

## 산/알칼리 촉매에 의한 팔미트산 함유 유채유의 Biodiesel화

현영진<sup>†</sup> · 김해성

<sup>†</sup>제주대학교 공과대학 청정화학공학과, 첨단기술연구소  
명지대학교 공과대학 화학공학과  
(2006년 4월 20일 접수 ; 2006년 11월 8일 채택)

### Conversion of Rapeseed Oil Containing Palmitic Acid into Biodiesel by Acid/Alkali Catalysts

Young-Jin Hyun<sup>†</sup> · Hae-Sung Kim

<sup>†</sup>Department of Chemical Engineering & Clean Technology, Cheju National University,  
Jeju-Si, 690-756, Korea

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin, 449-728, Korea  
(Received Apr. 20, 2006 ; Accepted Nov. 8, 2006)

**Abstract** : The esterification of palmitic acid in rapeseed oil and methanol emulsified by propylene glycol with PTSA(p-toluene sulfonic acid) was followed by the transesterification of rapeseed oil into biodiesel with 1(w/v)% GMS(glycerol monostearate) as an emulsifier using TMAH(tetramethyl ammonium hydroxide) catalysts at 60°C. The former reaction was optimized at the 1:20 of molar ratio of oil to methanol and 5wt% PTSA, and the latter was optimized at the 1:8 of molar ratio of oil to methanol and 0.8wt% TMAH. The overall conversion into biodiesel was 98% after 60min of reaction time at the 1:8 of molar ratio, 0.8wt% TMAH and 60°C. TMAH was a good catalyst to control the viscosity of biodiesel mixture.

**Keywords** : esterification, PTSA, transesterification, TMAH, overall conversion, viscosity of biodiesel.

#### 1. 서론

바이오디젤은 주로 식물성 유지와 동물성 지방으로부터 생산할 수 있는 디젤엔진의 대체연

료로서 green ester라고도 하는데, 산소는 11% 함유하나 황과 방향족 탄화수소를 함유하지 않으므로 오염물질의 발생량을 저감할 수 있다. 또한, 생태계에 유출되어도 생분해될 뿐만 아니라 발화점이 높아서 운송과 저장 시 보다 더 안전하며, 탄산가스 배출량을 규제하는 “기후 변화 협약”의 관점에서 대체 연료로서의 중요

<sup>†</sup>주저자 (e-mail:yjhyun@cheju.ac.kr)

성이 고조되고 있다[1,2]. 유지의 주 성분인 지방산 글리세린 에스테르를 메탄올과 같은 단사슬 알코올의 지방산 에스테르로 전환시킨 바이오디젤은 페트로 디젤과 혼합하거나 단독으로 디젤엔진의 연료로 사용된다. 유럽연합 중 주도적 역할을 하는 독일과 오스트리아는 유채유로부터 연간 150만 톤의 바이오디젤을 생산하였고, 미국에서도 바이오디젤에 관한 품질기준을 확정하고 대두유와 동물성 지방으로부터 대규모로 생산하고 있다. 지금까지 디젤엔진의 주 연료는 원유로부터 만들어진 경유로 공급되고 있다. 뿐만 아니라 산업화의 에너지 소요량의 90% 이상이 원유로 공급되면서, 원유가격이 계속 급등하여, 에너지 위기가 재현될 조짐이다. 이러한 화석연료의 남용은 지구 온난화를 가져왔고, 생태계 훼손이 심각해졌다. 화석연료를 대체하기 위해 북미와 유럽 선진국들에 의해 식물유로부터 바이오디젤이 개발되었다. 바이오디젤 생산단가는 최적 기술 개발 뿐만 아니라 폐수처리 비용에 의해서도 결정된다. 바이오디젤의 공급가를 낮추어 이를 실용화하기 위해서는, 우선 원료를 용이하게 구입해야 한다. 대두유나 유채유는 대단위로 경작을 하는 미국이나 캐나다에서는 저렴하게 구매할 수 있어 바이오디젤이 상용화 되었다. 그러나 미국의 식당가에서 배출되는 약 년 간 25억 파운드의 폐 지방이 하천 및 생태계의 질을 악화시키면서 이를 수거하여 자원으로 재활용하기 위한 판매가 시작되었다. 1 인당 년 간 배출하는 포화 지방산 함량이 15wt% 이하인 옐로우 그리스는 9 파운드로서 그 판매가는 \$0.09 - \$0.20이고, 그 함량이 15wt% 이상인 브라운 그리스는 13 파운드로서 그 판매가는 \$0.01 - \$0.03이다. 년 간 116.38억 파운드의 옐로우 · 브라운 그리스의 폐 지방이 바이오디젤로 전환되어 150만 갤런의 디젤유를 대체한다면, 하천 생태도 복원될 것으로 기대된다[3]. 따라서 식당에서 배출되는 폐식용유를 바이오디젤의 원료로 재활용하는 연구가 시작되었다. 콩이나 유채를 소규모로 재배하는 한국의 경우 저렴한 식물유의 안정적 공급이 어려워, 폐식용유의 바이오디젤로 전환 연구가 한층 절실하다. 폐식용유는 탄소수가 16인 팔미트산이 주요 성분으로 동물유와 식물유의 혼합물이다. 식물유나 동물유에 포화 지방산이 많으면, 세탄수는 높으나, 고온에서 가수분해 · 증합 및 산화가 일어나면서 연료로 부

적합하다[3]. 유리 지방산 형태로 포화 지방산을 4wt% 이상 함유하는 폐식용유의 경우, 알칼리로 세척해도 포화 지방산에서 만들어진 금속 비누가 지방산 메틸에스테르로부터 글리세롤의 분리를 어렵게 하고, 알칼리 촉매가 불활성화된다. 따라서 산 · 알칼리 촉매를 사용하는 2단계 공정이 수행되어야 한다[4]. 1단계의 산 촉매 에스테르화도 가역 반응으로 반응속도가 아주 느리다. 알칼리에만 잘 녹는 산 촉매로는 황산, 염산, 인산 등이 있고, 포화 지방산이나 알코올의 두 상에 잘 용해하는 PTSA가 가장 활성이 높은 촉매로 알려져 있다. 포화지방산과 반응하는 1급 알콜로는 약간 독성은 있으나 저렴하고, 물과 공비 혼합물을 형성하지 않는 메탄올이 적절한 것으로 알려져 있다[5]. 포화 지방산의 에스테르화 기전을 보면, 산 촉매에서 해리된 프로톤에 의해 양자화 된 카르보닐기 메톡시드 이온이 친 핵 공격을 하여 사면체의 중간체가 형성되며, 프로톤의 이동으로 중간체가 깨어지는 일련의 과정을 2회 반복함으로써 지방산 메틸에스테르와 물분자가 생성된다. 포화 지방산과 메탄올의 몰비는 양론적으로 1:1이다. 그러나 물분자가 많을수록 역 반응이 진행되어 정 반응 속도가 느려진다. 이 점을 해소하기 위해 물비를 1:10 이상으로 높게 유지하여 부산물인 물을 메탄올에 녹이면, 산 촉매가 물 분자로 이동하지 못하여 해리되는 프로톤의 세기를 일정하게 유지해야 한다. 물 분자를 제거하는 물리적 방법으로, 메탄올-물 혼합물의 기화 · 침강 · 원심분리 · 에틸렌글리콜 세척 등이 있다[6]. 본 연구에서는 폐식용유로부터 바이오디젤 전환의 기본 조건을 도출하기 위해 포화 지방산을 함유하는 유채유를 사용하여 1단계 산 촉매 에스테르화와 2단계 알칼리 촉매 전이에스테르화를 수행하였다. 1단계 에스테르화 조건들이 2단계 전이에스테르화에 미치는 영향을 고찰하여, 지방산 메틸에스테르의 총괄 전환율과 물성을 향상시키는 최적 조업조건을 제시하는 것이 본 연구의 목적이다.

## 2. 실험

유채유에 팔미트산[1급, (주) 대정화학]을 첨가하여 19wt%의 팔미트산을 함유하는 시료를 조제하였고, 산 촉매로는 PTSA[1급, (주) 대정

화금]를 사용하였다. 60°C에서 팔미트산과 프로필렌글리콜[1급, (주) 대정화금] 및 유화제 GMS(glycerol monostearate, 특급, 한비상사)를 반응물에 첨가하여 촉매함량을 1wt%, 3wt%, 5wt%로 변화시키면서 에스테르화를 수행하였다. 시료채취 시 프로필렌글리콜을 첨가하여 반응온도를 낮추어 에스테르화를 종료시켰다. 그리고 미 반응 팔미트산을 0.1N NaOH로 적정하여 팔미트산 양을 계산하였고, 이로부터 팔미트산의 에스테르화 전화율을 추산하였다. 팔미트산의 에스테르화가 종료 시, 상층부의 메탄올과 물의 혼합물을 증발시키고, 산 촉매를 중화시키는 데 소요되는 양과 전이에스테르화에 소요되는 양을 고려한 KOH 및 TMAH (25%, ACROS ORGANICS, New Jersey, USA) 촉매가 각각 녹은 메탄올과 1(w/v)% GMS 유화제를 첨가하여 물비와 촉매 함량을 변화시키면서 전이에스테르화를 수행하였다. 유체유의 전화율은 이론적 글리세린 양에 대한 전이에스테르화로 생성된 글리세린의 양의 비로 추산하였다. 글리세린 추출은 다음과 같이 수행하였다. 초산을 가하여 전이에스테르화를 종료시켜, 지방산 메틸에스테르를 클로로포름과 노말헥산(체적비, 1:2) 혼합물로 추출하면, 글리세린은 하부로 상분리된다. 이를 채취하여 8 - 9시간 정도 건조시키면, 메탄올이 제거되고, 글리세린만 얻어진다. 글리세린 양의 정확한 정량을 위해 추출을 2회 반복하였다. 팔미트산의 에스테르화와 유체유의 전이에스테르화의 전화율을 각각을 고려하여 총괄 전화율을 추산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 에스테르화 전화율에 미치는 물비의 영향

팔미트산 소멸속도는 팔미트산과 메탄올의 반응차수를 각각 1차로 가정하고, 역반응 속도상수에 대한 정반응 속도상수의 비인 평형상수  $K_{eq} = k_A/k_{-A}$ 를 이용하면, 식 (1)로 표시된다[5].

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_A(C_A C_M - C_E C_W / K_{eq}) \dots \dots \dots (1)$$

초기 팔미트산에 대한 메탄올의 물비  $M \equiv C_{MO}/C_{AO}$ ,  $a_1 = (1 - 1/K_{eq})$ ,  $a_2 =$

$[(M + 1)^2 - 4a_1]^{0.5}$ 로 놓고, 반응물과 생성물을 팔미트산의 전화율( $X_A$ ) 항으로 표시하면 식(1)은 식(2)으로 된다.

$$dX_A/dt = k_A C_{AO} [X_A - (M + 1 + a_2)/2a_1] [X_A - (M + 1 - a_2)/2a_1] \dots \dots \dots (2)$$

전화율을 시간에 대해 적분하면, 식 (3)이 된다.

$$\ln[(2a_1 X_A - M - 1 - a_2)/(2a_1 X_A - M - 1 + a_2)] = (a_2/a_1) k_A C_{AO} t \dots \dots (3)$$

Fig. 1은 60°C에서 5wt% PTSA 촉매를 사용하여 프로필렌글리콜 유화제를 0.295mL 첨가 시와 미첨가 시 팔미트산과 메탄올 물비에 따른 팔미트산의 에스테르화 전화율을 반응시간에 대해 도시한 것이다.

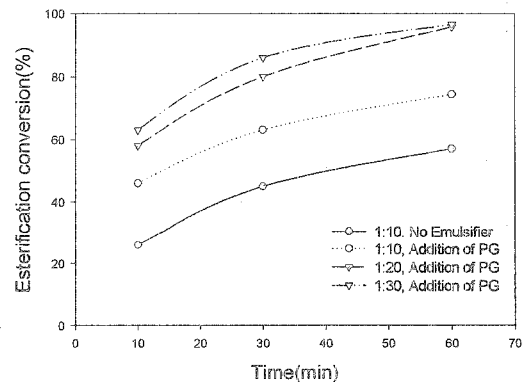


Fig. 1. Effects of molar ratios of palmitic acid to methanol on esterification conversion(5wt% PTSA, 60°C).

반응시간에 따른 전화율은 팔미트산과 메탄올의 반응차수를 각각 1차로 가정하여 유도된 식 (3)에 의해 잘 추산되었다. 반응시간 60분에서 물비가 1:10일 때 유화제인 프로필렌글리콜을 첨가하면 팔미트산과 메탄올의 혼화효과 증가로 전화율은 79%로 증가하였다. 그러나 이 전화율로부터 추산된 유체유에 대한 미 반응 팔미트산의 함량이 한계치 (0.5%)보다 훨씬 큰 5%라서 1단계의 1:10 물비는 2단계 알칼리 촉매에 의한 전이에스테르화에 부적절한 것으로 나타났다. 이로부터 메탄올이 불분자를 충분히

차폐하지 못하여 에스테르화의 역반응이 진행되었음을 알 수 있었다. 물비가 1:20과 1:30으로 증가하면, 물분자가 메탄올로 충분히 차폐됨으로써 PTSA 촉매로부터 방출되는 일정세기의 양성자에 의해 지방산의 카르보닐기로 메톡시드 이온의 친 핵 공격이 용이해져 팔미트산의 전화율이 반응시간 60분에서 1:20과 1:30의 물비에 무관하게 96.5%를 보였다. 따라서 최적 물비는 1:20으로 판단되었다.

### 3.2. 에스테르화 전화율에 미치는 촉매 함량의 영향

촉매함량은 지방산 전이 에스테르화를 지배하는 주요 인자이다. 특히 가격이 저렴한 알칼리촉매와 달리 고가의 PTSA 촉매의 함량이 바이오디젤의 생산비를 좌우한다. R. Aafaqi 등은 2.5wt% PTSA 촉매를 사용하여, 물비 1 : 5, 100℃에서 팔미트산과 이소프로판올의 에스테르화를 수행하였다. 1 시간 후 에스테르화 전화율은 77%였다[5]. 본 연구에서는 60℃와 물비 1:20에서 프로필렌글리콜로 팔미트산과 메탄올을 유화시켜 에스테르화를 수행하였다. PTSA 함량변화에 따른 팔미트산의 에스테르화 전화율을 Fig. 2에 도시하였다.

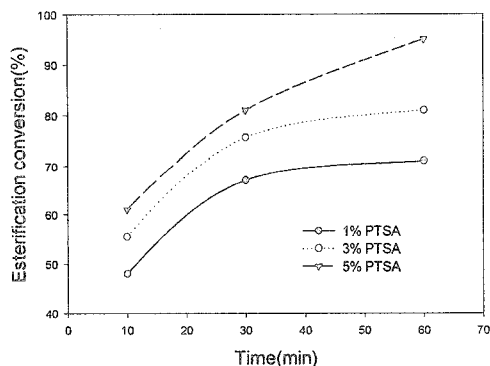


Fig. 2. Effects of weight percentage of PTSA on esterification conversions of palmitic acid(1:20 of molar ratio of palmitic acid to methanol, 60℃).

촉매 함량이 높을수록, 방출되는 양성자의 세기가 증가하여 메톡시드 이온이 카르보닐기에 친 핵 공격을 하는 속도가 증가한다. 따라서 사면체의 중간생성물이 활성화됨으로써 전화율이 증가하였다. 반응시간이 경과하면서 촉매함량이

낮으면 양성자 세기가 감소하여 평형에 빨리 도달하고, 촉매함량이 높으면 양성자 세기가 증가하여 정반응이 진행됨으로써 에스테르화 전화율의 큰 차이를 보였다. 반응시간 60분에서, 3wt% PTSA와 5wt% PTSA일 때 에스테르화 전화율은 각각 80.2%, 96.5%였다. 따라서 최적 촉매 함량은 5wt%로 판단되었다.

### 3.3. 총괄 전화율에 미치는 물비의 영향

불포화 지방산과 알콜의 전이에스테르화의 양론 물비는 1:3이나, 가역반응이어서 물비를 높여야 반응이 빨라진다. 본 연구에서는 1단계의 에스테르화가 종료된 반응 혼합물에 1(w/v)% GMS 유화제를 첨가하고, 0.8wt% TMAH를 사용하여, 유체유와 메탄올의 물비를 변화시키면서 60℃에서 전이에스테르화를 수행하였다. 물비가 총괄 전화율에 미치는 영향을 Fig. 3에 도시하였다.

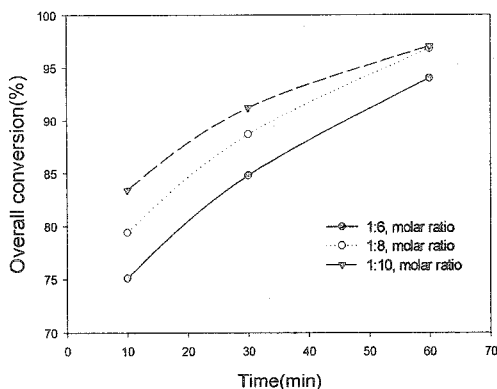


Fig. 3. Effects of molar ratios of rapeseed oil to methanol on overall conversion of rapeseed oil (1:20 of molar ratio of palmitic acid to methanol, 0.8wt, TMAH, 60℃).

반응초기에는 비가역 반응이고, 물비에 따라 메탄올로부터 생성되는 메톡시드 이온의 세기가 증가하여, 총괄 전화율에 미치는 물비의 영향이 컸으나, 반응시간이 증가할수록 메톡시드 이온의 세기가 감소하여 비가역 반응이 평형에 이르면서 그 영향이 감소하였다. 5wt% TMAH 촉매사용 시와 반응시간 60분에서 1:8 물비의 총괄 전화율은 1:10 물비의 전화율에 근접한 98%를 보였다. 따라서 2단계 전이에스테르화의

최적 몰비는 1:8로 나타났다.

### 3.4. 총괄 전하율에 미치는 촉매 함량의 영향

식물유의 전이에스테르화에 사용되는 범용 촉매는 KOH, NaOH, NaOCH<sub>3</sub> 등으로 알려져 있다. 이들은 가격도 저렴하고, 전하율도 높다. 그러나 동절기에 바이오디젤에 일부 용해되어 금속비누가 만들어지고, 바이오디젤과 글리세린의 분리가 어려워진다. 이들을 증화·세척하여 바이오디젤로부터 완벽하게 분리시켜야 연료로서 충분한 기능을 수행한다[7]. 한국에서 생산되는 바이오디젤로 운행되는 자동차의 엔진에서 소리가 나면서 시동이 갑자기 꺼지는 사례도 나타나고 있는 바, 이는 바이오디젤의 분리·정제가 불완전하였기 때문으로 알려졌다. 폐수방출을 없애고, 연료성능을 높이는 등의 문제점들을 해결하기 위해 친환경적 촉매 개발 연구가 시작되었다. 대용 촉매로는 지방산 글리세리드와 알콜에 모두 높은 용해성을 갖는 액체촉매로서, DEA(di ethyl amine), DMAE(di methyl ethanol amine), TMAH(tetra methyl ammonium hydroxide: 25% solution in methanol) 등이 있다. 본 연구에서는 pH가 12-13이고, 비점이 65°C라서 회수가 용이한 TMAH를 촉매로 선정하였다[6]. 1:20 몰비의 1단계 에스테르화가 종료된 후, 1(w/v)% GMS로 몰비 1:8의 메탄올과 유채유를 유화시켜 60°C에서 KOH와 TMAH 촉매 함량 변화에 따라 2단계 전이에스테르화를 수행하였다. 두 촉매의 함량이 총괄 전하율에 미치는 영향을 Fig. 4에 도시하였다. T. Cereve 등은 65°C 및 1:9 몰비에서 3wt% TMAH 촉매로 유채유를 전이에스테르화시켜 60분에서 80% 전하율을 얻었다[6]. 본 연구에서 KOH 촉매는 TMAH보다 히드록시드 이온(OH<sup>-</sup>) 방출량이 적고, 두 상의 혼화성이 낮아 낮은 총괄 전하율을 보였다. 0.8wt% TMAH 촉매 사용 시 총괄 전하율은 1wt% TMAH 촉매의 전하율에 근접한 98%를 보였다.

TMAH 함량이 증가할수록 두 상의 혼화성 증가로 반응초기의 물질전달 저항을 최소화시키며, 글리세린이 TMAH에 녹아 전이에스테르화가 정방향으로 진행되기에 총괄전하율이 증가하였다[10,11,13]. 따라서 TMAH 촉매의 최적함량은 0.8wt%로 나타났다. TMAH는 증화·세척이 요구되지 않는 친환경적 비금속 촉

매이나 KOH 촉매보다 고가라서 바이오디젤과 글리세린 상의 TMAH 촉매를 회수·재활용하는 기술을 개발한다면, 최적성능을 갖는 촉매로 판단되었다.

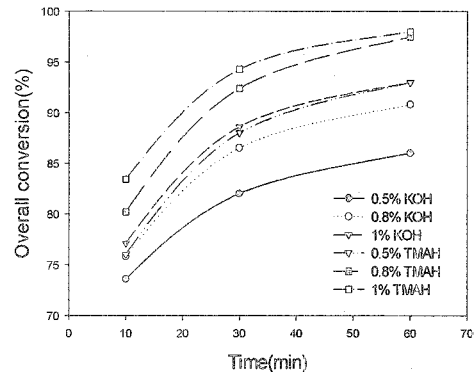


Fig. 4. Effects of weight percent of catalysts on overall conversions (1:20 and 1:8 of molar ratios, 60°C).

### 3.5. 비누화 반응에 미치는 촉매의 영향

바이오디젤의 연소성능은 점성에 의존한다. 알칼리 촉매의 일부는 바이오디젤 상에 용해하여 수분을 흡수하면, 바이오디젤의 점성을 증가시킨다[14,15]. 본 연구에서는 바이오디젤의 점성을 높이는 비누화 반응의 진행여부를 확인하기 위해 각각의 0.8wt%의 KOH와 TMAH 촉매로 제조된 바이오디젤 혼합물을 40°C에서 36시간 방치한 후, 12시간 간격으로 각각의 점도(LV DV-11+PRO, Viscometer : Brookfield, Co. U.S)를 측정하여 Fig. 5에 도시하였다. 우선 0.8wt%의 KOH와 TMAH 촉매가 바이오디젤 상에 용해되는 양을 0.1N sulfamic acid로 적정하여 측정하였다. 0.8wt% KOH는 바이오디젤 상에 35%, 글리세린 상에 65%로 분배되고, 0.8wt% TMAH는 바이오디젤 상에 51%, 글리세린 상에 49% 분배되었다. TMAH 촉매로 제조된 바이오디젤 혼합물의 동 점도는 40°C에서 36시간 방치 시 6.1mm<sup>2</sup>/s로 일정하여 비누화가 진행되지 않았음을 알 수 있었다. 이 값은 ASTM D-6751의 D-445법으로 40°C에서 측정된 B100의 동 점도기준(6mm<sup>2</sup>/s, 40°C)에 적합하였다. KOH 촉매로 제조된 바이오디젤의 동 점도는 36시간 후 3.01mm<sup>2</sup>/s만큼 증가하여 비누화가 진행되었음이 판단되었다.

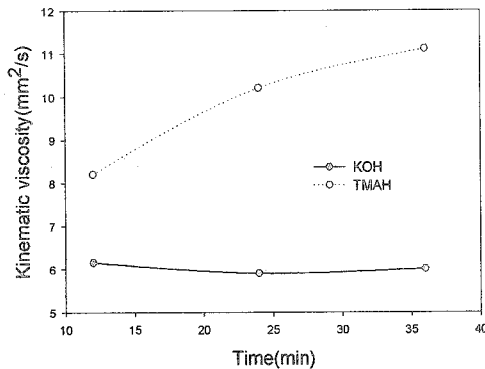


Fig. 5. Effects of used catalysts on the viscosity of biodiesel(1:20 of palmitic acid to methanol, 5wt% PTSA, 1:8 of rapeseed oil to methanol, 60°C).

따라서 TMAH 촉매는 바이오디젤의 점성을 조절하는 기능을 갖는 촉매로 판단되었다.

#### 4. 결 론

팔미트산 함유 유채유의 1단계 에스테르화 및 2단계 전이에스테르화를 60°C에서 수행한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 에스테르화반응은 팔미트산과 메탄올에 관한 1차 속도식에 의해 잘 예측되었다. 프로필렌 글리콜 유화제 및 PTSA 촉매를 사용한 1단계의 에스테르화시 팔미트산과 메탄올의 몰비 1:20과 촉매함량 5wt% PTSA일 때 에스테르화 전환율은 96.5%에 도달하였다.
2. 1단계 에스테르화후에 1(w/v)% GMS 유화제와 0.8wt% KOH와 TMAH촉매를 사용한 2단계 전이에스테르화에서 유채유와 메탄올의 최적 몰비는 1:8로 나타났고, TMAH가 KOH보다 높은 촉매성능을 보였고, 0.8wt% TMAH 촉매의 총괄 전환율은 98%에 도달하였다.
3. 비누화 반응에 미치는 촉매의 영향을 검토한 결과, TMAH 촉매는 바이오디젤의 점성을 조절하는 적절한 촉매로 판단되었다.

#### 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 Ethanolate Supported Over Silica Gel As Catalysts, *J. Chem. Technol. & Biotechnol.*, 79, 1127 (2004).
6. T. Cereve, S. Peter, and E. Weidner, Biodiesel Transesterification of Biological Oils with Liquid Catalysts : Thermodynamics Properties of Oil-Methanol Amine Mixture, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 9535 (2005).
7. J. Van Gerpen, D. Clements, and G. Knothe, *Biotechnology Production Technology*, NREL/SR-510-36244, 30 (2004).
8. M. Canaki and J. Van Gerpen, Biodiesel Production from Oils and Fats with High Free Fatty Acids, *ASAE*, 44, 1424 (2001).
9. H. E. Hoydonckx, D. E. De Vos, and S. A. Chavan, Esterification and Transesterification of Renewable Chemicals, *Top. Catal.*, 27, 83 (2003).
10. M. J. Haas, P. J. Michalski, and S. Ruyan, Production of FAME from Acid Oil, a By-Product of Vegetable Oil Refining, *JAOCs*, 80, 97 (2003).

11. D. G. Boocock, Single- Phase Process for Production of Fatty Acid Methyl Esters from Mixtures of Triglycerides and Fatty Acids, *Canadian Patent* No. 2381, 394 (2001).
12. U. R. Unnithan and K. K. Tiwari, Kinetics of Esterification of Oleic Acids and Mixtures of Fatty Acids with Methanol Using Sulfuric Acid and p-Toluene Sulfonic Acid as Catalyst, *Indian Journal of Technology*, 25, 477 (1987).
13. V. R. Dhanuka, V. C. Malshe and S. B. Chardali, Kinetics of Liquid Phase Esterification of Carboxylic Acids with Alcohols in the Presence of Acid Catalysts, *Chem Eng Sci*, 32, 551 (1977).
14. K. B. Cigizoglu, T. Ozaktas, and F. Karamanglu, Used Sunflower Oil as Alternative Fuel for Diesel Engines, *Energy Source*, 19, 559 (1997).
15. H. A. Al-Kahtani, Survey of Quality of Used Frying Oils from Restaurant, *JAACS*, 68(1), 857 (1991).