

摘要

石油资源储量日益枯竭,石油危机笼罩着世界各地,加之现代工业的发展和人类现代文明的进步,人们的需求量也迅猛增加,生物柴油作为是石油产品的补充替代正受到越来越多的关注。

本文对国内外生物柴油生产的现状进行了综述,首次通过选取北方特有油料树种文冠果作为生物柴油原料的新能源,对碱催化工艺进行了细致的研究,得出了一套较为优化的生产工艺。

研究结果如下:

1、确定了反相高效液相—示差检测器方法检测生物柴油质量的控制条件:

色谱柱:HIQ SIL C18V柱(250 mm×4.6 mm I.D.加预柱 30 mm×4.6 mm I.D.),流动相:甲醇,流速:1 mL/min,进样量 10 μ L,柱温 40 $^{\circ}$ C。

六种脂肪酸甲酯在测定的范围内,呈现良好的线性关系,相关系数 $R^2 > 0.99$,表明本方法精密度高、重现性好、准确度高、适用于检测生物柴油样品的质量分析检验,为文冠果种仁油制备生物柴油工艺的开发提供了快速、准确的测定方法。

2、通过单因素和正交实验考察浸渍提取、索氏提取、超声提取和微波提取四种提取文冠果种仁油的方法进行对比实验:浸渍提取在常温下浸渍 3d,物料与溶剂比为 1:10,提油率达到 60.0%;索氏提取在 85 $^{\circ}$ C时提取 6h,物料与溶剂比为 1:7,提油率达到 59.2%;超声提取在常温超声 90min,物料与溶剂比为 1:5,提油率达到 59.1%;微波提取在 50 $^{\circ}$ C时反应 15min,物料与溶剂比为 1:5,提油率达到 56.5%。实验结果表明超声提取与微波提取文冠果种仁油具有溶剂用量少、时间短、提取率高、成本低等优点,为工业化提取文冠果种仁油提供了科学参考。

3、文冠果种仁油经 GC-MS 分析,其中不饱和脂肪酸相对含量为 94.36%,主要成分有亚油酸(43.89%)和十八-13-烯酸(31.03%),它的化学组成满足燃料替代品的条件,为文冠果种仁油转化生物柴油提供了前提条件。

4、确定了以 KOH 为催化剂,文冠果种仁油与甲醇反应制备生物柴油的工艺。

通过机械搅拌和微波酯转化两种方法,分别从醇油比、催化剂用量、反应温度、反应时间四个水平来考察文冠果种仁油的转化率。分别得出文冠果种仁油酯交换反应的最佳反应条件:

机械搅拌酯转化:反应温度为 65 $^{\circ}$ C,醇油比为 1:6,催化剂用量为 1%wt,反应时间为 40min,反应得率为 96%左右;

微波酯转化:反应温度为 60 $^{\circ}$ C,醇油摩尔比为 1:6,催化剂用量为 1%wt,反应时间为 5min,反应得率为 94%左右。

由上述的两种结果可知,微波酯转化效果在反应温度、催化剂用量和醇油比用量与机械搅拌酯转化相当,但达到平衡的时间却大大地降低,生产成本降低。

5、微波辐射碱催化文冠果种仁油制备的生物柴油，经黑龙江省质量监督检测研究院检测，各项指标均达到了美国的生物柴油标准 ASTM D6751 和德国的生物柴油标准 DIN V5166，且硫含量极低使尾气 SO_x 排放大大下降。

本研究对我国解决能源短缺问题具有重要的理论和实际意义，为实现文冠果种仁油转化为生物柴油产业化生产提供了科学依据和技术参考。

关键词 文冠果 生物柴油 酯交换反应 超声 微波

Abstract

Petroleum reserve is on the decline, the petroleum crisis overshadowed all over the world. Moreover, with modern industrial development and modern civilization and human progress, people's demand increases rapidly, biodiesel as petroleum products are being paid more attention.

The paper reviewed the development of biodiesel status. Select the special energy tree in the *Notrh-Xanthoceras sorbifolia* as the biodiesel raw material for the first time. The procedure of base-catalyzed transesterification reaction of *Xanthoceras sorbifolia* kernel oil was optimized.

The results are as follows:

1. RP-HPLC-RI method for simultaneous determination of biodeisel was developed as follows:

Chromatographic column HIQ SIL C18V (250 mm×4.6 mm I.D. with pre-column 30 mm ×4.6 mm I.D.), mobile phase methanol, flow rate 1 mL/min, injection volume 10 μ L, column temperature 40 $^{\circ}$ C.

All calibration curves showed good linearity ($r^2 > 0.99$) within test concentration ranges. The developed method was shown to be fast and accurate to separate reaction mixtures and calculate reaction yields.

2. Comparison four extraction methods of oil (dipping extraction, soxhlet extraction, ultrasonic Extraction and microwave extraction) by single factor and orthogonal experimental on *Xanthoceras sorbifolia* kernel oil: Dipping extraction at room temperature dipping 3d, the materials to solvent ratio 1:10, extraction attained 60%; Soxhlet extraction extract 6h at 85 $^{\circ}$ C, the materials to solvent ratio 1:7, extraction reached 59.2%; Ultrasonic Extraction extract 90 minutes at room temperature, the materials to solvent ratio 1:5, extraction reached 59.1%; Microwave Extraction extract 15 min at 50 $^{\circ}$ C, the materials to solvent ratio 1:5, extraction reached 56.5%. Results showed ultrasonic and microwave extraction methods had a lower solvent consumption, shorter time, the higher extraction yield and lower cost, those two methods provided scientific reference for preparation of *Xanthoceras sorbifolia* kernel oil.

3. *Xanthoceras sorbifolia* kernel oil was analyzed by GC-MS, it had 94.36% unsaturated fatty acids, the main components were 9,12-Octadecadienoic acid (43.89%) and 13-Octadecenoic acid (31.03%), which were suitable to be alternative fuel materials.

4. Optimization of biodiesel preparation with KOH as a base-catalyst. Four principal variables, molar ratio of methanol to oil, amount of catalyst, reaction temperature and reaction time, affecting the yield of alkali-catalyzed production of biodiesel were investigated.

Conditions for mechanical agitation transesterification: temperature 65°C, the molar ratio of methanol to oil 6 : 1, 1% wt catalyst, reaction time 40 min, the conversion rate was about 96%.

Conditions for microwave transesterification: temperature 60°C, the molar ratio of methanol to oil 6 : 1, 1% wt catalyst, reaction time 5 min, the conversion rate was about 94%.

According to the above results, microwave transesterification was chosen as the following reaction energy.

5. The biodiesel production was detected by Heilongjiang Province Academe of Quality Text, it's quality can reach the international standards, such as the United States biodiesel standard ASTM D6751 and German biodiesel standard DIN V5166. The sulfur content in the biodiesel production from *Xanthoceras sorbifolia* kernel oil was very low, therefore SOx emissions dropped drastically.

This research gives significantly theoretical and practical references to resolve Chinese energy shortage problems. It offers scientific basis and technical parameters for the preparation of biodiesel from *Xanthoceras sorbifolia* kernel oil in large scale production.

Keywords biodiesel; *Xanthoceras sorbifolia*; transesterification; ultrasonic; microwave

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得东北林业大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：张静

签字日期：07年7月2日

学位论文授权使用授权书

本学位论文作者完全了解东北林业大学有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权东北林业大学可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

(保密的学位论文在解密后适用本授权书)

学位论文作者签名：张静

导师签名：付云杰

签字日期：07年7月2日

签字日期：07年7月2日

学位论文作者毕业后去向：

工作单位：

电话：

通讯地址：

邮编：

1 绪论

能源短缺和环境污染是目前人类社会所面临的巨大挑战，为了维持经济的可持续发展，许多国家的政府正积极开发可再生植物能源，因地制宜，利用植物油代替燃料油，走多能互补、综合利用的道路。促进能源消费结构从单一化向多元化转变，成为目前国际上开发新能源的大趋势，而生物柴油的应用和推广正是现阶段解决能源替代问题的较佳手段^[1]。生物柴油又称为阳光燃料，是清洁的可再生能源，它是以大豆和油菜籽等油料作物、油棕和黄连木等油料林木果实、工程微藻等油料水生植物以及动物油脂、废餐饮油等为原料与低碳醇经转酯化反应制成的液体燃料，它是优质的石油柴油代用品，是典型的“绿色能源”，大力发展生物柴油对经济可持续发展，推进能源替代，减轻环境压力，控制城市大气污染具有重要的战略意义^[2]。

与常规柴油相比，生物柴油具有下述无法比拟的性能^[3]：

1) 具有优良的环保特性。主要表现在由于生物柴油中硫含量低，使得二氧化硫和硫化物的排放低，可减少约 30%（有催化剂时为 70%）；生物柴油中不含对环境会造成污染的芳香族烷烃，因而产生的废气对人体损害低于柴油。检测表明，与普通柴油相比，使用生物柴油可降低 90% 的空气毒性，降低 94% 的患癌率；由于生物柴油含氧量高，使其燃烧时排烟少，一氧化碳的排放与柴油相比减少约 10%（有催化剂时为 95%）；生物柴油的生物降解性高。

2) 具有较好的低温发动机启动性能。无添加剂冷滤点达 -20℃。

3) 具有较好的润滑性能。使喷油泵、发动机缸体和连杆的磨损率低，使用寿命长。

4) 具有较好的安全性能。由于闪点高，生物柴油不属于危险品。因此，在运输、储存、使用方面的安全性又是显而易见的。

5) 具有良好的燃料性能。十六烷值高，使其燃烧性好于柴油，燃烧残留物呈微酸性，使催化剂和发动机机油的使用寿命加长。

6) 具有可再生性能。作为可再生能源，与石油储量不同，其通过农业和生物科学家的努力，可供应量不会枯竭。

7) 无须改动柴油机，可直接添加使用，同时无需另添设加油设备、储存设备及人

员的特殊技术训练。

8) 生物柴油以一定比例与石化柴油调和使用,可以降低油耗、提高动力性,并降低尾气污染。

1.1 生物柴油的国内外研究现状

1.1.1 国外生物柴油研究现状

1.1.1.1 欧盟

欧洲正在领导全球的生物柴油生产。1994 年欧盟只生产 22 万 t 菜籽油生物柴油,其中意大利 12.5 万 t, 法国 5 万 t、德国 0.5 万 t。此后欧盟尤其是德国的生物柴油有了显著的发展,1997 年全球的生物柴油生产量约为 70 万 t, 其中 58 万 t 由欧盟所生产,占 85%;2003 年,欧盟八国的生产能力已经达到 210 多万 t。

在生物柴油的销售方面,欧盟成员国间存在一定的差异和争论,有些国家将生物柴油以一定的比例添加到传统石油柴油中进行销售,而德国和奥地利则提倡直接销售纯的生物柴油,这种差异化和多样性的好处是,在欧盟生物柴油已作为一种普通产品被大多消费者所熟悉。2003 年,德国已有 1 700 多家加油站提供生物柴油,约占公共加油站总数的 1/10,而奥地利超过 100 家。对那些自助加油站来说,生物柴油目前正成为与普通加油站竞争的一个重要辅助产品。统计表明,约 30%的生物柴油通过公共加油站渠道进行销售,70%的生物柴油通过集团消费包括公共游船、公交车公司渠道进行销售。

德国生物柴油产能在世界范围内处于领先地位,2003 年已建和在建的万吨级生物柴油工厂就有十七八家,其中 10 万 t/年的生物柴油工厂有七八家,全德国年生产能力约为 110 万 t/年。德国制定了生物柴油的质量标准 DIN V 51606,同时政府对生物柴油采取免税政策。2003 年德国颁布法规,准许自 2004 年起,无需标明即可在石油柴油中最多加入 5%的生物柴油。

然而,销售数据表明,德国生物柴油的销售量并没有随生产能力的提高而显著增加。据统计,2002 年德国生物柴油销售量为 55 万 t,实际上只占石油柴油的 2%左右,说明德国生物柴油行业的发展存在瓶颈。

德国和奥地利采用 100%生物柴油,主要使用在环保敏感的地区,诸如湖泊和河川的休闲游艇、滑雪设施、森林区、矿区、灌溉设施以及野生公园等,以及政府公车、卡

车,以保证空气清洁。奥地利虽然年产只有近 5 万 t,但奥地利的 Styria 是生物柴油的诞生地,闻名欧洲。欧洲的柴油税率较高,高额燃油税一般要占柴油零售价格的 50%,每吨平均为 400 美元,以意大利为最,因此欧洲多国对生物柴油予以减、免税的措施,而与石油柴油相同价格销售。意大利对使用生物柴油予以免税,从 1991 年起在 19 个都市的公车使用生物柴油,但意大利的主要用途在于空调设备方面,目前年生产能力 35 万 t。

法国生物柴油的税率也为零,对柴油发动机普遍供应 95%石油柴油(即含 5%生物柴油的混合油),广泛使用并提升柴油的润滑性。法国生物柴油年生产能力为 44 万 t。

比利时生产能力 24 万 t、丹麦 6 万 t、英国 3 万 t。目前还没有发展生物柴油的欧盟成员国,尤其那些致力于加入欧盟而没有生物柴油生产能力的国家如波兰、匈牙利、保加利亚和爱沙尼亚等也正付诸行动。

在欧洲,各大汽车制造商如奥迪、大众、奔驰、菲亚特等均已允许在其各款柴油轿车和卡车中使用满足欧盟标准 EN 14214 的生物柴油,并保证给予石油柴油车辆相同的机械保证和保养。

欧盟促进生物柴油发展的努力为其成员国长期发展生物柴油带来了直接推动力。为了促进生物燃料的发展,欧盟决定修改石油柴油的税收法律。1994 年,欧洲议会决定免除生物柴油 90%的税收,2001 年欧盟制定了生物燃料替代传统燃料的最低发展目标,计划整个欧盟生物柴油的市场份额至少以年 0.75%的增速,由 2005 年的 2%提高至 2010 年的 5.75%,达到 730 万~830 万 t。目前,欧盟议会已经批准了关于生物柴油的 58 个修改案,其中最重要的包括:①保证生物柴油在总销售柴油中占到一定的比例;②生物柴油产品必须达到 DIN V 51606,将来达到 DINEN 14214 脂肪酸甲酯产品标准;③纯生物柴油或是添加 5%以上生物柴油的燃料都必须在产品中注明;④对使用生物柴油的公共交通设施以及计程车给予一定的优惠政策;⑤各成员国每年都必须向欧盟委员会汇报各国为达到欧盟规定的生物柴油生产能力所采取的措施;⑥欧盟委员会将于 2006 年 12 月 31 日公布第一份生物柴油燃料评估报告,并每两年对其发展情况进行一次新的评估。

对使用替代燃料的立法支持,税收的优惠措施和对油料生产的补贴,这三者的合力使欧盟的生物柴油具有与其他柴油燃料竞争的能力。欧盟对生物柴油的规范化开发,有

力促进生物柴油的商业进程化, 预计在未来几年中, 由于欧盟发展生物柴油的积极政策和石油价格不断上涨, 以及欧盟候选国的积极参加, 欧盟生物柴油的发展会更快。

原料的供应是制约生物柴油发展的一个重要因素, 从目前的产能和原料来看, 预计在未来几年里最多只有 10 % 的石油柴油能够被生物柴油取代。但在欧盟, 油菜籽是普遍的农作物, 适宜作为制造生物柴油的原料。德国石油柴油的年消费量约为 3 000 万 t, 德国每年菜籽油的产量可达 300 万 t, 如果其中约 200 万 t 用于生产生物柴油, 则可取代近 7% 的石油柴油。法国已颁布农业政策, 计划将 150 万 hm^2 耕地改为种植工业用菜籽用地, 作为生产生物柴油用, 并规定工业用途耕地所产的菜籽不得制造食用菜籽油, 以保证生物柴油用油原料。如此计划顺利实施, 则可替代该国石油柴油的 7.5%。欧盟的闲置耕地很多, 欧盟各国对开发闲置土地种植菜籽抱有极大的兴趣, 因为扩大油料种植有利缓解谷物过剩, 提高农民收入, 增加就业, 并改善生态。目前德国有超过 100 万 hm^2 , 而整个欧盟有近 700 万 hm^2 的闲置土地可用于种植油菜籽, 同时随着欧盟的东扩, 潜在可利用面积还将进一步扩大。由于中欧人均拥有的耕地约为欧盟 15 个国家的两倍, 因此未来欧盟有望将菜籽的种植范围扩展到中欧。

1.1.1.2 美国

美国每年进口价值 600 亿美元的石油, 其石油进口依存度虽然比欧洲的 76 % 为低, 但已从 20 世纪 80 年代的 40 % 增加到了 2000 年以后的 60 %, 到 2010 年其进口量将扩大到需求量的 70 %, 因此, 发展可再生且可生化分解的清洁替代燃料十分迫切。美国早在 20 世纪 80 年代就已制订国家能源政策, 大力发展可再生又可生物分解资源, 作为石油柴油的替代燃料。1992 年的能源政策法(Energy Policy Act) 计划到 2010 年非石油的替代燃料占总进口石油燃料的 10 %。

生物柴油在美国燃料市场上的景况与欧盟无法比拟。美国及加拿大由于未采取减税或免税的优惠措施, 以致生物柴油仍无法与石油柴油竞争。虽然如此, 美国国会通过修改现有税收法规和管理办法, 从政策上支持生物柴油的发展; 美国食品药品监督管理局(FDA)和美国环保署(EPA)已认可生物柴油为清洁环保新替代燃料或燃料添加剂; 能源部门宣布生物柴油为一种可选择的汽车燃料, 并对使用生物柴油的汽车给予一定的优惠; 1998 年起, 对使用 B20 生物柴油的车辆, 可获得车辆购置优惠, 即柴油发动机车辆只要每年最少使用 450 加仑 100 % 生物柴油, 就可获得最多每年新添购置车辆费用 50 %

的优惠。由于 B20 可共享原有的燃料槽、加油设备等而不需另添加其他设备，美国国会预计使用 B20 可使政府在今后 5 年内节省 4000 万美元，即过去用在电力、天然气、酒精等替代燃料上所花费的补助金额(如发动机修改、增添加油及储存设备等)。在美国，生物柴油主要使用在环保敏感的地区和领域，并以特殊价格出售，其主要使用范围包括联邦或州政府车队、都市公车、卡车、海运公园、矿区等。

目前，一半以上州的政府公车或卡车已经开始使用生物柴油，明尼苏达州则规定必须使用添加 2 %生物柴油的石油柴油。美国生产生物柴油的公司有 P&G、Interchem、AgEnvironmental Products、Twin Rivers Tech 等，据美国大豆协会统计，2001 年美国生物柴油的年销售量约 514 万 t，而生产能力已达到 30 万 t。美国为世界的大豆王国，其大豆油除自用和出口外尚有剩余，而且大豆生产尚有进一步发展的余地，因此以大豆油为原料生产生物柴油是可行的。2003 年，美国的替代燃料量占所有车辆所需总能量的 2%，而美国每年消费 500 亿加仑的石油柴油，约需 10 亿加仑的替代燃料。

据美国生化燃料协会(American Biofuel Association) 的估计，若能够参照酒精的方式给予生物柴油减税优惠，则每年可生产大豆生物柴油约 20 亿加仑，占目前美国高速公路所需石油柴油消费量的 8 %^[4]。

1.1.1.3 日本和巴西

日本 1995 年开始研究生物柴油，由于植物油资源贫乏，日本主要以煎炸油为原料生产生物柴油，1999 年建成了 259 L/d 生产生物柴油的工业化实验装置，目前日本生物柴油年生产能力达 40 万 t。巴西以蓖麻油为主要原料生产生物柴油，正在推广实验中，2004 年生物柴油产量达 4t，预计到 2007 年生物柴油产量增加到 2.5 万 t。

1.1.1.4 其它国家

韩国目前有年生产能力 20 万 t 的生物柴油生产厂；泰国发展生物柴油计划已于 2001 年 7 月发布，并实施税收减免政策，第一套生物柴油生产装置已经投入使用；冈比亚已在 2003 年上半年投产建设第一套以花生油为原料生产生物柴油装置，并获得政府支持；保加利亚、加拿大、澳大利亚等国近年来也开始推广使用生物柴油^[5]。

1.1.2 我国生物柴油研究现状

我国“十五”纲要提出要发展各种石油替代品，将发展生物液体燃料确定为国家产业发展的方向。生物柴油作为一种优质的生物液体燃料，它的发展将对我国能源安全、环境保护以及农业产业结构调整等方面起重要作用。中国工程院组织了“我国生物柴油产

业发展座谈会”和“生物柴油植物原料发展研讨会^[6]”。来自科技部、农业部、国家发改委和国资委等部门的相关负责人都表示，将努力贯彻国务院领导关于发展生物替代燃料的指示，大力支持发展生物柴油产业。中国工程院院长徐匡迪院士亲自出席讨论会，认真听取了与会人员的发言，并对我国发展生物柴油提出了建议。2004年，科技部高新技术和产业化司正在启动“十五”国家科技攻关计划项目“生物燃料油技术开发”项目，其中也包括了生物柴油技术开发的内容。

在我国，生物柴油产业化首先在民营企业展开，海南正和生物能源公司、四川古杉油脂化工公司、福建卓越新能源发展公司等建成了 $1 \times 10^4 - 2 \times 10^4$ t/a 生产装置，主要以餐饮业废油为原料，除生产生物柴油外，还生产一些高附加值的产品。利用餐饮业废油生产生物柴油，可以减少肮脏的、含过氧化基的脂类等致癌物质及其他污染物排入环境或重新进入食用油系统，对于大中城市的绿色化具有重要意义。另外，海南正和生物能源公司还以黄连木树果油为原料，并建有约10万亩原料种植基地。北京市科委可持续发展科技促进中心正与石油大学合作，利用北京市餐饮业废油为原料来制造生物柴油。江西巨邦化学公司进口美国转基因大豆油和国产菜籽油生产生物柴油，正在建设 10×10^4 t/a 生产装置。四川大学生命科学院正筹备以麻疯树果油为原料，计划建立 2×10^4 t/a 的生产装置。

在科研开发方面，我国不仅重视生物柴油生产工艺技术的开发，而且也对生物柴油的资源发展进行了深入研究。这些研究单位有：中国林科院、中国农科院、中科院植物所、中科院水生植物所、中国科技大学、四川大学、石油大学、北京化工大学和中石化石油化工科学研究院等。研究的资源包括草本植物油，如菜籽油、大豆油、棉籽油等；木本植物油，如黄连木油、乌柏籽油和绿玉树油等；水生油料植物油，如工程海藻油。所研究的加工方法包括常规的液碱催化酯交换、固体碱催化酯交换以及酶催化酯交换和超临界酯交换等。

国内生物柴油产业虽然得到较快发展，但从形成具有国际竞争力和抗拒原料油价波动的风险来看，还需从下列几个方面继续努力^[7]：

1) 从原料看，我国几家民营生物柴油企业绝大多数是采用餐饮业废油来生产生物柴油，不回收甘油，只有一套使用进口大豆油和菜籽油装置正在建设。我国丰富的野生木本植物油和我国优良品种的菜籽油尚未大量用于生产生物柴油。

2) 国内民营企业生物柴油生产装置规模为 $1 \times 10^4 - 2 \times 10^4$ t/a, 尚未形成 $10 \times 10^4 - 20 \times 10^4$ t/a的经济规模。

3) 从技术水平看, 国内民营企业普遍采用的是液碱催化或固体碱催化酯交换工艺。国外正在开发的是酶催化酯交换和超临界酯交换技术。

4) 从产品看, 目前一些民营企业虽已订有企业规格标准, 但没有100%生物柴油以及不同比例的生物柴油和矿物柴油调配的清洁柴油(如相当国外B-2, B-20等) 产品的国家规格标准。

5) 与生物柴油配套使用的添加剂, 如抗氧剂、低温流动改进剂等尚未开发使用。

6) 利用生物柴油为原料, 开发高附加值精细化工产品的研究还需加强。

1.2 文冠果研究应用状况

文冠果[Xanthoceras sorbifolia Bunge.], 又名文冠花、文登阁、崖木瓜、温旦革子、文官果、文光花、僧灯毛道^[8], 为无患子科文冠果属植物, 一属一种。落叶乔木或灌木, 原产我国北方, 分布在北纬 $33^\circ - 46^\circ$ 、东经 $100^\circ - 125^\circ$, 秦岭、淮河以北, 内蒙古以南, 东起辽宁, 西至青海, 南至河南及江苏北部。生于海拔 52 m—2 260 m 处的荒山坡、沟谷间和丘陵地带。

文冠果是一种很好的生物质, 是我国特有的木本油料植物。原生在我国的北方, 出油率高, 可与南方的油茶以及从国外引种的油橄榄相媲美, 故有“北方油茶”之称。文冠果结实早, 用途广泛。其油是很好的食用油和半干性的工业用油, 其成分亚油酸又是治疗高血压症益寿宁的重要成分。材质坚硬, 文理美观, 又是制造家俱的良好用材。因此, 发展文冠果在食用、药用、绿化荒山、保持水土等方面都有极其深远的意义^[9, 10]。

文冠果的经济价值很高, 被群众称为“一年种, 百年收的铁杆庄稼”。生长三年后即可开花结实, 十五年至二十年进入结实盛期。一直可以持续一百三十至一百五十年, 后期结实逐年下降。寿命长可达三百年左右, 有的可达六百年^[11]。其种子含油率为 30.8%, 种仁含油率 52—66%, 土法榨油出油率达 25%。文冠果油呈橙黄色, 似芝麻油, 可以食用, 还可作为高级润滑油、增塑剂、油漆和肥皂等工业用油。文冠果果粕中蛋白质含量高达 40%左右, 况且含有 18 种氨基酸, 是制造精饲料的又一原料^[12]。文冠果油点灯无烟尘, 叶子经加工可代茶用^[13]。文冠果果皮可提取糠醛^[14]。文冠果种皮和外果皮可制活性炭^[15]。木材坚硬, 纹理细致, 抗腐性强, 是制作家具、农具的良材。也是

良好的水土保持树种^[16-18]。文冠果种子可炒食，具有油而不腻、食味清香、回味悠长之特点，是上好休闲食品。种仁乳熟期适于加工罐藏食品，具有色白味美、香气浓烈、味道可口等特点，是国内外市场上目前仍没有的特殊食品，其前途不可估量^[19]。文冠果材质棕褐色，坚硬致密，花纹美观，抗腐性强，是制作雕刻品的上等材料，也是根雕、木刻的优良选材。种子黑褐色，圆形、粒大、有光泽，是旅游地的上等纪念品^[20]。

顺应我国改善生态环境、实施林业产业化经营、实现林业跨越式发展以及西部开发、退耕还林的形式要求，汇集社会力量共同开发文冠果这一包含人体健康稀有营养元素的珍稀树种。该树种的开发利用，将丰富我国的花卉资源，充实我国木材市场，美化自然环境，促进蓄水保水，蓄土固沙进程，补充我国油料资源，并将为我国西部开发作出贡献。为此，我们要尽快形成驯化培育、种植采集、产品加工、市场销售的新型林业“产业链”。实现在为人类健康做贡献的同时帮助农民致富，在有效改善生态环境的同时推动地域经济发展，实现经济效益和社会效益双赢^[21]。

1.3 生物柴油的制备方法

生物柴油的制备方法有以下 5 种：（1）直接混合法；（2）微乳化法；（3）高温热裂解法；（4）酯交换法；（5）超临界醇法。

表 1-1 生物柴油制备方法的比较^[22-24]

Tab.1-1 Method compare of production biodiesel

生产方法	原料	优缺点
1 直接混合法	植物油	可再生，热值高，但粘度高易变质、燃烧不完全。
2 微乳化法	动植物油	有助于充分燃烧，可和其他方法结合使用。
3 高温裂解法	植物油	高温下进行，需要常规的化学催化剂，反应物难以控制，设备昂贵
4 酯交换反应法	动植物油及 食品工业废 油	
①碱催化		其优点是反应时间短，成本较低。缺点：使用大量甲醇；反应物中混有游离脂肪酸与水，对酯交换反应有妨害作用；残留碱时柴油中有皂生成，容易堵塞管道，改酯交换反应生成物必须水洗，洗涤过程产生含碱催化剂、甘油、甲醇的废液必须处理。
②酸催化		油脂中游离脂肪酸和水的含量的高时催化效果比碱好。
③酶催化		游离脂肪酸和水的含量对反应无影响，相对清洁；缺点：如不使用有机溶剂就达不到高酯交换率；反应系统中如甲醇达到一定量，脂酶就会失活；酶价格偏高；反应时间较长。

④无催化	产率高于催化过程, 反应温度低, 过程简单、安全和高效; 甲醇需要超临界处理且用量大, 时间相对较长
5 超临界醇法 植物油	不需要催化剂, 时间很短, 转化率很高, 适应性强。对设备要求苛刻, 能耗很高, 企业一般是望而却步。

1.3.1 直接混合法

在生物柴油研究初期, 研究人员设想将天然油脂与柴油、溶剂或醇类混合以降低其黏度, 提高挥发度^[25]。1983 年 Amans 等^[26]将脱胶的大豆油与 2 号柴油分别以 1:1 和 1:2 的比例混合, 在直接喷射涡轮增压发动机上进行 600 h 的试验。当两种油品以 1:1 混合时, 会出现润滑油变浑以及凝胶化现象, 而 1:2 的比例不会出现该现象, 可以作为农用机械的替代燃料。Ziejewski 等人^[27]将葵花籽油与柴油以 1:3 的体积比混合, 测得该混合物在 40 °C 下的黏度为 $4.88 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, 而 ASTM (美国材料实验标准) 规定的最高黏度应低于 $4.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, 因此该混合燃料不适合在直喷柴油发动机中长时间使用。而对红花油与柴油的混合物进行的试验则得到了令人满意的结果。但是在长期的使用过程中该混合物仍会导致润滑油变浑。

1.3.2 微乳化法

将动植物油与溶剂混合制成微乳状液也是解决动植物油高黏度的办法之一。微乳状液是一种透明的、热力学稳定的胶体分散系, 是由两种不互溶的液体与离子或非离子的两性分子混合而形成的直径在 1—150 nm 的胶质平衡体系。1982 年 Georing 等^[28]用乙醇水溶液与大豆油制成微乳状液, 这种微乳状液除了十六烷值较低之外, 其他性质均与 2 号柴油相似。Ziejewski 等^[27]以 53.3 % 的冬化葵花籽油、13.3 % 的甲醇以及 33.4 % 的 1-丁醇制成乳状液, 在 200 h 的实验室耐久性测试中没有严重的恶化现象, 但仍出现了积炭和使润滑油黏度增加等问题。

Neuma 等^[29]使用表面活性剂(主要成分为豆油皂质、十二烷基磺酸钠及脂肪酸乙醇胺)、助表面活性剂(成分为乙基、丙基和异戊基醇)、水、炼制柴油和大豆油为原料, 开发了可替代柴油的新的微乳状液体系, 其中组成为柴油 3.160 g、大豆油 0.790 g、水 0.050 g、异戊醇 0.338 g、十二烷基磺酸钠 0.676 g 的微乳状液体系的性质与柴油最为接近。

1.3.3 高温热裂解法

最早对植物油进行热裂解的目的是为了合成石油。Schwab 等^[30]对大豆油热裂解的

产物进行了分析，发现烷烃和烯烃的含量很高，占总质量的 60 %。还发现裂解产物的黏度比普通大豆油下降了 3 倍多，但是该黏度值还是远高于普通柴油的黏度值。在十六烷值和热值等方面，大豆油裂解产物与普通柴油相近。

1993 年，Pioch 等^[31]对植物油经催化裂解生产生物柴油进行了研究。将椰油和棕榈油以 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂，在 450 °C 裂解。裂解得到的产物分为气液固三相，其中液相的成分为生物汽油和生物柴油。分析表明，该生物柴油与普通柴油的性质非常相近^[32]。

1.3.4 酯交换法

动植物油和甲醇在催化剂作用下进行酯交换反应，生成脂肪酸甲酯和甘油，其反应方程式如图 1-1 所示：

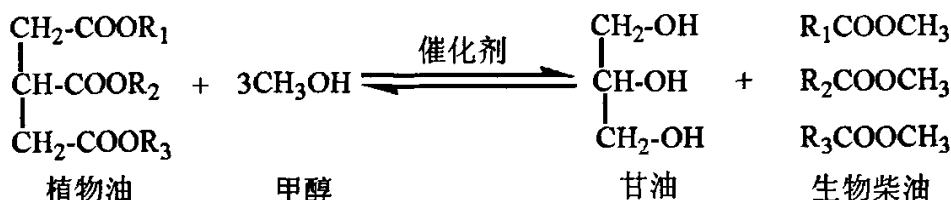


图 1-1 酯化反应方程式

Fig.1-1 The equation of transesterification

1.3.4.1 酸催化法

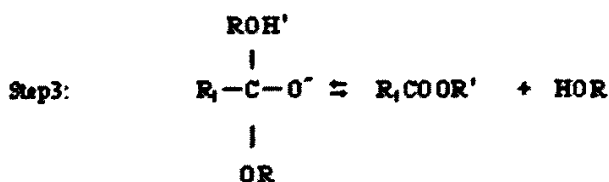
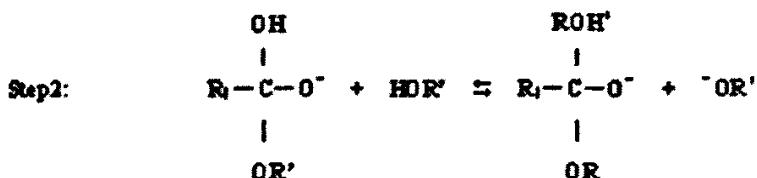
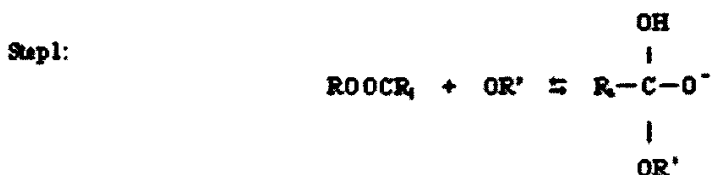
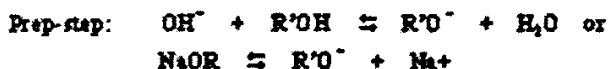
酸催化法用到的催化剂为酸性催化剂，主要有硫酸、盐酸和磷酸等。在酸催化法条件下，游离脂肪酸会发生酯化反应，且酯化反应速率要远快于酯交换速率^[33]，因此该法适用于游离脂肪酸和水分含量高的油脂制备生物柴油，其产率高，但反应温度和压力高，甲醇用量大，反应速度慢，反应设备需要不锈钢材料。工业上酸催化法受到关注程度远小于碱催化法。

1.3.4.2 碱催化法

碱催化法采用的催化剂为碱性催化剂，一般为 NaOH 、 KOH 、 NaOMe 、 KOMe 、有机胺等。在无水情况下，碱性催化剂酯交换活性通常比酸性催化剂高。传统的生产过程是采用在甲醇中溶解度较大的碱金属氢氧化物作为均相催化剂，它们的催化活性与其碱度相关。

在碱催化酯交换反应中，以碱金属氢氧化物为催化剂，首先形成烷氧阴离子 $\text{R}'\text{O}^-$ ，

然后 $R'O^-$ 攻击原料甘油酯 Sp^2 杂化的第一个羰基碳原子，形成四面体结构的中间体，接着四面体结构的中间体与醇反应生成新的烷氧阴离子 $R'O^-$ ，最后四面体结构的中间体重排生成脂肪酸酯和甘油二酯。这就是羰基加成机理，过程如下：



碱金属氢氧化物中，KOH 比 NaOH 具有更高的活性。用 KOH 作催化剂进行酯交换反应典型的条件是：甲醇用量 5%—21%，KOH 用量 0.1%—1%，反应温度 25—60 °C^[34]，而用 NaOH 作催化剂通常要在 60 °C 下反应才能得到相应的反应速率。碱催化法可在低温下获得较高产率，但它对原料中游离脂肪酸和水含量却有较高要求^[35]。在反应过程中，游离脂肪酸会与碱发生皂化反应产生乳化现象，所含水分则能引起酯水解，进而发生皂化反应，同时它也能减弱催化剂活性，结果会使甘油相和甲酯相变得难以分离，从而使反应后处理过程变得繁杂。因此，以氢氧化钾、氢氧化钠、甲醇钾等碱催化剂时，常常要求油料酸价 < 1，水分 < 0.06%。然而几乎所有油料通常都含有较高量脂肪酸和水分，为此工业上一般要对原料进行脱水、脱酸处理，或预酯化处理，即经脱水，然后分别以酸和碱催化剂分两步完成反应，显然，工艺复杂性增加成了本和能量消耗

[36]。除了通常使用的无机碱作催化剂外，也有使用有机碱作催化剂的报道，常用的有机碱催化剂有有机胺类、胍类化合物^[37]。传统酸碱催化法制备生物柴油时，油料转化率高，可以达到 99%以上，但酸碱催化剂不容易与产物分离，产物中存在的酸碱催化剂必须进行中和和水洗，从而产生大量的污水，酸碱不能重复使用，带来较高的催化剂成本。同时，酸碱催化剂对设备有较强的腐蚀性。为解决产物与催化剂分离问题，固载酸、碱催化剂也是近年来的重要研究方向。用于生物柴油生产的固体催化剂主要有树脂、黏土、分子筛、复合氧化物、硫酸盐、碳酸盐等。固载碱土金属是很好的催化剂体系，在醇中的溶解度较低，同时又具有相当的碱度。李为民等人^[38]用共沉淀法制备了水滑石，焙烧后得到 Mg—Al 复合氧化物，以此为催化剂进行菜籽油的酯交换反应，催化剂加入量为菜籽油质量的 2%，生物柴油产率 95.7%，得到的生物柴油主要性能指标符合 0 #柴油标准。固体酸催化剂也可用于生物柴油生产，已经工业使用的固体酸催化剂是阳离子树脂用于游离酸的酯化预处理过程，但用于酯交换反应尚处于研究阶段。

1.3.4.3 酶催化法

近年来，人们开始关注酶催化法制备生物柴油技术，即用脂肪酶催化动植物油脂与低碳醇间的酯化反应，生成相应的脂肪酸酯。脂肪酶来源广泛，具有选择性、底物与功能团专一性，在非水相中能发生催化水解、酯合成、转酯化等多种反应，且反应条件温和，无需辅助因子，利用脂肪酶还能进一步合成其他一些高价值的产品，包括可生物降解的润滑剂以及用于燃料和润滑剂的添加剂，这些优点使脂肪酶成为生物柴油生产中一种适宜催化剂。用于合成生物柴油脂肪酶主要是酵母脂肪酶、根霉脂肪酶、毛霉脂肪酶、猪胰脂肪酶等。酶法合成生物柴油的工艺包括间歇式酶催化酯交换和连续式酶催化酯交换。在生物柴油的生产中直接使用脂肪酶催化，也存在着一些问题。脂肪酶在有机溶剂中易聚集，因而催化效率较低。目前，脂肪酶对短链脂肪醇的转化率较低，不如对长链脂肪醇的酯化或转酯化有效，而且短链醇对酶有一定的毒性，使酶的使用寿命缩短。脂肪酶的价格昂贵，生产成本较高，限制了其在工业规模生产生物柴油中的应用。为解决上述问题，可采用两种方法，一是采用脂肪酶固定化技术，以提高脂肪酶的稳定性并使其能重复利用。陈志峰等人进行固定化脂肪酶 Novozym 435 催化高酸废油脂与乙酸甲酯酯交换生产生物柴油。研究认为可望形成简便、高效、低生产成本和可用于生物柴油生产的新工艺^[39]。二是将整个能产生脂肪酶的细胞作为生物催化剂^[40]。

1.3.5 超临界醇法

超临界酯交换法是近年来才发展起来的制备生物柴油方法。在超临界流体参与下进行酯交换反应。在反应中，超临界流体既可作为反应介质，也可直接参加反应。超临界效应能影响反应混合物在超临界流体中的溶解度、传质和反应动力学，从而提供了一种控制产率、选择性和反应产物回收的方法。若把超临界流体用作反应介质时，它的物理化学性质，如密度、粘度、扩散系数、介电常数以及化学平衡和反应速率常数等，常能用改变操作条件而得以调节。充分运用超临界流体的特点，常使传统的气相或液相反应转变成一种全新的化学过程，而大大提高其效率。

超临界法酯交换法合成生物柴油由 Saka 和 Kusdiana 提出^[41]。反应在间歇反应器中进行，温度为 350—400 °C，压力为 45—65 MPa，菜籽油与甲醇摩尔比为 1:42。研究发现，经超临界处理甲醇在无催化剂存在下能很好与菜籽油发生酯交换反应，其产率高于普通碱催化过程。Ayhan 利用间歇式反应器进行了超临界甲醇与榛子油反应制备生物柴油的研究。结果表明，在超临界甲醇中，油脂与甲醇的反应速率非常快，而在亚临界甲醇状态下，油脂与甲醇的反应速率较慢^[22]。

Warabi 等人研究了超临界状态下游离脂肪酸的酯化反应和油脂的酯交换反应，原料采用甲醇、乙醇、1-丙醇、1-丁醇和 1-辛醇。结果表明，不饱和脂肪酸酯化速度比饱和脂肪酸要快。而甘油三酸酯的酯交换速率要比脂肪酸酯慢一些^[42]。

影响超临界法制备生物柴油主要因素有：温度、压力、醇油比和停留时间等。孙世尧等人研究了超临界甲醇法制备生物柴油中反应条件对甲酯生成率的影响。结果表明，醇油摩尔比越大，大豆油转化率越高；升温有助于提高反应速率；当压力高于 13.5 MPa 时，压力对反应的影响不明显；原料油中，不同脂肪酸酯甲酯化的速率不同，按亚油酸酯、油酸酯、棕榈酸酯、硬脂酸酯的顺序依次降低^[43]。

超临界制备法和传统催化法的反应机理大致相同，传统方法是在低温下使用催化剂进行催化，而超临界制备法是在高温高压下反应无需催化剂。传统方法的反应时间为 1—8 h，而超临界制备法只需 2—4 min，大大缩短了反应时间，可以进行连续操作。传统方法生产过程中有皂化产物生成，而超临界制备法则不会有皂化产物，从而简化了产品的后续处理过程，降低了生产成本。比起传统方法，超临界制备法工艺流程简单，产品收率高。可见，超临界制备法和传统方法相比具有很大的优势。但是由于超临界制备生物柴油的方法需要在高温高压条件下进行，导致较高的生产费用和能量消耗，使得

工业化困难，需要进一步研发。

在上述方法的基础上，很多新的强化手段也不断被用于酯交换反应，主要包括超声波、微波和离子液体等反应过程强化手段。Gryglewicz 等人^[44]通过超声波强化反应，发现 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 与 $\text{Ca}(\text{OMe})_2$ 的催化活性几乎接近于 NaOH 的催化活性，说明超声波作用下传质过程被极大的强化了，他们还发现加入共溶剂四氢呋喃，体系共溶性增强，反应速率提高。Breccia 等人^[45]用微波强化酯交换反应，发现在微波强化作用下，酯交换反应的速率提高，最快的可以在 2 min 内完成反应。吴芹等人^[46]利用离子液体催化棉籽油酯交换反应制备生物柴油。结果表明，离子液体具有很好的催化活性，离子液体容易同产物分离，具有很好的稳定性，可以循环使用，对环境友好，是制备生物柴油较理想的催化剂。

目前，生物柴油制备方法主要有直接混合法、微乳化法、高温裂解法和酯交换法。前两种方法属于物理方法，虽简单易行，能降低动植物油的黏度，但十六烷值不高，燃烧中积炭及润滑油污染等问题难以解决。高温裂解法过程简单，没有污染物产生，缺点是在高温下进行，需催化剂，裂解设备昂贵，反应程度难控制，且高温裂解法主要产品是生物汽油，生物柴油产量不高。工业上生产生物柴油主要方法是酯交换法。在酯交换反应中，油料主要成分三甘油酯与各种短链醇在催化剂作用下发生酯交换反应得到脂肪酸甲酯和甘油。可用于酯交换的醇包括甲醇、乙醇、丙醇、丁醇和戊醇，其中最常用的是甲醇，这是由于甲醇价格较低，碳链短，极性较强，能够很快与脂肪酸甘油酯发生反应，且碱性催化剂易溶于甲醇。酯交换反应是可逆反应，过量的醇可使平衡向生成产物的方向移动，所以醇的实际用量远大于其化学计量比。反应所使用的催化剂可以是碱、酸或酶催化剂等，它可加快反应速率以提高产率。酯交换反应是由一系列串联反应组成，三甘油酯分步转变成二甘油酯、单甘油酯，最后转变成甘油，每一步反应均产生一个酯。酯交换法包括酸催化、碱催化、生物酶催化和超临界酯交换法等^[47]。

1.4 立题背景和意义

随着社会经济的高速发展和人类生活水平的提高，对能源的需求量急剧上升，能源问题已经上升到各国可持续发展的瓶颈。目前国际上石油和煤炭资源日益减少，使其价格持续上扬，严重制约了社会经济的发展和国际和平，同时传统资源存在着严重的环保问题，因此新能源的研制开发已是各国科研生产的战略重点。

生物柴油是优质的石油柴油代用品，具有优良的环保特性、较好的低温发动机启动性能、较好的润滑性、良好的燃料性能和独特的可再生性能等矿物燃料无法比拟优点，是典型“绿色能源”，大力发展生物柴油对经济可持续发展，推进能源替代，减轻环境压力，控制城市大气污染及对我国农业结构调整、能源安全具有重要的战略意义。

我国缺油少气，能源资源人均拥有量只有世界人均拥有量的 1/10，能源形势十分严峻。从 1993 年起，我国就已经是石油净进口国，2004 年中国原油消费量为 2.7 亿吨，净进口量超过 1 亿吨，大量进口石油对我国的能源安全造成威胁。因此，生物燃料对中国来说就更有现实意义。

随着我国经济的高速发展，人民生活水平的不断提高，交通车辆逐年大幅度增加，石油需求量也大幅度增加。我国各类汽车的年产量由 1991 年的 70.4 万辆增加到 2003 年的 444.37 万辆。平均年增长率为 18%，2004 年实现产销 500 万辆，摩托车的年产量及销售量均超过 1000 万辆。到 2010 年，实现 800 万辆至 1000 万辆的产量规模，成为制造大国，约占世界汽车总产量的 1/10。汽车及摩托车的年产销量的大幅度增加，使石油需求更加短缺。

发展生物柴油产业不仅能解决我国能源短缺问题，还可促进中国农村和经济社会发展。发展燃料油植物生产生物柴油，可以走出一条农林产品向工业品转化的富农强农之路，有利于调整农业结构，增加农民收入。

我国东北地区由于独特的地理位置、自然气候条件，燃料油植物资源种类丰富多样，文冠果作为北方优良的能源树种，已成为当今能源林业的研究内容之一。同时，对文冠果的研究也是生物质能源“十一五”国家科技攻关计划项目的重要研究内容^[48]。目前我国生物柴油的开发利用还处于发展初期，尤其是东北地区发展相对落后，因此研究和开发东北老工业基地燃料油植物应用基础研究，对老工业基地经济发展具有重要的意义。

2 文冠果种仁油制备生物柴油分析方法的建立

目前关于检测生物柴油组分的分析方法很多,例如:气相色谱(GC);薄层色谱(TLC),高效液相色谱(HPLC),核磁共振波谱仪(NMR),近红外光谱仪(NIR)和凝胶渗透色谱法(GPC)。

GC 被广泛的应用于分析甘油三酸酯和一些结复杂的混合物包括酰基甘油。Freedman et al. (1986) 是第一个应用 GC 来检测他的大豆油酯交换反应。GC 通常被认为是最准确和最有效的方法。然而,GC 分析的准确性却被很多条件例如基线的飘移,信号的重叠等因素所影响。GC 通常还能检测出产品的衍生物,这需要花费大量的时间和试剂的消耗。

LC-GC 也被用来分析源于不同植物油生产生物柴油过程中产生的固醇,Lechner et al. 发现了一种 LC-GC 在线检测 MG, DG 和 TG 的质量方法。然而,同时他也提出了这种方法不能很好的用来分析煎炸废油制得的燃料,因为它包含了大量的不被识别的二聚产物。

TLC 是一中简单方法用来分析简单样品的制备。TLC 是一个基础的定性分析方法,质量监控有些困难。TLC 因此不能广泛的用来油品的质量分析。HPLC 与 GC 相比需要的时间和试剂消耗较少。

HPLC 作为生物柴油的检测方法,不仅具有速度快、灵敏度高、准确性好、自动化程度高等特点,还必将在提高检测质量和速度上由更大的发展前景,现已成为当代分析化学中最主要的检测方法。

2.1 实验部分

2.1.1 实验仪器与试剂

标准品:亚麻酸甲酯、油酸甲酯、棕榈酸甲酯、硬脂酸甲酯购于美国 Sigma 公司,亚油酸甲酯和花生酸甲酯购于美国 Alltech 公司。甲醇,百灵威;微孔滤膜,上海市新亚净化器厂;Waters1525 高效液相色谱泵,美国 Waters 公司;2414 示差检测器,美国 Waters 公司;717 自动进样泵,美国 Waters 公司;Millennium 32 系统软件,美国 Waters 公司;HIQ Sii C18V 反相色谱柱,日本 Kya Tech. 公司;BS—210S 电子天平, Sartorius 公司;KQ2250DB 型超声波清洗仪,昆山市超声波仪器有限公司。

2.1.2 标准溶液的配制

配制棕榈酸甲酯、油酸甲酯、亚油酸甲酯、亚麻酸甲酯、花生酸甲酯、硬脂酸甲酯浓度分别为 1 mg/mL、9 mg/mL、12 mg/mL、1 mg/mL、3mg/mL、3mg/mL 的混合标准品溶液，分别用孔径 0.45 μm 微孔滤膜过滤，备用。

2.2 结果与讨论

2.2.1 色谱条件的优化

我们利用先进的 Waters717 高效液相色谱仪结合 2414 型示差折光检测器，对文冠果种仁油甲酯化后主要的脂肪酸甲酯进行检测。在实验中，我们选取了不同的流动相体系进行检测，例如乙腈、不同比例的乙腈-丙酮、甲醇水和甲醇。在乙腈和丙酮的体系中，脂肪酸甲酯能被完全的分离出来，但是所有的峰都相对较低，因为溶剂峰过大了。不同比例的乙腈-丙酮，如 30:70 (v/v)，40:60 (v/v)，50:50 (v/v) 分别用来降低溶剂峰，试验发现，随着乙腈比例的增加，丙酮的降低，溶剂峰降低的不显著，用这种方法溶剂峰过高掩盖了样品的峰。在纯乙腈的体系中，它的溶剂峰也很高不能很好的量化样品的峰。试验结果表明，在甲醇-水的体系中，脂肪酸甲酯不能被很好的分离，然而，用纯甲醇作为流动相，脂肪酸甲酯能完全的被分离，而且溶剂峰相对较低。最后，我们综合考虑经济和简单的条件，流动相选取纯甲醇。在此条件下，6 种脂肪酸甲酯混合标准品的色谱图如图 2-1 所示。

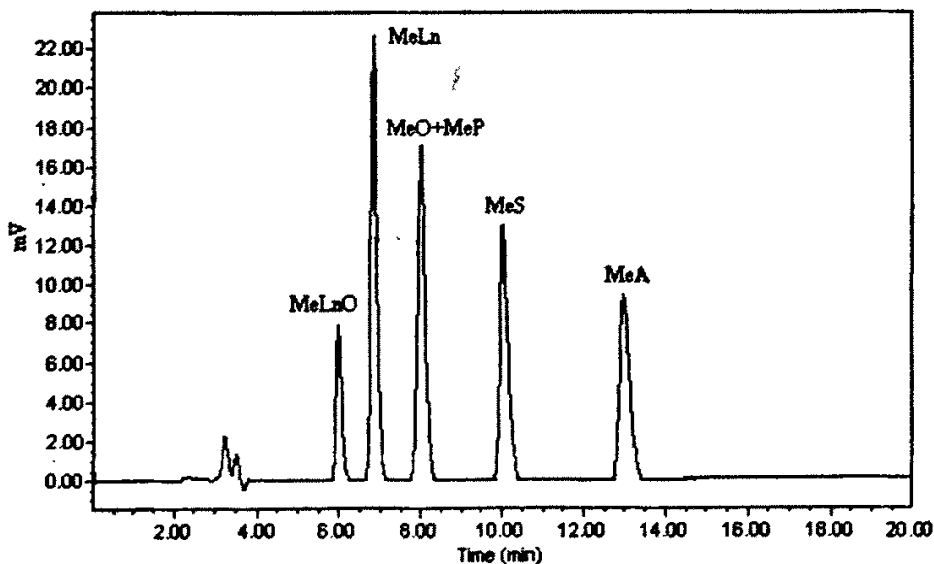


图 2-1 6 种脂肪酸甲酯混合标准品 HPLC 色谱图(MeLnO 为亚麻酸甲酯，MeLn 亚油酸甲酯，MeO 油酸甲酯，MeP 棕榈酸甲酯，MeS 硬脂酸甲酯，MeA 花生酸甲酯)

色谱柱: HIQ SIL C18V (250 mm × 4.6 mm I.D.加预柱 30 mm × 4.6 mm) 流动相: 甲醇,
流速: 1 mL/min, 柱温: 40 °C。

Fig.2-1 HPLC chromatogram of six mix FAME standards (where MeLn: methyl linolenic, MeLnO: methyl linoleate, MeO: methyl oleate, MeP: methyl palmitate, MeS: methyl stearate, MeA: methyl arachidic).

Column: HIQ SIL C18V. Mobile phase: methanol. Flow rate: 1 mL/min. Temperature: 40 °C.

2.2.2 方法学的确认

高效液相色谱方法学的确认由以下几个方面组成: 线性、定量限和检出限、分析物的定性定量、重现性、精密度、稳定性、回收率。

2.2.2.1 线性、定量限和检出限

吸取 6 种脂肪酸甲酯标准品贮备液, 分别配制成浓度为 0.4-100 $\mu\text{g/mL}$ 的一系列标准品溶液, 分别进样, 进行 HPLC 测定。应用上述的标准品浓度及测定的峰面积, 分别绘制出 6 种脂肪酸甲酯的标准曲线, 每条标准曲线由 8 个不同浓度组成, 峰面积为 3 次重复进样测得的平均值。标准曲线的相关数据如表 2-1 所示。从表 2-1 可以看出, 在测定的浓度范围内, 6 种标准品均显示出很好的线性关系 ($R^2 > 0.99$)。

表 2-1 6 种脂肪酸甲酯的标准曲线数据

Tab. 2-1 Calibration data of six FAME standards

化合物	线性范围 ($\mu\text{g/mL}$)	标准方程 ^a	检出限 ($\mu\text{g/mL}$)	定量限 ($\mu\text{g/mL}$)	相关系数 (R^2)
棕榈酸甲酯	0.1-1.0	116755C-1237.4	0.002	0.006	0.9972
油酸甲酯	1.0-15.0	64662C+688.38	0.004	0.012	0.9989
亚油酸甲酯	1.0-20.0	72213C+24626	0.004	0.015	0.9966
亚麻酸甲酯	0.1-0.5	52114C+4.0526	0.002	0.006	0.9991
花生酸甲酯	0.5-5.0	58986C+3885.7	0.004	0.015	0.9984
硬脂酸甲酯	1.0-5.0	50068C+2837.4	0.003	0.010	0.9974

^a 8 个不同浓度($n=3$): C: 甲酯标准品浓度($\mu\text{g/mL}$)

检出限定义为信号高度是基线 3 倍的最小峰, 而定量限定义为信号高度是基线 10 倍的最小峰。在实验中, 逐渐稀释甲酯标准品的浓度, 直到可以检测到的最小浓度, 这个最小浓度分别乘 3 和乘 10, 得到检出限和定量限。从表 2-1 可以看出, 6 种标准品的检出限和定量限很低, 充分说明该方法的灵敏性。

2.2.2.2 分析物的定性和定量

在相同的 HPLC 条件下, 通过比较样品中分析物与标准品保留时间和示差谱图, 进行分析物的定性确认, 应用标准曲线方程进行定量分析。

2.2.2.3 重现性、精密度、稳定性

配制棕榈酸甲酯、油酸甲酯、亚油酸甲酯、亚麻酸甲酯、花生酸甲酯、硬脂酸甲酯浓度分别为 1 mg/mL 、9 mg/mL 、12 mg/mL 、1 mg/mL 、3 mg/mL 、3 mg/mL 的混合标准

品溶液, 重复进样 6 次, 对峰面积和保留时间分别计算相对标准偏差。6 种标准品峰面积和保留时间的相对标准偏差分别为 0.47、0.103, 0.81、0.118, 0.37、0.092, 0.23、0.088, 1.43、0.128, 0.90、0.114。结果见表 2-2。

表 2-2 6 种脂肪酸甲酯重现性数据

Tab.2-2 Repeatability data of six methyl esters (n=6)

化合物	保留时间相对标准偏差 (%)	峰面积相对标准偏差 (%)
棕榈酸甲酯	0.103	0.47
油酸甲酯	0.118	0.81
亚油酸甲酯	0.092	0.37
亚麻酸甲酯	0.088	0.23
花生酸甲酯	0.128	1.43
硬脂酸甲酯	0.114	0.90

HPLC 方法的精密度用一天内和隔天的精密度来表示, 可以通过测定标准品的峰面积和保留时间在一天内和隔天的相对标准偏差来计算。实验中, 6 种脂肪酸甲酯标准品分别进样 6 次, 结果见表 2-3。

表 2-3 6 种脂肪酸甲酯精密度数据

Tab. 2-3 Precision data of six methyl esters (n=3)

化合物	一天内保留时间相对标准偏差 (%)	一天内峰面积相对标准偏差 (%)	隔天保留时间相对标准偏差 (%)	隔天峰面积相对标准偏差 (%)
棕榈酸甲酯	0.031	0.89	0.13	1.82
油酸甲酯	0.029	0.76	0.15	1.69
亚油酸甲酯	0.023	0.52	0.14	3.13
亚麻酸甲酯	0.025	2.48	0.14	2.61
花生酸甲酯	0.034	0.49	0.14	1.25
硬脂酸甲酯	0.036	2.41	0.14	1.75

48 h 内, 每隔 6 h, 样品溶液进行一次测定, 结果表明, 样品溶液在 48 h 内稳定(相对标准偏差 < 2.0%)。

2.2.2.4 回收率实验

通过在生物柴油样品溶液中加入 6 种脂肪酸甲酯标准品进行回收率的测定, 准备 8 份样品溶液, 每份 1 mL, 加入标准品的量见表 2-4, 每个样品溶液重复进样 6 次, 结果表明 6 种脂肪酸甲酯的加样回收率为 100.23—108.75%。

表 2-4 6 种脂肪酸甲酯在生物柴油样品溶液中回收率

Tab.2-4 Recoveries of investigated compounds from *Yellow horn seed* (n=6)

化合物	标准品加入量 (mg)	回收率	相对标准偏差 (%)
棕榈酸甲酯	0.10	101.26	0.72
油酸甲酯	0.35	104.45	1.15
亚油酸甲酯	0.30	100.23	0.36
亚麻酸甲酯	0.05	108.75	1.31

花生酸甲酯	0.10	107.80	0.78
硬脂酸甲酯	0.10	102.04	0.95

2.3 本章小结

1、确定了 RP-HPLC-RI 检测生物柴油样品的色谱条件:

色谱柱: HIQ SIL C18V 柱(250 mm×4.6 mm I.D.加预柱 30 mm×4.6 mm I.D.), 流动相: 甲醇, 流速: 1 mL/min, 进样量 10 μ L, 柱温 40°C。

2、六种脂肪酸甲酯在测定的范围内, 呈现良好的线性关系, 相关系数 $R^2 > 0.99$ 。本方法精密度高、重现性好、准确度高、适用于检测生物柴油样品的质量分析检验, 为文冠果种仁油制备生物柴油工艺的开发提供了快速、准确的测定方法。

3 文冠果种仁油提取方法的选择

传统的提取方法有物理压榨、热回流、浸渍、索氏抽提等方法。随着科技的进步，超声与微波助提两种方法越来越多的应用到实践中。与传统的提取方法相比，超声和微波萃取法是一种新的萃取法，具有操作简便、经济、快速、萃取率高、产品品质好、色泽浅、质地纯且无环境污染等优点。

3.1 实验部分

3.1.1 实验仪器与试剂

文冠果种子采收于秋季成熟的文冠果树，产自内蒙古赤峰，由东北林业大学森林植物生态学教育部重点实验室聂绍荃教授进行了鉴定。CO₂气体，纯度 99.5%；甲醇、正己烷、氢氧化钾、氯化钠，硫酸钠、三氟化硼、石油醚均为分析纯试剂。HP 6890N 气相色谱 / 5973 质谱联用仪(美国 HP 公司)；KQ2250DB 型超声波清洗仪，昆山市超声仪器有限公司；BS—210S 电子天平，Sartorius 公司；旋转蒸发仪，上海青浦沪西仪器厂；WK891 型烘干箱，重庆四达实验仪器厂；MAS-II 型常压微波合成/萃取仪，上海新仪微波化学科技有限公司。

3.1.2 文冠果种仁油提取方法筛选

如何从文冠果种仁中充分提取原油是应用文冠果种仁油生产生物柴油的重要组成部分之一。目前主要的提取方式如下：

3.1.2.1 浸渍提取

文冠果种仁经 80℃ 烘干后粉碎，分别过 5mm、2mm、1mm、0.5mm 筛。分别取 2mm、1mm、0.5mm 三种粒径的文冠果种仁 5g 放置于 100ml 的三角瓶中，加入 50ml 石油醚，分别浸提 1 到 6 天，浸提液经减压过滤后，用旋转蒸发回收溶剂，将油脂干燥后进行称重。以文冠果种仁提油率为考察指标（提油率=实际提油质量 g/原料质量 g）。

3.1.2.2 索氏提取

分别取 5mm、2mm、1mm 三种粒径的文冠果种仁 10g 置于滤纸筒中，加入一定比例的石油醚溶剂，放入索氏提取器中，在恒温水浴锅中抽提，抽提后用旋转蒸发仪回收溶剂。选取提取温度、物料与溶剂比、提取时间和种仁粒径为考察因素，各取 3 水平，选用 L9 (3⁴) 正交试验优化提取工艺条件。各因素及水平值见表 3-1。

表 3-1 因素水平

Tab.3-1 Experimental factors and levels

水平	A 提取温度/°C	B 物料与溶剂比/w·v ⁻¹	C 提取时间/h	D 种仁粒径/mm
1	80	1: 5	6	5
2	85	1: 7	8	2
3	90	1: 9	10	1

3.1.2.3 超声提取

分别取 2mm、1mm、0.5mm 三种粒径的文冠果种仁 5g 放置于 100ml 的三角瓶中，加入一定比例的石油醚溶剂，放入超声波清洗仪中，浸提液经减压过滤后，用旋转蒸发回收溶剂。超声提取过程受很多因素的影响，包括被萃取物的性质（如样品的粒径等）、提取时间、物料与溶剂比和超声功率等。本论文选取种仁粒径、超声时间、物料与溶剂比和超声功率为考察因素，各取 3 水平，选用 L9 (3⁴) 正交试验优化提取工艺条件。各因素及水平值见表 3-2。

表3-2 因素水平

Tab.3-2 Experimental factors and levels

水平	A 粒径/mm	B 超声时间/min	C 物料与溶剂比/w·v ⁻¹	D 超声功率/W
1	0.5	60	1: 3	100
2	1	90	1: 5	175
3	2	120	1: 7	250

3.1.2.4 微波提取

分别取 2mm、1mm、0.5mm 三种粒径的文冠果种仁 5g 置于微波专用的三口烧瓶中，加入一定比例的石油醚溶剂，放入微波提取仪中，设定温度、功率和提取时间进行提取。

以种仁粒径、物料与溶剂比、辐射温度和辐射时间为考察因素，各取 3 水平，选用 L9 (3⁴) 正交试验优化提取工艺条件。各因素及水平值见表 3-3。

表 3-3 因素水平

Tab.3-3 Experimental factors and levels

水平	A 粒径/mm	B 物料与溶剂比/w·v ⁻¹	C 辐射温度/°C	D 辐射时间/min
1	0.5	1:4	40	10
2	1	1:5	50	20
3	2	1:6	60	30

3.1.3 脂肪酸含量的测定

脂肪酸是油脂的主要组成成分，采用气相色谱法对脂肪酸进行分离测定。为降低植物油极性，增加热稳定性，便于气相色谱分析，需对样品进行脂肪酸甲酯化处理。

3.1.3.1 样品的甲酯化

称取文冠果种仁油 0.5 g 于 50 mL 三角瓶中, 加入 0.5 mol/L KOH-CH₃OH 溶液 4 mL, 置于 60℃ 水浴上皂化 50 min (至油珠完全消失), 冷却后加入 150 g/L BF₃-CH₃OH 溶液 2 mL, 于 60℃ 水浴上酯化 5 min, 冷却后加入正己烷和饱和 NaCl 溶液各 2 mL, 取上层清液, 置于 2 mL 离心管中, 加入少量的无水 Na₂SO₄ 干燥 2-3 h, 离心, 取上清液供 GC-MS 分析。

3.1.3.2 文冠果种仁油脂肪酸分析

色谱条件: HP-5 石英毛细管柱, 30 m×0.32 mm×0.2μm; 进样口温度 280℃; 气化室温度 260℃; 载气为 He 气; 程序升温: 柱温 40℃, 停留 3 min, 20℃/min 升至 200℃, 停留 10 min, 10℃/min 升至 210℃, 保持至成分分析完成; 采用归一化法确定各化学组分的相对含量。

质谱条件: EI 离子源 230℃; 电离电压 70 eV; 加速电压 0.9 kV; 扫描范围 m/z 30~350; 进样量 1μL, 分流比 40:1; 溶剂延迟 3 min。

3.2 结果与讨论

3.2.1 不同方法提油率的比较

3.2.1.1 浸渍提取结果

根据浸渍提取的实验方案, 以文冠果种仁提油率为考察指标, 试验结果如表 3-4 所示。

表 3-4 试验结果

Tab.3-4 Results of experiments

粒径/mm	提油率%1d	提油率%2d	提油率%3d	提油率%4d	提油率%5d	提油率%6d
0.5	59.1	59.6	60.0	60.0	60.0	60.0
1	57.2	57.4	57.8	58.4	59.2	60.0
2	56	58.4	58.6	58.8	59.6	60.0

由以上试验结果可知, 三种粒径浸渍时间越长提油率越高。当种仁粒径为 1mm 时, 浸渍到第 3d 的时候提油率不变。当天数相同是, 种仁粒径越小, 提油率越高。最好的浸渍效果是粒径为 0.5mm, 浸渍时间 3d 的时候提取率达到 60.0%。

3.2.1.2 索氏提取结果

根据表 3-1 正交实验方案, 以文冠果种仁提油率为考察指标, 试验结果如表 3-5 所示。

表 3-5 正交试验结果

Tab.3-5 Results of orthogonal experiments

序号	提取温度/°C	物料与溶剂比/w·v ⁻¹	提取时间/h	种仁粒径/mm	提油率/%
1	1	1	1	1	45.33
2	1	2	2	2	56.68
3	1	3	3	3	62.13
4	2	1	2	3	61.80
5	2	2	3	1	56.48
6	2	3	1	2	61.95
7	3	1	3	2	62.47
8	3	2	1	3	62.23
9	3	3	2	1	57.12
K1	164.14	169.60	169.51	158.93	
K2	180.23	175.39	175.60	181.10	
K3	181.82	181.20	181.08	186.16	
k1	54.713	56.533	56.503	52.977	
k2	60.077	58.463	58.533	60.367	
k3	60.607	60.400	60.360	62.053	
r	5.894	3.867	3.857	9.076	

由表 3-5 可以看出, 在影响提油率的 4 个因素中, 主次排列顺序依次为: 种仁粒径 > 提取温度 > 物料与溶剂比 > 提取时间; 最佳提取条件为: 种仁粒径 2mm, 提取温度 90°C, 提取时间 9 h, 物料与溶剂比为 1: 5, 在此条件下提油率最高为 A₃B₁C₃D₂。

表 3-6 方差分析结果

Tab.3-5 Results of the Annova. analysis

因素	偏差平方和	自由度	F 值	显著性
温度	63.778	2	1.036	0.411
溶剂	22.427	2	0.298	0.753
时间	22.331	2	0.296	0.745
粒径	139.843	2	3.865	0.083

由方差分析结果可知, 四种因素对本次实验都不是很显著。

3.2.1.3 超声提取结果

根据表 3-2 正交实验方案, 以文冠果种仁提油率为考察指标, 试验结果如表 3-7 所示。

表 3-7 正交试验结果

Tab.3-7 Results of orthogonal experiments

水平	A 粒径/mm	B 超声时间/min	C 物料与溶剂比/w·v ⁻¹	D 超声功率/W	提油率/%
1	0.5	60	1: 3	100	56.00
2	0.5	90	1: 5	175	59.10
3	0.5	120	1: 7	250	57.80
4	1	60	1: 5	250	52.73
5	1	90	1: 7	100	56.67
6	1	120	1: 3	175	52.53
7	2	60	1: 7	175	50.93
8	2	90	1: 3	250	44.20
9	2	120	1: 5	100	48.73

I	172.90	159.66	152.73	161.40
II	161.93	159.97	160.56	163.56
III	143.86	159.06	165.40	154.73
K1	57.633	53.220	50.910	53.800
K2	53.977	53.323	53.520	54.187
K3	47.953	53.020	55.133	51.577
R	9.6800	0.3030	4.2230	2.6100

从表 3-7 实验结果极差 R 的大小可以看出, 在试验条件范围内, 各因素对文冠果种仁油提取率的影响程度依次为 A(粒径) > C(物料与溶剂比) > D(超声功率) > B(提取时间)。

根据 K1、K2、K3 值的大小, 可以确定各因素较优的水平组合为 $A_1B_2C_2D_2$, 如图 3-1 所示。

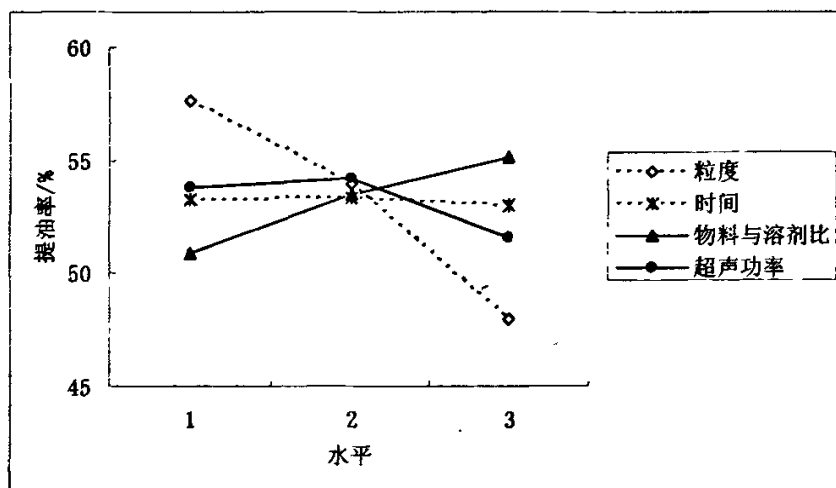


图3-1 文冠果种仁油提取率与因素、水平的关系

Fig.3-1 Relationship between the extraction yield of *Xanthoceras sorbifolia* kernel oil and factor levels

表 3-8 方差分析结果

Tab.3-8 Results of the Annova. analysis

因素	偏差平方和	自由度	F 值	显著性
粒径	143.354	2	10.943	显著
超声时间	0.143	2	0.002	
物料与溶剂比	27.251	2	0.526	
超声功率	11.905	2	0.209	

$$F_{1-0.10}(2, 2)=9.16 \quad F_{1-0.05}(2, 2)=19.16 \quad F_{1-0.01}(2, 2)=99.17$$

由表 3-8 可知, 影响因素粒径的 F 值 $> F_{1-0.10}(2, 2)=9.16$, 对试验结果有显著影响。

根据正交试验结果, 确定了各因素较优的水平组合为 $A_1B_2C_2D_2$, 即粒径为 0.5mm, 时间 90min, 物料与溶剂比为 1: 5, 超声功率为 175W。

按优化的工艺条件，重复三次实验，进行验证试验，结果见表 3-9。

表 3-9 验证 试验结果

Tab. 3-9 Results of proof tests

工艺条件	试验号	提油率/%
A ₁ B ₂ C ₂ D ₂	1	58.9
	2	59.3
	3	59.1

由表 3-9 的结果可以看出文冠果种仁油的提取率较高，平均为 59.1%，表明试验所确定的工艺条件 A₁B₂C₂D₂ 为较优的实际工艺条件。

3.2.1.4 微波提取结果

1、单因素实

a.不同粒度对提油率的影响

选择石油醚为溶剂，在提取温度为60℃，物料与溶剂比为1: 5，微波功率700W，提取时间为20min的条件下，选取不同粒度，进行文冠果种仁油提取实验，结果见图3-2。

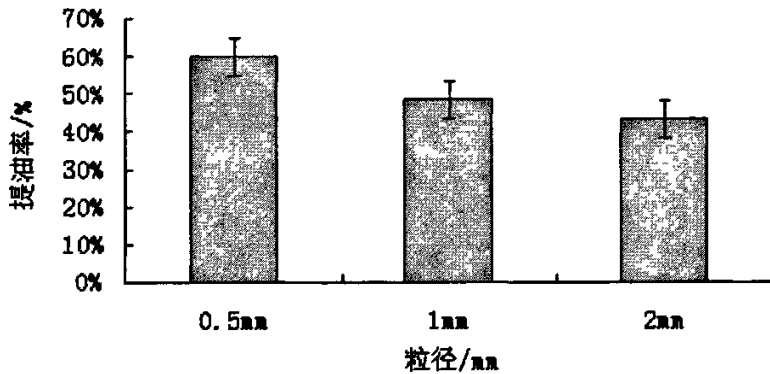


图3-2 种仁 粒度对提油率的影响

Fig.3-2 Effect of granularity on the ratio of extraction oil

由粒度对提油率影响的趋势图可知，在其他条件一定的情况下，粒度越小提油率越高。在0.5mm的粒度下，提油率最大。但随着粒度的增大，提油率急剧下降。由此可知，种仁的粒度越小，它与溶剂表面的接触越充分，从而使提油率大大升高。

b.不同辐射时间对提油率的影响

选择石油醚为溶剂，在提取温度为60℃，物料与溶剂比为1: 5，微波功率700W，粒度为0.5mm的条件下，选取不同时间，进行文冠果种仁油提取实验，结果见图3-3。

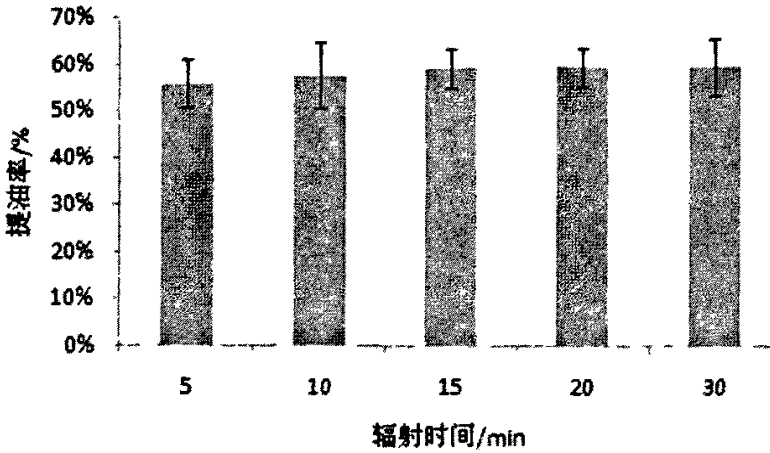


图 3-3 不同辐射时间对提油率的影响

Fig.3-3 Effect of extraction time on the ratio of extraction oil

由时间对提油率影响的趋势图可知，在其他条件一定的情况下，时间越长提油率越高，在10-15min时，提油率呈直线上升，到15min以后时间的增长对提油率影响不大。由此可知，随着提油时间的增加，提油率逐渐升高，到15min左右达到稳定，即随着提油时间的不断延长，提油率相对稳定。这是由于微波辐射在短时间内对细胞的破碎作用比较大，溶出物多，所以产率上升较快。但当溶解度达到饱和时，有效成分不再被溶解，产率也就不再有明显提高。而且随着微波辐射时间的延长，细胞膜进一步破裂，溶解的杂质也会相应增多，所以辐射时间不宜过长。

c.不同温度对提油率的影响

选择石油醚为溶剂，在提取时间为20min，物料与溶剂比为1: 5，微波功率700W，粒度为0.5mm的条件下，选取不同温度，进行文冠果种仁油提取实验，结果见图3-4。

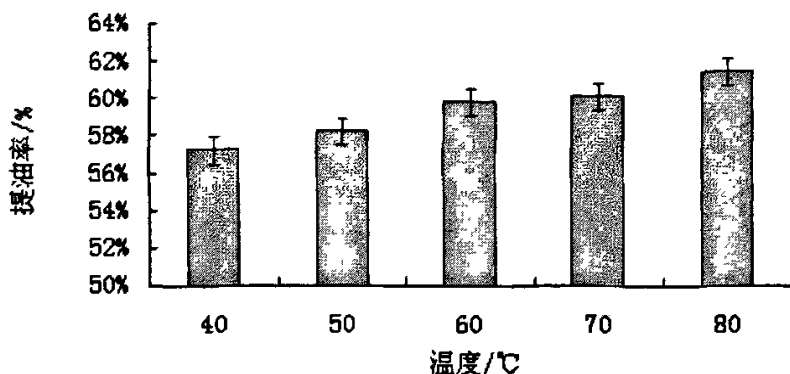


图 3-4 不同温度对提油率的影响

Fig.3-4 Effect of temperature on the ratio of extraction oil

由图3-4可知，随着温度的提高提油率呈增加趋势，从40℃到60℃，提油率增加较快。当温度从60℃到80℃时，提油率变化不大。

d.不同物料与溶剂的比对提油率的影响

选择石油醚为溶剂，在提取时间为20min，提取温度为60℃，微波功率700W，粒度为0.5mm的条件下，选取不同物料与溶剂比，进行文冠果种仁油提取实验，结果见图3-

5。

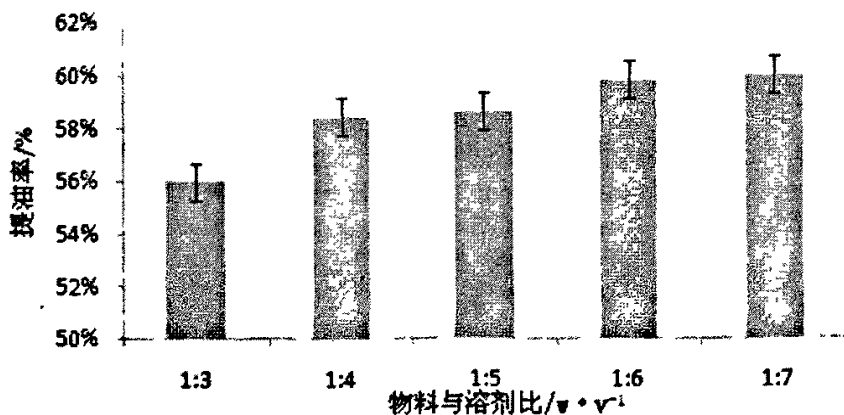


图 3-5 不同物料与溶剂的比对提油率的影响

Fig.3-5 Effect of ratio of material to solvent on the ratio of extraction oil

由图3-5可知,在其他条件一定时,随着溶剂用量的增加,提油率不断增大,1:4明显高于1:3,在1:5到1:7之间,增加趋势较为缓和,说明当溶剂用量达到一定量时,对提油率的影响不大。

2、微波萃取正交实验

根据单因素实验结果,选择不同因素的不同条件进行正交实验。正交实验结果见表3-10。

表 3-10 正交试验结果

Tab.3-10 Results of orthogonal experiments

水平	A 粒径/mm	B 物料与溶剂比/w·v ⁻¹	C 辐射温度/℃	D 辐射时间/min	提油率/%
1	0.5	1: 4	40	10	52.5
2	0.5	1: 5	50	15	56.5
3	0.5	1: 6	60	20	56.3
4	1	1: 4	50	20	50.2
5	1	1: 5	60	10	48.3
6	1	1: 6	40	15	46.0
7	2	1: 4	60	15	38.8
8	2	1: 5	40	20	32.5
9	2	1: 6	50	10	30.3
I	165.3	141.50	131.00	131.10	
II	144.5	137.30	137.00	141.30	
III	101.6	132.60	143.40	139.00	
K1	55.1	47.167	43.667	43.70	
K2	48.167	45.767	45.667	47.10	
K3	33.867	44.20	47.80	46.33	
R	21.233	2.967	4.133	3.40	

用正交实验对微波萃取文冠果种仁油工艺参数的优化见表3-10。从正交实验分析结果可知,粒度、物料与溶剂比、温度和辐射时间四因素提取率的离差值分别为21.23, 2.967, 4.133和3.40,表明粒度、温度和辐射时间三者影响较大,结果顺序为:粒度>温度>辐射时间>物料与溶剂比。粒度对文冠果种仁油的萃取率影响最大,可以确定各因素较优的水平组合为A₁B₂C₂D₂。

表 3-11 方差分析结果

Tab.3-11 Results of the Annova. analysis

因素	偏差平方和	自由度	F 值	显著性
粒径	703.416	2	36.425	非常显著
物料与溶剂比	13.216	2	0.053	
辐射温度	25.636	2	0.105	
辐射时间	19.082	2	0.077	

$F_{1-0.10}(2,2)=9.16$ $F_{1-0.05}(2,2)=19.16$ $F_{1-0.01}(2,2)=99.17$

从上表直接或方差分析均表明A为显著因子，B、C、D为不显著因子。因此用微波提取文冠果种仁油的最佳工艺参数条件为：粒度0.5mm，温度50℃，辐射时间为15min，物料与溶剂比为1：5。我们在最佳条件下做了3次追加实验，相应得提取率分别为56.8%、56.2%、56.5%，其均值为56.5%。

3.2.1.5 四种结果比较

本实验对以上四种提取方法的最优提取条件进行了对比，结果见表3-12。

表 3 -12 四 种 不 同 提 取 方 法 的 比 较

Tab.3-12 Compare to the four different methods

提取方法	提取温度/℃	提取时间	物料与溶剂比/w·v ⁻¹	提油率/%
浸渍提取	常温	3d	1: 10	60.0
索氏提取	90	600min	1: 5	62.5
超声提取	常温	90min	1: 5	59.1
微波提取	50	15min	1: 5	56.5

浸渍提取和索氏提取都是比较常规的加工方法，但从溶剂及能量的消耗看不利于成本核算及环境保护。由以上实验结果可知，超声与微波对文冠果种仁油的提取具有很好的辅助作用，能降低溶剂用量，缩短提取时间，具有省时、高效、节能等优点，从而降低提取成本，在很多方面优于传统的提取法。目前，世界上许多国家都在开发利用生物能源来替代日益枯竭的不可再生能源，而超声与微波萃取文冠果油技术无疑可以大大降低生物能源原材料的经济成本，为工业化生产也提供了方便快捷，此项技术能很好的满足对能源结构调整和生物质能源的开发。

3.2.2 文冠果种仁油脂肪酸含量的测定

文冠果种仁油质谱图见 3-6。文冠果种仁油脂肪酸成分分析见表 3-13。

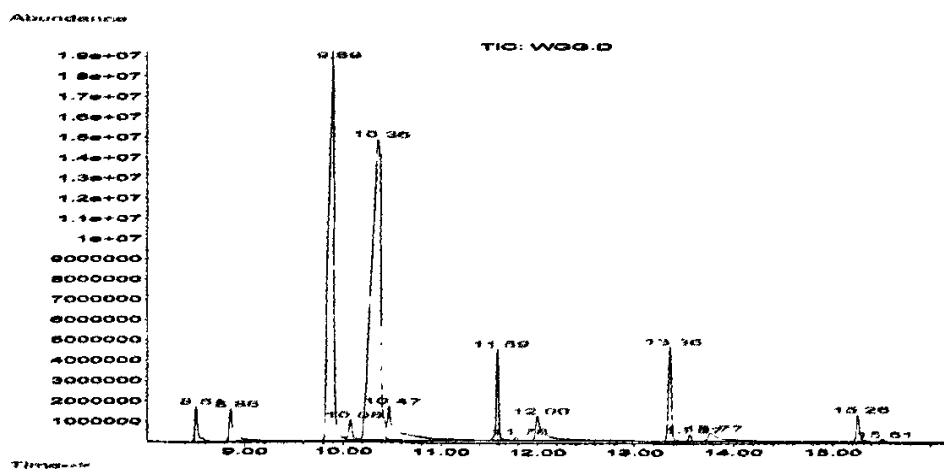


图2 文冠果种仁油质谱图

Fig.3-6 Mass spectra of *Xanthoceras sorbifolia* kernel oil表 3-13 文冠果种仁油脂肪酸成分分析结果^[49]Tab. 3-13 Analytical results of the chemical constituents of *Xanthoceras sorbifolia* kernel oil

峰号	保留时间 /min	化合物	分子式	相对含量 %	相似度 %
1	8.51	Hexadecanoic acid, methyl ester 棕榈酸甲酯	$C_{17}H_{34}O_2$	1.58	99
2	8.86	n-Hexadecanoic acid 棕榈酸	$C_{16}H_{32}O_2$	2.37	99
3	9.89	13-Octadecenoic acid, methyl ester, (Z) 十八-13-烯酸甲酯	$C_{19}H_{36}O_2$	31.03	99
4	10.08	Octadecanoic acid, methyl ester 硬脂酸甲酯	$C_{19}H_{38}O_2$	1.08	99
5	10.36	9, 12-Octadecadienoic acid (Z, Z)- 亚油酸	$C_{18}H_{32}O_2$	43.89	99
6	10.47	9-Octadecenoic acid, (E)- 十八-9-烯酸	$C_{18}H_{34}O_2$	5.33	90
7	11.59	11-Eicosenoic acid, methyl ester 二十碳烯酸甲酯	$C_{21}H_{40}O_2$	3.43	99
8	11.78	Eicosanoic acid, methyl ester 花生酸甲酯	$C_{21}H_{42}O_2$	0.13	99
9	12.00	Oleic acid 油酸	$C_{18}H_{34}O_2$	3.02	98
10	13.36	13-Docosenoic acid, methyl ester, (Z)- 二十二碳烯酸甲酯	$C_{23}H_{44}O_2$	4.51	93
11	13.57	Docosanoic acid, methyl ester 山嵛酸	$C_{23}H_{46}O_2$	0.29	99
12	13.77	Erucic acid 芥子酸	$C_{22}H_{42}O_2$	1.68	98
13	15.26	15-Tetracosenoic acid, methyl ester 15-廿四碳烯酸甲酯	$C_{25}H_{48}O_2$	1.47	95
14	15.51	Tetracosanoic acid, methyl ester 木焦油酸	$C_{25}H_{50}O_2$	0.17	95

由图3-6可看出，脂肪酸甲酯的出峰顺序为碳数少的脂肪酸甲酯先出峰，碳数多的脂肪酸甲酯后出峰。

国内外对文冠果种仁油的脂肪酸成分分析非常的少，中国油脂植物记载的文冠果种

仁油的脂肪酸成分为：肉豆蔻酸，棕榈酸(C16:0)，硬脂酸(C18:0)，花生酸，山萘酸，二十四碳烷酸，油酸(C18:1)，二十碳烯酸，芥酸，二十四碳烯酸，亚油酸(C18:2)，二十碳二烯酸，亚麻酸(C18:3)。

由表3-13可以看出，文冠果种仁油鉴定出的14种成分中，其中不饱和脂肪酸相对含量为：94.36%。主要成分含量较高的有2种，分别为亚油酸(43.89%)和十八-13-烯酸(31.03%)。根据Kevin J. Harrington的研究，作为燃料替代品的理想物质应当有的分子结构为：拥有较长的碳直链；有一定含量的氧元素，最好是酯类、醚类、醇类化合物；分子结构尽可能没有或只有很少的碳支链；分子中不含有芳香烃结构；含有16-19个碳原子比较合适。

分析结果表明，文冠果种仁油的化学组成满足用作燃料替代品的条件。因此，从理论上讲，将文冠果种仁油转化成燃料替代品使用成为可能。替代品的分子结构相类似，基本可满足作燃料替代品的条件，有待于进一步的研究其可否替代石化柴油。

3.3 本章小结

1、通过单因素和正交实验考察浸渍提取、索氏提取、超声提取和微波提取四种提取文冠果种仁油的方法进行对比实验：浸渍提取在常温下浸渍3d，物料与溶剂比为1：10，提油率达到60.0%；索氏提取在85℃时提取6h，物料与溶剂比为1：7，提油率达到59.2%；超声提取在常温超声90min，物料与溶剂比为1：5，提油率达到59.1%；微波提取在50℃时反应15min，物料与溶剂比为1：5，提油率达到56.5%。实验结果表明超声提取与微波提取文冠果种仁油具有溶剂用量少、时间短、提取率高、成本低等优点，为工业化提取文冠果种仁油提供了科学参考。

2、文冠果种仁油经GC-MS分析，其中不饱和脂肪酸相对含量为94.36%，主要成分有亚油酸(43.89%)和十八-13-烯酸(31.03%)，它的化学组成满足燃料替代品的条件，为文冠果种仁油转化生物柴油提供了前提条件。

4 文冠果种仁油制备生物柴油工艺条件的优化

生产生物柴油有多种工艺, 本论文采用的是传统的酯交换工艺。影响酯交换反应的因素主要有以下四种: ①原料油中水分和游离脂肪酸的影响: 原料油对碱催化酯交换反应, 水、游离酸是酯交换反应的大敌, 对催化剂有毒害作用。甘油酯的酸值必须小于 1, 所有原料必须无水。若酸值大于 1, 则需更多的 KOH 中和游离脂肪酸, 而水会引起皂化反应, 不仅会消耗部分催化剂, 降低催化效果, 同时会生成凝胶, 增加混合物的黏度, 使甘油的分离更加困难。反应前必须对原料油和催化剂进行处理, 降低原料油的酸价和水分含量, 同时对催化剂进行脱水干燥处理^[50]; ②反应温度: 酯交换反应可在不同的温度下进行, 不同的原料有不同的适宜温度; ③醇油摩尔比: 酯交换反应的化学计量是 3mol 醇与 1mol 甘油酯反应生成 3mol 脂肪酸酯和 1mol 甘油, 摩尔比越高, 酯转化率越高, 所需反应时间越短; ④反应时间: 酯交换反应转化率随反应时间的增加而增加。起初反应速率增加的趋势比较大, 当达到一定转化率时增加缓慢, 然后到一定的时间转化率不变。

4.1 实验部分

4.1.1 实验仪器与试剂

文冠果种子采收于秋季成熟的文冠果树, 产自内蒙古赤峰, 由东北林业大学森林植物生态学教育部重点实验室聂绍荃教授进行了鉴定。KQ2250DB 型超声波清洗机, 昆山市超声波仪器有限责任公司; BS—210S 电子天平, Sartorius 公司; 旋转蒸发器, 上海青浦沪西仪器厂; WK891 型烘干箱, 重庆四达实验仪器厂; MAS-II 型常压微波合成/萃取仪, 上海新仪微波化学科技有限公司; AB104 型电子天平, 瑞士; 22R 型高速离心机, 德国 Heraeus sepatech 公司; 78HW-1 型 恒温磁力搅拌器, 杭州仪表电机厂; 标准品: 亚麻酸甲酯、油酸甲酯、棕榈酸甲酯、硬脂酸甲酯购于美国 Sigma 公司, 亚油酸甲酯和花生酸甲酯购于美国 Alltech 公司。甲醇, 百灵威; 石油醚分析纯, 沈阳东兴试剂厂; KOH 分析纯, 天津天大化学试剂厂; 微孔滤膜, 上海市新亚净化器厂; 双重蒸馏水, 自制; Waters1525 高效液相色谱泵, 美国 Waters 公司; 2414 示差检测器, 美国 Waters 公司; 717 自动进样泵, 美国 Waters 公司; Millennium 32 系统软件, 美国 Waters 公司; HIQ Sil C18V 反相色谱柱, 日本 Kya Tech. 公司。

4.1.2 生物柴油生产工艺

文冠果种仁油经预处理除去杂质、水分和游离酸，按照设计加入三颈瓶中，然后放在磁力搅拌器上(微波合成仪中)，搅拌加热至一定温度，再按不同的比例加入是事先制备好的醇盐，然后开始计时，并一定时间间隔取样用 HPLC 分析反应产物，测定。反应结束后进行分层，上层为粗制的生物柴油，下层为甘油，粗制的生物柴油经精制即得生物柴油(脂肪酸甲酯)。生物柴油生产工艺流程如图 4-1 所示：

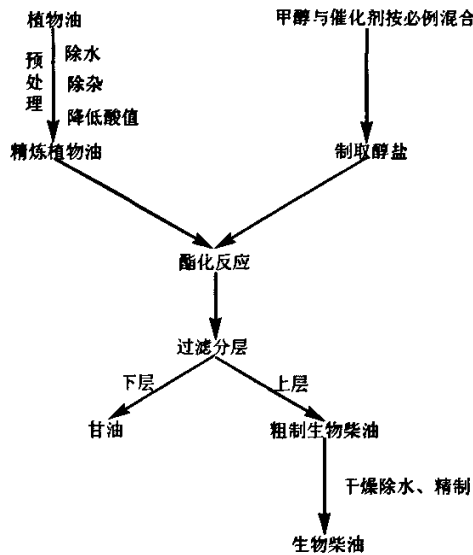


图4-1 生物柴油生产工艺流程图

Fig. 4- Flow chart of biodiesel preparation

4.1.3 生物柴油的精制

当反应结束以后，冷却，静置过夜，然后用离心机进行分离，得粗生物柴油和甘油水等产品。分层分离后，缓慢的将温水加入到甘油水和生物柴油中，同时按每 3000ml 加入 10ml 的 10% H_3PO_4 。水洗除去多余的甲醇和残余的催化剂，然后搅拌静置分层，接着进行分离，反复三次。然后将粗制的生物柴油进行蒸馏，就得到精致的生物柴油。

4.1.4 生物柴油副产物—甘油的纯化

反应产物中分离出来的甘油相主要含有甲醇、KOH 和少量的甲酯、皂，甘油的净化工艺如下：

- 1)取一容量为 500mL 干净的烧瓶，称重 m ，加入适量的甘油相混合物，称重 M_2 ；
- 2)向甘油相混合物中加入适量的甲醇，稀释甘油；
- 3)再甘油相混合物中加入 50%的硫酸溶液进行中和，调节 pH 值为 5.0-6.0；

4)对中和后的混合物进行离心分离得到粗甘油(88%左右), 离心转速>2000r/min, 时间为10min;

5)对粗甘油进行减压蒸馏得到精炼甘油(98%左右)。

4.2 结果与讨论

4.2.1 机械搅拌酯转化

4.2.1.1 醇油摩尔比对酯交换得率的影响

醇油摩尔比是影响酯交换的一个重要因素, 根据反应式每摩尔甘油三酯需要 3 摩尔甲醇, 生成 3 摩尔脂肪酸酯和 1 摩尔甘油。酯交换反应是一个可逆反应, 甲醇用量的增加会对正反应起到促进作用, 但是过量的甲醇会严重影响甘油的分离, 并且会增加分离费用, 同时也不能提高转化率。故为了使反应较经济, 结果较佳, 后处理容易, 需要确定甲醇使用的最佳起始浓度。

在温度为 65℃, 催化剂用量为 1% wt, 反应时间为 2 h 的情况下, 研究了以文冠果种仁油为原料, 不同摩尔比对脂肪酸甲酯得率的影响。结果如图 4-2 所示。

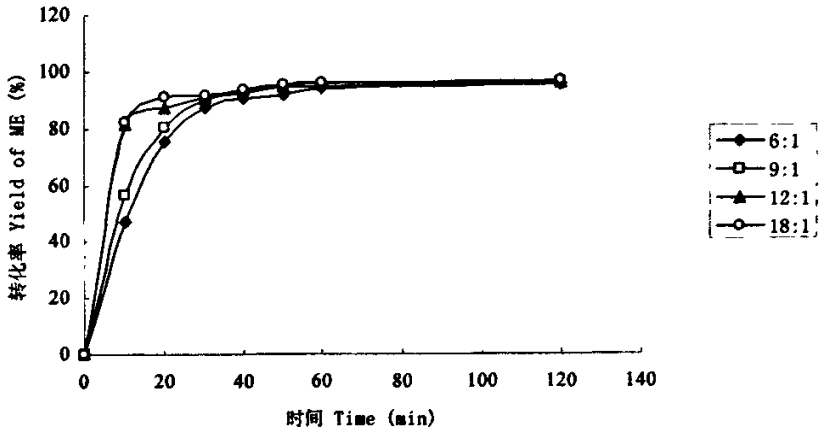


图 4-2 不同醇油比对反应得率的影响

Fig.4-2 Effect of molar ratio on methanolysis of yellow horn oil

从图 4-2 可以看出随着醇油摩尔比的增加, 初始反应速率不断提高, 但反应转化率却改变不大。所以从经济的角度上看, 选取醇油比 1: 6 为反应最佳醇油比。

4.2.1.2 催化剂用量对酯交换得率的影响

催化剂氢氧化钾的加入量对生物柴油产率的影响也很显著, 图 4-3 所示为氢氧化钾

加入量分别为文冠果种仁油质量的 0.25%、0.5%、0.75%、1%、1.25%时，在反应时间为 120 min，醇油比为 1: 6，反应温度为 65℃时，脂肪酸甲酯的得率。

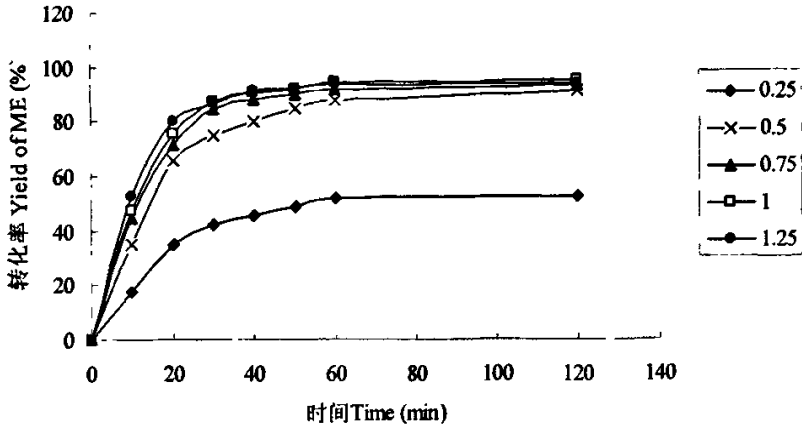


图 4-3 不同 催化剂用量对反应得率的影响

Fig.4-3 Effect of KOH concentration on methanolysis of yellow horn oil

从图可以看出，当催化剂用量为 1%时，生物柴油的产率最高，当催化剂的用量在 0.25%—1.0%时，生物柴油的产率明显提高，当用量小于 1%时，产率不高，可能是氢氧化钾被游离脂肪酸中和而没有起到催化剂的作用，使得反应转化率较低。但当氢氧化钾的用量超过 1%时，产率又开始下降，这主要是由于氢氧化钾与脂肪酸甲酯起皂化反应，从而造成产率下降。根据以上分析，我们可以得出，催化剂量过多或过少，都对生物柴油产率的提高不利，只有在催化剂用量为 1%时，酯交换的得率为最高。

4.2.1.3 反应温度对酯交换得率的影响

温度对酯交换反应的转化率也有影响，温度太低，转化率低，同时酯交换速率也低，反应时间延长。温度过高，醇易挥发而损失，也不利于酯交换。在醇油比为 1: 6，催化剂用量为 1%，反应时间为 120 min 的情况下，本文考察了不同温度对脂肪酸甲酯得率的影响，其结果如图 4-4。

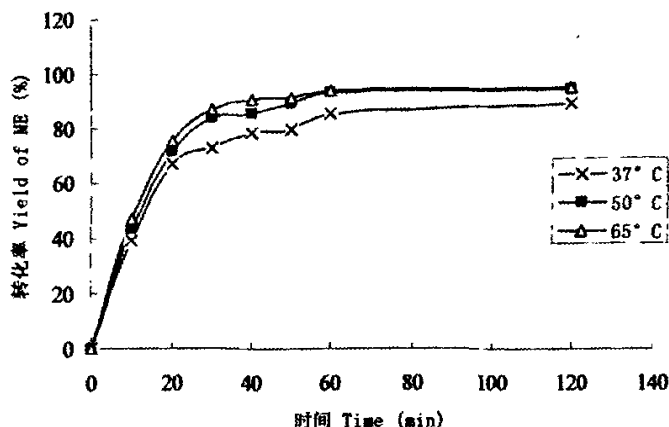


图 4-4 不同温度对反应得率的影响

Fig.4-4 Effect of temperature on methanolysis of yellow horn oil

从图中可以看出，随着温度的升高，反应速率也在升高，这是因为随着温度升高，反应物的活性增大，反应速度加快，所以产率升高，当温度达到 65℃ 酯交换的转化率达到 96%。

4.2.2 微波辐射酯转化

4.2.2.1 不同反应时间对酯交换得率的影响

当反应温度为 60℃，醇油摩尔比为 1: 6，催化剂 KOH 用量为 1% 时，选取不同时间 1min、2min、3min、4min、5min 和 10min 来考察微波辐射酯转化过程，由图 4-5 所示，反应 1min 转化率就可达到 72.7%，5min 和 10min 的时候转化率达到 94% 左右，反应几乎达到平衡。

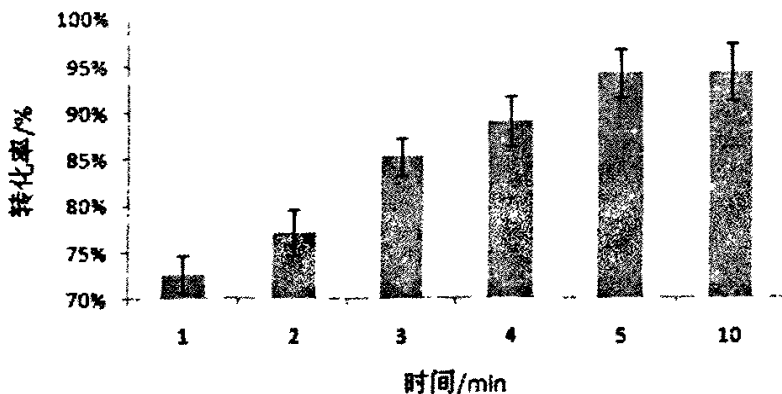


图 4-5 不同时间对反应得率的影响

Fig.4-5 Effect of time on methanolysis of yellow horn oil

4.2.2.2 不同催化剂用量对酯交换得率的影响

当反应温度为 60℃，醇油摩尔比为 1: 6，反应时间为 5min 时选取不同文冠果种仁油质量的 0.25%、0.5%、0.75%、1%、1.25%和 1.5%的 KOH 催化剂，由图 4-6 可知，催化剂为 0.25%时转化率为 16.8%。当催化剂用量达到 1%时，转化率可达到 94%左右，催化剂用量再增加，转化率提高的也不明显。

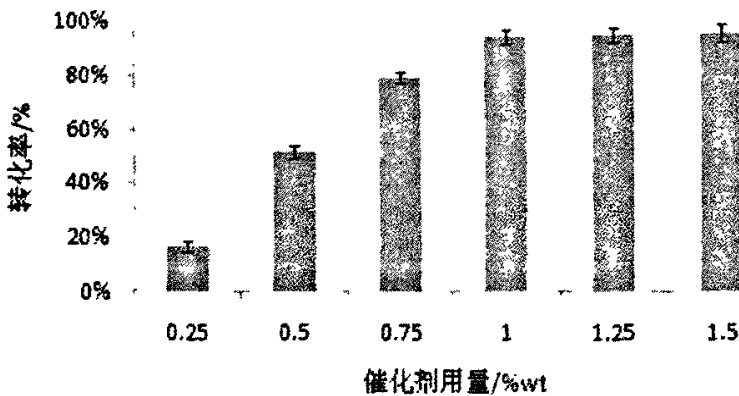


图 4-6 不同 催化剂用量对反应得率的影响

Fig.4-6 Effect of KOH concentration on methanolysis of yellow horn oil

4.2.2.3 不同反应温度对酯交换得率的影响

当醇油摩尔比为 1: 6，反应时间为 5min，催化剂 KOH 用量为 1%时，选取 40℃、50℃、60℃、70℃、80℃来考察酯交换反应，由图 4-7 所示，反应温度为 40℃时，转化率达到 85.3%，60℃的时候达到 94%左右，当温度继续升高的时候，转化率却降低，这是因为反应温度超过了甲醇的沸点，是甲醇和油不能充分的接触，导致转化率降低。

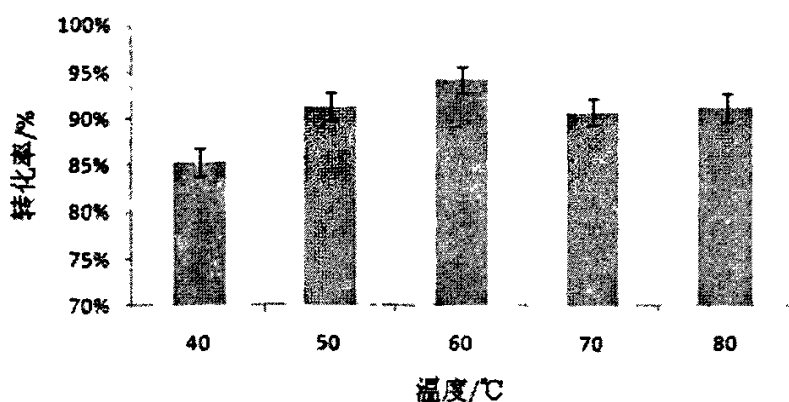


图 4-7 不同温度对反应得率的影响

Fig.4-7 Effect of temperature on methanolysis of yellow horn oil

4.2.3 生物柴油的主要质量指标

产品经黑龙江省质量监督检测研究院检测，并与美国的生物柴油标准 ASTM D6751 和德国的生物柴油标准 DIN V5166 进行比较见表 4-1。

表 4-1 自制生物柴油性能与美国生物柴油标准 ASTM D6751 和德国生物柴油标准 DIN V 51606 比较

Tab. 4-1 Fuel parameters of XOME, ASTM^a and German Biodiesel standard^a

参数	自制生物柴油	ASTM D6751	DIN V 51606
密度(g/cm ³) 15°C	0.882	—	0.875-0.90
粘度(Cst)	4.4	1.9-6.0	3.5-5.0
酸值(mg KOH/g)	0.5	0.80max	0.5
闪点(°C)	165	130min	110min
硫含量(mg/Kg)	2	15max	10max
残碳(10%dist.residue)	0.03	0.50max	0.3max

^a <http://www.biofuelsystems.com>

由表 4-1 中的生物柴油性质可知，生物柴油硫含量极低，因此尾气 SO_x、排放大大下降，其他指标与美国和德国生物柴油的标准接近。

4.3 本章小结

1、确定了以 KOH 为催化剂，文冠果种仁油与甲醇反应制备生物柴油的工艺。

通过机械搅拌和微波酯转化两种方法，分别从醇油比、催化剂用量、反应温度、反

应时间四个水平来考察文冠果种仁油的转化率。分别得出文冠果种仁油酯交换反应的最佳反应条件:

机械搅拌酯转化: 反应温度为 65℃, 醇油比为 1: 6, 催化剂用量为 1%wt, 反应时间为 40min, 反应得率为 96%;

微波酯转化: 反应温度为 60℃, 醇油摩尔比为 1: 6, 催化剂用量为 1%wt, 反应时间为 5min, 反应得率为 94%左右。

由上述的两种结果可知, 微波酯转化在反应温度、催化剂用量和醇油比用量与机械搅拌酯转化差不多, 但达到平衡是的时间却大大的降低了, 而且转化率相差不大。

2、微波辐射碱催化文冠果种仁油制备的生物柴油, 经黑龙江省质量监督检测研究院检测, 各项指标均达到了美国的生物柴油标准 ASTM D6751 和德国的生物柴油标准 DIN V5166, 且硫含量极低使尾气 SO_x 排放大大下降。

结论

本文是在综合国内外生物柴油制备的基础上,首次提出利用木本油料植物文冠果为原料用碱催化的方法制备生物柴油。主要研究结果可归纳如下:

1、确定了反相高效液相—示差检测器方法检测生物柴油质量的控制条件:

色谱柱: HIQ SIL C18V 柱(250 mm×4.6 mm I.D.加预柱 30 mm×4.6 mm I.D.), 流动相: 甲醇, 流速: 1 mL/min, 进样量 10 μ L, 柱温 40 $^{\circ}$ C。

六种脂肪酸甲酯在测定的范围内,呈现良好的线性关系,相关系数 $R^2 > 0.99$,表明本方法精密度高、重现性好、准确度高、适用于检测生物柴油样品的质量分析检验,为文冠果种仁油制备生物柴油工艺的开发提供了快速、准确的测定方法。

2、通过单因素和正交实验考察浸渍提取、索氏提取、超声提取和微波提取四种提取文冠果种仁油的方法进行对比实验:浸渍提取在常温下浸渍 3d,物料与溶剂比为 1:10,提油率达到 60.0%;索氏提取在 85 $^{\circ}$ C时提取 6h,物料与溶剂比为 1:7,提油率达到 59.2%;超声提取在常温超声 90min,物料与溶剂比为 1:5,提油率达到 59.1%;微波提取在 50 $^{\circ}$ C时反应 15min,物料与溶剂比为 1:5,提油率达到 56.5%。实验结果表明超声提取与微波提取文冠果种仁油具有溶剂用量少、时间短、提取率高、成本低等优点,为工业化提取文冠果种仁油提供了科学参考。

3、文冠果种仁油经 GC-MS 分析,其中不饱和脂肪酸相对含量为 94.36%,主要成分有亚油酸(43.89%)和十八—十三—烯酸(31.03%),它的化学组成满足燃料替代品的条件,为文冠果种仁油转化生物柴油提供了前提条件。

4、确定了以 KOH 为催化剂,文冠果种仁油与甲醇反应制备生物柴油的工艺。

通过机械搅拌和微波酯转化两种方法,分别从醇油比、催化剂用量、反应温度、反应时间四个水平来考察文冠果种仁油的转化率。分别得出文冠果种仁油酯交换反应的最佳反应条件:

机械搅拌酯转化:反应温度为 65 $^{\circ}$ C,醇油比为 1:6,催化剂用量为 1%wt,反应时间为 40min,反应得率为 96%左右;

微波酯转化:反应温度为 60 $^{\circ}$ C,醇油摩尔比为 1:6,催化剂用量为 1%wt,反应时间为 5min,反应得率为 94%左右。

由上述的两种结果可知，微波酯转化在反应温度、催化剂用量和醇油比用量与机械搅拌酯转化差不多，但达到平衡是的时间却大大的降低了，而且转化率相差不大。

5、微波辐射碱催化文冠果种仁油制备的生物柴油，经黑龙江省质量监督检测研究院检测，各项指标均达到了美国的生物柴油标准 ASTM D6751 和德国的生物柴油标准 DIN V5166，且硫含量极低使尾气 SO_x 排放大大下降。

6、存在的问题和展望

本研究利用反相高效液相一示差检测器方法监测北方特有油料树种文冠果种仁油通过碱催化微波酯化方法制备生物柴油的得率。该方法还可应用于监测其他油料作物制备生物柴油。采用酯交换法生产生物柴油的优点是反应时间短，成本低。缺点是甲醇使用量大，反应物中混有的游离脂肪酸与水对酯交换反应有妨害作用，反应产物必须水洗，洗涤过程中产生的含碱废液与油脂皂化，容易堵塞管道，甘油甲醇废液也必须进行处理。目前，资源问题是我国生物柴油产业面临的一个比较突出的问题，虽然我国生物柴油产业的发展取得了许多可喜的成绩，但与国外发达国家相比还有相当大的差距，主要表现在长期徘徊在初级研究阶段，产业化规模不大；政府尚未针对生物柴油提出一套扶持、优惠和鼓励的政策办法，致使生物柴油在价格上无竞争优势；没有制定生物柴油统一的标准和实施产业化发展战略。

发展生物柴油产业是件利国利民的好事，我们应借鉴国外经验，通过舆论宣传加强人们对生物柴油的认识；实行灵活有效的发展方针，在税收与补贴方面予以适当的扶持；加快建立有关生物柴油的质量、生产流程、工艺设计等方面的国家标准,以保证生物柴油的质量；同时还要加大科技投入力度，鼓励和支持科研攻关和产业创新，不断降低生产成本。我国地域辽阔，拥有丰富的生物柴油生产的原料资源，充分利用，生物柴油这一可再生、清洁能源具有广阔的发展空间。只要政府创造良好的产业发展环境，产业界和科技界共同努力，在不久的将来生物柴油成为对国家经济社会发展有重要贡献的产业是大有希望的。

参考文献

- 1 付玉杰, 祖元刚, 张乃静, 王黎丽. 研究开发燃料油植物生产生物柴油的几个策略. 植物学通报. 2006. 23 (3): 312-319.
- 2 孟祥梅, 李维尊, 陈冠益, 张晓东. 废油脂制取生物柴油的工艺优化及其品质提升. 可再生能源. 2007. 25(1): 36-39.
- 3 田树新. 生物柴油的研究进展与发展现状. 中国林副特产. 2007. 1: 84-86.
- 4 金青哲, 刘元法, 岳琨. 生物柴油发展现状和趋势. 粮油加工与食品机械. 2006. 1: 5-6.
- 5 代永刚, 马毓霞, 南喜平, 王曙文, 王海岩. 生物柴油的现状与发展前景粮油食品科技. 2006. 14(1): 17-19.
- 6 郝小林. 中国工程院召开生物柴油植物原料发展讨论会[N]. 院士通讯. 2003. 4: 24-26.
- 7 闵恩泽, 唐忠, 杜泽学, 吴巍. 发展我国生物柴油产业的探讨. 中国工程科学. 2005. 7: (4) 1-4, 35.
- 8 佟常耀, 张学增. 文冠果历史概况. 吉林林业科技. 1979. (1): 23-25.
- 9 刘才, 杨玉贵. 文冠果引种栽培试验初报. 中国林副特产. 1994. 3(4): 17-18.
- 10 赵宪洋. 开发中的经济树种一文冠果. 农村百事通. 2002. 12: 8.
- 11 杨生慧, 赵子忠. 鬼斧神工文冠果. 甘肃林业. 1998. 2: 29.
- 12 白金友, 李翠舫. 利用文冠果粕养猪育肥试验. 辽宁林业科技. 1989. 1: 59-63.
- 13 郭绍乾. 文冠果(文登果、木瓜). 吉林林业科技. 1973.5: 29-30.
- 14 彤讯. 木本油料树-文冠果. 林业科技通讯. 1976. 6: 7.
- 15 林业科技通讯编者. 木本油料-文冠果. 林业科技通讯. 1973. 1: 13.
- 16 山西林业科技编者. 文冠果. 山西林业科技. 1976. (2): 8-11.

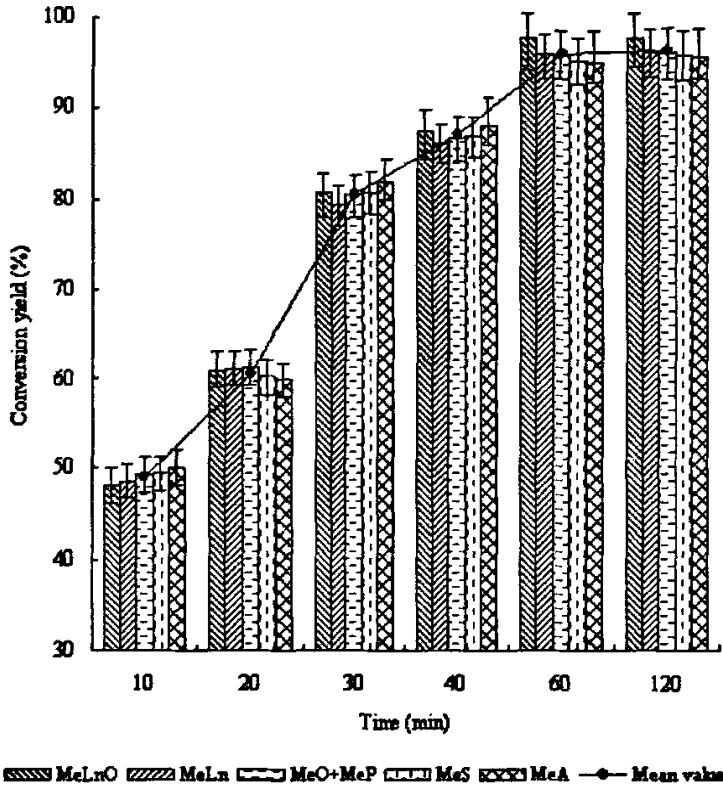
- 17 辽宁林业科技编者. 文冠果. 辽宁林业科技. 1975.(5): 6-9.
- 18 林业科技编者. 文冠果(又叫木瓜). 林业科技. 1979 (4): 30-31.
- 19 李瑞平, 张永信, 王鑫. 北方干旱半干旱地区退耕还林重点树种-文冠果. 河北林业科技. 2003. (1): 51-52.
- 20 施献举. 优良木本油料作物-文冠果. 河北林业. 2001. 2: 26.
- 21 牟洪香. 木本能源植物文冠果(*Xanthoxera sorbifolia* Bunge)的调查与研究. 北京: 中国林业科学研究院. 2006博士论文.
- 22 Ayhan D. (2003). Biodiesel fuel from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. *Energy Conversion and Management*. 44, 2093-2109.
- 23 Fangrui M, Milford A, Hanna (1999). Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*. 70, 1-15.
- 24 杨艳, 卢滇楠, 李春, 曹竹安. 面向21世纪的生物能源. 化工进展. 2002 .21: (5).
- 25 王晗生, 周泽生, 李立. 资源开发与市场. 1994. 10 (5): 227-230.
- 26 Adams C, Peters J F, Rand, et al. [J] . *JAOCs*. 1983. 60 (8): 1574-1579.
- 27 Ziejewski M, Kaufman K R, Pratt GL. *Vegetable Oils as Diesel Fuel* [C]. Seminar II, Northern Regional Research Center, Peoria, Illinois, 1983.
- 28 Goering C E, Fry B. [J] . *JA PCS*. 1984. 61 (8) : 1627~1632.
- 29 Neuma T, Silva A C, N eto A A D. [J] . *Fuel*. 2001. 80 (8) : 75~81.
- 30 Schwab A W, Bagby M O, Freedman B. [J] . *Fuel*. 1987. 66(10) : 1372~1378.
- 31 Pioch D, Lozano P, Rasoanantoandro M C, et al. [J] . *Oleagineux*, 1993. 48 : 289~291.
- 32 王一平, 翟怡, 张金利, 李韦华, 韩振亭. 生物柴油制备方法研究进展. 化工进展. 2003. 22(1): 8-12.
- 33 G. M. Tashtoush ,et al. Experimental study on evaluation and optimization of

- conversion of waste animal fat into biodiesel [J] . Energy Conversion and Managemen ,2004 ,45 :2697 - 2711.
- 34 Endnar J M ,Gonzalez J F ,Sabio E ,et al. Industrial and Engineering Chemistry Research ,1999 ,38 (8) :2927 - 2931.
- 35 Freedman B, Pryde E H, Mounts T L. JAOC. S, 1984.61 :1638 - 1643.
- 36 A. S. Ramadhas ,et al. Biodiesel production from high rubber seed oil [J] . Fuel ,2005 ,84 :335 - 340.
- 37 Abreu F R ,Lima D G,Hamu E H ,et al. [J] . JAOCS ,2003 ,80 (6) :601 - 604.
- 38 李为民,郑晓林,徐春明,等. 固体碱法制备生物柴油及其性能[J]. 化工学报,2005 ,56 (4) :711 - 716.
- 39 陈志锋,吴虹,宗敏华. 固定化脂肪酶催化高酸废油脂酯交换生产生物柴油[J]. 催化学报,2006 ,27 (2) :146 - 150.
- 40 汪勇,欧仕益,温勇. 酶法催化合成生物柴油的研究进展[J]. 中国油脂.2006.31 (6) :65 - 68.
- 41 Saka S ,Kusdianna D. [J] Fuel ,2001 ,80 :225 - 331.
- 42 Warabi Y,Kusdiana D ,Saka S. Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols[J] . Bioresource Technology ,2004 ,91 :283 - 287.
- 43 孙世尧,贺华阳,王连鸾,等. 超临界甲醇中制备生物柴油[J]. 精细化工. 2005. 22 (12) :919 - 922.
- 44 Gryglewicz S [J] . Bioresource Technology ,1999 ,70 :249 -253.
- 45 Breccia A ,Esposito B ,Fratadocchi GB ,et al. [J] . Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy ,1999 ,34 (1) :3 - 8.
- 46 吴芹,陈和,韩明汉,等. 高活性离子液体催化棉籽油酯交换制备生物柴油[J]. 催化学报.2006 .27 (4) : 294 -296.

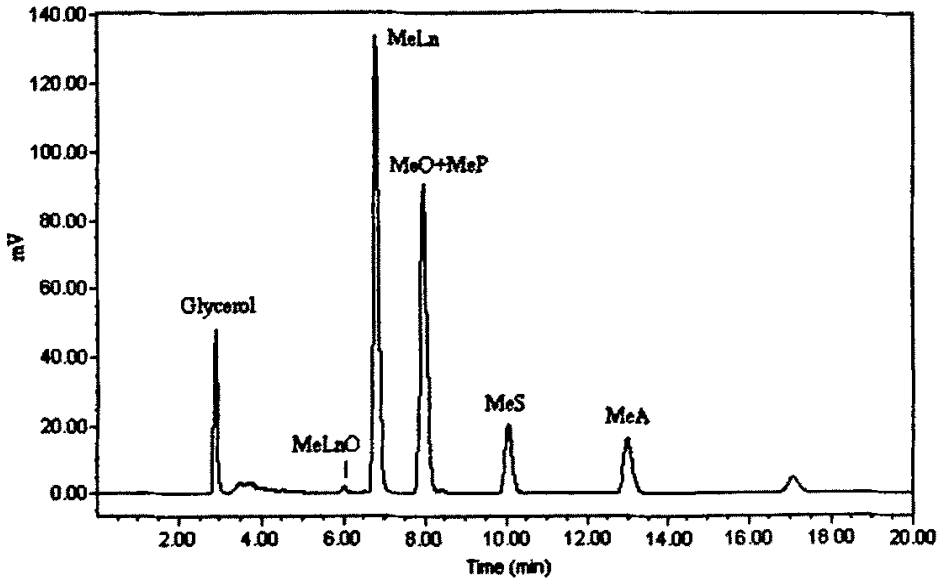
- 47 魏红明, 赵华. 生物柴油制备方法及应用现状. 当代化工. 2006. 35(4): 246-249
- 48 高伟星, 那晓婷, 刘克武. 生物质能源植物-文冠果. 中国林副特产[J]. 2007.1: 93-94.
- 49 程文明, 杨柏珍, 李俊. 文冠果果壳中脂肪酸成分的研究[J]. 安徽医药. 2002. 6(4): 5-6.
- 50 李昌珠, 蒋丽娟, 程树棋, 李培旺, 张良波, 李党训. (2004). 四种木本植物油制取生物柴油. 中国生物质能技术与可持续发展研讨会论文集
- 51 聂开立, 王芳, 谭天伟. (2003). 固定酶法生产生物柴油. 现代化工. 23(9).
- 52 杨继国, 林炜铁, 吴军林. (2004). 酶法合成生物柴油的研究进展. 化工环保. 24(2).
- 53 盛梅, 邬国英, 徐鸽, 巫淼鑫. (2004). 生物柴油的制备. 高校化学工程学报. 18(2).

附录

附 1: 文冠果种仁油制备生物柴油反应过程柱状图



附 2: 文冠果种仁油制备生物柴油液相图分析



如图所示, Glycerol 为甘油, MeLnO 亚麻酸甲酯, MeLn 亚油酸甲酯 MeO 油酸甲酯 MeP 棕榈酸甲酯 MeS 硬脂酸甲酯 MeA 花生酸甲酯。

附3: 世界一些国家生物柴油标准对比

指标	澳大利亚	捷克共和国	法国	德国	意大利	瑞典	美国
	ON C1191	CSN 65 6507	Journal official	DIN E 51606	UNI 10635	SS 155436	ASTM PS121-99
生效日期	1997-7-1	1998-9	1997-9-14	1997-9	1997-4-21	1996-11-27	1999-7
产品名称	FAME	RME	VOME	FAME	VOME	VOME	FAME
密度 (15 ⁰ C) g/cm ³	0.85-0.89	0.87-0.90	0.87-0.90	0.875-0.90	0.86-0.90	0.87-0.90	-
粘度 (40 ⁰ C) mm ² /s	3.5-5.0	3.5-5.0	3.5-5.0	3.5-5.0	3.5-5.0	3.5-5.0	1.9-6.0
馏程 (95%) ⁰ C	-	-	<360	-	<360	-	-
闪点 ⁰ C	>100	>110	>100	>110	>100	>100	>100
冷滤点 (CFPP) ⁰ C	0/-15	-5	-	0/-10/-20	-	-5	-
硫含量 %	<0.02	<0.02	-	<0.01	<0.01	<0.01	<0.05
焦化值100% (CCR) %	<0.05	<0.05	-	<0.05	-	-	<0.05
灰分含量 (硫酸盐) %	<0.02	<0.02	-	<0.03	-	-	<0.02
灰分含量 (氧化物) %	-	-	-	-	<0.01	<0.01	-
水分含量 mg/kg	-	<500	<200	<300	<700	<300	<0.05 %
总杂质含量 mg/kg	-	<24	-	<20	-	<20	-
对铜的腐蚀效能 (在50 ⁰ C时3h腐蚀程度)	-	1	-	1	-	-	<3
十六烷值	>49	>48	>49	>49	-	>48	>40
中和值 mgKOH/g	<0.8	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.6	<0.8
甲醇含量 %	<0.20	-	<0.1	<0.3	<0.2	<0.2	-
甲酯含量 %	-	-	>96.5	-	>98	>98	-
单甘脂 %	-	-	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	-
二甘脂 %	-	-	<0.2	<0.4	<0.2	<0.1	-
三甘脂 %	-	-	<0.2	<0.4	<0.1	<0.1	-
游离甘油	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.05	<0.02	<0.02

%							
总甘油 %	<0.24	<0.24	<0.25	<0.25	-	-	<0.24
碘值	<120	-	<115	<115	-	<125	-
磷含量 mg/kg	<20	<20	<10	<10	<10	<10	-
碱含量 (Na+K) mg/kg	-	<10	<5	<5	-	<10	-

注：RME-菜籽油甲酯；FAME-脂肪酸甲酯；VOME-植物油甲酯。

攻读学位期间发表的学术论文

- [1] 付玉杰, 张乃静, 王黎丽, 张谏, 祖元刚. 超声提取文冠果种仁油及 GC-MS 成分分析. 植物研究, 2007, 已接收
- [2] 赵晨, 付玉杰, 祖元刚, 张乃静, 王黎丽. 研究开发燃料油植物生产生物柴油的几个策略. 植物学通报, 2006, 23(3):312~319
- [3] 祖元刚, 贾晶, 王文杰, 杨逢建, 陈华峰, 张乃静. 假苍耳的生活史进程中几种生理生化指标的变化. 植物学通报, 2006, 23(4):348~355
- [4] 祖元刚, 陈华峰, 王文杰, 贾晶, 朱磊, 张乃静. 紫茎泽兰生长发育过程中糖激素、丹宁、黄酮的变化. 植物研究, 2006, 26(3):349~355
- [5] Yujie Fu, Yuangang Zu, Wei Liu, Thomas Efferth, Naijing Zhang, Xiaona Liu, Yu Kong. Optimization of luteolin separation from pigeonpea [*Cajanus cajan* (L.) Millsp.] leaves by macroporous resins, Journal of Chromatograph A, 2006, 1137:145~152
- [6] 杨逢建, 张衷华, 王文杰, 祖元刚*, 陈华峰, 贾晶, 关宇, 张乃静. 八种菊科外来植物种子形态与生理生化特征差异, 2007, 27(2):442~449
- [7] 甘草黄酮抗肿瘤新药研究, 哈尔滨市科学技术局, 证书号 2006-028-13
- [8] 植物精油涂膜剂, 哈尔滨市科学技术局, 证书号 2006-117-10
- [9] 《生物柴油》科学出版社 2006 参与编写

致谢

本论文承蒙教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-04-0316)及哈尔滨市科技创新人才研究专项资金项目(2006RFXXS001)基金资助,特致殷切谢意。

本文是在恩师付玉杰教授的悉心指导下完成的。在论文的选题、实验方案的设计、实验结果的分析讨论、论文的数据分析、撰写、审阅和定稿都倾注了导师大量的精力和时间。导师渊博的学术知识、敏捷的学术思路、严谨治学的科学态度、无私奉献的敬业精神,高尚的人格魅力和平易近人的为人态度使我深受教育,时刻激励我奋发向上。

有幸能够进入东北林业大学森林植物生态学教育部重点实验室学习,是我莫大的荣幸,实验室精良的仪器设备、一流的科研条件、严谨的学术作风、活跃的学术思想让我享受到了丰富多彩的三年硕士生活,这一切,都来自于祖元刚先生的辛苦努力,祖先生渊博的知识、严谨的治学态度,尤其是用于探索和创新的精神,活跃的学术思想,忘我的敬业精神使我敬佩,在此向祖先生致以崇高的敬意。

感谢聂绍荃教授在学术上给予的热情指导,聂老以他丰厚的学术知识,幽默乐观的精神鼓舞着我们对知识的渴求,培养这我们积极进去的求学作风。在论文完成之即,向聂老致以诚挚的谢意。

在三年的研究生生活和论文的撰写过程中,实验室全体老师和同学都给予了我热情的指导和帮助,在此向张宝友副主任、袁晓颖教授、毛子军教授、段喜华教授、杨逢建副教授、于景华副教授、唐中华老师、李弘老师、张林老师、周琪平老师表示诚挚的谢意,尤其要感谢王黎丽、张谖、李双明、刘威、李岩在论文完成过程中付出了艰辛的努力,使我顺利完成了学位论文工作。

感谢赵博、张瑶、马永婷、张晓楠、张琳、孔羽、孙蕊、陈丽艳、王俐、施晓光、佟美鸿、崔崧、姜洋、任远、张宇亮、房思良、都业杰、李雷鸿、侯春联、焦琰、陈华峰和张袁华,谢谢你们让我开心的渡过了美好的三年时光。

最后,向我最爱的父母表达我的无限感激,你们的支持和鼓舞是我强大的精神支柱,我会更加努力不负你们的重望!感谢关怀和帮助我的所有老师和朋友们,真诚的感谢你们!