

由廢物(植物油精煉副產皂腳)提煉生質柴油
—廢物轉換為能源的過程方案—
Spent Vegetable Oils
—From Dumping to Pumping—

by Bill Lavers, USDA, USA
Oil and Fats International, July 2003

據美國農業部(USDA)Bill Lavers 的報導，USDA 的研究團隊，業已研發由植物油精煉廢物(Soap stocks, 精煉皂腳)，提煉脂肪酸甲酯(Fatty Acid Methyl Ester, FAME)，稱為生質柴油(Biodiesel)以供為環保燃料。他們研發兩種提煉 FAME 的製造過程，其品質性狀與由黃豆油提煉的 FAME 相類似。

在對於生質柴油的關心與興趣正在無庸置疑的提升當中，其成本與售價的先決條件(前提)仍限制其市場發展。能夠約束提煉更為經濟有效的製造過程方案，猶如更佳科技或採用更便宜的原料，抑或兩者兼具，均對未來的發展，卻佔有重要關鍵的角色。

經過幾年研究後，目前 USDA 的研究團隊，業已開發從植物油精煉廢物(如精煉皂腳)提煉生質柴油(即 FAME)的方法。到目前為止的實績甚具希望。在美國尤其從黃豆油(即大豆油)精煉過程所副產的廢物(皂腳)，其供應甚為豐富而且比最便宜的廢油，其價格更為低廉。這些廢物，若未予設法處理或利用以利物盡其用，則將成為產業廢棄物處理的問題點而自然地這個研究課題成為其目標。在美國，植物油精煉產業，其產量約為原油(未經精煉的黃豆粗油)的 6% 而年產量估計幾為幾億磅而折合約為 45,000 公噸。

皂腳係油類乳化物，約含 50% 水份而其餘為油脂，磷脂，不皂化物以及遊離脂肪酸。它通常經以硫酸與水蒸汽加熱予以酸化(Acidify)而產生酸化油(Acid Oil)，可供出售給飼料業供用。但皂腳本身及其脂肪酸不易有效的經由通常的鹼催化交酯化反應(Alkali-catalyzed transesterification)予以提煉 FAME，蓋因鹼觸媒(Alkali-catalyst)甚易與遊離脂肪酸(FFA)作用反應而產生鈉鹽(即肥皂)所致。如是，經予開發實驗室規模的提煉製造

過程，於 2000 年予以發展，它主要係由三個步驟構成，即皂腳經由鹼性水解，去除水份以及經使用甲醇將脂肪酸予以酸催化酯化反應 (Acid-catalyzed esterification)。

快速酯化過程:

皂腳經鹼性水解後，所得脂肪酸生成物的殘留水份，必須予以控制在 10% 以下，而最好以 4% 以下為宜，以利避免阻礙下一個步驟的酸催化酯化反應。在脫水乾燥步驟必須將其水份降低到上述含量層次。將所得反應生成物的脂肪酸：甲醇：硫酸比率調節在 1：30：5 (於此，甲醇係大幅過剩量)，而經於 35°C，常壓下予以反應，約須 10 分鐘則可完成酯化反應。爾後予以回收 FAME 液層，其產率約為 60%。而其餘 FAME 仍留在其他液固態部份，經以甲醇予以萃取 FAME。由此所得總 FAME 部份，經以水與食鹽予以水洗後，製得理論量 96% 的脂肪酸甲醇。

在這個提煉方法的主要阻礙，實質上在於需要乾燥皂腳的過程，它係在工業規模生產時，大幅影響成本的階段。再者，在這個過程所產生硫酸鈉固體副產物，乃須設法予以廢棄。經研討認為在油脂精煉過程中，採用氫氧化鉀 (KOH) 以替代氫氧化鈉 (NaOH)，以產生硫酸鉀，可供為潛在價格高昂的肥料原料。

採用上述形態的皂腳做原料，當然可將所有脂肪酸有效的轉換為 FAME，而同時這種處理過程可確保不會產生副產物的廢棄問題。

採用酸油 (Acid Oil) 做為原料的酯化反應:

實際上為了改善反應過程而可採用酸油做為原料，卻比皂腳為佳，而其改善過程的詳細情況，最近經 USDA 予以發展。雖然酸油比皂腳較貴，但在美國酸油係一種商品，其售價約為精製植物油的一半，因此，仍可期望其供為低成本的生質柴油製造原料。

通常的黃豆酸油 (即黃豆油皂腳，經予以酸化所得者) 含有 59.3% 遊離脂肪酸，28.0% 三甘油酯 (Tri Acyl Glycerol, TAG) (或稱三醯基甘油) 以及 4.4% 二醯基甘油 (Oil Acyl Glycerol, DAG) 而可供類似的酸催化酯化反應過程的原料。經研討認為採用脂肪酸：甲醇：硫酸的比率為 1：15：1.5，於 65°C，常壓下，經 26 小時可獲取最高酯化率。

雖然使用 15 莫耳(Molar)過剩量的甲醇與較長的反應時間條件，但酸催化酯化反應，仍無法利用酸油中所含 TAG 與 DAG，使之有效反應。因此，另考量其他處理方式，即經以水蒸汽在 PH 11 以上狀態予以處理原來的皂腳，使其完全皂化。繼而將完全皂化的皂腳予以酸化，即得高酸含量的酸油(Acid Oil)，而它含有 96.2%遊離脂肪酸，微乎其微的 TAG，DAG 或 MAG(Mono Acyl Glycerol)。

於是，最佳酸化條件，係在 65°C 採用脂肪酸：甲醇：硫酸的比率為 1：1.8：0.17 予以反應 14 小時，而其 FAME 的回收率為理論量的 89%。因此，高酸含量的酸油係比通常酸油更佳可供為製造 FAME 的優異原料。蓋因最佳酯化反應僅需要大約 8 分之 1 的甲醇量及較少量的硫酸而已，同時其酯化生成物幾乎沒有殘留的 TAG，DAG 或 MAG 所致。然而經由這個改進方法所得的 FAME 含有太多的遊離脂肪酸而無法符合 ASTM 標準的生質柴油規範。它約為 17mg FFA/g，然而 ASTM 的最高容許含量僅為 3.91mg FFA/g 而已。經予簡單以鹽水、碳酸氫鈉及石灰(Lime)(含有 NaCl, NaHCO₃, Ca(OH)₂)予以水洗後，使鈣鹽沈澱則可將 FFA 降低到 3.5mg/g。或輪流再予酯化一次，亦可得到類似結果。

如此，修改反應處理過程，不需要經過高成本而較長反應時間的皂腳乾燥而同時並不會產生固態硫酸鈉廢副產物。於是，硫酸鈉係在皂腳的酸化過程中，經以液態予以去除而以液態廢物予以廢棄，猶如通常的酸化工場作業過程一樣。

脂肪酸甲酯(FAME)品質與廢氣排放(Emissions)：

USDA 研究團隊，提示經由皂腳或高酸含量的酸油所製得的 FAME 品質，均與經由直接提煉者類同。以中間工場(Pilot plant)規模經由皂腳提煉的生質柴油，依照嚴格的 ASTM 規格予以測試並經與 Colorado 州礦業學院的 Dr. Robert McCormick 合作，採用重型柴油引擎(Heavy-duty diesel engine)依照美國環保署議定書(EPA Protocol)規定予以測試廢氣排放數據。

依據 2001 年發表的結果，其 FAME(即生質柴油)經各種測試，均符合 ASTM 標準規範，諸如閃火點、水份、沈澱成份、殘留碳量、硫酸鹽灰份、密度、動態粘度(Kinetic viscosity)，含硫量，十六烷值(Cetane

number)，濁點(Cloud point)、銅腐蝕、酸價(Acid value)，遊離甘油及總甘油(Free glycerine & total glycerine)。

廢氣排放數據(包括由 B100 及 B20 所排放者)，均與由黃豆油直接提煉的生質柴油類同。與石化柴油比較，其總碳氫化合物量、微粒子量、分別各減少 55%、53%、及 48%，然而氧化氮卻增加 9%。

這些技術可對於有興趣者，提供專利應用。USDA 研究團隊尋找對他們提供技術有興趣或進一步求發展的產業夥伴。