

마이크로파를 이용한 바이오디젤 전환 기술 동향 분석

박조용[†] · 전철환 · 김재곤 · 박천규

한국석유관리원 석유기술연구소

A Review of Microwave-assisted Technology for Biodiesel Production

JO YONG PARK[†], CHEOL-HWAN JEON, JAE-KON KIM, CHEON-KYU PARK

Research Institute of Petroleum Technology, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority 33 Yangcheong 3-gil, Ochang-eup, Cheongwon-gu, Cheongju 28115, Korea

[†]Corresponding author :
joypark@kpetro.or.kr

Received 27 September, 2017

Revised 24 October, 2017

Accepted 30 October, 2017

Abstract >> Biodiesel is renewable, eco-friendly, clean burning diesel replacement that is consisted of short chain alkyl ester. Biodiesel is derived from the transesterification of vegetables oils or animal fats with alcohol. The process has some technical problems that must be resolved to reduce the high operation cost. Eco-friendly physical technologies by using microwave have successfully improved the transesterification for biodiesel production. This paper attempts to extensively review microwave-assisted technology for biodiesel production. Additionally, different types of catalyst for biodiesel production have been summarized. It is concluded that the microwave-assisted technique improves the reaction rate significantly in comparison with conventional methods. Therefore it can be a suitable method of reducing the reaction time and can also decrease the cost of biodiesel production.

Key words : Microwave(마이크로파), (Biodiesel)바이오디젤, Reaction time(반응시간), Transesterification(에스테르 전환 반응), Renewable energy(신재생에너지)

1. 서론

세계적으로 지속 가능한 기술 개발을 통해 새롭고 개선된 공정 개발은 녹색 화학 산업의 출현에 기여해 왔다. 이러한 추세에서 바이오 연료는 에너지 안보의 중요성, 환경 오염에 대한 인식 및 화석 연료 대체의 필요성으로 인해 더욱 중요시 되고 있다(Figs. 1, 2). 바이오디젤 또는 지방산 알킬 에스테

르(fatty acid alkyl ester)는 환경 친화적인 디젤 엔진의 대체 연료로 간주되어 왔으며 온실가스 배출량 감축, 재생 가능 에너지원 사용 및 기존 수송 부문에서의 적용 가능성 등의 장점을 갖고 있다¹⁻³⁾.

상업용 바이오디젤은 염기 또는 산성 촉매 하에서 메탄올 또는 에탄올과 식물성 오일 및 동물성 지방의 에스테르 교환 반응(transesterification)에 의해 만들어진다. 이 공정은 반응시간, 에너지

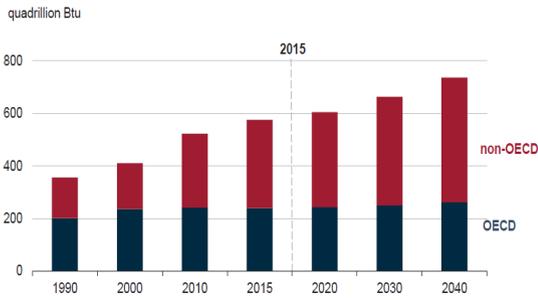


Fig. 1. World energy consumption (2017, EIA)

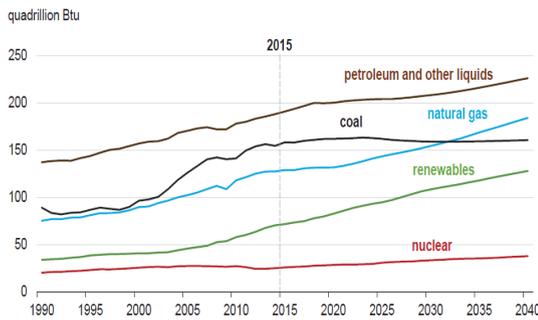


Fig. 2. World energy consumption by energy source (2017, stratras advisors)

소비 증가 및 낮은 생산성으로 인해 바이오디젤 생산 시간이 증가하는 문제를 갖는다. 이러한 문제를 해결하기 위해 바이오디젤에 대한 연구는 공정 기술 개발에 중점을 두고 있다 또한, 공정 비용을 줄이고 대규모 생산이 가능한 바이오디젤 연속 공정을 단순화하기 위한 친환경 기술들이 개발되고 있다. 이와 관련하여 마이크로파(microwave), 초음파(ultrasound), 생 촉매(enzymatic catalyst) 및 막 반응기(membrane reactor)와 같은 기술들은 최근 연구되어 의미가 있는 결과를 나타내었다³⁻⁶⁾ (Fig. 3).

마이크로파는 모든 촉매를 기반으로 하는 반응에서 더 높은 효율을 나타내는 대체 가열 방법으로 기존 가열 방식에 비해 더 빠른 활성화 에너지를 생성하여 결과적으로 에너지 소비를 감소시키고 반응시간을 단축시킨다⁷⁻⁹⁾. 그 외에도 연속 공정을 위한 마이크로파 반응기가 개발되고 있다.

바이오디젤 합성 반응에서 메탄올과 오일의 혼

합을 고려할 때 마이크로파를 이용한 반응은 액체-액체 이중의 물질 전달을 증가시키기 위한 대체 수단이 될 수 있다¹⁰⁻¹²⁾. 액체-액체 물질 전달이 증가함에 따라 오일 및 메탄올은 쉽게 유화되고 촉매 반응에 기여한다. 마이크로파를 이용한 에스테르 교환 반응은 저온에서 수행될 수 있고 촉매와 알코올의 양도 적게 사용된다. 또한, 마이크로파는 불균일 및 균일 촉매, 생촉매 등에서도 우수한 성능을 보인다^{6,11)}.

바이오디젤 생산 비용은 주로 원료에 의한 것이지만 바이오디젤의 고순도를 위한 후처리 공정 비용도 높다. 유리 글리세롤(free glycerol), 비누화(soap), 과량 사용된 알코올 및 촉매 잔류물을 제거하기 위한 세척 단계는 다량의 물을 사용하여 처리해야하기 때문에 폐수를 발생시킨다¹³⁻¹⁵⁾. 바이오디젤 생산 기술은 반응 속도를 최적화하고 체류 시간을 줄이며 전체 공정에서 단위 공정 수를 줄이는 새로운 반응기 또는 최적화된 분리 공정 개발이 요구된다¹⁶⁻¹⁸⁾.

본 논문에서는 기존의 바이오디젤 공정의 기술적 한계를 극복하기 위한 마이크로파의 최근 기술들에 대해 촉매에 따라 분류하여 동향을 분석하였다.

2. 신재생에너지원인 바이오디젤

2.1 바이오디젤 원료

경유 대체연료인 바이오디젤은 다양한 원료를 이용하여 생산할 수 있으며 지역적, 환경적, 사회적 여건에 따라 알맞은 원료를 선택하여 생산 단가를 낮추고 있다¹⁵⁾. 일반적으로 바이오디젤 원료를 다음의 4가지 그룹으로 분류하고 있다. 대두(soybean), 유채(rapeseed), 팜(palm), 코코넛(cocunut)유와 같은 식용 가능한 식물성 오일, 자트로파(jatropha), 카스토로(castor), 님(neem)유 등의 비식용 식물성 오일, 소(tallow), 닭(chicken), 생선(fish) 기름 등에서 나오는 동물성 유지 등으로 분류가

Table 2. Worldwide biodiesel targets³⁾

Country	Biodiesel targets
EU	Using 2% in 2005 and increasing in stages to a minimum of 5.75% by the end of 2010 and 20% by 2020
Japan	5% blend for biodiesel by 2010
Malaysia	Processed palm oil blend of 5%
Philippines	Coconut blend of 2% by 2009
Thailand	5% mix in 2007, 10% by 2011 and production of 8.5 million L per day by 2012
Brazil	Maximum blending of 3% biodiesel in to diesel by July 2008 and 5% by end of 2010
Canada	2% renewable content in diesel fuel by 2012
India	Meet 20% of the diesel demand beginning in 2011-2012
Taiwan	Direct subsidies or other tax exemptions for biodiesel
China	Tax exemption for biodiesel produced from animal fats and vegetable oils

화점, 필터막힘점(cold filter plugging point), 유동점, 세탄가, 전산가, 잔류탄소가 있으며 혼합 연료 특성을 결정하는 fatty acid methyl ester (FAME) 함량, 글리세라이드 함량 등으로 나눌 수 있다²⁾. 바이오디젤의 품질 기준은 미국의 ASTM 6751-02와 유럽의 EN14214가 있으며 세계적으로 널리 인용되고 있다. Table 3은 국내 바이오디젤의 품질 기준과 유럽의 EN14214 품질 기준을 나타내었다.

2.3 바이오디젤의 연료 특성

바이오디젤은 경유를 대체할 수 있는 깨끗하고 새로운 연료로 여겨지고 있다. 연료적으로 바이오디젤은 장점과 단점을 가지고 있다. 장점은 비독성이며 환경친화적이고 신재생에너지라는 점이다. 바이오디젤은 일반 경유에서 배출되는 CO₂, SO₂, CO, HC, PM 등의 온실가스 배출을 저감할 수 있다. 또한, 바이오디젤은 경유를 생산하는 것보다 쉽고 새로운 일자리 기회를 제공하고 지역 경제에 도움을 준다. 국가의 에너지 안보를 증가시키고 화석연료의 사용을 줄일 수 있다. 바이오디젤은 지역적으로 생산되기 때문에 생산비용을 더 효과적으로 줄일 수 있고 바이오디젤의 높은 인화점은 연료의 안전성을 보장한다. 또한, B20까지는 엔진을 개조하지 않고 사용이 가능한 장점이 있다^{26,27)}.

반면에 단점으로는 일반 경유에 비해 NO_x 배출

Table 3. Biodiesel specification parameter limits for B100

Properties	KS	EN14214
Ester content, wt%, min	96.5	96.5
Sulfur, ppm, max	10	10
Density @ 15°C, kg/m ³	860-900	860-900
Viscosity @ 40°C, cSt	1.9-5.0	3.5-5.0
Flash Point, °C, min	120	101
Carbon residue 10%, wt%, max	0.1	0.3
Water, wt%, max	0.05	0.05
Ash, wt%, max	0.01	-
Total contamination, ppm, max	24	24
Copper corrosion, 3hr @ 100°C, max	1	1
Acid value, mg KOH/g, max	0.50	0.5
Methanol, wt%, max	0.2	0.2
Monoglycerides, wt%, max	0.80	0.7
Diglycerides, wt%, max	0.20	0.2
Triglycerides, wt%, max	0.20	0.2
Free Glycerol, wt%, max	0.02	0.02
Total glycerol, wt%, max	0.24	0.25
Phosphorus, ppm, max	10	4
Sediment, wt%, max	24	-
Alkali, Group I(Na, K), ppm, max	5	5.0
Metals, Group II(Ca, Mg), ppm, max	5	5.0
Cold Filter Plugging Point, °C, max	0 (w)	-
Oxidation stability @ 110°C, h, min	6	8.0

이 높고 유동점 및 운점이 높아 겨울철에 저온 특성에 문제를 일으킬 수 있다. 또한, 구리나 황동을 부식시킬 수 있다. 일반 경유에 비해 높은 점도와 낮은 휘발성을 갖고 있다²⁸⁻³⁰⁾.

3. 에스테르 교환 반응

에스테르 교환 반응은 알코올과 동·식물성 유 지로부터 FAME와 글리세롤을 만드는 화학반응이다²⁸⁾. 높은 동점도, 낮은 휘발성 때문에 동·식물성 유지는 직접 디젤엔진에 사용하기에는 적합하지 않다. 에스테르 교환 반응의 주요 목적은 이러한 문제를 해결하는 것이며 알코올과 오일이 3:1로 반응한다. 그러나 이 반응은 가역반응으로 과량의 알코올을 사용해야 생산 수율을 증가시킬 수 있다²⁷⁾.

메탄올과 에탄올은 가장 일반적인 알코올로 에스테르 교환 반응에 사용되고 있다. 특히, 메탄올은 물리·화학적인 이점과 싼 가격 때문에 주로 사용된다. 또한, 촉매는 반응을 촉진시키는 작용을 하여 전환율을 증가시키고 염기, 산, 생 촉매 등의 3가지 종류가 사용된다. 일반적인 에스테르 교환 반응을 Fig. 5에 나타내었다(Table 4).

에스테르 교환 반응은 3가지 반응으로 이루어져 있다. 첫 번째 반응은 트리글리세라이드(tri-glyceride)가 디글리세라이드로(di-glyceride) 전화되고 두 번째는 디글리세라이드가 모노글리세라이드(mono-glyceride)로 전환된다. 마지막으로 모노글리세라이드는 글리세롤로 전환된다. 한 분자의 트리글리세라이드는 세 개의 에스테르들로 나누어지며 각 단계의 글리세라이드에 대해 한 분자의 에스테르가 얻어진다.

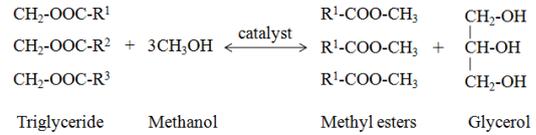


Fig. 5. General equation for transesterification of triglyceride in the presence of methanol

4. 촉매 기술

4.1 균일계 촉매

바이오디젤 생산용 촉매로는 크게 균일계 촉매, 비균일계 촉매, 생 촉매의 3가지로 나눌 수 있다. 균일계 염기 촉매를 사용하여 바이오디젤을 생산하는 공정은 상대적으로 짧은 반응시간에 이루어지고 활성이 높고 저비용으로 다루기가 쉽다. 주로 사용되는 촉매로는 NaOH, KOH 등이 있으며 KOH보다는 NaOH의 분자량이 낮아 주로 사용된다. KOH의 장점으로는 반응 후에 인산으로 중화시켜 K₃PO₄를 만들어 비료로 사용할 수 있기 때문에 폐수처리 비용이 줄어들게 된다. 하지만, 이러한 특성들은 원료 물질의 불순물 함량에 크게 영향을 받는다³¹⁻³³⁾.

Free fatty acid (FFA) 함량이 높은 원료 물질을 염기 촉매로 바이오디젤 전환 반응을 시키면 비누화 반응이 일어나 바이오디젤의 생산 수율이 낮아지고 분리 및 고순도화 공정에서 어려움이

Table 4. Various catalysts for biodiesel production

Homogeneous catalyst		Heterogeneous catalyst		Bio-catalyst
Base	Acid	Base	Acid	
NaOH	H ₂ SO ₄	CaO	SO ₃ H-SBA-15	Novozym-435
NaOCH ₃	HCl	MgO	Amberlyst-36	Thermomyces lanuginosus
KOH	AlCl ₃	SrO	SiO ₂ -tosic acid	candida antarctica
TMAH	CH ₃ SO ₃ H	K ₃ PO ₄	Sulfated zirconia	IITSARKZYME
BTAH	H ₃ PO ₄	Li/CaO	HZSM-5	Aspergillus niger
TMG	C ₂ HF ₃ O ₂	Ca/Al ₂ O ₃	Fe(HSO ₄) ₃	
DEA	PTSA	K/Al ₂ O ₃	sulfonated carbon	
	BSA	Na ₂ ZrO ₃		
		Sr ₃ Al ₂ O ₆		

생긴다. FFA 함량이 높은 원료를 사용할 경우에는 산 촉매를 사용하고 주로 황산, 질산, 염산 등을 사용한다³⁴⁻³⁶⁾.

염기 촉매는 에스테르 전환 반응의 전환율을 가속화하는 반면에 산 촉매는 원료 물질의 FFA 함량에 영향이 적다. 저급의 원료를 사용할 경우에 짧은 반응시간으로 바이오디젤의 생산 수율을 증가시킬 수 있는 방법들에 대한 연구가 이루어졌고 일부 논문에서 이단(two-step) 반응을 통한 연구를 진행하였다. 이단 반응은 산 촉매로 지방산의 에스테르화를 증가시키고 남아 있는 원료를 염기 촉매로 전이 에스테르화 반응을 진행하는 방법이다.

4.2 비균일계 촉매

균일계 촉매인 산-염기 촉매는 바이오디젤 생산에 주로 사용되어 왔다. 높은 활성과 낮은 공정 비용의 장점을 갖고 있지만 남은 촉매를 제거하기 위한 후처리 반응과 바이오디젤 함량을 높이기 위해 많은 양의 물을 사용해야 한다. 비균일계 촉매를 사용하면 촉매를 제거하는 공정이 필요하지 않게 된다. 비균일계 촉매를 사용하면 생성물을 쉽게 분리가 가능해지고 고순도화 공정이 단순해진다. 그러나 촉매의 활성이 산점, 입자모양, 크기, 열 안정성 등에 크게 영향을 받기 때문에 촉매의 안정성에 따라 바이오디젤의 수율이 결정된다. 하지만, 반응시간을 늘리거나 반응물의 양을 늘려 낮은 반응률을 보완할 수 있다³⁷⁻⁴⁰⁾.

비균일계 촉매로는 다양한 산화물 촉매들이 에스테르 전환 반응에 사용되어 왔다. 고체 염기 촉매로는 MgO, CaO, SrO 등이 주로 사용되었다. 이러한 촉매들은 높은 염기성, 낮은 용해도를 갖고 있으며 쉽게 다룰 수 있고 값이 싼 특징이 있다.

비균일계 촉매에서 고체 산촉매는 원료에 FFA, 물의 함량이 높은 경우에 주로 사용되고 있다. 그러나, 고체 산 촉매는 활성점이 많아야 하고 친유성, 다공성을 갖고 있어야 한다. 또한, 바이오디젤

로 전환되기 위해서는 다양한 반응조건을 만족해야 하고 열적으로 안정한 촉매여야 한다. 고체 산 촉매는 고체 염기 촉매에 비해 덜 이용되어 왔다. 최근의 비균일계 촉매들은 산화물을 개질하여 사용하고 있다^{41,42)}.

5. 바이오디젤 생산 기술

5.1 바이오디젤 생산 기술

에스테르 교환 반응을 기존의 가열 방법에서 마이크로파를 사용함으로써 수율 및 반응시간이 크게 달라지는 것으로 보고되고 있다¹⁰⁻¹⁴⁾. 마이크로파를 이용하면 일반적인 가열 방식에 비해 적은 에너지를 필요로 한다. 또한, 환경 친화적인 특성과 에너지 소비 감소로 인해 지속 가능한 기술로 여겨진다.

마이크로파는 분자간의 충돌을 야기하고 화학 반응을 촉진시켜 단시간에 높은 전환율을 일으킨다¹⁴⁾. 기존의 가열 방식에 비해 마이크로파는 유전 손실 계수가 높은 용매를 사용하기 때문에 에너지가 적게 든다^{15,18)}.

바이오디젤을 생산하는 여러 방법들이 개발되어왔고 이러한 에스테르 교환 반응은 촉매가 있는 상태에서 이루어진다. 촉매는 반응을 촉진시키고 높은 품질의 바이오디젤을 생산하기 위해 사용되고 산, 염기, 생 촉매 등이 원료 물질에 따라 선택되어 사용된다(Tables 5-9). 각각의 촉매들은 장단점을 갖고 있으며 염기 촉매는 산 촉매에 비해 낮은 온도에서도 반응이 일어나고 짧은 반응기간에 높은 전환율을 나타낸다^{30,38,41)}. 그러나 산 촉매는 1% 이상의 FFA를 갖는 식물성 오일에 대해 더 좋은 반응성을 보인다^{35,41)}. 에스테르 교환 반응은 생 촉매를 사용하기도 한다. 생 촉매를 이용하면 생성물과 반응물을 더 쉽게 분리할 수 있고 세척 및 중화하기가 쉬워 FAME 순도를 높이기 쉽다. FFA 함량이 높은 원료에 대해서 적용이 가능하지만 높은 촉매 비용 및 반응시간이 긴 단점을 갖고 있

Table 5. Resume of recent studies of microwave-assisted transesterification process with NaOH catalyst for biodiesel production

Oil	Catalyst	Temperature (°C)	Reaction time (min.)	Methanol to oil ratio	Yield (%)	Reference
Coconut oil	1%NaOH	-	1	9:1	100	50
Rice oil	1%NaOH	-	1	9:1	94	50
Used palm oil	1%NaOH	-	1	9:1	83	50
Waste frying palm oil	3%NaOH	60	0.5	12:1	97	69
Jatropha oil	4%NaOH	55	-	30:1	86.3	51
Jatropha oil	1%NaOH	65	7	12:1	89.7	72
Waste frying palm oil	1%NaOH	65	7	12:1	88.6	72
Safflower oil	1%NaOH	60	6	10:1	98.4	35
Pongamia pinnata	0.5%NaOH	60	5	6:1	97.5	57

다^{43,44}).

이러한 에스테르 교환 반응 공정은 일반적인 가열 방법을 택하고 열에너지는 반응기 표면에서 대류, 전도, 복사에 의해 반응물로 전달된다. 따라서, 일반적인 가열 방법은 많은 열에너지가 필요하고 반응시간이 길어진다.

다른 방법으로는 초임계와 초음파를 이용한 방법이 있으며 초임계 방법은 알코올이 용매와 산 촉매로 작용한다. 초임계를 이용한 식물성 유지에서 바이오디젤을 생산하는 방법은 많은 연구가 진행되었다⁴⁵⁻⁴⁷).

바이오디젤은 환경 친화적인 바이오 연료로 시장에서 받아들여지고 있으나 몇몇 요소들은 개선될 필요가 있다. 저비용 원료를 사용하여 생산 공정의 효율성을 높이고 공정 개선을 통한 비용 절감 등과 같은 효율적인 바이오디젤 공정을 설계할 필요가 있다.

5.2 마이크로파를 이용한 방법

마이크로파는 파장이 0.01에서 1 m의 파장을 전자기적으로 조사하는 방법이다. 대부분의 화학적 합성에 이용되는 마이크로파는 2.45 GHz에서 사용되며 12.25 cm 파장에 해당한다.

마이크로파는 화학반응을 촉진시키는 방법으로 반응물에 직접 에너지를 전달하여 일반적인 열전달에 비해 더 효율적이기 때문에 반응시간이

짧아진다¹⁷). 따라서, 마이크로파는 반응시간과 바이오디젤의 생산 수율을 증가시키는 가장 좋은 방법이다.

Lertsathapornsuk 등⁴⁸)은 폐식용유에 마이크로파를 조사함으로써 바이오디젤 합성 반응의 시간을 단축시킬 수 있다고 보고하였다. 에탄올과 오일의 비와 반응시간이 가장 중요한 요소였으며 에탄올과 오일의 비를 3:1에서 18:1, 반응시간을 10에서 100초까지 실험하였다. 1.0% NaOH 촉매 하에서 9:1의 에탄올과 오일의 비로 10초간 반응한 경우에 가장 좋은 전환율을 나타내었다.

Saifuddin과 Chua⁴⁹)는 마이크로파를 이용하여 폐식용유에서 바이오디젤을 합성하는 방법을 알아보았다. 상온에서 오일 대비 0.5%, 1.0% NaOH를 촉매로 사용하고 6:1의 에탄올과 오일의 비에서 3, 15, 30, 45, 60, 75분 동안 반응하였다. 750 W로 마이크로파를 조사하였고 일반적인 바이오디젤 합성과 비교하였다. 마이크로파를 사용함으로써 반응시간이 단축되었고 생산성이 증가하였다. 또한, 세척과정에서 마이크로파를 사용하여 분리를 더 쉽게 하였다.

Lertsathapornsuk 등⁵⁰)은 코코넛유, 팜유 등을 FAEE로 생산하는 연구를 수행하였다. 여기에서는 800 W의 마이크로파를 사용하였고 1.0% NaOH와 알코올과 오일의 비를 9:1로 하여 30초간 반응한 경우에 가장 좋은 전환율을 나타내었다. 30초간 조사하였을 때에 코코넛유는 100%, 팜유는 83%의

Table 6. Resume of recent studies of microwave-assisted transesterification process with KOH catalyst for biodiesel production

Oil	Catalyst	Temperature (°C)	Reaction time (min.)	Methanol to oil ratio	Yield (%)	Reference
Kenaf seed oil	0.55%KOH	57.5	6.5	4.5:1	94	73
Pongamia pinnata oil	1%KOH	-	5	10:1	90	74
Jatropha oil	1.5%KOH	65	60	7.5:1	99.8	56
Crude palm oil	1.5%KOH	-	5	8.5:1	85	75
Soybean oil	1%KOH	70	2	12:1	91	55
Waste cooking oil	2%KOH	128	9	4:1	81	76

전환율을 나타내었다.

Yaakob 등⁵¹⁾은 메탄올과 NaOH의 존재 하에서 자트로파유와 팜유를 마이크로파로 에스테르 교환 반응을 진행하였다. 이 연구에서 촉매, 반응 온도, 시간에 따라 실험하였다. 자트로파유는 89.7%, 팜유는 88.63% 전환율을 보였으며 1% 촉매와 12:1의 알코올 대 오일 비로 65°C에서 7분 동안 반응하였다. 마이크로파 기술은 반응시간과 온도를 상당히 감소시켰다.

Duz 등⁵²⁾은 마이크로파를 이용하여 홍화씨유의 에스테르 교환 반응에서 메탄올 대 오일의 비를 10:1로 하고 1%의 NaOH를 촉매로 사용하였다. 이 연구에서 반응시간 6분에 98.4%의 전환율이 달성되었다. 바이오디젤 특성은 ASTM 및 EN 품질 기준에 준하여 분석되었다.

트리올레인(triolein)을 바이오디젤로 제조하는 빠르고 쉬운 방법이 Leadbeater와 Lauren에 의해 보고되었다⁵³⁾. 5% KOH 또는 NaOH를 사용하고 메탄올 대 오일을 6:1 비율로 하여 25 W의 323 K 반응 온도에서 가장 높은 수율의 바이오디젤(98%)이 얻어졌다.

Azcan과 Danisman⁵⁴⁾는 마이크로파를 이용하여 메탄올과 KOH의 존재 하에서 면실유의 에스테르 교환 반응을 진행하였다. 촉매량, 반응시간 및 반응 온도와 같은 중요한 반응 조건을 마이크로파를 이용한 반응에서 제시하였다. 동일한 반응 온도인 333 K와 1.5%의 촉매에서 바이오디젤의 전환율이 92.7%까지 얻어졌으며 기존의 가열 방식에서 반응시간이 30분이었고 마이크로파를 이용함으로써 7분으로 감소할 수 있었다⁵⁴⁾.

마이크로파 조사를 이용한 대두유의 연속 에스테르 교환 방법은 Encinar 등에 연구되었다⁵⁵⁾. 이 연구에서 온도(50-110°C), 메탄올 대 오일의 몰비(3:1, 6:1, 9:1, 12:1) 및 KOH 촉매 농도(0.5, 1.0, 1.5%)에 대해 실험하였다. 12:1의 메탄올 대 오일 비율, 1.0% 촉매 농도, 70°C의 반응 온도, 200 W 마이크로파에서 2분 동안 반응하여 99% 이상의 전환율을 나타내었다.

El Sherbiny 등⁵⁶⁾은 기존 방법과 마이크로파를 사용하여 자트로파유로부터 바이오디젤을 제조하여 비교하였다. 기존 가열 방식에서 얻은 최적 반응 조건을 마이크로파 기술에 적용하였다. 60분 동안 65°C의 반응 온도에서 7.5:1의 메탄올 대 오일의 양과 1.5%의 KOH를 사용하여 99.8%의 최적의 수율이 얻어졌다. 반면에 동일한 반응 조건에서 2분 동안 마이크로파를 사용하여 97.4%의 전환율을 얻었다. 기존 가열 방식에서 반응시간은 150분이었고 마이크로파에서는 불과 2분으로 단축되었다. 또한, 이 방법은 자트로파유와 같은 FFA 함량이 높은 원료를 사용할 수 있음이 증명되었다.

Pongamia pinnata 등은 에스테르 교환 반응을 메탄올과 NaOH 및 KOH의 두 가지 유형의 알칼리 촉매를 사용하여 수행하였다. 알코올 대 오일의 비를 6:1로 하고 60°C에서 실험하였다. 반응시간(3, 5, 7, 10분) 및 촉매 농도(0.5%, 1%, 1.5%)의 영향을 알아보았다. 0.5% NaOH 및 1% KOH의 함량에서 최적의 촉매량을 나타내었고 60°C에서 1.0% KOH를 10분 동안, 0.5% NaOH를 5분 동안 각각 반응하여 97.5%와 96.0%의 바이오디젤 수율

Table 7. Resume of recent studies of microwave-assisted transesterification process with solid catalyst for biodiesel production

Oil	Catalyst	Temperature (°C)	Reaction time (min.)	Methanol to oil ratio	Yield (%)	Reference
Rape seed oil	KSF montmorillonite	170	480	9:1	74.1	59
Corn oil	20%Diphenylammonium salt	150	20	2.5:1	100	62
Soybean oil	20%Diphenylammonium salt	150	20	2.5:1	100	62
Castor oil	5% H_2SO_4/C	60	60	12:1	94	60
Soybean oil	24% K_2SiO_3/C	65	150	30:1	96.5	61
Soybean oil	24% K_2SiO_3/C	65	90	30:1	96.7	61
Soybean oil	3% CaO	60	60	7:1	96.6	77
sunflower oil	5%Sulfated zirconia	60	20	20:1	90	78
waste cooking oil	SrO	60	0.1	6:1	99.8	79
Castor oil	10% Al_2O_3/H_2SO_4	60	300	6:1	95	80
Castor oil	10% SiO_2/KOH	60	60	6:1	95	80

을 얻었다. 마이크로파를 사용하여 기존의 가열 방식보다 3시간에서 5-10분으로 반응시간을 현저하게 감소시킴에 따라 상당한 생산 비용 절감 효과가 있었다⁵⁷⁾.

Hernando 등⁵⁸⁾은 마이크로파로 균질 촉매(methyl t-butyl ether)에서 유채 또는 콩기름을 사용하여 상업적 바이오디젤을 생산하는 에스테르 교환 반응을 수행하였다. 소규모 배치 마이크로파 반응기 및 마이크로파 유도 시스템을 사용하여 실험을 수행하였다. 1분 내에 97%의 높은 전환율을 얻었다⁵⁸⁾.

Mazzocchia 등⁵⁹⁾은 마이크로파를 이용하여 불균일계 촉매를 이용하여 트리글리세라이드를 FAME로 전환하였다. 특히, 마이크로파를 이용함으로써 반응시간을 현저히 감소시켰다. 촉매는 점토계열의 KSF montmorillonite를 사용하였다. 또한, 일반적인 불균일계 촉매 반응보다 낮은 170°C에서 9:1의 알코올과 오일의 비로 반응하였다.

Yuan 등⁶⁰⁾에 의해 고체 산 촉매(H_2SO_4/C)를 사용하여 피마자유로부터 FAME를 제조하기 위해 마이크로파를 이용되었다. 기존의 가열 방식과 H_2SO_4/C 촉매 하에서 마이크로파를 이용하여 바이오디젤을 생산하는 방법을 비교하였다. 94%의 FAME 전환율을 얻었으며 최적 반응 조건은 338 K의 반응 온도, 피마자유에 대한 메탄올은 12:1,

반응시간은 60분으로 5% H_2SO_4/C 의 촉매에서 200 W로 반응하였다⁶⁰⁾.

Wang 등⁶¹⁾에 의해 K_2SiO_3/C 촉매 하에서 마이크로파를 조사하여 대두유의 에스테르 교환 반응을 실시하였다. 메탄올 대 오일의 비, 촉매량 및 반응시간 등의 영향을 알아보았다. 일반적인 가열 방식으로 약 2.5시간에 65:1의 메탄올 대 오일 비에서 96.5%의 전환율을 얻었으며 마이크로파를 이용해서는 1.5시간에 96.7%의 전환율을 나타내었다. 마이크로파를 이용함으로써 반응시간을 1시간 단축시켰으며 K_2SiO_3/C 촉매는 마이크로파 흡수 능력이 우수하여 반응 에너지 효율을 높이고 반응시간을 단축시킬 수 있다고 보고하였다⁶¹⁾.

Encinar 등은 SrO 촉매를 이용하여 대두 및 폐식용유에서 반응하였다. 1,100 W 마이크로파에서 10분 동안 반응한 결과 99.8%의 전환율을 얻었다. 촉매량, 촉매의 유형에 대해서도 연구하였다. SrO 촉매를 사용한 경우가 KOH 비해 매우 높은 수율을 보였다⁵⁵⁾.

Majewski Encinar은 디페닐 암모늄염(diphenylammonium salt) 촉매를 이용하여 옥수수와 대두유에서 에스테르 교환 반응을 실시하였다⁶²⁾. 이 연구에서 DPATs (DPAs-tosylate), DPABS (DPAs-benzenesulfonate), DPAMs (DPAs-mesylate), DPAC (DPAs-chloride) 등 4종의 디페닐 암모늄염 촉매가 개발되

었다. 옥수수유는 20분 이내에 100%의 전환율을 나타내었다. 3가지 디페닐 암모늄염 촉매(DPATs, DPABS, DPAMs)는 콩과 옥수수유의 에스테르 교환 반응에 좋은 결과를 나타내었고 바이오디젤을 효율적으로 생산하는 기술이었다.

Suzhangetal에 의한 마이크로파에서 헤테로폴리산(HPA) 고체 촉매를 사용하여 바이오디젤로의 에스테르 교환 반응을 수행하였다⁶³⁾. 60°C의 반응 온도, 메탄올 대 오일의 12:1 비율, 1% HPA 촉매에서 10분 동안 반응한 결과 96.22%의 최고 수율을 얻었다. 고체 촉매 하에서도 기존의 가열 방식에 비해 마이크로파를 사용하였을 때 더 높은 효율을 보였다.

Kim 등⁶⁴⁾은 불균일 촉매를 사용하여 FFA의 에스테르화를 가속화시키기 위해 펄스 마이크로파를 사용하였다. 여기에서는 연속성을 가진 400 Hz의 펄스 마이크로파를 사용하였다. 동일한 조건에서 연속 마이크로파에 비해 펄스 마이크로파를 이용한 경우에 전환율이 크게 향상되었고 이는 강한 반복 전력을 가진 펄스 마이크로파가 연속 마이크로파보다 바이오디젤 생산을 향상시킬 수 있었다.

Kanitkar는 수율, 품질 및 반응 속도에서 두 가지 알코올을 비교하기 위해 마이크로파를 이용하여 에틸 및 메틸 에스테르로 에스테르 교환 반응을 시켰다. 에탄올이 메탄올보다 높은 알코올 대 오일 양을 필요로 하였지만 일반적으로 두 알코올 모두에서 마이크로파는 반응시간 및 촉매량을 기존 가열 방식에 비해 감소시켰다⁶⁵⁾.

Nogueira 등은 에탄올과 생 촉매인 Novozyme 435와 Lipozyme IM에서 마이크로파를 사용하여

바이오디젤을 생산하였고 반응시간, 온도, 효소량을 변화시켜 실험하였다⁶⁶⁾. 반응시간과 효소량은 바이오디젤 생산에서 중요한 요소로 작용하였으며 다른 촉매에 비해 생 촉매를 사용한 경우에 반응 속도는 증가하였다. 마이크로파는 생 촉매의 활성을 증가시켰고 바이오디젤의 수율을 증가시켰다.

Koberg 등은 Nannochloropsis의 미세 조류로부터 마이크로파 및 초음파를 이용하여 바이오디젤을 생산하였다⁶⁷⁾. 또한, SrO 촉매 하에서 마이크로파 및 초음파를 비교하여 가장 효과적인 방법을 찾았다. 마이크로파를 이용한 에스테르 교환 반응은 5분에 37.1%의 높은 바이오디젤 수율을 보였고 초음파를 이용하여 동일한 반응 조건에서는 20.9%의 수율만을 얻을 수 있었다.

Barnard 등은 마이크로파를 이용하여 바이오디젤을 연속적으로 생산할 수 있는 방법에 대해 연구하였다⁶⁸⁾. 6:1의 메탄올 대 오일의 비율로 식물성 오일을 사용하였다. 2 L/min의 유속으로 마이크로파 반응기를 통과하도록 설계하였고 전환율은 97.9%였으며 7.2 L/min의 유속인 경우에는 전환율이 98.9%에 도달하였다. 이 연구에서 마이크로파를 이용하여 바이오디젤을 연속적으로 생산하였다. 기존의 가열방식의 경우에는 94.3 kJ/L의 에너지 소비가 발생하였고 7.2 L/min의 연속 마이크로파 공정에서는 26.0 kJ/L, 4.6 L의 배치식 마이크로파는 90.1 kJ/L를 나타내었다.

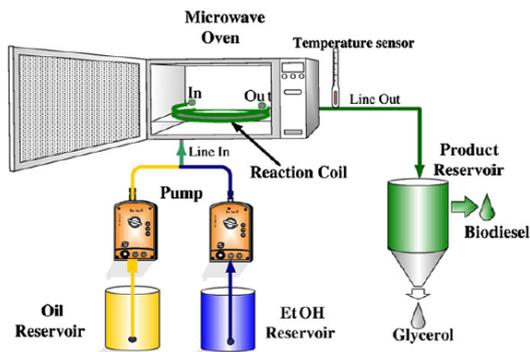
Lertsathapornsuk 등⁶⁹⁾은 WFPO (waste frying palm oil)을 이용하여 최적화된 연속식 마이크로파 반응기를 제안하였고 Fig. 6에 나타내었다. 이 공정의 반응 조건은 12:1의 에탄올 대 오일 비율에서

Table 8. Resume of recent studies of microwave-assisted two-step transesterification process for biodiesel production

Oil	Catalyst	Temperature (°C)	Reaction time (min.)	Methanol to oil ratio	Yield (%)	Reference
Crude palm oil	4% H_2SO_4 1.5%KOH	-	60	24:1	80	58
			5	4:1		
Karanja oil	5% H_2SO_4 1.5%KOH	-	5	50:1	90	81
Jatropha oil	1.3% H_2SO_4 1%KOH	-	-	8:1	99.3	70

Table 9. Resume of recent studies of microwave-assisted transesterification process for biodiesel production from microalgal

Oil		Catalyst	Temp.(°C)	Reaction time (min.)	Methanol to oil ratio	Co-solvent	Yield (%)	Reference
Nannochloropsis	Dry	30%SrO	50	5	-		37.1	67
N. Salina	Dry	3%KOH	190	10	15:1	chloroform	26.3	82
C. pyrenoidosa	Dry	0.24% H_2SO_4	90	30	6:1	hexane	41.67	83
Nannochloropsis salina	Wet (76%)	0.025% H_2SO_4	100	60	10:1	-	99.8	84
Nannochloropsis oceanica	Wet (65%)	0.15% H_2SO_4	95	60	5:1	$CHCl_3$	84.7	84
Nannochloropsis sp.	Wet	NaOH	90	20	6:1	-	-	85
Nannochloropsis sp.	Wet	HCl	90	20	6:1	-	-	85
Nannochloropsis sp.	Wet	H_2SO_4	90	20	6:1	-	-	85
Chlorella pyrenoidosa	Wet (80%)	20% H_2SO_4	60	30	4:1	$CHCl_3$	10.5	86

**Fig. 6.** Schematic diagram of the modified continuous microwave reactor

30초 동안 3.0%의 NaOH 촉매 하에서 진행하였다. 이 공정에서 NaOH 농도는 UCPO에 존재하는 FFA의 높은 비율을 극복하기 위해 3.0%로 증가시켰다. 이 공정에서 UCPO의 전환율은 97%로 향상되었다⁶⁹.

Liao와 Chung은 이단 마이크로파 에스테르 교환 반응을 실시하였다⁷⁰. 메탄올 대 오일의 비율, 촉매의 양 및 유속이 전환 수율 및 에스테르 교환 반응에 중요한 영향을 미친다는 것을 알아내었다. 첫 번째 단계에서는 자트로파유의 높은 FFA를 황산을 사용하여 중화한 다음 두 번째 단계에서 NaOH 촉매를 사용하여 반응하였다. 최적의 반응 조건은 메탄올 대 오일의 비가 10.74:1과 1.62 mL/min의 유속으로 1.26% 촉매 농도였고 최적 조

건에서 바이오디젤의 전환율은 99.36%였다.

5.3 지속 가능한 생산 시스템

배치식 반응기에서는 마이크로파의 조사되는 깊이가 짧아 많은 양의 반응물을 바이오디젤로 전환기에 적당하지 않다⁶². 많은 양의 반응물을 처리하기 위해 반응기 용량을 크게 하려면 마이크로파 장치가 커져야한다. 이러한 문제를 해결하기 위해 연속식 마이크로파 반응기를 사용하여 순환식으로 제조함으로써 반응물에 조사되는 마이크로파의 양을 증가시켰다.

Yaakob 등⁵¹)은 4 L 용량의 반응기에서 7.2 L/min로 연속 반응이 가능한 시스템을 구성하여 상용화 가능성을 알아보았으며 6.1 L/min의 유속에서 98%의 바이오디젤 전환율을 나타내었다. 7.2 L/min 연속 반응 시스템의 에너지 소모량은 60.3 J/L로 배치식 마이크로파 반응기의 에너지 소모량 94.3 J/L에 비해 에너지 효율이 높은 것으로 보고하였다.

Nogueira 등⁶⁶)은 연속식 반응기를 개선하여 코일형 반응기 시스템을 개발하였다. 200 W에서 12:1의 메탄올과 오일의 비에서 KOH를 이용하여 99% 이상의 바이오디젤 전환율을 나타내었다.

Montasemi와 Ani⁷¹)는 마이크로파를 이용하여 바이오디젤을 생산하는 시스템에서 에너지 지속 가능성을 알아보았다. 300 W에서 9분 동안 반응

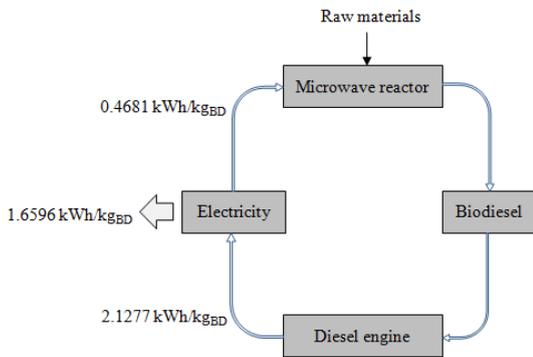


Fig. 7. Energy payback of microwave-assisted biodiesel production system

하여 81%의 전환율을 나타낼 때에 바이오디젤 1 kg 생산에 필요한 에너지는 0.4681 kWh/kg_{BD}가 소비되고 디젤엔진에 적용하여 전기를 생산할 경우에 2.1277 kWh/kg_{BD}가 소비가 되어 결과적으로 1.6596 kWh/kg_{BD}의 잉여 에너지가 발생한다고 보고하였다(Fig. 7).

4. 결론

바이오디젤은 디젤 엔진을 대신할 수 있는 잠재적인 대체 연료로서 화석 연료 소비 저감을 통해 배출 가스 감소와 국가 에너지 안보 개선이라는 중요한 장점을 가지고 있다. 에스테르화 교환 반응은 바이오디젤을 생산하기 위한 가장 중요한 기술이다. 알코올, 식물성 또는 동물성 오일과 산, 염기 촉매 하에서 수행된다. 수분 함량과 FFA는 바이오매스를 바이오디젤로 전환하는 에스테르 교환 반응에서 중요한 역할을 한다. 또한, 촉매는 반응을 촉진시키고 고품질의 바이오디젤을 생산하기 위해 사용된다. 기존의 가열 방식에서 마이크로파와 같은 에스테르 교환 반응을 위한 새로운 기술이 도입되고 있다. 본 논문에서는 마이크로파 기술을 검토하여 생산 비용을 줄이고 고품질의 바이오디젤을 생산하려는 방법들을 소개하였다. 이러한 방법들은 기존의 기술과 비교하여 에스테르 교환 반응을 촉진시키는 기술로 사용되

었다. 또한, 바이오디젤 생산에 사용되는 여러 유형의 촉매에 대해서도 요약하였다. 마이크로파를 사용함으로써 기존의 가열 방식에 비해 현저하게 반응 시간을 단축시킬 수 있었다. 다량의 반응물을 처리하는데 한계가 있었던 마이크로파 반응기를 연속식으로 개발하여 배치식 마이크로파 반응기보다 높은 에너지효율을 나타내었다. 마이크로파를 이용한 바이오디젤 생산 시스템에서 1.6596 kWh/kg_{BD}의 잉여 에너지가 발생하여 지속가능성을 확인할 수 있었다.

후 기

본 논문은 2017년 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 (재)차세대 바이오매스 연구단(글로벌 프런티어사업)의 지원을 받아 수행된 연구이다 ((재)차세대 바이오매스 연구단-2010-0029728).

References

1. M. Conte, A. Iacobazzi, M. Ronchetti, and R. Vellone, "Hydrogen Economy for a Sustainable Development: State of the Art and Technological Perspectives", J. Power Sources, Vol. 100, 2001, pp. 171-187.
2. S. H. Kang, "Analysis of the World Energy Status and Hydrogen Energy Technology R&D of Foreign Countries", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 18, 2007, pp. 216-223.
3. S. Ramalingam, s. Rajendran, and P. Ganesan, "assessment of Engine Operating Parameters on Working Characteristics of a Diesel Engine Fueled with 20% Proportion of Biodiesel Diesel Blend, Energy, Vol. 141, 2017, pp. 907-923.
4. P. M. Nielsen, J. Brask, and L. Fjerbaek, "Enzymatic Biodiesel Production: Technical and Economical Considerations", Eur. J. Lipid Sci. Technol., Vol. 110, 2008, pp. 692-700.
5. J. Hernando, P. Leton, M. P. Matia, J. L. Novella, and J. A. Builla, "Biodiesel and FAME Synthesis Assisted by Microwaves: Homogeneous Batch and Flow Processes", Fuel, Vol. 86, 2007, pp. 1641-1644.
6. J. Ji, J. Wang, Y. Li, Y. Yu, and Z. Xu, "Preparation of Biodiesel with the Help of Ultrasonic and Hydrodynamic Cavitation", Ultrasonics, Vol. 44, 2006, pp. 411-414.
7. A. Demirbaş, "Biodiesel Fuels from Vegetable Oils Via Catalytic and Non-catalytic Supercritical Alcohol Transes-

- terifications and Other Methods: A Survey”, *Energy Convers. Manag.*, Vol. 44, 2003, pp. 2093-2109.
8. F. Karaosmanoğlu, K. B. Cigizoglu, M. Tüter, and S. Ertekin, “Investigation of the Refining Step of Biodiesel Production”, *Energy Fuels*, Vol. 10, 1996, pp. 890-895.
 9. I. Reyes, G. Ciudad, M. Misra, A. Mohanty, D. Jeison, and R. Navia, “Novel Sequential Batch Membrane Reactor to Increase Fatty Acid Methyl Esters Quality at Low Methanol to Oil Molar Ratio”, *Chem. Eng. J.*, Vol. 197, 2012, pp. 459-467.
 10. M. M. Gui, K. T. Lee, and S. Bhatia, “Feasibility of Edible Oil vs. Non-Edible Oil vs. Waste Edible Oil as Biodiesel Feedstock”, *Energy*, Vol. 33, 2008, pp. 1646-1653.
 11. S. H. Shuit, V. T. Ong, K. T. Lee, B. Subhash, and S. H. Tan, “Membrane Technology as a Promising Alternative in Biodiesel Production: A Review”, *Biotechnol. Adv.*, Vol. 30, 2012, pp. 1364-1380.
 12. Z. Qiu, L. Zhao, and L. Weatherley, “Process in Transesterification Technologies in Continuous Biodiesel Production”, *Chem. Eng. Process: Process Intensif.*, Vol. 49, 2010, pp. 323-330.
 13. Electricity Books, *Jatropha for Biodiesel*; 2010 [cited 2011 Nov 18]. Available from: <http://www.electricitybook.com/jatropha-biodiesel>.
 14. U.S. Energy Information Administration, *Total Biofuels Production (Thousand Barrels Per Day)*; 2010 [cited 2011 Nov 18]. Available from: <http://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/ied>.
 15. A. S. Silitonga, A. E. Atabani, T. M. I. Mahlia, H. H. Masjuki, I. A. Badrudin, and S. Mekhilet, “A Review on Prospect of Jatropha Curcas for Biodiesel in Indonesia”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 15, 2011, pp. 3733-3756.
 16. C. Mustafa, “The Potential of Restaurant Waste lipids as Biodiesel Feed Stocks”, Vol. 98, 2007, pp. 183-190.
 17. A. Murugesan, C. Umarani, T. R. Chinnusamy, M. Krishnan, R. Subramanian, and N. Neduzchezhain, “Production and Analysis of Biodiesel from Non-Edible Oils—A Review”, Vol. 13, 2009, pp. 825-834.
 18. G. Knothe, “Current Perspectives on Biodiesel”, *Inform.*, Vol. 13, 2002, pp. 900-903.
 19. P. Cao, M. A. Dubé, and A. Y. Tremblay, “High-purity Fatty Acid Methyl Ester Production from Canola, Soybean, Palm, and Yellow Grease Lipids by Mean Sofa Membrane Reactor”, *Biomass and Bioenergy*, Vol. 32, 2008, pp. 1028-1036.
 20. O. Kibazohi and R. S. Sangwan, “Vegetable Oil Production Potential from Jatropha Curcas, Croton Megalocarpus, Aleurites Moluccana, Moringa Oleifera and Pachira Glabra: Assessment of Renewable Energy Resources for Bio-energy Production in Africa”, *Biomass and Bioenergy*, Vol. 35, 2011, pp. 1352-1356.
 21. J. A. Dyer, X. P. C. Vergé, R. L. Desjardins, D. E. Worth, and B. G. McConkey, “The Impact of Increased Biodiesel Production on the Green House Gas Emissions from Field Crops in Canada”, *Energy for Sustainable Development*, Vol. 14, 2010, pp. 73-82.
 22. K. M. Findlater and M. Kandlikar, “Land Use and Second-generation Biofuel Feed-stocks: The Unconsidered Impacts of Jatropha Biodiesel in Rajasthan, India”, *Energy Policy*, Vol. 39, 2011, pp. 3404-3413.
 23. R. R. Tan, A. B. Culaba, and M. R. I. Purvis, “Carbon Balance Implications of Coconut Biodiesel Utilization in the Philippine Automotive Transport Sector”, *Biomass and Bioenergy*, Vol. 26, 2004, pp. 579-585.
 24. Alternative Profits Report, “Profiting from The Alternative Energy Revolution”, [cited 2011 Nov 28]. Available from: <http://www.altprofit.com>.
 25. World watch Institute, “Biofuels for Transport: Global Potential and Implications for Sustainable Energy and Agriculture”, 1st ed. London: Earthscan, 2007, pp. 34.
 26. A. D. Demirbas and I. Demirbas, “Importance of Rural Bioenergy for Developing Countries”, *Energy Conversion and Management*, Vol. 48, 2007, pp. 2386-2398.
 27. F. Ma and M. A. Hanna, “Biodiesel Production: A Review”, *Bioresource Technology*, Vol. 70, 1999, pp. 1-15.
 28. L. Lin, Z. Cunshan, S. Vittayapadung, S. Xiangqian, and D. Mingdong, “Opportunities and Challenges for Biodiesel Fuel”, *Applied Energy*, Vol. 88, 2011, pp. 1020-1031.
 29. I. M. Atadashi, M. K. Aroua, and A. A. Aziz, “High Quality Biodiesel and its Diesel Engine Application: A Review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 14, 2010, pp. 1999-2008.
 30. D. Ayhan, “Progress and Recent Trends in Biodiesel Fuels, Energy Conversion and Management”, Vol. 50, 2009, pp. 14-34.
 31. S. T. Keera, S. M. ElSabagh, and A. R. Taman, “Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using alkaline catalyst”, *Fuel*, Vol. 90, 2011, pp. 42-47.
 32. J. M. Dias, M. C. M. Alvim-Ferraz, and M. F. Almeida, “Comparison of the Performance of Different Homogeneous Alkali Catalysts During Transesterification of Waste and Virgin Oils and Evaluation of Biodiesel Quality”, *Fuel*, Vol. 87, 2008, pp. 3572-3578.
 33. B. B. Uzun, m. Kılıç, N. Özbay, A. E. Pütün, and E. Pütün, “Biodiesel Production from Waste Frying Oils: Optimization of Reaction Parameters and Determination of Fuel Properties”, *Energy*, Vol. 44, 2012, pp. 347-351.
 34. H. A. Farag, A. El-Maghraby, and N. A. Taha, “Optimization of Factors Affecting Esterification of Mixed Oil with High Percentage of Free Fatty Acid”, *Fuel Process Technol.*,

- Vol. 92, 2011, pp. 507-510.
35. D. A. G. Aranda, R. T. P. Santos, N. C. O. Tapanes, A. L. D. Ramos, and O. A. C. Antunes, "Acid-catalyzed Homogeneous Esterification Reaction for Biodiesel Production from Palm Fatty Acids", *Catal. Lett.*, Vol. 122, 2007, pp. 20-25.
 36. M. S. Berrios, M. A. Martín, and A. Martín, "A Kinetic Study of the Esterification of Free Fatty Acids (FFA) in Sunflower Oil", *Fuel*, Vol. 86, 2007, pp. 2383-2388.
 37. A. Kawashima, K. Matsubara, and K. Honda, "Acceleration of Catalytic Activity of Calcium Oxide for Biodiesel Production", *Bioresource Technol.*, Vol. 100, 2009, pp. 696-700.
 38. W. Suryaputra, I. Winata, N. Indraswati, and S. Ismadji, "Wastecapiz (*Amusium cristatum*) Shell as a New Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production", *Renew. Energy*, Vol. 50, 2013, pp. 795-799.
 39. L. M. Correia, R. M. Saboya, S. Campelo, J. A. Cecilia, E. R. CastellonE, and C. L. Cavalcante Jr, "Characterization of Calcium Oxide Catalysts from Natural Sources and their Application in the Transesterification of Sunflower Oil", *Bioresour Technol.*, Vol. 151, 2014, pp. 207-213.
 40. K. Suppalakpanya, S. B. Ratanawilai, and C. Tongurai, "Production of Ethyl Ester from Crude Palm Oil by Two-step Reaction with a Microwave System", *Fuel*, Vol. 89, 2010, pp. 2140-2144.
 41. J. A. Melero, L. F. Bautista, G. Morales, J. Iglesias, and R. S. Vázquez, "Biodiesel Production from Crude Palm Oil Using Sulfonic Acid-modified Meso Structured Catalysts", *Chem. Eng. J.*, Vol. 161, 2010, pp. 323-331.
 42. C. G. Sancho, R. M. Tost, J. M. M. Robles, J. S. González, A. J. López, and P. M. Torres, "Niobium-containing MCM-41 Silica Catalysts for Biodiesel Production", *Appl. Catal. B: Environ.*, Vol. 108, 2011, pp. 161-167.
 43. J. M. Cerveró, J. R. Álvarez, and S. Luque, "Novozym 435-catalyzed Synthesis of Fatty Acid Ethyl Esters from Soybean Oil for Biodiesel Production", *Biomass Bioenergy*, Vol. 61, 2014, pp. 131-137.
 44. T. P. Ngo, A. Li, K. W. Tiew, and Z. Li, "Efficient Transformation of Grease to Biodiesel Using Highly Active and Easily Recyclable Magnetic Nanobio catalyst Aggregates", *Bioresource Technol.*, Vol. 145, 2013, pp. 233-239.
 45. S. A. Biktashev, R. A. Usmanov, R. R. Gabitov, R. A. Gazizov, F. M. Gumerov, F. R. Gabitov, R. A. Gazizov, F. M. Gumerov, F. R. Gabitov, I. M. Abdulagatov, R. S. Yarullin, and I. A. Yakushev, "Transesterification of Rapeseed and Palm Oils in supercritical Methanol and Ethanol", *Biomass and Bioenergy*, Vol. 35, 2011, pp. 2999-3011.
 46. S. Lee, D. Posarac, and N. Ellis, "An Experimental Investigation of Biodiesel Synthesis from Waste Canola Oil using Supercritical Methanol", *Fuel*, Vol. 91, 2012, pp. 229-237.
 47. J. M. Encinar, I. A. Parda, and G. Martí'nez, "Transesterification of Rapeseed Oil in Subcritical Methanol Conditions", *Fuel Processing Technology*, Vol. 94, 2012, pp. 40-46.
 48. V. Lertsathapornsuk, R. Pairintra, K. Krisnangkura, and S. Chindaruksa, "Direct Conversion of Used Vegetable Oil to Biodiesel and Its use as an Alternative Fuel for Compression Ignition Engine", *Proceedings of the 1st International Conference on Energy and Green Architecture*, Vol. 2003, pp. 91-96.
 49. N. Saifuddin and K. H. Chua, "Production of Ethyl Ester (Biodiesel) from Used Frying Oil: Optimization of Transesterification Process Using Microwave Irradiation", *Malaysian Journal of Chemistry*, Vol. 6, 2004, pp. 77-82.
 50. V. Lertsathapornsuk, P. Ruangying, R. Pairintra, and K. Krisnangkura, "Continuous Transesthylation of Vegetable Oils by Microwave Irradiation", In: *Proceedings of the 1st conference on energy network*, Vol. 2005, pp. Thailand RE11-RE14.
 51. Z. Yaakob, I. S. Sukarman, S. K. Kamarudin, S. R. S. Abdullah, and F. Mohamed, "Production of Biodiesel from *Jatropha Curcas* by Microwave Irradiation", *International conference on Renewable Energy Sources*, 2008.
 52. M. Z. Duz, A. Saydut, and G. Ozturk. "Alkali Catalyzed Transesterification of Safflower Seed Oil Assisted by Microwave Irradiation", *Fuel Processing Technology*, Vol. 92, 2011, pp. 308-313.
 53. E. N. Leadbeater and M. S. Lauren, "Fast, Easy Preparation of Biodiesel using Microwave Heating" *Energy Fuels*, Vol. 20, 2006, pp. 2281-2283.
 54. N. Azcan and A. Danisman, "Alkali Catalyzed Transesterification of Cotton Seed Oil by Microwave Irradiation", *Fuel*, Vol. 86, 2007, pp. 2639-2644.
 55. J. M. Encinar, J. F. González, G. Martínez, N. Sálnchez, and A. Parda, "Soybean Oil Transesterification by the Use of a Microwave Flow System", *Fuel*, vol. 95, 2012, pp. 386-393.
 56. S. A. El Sherbiny, A. A. Refaat, and S. T. El Sheltawy, "Production of Biodiesel Using the Microwave Technique", *Journal of Advanced Research*, Vol. 1, 2010, pp. 309-314.
 57. R. Kumar, G. RaviKumar, and N. Chandrashekar, "Microwave Assisted Alkali-catalyzed Transesterification of *Pongamia Pinnata* Seed Oil for Biodiesel Production", *Bioresource Technology*, Vol. 102, 2011, pp. 6617-6620.
 58. J. Hernando, P. Leton, M. P. Matia, J. L. Novella, and J. A. Builla, "Biodiesel and FAME Synthesis Assisted by Microwaves: Homogeneous Batch and Flow Processes", *Fuel*, Vol. 86, 2007, pp. 1641-1644.
 59. C. Mazzocchia, G. Modica, A. Kaddouri, and R. Nannicini, "Fatty Acid Methyl Esters Synthesis from Triglycerides over Heterogeneous Catalysts in the Presence of Microwaves",

- Comptes Rendus Chimie, Vol. 7, 2004, pp. 601-605.
60. H. Yuan, B. L. Yang, and G. L. Zhu, "Synthesis of Biodiesel using Microwave Absorption Catalysts", *Energy Fuels*, Vol. 23, 2009, pp. 548-552.
 61. J. Wang, K. Chen, and C. Chen, "Biodiesel Production from Soybean Oil Catalyzed by K_2SiO_3/C ", *Chinese Journal of Catalysis*, Vol. 32, 2011, pp. 1592-1596.
 62. M. W. Majewski, S. A. Pollack, and V. A. Curtis-Palmer, "Diphenylammonium Salt Catalysts for Microwave Assisted Triglyceride Transesterification of Corn and Soybean Oil for Biodiesel Production", *Tetrahedron Letters*, Vol. 50, 2009, pp. 5175-5177.
 63. S. Zhang, Y. G. Zu, Y. J. Fu, M. Luo, D. Y. Zhang, and T. Effert, "Rapid Microwave-assisted Transesterification of Yellow Horn Oil to Biodiesel Using a Hetero-polyacid Solid Catalyst", *Bioresource Technology*, Vol. 101, 2010, pp. 931-936.
 64. D. Kim, J. Choi, G. J. Kim, S. K. Seol, and S. Jung, "Accelerated Esterification of Free Fatty Acid Using Pulsed Microwaves", *Bioresource Technology*, Vol. 102, 2011, pp. 7229-7231.
 65. A. Kanitkar, S. Balasubramanian, M. Lima, and D. Boldor, "A Critical Comparison of Methyl and Ethyl Esters Production from Soybean and Rice Bran Oil in the Presence of Microwaves", *Bioresource Technology*, Vol. 102, 2011, pp. 7896-7902.
 66. B. M. Nogueira, C. Carretoni, R. Cruz, S. Freitas, P. A. Melo Jr, R. Costa-Félix, J. C. Pinto, and M. Nele, "Microwave Activation of Enzymatic Catalysts for Biodiesel Production", *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, Vol. 67, 2010, pp. 117-121.
 67. M. Koberg, M. Cohen, A. B. Amotz, and A. Gedanken, "Bio-diesel Production Directly from the Microalgae Biomass of *Nannochloropsis* by Microwave and Ultrasound Radiation", *Bioresource Technology*, Vol. 102, 2011, pp. 4265-4269.
 68. T. M. Barnard, E. L. Nicholas, B. B. Matthew, M. S. Lauren, and A. W. Benjamin, "Continuous-flow Preparation of Biodiesel Using Microwave Heating", *Energy & Fuels*, Vol. 21, 2007, pp. 1777-1781.
 69. V. Lertsathapornasuk, R. Pairintra, K. Aryusuk, and K. Krisnangkura, "Microwave Assisted in Continuous Biodiesel Production from Waste Frying Palm Oil and Its Performance in a 100kW Diesel Generator", *Fuel Processing Technology*, Vol. 89, 2008, pp. 1330-1336.
 70. C. C. Liao and T. W. Chung, "Analysis of Parameters and Interaction Between Parameters of the Microwave-assisted Continuous Transesterification Process of *Jatropha* Oil Using Response Surface Methodology", *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 89, 2011, pp. 2575-2581.
 71. F. Motasemi and F. N. Ani, "A Review on Microwave-assisted Production of Biodiesel", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 16, 2012, pp. 4719-4733.
 72. Y. Zahira, B. H. Ong, M. N. S. Kumara, and S. K. Kamarudina, "Microwave-assisted Transesterification of *Jatropha* and Waste frying Palm Oil", *International Journal of Sustainable Energy*, Vol. 28, 2009, pp. 195-201.
 73. Y. Rathana, S. A. Roces, F. T. Bacani, R. R. Tan, M. Kubouchi, and P. Yimsiri, "Microwave enhanced Akali Catalyzed Transesterification of Kenaf Seed Oil", *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, Vol. 8, 2010.
 74. I. V. Kamath, M. B. Regupathiand, and Saidutta, "Microwave-assisted Batch Synthesis of *Pongamia* Biodiesel", *Biofuels*, 2010, pp. 847-854.
 75. K. Suppalakpanya, S. B. Ratanawilai, and C. Tongurai, "Production of Ethyl Ester from Esterified Crude Palm Oil by Microwave with Dry Washing by Bleaching Earth", *Applied Energy*, Vol. 87, 2010, pp. 2356-2359.
 76. F. Motasemi and F. N. Ani. "The Production of Biodiesel from Waste Cooking Oil Using Microwave Irradiation", *Journal Mekanikal*, 2011, pp61-72.
 77. M. C. Hsiao, C. C. Lin, and Y. H. Chang, "Microwave Irradiation-assisted Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel Catalyzed by Nanopowder Calcium Oxide", *Fuel*, Vol. 90, 2011, pp. 1963-1967.
 78. I. Manco, L. Giordani, V. Vaccari, and M. Oddone, "Microwave Technology for the Biodiesel Production: Analytical Assessments", *Fuel*, 2011.
 79. M. Koberg, R. A. Much, and A. Gedanken, "Optimization of Bio-diesel Production from Soybean and Wastes of Cooked Oil: Combining Dielectric Microwave Irradiation and a SrO Catalyst", *Bioresource Technology*, Vol. 102, 2011, pp. 1073-1078.
 80. G. Perin, G. A'lvaro, E. Westphal, H. VianaL, R. G. Jacob, E. J. Lenardao, M. G. M. D'Oca, "Transesterification of Castor Oil Assisted by Microwave Irradiation", *Fuel*, Vol. 87, 2008, pp. 2838-2841.
 81. H. V. Kamath, I. Regupathi, and M. B. Saidutta, "Optimization of Two Step *Karanja* Biodiesel Synthesis under Microwave Irradiation", *Fuel Processing Technology*, Vol. 92, 2011, pp. 100-105.
 82. P. Patil, H. Reddy, T. Muppaneni, S. Ponnusamy, Y. Sun, and P. Dailey, "Optimization of Microwave-enhanced Methanolysis of Algal Biomass to Biodiesel under Temperature Controlled Conditions", *Bioresource Technol.*, Vol. 137, 2013, pp. 278-285.
 83. R. Huang, J. Cheng, Y. Qiu, T. Li, J. Zhou, and K. Cen, "Effects of Cytoplasm and Reactant polarities on Acid-catalyzed Lipid Transesterification in Wet Microalgal Cells

- Subjected to Microwave Irradiation”, *Bioresource Technology*, Vol. 200, 2016, pp. 738-743.
84. T. H. Kim, W. I. Suh, G. Yoo, S. K. Mishra, W. Farooq, M. Moon, A. Shrivastav, M. S. Park, and J. W. Yang, “Development of Direct Conversion Method for Microalgal Biodiesel Production Using Wet Biomass of *Nannochloropsis Salina*”, *Bioresource Technology*, Vol. 191, 2015, pp. 438-444.
85. C. L. Teo and A. Idris, “Evaluation of Direct Transesterification of Microalgae Using Microwave Irradiation”, *Bioresource Technology*, Vol. 174, 2014, pp. 281-286.
86. J. Cheng, T. Yu, T. Li, J. Zhou, and K. Cen, “Using Wet Microalgae for Direct Biodiesel Production via Microwave irradiation”, *Bioresource Technology*, Vol. 131, 2013, pp. 531-535.