

油菜籽油逆向萃取研究

于明嘉¹，李允中²，謝志誠³

1. 前國立台灣大學生物產業機電工程學系碩士班研究生
2. 國立台灣大學生物產業機電工程學系、生物能源研究中心副教授，本文通訊作者
3. 國立台灣大學生物產業機電工程學系、生物能源研究中心教授

摘 要

菜籽油是高潛力的生質柴油原料，其油脂的萃取實驗在文獻上討論很多，但很少以工業實際使用的逆向萃取法進行數據分析。本研究旨在探討分別使用正己烷、乙醇作為萃取溶劑，進行菜籽油逆向萃取方法的效率分析與可行性評估。本研究建立多級逆向萃取的數學模式，並分別以兩種溶劑與固體比(E/R=4, 8)進行實驗，驗證數學模式的實驗結果顯示E/R=4效果較佳，六級的逆向萃取，萃取收率達90%且萃取液濃度可維持8~9% (w/w)。文獻上曾討論以乙醇萃取同時進行交酯反應，但在本研究另以數學模式模擬不同級數與E/R比下，乙醇逆向萃取菜籽油，在E/R=20的九級逆向萃取，萃取液濃度才只有1.5~1.6% (w/w)，萃取收率可達87%，然而萃取液濃度過低將成為以乙醇進行萃取同時交酯反應在工業操作的最大阻礙。

關鍵詞：逆向萃取、油菜籽、正己烷、乙醇

STUDIES ON COUNTER-CURRENT EXTRACTION OF RAPESEED OIL

Ming-Chia Yiu¹, Yeun-Chung Lee², Jyh-Cherng Shieh³

1. Former Graduate Student, Department of Bio-Industrial Mechatronics Engineering, National Taiwan University.
2. Associate Professor, Department of Bio-Industrial Mechatronics Engineering, Bioenergy Research Center, National Taiwan University, Corresponding Author.
3. Professor, Department of Bio-Industrial Mechatronics Engineering, National Taiwan University.

ABSTRACT

Rapeseed is one the major feed stocks for biodiesel with great potential. The feasibility and efficiency of counter-current rapeseed oil extraction systems with hexane and ethanol as solvents were studied. A mathematical model for multi-stage counter-current extraction was developed and verified in this research. Six-stage counter-current extraction experiments were carried with two different solvents to raffinate ratio (E/R) i.e. E/R=4, 8. A better result was found with E/R=4, that gave 90% in oil recovery and 8~9% (w/w) oil concentration in extract. Counter-current

ethanol-rapeseed oil extraction with various stages and E/R ratios were simulated. A nine-stage extraction with E/R= 20 shown that the oil concentration in ethanol was 1.5 1.6% (w/w) and oil recovery was 87%. Although in-situ extraction-transesterification might be considered for the ethanol - rapeseed oil system in literatures, but low oil concentration in extract might obstruct the idea to be practical in industrial application.

Keywords : Counter-Current Extraction, Rapeseed, Hexane, Ethanol

一、前言

油菜籽(rapeseed, *Brassica chinensis* var. *oleifera*) 具有高含油量, 然而因菜籽油含有高量芥酸, 對人體及動物有不良影響, 故不被推廣為食用油脂。油菜亦具有高生命力, 能抑制雜草生長增加土壤肥份, 因此為台灣常用的綠肥兼景觀遊憩作物。近年來國際油價飆漲, 發展生質能源的議題被廣泛討論, 菜籽油成為歐美各國產製生質柴油的大宗來源, 若能廣泛利用休耕農田種植的綠肥油菜, 結合原物料開發、技術發展, 輔導生質柴油產銷供應鏈, 必能帶動生質能源產業的發展。

油脂萃取已經是一個具有規模的產業, 但油脂萃取的研究常侷限於實驗室的萃取分析, 很少探討工業界普遍應用的逆向萃取作業(Kemper, 2005), 文獻上近年來的研究也多集中在實驗室單槽分析與不同溶劑的試驗(Tulbentci, 1986; Sasmaz, 1996; Thobani and Diosady, 1997 a, b)。國內大型的油脂萃取工廠長期經營大豆油的萃取, 分析油菜籽油的逆向萃取, 有助於國內生質油料萃取的量產操作。正己烷是工業上常用的油脂萃取溶劑, 因此本研究探討以正己烷逆向萃取國產油菜籽的操作以期對國內生質能源工業有所助益。

降低生產生質柴油所需能源之投入一直是生質柴油生產的議題, 故近年有萃取脂化整合製程的發展(Ozgul and Turkay, 1993; Kildiran et al.1996; Siler-Marinkovic and Tomasevic, 1998; Haas et al. 2004; Ozgul and Yucel, 2003), 使用酯化用的醇類為萃取溶劑, 其中乙醇是被推薦的溶劑之一, 因此本研究目的為分別以乙醇、正己烷等溶劑進行逆向萃取的比較, 期望歸納出一套符合生質柴油製程的萃取程序, 以降低生質柴油生產成本, 提昇再生能源的實用性。

二、實驗方法

(一)實驗材料與設備

本研究的實驗材料與設備如下: 油菜籽來自台中縣新社鄉大南村之行政院農業委員會種苗改良繁殖場; 黃豆購買自政豐農產企業有限公司; 正己烷(C_6H_{14}): BAKER ANALYZED, 95%; 乙醇(C_2H_5OH): 台灣菸酒股份有限公司, 95度藥用酒精; 乙醚($(C_2H_5)_2$): NIHON SHIYAKU INDUSTRIES, LTD.; Soxhlet萃取設備: 冷凝管與萃取管, JEENG MEI, BOROSILICATE GLASS; 250 mL 燒瓶, PYREX; 加熱板, CHANNEL, 溫度可控制在 30 300 ; 果菜汁機: SANYO, SM-181。

(二)基本成份測定

本實驗依據 AOAC International (2000)分析植物性原料的方法, 分析油菜籽的水份: 930.04、灰分(Ash): 930.05、粗脂肪(Crude fat): 930.09、粗纖維(Crude fiber): 930.10 及凱式氮(TKN): 978.04。成份分析時除分析油菜籽外, 亦同時分析黃豆做為參考。

在本研究中最主要的目的是探討油菜籽中油脂的萃取收率, 其定量程序, 為上述之粗脂肪分析方法。使用 Soxhlet 萃取設備, 取磨碎樣本, 精秤約 25 g, 加入圓筒濾紙中, 其上輕塞脫脂棉, 置入 105 烤箱中乾燥 2 3 小時後取出冷卻至室溫。將適量乙醚加入裝有沸石的脂肪瓶中, 並將兩者置入 Soxhlet 脂肪抽出器中, 持續萃取 8 小時以上, 取出萃取液, 蒸餾除去乙醚再經乾燥, 所得脂肪瓶中增加的油脂即為樣品的粗脂肪。

(三) 萃取實驗

1. 萃取參數的測定

本研究分別使用正己烷與酒精作為逆向萃取的溶劑，為了解油脂在溶劑與油菜籽間在平衡時的分配係數(Equilibrium distribution coefficient)及萃取過程質量傳遞的擴散係數(Diffusion coefficient)，故需先量測不同溶劑 / 油菜籽 (液固比: E/R) 比率下，溶劑內的含油濃度隨時間變化與平衡的關係。

取 25 g 的油菜籽與 30 mL 的溶劑先使用果菜汁機充分攪拌磨碎 2 分鐘，隨即將磨至泥狀的樣本倒入 500 mL 的血清瓶中，並加入溶劑到達設定量，依據實驗所需設定的萃取時間與萃取溫度 60 °C，進行攪拌萃取。萃取結束時將萃取液先利用 200 mesh 濾網進行固液分離，隨後將濾出液緩慢倒入裝有濾紙(4.7 cm, 100 circles)的薄膜過濾器並利用空氣泵保持抽氣狀態進行過濾，最後將濾出液使用 85 °C 水浴進行蒸餾與乾燥，即可得不同液固比條件下之溶劑的含油量，經計算可得溶劑萃取的分配係數與質量傳遞擴散係數，計算方式採用 Schwartzberg and Chao (1982)所提議的圖解法。

2. 批次逆向萃取

逆向萃取可以提高萃取液內溶質的濃度以減少溶劑使用量與溶劑回收時的能量消耗，同時也可以降低萃餘固體內溶質的殘留以提高萃取的收率。工業上使用的萃取操作程序都採用逆向萃取，萃取設備的形式很多，有批式、連續式，其機械構造與作業方法各有差異，但是程序大都可以用批式的多級逆向萃取來近似與模擬(Schwartzberg, 1987)。圖 1 為一個六級批式逆向萃取系統的流程圖。多

級逆向萃取系統由多個萃取槽組成，以固體進料次序命名依序稱為第 1 槽、第 2 槽等等。在中間各級，以圖 1 之第 3 級為例，萃餘固體由第 2 級分離倒入第 3 級萃取槽，加上由第 4 級分離的萃取液 (溶劑與部分萃取溶質)，經過一段的萃取時間後，以過濾分離，分離出的萃餘固體進入第 4 級萃取槽繼續下一級的萃取，分離出的萃取液則倒入第 2 級的萃取槽作為溶劑。以六級的批式逆向萃取系統為例，尚未經過萃取的種子倒入第 1 級之萃取槽，尚未使用過的溶劑則倒入最後一個 (第 6 級) 的萃取槽。圖 1 所示的流程是一個已經達到穩態操作的系統，在操作開始時並不能立即達到穩態，必須經過一段啟始(Start-up)的過程。圖 2 所示為本研究之六級批式逆向萃取實驗的啟始程序。圖中的第一輪的萃取瓶，每階段萃取、分離完成時加入新的溶劑繼續做下一階段的萃取，一直到完成六次的萃取。第二輪的萃取瓶則以第一輪分離的萃取液為溶劑萃取五次，至第六次則採用清淨溶劑。第三輪的萃取瓶則以第二輪分離的萃取液為溶劑萃取五次，至第六次則採用清淨溶劑，依此次序類推。程序進行到圖 2 中標示阿拉伯數字之各萃取瓶時，系統即達到穩態。實驗取油菜籽 25 g 與依設計所定之液固比的溶劑量，放入果菜汁機磨碎混合 2 分鐘，將泥狀種子倒入 500 mL 血清瓶並加入正己烷 70 mL，放入攪拌子攪拌進行批次逆向萃取，每級操作時間為 10 分鐘，萃取溫度為 60 °C。六級批次萃取作業結束後，將種子與萃取液先利用 200 mesh 濾網進行固液分離，經固液分離後的油菜籽倒入萃取瓶與上一級溶劑進行下一級的萃取。在達到圖 2 程序所示的穩態階段，將每一萃取

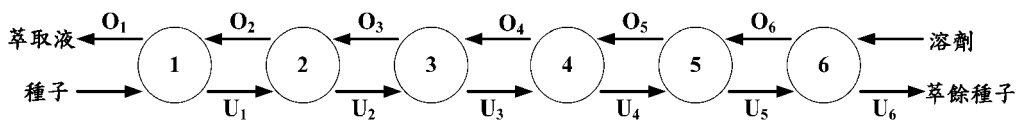


圖 1 六級混合 分離批式逆向萃取程序流程圖

Fig.1 Flow diagram for a six stage mixer-settler counter-current batch extraction process

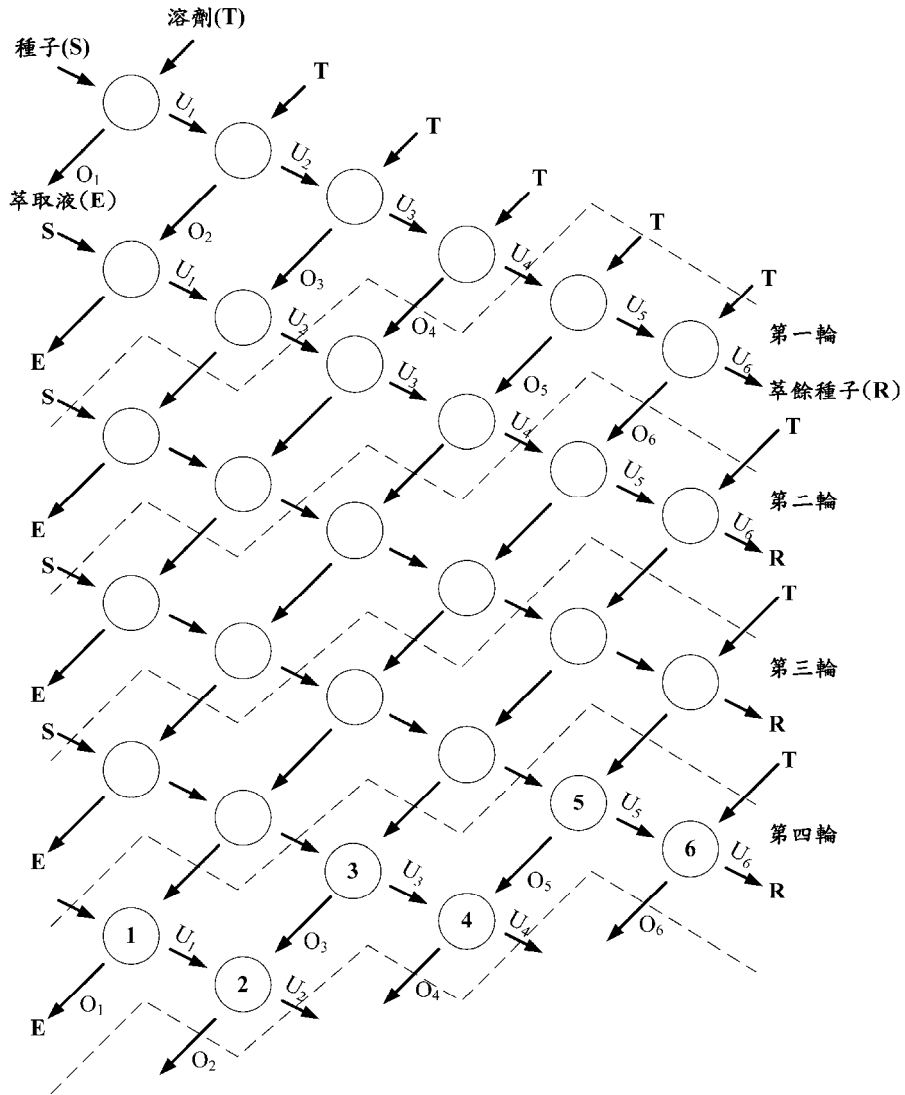


圖 2 六級混合-分離式逆向萃取程序的啟始程序

Fig.2 Start-up for a six stage mixer-settler counter-current batch extraction process

瓶固體過濾，濾出液緩慢倒入裝有濾紙(4.7 cm, 100 circles)的薄膜過濾器並利用空氣泵保持抽氣狀態進行過濾，最後將濾出液使用 85 水浴進行蒸餾回收溶劑，乾燥後可得粗油菜籽油。萃取後的種子殘渣，利用乙醚進行 Soxhlet 萃取，分析殘留的油脂。

四 多級逆向萃取模式建立

1. 單級萃取

現假設一個單級混合 - 分離固 - 液萃取系統，投入之固體其所含溶質濃度為 x_0 (kg/m^3)，以含溶質濃度 y_0 (kg/m^3) 的溶劑萃取，若使用乾淨的新溶劑則 $y_0=0$ 。在經過一段很長時間的萃取，固體內所含溶質量與溶劑內的溶質量到平衡其濃度分別 x^* (kg/m^3) 與 y^* (kg/m^3)。若固體內油脂在萃取過程濃度變化可以用符合 Fick 定理之擴散方程式描述，則固體內與溶劑內含油量變化可以用下列方程式表示之。

定義固相與液相無因次濃度如下：

$$X = (\bar{x} - x_0) / (x_0 - x^*) \quad (1)$$

其中 (kg/m³) 為固相內平均濃度

$$Y = (y - y^*) / (y_0 - y^*) \quad (2)$$

依據 Carslaw and Jaeger (1959), 若固相的顆粒為簡單的一維固體如：無限平板、無限圓柱與球等，則兩相之無因次溶質濃度如下：

$$X = Y = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \exp(-q_n^2 \tau) \quad (3)$$

其中為無因次質量傳遞時間其定義如下：

$$\tau = \frac{D_s t}{a^2} \quad (4)$$

公式(4)中各符號的定義分別為， D_s (m²/s) 擴散係數， t 萃取時間， a (m) 特徵長度。

若固體近似於球型，公式(3)的係數、如下：

$$q_n = \frac{(3 + a q_n^2) \tan(q_n)}{3} \quad (5)$$

$$c_n = \frac{6\alpha(\alpha + 1)}{9(\alpha + 1) + (a q_n)^2} \quad (6)$$

其中 α 為萃取因數(stripping factor)定義如下，

$$\alpha = mE/R \quad (7)$$

m 為分配係數， E 與 R 分別為萃取液與萃餘液的體積(m³)。

2. 批式多級逆向萃取

如圖 2 所示之混合 分離批式多級逆向萃取系統，每一級視為一個混合萃取槽，定量的固體與液體同時投入一個攪拌槽，萃取一段時間，然後進行兩相分離，萃餘固體再投入後一級的萃取槽，而萃取液體則投入上一級萃取槽。在此過程萃取槽固體顆粒在萃取過程所經歷的邊界條件不同，因此公式(3)不能表示多級萃取過程的濃度變化。

將批式多級逆向萃取各級間進出固相與液相溶質濃度定義如圖 3 所示。圖中的 E (m³) 為溶劑的體積， R (m³) 為固體的體積，且假設兩者在萃取過程都不會改變。 m 為分配係數，假設任何固相-液相比率(E/R)的萃取過程，達到平衡時 $y^* = mx^*$ 。

若此系統一共有 N 級，固體進入系統的濃度為 x_0 (kg/m³) 萃取完成時濃度為 x_N (kg/m³)；溶劑進入系統的濃度為 y_{N+1} (kg/m³) 萃取完成時濃度為 y_1 (kg/m³)。以其中的一級 i 為例進入此級的的固相與液相濃度分別為 x_{i-1} (kg/m³)、 y_{i+1} (kg/m³)，完成此級的萃取流出的固相與液相濃度分別為 x_i (kg/m³)、 y_i (kg/m³)。外界濃度改變的擴散方程式可以依據 Duhamel 定理(Meyers, 1971)，將公式(3)改寫成可以隨時間改變邊界條件的積分式，若將各級經改寫的擴散方程式以疊代計算可以得到下列結果，詳細過程可以參閱于(2006)。多級萃取各級的液相濃度可以表示成公式(8)之矩陣式。

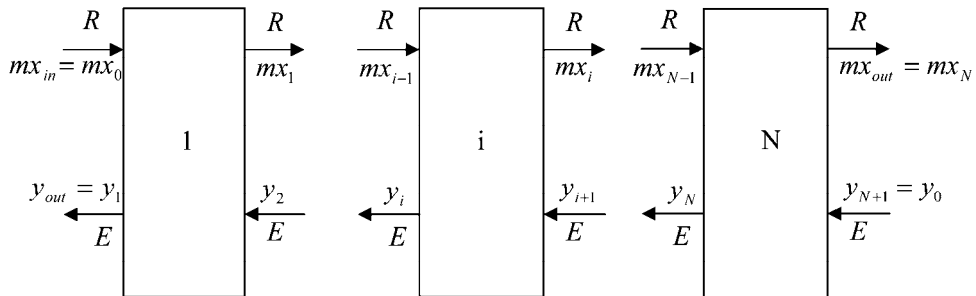


圖 3 批式逆向萃取程序中各級萃取液與萃餘液的命稱

Fig.3 Notations for concentration of extract and raffinate in each stage of a multi-stage counter-current batch extraction

R)分別為 4, 8, 12, 16 來進行單級萃取, 萃取液內含油濃度隨萃取時間長短的變化的結果如圖 4 所示。圖 4 顯示不同液固比之溶質溶出的速度, 萃取液濃度升高的速率隨液固比增高而降低。液固比大時固體表面質量傳遞通量增大, 但因溶劑量很大反而使萃取液濃度升高的速率變慢。萃取 20 分鐘後萃取液濃度變化漸趨平緩, 逐漸達到平衡濃度。液固比(E/R)分別為 4, 8, 12, 16 時, 其平衡濃度分別為 4.6%、3.2%、2.6%與 1.9%, 此結果顯示當正己烷使用量越多, 其平衡的含油濃度越低; 將濃度換算成萃取收率的結果如圖 5 所示, 萃取收率分別為 51%、71%、87%和 87%, 由此可知, 正己烷使用量越多平衡時收率越高。圖 5 中, 液固比提高時收率改善的差距變小, E/R=12 與 E/R=16 之間收率曲線近乎重疊。加大液固比可以提高收率但會降低萃取液的濃度, 增加後續的處理能量消耗。但正己烷單級萃取油菜籽時, E/R=12 時收率的改變趨於不明顯, 因此在此萃取作業中, 液固比高於 E/R=12 的萃取操作是浪費的。

由圖 4 各 E/R 比之平衡含油濃度 y^* (W/W) 推算其對應的油菜籽殘油濃度 x^* (W/W), 將其繪製如圖 6 所示。圖 6 之數值經直線迴歸可得

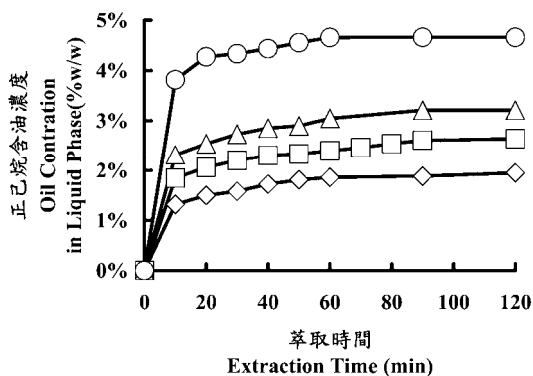


圖 4 不同液固比(E/R)下油菜籽正己烷萃取過程萃取液內含油量變化 (: E/R=4, : E/R=8, : E/R=12, : E/R=16)

Fig.4 Variations of oil contain in extracts with various E/R ratios for rapeseeds n-hexane extraction process (: E/R=4, : E/R=8, : E/R=12, : E/R=16)

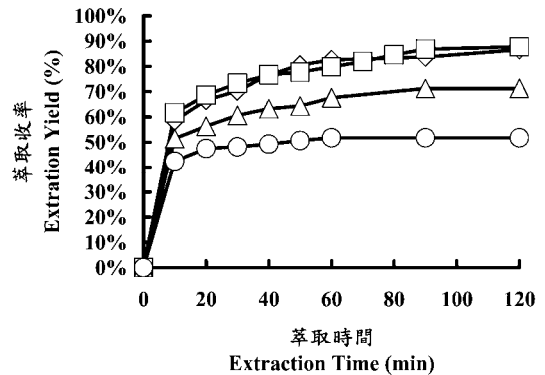


圖 5 不同液固比(E/R)下油菜籽正己烷萃取過程萃取收率變化 (: E/R=4, : E/R=8, : E/R=12, : E/R=16)

Fig.5 Variation of extraction yield at various E/R ratio for rapeseeds n-hexane extraction process (: E/R=4, : E/R=8, : E/R=12, : E/R=16)

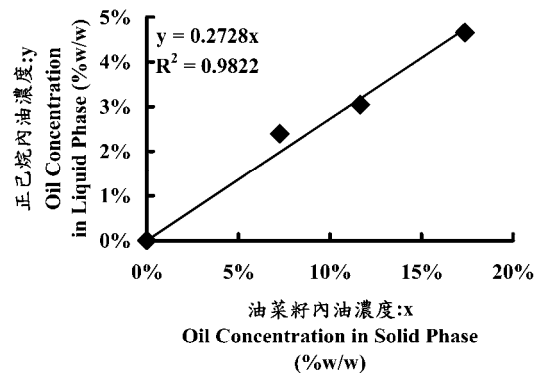


圖 6 萃取平衡時油菜籽油在正己烷萃取液與油菜籽固體的分配曲線

Fig.6 Oil distribution in extract and raffinate at equilibrium

$y^* = mx^*$ 方程式, 其中 m 即為正己烷與油菜籽間的油菜籽油的分配係數, 其值為 0.27。

2. 質量傳遞擴散係數

利用 Schwartzberg and Chao (1982)提出的圖解法配合實驗數據, 可推得正己烷的質量傳遞擴散係數。本研究依據圖 4 中 E/R=16 的數據, 將分配係數(m) 0.27、溶劑重(E) 400 g、種子重(R) 25 g 等參數代入(2)式可求得 α 為 4.36, 再將各萃取時間的含油濃度, 換算其對

應的油菜籽殘油濃度 x ，進行無因次化分析；將上述所得各參數並假設種子為球型推算得的 q_1 與 c_1 帶入(3)式可繪製， $(\ln c_1 - \ln X)/q_1^2$ 與 θ 的迴歸圖形如圖 7 所示，另估測種子直徑(a)為 1 mm，則可求得正己烷與油菜籽的質量傳遞擴散係數 (D_s) 為 $0.53 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{sec}$ 。

3. 多級逆向萃取數學模擬與實驗驗證

將上述求得油菜籽油在正己烷與油菜籽間的分配係數(m)和質量傳遞擴散係數 (D_s)，設定批式逆向萃取的級數、每一級的萃取時間，及萃取過程的液固比(E/R)，利用(8)式和(13)式，即可推算出多級逆向萃取過程每一級萃取液中的含油濃度與萃取餘種子的殘油濃度。

根據(8)和(13)式數學模擬推算出以正己烷作多級逆向萃取油菜籽的結果顯示於圖 8。最終萃取液內油菜籽油的濃度，隨萃取級數增多而上升，並隨 E/R 比增加而降低；將其換算成萃取收率，如圖 9 所示，E/R 比越高萃取收率越好，且隨級數增多而增加。其原因在於 E/R 比越高，則溶劑越多，故同樣條件下萃取收率越好，然而萃取液濃度則會因溶劑增加而降低，產生耗費溶劑現象。因此若要使用低 E/R 比，並保持高的萃取收率與高濃度的萃取液，必須增加逆向萃取級數來減少溶劑成本。依據模式可推算出正己烷逆向萃取油菜籽 E/R=4 時，每級進行 10 分鐘 6 級的逆向萃取，萃取液油濃度可達到 8.9%，且萃取收

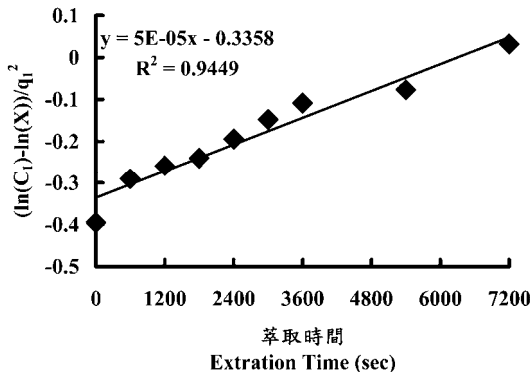


圖 7 以圖解法求萃取過程油菜籽油的擴散係數 D_s 。
Fig.7 Using graphic method to determinate diffusion coefficient D_s in oil extraction

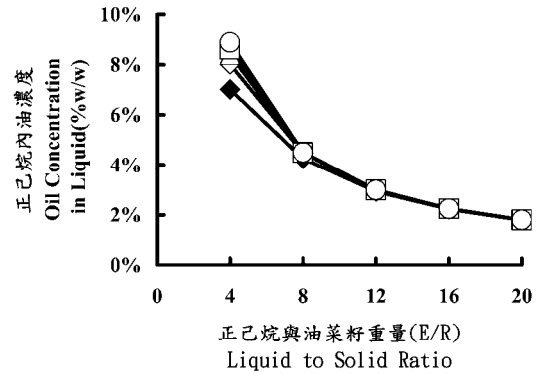


圖 8 理論計算在不同級數與液固比(E/R)條件下油菜籽正己烷多級逆向萃取之最終萃取液含油濃度 (○：三級萃取，□：六級萃取，△：九級萃取，◇：十二級萃取，◇：二十四級萃取)

Fig.8 Theoretical predictions of final oil concentration in extracts for multistage counter-current rapeseeds n-hexane extraction process with various extraction stages and liquid/solid (E/R) ratios (○：3-stage，□：6-stage，△：9-stage，◇：12-stage，◇：24-stage)

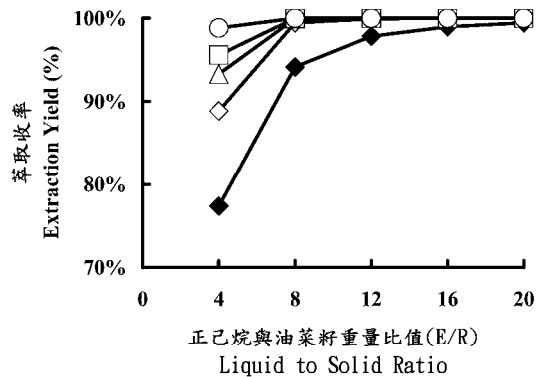


圖 9 理論計算在不同級數與液固比(E/R)條件下油菜籽正己烷多級逆向萃取之萃取收率 (○：三級萃取，□：六級萃取，△：九級萃取，◇：十二級萃取，◇：二十四級萃取)

Fig.9 Theoretical predictions of extraction yield for multistage counter-current rapeseeds n-hexane extraction process with various extraction stages and liquid/solid (E/R) ratios (○：3-stage，□：6-stage，△：9-stage，◇：12-stage，◇：24-stage)

率可維持 90% 以上。圖 9 同時顯示六級以上的逆向萃取在液固比 $E/R > 8$ 以後，萃取收率的差異就不明顯；而三級的逆向萃取在各種液固比下收率都明顯的低。增加逆向萃取的級數可以改善收率，但級數增加操作複雜度加大，過多的級數將造成浪費。在低液固比如 $E/R=4$ 條件下的多級逆向萃取級數的增加對於萃取的收率改善較為明顯，但若參考圖 8 發現，六級以上的逆向萃取最終萃取液的濃度差異不大，過多的級數也是不必要的。

為驗證(8)和(13)式數學模擬的正確性，設計兩種逆向萃取試驗。萃取級數為六級，每級萃取時間 10 分鐘，液固比分為 4 與 8 兩種，

每種萃取試驗設計重複進行三次實驗。萃取實驗結果與數學模式模擬的結果整理於表 1 與表 2。表中顯示各級的萃取液濃度以及萃餘固體內殘留的濃度，模擬與實驗結果顯示相同的趨勢，各級萃取液的濃度在模擬與實驗結果之間的差異較小，但萃餘固體內殘留的濃度差異較大。各級萃取液濃度係由實驗結果直接測得，因此較為正確，然而萃餘固體的殘留濃度係由量測最終的萃餘固體含油量再以質量平衡推估各級的固體殘留濃度，因此誤差較大。

液固比 $E/R=4$ 下，比較正己烷 6 級逆向萃取油菜籽實驗結果與理論值，其結果顯示經

表 1 液固比 $E/R=4$ 條件下，油菜籽正己烷六級逆向萃取實驗值與理論值比較表
Table 1 Comparison between experimental results and theoretical predictions for a 6-stage counter-current rapeseeds n-hexane extraction process with liquid/solid ratio $E/R=4$

實驗次數 Run	1	2	3	平均值±標準差 Average ± St. Div.	理論值 Theoretical Values
萃取液濃度 Concentration in Extract					
第一級 1st Stage	6.65%	6.43%	6.31%	$6.5 \pm 0.2\%$	8.0%
第二級 2nd Stage	4.57%	4.28%	4.33%	$4.4 \pm 0.2\%$	6.4%
第三級 3rd Stage	2.89%	2.30%	3.24%	$2.8. \pm 0.5\%$	4.9%
第四級 4th Stage	2.06%	1.64%	2.52%	$2.1 \pm 0.4\%$	3.6%
第五級 5th Stage	1.25%	1.04%	1.57%	$1.3 \pm 0.3\%$	2.3%
第六級 6th Stage	0.67%	0.66%	0.83%	$0.7 \pm 0.1\%$	1.1%
殘留濃度 Concentration in Raffinate					
第一級 1st Stage	27.70%	27.40%	28.05%	$27.7 \pm 0.3\%$	29.6%
第二級 2nd Stage	20.98%	19.46%	23.70%	$21.4 \pm 2.2\%$	23.8%
第三級 3rd Stage	17.66%	16.84%	20.84%	$18.5 \pm 2.1\%$	18.3%
第四級 4th Stage	14.40%	14.45%	17.02%	$15.3 \pm 1.5\%$	13.2%
第五級 5th Stage	12.10%	12.93%	14.05%	$13.0 \pm 1.0\%$	8.5%
第六級 6th Stage	9.40%	10.28%	10.75%	$10.1 \pm 1.0\%$	4.1%

表2 液固比 E/R=8 條件下，油菜籽正己烷六級逆向萃取實驗值與理論值比較表
Table 2 Comparison between experimental results and theoretical predictions for a 6-stage counter-current rapeseeds n-hexane extraction process with liquid/solid ratio E/R=8

實驗次數 Run	1	2	3	平均值±標準差 Average ± St. Div.	理論值 Theoretical Values
萃取液濃度 Concentration in Extract					
第一級 1st Stage	3.86%	3.69%	3.74%	3.8 ± 0.1%	4.5%
第二級 2nd Stage	1.52%	1.58%	1.66%	1.6 ± 0.1%	2.1%
第三級 3rd Stage	0.58%	0.54%	0.68%	0.6 ± 0.1%	1.0%
第四級 4th Stage	0.25%	0.23%	0.35%	0.3 ± 0.1%	0.4%
第五級 5th Stage	0.10%	0.10%	0.12%	0.1 ± 0.01%	0.2%
第六級 6th Stage	0.03%	0.03%	0.03%	0.03 ± 0.00%	0.05%
殘留濃度 Concentration in Raffinate					
第一級 1st Stage	17.26%	19.11%	19.35%	18.6 ± 1.1%	16.9%
第二級 2nd Stage	9.80%	10.78%	11.50%	10.7 ± 1.0%	7.9%
第三級 3rd Stage	7.15%	8.32%	8.82%	8.1 ± 1.0%	3.6%
第四級 4th Stage	5.93%	7.25%	7.02%	6.7 ± 0.7%	1.6%
第五級 5th Stage	5.39%	6.68%	6.30%	6.1 ± 0.7%	0.6%
第六級 6th Stage	5.13%	6.47%	6.05%	5.9 ± 0.7%	0.2%

過六級逆向萃取後，萃取液濃度約為 6.5%，與理論值的 8% 相差 1.5%，萃餘種子殘油濃度為 10.1% 與理論值 4.1% 相差 6.1%；若將其換算成萃取收率可達 72%，與理論值 88% 相差 16%，油菜籽殘油率則為 28%，與理論值 11% 相差 17%。而液固比 E/R=8 的數據顯示正己烷六級逆向萃取油菜籽後的油濃度約為 3.8%，與理論值 4.5% 相差 0.7%，萃餘種子殘油濃度為 5.1% 與理論值 0.2% 相差 4.9%；將其換算萃取收率可達 84% 與理論值 99% 相差 15%，油菜籽殘油率則為 16% 與理論值 0.5% 相差 15.5%。

實驗的萃餘固體殘留濃度大於模擬值，在低液固比時更明顯，其主要原因可能為在

萃取過程中雖然有攪拌，但固體表面的質量傳遞阻力顯然不可忽略。在質量傳遞擴散方程式常用質量傳遞 Biot 數來修正此阻力，但實際表面質量傳遞現象複雜，正確的 Biot 數並不容易求得，因以嘗試於擴散方程式的解 (13) 式乘以一萃取效率 η 。估算此影響此實驗的萃取效率 $\eta = 0.85$ 修正 (13) 式理論值可得與實驗較接近的結果。

圖 10 為液固比 E/R=4，以萃取效率修正後的理論值與實驗值的比較，其結果顯示萃取液模擬修正後濃度為 6.8%，與實驗值 6.5% 相差 0.3%，萃餘種子理論修正殘油濃度為 8.8%，與實驗值 10.1% 相差 1.3%；將其換算成

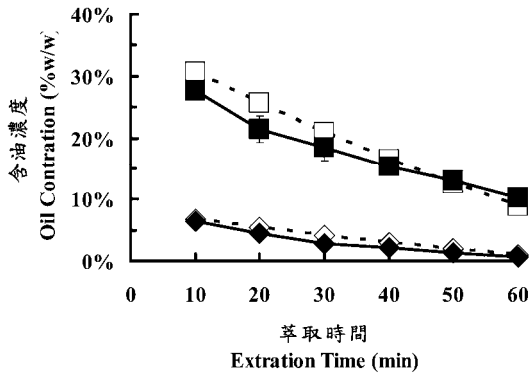


圖 10 正己烷六級逆向萃取油菜籽在液固比 E/R=4, 各級含油濃度實驗值與修正理論值比較 (: 油菜籽修正理論值, : 油菜籽實驗值, : 萃取液修正理論值, : 萃取液實驗值)

Fig.10 Variations of oil concentrations in both solid and liquid phase for a 6-stage counter-current rapeseeds n-hexane extraction process with liquid/solid ratio E/R=4 (: solid phase, theoretical value corrected with extraction efficiency, : solid phase, experimental value, : liquid phase, theoretical value corrected with extraction efficiency, : liquid phase, experimental value)

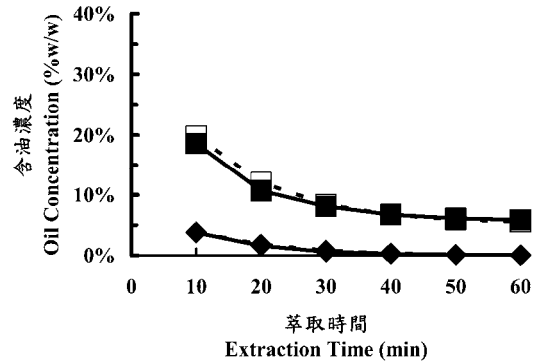


圖 11 正己烷六級逆向萃取油菜籽在液固比 E/R=8, 各級含油濃度實驗值與修正理論值比較 (: 油菜籽修正理論值, : 油菜籽實驗值, : 萃取液修正理論值, : 萃取液實驗值)

Fig 11 Variations of oil concentrations in both solid and liquid phase for a 6-stage counter-current rapeseeds n-hexane extraction process with liquid/solid ratio E/R=8 (: solid phase, theoretical value corrected with extraction efficiency, : solid phase, experimental value, : liquid phase, theoretical value corrected with extraction efficiency, : liquid phase, experimental value)

理論萃取收率為 75%與實驗值 72%相差 3%，理論修正殘油率為 24%，與實驗值 28%相差 4%。圖 11 為液固比 E/R=8 的結果比較，顯示萃取液模擬修正後濃度與實驗值皆為 3.8%，萃餘種子理論修正殘油濃度為 5.6%，與實驗值 5.9%相差 0.3%；將其換算成收率修正後萃取收率為 84.5%，與實驗值 84.0%相差 0.5%，修正後殘油率為 15.5%，與實驗值 16%相差 0.5%。依據上述實驗，對照本研究建立的多級逆向萃取數學模式配合萃取效率修正，誤差率約為 3%，甚為準確，因此本數學模式證實可準確估測溶劑進行逆向萃取時的濃度變化。

(二) 醇萃取模擬試驗

由乙醇單級萃取油菜籽的實驗計算得油菜籽油在乙醇與油菜籽的分配係數為 $m=0.05$ ，分配係數小表示溶質在溶劑的溶解度小。並由實驗數據求得質量傳遞擴散係數 D_s 為 $0.35 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{sec}$ ，此

數值稍小於油菜籽油在正己烷的數值。因油菜籽油在乙醇中的溶解度小，在不同的液固比下萃取 10 分鐘後即達平衡狀態。由(8)與(13)式的理論模擬顯示，為了擁有高萃取收率，即便進行高級數的逆向萃取，仍需使用高 E/R 比才能有效提高萃取收率，故所得萃取液濃度偏低，僅達 1% - 1.7%，相當耗費溶劑並不符合成本考量。因此歸納以上模擬結果，使用乙醇逆向萃取油菜籽，至少需使用 E/R=20，進行 10 分鐘 9 級以上的逆向萃取，始可提高萃取液濃度達 1.5 - 1.6%，且萃取收率可維持 87% 以上。

四、結 論

本研究已成功建立多級逆向萃取數學模式，以實驗相佐證結果相符，因此可準確預估各種溶劑逆向萃取的狀態；並已歸納出使用正己烷六級

逆向萃取的萃取收率可超過 90%。

本研究亦模擬乙醇進行九級以上逆向萃取油菜籽，萃取收率可超過 87%；然而乙醇因對油溶解度較差，即便使用逆向萃取亦需耗用大量溶劑才可提昇萃取收率，如此成本勢必過高。故推測以乙醇進行萃取同時交酯反應在工業操作上是有困難的。

五、誌謝

本研究為行政院國家科學委員會暨經濟部能源局，94 年度「能源科技學術合作研究計畫」，子計畫「生質能源系統：試作與評估」（NSC 94-ET-7-002 -005 -ET91）的部分研究成果，研究期間承蒙國家科學委員會暨台灣糖業公司共同資助經費在此誌謝。

六、參考文獻

1. 于明嘉。2006。生質柴油之植物油脂萃取法比較。碩士論文。台北：國立臺灣大學生物產業機電工程學系。
2. AOAC International. 2000. Official Methods of Analysis of AOAC International. 17th ed. Association of Official Analytical Chemists, USA.
3. Carslaw, H. S., and J. C. Jaeger. 1959. Conduction of Heat in Solids. pp.30-33. London: Oxford Press.
4. Desai, M. 1977. Analysis of Multistage Nonequilibrium Countercurrent Leaching System. Ph. D. dissertation. University of Massachusetts, Amherst, Ma.
5. Haas M. J., K. M. Scott, and W. N. Marmer. 2004. In situ alkaline transesterification: An effective method for the production of fatty acid esters from vegetable oils. J. A. O. C. S. 81 (1): 83-89.
6. Kemper, T. G. 2005. Oil extraction. In "Bailey's Industrial Oil & Fat Products" vol.5. 6th ed. edited by Shahidi, F. pp.57-98. New York: Wiley-Interscience.
7. Kildiran G., S. O. Yucel, and S. Turkay. 1996. In-situ alcoholysis of soybean oil. J. A. O. C. S. 73 (2): 225-228.
8. Meyers, G. E. 1971. Analytical Methods in Conduction Heat Transfer. pp.151-166. New York: McGraw-Hill.
9. Ozgul S., and S. Turkay. 1993. In-situ esterification of rice bran oil with methanol and ethanol. J. A. O. C. S. 70 (2) : 145-147.
10. Ozgul S., and S. Yucel. 2003. FA monoalkylesters from rice bran oil by in situ esterification. J. A. O. C. S. 80 (1): 81-84.
11. Sasmaz D.A. 1996. Evaluation of the diffusion coefficient of rapeseed oil during solvent extraction with hexane. J. A. O. C. S. 73 (5): 669-671.
12. Schwartzberg, H. G. 1987. Leaching organic materials. In "Handbook of Separation Process Technology." edited by Ronald W. Rousseau. pp. 540-577. New York : J. Wiley.
13. Schwartzberg, H. G., and R. Y. Chao. 1982. Solute Diffusivities in Leaching Processes. Food Technology 36 (2):73-86.
14. Siler-Marinkovic S., and A. Tomasevic. 1998. Transesterification of sunflower oil in situ. Fuel 77 (12): 1389-1391.
15. Thobani M, and L. L. Diosady. 1997a. Pilot-scale two-phase extraction of Canola. J. A. O. C. S. 74 (3): 201-206.
16. Thobani M, and L. L. Diosady. 1997b. Two-phase solvent extraction of canola J. A. O. C. S. 74 (3): 207-214.
17. Tulbentci H. S. G. 1986. Extraction of rapeseed, linseed, safflower-seed and tobacco-seed with a new laboratory extractor. J. A. O. C. S. 63 (11): 1465-1469.

收稿日期：2007 年 2 月 25 日

修改日期：2007 年 3 月 3 日

接受日期：2007 年 3 月 20 日