

3.原料與組成

用來產製生質柴油之原料，包括植物性油（Vegetable oil）、動物性脂肪（Animal fats）、廢棄油脂（Wasted oil/fat）或油炸過油（Wasted cooking oil）：

- 1.植物性油：油菜籽油（Rapeseed oil）、黃豆油（Soybean oil）、黃芥菜籽油（Yellow mustard seed oil）、棕櫚油（Palm oil）、橄欖油（Olive oil）、海藻（Algae）、向日葵油（Sunflower oil）、煙草籽油（Tobacco seed oil）。
- 2.動物性脂肪：牛油（Tallow）、油脂（Grease）。
- 3.廢棄油脂或油炸過油：廢棄棕櫚油（Waste palm oil）、廢棄動物脂肪（Waste animal fat）、油炸油（Wasted cooking oil）。

其中，在室溫下為固體者，稱為脂肪（Fat），如豬油（Lard）、牛油（Beef tallow）、奶油（Butter）等；在室溫下為液體者，稱為油類（Oil），如花生油（Peanut oil），黃豆油（Soybean oil）、向日葵油（Sunflower oil）。

這些油脂（Fats/Oils）是脂肪酸（Fatty acid）與甘油（Glycerin）合成之化合物，主要成分為三酸甘油酯（Triglyceride），小部分為游離脂肪酸（Free fatty acid）、水、磷脂質（Phospholipid）、脂醇（Sterol）、氣味（Odorant）及其他不純物。其中，游離脂肪酸與水之存在，對於油脂、醇類與催化劑之轉酯反應有負面影響。

3.1 脂肪酸

3.1.1 羧酸

羧酸（Carboxylic acids；RCOOH）（圖 3-1-1）在自然界中常以游離狀態或以鹽或酯之形態存在於動、植物體中。由於羧酸可以從天然產物中獲得，因此它們常根據最初之來源而有俗名，如蟻酸、醋酸、草酸等。

羧酸是一種重要之有機酸（Organic acids），為烴分子中之氫原子被羧基（Carboxyl group，-COOH）取代後生成之化合物；其中，羧基是羧酸之官能基（Function group），R 可以是一個氫原子或是烴基（Alkyl group， C_nH_{2n+1} ）。按照烴基構造之不同，羧酸可分為脂肪族羧酸（即脂肪酸）、脂環族羧酸和芳香族羧酸。當羧酸之羥基被其它原子團取代時，則形成羧酸衍生物，主要有羧酸酯、酰鹵、酸酐和酰胺。

羧酸之命名法係以碳原子數為依據，例如，含有兩個碳原子者，稱為乙酸，四個碳原子者，稱為丁酸，依此類推，如表 3-1-1。

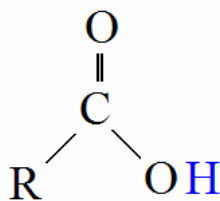


圖 3-1-1 羧酸結構圖 (Structure of a carboxylic acid)

表 3-1-1 羧酸命名列表

碳數	中文名稱	英文名稱	中文俗名	英文俗名	結構簡式
1	<u>甲酸</u>	Methanoic	蟻酸	Formic	HCOOH
2	<u>乙酸</u>	Ethanoic	醋酸	Acetic	CH ₃ COOH
3	<u>丙酸</u>	Propanoic	初油酸	Propionic	CH ₃ CH ₂ COOH
4	<u>丁酸</u>	Butanoic	酪酸	Butyric	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH
5	<u>戊酸</u>	Pentanoic	纈草酸	Valeric	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH
6	<u>己酸</u>	Hexanoic		Caproic	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH
7	庚酸	Heptanoic			CH ₃ (CH ₂) ₅ COOH
8	辛酸	Octanoic			CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH
9	壬酸	Nonanoic			CH ₃ (CH ₂) ₇ COOH
10	<u>癸酸</u>	Decanoic			CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH
11					CH ₃ (CH ₂) ₉ COOH
12	十二酸	Dodecanoic	月桂酸	Lauric	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH
13					CH ₃ (CH ₂) ₁₁ COOH
14	十四酸	Tetradecanoic	豆蔻酸	Myristic	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH
15					CH ₃ (CH ₂) ₁₃ COOH
16	十六酸	Hexadecanoic	<u>軟脂酸</u> 、 <u>棕櫚酸</u>	Palmitic	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH
17					CH ₃ (CH ₂) ₁₅ COOH
18	十八酸	Octadecanoic	<u>硬脂酸</u>	Stearic	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH
19					CH ₃ (CH ₂) ₁₇ COOH
20	二十酸	Eicosanoic	<u>花生酸</u>	Arachidic	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH
21					CH ₃ (CH ₂) ₁₉ COOH
22					CH ₃ (CH ₂) ₂₀ COOH
23					CH ₃ (CH ₂) ₂₁ COOH
24					CH ₃ (CH ₂) ₂₂ COOH

3.1.2 脂肪酸之種類

脂肪酸是一種羧酸化合物，由碳氫組成之直鏈狀烴基與羧基連結所構成。當直鏈內碳數在 6 個以下者，稱為短鏈脂肪酸，碳數在 8-10 個者，稱為中鏈脂肪酸，碳數在 12 個以上者，稱為長鏈脂肪酸。

此外，脂肪酸亦可依據直鏈之飽和度 (Saturation)，分為飽和脂肪酸 (Saturated fatty acid) 及不飽和脂肪酸 (Unsaturated fatty acid) 兩種 (表 3-1-2)：

1. 飽和脂肪酸：直鏈內碳鏈均為單鍵結合者。其通式為 $C_nH_{2n+1}COOH$ ，自然界中存在者多為直鏈 (Straight chain)，很少支鏈。
2. 不飽和脂肪酸：直鏈內碳鏈中有雙鍵者。僅有一個雙鍵者，稱為單一不飽和 (Monounsaturated fatty acid)，有兩個以上者，稱為多元不飽和 (Polyunsaturated fatty acid)：
 - (1) 單一不飽和脂肪酸：通式為 $C_nH_{2n-1}COOH$ ，如油酸 (Oleic Acid)。
 - (2) 多元不飽和脂肪酸：通式為 $C_nH_{2n-3}COOH$ ，如亞麻油酸 (Linoleic Acid)。有三個雙鍵者，其通式為 $C_nH_{2n-5}COOH$ ，如次亞麻油酸 (Linolenic Acid)。有四個雙鍵者，其通式為 $C_nH_{2n-7}COOH$ ，如花生油酸。

表 3-1-3、4-1-4、4-1-5 分別為常見之動植物油脂組成。以黃豆油與動物油脂為例，含量最多之五種長碳鏈 R 為：

1. 棕櫚酸 (Palmitic)： $R = CH_3 - (CH_2)_{14} -$ ，含 16 個碳原子，無雙鍵 (16:0)。
2. 硬脂酸 (Stearic)： $R = CH_3 - (CH_2)_{16} -$ ，含 18 個碳原子，無雙鍵 (18:0)。
3. 油酸 (Oleic)： $R = CH_3 - (CH_2)_7 - CH=CH(CH_2)_7 -$ ，含 18 個碳原子，1 個雙鍵 (18:1)。
4. 亞麻油酸 (Linoleic)： $R = CH_3 - (CH_2)_7 - CH=CH - CH_2 - CH=CH(CH_2)_4 -$ ，含 18 個碳原子，2 個雙鍵 (18:2)。
5. 次麻油酸 (Linolenic)： $R = CH_3 - (CH_2)_7 - CH=CH - CH_2 - CH=CH - CH_2 - CH=CH - CH_2 -$ ，含 18 個碳原子，3 個雙鍵 (18:3)。

表 3-1-2 脂肪酸之分類、組成與來源

分類	普通名稱	碳原子數： 雙鍵	分子式	食物來源
飽和 脂肪 酸	丁酸 Butyric	4 : 0	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	奶油
	己酸 Caproic	6 : 0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	奶油
	辛酸 Caprylic	8 : 0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	椰子油、奶油
	癸酸 Capric	10 : 0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	棕櫚油、椰子油、奶油
	月桂酸 Lauric	12 : 0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	椰子油、奶油
	(肉)豆蔻酸 Myristic	14 : 0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	椰子油、奶油、肉豆蔻脂肪
	棕櫚酸 Palmitic	16 : 0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	牛肉、豬肉、羊肉，大部份植物脂肪
	硬脂酸 Stearic	18 : 0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	牛肉、豬肉、羊肉，大部份植物脂肪
	花生酸 Arachidic	20 : 0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	花生油、豬油
單一 不飽 和脂 肪酸	棕櫚油酸 Palmitoleic	16 : 1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	奶油和種子油
	油酸 Oleic	18 : 1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	橄欖油、肉類、與其他大部份脂肪和油類
多元 不飽 和脂 肪酸	亞麻油酸 Linoleic	18 : 2	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	玉米、棉子、黃豆、向加葵、紅花子油、雞油、核桃等
	次麻油酸 Linolenic	18 : 3	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	黃豆油、其他植物油、蛋黃
	花生四烯酸 Arachidonic	20 : 4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	食物中微量

表 3-1-3 常見油脂之脂肪酸組成 (ScientificPsychic.com, 2007)

Oil or Fat	Unsat./Sat. ratio	Saturated					Mono unsaturated	Poly unsaturated	
		Capric Acid 10:0	Lauric Acid 12:0	Myristic Acid 14:0	Palmitic Acid 16:0	Stearic Acid 18:0	Oleic Acid 18:1	Linoleic Acid ($\omega 6$) 18:2	Alpha Linolenic Acid ($\omega 3$) 18:3
Almond Oil	9.7	-	-	-	7	2	69	17	-
Beef Tallow	0.9	-	-	3	24	19	43	3	1
Butterfat (cow)	0.5	3	3	11	27	12	29	2	1
Butterfat (goat)	0.5	7	3	9	25	12	27	3	1
Butterfat (human)	1.0	2	5	8	25	8	35	9	1
Canola Oil	15.7	-	-	-	4	2	62	22	10
Cocoa Butter	0.6	-	-	-	25	38	32	3	-
Cod Liver Oil	2.9	-	-	8	17	-	22	5	-
Coconut Oil	0.1	6	47	18	9	3	6	2	-
Corn Oil (Maize Oil)	6.7	-	-	-	11	2	28	58	1
Cottonseed Oil	2.8	-	-	1	22	3	19	54	1
Flaxseed Oil	9.0	-	-	-	3	7	21	16	53
Grape seed Oil	7.3	-	-	-	8	4	15	73	-
Lard (Pork fat)	1.2	-	-	2	26	14	44	10	-
Olive Oil	4.6	-	-	-	13	3	71	10	1
Palm Oil	1.0	-	-	1	45	4	40	10	-
Palm Olein	1.3	-	-	1	37	4	46	11	-
Palm Kernel Oil	0.2	4	48	16	8	3	15	2	-
Peanut Oil	4.0	-	-	-	11	2	48	32	-
Safflower Oil	10.1	-	-	-	7	2	13	78	-
Sesame Oil	6.6	-	-	-	9	4	41	45	-
Soybean Oil	5.7	-	-	-	11	4	24	54	7
Sunflower Oil	7.3	-	-	-	7	5	19	68	1
Walnut Oil	5.3	-	-	-	11	5	28	51	5

表 3-1-4 常見油脂之脂肪酸組成 (Loterio et al., 2005)

Fatty acid	Fatty acid composition, wt %							sat. (%)
	Myristic 14:0	Palmitic 16:0	Palmitoleic 16:1	Stearic 18:0	Oleic 18:1	Linoleic 18:2	Linolenic 18:3	
Rapeseed oil		3.5		0.9	64.4	22.3	8.2	4.4
Virgin olive oil		9.2	0.8	3.4	80.4	4.5	0.6	12.6
Sunflower oil		6.0		4.2	18.7	69.3		10.2
Safflower oil		5.2		2.2	76.3	16.2		7.4
Soybean	0.1	10.6		4.8	22.5	52.3	8.2	15.5
Palm oil	1.2	47.9		4.2	37	9.1	0.3	53.3
Choice white grease		23.3	3.5	11.0	47.1	11	1.0	37.8
Poultry fat		22.2	8.4	5.1	42.3	19.3	1.0	35.7
Lard	1.7	17.3	1.9	15.6	42.5	9.2	0.4	34.6
Edible tallow	4.8	28.4		14.8	44.6	2.7		52.0
Yellow grease	2.4	23.2	3.8	13.0	44.3	7.0	0.7	38.6
Brown grease	1.7	22.8	3.1	12.5	42.4	12.1	0.8	37.0

表 3-1-5 常見油脂之脂肪酸組成 (National Biodiesel Fuel Education Program, 2007)

Oil or fat	Myristic acid 14:0	Palmitic acid 16:0	Stearic acid 18:0	Oleic acid 18:1	Linoleic acid 18:2	Linolenic acid 18:3	Arachidic acid 20:0	22:1
Soybean		6-10	2-5	20-30	50-60	5-11		
Corn	1-2	8-12	2-5	19-49	34-62	trace		
Peanut		8-9	2-3	50-65	20-30			
Olive		9-10	2-3	73-84	10-12	trace		
Cottonseed	0-2	20-25	1-2	23-35	40-50	trace		
Hi linoleic Safflower		5.9	1.5	8.8	83.8			
Hi Oleic Safflower		4.8	1.4	74.1	19.7			
Hi Oleic Rapeseed		4.3	1.3	59.9	21.1	13.2		
Hi Erucic Rapeseed		3.0	0.8	13.1	14.1	9.7	7.4	50.7
Butter	7-10	24-26	10-13	28-31	1-2.5	0.2-0.5		
Lard	1-2	28-30	12-18	40-50	7-13	0-1		
Tallow	3-6	24-32	20-25	37-43	2-3			
Linseed Oil		4-7	2-4	25-40	35-40	25-60		
Yellow grease	2.43	23.24 16:1=3.79	12.96	44.32	6.97	0.67		

3.1.3 脂肪酸之命名

飽和脂肪酸之命名係以包括羧基碳原子在內之最長碳鏈內之碳原子數目為依據，兩個碳原子者，稱為乙酸，四個碳原子者，稱為丁酸，依此類推；而甲基所在位置，則從羧基碳原子開始計算，如圖 3-1-2。

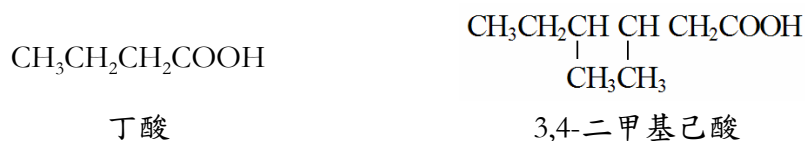


圖 3-1-2 飽和脂肪酸之命名例

至於不飽和脂肪酸之命名亦以包括羧基碳原子在內之最長碳鏈內之碳原子數目為依據；而雙鍵與甲基所在位置，則從羧基碳原子開始計算，如圖 3-1-3。



圖 3-1-3 不飽和脂肪酸之命名例

3.2 甘油

甘油即丙三醇或稱為 1,2,3-Propanetriol 或 1,2,3-Trihydroxypropane，其通式為 $C_3H_8O_3$ ：HO-CH₂-CH(-OH)-CH₂-OH（圖 3-2-1），俗稱洋蜜，是一種帶甜味、無色、透明、無氣味之糖漿狀黏稠液體，係於分解油質、脂肪、糖蜜時所製成，為製皂工業之副產品，亦可由石油熱解氣體中之丙烯合成，沸點 290°C，吸水性很強。

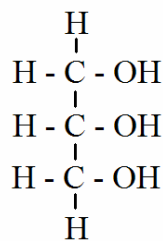


圖 3-2-1 甘油結構圖

甘油除了與高級脂肪酸化合成酯，存在動植物脂肪中，用來製作補蚊膠、潤膚劑、化粧品、複寫紙、硝化甘油、甘油肥皂等產品外，也可與磷酸脂和羧酸脂搭配製造出多種之磷酯（Phospholipids），包括卵磷脂（Lecithins）、溶血卵磷脂及縮醛磷脂（即體液素原 Plasmalogen）等。以卵磷脂為例，它是蠟質、呈淡棕色，存在於貝殼類、植物種籽（如大豆）與蛋黃等動物組織中，廣泛應用於製造藥物、食品、飼料、化粧品及潤滑劑，甚至橡膠加工。

此外，由於甘油具有吸收並保持水分之能力，成為許多化粧品（潤膚劑、唇膏等）、食品、藥物之配方成分，加上甘油與水分子極易生成氫鍵，使得水與水間之規律性結構被擾亂，因此摻有甘油之水不容易結冰，使得甘油常被當作冷藏保護劑，在貯存紅血球、精子或其動物組織之前，加入甘油可以使紅血球保存期限由 21 天，延長至 3 年之久。

3.3 甘油酯（Glyceride）

甘油酯係由甘油與脂肪酸酯化而成。甘油之三個氫氧根（-OH；hydroxyl functional groups）與一個，或兩個，或三個脂肪酸（RCOOH）發生酯化反應，所形成之甘油酯分別稱為單酸甘油酯（Monoglyceride；MG）、二酸甘油酯（Diglyceride；DG）、三酸甘油酯（Triglyceride；TG）。

3.3.1 三酸甘油酯（Triglyceride；TG）

甘油之三個氫氧根分別與三個脂肪酸酯化反應所形成之甘油酯，稱為三酸甘油酯；即三酸甘油酯係由一個分子之甘油與三個分子之脂肪酸酯化反應而成，如圖 3-3-1。

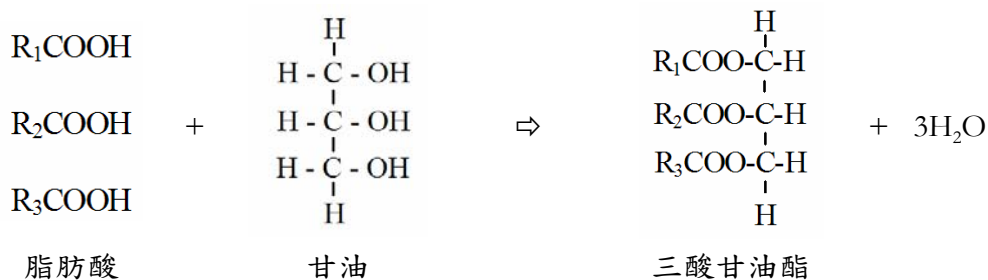


圖 3-3-1 甘油與脂肪酸之合成反應

三酸甘油酯之化學結構通式為 $R_1\text{COOCH}_2\text{-R}_2\text{COOCH-R}_3\text{COOCH}_2$ ，其中， R_1 、 R_2 、 R_3 為脂肪酸之長碳鏈或氫原子 R，三者可能都不同，也可能都相同，或僅有兩者相同。

以橄欖油 (Olive oil) (圖 3-3-2) 與 Tristearin (圖 3-3-3) 為例，前者包含兩個油酸 (Oleic acid; C18:1) 與一個棕櫚酸 (Palmitic acid; C16:0)，後者包含三個硬脂酸 (Stearic acid; C18:0)。

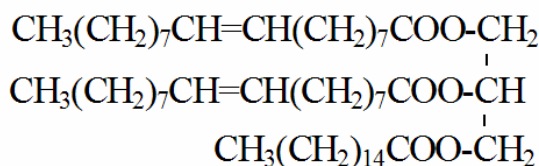


圖 3-3-2 橄欖油結構圖

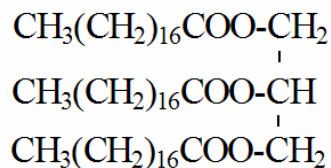


圖 3-3-3 Tristearin 結構圖

3.3.2 二酸甘油酯 (Diglyceride ; DG)

甘油之三個氫氧根僅有兩個與脂肪酸發生酯化反應所形成之甘油酯，稱為二酸甘油酯，除可作為冰淇淋、餅乾、蛋糕、化妝品及飼料用之乳化劑外，也可用於油炸、烹調等。

二酸甘油酯依脂肪酸與甘油結合之位置，分成 1,2 -Diglyceride 與 1,3-Diglyceride 兩類 (圖 3-3-4)。

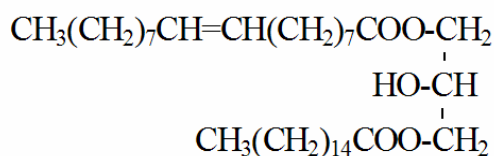


圖 3-3-4 1,3-Diglyceride 結構圖

3.3.3 單酸甘油酯 (Monoglyceride ; MG)

甘油之三個氫氧根僅有一個與脂肪酸發生酯化反應所形成之甘油酯，稱為單酸甘油酯 (圖 3-3-5)。

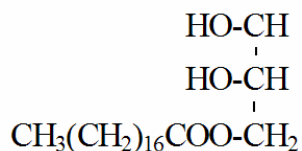


圖 3-3-5 1-Monoglyceride 結構圖

