

바이오디젤 생산에 미치는 원료 특성의 영향

^{1,7}정 귀 택 · ^{1,2,7}박 석 환 · ^{1,2,7}박 재 희 · † ^{1,2,3,4,5,6,7}박 돈 희

¹전남대학교 생명과학기술학부, ²바이오에너지 및 바이오소재 협동과정 ³기능성식품연구센터
⁴생물공학연구소, ⁵생물산업기술연구소, ⁶촉매연구소, ⁷공업기술연구소

(접수 : 2008. 1. 3., 게재승인 : 2008. 7. 15.)

Effects of Properties of Raw Materials on Biodiesel Production

Gwi-Taek Jeong^{1,7}, Seok-Hwan Park^{1,2,7}, Jae-Hee Park^{1,2,7}, and Don-Hee Park^{1,2,3,4,5,6,7}†

¹School of Biological Sciences and Technology, ²Interdisciplinary Program of Graduate School for Bioenergy & Biomaterials

³Functional Food Research Center, ⁴Biotechnology Research Institute, ⁵Institute of Bioindustrial Technology

⁶Research Institute for Catalysis, ⁷Engineering Research Institute, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

(Received : 2008. 1. 3., Accepted : 2008. 7. 15.)

Biodiesel is an alternative and renewable energy source, which is hoped to reduce global dependence on petroleum and environmental problem. Biodiesel produced from a variety of oil sources such as vegetable oil, animal fat and waste oils, and has properties similar to those associated with petro-diesel, including cetane number, volumetric heating value, flash point, viscosity and so on. In this study, we investigate the effect of quality of raw materials on alkali-catalyzed transesterification for producing of biodiesel. The increase of content of free fatty acid and water in oil were caused the sharp decrease of conversion yield. Also, the low purity of methanol in reactant was inhibited the reaction rate. In the case of addition of sodium sulfate as absorbent to prepare catalyst solution, the content of fatty acid methyl ester in product was increased more about 1.6% than that of control. However, the addition of zeolite, sodium chloride and sodium sulfate as absorbent in reactant to remove water generated from reaction did not show any enhancement in the reaction yield. This result may provide useful information with regard to the choice and preparation of raw materials for more economic and efficient biodiesel production.

Key Words : biodiesel, raw materials, fatty acid methyl ester, transesterification

서 론

바이오디젤은 식물성 기름, 동물성 지방 및 폐유지와 같은 재생 가능한 원료로부터 생산되는 대체에너지이며, 생분해성, 무독성, 낮은 대기오염 물질 배출특성 등을 가지는 친환경적인 에너지 자원이다(1, 2). 바이오디젤의 생산에 있어 전이에스테르화 반응은 유지 1몰과 알코올 3몰이 반응하여 1몰의 글리세롤과 3몰의 지방산 에스테르를 생산하는 반응이다. 전이에스테르화 반응은 alcoholysis라고도 불리는데, hydrolysis와 유사한 과정을 통해 에스터(ester)에 붙어 있는 알코올을 다른 알코올로 치환하는 공정을 말한다. 이는 바이오디젤의 생산에 사용되는 현재 가장 많이 상용화되어 있는 공정이다(2-4).

일반적인 바이오디젤의 생산공정은 크게 회분식과 연속식

으로 분류한다. 회분식 생산공정은 연간 바이오디젤 생산량이 500~20,000톤의 소규모 공정에 주로 적용되고 있다. 회분식 생산공정은 연속식 공정에 비하여 시설 투자비가 저렴하며, 원료유지의 종류와 품질에 따라 쉽게 공정 변수들을 조절할 수 있어 생산되는 바이오디젤의 품질관리가 용이하다는 장점이 있다(5, 6). 착유된 식물성 유지(원유)에는 주성분인 트리글리세리드 뿐만 아니라, 색소, 인지질, 단백질, 유리지방산, 불검 화물, 카보닐 화합물, 수분과 같은 불순물이 포함되어 있다. 또한, 폐식용유 중에는 수분이 포함된 음식물의 조리 중에 발생하는 가수분해 반응에 의한 산패와 가열 산화 과정으로 인한 산패에 의해 생성되는 유리지방산과 수분, 그리고 여러 부산물들이 존재하게 된다. 이러한 유지 중의 부산물들은 바이오디젤의 합성공정이나 생산물의 품질에 나쁜 영향을 미친다. 일정 품질의 바이오디젤을 생산하기 위해서는 원료유지의 품질이 일정하게 공급되어야 한다(7-9). 바이오디젤의 생산은 원료유지의 전처리, 전이에스테르화에 의한 지방산 메틸에스테르의 합성 반응, 지방산 메틸에스테르의 분리정제의 후처리 공정으로 이루어진 다단계 공정이다. 각각의 공정은 바이오디젤의 원가 및

† Corresponding Author : School of Biological Sciences and Technology, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea
Tel : +82-62-530-1841, Fax : +82-62-530-1910
E-mail : dhpark@chonnam.ac.kr

품질과 직접적으로 연관되어 있다. 이중 전이에스테르화 반응에 미치는 인자로는 반응온도, 알코올과 유지의 비율, 촉매제의 형태와 농도, 혼합강도, 반응시간, 반응물 중의 불순물의 함량 등이 있다(2, 4, 5, 10)

본 연구에서는 원료 유지를 대상으로 바이오디젤을 생산하기 위하여 균일 알칼리 촉매를 이용한 전이에스테르화 반응에 미치는 원료의 여러 인자들의 영향을 확인하여 기초자료로 활용하고자 하였다.

재료 및 방법

실험 재료

바이오디젤을 제조하기 위한 원료유지로는 전 처리된 유채유(제주도산, (주)온바이오)를 실험에 사용하였다. 유지와의 반응에 사용한 알코올은 메탄올(순도 99.5% 이상, Duksan pure chemical Co., Ltd, Korea)을 사용하였다. 반응에 사용한 알칼리 촉매로는 수산화칼륨(KOH, 순도 85% 이상, Duksan pure chemical Co., Ltd, Korea)을 사용하였다. 시료 중의 지방산 메틸에스테르의 분석에 사용한 표준시약으로는 GC급의 올레산 메틸 에스테르(oleic acid methyl ester), 리놀레산 메틸 에스테르(linoleic acid methyl ester), 리놀렌산 메틸 에스테르(linolenic acid methyl ester), 팔미트산 메틸 에스테르(palmitic acid methyl ester), 헵타데카노익산 메틸 에스테르(heptadecanoic acid methyl ester) 등(Sigma-Aldrich Co., Ltd, USA)을 사용하였다. 가스크로마토그래피에 사용한 헬륨, 수소, 공기는 고순도의 제품(Praxair Korea Co., Ltd, Korea)을 사용하였다. 분석용과 추출용매는 특급 시약을 사용하였다.

알칼리 촉매에 의한 전이에스테르화 반응

원료 유지를 메탄올과 알칼리 촉매(potassium hydroxide; KOH)를 사용하여 전이에스테르화 반응을 수행하여 지방산 메틸에스테르를 합성하기 위하여 상부에서 전동모터에 의해 교반을 수행하고 반응기 내에는 혼합도를 높이기 위하여 방해판을 설치하였으며, 내용적은 1 L의 반응기를 사용하였다. 반응은 초기 유지량(400 g)을 기준으로 반응변수(반응온도, 촉매량, 메탄올량, 반응시간)들을 설정하여 전이에스테르화 반응을 수행하면서 시료를 채취하여 분석에 사용하였다.

분석 방법

지방산 메틸에스테르 함량

가스크로마토그래피에 의한 지방산 메틸에스테르 함량 분석 방법은 다음과 같다. 원료유지로부터 전이에스테르화 반응을 수행한 후 얻은 생산물 중의 지방산 메틸에스테르의 함량은 표준방법인 “지방 및 오일 유도체-지방산 메틸에스테르(FAME)-에스테르 및 리놀렌산 메틸에스테르 함량 분석 방법(KS M 2413 : 2004)”에 의하여 분석하였다(11). 시험 방법의 원리는 KS H ISO 5508에 의한 내부교정(methyl heptadecanoate)에 따라 가스 크로마토그래피를 사용하여 시료에 존재하는 지방산 메틸에스테르의 % 함량을 측정하였다.

표준물질들은 Sigma사의 제품 palmitic, oleic, stearic, linoleic, linolenic acid methyl ester를 사용하였고, 시료의 회석에 사용

한 용매는 고순도의 헥산을 사용하였다. 가스 크로마토그래피는 도남 6100 GC를 사용하였으며, 컬럼은 HP-INNOWAX(30 m × 0.32 mm × 0.5 μm), oven temp. 210°C, injector temp. 250°C, detector temp. 250°C, 그리고 운반가스로는 고순도 헬륨을 사용하였다. Detector는 FID(flame ionization detector)를 사용하였다. Fig. 1은 표준물질을 가스크로마토그래피로 분석한 결과를 나타내었다.

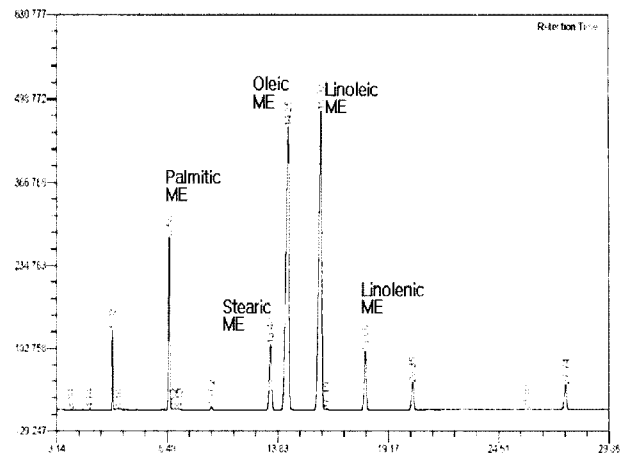


Figure 1. Chromatogram of standard fatty acid methyl ester (C14-C22).

분석용 시료 준비는 10 mL 바이알에 시료 약 250 mg를 정확히 무게를 단 후, 피펫을 이용하여 메틸 헵타데카노이트 용액 5 mL을 넣어 용해한 후 가스크로마토그래피를 사용하여 분석하였다. 분석과정 중 기기의 이상 유무 및 정량의 확인은 표준 지방산 메틸에스테르들을 일정비율로 섞어 만든 시료를 분석하여 확인하였다.

에스테르 함량 측정 에스테르 함량(무게%)은 다음 식으로 계산하였다.

$$C = \frac{(\Sigma A) - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100\%$$

여기에서 ΣA : C_{14} 의 메틸에스테르부터 $C_{24:1}$ 까지의 메틸 에스테르까지의 피크 전체면적

A_{EI} : 메틸 헵타데카노이트에 해당하는 피크 면적

C_{EI} : 사용한 메틸 헵타데카노이트 용액의 농도 (mg/mL)

V_{EI} : 사용한 메틸 헵타데카노이트 용액의 부피 (mL)

m : 시료의 무게 (mg)

결과 및 고찰

전이에스테르화 반응에 미치는 인자의 영향

메탄올 몰 비의 영향

알칼리 촉매를 이용한 전이에스테르화 반응은 가역반응으로서 유지에서 지방산 메틸 에스테르로의 전환 수율과 전이에스테르화 반응속도를 높이기 위해서는 유지에 대한 메탄올의 몰 비가 이론 당량비인 1:3 보다도 높게 유지되어야 한다(1, 12). 그러나 한계 몰 비 이상이 되면 미반응 메탄올의 회수 비용이 증가하게 되고, 지방산 메틸에스테르와 글리세린의

상분리가 불완전하므로 오히려 수율이 감소된다.

Fig. 2는 유채유 400 g을 기준으로 반응온도 60°C에서 1% KOH를 촉매로 하여 메탄올 대 유지의 몰 비를 1:3에서 1:8 까지 변화시키면서 30분간 반응을 수행하면서 얻은 결과를 나타낸 것이다. 메탄올 대 오일의 몰 비가 클수록 지방산 메틸 에스테르의 함량이 증가하였다. 이러한 결과는 Freedman 등(12)은 60°C, 0.5% NaOCH₃, 몰 비 1:6 에서 대두유, 해바라기유, 면실유 등의 식물성 유지를 대상으로 93-98% 수준의 전이에스테르화 수율을 얻었다고 보고하였다. 온 등(13)은 메탄올의 양을 1:20 몰 비로 증가시켜 반응시킴으로써 두 개의 상에서 단일상으로 상변화를 시킬 수 있었고, 이에 따른 반응 표면적의 향상과 촉매의 반응성 활성의 이유로 바이오디젤의 반응수율이 99%까지 얻어 수 있다고 하였다.

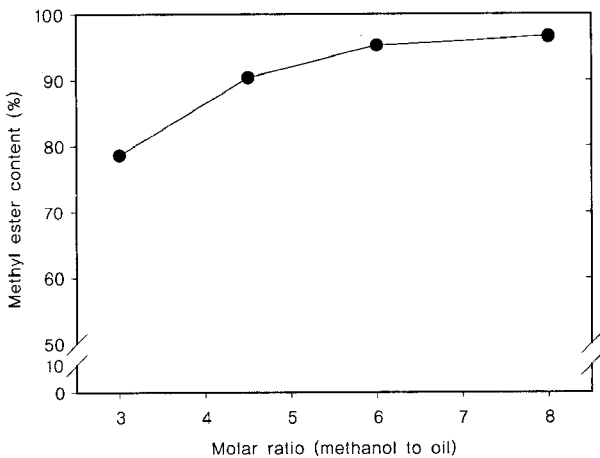


Figure 2. Effect of methanol-to-oil molar ratio on transesterification.

유지 중의 유리지방산 함량에 따른 영향

전이에스테르화 반응에서 원료유지 중의 수분과 유리지방산은 알칼리 촉매와 반응하여 활성 메톡시드 이온의 형성을 방해하고 지방산의 금속염인 금속비누를 형성한다. 이러한 금속비누는 젤라 작용으로 점도를 높이고 생성물에서 글리세롤의 분리를 어렵게 한다고 알려져 있다(4, 5, 7, 8).

전처리된 유채유에 일정량의 지방산 (올레익산)을 증량 비율로 0%에서 7%까지 첨가하여 유리지방산 함유 유지를 제조하였다. 제조된 유지 400 g을 기준으로 하여 메탄올 몰 비 1:6, KOH 1%의 조건으로 60°C에서 30분간 반응을 수행하여 Fig. 3과 같은 결과를 얻었다. 유리지방산의 함량이 증가하면 할수록 전환된 지방산 메틸에스테르의 함량이 급격히 감소함을 보였다. 유리지방산이 4.5% 정도만 되어도 지방산 메틸에스테르의 함량이 절반으로 감소하였고, 7% 이상에서는 10% 미만의 메틸에스테르 함량을 나타내었다. 이러한 이유는 모사 유지 중의 유리지방산이 촉매로 사용된 KOH와 결합하여 비누가 생성되는 과정에서 전이에스테르화 반응의 촉매로 사용되어야 하는 촉매량이 급격히 감소하여 전이에스테르 반응이 제대로 이루어지지 않아서 메틸에스테르의 함량이 급격히 감소했다고 판단된다. 또한 유리지방산과 KOH가 중화 반응을 하게 되면 유리지방산에서 분리된 H⁺ 이온과 KOH에서 분리된 OH⁻ 이온이 결합하여 물이 생성되게 되는데, 이렇게 생성된 물은 촉매의 활성을 떨어뜨려 전이에스테르화 반응을 저해한다고 한다(1, 9).

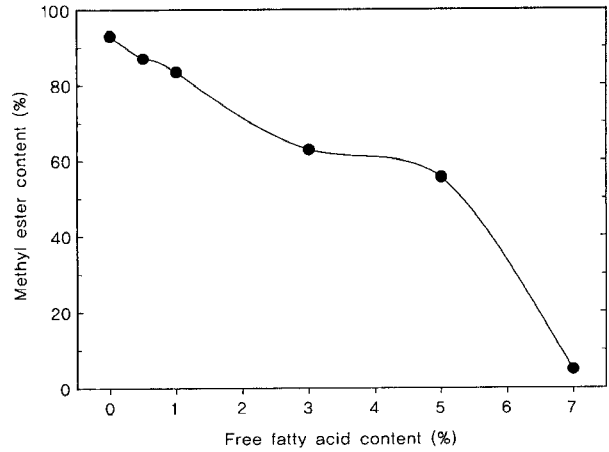


Figure 3. Effect of free fatty acid content in oil on transesterification.

원료유지 중의 수분 함량에 따른 영향

수분과 유리지방산의 함량이 높은 유지를 사용하는 경우에는 알칼리 촉매가 유리 지방산과 결합하여 금속염을 형성하고 수분의 존재하에서 실제 촉매능을 나타내는 메톡시 이온 (methoxide ion)이 불활성화 되므로 산 촉매를 사용해야 한다(1, 4, 5). 전처리된 유채유에 0%에서 5% (w/w)에 해당하는 물을 첨가하여 급속히 교반하여 유지에 수분이 포함되도록 모사 유지를 제조하였다. 전이에스테르화 반응은 유지량 400 g을 기준으로 하여 메탄올 몰 비 1:6, KOH 1%, 반응 온도 60°C에서 전동모터로 교반하면서 30분 동안 반응하여 결과를 얻어 Fig. 4에 나타내었다. 유지 중에 수분의 함량이 증가할수록 생성물 중의 지방산 메틸에스테르의 함량이 급격히 낮아졌다. 유지 중의 수분함량이 1%의 조건에서도 지방산 메틸에스테르의 함량이 약 20% 정도가 감소하였고, 수분함량 5% 조건에서는 약 55%의 낮은 메틸에스테르 함량을 나타내었다. 원료유지에 수분이 과도하게 상존한다면 수분이 영향을 미치지 않는 다른 공정을 적용하든지, 전이에스테르화 공정에 적용하기 전에 수분의 증류나 탈수제를 사용하여 수분 함량을 최소화하여야만 좋은 품질의 지방산 메틸에스테르를 얻을 수 있으리라 판단된다.

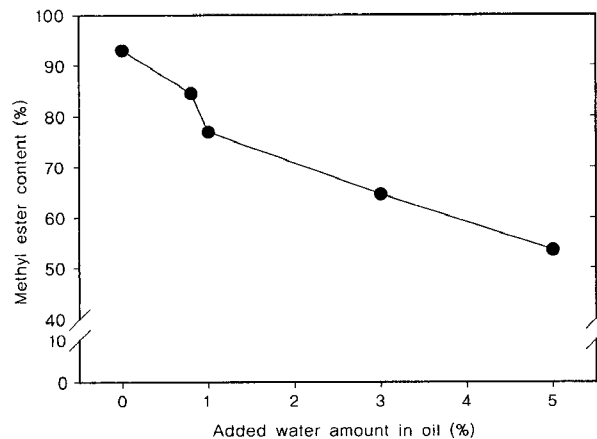


Figure 4. Effect of water content in oil on transesterification.

메탄올 순도의 영향

전처리된 유채유 400 g을 기준으로 KOH 1%, 메탄올 몰 비 1:6, 반응온도 40°C의 조건에서 전동 교반기를 사용하

여 30분간 반응을 수행하였다. 반응기에 첨가하는 총 메탄올 양 중에서 촉매제조에 사용할 메탄올을 제외한 나머지 메탄올의 순도를 86%에서 99.9%까지 조절하여 메탄올을 첨가하였다. Fig. 5에 나타내었듯이 첨가한 메탄올의 순도가 낮아지면 지방산 메틸에스테르의 함량이 급격히 감소하였다. 순도 86%의 메탄올을 사용한 경우에는 약 45%의 지방산 메틸에스테르 함량을 나타내었다. 본 연구 결과로는 적어도 메탄올의 순도는 98% 이상의 제품을 사용하여야 한다고 판단된다. 메탄올의 순도와 메틸에스테르 함량과의 관계는 밀접한 관계를 나타내었다. 메탄올의 순도가 낮다는 것은 그만큼의 수분이 함유되어 있다는 것이고, 이 수분은 앞에서 언급한 것과 같이 수분이 촉매의 활성을 떨어뜨려서 낮은 반응율을 보이고 있다고 판단된다. 또한 반응 중에 수분에 의해 일부 유지 (트리글리세리드)가 유리지방산으로 가수분해된 다음 촉매와 반응하여 비누화되고, 비누화로 인한 촉매의 소모로 실질적인 전이에스테르화가 일어나는 비율이 급격히 줄어들어서 낮은 수율 또는 메틸에스테르 함량을 나타내는 것으로 판단된다.

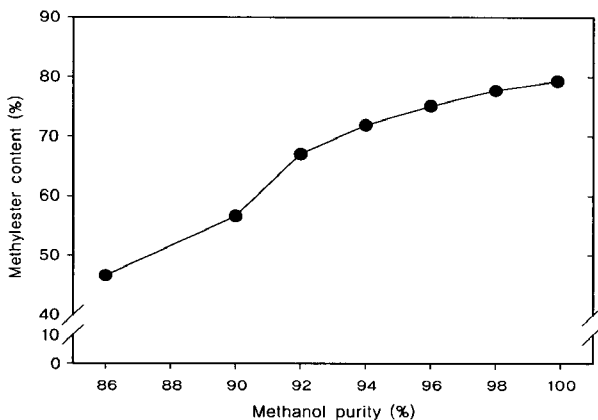
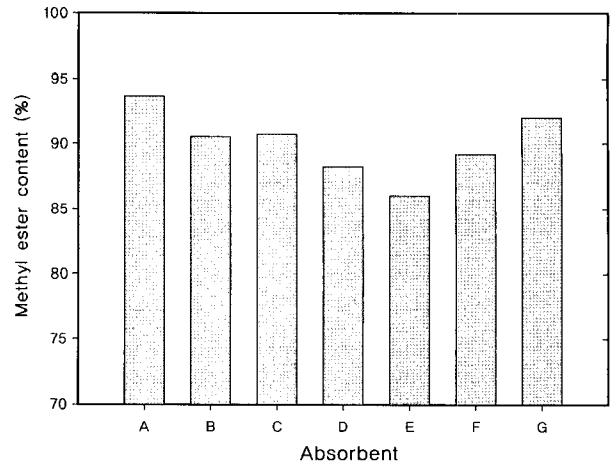


Figure 5. Effect of methanol purity on transesterification.

촉매용액 제조시 흡수제의 첨가가 미치는 영향

메탄올에 알칼리 촉매 (KOH)를 녹여 촉매용액을 제조할 때 발생할 수 있는 수분이나 메탄올 내의 수분을 흡수제를 사용하여 제거함으로써 전이에스테르화 반응에 미치는 영향을 알아보려 하였다. 탈수촉매에 제조에 사용하는 메탄올의 양은 전체 메탄올 공급량 중 25 vol%이었으며, 1%의 KOH를 용해하여 메탄올에 용해한 후 촉매용액의 10% (w/v)에 해당하는 각각의 탈수제를 첨가하여 일정시간 동안 정치한 후 탈수된 촉매용액을 실험에 사용하였다. 유채유를 기준으로 메탄올 몰 비 1:6, 55°C에서 5분 동안 반응을 수행하여 얻은 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 탈수제로 sodium sulfate, sodium chloride, calcium carbonate, potassium chloride, molecular sieve, zeolite를 대상으로 탈수촉매를 제조하여 반응을 수행한 결과 sodium sulfate를 제외하고는 오히려 반응에 부정적인 영향을 미치는 것으로 나타났다. Sodium sulfate를 첨가한 경우에 있어서는 대조구에 비하여 약 1.6% 정도의 높은 지방산 메틸에스테르 함량을 나타내었다. 일반적으로 sodium sulfate는 유기용매 등에 존재하는 수분을 제거하는데 사용된다. 또한 지방산 메틸에스테르의 시료를 분석하는 과정에서 수분의 제거에 사용되기도 한다.



A: Sodium sulfate, B: Sodium chloride, C: Calcium carbonate
D: Potassium chloride, E: Molecular sieve, F: Zeolite, G: Control
Figure 6. Effect of addition of absorbent to catalyst preparation on transesterification.

탈수제의 첨가가 미치는 영향

전이에스테르화 공정에서 원료유지와 메탄올 중의 수분의 함량은 전이에스테르화 반응에 영향을 미친다. 유채유 400 g을 기준으로 1%에 해당하는 탈수제를 첨가하여 60°C에서 30분간 반응하면서 얻은 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 탈수제로 zeolite, sodium chloride, sodium sulfate를 첨가한 모든 실험에서 대조구보다 낮은 메틸에스테르 함량을 나타내었다.

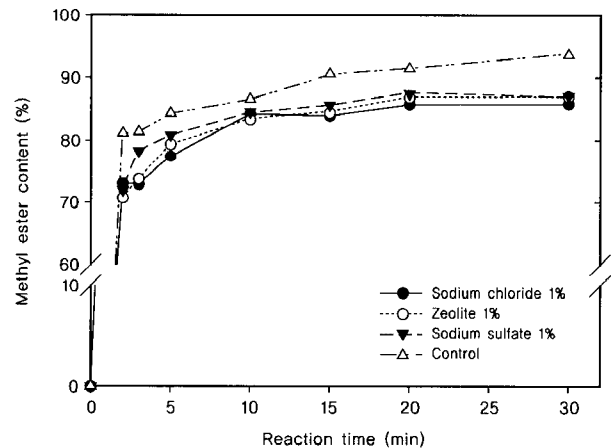


Figure 7. Effect of absorbent addition on transesterification.

폐식용유와 유채원유에 대한 전이에스테르화 반응

일반적으로 폐식용유는 유지 내에 유리지방산이 다량 함유되어 있어 알칼리 촉매에 의한 전이에스테르화 반응으로 지방산 메틸에스테르를 생산하는데 공정상 주의해야 할 점들이 있다. 특히 잔존하는 유리지방산으로 인하여 반응에 사용될 촉매가 소비되어 부가적으로 다량의 촉매를 공정에 투입하여야 한다(1, 7).

본 연구에서는 2종의 폐식용유와 유채원유를 대상으로 하여 65°C, 메탄올 몰 비 1:10, KOH 1%의 조건에서 30분 동안 반응을 진행시키면서 얻은 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 폐식용유 2종과 유채원유에 대하여 전이에스테르화 반응에 사용한 원료유지의 특성을 보면 유리지방산의 함량을 나타내는 산가는 각각 2.50, 2.78, 3.93으로 나타났다. Fig. 8에 나타난 결과

와 같이 각각 유종에 따른 지방산 메틸에스테르의 함량 또한 다르게 나타났다. 산가가 가장 높은 폐식용유 B (산가 3.933)의 메틸에스테르 함량은 평균 85% 정도에 반응이 유지되었다. 특이할 점은 다른 유종과 비교하여 낮지 않은 산가를 가지고 있는 유채원유의 반응정도는 평균 96% 정도의 높은 값을 나타내었다. 이러한 원인으로서는 폐식용유는 고온에서의 열변형이 발생한 것으로 야기된 현상이라고 판단된다. 폐식용유와 유채원유의 밀도는 0.900에서 0.919 정도이었으며, 이로부터 생산된 바이오디젤의 밀도는 각각 0.877과 0.874의 값을 나타내었다. 폐식용유와 비교하면 반응온도의 차이에 의해 약간의 메틸에스테르 함량 차이를 보였다. 유채원유를 사용한 고순도의 지방산 메틸에스테르를 생산하기 위해서는 앞에서 언급한 불균일 촉매를 이용한 전처리 공정을 수행한 후 반응을 수행하던지, 유리지방산과의 중화반응만큼의 과량의 촉매를 첨가하는 방법이 적용가능하다고 판단된다.

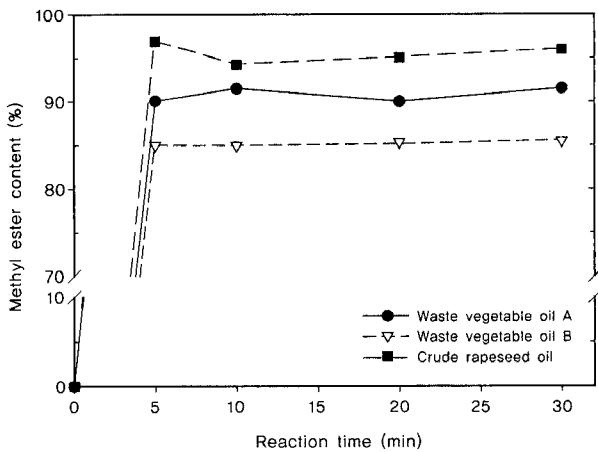


Figure 8. Time course of transesterification of waste vegetable oil and crude rapeseed oil.

결론

바이오디젤은 동식물성 유지와 같은 재생 가능한 자원으로부터 생산되는 생분해성, 무독성, 환경친화성이 있는 대체에너지원이다. 일정한 품질의 바이오디젤을 확보하기 위해서는 생산에 사용하는 원료의 품질이 어느 규격 내에서 유지되어 공급되어야 한다. 본 연구에서는 바이오디젤을 생산하는데 필요한 원료의 품질이 알칼리 촉매를 이용한 전이에스테르화 반응에 미치는 영향을 조사하였다. 원료유지 중의 유리지방산과 수분 함량이 증가할수록 지방산 메틸에스테르로의 전환율도 급격히 감소하였다. 또한 원료 중 반응에 첨가한 메탄올의 순도가 낮아지면 반응속도가 급격히 감소하였다. 탈수제로 sodium sulfate를 첨가하여 촉매용액을 제조하여 반응을 실시한 경우에 있어서 대조구에 비하여 1.6% 정도의 전환율 증진을 나타내었다. 반응 중 생성되는 수분을 제거하여 반응성을 증진시키기 위하여 탈수제로 zeolite, sodium chloride, sodium sulfate를 첨가한 모든 실험에서 대조구보다 낮은 전환율을 나타내었다. 품질규격에 맞는 일정한 품질의 바이오디젤을 생산하기 위해서는 사용되는 원료의 품질 또한 일정한 규격 내의 원료가 사용되어야 한다고 판단된다.

감사

본 연구는 지식경제부 및 한국에너지자원기술기획평가원의 출연금으로 수행한 특성화대학원사업의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- Mittelbach, M. and C. Remschmidt (2004) Biodiesel. The comprehensive handbook, 1st ed., Boersdruck Ges.m.b.H, Austria.
- Jeong, G. T. and D. H. Park (2006), Batch (One- & Two-Stage) production of biodiesel fuel from rapeseed oil, *Applied Biochemistry and Biotechnology* **129-132**, 668-679.
- Seo, H. S. and Lee, J. W. (2005), Biodiesel, 2005 Technology information search report, BA523, Korea Institute of Science and Technology Information.
- Lee, J. S. et al. (2003), Process development for production of biodiesel from waste fats, Research report, Ministry of Science and Technology/Ministry of Environment.
- Park, D. H. et al. (2004), Development of biodiesel production technique, Research report, Ministry of Commerce, Industry and Energy.
- Jeong, G. T., H. S. Yang, S. H. Park, and D. H. Park (2007), Optimization of biodiesel production from rapeseed oil using response surface methodology, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.* **22(4)**, 222-227.
- Jeong, G. T., and Park, D. H. (2006), Pretreatment of feedstock with high free fatty acid, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.* **21**, 418-421.
- Kim, Y. J., D. K. Kim, Y. W. Rhee, S. C. Park, and J. S. Lee (2005), A kinetic study on the esterification of oleic acid with methanol in the presence of the amberlyst-15, *Korean Chem. Eng. Res.* **43**, 621-626.
- Jeong, G. T., D. H. Kim, and D. H. Park (2007), Response surface methodological approach for optimization of free fatty acid removal, *Appl. Biochem. Biotech.* **136-140**, 583-594.
- Yang, H. S., G. T. Jeong, S. H. Park, J. H. Park, and D. H. Park (2007), Reaction condition for biodiesel production from animal fats, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.* **22(4)**, 228-233.
- Korean standard association (2004), Fat and oil derivatives-Fatty acid methyl esters (FAME)-Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents (KS M 2413: 2004).
- Freedman, B., E. H. Pryde, and T. L. Mounts (1984), Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils, *JAOCs* **61**, 1683-1643.
- On, G. C., G. H., Lee, and J. W., Yoo (2002), Study of optimization of production condition of biodiesel in multi-stage continuous batch pilot reaction process, 14th New-Renewable Energy Workshop, 365-373.