

산 / 알칼리 촉매를 사용한 우지와 자트로파유 혼합지방의 바이오디젤화

현영진[†]

제주대학교 공과대학 생명화학공학과, 첨단기술연구소
(2009년 4월 3일 접수 ; 2009년 6월 22일 채택)

The Conversion of Mixed Fat of Beef Tallow and Jatropha Oil into Biodiesel Using Acid / Alkali Catalysts

Young-Jin Hyun[†]

*Department of Biological and Chemical Engineering, Institute of Advanced Technology,
Cheju National University, Jeju-Shi, 690-756 Korea
(Received April 3, 2009 ; Accepted June 22, 2009)*

Abstract : The esterification of the reactants of Jatropha oil and methanol added by propyleneglycol was done using p-TSA catalyst. And then the emulsification of triglyceride and methanol was conducted by 1.0vol% GMS. The emulsified reactants were transesterified at 65°C using TMAH and mixed catalyst (50wt%-TMAH+50wt%-NaOH) respectively. The esterification conversion at the 1:8 molar ratio of free fatty acid to methanol using 8.0wt% p-TSA was 94.7% within 80min. The overall conversion at the 1:8 molar ratio of mixed fat(50wt% Beef Tallow) to methanol and 65°C using mixed catalyst was 95.4%. The cloud point of Biodiesel decreased with the addition of petroleum diesel.

Keywords : esterification, p-TSA catalyst, transesterification, esterification, mixed catalyst, mixed fat, cloud point, addition of petroleum diesel.

1. 서 론

산업화 과정에서 에너지 소요량의 90% 이상이 원유에 의존하면서 화석연료 고갈이 심각하다. 화석연료의 남용은 지구 온난화와 생태계 훼손을 가져왔다. 이런 문제를 해결하기 위해 재생 가능한 에너지원인 바이오매스로부터 대체에너지 개발은 모든 나라의 관심이 되고 있

다[1]. 전형적인 바이오매스인 식물유나 동물지방으로 부터 바이오디젤이 생산된다. 식물유 중 자트로파유는 재배비용이 유채유나 대두유보다 저렴하고, 불포화 지방산 함량이 높다. 그리고 낮은 유동점(-2.0°C)을 보여, 바이오디젤의 원료로 각광받고 있다[2]. A. K. Tiwari 등은 1.4wt% H₂ SO₄와 0.55wt% KOH 촉매를 사용하여 60°C에서 자트로파유로부터 바이오디젤을 생산하였다[3]. 우지는 주로 17 - 37% 포화지방산인 팔미트산(C16:0)과 26 - 50% 불포화 지방산인 올레산(C18:1)으로 이루어져 있어 바이오

[†]주저자 (e-mail: yjhyun@cheju.ac.kr)

오디젤 원료로 쓰이고 있다[4]. F. Ma 등은 65°C에서 0.54wt% NaOH촉매로 1:6 몰비에서 메탄올로 우지를 전이에스테르화시켜, 총괄전화율을 88.1%로 제시하였다[5]. 그동안 폐식용유는 폐수와 함께 하천으로 방류되어 수질오염을 가중시켰다. 폐 우·돈지도 도살장 또는 비누생산 공정에서 소각 또는 위생매립 되면서 생태계가 위협받고 있다. 이들을 바이오디젤의 원료로 재활용하여 생태계를 복원하는 연구도 시작되었다. S. Zheng 등은 불포화 지방산 함량이 낮은 폐식용유를 80°C와 1.0wt% KOH 촉매를 사용하여 4시간 동안 메탄올로 전이에스테르화 시켜 99%의 전화율을 얻었다[6]. T. Issariyokul 등은 50°C, 1:3의 몰비에서 2wt% H₂SO₄ 촉매를 사용하여 5.6% 유리지방산을 함유하는 폐 프라이어 그리스를 메탄올로 5시간 전처리를 하였다[7]. 유리지방산의 에스테르화는 가역반응으로 그 속도가 아주 느려서 몰비를 높이고 성능이 양호한 촉매를 요구한다. 알코올에 잘 용해되는 산 촉매로는 황산, 염산, 인산 등이 있다. 황산은 탈수성이 강해 유리지방산을 에스테르화시키는 촉매로 많이 사용되나, 고온 및 장시간의 반응시간이 필요하다[8]. 유리지방산과 메탄올에 잘 용해하는 촉매는 활성이 높은 파라 톨루엔 술폰산(para toluene sulfonic acid, p-TSA)이 알려져 있다[9]. 유리지방산과 반응하는 알코올로는 저렴하고, 물과 공비혼합물을 형성하지 않는 메탄올이 적절하다. 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 물 분자가 생성된다[9]. 에스테르화가 평형에 접근하여 물 분자에 용해된 프로톤은 그 세기가 약화되어 카르보닐기를 쉽게 공격하지 못한다. 이를 억제하려면, 몰비를 높여 해리되는 프로톤의 세기가 일정함으로써 촉매활성이 유지되어야 한다[8].

본 연구는 원료수급의 용이성과 생태계보전을 위해 우지를 자트로파유에 혼합시킨 혼합지방으로부터 바이오디젤 전환 실험을 수행하였다. 자트로파유를 1단계 산 촉매로 에스테르화시킨 후 일정량의 우지를 첨가하면서 2단계 알칼리 촉매로 전이에스테르화를 수행하였다. 1단계 에스테르화 최적조건에서 우지함량이 2

단계 전이에스테르화에 미치는 영향을 고찰하여, 지방산 메틸에스테르의 총괄수율과 물성을 향상시키는 최적 조업조건을 제시하는 것이 본 연구의 목적이다.

2. 실험

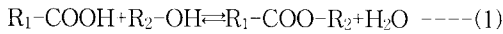
비식용유로서 자트로파유(Thailand), 동물 지방으로 우지(Waco Pure Chemical Industries, Ltd, Japan), 알칼리 금속촉매로서 TMAH(tetra methyl ammonium hydroxide: 25% solution in methanol, Acros Organics, New Jersey, U.S.)와 NaOH, 그리고 산 촉매로서 p-TSA(Daejeong Chem. Co. Korea)를 사용하였다. 유리지방산과 메탄올의 혼합효과를 높이기 위해 유리지방산의 몰수에 해당하는 프로필렌글리콜(Daejeong Chem. Co., Korea)을 첨가하였고, 65°C에서 p-TSA(유리지방산기준) 함량을 5.0wt%, 8.0wt%, 11wt%로, 몰비를 1:5, 1:8, 1:11로 변화시키면서 1단계 에스테르화를 수행하였다. 1단계 에스테르화가 종료 시, 에스테르화 생성물에 용융된 우지(30wt%, 40wt%, 50wt%, 60wt%)를 각각 첨가하며, 우지와 자트로파유에 함유된 총 트리글리세리드과 메탄올의 몰비를 1:6, 1:8, 1:10으로 하고, 1.0vol% 유화제(glycerol monostearate, 한비상사)를 첨가하여 2단계 반응물을 교반시켰다. 65°C에 이르면, p-TSA 촉매를 중화시키는 데 소요되는 양과 전이에스테르화에 소요되는 양을 합한 촉매함량을 0.5wt%, 0.8wt%, 1.2wt%, 1.5wt%로 변화시키면서 전이에스테르화를 수행하였다. 알칼리 촉매는 TMAH(tetra methyl ammonium hydroxide: 25% solution in methanol, Acros organics Co., N. J., U.S.A) 및 혼합촉매(50wt%-NaOH+50wt% -TMAH)를 각각 사용하였다. 50 μ l 초산을 가하여 전이에스테르화를 종료시켰다. 지방산 메틸에스테르를 체적비가 1:2인 클로로포름과 노말 헥산 혼합물로 추출하면, 글리세린이 하부로 상 분리된다. 이를 채취하여 8 - 9시간 정도 건조시키면, 메탄올이 제거되고, 글리세린만 얻어진다. 글리세린의 정확한 칭량을 위해 추출을 2회 반복하였다. 에스테르화 반응이 종료 시 생성물에 잔존하는 미 반응 유리지방산을 0.1N KOH로 적정하여 유리지방산의 양을 계산하였고, 이로부터

터 유리지방산의 전화율을 추산하였다. 혼합지방의 전화율은 이론적 글리세린 양에 대한 추출과정에서 생성된 글리세린의 양의 비로 추산하였다. 유리지방산의 전화율을 고려하여 혼합지방의 총괄 전화율을 추산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유리지방산과 메탄올 몰비가 유리지방산의 산가에 미치는 영향

에스테르화 반응은 식 (1)과 같이 가역반응으로 유리지방산에 대한 메탄올의 몰비를 높이면, 지방산 메틸에스테르와 수분의 양도 증가한다. 이때 수분은 산 촉매로부터 해리되는 프로톤의 활성을 저하시켜 전화율이 감소된다. 식 (2)로부터 몰비(M)는 산가에 영향을 미치는 독립 조업변수이다. 따라서 최적 몰비가 요구된다.



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

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

여기서, A.V(Acid Value)는 산가, x_i 와 x_j 는 독립 조업변수, β_0 는 절편, β_i 는 선형계수, β_{ii} 는 2차계수, β_{ij} 는 간섭계수, M은 몰비($n_{MeOH}/n_{jatropha\ oil}$), C는 산 촉매의 농도(wt%), T는 조업시간(min)이다.

자트로파유 5ml를 0.1N KOH로 적정하였고, 이의 소비 ml수로부터 유리지방산 함량이 14.3wt%로 나타났다. A. K. Tiwari 등은 1.4wt% H_2SO_4 와 0.55wt% KOH 촉매를 사용하여 60°C에서 80분간 자트로파유를 에스테르화시켜 산가 1.26mg KOH/g jatropha를 얻을 때 몰비를 1:7로 제시하였다[3].

65°C에서 8.0wt% p-TSA 촉매를 사용하여 유리지방산과 메탄올의 몰비에 대한 유리지방산의 산가를 Fig. 1에 도시하였다.

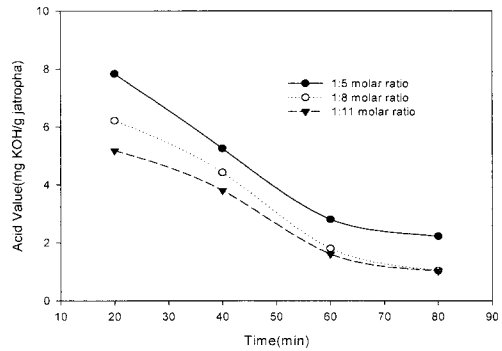


Fig. 1. Effects of molar ratios of free fatty acid to methanol on acid value(8.0wt% p-TSA and 65°C of temperature).

유리지방산에 대한 메탄올의 몰비가 증가하면, p-TSA 촉매로부터 방출되는 프로톤이 활성화되어 유리지방산의 카르보닐기의 양성자화를 촉진시킨다. 메탄올에서 생성된 메톡시드 이온이 양성자화된 카르보닐기로 친핵체 공격이 용이하여 유리지방산의 산가가 감소하였다. 반응초기에는 정반응이 우세하여 시간에 대한 산가의 기울기가 증가하였으나 시간이 증가하면서 역반응이 생겨 그 기울기는 감소하였다. 반응시간이 80분일 때 8.0wt% p-TSA 촉매사용 시 1:8 몰비에서 유리지방산의 산가는 1.15로 1:11 몰비의 산가(1.10mgKOH/g jatropha)에 근접하였다. 이 산가로부터 추산된 전화율은 94.7%를 보였다. 따라서 최적 몰비는 1:8로 나타났다.

3.2. p-TSA 촉매함량이 에스테르화 전화율에 미치는 영향

산가를 이용하여 전화율(Y)은 식 (3)으로 표시된다. 본 실험범위에서 회귀분석을 통해 전화율은 식 (3)으로 표시된다.

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

여기서, Y는 전화율, M는 몰비(n_{MeOH}/n_{oil}), C는 산농도(wt%), T는 조업시간(min), C_{KOH} (mg KOH/g jatropha oil)는 초기 산가이다. p-TSA 촉매는 고가이나 지방산과 메탄올에 높은 용해성을 나타내며, 반응시간이 짧다. 또한 고 비점을 보이고, 조업범위도 넓어 에스테르화에 적절한 촉매이다. 이 촉매의 함량은 생산비용을 결정하는 주요 인자이다.

R. Aafaqi 등은 몰비 1:5 및 167°C에서 팔미틴산을 4시간 동안 이소프로판올로 에스테르화시켜 96%의 전화율을 얻을 때 p-TSA 촉매 함량을 0.98wt%로 나타냈다[9].

본 연구에서는 65°C와 몰비 1:8에서 p-TSA 촉매 함량에 따라 자트로파유에 함유된 유리지방산의 에스테르화를 수행하였다. p-TSA 함량변화에 따른 유리지방산의 전화율을 Fig. 2에 도시하였다.

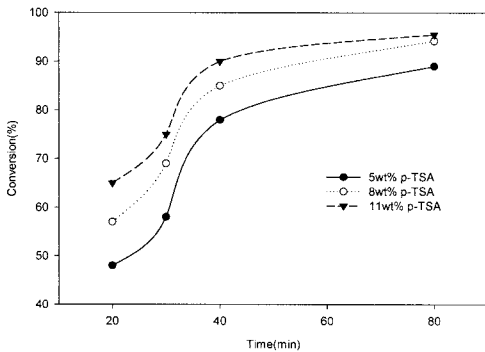


Fig. 2. Effects of weight percentage of p-TSA on conversions of free fatty acid in Jaropha Oil(1:8 molar ratio of free fatty acid to methanol and 65°C of temperature).

식(3)에서 몰비(M)가 정해지면 전화율에 지배적으로 영향을 미치는 독립조업변수는 큰 음의 계수를 갖는 산 촉매의 농도(C)이다. 또한 몰비가 1:8이고 반응시간이 80분에서 산 촉매의 농도(C)가 5.0wt% ~ 11wt%로 증가해도 산 촉매기능을 억제하는 간섭효과(MC)는 무시할 정도이고, 오직 프로톤의 세기가 커짐으로써, 지방산에서 프로톤과 전자이동이 용이하여, 전화율이 80.2% ~ 95.3%로 증가하였다. 8.0wt%

p-TSA일 때 전화율은 94.8%로서 11wt% p-TSA의 총괄 전화율(95.3%)에근접하였다. 따라서 최적 촉매함량은 8.0wt%로 판단되었다.

3.3. 우지함량이 혼합지방의 전이에스테르화 총괄 전화율에 미치는 영향

동물 폐 지방을 식물유에 혼합하여 원료로 사용하기 위해 우선 우지를 원료로 선정하였다. 포화지방산 함량이 높은 우지는 점성이 높아 메탄올과 쉽게 혼합되기 어려워 용해제로 반응물을 혼합시켰다. 혼합지방의 전이에스테르화는 이중결합의 수가 많아 점성이 낮은 자트로파유에서 먼저 진행된 후 점성이 높은 우지에서 종결된다[11]. 본 연구에서는 자트로파유에 혼합된 우지의 함량을 30wt%, 40wt%, 50wt%, 60wt%로 변화시키면서 이 혼합지방으로부터 65°C에서 1.2wt%-TMAH촉매를 사용하여 전이에스테르화를 수행하였다. 우지함량이 총괄전화율에 미치는 영향을 Fig. 3에 도시하였다.

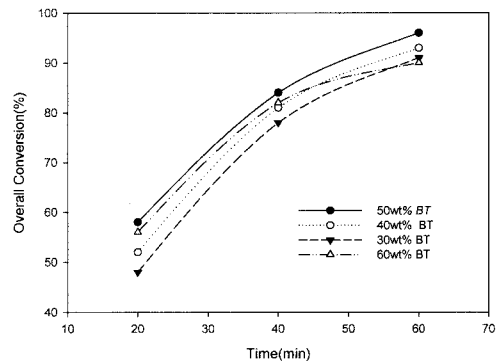


Fig. 3. Effects of weight percent of Beef Tallow on the overall conversion(1:8 of molar ratio of Mixed Fat to methanol, 1.2wt% -TMAH, 65°C of temperature).

TMAH 촉매는 메탄올로부터 메톡시드 이온 생성을 촉진시키며, 우지함량이 50wt%일 때까지 글리세린을 용해시켜 비가역 전이에스테르화가 유지된다. 따라서 메톡시드 이온이 점성이 상대적으로 높지 않은 우지의 카르보닐기로 공격이 용이하여 혼합지방의 총괄전화율은 95.3%로 증가하였다. 우지함량이 60wt%일 때 반응시간이 40분에 이르면 자트로파유로부터

생성된 글리세린이 우지표면에 확산 저항층을 형성하고, 이 층을 통한 메톡시드 이온이 우지의 키르보닐 기로 물질이동 속도가 감소하여 혼합지방의 총괄전화율은 60분에서 84%로 감소하였다. 따라서 혼합지방의 최적 우지함량은 50wt%를 보였다.

3.4. 혼합지방과 메탄올 몰비가 전이에스테르화의 총괄 전화율에 미치는 영향

혼합지방과 메탄올의 몰비는 비가역 전이에스테르화를 진행시키는 조업인자이기에, 이를 결정해야 한다. S. Chongkhong 등은 70°C와 팜 지방산 증류물을 1.834wt% H₂SO₄ 촉매로 에스테르화를 수행하여 94% 총괄 전화율을 얻을 때 몰비1:8로 제시하였다 [12]. 1단계의 에스테르화가 종료된 후 0.8wt%-TMAH 촉매를 사용하여, 50wt% 우지를 함유한 혼합 지방과 메탄올의 몰 비를 변화시키면서 65°C에서 전이에스테르화를 수행하였다. 몰 비가 총괄 전화율에 미치는 영향을 Fig.4에 도시하였다.

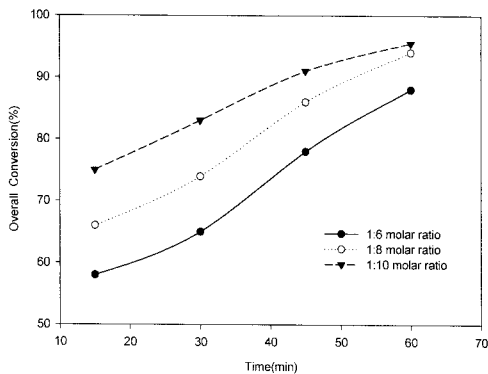


Fig. 4. Effects of molar ratios of Mixed Fat to methanol on the overall conversion of (1.2wt%-TMAH 65°C of temperature).

반응초기에는 비가역반응이라서 몰비의 영향이 컸으나, 반응시간이 증가하여 평형에 이르면서 그 영향이 감소하였다. 1.2wt%-TMAH 촉매를 사용하여 반응시간 60분에서 1:8 몰비의 총괄 전화율은 1:10 몰비의 전화율이 96%에 근접한 95.6%를 나타내었다. 따라서 2단계 전이에스테르화의 최적 몰비는 1:8로 나타났다.

3.5. TMAH 및 혼합촉매의 함량이 혼합 지방의 전이에스테르화 총괄 전화율에 미치는 영향

식물유의 전이에스테르화에 사용되는 범용 촉매는 알칼리 금속 촉매로서 가격도 저렴하고, 전화율도 높다. 그러나 동결기에는 알칼리 금속촉매가 바이오디젤에 일부 용해되면, 바이오디젤의 동결도가 높아져 연료성능이 저하된다. 이를 해결하는 대용 촉매로는 지방산 글리세린과 알코올에 모두 높은 용해성을 갖는 비금속 액체촉매인 TMAH(tetra methyl ammonium hydroxide:25% solution in methanol)가 있다. pH가 12-13이고, 비점이 65°C라서 회수가 용이하지만 고가란 결점도 있다. T. Cerce 등은 65°C 및 1:9 몰비에서 3wt%-TMAH촉매로 유채유를 전이에스테르화시켜 60분에서 96% 전화율을 얻었다[13].

본 연구에서는 TMAH촉매 비용을 최소화하기 위해 0.5wt%-NaOH를 1.2wt%-TMAH에 섞은 혼합촉매를 사용하였다. 1:8 몰비의 1단계 에스테르화가 종료된 후, 몰비 1:8 및 반응온도 65°C에서 TMAH촉매와 혼합촉매 촉매함량에 따라 50wt% 우지를 함유한 자트로파유를 2단계 전이에스테르화시켜 얻은 총괄 전화율을 Fig.5에 도시하였다.

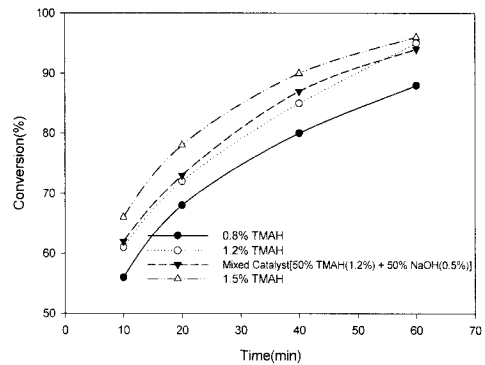


Fig. 5. Effects of catalysts and their weight percentage on overall conversions (1:8 of molar ratio, 50wt% Beef Tallow and 65°C of temperature).

반응시간 60분에서 1.2wt%-TMAH 촉매 사용 시 총괄 전화율은 1.5wt%-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. 혼합촉매[50wt%-TMAH(1.2%)+50wt%-NaOH(0.5%)] 사용 시 반응초기에는 NaOH 촉매의 성능이 두드러져 총괄 전화율이 1.2wt% TMAH 촉매보다 다소 높았으나 반응시간 60분에 이르면서 NaOH 촉매의 불활성화로 전화율이 94.1%를 보였다. 따라서 본 연구에서는 혼합촉매의 전화율이 1.2wt%-TMAH 촉매의 전화율에 근접하였고, TMAH 촉매비용을 고려하면, 50wt%-TMAH와 50wt%-NaOH로 이루어진 혼합촉매가 최적촉매라고 판단되었다.

3.6. 바이오 디젤 체적 퍼센트가 혼합유의 구름점에 미치는 영향

바이오디젤은 경유가 첨가되어 혼합연료로 사용된다. 바이오디젤에 경유가 첨가되면 구름점과 유동점이 낮아져 연료성능이 향상된다 [14]. 혼합유중 바이오디젤의 체적 퍼센트가 구름점(T_{CP})에 미치는 영향을 데이터의 회귀분석에 의한 식 (4)로 해석하였다[15].

$$T_{CP} = 256.4 + 0.1991 V_B + 0.000223 V_B^2 \dots\dots\dots (4)$$

여기서 V_B 는 바이오디젤의 체적 퍼센트(%)이다. 동절기에 경유를 첨가한 바이오디젤 혼합유의 구름점이 강하하는 온도를 확인하기 위해 동점도계(LV DV-11+PRO : Brookfield, Co. U.S.A)로 측정한 바이오디젤의 구름점을 Fig. 6에 도시하였다.

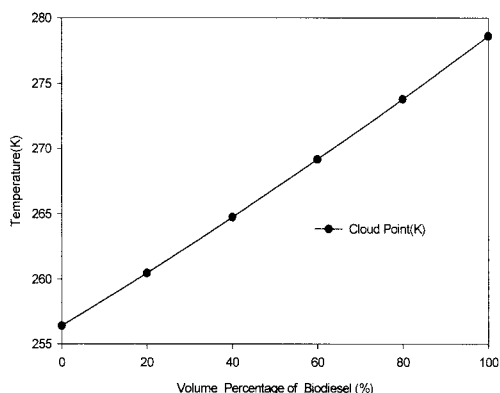


Fig. 6. Effects of volume percentage of Biodiesel on cloud point and pour point

바이오디젤 체적 퍼센트가 증가하면 포화지방산 에스테르 함량이 높아져 구름점이 증가하였고, 이는 식 (4)로 잘 예측되었다. BDO ~ BD100의 구름점은 256K(-17°C) ~ 279K(6°C)를 보였고, ASTM D 6751 기준인 -15 ~ 16°C를 만족시켰다[16]. 통상적으로 사용되는 혼합연료인 BD20은 구름점이 -10°C를 보여서, 동절기에 연료로서 양호하다고 판단되었다.

4. 결론

자트로파유와 우지를 함유한 혼합지방을 1단계에서 에스테르화, 2단계에서 전이에스테르화를 65°C에서 수행하였고, 그 결과는 다음과 같다.

1. 에스테르화의 산가는 몰비, 촉매함량, 반응시간의 조합변수를 연결하는 응답 표면 식 (2)에 의해 잘 추산되었다. p-TSA 촉매를 사용한 1단계의 에스테르화 시 유리지방산과 메탄올의 몰비는 1:8, 촉매함량이 8.0wt% p-TSA 일때 80분에서 유리지방산의 전화율이 94.7%를 나타내었다.
2. 1단계 최적조건에서 1.2wt%-TMAH 촉매를 사용한 2단계의 전이에스테르화시 혼합지방과 메탄올의 최적 몰비는 1:8로 나타났고, 반응시간 60분에서 1.2wt%-TMAH촉매와 혼합촉매(50wt%-TMAH+50wt%-NaOH) 사용 시 총괄 전화율은 각각 96%, 95.6%를 나타내었다.
3. 바이오디젤의 체적 퍼센트 따른 구름점은 256K(-17°C) ~ 279K(6°C)를 보였고, ASTM D-6751 기준을 만족시켰다.

감사의 글

본 연구는 제주도 미래전략 산업과의 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. R. Sarin, M. Sharma, and R. K. Malhotra, Jatropa-Palm Biodiesel Blends : An Optimum Mix for Asia, *Fuel*, 86, 1365 (2007).
3. A. K. Tiwari and H. Rasheman, Biodiesel Production Jatropa Oil with High Free Fatty Acids : An Optimized Process, *Biomass & Bioenergy*, 31, 569 (2007).
4. M. Canaki, The Potential of Restaurant Waste Lipids as Biodiesel Feedstocks, *Bioresource Technology*, 103, 1 (2005).
5. F. Ma, L. D. Clements, and M. A. Hanna, Biodiesel Fuel from Animal Fat. Ancillary Studies on Transesterification of Beef Tallow, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 3768 (1998).
6. S. Zheng, M. Kates and M. A. Dube, Acid-Catalyzed Production of Biodiesel from Waste Frying Oil, *Biomass and Bioenergy*, 30, 267 (2006).
7. 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).
8. Y. Liu, E. Lotero and J. G. Goodwin, Effects of Water on Sulfonic Acid Catalyzed Esterification, *J. of Molecular Catalysis*, 245, 132 (2006).
9. 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).
10. E. Lotero, Y. Liu, D. A. Bruce, and J. G. Goodwin, Jr., Synthesis of Biodiesel Via Acid Catalysis, *Ind. Eng. Res.*, 44, 5353 (2005).
11. M. F. Cunha, L. C. Krause, and E. B. Caramaw, Beef Tallow Biodiesel Produced in A Pilot Scale, *Fuel Processing Technology*, 90, 570 (2009).
12. S. Chongkhong, C. Tongurai and C. Buyakan, Biodiesel Production by Esterification of Palm Fatty Acid Distillate, *Biomass and Bioenergy*, 31, 563 (2007).
13. 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).
14. X. Meng, G. Chen, and Y. Wang, Biodiesel Production from Waste Cooking Oil Alkali Catalyst and its Engine Test, *Fuel Processing Technology*, 89, 85 (2008).
15. R. M. Joshi and M. J. Pegg, Flow Properties of Biodiesel Fuel Blends at Low Temperature, *Fuel* 86, 143 (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).