

油脂资源化工利用 理论与技术

姚志龙◎编著



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

油脂资源化工利用 理论与技术

姚志龙 编著

中国石化出版社

内 容 提 要

油脂资源作为生物质资源的一个重要组成部分,其开发利用是化学工业实现绿色、协调和生态友好发展的一条重要途径。本书介绍了油脂,尤其是废弃油脂资源的来源、性质和组成特征,采用化学转化的方法生产脂肪酸甲酯、生物基烷烃、生物基烯烃、脂肪醇、生物基润滑剂和1,2-丙二醇等运输燃料和化学品技术的原理、催化剂和工艺;对油脂资源化工利用形成了一个较为系统的知识体系和技术构架。

本书可作为高等学校和科研院所生物化工、生物炼制以及化学、化工等专业高年级学生和研究生的选修课程教材和参考书,也可供从事油脂化工和生物质利用技术开发的科技工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

油脂资源化工利用理论与技术 / 姚志龙编著. —北京:
中国石化出版社, 2018. 1
ISBN 978-7-5114-4800-2

I. ①油… II. ①姚… III. ①油脂制备-化学工业
IV. ①TQ64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 006175 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市朝阳区吉市口路9号

邮编:100020 电话:(010)59964500

发行部电话:(010)59964526

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

北京柏力行彩印有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 14.25 印张 357 千字
2018 年 1 月第 1 版 2018 年 1 月第 1 次印刷

定价:58.00 元

前 言

以石油、天然气和煤等化石资源为基础的现代化工工业体系是世界经济发展的支柱,但由于对不可再生化石资源的过分依赖,全球经济的可持续发展正面临资源短缺和环境恶化的双重压力。发展以生物质为原料生产化学品、材料、运输燃料、电力和热能技术为基础的生物质经济,是破解当今社会实现绿色、协调、生态友好发展困境的一条重要途径。

油脂资源是生物质资源的一个重要组成部分。相对于秸秆等生物质资源而言,油脂资源具有组成、结构相对简单,转化效率高等优点,且油脂化学生物炼制的产物提供了和传统石化炼制完美的结合点。

本书是恩泽生物质精细化工北京市重点实验室近几年来在油脂资源化工利用方面研究的阶段性成果总结。实验室主要围绕油脂,尤其是废弃油脂资源的来源、性质和组成特点,开展油脂资源化工利用所涉及的催化剂、反应工程和分离工程的应用基础研究,开发了一系列废弃油脂资源化工清洁利用的创新成套技术。如,废弃油脂的酯化脱酸原理和工艺,萃取脱酸的相平衡和工艺;固体碱催化酯交换催化剂和反应动力学;脂肪酸甲酯加氢脱氧催化剂,反应热力学和动力学分析;生物基润滑剂合成催化剂和工艺;甘油加氢制备1,2-丙二醇催化剂及失活因素探讨等。对油脂资源化工清洁利用形成了一个较为系统的知识体系和技术构架。我们继续在油脂资源化工利用和产品清洁化领域砥砺前行。现阶段我们致力于脂肪酸甲酯中硫化物形态分析和脱除,脂肪酸甲酯产品改质以及以脂肪酸甲酯和甘油制备 α -烯烃、1,3-丙二醇等技术开发,并已取得较大进展。本书所陈述的内容为技术相对成熟的成果,且书中绝大部分技术已经产业化,其余的也已完成中间放大实验,具备产业化基础。

衷心感谢我的恩师闵恩泽院士,是他将我引领到生物质资源化工利用领域。闵恩泽院士生前尽心竭力的指导、帮助和鼓励是我坚持的动力。本书的出版也是对恩师的怀念和感谢!

在油脂资源化工利用技术放大和产业化过程中,得到了谭经品教授级高工、黄大洋教授级高工和周明高工等的大力帮助和支持,使相关技术产业化得以顺利实施。

本书中的实验室和中试研究成果的主要实验工作由我指导或联合指导的博士、硕士研究生完成。他们是四川大学的刘森,北京化工大学的袁吴巍、庞小英、孔蓉、马莹、李梦晨、马松,中国石油大学(北京)的秦岩,北京石油化工

学院的周玉鹏、张红丽等。

实验室同事孙培永博士、张胜红博士对实验工作的开展和实验室运行给予了大力帮助。

本书中研究工作得到北京市教委“长城学者”培养计划(项目号: CIT&TCD20150316)和中国石油化工股份有限公司“废弃油脂制备生物基烯烃技术开发”(项目号: 415090)等项目的资助与支持。

中国石化出版社对本书的出版给予了大力支持,在此一并表示诚挚的谢意!

姚志龙

于恩泽生物质精细化工北京市重点实验室

2017年12月

目 录

第一篇 油脂原料资源

第一章 油脂资源来源与性质	(3)
第一节 植物性油脂资源	(3)
第二节 动物性油脂资源	(10)
第三节 废弃油脂资源	(14)
第四节 油脂资源中硫氮磷等杂原子化合物	(16)
第五节 我国发展油脂资源化工的原料来源	(19)

第二篇 生物柴油生产的理论与技术

第二章 废弃油脂的预处理	(25)
第一节 废弃油脂脱磷脂和胶杂	(25)
第二节 废弃油脂萃取降酸	(28)
第三节 离子液体催化废弃油脂甘油酯化降酸	(33)
第四节 废弃油脂自催化甘油酯化降酸	(41)
第三章 酯交换催化剂和反应工艺	(55)
第一节 液碱催化酯交换工艺	(55)
第二节 液碱催化管式酯交换反应工艺	(60)
第三节 固体碱酯交换催化剂及工艺	(66)
第四节 固体碱催化酯交换反应动力学	(77)

第三篇 脂肪酸甲酯(生物柴油)的利用

第四章 脂肪酸甲酯作为溶剂和润滑剂	(87)
第一节 脂肪酸甲酯作为石化柴油润滑性添加剂	(87)
第二节 脂肪酸甲酯作为工业溶剂	(92)
第五章 脂肪酸甲酯超临界加氢制备脂肪醇	(97)
第一节 脂肪酸甲酯超临界体系研究	(97)
第二节 棕榈油脂肪酸甲酯加氢制备脂肪醇的热力学分析	(106)
第三节 脂肪酸甲酯超临界加氢催化剂	(109)
第四节 脂肪酸甲酯超临界加氢工艺	(114)

第五节	脂肪酸甲酯超临界加氢反应动力学	(123)
第六章	脂肪酸甲酯制备生物基烷烃	(129)
第一节	脂肪酸甲酯加氢制备生物基烷烃催化剂	(130)
第二节	脂肪酸甲酯加氢饱和的目的及工艺分析	(137)
第三节	脂肪酸甲酯加氢饱和热力学及反应动力学分析	(140)
第四节	饱和脂肪酸甲酯加氢脱氧反应过程分析	(148)
第五节	饱和脂肪酸甲酯加氢脱氧反应热力学及动力学分析	(154)
第七章	生物基烯烃	(170)
第一节	生物基烯烃发展概况	(170)
第二节	生物烷烃裂解制生物基烯烃工艺条件及产品分布和收率	(171)
第三节	Ethylene Crackers 过程模型建立	(172)
第四节	生物基烯烃生产技术经济性分析	(174)

第四篇 甘油化工利用理论与技术

第八章	甘油单酯合成及其润滑性能	(181)
第一节	离子液体催化合成单油酸甘油酯工艺及产品性质	(181)
第二节	甘油单酯润滑性能研究	(188)
第九章	甘油氢解制备 1,2-丙二醇	(194)
第一节	商用铜铬催化剂的物性及甘油氢解工艺条件探索	(194)
第二节	浸渍法制备铜基催化剂及甘油氢解性能	(196)
第三节	催化剂改性、表征及甘油氢解性能的研究	(206)
第四节	催化剂稳定性实验和失活机理探究	(212)



第一篇 油脂原料资源

第一章 油脂资源来源与性质

发展油脂资源化工，油脂原料是关键。世界各国都选择有自身优势的原料来发展，如美国生产生物柴油的主要原料是转基因大豆油，欧盟和加拿大等国家以双低菜籽油为主，巴西的主要原料则是蓖麻油和转基因大豆油，而马来西亚、印度尼西亚等则以其盛产的棕榈油来发展生物柴油^[1]。

对我国而言，油脂资源的来源可分为三大类：植物性油脂、动物性油脂和废弃油脂。

第一节 植物性油脂资源

植物性油脂是从植物种子、果肉、果核或其他部分提取所得油脂的统称。植物性油脂在人们日常生活和生产中占有举足轻重的地位。植物性油脂是重要的膳食来源及工业原料，在食品、化妆品、印刷、油漆、润滑油、制革、橡胶、纺织、医药保健、肥皂、新能源等方面有着极为广泛的用途。按外观状态来区分，可将植物性油脂分为油和脂，习惯上将常温下呈液体的称为油，呈固体或半固体的称为脂。植物性油脂含有丰富的维生素 E、矿物质、饱和及不饱和脂肪酸及中性脂肪(甘油三酯)，其中以甘油三酯的含量最高。

植物性油脂资源按其植物类型可分为草本油料植物和木本油料植物。如常见的玉米、大豆、油菜等为草本油料植物，而棕榈、椰子、乌桕等则属于木本油料植物。玉米(Corn)、大豆(Soybean)、油菜(Canola)、麻风树(Jatropha)、椰子(Coconut)、油棕(Palm)等产油量高(见表 1-1)，是植物性油脂的优良来源。

表 1-1 油脂植物产油量比较^[2]

作物名称	每公顷产油量/L	作物名称	每公顷产油量/L
玉米	172	麻风树	1892
大豆	446	椰子	2689
油菜	1190	油棕	5950

不同种类的植物油其所含的各组分的含量是不同的，如椰子油中短链脂肪酸含量较高，大豆油中维生素 E 及人体必需脂肪酸的含量较高。

一、草本油料植物的来源及性质

1. 菜籽油

油菜是我国五大油料作物之一，分布极其广泛。油菜种子含油率一般在 40% 以上。菜籽油也是我国居民常用的食用油之一。由于油菜分布广泛，不同地区的菜籽油成分差别很大，其中芥酸、饱和脂肪酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、花生烯酸的含量范围分别为 0.06%~26.39%、4.43%~7.68%、26.22%~74.24%、11.04%~28.91%、0.1%~18.5%，不饱和脂肪酸含量较高，具有优异的降低胆固醇、减少心血管疾病和增强内皮功能的作用^[3,4]，是较

为理想的食用油。

油菜是一种适应性强、用途广、经济价值高、发展潜力大的油料作物。在成熟的油菜籽中，油含量大约为 30%~40%，蛋白质含量为 20%~25%，此外还有 25%的碳水化合物。

近年来，我国油菜生产发展很快。1999 年，油菜籽产量突破 $1000\times 10^4\text{t}$ ，2000 年接近 $1400\times 10^4\text{t}$ ，后来虽然产量有所波动，但一直稳定在 $1100\times 10^4\text{t}$ 以上，居世界首位。其中，长江流域的四川、湖北、湖南、江西、安徽以及江浙一带是我国油菜的集中产区，常年种植面积占全国油菜种植面积的 80% 以上，是世界上甘蓝型油菜三大集中产区之一。2003 年资料显示，油菜种植面积较大的有湖北、安徽、四川、湖南、江苏、江西六省，总种植面积占全国种植面积的 66.7%，产量占全国的 67.6%。其中，湖北省油菜种植面积和油菜籽产量居全国之冠^[5]。

在我国，油菜籽榨油消费占 90% 以上。虽然目前我国菜籽油消费量基本稳定在 $420\times 10^4\text{t/a}$ 以上的规模，但由于国内油菜籽生产量充足，我国菜籽油的产量基本能满足国内的市场需求，每年进口量不大，一般在 $10\times 10^4\text{t}$ 以下。

传统的菜籽油中芥酸和芥子甙等物质含量高，人体过量摄入这些物质对生长发育可能造成不利影响，同时也不适宜作为动物饲料。20 世纪中期，科技工作者开发出了低芥酸、低硫甙的双低油菜生产双低菜籽油(Canola Oil)。目前，双低油菜的种植面积远远超过传统高芥酸油菜，而高芥酸菜籽油的生产往往是为了满足某些工业需要。

双低菜籽油的脂肪酸碳链组成为 16~18 个碳，与石油柴油分子的碳数分布相近。目前，德国的生物柴油标准就是以双低菜籽油为原料制定的。表 1-2 列出了高芥酸菜籽油和低芥酸菜籽油的脂肪酸分布。

表 1-2 菜籽油的脂肪酸分布^[1]

脂肪酸类型	高芥酸	低芥酸
棕榈酸(C16:0)	2~4	3~5
硬脂酸(C18:0)	1~2	1~2
油酸(C18:1)	14~18	66~65
亚油酸(C18:2)	13	20~26
亚麻酸(C18:3)	8~10	8~10
花生酸(C20:0)	1	1~2
花生烯酸(C20:1)	7~9	
芥酸(C22:1)	45~52	1~2

从双低菜籽油的脂肪酸分布上看，饱和脂肪酸含量较低，而油酸含量很高，十八碳二烯酸和三烯酸含量比大豆油和棉籽油低。研究表明，高油酸含量的植物油有利于生产优质的生物柴油。因此，双低菜籽油是生产生物柴油的首选原料。目前在美国、欧洲、亚洲的一些国家和地区，已开始建立商品化的以双低菜籽油为原料生产生物柴油的基地，并将生物柴油作为代用燃料广泛使用，已经形成新的销售市场和新的经济增长点。

2. 棉籽油

棉籽是棉花生产的副产品，棉籽的产量约相当于皮棉的 1.5~2.0 倍。一般陆地棉的棉籽质量的 55%~60% 是棉籽仁，20%~30% 是棉籽壳，13% 左右为短绒。剥壳后的棉籽仁油含量为 30%~40%，蛋白质含量为 40%~50%。每年全世界生产棉籽约 $3000\times 10^4\text{t}$ ，是一种巨

大的油脂和蛋白资源^[6]。

我国是世界上最大的棉花生产国，同时也是世界上最大的棉籽生产大国。我国棉花种植带大致分布在北纬 $18^{\circ}\sim 46^{\circ}$ ，东经 $76^{\circ}\sim 124^{\circ}$ 之间。产棉省市区 22 个，棉田面积在 40 万公顷以上有 7 个省份(新疆、河南、江苏、湖北、山东、河北、安徽)，在 10 万公顷以上的有 4 个省份(湖南、江西、四川、山西)，其他各省市只有较零星的种植。我国的棉花生产面积从 20 世纪 80 年代开始出现波动，从 1980 年到现在，有一半的年份波动大于 20%。从各个省份来看，河南省植棉面积波动较大，其趋势是一直减少；新疆和河北、山东的植棉面积是逐年增加的。这与进行棉花规模优势区域生产的政策有关。湖北、安徽、江苏、湖南和全国走势基本一样。

棉籽油是我国的重要食用油源，从目前的年产量看，排在菜籽油、大豆油和花生油之后。由于棉籽油产量取决于棉花产量，所以棉花的主产区新疆、山东、河南、河北等地就成为棉籽油的主要产区。

棉籽油的脂肪酸分布为：棕榈酸 22%~28%，硬脂酸 1%~2%，油酸 13%~15%，亚油酸 55%~60%，其他约 1%。从脂肪酸分布上看，棉籽油中亚油酸含量高，用于生产生物柴油可能会出现生物柴油氧化安定性不合格的问题，需要用相应的添加剂予以改善。

3. 米糠油

米糠富含蛋白质、脂肪、多种维生素和矿物质。米糠含有 15% 左右的脂肪，且其油酸、亚油酸等不饱和脂肪酸含量达 80% 左右。这些不饱和脂肪酸是人体营养所必需的脂肪酸，特别是亚油酸对人体具有降血清胆固醇沉积、软化心脑血管等重要的生理功能。我国是世界稻米生产大国，具有丰富的米糠资源，然而这一重要的油脂资源，由于生产过度分散，长期以来在我国没能充分利用^[7,8]。

米糠油的密度为 $0.9255\text{g}/\text{cm}^3$ ，折射率为 1.4720，与其他植物油相比较低。碘值为 $105\text{gI}/100\text{g}$ ，说明米糠油中不饱和脂肪酸的含量较高^[9]。

米糠油含有多种脂肪酸，特别是含有大量的不饱和脂肪酸，尤以人体所必需的亚油酸含量最高，达 37.08%。亚油酸是人体所必需的两种脂肪酸之一，人体自身不能合成又不可缺少，它对人体有着多种生理功能：是参与磷脂合成并以磷脂形式作为线粒体和细胞膜的重要成分；促胆固醇和类脂类的代谢，降低胆固醇与防止动脉粥样硬化；合成前列腺素前体，而前列腺素具有使血管扩张和收缩、神经刺激的传导、作用肾脏影响水的排泄、有利于动物精子的形成；保护皮肤以避免由射线引起的损害等^[10]。目前，多不饱和脂肪酸的开发已成为功能食品研究的热点之一。我国米糠资源丰富、价格低廉，而且其中亚油酸含量较高，所以，米糠是制取亚油酸的良好来源。长期以来米糠未能充分加以利用，以发挥其应有的价值。当前我国每年尚需进口相当量的油料，如果将国内分散的、低技术含量的米糠油生产技术进一步提高，使米糠资源发挥更高的价值，将为国家创造更好的收益。

4. 玉米油

玉米是分布最广泛的一年生谷类植物之一，是重要的粮食作物。玉米油取自玉米的胚，是质量较为优良的植物油脂，但目前对于玉米油的开发利用仍然不够充分。玉米油中富含维生素 A、维生素 D、维生素 E(其中抗氧化的 γ 型异构体较多)、 β -胡萝卜素、不饱和脂肪酸等，具有一定的降血脂等保健作用，因此可开发其中的某些活性成分作为保健药物^[11]。

5. 大豆油

大豆种子的油脂含量可高达 18%~24%。大豆油主要作为食用油，其国际贸易量占据食

用油贸易总市场的 54%^[12]。大豆油中亚油酸、亚麻油酸的含量较多，具有降低胆固醇的作用。而大豆油中的卵磷脂、胆碱则对神经系统具有医疗保健和延缓老化作用^[13]。

大豆油及其副产物所含的生育酚(Tocopherols，即维生素 E)、甾醇类(如菜油甾醇、一谷甾醇)、鲨烯(Squalene)、脂肪酸等是重要的保健或药用物质^[14]。表 1-3 列出了几种常见草本植物油料的脂肪酸组成^[15]。

表 1-3 常见草本植物油料的脂肪酸组成 % (质量分数)

	玉米油	花生油	米糠油	芝麻油	大豆油	葵花油	橄榄油
C8 : 0	—	—	—	—	—	—	—
C10 : 0	—	—	—	—	—	—	—
C12 : 0	—	—	—	—	—	—	—
C14 : 0	—	0.1	—	—	—	—	—
C16 : 0	12.2	11.6	16.4	9.9	11.0	6.8	13.7
C18 : 0	2.2	3.1	2.1	5.2	4.0	4.7	2.5
C18 : 1	27.5	46.5	43.8	41.2	23.4	18.6	71.1
C18 : 2	57.0	31.4	34.0	43.2	53.2	68.2	10.0
C18 : 3	0.9	—	1.1	0.2	7.8	—	0.6
C20 : 1	0.1	0.1	0.5	—	—	—	0.9
C22	—	—	—	—	—	—	—
C24	—	—	—	—	—	—	—

二、木本油料植物组成及性质

1. 椰子油

椰子(Coconut)为棕榈科植物，主要分布在南北纬 20°之间，是重要的热带乔木植物。自椰子的胚乳中可榨取椰子油，其油含量高达 33%。椰子油广泛用于食品、洗涤剂、日用品、润滑油、医药等行业，是重要的食用油及工业用油。

椰子油中富含中短链脂肪酸甘油三酯，容易被消化吸收，而不以脂肪的形式储藏在体内^[16]。除此之外，椰子油还具有较为显著的抗氧化、清除自由基、抗菌、抗血栓及降低血脂等保健功能^[17-19]，椰子油的抗血栓作用明显高于其他油脂，饲喂椰子油的大鼠体内抗氧化维生素类水平比未饲喂椰子油的大鼠的水平明显较高，因此椰子油脂亦属品质较高的食用油，其中的活性成分具有较高的开发价值。椰子油的脂肪酸组成见表 1-4。

表 1-4 椰子油的脂肪酸组成^[15] % (质量分数)

	椰子油		椰子油
C8 : 0	8	C18 : 0	2.5
C10 : 0	6.4	C18 : 1	6.5
C12 : 0	48.5	C18 : 2	1.5
C14 : 0	17.6	C18 : 3	—
C16 : 0	8.4	C20 : 1	0.1

2. 棕榈油

棕榈油来自棕榈科油棕属多年生乔木——油棕(*Elaeis Guineensis*)，原产热带非洲，是热带地区重要的油料作物之一，其鲜果肉含油率在 50%以上，有“世界油王”之称^[20]。

棕榈油的色泽优良，味道清淡，营养均衡，可作为家庭烹调用油、食品乳化剂、食品涂层剂等。除此之外，棕榈油还可用于精细化工和日用化工行业，如肥皂制造、机器润滑油、内燃机油料、合成洗涤剂、制备化妆品、制药等。

油棕原产于西非，是世界上生产效率最高的产油植物。其单位面积产油量是花生的 7~8 倍、大豆的 9~10 倍，所以被誉为“世界油王”。可分为从果肉压榨出的棕榈油(Palm Oil, PO)和从果仁压榨出的棕榈仁油(Palm Kereel Oil, PKO)。PO 含有 50%的饱和脂肪酸、40%的单不饱和脂肪酸和 10%的多不饱和脂肪酸，一般用作食用油^[21]。研究表明，PO 富含生物活性物质，其中类胡萝卜素含量为 500~700mg/kg，维生素 E 含量为 500~800 mg/kg^[22]。人体对 PO 的消化和吸收率超过 97%，和其他食用植物油一样，PO 本身不含胆固醇。经医学专家实验验证，食用 PO 不但不会增加血清中的胆固醇，反而有降低胆固醇的趋势，主要是因为 PO 含有丰富的维生素 E 和类胡萝卜素。二者是天然的抗氧化剂，对人体健康十分有益^[23]。而 PKO 的脂肪酸组成和性质与椰子油非常相似，月桂酸含量达 50%左右，是世界上仅有的两种月桂油之一，PKO 目前一般用于油脂化工行业。棕榈油和棕榈仁油的脂肪酸含量见表 1-5。

表 1-5 棕榈油和棕榈仁油的脂肪酸含量^[24] % (质量分数)

化合物	分子式	棕榈油	棕榈仁油
辛酸	C ₈ H ₁₆ O ₂	—	3.52
壬酸	C ₉ H ₁₈ O ₂	—	0.01
癸酸	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	—	2.65
十一烷酸	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	—	0.04
十二烷酸	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	0.09	42.78
十三烷酸	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	—	0.06
十四烷酸	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	1.13	18.09
十五烷酸	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	0.04	0.01
十六碳烯酸	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	0.20	0.02
十六烷酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	41.77	9.28
十七烷酸	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0.10	0.02
十八碳二烯酸	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	14.20	3.20
十八碳烯酸	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	36.61	18.39
十八烷酸	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	4.51	1.56
二十碳烯酸	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	0.19	0.17
二十烷酸	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	0.34	0.10
二十二烷酸	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	0.08	0.02
二十四烷酸	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	0.11	0.06

3. 麻风树油

麻风树(*Jatropha Curcas*)又名麻疯树、小桐子、膏桐等，属于大戟科(*Eupobiaceae*)麻

风树属(*Jatropha*)，原产于美洲，现拉丁美洲、亚洲及非洲均有种植^[25]。在我国主要分布于广东、广西、云南、四川、台湾、福建、海南等省区。在贵州黔西南州贞丰、望谟南盘江流域和四川攀枝花和西昌的金沙江流域的干热河谷、坝区田边、村旁和山前冲积地带有小面积纯林。麻风树生于海拔 300~1600m 的河谷荒山荒坡上，喜光、喜暖热气候，可在降雨量 200~3800mm、年均 18~28.5℃ 环境下生存，对干旱、高热、瘠薄的适应能力极强^[26]。

20 世纪 60 年代，在我国贵州和云南就有采收种子榨油制皂等传统利用经历。其种子的含油率高达 30%~40%，种仁含油率达 50%。麻风树人工栽培条件下 3 年可以结果，5 年进入盛果期，每公顷可生产种子 5000~8000kg，可生产油脂 1250~2000kg。由于麻风树自身有毒，可以免受害虫和动物的侵害，尤其是可以种植在其他植物不易生长的土地上，大面积推广可使贫瘠的土地重新变得肥沃。

麻风树油具有抗菌消炎、抗腹泻药理作用^[27,28]，但因含有毒性较强的佛波醇酯，因此麻风树油较少作为食用油，而是广泛地应用于工业生产，如制造肥料、农药、染料、肥皂、润滑油、油漆等。麻风树油碘值较低，属于半干性油，油色浅而清亮^[29]。麻风树籽含油率及毛油理化性质见表 1-6。

表 1-6 麻风树籽含油率及毛油理化性质^[30]

项 目	指 标	项 目	指 标
籽仁含油率/%	61	碘值/(gI/100g)	100.9
酸值/(mgKOH/g)	10	折射率(20℃)	1.4709
水分/%	0.24		

表 1-7 麻风树籽油的脂肪酸组成^[30]

组 成	含 量	组 成	含 量
C16 : 0	11.6	C18 : 2	32.0
C16 : 1	1.04	C18 : 3	2.2
C18 : 0	5.4	C22 : 1	1.5
C18 : 1	39.9		

4. 黄连木果油

黄连木(*Pistacia Chinensis*)别名楷木、楷树、黄楝树、药树、药木、黄华、石连、黄木连、木蓼树、鸡冠木、洋杨、烂心木、黄连茶，为漆树科黄连木属乔木。黄连木属共有中国黄连木、大西洋黄连木、黑黄连木等 20 个种和巴勒氏登黄连木一个变种。

黄连木为温带树种，在部分热带地区亦能生长。根系发达，属深根性树种，萌芽力强，适应性广，多分布在石灰岩地区；对土壤要求不高，在酸性、中性、微碱性土壤上均能生长，较耐干旱瘠薄，但不耐严寒；喜光，幼苗较耐阴，天然分布多在阳坡或半阳坡光照充足的地方；抗病力较强，少有病虫害，对二氧化硫和烟尘等空气污染的抵抗力也较强。

黄连木在我国分布广泛，从温带到热带均有天然资源分布，集中生长、散生或零星生长于低中山区、丘陵地带及平原地区。北自黄河流域的河北、山西、山东，南至珠江流域的广西、广东，西至西藏、四川、云南，东至福建、台湾，都有野生或栽培。垂直分布，河海拔 600m 以下，河南 800m 以下，湖南、湖北 1000m 以下，贵州可达 1500m，云南可分布到 2700m。

中国黄连木果实含油率在 33%~37% 之间, 其中果肉含油率为 41%~53%, 种子含油率为 24%~28%。中国黄连木油脂中所含的脂肪酸主要包括棕榈酸、油酸、亚油酸、棕榈油酸、硬脂酸、花生四烯酸、亚麻酸, 其中油酸、亚油酸、棕榈酸三种脂肪酸的含量之和占脂肪酸总量的 95% 左右^[31]。

5. 文冠果油

文冠果(*Xanthoceras Sorbifolia*)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, 为无患子科文冠果属植物, 一属一种。文冠果一般为亚乔木或大灌木。文冠果自然地区分布是典型的大陆性气候, 冬季严寒, 夏季高温、日照长、年降雨量少, 蒸发量大, 大气干旱, 无霜期短, 风沙危害严重。野生分布的地理条件决定了文冠果的生态特性: 向阳、庇风、耐寒。即使在遭受较重的雹伤后, 如果及时采取措施, 比其他树种具有树势恢复快、种子产量高的优良特性。

我国文冠果的分布地区在东北南部、内蒙古至长江中下游, 以内蒙古、陕西、甘肃一带较多, 常在海拔 900~2000mm 的黄土高原、丘陵及山地石隙处生长。分布区主要在暖温带气候区内, 天然分布区内植被以灌草为主。

文冠果种子含油率在 24%~29% 之间, 其中种仁含油率为 53%~59%, 种皮含油率为 1%~2%。文冠果种子所含的脂肪酸主要包括棕榈酸、油酸、亚油酸、硬脂酸、亚麻酸、花生酸、C20:2(廿碳二烯二酸)、C22:0(山俞酸)、C20:3(蜜酸)、C24:0(木焦油酸), 以油酸和亚油酸含量最高, 其次为棕榈酸、亚麻酸和蜜酸, 硬脂酸和芥酸少量, 其他几种酸只是微量^[31]。

6. 光皮树油

光皮树(*Comus Wilsonian*)又名狗骨木, 属山茱萸科, 落叶乔木。光皮树为喜光树种, 耐贫瘠、抗干旱, 适宜石灰岩山地生长。该树对土壤酸碱度要求不高, pH 值从 4.5 到 8.0 均可生长, 但以中性偏碱的土壤生长结果较好。自黄河流域至西南各地均有分布, 江西省赣州地区为主产区, 垂直分布在海拔 1000m 以下。

采用嫁接苗栽植 2~3 年后可开花结果, 盛果期 50 年以上, 寿命可达 200 年以上, 大树每年平均产干果 50kg, 最多可达 150kg, 果肉和核仁均含油脂, 干全果含油率为 33%~36%, 出油率为 25%~30%, 平均每株大树产油 15kg。全果精炼油含不饱和脂肪酸 77.68%, 其中油酸 38.3%、亚油酸 38.85%^[32]。

7. 乌桕油

乌桕(*Sapium Sebifeum*)又称木蜡树、木油树, 种子俗称柏籽。柏籽与一般油料植物的种子不同, 它可以榨取两种性状的油脂: 固体柏脂(俗称皮油)由外种皮榨取, 液体油脂(俗称梓油)由种仁榨取。乌桕为大戟科乌桕属植物, 落叶乔木。它不仅是一种观赏风景树, 而且可建造效益较高的经济林。乌桕分布于山东以南各省(区), 盛产于浙江、江西、湖北、湖南、四川、贵州等省(区), 安徽也有分布。

乌桕本身喜光, 适应性非常强。在年均气温 15℃ 以上、年降雨量 750mm 以上的平原、山区均可种植。沟渠河道、圩堤路边、宅基四周都能生长, 有较强的防涝能力。乌桕生长快, 果实产量高。一般栽后 3~4 年开花结果; 若选用嫁接苗, 还能提前 1~2 年挂果。乌桕约 10 年生后进入盛果期, 挂果时间长, 经济寿命 70 余年。乌桕每年 6~7 月开花结果, 10~11 月果实成熟。单株产量因品种而异, 少则 30kg, 多则 120kg 以上。

乌桕种子总出油率高达 41% 以上。组成皮油的脂肪酸是豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、油

酸、亚油酸、亚麻油酸和少量的花生酸。皮油中各脂肪酸的含量以棕榈酸为最高，其次是油酸^[33]。

8. 桐油

油桐(*Vernicia Foraii*)属大戟科，为落叶乔木，喜光，喜温暖湿润气候，适生于深厚肥沃、排水良好的酸性至中性砂壤土。油桐果实由青绿色变为红色，而后变为黑褐色时，即可进行采收。桐果在每年的 10~11 月成熟，雨水较少，利于人工收集。桐油不易腐烂变质，运输和储存条件没有任何限制。桐油是中国传统大宗出口商品之一，在国际上一直享有很高的声誉。中国是世界上最大的桐油生产国和出口国。近几年来，中国桐油产量一般保持在 $(8\sim12)\times10^4\text{t}$ ，每年均大量出口欧洲和北美等地区市场。

油桐原产中国。我国油桐种植分布在 15 个省(区)的近 70 个县，有油桐生产基地县 50 个，主要分布在四川、贵州、湖南、湖北、云南、江西等省，其中以四川、贵州两省种植面积最大，约占全国种植总面积的 50%。湘西地处武陵山脉，是我国桐油主要产区之一，享有“金色桐油之乡”美称。湘西产的桐油其相对脂肪酸组成为：棕榈酸 6.18%，油酸 9.59%，亚油酸 10.74%， α -桐酸 67.56%， β -桐酸 5.90%^[34,35]。桐酸是含三个共轭双键的脂肪酸，空气中容易氧化变质，因此用桐油制取的生物柴油还需要进行大量的研究工作。

第二节 动物性油脂资源

动物性油脂来源比较丰富，从动物的屠宰废料、动物皮毛处理及食用肉类残油中均可得到油脂。在我国，动物油脂一般指猪油、牛油和羊油，年产量一般在 $800\times10^4\text{t}$ 以上，其中作为食用油的消费量在 $400\times10^4\text{t}$ 左右，其他作为油脂化学工业的原料。动物油脂也可以用来生产生物柴油，但是，由于含有大量的饱和脂肪酸，产品的冷滤点高，冬季应用困难。国际上已经有数家生物内燃机制造商把牛油列为他们的原料来源，动物脂肪已经进入商业化的生物柴油生产。

一、主要动物油脂

1. 猪油

猪油的主要成分是脂肪酸三甘酯，此外还含有少量的磷脂、游离脂肪酸、胆甾醇(即胆固醇)、色素等杂质。猪油的主要理化常数如下：密度 $0.915\sim0.923\text{g/cm}^3$ (15℃)，熔点 $28\sim48^\circ\text{C}$ ，折射率 $1.4539\sim1.4610$ ，碘值 $46\sim66\text{gI}/100\text{g}$ ，皂化值 $193\sim200\text{mgKOH/g}$ ，凝固点 $22\sim32^\circ\text{C}$ 。猪油可分为食用和工业用两类，食用猪油的色泽洁白，游离脂肪酸含量低，脂肪酸的凝固点较高；而工业猪油的色泽较差，游离脂肪酸含量高，脂肪酸的凝固点低。猪油的化学组成及其特性同猪所喂饲料及所提取油脂的部位有很大关系。一般来说，猪皮的皮下脂肪的不饱和程度比内层的高；猪肾脏周围的脂肪酸较饱和，所含的硬脂酸也最高。典型的猪油中所含有的各种脂肪酸类别及含量见表 1-8。从猪油的脂肪酸含量组成比例可以看出，猪油中的绝大部分脂肪酸为十六碳烷酸、烯酸及十八碳烷烯酸，总计可达 96%左右，而含有 16 个及 18 个碳原子的脂肪酸及脂肪酸三甘酯正是日用化学工业及表面活性剂工业所必需的工业资源，因此猪油具有较好的工业开发价值。