quality. As a result, this result will help to understand the characteristics of the reactions under catalysts and reaction conditions and determine appropriate metal catalysts in the simultaneous reactions according to their purpose.

According to the result of the simultaneous reaction, it was necessary to develop a more efficient catalyst for the simultaneous reactions. Based on the previous results, Pd and a reaction condition that showed high reactivity were used. The high reactivity was adjusted by impregnating Pd on ZSM-5 with selectivity for FAMEs, and as a result, the Pd/ZSM-5 was identified as an effective catalyst for the simultaneous reaction of transesterification and partial transfer hydrogenation under supercritical methanol. The characteristics of surface, pore, and Pd's impregnation of Pd/ZSM-5 were identified by analysis methods, and they were used to understand the catalytic effect of Pd/ZSM-5 in the simultaneous reaction. A high FAMEs yield in the simultaneous reaction and an appropriate reactivity for partial transfer hydrogenation were achieved by using Pd/ZSM-5. The optimum SAR of

ZSM-5 was identified, showing the catalytic activity of the Pd/ZSM-5 corresponding to the research purpose. FAMEs yield of 97.1% was achieved under milder conditions than the conventional supercritical transesterification and it was attributed to $NH_4^+$ present in the Pd/ZSM-5. In addition, high-quality biodiesel was produced by controlling partial transfer hydrogenation through the suppressed C18:1 diffusion inside ZSM-5. Such diffusion suppression was identified by the difference in the degree of variance between Pd/ZSM-5 and Pd/$Al_2O_3$. Consequently, effective catalysts were developed to produce high-quality biodiesel by controlling the reactivity of active sites through shape selectivity.

**Keywords** : Methyl oleate, Transesterification, Catalytic transfer hydrogenation, Zeolite, Biodiesel, Biorefinery

**Student Number** : 2016-30238