

점도변화에 의한 식물유의 전이 에스테르화 추산

현영진[†] · 김해성^{*}

[†] 제주대학교 공과대학 청정화학공학과

^{*} 명지대학교 공과대학 화학공학과

(2005년 8월 30일 접수 : 2005년 10월 20일 채택)

The Transesterification Prediction of Vegetable Oils Based on Viscosity Changes

Young-Jin Hyun[†] · Hae-Sung Kim^{*}

[†] Department of Chemical Engineering and Clean Technology,
Cheju National University, Jeju-Shi, 690-756, Korea

^{*} Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin, 449-728, Korea
(Received August 30, 2005 ; Accepted October 20, 2005)

Abstract : The transesterification of vegetable oils into Biodiesel at 60°C was performed on the rotary viscometer. The overall yield(%) of fatty acid methyl ester from canola oil at optimum conditions was 95%. The viscosities of fatty acid methyl esters were predicted by Orrick and Erbarr's model. The overall yield increased as the viscosities of fatty acid methyl esters decreased. The limiting molar ratio of methanol to oil appeared to be 1:5. The content of sodium hydroxide as the optimum catalyst appeared to be 0.5wt%.

Keywords : Biodiesel, rotary viscometer, Orrick and Erbarr's model, limiting molar ratio, optimum catalyst.

1. 서론

식물유의 지방산 글리세리드는 분자량이 큰 물질로 완전연소가 어렵고, 점성이 높아 엔진에 높은 부하를 초래하여, 연료로서 기능이 미흡하였다[1]. 그래서 지금까지 디젤엔진의 주 연료는 원유로부터 만들어진 경유로 공급되고 있다. 뿐만 아니라 산업화의 에너지 소요량의 90% 이상

이 원유로 공급되면서, 원유가격이 계속 급등하여, 에너지 위기가 재현될 조짐이다. 이러한 화석연료의 남용은 지구온난화를 가져왔고, 생태계 훼손이 심각해졌다. 이에 대응하기 위해 1997년에 이산화탄소 방출을 규제하는 교토의정서의 효력이 발휘되기에 이르렀다[2]. 이런 국제적 환경규제와 원유가의 상승에 대비하여 북미와 유럽선진국들에 의해 식물유로부터 바이오디젤이 개발되었다. 바이오디젤 가격은 최적 기술 개발 뿐만 아니라 원유가 상승과 환경보존 비용에 의해서도 결정된다. 바이오디젤의 공급가를 낮추어 실용화하기 위해서는 우선 수율을 높이

[†] 주저자 (e-mail : yjhyun@cheju.ac.kr)

는 촉매를 선정해야 한다. 유지의 수분과 유리 지방산 함량이 한계치(0.06%, 0.5%)보다 낮으면, 알칼리 촉매가 효과적이다. 유리지방산 함량이 4%(w/w) 이상인 폐식용유의 경우 알칼리로 세척해도 유리지방산에서 만들어진 금속비누가 지방산 메틸에스테르로부터 글리세롤의 분리를 어렵게 하고, 알칼리 촉매가 불활성화 된다. 따라서 산 · 알칼리 촉매를 사용하는 2단계 공정이 수행되어야 한다[3]. 산 촉매공정은 유지와 메탄올의 몰 비를 1:3 보다 아주 높게 유지해야 수율이 증가하나, 과잉 메탄올은 지방산 메틸에스테르와 글리세롤에 용해되어 이의 분리 회수 비용이 높다는 한계를 갖고 있다. 식물유의 전이 에스테르화는 가역반응이라서 오일과 메탄올의 몰 비에 의존한다. 전이 에스테르화 속도를 높이려면, 유지와 메탄올을 양론 몰 비보다 높게 투입해야 한다. 한계 몰 비 이상으로 메탄올을 투입하면, 촉매나 효소의 불활성화로 지방산 메틸에스테르로 전환되지 못한 중간 생성물인 디 · 모노 글리세리드는 유화제로서 미 반응 지방산 글리세리드와 지방산 메틸에스테르를 글리세롤에 일부 용해시켜 지방산 메틸에스테르의 탁도를 높여 바이오디젤 질이 떨어질 뿐만 아니라 유동점과 구름점이 올라가서 동절기에는 결정체가 만들어진다. 따라서 바이오디젤의 주요 물성인 구름점과 유동점의 상승으로 동절기 엔진의 인젝터와 노즐의 분사효율이 현저히 감소하여 연소성능이 떨어지고, 펌프나 엔진의 유지, 보수가 어려워진다. 경유에 바이오디젤을 체적비로 2:8, 3:7 또는 5:5로 혼합하여, 지방산 메틸에스테르의 점도를 낮추는 연구들이 수행되었고[4,5,6] 혼합연료의 연소 시 분진 발생량도 감소하였다. 지방산 메틸에스테르의 점도는 바이오디젤의 질을 판단하는 주요 척도라서 전이 에스테르화 과정의 점도변화 추산이 요구된다. 전이 에스테르화 시, 지방산 글리세리드 양이 감소하면서, 반응 혼합물의 점도가 낮아진다. 평형에 이르면, 이들 조성이 일정해짐으로써 전단응력도 일정하고, 지방산 메틸에스테르 혼합물의 점도가 최소점에 도달하는 데, 반응시간에 따른 반응 혼합물의 점도변화를 추적하여 점도가 최소인 조업조건을 도출하는 온-라인 공정 감시법이 요구된다[7,8]. 지방산 메틸에스테르 혼합물의 점도의 변화로부터 지방산 메틸에스테르의 총괄 수율을 추산할 수 있다.

본 연구에서는 회분반응기인 회전 점도측정

기에서 식물유의 알칼리 촉매 전이 에스테르화를 수행하였다. 일정 전단속도에서 오일과 메탄올의 몰 비, 촉매의 종류 및 함량과 식물유의 종류에 따른 지방산 메틸에스테르 혼합물의 전단응력을 측정하여 점도를 추산하였고, 지방산 메틸에스테르의 조성으로부터 식물유의 총괄 수율을 결정하였다. 따라서 조업변수들이 지방산 메틸에스테르 혼합물의 점도와 이의 총괄 수율에 미치는 영향을 고찰하여 점도와 총괄 수율의 상관관계를 도출하고, 이로부터 점도가 최소인 조업조건을 제시하는 것이 본 연구의 목적이다.

2. 실험

Fig. 1에 표시된 내부 교반기와 점도측정을 위한 NV Sensor로 이루어진 회전 점도측정기(Germany, Haake 500)로 식물유를 주입하여 60 °C로 예열하였고, 메탄올의 증발을 억제하기 위해 200ml 메탄올에 7.5g의 알칼리 촉매[수산화나트륨, 수산화칼륨과 소듐메톡시드(NaOCH_3)]가 녹은 메탄올 일정량을 스테인레스 튜브의 주사기를 사용하여 식물유가 충전된 교반기의 바닥으로 주입하여, 알칼리 촉매 전이 에스테르화를 수행하였다.

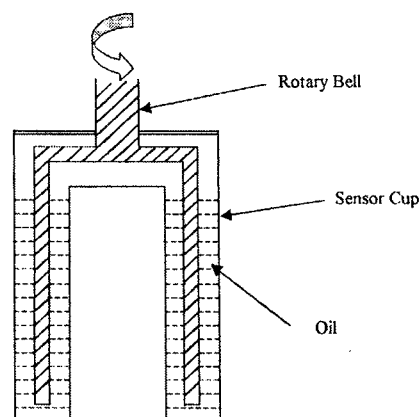


Fig. 1. Scheme for NV sensor of rotary viscometer.

반응기 체적은 9ml이고, 반응온도는 수증기 자켓으로 조절하였다. 센서의 작동범위 내에서 전단속도를 1000s^{-1} 로 일정하게 놓아 반응시간에 따른 전단응력을 센서로 읽어 뉴턴유체 점도

법칙에 의해 지방산 메틸에스테르 혼합물의 점도를 추산하였다. 전이 에스테르화가 진행되는 동안 sodium hydroxide, potassium hydroxide 와 sodium methoxide가 각각 용해된 메탄올용액은 미리 500ml 용기에서 제조하여 보관하였다. 반응시간 10, 15, 20분마다 시료 2ml를 채취하여 감압증류로 메탄올을 분리하였다. 생성물을 노르말 헥산과 클로로포름의 혼합용매(혼합비 2:1)로 추출하여 원심분리시키면 하부로 글리세롤이 분리된다. 상등액 1ml를 취하여 70℃에서 노르말헥산과 클로로포름의 혼합용매를 진공증류시킨 후 무수메탄올을 첨가했다. HPLC(US, ISCO 2350)의 이동상은 아세톤과 아세토니트릴, 고정상은 옥타 데실 실리카로 선정하였고, UV 검출기(US, Waters 486, 파장 205nm)로 지방산 메틸에스테르의 조성을 분석하였다. 식물유(canola, corn, peanut oil)는 Sigma Aldrich. Chemical Co.(St. Lous, MO), 메탄올, sodium methoxide, sodium hydroxide 와 potassium hydroxide는 Cole Parmer Co. (Vernon Hills, IN)에서 구입하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응시간에 따른 전단응력과 점도 비교

Filippis 등은 식물유의 전이 에스테르화시 지방산 메틸에스테르의 일정 농도범위 내에서 지방산 메틸에스테르와 글리세롤의 회합을 무시한 가운데 지방산 메틸에스테르의 조성으로부터 이의 점도(η_{mix})를 Irving 식 (1)로 추산하였다[9].

$$\ln \eta_{mix} = \sum W_i \ln \eta_i \dots\dots\dots (1)$$

- η_{mix} : 지방산 메틸에스테르 혼합물의 점도(cp).
- W_i : 지방산 메틸 에스테르의 무게 분율.
- η_i : 지방산 메틸 에스테르의 점도(cp).

지방산 메틸에스테르의 각 성분의 점도는 이중 결합의 수와 작용기의 기여를 고려한 A_i , B_i 와 온도항으로 이루어진 Orrick과 Erbar 모델 식 (2)로 추산하였다[10].

$$\ln[\eta_i/(\rho_i MW_i)] = A_i + B_i/T \dots\dots\dots (2)$$

$$A_i = -6.95 - 0.21n$$

$$B_i = 275 + 99n \dots\dots\dots (3)$$

- ρ_i : 지방산 메틸 에스테르의 밀도 (g/cm^3).
- T : 켈빈 절대온도 (K).
- n : 탄소원자의 수 (-).

Fig. 2는 반응온도 60℃, 0.5wt% NaOH, 전단속도 $1000s^{-1}$ 일 때 canola oil의 전이 에스테르화시 반응시간에 따른 지방산 메틸에스테르 혼합물의 전단응력과 점도를 도시한 것이다.

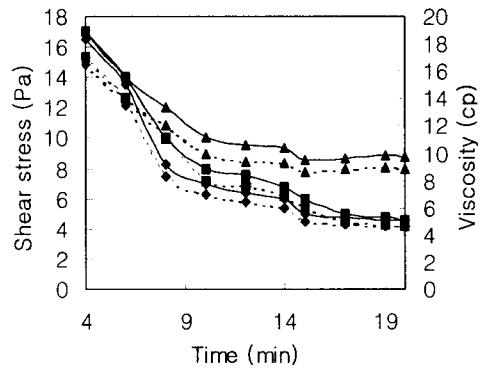


Fig. 2. Comparison of shear stress and viscosity change for different molar ratio (-:shear stress, ...: viscosity, -◆-: 1:7, -■-: 1:5, -▲-: 1:3).

반응온도 60℃에서 절대점도가 17.2cp인 카놀라유를 전이 에스테르화시킬 때, 오일과 메탄올의 몰비 1:3이면, 평형에 이르는 시간은 15분이고, 미반응 지방산 글리세리드의 양이 많아서 전단응력과 점도는 각각 8.8Pa, 8.8cp로 상대적으로 높게 나타났다. 오일과 메탄올의 몰 비가 1:5의 경우, 평형에 이르는 시간이 18분으로 비가역 반응에 의한 미반응 지방산 글리세리드의 양이 적어서 전단응력과 점도는 각각 4.6Pa, 4.6cp로 낮게 나타났다. 몰 비가 1:7로 증가해도 평형에 이르는 시간은 18분, 지방산 메틸에스테르 혼합물의 전단응력과 점도는 몰 비 1:5의 경우와 동일한 4.6Pa, 4.6cp로 나타났다. ASTM B100 바이오디젤 규격 D-6751에 따른 지방산 메틸에스테르의 점도는 40℃에서 0.6 ~ 5.3cp인데 비해, 반응종료시 상 분리 후 40℃로 냉각시킨 카놀라

유의 지방산 메틸에스테르(882.6 kg/m^3)의 점도는 미반응 지방산 글리세리드와 글리세롤의 점도를 보정하여 5.9 cp 로 추산되었고, 이는 ASTM 규정치보다 약간 상회하였다. 이로부터 온도감소에 따라 식 (1), (2), (3)에 의해 지방산 메틸에스테르의 점도가 커짐을 확인할 수 있었다.

3.2. 물 비가 총괄 수율에 미치는 영향

D. Nimcevic, R. Puttingman 등은 65°C 에서 유채유를 알칼리 촉매를 사용하여 전이 에스테르화를 수행하여 최적 물 비를 1:6~7로 제시하였다[11,12]. Fig. 3은 반응온도 60°C , $0.5 \text{ wt}\%$ NaOH, 전단속도 1000 s^{-1} 일 때 카놀라유의 전이 에스테르화시 물 비 변화에 따른 점도와 총괄수율을 도시한 것이다.

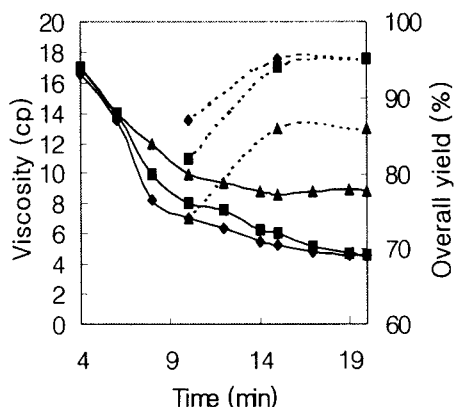


Fig. 3. Effects of molar ratios on viscosity and yield change (—:viscosity, ...: overall yield, —◆—:1:7, —■—: 1:5, —▲—: 1:3).

그림에서 반응시간이 15분일 때 물 비가 1:3에서 총괄 수율은 86%이고, 물 비가 1:5로 증가하면 평형이 우측으로 이동하는 비가역성으로 지방산 글리세리드가 지방산 메틸에스테르로 전환된 만큼 점도가 감소하여 지방산 메틸에스테르의 총괄 수율은 95%로 증가하였다. 오일과 메탄올의 물 비가 1:7일 때 오일표면에 메탄올 경막저항 형성으로, 메톡시드 이온이 오일로 물

질이동이 어려워지고, 메톡시드 이온과 지방산 글리세리드의 카르보닐기와의 활성화합물이 잘 형성되지 않아, 총괄 수율이 95%로 일정하였다. 따라서 최적 물 비는 1:5로 판단되었다.

3.3. 촉매 종류와 함량이 총괄 수율에 미치는 영향

3.3.1. 촉매종류의 영향

오일의 수분과 유리지방산 함량이 한계치 보다 낮으면, 알칼리 촉매가 효과적이다. 식물유의 전이 에스테르화를 수행하는 알칼리 촉매로는 sodium methoxide, sodium ethoxide, sodium propoxide, sodium ethoxide, sodium butoxide, sodium hydroxide, potassium hydroxide, potassium alkoxide 등이 있다[3]. Fig. 4는 반응온도 60°C , $0.5 \text{ wt}\%$ 촉매, 물 비 1:5, 전단속도 1000 s^{-1} 일 때 카놀라유의 전이 에스테르화시 촉매종류에 따른 점도와 총괄수율을 도시한 것이다. 반응시간이 10분일 때 소듐 메톡시드 촉매는 소듐·포타슘 히드록시드 촉매 보다 높은 87%의 총괄수율과 7.5 cp 의 점도를 보였는데, 소듐 메톡시드는 소듐·포타슘 히드록시드 보다 메탄올에서 메톡시드 이온의 형성을 용이하게 하여, 전이 에스테르화가 촉진되었고, 메탄올 용해시 물분자가 생성되지 않아 비누화 반응이 억제되었기 때문이다. 그러나 반응시간이 15분 경과하면, 소듐 히드록시드 촉매는 메탄올 용해시 물분자 형성보다는 메톡시드 이온 형성이 두드러져 총괄 수율은 소듐 메톡시드의 총괄수율에 근접한 94%로 증가하였고, 지방산 메틸에스테르 혼합물의 점도는 4.6 cp 로 나타났다. 총괄 수율만을 고려한 촉매성능은 소듐 메톡시드, 소듐 히드록시드, 포타슘 히드록시드 순서로 나타났다. 그러나 소듐 히드록시드 촉매는 그 가격이 소듐 메톡시드나 포타슘 히드록시드 보다 저렴하여 식물유 전이 에스테르화에 적합한 것으로 나타났다. 한편 지방산 메틸에스테르 세척시 산·알칼리 폐수가 다량 방출되는 문제점을 해결하기 위해서 고체촉매인 알루미늄을 함유한 지올라이트나 boron carbide(B_4C)를 사용하여야 할 것으로 사료되었다[13].

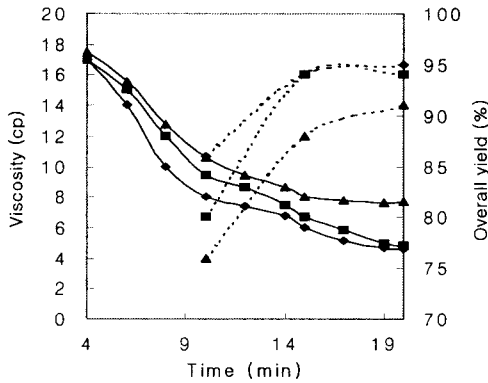


Fig. 4. Effects of 0.5wt% catalyst on viscosity and overall yield (-:viscosity, ...:overall yield, -▲-:KOH, -■-:NaOH, -◆-:NaOCH₃).

3.3.2. 촉매 함량의 영향

메탄올에 용해하는 알칼리 촉매 양이 많을수록 메톡시드 이온 생성 양이 증가하여, 지방산 글리세리드의 탄소원자 공격이 용이함으로써 전이 에스테르가 촉진된다. 그러나 알칼리 촉매가 메탄올에 용해하는 양이 최적치 이상으로 증가하면 수분과 알칼리 금속이온의 양이 많아져 비누화 반응이 진행되어 지방산 메틸에스테르의 총괄수율이 감소한다. 본 연구에서는 소듐 메톡시드가 소듐 히드록시드 보다 다소 높은 촉매성능을 보이나, 그 가격이 고가라서 두 가지를 고려하여 소듐 히드록시드 촉매를 선정하여 전이 에스테르화를 수행하였다. Fig. 5는 반응온도 60℃, 물 비 1:5, 전단속도 1000s⁻¹ 일 때 카놀라유의 전이 에스테르화시 촉매 함량에 따른 점도와 총괄수율을 도시한 것이다.

소듐 히드록시드 촉매 함량이 증가하면 메탄올로부터 메톡시드 이온이 용이하게 형성되어 전이 에스테르화 속도가 빨라져 총괄 수율이 증가하였다. 반응시간이 15분에서 촉매 함량이 0.7wt%일 때 총괄 수율이 95%를 보였고, 15분이 지나면서 소듐 이온과 지방산 메틸에스테르나 지방산 글리세리드의 비누(RCOONa)화 반응이 진행되어 지방산 메틸에스테르 혼합물의 점도가 6.3cp로 증가하였고, 오히려 총괄 수율이

감소하기 시작하였다. 촉매 함량이 0.5wt%일 때 반응시간이 15분경과 시도 비누화 반응이 일어나지 않아 지방산 메틸에스테르 혼합물의 점도는 4.6cp, 총괄 수율은 95%로 나타났다. 따라서 소듐 히드록시드 촉매의 최적 함량은 0.5wt%로 나타났다. .

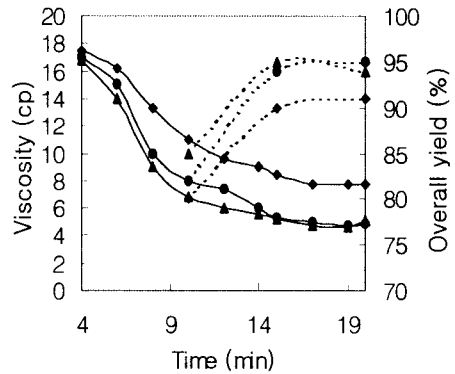


Fig. 5. Effects of contents of NaOH on viscosity and overall yield (-:viscosity, ...:overall yield, -◆-:0.3wt%, -●-:0.5wt%, -▲-:0.7wt%).

3.4. 식물유 종류의 영향

반응온도와 식물유 종류는 총괄수율에 미치는 변수이며, 특히 온도는 에너지 비용을 결정하는 주요 조업인자(operating factor)이다. 반응온도가 높으면 증기상의 메탄올 오일과 알칼리 촉매와의 혼합도가 높아진다. 조업시간을 단축하기 위해 반응온도는 메탄올 비점에 근접한 60℃로 고정시켰다. 그리고 불포화 지방산 함량이 높은 식물유일수록 비가역 전이 에스테르화가 진행되어 조업시간이 단축되기에 식물유 종류도 조업 변수이다. 불포화 지방산 함량이 전이 에스테르화 속도에 미치는 효과를 비교하기 위해 카놀라유, 콘유와 피넛유를 반응물로 선정하였다. 이중 결합의 수가 3·2·1개인 리놀레닌산·리놀레인산·올레인산 함량이 높을수록 식물유의 점성이 감소함으로써 전이 에스테르화도가 증가한다 [14,15]. Fig. 6은 반응온도 60℃, 0.5wt% NaOH, 물비 1:5, 전단속도 1000s⁻¹ 일 때 카놀라유의 전이 에스테르화시 식물유 종류에 따른 점도와 총괄 수율을 도시한 것이다.

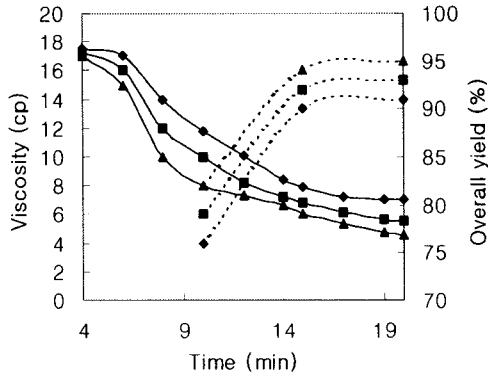


Fig. 6. Effects of vegetable oils on viscosity and overall yield (—:viscosity,---:overall yield, -▲-:canola oil, -■-: corn oil, -◆-: peanut oil).

불포화 지방산 함량이 가장 높은 카놀라유(올레인산 65%, 리놀레인산 23%)의 경우 지방산 메틸에스테르 혼합물의 점도가 4.7cp로 가장 낮아서 총괄 수율은 95%를 보였다. 불포화 지방산 함량이 가장 낮은 피넛유(올레인산 49%, 리놀레인산 32%)의 지방산 메틸에스테르 혼합물의 점도가 8.1cp로 가장 높아서 총괄 수율은 91%를 보였다. 이로부터 불포화 지방산 함량도 조업인자로 판단되었다.

3.5. 점도가 총괄 수율에 미치는 영향

총괄 수율은 초기 식물유에 함유된 전 지방산의 양에 대한 지방산 메틸에스테르로부터 환산된 전 지방산 양의 비인 식 (4)로 표시된다.

$$Y_{overall} = M_f/M_i \dots\dots\dots (4)$$

M_f : 지방산 메틸 에스테르 혼합물로부터 환산된 전 지방산 메틸 에스테르의 양 (g).

M_i : 식물유의 초기 전 지방산의 양 (g).

지방산 글리세리드로부터 지방산 메틸에스테르가 생성되는 양론 비를 고려하고, 식 (1)의 지방산 메틸에스테르의 분율을 지방산의 분율로 바꾸고 식 (2), (3)을 (4)에 대입하면 점도와 총괄 수율의 상관관계의 식 (5)가 나타난다.

$$Y_{overall} = \sum m_i [\ln(\rho_i MW_i) + A_i + B_i/T] / (M_i \ln \eta_{mix}) \dots\dots\dots (5)$$

m_i : 지방산 메틸 에스테르 혼합물로부터 환산된 각 지방산의 양(g)

전이 에스테르화 시간이 18분에 이르면 점도와 총괄 수율이 평형에 도달하여 정상상태를 보였다. Fig. 7은 60°C, 1:5 물 비, 0.5wt% 소듐히드록시드 촉매 사용 시, 식물유 종류에 따른 점도가 총괄 수율에 미치는 영향을 도시한 것이다. 그림과 식 (5)에서 보듯이 지방산 메틸에스테르의 점도(η_{mix})가 감소할수록 식물유의 종류에 무관하게 총괄 수율은 증가하였다.

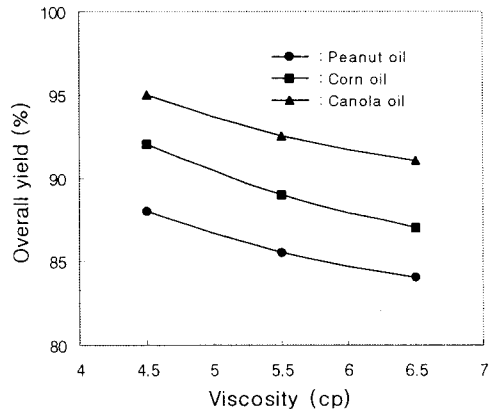


Fig. 7. Effects of viscosity on overall yield.

일정 점도에서는 큰 · 피넛유 보다 불포화 지방산 함량이 높은 카놀라유의 경우 전이 에스테르화가 촉진되어 총괄 수율이 증가하였다.

4. 결론

회전 점도계에서 알칼리 촉매를 사용한 식물유의 전이 에스테르화를 수행하여, 점도가 총괄 수율에 미치는 영향을 고찰한 최적 조건은 다음과 같이 제시되었다.

1. 60°C, 0.5wt% 소듐히드록시드, 1:5 물 비의 카놀라유의 전이 에스테르화시 점도가 4.6~8.5cp일 때 총괄 수율은 82~95%로 나타났다.

2. 반응온도가 높고, 점도가 감소할수록 총괄 수율이 증가하는 영향은 $Y_{overall} = m_i [\ln (\rho_i MW_i) + A_i + B_i/T] / (M_i \ln \eta_{mix})$ 로 추산되었다.
3. 최적조건에서 측정된 지방산 메틸에스테르 혼합물의 전단응력으로부터 점도는 Orrick과 Erbar 모델로 잘 추산되었다.
4. 반응온도가 60°C일 때 오일과 메탄올의 최적 물 비는 1:5, 최적촉매는 소듐 히드록시드, 그 함량은 0.5wt%, 최적 식물유는 카놀라유로 나타났다.

참고문헌

1. A. Strivastiva and R. Prasad, Triglyceride-based Diesel Fuels, *Renewable and Sustainable Energy Review*, **4**, 111 (2000).
2. H. Fukuda, A. Kinde, and H. Noda, Biodiesel Fuel Production by Immobilization of Oils, *J. Bioscience & Biotechnology*, **92**, 405 (2001).
3. F. Ma and M. A. Hanna, Biodiesel Production : A Review, *Bioresource Technology*, **70**, 1 (1999).
4. Y. Z. David, J. H. Chang, Van Gerpen, and S. J. Marley, Fuel Properties and Emission of Soybean Oil Ester as Diesel Fuel, *JAOCS*, **73**(11), 1549 (1996).
5. Y. Ali, M. A. Hanna, and S. L. Cuppett, Fuel Properties of Tallow and Soybean Oil Esters, *JAOCS*, **72**(12), 1557 (1995).
6. C. A. Allen, K. C. Watts, and R. G. Ackman,, Predicting the Viscosity of Biodiesel Fuels from Their Fatty Acid Ester Composition, *Fuel*, **78**, 1319 (1999).
7. G. Knobe, Monitoring a Progressing Transesterification Reaction by Fiber-Optic Near Infrared Spectroscopy with Correlation to H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, *JAOCS*, **77**(5), 489 (2000).
8. G. Knobe, Analytical Methods Used in the Production and Fuel Quality Assessment of Biodiesel, *ASAE*, **14**(2), 193 (2001).
9. D. Filippis P, C. Giararini, M. Scarsella, and M. Sorrentino, Transesterification Process for Vegetables Oils : A Simple Controlled Method of Methyl Ester Content, *JAOCS*, **72**(11), 1139(1995).
10. P. Sherwood, The Properties of Gases and Liquids, p. 439, 3rd, ed., Mc. Hill, N.Y. (1997).
11. D. Nimcevic, R. Putingman, and J. R. Gape, Preparation of Rapeseed Oil Ester Lower Aliphatic Alcohol, *JAOCS*, **77**, 275 (2000).
12. K. Komers, R. Stloukal, and J. Skopal, Biodiesel from Rapeseed Oil, Methanol and KOH, *J. Lipid Sci. Technol.* **103**, 359 (2001).
13. M. Hajeck, "Microwave Catalysis in Organic Synthesis", Andre Loupy ed., p.345, Weinheim : Wiley - VCH, 345 (2002).
14. B. Freedman, E. H. Pryde, and T. L. Mounts, Variables Affecting the Yield of Fatty Methyl Ester from Transesterified Vegetable Oil, *JAOCS*, **61**, 1638 (1984).
15. H. Fukuda, A. Kondo, and H. Noda,, Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils,, *J. Biosci. Bioeng.*, **92**(5), 405 (2001).