

Amberlyst-15를 이용한 자트로파 오일의 에스테르화 반응 최적화 및 바이오디젤 생산

최종두 · 김덕근 · 박지연 · 이영우* · 이진석†

한국에너지기술연구원
305-343 대전시 유성구 장동 71-2
*충남대학교 화학공학과
305-764 대전시 유성구 궁동 220
(2007년 6월 26일 접수, 2007년 10월 31일 채택)

Optimization of Esterification of Jatropha Oil by Amberlyst-15 and Biodiesel Production

Jong-Doo Choi, Deog-Keun Kim, Ji-Yeon Park, Young-Woo Rhee* and Jin-Suk Lee†

Department of New and Renewable Energy, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

*Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received 26 June 2007; accepted 31 October 2007)

요 약

본 연구에서는 자트로파 오일로부터 바이오디젤을 생산하는데 적합한 유리지방산의 에스테르화 조건을 검토하였다. 자트로파 오일의 초기 산가는 11.5 mg KOH/g으로, 알칼리 촉매를 적용한 직접 전이에스테르화 공정은 바이오디젤 수율이 낮은 문제가 있어 유리지방산을 산촉매를 사용하여 에스테르화 후 전이에스테르화하는 2단계 반응공정의 적용이 필요하였다. 전처리 공정에 적합한 고체 산 촉매를 도출하기 위해 4가지 고체 산 촉매에 대한 성능 비교 연구를 수행하였으며 Amberlyst-15를 최적 촉매로 선정하였다. Amberlyst-15를 사용한 반응표면분석법(response surface method, RSM)에 의해 구한 최적 전처리 반응조건은 메탄올 6.79%, 촉매 17.14%로, 산가가 0.7 mgKOH/g으로 감소하였다. 전처리 후 알칼리 촉매 KOH를 이용한 전이에스테르화 반응을 가압 회분식 반응기에서 수행하여 바이오디젤을 생산하였다. 그 결과 지방산 메틸 에스터(fatty acid methyl ester, FAME) 함량 97.35%를 비롯하여 산화 안정성 8.17 h, 총 글리세롤 함량 0.125%, 저온필터막힘점(cold filter plugging point, CFPP) 0 °C 등으로 나타났으며 주요 바이오디젤 품질 규격을 모두 만족하였다.

Abstract – In this study, the effective method to esterify the free fatty acids in jatropha oil was examined. Compared to other plant oils, the acid value of jatropha oil was remarkably high, 11.5 mgKOH/g. So direct transesterification by a base catalyst was not suitable for the oil. After the free fatty acids were esterified with methanol, jatropha oil was transesterified. The activities of four solid acid catalysts were tested and Amberlyst-15 showed the best activity for the esterification. After constructing the experiment matrix based on RSM and analyzing the statistical data, the optimal esterification conditions were determined to be 6.79% of methanol and 17.14% of Amberlyst-15. After the pretreatment, jatropha biodiesel was produced by the transesterification using KOH in a pressurized batch reactor. Jatropha biodiesel produced could meet the major specifications of Korean biodiesel standards; 97.35% of FAME, 8.17 h of oxidation stability, 0.125% of total glycerol and 0 °C of CFPP.

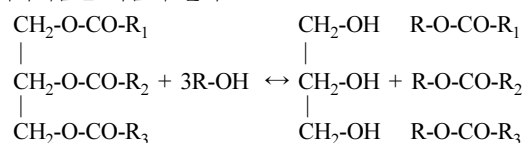
Key words: Biodiesel, Esterification, Transesterification, Jatropha Oil, Amberlyst-15

1. 서 론

최근 들어 원유가격의 상승과 이산화탄소 배출 규제를 강화하는 고토협약의 발효로 수송용 바이오 연료의 보급에 대한 관심이 세계적으로 높아지고 있다.

바이오디젤은 재생 가능한 생물학적 연료로서 화석연료의 대체물

로 간주되는 바이오 연료이다[1-3]. 바이오디젤은 식물성 오일이나 동물성 지방을 알코올과 전이에스테르화 반응하여 생산되며, 반응 메카니즘은 다음과 같다.



<동-식물성 오일> <알코올> <글리세린> <바이오디젤>

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: bmjslee@kier.re.kr

반응 원료로 1몰의 트리글리세라이드(오일)와 3몰의 알코올이 반응하여 생산물로 3몰의 바이오디젤(지방산 메틸 에스터)과 부산물로 1몰의 글리세린을 생산하는 화학반응이며 가역반응이다.

바이오디젤은 원료비가 총 생산비의 약 70%를 차지하고 있으며 바이오디젤의 생산량이 급속하게 증가함에 따라 안정적인 원료확보가 어려워지고 동시에 원료유 가격도 높아지는 문제점이 보고되고 있다[4, 5].

자트로파 오일(0.550 \$/kg, 서울외국환중계소, 2007)은 원료가격이 저렴하여 바이오디젤 생산 시 생산 단가를 낮출 수 있고 비식용 작물로서 가격변동이 적어 원료수급이 안정적이므로 대두유(0.836 \$/kg, 서울외국환중계소, 2007), 팜유(0.795 \$/kg, 한국수입업협회, 2007) 등 다른 바이오디젤의 원료보다 유망한 원료유로 관심을 받고 있다. 하지만 자트로파 오일은 높은 유리지방산 함량을 가지고 있기 때문에 유리지방산을 제거하는 전처리 공정이 반드시 필요하다.

전처리 공정으로 에스테르화 반응을 위하여 과거에는 촉매로 황산을 사용하였으나, 이는 폐수발생의 문제가 있어서 고체 산 촉매를 이용한 공정의 개발이 이루어지고 있다. 고체 산 촉매는 황산과 같은 균일 촉매와 비교 하였을 때, 반응물로부터 쉽게 제거 할 수 있고, 반응기를 부식시키지 않으며, 생성물의 순도를 높이고, 특별한 처리 없이 재사용이 가능하다는 장점이 있다[6-8]. 식물성 오일과 메탄올과의 전이에스테르화 반응에서 NaOH, KOH, CH₃ONa 등의 알칼리 촉매를 사용하면 산 촉매를 사용하는 반응보다 빠른 반응속도를 가지며 비교적 저온 저압에서 반응하는 공정이 가능하다는 장점이 있다. 원활한 전이에스테르화 반응을 위해 오일 중의 유리지방산 함량이 0.5% 이하가 되어야 한다[9, 10].

본 연구에서는 자트로파 오일의 전처리 공정으로 고체 산 촉매와 메탄올을 이용한 에스테르화 반응을 적용하였으며, 전처리 공정에 적합한 고체 산 촉매의 도출과 동축매 사용시 최적인조건을 확립하기 위한 연구를 수행하였다. 또한 알칼리 촉매인 KOH와 메탄올을 이용한 전이에스테르화 반응으로부터 생산된 자트로파 바이오디젤의 물성 분석을 통하여 연료로서의 사용가능성을 검토하였다.

2. 실험

2-1. 실험 재료

본 연구에서는 바이오디젤의 원료로 산가 11.5 mgKOH/g의 인도산 자트로파 오일을 사용하였다.

문헌에 따른 자트로파 오일의 지방산 조성을 보면 올레인산이 40% 이상으로 가장 많고, 리놀레인산 30%, 팔미트산 15%, 나머지 다른 물질로 구성되어 있다[11].

전처리 촉매로 Rohm&Hass사의 강산성 이온교환수지 Amberlyst-15, Bayer Chemicals사의 Lewatit K-2649, 중국 광저우 연구소의 PC101, Samyang사의 Trilite를 사용하였고, 알코올로는 덕산사의 무수 메탄올을 사용하였으며, 전이에스테르화 반응에 필요한 알칼리 촉매로는 JUNSEI사의 85% KOH를 사용하였다. 기타 시약은 모두 GR grade로 구입하여 사용하였다.

2-2. 실험 방법

자트로파 오일의 전처리를 위한 에스테르화 반응과 바이오디젤 생산을 위한 전이에스테르화 반응 특성을 조사하기 위해 150 ml 등근 플라스크를 이용하여 실험을 수행하였다.

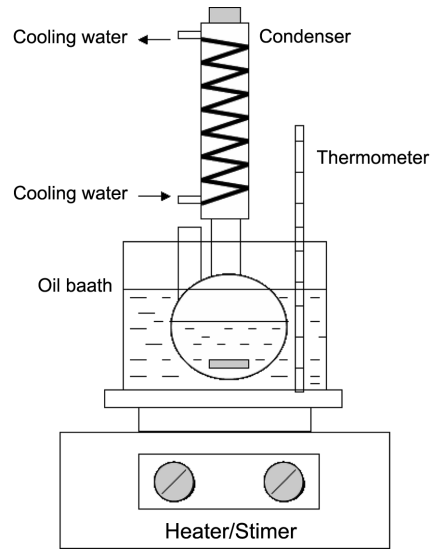


Fig. 1. Round bottom glass flask reactor.

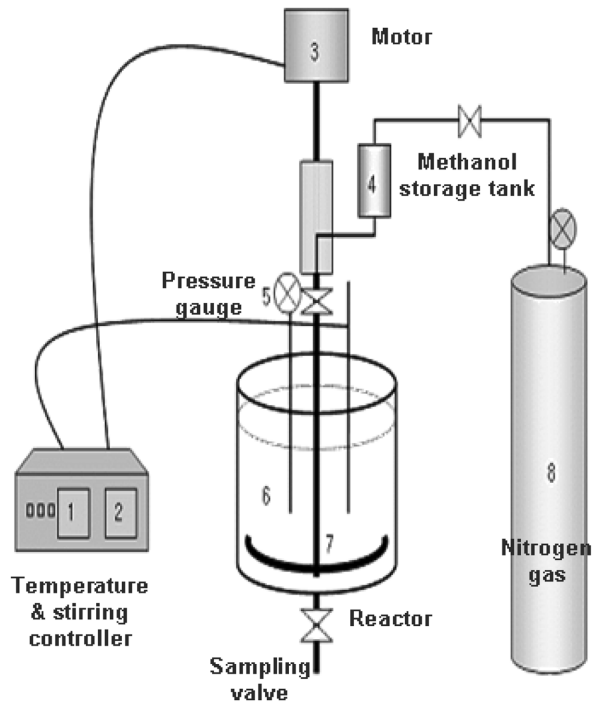


Fig. 2. Pressurized batch reactor.

본 연구에서 사용된 등근 플라스크 반응기를 Fig. 1에 나타내었다. 에스테르화 반응 및 전이에스테르화 반응 실험은 메탄올의 끓는점 이하인 60 °C의 반응온도에서 진행하였다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 플라스크에 컨테너를 설치하여 메탄올 증발을 방지하고 마그네틱 바를 이용하여 반응물을 충분히 교반하였다. 기름 증탕에 식용유를 사용하여 60 °C를 유지하며 최적화 도출 실험을 수행하였다. 또한 반응온도 및 교반 속도의 제어가 가능하고, 샘플링 밸브가 설치되어 시간별 샘플링이 용이한 500 ml 가압 회분식 반응기로 scale-up하여 실험을 수행하고 등근 플라스크 실험과 비교한 결과 동일한 실험결과를 얻을 수 있었다.

본 연구에 사용한 500 ml 가압 회분식 반응기를 Fig. 2에 나타내었다.

2-3. 분석 방법

자트로파 오일 중의 유리지방산 함량은 적정에 의한 산가 분석을 통하여 측정 계산하였다.

산가(acid value, AV)는 오일 1 g 중에 포함된 유리 산을 중화하는데 필요한 KOH의 mg 수로 정의되며 EN ISO 661(animal and vegetable fats and oils - preparation of test sample)의 분석 방법으로 분석하였다. 산가, 유리지방산(free fatty acid, FFA) 전환율, 유리지방산 함량은 다음과 같이 계산되었다[12,13].

$$AV = \frac{56.11 \times V \times c}{m} \quad (1)$$

V = 사용한 KOH 용액의 부피

c = KOH 용액의 몰 농도

m = 시료의 질량

$$\text{Conversion}(\%) = \frac{AV_i - AV_f}{AV_i} \quad (2)$$

AV_i: 원료 오일의 초기 산가

AV_f: 전처리 반응 후의 생성물 산가

$$\text{FFA}(\%) = \frac{1}{2} \times AV \quad (3)$$

AV: 산가(acid value)

지방산 메틸 에스터는 표준분석조건 EN 14103에 따라 agilent 6890 capillary gas chromatography(Agilent Technologies)로 분석하였으며, 반응 원료 및 생성물 중에 포함된 수분함량(%) 분석은 Karl-Fisher 적정법에 의해 Mettler Toledo DL31 Titrator를 이용하여 측정하였다. 글리세롤 함량은 표준분석조건 EN 14105에 따라 Agilent On-column gas chromatography로 분석하였고, 산화안정성은 표준 분석조건 EN 14112에 따라 Metrohm사의 743 Rancimat를 사용하여 측정하였다[14-16].

황 함량, 밀도, 저온필터막힘점 분석은 한국석유품질관리원에 의뢰하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 전처리 에스테르화 반응

자트로파 오일 중에 포함된 유리지방산을 전환, 제거하는 에스테르화 반응에 사용되는 촉매로 강산성 이온교환수지 촉매를 사용하였다.

Amberlyst-15, PC-101, K-2649, Trilite의 4가지 고체 산 촉매의 에스테르화 성능을 비교 실험하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 Amberlyst-15와 K-2649가 높은 에스테르화 반응성을 보였다.

에스테르화 반응에서 시간에 따른 반응성을 알아보기 위해 높은 반응성을 보여준 Amberlyst-15와 K-2649를 300 min까지 60 min 단위로 샘플링하여 산가를 측정하였다(Fig. 4). Amberlyst-15의 경우 120 min까지 산가가 감소하였는데, 이는 유리지방산이 전환, 제거되었기 때문이다. 180 min 이후 240 min, 300 min에서는 산가가 증가하였는데, 이는 역반응의 촉진으로 유리지방산의 에스테르화 반응 효율이 떨어진 것으로 생각된다. 결과적으로, 120 min을 최적의 반응시간으로 결정하였다.

K-2649는 교반강도가 큰 경우 약간의 깨짐 현상이 발생하였다. 화학공학 제46권 제1호 2008년 2월

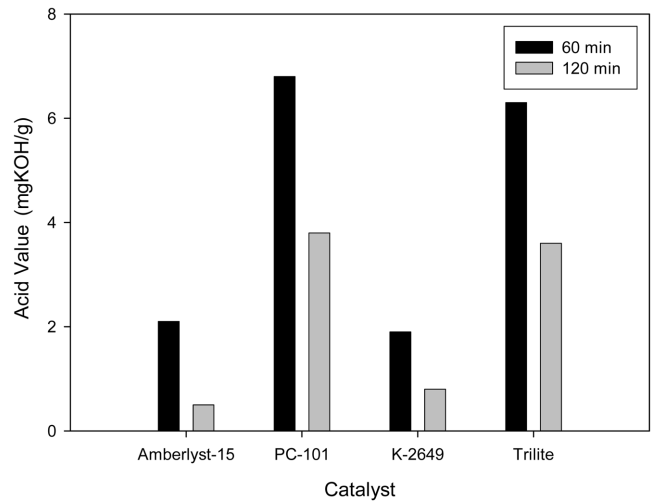


Fig. 3. Effects of solid acid catalysts on acid value (temperature, 333 K; stirrer speed, 200 rpm; molar ratio of alcohol to oil, 4:1; catalyst concentration, 12.75%).

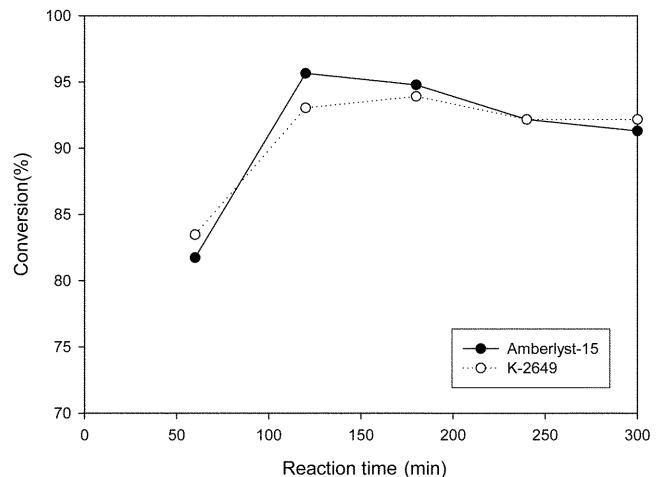


Fig. 4. Influence of reaction time on acid value (temperature, 333 K; stirrer speed, 200 rpm; molar ratio of alcohol to oil, 4:1; catalyst concentration, 12.75%).

본 연구팀의 선행연구에서 Amberlyst-15의 내구성이 우수한 것으로 입증된 바 있어 본 연구에서는 Amberlyst-15를 사용하여 에스테르화 반응실험을 수행하였다[17, 18].

반응표면분석법(response surface method, RSM)에 근거한 중심합성설계(central composite design, CCD)를 이용하여 중심점을 메탄올 5 g, 촉매 15 g으로 설정하고 15개의 촉매량과 메탄올 양에 대한 실험 매트릭스를 구성하여 에스테르화 반응실험을 수행하였다(Table 1). SPSS 프로그램을 이용한 2차 회귀모형 분석을 통해 자트로파 오일의 전처리 효율에 대한 알코올과 촉매량의 2차 다항식 형태의 함수를 얻을 수 있었다.

$$F = 21.729 + 9.057x + 4.883y - 0.932x^2 - 0.184y^2 + 0.210xy \quad (4)$$

F: Conversion(%)

X: Methanol(wt%)

Y: Amberlyst-15(wt%)

이 함수로부터 구한 최적 반응 조건은 자트로파 오일에 대하여,

Table 1. Central composite design arrangement and responses

Design point	Coded levels		Uncoded levels		Conversion (%)
	X	Y	X(g)	Y(g)	
1	-1	-1	2.5	10.0	76.2
2	-1	0	2.5	15.0	78.1
3	-1	1	2.5	20.0	69.5
4	0	-1	5.0	10.0	80.0
5	0	1	5.0	20.0	91.4
6	1	-1	7.5	10.0	85.7
7	1	0	7.5	15.0	92.4
8	1	1	7.5	20.0	89.5
9	-1.414	0	1.465	15.0	70.4
10	1.414	0	8.535	15.0	90.5
11	0	-1.414	5.0	7.95	79.0
12	0	1.414	5.0	22.07	87.6
13	0	0	5.0	15.0	92.4
14	0	0	5.0	15.0	91.4
15	0	0	5.0	15.0	91.4
최적			6.79	17.14	94.3

X: methanol, Y: amberlyst-15

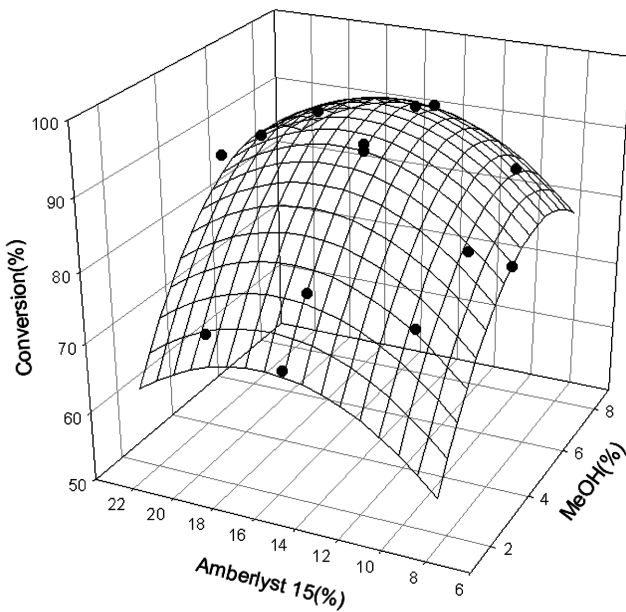


Fig. 5. Optimization of esterification reaction.

메탄올 6.79%, 촉매 17.14%로 나타났다. 동조건에서 전처리 후 산가는 0.65 mgKOH/g로 예측되었고, 확인실험 결과 0.7 mgKOH/g로 측정되었다. 메탄올:오일 몰비로는 1.85:1로써 다른 오일의 전처리에 비해 적은 몰비에서 반응이 잘 진행됨을 알 수 있었다[18, 19]. 이러한 현상은 자트로파 오일 중 유리지방산 함량이 상대적으로 높아 메탄올과 유리지방산 반응이 효율적으로 이루어졌기 때문으로 판단된다.

RSM에 의해 도출된 촉매량과 메탄올 양에 따른 전처리 효율의 3차원 plot을 Fig. 5에 나타내었다. 전처리 반응 후 오일의 지방산 메틸 에스터 함량은 25.23%였다.

3-2. 바이오디젤 생산을 위한 전이에스테르화 반응

원활한 전이에스테르화 반응을 위해서는 오일 중의 유리지방산을

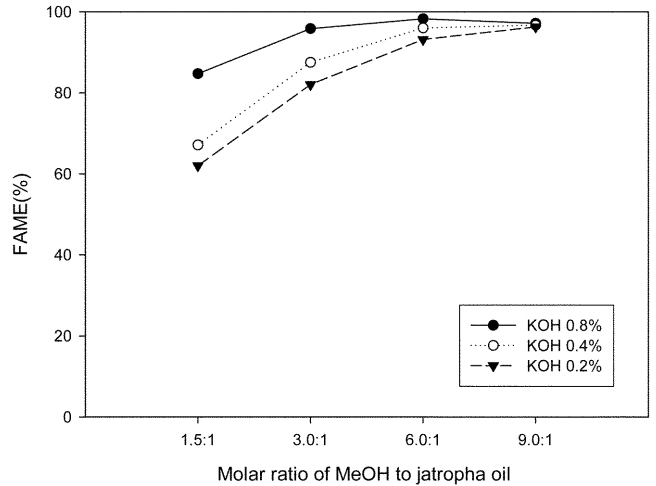


Fig. 6. Influence of molar ratio and catalyst concentration on transesterification (temperature, 333 K; stirrer speed, 200 rpm).

0.5% 이하로 낮출 필요가 있다. 자트로파 오일의 초기산가 11.5 mgKOH/g로부터 에스테르화 반응을 통해 0.7 mgKOH/g로 유리지방산 함량을 낮춘 전처리 오일을 이용하여 둥근 플라스크 반응기에서 전이에스테르화 반응 실험을 수행하였다.

반응온도 60 °C, 반응시간 30 min에서 메탄올:자트로파 오일 몰비 9:1, 6:1, 3:1, 1.5:1을 적용하여 몰비에 따른 반응성을 확인하였고, 촉매 농도 0.8%, 0.4%, 0.2%에서 촉매 농도에 대한 반응성을 확인하였다. 에스테르화 반응 후 자트로파 오일의 전이에스테르화 반응 실험 결과로 몰비, 촉매 농도에 대한 반응성을 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 전이에스테르화 반응 최적 조건은 메탄올과 오일의 몰비 6:1, 촉매 농도 0.8%로 나타났으며, 메틸 에스터 함량은 98.27%였다. 본 그래프에서 적은 몰비에서도 상당히 높은 지방산 메틸 에스터 함량을 보여 준 이유는 전처리 반응을 통해 지방산 메틸 에스터가 25% 정도 생성되어 기생성된 메틸 에스터가 전이에스테르화 반응을 촉진시켰기 때문으로 판단된다.

500 ml 가압 회분식 반응기를 이용하여 최적 반응조건으로 메탄올:자트로파 오일 몰비 6:1, 촉매농도 0.8%, 반응온도 60 °C, 교반속

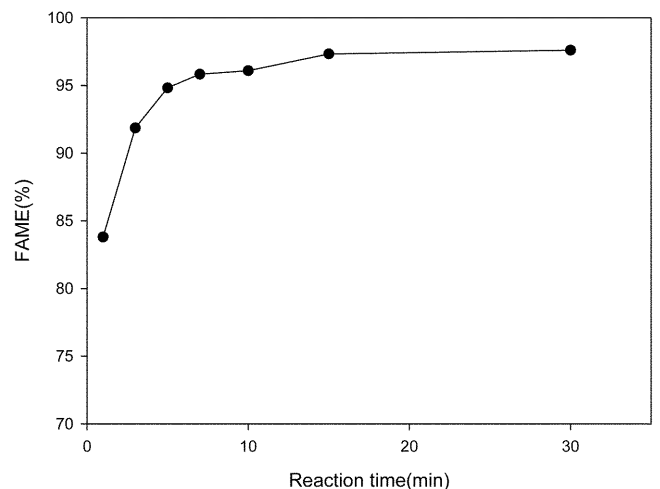


Fig. 7. Influence of reaction time on transesterification (temperature, 333 K; stirrer speed, 200 rpm; molar ratio of alcohol to oil, 6:1; catalyst concentration, 0.8%).

도 200 rpm, 반응시간 30 min에서 실험을 수행하였고, 반응시작 1, 3, 5, 7, 10, 15, 30 min에 시료를 채취하여 분석 하였으며 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 반응시간이 증가할수록 지방산 메틸 에스터 함량이 증가하다가 평형에 도달하였다. 반응시간 7 min 이후부터 96%의 메틸 에스터가 생성되는 것을 관찰하였고, 최종반응시간 30 min 에서는 97.35%의 메틸 에스터가 생성되었다.

3-3. 자트로파 바이오디젤의 물성분석

생산된 자트로파 바이오디젤의 물성을 분석한 결과와 국내 품질 규격을 비교하여 Table 2에서 보여주었다. Table 2에서 보는 바와 같이 지방산 메틸 에스터(fatty acid methyl ester, FAME) 함량은 97.35%(≥96.5%), 산가(acid value)는 0.3 mgKOH/g(≤0.5 mgKOH/g), 수분은 0.05%(≤0.05%), 산화안정성(oxidation stability)은 8.17 h (≥6 h), 총 글리세롤 함량은 0.125%(≤0.24%), monoglyceride 함량은 0.4375%(≤0.8%), diglyceride 함량은 0.0734%(≤0.2%), triglyceride 함량은 0.0000%(≤0.25%), 밀도는 0.8816 g/ml(0.875~0.900 g/ml), 저온필터막힘점(cold filter plugging point, CFPP)은 0 °C(≤0 °C), 황 함량은 2.07 ppm(≤10 ppm)으로 모두 품질규격을 만족하였다[20, 21].

Table 3은 생산된 자트로파 바이오디젤의 지방산 조성을 보여준다. 팔미틱산(palmitic acid)과 올레인산(oleic acid), 리놀레인산(linoleic acid)이 자트로파 바이오디젤의 대부분을 차지하고 있으며 불포화지방산 함량이 78.44%로 포화지방산보다 높은 함량을 가짐으로서 저온필터막힘점이 낮아 품질규격을 만족하였다. 또한 산화되기 쉬운 특성을 가진 리놀레익산(linolenic acid, C18:3)이 존재하지 않아 대두유에 비해 산화 안정성이 높은 것으로 판단된다.

Table 2. Comparison of biodiesel standard and jatropha biodiesel properties[20, 21]

Parameter	Unit	Jatropha BD	Limits
FAME	% (m/m)	97.35	96.5
Acid value	mgKOH/g	0.3	0.5
Water	mg/kg	500	500
Oxidation stability, 110 °C	time	8.17	6.0
Free glycerol	% (m/m)	0.0024	0.02
Monoglyceride	% (m/m)	0.4375	0.8
Diglyceride	% (m/m)	0.0734	0.2
Triglyceride	% (m/m)	0.0000	0.2
Total glycerol	% (m/m)	0.125	0.24
CFPP	°C	0.00	0.00
Sulfur	mg/kg	2.07	10.0
Density, 15 °C	g/ml	0.8816	0.875~0.900

Table 3. Fatty-acid composition of jatropha biodiesel

Fatty acid	Structure	Content (wt%)
Myristic acid (14:0)	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0.06
Palmitic acid (16:0)	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	15.26
Palmitoleic acid (16:1)	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	0.84
Stearic acid (18:0)	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	6.24
Oleic acid (18:1)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	38.95
Linoleic acid (18:2)	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	38.65
Saturated FA		21.56
Unsaturated FA		78.44
Total		100.00

4. 결 론

자트로파 오일의 전처리 공정으로 여러 가지 강산성 이온교환수지의 에스테르화 반응성 실험 결과 Amberlyst-15가 가장 적합한 고체 산 촉매로 밝혀졌으며, RSM에 근거한 최적화를 통해 얻은 최적 반응조건으로는 자트로파 오일에 대하여 메탄올 6.79%, 촉매 (Amberlyst-15) 17.14%, 반응시간 120분, 교반속도 200 rpm, 반응 온도 60 °C로 나타났으며, 산가는 0.7 mgKOH/g까지 감소하였다.

바이오디젤 생산을 위한 전이에스테르화 반응의 최적조건으로는 메탄올:오일 몰비 6:1, 촉매(KOH) 농도 0.8%, 반응시간 15 min, 교반속도 200 rpm, 반응온도 60 °C로써 분석결과 지방산 메틸 에스터 함량이 97.35%였으며, 산가, 수분, 산화 안정성, 글리세롤, 저온필터막힘점, 밀도, 황함량 모두 국내 품질 기준을 만족하였다. 특히 대두유나 팜오일로부터 생산된 바이오디젤의 경우 산화 안정성과 저온필터막힘점이 문제가 되는 경우가 많은데, 자트로파 바이오디젤의 경우 물성이 매우 우수한 것으로 나타났다.

본 연구를 통해 바이오디젤의 원료로 자트로파 오일이 매우 유망한 원료로 쓰일 수 있으며, 자트로파 오일로부터 생산된 바이오디젤이 경유 대체 연료로서 매우 유용하게 쓰일 것으로 기대된다.

감 사

본 연구는 에너지관리공단 신재생에너지센터의 신재생에너지기술개발 사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

- IEA, "Biofuels for Transport," IEA Bookshop(2004).
- Kim, H. R., "Biodiesel," *Pro. Ind. Chem.*, **5**(1), 27-34(2002).
- Bak, Y. C., Choi, J. H., Kim, S. B. and Kang, D. W., "Production of Bio-diesel Fuels by Transesterification of Rice Bran Oil," *Korean J. Chem. Eng.*, **13**(3), 242-245(1996).
- Graboski, M. S. and McCormick, R. L., "Combustion of Fat and Vegetable Oil Derived Fuels in Diesel Engines," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **24**, 125-164(1998).
- Connemann, J. and Fischer, J., "Biodiesel in Europe 1998," Paper presented at Int. Liquid Biofuels Congress, Curitiba, Brazil(1998).
- Altiokka, M. R., "Kinetics Study of Esterification of Acetic Acid with Isobutanol in the Presence of Amberlite Catalyst," *Applied Catalysis A: General*, **239**(1-2), 141-148(2003).
- Teo, H. T. R. and Saha, B., "Heterogeneous Catalyzed Esterification of Acetic Acid with Isoamyl Alcohol Kinetic Studies," *J. Catalysis*, **228**(1), 174-182(2004).
- Kim, Y. J., Kim, D. K., Rhee, Y. W., Park, S. C. and Lee, J. S., "A Kinetic Study on the Esterification of Oleic Acid with Methanol in the Presence of Amberlyst-15," *Korean Chem. Eng. Res.*, **43**(5), 621-626(2005).
- Jordan, V. J. and Gutsche, B., "Development of An Environmentally Benign Process for the Production of Fatty Acid Methyl Esters," *Chemosphere*, **43**(1), 99-105(2001).
- Na, F., Clemens, L. D. and Hanna, M. A., "The Effects of Catalyst, Free Fatty Acids and Water on Transesterification of Beef Tallow," *trans. ASAE.*, **41**, 1261-1264(1998).

11. Foidl, N., Foidl, G., Sanchez, M., Mittelbach, M. and Hackel, M., "Jatropha Curcas L. as a Source for the Production of Biofuel in Nicaragua," *Bioresource Technology*, **58**(1), 77-82(1996).
12. AOCS Official Method cd 3d-63, "Acid Value," Official Method and Recommended practices of the AOCS, Fifth Edn. AOCS. Champaign, Illinois(2003).
13. Gustone, F. D., "Fatty Acid and Lipid Chemistry," Chapman&Hall, UK, p207(1996).
14. CEN, EN 14103, "Fat and Oil Derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of Ester and Linoleic Acid Methyl Ester Contents," (2001).
15. CEN, EN 14105, "Fat and Oil Derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of Free and Total Glycerol and Mono-, Di-, Triglyceride Contents," (2001).
16. CEN, EN 14112, "Fat and Oil Derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of Oxidation Stability," (2003).
17. Korea Institute of Energy Research., "A process Development of Biodiesel Production from Used Frying Oil Using Chemical Catalyst," Resource Recycling R&D Program, 2A-B-3-1, 96-111(2003).
18. Korea Institute of Energy Research., "Process Development for Production of Biodiesel from Waste Fats," Industrial Waste Recycling R&D Program, A-B-2-1, 53-56(2006).
19. Lee, S. G., Chae, H. J., Yoo, J. W. and Kim, E. Y., "Pretreatment of Feedstock by Ion Exchange Resin Catalyst in Biodiesel Process," *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, **21**(1), 68-71(2006).
20. CEN, EN 14214, "Biodiesel Standard," (2003).
21. Korean Biodiesel Council, "A Study on the Standardization of Biodiesel Quality," MOCIE Report(2004).