

微波促进非均相催化生物柴油制备的研究进展*

蒋波 张晓东 孙立 许敏

(山东省生物质气化技术重点实验室, 济南 250014)

【摘要】 从非均相酸和碱催化转酯化反应的角度,综述了微波促进生物柴油制备的国内外研究进展。在微波辅助下非均相催化过程具有反应速率快、节能、环境友好、产物分离简便的优点。非均相催化剂以固体酸或者固体碱催化剂为主,反应在10~30 min内完成,转化率与传统加热方式相当或者更高,所采用的固体催化剂具有可重复利用性。

关键词: 生物柴油 微波 转酯化 非均相催化剂

中图分类号: TK6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2010)S0-0149-05

Advances in Synthesis of Biodiesel Catalysts by Heterogeneous Catalyst Promoted by Microwave

Jiang Bo Zhang Xiaodong Sun Li Xu Min

(Key Laboratory for Biomass Gasification Technology of Shandong Province, Ji'nan 250014, China)

Abstract

The preparation of biodiesel using microwave has received wide attention recently, and is summarized in terms of heterogeneous acid and basic catalysis transesterification. The heterogeneous catalyst process of biodiesel promoted by microwave has the advantages of rapid reaction, energy saving and environmental amity, and the resulting product is easy to separate from byproduct. Solid acid and base were selected as catalysts in the research. The transesterification reaction was finished in 10 ~ 30 min when promoted by microwave, and the conversion of transesterification reaction was comparable to or higher than that by traditional heating method. These catalysts can be reused several times.

Key words Biodiesel, Microwave, Transesterification, Heterogeneous catalyst

引言

生物柴油制备方法主要有直接混合法、微乳化法、高温裂解法和转酯化法。其中转酯化法是利用小分子量的醇与油脂(甘油三酸酯)发生酯交换反应得到长链脂肪酸酯的方法,这是工业上生产生物柴油的主要方法^[1-6]。

通过转酯化制备生物柴油的方法有超临界法、酶转化法、化学催化法。化学催化法是普遍采用的生物柴油制备方法,该方法是液体或者固体酸、碱为催化剂的醇与油脂酯交换反应,反应体系分为均相

和非均相。均相体系以液体酸(如盐酸、硫酸、磷酸等)或者碱(如氢氧化钠、氢氧化钾、甲醇钠、甲醇钾等)为催化剂。液体酸催化转酯化过程不如碱催化应用广泛,因为均相酸催化反应速率比均相碱催化慢,但是酸催化不受原料中游离脂肪酸的影响,所以酸催化可以直接利用廉价油脂(含有高浓度游离脂肪酸)生产生物柴油。虽然均相催化剂效率高,但是对设备腐蚀性强,产物分离和精制步骤产生大量废水,环境污染严重,目前来看采用非均相催化剂是一个很好的解决方法,这种催化剂通过简单的过滤即可与产物分离,产物精制过程简便,没有废水产

生^[7-8]。

从现有的生物柴油制备过程来看,化学催化法存在反应时间长、能耗大、环境污染严重的缺点,微波辅助的生物柴油制备过程有望克服上述缺点。

微波促进有机化学反应最大的优势在于反应速率快、转化率高,极大地强化反应过程,可以将数小时才能完成的反应时间缩短为数分钟或者数秒钟,同时反应转化率与传统加热方式相同或者更高^[9-10],如此短的反应时间有利于进行微波促进的连续有机化学反应^[11-12],所以以微波为促进手段进行转酯化反应制备生物柴油受到研究者的广泛关注。

本文从非均相酸、碱催化转酯化反应的角度,综述微波促进生物柴油制备的国内外研究进展。

1 微波化学

近几年随着精确可控微波反应器的问世,微波促进有机化学反应的研究越来越多^[10]。

实验微波反应器的频率为 2.45 GHz,微波能在 0.001 6 eV,这个能量难以打破化学键,也低于 Brownian 运动的能量,所以微波辐射不能诱导化学反应。微波对化学的促进作用是基于物料的微波介电加热效应,这种效应取决于物料吸收微波能并转换成热能的能力。微波介电加热的原理为:在微波辐射下具有偶极矩或者离子的物料在电场作用下发生取向,在这个过程中通过分子摩擦和介电损耗,微波能以热能的形式释放出去,物料产生热量与物料分子跟随电场震荡的能力有关系。如果分子没有足够的时间来取向或者分子取向太快,则没有热量产生,微波反应的频率为 2.45 GHz,该频率使得分子取向介于这两个极限之间,使得分子有时间能跟上电场的震荡,但是又不能精确的跟随电场震荡,通过这种方式,具有偶极矩或者离子的物料将微波能转换为热能^[10]。

多数学者认为微波促进化学反应速率快的原因是由于微波的热效应造成的,其中过热效应以及热点的形成是主要因素。也有的研究者认为微波反应中还存在非热效应,主要是由于极性分子对微波能

选择性吸收,改变了反应体系的热力学性质、分子碰撞和活化能,但是这些非热效应还没有被实验证实^[13]。以转酯化反应为例,微波加热方式的能耗是传统加热方式的 1/3,如表 1 所示^[8]。

表 1 传统和微波加热制备生物柴油的能量消耗

Tab.1 Energy consumption estimations for the preparation of biodiesel using conventional and microwave heating

反应条件	能量消耗/kJ·L ⁻¹ a
传统加热方式 ^b	94.3
微波加热连续进料,流速 7.2 L/min	26.0
微波加热连续进料,流速 2 L/min ^c	60.3(92.3) ^d
微波加热间歇反应,反应器容积 4.6L ^e	90.1

注:a. 生产 1 L 生物柴油的能量消耗;b. 根据美国农业部 1998 年的研究报告;c. 假设能量消耗 1 700 W,微波输入 1 045 W;d. 假设能量消耗 2 600 W,微波输入 1 600 W;e. 假设能量消耗 1 300 W,微波输入 800 W,反应达到 50℃需要 3.5 min,然后保持 1 min。

2 非均相催化转酯化过程

由于微波辅助下转酯化反应可以在几分钟内完成,所以有的研究者开始在微波辅助下进行均相连续化制备生物柴油的研究^[14-29]。虽然在生物柴油制备过程中,均相催化剂的应用非常广泛,但是均相催化剂也存在诸多缺点,本文主要总结微波辅助的非均相催化转酯化研究进展。

2.1 非均相碱催化转酯化过程

曾虹燕等^[30]研究了一种微波促进的生物柴油生产方法,他们以水滑石、负载氟化钾(KF)、氟化钙(CaF₂)、氟化钠(NaF)的水滑石为催化剂,以植物油和甲醇为原料进行了转酯化反应。发现转酯化反应在 10 min 之内完成,反应转化率在 94.5%~99.3% 之间,他们认为微波促进的转酯化反应具有反应时间短、反应条件温和、能耗低、工艺简单的优点,转酯化法制备生物柴油的化学反应方程式如图 1 所示。

李云政^[31]研究了一种微波促进的生物柴油生产方法,他们以氧化镁(MgO)、氧化钙(CaO)、氢氧化钠(NaOH)、碳酸钠(NaCO₃)、氧化锆(ZrO₂)或者其混合物组成为催化剂,以植物油和甲醇或者乙醇为原料进行了转酯化反应。发现转酯化反应需要在

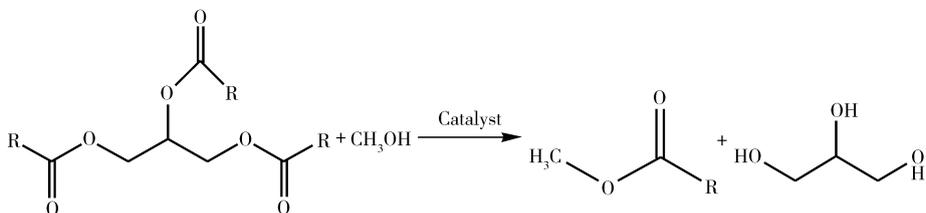


图 1 转酯化法制备生物柴油的化学反应方程式

Fig. 1 Chemical reaction of producing biodiesel by transesterification

高温下才有较高转化率。他们将上述碱催化剂与活性炭混合,利用活性炭强烈的微波吸收能力,提高了催化剂周围的局部反应温度,在较低温度下,转酯化反应就有很好的转化率,他们认为此方法具有高效、节能、成本低的特点。

张建安等^[32]研究了一种微波促进的生物柴油生产方法,以分子筛负载的CaO为非均相固体碱催化剂,以动植物油和甲醇或者乙醇为原料进行了转酯化反应,考察了反应时间、反应温度、醇油比等反应参数对转酯化反应转化率的影响。

高锦明等^[33]研究了一种微波促进的生物柴油生产方法,以氧化钠(Na_2O)、 MgO 、 CaO 等为催化剂,以动植物油和甲醇或者乙醇为原料进行了转酯化反应。发现预处理后的油脂、甲醇和固体碱催化剂混合后进行超声乳化,增加了油脂与甲醇的相容性,然后在微波促进下进行转酯化反应,他们认为微波促进结合超声乳化进行转酯化反应可以提高效率、降低生产成本,但是超声乳化是一种高能耗操作,难以在工业生产中大规模应用。Alberto^[34]和Portnoff等^[35]也提出一种微波促进的生物柴油生产设备,以固体碱为催化剂,以间歇操作进行了转酯化反应。

上述固体碱催化的微波促进间歇转酯化反应研究多以工艺探讨为主,Verziu等对微波促进的固体碱催化转酯化反应机理进行了有益的探索。Verziu等^[36]以3种不同结构的 MgO 纳米晶体为固体碱催化剂、以葵花籽油、油菜籽油为原料,进行了微波促进的甲醇间歇转酯化反应。使用的催化剂为: MgO (I)(4-甲氧基-苄醇模板溶胶凝胶法制备)、 MgO (II)(商业品 MgO 在773 K下真空脱水制备)、 MgO (III)(甲醇-甲苯中 $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ 水解凝胶法制备)。通过表征发现 MgO (I)晶体以111面为主, MgO (II)以110面、 MgO (III)以100面为主。又通过 CO_2 -程序升温脱附实验研究了 MgO 的表面碱性,发现每种 MgO 都含有不同强度的碱活性位: MgO (I)主要以中等强度的碱性基团为主,而且数量众多; MgO (II)和 MgO (III)的强碱性基团的含量较少。与高压釜和超声反应条件相比,微波促进下得到的转酯化反应转化率和选择性最高,而且催化剂在循环使用5次后,反应转化率仍然超过99%,表现出良好的可重复利用性。

随后,Verziu等^[37]以氧化铝(Al_2O_3)负载的金属氟化物($\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LiF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CsF}/\text{Al}_2\text{O}_3$)为固体催化剂、以葵花籽油为原料,进行了微波促进的甲醇间歇转酯化反应。发现以 $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CsF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂,在反应温度为72℃时,重复使用4次和3

次后其活性开始下降,将反应温度从72℃降低到30℃后,这2种催化剂可以重复利用6次和5次。他们认为该催化剂中的碱活性位为临近氟原子的氧原子,这个氧的碱性要高于载体中氧原子的碱性,而且阳离子类型对于碱性的影响显著, Cs 阳离子比 K 和 Li 的碱性更高,催化转酯化反应的能力更强。

2.2 非均相酸催化转酯化过程

上述研究者以固体碱为催化剂进行转酯化反应,许多研究者采用固体酸为催化剂进行了同样的反应。Mazzocchia等^[38]以3种不同结构的固体酸为催化剂、以油菜籽油为原料,进行了微波促进的甲醇间歇转酯化反应。发现在微波促进下KSF蒙脱土、K10蒙脱土、3A分子筛对转酯化反应都有催化活性,蒙脱土的催化活性要高于分子筛,其中KSF蒙脱土的反应转化率要高于K10蒙脱土,这是由于其具有较高的酸性而造成的。他们认为以固体酸为催化剂的微波促进转酯化反应之所以比传统加热方式的反应速率快,是因微波辐射下非均相催化转酯化反应中的物理过程(如反应物的不相溶性以及传质问题)被强化而造成的。

Yuan等^[39]以 H_2SO_4 /活性炭为固体酸催化剂、以蓖麻子油为原料,进行了微波促进的甲醇间歇转酯化反应。发现与传统加热方法相比,微波促进下的 H_2SO_4 /活性炭催化转酯化反应速率被极大地提高,这是因为活性炭是微波吸收能力最强的材料之一,在微波辐射下催化剂表面形成了众多微波热点,使得反应速率提高。他们认为在相同反应条件下,甲醇体系转酯化反应速率高于乙醇体系,这是由于甲醇吸收微波辐射的能力高于乙醇,所以在微波辐射下甲醇的偶极迅速取向,破坏了醇油界面,提高了醇油的相容性,促进了转酯化反应的进行。提出较优反应条件为:醇油比为12,硫酸负载量为55%,催化剂用量5%(质量分数),反应温度338 K,反应时间60 min,反应转化率为94%。

Zhang等^[40]以杂多酸为固体酸催化剂、以文冠果油为原料,进行了微波促进的甲醇间歇转酯化反应。发现将大体积的碱性阳离子,如 Cs 、 NH_4 、 Ag 引入到纯的杂多酸 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 中时,增加了催化剂的微孔和介孔体积,提高了催化剂表面酸活性位数量。通过研究反应温度、反应时间、醇油比、催化剂用量等反应参数对转酯化反应转化率的影响,认为最优的反应条件为:催化剂用量1%(质量分数),醇油比12、反应时间10 min,温度60℃,反应转化率超过96%,而且催化剂重复利用9次后其活性没有下降。

杨伯伦等^[41]研究了一种微波促进的生物柴油生产方法,以活性炭负载的硫酸和硫酸氢钠为非均

相固体碱催化剂,以动植物油和甲醇或者乙醇为原料进行了转酯化反应。认为这种非均相催化剂制备过程简单、价格低廉,而且活性炭有很强的微波吸收能力,其催化效果好于相同条件非微波吸收型的固体酸催化剂,并认为采用负载法制备的催化剂要好于李云政^[31]提出的机械共混法,原因有2点:①采用机械共混法时,两个固体界面之间难免存在缝隙,这增加固体与固体之间的传热阻力,使得活性炭上的“微波热点”高温区热量传递效果降低。②共混法使得活性炭巨大的内表面没有充分利用,造成催化反应的接触面积减少,且共混法制备的催化剂存在活性组分分布不均匀的缺点。

波特诺夫等^[42]研究了一种微波促进的生物柴油生产方法,以氢型沸石分子筛和氢型阳离子交换树脂为催化剂,以动植物油和甲醇为原料进行了转酯化反应,认为该方法具有反应速率快、转化率高的特点。

在均相催化体系中,碱催化的转酯化反应速率比酸催化要快,在非均相催化体系中同样如此。Perin等^[43]以酸性的硅胶或者碱性的氧化铝为固体催化剂、以蓖麻子油为原料,进行了微波促进的甲醇和乙醇间歇转酯化反应,比较了这两类非均相催化剂催化转酯化反应的能力。发现以 $\text{SiO}_2/30\% \text{H}_2\text{SO}_4$ 为催化剂,微波辐射功率40 W时,反应30 min后转化率为95%。以碱性 $\text{Al}_2\text{O}_3/50\% \text{KOH}$ 为催化剂,微波辐射功率为40 W时,反应5 min后转化率为95%,说明固体碱催化剂的催化活性高于固体酸。但是这2类催化剂的重复利用性能较差,需要通过酸、碱再处理才可以恢复催化活性。

苏小建等^[44]研究了一种微波促进的生物柴油

生产方法,以强碱性和强酸性离子交换树脂为非均相催化剂,以植物油和甲醇为原料,进行了4因素(微波功率、醇油比、反应时间、催化剂用量)3水平的正交实验,比较了非均相固体酸、碱催化剂对转酯化反应的催化活性,发现强碱性离子交换树脂的催化效果最好,并用极差分析探讨了最优工艺条件,采用膜分离方法对生物柴油进行精制。

3 结束语

以微波为促进手段进行的化学催化法制备生物柴油过程近几年受到了广泛关注。通过独特的介电加热效应,微波促进转酯化反应具有反应速率快、转化率高、能耗低的特点。与均相催化过程相比,非均相催化过程环境友好、产物分离简便、催化剂可以重复利用,其研究受到越来越多的关注。非均相催化剂的研究中,均有采用酸或者碱固体催化剂的报道,所采用的固体催化剂具有可重复利用性,但是仍难以达到工业化生产的要求,而且关于固体催化剂催化机理的研究不多。

从已有的研究可以看到以微波为促进手段进行生物柴油制备的研究多以工艺性探讨为主,通过改变反应条件得到某种油脂转酯化反应的最优工艺条件。作者认为如下几个方面值得深入研究:微波辐射对转酯化反应机理、动力学、副反应、产物分布的影响;在微波促进的非均相催化过程研究中催化剂周围形成的微波热点对转酯化反应物料混合、传质和传热以及反应机理的影响;提高固体催化剂(尤其是以活性炭为载体的廉价、高效催化剂)的催化寿命;微波促进连续非均相转酯化过程中反应器的设计以及连续转酯化过程的工艺优化。

参 考 文 献

- 1 Pinzi S, Garcia I L, Lopez G, et al. The ideal vegetable oil-based biodiesel composition; a review of social, economical and technical implications[J]. *Energy and Fuels*, 2009, 23(5): 2 325 ~ 2 341.
- 2 Demirbas A. Political, economic and environmental impacts of biofuels: a review[J]. *Applied Energy*, 2009, 86(1): S108 ~ S117.
- 3 Basha S A, Gopal K R, Jebaraj S. A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2009, 13(6 ~ 7): 1 628 ~ 1 634.
- 4 罗文, 袁振宏, 谭天伟, 等. 生物柴油理化性质与组分关系的研究[J]. *太阳能学报*, 2008, 29(7): 878 ~ 882.
Luo Wen, Yuan Zhenhong, Tan Tianwei, et al. Study on the relationship between the fuel properties and components of biodiesel[J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2008, 29(7): 878 ~ 882. (in Chinese)
- 5 Vyas A P, Verma J L, Subrahmanyam N. A review on FAME production processes [J]. *Fuel*, 2010, 89(1): 1 ~ 9.
- 6 李昌珠, 蒋丽娟, 程树棋. 生物柴油—绿色能源[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 5 ~ 8.
- 7 Helwania Z, Othman M R, Aziz N, et al. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques; a review[J]. *Fuel Processing Technology*, 2009, 90(12): 1 502 ~ 1 514.
- 8 Zabeti M, Daud W M A W, Aroua M K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review[J]. *Fuel Processing Technology*, 2009, 90(6): 770 ~ 777.

- 9 Pelle Lidstrom, Jason Tierney, Bernard Wathey, et al. Microwave assisted organic synthesis—a review[J]. *Tetrahedron*, 2001, 57(45): 9 225 ~ 9 283.
- 10 Kappe C O. Controlled microwave heating in modern organic synthesis[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2004, 43(46): 6 250 ~ 6 284.
- 11 Jachuck R J J, Selvaraj D K, Varma R S. Process intensification; oxidation of benzyl alcohol using a continuous isothermal reactor under microwave irradiation[J]. *Green Chemistry*, 2006, 8(1): 29 ~ 33.
- 12 He P, Haswell S J, Fletcher P D I. Microwave-assisted Suzuki reactions in a continuous flow capillary reactor[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, 274(1~2): 111 ~ 114.
- 13 Roy I, Gupta M N. Non-thermal effects of microwaves on protease-catalyzed esterification and transesterification[J]. *Tetrahedron*, 2003, 59(29): 5 431 ~ 5 436.
- 14 Leadbeater N E, Stencel L M. Fast, easy preparation of biodiesel using microwave heating[J]. *Energy and Fuels*, 2006, 20(5): 2 281 ~ 2 283.
- 15 Azcan N, Danisman A. Alkali catalyzed transesterification of cottonseed oil by microwave irradiation[J]. *Fuel*, 2007, 86(17~18): 2 639 ~ 2 644.
- 16 Azcan N, Danisman A. Microwave assisted transesterification of rapeseed oil[J]. *Fuel*, 2008, 87(10~11): 1 781 ~ 1 788.
- 17 Zu Y G, Zhang S, Fu Y J, et al. Rapid microwave-assisted transesterification for the preparation of fatty acid methyl esters from the oil of yellow horn[J]. *European Food Research and Technology*, 2009, 229(1): 43 ~ 49.
- 18 Refaat A A, Sheltawy S T E, Sadek K U. Optimum reaction time, performance and exhaust emissions of biodiesel produced by microwave irradiation[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2008, 5(3): 315 ~ 322.
- 19 Leadbeater N E, Barnard T M, Stencel L M. Batch and continuous-flow preparation of biodiesel derived from butanol and facilitated by microwave heating [J]. *Energy and Fuels*, 2008, 22(3): 2 005 ~ 2 008.
- 20 Hernando J, Leton P, Matia M P. Biodiesel and FAME synthesis assisted by microwaves; homogeneous batch and flow processes[J]. *Fuel*, 2007, 86(10~11): 1 641 ~ 1 644.
- 21 Wahlen B D, Barney B M, Seefeldt L C. Synthesis of biodiesel from mixed feedstocks and longer chain alcohols using an acid-catalyzed method[J]. *Energy and Fuels*, 2008, 22(6): 4 223 ~ 4 228.
- 22 陈登龙, 丁义佃, 陈庆华, 等. 微波法制备生物柴油的方法: 中国, CN1810931A[P]. 2006-08-02.
- 23 Oglio E L D, Garofalo M N, Souza P T. Biodiesel production process using vegetal oils or animal fat and induction through microwave: US, 2007/0249851A1[P]. 2006.
- 24 Oglio E L D, Garofalo M N, Souza P T. Biodiesel production process through transesterification/esterification reaction of vegetal oils or animal fats with alcohols induced by microwave radiation: EP, 1849854A1[P]. 2007-10-31.
- 25 Groisman Y, Gedanken A. Continuous flow, circulating microwave system and its application in nanoparticle fabrication and biodiesel synthesis[J]. *Journal of Physics and Chemistry C*, 2008, 112(24): 8 802 ~ 8 808.
- 26 Lertsathapornsuka V, Pairintrab R, Aryusukb K, et al. Microwave assisted in continuous biodiesel production from waste frying palm oil and its performance in a 100 kW diesel generator[J]. *Fuel Processing Technology*, 2008, 89(12): 1 330 ~ 1 336.
- 27 Barnard T M, Leadbeater N E, Boucher M B, et al. Continuous-flow preparation of biodiesel using microwave heating[J]. *Energy and Fuels*, 2007, 21(3): 1 777 ~ 1 781.
- 28 邓欣, 刘云虎, 方真. 以小桐子油为原料连续化生产生物柴油的方法及其装置: 中国, CN101381613A[P]. 2009-03-11.
- 29 Meikrantz D H. Microwave-enhanced biodiesel method and apparatus; US, 2008/0256845A1[P]. 2007-10-23.
- 30 曾虹燕, 邓欣, 冯震, 等. 生物柴油的生产方法: 中国, CN101029243A[P]. 2007-09-05.
- 31 李云政. 微波促进酯交换制备生物柴油的方法: 中国, CN1916115A[P]. 2007-02-21.
- 32 张建安, 周玉杰, 武海棠, 等. 微波辐射改性固体碱催化剂转酯化制备生物柴油的方法: 中国, CN1923961A[P]. 2007-03-07.
- 33 高锦明, 张增强, 张鞍灵, 等. 一种超声波与微波联用制备生物柴油的方法: 中国, CN193597A[P]. 2007-12-24.
- 34 Alberto B F. Processes and device for improving the reactivity of natural triglycerides with microwave radiation; WO 03/014271A2[P]. 2003-02-20.
- 35 Portnoff M A, Purta D A, Nasta M A, et al. Methods for producing biodiesel; US, 2005/0274065A1[P]. 2005-10-15.
- 36 Verziu M, Cojocaru B, Hu J C, et al. Sunflower and rapeseed oil transesterification to biodiesel over different nanocrystalline MgO catalysts[J]. *Green Chemistry*, 2008, 10(4): 373 ~ 381.

859 ~ 862.

Tang Feiyu, Ding Fei, Wang Guoying. Identification of doubled haploid plants from maize gynogenesis by SSR molecular marker[J]. *Acta Agriculturae Universitatis Jiangxiensis*, 2004, 26(6): 859 ~ 862. (in Chinese)

- 6 Winter P W, Shahab Sokhansanj, Wood H C. Machine vision methods for use in grain variety discrimination and quality analysis[C]//*Proceedings of SPIE*, 1996, 2907: 230 ~ 240.
- 7 Wan Y N. Kernel handling performance of an automatic grain quality inspection system[J]. *Trans. of the ASAE*, 2002, 45(2): 369 ~ 378.
- 8 蔡卫国,李伟,荀一. 种子精选分级装置自动控制方法研究[J]. *农业机械学报*, 2005, 36(8): 90 ~ 92.
Cai Weiguo, Li Wei, Xun Yi. Study on automatic control method of seeds grading device[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2005, 36(8): 90 ~ 92. (in Chinese)
- 9 吴继华,刘燕德,欧阳爱国,基于机器视觉的种子品种实时检测系统研究[J]. *传感技术学报*, 2005, 18(4): 742 ~ 744.
Wu Jihua, Liu Yande, Ouyang Aiguo. Research on real time identification of seed variety by machine vision technology[J]. *Chinese Journal of Sensors and Actuators*, 2005, 18(4): 742 ~ 744. (in Chinese)
- 10 姜昱,王玉民,王中伟,等. 我国玉米单倍体育种技术研究进展[J]. *玉米科学*, 2008, 16(6): 48 ~ 51.
Jiang Yu, Wang Yumin, Wang Zhongwei, et al. The advances at haploid breeding of maize in China[J]. *Journal of Maize Sciences*, 2008, 16(6): 48 ~ 51. (in Chinese)

(上接第 153 页)

- 37 Verziu M, Florea M, Simon S, et al. Transesterification of vegetable oils on basic large mesoporous alumina supported alkaline fluorides—evidences of the nature of the active site and catalytic performances[J]. *Journal of Catalysis*, 2009, 263(1): 56 ~ 66.
- 38 Mazzocchia C, Modica G, Kaddouri A, et al. Fatty acid methyl esters synthesis from triglycerides over heterogeneous catalysts in the presence of microwaves[J]. *C. R. Chimie*, 2004, 7(6 ~ 7): 601 ~ 605.
- 39 Yuan H, Yang B L, Zhu G L. Synthesis of biodiesel using microwave absorption catalysts[J]. *Energy and Fuels*, 2009, 23(1): 548 ~ 552.
- 40 Zhang S, Zu Y G, Fu Y J, et al. Rapid microwave-assisted transesterification of yellow horn oil to biodiesel using a heteropolyacid solid catalyst[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(3): 931 ~ 936.
- 41 杨伯伦,袁红. 吸微波型固体酸催化剂及其在制备生物柴油中的应用: 中国, CN101327437A[P]. 2008-12-24.
- 42 波特诺夫 M A, 普尔塔 D A, 纳斯塔 M A, 等. 制造生物柴油的方法: 中国, CN101014562A[P]. 2007-08-08.
- 43 Perin G, Alvaro G, Westphal E, et al. Transesterification of castor oil assisted by microwave irradiation[J]. *Fuel*, 2008, 87(12): 2 838 ~ 2 841.
- 44 苏小建,何星存,陈孟林. 微波催化膜分离制备生物柴油工艺: 中国, CN101126029A[P]. 2008-02-20.