臺灣潛在的生質柴油料源對其產出生質柴油物性的探討

李唐 張志毓

臺灣新日化股份有限公司

前 言

生質柴油主要是由動植物中的三酸甘脂所轉化而來，三酸甘油脂的共同的結構為一個甘油分子接三個脂肪酸，不同生物種類有不同脂肪酸的配比與結構，經轉酯化後產出的脂肪酸甲酯在作為柴油內燃機燃料油時會呈現不同的功能或特性。但各國在推廣生質柴油時所選定的料源除了產出的脂肪酸酯的燃料特質外，還必需考量本國的地理氣候條件、農業經濟及資源有效利用的因素，或是周邊國家的料源是否容易取得，使用的油脂會因地區而異。

台灣現階段而言，回收食用油因為價格較低且為立即可取得的料源、其內含物基本上為飽和度低的油脂如黃豆油或棉子油及飽和度高的的油脂如棕櫚油、豬油或牛油所混合而成。除回收油外，黃豆油、葵花油、及菜子油亦可作為生質柴油料源，可藉由栽種此作物產出油脂作為生質柴油的料源，而花生在台灣已為長久存在的農產品，若作為能源作物，可不需經試種即擴大栽種面積並導入能源用途。本文針對此四種能源作物及回收油製成生質柴油後進行其燃油特性的研究。上述的料源中的三酸甘油脂的脂肪酸除了高芥酸的油菜子油及花生油外，主要成份 (96%以上) 均屬於下列五種脂肪酸，分別為飽和的十六碳的棕櫚酸 (palmitic acid) 及十八個碳的硬脂酸 (stearic acid) ，一個不飽和雙鍵的油酸 (oleic acid) 、二個不飽和雙鍵的亞麻油酸 (linolic acid) 及三個不飽和雙鍵的次亞麻油酸 (linolenic acid) 。

五種主要的脂肪酸甲酯做為柴油內燃機燃料油會在不流動點、十六烷值及氧化安定性有顯著的差益，在蒸餾範圍及黏度上有輕微的差異。就不流動點而言，飽和的棕櫚酸及硬脂酸的不流動點在室溫以上，若此二成份含量過高，低溫使用時可能會有結晶現象而造成過濾器阻塞，就不飽和的脂肪酸甲酯而言，油酸甲酯即可達零下 20 度，其它二種不飽和脂肪酸甲酯的不流動點可更低。就十六烷值而言，飽和的脂肪酸甲酯具有相當高的十六烷值，二者皆在 70 以上，隨著不飽和的雙鍵愈多，則十六烷值明顯

降低，油酸甲酯尚有 55-59，亞麻油酸甲酯為 42，次亞麻油酸甲酯降至 21，生質柴油的十六烷值與各組成百分比所加總的十六烷值相近。氧化安定性亦隨著不飽和雙鍵增加而減弱，若將單一不飽和雙鍵的油酸的易氧化程度定為 1，則飽和的棕櫚酸及硬脂酸趨近於零，但含二不飽和雙鍵的亞麻油酸易氧化程度為 41，含三不飽和雙鍵的次亞麻油酸易氧化的程度則高達 98，但植物本身會因為其含油不飽和脂肪酸較多而相對產生天然的抗氧化劑如維生素 E 或類似天然化合物，具有一定程度的抗氧化力。就黏度而言，雖然長鍊的飽和的脂肪酸甲酯黏度稍高，最高的硬脂酸甲酯在 40 度的黏度為 4.75，較低的次亞麻油酸甲酯為 2.65。蒸餾範為僅美國及澳洲有訂定規範，棕櫚酸甲酯較低，在 320 度附近，十八個碳的脂肪酸較高，在 340 度左右，皆在美國規範內。

脂肪酸甲酯的結構對柴油內燃機燃料特性影響

動植物油脂中的三酸甘油脂的脂肪酸的結構變化主要為碳鏈長短及不飽和雙鍵的位置及數目，部份植物油脂中的脂肪酸有特殊的官能基如篦麻酸，除在 9,10 碳上有一雙鍵，在第 12 個碳上還油一羥基 (OH) 。大多數的脂肪酸的碳數為 16 及 18 二種，不飽和雙鍵則主要在 18 個碳的脂肪酸出現，一個十八個碳的脂肪酸可能有 0 至 3 個不飽和雙健。表一為各脂肪酸甲酯 (含甲酯基) 碳數組成及不飽和雙鍵。

表一、主要的脂肪酸甲酯的碳數結構及其物性。

脂肪酸甲酯	甲酯總碳數	雙鍵數(位置)	甲酯熔點	脂肪酸熔點	沸點	備註(脂肪酸存在於的生物體)
辛酸甲酯	9	0		16.5 ℃	193 ℃ (760Torr)	於棕櫚仁油; 椰子油; 巴巴蘇油
癸酸甲酯	11	0		31.5 ℃	224 ℃ (760Torr)	於棕櫚仁油; 椰子油; 巴巴蘇油
月桂酸甲酯	13	0	5℃	44 ℃	266 ℃ (760Torr)	棕櫚仁油; 椰子油; 巴巴蘇油的主要脂肪酸
肉豆蔻酸甲酯	15	0	18.5 ℃	58 ℃	295 ℃ (760Torr)	於棕櫚仁油; 椰子油; 巴巴蘇油
棕櫚酸甲酯	17	0	30 ℃	63 ℃	164℃(3.75Torr); 324 ℃(750Torr)*	各種油脂皆有, 棕櫚油最多, 動物油含量較高
硬脂酸甲酯	19	0	39 ℃	71 ℃	215 ℃ (7.5Torr) 339 ℃(750Torr)*	各種油脂皆有, 動物油含量較高
油酸甲酯	19	1(9)	-20 ℃	16 ℃	339 ℃(750Torr)	各種油脂皆有
亞麻油酸甲酯	19	2(9,12)	-35 ℃	-5 ℃	232-232℃(17Torr)	各種油脂皆有
次亞麻油酸甲酯	19	3(9,12,15)	-52 ℃	-11 ℃	182℃(3Torr)	高飽和的動植物油較少
芥酸甲酯	23	1(13)		33-34 ℃		高芥酸油菜油的主要脂肪酸

一、碳鏈長度：

動植物油脂的三酸甘油脂的碳鍊最短的存在於奶油中，為四個碳的脂肪酸，最長的可達二十四個碳，在非熱帶地區最常用作為食用油內所含的脂肪酸以十六及十八個碳為主，而歐洲、美國、日本及澳洲的生質柴油的規範也是針對十六及十八的碳而定，熱帶地區所產出的椰子油、棕櫚仁油及巴巴蘇油則含低碳數脂肪酸 (C8-C14) 的三酸甘油脂，其中以 C12 的脂肪酸最多。 高於 20 個碳數的油則在魚油中常出現，原生的油菜含有 45% 的芥酸，主要為 22 個碳，但此高芥酸的油菜油具有毒性，不適合食用。

脂肪酸碳鏈長短所影響到生質柴油物性主要為沸點，美國國家標準設立了蒸餾範圍的規範，在相當於大氣壓及攝氏 360 度的條件下 (實際操作的條件則減壓降溫蒸餾) ，須有 90% 的物質蒸出，除芥酸甲酯，主要可食用脂肪酸衍生的甲酯化合物均在 350 度以下，而較十九個碳的脂肪酸甲酯多出四個碳的芥酸甲酯的沸點雖無參考資料，但依增加 2 個碳沸點增加 15-20 度的趨勢來看，芥酸甲酯的理論常壓沸點極有可能超過 360 度。因此可接受高芥酸油菜油的歐洲規範則未訂定蒸餾範圍。

二、不飽和雙鍵：

不同的動植物油中的脂肪酸有特定的組成，脂肪酸中的不飽和雙鍵在物性上影響到生質柴油的不流動點、氧化安定性、十六烷值及黏度。碘價是測定不飽合雙健多寡的一個指標。

霧點及不流動點會影響到油品在寒冷氣侯下的使用，霧點是油品在開始產生不熔物的溫度，此不熔物容易造成過濾器阻塞。流動點是使燃料油完全凝固的溫度，影響到油品此二特性最主要因素為油脂中脂肪酸的不飽和雙鍵的多寡 (表一) ，不飽和雙鍵愈多則熔點愈低。

油品長時間儲存會產生氧化分解的現象，生質柴油來至天然的動植物中，雖然已經過轉酯化處理，但仍然會有氧化分解的情形，脂肪酸中的雙鍵先與氧結合形成過氧化物，再進一步反應及斷裂行成醇、酮、醛等物質，最後階段則形成酸，所以酸敗已是氧化的最後階段，產生氧化分解的生質柴油會使得油品的酸價升高並有不溶物產生。來至於動植物油的生質柴油通常含有天然的抗氧化劑如維生素 E，但若經過蒸餾的加工處理會使的維生素 E 與脂肪酸甲酯分離，則可能失去保護作用。就單一的脂肪酸甲酯而言，不飽和雙鍵愈高則愈易被氧化。就十八個碳的不飽和脂肪酸甲酯而言，油酸 (第九個碳有雙鍵) 的易氧化程度若設定為 1，則亞麻油酸 (第 9 及 12 的碳有雙鍵) 的易氧化程度為 41，次亞麻油酸(第 9，12 及 15 個碳上有酸鍵)的易氧化程度為 98。飽和的脂肪酸的易氧化程度則趨近於 0。

不飽和雙鍵與碳鍊長短亦會輕微影響的油品的黏度。油品的黏度會影響的車輛霧化器噴射的效率，化石柴油的黏度為 2.0-4.5mm^2/sec，生質柴油的美國規範為 1.6-6.0 mm^2/sec，歐洲規範為 3.5-5.0 mm^2/sec，通常脂肪酸鏈愈長則黏度愈高，不飽和雙健較高的植物油的黏度較低 (表二) ，動物油較高。另外，未反應物如脂肪酸甘油酯、皂及脂肪酸殘餘量愈多亦會造成黏度偏高。

但是黏度通常拌隨著潤滑性，生質柴油絕佳的潤滑性正是其在作為柴油動力機具燃料油的一項重要特性，添加 2%的生質柴油於脫硫的化石柴油中，足以補強其因脫硫所損失的潤滑性。

表二、 各項脂肪酸甲酯的十六烷值及度

脂肪酸甲酯	十六烷值	黏度(40^oC;mm^2/S)
棕櫚酸甲酯	74.5[1]	4.32[2]
硬脂酸甲酯	86.9[1]	4.74[3]
油酸甲酯	59[4]	3.73[3]
亞麻油酸甲酯	42[4]	3.64[2]
次亞麻油酸甲酯	22.7[2]	3..27[2]

生質柴油的十六烷值隨著不飽和雙鍵的增加而減少，十六烷值影響柴油引擎的燃，十六烷值愈大，燃燒點火時間則點火時間愈短，反之亦然，十六烷值過高的會導致點火時間過點燃燒不完全，十六烷值過小會有引擎不點火、引擎溫度過高及不平滑的現像發生，一般化石柴油的十六烷值在 40 以上，生質柴油的十六烷值與脂肪酸的結構有密切關係，飽和的脂肪酸甲酯的十六烷值較高，不飽和雙鍵的十六烷值則較低 (表二) ，若生質柴油已產生氧化現象，則十六烷值會升高。一般而言，不飽和雙鍵較多的植物油所衍生的生質柴油的十六烷值較低，而動物油脂所衍生的生質柴油的十六烷值較高。

臺灣的潛在自產料源所製程的生質柴油

目前在台灣可用以製造生質持柴油的油脂除實驗栽種中的黃豆、葵花及油菜籽外，在本地已成功栽作的花生所產出的花生油亦為一潛在的料源。另外，回收食用油已作為生質柴油的料源，其組成雖因料源而異，但基本上可取得的料源為動物油及植物油所混合而成的酥油。表三為各潛在能源作物中油脂的碳數組成。

表三、主要潛在油脂能源作物的碳數組成及碘價。

	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18::3	≧C20	碘價(I2 g/100g)
黃豆油	8-12	3-6	18-25	49-57	6-11	-	125-138
葵花油	8-12	3-5	14-34	55-73	0.4	-	122-139
菜籽油(高芥酸)	2-4	1-2	11-24	10-22	4-13	41-53	97-110
菜籽油(低芥酸)	3-6	1-3	55-26	17-25	8-11	<2%	94-120
花生油	6-12	1-6	36-72	13-45	0-1	5-10	80-106
回收油							90-110

表三為潛在的能源作物產出油脂的碳數組分佈及其碘價。轉化為脂肪酸甲酯後，各單項的脂肪酸甲酯依其比例決定了油品的低溫流動性與十六烷值及儲存的抗氧化安定性。由於適合台灣栽種的能源作物產出油主要為不飽和脂肪酸所組成，所以在黏度的差異較小。表四分別列出各項植物油脂轉化為脂肪酸甲酯的理論或實測十六烷值，理論計算是依據單項脂肪酸甲酯的十六烷值依比例加總所得。

表四、不同總類油脂製成生質柴油的十六烷值

料源	菜籽油(低芥酸)	黃豆油	葵花油	花生油*
十六烷值	56[5]	49[6]	54[7]	>51

* 花生油由理論計算而得，碳數大於 18 的脂肪酸甲酯無參考資料，但僅就已知的十六及十八個碳的脂肪酸甲酯加總已達 51。

生質柴由在使用上通常是與市售的柴油複配，將各項料源產出的生質柴油添加不同比例於化石柴油中，生質柴油添加比例以 Bxx 表示，如 B20 代表含有 20% 的生質柴油及 80% 的化石柴油，本文所使用的化石柴油取至中油直營加油站，其品名為超級柴油，結果見表五。

表五、不同料源製成生質柴油與超級柴油複配的霧點及不流動點

總類		B0	B100	B20	B5	B2
超級柴油	霧點	-6.0°C				
	凝固點	-10 °C				
黃豆生質柴油	霧點		1.5°C	-5°C	-5°C	-4°C
	凝固點		1.0C	-10C	-10C	-10C
花生生質柴油	霧點		2.0°C	-4.5°C	-4°C	-4°C
	凝固點		-1.0C	-10C	-10C	-10C
菜籽生質柴油	霧點		-4.5°C	-6°C	-6°C	-5°C
	凝固點		-9C	-10C	-10C	-10C
葵花生質柴油	霧點		1.0°C	-5°C	-5°C	-3°C
	凝固點		-7.0C	-10C	-10C	-9
一回收油產製生質柴油	霧點		6.0°C	-6°C	-6°C	0°C
	凝固點		3.0°C	-10°C	-10°C	-10°C

黃豆生質柴油的十六烷值在較其它的料源產出的生質柴油低，但仍比化石柴油的十六烷值高，其碘價超過了 120，已無法符合歐洲的生柴油規範，而歐洲定此規範正是為了要排除價格較低的黃豆油，以保護其為了與小麥輪作所產出的油菜籽，但就低溫特性而言，黃豆生質柴油仍在 0°C 附近，就氧化安定性而言，最不安定的的次亞麻油酸甲酯 (C18:3) 含量在 6-11%，通常為 7.8%。

菜籽生質柴油的燃油特性在十六烷值及低溫的流動特性是目前已知的生質柴油中較佳的。其十六烷值為 56，可食用菜籽油的霧點低達零下 4.5 度，然而就氧化安定性而言，雖然菜籽生質柴油的碘價較黃豆生質柴油低 (97-110) ，但其最不安定的次亞麻油酸甲酯含量仍偏高，可食用的菜籽油又稱卡洛拉油為 9.2%，不可食用的為 7.3%，所以雖然碘價較黃豆油低，但不必然表示其氧化安定性較黃豆油佳，碘價較低主要原因是含一不飽和鍵的油酸甲酯較高，而含二不飽和的亞麻油酸甲酯較低。

葵花生質柴油的不流動點在冰點附近，十六烷值為 54，雖然其碘價在 120 以上，超出歐洲的規範，但值得注意的是氧化安定性最差的次亞麻油酸甲酯的含量在 1%以下，若單就此點而論，以葵花油製成的生質柴油相對而言是較安定的。

花生油的脂肪酸含有較多比例的高碳數脂肪酸，但單就已知十六烷值的脂肪酸甲酯含量所推算出的加總十六烷值以達到歐洲規範的 51，其碘價

為 80-106 之間，霧點亦在冰點附近。不穩定的次亞麻油酸甲酯含量不到 1%，在十六烷值、氧化安定性及低溫流動特性上皆適合作生柴油的料源。

回收食用油通常含有飽和度高的動物油或棕櫚油及高不飽和的黃豆油，所取得的油品的碘價在 90-110 之間，雖然碘價高，但來至動物脂肪或棕櫚油的飽和脂肪酸使得其霧點及不流動點界於不飽和度高的植物油及動物棕櫚油之間。

參考文獻

B. Freedman and M. O. Bagby, J. Am. Oil Chem. Soc. 62: 1029-1031 (1985).

T. H. Gouw, J. C. Vlugter and C. J. A. Roelands, J. Am. Oil, Chem. 43: 433-434(1966)

C. A. W. Allen, K. C. Watts, R. G. Ackman and M. J. Pegg, Fuel 78: 1319-1326(1999).

G. Knothe, M. O. Bagby and T. W. Yyan, SAE Technical Paper Series No. 971681, published in SP-1274, SAE Spring Fuelss and Lubricants Meeting, Dearborn, Michigan, May 1997.

T. M. Bouche, M. Hinz, R. Pittermann and M. Herrmann, SAE Technical Paper Series 2000-01-1969, 2000.

A. Yahya and S. J. Marley, Biomass Bioenergy 6: 321-328 (1994).

F. Avella, A. Galtieri and A. Fiumara, Riv. Combust, 46: 181-188 (1992)..