

산 / 알칼리 촉매를 사용한 자트로파유의 바이오디젤화

현영진[†] · 김해성^{*}

^{*}제주대학교 공과대학 생명화학공학과, 첨단기술연구소

[†]명지대학교 공과대학 화학공학과

(2008년 4월 10일 접수 ; 2008년 8월 29일 채택)

The Conversion of Jatropha Oil into Biodiesel Using Acid / Alkali Catalysts

Young-Jin Hyun[†] · Hae-Sung Kim^{*}

[†]*Department of Biological and Chemical Engineering, Institute of Advanced Technology,
Cheju National University, Jeju-Shi, 690-756 Korea*

^{*}*Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea
(Received April 10, 2008 ; Accepted August 29, 2008)*

Abstract : The esterification of free fatty acid in Jatropha oil added by propylene glycol using p-TSA catalyst was done, and then the transesterification of Jatropha oil added by 1.0vol% GMS as an emulsifier using TMAH, and mixed catalyst(60wt%-TMAH+40wt%-KOH) respectively was followed at 60°C. The esterification conversion at the 1:8 molar ratio of free fatty acid to methanol using 8.0wt% p-TSA was 94.7% within 60min. The overall conversion at the 1:8 molar ratio of Jatropha oil to methanol and 60°C using mixed catalyst was 95.4%. The kinematic viscosity of Biodiesel using TMAH and mixed catalyst in 24h met the ASTM D-6751 above 30°C, and showed a little more than its criterion.

Keywords : esterification, p-TSA catalyst, transesterification, mixed catalyst, kinematic viscosity of Biodiesel.

1. 서 론

식물유의 지방산 글리세린은 분자량이 큰 물질로 완전연소가 어렵고, 점성이 높아 연소 시 엔진에 높은 부하를 초래하여, 연료로서 부적합하였다[1]. 그래서 지금까지 디젤엔진용 연료로는 경유가 사용되고 있다. 또한 산업화에서

에너지 소요량의 90% 이상이 원유사용으로 인하여 에너지 위기가 재현될 조짐이다. 이러한 화석연료의 남용은 지구 온난화와 생태계 훼손을 가져왔다. 지난 1997년에 이산화탄소 방출을 규제하는 교토의정서가 발효되기에 이르렀다[2]. 이런 국제적 환경규제에 대비하여 북미와 유럽 국가들이 식물유나 동물성 지방으로부터 바이오디젤과 같은 대체에너지를 개발하였다. 바이오디젤의 생산단가는 원유가 상승과 환경보존 비용에 의해 결정된다. 바이오디젤의

[†]주저자(e-mail: yjhyun@cheju.ac.kr)

공급단가를 낮추어 이를 실용화하기 위해서는, 원료를 저렴하게 구입해야 한다. 이에 관련된 원료는 비식용 식물유, 폐식용유, 그리스, 우지 및 돈지가 있다[3]. 비식용 식물성 지방은 동물성 지방보다 저렴할 뿐 만 아니라 바이오디젤로 전환이 용이하다. 비식용 식물유에는 자트로파유, 고무 종자유, 담배 종자유, 해바라기유, 카멜리나유 등이 있다. 이들은 3 - 40% 유리지방산과 소량의 수분을 함유하고 있어, 전처리가 요구되는 원료이다.

M. Berrios 등은 5wt% H_2SO_4 촉매를 사용하여 60°C 및 1:60의 몰비에서 3.5wt% 유리지방산을 함유하는 비 정제 해바라기유를 2시간 메탄올로 전처리를 하였다[15]. T. Issariyokul 등은 50°C, 1:3의 몰비에서 2wt% H_2SO_4 촉매를 사용하여 5.6% 유리지방산을 함유하는 페프라이어 그리스를 메탄올로 5시간 전처리를 하였다[10]. 자트로파 씨앗은 건조하고, 소규모 토지에서 생육조건이 양호하여 말레이시아 인도에서는 3.6톤/ha 생산이 가능하다. 수분함유량이 0.13wt%, 유리지방산 함량이 14 - 15wt% 인 자트로파유는 다른 비식용 식물유보다 낮은 유동점(-2.0°C)으로 양호한 연료특성을 갖는다. 바이오디젤 1배럴 생산에 필요한 재배비용은 \$43.0으로 유채유나 대두유 비용의 1/3에 해당한다. 따라서 비식용 식물유 중 가장 저렴한 원료이다. 유리지방산 함량이 1.0wt%를 초과할 경우, 알칼리로 세척해도 알칼리 금속 촉매를 불활성화 시킨다. 따라서 산 촉매를 사용하여 이의 함량을 1.0wt% 미만으로 유지하여 알칼리 촉매를 사용하는 2단계 공정이 수행되어야 한다[4]. 산 촉매에 의한 유리지방산의 1단계의 에스테르화는 가역반응으로 그 속도가 아주 느려서 몰비를 높이고 성능이 양호한 촉매가 요구된다. 알코올에 잘 용해되는 산 촉매로는 황산, 염산, 인산 등이 있고, 황산은 고무종자유(1:6 몰비, 50°C) 및 담배종자유(1:18 몰비, 60°C)에 함유된 17% 유리지방산을 에스테르화시키는 촉매로 사용되었다[8,9]. 유리지방산과 메탄올에 잘 용해하는 촉매는 활성이 높은 파라 톨루엔 술폰산(para toluene sulfonic acid, p-TSA)이 알려져 있다. 유리지방산과 반응하는 알코올로는 저렴하고, 물과 공비혼합물을 형성하지 않는 메탄올이 적절하다[5]. 유리지방산의 에스테르화 기전을 보면, 메톡시드 이온이 산 촉매에서 해리된 프로톤에 의해 양성자화

된 지방산의 카르보닐기로 친핵체 공격을 하여 사면체의 중간체가 형성된다. 프로톤의 이동으로 중간체가 깨어지면서 지방산 메틸에스테르와 물분자가 생성된다[6]. 에스테르화가 평형에 접근하여 물분자에 용해된 프로톤은 그 세기가 약화되어 카르보닐기를 쉽게 공격하지 못한다. 이를 억제하려면 물분자를 증발시키거나 몰비를 높여야 한다. 전자는 메탄올의 비점이 수분 보다 낮아 부적절하다. 후자를 적용하면 해리되는 프로톤의 세기가 일정함으로써 촉매 활성이 유지된다.

본 연구는 비식용유인 자트로파유로부터 바이오디젤로 전환시키기 위해 자트로파유를 1단계 산 촉매로 에스테르화 시킨 후 2단계 알칼리 촉매로 전이에스테르화를 수행하였다. 1단계 에스테르화 최적조건에서 조업변수들이 2단계 전이에스테르화에 미치는 영향을 고찰하여, 지방산 메틸에스테르의 총괄수율과 물성을 향상시키는 최적 조업조건을 제시하는 것이 본 연구의 목적이다.

2. 실험

유지로서 자트로파유(Thailand), 알칼리 금속 촉매로서 KOH(Reagent grade, Teldia Com. Inc., U.S.A), 그리고 산 촉매로서 p-TSA(Daejeong Chem. Co. Korea)를 사용하였다. 60°C에서 유리지방산과 메탄올의 혼합효과를 높이기 위해 유리지방산의 몰수에 해당하는 프로필렌글리콜(Daejeong Chem. Co., Korea)을 첨가하였고, 몰비를 1:6, 1:8, 1:10으로, 산 촉매함량(유리지방산기준)을 5.0t%, 8.0wt%, 11wt%로 변화시키면서 에스테르화를 수행하였다. 생성물에 잔존하는 미 반응 유리지방산을 0.1N KOH로 적정하여 유리지방산의 양을 계산하였고, 유리지방산의 전화율을 추산하였다.

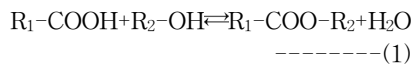
1단계 에스테르화가 종료 시, p-TSA 촉매를 중화시키는 데 소요되는 양과 전이에스테르화에 소요되는 양을 합한 TMAH(tetra methyl ammonium hydroxide: 25% solution in methanol, Acros organics Co., N. J., U.S.A) 및 혼합촉매(40wt%-KOH+60wt%-TMAH)를 각각 녹인 메탄올과 1.0vol% 유화제 GMS를 첨가하여 몰비를 1:6, 1:8 1:10으로 변화시키고, 촉매함량을 0.5wt%, 0.8wt%, 1.1wt%로 변화시키면서 전이에스테르화

를 수행하였다. 초산을 가하여 전이에스테르화를 종료시켰다. 지방산 메틸에스테르를 체적비가 1:2 인 클로로포름과 노말 헥산 혼합물로 추출하면, 글리세린이 하부로 상 분리된다. 이를 채취하여 8 - 9시간 정도 건조시키면, 메탄올이 제거되고, 글리세린만 얻어진다. 글리세린의 정확한 청량을 위해 추출을 2회 반복하였다. 자트로파유의 전화율은 이론적 글리세린 양에 대한 추출과정에서 생성된 글리세린의 양의 비로 추산하였다. 유리지방산과 자트로파유의 전화율을 고려하여 총괄 전화율을 추산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유리지방산과 메탄올 몰비가 에스테르화 전화율에 미치는 영향

에스테르화 반응은 식 (1)과 같이 1:1 양론 몰비의 가역반응으로 유리지방산에 대한 메탄올의 몰비를 높이면, 지방산 메틸에스테르와 수분의 양도 증가한다. 이때 수분은 산 촉매로부터 해리되는 프로톤의 활성을 저하시켜 궁극적으로 전화율이 떨어진다. 따라서 최적 몰비가 요구된다.



유리지방산의 전화율을 결정하는 유리지방산의 산가(acid value)는 응답표면 회귀법을 사용하여 실험범위 내에서 식(2)로 된다[7].

$$\begin{aligned} A.V &= \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i x_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} x_i^2 \\ &+ \sum_{i < j=1}^3 \beta_{ij} x_i x_j \\ &= 265.688 - 9.993M - 307.965C + 0.060T + 3.637MC + 0.011MT - 0.146CT + 0.244M^2 + 96.39C^2 + 3.943 \exp(-0.004T) \end{aligned} \quad \text{-----}(2)$$

여기서,

A.V는 산가, x_i 와 x_j 는 독립 조업변수, β_0 는 절편, β_i 는 선형계수, β_{ii} 는 2차계수, β_{ij} 는 간접계수, M은 몰비($n_{MeOH}/n_{jatropha\ oil}$), C는 산 촉매의 농도(wt%), T는 조업시간(min)이다. 산가를 이용하여 전화율(Y)은 식 (3)으로 표시된다.

$$\begin{aligned} Y &= 1 - [265.688 - 9.993M - 307.965C + 0.060T \\ &+ 3.637MC + 0.011MT - 0.146CT + 0.244M^2 \\ &+ 96.39C^2 + 3.943 \exp(-0.004T)] / C_{KOH,0} \end{aligned} \quad \text{-----}(3)$$

여기서,

Y는 전화율, $C_{KOH,0}$ (mg KOH/g jatropha oil)는 초기 산가이다. 0.1N KOH로 자트로파유 5ml를 적정하여 이의 소비 ml수로부터 유리지방산 함량이 14.3wt%로 측정되었다. 식 (3)으로부터 몰비(M)는 전화율에 영향을 미치는 독립 조업변수이다. 이를 결정한 사례로서 A. K. Tiwari 등은 0.51wt% H_2SO_4 촉매를 사용하여 80분에서 자트로파유의 유리지방산의 전화율 94.7%를 얻을 때 몰비를 1:7로 제시하였다[7]. S. Chongkhong 등은 90℃와 에서 93% 유리지방산을 함유하는 팜 지방산 증류물을 1.83wt% H_2SO_4 촉매를 사용하여 메탄올로 4시간 동안 에스테르화 시켜 94%의 전화율을 얻을 때 몰비를 1:8로 제시하였다[11].

Fig. 1은 60℃에서 8.0wt% p-TSA 촉매를 사용하여 유리지방산과 메탄올의 몰비에 대한 유리지방산의 전화율을 반응시간으로 도시한 것이다.

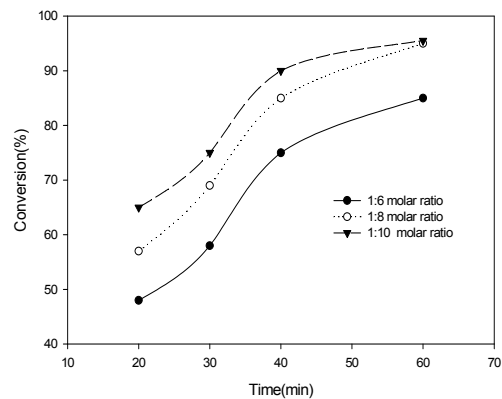


Fig. 1. Effects of molar ratios of free fatty acid to methanol on conversion (p-TSA 8wt% and 60℃ of temperature).

유리지방산에 대한 메탄올의 몰비가 1:6에서 1:10으로 증가하면, p-TSA 촉매로부터 방출되는 프로톤이 활성화 되어 지방산에서 카르보닐

기의 양성자화를 촉진시킨다. 메탄올에서 생성된 메톡시드 이온이 양성자화된 카르보닐기로 친핵체 공격이 용이하여 유리지방산의 전화율이 증가하였다. 반응초기에는 정반응이 우세하여 시간에 대한 전화율 기울기가 증가하였으나 시간이 증가하면서 역반응이 생겨 그 기울기는 감소하였다. 반응시간이 60분일 때 8.0wt% p-TSA 촉매사용 시 1:8몰비에서 유리지방산의 전화율은 94.7%로 1:10몰비에서 전화율(96%)에 근접하였다. 이는 식 (3)의 전화율을 몰비로 미분하여 추산한 최대치와 거의 일치하였다. 따라서 최적 몰비는 1:8로 나타났다.

3.2. p-TSA 촉매함량이 에스테르화 전화율에 미치는 영향

산 촉매의 종류와 그 함량은 지방산 전이에스테르화를 지배하는 주요 인자이다. 에스테르화 산 촉매로는 황산, 질산, 인산, p-TSA 등이 있다. 황산촉매는 흡수성이 양호하나, 고온 및 장시간의 반응시간이 필요하다. p-TSA 촉매는 고가이나 지방산과 메탄올에 높은 용해성을 나타내며, 반응시간이 짧다. 또한 고 비점을 보이고, 조업범위도 넓어 에스테르화에 적절한 촉매이다.

R. Aafaqi 등은 0.98wt% p-TSA 촉매를 사용하여 몰비 1:5 및 167°C에서 팔미틱산을 4시간 동안 이소프로판올로 에스테르화시켜 96%의 전화율을 얻었다[5].

본 연구에서는 60°C와 몰비 1:8에서 p-TSA 촉매 함량에 따라 자트로파유의 에스테르화를 수행하였다. p-TSA 함량변화에 따른 유리지방산의 전화율을 Fig. 2에 도시하였다. 식(2) 및 (3)에서 산가와 전화율에 지배적으로 영향을 미치는 독립조업변수는 큰 음의 계수를 갖는 산 촉매의 농도(C)이다. 또한 몰비가 1:8이고 반응시간이 60분에서 산 촉매의 농도(C)가 5.0wt%, 8.0wt%, 11wt%로 증가해도 산 촉매기능을 억제하는 간섭효과(MC)는 무시할 정도이고 오직 프로톤의 세기가 커짐으로써, 지방산에서 프로톤과 전자이동이 용이하여, 전화율이 각각 80.2%, 94.7%, 95.3%로 증가하였다. 8.0wt% p-TSA일 때 전화율은 11wt% p-TSA의 총괄 전화율(95.3%)에 근접하였다.

따라서 최적 촉매함량은 8.0wt%로 판단되었다.

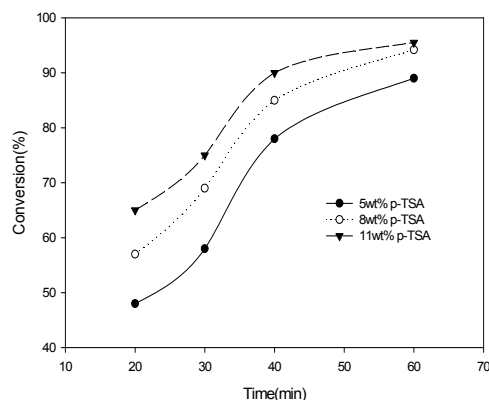


Fig. 2. Effects of weight percentage of p-TSA on conversions of palmitic acid(1:8 molar ratio of free fatty acid to methanol and 60°C of temperature).

3.3. 자트로파유와 메탄올 몰비가 전이 에스테르화의 총괄 전화율에 미치는 영향

지방산 글리세린과 알코올의 전이에스테르화는 가역반응으로 자트로파유와 메탄올의 양론 몰비는 1:3이다. 전화율을 높이려면, 몰비를 높이고 불포화 지방산의 함량이 높은 원료를 사용해야 한다. 유리지방산을 함유하는 유지의 불포화 지방산 함량에 따라 유지와 메탄올의 최적 몰비가 결정된다.

A. k. Tiwari 등은 자트로파유를 0.75wt% KOH 촉매로 60°C에서 40분간 메탄올로 전이에스테르화 시켜 99%의 전화율을 얻을 때 몰비는 1:8이었다[7]. S. Chongkhong 등은 불포화 지방산 함량이 높은 팜 지방산 증류물을 0.39wt% NaOH촉매로 75°C에서 15분간 메탄올로 전이에스테르화 시켜 98%의 전화율을 얻을 때 몰비는 1:9 이다[11]. S. Zheng 등은 불포화 지방산 함량이 낮은 폐식용유를 80°C와 1.0wt% KOH 촉매를 사용하여 4시간 동안 메탄올로 전이에스테르화 시켜 99%의 전화율을 얻을 때 몰비는 1:245 이다[12].

본 연구에서는 1단계의 에스테르화가 종료된 후 0.8wt%-TMAH 촉매를 사용하여, 자트로파유와 메탄올의 몰비를 변화시키면서 60°C에서 전이에스테르화를 수행하였다. 몰비가 총괄 전화율에 미치는 영향을 Fig.3에 도시하였다.

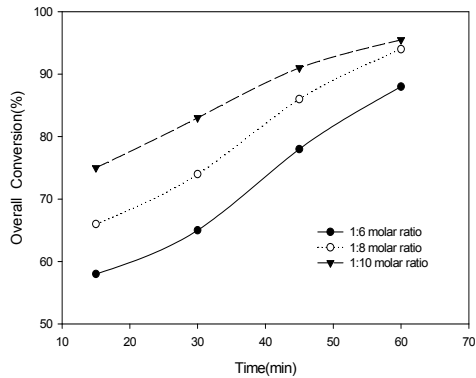


Fig. 3. Effects of molar ratios of Jatropa Oil to methanol on the overall conversion of (1:8 of molar ratio of Jatropa oil to methanol, 0.8wt%-TMAH, 60°C of temperature).

반응초기에는 비가역반응이라서 몰비의 영향이 컸으나, 반응시간이 증가하여 평형에 이르면서 그 영향이 감소하였다.

0.8wt%-TMAH 촉매를 사용하여 반응시간 60분에서 1:8 몰비의 총괄 전화율은 1:10 몰비의 전화율인 96%에 근접한 95.6%를 나타내었다. 따라서 2단계 전이에스테르화의 최적 몰비는 1:8로 나타났다.

3.4. TMAH 및 혼합촉매의 함량이 전이에스테르화 총괄 전화율에 미치는 영향

식물유의 전이에스테르화에 사용되는 범용 촉매는 알칼리 금속 촉매로 알려져 있다. 이 촉매들은 가격도 저렴하고, 전화율도 높다.

그러나 특히 동절기에 이들은 바이오디젤에 일부 용해되어 금속비누가 만들어진다. 이것이 바이오디젤과 글리세린의 분리를 어렵게 하여, 이를 해결하기 위해 중화·세척공정이 있다[13]. 한편 바이오디젤의 중화·세척 시 다량의 폐수가 방출된다. 두 문제점을 해결하기 위해 알칼리 금속 촉매를 대용할 수 있는 촉매개발 연구가 시작되었다. 대용 촉매로는 지방산 글리세린과 알코올에 모두 높은 용해성을 갖는 비금속 액체촉매로서, DMEA(di methyl ethanol amine), TEMED(tetra methyl-diamino ethane), TMAH(tetra methyl ammonium hydroxide:25% solution in methanol) 등이 있으나 모두가 고가란 결점이 있다[14].

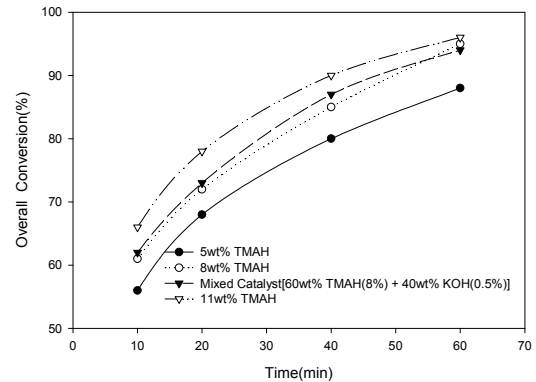


Fig. 4. Effects of catalysts and their weight percentage on overall conversions (1:8 of molar ratio and 60°C of temperature).

따라서 pH가 12-13이고, 비점이 65°C라서 회수가 용이한 TMAH를 촉매를 선정하였고, 이의 비용을 최소화하기 위해 0.5wt%-KOH를 8wt%-TMAH에 섞은 혼합촉매를 사용하여 전화율을 비교하였다.

T. Cerce 등은 65°C 및 1:9 몰비에서 3wt%-TMAH촉매로 유체유를 전이에스테르화시켜 60분에서 80% 전화율을 얻었다[14]. 본 연구에서는 1:8 몰비의 1단계 에스테르화가 종료된 후, 몰비 1:8 및 반응온도 60°C에서 TMAH촉매와 혼합촉매 촉매함량에 따라 자트로파유를 2단계 전이에스테르화시켜 얻은 총괄 전화율을 Fig.4에 도시하였다.

반응시간 60분에서 8.0wt%-TMAH 촉매 사용 시 총괄 전화율은 11wt%-TMAH 촉매 사용 시의 총괄 전화율(96%)에 근접한 95.3%를 보였다. TMAH 촉매함량이 증가할수록 지방산 글리세린과 메탄올의 혼화성이 높아 반응초기의 물질전달 저항을 최소화시킬 뿐 만 아니라 글리세린이 TMAH에 녹아 비가역 반응이 진행되었기에 총괄 전화율이 증가하였다[14]. 혼합촉매 [60 wt% - TMAH (8%) + 40 wt% - KOH (0.5%)] 사용 시 반응초기에는 KOH 촉매의 성능이 두드러져 총괄 전화율이 8.0wt% TMAH 촉매보다 다소 높았으나 반응시간 60분에 이르면서 KOH 촉매의 불활성화로 전화율이 94.1%를 보였다.

따라서 본 연구에서는 혼합촉매의 전화율이

8wt%-TMAH 촉매의 전화율에 근접하였고, TMAH 촉매비용을 고려하면, 60wt%-TMAH와 40wt%-KOH로 이루어진 혼합촉매가 최적 촉매라고 판단되었다.

3.5. KOH, TMAH 및 혼합촉매가 바이오디젤의 동점도에 미치는 영향

전이에스테르화 종료 시 잔존 촉매의 종류와 양이 바이오디젤의 동점도에 미치는 영향을 고찰하기 위해, 바이오디젤과 글리세린을 0.1N 슬파믹산(sulfamic acid: $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$)으로 적정하였다. 20°C에서 0.5wt% - KOH는 바이오디젤에 35%, 글리세린에 65%로 분배되고, 8wt% - TMAH는 바이오디젤에 49% 글리세린에 51% 분배되었다. 그리고 온도를 40°C에서부터 10°C까지 감소시키면서 각각의 촉매로 제조된 바이오디젤을 24시간 방치한 후, 측정한 이들의 동점도(LV DV-11+PRO : Brookfield, Co. U.S.A)를 경유의 동점도와 비교하여 Fig. 5에 도시하였다.

경유의 동점도는 전 온도범위에서 ASTM D-6751(1 - 6mm²/s, 기준온도 40°C)을 충족시켰으나, TMAH 및 혼합촉매로 제조된 바이오디젤의 동점도는 40°C에서만 위 기준을 만족시켰다. 이는 경유보다 바이오디젤에 OH기의 포화지방산 에스테르가 많이 함유되었기 때문이다.

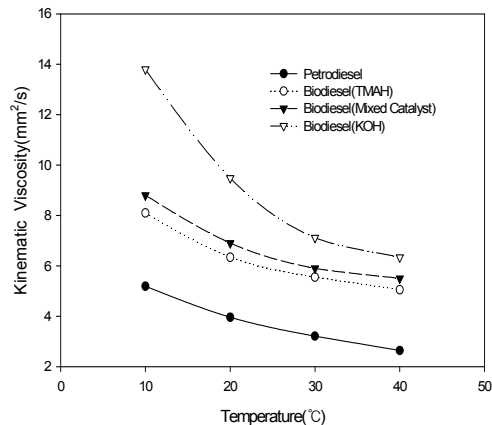


Fig. 5. Effects of catalysts on the viscosity of Biodiesel and petrodiesel(1:8 molar ratio, 5wt% p-TSA, 8wt%-TMAH, 0.5wt%-KOH, mixed catalyst and 60°C of temperature).

20°C에서 0.5wt%-KOH 촉매는 글리세린 보다 바이오디젤에 적게 분배되어 있음에도 불구하고 이의 동점도는 9.3mm²/s를 보였고, 8.0wt%-TMAH 촉매는 0.50wt%-KOH 촉매보다 바이오디젤에 많이 분배되어 이의 동점도는 7.2mm²/s를 보였다. 혼합촉매에 의한 바이오디젤의 동점도는 KOH촉매 사용 시 보다 감소하였기에, 10 - 40°C에 걸쳐 혼합촉매로 바이오디젤의 동점도를 조절할 수 있었다.

4. 결 론

유리지방산을 함유하는 자트로파유를 1단계에서 에스테르화, 2단계에서 전이에스테르화를 60°C에서 수행하였고, 그 결과는 다음과 같다.

1. 에스테르화의 전화율은 몰비, 촉매함량, 반응시간의 조합변수를 연결하는 응답 표면 식(3)에 의해 잘 추산되었다. p-TSA 촉매를 사용한 1단계의 에스테르화 시 유리지방산과 메탄올의 몰비는 1:8과 촉매함량이 8.0wt% p-TSA 일때 60분에서 유리지방산의 전화율이 94.7%를 나타내었다.
2. 1단계 최적조건에서 유화제와 8.0wt%-TMAH 촉매를 사용한 2단계의 전이에스테르화시 자트로파유와 메탄올의 최적 몰비는 1:8로 나타났고, 8.0wt%-TMAH 촉매와 혼합촉매(60wt%-TMAH+40wt%-KOH) 사용 시 총괄 전화율은 각각 반응시간 60분에서 96%, 95.6%를 나타내었다.
3. 5wt%-KOH 촉매와는 달리 혼합촉매를 사용하여 제조한 바이오디젤의 동점도는 30°C 이상에서 ASTM D-6751기준(1-6mm²/s)을 거의 만족시켜서 혼합촉매가 바이오디젤의 동점도를 조절하는 적절한 촉매로 판단되었다.

감사의 글

본 연구는 제주도 청정 에너지과의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사를 표합니다.

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 Immosikization of Oils, *J. Bioscience & Biotechnology*, **92**, 405 (2001).
3. M. Canaki, The Potential of Restaurant Waste Lipids as Biodiesel Feedstocks, *Bioresource Technology*, **103**, 1 (2005).
4. E. Lotero, Y. Liu, D. A. Bruce, and J. G. Goodwin, Jr., Synthesis of Biodiesel Via Acid Catalysis, *Ind. Eng. Res.*, **44**, 5353 (2005).
5. R. Aafaqi, A. Mohamed, and S. Bhatia, Kinetics of Esterification of Palmitic Acid with Isopropanol Using p- Toluene Sulfonic Acid and Zinc Ethanoate Supported Over Silica Gel As Catalysts, *J. Chem. Technol. & Biotechnol.*, **79**, 1127(2004).
6. Y. Liu, E. Lotero and J. G. Goodwin, Effects of Water on Sulfonic Acid Catalyzed Esterification, *J. of Molecular Catalysis*, **245**, 132 (2005).
7. A. K. Tiwari and H. Rasheman, Biodiesel Production Jatropa Oil with High Free Fatty Acids : An Optimized Process, *Biomass & Bioenergy*, **31**, 569 (2007).
8. A. S. Ramadhas and C. Muraleedharan, Biodiesel production from high FFA ruber seed oil, *Fuel*, **84**, 335 (2005).
9. V. B. Veljkovic, S. H. Lakiecevic and O. S. Todorovi, Biodiesel Production from Tobacco Seed Oil with A High Content of Free Fatty Acids, *Fuel*, **85**, 2671 (2006).
10. T. Issariyakul, A. K. Dalai and N. N. Bakshi, Production of Biodiesel from Waste Fryer Grease Using Methanol /Ethanol System, *Fuel Processing Technology*, **88**, 513 (2007).
11. S. Chongkhong, C. Tongurai and C. Buyakan, Biodiesel Production by Estsrification of Palm Fatty Acid Distillate, *Biomass and Bioenergy*, **31**, 563 (2007).
12. S. Zheng, M. Kates and M. A. Dube, Acid-Catalyzed Production of Biodiesel from Waste Frying Oil, *Biomass and Bioenergy*, **30**, 267 (2006).
13. K. B. Cigizoglu, T. Ozaktas, and F. K. Manglu, Used Sunflower Oil as Alternative Fuel for Diesel Engines, *Energy Source*, **19**, 559 (1997).
14. T. Cerce, S. Peter, and E. Weidner, Biodiesel Transesterification of Biological Oils with Liquid Catalysts : Thermodynamic Properties of Oil-Methanol Amine Mixture, *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**, 9535 (2005).
15. M. Berrios, J. Siles, and A. Martin, A Kinetic Study of Esterification of Free Fatty Acids(FFA) in Sunflower Oil, *Fuel*, **86**, 2383 (2007).
16. G. Knobe and K. Steidley, Kinematic Viscosity of Biodiesel Components (Fatty Acid Alkyl Esters) and Related Compounds at Low Temperature, *Fuel*, **87**, 256 (2007).