声化学技术在强碱催化制备生物柴油中的应用

阎 杰[1], 丘泰球[2], 任庆功[2]
(1. 仲恺农业工程学院化学化工学院, 广州 510225; 2. 华南理工大学轻工与食品学院, 广州 610630)

摘要: 对声化学技术在强碱催化制备生物柴油方面的研究与应用进行了评述。介绍了催化剂种类及用量、温度、反应时间、醇种类及用量、频率与功率、原料种类等因素对超声场中酯交换反应的影响,同时也对超声促进连续酯交换,水力空化促进酯交换,以及超声辅助萃取酯交换法等声化学新技术进行了分析、评述,指出采用声化学方法具有环境友好、反应快速等优点,但在工程放大、设备设计等方面尚需进一步研究。

关键词: 声化学;生物柴油;碱
中图法分类号: **文献标识码**: A/B/C **文章编号**: 1000-3630(2008)-05-0690-06

Application of sonochemistry in the production of bio-diesel catalyzed by alkali

YAN Jie[1], QIU Tai-qiu[2], REN Qing-gong[2]
(1. *College of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou* 510225, *China*; 2. *Light Industry and Food College, South China University of Technology, Guangzhou* 510630, *China*)

Abstract: The researches and the applications of sonochmeistry in the production of bio-diesel catalyzed by alkali are reviewed. The factors affecting the reaction are as follows: the category and usage of catalyst, reaction temperature, reaction time, the category and usage of alcohol, power and frequency of ultrasound and the category of raw material. The new sonochemical technologies are also analyzed, such as the continuous transesterification assisted by ultrasound, the transesterification with the help of hydrodynamic cavitation and the method of ultrasonically assistant extraction transesterification (USAET). It is referred that the sonochemical method is environmentally friendly and has the character of high reaction rate. However, it is needful to do further research on the aspects of engineering magnification and equipment design.

Key words: Sonochemistry; Bio-diesel; Alkali

1 引 言

近年来,随着石油储量的日益减少以及人类对石油燃烧所带来的地球环境影响的关注,对环境友好的可再生燃油——生物柴油的开发引起了各国的重视。生物柴油的主要制备方法有直接使用和混合法、微乳法、热裂解法和酯交换法。其中,酯交换法主要通过酯基转移作用将高粘度的植物油或动物油脂转化成低粘度的脂肪酸酯。采用该法制备出的生物柴油具有粘度低,无需消耗大量的能量等显著优点[1]。但目前,工业生产中用得最多的碱催化技术,该技术要求对原料进行预处理,使其尽可能无水、无游离酸,反应完毕需要中和、洗涤,不但催化剂用量大,不能回收,而且工艺复杂,环境染污严重[2]。

声化学是利用超声波加快化学反应速率,提高反应产率或开启新的化学反应通道,获得新的反应产物的科学,它是声学与化学相互交叉渗透而形成的一门很有发展潜力的新兴科学。由于声化学自身具有低能耗、无污染等特点,使其可望成为 21 世纪的"绿色化学"[3]。目前,声化学技术在化学化工过程强化中已有较广泛的研究[4-6],将该技术应用于生物柴油的制备也引起了人们的关注,本文就声化学在强碱催化制备生物柴油中的应用进行评述。

收稿日期:2007-12-18;修回日期:2008-02-20
基金项目:广州市科技计划项目(2007J1-C0451)
作者简介:阎杰(1972-),男,重庆忠县人,博士,副教授,研究方向为声化学在油脂工业中的应用。
通讯作者:阎杰,E-mail:yanjie0001@126.com

2　声化学反应中各因素的影响

强碱催化制备生物柴油，反应速度较快，是当前研究得最多，最成熟，也是目前获得大规模工业应用的主要方法。但常规制备中，催化剂用量达 1%~1.5%[2,7]，且不能回收，后处理工艺复杂，有大量废水排放。因为超声的独特功效，人们在均相反应中引入超声，一方面是为了加快反应速率，加大处理量，减少设备投资，另一方面是为了减少催化剂的用量，这样既可以减少酸、碱的用量，也可以减少洗涤水用量，为环境友好工艺过程。从理论上讲，在超声场中，催化剂种类及用量、反应温度、反应时间、醇种类及用量、原料的种类、超声功率与频率等因素都对酯交换反应的效果产生重要影响，相关研究也引起了人们的关注。

2.1　催化剂种类及用量

常规均相碱催化的催化剂有：NaOH、KOH、Na_2CO_3、K_2CO_3 等。在超声场中，研究得最多的是 NaOH 与 KOH。

早期 D.G. Boocock 的研究[8]表明，碱作为催化剂同时会发生皂化反应，尤其是它的用量超过 1.4%~1.5%时，皂化很严重。但是部分皂的形成对反应是必需的，因为它充当了相转移催化剂的作用，提高了反应物的混合程度。Carmen Stavarache 等[9]研究了 NaOH 与 KOH 二种催化剂在超声作用下对植物油与甲醇酯交换反应的影响，结果表明，完成反应所需时间二者无明显差别。在用量 0.5%~1.5%范围内，催化剂用量大，产率反而降低，他们认为是因为碱用量过多，皂化严重，导致形成大量凝胶，使大量的酯保留在反应后的甘油层。催化剂用量为 1.5%，使用 KOH 时，产率为 90%，而 NaOH 仅为 68%。这是由于钾皂软，水溶性好，不会形成大量泡沫，水洗容易，产率高。Ernesto Emmanuel Borrero Quintana[10]研究显示，在超声作用下，用量为 1.5%，2.2%的 KOH 催化甲酯化，仅需 8min 反应就可以达到平衡，催化剂用量对平衡转化率无影响。

2.2　醇种类及用量

在常规反应中，经常采用甲醇，一是因为甲醇价格较低，另一方面是因为甲醇反应快[2,7,11]。在超声作用下情况如何呢？Ernesto Emmanuel Borrero Quintana[10]以 KOH 为催化剂进行了相关试验，结果显示，无论是机械搅拌还是超声作用，反应最快的是甲醇，其次是乙醇，再次是 1-丁醇，2-丙醇反应最慢，反应 2 小时，最高转化率不超过 30%。他认为在超声场中，油脂与醇在 KOH 催化下的反应首先是形成醇盐，醇盐的形成是整个反应的限制性步骤。但随着醇中烷基的取代基增加，醇的酸性减弱，与 KOH 反应的活性减弱，与 KOH 形成醇盐的速率减慢，导致酯交换反应速率慢。同时，取代基越多，催化剂在其中分散也难。当然，也可以解释为随着醇中烷基的取代基增加，空间位阻加大，导致二级醇与三级醇反应慢甚至不反应。这一结果为Carmen Stavarache 等[9]后来的研究所证实，Carmen Stavarache 等[9]采用不同的醇，进行了搅拌与超声作用的对比，结果显示，反应 60min，一级醇反应快，二级醇机械搅拌无反应，超声作用部分反应，三级醇在二种情况下均无反应。

关于超声场中醇用量对反应的影响，Ji Jianbing 等[12]采用甲醇进行了试验，结果显示，与温度、脉冲频率、声功率等因素相比，醇油比对转化率影响最大，醇油比 3:1，4.5:1，6:1 中，最佳为 6:1。Ernesto Emmanuel Borrero Quintana[10]也以甲醇为对象，研究了在 20kHz 超声场中，醇油摩尔比对转化率的影响，笔者将其结果作图，见图 1(2h，1.5%KOH)。

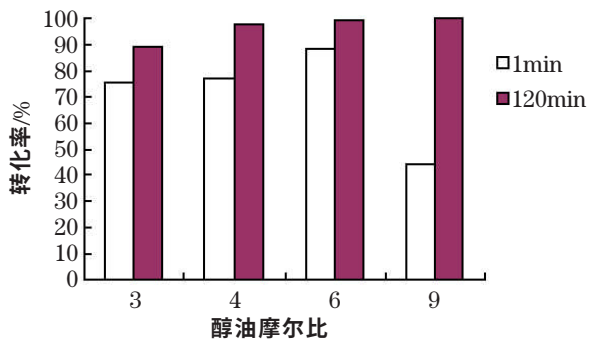


图 1　超声场中醇用量的影响

Fig.1　The effect of usage of alcohol on transesterification in ultrasonic field

根据图 1，在超声作用下，反应进行得极快。取 1min 的结果来看，因为时间短，反应尚未达到平衡，它可以反映出醇用量对反应速率的影响。从图 1 可以看出，除了 9:1 外，醇用量越大，反应越快，这是因为醇用量大，醇与油脂接触碰撞机会越多，反应越快。但醇用量过大，达 9:1，为理论用量的 3 倍，反应速率反而大大减缓，Ernesto Emmanuel Borrero Quintana[10]认为，那是因为反应物的体积增大，反应不能有效地开始。但笔者认为，另外二个方面的因素也不容忽视，一是醇用量过大，由于衰减，超声作用的效果大大减弱，二是由于醇用量过大，催化剂被过度稀释，浓度大大降低，催化效果变差。

观察 120min 的结果,因为时间长,可以认为此时反应已达到平衡,它可以反映出醇用量对反应平衡转化率的影响。从图 1 可以看出,醇用量越大,转化率越高,但醇油比超过 6:1,对提高平衡转化率影响不大,但回收酯、甘油工艺更复杂,醇回收成本高。可见,在超声场中,醇用量并非越多越好,最佳醇油比为 6:1。

2.3 温度与反应时间

通常,温度高,体系粘度低,反应物分子之间的碰撞加剧,反应加快,达平衡所需的时间短。在超声作用下,温度的影响就变得复杂一些,一方面如常规方法,分子之间的碰撞加剧,另一方面,温度高,超声易于空化,但空化强度低。所以,在某些场合,为了达到好的超声作用效果,常需低温以增加空化强度[13]。Ernesto Emmanuel Borrero Quintana[10]对此进行了试验,结果见表 1[10]。

表 1 温度与反应时间的影响

Table 1 Effect of temperature and reaction time on transesterification

甲醇与豆油摩尔比	温度/℃	第 1min 之后转化率	转化率 90%所需时间/min
6:1	25	49.57	20
	40	66.75	4
	60	88.30	2
4.5:1	25	48.52	20
	40	66.27	8
	60	76.83	2

在表 1 中,1min 之后的转化率以及转化率达 90%所需时间,均是反应达平衡之前的情况,故它反映出反应速率的高低。由表 1 可以看出,升高温度可使反应速率大幅度增加,这也说明,在超声作用下,使体系粘度低,反应物内能增加,比单纯提高空化强度对反应更有利。

根据 Ernesto Emmanuel Borrero Quintana 的试验[10],随着温度升高,平衡转化率降低,根据 Le Chatelier 原理,该反应为放热反应。他同时测定了反应达平衡所需时间,结果显示,醇油比超过 3:1,随着醇油比提高,温度升高,达平衡所需的时间缩短。这说明升高温度对提高反应速率有利,然而对提高转化率却不利。

2.4 超声频率与功率影响

声频率与功率直接影响声空化效果,而正是由于声空化才使超声场中的化学反应与常规反应呈现较大的差别。因此,频率与功率是每一个进行声化学反应的研究者所关心的问题。Carmen Stavarache[9] 采用 28kHz 与 40kHz 进行对比试验,结果观察到 40kHz 作用时,皂产生的量比 28kHz 大,由于皂充当了相转移催化剂的作用,因此反应速率大。但在后续的水洗中,大量的皂阻碍了相分离,部分甲酯被皂胶包围,而使产率降低。

声功率高,空化强度大,在一定范围内对反应有利。Jianbing Ji 等[12]试验发现,声功率对转化率影响较小,且声功率低于 200W,随着声功率增大,转化率增大,但超过 200W,转化率下降。他们认为是由于甲醇气化,高功率超声在体系中产生大量气泡。大量甲醇在气泡内,减少了液相及相界面甲醇的浓度。但笔者认为,另一个重要的原因,是由于功率过大,导致声强过大,使得空化泡在膨胀相内生长过大,在声压缩相的作用时间内来不及发生崩溃,这既影响空化效果,也直接影响超声在体系中的传播。

Alok Kumar Singh 等[14]采用变幅杆浸入式声化学反应器(24kHz,400W),研究 KOH 催化豆油与甲醇(摩尔比 1:6)的酯交换反应。他们通过调节超声振幅 25%,50%,75%,100%;以及超声脉冲 0~100%来研究振幅以及输入能量对反应的影响。结果显示,超声作用 5min,随着振幅(声强)加大,温度不断升高,转化率也不断升高,振幅最大时,转化率达 99%。此时,输入能量为 131177J,体系温度为 89°C。在 5min 内,4 种振幅转化率均超过 95%。超声作用 10min,只有小振幅才能得到高转化率,例如,振幅由 25%升到 50%,转化率由 95%提高到 97%,然而,振幅进一步提高,产率大幅度下降,他们认为该现象主要是由于甲酯裂解为低碳醛、酮等。超声作用 15min、20min,观察到同样的现象。根据声振幅与脉冲时间,则可计算出输入能量,研究显示,输入能量越高,转化率越大,超过一定限度,开始下降。当输入能量小于 150KJ,产率相对稳定,最大转化率达 97%。由于裂解与降解,能量过高,产率下降。为了产率大于 97%,输入能量需在 125kJ~215kJ 范围。

2.5 原料种类的影响

不同原料的脂肪酸组成不同,物理性质不同,如果原料中饱和脂肪酸含量高,则体系粘度大,传质受到限制。同时,粘度大,在声波膨胀相内克服分子间的引力难度大,声空化难。

Ernesto Emmanuel Borrero Quintana[10]采用豆油与牛脂进行了对比,结果显示,豆油 2min 转化率达 91.18%,20min 达平衡,转化率 99.3%。反应 1min,甘三酯下降到 5.44%,双甘酯达到极值 3.97%,此后,甘三酯、双甘酯随着时间延长不断下降。牛脂

8min 转化率达 89.55%，120min 达平衡，转化率 99.8%。反应 1min，甘三酯下降到 40.53%，双甘酯达到它的最大值 17.05%。此后，甘三酯、双甘酯随着时间延长而下降。很显然，豆油反应比牛脂快，由于牛脂粘度大，声空化效果差，传质差，反应速率受限。

3　超声技术新工艺

3.1　连续法

在常规的反应中，为了获得理想的转化率，反应时间多在 60min 以上。而在超声作用下，如前文所述，在数分钟之内就可获得很高的转化率。这使得低温常压下连续反应制备生物柴油成为可能。Carmen Stavarache 等[15]进行了这方面的研究。他们所采用的超声设备及工艺流程，见图 2。超声频率 45kHz，最大功率 600W。反应温度 38℃~40℃，通过夹套冷却水控制温度。

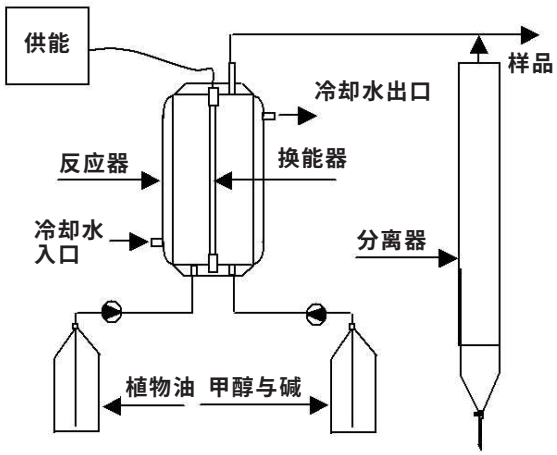


图 2　超声连续酯交换工艺简图

Fig.2　Schematic illustration of continuous transesterification assisted by ultrasound

反应器由二个体积分别为 2.62L 与 6.35L 的玻璃杯组成，更换此杯，就可得到二个不同容积的反应器。试验采用改变泵的流速来改变物料在反应器中的停留时间。

试验显示，采用 2.62L 的小反应器，醇油比 6:1，所有转化率均超过 90%，停留时间为 30min，转化率比 10min、20min 低，这是由于流速低，甘油从酯中分离出来，甲醇在甘油中的溶解度较大，而转入甘油层。将醇油比升为 7.5:1，转化率超过 95%，停留时间也可延长。这是因为，醇用量高，利于平衡正向移动，还利于产生更多的空化泡，利于乳化与反应。

他们改以棕榈油为原料，试验显示，醇油比 6:1 反应 20min、30min，转化率均显著下降，也不可能达稳定状态。这是由于棕榈油熔点高，扰乱了超声传播，因此，它需要更长的停留时间。当醇油比为 7.5:1，过量的甲醇提高了空化泡数量，更易乳化，转化率提高，停留 10min，转化率已较高，20min~30min，其转化率与食用油接近。因此，停留 10min 以上，且醇油比 7.5:1 对于超声连续作用的酯交换是必需的。

试验显示，采用 6.35 L 的大反应器，醇油比 7.5:1，停留时间设为 30min，其转化率不断下降，工作 6h，转化率降为约 50%。时间设为 20min，转化率基本稳定，但不超过 90%。对于棕榈油，试验过程一直没有达到稳定状态，且转化率极低，最高不超过 85%。Carmen Stavarache 等认为，当超声在植物油中传播时，甲醇是空化液，超声喷射产生小的甲醇液滴，它穿过油层，形成极小的乳化液滴。当反应器容积增大，单位体积超声功率降低，空化泡密度减少，反应物接触区域减少。传质降低，生物柴油产率减少。至于棕榈油，容器的放大，使棕榈油结晶的趋势增强，干扰了超声在反应体系中的传播。

该试验表明，换能器的形式，声化学反应器的设计，原料油的物理性质，物料在反应器内的停留时间，以及醇油比在超声强化连续制备生物柴油中起着非常重要的作用。

3.2　液哨式声化学反应器(水力空化)

与其他利用机电效应产生超声波的方法不一样，液哨式声化学反应器是在媒质内由射流冲击簧片产生超声波，而不是从外部把换能器产生的超声波引入媒质内。该方法的优点是效率高，成本低，容易产生理想的乳状液。同时，它可以实现在线处理。另外，声化学应用长期在实验室里进行，一直不能在工业上推广。瓶颈是设备放大问题。而液哨式反应器与其他设备相比，它受几何尺寸的影响较小，易于工程放大。因此，它在生物柴油制备中的应用引起了人们的关注。

Ji Jianbing 等[12]采用 19.7kHz 的声变幅杆式声化学反应器、机械搅拌(900rpm)与自制单喷孔的液哨式声化学器(工作压力 0.7MPa)进行制备生物柴油的对比试验。结果显示，机械搅拌反应最慢，声变幅杆式的反应速率、转化率均比液哨式优越，但二种类型的反应器均能使反应在 10min~30min 完成。超声作用效果与 J.A. Colucci 等[16]的报道一致，其速率常数比文献报道的机械搅拌高 3~5 倍。作者认为液哨式反应器使反应速率提高，归因于相界面增大。这似乎证实了 1999 年 F. Ma 等的报道，他们认

为生物柴油的制备反应发生在油醇界面,它是一个传质限制的反应,混合的均匀性对其反应影响最大[17]。

Ji Jianbing 等[12]还计算了将 1kg 豆油酯交换转化为甲酯所需的能量,结果超声为 250Wh、水力空化为 183Wh,而机械搅拌为 500Wh。他们的试验表明,无论从反应时间还是从能量消耗上看,超声与水力空化对反应无疑是有效的。但二种方法相比,谁更优越,似乎不能得出明确的结论。

3.3 萃取与反应相结合

超声已成熟地运用于萃取,在固液体系中,声空化产生的冲击波可引起体系的宏观湍动和固体颗粒的高速冲撞,使边界层减薄、增大传质速率,称为"湍动效应"; 声空化的微扰动可使固液传质过程的"瓶颈"-微孔扩散得以强化,称之为"微扰效应";声空化产生的微射流对固体表面的剥离、凹蚀创造了新的活性表面,增大了传质表面积,称为"界面效应";声空化的能量聚结产生的局部高温高压可使待分离物质分子与固体表面分子结合键断裂活化,实现传质,称之为"聚能效应"[18]。这四种效应使得超声在萃取中得到了广泛的应用,不少成果正逐步走向产业化。

Stavarache, C.等[9]人 2005 年的研究显示,超声对于酯交换反应有独特的强化效应。而人所共知,作为反应原料的脂肪需压榨或者萃取得到。于是,N. G. Siatis 等人[19]试图将超声强化萃取与强化反应二者有机地结合起来。即在同一体系中,既萃取又反应,称之为超声辅助萃取酯交换法,即 USAET 方法。具体方法是,原料(种子或饼)放入超声清洗槽,加入正己烷、1M NaOH 的甲醇溶剂,当甘三酯从原料中被萃取出来,就立即与 NaOH 的甲醇溶液发生酯交换反应。

笔者对其采用各种方法的甲酯得率,以及计算结果进行整理,结果如表 2(单位%)所示。表中压榨得到油脂,再酯交换,甲酯得率是计算值,方法为油脂质量乘以 96%(转化率按 96%计)。

表 2 各种方法甲酯得率

Table2 Yields of methyl ester by all kinds of methods

方法	甲酯得率/%					
	棉籽仁	棉籽饼 含油 9.1%	向日葵	向日葵饼 含油 12.7%	芝麻	芝麻饼含 油 32.4%
USAET	40	76.9	43.7	86.6	61.7	77.2
压榨得油, 传统方法 酯交换	46	---	67.2	---	43.2	---
压榨得油, 酯交换+ 饼 USAET	85.5	---	93	---	83.5	---

根据试验结果,采用这种方法,含油 9.1%棉籽饼中的油脂有 76.9%转化为甲酯,含油 12.7%向日葵饼中的油脂有 86.6%的油脂转化为甲酯,含油 32.4%芝麻饼中的油脂有 77.2%转化为甲酯。而以没有经压榨的籽为原料,采用此方法,甲酯的得率普遍低得多,如棉籽仅为 40%,向日葵仅为 43.7%。

如果将压榨得到的油进行酯交换,同时将压榨得到的饼采用 USAET 法,则甲酯得率较高。这种新方法,与传统的压榨得油,再酯交换相比,以棉籽为原料, 甲酯产率从 46%提高到 85.5%, 向日葵从 67.2%提高到 93%,芝麻从 43.2%提高到 83.5%。新方法的优越性是避免了皂化反应,将萃取与反应结合起来,缩短过程时间,反应条件温和,甲酯产率高。

4 结论与展望

(1) 以强碱为催化剂制备生物柴油的过程中,超声的空化作用能够使反应物分子之间,以及反应物分子与催化剂离子之间的碰撞加剧,这种微观层次上剧烈的传质作用是常规的机械搅拌所无法达到的。因此,与常规方法相比,超声作用能够使反应速率大幅度加快,但催化剂种类及用量、温度、醇种类及用量、频率与功率、原料种类等因素对超声作用效果有一定的影响。

(2)声衰减使得声化学技术工程放大存在一定的困难。目前的研究显示,无论是间歇式,还是连续式,只要径向放大反应器,效果均不理想。因此,采用连续化方法,通过流速、反应器长度等方式调节处理量, 或者通过液哨式反应器来实现大量处理,应是未来研究的重点。

参 考 文 献

[1] Connemann J, Fischer J.Biodiesel in Europe 1998: Biodiesel processing technologies [A]. The International Liquid Biofuels[C], Brazil, 1998.

[2] Mangesh G. Kulkarni and Ajay K. Dalai. Waste cooking oils an economical source for biodiesel: A review[J]. Ind. Eng. Chem. Res, 2006, **45**(9): 2901-2913.

[3] Timothy J. Mason. Sonochemistry and the environment -Providing a green link between chemistry, physics and engineering[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2007, **14**(4): 476-483.

[4] 闫向宏, 张亚萍. 功率超声对稠油流变性影响的研究[J]. 声学技术, 1996, **15**(4): 43-44.
YAN Xianghong, ZHANG Yaping. Studies on effect of power ultrasound on the the rheological behavior of heavy oil[J]. Technical Acoustics, 1996, **15**(4): 43-44.

[5] 郭孝武. 超声波提取和回流提取对益母草总碱提出率的影响[J]. 声学技术, 1996, **15**(4): 44-46.

GUO Xiaowu. Effect of ultrasound and reflux on the extraction yield of total alkaloids from leonurus[J]. Technical Acoustics, 1996, **15**(4): 44-46.

[6] **林勤保，高大维. 超声波对酶反应的影响**[J]. **声学技术**, 1997, **16**(1): 27-29.
LIN Qinbao, GAO Dawei. Effect of ultrasound on enzyme catalysed reaction[J]. Technical Acoustics, 1997, **16**(1): 27-29.

[7] Nalan Akgün Emine Isan. Effects of process variables for biodiesel production by transesterification[J]. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2007, **109**(5): 486-492.

[8] Boocock D G B, Konar S K, Mao V, Sidi H. Fast One-phase oil-rich processes for the preparation of vegetable oil methyl Esters[J]. Biomass and Bioenergy, 1996, **11**(1): 43-50.

[9] Carmen Stavarache, Vinatoru M, Nishimura R. Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2005, **12**(5): 367-372.

[10] Ernesto Emmanuel Borrero Quintana. Optimization studies for the alkaline transesterification biodiesel reaction using ultrasound mixing[D]. Master of Science, University of Puerto Rico Mayaguez Campus, 2002.

[11] Pilar Dorado M, Evaristo Ballesteros, Francisco J. Lo′pez, et al. Optimization of Alkali-Catalyzed transesterification of brassica carinata oil for biodiesel production[J]. Energy & Fuels, 2004, **18**(1): 77-83.

[12] JI Jianbing, WANG Jianli, LI Yongchao, et al.Preparation of biodiesel with the help of ultrasonic and hydrodynamic cavitation[J]. Ultrasonics, 2006, **44**(supplement1): e411-e414.

[13] **冯若，李化茂. 声化学及其应用**[M]. **安徽科学技术出版社**, 1992. 6.
FENG Ruo, LI Huamao. Sonochemistry and its application[M]. Anhui Science and Technology Press, 1992. 6.

[14] Alok Kumar Singh, Sandun D. Fernando, Rafael Hernandez. Base-catalyzed fast transesterification of soybean oil using ultrasonication[J]. Energy & Fuels, 2007, **21**(2): 1161-1164.

[15] Carmen Stavarache, Vinatoru M, Maeda Y, et al. Ultrasonically driven continuous process for vegetable oil transesterification[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2007, **14**(4): 413-417.

[16] Colucci J A., Borrero E E, Alape F. Biodiesel from an alkaline transesterification reaction of soybean oil using ultrasonic mixing[J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 2005, **82**(7): 525-530.

[17] Ma F, Clements L D, Hanna M A. The effect of mixing on transesterification of beef tallow[J]. Bioresource Technology, 1999, **69**(3): 289-293.

[18] **秦炜，原永辉，戴猷元. 超声场对化工分离过程的强化**[J]. **化工进展**, 1995, (1): 1-5.
QIN Wei, YUAN Yonghu, DAI Youyuan. Improvement of separation processes by using ultrasound[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 1995, (1): 1-5.

[19] Siatis N G, Kimbaris A C, Pappas C S, et al. Improvement of biodiesel production based on the application of ultrasound: Monitoring of the procedure by FTIR spectroscopy[J]. JAOCS, 2006, **83**(1): 53-57.