

以廢食用油製造生質柴油的影響參數實驗探討

吳佩學¹ 楊奇峰¹ 施英隆²

¹大葉大學機械與自動化工程學系

²大葉大學環境工程學系

51591 彰化縣大村鄉學府路 168 號

摘要

本研究採用廢食用油來進行生質柴油製造之實驗，探討轉酯化過程中控制參數對生質柴油產率的影響，並選用大豆油之實驗結果做為對照。實驗之參數包括醇/油比例、攪拌轉數、反應時間、反應溫度、催化劑的種類與用量等，生質柴油的產率則以高效液相層析法做量測分析。

實驗結果顯示，反應時間應達 120 分鐘，醇/油比例保守應採用 6:1 以上，攪拌轉數應達 900 rpm 以上，最佳操作溫度約 60-70 °C。將本研究各自參數之最佳值做成組合，以廢食用油製造生質柴油之產出率高達 90.83%。

關鍵詞：轉酯化，生質柴油，廢食用油，催化劑，高效液相層析法

Producing Biodiesel from Waste Cooking Oil: Influential Parameters

PEY-SHEY WU¹, CHI-FENG YANG¹ and ING-LUNG SHIH²

¹*Department of Mechanical and Automation Engineering, Da-Yeh University*

²*Department of Environmental Engineering, Da-Yeh University*

168 University Rd., Dacun, Changhua 51591, Taiwan, R.O.C.

ABSTRACT

Experiments were conducted using waste cooking oil to produce biodiesel for this study. The effects of the control parameters in the transesterification process on the yield of biodiesel were investigated. The results were then compared with the control parameters in the transesterification process using the soybean oil. The parameters considered for our experiments included methanol-to-oil ratio, stirring rate, reaction time, reaction temperature, type, and amount of catalysts. The yield of biodiesel was measured and analyzed with high performance liquid chromatography (HPLC).

The experimental results suggested that reaction time should reach 120 minutes, methanol-to-oil ratio should be at least 6:1, stirring rate should be 900 rpm, and the best operation temperature was about 60-70°C. By combining the individually optimized parameters for this study, the yield of the biodiesel produced from waste cooking oil reached as high as 90.83%.

Key Words: transesterification, biodiesel, waste cooling oil, catalyst, HPLC

一、前言

在日本京都協議書中，與會各國同意在於 2008 至 2012 年間，將已開發國家的二氧化碳、甲烷、氧化亞氮、氫氟氯碳化物、全氟碳化物及六氟化硫等六種溫室氣體的排放量，在 1990 年的基礎上平均削減 5.2%。根據經濟部能源局的預測，到 2020 年，所有再生能源對全球能源供給率將達 21%；若為了要達成環境永續的情境，則到 2020 年再生能源的貢獻必須提高到 30%，其中 12% 則來自「新的」再生能源，如風能、太陽能、生物質能等。由於生質燃料的原料是吸收大氣中二氧化碳所產生，碳的循環只需 1 至 10 年，相較於化石燃料的百萬年循環，對環境的衝擊可以大幅改善。因此，改進生質柴油與製程方法，將是未來提高能源效率及降低溫室氣體排放的重要替代燃料趨勢之一。

生質柴油 (bio-diesel) 泛指由能源作物 (油菜籽、向日葵、大豆等等)、動植物油脂或廢食用油經由轉酯化反應 (transesterification)、中和、水洗及蒸餾等過程後，所生成的甲基酯類 [1]。生質柴油種類繁多，例如目前美國常見的生質柴油是由大豆油提煉，歐洲是用油菜花提煉，馬來西亞是用棕櫚油轉化，日本則主要以廢食用油回收轉化。生質柴油燃燒特性和化石柴油 (fossil diesel) 相近，具有生物可分解和無毒等特性，可部份或直接取代化石柴油做為柴油引擎的燃料而不需對引擎進行調整 [7, 11]。生質柴油的料源可由植物行光合作用而得，是符合能源效益的再生能源，植物性油脂通常包含了游離脂肪酸、磷脂、固醇、水、以及其他雜質。所以植物性油脂不能直接作為燃料油。為克服這些問題，植物性油脂需要一些少量的化學製品修改主要的轉酯化、熱解和乳化作用。這些當中，轉酯化是植物油產生潔淨和對環境無污染的關鍵和最重要的步驟。生質柴油取自植物油或動物油的長鏈脂肪酸的單一烷基酯，來提供引擎壓縮燃燒，其閃火點較化石柴油高，因此，其運送與儲存的安全性較高 [1]。此外，生質柴油主要使用能源作物和廢油脂為原料，所以生質柴油中所含之硫的比例遠低於化石柴油，因此可以有效降低燃燒廢氣中二氧化硫和硫化物的排放，種種研究均指出生質柴油能改善柴油引擎的廢氣品質，是近年來受到重視的關鍵。

目前生質柴油比較重要的製造方式有化學法、微乳法、生物酶法和工程微藻法等四種。化學法目前有幾種方式包括酸、鹼催化轉酯化法，超臨界甲醇法、碳酸二甲酯 (dimethyl carbonate, DMC) 法，其中酸、鹼催化轉酯化法

最為常用。鹼催化轉酯化法是採用植物油脂與甲醇或乙醇等低碳醇，並使用氫氧化鈉 (混合比例佔油脂重量的 1%) 或甲醇鈉來做為觸媒，然後添加酸性或者鹼性催化劑在高溫下發生酯交換反應。反應後生成的脂肪酸甲酯或乙酯，必須再經過蒸餾乾燥，才能得到生質柴油。其中的甲醇或乙醇在生產過程可重複的再利用，生產設備與一般製油設備相同。由於技術較成熟，因此目前全球大多採用此方法 [3]，國內自產生質柴油大多也是使用此法，製程及反應式如圖 1 所示。微乳法採用專用微乳劑、水和柴油按一定比例，經過攪拌後，水在油中形成 30 到 50 奈米的油包水型均相體系—微乳柴油。生物酶法大致與轉酯法相同，生物酶法合成生質柴油是使用動物油脂和低碳醇通過觸媒與催化劑，來進行轉酯化反應，生產出和化學法相似的脂肪酸甲酯及乙酯。但生物酶法合成的生質柴油是在醇用量小、無污染排放的溫和條件下反應。2001 年日本採用固定化 *Rhizopus oryzae* 細胞生產生質柴油，轉化率有 80% 左右，而且此微生物細胞可連續使用 430 小時 [5]。工程微藻法是利用生物科技的技術對矽藻類的一種小環藻加工處理，使工程微藻中脂質的含量於實驗室時增加到 60% 以上，在戶外生產只可增加到 40% 以上，比起一般自然狀態下微藻僅有 5-20%，明顯脂質含量已提高許多。

本研究目的是以小型實驗比較在使用廢食用油轉酯化反應中鹼催化程序所用二種不同的催化劑氫氧化鉀與氫氧化鈉，配合溫度與攪拌速率的控制，以大豆油做為對照組，變化控制參數後，以高效能液相層析儀分析產物以計算生質柴油產率，來了解各操控參數對於生質柴油產率與品質的影響。利用小型實驗的好處是各參數的控制可以比較精準。此

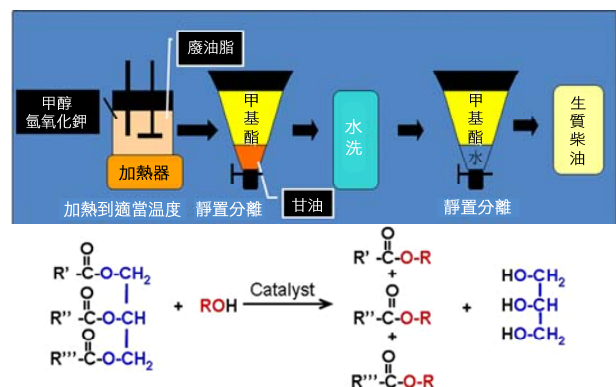


圖 1. 轉酯化反應過程圖與反應式

一製造程序探討對於臺灣地區有大量油炸食用廢油以及中小企業以廢食用油為原料生產生質柴油的情形具有重要意義。

二、文獻探討

生質柴油的發展在 21 世紀受到世界各國的重視。歐洲發展生質柴油選定菜籽油為原料，是目前全球生質柴油主要的生產地區，根據 2006 年全球再生能源狀況報導 [18] 的資料，2005 年全球生質柴油的年產量已達到 390 萬公秉，歐洲佔 90% 以上的產量。德國是生質柴油發展最成功的國家，年產能達到 190 萬公秉，幾乎佔全球生質柴油產能的二分之一。美國以大豆油作為生質柴油原料，是歐洲以外的主要發展國家，而日本則以廢食用油為原料，是亞洲地區主要發展國家。該資料顯示，全球生質柴油的年產量自 2000 年以後，呈現平均 25% 的年成長率持續向上成長。根據 2007 年全球再生能源狀況報導 [19] 的資料，再生能源年投資額從 2005 年的 390 億美元增加到 2006 年的 550 億以及 2007 年的 660 億，其中生質柴油的年產量分別為 39 億公升、60 億公升與 80 億公升。2010 年全球再生能源狀況報導 [20] 的資料雖尚未列出各種能源細目，但報告指出，全球利用再生能源（含生質燃料）新增的電力容量在 2008 與 2009 連續兩年超越傳統石化能源，並且在未來有繼續超越更多的趨勢。

製造生質柴油的轉酯化反應是指油脂、醇類在某一比例下進行反應，生成酯類的過程。其中為了加速反應之速度與產物之生成，常加入催化劑，包括酸性催化劑（acid catalyst）[16]、鹼性催化劑（alkali catalyst）[9]、異質催化劑（heterogeneous catalyst）、解脂酵素（lipase）[14]，但也有不使用催化劑，而將甲醇加熱加壓至超臨界狀態。

目前工業化的製程大多為強鹼製程即為鹼催化法，因強鹼製程具有反應最快（1 小時內）、觸媒成本低、轉化率高之優點也最為成熟 [10]。但強鹼製程的缺點為反應物必須非常精純，反應物中雜質的含量要非常低。首先必須無水，一點點的水分混入都會使反應轉皂化反應 [6]，皂化反應會使轉化率降低，且形成副產物脂肪酸鈉（肥皂）。Grylewic [12] 採用菜籽油經由甲酯化反應的研究，發現 MgO 和 CaO 能夠在菜籽油的轉酯化反應中起了多相鹼催化作用，為油脂的轉酯化反應提供一條新的思路。Lang 等人 [15] 以 KOH

和 CH_3ONa （甲醇鈉）催化菜籽油和葵花油等植物油，以二階段（每階段反應時間為 20 分鐘）批次反應，在第一階段完成副產物甘油的分離，第二階段以相同的條件進行反應，於 25°C 甲醇與原料之莫耳比為 6:1 的條件下得到 95~97% 甲基酯的高轉化率。Peterson 等人 [22] 用與 Lang 等人相同條件下於一階段反應一小時得到 98% 甲基酯的高轉化率。Alcantara 等人 [4] 之研究在 175°C，攪拌速度 1000 rpm 下，以無水甲醇/氫氧化鈉/三乙醇胺/乙二胺/油炸廢油混合，其重量比例為 2:0.27:2.1:32:63。在反應 48 小時後得到生質柴油，其轉化率為 90% 以上。Colucci 等人 [8] 之研究以黃豆油與甲醇及氫氧化鉀混合（黃豆油與甲醇比例為 1:9，氫氧化鉀 1.5%）以超音波處理攪拌，得知快速攪拌可提高生質柴油的產率。在此必須強調超音波攪拌處理可產生極細緻的乳化狀態，使反應物與催化劑之間，形成極優異的接觸而提生反應。Freedman 等人 [9] 以 0.5% 的甲醇鈉作催化劑，醇油比 6:1，反應溫度 60°C 條件下，對大豆油及其他甘油三酸酯和甲醇的轉酯化反應進行了研究，結果顯示反應時間為 1 分鐘時，轉化率約 80%，1 小時後轉化率為 93-98%。Ma 等人 [17] 研究了牛油與甲醇酯交換反應中反應時間、脂肪酸和水的影響。研究結果顯示，甲醇和牛油的混合和分散使反應在最初的 1 分鐘內反應速率很慢，在 1 至 5 分鐘內反應進行得很快，隨後反應速率逐漸降低，15 分鐘後反應結束。為達到最高的反應轉化率，牛油中水和脂肪酸的品質分數分別應低於 0.06% 和 0.50%。水和游離脂肪酸的含量的限制，對強鹼製程使用較便宜的原料生產生質柴油造成困擾，因為完全無水的醇類單價高，尤其是無水乙醇的單價更高，所以強鹼製程幾乎只能使用較便宜的甲醇做原料。從動植物壓榨出來的油脂，無可避免的含有游離脂肪酸，必須加以精製純化，而油炸過的廢食用油同時含有大量的水分和游離脂肪酸，更不能直接用強鹼製程轉化成生質柴油。如果要使用強鹼製程則必須先對反應先加以純化，去除水分和游離脂肪酸。

當水分和游離脂肪酸含量過高的情形，可用強酸製程來處理，強酸製程的雜質容忍度較高，但反應複雜緩慢，幾乎沒有工業化的製程。Haas 等人 [13] 以 H_2SO_4 催化脂肪酸含量 59.3% 的大豆油，在 65°C、脂肪酸/甲醇/ H_2SO_4 莫耳比為 1:15:1.5 的條件下反應 26 小時得到甲基酯 86% 的轉化率；而當脂肪酸含量 96.2% 時，則以脂肪酸/甲醇/ H_2SO_4 莫耳比

為 1:1.8:0.17 及相同溫度 65°C 下, 在 14 小時即達甲基酯 89% 的轉化率。轉酯化反應完成後, 產生脂肪酸甲酯、甘油、醇類、觸媒、和單酸甘油酯 (mono-glycerides)、二酸甘油酯 (di-glycerides)、三酸甘油酯 (tri-glycerides) 之所構成的混合物, 脂肪酸甲酯和甘油是生成物, 殘留的醇類和觸媒, 以及部分反應或未反應的甘油酯, 其中甘油酯會和脂肪酸甲酯會很容易在生質柴油中結晶出來, 在生質柴油形成霧點 (cloud point)。強鹼製程無法對單脂肪酸甘油酯做轉酯化, 所以當強鹼製程在處理單脂肪酸甘油酯含量高的油脂 (像動物性油脂), 常常出現霧點過高的情況, 另一方面便宜的油脂, 如動物性油脂、廢食用油等飽合度較高, 其用強鹼製程產生的脂肪酸甲酯高, 飽和度相對也比植物性油脂的脂肪酸甲酯高, 這造成了容易凝固的缺點, 流動點 (pour point) 比植物油的生質柴油高出甚多。也就是說就算除去水分和游脂肪酸之後, 用便宜油脂經強鹼製程產生的生質柴油會有流動點和霧點過的問題, 霧點和流動點過高使得這樣的生質柴油無法在天氣較冷的環境使用。反應的副產物甘油會和醇類、觸媒沉降到底部, 經動力沉降或離心, 和上層的生質柴油和脂肪酸甘油等分離, 分離純化後, 醇類回收, 甘油則進一步精製。高純度甘油是一種高價值的副產物, 在醫療、化妝品、特用化學品及國防工業上都有重要的應用。

利用酵素催化進行酯化反應, 因其缺點為反應時間久、酵素的選擇與備較為昂貴, 其優點為反應條件溫和 (不需高溫設備)、產物組成單純、副產物甘油容易分離等因素, 因此, 為近幾年世界各國競相研究開發的方法。Shimada 等人 [23] 分別以 5 種不同酵素油 (混合大豆油及油菜籽油) 進行催化反應, 由其結果得知 *Candida antarctica* 脂解酵素 (Novozyme 435) 於相同的反應時間內可達較高的轉化率, 而由於 Novozyme 435 在過量的甲醇/植物油比 (1.5/1, 莫耳/莫耳) 濃度下容易導致失活, 因此以分批加入甲醇 (每次加入的量為 1:1 的甲醇/植物油莫耳比) 的方式進行反應, 在 30°C、4% 的酵素量 (反應物重) 的條件下反應 48 小時, 甲基酯的轉化率達 98.4%。

三、實驗與數據分析

(一) 實驗材料、儀器與參數

本實驗研究主要的原料有廢食用油 (從油炸店家收集而來, 多數店家採用耐炸棕櫚油, 以油炸雞肉為主), 廢食用油以除水劑除水並經砂布過濾處理, 自由脂肪酸之含量之滴

定分析: 取 10 ml 廢油脂原料, 將之溶於 100 ml 之異丙醇, 並加入 UI (universal indicator) 指示劑, 以 0.025 M NaOH 滴定至綠/藍色並計算自由脂肪酸之含量為 4-6% (依來源而不同)。大豆油 (一般商店可購得)、甲醇、氫氧化鉀 (KOH)、氫氧化鈉 (NaOH) 等使用片山一級試藥 (日本片山製藥)。實驗主要的儀器與設備有電磁加熱攪拌器、電子溫度計、分液漏斗以及液相層析儀 (HPLC)。HPLC 系統為 Hitachi L6200, 含 C18 -HPLC 管柱 (250mm×4.6mm; 5 μ m)、RI (Shodex RI 71) 偵測器及水的數據處理器。

實驗之參數包括油脂的種類 (廢食用油和大豆油)、醇/油比例、攪拌轉數、反應時間、反應溫度、催化劑的種類 (氫氧化鈉和氫氧化鉀) 與用量, 參數數值如表 1 所列。

(二) 高效液相層析 (HPLC) 分析

高效液相層析法 (high performance liquid chromatography, HPLC) 由於使用高壓泵, 又稱為高壓液相層析法。其作用原理如下。在一根不鏽鋼製成的封密管柱內, 緊密地填入高效微粒填充物作為固定相, 用高壓泵連續地按一定流量將溶劑送入層析柱。用注射器將定量樣品注入管柱頂端, 再用溶劑連續洗脫管柱, 樣品中的各成分就逐漸地分離, 按一定順序從管柱中流出, 進入偵測器, 將各成分的濃度變化轉換成電子信號, 經放後進入記錄器繪出層析圖, 並將結果印出 [2]。

以 Meher 等人 [21] 利用 HPLC 分析生質柴油為例, 其分析每一樣品時間為 30 分鐘, 以分析圖中前四分鐘測得 Glycerol, Karanjin 和 Monoglyceride 與分析圖中八分鐘過後所測得 methyl stearate, diglycerides 和 triglycerides 非為生質柴油構成之成份, 其生質柴油成份介於分析圖中四分鐘至八分鐘區間。生質柴油產率計算方法如下, 如圖 2 所示, 橫軸為時間座標 (min), 在 4.458 min 顯現 Peak7 的面積百分比為 1.9799%, 4.687 min 顯現 Peak8 的面積百分比為 0.9532%, 4.901 min 顯現 Peak9 的面積百分比為 17.4085%, 5.48 min 顯現 Peak10 的面積百分比為 60.7533%、6.832 min 顯現

表 1. 本研究實驗參數

反應溫度 (°C)	30、40、50、60、70、80
催化劑-氫氧化鉀 (wt.%) 或氫氧化鈉 (wt.%)	0.1、0.25、0.5、0.75、1.0、1.25、1.5
反應時間 (min)	15、30、60、90、120、150
攪拌轉數 (rpm)	300、600、900、1200
醇/油比例	3:1、6:1、9:1、12:1、15:1

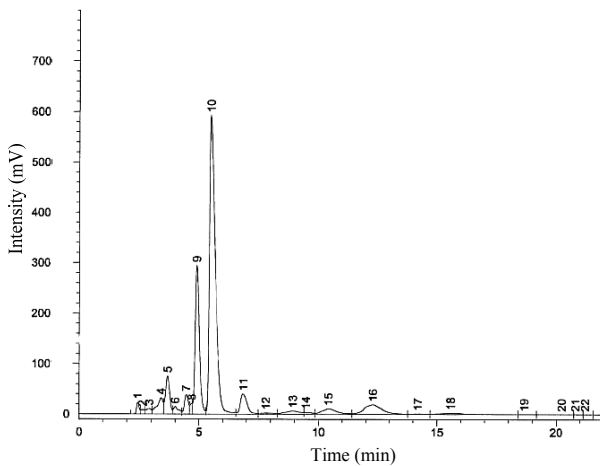


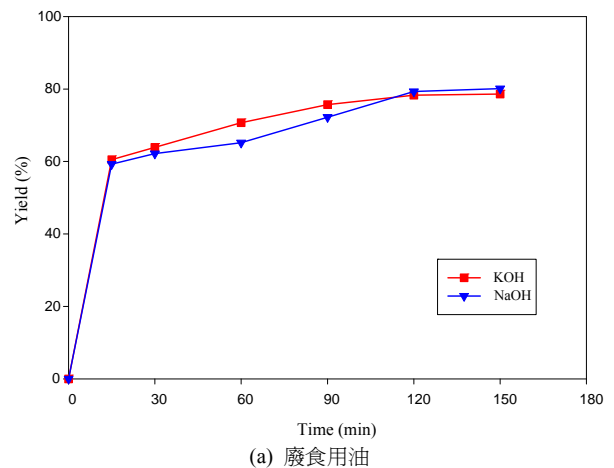
圖 2. HPLC 分析圖 (廢油, 醇/油比例 6:1, NaOH 0.15 wt.%, 900 rpm, 反應時間 2 hr) [21]

Peak11 的面積百分比為 4.8856%。經加總上述面積後, 該圖所得生質柴油產率為 85.9805%。以下實驗結果各點的數據, 均依照上述的計算過程, 對各自設定的實驗條件所量得的結果。

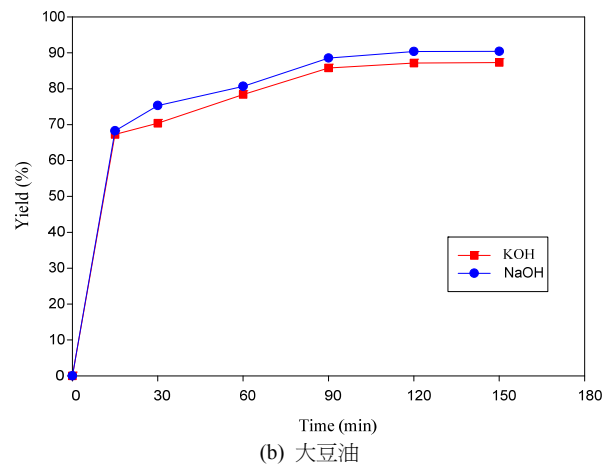
四、結果與討論

(一) 反應時間對產率的影響

廢食用油與大豆油轉酯過程中, 固定溫度 60°C , 攪拌速度 900 rpm, 醇/油比例 6:1, 探討轉酯過程在反應時間分別為 15 分鐘、30 分鐘、60 分鐘、90 分鐘、120 分鐘、150 分鐘對轉酯過程中氫氧化鉀 0.75 wt.% 時之影響和氫氧化鈉 0.75 wt.% 時之影響。結果 (如圖 3a、b) 顯示, 廢食用油在轉酯化過程中氫氧化鉀 0.75 wt.% 時反應時間控制在 120 分鐘時所得樣品與 15 分鐘時所得樣品相比較產率持續提升 17.79%, 在轉酯化過程中氫氧化鈉 0.75 wt.% 時反應時間控制在 120 分鐘時所得樣品到 15 分鐘時所得樣品相比較產率持續提升 20.06%。同樣條件下, 由大豆油所得樣品相比較產率則提升 22.12%。需注意的是, 雖然兩者提升率接近, 但是大豆油的生質柴油絕對產率比廢油明顯的多。廢食用油與大豆油結果均顯示生質柴油轉酯過程中當氫氧化鉀為 0.75 wt.% 和氫氧化鈉為 0.75 wt.%, 反應時間以 0 到 30 分鐘反應最為快速, 從 30 分鐘到 120 分鐘持續提升產率並無因催化劑不同而有明顯的差異, 將反應時間控制在 120 分鐘有助於產率提升, 反應時間控制在 150 分鐘時所得樣品



(a) 廢食用油



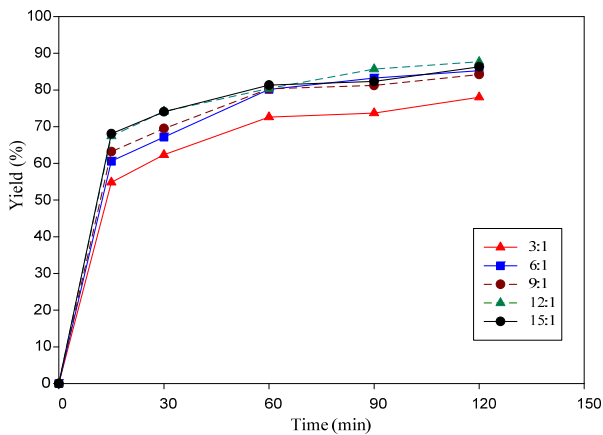
(b) 大豆油

圖 3. 固定催化劑反應時間對產率的影響

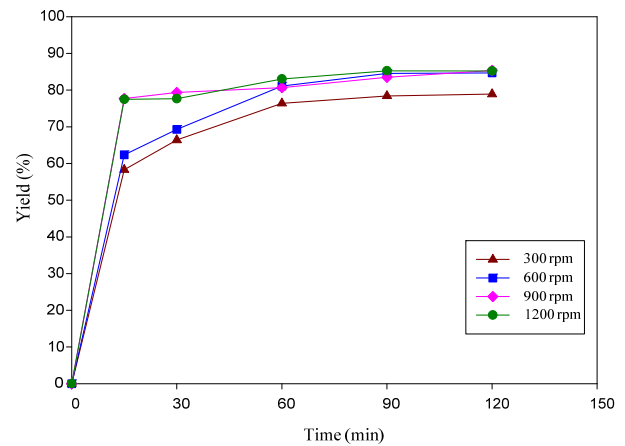
產率與反應時間控制在 120 分鐘時所得樣品產率差距不大。

(二) 醇/油比例對產率的影響

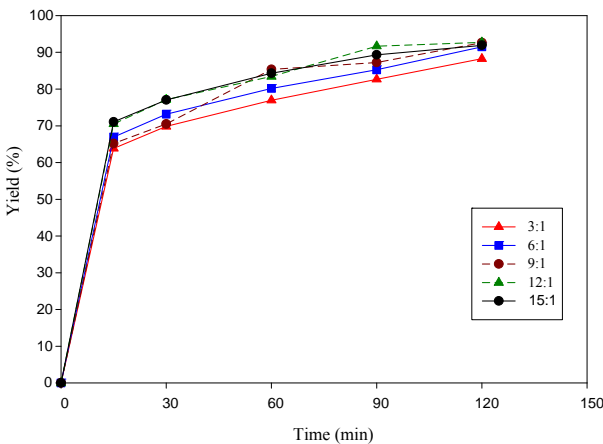
固定氫氧化鉀 1 wt.%, 溫度 60°C , 攪拌速度 900 rpm, 反應時間 120 分鐘, 探討轉酯過程在醇/油比例分別為 3:1, 6:1, 9:1, 12:1, 15:1, 對廢食用油與大豆油轉酯過程中之影響。結果 (如圖 4a、b) 顯示, 廢食用油轉酯化過程中反應時間控制在 120 分鐘, 醇/油比例為 6:1 之樣品較 3:1 之樣品產率提升 7.23%, 在反應時間為 15 分鐘、醇/油比例為 3:1 時所得樣品產率為 54.81%, 在反應時間為 120 分鐘, 醇/油比例為 3:1 時所得樣品產率為 78.01%, 故廢食用油轉酯化過程中, 醇/油比例為 3:1, 反應時間在 120 分鐘時之樣品與 15 分鐘時之樣品相比較產率提升 23.2%, 結果顯示反應時間以 0 到 30 分鐘反應最為快速, 從 30 分鐘到 120 分鐘持續提升產率, 將時間控制在 120 分鐘有助於產率提升, 醇/油比



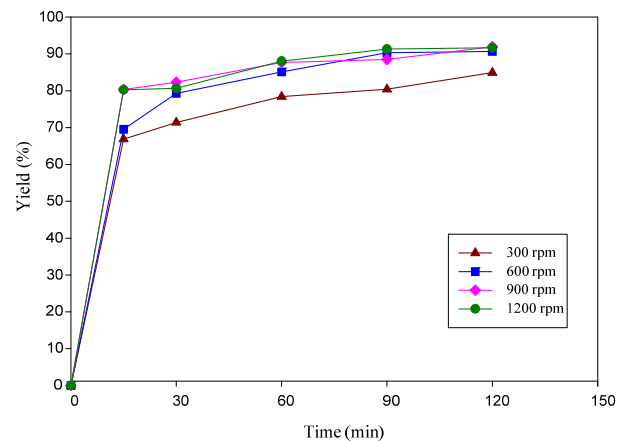
(a) 廢食用油



(a) 廢食用油



(b) 大豆油



(b) 大豆油

圖 4. 轉酯化-醇/油比例對產率的影響

圖 5. 轉酯化-攪拌轉數對產率的影響

例控制在 9:1、12:1 和 15:1 時所得樣品產率與醇/油比例控制在 6:1 時所得樣品產率差距不大。同樣條件下，大豆油的結果有雷同的趨勢。

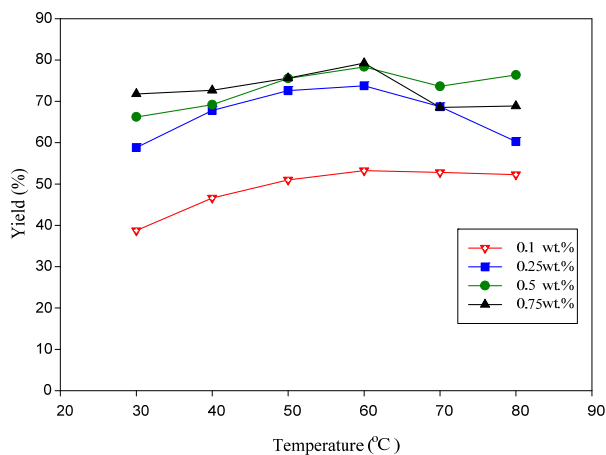
(三) 攪拌速率對產率的影響

本實驗攪拌速率以攪拌器的轉速來做定量紀錄。固定氫氧化鉀 1 wt.%，溫度 60°C，醇/油比例 6:1，反應時間 120 分鐘，探討轉酯過程中在轉數分別設定為 300 rpm，600 rpm，900 rpm，1200 rpm 對廢食用油與大豆油轉酯過程中生質柴油產量的影響。結果（如圖 5a、b）顯示，廢食用油轉酯化過程中，轉數設定 300 rpm、反應時間 120 分鐘所得樣品與 15 分鐘所得樣品相比較產率提升 20.6%；轉數設定 900 rpm、反應時間 120 分鐘所得樣品與 15 分鐘所得樣品相比較產率提升 7.64%。結果顯示低轉數 300 rpm 時反應時間對於產率有很大的影響，其產率相差 20.6% 且遠低於

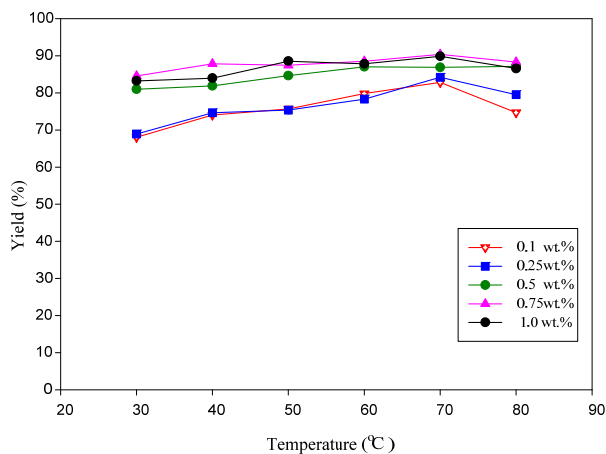
其它轉數。其原因應該是攪拌不均造成反應物分子接觸機率減少，因而產率降低。當轉數達 900 rpm，因油脂和催化劑已充分混合反應，故繼續加快轉數對產率的提升極為有限。反應時間以 0 到 30 分鐘反應最為快速，從 30 分鐘到 120 分鐘產率持續提升，將時間控制在 120 分鐘，轉數控制在 1200 rpm 時所得樣品產率與轉數控制在 900 rpm 時所得樣品產率差距不大。同樣條件下，大豆油的結果也有相同的趨勢。

(四) 轉酯化-氫氧化鈉的用量與溫度之關係

固定轉數 900 rpm，醇/油比例 6:1，反應時間 120 分鐘，探討轉酯過程中在氫氧化鈉分別設定 0.1 wt.%、0.25 wt.%、0.5 wt.%、0.75 wt.%、1 wt.%、1.25 wt.%、1.5 wt.%，溫度設定 30°C、40°C、50°C、60°C、70°C 和 80°C 對生質柴油產率的影響。結果（如圖 6a、b）顯示，廢食用油在氫氧化



(a) 廢食用油



(b) 大豆油

圖 6. 轉酯化-氫氧化鈉的用量與溫度之關係

鈉設定為 0.1 wt.% 時用量過低，溫度雖有助提升產率，但因催化劑的量不足使油脂充分反應，其產率仍遠低其他催化劑比例之結果。將溫度控制在 60°C、氫氧化鈉控制至 0.5 wt.% 時有助於產率之提高，氫氧化鈉 0.75 wt.% 所得樣品與氫氧化鈉 0.5 wt.% 所得樣品的產率差距不大，使用氫氧化鈉 1 wt.%、氫氧化鈉 1.25 wt.% 和氫氧化鈉 1.5 wt.% 時已轉化成肥皂。使用大豆油的實驗結果雖然有相同趨勢，但是最佳的產出率溫度約在 70°C，比廢食用油最佳操作溫度高約 10°C，而且當氫氧化鈉設定 0.1 wt.% 時對產出率的影響比較不嚴重（見圖 6b）。

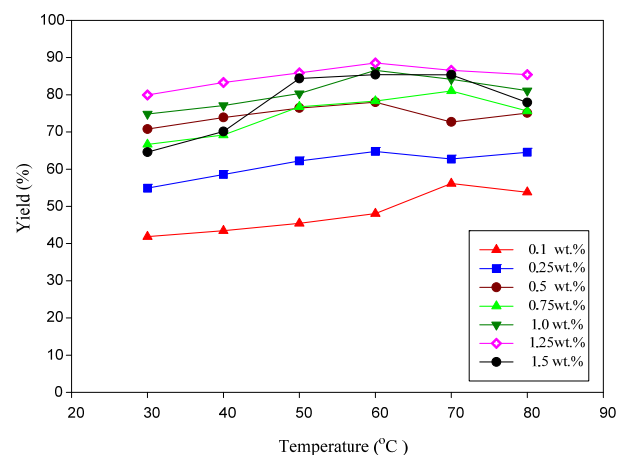
(五) 轉酯化-氫氧化鉀的用量與溫度之關係

將上一小節催化劑由氫氧化鈉改為氫氧化鉀，其餘條件不變（即轉數 900 rpm，醇/油比例 6:1，反應時間 120 分鐘），

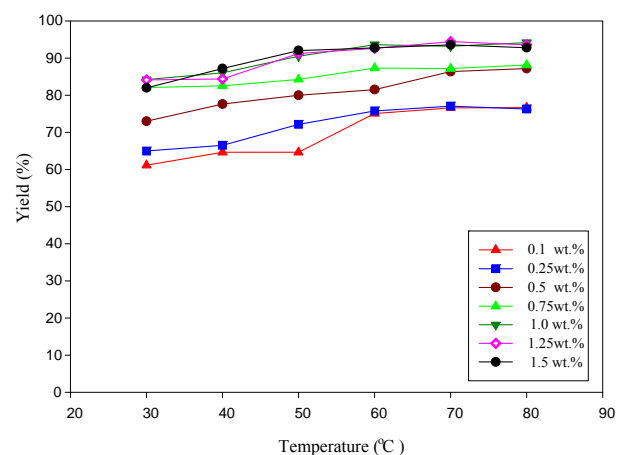
所得轉酯化結果如圖 7a、b 所示。與上一小節結果比較，所得趨勢結論也相似，但是使用氫氧化鉀所得生質柴油產率比使用氫氧化鈉來得高，顯示要得到同樣的產率，氫氧化鉀的需要量比較少。

(六) 各自最佳參數組合之 HPLC 分析結果

完整參數最佳化的過程還需要好幾倍的實驗數據以及數據化約的時間，然而提升的效益非常有限。本研究將以上各自參數之最佳值做成組合，進行前述生質柴油之製程，所得之產物以 HPLC 分析結果如圖 8 所示。此結果生質柴油之產出率達 90.83%，已可媲美前述文獻中其它研究結果之產出率。



(a) 廢食用油



(b)大豆油

圖 7. 轉酯化-氫氧化鉀的用量與溫度之關係

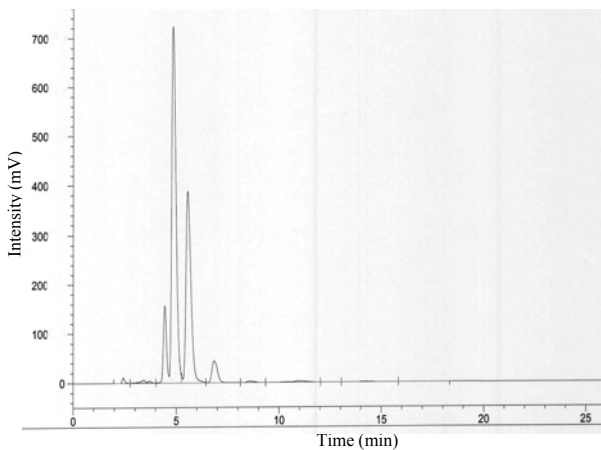


圖 8. 本研究最佳參數組合結果之 HPLC 分析圖 (廢食用油, 醇/油比例 6:1, KOH 1.5 wt.%, 60°C, 900 rpm, 反應時間 2hr)

五、結論

本研究以小型實驗探討以食用廢油製造生質柴油的影響參數, 生質柴油的產率則以高效液相層析法做量測分析, 實驗結果可得以下結論:

1. 在反應時間方面建議採 120 分鐘, 反應時間超過 120 分鐘對產率影響不大。
2. 醇/油比例保守應採用 6:1 以上以確保甲醇的用量足夠, 醇/油比例低到 3:1 對於廢食用油的轉酯反應有明顯的影響。
3. 攪拌轉數應達 900 rpm 以上, 使油脂和催化劑充分混合反應。繼續提升轉速之影響已不大。
4. 溫度越高對於轉酯反應並未有較好結果, 廢食用油最佳操作溫度約 60°C, 才能有較佳的產率, 對照組大豆油的最佳操作溫度約 70°C, 可以瞭解到廢食用油成分也有影響。
5. 相對於氫氧化鈉而言與氫氧化鉀的影響有相同之結果, 但是氫氧化鉀需要使用的量較少。

誌謝

本論文為國科會編號 NSC-96-2622-B-212-001-CC3 之小產學計畫, 由於國科會及合作廠商躍榮工業股份有限公司的支持, 使本計畫得以順利進行, 特此致謝。

參考文獻

1. 台中縣環保局 (民 97), 環保改善的再生燃料—生質柴油, 民 99 年 10 月 08 日, 取自 http://bumf.teepb.gov.tw/index/i_i_013.asp?id=1115&idx=1
2. 趙敏動、謝明學、孫逸民、陳玉舜、劉興鑑 (民 86), 儀器分析, 全威圖書有限公司, 台北。
3. Abigor, R. D., P. O. Uadia, T. A. Foglia, M. J. Hass, K. C. Jones, E. Okpefa, J. U. Obibuzor and M. E. Bafor (2000) Lipase-catalysed production of biodiesel fuel from some nigerian lauric oils. *Biochem*, 28, 979-981.
4. Alcantara, R., J. Amores, L. Canoira, E. Fidalgo, M. J. Franco and A. Navarro (2000) Catalytic production of biodiesel from soy-bean oil, used frying oil and tallow. *Biomass and Bioenergy*, 18, 515-527.
5. Ban, K., M. Kaieda, T. Matsumoto, A. Kondo and H. Fukuda (2001) Whole cell biocatalyst for biodiesel fuel production utilizing *Rhizopus oryzae* cells immobilized within biomass support particles. *Biochemical Engineering Journal*, 8(1), 39-43.
6. Basu, H. N. and M. E. Norris (1996) Process for production of esters for use as a diesel fuel substitute using a non-alkaline catalyst. US Patent 5,525,126.
7. Cole, S., J. V. Rao and P. Venkatacharyulu (1995) Thermoacoustic properties of methyl esters of N-alkanoic acids. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 72(6), 687-691.
8. Colucci, J. A., E. E. Borrero and F. Alape (2005) Biodiesel from an alkaline transesterification reaction of soybean oil using ultrasonic mixing. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 82(7), 525-530.
9. Freedman, B., E. H. Pryde and T. L. Mounts (1984) Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 61(10), 1638-1642.
10. Fukuda, H., A. Kondo and H. Noda (2001) Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 92(5), 405-416.
11. Gerpen, J. V. (2005) Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*, 86, 1097-1107.
12. Gryglewicz, S. (1999) Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts. *Bioresource Technology*, 70(3), 249-253.
13. Haas, M. J., P. J. Michalski, S. Runyon, A. Nunez and K.

- M. Scott (2003) Production of FAME from acid oil, a by-product of vegetable oil refining. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 80(1), 97-102.
14. Lai, C. C., S. Zullaikah, R. V. Shaik and Y. H. Ju (2005) Lipase-catalyzed production of biodiesel from rice bran oil. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80(3), 331-337.
15. Lang, X., A. K. Dalai, N. N. Bakhshi, M. J. Reaney and P. B. Hertz (2001) Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils. *Bioresource Technology*, 80(1), 53-62.
16. Lotero, E., Y. Liu, D. E. Lopez, K. Suwannakarn, D. A. Bruce and J. G. Jr. Goodwin (2005) Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(14), 5353-5363.
17. Ma, F., L. D. Clements and M. A. Hanna (1998) The effects of catalyst, free fatty acids and water on transesterification of beef tallow. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, 41(5), 1261-1264.
18. Martinot, E. (2006) Renewables Global Status Report 2006 Update, Retrieved October 8, 2010, from http://www.ren21.net/globalstatusreport/download/RE_GSR_2006_Update.pdf
19. Martinot, E. (2007) Renewables 2007 Global Status Report, Retrieved October 8, 2010, from http://www.martinot.info/Martinot_WREA2007.pdf
20. Martinot, E. (2010) Renewables 2010 Global Status Report, Retrieved October 8, 2010, from <http://www.commodities-now.com/reports/environmental-markets/3091-renewables-2010-global-status-report.html>.
21. Meher, L. C., V. S. Dharmagadda and S. N. Naik (2006) Optimization of alkali-catalyzed transesterification of *Pongamia pinnata* oil for production of biodiesel. *Bioresource Technology*, 97(12), 1392-1397.
22. Peterson, C. L., M. Feldman, R. Korus and D. L. Auld (1991) Batch type transesterification process for winter rape oil. *Applied Engineering in Agriculture*, 7(6), 711-716.
23. Shimada, Y., Y. Watanabe, T. Samukawa, A. Sugihara, H. Noda, H. Fukuda and Y. Tominaga (1999) Conversion of vegetable oil to biodiesel using immobilized *Candida antarctica* lipase. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76(7), 789-793.

收件：99.10.11 修正：99.11.10 接受：99.12.07