

生物柴油原料中不皂化物和脂肪酸分析

陈艳凤,曾建立,杜泽学,赵敏,吴芳青

(中石化石油化工科学研究院有限公司,北京100083)

摘要:旨在确定生物柴油原料的可利用性,以可作为生物柴油原料的木本植物油脂、餐饮废油和酸化油为研究对象,分析其不皂化物和脂肪酸组成及含量。结果表明:棕榈油等7种木本植物油脂不皂化物含量低于1.10%,脂肪酸含量均高于91.50%,脂肪酸组成以油酸、亚油酸和亚麻酸为主(除棕榈油外);餐饮废油的不皂化物含量变化较大,脂肪酸含量在83.99%~94.87%之间,大部分餐饮废油脂肪酸组成以亚油酸和亚麻酸为主;5种酸化油的脂肪酸含量在71.35%~92.05%之间,椰子酸化油饱和脂肪酸占比为80.06%,其他4种酸化油的脂肪酸组成以不饱和脂肪酸为主。综上,7种木本植物油脂是优良的生物柴油原料,餐饮废油和酸化油作为原料制备生物柴油时要严格控制其质量指标。

关键词:生物柴油;不皂化物;脂肪酸;木本植物油脂;餐饮废油;酸化油

中图分类号:TE624;TQ645 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2024)04-0083-05

Analysis of unsaponifiable matter and fatty acid in biodiesel raw material

CHEN Yanfeng, ZENG Jianli, DU Zexue, ZHAO Min, WU Fangqing

(SINOPEC Research Institute of Petroleum Processing Co., Ltd., Beijing 100083, China)

Abstract: In order to determine the availability of biodiesel raw materials, woody plant oil, waste cooking oil and acidified oil that could be used as biodiesel raw materials were taken as the research objects, and the unsaponifiable matter content and fatty acid composition and content were analyzed. The results showed that the content of unsaponifiable matter of seven woody plant oils such as palm oil was lower than 1.10%, and the content of fatty acid was higher than 91.50%. The fatty acid composition was mainly composed of three unsaturated fatty acids, oleic acid, linoleic acid and linolenic acid (except for palm oil). The content of unsaponifiable matter in the waste cooking oil changed greatly, the content of fatty acid was between 83.99% and 94.87%, and the fatty acid composition was mainly composed of linoleic acid and linolenic acid for most waste cooking oil. The fatty acid content of five acidified oils was between 71.35% and 92.05%, the proportion of saturated fatty acid in acidified coconut oil was 80.06%, and the fatty acid composition of the other four acidified oils was mainly unsaturated fatty acid. In conclusion, seven woody plant oils are excellent biodiesel raw materials, and the raw material quality indicators for the preparation of biodiesel from waste cooking oil and acidified oil should be strictly controlled.

Key words: biodiesel; unsaponifiable matter; fatty acid; woody plant oil; waste cooking oil; acidified oil

生物柴油是以油料作物、野生油料植物和工程

微藻等所生产的植物油,以及动物油脂、废弃油脂等为原料,通过酯交换或酯化工艺制成的脂肪酸单烷基酯类燃料,最常见的是脂肪酸甲酯^[1-2]。在“双碳”战略引领下,绿色低碳、节能减排成为能源发展重点领域,据统计,每使用1 t生物柴油,可以减排2.0~2.5 t二氧化碳^[3-4]。当前国内生物柴油的潜在原料主要包括木本植物油脂、餐饮废油和酸化油等^[5]。

我国现有木本植物中含油15%以上的油料树

收稿日期:2023-02-10;修回日期:2024-01-10

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFB0306800)

作者简介:陈艳凤(1981),女,高级工程师,硕士,主要从事石油化工和新能源研究(E-mail) chenyanfeng.ripp@sinopec.com。

通信作者:曾建立,高级工程师(E-mail) zengjl.ripp@sinopec.com。

种约 1 000 种,含油在 20% 以上的约 300 种^[6],因此我国利用野生木本植物油脂作为生物柴油的原料具有优势。餐饮废油是指餐饮业和食品加工业在生产过程中产生的不能食用的动植物油脂,包括地沟油、潲水油、下脚油等^[7-8],其主要成分还是动植物油脂的成分^[9-10]。2022 年我国产生的餐饮废油约 1 000 万 t^[11],利用餐饮废油制备生物柴油不仅可以实现废物利用而且对于环境保护具有积极作用。酸化油一般由油脂精炼过程中产生的皂脚或油脚经稀硫酸酸化所得,其成分复杂,主要为脂肪酸及少量的中性油,可以作为生物柴油原料^[12]。

生物柴油原料的成分复杂,其中可转化为生物柴油的主要是甘油三酯、游离脂肪酸^[13-14],以及酸碱预处理过程中产生的甘油单酯和甘油二酯,其他成分还有少量水分、有机酸、蜡、磷脂、甾醇、萜、色素以及微量金属等。生物柴油原料中脂肪酸的组成决定了生物柴油的组成,生物柴油产品的性能指标如十六烷值、氧化安定性和低温流动性等均与生物柴油原料中脂肪酸的碳链长度和饱和度有关^[15],因此生物柴油原料中脂肪酸组成可为预测生物柴油产品性能提供数据支持。然而,由于国内可作为生物柴油原料的油脂没有统一的管理,来源区域跨度大且收集办法参差不齐,导致油脂中的成分不明,仅凭油脂厂商提供的原料分析数据不能有效地说明其作为生物柴油原料的可利用性。因此,生物柴油原料质量控制的规范化对于预测生物柴油产品性能以及推动化石能源向绿色低碳可再生能源转型发挥着重要作用^[5]。

鉴于此,本研究以可作为生物柴油原料的木本植物油脂、餐饮废油和酸化油为研究对象,采用化学方法测定其不皂化物含量和脂肪酸含量,并使用气相色谱法分析其脂肪酸组成,以期为生物柴油原料的质量控制提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

木本植物油脂:棕榈油、苦山杏油、麻疯树籽油、文冠果油、橡胶籽油、乌柏油、桐油,由中国林业科学研究院提供。餐饮废油:长沙地沟油、镇江地沟油、河北地沟油、海南地沟油、大同地沟油、邢台地沟油、青龙河泔水油、百盛煎炸废油、湘阴潲水油,取自各地废弃油脂处理厂。酸化油:棉籽酸化油、大豆酸化油、椰子酸化油、棕榈酸化油、花生酸化油,取自各地废弃油脂处理厂。木本植物油脂、餐饮废油和酸化油的基本性质见表 1。

表 1 木本植物油脂、餐饮废油和酸化油的基本性质

原料	酸值(KOH)/ (mg/g)	水分及挥发 物/%	不溶性 杂质/%
木本植物油脂	0.05 ~ 1.50	0.10 ~ 0.46	< 0.13
餐饮废油	11.43 ~ 57.98	0.22 ~ 0.42	0.15 ~ 0.25
酸化油	91.83 ~ 182.47	0.64 ~ 1.33	0.18 ~ 0.40

正己烷、甲醇、盐酸,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;C10 ~ C24 脂肪酸混合标样,色谱纯,阿拉丁试剂有限公司。

6890N 气相色谱仪,安捷伦科技有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 不皂化物含量的测定

参照 GB/T 5535.2—2008《动植物油脂 不皂化物测定 第 2 部分:己烷提取法》测定样品中不皂化物含量。

1.2.2 脂肪酸组成及含量的测定

样品前处理:①称取 5 g 油样(精确至 0.000 1 g)放入 250 mL 烧瓶中,加入 50 mL 氢氧化钾-乙醇溶液和助沸物,煮沸回流 2 h 进行皂化反应,然后停止加热,从回流管顶部加入 50 mL 水并旋摇,冷却至 25 ℃。②将冷却液移至 250 mL 分液漏斗中,用 50 mL 正己烷分多次洗涮烧瓶和助沸物,将正己烷洗涮液倒入分液漏斗,正己烷多次萃取不皂化物后,将下层水溶液移至 250 mL 三口烧瓶中。③将三口烧瓶置于沸水浴中蒸除乙醇,至烧瓶中无气泡为止,在 60 ℃ 恒温下,逐滴加入 50 mL 1.5 mol/L HCl 水溶液进行酸化反应,反应 30 min 后静置冷却。④将冷却液移至 250 mL 分液漏斗中,用 50 mL 正己烷分 3 次萃取脂肪酸,然后将正己烷混合萃取液移至另一分液漏斗中,用蒸馏水洗涤至甲基橙指示剂不变色为止。⑤蒸发正己烷后的样品在 105 ℃ 烘箱中干燥 1 h,得到脂肪酸。生物柴油中脂肪酸含量(F)按公式(1)计算。

$$F = m_1 / m_0 \quad (1)$$

式中: m_1 为烘箱干燥后得到的脂肪酸的质量,g; m_0 为油样的质量,g。

采用 6890N 气相色谱仪对提取的脂肪酸样品进行分析。色谱条件:CP-FFAP CB 毛细管色谱柱(25 m × 0.32 mm × 0.3 μm);进样口温度 270 ℃;分流比 30:1;FID 检测器温度 280 ℃;柱升温程序为 180 ℃ 保留 0.5 min,以 3 ℃/min 升至 210 ℃,再以 10 ℃/min 升至 250 ℃,保留 30 min;高纯氮气流量 2.43 mL/min,空气流量 400 mL/min,氢气流量 40 mL/min。采用样品谱峰与相应脂肪酸标准谱图对比以及保留时间进行定性分析,采用峰面积归一化

法进行定量分析。

2 结果与讨论

2.1 木本植物油脂质量分析结果

2.1.1 不皂化物含量和脂肪酸含量

选取7种木本植物油脂作为研究对象,分析其不皂化物含量和脂肪酸含量,结果见表2。

表2 木本植物油脂中不皂化物含量和脂肪酸含量 %

木本植物油脂	不皂化物	脂肪酸
棕榈油	1.08	91.56
苦山杏油	0.99	96.04
麻疯树籽油	0.96	95.20
文冠果油	0.72	96.11
橡胶籽油	0.74	94.70
乌桕油	0.65	94.80
桐油	0.10	93.79

一般植物油中不皂化物含量在1%左右,高于

表3 木本植物油脂的脂肪酸组成及占比

脂肪酸	棕榈油	苦山杏油	麻疯树籽油	文冠果油	橡胶籽油	乌桕油	桐油
月桂酸(C12:0)	0.25	-	-	0.11	0.18	3.26	-
豆蔻酸(C14:0)	2.14	-	-	0.21	0.21	-	-
棕榈酸(C16:0)	56.73	4.91	15.66	5.18	7.90	7.21	10.99
棕榈油酸(C16:1)	2.54	0.73	1.26	1.02	0.08	0.12	0.20
硬脂酸(C18:0)	4.85	1.92	5.84	1.52	9.85	2.28	6.44
油酸(C18:1)	27.12	57.14	26.42	31.80	20.01	14.61	29.90
亚油酸(C18:2)	6.37	33.60	50.48	44.03	42.25	31.50	39.54
亚麻酸(C18:3)	-	0.23	-	5.78	18.80	41.02	9.32
花生酸(C20:0)	-	1.32	-	7.92	0.72	-	2.31
山嵛酸(C22:0)	-	0.15	-	3.45	-	-	1.20

注:-为未检出。下同

由表3可知,不同木本植物油脂的脂肪酸组成不同,从饱和度来看,7种木本植物油脂中棕榈油的饱和脂肪酸占比最高(63.97%),苦山杏油最低(8.30%)。7种木本植物油脂中不饱和脂肪酸以C18不饱和脂肪酸占比较高,其中苦山杏油的油酸占比最高(57.14%),乌桕油中油酸占比最低(14.61%);麻疯树籽油的亚油酸占比最高(50.48%),棕榈油的亚油酸占比最低(6.37%),其他几种木本植物油脂的亚油酸占比均高于30.00%;乌桕油亚麻酸占比高达41.02%,其次是橡胶籽油和桐油,占比分别为18.80%和9.32%,苦山杏油亚麻酸占比较低(0.23%),棕榈油和麻疯树籽油中未检出亚麻酸。以上分析结果说明除棕榈油外,木本植物油脂中脂肪酸主要是不饱和脂肪酸,其中以油酸、亚油酸和亚麻酸为主。综上,以木本植物油脂为原料制备的生物柴油组成中以不饱和脂肪酸甲酯为主,对生物柴

1%时,油脂品质会受到影响,所以选取作为生物柴油原料的油脂样品尽量控制不皂化物含量不高于1%。由表2可知,棕榈油不皂化物含量为1.08%,其余6种木本植物油脂中的不皂化物含量均不超过1%,可以作为生物柴油原料使用。由表2还可知,木本植物油脂中脂肪酸含量都高于91.50%,其中苦山杏油、麻疯树籽油和文冠果油中的脂肪酸含量均高于95%,将其转化为生物柴油可以获得较高的脂肪酸甲酯收率,这7种木本植物油脂均是优良生物柴油原料。

2.1.2 脂肪酸组成及占比

通过对原料中脂肪酸含量的测定可以初步确定生物柴油的质量,但是原料中脂肪酸碳链长度及饱和度对生物柴油的性质及油品品质有影响,因此需要对生物柴油原料油脂中的脂肪酸组成进行分析。7种木本植物油脂的脂肪酸组成及占比见表3。

油的十六烷值和氧化安定性影响较大。

2.2 餐饮废油质量分析结果

2.2.1 不皂化物含量和脂肪酸含量

9种餐饮废油包括不同产地的地沟油、泔水油、煎炸废油和潲水油,其不皂化物含量和脂肪酸含量见表4。

表4 餐饮废油中不皂化物含量和脂肪酸含量 %

餐饮废油	不皂化物	脂肪酸
长沙地沟油	1.98	91.38
镇江地沟油	4.14	85.87
河北地沟油	2.88	86.26
海南地沟油	0.31	92.51
大同地沟油	0.46	94.87
邢台地沟油	5.45	83.99
青龙河泔水油	1.13	92.15
百盛煎炸废油	0.71	93.88
湘阴泔水油	2.39	92.70

由于各地的饮食习惯不同,使得餐饮废油中的不皂化物含量和脂肪酸含量有所差别,过高的不皂化物含量不仅会影响油品性质,使得生物柴油产率下降,而且反应过程中会对反应设备产生侵蚀和堵塞,且油脂中脂肪酸含量也是考察油品质量的重要指标。由表4可知:海南地沟油、大同地沟油和百盛煎炸废油中的不皂化物含量分别0.31%、0.46%和0.71%,均低于1%,而邢台地沟油和镇江地沟油的不皂化物含量较高,分别为5.45%、4.14%;镇江地沟油、河北地沟油和邢台地沟油的脂肪酸含量都低

于87%,其他5种餐饮废油的脂肪酸含量均在91%以上。结合不皂化物含量和脂肪酸含量,不皂化物含量低于1%、脂肪酸含量高于90%的油品都可以作为优质的生物柴油原料,其他脂肪酸含量低于90%的油品需要进行预处理,通过除杂、脱色等处理来提高其作为生物柴油原料的品质,使得到的油品中脂肪酸含量高于90%,这样可以保证油品具有较高的生物柴油转化率,从而降低能耗,节约成本。

2.2.2 脂肪酸组成及占比

9种餐饮废油的脂肪酸组成及占比见表5。

表5 餐饮废油的脂肪酸组成及占比

脂肪酸	长沙地沟油	镇江地沟油	河北地沟油	海南地沟油	大同地沟油	邢台地沟油	青龙河泔水油	百盛煎炸废油	湘阴泔水油
月桂酸(C12:0)	0.12	0.25	1.44	0.51	0.06	0.38	-	0.10	-
豆蔻酸(C14:0)	0.52	0.08	0.96	1.06	1.13	3.77	0.95	0.19	0.13
棕榈酸(C16:0)	25.60	35.21	35.96	35.72	26.15	42.88	32.16	43.71	39.25
棕榈油酸(C16:1)	1.45	0.27	0.86	1.04	2.17	4.14	0.47	0.97	0.31
硬脂酸(C18:0)	2.15	1.74	3.72	2.35	4.58	3.73	3.14	3.87	3.33
油酸(C18:1)	5.86	3.82	4.71	2.40	4.78	2.66	5.62	44.15	13.06
亚油酸(C18:2)	57.97	42.50	44.83	47.78	38.99	28.23	32.75	6.95	22.98
亚麻酸(C18:3)	5.02	15.98	7.18	8.54	20.92	13.74	23.53	0.06	19.89
花生酸(C20:0)	1.31	0.15	0.34	0.33	1.22	0.47	1.38	-	1.05

由表5可知,虽然餐饮废油的产地不同,但是其脂肪酸组成较相似,均以C16和C18脂肪酸为主,其他脂肪酸占比较低,其中C16脂肪酸占比为27.05%~47.02%,C18脂肪酸占比为48.36%~71.00%。从饱和度来看,餐饮废油中不饱和脂肪酸高于饱和脂肪酸(除邢台地沟油),长沙地沟油不饱和脂肪酸占比最高(70.30%),邢台地沟油中不饱和脂肪酸占比最低(48.77%),大部分餐饮废油不饱和脂肪酸中以亚油酸和亚麻酸为主;就饱和脂肪酸而言,餐饮废油中棕榈酸占比为25.60%~43.71%,普遍高于表3中除棕榈油外的木本植物油脂,这可能是由于餐饮行业多会使用饱和脂肪酸含量高的动物油脂,从而使得餐饮废油中饱和脂肪酸含量普遍高于木本植物油脂。

2.3 酸化油质量分析结果

2.3.1 不皂化物含量和脂肪酸含量

5种酸化油的不皂化物含量和脂肪酸含量见表6。

由表6可知:酸化油的不皂化物含量差别较大,其中,棉籽酸化油的不皂化物含量最高,达2.62%,而椰子酸化油和棕榈酸化油不皂化物含量低于1%;除了棕榈酸化油脂肪酸含量高于90%

(92.05%)以外,其他几种酸化油脂肪酸含量都低于90%。结合不皂化物含量和脂肪酸含量来看,除棕榈酸化油以外,其他4种酸化油若作为生物柴油原料,其生物柴油收率相对较低,势必会在工业上增加成本。

表6 酸化油中不皂化物含量和脂肪酸含量

酸化油	不皂化物	脂肪酸
棉籽酸化油	2.62	71.35
大豆酸化油	2.25	88.29
椰子酸化油	0.94	80.86
棕榈酸化油	0.78	92.05
花生酸化油	1.09	88.99

2.3.2 脂肪酸组成及占比

5种酸化油的脂肪酸组成及占比见表7。

由表7可知,椰子酸化油的脂肪酸组成主要以月桂酸和豆蔻酸为主,占比分别为50.11%和18.20%,除此之外,大部分酸化油中脂肪酸组成主要以棕榈酸、油酸和亚油酸为主。棕榈酸化油的棕榈酸占比最高,达到45.26%;花生酸化油中油酸占比最高,达到42.54%;棉籽酸化油中亚油酸占比最高,为49.97%。从脂肪酸饱和度来看,椰子酸化油饱和脂肪酸占比最高,为80.06%,其他几种酸化油

的脂肪酸组成以不饱和脂肪酸为主,其中花生酸化油、棉籽酸化油和大豆酸化油中饱和脂肪酸占比低于25%,这与植物酸化油脂肪酸组成与相对应的植物油脂脂肪酸组成相近有关。

表7 酸化油的脂肪酸组成及占比 %

脂肪酸	棉籽酸化油	大豆酸化油	椰子酸化油	棕榈酸化油	花生酸化油
月桂酸(C12:0)	0.30	0.11	50.11	1.08	-
豆蔻酸(C14:0)	1.53	0.16	18.20	1.35	0.10
棕榈酸(C16:0)	19.56	13.34	10.50	45.26	12.81
棕榈油酸(C16:1)	1.70	0.15	8.33	11.53	3.80
硬脂酸(C18:0)	3.58	4.06	1.25	0.67	1.02
油酸(C18:1)	20.57	23.21	8.05	6.49	42.54
亚油酸(C18:2)	49.97	44.16	2.08	32.72	36.15
亚麻酸(C18:3)	2.79	8.98	1.47	0.82	0.87
花生酸(C20:0)	-	5.32	-	0.08	1.20
山嵛酸(C22:0)	-	0.51	-	-	1.51

3 结论

(1)除棕榈油外,其余6种木本植物油脂不皂化物含量均不超过1%,7种木本植物油脂的脂肪酸含量均高于90%,脂肪酸组成以不饱和脂肪酸油酸、亚油酸和亚麻酸为主,是优良的生物柴油原料。

(2)餐饮废油由于来源产地不同,性质差异较大,其中不皂化物含量普遍较高,对于部分不皂化物含量高于1%、脂肪酸含量低于90%的油品需要进行脱色、脱杂等预处理,提高原料品质以有利于得到较高的生物柴油收率。大部分餐饮废油中脂肪酸组成以不饱和脂肪酸亚油酸和亚麻酸为主,但饱和脂肪酸占比普遍高于木本植物油脂(除棕榈油外)。

(3)酸化油中脂肪酸组成类似于相对应的植物油脂,大部分酸化油中脂肪酸组成主要以棕榈酸、油酸和亚油酸为主,但椰子酸化油的脂肪酸组成主要以月桂酸和豆蔻酸为主,植物酸化油是优良的生物柴油原料,但是要严格控制原料质量指标,尽量选择不皂化物含量低于1%、脂肪酸含量高于90%的酸化油作为生物柴油原料。

参考文献:

[1] VIGNESH P, PRADEEP K A R, SHANKAR G N, et al. A

review of conventional and renewable biodiesel production [J]. Chin J Chem Eng, 2021, 40: 1-17.

- [2] LUNA D, ESTEVEZ R. Optimization of biodiesel and biofuel process [J/OL]. Energies, 2022, 15 (16): 5917 [2023-02-10]. <https://doi.org/10.3390/en15165917>.
- [3] 赵青云, 韩飞, 石向星, 等. 微藻生物柴油固碳减排和经济效益研究 [J]. 工业水处理, 2023, 43 (11): 145-153.
- [4] 李德尚玉, 周怡廷. 用生物科技解锁自然力量 可助中国每年减碳5000万吨 [N]. 21世纪经济报道, 2022-06-16 (6).
- [5] 李顶杰, 张丁南, 李红杰, 等. 中国生物柴油产业发展现状及建议 [J]. 国际石油经济, 2021, 29 (8): 91-98.
- [6] 闵恩泽, 唐忠, 杜泽学, 等. 发展我国生物柴油产业的探讨 [J]. 当代石油石化, 2005, 13 (11): 8-10.
- [7] 丁传芹, 陈胜利, 杨朝合. 废弃油脂替代石油资源研究进展 [J]. 中国油脂, 2012, 37 (8): 53-56.
- [8] 李琛, 张云, 薛瑞, 等. 餐饮废油的回收处理及制皂工艺 [J]. 中国油脂, 2021, 46 (10): 65-69.
- [9] 雷曼云, 杨建斌. 餐厨废弃油脂制生物柴油的典型指标在储存期间的变化规律 [J]. 中国油脂, 2023, 48 (10): 77-80, 115.
- [10] 代小佩, 操秀英. 让飞机喝上“地沟油”: 中国石化自主研发生物航煤生产技术的故事 [N]. 科技日报, 2022-08-08 (1).
- [11] 2022年我国再生油脂(废油脂)业发展: 监管加强, 生物柴油市场需求旺盛 [EB/OL]. (2022-06-17) [2023-02-10]. <http://www.leadingir.com/trend/view/6429.html>.
- [12] 黄春梅, 文淦斌. 植物酸化油废水处理工程案例 [J]. 广东化工, 2021, 48 (11): 92-93.
- [13] 李长秀, 杨海鹰, 王丽琴, 等. 气相色谱法在生物柴油生产工艺研究中的应用 [J]. 色谱, 2006, 24 (5): 524-528.
- [14] 曾建立, 杜泽学, 陈艳凤. 气相色谱分析未衍生化的脂肪酸及其甲酯 [J]. 石油炼制与化工, 2012, 43 (7): 104-110.
- [15] 贺献忠, 王欣, 江国和, 等. 餐厨废弃油脂生物柴油对船舶柴油机性能、排放特性以及燃烧特性的影响 [J]. 中国油脂, 2022, 47 (11): 63-68.