バイオディーゼル燃料生成反応に対する 酸化カルシウムの触媒特性

Solid Base Catalysis of Calcium Oxide for a Reaction to Convert Vegetable Oil into Biodiesel

高津 淑人^a, 角森 道人^b, 山中 真也^c, 日高 重助^c

Masato Kouzu, Michito Tsunomori, Shinya Yamanaka, Jusuke Hidaka

Received 16 December 2008; Accepted 12 February 2009

For the purpose of investigating the solid base catalysis of calcium oxide for transesterification of soybean oil with refluxing methanol, the catalyst collected after the reaction was characterized by several instrumental methods: X-ray diffraction, scanning electron microscopy, solid-state ^{13}C -NMR. The collected catalyst consisted of calcium glyceroxide, due to the direct combination of calcium oxide with glycerol by-produced from soybean oil. The collected catalyst was reused for the soybean oil transesterification, and we found that the yield of fatty acid methyl esters reached 70% after 1 h. Although the transformation of the catalytically active phase brought a slight decrease in the reaction efficiency, calcium glyceroxide was catalytically tolerant to air-exposure. This is why the collected catalyst could be reused without any deactivation.

Keywords: Calcium oxide, Solid base catalyst, Biodiesel, Transesterification, Calcium glyceroxide

1. 緒 言

酸化カルシウムは、製鉄やセメント製造等に用いる重要な工業材料として知られている。一方で、その化学構造に由来する強力な塩基性を化学反応の促進に利用することも研究されている¹⁾。岩塩型のイオン結晶

によって構成される酸化カルシウムは、カルシウムカチオンのルイス酸性が弱いため、炭化水素類からプロトンを引き抜けるほど酸素アニオンの塩基性が強い。このような酸化カルシウムの固体塩基特性を活かす化学反応として、近年では植物油とメタノールのエステル交換が注目されている²⁻⁵⁾。

このエステル交換から得られる脂肪酸メチルエステルは軽油代替燃料に利用でき、カーボンニュートラルな特性を持つことから、「バイオディーゼル燃料」として知られる。現存の製法は、メタノールに溶解した苛性アルカリによる均一触媒反応を利用しており、常圧でメタノールを還流させる程度の穏和な操作条件で高い反応効率が見られることを特徴としている^{6,7)}。しかし、バイオディーゼル燃料へ混入している均一触媒を除去するための工程から大量のアルカリ性含油廃水が排出されており、環境や経済性の両面から問題視されている⁸⁾。その解決手段として、植物油とメタノールのエステル交換を固体塩基で触媒することが考えられており⁹⁻¹¹⁾、酸化カルシウムは有力な触媒材料の一

a 同志社大学 微粒子科学技術研究センター
(〒619-0225 京都府木津川市木津川台 4 丁目1-1 同志社大学 学研都市キャンパス (快風館) TEL 0774-65-7654
Research Center for Fine Particle Science and Technology,
Doshisha University
(Gakkentoshi-campus, 4-1-1, Kizugawadai, Kizugawa, Kyoto 619-0225, Japan)

b 菱光石灰工業株式会社
(〒101-0043 東京都千代田区神田富山町10-2)
TEL 03-5289-9221
Ryoko Lime Industry Co., Ltd.
(10-2, Kandatomiyama-cho, Chiyoda, Tokyo 101-0043, Japan)

c 同志社大学 理工学部 化学システム創成工学科
(〒610-0321 京都府京田辺市多々羅都谷1-3)
TEL 0774-65-6648
Department of Chemical Engineering and Materials Science,
Faculty of Science Engineering, Doshisha University
(1-3, Tatara-miyakodani, Kyotanabe, Kyoto 610-0321, Japan)

つである。

我々は、酸化カルシウムを用いた大豆油とメタノールのエステル交換を現存製法と同じ操作条件で実施し、2時間程度の反応で脂肪酸メチルエステルの生成率が99%以上になることを見出した¹²⁾。また、酸化カルシウムを使用済み天ぷら油のバイオディーゼル燃料化に用いる場合は、触媒被毒成分である遊離脂肪酸を除去するための前処理工程が必要であると報告した¹³⁾。

ここで気になることは、副原料に用いるメタノールに対する酸化カルシウムの反応性である。常温下でも両者は速やかに化合するとの報告があり¹⁴⁾。エステル交換を触媒する実質的な活性種は、酸化カルシウムではなくカルシウムメトキシドであるかも知れない。また、エチレングリコールのような多価アルコールとも容易に化合することから¹⁵⁾、エステル交換によって副生するグリセリン(3価アルコール)と酸化カルシウムが化合している可能性もある。しかしながら、活性種を研究した具体的な事例は見当たらない。

本研究では、触媒の活性種を明らかにすることを目的に、大豆油とメタノールのエステル交換に添加した酸化カルシウムを反応後に回収し、その化学組成を調べた。また、酸化カルシウムをメタノールやグリセリンと直接化合させて、得られた生成物の性状をエステル交換後に回収した使用済み触媒と比較した。さらに、エステル交換を開始した直後に触媒の一部を抜き出し、化学組成の変化を調べた。その結果、酸化カルシウムはグリセリンとの化合物へと変化しており、メタノールとは全く化合していないことが分かった。そこで、実質的な活性種であるカルシウムグリセロキシドの触媒特性を調べた。

2. 実 験

2. 1 触媒調製

酸化カルシウムは、粉末状の石灰石を900℃で1.5時間焼成することによって得た。得られた酸化カルシウムは、後述する大豆油とメタノールのエステル交換に用いただけでなく、使用済み触媒に対する比較試料を調製するために、メタノールやグリセリンと60℃で直接化合させた。Fig. 1は、得られた比較試料の粉末X線回折(XRD)を測定した結果である。メタノールを用いたときは、カルシウムメトキシド($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{O})_2$)が生成した。グリセリンの場合は酸化カルシウムがカルシウムグリセロキシド($\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$)へと変化した。Table 1は、比較試

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of solid base catalyst employed for the present study
(a) calcium oxide ; (b) calcium methoxide ;
(c) calcium glyceroxide

Table 1 Properties of solid base catalysts employed for the present study

	Surface area* (m^2/g)	Strength of basic sites** (-)
Calcium oxide	13	$15.0 < H_- < 18.4$
Calcium methoxide	44	$15.0 < H_- < 18.4$
Calcium glyceroxide	1	$9.3 < H_- < 15.0$

* Calculated by the BET method using nitrogen adsorption isotherm measured at 77K.

** Determined by indicator method.

料の表面積と塩基強度を示す。カルシウムグリセロキシドは、表面積が非常に小さく、また塩基強度も低かった。比較試料の粒子形状をFig. 2に示す。

2. 2 大豆油のエステル交換

内容積500mlのパイレックスガラス製セパラブルフラスコを反応容器に用い、常圧下でメタノールを加熱還流させながら大豆油をエステル交換した。本研究では、遊離脂肪酸の影響を最小限度で止めるため、酸価が0.1mg-KOH/g以下に低減されている食用大豆油を原料とした。

大豆油100ml, メタノール(試薬特級)50mlを14mmolの触媒(酸化カルシウムで約0.8g)と共に反応容器へ投入し、攪拌機, アルコール温度計, およびジムロート式水冷管を取り付けたセパラブルカバーで反応容器を密閉した。500rpmで攪拌を始めてから5分後に、反応容器をマントルヒーターで加熱した。メタノールの還流が始まってからは、30分間隔

Fig. 2 Catalyst particles observed with scanning electron microscopy
(a) calcium methoxide and
(b) calcium glyceroxide

で 3ml のサンプルを抜き出し、脂肪酸メチルエステル (FAME) の生成率を測定した。

FAME の生成率は、ガスクロマトグラフ分析で決定した。分析用のサンプルはクールオンカラム方式によってカラムへ注入し、FAME を分離した。使用したカラムはジメチルポリシロキサンを内部に塗布したステンレス製 (内径 0.53 mm × 長さ 5 m) である。分離した FAME の濃度は水素炎イオン検出器で測定した。キャリアガスには 15 ml/min のヘリウムを流通させており、分析時はカラムオーブンを 100°C から 400°C へ昇温した。

反応後は、容器内に残った反応生成物の全量をろ過し、使用済み触媒を回収した。この使用済み触媒は、メタノールで洗浄した後に 80°C の減圧乾燥を経て、性状を測定するための各種機器分析に供された。

2. 3 触媒性状の測定

粉末 X 線回折法 (XRD) によって使用済み触媒を測定し、構成するカルシウム化合物を調べた。この測定では、試料に対して $\text{CuK}\alpha$ 線を照射し、0.05 度刻みで 5~40 度の回折線を得た。また、固体 ^{13}C -NMR ス

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of catalyst collected after soybean oil was completely transesterified with refluxing methanol

ペクトルも測定した。スペクトルは交差分極とマジック角回転を組み合わせた CP-MAS 法によって測定した。

触媒粒子の形状は電界放射型の走査電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて観察した。加速電圧を 5 kV とし、2 μA の放射電流で FE-SEM を操作した。表面積は 77 K における窒素の吸着等温線から BET 法によって求めた。塩基強度は、指示薬法により決定した。

3. 結果および考察

3. 1 使用済み触媒の性状

エステル交換の副原料であるメタノールや副生物であるグリセリンは、酸化カルシウムと化合しやすいため、反応の途中で触媒の化学組成が変化する可能性が高い。この変化は触媒活性に影響を及ぼしかねないので、使用済み触媒の性状を調べることは極めて重要である。

Fig. 3 に、使用済み触媒の XRD パターンを示す。この使用済み触媒は FAME 収率が 99% を越えた後に回収されたものである。 $2\theta = 8^\circ, 10^\circ, 21^\circ, 24^\circ$, および 26° に回折線が認められ、比較試料のカルシウムグリセロキシドとほぼ同じ回折パターンを示した。しかし、この結果だけで使用済み触媒の化学組成を特定することはできない。それは、カルシウムメトキシドが微細な結晶から成り、唯一の明瞭な回折ピークがカルシウムグリセロキシドの代表的な回折ピークと重なってしまうからである。エステル交換に用いたメタノールは化学量論比の 12 倍に上るので、使用済み触媒の一部がカルシウムメトキシドであったとしても不思議ではない。

そこで、固体 ^{13}C -NMR スペクトルを測定した。この方法によれば、分子内の酸素と結合する炭素の級数が明らかにされるので、カルシウムグリセロキシドとカルシウムメトキシドを区別できる。すなわち、カルシウムメトキシドを構成する酸素原子は 1 級炭素と結

Fig. 4 Spectra of solid state ^{13}C -NMR for solid base catalyst
(a) catalyst collected after the soybean oil transesterification ;
(b) calcium methoxide ;
(c) calcium glyceroxide

合しているが、カルシウムグリセロキシドの場合には2級若しくは3級の炭素となり、これらを示すピークは異なるケミカルシフトに出現するはずである。**Fig. 4**に、固体 ^{13}C -NMRスペクトルを示す。使用済み触媒のスペクトルには1級炭素のケミカルシフトにピークは出現せず、2級、3級だけであった。また、使用済み触媒の塩基強度は $9.3 < \text{H}_- < 15.0$ となり、カルシウムグリセロキシドの比較試料と同じであった。これらの結果より、使用済み触媒はカルシウムグリセロキシドだけで構成されたことが分かる。

Fig. 5 Shape of catalyst collected after the soybean oil transesterification, observed with scanning electron microscopy

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of catalyst withdrawn from reactor on the transesterification
(a) at 5min of reaction time and
(b) at 30min of reaction time

Fig. 5は、使用済み触媒のSEM像を示しており、立方体状に整った大きな粒子と、不定形状の小さな粒子が観察された。一方、**Fig. 2 (b)**が示すように、カルシウムグリセロキシドの比較試料には立方体状の大きな粒子のみが存在した。これらの観察結果は、表面積の違いと合致するものである（使用済み触媒： $11 \text{ m}^2/\text{g}$ 、比較試料 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ ）。使用済み触媒を構成するカルシウムグリセロキシドは、メタノールやFAMEの共存下で生成していたので、粒子が十分に成長しないものも存在すると推察される。

次に、大豆油とメタノールのエステル交換を開始して間もなく抜き出された触媒のXRDパターンを**Fig. 6**に示す。この図から、5分後に抜き出したもの(a)は、酸化カルシウムが主成分であったことが分かる。このときのFAME生成率は15%であったので、グリセリンが副生するほど反応は進行していない¹⁰⁾。従って、この段階ではカルシウムグリセロキシドが存在していない。しかし、量論比を超える多量のメタノールが存在したにもかかわらず、カルシウムメトキシドが生成した痕跡も認められなかった。酸化カルシウムとメタノールは常温でも速やかに化合するので、加熱還流状態で接触すれば5分程度の短い時間でも、XRDで検出できる程度のカルシウムメトキシドが生成しても不思議ではない¹⁴⁾。恐らく、触媒作用によって生成したメトキシドアニオンは、酸化カルシウムとは反応せず、植物油分子を求核攻撃することのみに消費されたのではないかと考えられる。一方、30分後に抜き出したもの(b)は、先に述べた使用済み触媒と同様にカルシウムグリセロキシドで構成されていた。このときのFAME収率は70%に達しており、グリセリンの生成は明らかであった。これらのことから、酸化カル

Fig. 7 Catalytic activity of various calcium compounds, measured by transesterifying soybean oil with refluxing methanol in a glass batch reactor

シウムはカルシウムメトキシドを経ることなく、カルシウムグリセロキシドへと直接的に変わったことが分かる。

3. 2 使用済み触媒の活性

化学組成の変化が触媒活性に及ぼす影響を調べるため、使用済み触媒を用いて大豆油とメタノールのエステル交換を行った。

Fig. 7 に、エステル交換の実験結果を示す。図から使用済み触媒では、1時間後の FAME 収率が 70% 程度であったことが分かる。これと同じ反応効率がカルシウムグリセロキシド (Ca-Gly) の比較試料でも得られており、酸化カルシウムがカルシウムグリセロキシドへと変化しても触媒は活性であったといえる。一方、酸化カルシウムを添加した場合 (CaO) には、1時間後の FAME 収率が 90% を越えており、化学組成の変化に伴って触媒活性は若干低下したといえる。これは、塩基強度の違い (Table 1: 酸化カルシウム > カルシウムグリセロキシド) によるものと考えられる。

カルシウムグリセロキシドの活性点は、**Fig. 8** で示すように、カルシウムカチオンに隣接する酸素原子でないと考えられる。カルシウムメトキシドの場合にも

同様の活性点が提案されている¹⁷⁾。カルシウムグリセロキシドでは、アニオンの分子構造が大きいために活性な酸素原子の作用が弱まり、塩基強度がカルシウムメトキシドよりも小さくなったと推察される。その一方で、カルシウムグリセロキシドのアニオンを構成する複数のアルコール性水酸基は、水素結合の働きによってメタノールをトラップし、メトキシドアニオンの生成を促進していたと考えられる。これは、カルシウムグリセロキシドが水酸化カルシウムと同じ塩基強度でありながら、触媒活性が非常に高かったことから推察される。**Fig. 7** は、水酸化カルシウムの場合 (Ca(OH)₂)、1時間後の FAME 収率はわずかに 10% 程度であったことを示している。

Fig. 9 は、使用済み触媒を大豆油のエステル交換に繰り返し使用したときの結果を示している。合計 3 回の繰り返し使用の間に、反応効率の低下は認められなかった。また、XRD 測定の結果から、3 回繰り返し使用した後の触媒も、カルシウムグリセロキシドだけで構成されることが分かった。バイオディーゼル燃料の生成に酸化カルシウムを実用する際には、可能な限り繰り返し使用することが必要となるので、カルシウムグリセロキシドが実質的な活性種として植物油とメタノールのエステル交換を触媒すると考えられる。

3. 3 実質活性種の触媒特性

上述の触媒繰り返し使用の結果から、一つの興味深い可能性が示唆される。それは、実質的な活性種であるカルシウムグリセロキシドが、大気との接触に対して優れた耐性を有することである。酸化カルシウムのような固体塩基触媒を扱う際には、二酸化炭素や水分が活性点を容易に被毒するので、大気との接触を極力避けるのが常識である。本実験で繰り返し使用した際には、窒素雰囲気下でろ過を実施するなどして、十分な注意のもとで触媒を取り扱ったが、通常この程度の工夫で大気との接触を完璧に遮断できるとは考えられ

Fig. 8 Possible mechanism for production of methoxide anion serving as nucleophile, by basic sites on surface of catalyst

Fig. 9 Variation in yield of FAME by the soybean oil transesterification with reuse of solid base catalyst

ない。しかし、この実験では触媒活性が全く低下しない結果となった。

そこで、大気接触に対する耐性を明らかにすることを目的に、カルシウムグリセロキシドの比較試料を大気下に放置してから大豆油とメタノールのエステル交換へ供した。**Fig. 10** (a) より、30分間放置しても触媒活性は低下しなかったことが分かる。一方、同図 (b) で示されるように、酸化カルシウムはわずか3分

Fig. 10 Effect of air-exposure on the catalytic activity (a) for calcium glyceroxide and (b) calcium oxide

Fig. 11 Yield of FAME produced after 1h of reaction performed under various transesterifying conditions (a) effect of catalyst/methanol ratio and (b) effect of methanol/oil ratio

間の放置によって触媒活性が明らかに低下した。さらに、カルシウムグリセロキシドと同様に30分間放置すると、1時間後の FAME 収率が 10% 以下になり、酸化カルシウムの失活は著しかった。恐らく、カルシウムグリセロキシドは酸化カルシウムよりも塩基強度が弱いために、二酸化炭素や水分が活性点と強く吸着しておらず、反応条件下でこれらの吸着質がプロトン供与性を有するメタノールに置き換えられていたと考えられる¹⁸⁾。

また、カルシウムグリセロキシドの比較試料は、同じ化学組成の使用済み触媒と比べて表面積が10分の1であるにもかかわらず、活性に違いが無いことも触媒特性を示唆する重要な結果である (Fig. 7)。植物油とメタノールは、反応条件下でも均一なマイクロ流体を形成しないために、拡散抵抗が大きく、表面積の違いが反応効率に反映されなかったと考えられる。そこで、触媒添加量、および、メタノール/大豆油体積比が反応効率に及ぼす影響を調べた。その結果を **Fig. 11** に示す。

Fig. 11 では、表面積が低いカルシウムグリセロキ

シドの比較試料をエステル交換に用いており、その添加量を増やしても反応効率が向上することは無かった。一方、メタノール／大豆油体積比を増やすと、FAME収率は60%から90%へと上昇し、反応効率は明らかに向上した。これらの結果は、植物油による拡散阻害を緩和し、求核試薬へと変わるメタノールを速やかに触媒表面へ到達させることが、バイオディーゼル燃料を生成するエステル交換反応に有利であることを示唆している。

本節で明らかにされたことは、酸化カルシウムを固体塩基触媒に用いるバイオディーゼル燃料生産方式の実用化に極めて有用なものである。酸化カルシウムを反応へ供するまでは、大気との接触を回避するための十分な注意をもってハンドリングしなければならないが、反応の進行に伴って大気接触耐性に優れるカルシウムグリセロキシドへと変化すれば、その取り扱いも容易になる。また、プロセスを設計する際には、植物油とメタノールの混合攪拌状態に留意し、最適なパラメータを設定することが重要である。

4. 結 論

バイオディーゼル燃料生成反応である植物油とメタ

ノールのエステル交換に対する酸化カルシウムの触媒特性を評価するため、使用済み触媒の性状を調べた。その結果、使用済み触媒はカルシウムグリセロキシド($\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2)_2$)で構成されることが分かった。一方、グリセリンの生成がわずかである反応の初期は、メタノールと化合することなく、酸化カルシウムのままであった。この化学変化によって触媒活性は若干低下したものの、大気接触への耐性が著しく向上した。このため、使用済み触媒を3回繰り返し使用しても活性の低下は認められなかった。この繰り返し使用を経ても活性種の化学組成に変化は無かったので、実用時にはカルシウムグリセロキシドが実質的な活性種としてエステル交換を触媒するはずである。また、カルシウムグリセロキシドがエステル交換を触媒するときは、メタノールを速やかに触媒表面へ到達させることが反応効率の向上に有効であることが分かり、触媒添加量を増やしても効果は認められなかった。

〔謝辞〕本研究は文部科学省知的クラスター創成事業（二期：京都環境ナノクラスター）の一環として実施された。また、科学技術振興機構のシーズ発掘試験B発展型による支援も賜った。記してここに謝意を表する。

References

- 1) Hattori, H. : "Solid Base Catalysts : Generation, Characterization, and Catalytic Behavior of Basic Sites", *J. Japan. Petrol. Inst.*, **47**, 67-81 (2004)
- 2) Reddy, C. R. V., V. Oshel and J. G. Verkade : "Room-Temperature Conversion of Soybean Oil and Poultry Fat to Biodiesel Catalyzed by Nanocrystalline Calcium Oxide", *Energy Fuels*, **20**, 1310-1314 (2006)
- 3) Meher, L. C., M. G. Kulkarni, A. K. Dalai and S. N. Naik : "Transesterification of Karanja (*Pongamia pinnata*) Oil by Solid Base Catalysts", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **108**, 389-397 (2006)
- 4) Granados, M. L., M. D. Z. Poves, D. M. Alonso, R. Mariscal, F. C. Galisteo, R. Moreno-Tost, J. Santamaria and J. L. G. Fierro : "Biodiesel from Sunflower Oil by Using Activated Calcium Oxide", *Appl. Catal. B: Environ.*, **73**, 317-326 (2007)
- 5) Liu, X., H. He, Y. Wang, S. Zhu and X. Piao : "Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel Using CaO as a Solid Base Catalyst", *Fuel*, **87**, 216-221 (2008)
- 6) Ma, F. and M. A. Hanna : "Biodiesel Production : a Review", *Bioresour. Technol.*, **70**, 1-15 (1999)
- 7) Nakamura, K. and M. Ikegami : "The Characteristics of Waste Cooking Oils Discharged in Kyoto City and Biodiesel Fuel Characteristics", *J. Japan. Soc. Waste Manage. Exp.*, **17**, 193-203 (2006)
- 8) Saka, S. : "Biodiesel Fuel Production by Supercritical Methanol Technology", *J. Japan. Inst. Energy*, **84**, 413-419 (2005)
- 9) Suppes, G. J., M. A. Dasari, E. J. Doskocil, P. J. Mankidy and M. J. Goff : "Transesterification of Soybean Oil with Zeolite and Metal Catalysts", *Appl. Catal. A : Gen.*, **257**, 213-223 (2004)
- 10) Xie, W., H. Peng and L. Chen : "Transesterification of Soybean Oil Catalyzed by Potassium Loaded on Alumina as a Solid-Base Catalyst", *Appl. Catal. A : Gen.*, **300**, 67-74 (2006)
- 11) Shibasaki-Kitagawa, N., H. Honda, H. Kuribayashi, T. Toda, T. Fukumura and T. Yonemoto : "Biodiesel Production Using Anionic Ion-Exchanged Resin as Heterogeneous Catalyst", *Bioresour. Technol.*, **98**, 416-421 (2007)
- 12) Kouzu, M., M. Umemoto, T. Kasuno, M. Tajika, Y. Aihara, Y. Sugimoto and J. Hidaka : "Biodiesel Production Technology from Soybean Oil Using Calcium Oxide as a Heterogeneous Catalyst", *J. Japan. Inst. Energy*, **85**, 2, 135-141 (2006)
- 13) Kouzu, M., T. Kasuno, M. Tajika, Y. Sugimoto, S. Yamana and J. Hidaka : "Calcium Oxide as a Solid Base Catalyst for Transesterification of Soybean Oil and Its Application to Biodiesel Production", *Fuel*, **87**, 2798-

2806 (2008)

- 14) Yasue, T., Y. Wakui and Y. Arai : "Merthoxidation of Calcium Hydroxide and Characteristics of the Product", *Nikka*, **9**, 1402-1409 (1981)
- 15) Delimi, R., M. F. Ghorab, V. Chtcherbakov and D. Messadi : "Physico-Chemical Studies of the CaO-Ethylene Glycol System. Deterioration of Free Lime in Industrial Products", *J. F. Prakt. Chemie.*, **333**, 4, 593-600 (1991)
- 16) Freedman, B., E.H. Pryde and T.L. Mounts : "Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oil", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **61**, 1638-1643 (1984)
- 17) Gryglewicz, S. : "Rapeseed Oil Methyl Esters Preparation Using Heterogeneous Catalyst", *Bioresour Technol.*, **70**, 249-253 (1999)
- 18) Hattori, H., M. shima and H. Kabashima : "Alcoholysis of Ester and Epoxide Catalyzed by Solid Base", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **130**, 3507-3510 (2000)