

Analysis on Components of Fatty Acids from New *Jatropha* Cultivars Seed Oils and Their Potential of Preparing Biodiesel

Chengyuan Yang^{1*}, Weihua Lu², Xuehua Wu¹, Zengfu Xu¹, Yunfeng Long³

¹Key Laboratory of Tropical Plant Resources and Sustainable Use, Xishuangbanna Tropical Botanical Garden (XTBG), Chinese Academy of Sciences (CAS), Xishuangbanna Yunnan

²Research Institute of Resource Insects (RIRI), CAF, Kunming Yunnan

³Yunnan Provincial Science and Technology Department, Kunming Yunnan

Email: *ygy@xtbg.org.cn

Received: Dec. 28th, 2014; accepted: Jan. 17th, 2015; published: Jan. 23rd, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Analysis of compounds of high-acid oil extracted with machine from two new *jatropha* cultivar seed had been carried out by Gas Chromatography (GC) since 2010. At the same time, using bamboo carbon base solid acid as a catalyst and the new *jatropha* cultivars seed oils as raw materials, impact factors of esterification reaction had been investigated, and esterification rate of the *jatropha* cultivars seed oils and main fatty acid compounds were also determined by GC. The results showed that the *jatropha* cultivars oils are mainly composition of palmitic acid, palmiticoleic acid, stearic, oleic and linoleic. Differences between both the seed oils of the different *jatropha* cultivars found mainly expression in the relative ratio of different fatty acids, indicating that a significant change in the relative ratio of the different fatty acids can be considered as an evolutionary evidence of *jatropha* population. On the basis of *jatropha* seed oils with high-acid value, esterification of the new *jatropha* seed oils was carried out using bamboo carbon base solid acid as a catalyst, and had achieved esterification rates of 86.5% - 89.7%. The products of the esterification are mainly composed of palmitic acid methyl, oleic methyl and linoleic methyl, and difference between these *jatropha* cultivars also found expression in the relative ratio of different fatty acid methyls. Black winkle-leafed *jatropha* cultivar is distinctive to the other two cultivars, which in the front rank of the fatty acid methyls is linoleic methyl that is the highest (42%) followed by oleic methyl (36%) and stearic methyl (16%), whilst rank of other two cultivars is oleic methyl (42%) that is highest followed by linoleic methyl (36%) and stearic methyl (16%).

Keywords

New *Jatropha* Cultivar, Seed Oils, Gas Chromatography, Components of Fatty Acids, Esterification

*通讯作者。

Rate

膏桐新品种籽油脂肪酸组成及其炼制生物柴油的潜力

杨成源^{1*}, 路卫华², 吴学华¹, 徐增富¹, 龙云峰³¹热带植物资源可持续利用重点实验室, 中国科学院西双版纳热带植物园, 云南 西双版纳²中国林业科学研究院资源昆虫研究所, 云南 昆明³云南省科学技术厅, 云南 昆明Email: ycy@xtbg.org.cn

收稿日期: 2014年12月28日; 录用日期: 2015年1月17日; 发布日期: 2015年1月23日

摘要

首次采用气象色谱法, 开展两个膏桐新品种——多花膏桐和皱叶黑膏桐籽油得脂肪酸组成分析; 同时, 又以竹碳基固体酸为催化剂, 以膏桐新品种(包括多花品种和皱叶黑品种)籽油为原料, 探讨竹碳基固体酸在膏桐籽油酯化反应中的催化效应, 测定了不同膏桐新品种籽油炼制生物柴油的效率。测定结果表明, 膏桐新品种籽油脂肪酸的组成重要是棕榈酸、棕榈油酸、硬脂酸、油酸和油酸, 品种间的差异主要体现在脂肪酸组成的相对比例的变化上, 因此可作为膏桐植物种群进化的评价依据; 膏桐新品种籽油炼制生物柴油的效率分别为多花膏桐89.68%、皱叶膏桐86.50%、西双版纳(勐仑)地方品种87.12%, 其主要成分是棕榈酸甲酯、油酸甲酯和亚油酸甲酯。品种间的差异亦主要体现在脂肪酸甲酯组成的相对比例的变化上。

关键词

膏桐新品种, 种子油, 气象色谱, 脂肪酸组成, 酯化效率

1. 引言

生物柴油(biodiesels)具有不含硫和芳烃, 燃烧后不产生颗粒物和硫化物, 不污染环境, 十六烷值高等特点, 是利用可再生资源生产的清洁柴油。目前制约生物柴油产业发展的主要因素是原料成本, 其占总成本的70%~95% [1]。利用回收废弃油脂[2] [3]或野生油料[4] [5]等生产生物柴油成为热点。

膏桐在国际上被认为是一个种优良的生物柴油原料植物[6]。膏桐(*Jatropha curcas* L.)也称小桐子、麻疯树、亮桐等, 隶属于大戟科麻疯树属落叶灌木或小乔木, 其根系发达, 抗旱能力较强, 生长快速, 高产、种子含油率高。小桐子油因含有毒性成份而成为非食用性油脂, 其脂肪酸组成与理化性质与大豆油相似[7], 通过酯交换法制备的膏桐籽油生物柴油优于德国生物柴油标准[8], 近期采用膏桐生物柴油为燃料的陆地和航空运输机具运行实验[9] [10]表明, 膏桐是未来可替代部分化石柴油的可再生植物品种。目前, 需要进一步深入研究的是单位面积膏桐种子产量低的问题。

多花膏桐(Many-flowered *Jatropha* cultivar, MFJC)和皱叶膏桐(Black Winkle-leafed *Jatropha* cultivar, BWJC), 是“十一五”期间由国家科技支撑项目资助, 中国科学院西双版纳热带植物园杨成源等通过多年大规模种植选育出来的麻疯树属新品种, 也是我国首次育成并通过省级注册登记的膏桐新品种[11] [12]。这两个品种具有开花数目多, 雌、雄花比例比较高, 可多次开花, 种子产量比较高等特点。多试点多年造林试验表明: 五年生林分每公顷干种子产量达 3196.8 kg/ha, 是地方品种(349.5~559.5 kg/ha)的 6 倍; 种子含油率高达 40%~42%, 地方品种也仅为 30%~40% [13]。可见, 多花膏桐和皱叶膏桐是值得推广种植的优良生物柴油植物新品种。

本项研究旨在采用气象色谱法对多花膏桐、皱叶膏桐和勐仑地方膏桐品种(Menglun local *jatropha* cultivar, MLJC)的种子油脂脂肪酸组成进行比较研究的同时, 以竹碳基固体酸[14] [15]作为催化剂, 研究多花膏桐等膏桐品种籽油的酯化效率——炼制生物柴油的生产潜力, 探讨其酯化工艺中的各项影响因子, 为膏桐新品种生物柴油的炼制提供依据。研究表明, 与其他膏桐品种一样, 膏桐新品种籽油也属于高酸值油, 其中含有大量游离脂肪酸, 采用传统的碱催化工艺制备生物柴油, 容易导致催化剂失活及皂化、乳化等操作问题[16] [17]。采用竹碳基固体酸催化新工艺, 有效地解决均相催化剂所存在的问题, 明显地提高了高酸值油脂类的酯化效率。而且在使用过后通过简单过滤、洗涤即可将催化剂与酯化反应产物分离开来, 并实现循环利用, 因此已经成为生物柴油研究的新兴方向。此外, 竹炭基固体酸催化剂的制备工艺简单, 原料价格便宜, 因而克服了其他固体酸催化剂使用成本偏高和催化反应时间较长的缺点, 具有很好的工业应用前景。

2. 材料和方法

2.1. 实验材料与试剂

2.1.1. 膏桐籽油来源

在本文中研究的对象是多花膏桐(MFJC)、皱叶膏桐(BWJC)和对照品种——勐仑膏桐(MLJC); 各品种的膏桐籽分别采自本实验室建立的相应试验林; 不同品种实验用种籽油, 均是通过 6L-10A 型榨油机(产地: 郑州)分别压榨而得。

2.1.2. 试剂

在本研究中使用的试剂有二氯甲烷(bichloromethane), 氢氧化钾(KOH), 盐酸(HCl), 甲苯(methylbenzene), 乙醇(ethanol), 酚酞(phenothalin), 甲醇(methanol), 均为分析纯。竹炭基固体酸催化剂(bamboo carbon base solid acid)为自制品[15]。

2.2. 膏桐籽油主要物理性质的测定

在本研究中, 主要考虑与酯化反应密切相关的膏桐籽油物理性质, 包括籽油中的含水量(water content, WC)、酸值(acid value, AV)(与游离脂肪酸含量密切相关)、皂化值(saponification value, SV)和分子量(molecular-weight, M)。含水率: 采用 105℃恒重法测定膏桐新品种籽油中的水分含量, 与大豆油为参照。酸值: 指中和 1 g 油脂中游离脂肪酸所需 KOH 毫克数, 用毫克每克表示。采用国标 GB/T 5530-2005 测定小桐子油酸值, 具体采用冷溶剂法。皂化值, 指在规定条件下皂化 1 克油脂所需要的 KOH 毫克数, 用每克毫克表示, 具体参照国标 GB/T 5534-1995 测定。平均相对分子量测算, 采用公式如下测算:

$$M(\text{g/mol}) = 56.1 \times 1000 \times 3 / (SV - AV)$$

式中: M = 相对分子量, g/mol; SV = 皂化值; AV = 酸值。

2.3. 脂肪酸组成分析

2.3.1. 脂肪酸定性分析

用气相色谱(Gas Chromatography, GC; GC-2014, Shimadzu, Japan)进行分析,以确定小桐子油组分和小桐子生物柴油转化率。气相色谱条件为: Rtx-wax 柱 (30 m × ϕ 0.25 mm × 0.25 μ m), 氢火焰检测器 FID。柱温 220℃, 进样口温度 260℃, 检测器温度 280℃, 载气 He 流量 0.8 mL/min, 进样体积 1 μ L, 分流比 40/1。

2.3.2. 脂肪酸定量分析

在本研究中, 脂肪酸定量分析采用峰面积归一化法。在气相色谱中脂肪酸定量分析的方法, 主要有外标法、加校正因子的主成分自身对照法、不加校正因子的主成分自身对照法和面积归一化法等。但目前使用最多的还是峰面积归一化法。

峰面积归一化法的具体操作过程就是: 在确定操作条件后, 将一定量样品注入色谱柱, 经过一定时间, 在柱中样品各组分被分离开来, 并在检测器(氢火焰检测器 FID)记录仪上得到一张确定的色谱图; 由谱图中每个组分峰的位置和每个色谱峰的峰面积即可进行定量分析。在本研究中定量分析采用标准曲线法, 也称外标法或直接比较法, 是一种常用的、简便快捷的定量方法。其优点可直接从标准曲线上读出含量, 因此特别适合于大量样品的分析; 缺点是每次样品分析的色谱条件很难保证完全相同。为了克服此缺点, 在本研究实验中设置了 2 次重复, 即在确定的色谱条件下, 每个油料样品都进行 2 次抽样检测, 两次测定结果的误差小于 1%, 则认为定量分析结果是稳定可信的。倘若平行样品测定误差大于 1%, 则要重新测定。标准曲线制作步骤如下:

准确称取 50 mg 标准品十七烷酸甲酯, 加入到 10 mL 二氯甲烷(纯度 \geq 99.5%, 天津市风船化学试剂科技有限公司)中配制成 5 mg/mL 标准溶液, 再通过浓度稀释法制得 2.5 mg/mL 和 1 mg/mL 十七烷酸甲酯标准溶液。用移液管分别取 1 mL 进行气相色谱分析。根据十七烷酸甲酯质量与对应的峰面积制作标准曲线。

2.4. 膏桐新品种籽油酯化率的测定

2.4.1. 酯化反应

以多花膏桐籽油和甲醇为原料, 自制炭基固体酸为催化剂, 催化酯化反应降低油脂酸值。采用单因素方法考察反应温度、反应时间、醇酸比和催化剂用量对酯化反应的影响。试验中, 将膏桐籽油和甲醇按一定的比例加入高温高压反应釜内, 添加一定量的炭基固体酸(催化剂)后密封反应釜, 打开进气阀充入 1.0 MPa 高纯氮气, 而后关闭进气阀。让反应釜按照设定的反应温度和反应时间进行酯化反应。反应结束后水浴冷却至室温, 打开出气阀卸压后收集产物。产物采用离心的方法分离, 最上层无色透明液体为甲醇, 提取后可重复使用; 中间淡黄色液体为酯化后的多花膏桐籽油, 最下层黑色固体为炭基固体酸催化剂。

2.4.2. 酯化率的测定

以原料多花膏桐籽油的酯化率作为试验考察指标, 酯化率可由多花膏桐籽油反应前后的酸值变化得到, 具体测定参照 GB/T5530-2005。

3. 结果与讨论

3.1. 膏桐新品种籽油脂肪酸组成分析

3.1.1. 膏桐新品种籽油主要理化性质

在本次试验中, 被检测的水分、酸值、皂化值和分子量等物理性质见表 1。由表 1 可见, 实验所测

三个膏桐品种籽油中水分、酸值和皂化值的数值都是比较高的，按照传统工艺(A. Demisbas, 2005) [17]，这种原料油是不符合要求的。因为水分的出现，会导致酯化过程中的皂化现象，增加所产生物柴油的粘度。先前的报道表明，水分的负面效果甚至后面将提及的酸值的影响。酸值高说明膏桐籽油中有大量的游离脂肪酸，意味着在酯化反应中需要消耗较多的碱性催化剂去中和多余的游离脂肪酸的酸度，从而导致生产成本的增加。

皂化值是原料油含水量和游离脂肪酸含量的综合反映[18]。测定结果(表 1)表明，皱叶膏桐和多花膏桐籽油的皂化值分别 236.31 mg KOH·g⁻¹ 和 224.07 mg KOH·g⁻¹，显著高于对照(勐仑品种)籽油皂化值(211.78 mg KOH·g⁻¹)。皂化值高说明原料油水分多、游离脂肪酸浓度大。

另外，从上述四个参数之间的关系来看，水分与酸度之间呈正相关，即水分愈高酸值愈大；皂化值与水分、酸值亦成正相关，水分愈多皂化值与高，酸度越大皂化值越高。而就相对分子量而言，则与水分、酸度和皂化值呈负相关。

3.1.2. 膏桐新品种籽油脂肪酸组成特点

不同膏桐新品种籽油脂肪酸组成色谱分析见图 1~图 3。由图 2 和图 3 可见，多花膏桐籽油脂肪酸组成(图 2)与西双版纳(勐仑)地方品种相似(图 3)，其中主要的脂肪酸组成成分是棕榈酸(C16:0)、棕榈油酸(C16:1)、硬脂酸(18:0)、油酸(C18:1)和亚油酸(C18:2)，相对含量小于 1%的组分有十七碳酸(C17:1)、亚麻酸(C18:3)、花生酸(C20:0)。皱叶膏桐与西双版纳地方品种相比较，在主要脂肪酸构成上，两者比较相似；差异在于油酸和亚油酸的相对比例不同，皱叶膏桐的油酸比例(33.56%~35.94%)较亚油酸(42.14%~47.52%)的低，而多花膏桐和西双版纳地方品种的则与之相反，油酸比例(40.21%~43.45%)较亚油酸(34.39%~36.94%)的高，与文献报道的其他膏桐品种的脂肪酸构成比例相似。在相对含量小于 1%的组分上，皱叶

Table 1. Mainly physicochemical properties of new *Jatropha* cultivars seed oils

表 1. 膏桐新品种籽油的主要理化性质

品种 cultivars	水分 WC (%)	酸值 AV (mg KOH·g ⁻¹)	皂化值 SV (mg KOH·g ⁻¹)	分子量 MW (g)
1. 勐仑膏桐(MLJC)	0.36	15.04	211.78	855.48
2. 多花膏桐(MFJC)	0.20	28.14	224.07	858.98
3. 皱叶膏桐(BWJC)	0.63	33.41	236.31	829.47

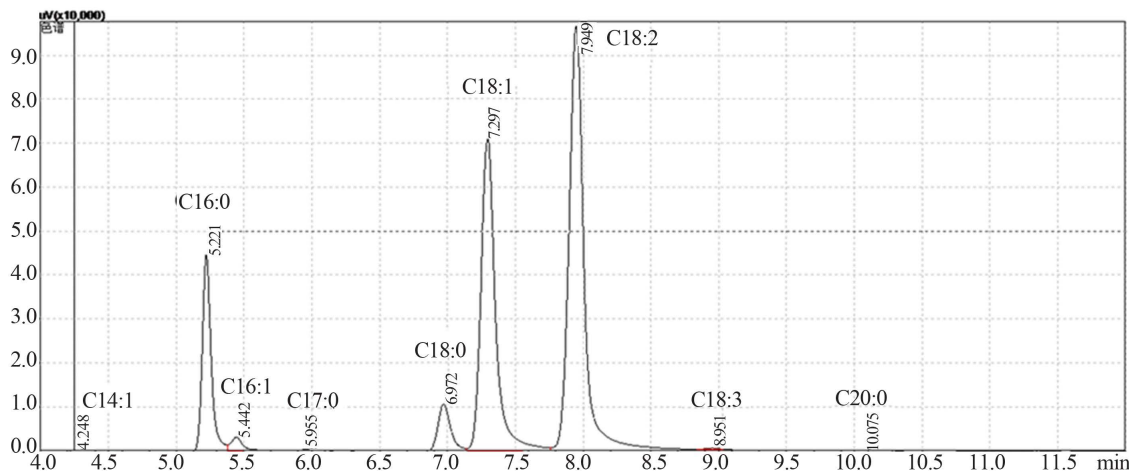


Figure 1. Analysis of fatty acid compounds from BWJC seed oils by GC

图 1. 皱叶黑膏桐籽油脂肪酸成分色谱分析

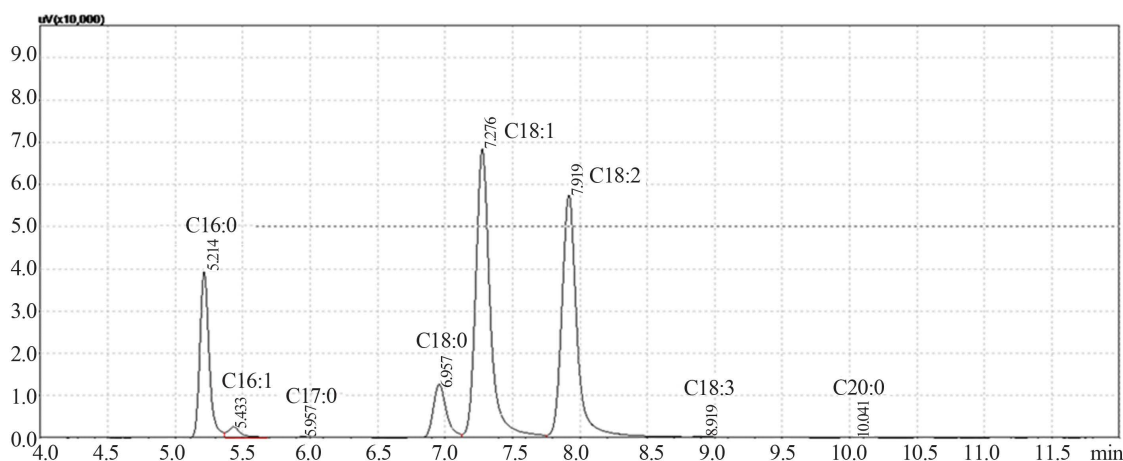


Figure 2. Analysis of fatty acid compounds from MFJC seed oils by GC

图 2. 多花膏桐籽油脂肪酸成分色谱分析

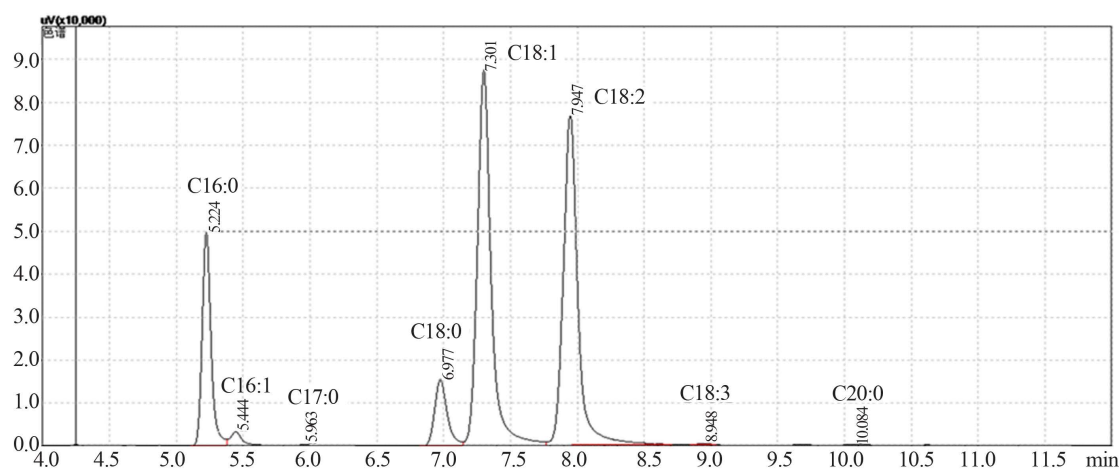


Figure 3. Analysis of fatty acid compounds from MLJC seed oils by GC

图 3. 勐仑地方品种籽油的脂肪酸组成

膏桐除具有肉豆蔻酸(C14:1)外, 其余成分(如十七碳酸(C17:1)、亚麻酸(C18:3)、花生酸(C20:0))与多花膏桐和西双版纳地方品种籽油的相似。

脂肪酸类型的比较结果(表 2)表明: 勐仑品种(CK)籽油中饱和脂肪酸的比例为 21.32%~23.03% (平均 22.26%), 其中 F1 代的比较低(21.32%); 不饱和脂肪酸的比例为 76.52%~78.30% (平均 77.32%), 其中 F1 代的比较高(78.30%); 不饱和脂肪酸中油酸:亚油酸 = 1:1.19。多花品种与对照相近, 它的籽油中饱和脂肪酸的比例为 20.95%~23.42% (平均 22.19%), 其中 F1 代的比较低(20.95%); 不饱和脂肪酸的比例为 76.17%~78.60% (平均 77.37%), 其中 F1 代的比较高(78.60%); 不饱和脂肪酸中油酸:亚油酸 = 1:1.14。皱叶黑品种与多花品种及对照比较, 有明显的不同。它的籽油中饱和脂肪酸的比例为 19.01%~20.78% (平均 19.45%), 其中 F1 代的比较低(20.95%); 不饱和脂肪酸的比例为 78.08%~81.08% (平均 79.89%), 其中 F1 代的比较高(81.08%); 不饱和脂肪酸中油酸:亚油酸 = 1:0.77。

从图 1 和表 2 的结果可以看出, 多花品种与对照品种相似, 饱和脂肪酸含量约占 22%, 不饱和脂肪酸约占 77%, 不饱和脂肪酸中油酸的比例较亚油酸高; 皱叶黑是近期从膏桐植物种群中演化出来的新类群, 在脂肪酸的构成上亦显现出与原种群的不同, 首先是饱和脂肪酸相对比例降低, 不饱和脂肪酸相

Table 2. Comparison of fatty acid composition of seed oil from the new *Jatropha* cultivars for different generations
表 2. 不同世代的膏桐新品种种子油脂肪酸组成的比较

保留时间 Retention time/min	相对含量 Relative content %									组成分析 Component identify
	勐仑品种 MLJ Cultivar			多花品种 MJ Cultivar			皱叶黑品种 BWJ Cultivar			
	母树	F1 代	F2 代	母树	F1 代	F2 代	母树	F1 代	F2 代	
4.247							0.05	0.08	0.07	肉豆蔻酸(C14:1)
5.219	14.54	13.41	14.67	15.06	17.08	14.39	16.22	12.81	13.31	棕榈酸 (C16:0)
5.439	1.62	1.12	1.31	1.50	0.42	1.18	1.10	1.25	1.25	棕榈油酸 (C16:1)
5.956	0.10	0.08	0.11	0.10	0.09	0.11	0.11	0.11	0.12	十七碳酸 (C17:1)
6.968	6.87	6.79	6.44	6.87	3.45	6.63	3.47	4.40	4.55	硬脂酸 (C18:0)
7.293	42.13	43.45	40.21	40.66	42.14	40.84	35.94	33.56	34.35	油酸 (C18:1)
7.939	34.39	34.85	36.94	35.52	36.47	36.50	42.14	47.52	46.17	亚油酸 (C18:2)
8.940	0.16	0.16	0.16	0.14	0.24	0.19	0.74	0.18	0.14	亚麻酸 (C18:3)
10.070	0.18	0.14	0.15	0.17	0.12	0.16	0.24	0.10	0.05	花生酸 (C20:0)
合计	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
饱和脂肪酸	23.03	21.32	22.43	23.42	20.95	22.20	20.78	18.46	19.10	
不饱和脂肪酸	76.52	78.30	77.15	76.17	78.60	77.34	78.08	81.08	80.52	
油酸/亚油酸	1.22	1.25	1.09	1.14	1.16	1.12	0.85	0.71	0.74	

对比例升高；其次油酸和亚油酸的相对比出现了逆转，出现了亚油酸相对比例高于油酸的现象。

3.2. 膏桐新品种籽油的生物柴油分析

3.2.1. 膏桐籽油酯化反应条件的优化

影响膏桐籽油酯化反应的主要因子包括反应温度、时间、醇酸摩尔比和催化剂用量。经过不同反应条件的组合实验，结果表明，采用竹炭基固体酸作为催化剂，实现膏桐籽油酯化反应最优化的条件是在反应温度 100℃，反应时间 1 h，醇油摩尔比 9:1，催化剂用量为油酸质量的 7 wt% 时，酯化率可达到 90.01%，酸值可降为 1.71 mg KOH/g，达到后期直接用碱催化制备生物柴油的酸值要求。

3.2.2. 膏桐新品种生物柴油的特点

1) 脂肪酸甲酯的组成

在反应温度 100℃，反应时间 1 h，醇油摩尔比 9:1，催化剂用量为油酸质量的 7 wt% 的条件下，不同膏桐籽油的酯化反应产物检测结果见表 3。结果表明，在膏桐籽油酯化产物主要包括棕榈酸甲酯、油酸甲酯和亚油酸甲酯。其中不同膏桐品种棕榈酸甲酯(C16:0)含量相似，约占 15.5%；油酸甲酯占 40.2%~46.9% (平均 44.2%)，不同品种的排列顺序分别为对照的比较高(46.9%)，其次多花品种(45.4%)，皱叶黑的比较低(40.2%)；亚油酸甲酯占 35.8%~42.2% (平均 38.6%)，不同品种比较，皱叶黑的比较高(42.1%)，其次多花品种(37.8%)，对照的比较低(35.8%)。相对含量低于 1% 的成分有亚麻酸甲酯、花生酸甲酯，在皱叶黑中还出现一个未定成分。实际称量结果，膏桐籽油的生物柴油转化率为 86.5%~89.7% (平均 87.8%)，其中多花品种的转化率比较高，对照次之，皱叶黑的较低。

从表 3 的结果也可以看出，皱叶黑与多花品种及对照之间存在明显的差异，即亚油酸甲酯比例高于油酸。另外还出现了新的化合物。

Table 3. Composition of fatty acids of different jatropha cultivars seed oils
表 3. 不同品种籽油的脂肪酸甲酯组成

保留时间 Retention time/min	相对含量 Relative content %			组成分析 Component identify
	勐仑品种 MLJ Cultivar	多花品种 MJ Cultivar	皱叶黑品种 BWJ Cultivar	
2.603	15.598	15.409	15.473	C16: 0
3.447	46.868	45.448	40.214	C18: 1
3.671	35.830	37.823	42.147	C18: 2
4.720	0.783	0.850	0.882	C18: 3
5.697				
6.21				
6.771			0.515	未定
7.745				
9.753	0.922	0.469	0.790	C20: 0
实测生物柴油转化率	87.12	89.68	86.50	

注: C16:0 为棕榈酸甲酯; C18:1 为油酸甲酯; C18:2 为亚油酸甲酯; C18:3 为亚麻酸甲酯; C20:0 为花生酸甲酯。

4. 结论

1) 本文采用气象色谱法, 系统分析了不同膏桐新品种籽油脂肪酸组成。检测结果(图 1, 表 2)表明, 膏桐种群内不同品种籽油脂肪酸主要由棕榈酸(14.6%)、棕榈油酸(1.2%)、硬脂酸(5.5%)、油酸(39.3%)和亚油酸(38.9%)组成; 不同品种的变异主要体现在脂肪酸主要组分的相对比例的变化上; 其中皱叶黑品种的表现尤为突出, 在油酸与亚油酸的相对比例(0.76)上与多花品种及对照品种的相对比例(1.16)明显不同, 此外在其脂肪酸组成中还出现了其他品种所没有的成分。这说明, 不同膏桐品种籽油脂肪酸组成和不同组成成分相对比例的变化, 亦可作为膏桐植物种群进化的依据。

2) 采用生物柴油物理性质检测国家标准, 以西双版纳地方品种(勐仑膏桐品种)为参照, 检测了多花品种和皱叶黑品种的与膏桐籽油酯化反应相关的水分、酸值、皂化值和分子量等物理性质。检测结果表明, 在水分含量、酸值、皂化值上, 不同品种的排列顺序为对照(勐仑品种) < 多花品种 < 皱叶黑品种; 在分子量上, 不同品种的排列顺序为对照(勐仑品种) > 多花品种 > 皱叶黑品种。这说明膏桐新品种籽油中含有大量的游离脂肪酸, 在采用传统工艺炼制生物柴油过程中, 需要加入大量的碱性催化剂[19]。

3) 鉴于膏桐新品种籽油含有一定的水分和酸值较高, 本研究采用近期开发的竹炭级固体酸作为催化剂, 进行了膏桐新品种籽油的酯化反应, 并获得了较高的酯化率(86.5%~89.5%)。以竹子作为碳源, 利用硫酸合成碳基固体酸为催化剂, 其制备工艺简单, 原料价格便宜。催化酯化反应条件温和, 克服了传统液体酸催化剂的缺点, 具有良好的稳定性, 且通过简单的分离即可回收重复利用。该催化剂不会产生酸性废水, 对环境污染小, 产物分离容易, 具有很好的工业应用前景。

参考文献 (References)

- [1] 苏有勇, 吴桢芬, 杨晓京, 等 (2007) 高酸值生物柴油原料降酸值的研究. *中国油脂*, **11**, 52-54.
- [2] Gökhan, L. and Selim, K. (2008) Increased yields in biodiesel production from used cooking oils by a two-step process: Comparison with one step process by using TGA. *Fuel Processing Technology*, **89**, 118-122.
- [3] 李连华, 吕鹏梅, 刘伟伟, 等 (2007) 固体酸连续催化桐油预酯化反应研究. *中国油脂*, **9**, 54-57.
- [4] 杨颖, 兰刚, 李玉峰 (2007) 麻疯树油制备生物柴油中 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 固体酸研究. *云南大学学报(自然科学版)*, **6**,

617-622.

- [5] Achten, W.M.J., Verchot, L., Franken, Y.J., et al. (2008) Muys jatropha bio-diesel production and use. *Biomass and Bioenergy*, **32**, 1063-1084.
- [6] Yang, C.Y., Deng, X., Fang, Z., et al. (2010) Selection of high-oil-yield seed sources of *Jatropha curcas* L. for biodiesel production. *Biofuels*, **1**, 705-717.
- [7] Shah, S. and Gupta, M.N. (2007) Lipase catalyzed preparation of biodiesel from Jatropha oil in solvent free system. *Process Biochemistry*, **42**, 409-414.
- [8] 邓欣, 方真, 张帆, 等 (2010) 小桐子油超声波协同纳米催化剂制备生物柴油. *农业工程学报*, **2**, 285-289.
- [9] 楼狄明 (2011) 生物柴油在车用发动机上的应用研究. 2011 年中国汽车发动机高级研讨会.
<http://www.docin.com>
- [10] 晓英, 刘祥, 赵雪冰, 等 (2013) 航空生物燃料制备技术及其应用研究进展. *生物工程学报*, **3**, 285-298.
- [11] 杨成源, 徐增富, 方真, 等 (2011) 云南省园艺植物新品种——多花膏桐. 云南省园艺植物新品种登记证书, 云林园植新登第 20110036 号.
- [12] 杨成源, 徐增富, 方真, 等 (2011) 云南省园艺植物新品种——皱叶膏桐. 云南省园艺植物新品种登记证书, 云林园植新登第 20110037 号.
- [13] 杨成源 (2013) 小桐子良种选育. *中国科技成果*, **3**, 56-57.
- [14] 吴学华, 包桂蓉, 苏有勇, 等 (2012) 竹炭基固体酸催化剂的制备及其催化性能研究. *化工新型材料*, **4**, 146-148.
- [15] 吴学华, 包桂蓉, 苏有勇, 等 (2012) 竹炭基固体酸加压催化高酸值油脂的降酸效果. *云南大学学报(自然科学版)*, **2**, 207-209, 217.
- [16] 杨颖, 兰刚 (2007) 麻疯油制备生物柴油过程中的固体酸催化剂的研究. *辽宁化工*, **8**, 505-508.
- [17] Nalan, O., Nuray, O. and Alper, T.N. (2008) Esterification of free fatty acids in waste cooking oils (WCO): Role of ion-exchange resins. *Fuel*, **87**, 1789-1798.
- [18] Demisbas, A. (2005) Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. *ProgrEnerg Combust Sciences*, **31**, 466-487.
- [19] Canakci, M. and Gerpen, J.V. (2001) Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. *American Society of Agricultural Engineers*, **44**, 1429-1436.

汉斯出版社为全球科研工作者搭建开放的网络学术中文交流平台。自2011年创办以来，汉斯一直保持着稳健快速发展。随着国内外知名高校学者的陆续加入，汉斯电子期刊已被450多所大中华地区高校图书馆的电子资源采用，并被中国知网全文收录，被学术界广为认同。

汉斯出版社是国内开源（Open Access）电子期刊模式的先行者，其创办的所有期刊全部开放阅读，即读者可以通过互联网免费获取期刊内容，在非商业性使用的前提下，读者不支付任何费用就可引用、复制、传播期刊的部分或全部内容。

