

Zinc Aluminate 촉매를 이용한 고압연속식 고정층 반응기에서의 바이오디젤 제조

Khanh Bao Vu · Thuy Duong Nguyen Phan · 김선욱 · 신은우[†]

울산대학교 생명화학공학과
680-749 울산시 남구 무거 2동 산29
(2007년 8월 29일 접수, 2007년 9월 27일 채택)

Biodiesel Production with Zinc Aluminate Catalysts in a High-Pressure-Fixed-Bed-Reactor

Khanh Bao Vu, Thuy Duong Nguyen Phan, Sunwook Kim and Eun Woo Shin[†]

School of Chemical Engineering and Bioengineering, University of Ulsan, San 29, Mugeo 2-dong, Nam-gu, Ulsan 680-749, Korea
(Received 29 August 2007; accepted 27 September 2007)

요 약

본 연구는 zinc aluminate 촉매를 사용한 고압연속식 고정층 반응시스템에서의 대두유와 메탄올의 transesterification에 관한 것이다. 바이오디젤 제조를 위한 고압 연속식 고정층 촉매 반응에서 반응 조건이 메틸에스터 생성에 미치는 영향이 주로 조사되었다. 촉매가 없는 경우, 거의 모든 반응 조건에서 메틸에스터의 수율이 4.5% 이하로 매우 낮았지만, 300 °C, 1,200 psi 조건에서는 19%의 메틸에스터 수율을 보여 주었다. 이는 반응 조건이 메탄올의 초임계점에 근접하였기 때문으로 보인다. 촉매 반응에서는 무촉매 반응과 비교하여 비교적 낮은 온도와 압력에서도 높은 메틸에스터 수율을 보여주었다. 또한 수율에 미치는 반응 조건의 영향을 살펴본 결과, 반응온도, 압력, 반응물에서 메탄올 몰비가 높을수록 높은 메틸에스터 수율을 보여주었다. 반응 변수 중에서도 반응온도가 메틸에스터 수율에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 확인되었다.

Abstract – In this study, the effect of reaction conditions on the transesterification of soybean oil and methanol was investigated in a high-pressure-fixed-bed-reactor-system with zinc aluminate catalysts. Without catalysts, high-pressure-reaction at 300 °C and 1,200 psi brought 19% yields of methyl esters, which was caused by the approach of reaction condition to supercritical point of methanol. However, except the specific reaction condition, the yields in the reaction with no catalyst were very low below 4.5%. The zinc aluminate was prepared as catalyst by coprecipitation and characterized with N₂ gas adsorption/desorption and X-ray diffraction. With catalyst, the effect of the reaction parameters such as temperature, pressure, and molar ratio of reactants on biodiesel production was demonstrated. The higher temperature, pressure, and methanol molar ratio to soybean oil, the more yields of methyl esters. It was proved that among the reaction parameters, the reaction temperature be the most influential variable on methyl ester yields.

Key words: Biodiesel Production, Zinc Aluminate, Reaction Conditions, High-Pressure-Fixed-Bed-Reactor

1. 서 론

석유화학제품 및 화석연료들이 지금까지 유기탄소의 주요 공급원으로 이용되어 왔으나, 석유관련 화학제품들의 제조 및 사용 시 야기되는 환경문제들로 인하여 이들의 사용이 점진적으로 제한되고 있다. 뿐만 아니라 원유 매장량의 한계로 인하여 새로운 에너지원으로서 바이오매스에 대한 연구와 실용화가 활발히 진행되고 있다. 현재 바이오매스(biomass)가 유기탄소의 지속가능한 유일한 대체 공급원으로 언급되고 있으며, 바이오디젤(biodiesel) 혹은 바이오에탄올(bioethanol)과 같은 바이오연료(biofuel)가 액화연료의 지속가능한 공급원으로 여겨지고 있다[1]. 이들 바이오연료는 식물성기름 및

동물성 기름의 재사용이 가능한 연료일 뿐만 아니라 화석연료와 비교하여 CO₂를 비롯한 온실효과를 유발하는 다양한 공해물질의 배출량이 매우 적어 환경친화적인 연료라고 할 수 있다[2]. 바이오디젤은 화석연료에 비해 환경친화적이기 때문에 유럽연합(EU)에서는 2010년까지 생물학적 공급원으로부터 유도되는 연료의 사용량을 전체 연료 사용량의 5.75%까지 확대하려고 하고 있다[1].

생물학적 연료의 사용 확대는 식물성 기름의 화학적 변환에 의해 얻어지는 바이오디젤의 생산 및 사용량 증가를 통해 달성될 수 있다. 바이오디젤은 식물성기름, 동물성 지방 혹은 식자재 산업의 재생원활유에서 유도된 지방산 에스터 탄화수소로 구성되어 있으며, 기존의 화석연료로부터 생산된 디젤 연료의 대용품으로 활용되고 있다[3, 4]. 현재는 바이오연료에 관한 연구가 바이오디젤에 집중되어 있으며, 보다 효율적인 바이오디젤의 생산방법이 연구의 본질적

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ewshin@mail.ulsan.ac.kr

인 부분이라고 할 수 있다. 바이오디젤 생산의 핵심적인 반응은 triglycerides가 메탄올과 반응하여 fatty acid methyl ester와 glycerol을 만드는 transesterification이다. 반응에 사용되는 triglycerides의 공급원은 다양하나, 주된 공급원은 식물성기름이라 할 수 있다. 이들 식물성기름은 대부분 농작물에서 나오고 있으며, 대표적인 농작물로 콩, 해바라기, 유채꽃, 팥지씨, 아자나무 등을 들 수 있다[5].

바이오디젤을 제조하는 공정은 여러 형태가 개발되어 있는데, 일반적으로 많이 사용되는 공정 중 하나는 sodium hydroxide 혹은 sodium methoxylate 등의 용해되는 촉매를 사용하는 균일촉매반응 (homogeneous catalysis) 공정이다[6, 7]. 그러나 이 공정은 공정 반응이 끝난 후 촉매가 glycerin 상에 남아 있고, 염들을 중화시켜주어야 하며, 그리고 알코올과 물이 증류에 의해 제거되어야 하는 등 공정상에 추가 공정이 많아 불편하다고 할 수 있다. 그러나 최근에는 촉매반응을 이용한 효율적인 공정이 개발되어 특허와 연구 논문에서 보고되고 있다[1, 3, 4, 8-10]. 바이오디젤의 생산과 관련하여 제올라이트, zirconia 등의 여러 고체 촉매들이 사용되고 있으며, 이들 중 대표적인 촉매가 zinc 계열의 촉매이다[3, 4, 8-12]. Zinc 계열 촉매도 다양하게 있으며, 이 중 zinc aluminate가 고압연속식 고정층 반응기 촉매로서 알려져 있다[8, 9].

본 연구에서는 zinc aluminate 계의 촉매를 직접 제조하고, 바이오 디젤 제조를 위한 고압 연속식 촉매 반응실험을 다양한 반응 조건 하에서 수행함으로써 촉매 반응에 미치는 다양한 반응 변수의 영향을 고찰하였다.

2. 실험방법 및 분석

2-1. 실험재료

본 연구에 사용된 zinc aluminate 촉매는 문헌에 따라 실험실에서 공침법으로 직접 제조되어졌다[13]. 공침법에서는 Zn과 Al의 전구체로 산업용 Zn(NO₃)₂·6H₂O와 Al(NO₃)₃·9H₂O가 각각 사용되었으며, 각 솔트의 혼합물이 pH 2의 아세트산 용액에 첨가되었으며, 용액은 균일한 상이 될 때까지 교반되었다. 이 용액은 28%(w/w) 암모니아 수용액에 의해 pH 7로 조절되었으며, 이에 따라 고체 침전물이 생성되었다. 생성된 침전물은 110 °C의 건조용 오븐에서 20시간 건조되었고, 800 °C에서 8시간 소성되었다. 공침법에 의해 촉매파우더를 제조하는 과정을 Fig. 1에 도시하였다. 얻어진 고체 파우더는 촉매 반응 실험을 위해 유압식 압력기를 사용하여 촉매 펠렛으로 변형되었다. 고체 파우더를 펠렛으로 성형하기 위해서 점결체(PVA)를 함유한 수용액에 혼합 후에 반죽하였다. 이때, 촉매 파우더와 수용액의 혼합비는 무게비로 8:2이었으며, 수용액에 녹아 있는 점결체의 농도는 10 wt%였다. 성형된 펠렛은 상온에서 건조되었으며, 이 후 90 °C에서 하루동안 건조되었다.

2-2. 반응실험

반응실험은 실험실에 꾸며진 고압용 fixed-bed reactor에서 수행되었다. 반응기로는 25 cm의 길이와 1.0 cm의 내부 반경을 가지는 고압용 packed column을 사용하였으며, 반응기 외부에 히팅밴드를 감고 이를 온도 조절 장치에 연결함으로써 반응기 온도를 조절하였다. 각 반응 실험에서 11.2 cm³(16.15 g)의 촉매가 사용되었다. 반응 장치의 개략도를 Fig. 2에 도시하였다. 반응 실험에서 반응기는 반응 전에 정해진 온도까지 먼저 가열되었으며, 그런 다음 계산된 대

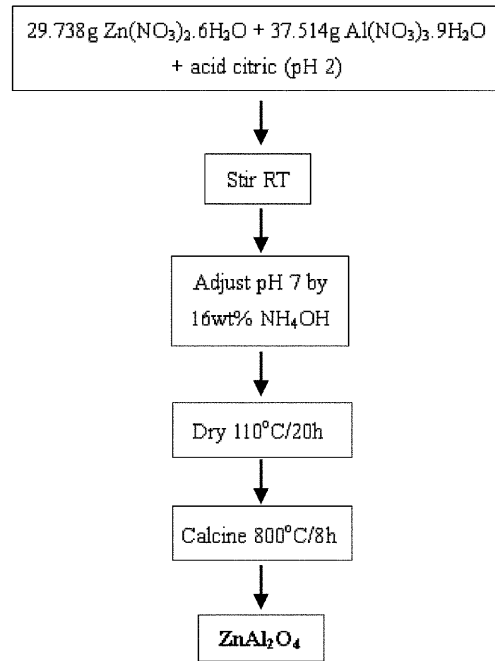


Fig. 1. ZnAl₂O₄ Preparation procedure by coprecipitation.

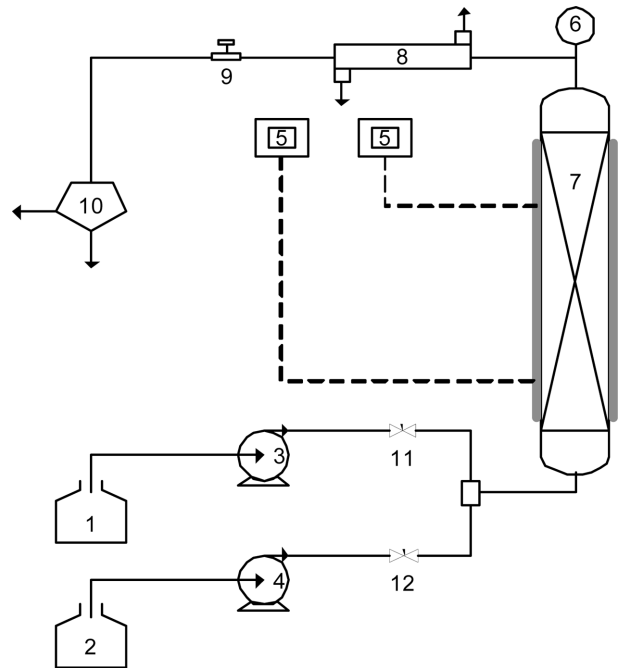


Fig. 2. A schematic diagram for the reaction unit.

- 1. Oil reservoir
- 2. Methanol reservoir
- 3. Oil pump
- 4. Methanol pump
- 5. Temperature controller
- 6. Pressure gauge
- 7. Fixed bed reactor
- 8. Cooler
- 9. Back pressure regulator
- 10. Separator
- 11, 12. valves

두유(soybean oil)와 메탄올 그리고 cosolvent인 tetrahydrofuran이 동시에 펌프에 의해서 반응기로 공급되었다. 반응기 온도와 반응기 내의 압력은 각각 전기 thermostat과 압력 레귤레이터로 조절되었다. 반응 후 생성물은 응축기를 거치면서 상온으로 쿨링되었으며, 바이오 열로 정해진 시간에 생성물들을 순차적으로 포집하였다. 반응물로

사용된 대두유와 메탄올 그리고 tetrahydrofuran은 산업용 등급이었으며, 생성물 분석용 시약으로 사용된 n-hexane, methyl palmitate, methyl oleate, methyl linoleate, methyl stearate는 Fluka에서 구입하였다.

메틸에스터의 농도분석은 BD-1 모세관(30 m×0.25 mm)과 FID가 장착된 GC(Acme 6000 M, 영린기기, 안양)에 의해 수행되어졌다. 시료 1 µl가 수동적으로 GC 주입구에 주입되었으며, 모세관이 장착된 oven은 230 °C 등온으로 유지되었다. 총 분석 시간은 약 15분 정도 걸렸으며, 헬륨이 운반기체로 2.0 ml/min의 속도로 흘렀다. 분리 비율은 10:1이고 주입구와 검출기의 온도는 각각 300 °C와 320 °C로 유지되었다.

각 실험 결과 얻은 메틸에스터의 수율은 아래 주어진 수식에 의해 계산되었다.

$$\text{yield} = \frac{m_{\text{actual}}}{m_{\text{theoretical}}} \times 100\% \approx \frac{C_{\text{esters}} \times n \times V_{\text{esters}}}{m_{\text{oil}}} \times 100\% \\ \approx \frac{C_{\text{esters}} \times n \times V_{\text{oil}}}{m_{\text{oil}}} \times 100\% \approx \frac{C_{\text{esters}} \times n}{\rho_{\text{oil}}} \times 100\%$$

여기서 m_{actual} [g]과 $m_{\text{theoretical}}$ [g]은 메틸 에스터의 질량이며, m_{oil} [g]은 반응에 사용된 식물성 기름의 질량이다. C_{ester} [g/ml]는 GC에 의해 측정된 메틸에스터의 농도이며, n 은 메틸에스터 용액의 회석회수를 의미하며, V_{ester} [ml]와 V_{oil} [ml]은 각각 크루드 에스터 층과 오일 층의 부피를 의미한다. 마지막으로 ρ [g/ml]는 식물성 기름의 밀도를 나타낸다. 실험에서 네 종류의 메틸 에스터가 관찰되고 이들은 각각 palmitic, stearic, oleic, 그리고 lenoleic acids methyl ester 들이다.

2-3. 특성분석실험

제조된 촉매의 표면적과 세공구조에 대한 정보를 얻고자 질소 흡탈착 실험을 수행하였다. 질소 흡·탈착등온선은 액체질소 온도 77 K로 분석되었고 분석 전에 모든 시료들은 200 °C 온도를 유지하면서 6시간 degassing하였다. 실험에 사용된 기기는 Micromeritics사의 ASAP 2020 모델이며, Brunauer-Emmett-Teller(BET)와 Barrett-Joyner-Halenda(BJH) 방법으로 각 흡착제의 BET 표면적 및 세공의 크기 분포 및 평균 세공크기 값을 얻을 수 있었다.

제조된 촉매의 구조의 규칙성을 확인하고자 X-선 회절 분석을 수행하였다. X-선 회절분석은 울산대학교 공동기기센터에 있는 Rigaku D/Max 2400 모델의 X-선 회절 분석기로 X-ray source는 0.154 nm의 Cu K α 복사선이었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매 특성분석

Fig. 3은 제조된 촉매의 질소 흡탈착 등온선을 도시한 결과이다. 촉매의 질소 흡탈착등온선을 볼 때, V형의 흡착등온선 형태를 보이고 있다. 히스테리시스가 관찰되는 것으로 보아 촉매 내의 세공이 어느 정도 발달되어 있음을 확인할 수 있다. 질소 흡탈착 얻어지는 물리적인 값은 Table 1에 도시되어 있다. 제조된 촉매의 비표면적은 BET식에 적용한 결과, 12.62 m²/g으로 비교적 낮은 표면적을 지니는 것으로 나타났다. 촉매의 낮은 비표면적 결과에서 짐작할 수 있듯이, 제조된 촉매는 큰 세공 크기를 가지고 있었다. 제조된 촉매는

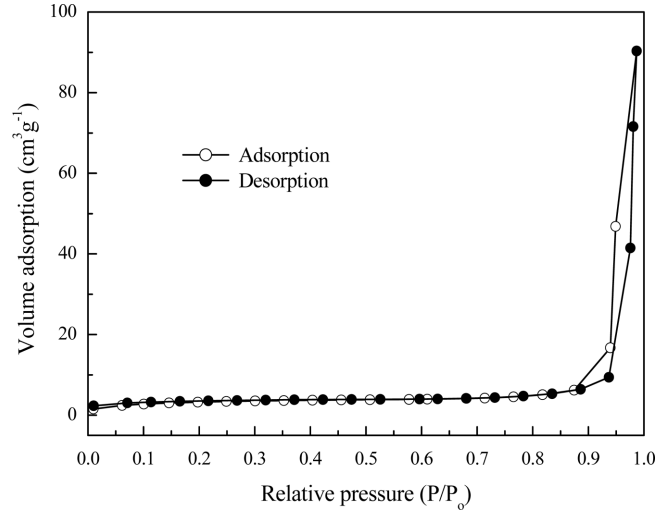


Fig. 3. N₂ gas adsorption/desorption isotherms for the prepared zinc aluminate.

Table 1. Physical properties of the prepared zinc aluminate

Catalyst	BET surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Average pore size (nm)
Zinc aluminate	12.62	0.1397	36.06

단일 모드의 촉매 세공 분포를 가지고 있으며, 평균 세공크기는 거의 36 nm에 가까워 매우 큰 값을 확인할 수 있다. 이처럼 공침법에 의해 제조된 zinc aluminate는 상대적으로 낮은 표면적과 큰 세공크기를 가지고 있다. 수열 합성 혹은 졸겔법으로 제조된 zinc aluminate 촉매의 경우, 300 m²/g 정도의 표면적을 가질 수 있다[13, 14]. 하지만 zinc aluminate를 수열합성에 의해 제조할 경우, 상당한 제조 시간이 소요되므로 실제 산업현장에 적합하지 않아 본 연구에서는 비교적 적용이 간편한 공침법으로 촉매를 제조하였다.

Fig. 4는 제조된 촉매의 XRD 패턴을 도시한 것이다. 제조된 촉매의 XRD 패턴은 문헌에 보고된 것과 거의 일치한다[13, 14]. Zinc oxide와 spinel ZnAl₂O₄의 전형적인 패턴과 동일하다. 하지만 제조된 촉매의 경우, zinc oxide와 zinc aluminate의 XRD 특성 피크 외에 추가적인 피크들이 보이며, 이는 불완전한 세척으로 인한 촉매의 불순물로 보인다.

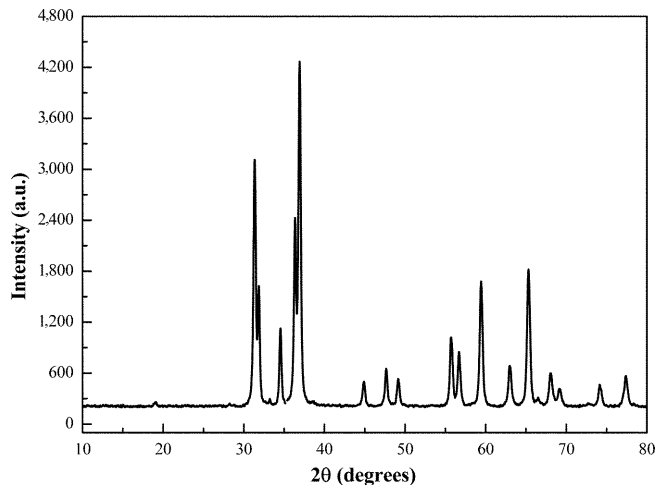


Fig. 4. XRD pattern of the prepared zinc aluminate.

Table 2. Methyl ester yields under diverse reaction condition without catalyst

Temperature, °C	200	240	300	300
Pressure, psi	940	940	940	1,200
Methyl ester yield	0.29%	0.75%	4.50%	19.08%

3-2. 반응실험

촉매반응 실험에 앞서 촉매 없이 반응물만으로 다양한 반응 조건에서 반응실험을 수행하였다. 실험조건은 반응물인 메탄올과 대두유의 비가 10/1, 그리고 유속이 0.8 ml/min이었다. 이 실험에서 촉매 없이 반응을 수행한 결과가 Table 2에 도시되었다. 반응 온도가 240 °C 이하일 경우에는, 촉매가 없는 경우에 거의 반응이 일어나지 않았다. 하지만 반응 온도가 300 °C에 도달하면, 촉매가 없어도 약 4.5%의 수율을 보였다. 같은 온도에서 압력을 1,200 psi로 증가하였을 때, 수율이 거의 19%로 증가하였다. 무촉매인 경우에도 높은 압력 및 온도 등의 특정 조건에서 바이오디젤이 생성될 수 있으며, 이렇게 수율이 갑자기 증가한 이유는 반응조건이 메탄올의 초임계점에 다다랐기 때문으로 보인다.

촉매 반응에 미치는 반응 온도의 영향을 파악하고자 촉매가 있는 반응기에서 압력을 고정하고 다양한 온도에서 바이오디젤 반응을 수행하였다. 반응 압력은 730 psi로, 반응물인 메탄올과 대두유의 비는 6/1로, 그리고 유속은 0.8 ml/min으로 고정하고, 반응 온도만을 150 °C~300 °C 사이에서 변화시키면서 반응을 진행시켰다. 그 결과가 Fig. 5에 도시되었다. Fig. 5에 뚜렷이 나타나 있듯이 반응 수율의 온도 의존성은 명확하다. 온도가 증가할수록 반응수율의 증가도 급격히 일어난다. 200 °C 이하에서는 5% 미만의 낮은 수율을 보이다가 300 °C에서는 50% 정도의 전체 수율을 보이고 있다. 따라서 촉매 반응에서도 반응 온도는 중요한 공정변수이며, 역시 온도가 높을수록 수율도 높음을 알 수 있다. 각 생성물 별 온도에 대한 거동도 총 수율과 거의 유사하다. 온도가 높아짐에 따라 각각의 생성물의 수율의 변화도 동일하게 증가하였다. 각 생성물 중에서 linoleate가 가장 높은 선택성을 보였으며, 그 다음으로 oleate의 선택성이 높았다. 반면에 palmitate와 stearate의 선택성은 상대적으로 낮게 나타났다. 한편, 촉매 반응의 수율을 무촉매 반응의 수율과 비교하여

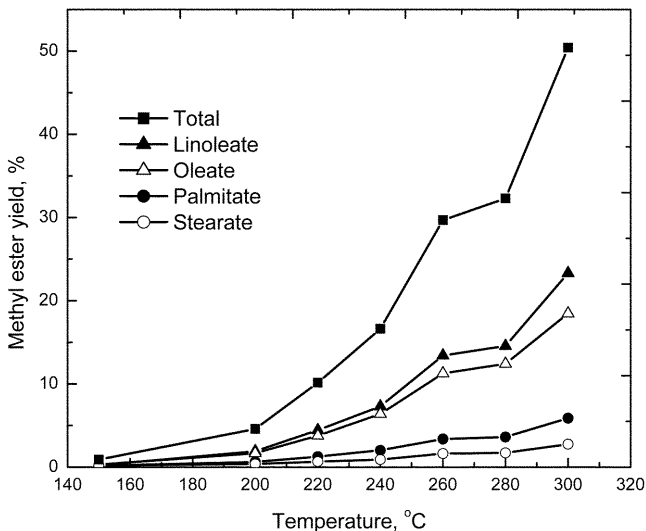


Fig. 5. The effect of reaction temperatures on yields of methyl ester.

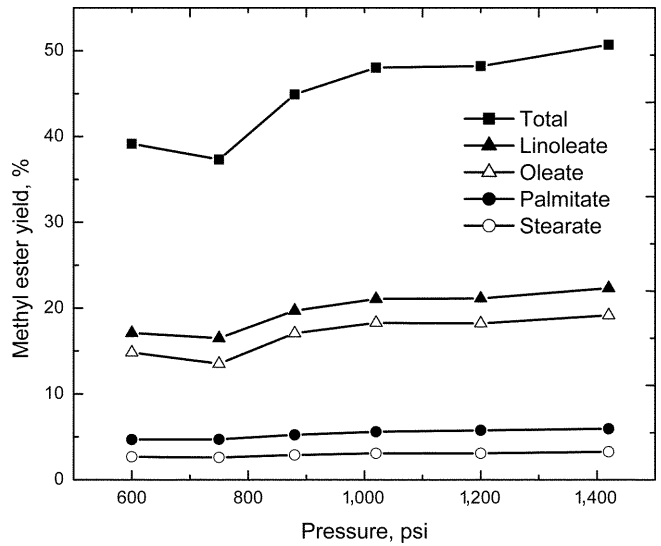


Fig. 6. The effect of reaction pressure on yields of methyl ester.

보면, 상당히 증가함을 알 수 있다. 무촉매 반응일 경우, 300 °C와 보다 높은 940 psi에서 4.5%의 수율만을 기록하였는데, 촉매 반응에서는 같은 온도, 730 psi에서 약 50% 이상의 수율을 나타냈다. 이는 촉매 반응에 의해 바이오디젤의 생성이 급격히 촉진되었음을 의미한다.

촉매반응에 의한 바이오디젤 생성에서 반응 압력의 영향을 살펴보고자, 다양한 반응 압력 조건에서 반응을 수행하였다. 반응 조건에서 반응물의 비와 유속은 앞서서와 동일하고, 반응 온도는 260 °C로 고정하였다. 반응 압력은 600 psi에서 1,420 psi까지 변화시켰다. 반응 결과를 Fig. 6에 도시하였다. 반응 결과에서 반응 수율에 미치는 반응 압력의 영향은 상대적으로 미미한 것으로 드러났다. 600 psi에서 반응 수율이 약 40%에 머물고 있는데, 두 배 이상이 증가한 가장 높은 압력 1,420 psi에서도 약 51%의 수율을 보이고 있어, 10% 가량의 수율 증가를 보였다. 전체적으로 반응 압력 증가에 따라 반응수율도 소폭 증가하는 경향을 보였다. 하지만 반응온도에 비해 상대적으로 수율 상승의 폭이 완만하였다고 볼 수 있다. 생성물 성분별 경향을 보면, 역시 전체 수율의 경향은 높은 선택성을 보이는 linoleate와 oleate의 경향과 거의 일치하고 있다.

반응물비가 반응수율에 미치는 영향을 확인하고자 반응물비의 변화를 주면서 반응 실험을 수행하였다. 이 때, 압력조건은 1,090 psi로 고정하였고, 유속은 0.8 ml/min, 반응 온도는 260 °C로 앞서서의 조건과 동일하게 두었다. 반응물의 물비를 6:1에서 30:1로 메탄올의 양을 증가시키면서 반응을 수행하였다. 반응 결과를 Fig. 7에 도시하였다. 바이오디젤 생성 반응에서 식물성 기름에 대한 메탄올의 반응 물비는 메틸에스터의 전환율과 수율에 큰 영향을 미치는 중요한 반응 변수이다. 화학양론적으로 triglyceride 1몰당 3몰의 메탄올이 반응에 필요하나, 실제적으로는 transesterification에서는 과량의 메탄올을 요구한다. 왜냐하면 과량의 메탄올이 반응이 선호되는 쪽으로 열역학적 평형을 옮겨주기 때문이다. Fig. 7에서는 메탄올과 기름의 물비의 함수로서 반응 수율의 변화를 도시하였다. 상대적으로 메탄올의 주입량이 많아지면, 메틸에스터의 수율이 상대적으로 크게 증가하였다. 메탄올/오일 비가 6일 경우, 약 41%의 수율이 결과로 나타났지만, 반응물 물비가 20으로 증가하였을 경우, 수율은 약

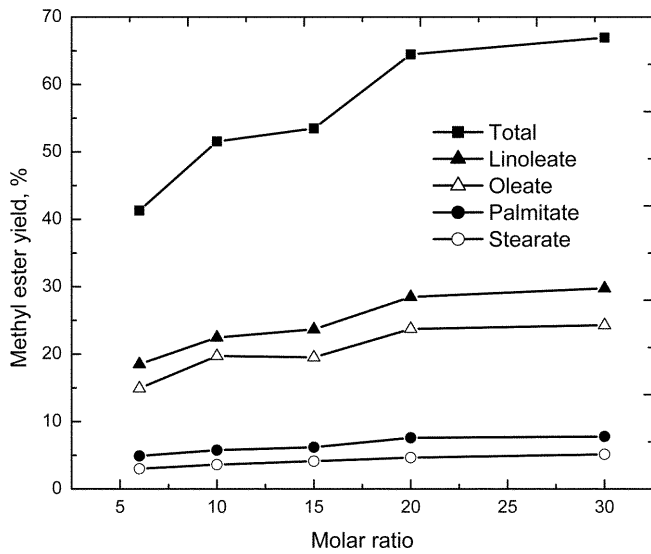


Fig. 7. The effect of molar ratio of methanol to soybean oil on yields of methyl ester.

65%로 증가하였다. 반응물 몰비가 20까지는 수율 증가 폭이 비교적 크나, 반응물 몰비가 20 이상일 경우 반응 수율의 증가 폭이 감소하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 zinc aluminate 촉매를 이용한 바이오 디젤 제조용 고압 연속식 반응에 대해서 아래와 같은 결론을 얻었다.

(1) 바이오 디젤 제조용 고압 연속식 반응 실험에서 무촉매 반응 일 경우, 반응 수율이 매우 낮았으나, 특정 반응 조건(300 °C, 1,200 psi)에서는 약 19%의 반응 수율을 보였다. 이러한 현상은 무촉매 반응이지만 반응조건이 메탄올의 초임계점에 도달하였기 때문에 일어나는 것이다.

(2) 바이오 디젤 제조용 고압 연속식 촉매 반응 실험에서 반응 온도는 반응 수율에 큰 영향을 미친다. 본 연구의 반응 조건하에서 150 °C에서 1% 이하의 반응 수율이 300 °C에서는 약 50%의 수율을 보였다. 반응 온도 증가에 따라 반응 수율도 큰 폭으로 증가하였다.

(3) 바이오 디젤 제조용 고압 연속식 촉매 반응 실험에서 반응물의 몰비도 반응 수율에 영향을 미치는 중요한 반응 변수이다. 본 연구에서는 메탄올 대 오일의 몰비를 6에서 30까지 변화시키면서 반응을 수행한 결과, 몰비 20까지 메탄올 비율이 증가함에 따라 반응 수율도 급격히 증가하였고, 몰비 20 이후에는 완만히 증가하였다.

(4) 반응 실험에서 반응 압력도 반응 수율에 영향을 미쳤다. 반응 압력이 증가함에 따라 반응 수율이 증가하였으나, 상대적으로 증가의 폭이 미미한 것으로 나타났다.

감 사

본 연구는 2006년 교육인적자원부 지방대학역량강화사업(NURI 사업)의 연구비에 의해 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

- <http://www.bath.ac.uk/power/tp/factsheets/biodiesel.pdf>
- Kiss, A. A., Dimian, A. C. and Rothenberg, G., "Solid Acid Catalysts for Biodiesel Production - Towards Sustainable Energy," *Adv. Synth. Catal.*, **348**(1-2), 75-81(2006).
- Li, H. and Xie, W., "Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel with Zn/I₂ Catalyst," *Catal. Lett.*, **107**(1-2), 25-30(2006).
- Xie, W. and Huang, X., "Synthesis of Biodiesel from Soybean Oil Using Heterogeneous KF/ZnO Catalyst," *Catal. Lett.*, **107**(1-2), 53-59(2006).
- Demirbas, A., "Biodiesel Production from Vegetable Oils via Catalytic and Non-catalytic Supercritical Methanol Transesterification Methods," *Progress in Energy and Combustion Science*, **31**(5-6), 466-487(2005).
- Du, W., Xu, Y., Liu, D. and Zeng, J., "Comparative Study on Lipase-catalyzed Transformation of Soybean Oil for Biodiesel Production with Different Acyl Acceptors," *J. Mol. Catal. B*, **30**(3-4), 125-129(2004).
- Ebiura, T., Echizen, T., Ishikawa, A., Murai, K. and Baba, T., "Selective Transesterification of Triolein with Methanol to Methyl Oleate and Glycerol Using Alumina Loaded with Alkali Metal Salt as a Solid-base Catalyst," *Appl. Catal. A*, **283**(1-2), 111-116(2005).
- Bournay, L., Hillion, G., Boucot, P., Chodorge, J.-A., Bronner, and C., Forestiere, A., "Process for Producing Alkyl Esters from a Vegetable or Animal Oil and an Aliphatic Monoalcohol," US patent No. 6,878,837 B2(2005).
- Stern, R., Hillion, G., Rouxel, J.-J. and Leporq, S., "Process for the Production of Esters from Vegetable Oils or Animal Oils Alcohols," US patent No. 5,908,946(1999).
- McDonald, W. M., "Process for Dry Synthesis and Continuous Separation of a Fatty Acid Methyl Ester Reaction Product," US patent No. 6,262,285 B1(2001).
- Solhy, A., Clark, J. H., Tahir, R., Sebt, S. and Larzek, M., "Transesterifications Catalysed by Solid, Reuseable Apatite-zinc Chloride Catalysts," *Green Chem.*, **8**(10), 871-874(2006).
- Suppes, G. J., Dasari, M. A., Daskocil, E. J., Mankidy, P. J. and Goff, M. J., "Transesterification of Soybean oil with Zeolite and Metal Catalysts," *Appl. Catal.*, **257**(2), 213-223(2004).
- van der Laag, N. J., Snel, M. D., Magusin, P. C. M. M. and With, G. de, "Structural, Elastic, Thermophysical and Dielectric Properties of Zinc Aluminate (ZnAl₂O₄)," *J. European Ceramic Society*, **24**(8), 2417-2424(2004).
- Zawadzki, M. and Wrzyszczyk, J., "Hydrothermal Synthesis of Nanoporous Zinc Aluminate with High Surface Area," *Materials Research Bulletin*, **35**(1), 109-114(2000).