

生質柴油的應用與發展

林淵淙特聘教授、王昱証研究生
國立中山大學環境工程研究所

一、前言

近年來，隨著環保意識的高漲及石化燃料資源的不足，世界各國都開始將發展目光放在再生能源上，其中生質燃料被視為非常有潛力的一個再生能源，生質燃料 (bio-energy) 是指以生物質為原料生產的液體燃料，如生質柴油、乙醇以及二甲醚等，內燃機及其燃油系統等設備無需調整或略加調整即可使用生物燃料，可以用來替代或補充傳統的石化能源。與常規的石化燃料相比，使用生物燃料的優勢包含可持續發展、減少溫室氣體排放、促進區域經濟發展及能源安全等，尤其在台灣，幾乎所有的傳統燃料如石油、煤、天然氣都自國外進口，因此再生能源也是台灣格外重視的一個發展項目。

生質柴油英文名為 Bio-diesel，生質柴油是以動植物油脂為原料製得的，反應過程如圖 1 所示，生質柴油不含石油。生質柴油具有生物可分解和無毒等特性，它的燃燒特性和化石柴油相接近。因生質柴油無毒性，不含硫和芳香族化學物質，且燃燒性能可以與傳統的石油系柴油媲美，因此近年來受到人們的重視。在柴油引擎發電機發明之前，Patrick Duffy 已於 1853 年將植物油轉脂化為脂肪酸甲脂，德國發明家 Rudolf Diesel 於 1893 年發明了柴油發電機進行了測試，並於 1900 年巴黎世界博覽會得到了大獎，雖然當時之柴油引擎發電機使用之燃料為花生油並非轉脂化之植物油，而生質柴油這一概念是由比利時科學家 Georges Chavanne 在 1937 年時以他的專利「將植物油轉化為燃料之程序」所提出 (Andreo-Martínez et al., 2020)，隨後於 1997 年德國發布了生質柴油標準 (DIN 51606)，美國於 2002 年發布了生質柴油標準 (ASTM D6751)，歐洲於 2003 年發布了生質柴油標準 (EN 14214) 以及台灣亦於 2007 年時公布了生質柴油之標準 (CNS 15072)，上述各國標準如表 1 所示。

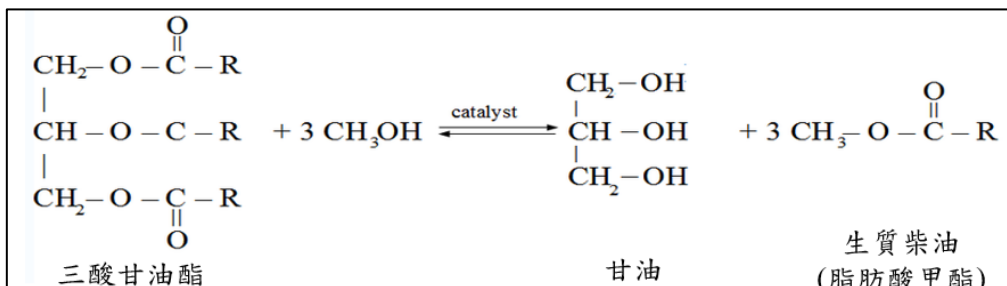


圖 1 轉酯化反應式 (Transesterification reaction)

表 1 各國生質柴油標準

檢驗項目	德國 DIN 51606	美國 ASTM D6751	歐洲 EN 14214	台灣 ASTM D6751
酯含量(vol%)	> 96.5	-	> 96.5	> 96.5
密度(kg/m ³)	875-900	860-900	860-900	860-900
黏度 40°C(mm ² /s)	3.5-5.0	1.9-6.0	3.5-5.0	3.5-5.0
閃點(°C)	> 110	> 130	> 120	> 120
硫含量(mg/kg)	< 10	< 15	< 10	< 10
殘碳量(%)	< 0.3	-	< 0.3	< 0.3
十六烷值	> 49.0	> 47.0	> 51.0	> 51.0
硫酸鹽灰分(%)	< 0.03	< 0.02	< 0.02	< 0.02
水分(mg/kg)	< 300	< 0.05	< 500	< 500
總污染量(mg/kg)	< 20	< 24	< 24	< 24
銅片腐蝕性	Class 1	Class 3	Class 1	Class 1
氧化穩定性(hrs)	> 6	-	> 6	> 6
酸價(mg KOH/g)	< 0.5	< 0.8	< 0.5	< 0.5
碘價	< 120	-	< 120	< 120
次麻油酸甲酯(%)	< 12	-	< 12	< 12
含四雙鍵脂肪酸酯(%)	< 1	-	< 1	< 1
甲醇含量(%)	< 0.3	-	< 0.2	< 0.2
單甘油酯含量(%)	< 0.8	-	< 0.8	< 0.8
雙甘油酯含量(%)	< 0.4	-	< 0.2	< 0.2
三甘油酯含量(%)	< 0.4	-	< 0.2	< 0.2
游離甘油含量(%)	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02
總甘油含量(%)	< 0.25	< 0.24	< 0.25	< 0.25
鈉 + 鉀(mg/kg)	< 5	-	< 5	< 5
鈣 + 鎂(mg/kg)	< 5	-	< 5	< 5
磷含量(mg/kg)	< 10	< 10	< 10	< 10
冷濾點(°C)	< -5	-	< -5	< -5

資料來源：實驗室團隊整理

生質柴油依據其生產之原料以及生產技術可區分為四類，第一代生質柴油其原料多為可食用之生物物質油脂，例如棕櫚油、油菜籽油、花生油、向日葵油、椰子油、玉米油、紅花、芝麻油、小麥油、米糠油(Oryza Sativum)、蓖麻油以及大豆油等。第二代生質柴油則可使用非食用之生物質生產，例如麻瘋樹油(Jatropha Oil)、橡膠種子、苦楝油(Neem Oil)、卡蘭賈油(Karanja Oil)、海芒果(Sea Mango)、長葉馬府樹油(Madhuca Longifolia Oil)、香豆樹(Cumaru)、荷荷芭油(Jojoba Oil)、辣木油(Moringa Oleifera Oil)、百香果籽油(Passion seed Oil)、巨人柱(Carnegieia Gigantea)以及廢食用油和動物脂肪等。第三代生質柴油是以不會與經濟作物競爭土地的原料生產，例如廢油和微藻，微藻為低階之單細胞植物，其優點為容易養殖、生長速率快且需要之土地面積較小。第四代生質柴油為不需要料源之技術，包括了光化學太陽能燃料及電燃料，如圖 2 所示，目前屬於一個新的研究領域，仍需要加以探索(Syafiuddin et al., 2020)。



資料來源：能源教育資源總中心，2019

圖 2 生質燃料的來源

生質柴油之性質與柴油相近且同時具有降低污染及使用安全等優點，生質柴油性質如下介紹：

(1) 十六烷值(Cetane Number)

是指點火特性或是燃料在噴射後快速自動點火之能力，十六烷值越高代表從點火到向燃燒室噴射燃料之間的時間越短，霧化效果更佳燃燒較完全，其燃燒品質也越高，生質柴油之十六烷值較一般柴油高，可達 50 以上，而根據柴油十六烷值試驗方法 ASTM D 613 規定為 47(Lapuerta et al., 2008)。

(2) 熱值(Heating Value)

是指單位體積或是質量之燃料完全燃燒時所釋放之能量，代表此燃料之能量含量。而大部分的生質柴油與柴油相比具有較低之熱值，生質柴油熱值為 128,000 BTU/gal，而高級柴油為 130,500 BTU/gal，可能與生質柴油之燃

料結合氧含量有關(Ashraful et al., 2014)。

(3) 閃火點(Flash Point)

是指燃料之可燃性，意旨當燃料被加熱時，其會產生可燃性蒸氣，當可燃性蒸氣遇火源時，使可燃性蒸氣發生閃火之溫度。閃火點被認為是運輸及儲存之重要安全指標，而生質柴油具有比一般柴油較高之閃火點，根據 ASTM D6751 生質柴油標準規定最低閃火點為 130°C，而一般柴油約為 55°C，故生質柴油被認為可以安全地運輸、搬運及儲存(Arbab et al., 2013)。

(4) 運動黏度(Kinematic Viscosity)

為燃料之重要參數之一，因為運動黏度支配了燃料之噴霧、霧化特性以及燃燒效果之好壞，一般情況下生質柴油之運動黏度較一般柴油較高，而運動黏度過高時可能會導致在噴射時形成較大之油滴，因此使燃燒效率降低而增加污染之排放，運動黏度過低時會導致潤滑能力不足，從而增加磨損(Liaquat et al., 2013)。

(5) 傳統污染物(Traditional Pollutants)

由於生質柴油相較一般柴油氧含量較高，而提高了燃燒溫度，從而導致較高之氮氧化物(NOx)的排放，而較高之氧含量也使一氧化碳(CO)之排放下降；碳氫化合物(HC)為一種不完全燃燒之產物，在柴油中混合生質柴油可以降低碳氫化合物之污染排放量，然而生質柴油之高運動黏度會抑制霧化效果，因此生質柴油單獨使用時可能會使得碳氫化合物污染排放量提升(Emiroglu et al., 2018)；生質柴油之硫含量較一般柴油低，故可使硫氧化物(SOx)污染排放量達到下降之效果(Xiao et al., 2020)。

二、目前研究成果

1. 利用微波與離子液體提高生質柴油之產率

生質柴油發展初期乃以食用油為原料，如圖三所示，卻造成糧食作物價格提高，因此有必要尋找更適當之生質柴油原料。微藻含大量油脂，可大量繁殖、淨化河川、行光合作用吸收二氧化碳並減少溫室效應等優點，故適合當作生質能源之原料。一般傳統加熱程序能量是以傳導、對流或輻射的方式，由物質表面傳遞到物質內部。微波製程是以電磁場方式將能量供給物質，能均勻且迅速加熱，達到減少製程時間、提高生質柴油產率與節省能源之目的，設備如圖 4 所示。離子液體為新發展之改良催化劑，產物(生質柴油)反應後易分離、熱穩定性高、種類繁多及分子結構可調性等優點，具有取代傳統工業催化劑的潛力，添加離子液體與氫氧化鈉結合共催化，可有效提升生質柴油之產率約 99.4%。



圖 3 廢食用油轉酯化之生質柴油



圖 4 微波消化設備

2. 開發固體酸/鹼觸媒與微波電漿技術產生新能源

本發明製造出連續式固體酸/鹼觸媒作為製造生質柴油之催化劑（奈米級酸性二氧化鈦 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 及加載 $\text{Cs}/\text{Al}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 奈米級催化劑），為透過上述兩種觸媒進行連續式預酯化及轉酯化反應製備廢食用油生質柴油。乃因廢食用油之高酸價，透過固體酸觸媒進行預酯化反應降低其酸價，再透過固體鹼觸媒進行轉酯化反應。利用連續式固體酸/鹼觸媒製備廢食用油生質柴油，以廢棄物再利用之回收及應用，達到台灣本土開發之綠色能源來降解污染物之可能性及可行性，對於國內再生能源之應用，兼具其重要性與可行性，並可將其推廣至國內民間油品製造廠商應用，建立國內再生能源系統之運作。

本研究利用常壓電漿設備輔助柴油引擎，如圖 5、6 所示，並使用柴油、丁醇、異丁醇、廢食用油轉酯化之生質柴油不同摻配油品比例進行試驗使進入引擎燃燒室之氣體游離化（氫氧自由基），可以有效提高燃燒效率，進而提高燃燒效率，同時降低柴油發動機排放空氣污染物（ CO 、 NO_2 、 PM_{10} 、 $\text{PM}_{2.5}$ ）約 20-30%、醛酮減少排放約 18%，後續本實驗室將持續開發小型電漿設備，以因應逐漸加嚴國內外移動污染源排放法規。



圖 5 常壓電漿設備圖



圖 6 柴油引擎發電機

3. 尋找更適合之生質柴油及添加物以減少 PM、PAHs、PCDDFs、醛酮與傳統污染物之排放

柴油引擎排放大量 PAH、PCDDFs、醛酮與傳統污染物，研究發現生質柴油可明顯降低上述污染物且具有環境友善、可再生的優點，是一種近年來備受關注的替代石油柴油的理想燃料。然而傳統生質柴油常見的製備方式主要由食用油製備，如油菜籽及大豆，因此導致食物短缺與燃料問題的對立。全球大約有 7% 的

蔬菜油用來生產生質柴油。廣泛使用食用油會導致嚴重的食物危機問題。這些年由不同的非食用油作物生產生質柴油已經廣泛被研究。

綠色柴油(HVO)是純粹的碳氫化合物，相較傳統生質柴油，具有燃料不含氧分子的特色，可大幅提升燃料儲存穩定性，且 HVO 之芳香煙及硫含量極低，不僅對污染排放有改善效益，並可解決傳統生質柴油冷濾點不足，降低 PM、NO_x、PAHs 排放，以及燃料儲存穩定性等問題，本實驗室持續進行相關不同油品摻配研究，搭配採樣設備如圖 7、8、9 所示，冀望配合未來政府生質能推動替代能源。

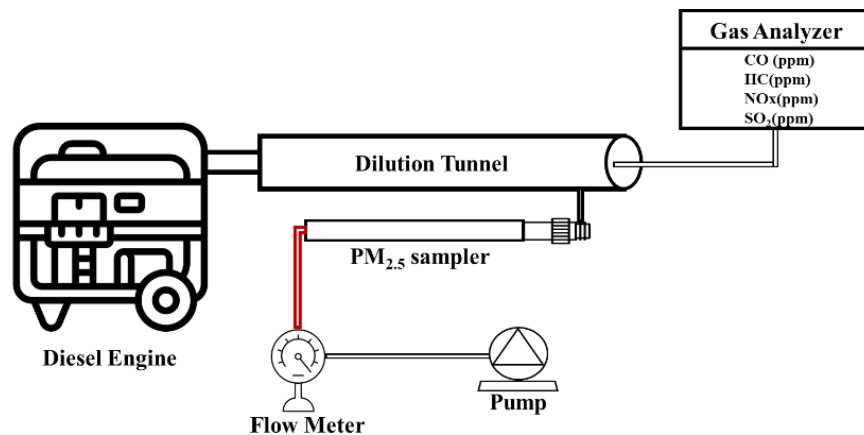


圖 7 採樣系統設置圖



圖 8 手提式煙道氣體分析儀

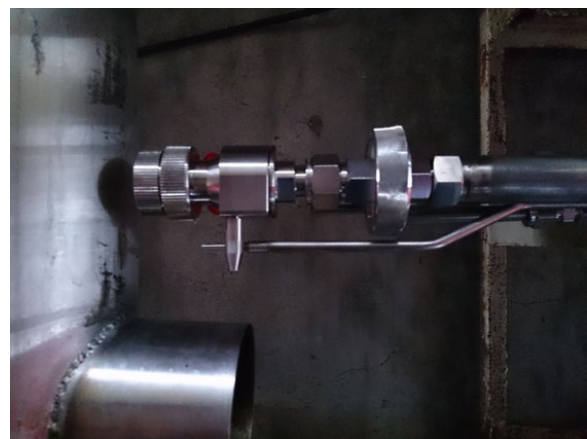


圖 9 PM_{2.5} 採樣管

三、未來發展-複合奈米燃料

奈米科技已經廣泛地使用在農業、紡織、能源、醫藥以及軍事等工業領域上，而在汽柴油產業上也受到奈米科技發展的影響，學術研究因此出現了「奈米燃料」此一名詞。

奈米燃料是指製備一奈米級之金屬或非金屬顆粒添加至柴油及生質柴油等基礎燃料中，而將奈米粒子添加至燃料中之主要目的為改善燃燒效率並增加引擎效能以達到減少污染排放。眾所皆知固體燃料具有比柴油更高之燃料能量密度，當這些奈米粒子被添加至常規燃料中，可以顯著地提升燃料能量密度(Yetter et al., 2009)。

在柴油改質研究上，奈米添加劑逐漸被重視，因為透過奈米添加劑可進一步的提升燃料性能進而降低在燃燒時排放的污染。目前對於奈米添加劑的材質已經包含了金屬、非金屬、金屬氧化物與有機物如表 2 所示，研究結果顯示奈米碳管因為具有大比表面積，其表面原子佔所有原子的比例變高，而良好的傳熱性增加碳管與燃料之間的熱傳遞，因此奈米粒子具有較大表面活性，縮短了點火延遲時間，增強燃料在燃燒室的混合狀況而減少了污染的排放(Altmetric and prathima, 2016)。奈米添加劑改善了油品的熱物理性、傳熱速率以及燃料混合油品的穩定性，油品的傳熱性提高有助於提升引擎的燃燒效率與制動熱效率與降低油耗率，燃燒效率的提升可以降低污染的排放，而制動熱效率的提升，使得油耗量減少。另外，有研究顯示引擎的性能可能隨著奈米添加劑添加的劑量增加而使廢氣的排放減少。由於奈米材料的關係，與一般材料相比，具有更大的比表面積、更好的穩定性且具有高催化活性，使得引擎的燃燒效率提升，進而減少了污染的排放(Soudagar et al., 2018)。

金屬和金屬氧化物之奈米粒子能夠降低氧化溫度並改善燃料之十六烷值藉此提升引擎點火效果，並且可以增加燃料液滴之蒸發，而奈米粒子又具有提供其固有之氧分子促進燃燒過程之能力，因此在具有奈米粒子存在之燃料可以有更完全之燃燒，更完全燃燒便表示能夠減少不完全燃燒之污染物例如：一氧化碳(CO)、碳氫化合物(HC)以及煙塵，同時完全燃燒可使得熱效率提高及油耗量降低以此達到更具有經濟效益(Karagoz et al., 2021)。

以奈米顆粒金屬作為柴油油品改質添加劑的研究繁多，目前使用了 Cu、Fe、Al 及 Ce 等，由於金屬本身的傳熱係數高，可以有效的改善油品的傳熱性質，且有些金屬的氧化型態可以使油品中的含氧量增加，使得引擎燃燒效率提升，降低了 CO 的排放(Aalam and Saravanan, 2017)。奈米顆粒的高比表面積為高速氧化提供了更多的接觸面積，點火延遲也變短，對於 HC 排放的影響，相關研究在油品中添加氧化鈣奈米顆粒，氧氣的提供減少了為燃燒碳氫化合物的排放與 CO 和煙灰的排放(Mahalingam and Ganesan, 2020)，對於 NO_x 排放的影響，再增加引擎燃燒效率時，可能因為燃燒效率的提升而使得引擎溫度升高，造成高溫 NO_x 的生成，反而增加了 NO_x 的排放(Ajin et al., 2016)。目前研究團隊已製備石墨烯量子點添加劑如圖 10 所示。



圖 10 實驗室製備石墨烯量子點溶液及在 365 nm UV 光下之螢光呈色

表 2 奈米添加劑相關研究

添加劑種類	使用油品	減少污染物排放量(%)			References
		NOx	CO	HC	
奈米碳管	生質柴油 (廢食用油)	13–20	21–28	-	翁詩雅，2017
奈米碳管	生質柴油 (廢食用油)	2–3.8	4.5–7.5	13–23	Mohammad et al., 2020
Fe	生質柴油 (廢食用油)	4–12	6–12	3–6	Sumita and Rahul, 2018
CuO	生質柴油 (廢食用油)	2	5	8	Gumus et al., 2016
Al ₂ O ₃	生質柴油 (廢食用油)	6	11.6	13	Gumus et al., 2016

四、結語

生質燃料是一種永續經營的理念，與傳統環工領域著重在處理不同，而是將生質物資源化與能源化，作最有效的利用，兼具能源與環保雙重貢獻，從排放控制汙染物。同時，生質能應用也極具經濟效益，可在政府適度的推動再生能源措施下，提供各種不同的政策補助，由民間業者投資經營，形成一個完整的體系，進而將產業建構完成，並提昇國內發電容量，也對能源幾乎全仰賴進口的我國有極大的助益，為台灣永續發展建立良好的基礎。

五、參考資料

Andreo-Martínez P, Ortiz-Martínez VM, García-Martínez N, Ríos AP, Hernández-Fernández FJ, Quesada-Medina J. *Production of biodiesel under supercritical conditions: State of the art and bibliometric analysis*. *Applied Energy* 2020; 264: 114753.

Arbab MI, Masjuki HH, Varman M, Kalam MA, Imtenan S, Sajjad H. *Fuel properties, engine performance and emission characteristic of common biodiesels as a renewable and sustainable source of fuel*. *Renewable and*

- Sustainable Energy Reviews 2013; 22: 133-147.
- Ashraful AM, Masjuki HH, Kalam MA, Fattah IMR, Imtenan S, Shahir SA, Mobarak HM. *Production and comparison of fuel properties, engine performance, and emission characteristics of biodiesel from various non-edible vegetable oils: A review*. Energy Conversion and Management 2014; 80: 202-228.
- Ghadikolaei MA, Wong PK, Cheung CS, Ning Z, Yung KF, Zhao J, Gali NK, Berenjestanaki AV. *Impact of lower and higher alcohols on the physicochemical properties of particulate matter from diesel engines: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2021; 143: 110970.
- Gumus S, Ozcan H, Ozbey M, Topaloglu B. *Aluminum oxide and copper oxide nanodiesel fuel properties and usage in a compression ignition engine*. Fuel 2016; 163: 80-87.
- Lapuerta M, Armas O, Rodriguez-Fernandez J. *Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions*. Progress in Energy and Combustion Science 2008; 34: 198-223.
- Liaquat AM, Masjuki HH, Kalam MA, Rizwanul FIM, Hazrat MA, Varman M, Mofijur M, Shahabuddin M. *Effect of Coconut Biodiesel Blended Fuels on Engine Performance and Emission Characteristics*. Procedia Engineering 2013; 56: 583-590.
- Mahesh-Kumar AR, Kannan M, Nataraj G. *A study on performance, emission and combustion characteristics of diesel engine powered by nano-emulsion of waste orange peel oil biodiesel*. Renewable Energy 2020; 146: 1781-1795.
- Mohammad S, Tarahom MG, Ahmad J, Aram HM. *Performance and emission characteristics of a diesel engine fueled with functionalized multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs-OH) and diesel–biodiesel–bioethanol blends*. Energy Reports 2020; 6: 1438-1447.
- Syafiuddin A, Chong JH, Yuniarto A, Hadibarata T. *The current scenario and challenges of biodiesel production in Asian countries: A review*. Bioresource Technology Reports 2020; 12: 100608.
- Xiao H, Guo F, Wang R, Yang X, Li S, Ruan J. *Combustion performance and emission characteristics of diesel engine fueled with iso-butanol/biodiesel blends*. Fuel 2020; 268: 117387.
- 翁詩雅，製備多壁奈米碳管混合三相乳化柴油生質柴油降低柴油引擎污染物排放之研究，國立中山大學環境工程研究所碩士論文，2017
- 吳耿東、李宏台，全球生質能源應用現況與未來展望，2007