

廢食用油甲酯於臺灣環境儲存 12 個月品質影響及初探沉澱物成份研究

顏鈺庭¹，馬先正¹，陳奕宏²，黃鈺文³，陳律言³，陳瓊蓉⁴，蔡宗訓⁴，劉勝男⁴

¹ 工業技術研究院 量測技術發展中心，² 國立臺北科技大學 化學工程與生物科技系，³ 國立聯合大學 能源工程學系，⁴ 經濟部標準檢驗局

E-mail: ytyen@itri.org.tw

摘要

2014 年臺灣爆發廢食用油轉製劣質食用油食安事件，使廢食用油的流向廣受大眾關注。而推行轉製廢食用油成為生質柴油（廢食用油甲酯），原本作為去化臺灣廢食用油之重要經濟且環保作法，但因 2014 年 5 月民眾反應生質柴油濾網堵塞及車輛熄火疑慮而暫停實施。考量推行生質柴油具有改善空氣品質、推動再生能源以及有效去化廢食用油等經濟與環保優勢。若能釐清生質柴油濾網堵塞及車輛熄火疑慮，復推生質柴油仍有討論的空間。生質柴油由動植物油脂轉化而來，品質穩定性不如石化柴油，而臺灣海島型高溫高濕氣候更可能對生質柴油品質造成影響。

因此本研究主要探討以廢食用油轉化之生質柴油（廢食用油甲酯）於臺灣實際環境儲存（臺北、高雄）累積 12 個月過程中，對生質柴油品質的影響。並增列評估盛裝容器（低碳鋼油桶、高密度聚乙烯桶）、通氣性（通氣、密閉）、蒸餾製程（雜質單甘油酯含量高、雜質單甘油酯含量低）、極端環境 60 °C 儲存與摻配石化柴油比例（B100、B2）等共計 18 個樣品。於儲存期間內取樣依據 CNS 15072 或 CNS 1471 部分規範重要指標（外觀、密度、黏度、酸價、氧化穩定性、水份等）評估儲存期間生質柴油品質，以及期間若發現沉澱物之成份分析。

本文針對以多數料源組成的廢食用油轉製之生質柴油，在臺灣氣候環境下儲存對品質的影響，以期作為評估復推生質柴油所需考量之參考。

關鍵詞：生質柴油、廢食用油甲酯、實際環境、品質

1. 前言

因應全球氣候變遷綱要公約，發展綠色能源與節能減碳技術一直是各國努力發展方向。

生質燃料是經由工程技術，轉化植物本身所含之纖維或油脂形成燃料而來，因此如同風力或太陽能發電，基本上具有取之不盡、用之不竭的特性，並有減碳效益。此外，生質燃料亦可併入傳統能源供應系統中使用（例如生質柴油可混合石化柴油並使用於柴油車輛中），因此採用生質燃料可以有效降低對石化能源的消耗與依賴，提高能源自主性。在歐、美等先進國家早已使用並實施多年[1-3]，與其他再生能源相比，不論現在或未來都有增加的趨勢。

臺灣於 2004 年推動生質柴油計畫，以廢食用油作為主要料源，轉製廢食用油成為廢食用脂肪酸甲酯（又稱廢食用油甲酯，即生質柴油），並分別於 2008 年推動 B1（1% 生質柴油混和 99% 石化柴油），2010 年推動 B2。原定於 2016 年推動 B5，提高生質柴油的使用比例。然而，2014 年 5 月民眾反應生質柴油濾網堵塞及車輛熄火疑慮，因此最後暫停推動生質柴油。生質柴油因在改善空汙、推動再生能源及去化廢食用油等之環保與經濟利基，若能釐清濾網堵塞的可能原因，可望作為未來復推的評估參考。本研究主要探討，品質穩定性不如一般石化柴油之廢食用油甲酯（生質柴油），於臺灣海島型高溫高濕氣候長期儲存 12 個月對其品質的可能影響。

1.1 研究方法

實驗探討：1. 金屬儲槽（B2, B100）與塑膠儲槽（B2）等不同容器材質的影響；2. 密閉式儲存與非密閉式儲存（有呼吸孔）的影響（B2, B100）；3. 不同儲存環境溫度對品質的影響（B2, B100）；4. 在不同環境濕度（水分）儲存可能發生細菌生長的情形（B2, B100）；5. 經蒸餾製程處理之 B100（B100 已蒸餾, B100 未蒸餾）。

樣本製作：廢食用油甲酯（含已蒸餾及未蒸餾）購自承德油脂，已蒸餾之廢食用油甲酯其單甘油酯含量為 0.1% 較低，而未經蒸餾製程之廢食用油甲酯其單甘油酯含量 0.9% 較高。超

2016 年 11 月 1 日~3 日

臺灣·桃園·中壢 中原大學

級柴油購自台灣中油。B2 係指總體積比 2 % 之廢食用油甲酯摻配於超級柴油內。容器部分，塑膠桶購自廣翰儀器，材質為高密度聚乙烯容量 20 公升。鐵桶購自德奇鋼鐵工業公司，材質為低碳鋼，鋼材原料符合 CNS-9278/JISG-3141/ISO-3574 規範，鐵桶依據 CNS-9446 之規範設計製作，通過 UN（危險包裝容器）認證及符合 IMO 之規定，適合裝填：各類石油化學相關產品。

儲存環境：主要分為四處，1. 恆高溫烘箱，高溫 60°C 模擬極端高溫對油品品質影響。2. 恆溫恆濕室內，新竹工研院溫濕度校正實驗室內，終年恆溫 23°C，恆濕 50 % RH，做為油品儲存控制組條件。3. 臺灣北部，台北科技大學走廊置物架上，沒有空調，沒有陽光直射，通風良好。4. 臺灣南部，高雄楠梓倉庫，沒有空調，沒有陽光直射，通風不良。

樣品編號：依據上述實驗條件共計有 18 個樣品。數字 1 對應至儲存環境的恆高溫烘箱，以此類推。塑膠容器計有 4 件，北部（PO3）、新竹恆溫濕實驗室（PO2）及南部（PO4, PC4），期中南部 PC4 樣品為密閉容器，其餘皆留有呼吸孔，容器可藉由溫差與外界氣體進行交換。鐵桶容器共計 14 件，其中 8 件為 B2，分別為完全密閉（MC1, MC2, MC3, MC4），通氣（MO1, MO2, MO3, MO4）。另外 6 件為 B100，分別為經蒸餾製程之 B100（BO1, BO2, BO3, BO4），及未經蒸餾之 B100（BW3, BW4）。B100 皆儲存於通氣之鐵桶容器內。

2. 結果與討論

儲存期間內取樣依據 CNS 15072 或 CNS 1471 部分規範重要指標（外觀、密度、黏度、酸價、氧化穩定性、水份等）評估儲存期間生質柴油品質以及期間若發現沉澱物之成份分析。以下分列說明：

2.1 外觀

B100 樣品油氣介面沒有發現異物，但臺北戶外 B100 樣品（BO3）與高雄戶外 B100 樣品（BO4）於儲存第 10 個月後，金屬桶槽內側與油品接觸部位發現有斑點，疑似為腐蝕現象。此外，極端溫度 60 °C 烘箱樣品（BO1），自儲

存第 7 個月起為加速實驗進行，調升儲存烘箱溫度（由 40°C 升至 60°C）即於儲存第 8 個月發現油氣介面桶槽內部出現腐蝕現象。至於儲存於恆溫 23 °C 恆濕 50 % RH 之新竹室內 B100 樣品（BO2）外觀與桶槽皆未發現任何變化，相關取樣照片如下圖所示，並已標示疑似腐蝕處。

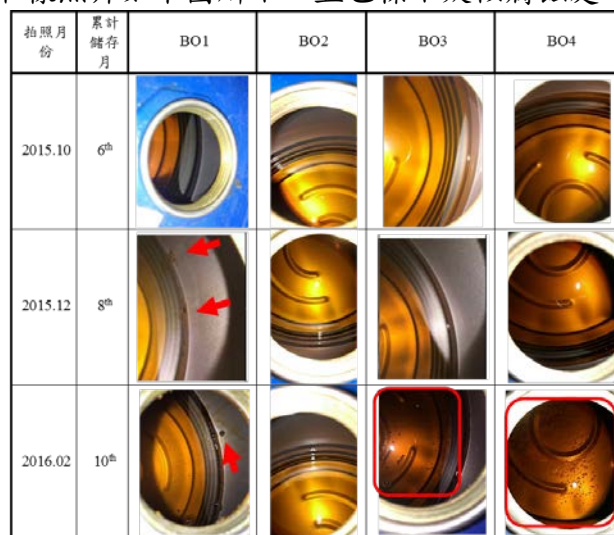


圖 1 儲存期間 B100 外觀變化

而未蒸餾之 B100 樣品，無論是臺北戶外 B100 未蒸餾樣品（BW3）及高雄戶外 B100 未蒸餾樣品（BW4），兩者都於儲存第 6 個月後桶槽內部與油品接觸部分即出現斑點，較已蒸餾之 B100 樣品提早 2 個月。另 BW4 樣品底部也發現少量米黃色沉澱物。相關取樣照片如下圖所示，並已標示疑似腐蝕處。

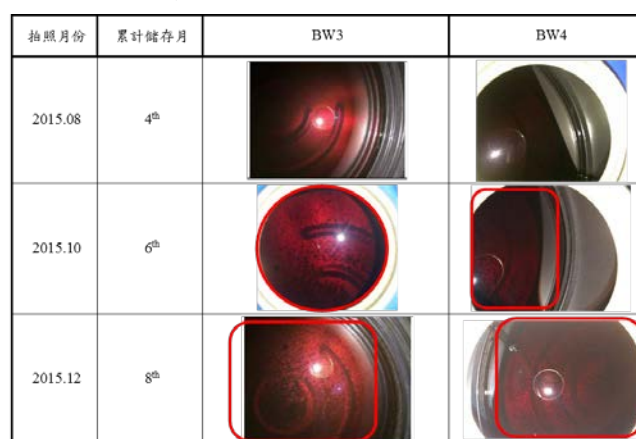


圖 2 儲存期間未蒸餾之 B100 外觀變化

B2 樣品中，無論是金屬或塑膠容器，無論通氣

或密閉及無論儲存於臺北、新竹或高雄場地，皆並未發現有腐蝕與外觀變化的現象。

2.2 密度

18 個樣品密度皆未發現明顯變化。

2.3 黏度

黏度為品質變化的重要指標之一，圖 3 與圖 4 分別為 B100 生質柴油樣品與 B2 柴油樣品經過十二個月儲存後的黏度變化情形，多數樣品黏度變化不大。尤其 B2 樣品無論儲存地點、容器或通氣密閉皆未發現使樣品有黏度變化現象，平均黏度約為 2.8 mm²/s。而有黏度增加的樣品，主要為未蒸餾之 B100 樣品以及極端高溫儲存之 B100 樣品。未蒸餾之 B100 樣品中，無論是臺北戶外未蒸餾 B100 (BW3) 及高雄未蒸餾 B100 (BW4) 黏度於儲存十二個月後有些微增加趨勢 (4.3 mm²/s→4.7 mm²/s)；極端溫度烘箱樣品 (BO1)，自儲存第 7 個月 (28 周) 起為加速實驗進行，調升儲存烘箱溫度 (由 40°C 升至 60°C) 後，於儲存第 8 個月發現黏度上升速率較快 (4.14 mm²/s→4.39 mm²/s)。而所有十八個樣品於十二個月儲存期間之黏度皆各自符合 CNS 15072 或 CNS 1471 容許上限規範。

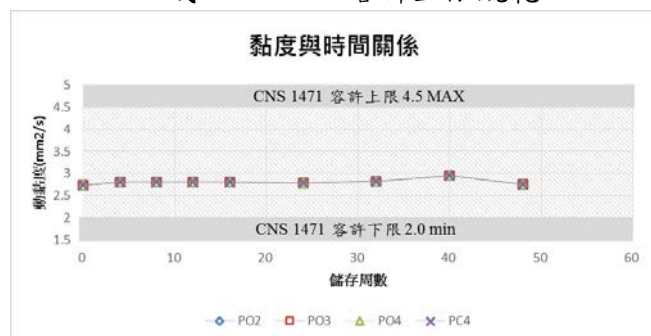


圖 3 B100 生質柴油黏度變化(儲存 12 個月)

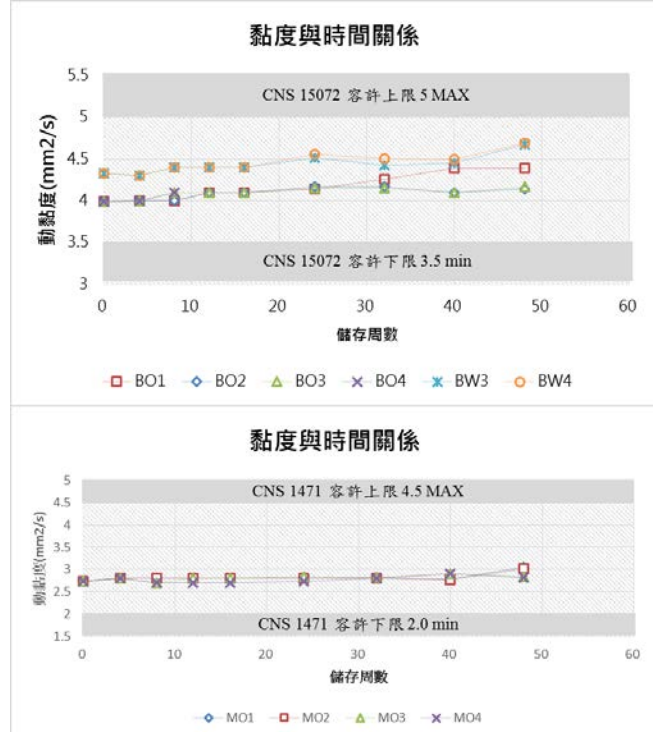
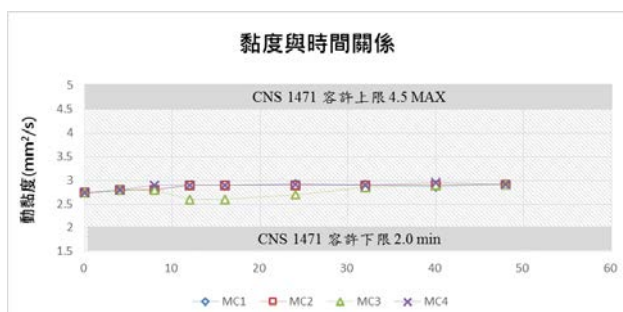


圖 4 B2 柴油黏度變化(儲存 12 個月)

2.4 酸價

酸價為評估生質柴油品質變化重要指標之一，B100 樣品於儲存 12 個月期間酸價較 B2 樣品有較明顯變化。B100 樣品中，除了已蒸餾 B100 恆溫恆濕 (BO2)、臺北 (BO3) 與高雄 (BO4) 樣品於儲存 12 個月期間酸價仍符合 CNS 15072 規範外，其餘 B100 樣品如極端溫度烘箱 (BO1)、未蒸餾臺北 (BW3) 與未蒸餾高雄 (BW4) 樣品於儲存 10 個月後，酸價已不符合 CNS 15072 規範上限 0.5 mg KOH/g。其中 BO1 樣品環境自第 28 週起由 40°C 升高至 60°C 後，同時伴隨酸價增加速率明顯升高，可見溫度對酸價上升的影響；此外，對於未蒸餾 B100 樣品而言，高雜質 (如單甘油酯含量) 含量的 B100 (BW3 與 BW4) 在同樣儲存環境下，比低雜質含量的 B100 (BO2、BO3 與 BO4) 有較高的酸價上升速率，可見雜質含量對酸價上升的影響。目前美國 ASTM D6751 已規範 Grade No.1 之 B100 單甘油酯上限值為 0.4 %；歐盟 EN 14214 規範單甘油酯上限值為 0.7 %，我國目前

CNS 15072 單甘油酯上限值則為 0.8 %，若於未來考量修訂 B100 生質柴油標準時，單甘油酯含量可能是需要納入考慮影響儲存品質的因素，或可供未來修訂之參考。

2016 年 11 月 1 日~3 日

臺灣·桃園·中壢 中原大學

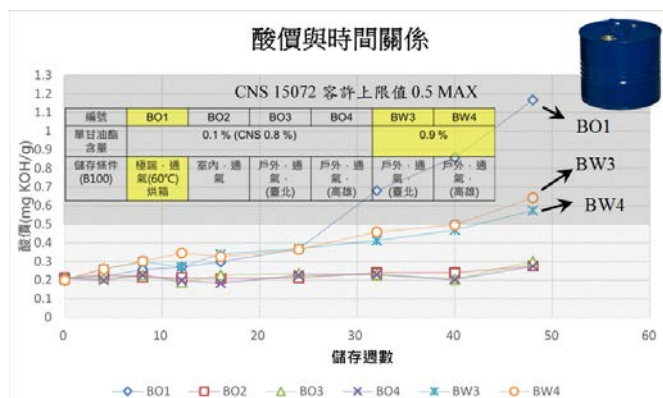


圖 5 B100 生質柴油酸價變化(儲存 12 個月)

所有十二個 B2 柴油樣品中，於儲存 12 個月期間酸價變化不大，因 CNS 1471 未規範酸價上限值，下圖中僅以 CNS 15072 作為參考基準，所有 B2 樣品於儲存 12 個月期間皆符合 CNS 15072 酸價規範上限值 0.5 mg KOH/g。而所有 B2 樣品中，又以塑膠容器樣品之酸價有緩慢上升的趨勢，金屬容器中的樣品酸價則沒有發現明顯差異，推測可能與塑膠容器可透光加速生質柴油酸敗有關。經 12 個月儲存觀察不同環境條件對生質柴油酸價的影響，發現若以 B2 樣品而言，低碳鋼容器優於高密度聚乙烯，密閉優於通氣，臺北優於高雄，以上僅以酸價作為判斷品質優劣依據，但所有 B2 樣品於 12 個月儲存期間內皆符合 CNS15072 標準。然而，對於 B100 而言，酸價對於環境較 B2 更為敏感，高溫環境對於酸價上升最為明顯，其次則發現雜質含量高，也易加速酸價的提高。

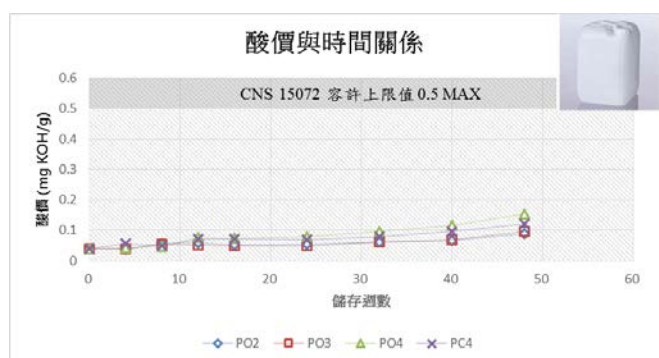


圖 6 B2 柴油酸價變化(儲存 12 個月)

2.5 氧化穩定性

多數樣品之氧化穩定性於儲存期間劣化嚴重。對 B100 樣品而言，僅已蒸餾之臺北 (BO3)、高雄 (BO4) 及新竹恆溫濕對照組 (BO2) B100 樣品於儲存期間第一個月氧化穩定性符合 CNS 15072 規範 6 小時下限，其餘已蒸餾但放置極端烘箱 60°C 環境樣品 (BO1) 及所有未蒸餾 B100 臺北 (BW3) 與高雄樣品與 (BW4) 於儲存初期即不符合 CNS 15072 規範。對於 B2 樣品而言，多數樣品於儲存三個月後氧化穩定性即不符合 CNS 1471 規範 20 小時下限，包含塑膠容器恆溫恆濕樣品 (PO2)、金屬容器密閉極端溫度烘箱 (MC1)、恆溫恆濕 (MC2) 樣品與金屬容器通氣極端烘箱 (MO1)、恆溫恆濕 (MO2) 樣品等。而金屬容器通氣臺北 (MO3) 樣品於儲存十個月後氧化穩定性仍符合 CNS 1471 規範下限。

2.6 水份

十八個樣品中部分樣品水分有上升趨勢。尤以未蒸餾 B100 樣品最為明顯，臺北 (BW3) 與高雄 (BW4) 的於儲存 12 個月期間水分含量由 1,000 ppm 上升至 1,500 ppm。而經蒸餾之 B100 樣品，以極端溫度烘箱 (BO1) 水分含量增加最高 (505 ppm → 846 ppm)，除了儲存於恆溫恆濕環境 (BO2) 外，所有 B100 樣品於儲存 12 個月後水份含量皆超過 CNS 15072 容許上限值 500 ppm。B2 樣品中，除了高雄塑膠容器通氣樣品 (PO4) 水含量於儲存第 12 個月上升至 217 ppm 以外，其餘 B2 樣本水含量於儲存 12 個月期間變化不大 (皆小於 150 ppm，符合 CNS 1471 規範上限值 200 ppm)，而金屬容器的

樣品水分含量變化又較塑膠容器還小。

2.7 沉澱物之成份分析

未經蒸餾製程 B100 樣品 (BW4)，於底部有發現少量沉澱物質，如下圖所示。



圖 7 BW4 底部發現少量黃色沉澱物

為了進一步了解黃色沉澱物質可能成份，將沉澱物質取樣後，經離心機以 6,000 rev/min 分離沉澱物與 BW4 油樣後，參考 ASTM D6028 標準方法之溶劑以吡啶 (pyridine) 進行萃取。並將萃取液以 ASTM D6584 方法定性分析，結果發現含有單甘油酯 (monoglyceride)。單甘油酯含量高 0.9 % 之 B100 樣品，於儲存 12 個月後，沉澱物質發現含有單甘油酯。單甘油酯含量對廢食用甲酯形成沉澱有高度相關，此與國際相關文獻結論一致。[4]

3. 結論

針對廢食用油甲酯於臺灣環境儲存 12 個月後的品質分析發現，所有樣品 (B2 及 B100) 氧化穩定性劣化最劇。而所有 B100 的水份於儲存期間皆有上升趨勢。高溫則是劣化酸價最顯著因素。就儲存環境對廢食用油甲酯 (生質柴油) 品質的影響，避免高溫、建議氮封與控制水份是維持品質的建議條件。因廢食用油甲酯對於儲存環境中的氧化條件、水份含量與環境溫度都較於一般石化柴油敏感。從製造，儲存，運輸乃至於使用端，每個環節建議皆需有管理制度管控品質。建議在建立妥善的管理與使用完整制度基礎之上，生質柴油的推行與減碳節能效益才可望得以有效彰顯。期許本研究結果或可作為評估廢食用油甲酯於臺灣環境使用策略

之參考。

4. 致謝

此研究得以順利進行，感謝經濟部標準檢驗局提供預算。並感謝經濟部標準檢驗局與台北科技大學協助計畫進行並提供指導意見。

5. 參考文獻

- [1] NREL, *Biodiesel Handling and Use Guide fourth edition*, US Department of Energy, TN, 2009.
- [2] ASTM D 6751 - 15b, *Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels*, ASTM International, 2015.
- [3] BS EN 14214:2012+A1:2014, *Liquid Petroleum Products - Fatty Acid Methyl Esters (Fame) For Use In Diesel Engines And Heating Applications - Requirements And Test Methods*, BSI, 2013.
- [4] Imperial Oil, *Low temperature operability test: phase 2-impact of saturated monoglycerides on heavy duty diesel truck operation*, Canada; 2009.