

廢棄物類

## 非食用油產製生質柴油及生質基礎油之 油品特性與環境效益

袁明豪\*、陳奕宏\*\*、黃程郁\*\*\*、柯怡伶\*\*\*、彭修治\*\*\*、黃鈞淦\*\*\*

### 摘 要

生質柴油生產成本中約 60~75%來自於所使用的油脂原料，因此使用低價值的非食用油、食用油精煉過程的餾餘物或回收之廢食用油做為生質料源，不僅可降低生質柴油生產成本，達到廢棄物回收再利用之效益，並能提高生質柴油競爭力，避免與人畜爭糧等問題。除了油脂料源的供給面開發，脂肪酸甲基酯具有良好的潤滑特性，能替代礦物油，做為潤滑油中主要成分生質基礎油，擴大生質柴油的產業需求面。本文首先以臺灣廢食用油與東南亞大宗油料作物棕櫚油為例，介紹臺灣廢食用油之現況與利用，以及棕櫚油產製過程所產生之油料副產物－棕櫚脂肪酸蒸餾物(Palm fatty acid distillates, PFAD)，做為產製生質柴油與生質基礎油之料源，並藉由生質基礎油與高價值生理活性物質之多元整合，提出生質油高值化製程。此外，本文亦探討生質柴油與生質基礎油在使用時需符合之油品性質，及其可能對環境保護產生之效益。

【關鍵字】生質柴油、生質基礎油、油料副產物、棕櫚脂肪酸蒸餾物、廢食用油、油品性質

---

\*國立臺北科技大學化學工程與生物科技系

研究助理教授

\*\*國立臺北科技大學化學工程與生物科技系

教授

\*\*\*國立臺北科技大學化學工程與生物科技系

碩士生

### 一、前言

人類在二十世紀懂得如何從化石燃料擷取密集的能源，進而帶動了現代化的工業革命。然而隨著化石燃料日益缺乏的危機、與燃燒化石燃料對環境的衝擊，世界各國皆致力開發新的替代性燃料及綠色能源，包括風能、太陽能與生質能等。生質能主要分為生質柴油(Biodiesel)、生質酒精、生質物產氫與生物能燃料電池。其中，脂肪酸甲基酯(Fatty acid methyl esters, FAME)做為生質柴油具有可再生、低污染、生物可分解及無毒害等特性，故為目前國際眾所矚目的替代性燃料之一，迄今全球已有 65 國銷售添加生質柴油之車用柴油(Lane, 2014)。歐盟亦於 2009 年修定其車用柴油規範(EN 590)，容許添加 7 vol.% (B7)以下之生質柴油，故歐盟地區使用的柴油車輛皆可適用歐規之 B7 生質柴油；此外，德國另於加油站直接供應 B100 生質柴油，美國則超過 400 個車隊使用 B2 至 B100 不等之生質柴油，其中使用生質柴油 B20 之政府車隊，包括軍方、太空總署、國家公園和郵局等為其大宗。歐盟並另訂有添加生質柴油上限至 B7 的規範，美國則分別訂有 B5 以下，及 B6 至 B20 的生質柴油摻合之專屬法規，由此可預期世界各國販賣柴油中生質柴油的摻合量將會逐年增加。

至於臺灣對於生質柴油的法規制度、油品規範及檢驗方法皆已建立相關標準規範，如經濟部能源局於 2008 年 7 月起全面實施國內銷售車用柴油添加生質柴油 1 vol.%(B1)措施，成為亞洲首位不需補貼措施而能成功全面推動使用生質柴油的國家；2010 年 6 月更進一步提高車用柴油添加生質柴油比率至 2vol.%(B2)(綠色能源產業資訊網, 2013)。此外，經濟部能源局原預定於 2016 年將生質柴油添加比率提高至 5vol.% (B5)，2025 年實施全面添加 20%的生質柴油(B20)，惟於 2014 年 5 月決定暫緩推行 B2 生質柴油，因此我國成為世界上第一個制定生質柴油使用政策之後又停用的特殊個案(郭致廷, 2014)。

各國所使用的生質柴油料源(Feedstock)與其自身農業大宗作物或其非糧用油料副產物息息相關，例如歐洲地區係以菜籽油(Rapeseed oil)為主要原料，美國以大豆油(Soybean oil)為原料，東南亞熱帶地區則以棕櫚油(Palm oil)為主要原料。對農業土地資源較缺乏的國家，如日本或臺灣，生質柴油料源則需以廢食用油為主。隨

著生質柴油日益普遍及需求量增加，原料供應與價格波動等問題開始影響生質柴油產業的發展，例如 2005 年至 2016 年歐洲的菜籽油料源價格的波動，價格可從 2005 年初 728 USD/ton 漲至 2011 年超過 1,400 USD/ton，2016 年 1 月又降至 767 USD/ton (Rapeseed Oil Monthly Price, 2016)。生質柴油的成本較石化柴油為高，主因係為使用之料源成本所致，生質柴油的生產成本約 60~75% 源於所使用的油脂原料(Dorado et al., 2006)。為了避免與民爭糧，第二代生質柴油料源必須使用非食用油以取代原本的食用油，因此使用低價值的非食用油或食用油精煉過程的餾餘物做為非糧生質料源，不僅能大大降低生質柴油生產成本(Piloto-Rodríguez et al., 2014)、提高生質柴油競爭力並可避免與人畜爭糧等問題。

除了生質料源的供給競爭，導致料源價格浮動，生質柴油產業亦受到油價波動影響。自 2014 年美國頁岩氣成功開採後，石油輸出國組織(Organization of the Petroleum Exporting Countries, OPEC)不願意減產，導致原油庫存量供過於求，國際原油價格持續下跌，至 2016 年 1 月每桶甚至低於 36 美元(經濟部能源局, 2016)，減弱了生質柴油產業競爭力。為降低生質柴油生產成本及提高投資意願，多元整合開發非糧料源中各項高經濟價值成分，以高值化提升副產品之附加價值逐漸受到重視。

本文先介紹 2 種非食用油－臺灣廢食用油與東南亞棕櫚油產製過程所產生之油料副產物－棕櫚脂肪酸蒸餾物(Palm fatty acid distillates, PFAD)之組成與利用，做為產製生質柴油與生質基礎油之料源，並提出一套多元整合與高值化製程。此外，由於生質酯類與礦物油性質不同，本文另介紹生質柴油與生質基礎油所需符合之油品性質，及其可能對環境保護產生之效益。

## 二、廢食用油與油料副產物之來源與組成

### 2.1 臺灣廢食用油

一般食用油經過烹煮、煎、炸食物之後，其原始效用已失效之油品，可稱之為廢食用油，若經過反覆、長時間使用，油脂就會氧化劣變，產生大量的自由基與聚

合物質，長期使用則有害人體健康。近年來由於能源短缺，世界各國均致力開發再生能源，其中以廢食用油轉製成生質柴油即為其中之一。如台灣廢食用油之來源主要以餐飲業為主，經估計台灣一年可產生約 7~8 萬噸的廢食用油(行政院環保署，2014)。經歷 2014 年 9 月黑心油風暴後，政府已檢討修正《食品安全衛生管理法》，並推動多項重要管理措施，如要求食品業者強制登錄、精進食品追溯及追蹤系統、落實三級品管(業者自主品管、第三方驗證與政府稽查抽驗)及加重刑責罰鍰等，並阻絕廢食用油再度流入食品市場。目前廢食用油的回收管道如一般家庭、學校機關以及小吃店攤商可交由地方清潔隊處理，而大型連鎖餐飲業等除了清潔隊外，亦可交由合格的清除業者處理。其中可回收之廢食用油含使用過及過期的液態動物油及植物油，而已凝結的動物油、植物油及廢潤滑油、機油等非食用油則不列入回收範圍。

雖然廢食用油較其他生質柴油原料油的取得成本低，然而停擺的生質柴油計畫使得臺灣廢食用油處理的去化管道受限。經濟部在黑心油事件後委託中油研究證實，廢食用油可製成生質燃料油，並將其用於鍋爐燃燒等。若添加生質燃料油比例達 5%，換算國內每年燃料油市場所需，可完全消化全國每年約 7 萬噸的廢食用油，將廢食用油廢物再利用並達到環保效益(經濟部能源局，2014)。惟生質燃料油的收購價格遠低於生質柴油，因此目前僅有一家生質柴油業者願意收購廢食用油，成為國內廢食用油唯一的合法去處。

廢食用油依油品特性可分為低碘價與高碘價之廢食用油。其中，碘價(Iodine value)係指脂肪酸中不飽和度  $C=C$  被  $I_2$  加成反應的比例。低碘價代表飽和脂肪酸的含量高，在高溫油炸時較不易變質，而低碘價廢食用油通常來自大型速食連鎖店之棕欖油調和炸油；高碘價廢食用油則是多種來源之混合廢食用油。由於廢食用油回收來源不穩定，在製造廢食用油生質柴油時，其油品性質除了受到 FAME 組成比例影響，亦受到廢食用油原料雜質影響，因此，製備品質穩定之廢食用油生質柴油，需再結合蒸餾程序，才能維持油品的穩定度。

回收的廢食用油通常含有顯著的自由脂肪酸(Free fatty acids)與水分(Water content)，若直接使用鹼觸媒轉酯化(Transesterification)反應，自由脂肪酸會與鹼觸

媒產生皂化(Saponification)反應，生成脂肪酸鈉(Sodium aliphate)與水。此外，脂肪酸鈉如同界面活性劑，會造成脂肪酸甲基酯與甘油無法分離。因此，當原料油中酸價(Acid value)高於 2.0 mg KOH/g 時，不宜直接使用鹼觸媒轉酯化程序(Chen et al., 2010)，需以兩階段製程生產生質柴油。一般而言，高酸價之油品原料製成生質燃料油，第一階段需先將原料油、醇類及酸觸媒進行酯化(Esterification)反應，以降低原料油中的自由脂肪酸含量至 0.5 wt.% 以下，此時酸價約為 1.0mg KOH/g；第二階段則是利用醇類及鹼觸媒與原料油中的三酸甘油酯(Triglycerides, TG)，進行轉酯化反應，反應成生質燃料油(Encinar et al., 2005; Ramadhas et al., 2005)。是以提高廢食用油再利用價值，不僅可減少廢棄物的產生，亦可防止非法業者的不當利用，並提升廢食用油再利用機構之製程技術，朝向綠色製程方向努力。

## 2.2 棕櫚油製備程序與油料副產物

馬來西亞與印尼為全世界 2 大棕櫚油供應國，馬來西亞棕櫚樹種植面積占比甚高，如棕櫚樹種植總面積 1970 年為 320 公頃，2000 年增至 3,338 公頃，2003 年棕櫚樹種植面積則大增為 379 萬公頃，約占馬來西亞國土總面積 11%。其中每公頃的棕櫚樹每年約可產生 10~35 噸棕櫚果串(Fresh fruit bunches, FFB)，一顆棕櫚樹壽命約 200 年，而其經濟壽命約 20~25 年，自種植開始至 11~15 個月為幼苗期(Nursery)，35~38 月時可進行第一次採收，其盛產期約在種植後的 5~10 年(Rupani et al., 2010)。棕櫚果需 5~6 個月成熟，顏色為紅色，成大串生長，棕櫚果由外到內具有果肉、果皮及單一種子(內核)，果肉及內核富含油脂，成熟的棕櫚果串約重達 20 公斤。每公頃棕櫚樹年產約 10 噸果串，每 100 公斤果串可提取約 22 公斤棕櫚油(Crude palm oil)及 1.6 公斤棕櫚仁油(Palm kernel oil) (林永弘等, 2012)。採收後的棕櫚果串送進加工廠後，經過蒸煮殺菌(Sterilization)、剝落果實(Bunch stripping)、壓榨(Digestion)、萃取(Extraction)及純化淨化(Clarification and purification)等程序以生產棕櫚油及棕櫚仁油。

由於棕櫚油的不飽和脂肪酸與飽和脂肪酸含量占比接近各半(Benjumea et al., 2008)，故在一般室溫下，棕櫚油易形成凝固態存在(黃筱聲, 2001)；而使用棕櫚油

所提煉產品可分為軟質棕櫚油(Palm olein)及硬質棕櫚油(Palm stearin)，軟質棕櫚油常做為一般食用油原料，硬質棕櫚油則多用於製作肥料(Mansoa et al., 2006)。棕櫚油可做成化妝品、香皂及環氧棕櫚油等加工製品，或是傳統食品如食用油、人造奶油、酥油、奶粉、冰淇淋、糖果油脂及人造乳酪等食品工業，亦可將棕櫚油提煉加工後應用在化工工業上(Choo, 2012)。此外，在生產製造的過程中則會產生空果串(Empty fruit bunches)、棕櫚纖維(Palm fiber)、果仁殼(Palm kernel shells)、棕櫚油泥(Palm oil sludge)及 PFAD 等副產物，除可做為有機堆肥，亦可做為生質材料或生質能源，故棕櫚樹的經濟價值相當高(Ng et al., 2003; Lam and Lee, 2011)。

### 2.3 棕櫚脂肪酸蒸餾物之成分組成

在粗棕櫚油精煉的過程中會產生一種相對低價的副產物 PFAD，它是產生於脂肪酸氣提階段及脫臭階段。PFAD 之成分包含約 90.03%之自由脂肪酸(Free fatty acids, FFAs)、7.33%之甘油酯(Glycerides)、1.03%之角鯊烯(Squalene)、0.5%之維生素 E(Vitamin E, tocopherols and tocotrienols)、0.24%之植物甾醇(Phytosterols and Sterols) 和 0.88%之其他物質(Posada et al., 2007)，如表 1 所示。

PFAD 一般可用於非糧用的動物飼料及皂化工業，亦可做為油脂化學工業脂肪酸的來源。馬來西亞的煉油廠每年約生產 750,000 噸的 PFAD。2016 年 3 月棕櫚油價格 686USD/ton，同期之 PFAD 價格為 552USD/ton(Commodity3, 2016; YChart, 2016)，其 PFAD 的價格低於精煉棕櫚油，乃是一種具潛力的生質柴油料源，而使用 PFAD 做為料源亦可避免與人畜爭糧。

表 1 棕櫚脂肪酸蒸餾物之各成分組成比例(Posada et al., 2007)

成份	組成	成份比例(wt. %)	組成比例(wt. %)
<b>自由脂肪酸(Free fatty acids)</b>		<b>90.03</b>	
	肉荳蔻酸(Myristic acid, C14:0)		1.31
	棕櫚酸(Palmitic acid, C16:0)		50.00
	硬脂酸(Stearic acid, C18:0)		4.39
	油酸(Oleic acid, C18:1)		36.48
	亞油酸(Linoleic acid, C18:2)		7.82
<b>甘油酯(Glycerides)</b>		<b>7.33</b>	
	單酸與雙酸甘油酯(Mono- and diglycerides)		97.22
	三酸甘油酯(Triglycerides)		2.78
<b>角鯊烯(Squalene)</b>		<b>1.03</b>	
<b>維生素 E (Vitamin E)</b>		<b>0.50</b>	
	$\alpha$ -生育酚( $\alpha$ -Tocopherol)		23.79
	$\alpha$ -生育三烯酚( $\alpha$ -Tocotrienol)		23.76
	$\gamma$ -生育三烯酚( $\gamma$ -Tocotrienol)		38.76
	$\delta$ -生育三烯酚( $\delta$ -Tocotrienol)		13.69
<b>植物甾醇(Sterols)</b>		<b>0.24</b>	
	菜油甾醇(Campesterol)		24.24
	豆甾醇(Stigmasterol)		18.07
	$\beta$ -谷甾醇( $\beta$ -Sitosterol)		57.68
<b>未知物(Unknown)</b>		<b>0.88</b>	

PFAD 亦含部分高生理活性(Bioactive)之高價值保健成分，包括角鯊烯、維生素 E 與植物甾醇。角鯊烯為無色或微黃色透明油狀液體，化學名稱為 2, 6, 10, 15, 19, 23-六甲基-2, 6, 10, 14, 18, 22-二十四碳六烯，屬一種高度不飽和的直鏈三萜類化合物。角鯊烯不僅具有促進新陳代謝、活化細胞及強化內臟的作用，亦具有強烈的抗氧化作用(Kohno et al., 1995; Tikekar et al., 2008)，能有效防止細胞老化和癌變、抗癌、防癌(Mathews, 1992; Newmark, 1997)、抗疲勞、抗心血管疾病及抗感染作用，提高機體的免疫力(Reddy and Couvreur, 2009; Fox, 2009)，因此在醫藥(Kelly, 1999)、化妝品(Huang et al., 2009)及保健食品行業中廣泛應用。

天然維生素 E 是一種人體所必需的脂溶性維生素，根據其分子側鏈飽和與否，分為側鏈飽和生育酚和側鏈上有 3 個雙鍵的生育三烯酚，根據分子結構中經化環上甲基的數量和位置來區別，生育酚有  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ -生育酚和  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ -生育三烯酚

8 種異構體。天然維生素 E 通常為淡黃色油狀，易溶於氯仿、乙醚、石油醚、礦物油或生質油脂中，惟難溶於乙醇和丙酮且不溶於水(Dobbs and Gupta, 1998; Diane and Burgess, 2014)；對熱穩定，但易受氧影響，鹼性條件下特別容易氧化；對可見光穩定，但能被紫外光破壞且天然維生素 E 在人體內不能自行合成，必須從外界攝取。天然維生素 E 具有抗自由基(Buettner, 1993)、抗衰老及提高人體與動物的體能免疫功能、保健作用及抗氧化性，因此在醫藥(Singh and Krishnan, 2015)、化妝品、保健食品、及飼料添加劑行業中廣泛應用(黃筱聲, 2001)。

植物甾醇廣泛存在於各種植物油、堅果和植物種子中，天然植物甾醇種類繁多，主要包括  $\beta$ -谷甾醇( $\beta$ -Sitosterol)、豆甾醇(Stigmasterol)、菜籽甾醇(Cholesterol)、菜油甾醇(Campesterol)等 4 種。甾醇具有免疫調節、消炎退熱、抗腫瘤、降血脂和膽固醇(Brufau et al., 2008)、清除自由基(Yoshida and Niki, 2003)、及保養皮膚等多種生理功能，同時還能達到預防和治療高血壓、冠心病等心血管疾病的作用，被廣泛應用於醫藥、食品、及化工等行業。

### 2.4 多元整合之生質柴油高值化製程

綜合前述，臺灣廢食用油與油料副產物 PFAD 皆可做為生質柴油的料源，除了價格低之外，更重要的是能將廢棄物資源再利用，透過酯化/轉酯化程序後，所產製之脂肪酸甲基酯具有良好的金屬親和性與潤滑性，適合取代礦物油做為潤滑油之生質基礎油使用。因此，本研究提出一套多元整合之生質柴油高值化製程，如圖 1 所示。第一階段透過酯化/轉酯化合成脂肪酸甲基酯(或其他多元酯類)，PFAD 所剩之餾餘物可進行高價值成分之回收與提純程序，進而達成組成成分之最佳多元整合與高值化利用。



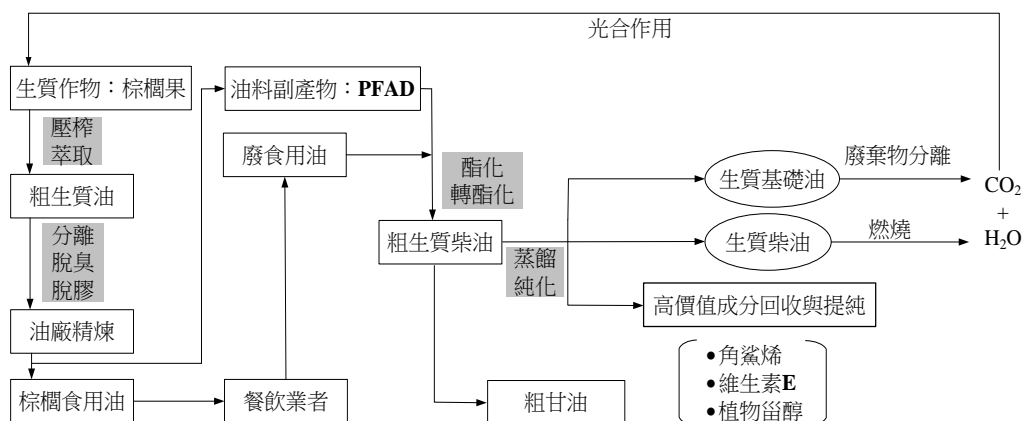


圖 1 生質作物產製生質油品之物質循環(本研究繪製)

### 三、生質基礎油之油品特性與環境保護效益

#### 3.1 礦物油系與生質基礎油

人類最早係以動植物油如蜜蠟(Bees wax)、蓖麻油(Castor oil)、豬油(Lard)等做為潤滑油使用，並用於車輪轉動主軸、蒸汽機等(陳介武，2006)。惟天然油脂因氧化穩定性低、抗水解性差，且低溫特性差、在室溫易凝固等問題，因此限制其在潤滑技術上的應用(Gryglewicz et al., 2003)。19 世紀工業革命後，大量的機械化生產單元需要各種不同用途的潤滑油，因此動植物油脂潤滑技術逐步被石油(礦物油)衍生的烴類潤滑油取代。

現代潤滑劑大都由 86% 以上的基礎油再加上各種添加劑組成。基礎油依原料來源可分為礦物油(Mineral oil)、礦物合成油(Petroleum-based synthetic oil)、生質油(Biomass-based oil)與生質合成油(Biomass-based synthetic oil)。礦物油係石油分餾後的衍生產品，屬於不可再生資源，且難以在環境中被分解，惟礦物油系潤滑油能滿足廣泛的黏度使用、價廉而品質穩定且可多量供應等因素，目前大多數工業用潤滑油多以礦物油做為基礎油。礦物油系又可依分子結構分為石蠟(Paraffin)系、環烷酸(Naphthenic)系與芳香族系(Aromatic)。石蠟系與環烷酸具有較佳的抗氧化性，芳香

族系與生質油抗氧化性則較差；石蠟系潤滑油與生質植物原油皆具有較佳的潤滑性與低揮發性(即高閃火點)，生質合成油之潤滑性與閃火點則受到結構組成影響而有不同(Bart et al., 2013)。

生質油可由自然界中的植物提煉，如油菜籽、向日葵、玉米和大豆等，植物原油具有良好的潤滑性能，且具有高生物可分解性(Biodegradable)、低水生生物毒性(Aquatic toxicity)與低生物累積性(Bioaccumulation) (USEPA, 2011)；惟在高溫時植物油易氧化，且黏溫性能(Viscosity-temperature characteristics)不理想。至於生質合成油係以植物油中的自由脂肪酸(Free fatty acids)與一元醇或多元醇(Polyols)所合成之單酯(Monoester)、雙酯(Diester)、多元酯(Polyolester)和聚酯(Polyester)等有機合成酯類(Organic esters)。目前常用的合成生質潤滑油成分包括脂肪酸甲基酯、雙酯和聚二醇油(Polyalkylene glycols 或 Polyglycols, PAGs)，其中多以脂肪酸甲酯做為潤滑油基礎油，惟其水解穩定性差及價格偏高，但隨著技術的精進，這些缺點可望被克服(Rudnick, 2006)。

### 3.2 生質基礎油之油品特性

生質基礎油係指以生質油或生質合成油做為基礎油之統稱，因其油分子含極性官能基，能緊緊地吸附在金屬表面上形成薄膜，且其中的脂肪酸可與金屬表面反應，形成單分子層或是多分子層的脂肪酸皂吸膜，可起抗磨和減磨的作用，此薄膜在金屬表面能有很好的潤滑性，亦能提高吸收壓力的能力。黏度指數(Viscosity index, VI)用以表示油品的黏溫特性，亦即油品黏度隨溫度變化的程度。當黏度指數越高，表示油品黏度受溫度的影響越小，其黏溫性能越好，反之越差。一般的液壓油要求黏度指數須在 90 以上，但摻有添加劑的液壓油可達 100 以上。生質油由於有雙鍵的存在，使得分子間的作用力隨溫度升高而增加，形成良好的黏溫特性，因此生質油的黏度指數一般高於 150，如表 2 所示。

表 2 植物油與生質合成油之油品性質(Torbacke et al., 2014)

	菜籽油 (Rapeseed oil)	葵花籽油 (Sunflower oil)	單酯 (Monoester)	飽和多元酯 (Saturated polyolester)	不飽和多元酯 (Unsaturated polyolester)
動黏度, 40 °C (KV <sub>40</sub> , mm <sup>2</sup> /s)	40	40	5~10	10~40	15~70
動黏度, 100 °C (KV <sub>100</sub> , mm <sup>2</sup> /s)	8.4	NA	2~3	3~8	3~8
粘度指數(VI, -)	193	NA	150~200	160	150
閃火點(°C)	330	265	200	250	275
傾點(°C)	-20	NA	-21	-50	-40

Note: KV<sub>40</sub> and KV<sub>100</sub>: Kinematic viscosity at 40 °C and 100 °C; VI: Viscosity index; NA: not available

由於潤滑油在使用時常會暴露於潮濕的大氣或與水接觸，因此水解穩定性、氧化穩定性與生物可分解性對生質基礎油相形重要。生質基礎油通常由有機酸和醇經由酯化反應而得，因酯化反應為可逆反應，酯類油的水解反應首先是酯鍵斷裂，所產生的酸又進一步促進水解發生，故酯類油的水解會分解成醇和酸(Davis et al., 1994)。水解會改變酯類油的物理和化學性質，從外觀上油品顏色與透明度會發生變化，並形成酸性物質，雖大多為羧基酸(Carboxylic acids)，酸度不如硫酸(Sulfuric acids)，但是長久下來仍會損害機器；此外水解還會造成潤滑油的黏度下降，當油膜承載能力不夠時，金屬之間發生摩擦，使得機器磨損(劉青才, 2011)。影響氧化穩定性的因素有脂肪酸組成、天然抗氧化成分、儲存環境的溫度、水分、光線、是否與空氣接觸與儲存油品的油槽材質等(Leung et al., 2006)。不飽和脂肪酸因含有雙鍵，所以氧化穩定性會較飽和脂肪酸低(Park et al., 2008)，一般可透過添加抗氧化劑而提升油品的氧化穩定性(羅育民, 2010)。

基礎油的生物可降解性係評估產品對於環境友善程度的關鍵指標之一，惟於操作使用過程中，倘若生質基礎油過於容易被生物分解，將造成設備滋菌或腐蝕等生物性污染。目前國際上已發展多種可生物降解性的測試方法，包括測試初級生物降解(Primary biodegradation)與最終生物降解(Ultimate biodegradation)兩大測驗方法，其中又分別以歐洲 CEC-L33-T82 及美國 ASTM (American Society for Testing and Materials)之 D5864 檢測方法使用最為廣泛。

CEC-L33-T82 係由歐洲合作委員會(Coordinating European Council, CEC)提出，最早用以測試二行程潤滑油，但多用於測試基礎油的可生物降解性能(王大璞等, 1999; Haus et al., 2004; Luna et al., 2015)。檢驗設置乃為模擬物質在地下水、河流、湖泊或大海以及廢水處理廠，並在充足的空氣與礦物鹽的環境下，測試油品的生物降解性；測試方法是將試驗油、水性礦物鹽培養基和接種原放入試驗瓶，並以紅外線光譜進行分析測量  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ 測試前與測試 21 天後的吸收波峰差(Johnson and Miller, 2010)。此外，CEC 方法已經定義出一些趨勢，通常礦物油與聚  $\alpha$ -烯烴的生物降解範圍在 0~40%，表示其生物降解性低；而植物油和多元酯具有良好的生物降解性，平均 60~100%的成分可被分解成不具  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ 官能基的物質(Renewable Lubricants, 2008)。Haus et al. (2004)評估一系列之石油蠟基礎油發現，CEC 的初級生物降解率與最終生物降解率呈現線性關係。

表 3 為使用 CEC-L-33-T-82 方法，比較不同類型基礎油生物降解性之結果。由表可知，多元醇酯及植物性類型生物降解能力較高。以結構上而言，立體障礙會造成生物降解性低。如礦物油系基礎油結構上多為芳香烴化合物，而芳香族烴類化合物(Aromatic hydrocarbon)較脂肪族烴類化合物(Aliphatic hydrocarbon)不易被生物分解(Muhamedagić and Muhamedagić, 2010)。另外，聚酯類型基礎油結構上有許多支鏈，而增加立體障礙，因而使其生物降解性較低。美國 ASTM D5864 (2011)測試方法與經濟合作暨發展組織(Organization for Economic Co-operation and Development, OECD)所提出的 OECD 301B 測試方法類似，係模擬評估潤滑油釋放到廢水處理環境中，經微生物或酵素進行生物分解或轉化達到生物降解(Johnson and Miller, 2010)，並藉由儀器測量試驗經過 28 天後由微生物所分解出來的  $\text{CO}_2$  含量，再依理論  $\text{CO}_2$  量計算產率。當測試結果表示二氧化碳的產率在 60% 以上則代表油品的生物降解性高(Johnson and Miller, 2010; Rhee, 2008)。再者，Demirbas(2007)用此標準方法測得生質柴油的生物降解性為 79~83%，而燃料油僅為 11%，表示燃料油僅有 11% 的碳經過 28 天的試驗被微生物分解成  $\text{CO}_2$ 。

表 3 礦物油與生質基礎油之初級生物降解性評估比較(Denis et al, 2000)

依基礎油分類之潤滑油系	官能基的降解率(%)	生物降解度 (Biodegradability)
礦物油(Mineral oils)	15~35	Low
多元酯(Polyethers)	0~25	Low
多元醇酯與雙酯(Polyol esters and diesters)	50~100	High
植物油(Vegetable oils)	70~100	High

Note: Low: 0~40%; High: 60~100%

### 3.3 生質基礎油之環境保護效益

表 4 比較化石原油之礦物油系與生質基礎油系列產品之技術特徵與環境保護效益。由表可知礦物油系基礎油加工屬於成熟的技術，然而化石原油的蘊涵量有限、且屬於不可再生資源，化石原油的銷售具有高度地緣政治敏感性；相較而言，生質基礎油為再生資源且來源較多元，各國皆可由適合取得之多元生質作物做為料源，故較不受國際政治情勢影響。由於生質油料含水分較高，結構中也較多氧分子，較礦物油具親水性，不易在生物體內累積，故水生生物毒性與生物累積性皆低於礦物油。惟因其親水性與易氧化，故在物流運送時，較易產生氧化變質等問題。

對於某些特殊使用環境，如液壓油、鏈鋸油、舷外二衝程發動機油及開放式齒輪油等開放系統或一次性循環系統，由於運輸、洩露、濺射及自然更換等原因，以礦物油為基礎油的潤滑油不可避免地直接排放到環境中，以致最後流入海洋及土壤而造成環境污染(Jackson, 1995; Stringfellow et al., 1993; Mang, 1993)。北美洲每年約有 1 億加侖的礦物油系潤滑油經由油壓機設備排出而污染環境，而歐洲之油壓機用礦物油系潤滑油一項，每年約洩漏 60 萬公噸而污染環境(陳介武, 2006)。因此，世界各國益發重視潤滑產品對於環境友善的程度。如美國 2002 年的農場安全與鄉村投資法(The Farm Security and Rural Investment Act)，規範政府單位需優先採購以生質料源製造之產品，其中生質優先計畫(BioPreferred Program)迄今認證的生質基礎油有 43 項(Biopreferred, 2016)；歐盟則對環境友善之潤滑油訂有一系列規範，如歐盟生態環保標章(European Ecolabel)、北歐天鵝(Nordic Swan)標章及德國藍天使(Blue Angel)標章等永續採購(Sustainable procurement)相關之認證規範。

表 4 礦物油系與生質油系潤滑油之產品技術與環境保護效益比較(Bart et al., 2013)

礦物油系(Fossil-derived)潤滑油	生質油系(Biomass-based)潤滑油
<ul style="list-style-type: none"><li>● 成熟技術</li><li>● 有限資源</li><li>● 地緣政治敏感</li><li>● 獨特資源與集中型原料採購</li><li>● 後勤補給問題不大</li><li>● 固、液、氣相原物料；水分含量低</li><li>● 單體加工</li><li>● 碳氫化物之加工與化學</li><li>● 非官能性之原物料</li><li>● 疏水性物質</li><li>● 低生物分解性</li><li>● 高水生毒性與高生物累積性</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>● 永續與綠色技術</li><li>● 再生資源</li><li>● 普遍可提供(國家安全戰略)</li><li>● 一系列的多樣資源與分散式採購</li><li>● 後勤補給問題風險較高</li><li>● 固、液相原物料；水分含量高</li><li>● 主要以聚合體形式加工</li><li>● 碳氫氧化物之加工與化學</li><li>● 高度官能性與非揮發性之原物料</li><li>● 較親水性物質</li><li>● 高生物分解性</li><li>● 低水生毒性與低生物累積性</li></ul>

## 四、生質柴油之油品特性與環境保護效益

### 4.1 生質柴油之油品特性

脂肪酸甲基酯類化合物之生質柴油具有生物可分解性和低生物毒性等特性，且硫分含量低、不含芳香烴，可直接替換柴油使用於柴油引擎。此外，此類酯類具有很好的金屬親合性，可做為潤滑劑使用，保護引擎之噴射系統，減緩引擎磨損與延長引擎壽命，相當於引擎改善添加劑。歐盟、美國與我國對生質柴油 B100 與生質柴油摻合石化柴油(D100-B7)的油品規範如表 5 所示。酸價、總酯含量(Ester content)、游離甘油與甘油酯含量(Free glycerol and mono-, di-, and tri- glycerides)等皆為生質柴油製程之副產品或轉酯化反應不完整之殘餘物。若生質柴油所含之游離甘油過高，則儲存及燃油系統可能因甘油分離而衍生其他問題；若總甘油含量過高，將導致注射器阻塞與注射器之噴嘴、活塞和汽門積垢。

表 5 生質柴油與生質柴油摻合石化柴油之相關規範(本研究彙整)

油品性質	單位	生質柴油(B100)			石化柴油與其摻合生質柴油		
		ASTM D6751	EN 14214	CNS 15072	ASTM D975 (D-B5)	EN 590 (D-B7)	CNS 1471 (D-B7)
酸價 (Acid value)	mg KOH/g	0.5 max.	0.5 max.	0.5 max.			
酯含量 (Ester content)	% (m/m)	NS	96.5 max.	96.5 max.			
單酸甘油酯 (Monoglyceride)	% (m/m)	NS	0.7 max.	0.8 max.			
雙酸甘油酯 (Diglyceride)	% (m/m)	NS	0.2 max.	0.2 max.			
三酸甘油酯 (Triglyceride)	% (m/m)	NS	0.2 max.	0.2 max.			
游離甘油 (Free glycerol)	% (m/m)	NS	0.02 max.	0.02 max.			
總甘油 (Total glycerol)	% (m/m)	NS	0.25 max.	0.25 max.			
碘價 (Iodine value)	g I <sub>2</sub> /100 g	NS	120 max.	120 max.			
冷濾點(CFPP)	°C	NS	DTYL	0 max.	NS	DTYL	-3 max.
密度(Density at 15 °C)	kg/m <sup>3</sup>	NS	860-900	860-900	NS	820-845	NS
氧化穩定性 (OS, 110 °C)	h	3 min.	6 min.	6 min.	NS	20 min.	20 min.
動黏度 (KV at 40 °C)	mm <sup>2</sup> /s	1.9-6.0	3.5-5.0	3.5-5.0	1.9-4.1	2.0-4.5	2.0-4.5
閃火點 (Flash point)	°C				52 min.	52 min.	52 min.
十六烷值 (Cetane number)	-	47 min	51 min	51 min	40 min.	51 min.	48 min.

Note: ASTM: American Society for Testing and Materials (US); EN: European Committee for Standardization (EU); CNS: Chinese National Standards (Taiwan); D: Petroleum diesel; CFPP: Cold filter plugging point; KV: Kinematic viscosity; OS: Oxidation stability; NS: Not specified; DTYL: Depends upon the time of year and location.

生質柴油的冷流性質亦為重要的引擎運轉與使用安全參數。對於冷流性質的規範主要以冷濾點(Cold filter plugging point, CFPP)為主，一般而言生質柴油受到長碳鏈之飽和脂肪酸(C16:0-C24:0)含量影響，其冷流性質通常較石化柴油差。由表 5 可知，臺灣訂定的生質柴油規範主要依據歐盟之訂定標準。其中，歐盟對 B100 的 CFPP 規範係依據不同國家與季節而定，而最高的 CFPP 為 5°C，為奧地利與希臘的夏季

#### 144 非食用油產製生質柴油及生質基礎油之油品特性與環境效益

時間，CFPP 為 0°C 者包括法國、德國、義大利、葡萄牙與西班牙的夏季時間；至於臺灣對 B100 則定為 0 °C，B7 為-3 °C。美國因其生質柴油原料主要以大豆油甲基酯為主，故未明確訂定 CFPP 相關規範；另日本則依買賣雙方合意而訂定。

碘價是每 100 g 油脂所能吸收碘的質量，碘價高低代表油品中所含不飽和脂肪酸比例的多寡，而不飽和脂肪酸程度關係著油品性質優劣、抗氧化能力與儲存安定性等。惟與氧化穩定性相較，碘價屬於間接性的參數。歐盟與臺灣皆規範生質柴油碘價須小於 120 g I<sub>2</sub>/100g，等同間接限制直接使用大豆油或葵花籽油(Sunflower oil)甲基酯的利用，因此類甲基酯之碘價為 125~140 g I<sub>2</sub>/100g，需摻合其他高飽和度生質柴油、或以添加劑調整，亦可利用部分氫化(Partially hydrogenation)調整大豆油甲基酯結構，方可符合規範(Moser et al., 2007)。西班牙為利用大豆油做為生質柴油料源而另頒布皇家法令(Royal Decree) 1700/2003 規範，將生質柴油碘價標準提高至 140 g I<sub>2</sub>/100g 以下。

柴油之十六烷值(Cetane number)可代表柴油之著火性能，著火性能即其自動著火溫度之高低之調。十六烷值愈低，點燃柴油燃料所需的溫度就愈高，故使大部分的燃料在點火之前已被噴入汽缸，並因燃燒速率及壓力快速上升而產生引擎爆震現象，造成燃料燃燒不完全及引擎輸出功率降低等問題。ASTM D675-06 標準規定，十六烷值不得低於 47。此外，十六烷值亦影響引擎性能及污染物排放，如燃料之十六烷值較低，故其著火延遲較高，導致延遲燃燒以及尾氣排放溫度較高，相對燃燒較為不完全，因此所排放之一氧化碳及碳氫化物等污染物濃度較高。

閃火點係評估燃料儲存之安定性與運送穩定性參考指標之一。當燃料因溫度持續增高，逐漸揮發出的油氣與空氣混合，與周圍高溫或火源產生不具持續燃燒的瞬間火花之最低溫度即為閃火點。此外，閃火點高低亦可反映未反應醇類之量。生質柴油的閃火點大多高於 130°C，高於石化柴油 60~72°C (Graboski and McCormick, 1998)，而原本的植物油其自身其閃火點會更高，通常在 200 °C 以上(Chauhan et al., 2010)。



## 4.2 提升生質柴油之抗凍性

以棕櫚油或 PFAD 所產製之脂肪酸甲基酯需克服其冷流性質不佳的問題，其 CFPP 大多約為 18°C，目前已有許多研究探討提升生質柴油之冷流性質相關方法，藉此降低生質柴油受氣候條件限制其應用範圍(Dunn et al., 1996; Liu, 2015)之影響。一般而言，提升生質柴油抗凍性之方法可分為 3 類，包括冬化(Winterization)或蒸餾法降低飽和 FAME 之含量、添加能干擾結晶或晶核成長之多元結構物質、添加或摻合冷流性質較佳的原料或燃料油與生質柴油之製程改良。

冬化或蒸餾法主要目的係透過高溫程序分離高熔點之飽和 FAME，進而減少生質柴油內之飽和 FAME 含量。Kerschbaum et al. (2008)冬化廢食用油，結果顯示當飽和 FAME 從 21.3%減至 9.6%，可使低溫過濾測試 (Low temperature filterability test, LTFT) 之溫度減少 11 °C。Gonzalez-Gomez et al.(2002)分析冬化分離後之廢食用油，其固體產物之 CFPP 約為 2~8 °C，液體產物之 CFPP 最低可達-5 °C。然而當降低飽和 FAME 而提高不飽和雙鍵 FAME 含量時，生質柴油之十六烷值與氧化穩定性皆會降低，甚至低於相關規範，進而影響燃燒效率與儲運穩定性。

添加少量的化學添加劑以提升生質柴油的冷流性質之方法，對油品當中其他性質的影響最小。而常用之添加劑包括凝固點抑制劑(PP depressant)與蠟結晶改良劑(Wax crystalline modifier)。凝固點抑制劑主要為 Ethylene-vinyl acetate 或 Olefin-ester 的共聚物。因其具有極性官能基，將使晶核彼此產生互斥而抑制晶體凝聚。Wang et al.(2014)比較 4 種聚合劑(Polymethyl acrylate(PMA),EVAC(Rohmax Corporation, Germany), Poly- $\alpha$ -olefin, and Polymaleic anhydride)對提升廢食用油生質柴油之冷流性質之影響，結果發現，在添加 0.04%之 PMA 後，廢食用油生質柴油之傾點(Pour Point, PP)與 CPFF 分別下降 8 °C 與 6 °C。至於蠟結晶改良劑主要利用多元醇(Polyol)或商業改良劑以干擾晶核的生成，使得結晶分子不易順利有次序地排列產生晶核。另如在生質柴油轉酯化反應時使用丙醇或支鏈醇(Branched alcohol)作為反應物原料，亦能提升產品之抗凍性(Liu, 2015)。例如比較不同醇類合成大豆油酯類的雲點(Clould point,CP)，黃豆仲丁酯(2-butyl soyate)與黃豆異丙酯(Isopropyl soyate)的 CP

## 146 非食用油產製生質柴油及生質基礎油之油品特性與環境效益

分別為 $-12$  與 $-9$   $^{\circ}\text{C}$ ，而黃豆甲酯(Methyl soyate)為 $0$   $^{\circ}\text{C}$ (Knothe, 2005)，惟此類化學添加劑的成本偏高，侷限了在全球生質柴油產業上的應用。

另一種比較常用的方法為添加或摻合不同原料，調整生質柴油成分組成，以符合冷流性質與其他相關性質之規範。廢食用油與棕櫚油生質柴油等這些高 CFPP 之生質柴油，可與冷流性質較佳的生質柴油(通常為大豆油生質柴油)、乙醇或石化柴油摻合以提升其 CFPP。Bhale et al. (2009)指出，生質酒精需添加約 15~20 vol.%，使得長葉馬府油(*Madhuca longifolia*)甲基酯的 CP 從 $18^{\circ}\text{C}$ 降至 $8^{\circ}\text{C}$ ，惟生質酒精的熱值較低，油耗較高(Kwachareon et al., 2007)，且大量使用生質酒精將影響其他製糖原料的價格(Marris, 2006)。再者，燈油類(Kerosene-type)原料亦能用以增進其冷流性質，然其熱質較低且潤滑性欠佳(Lown et al., 2014)。此外，摻合不同來源之生質柴油亦能提升其冷流性質。Zuleta et al.(2012)發現，以 75vol.% 癩瘋樹油(Jatropha oil)與 25 vol.% 蓖麻油(Castor oil)比例調合之生質柴油，其 CFPP 能降至 $-12^{\circ}\text{C}$ 。雖然 CFPP 符合標準，但此混合生質柴油之粘度超過國際規範。至於臺灣現行方式主要係以摻合大豆油甲基酯，降低廢食用油與棕櫚油生質柴油之 CFPP，且其摻合比例通常須高達 50 vol.% 以上方符合 CNS 15072 對 CFPP 之規範。

### 4.3 使用生質柴油之環境保護效益

一般而言，種植能源作物生產生質柴油，除做為替代能源以提升國家能源安全，對整體生態環境及農業皆有顯著貢獻，然而臺灣地狹人稠，農糧用地已漸趨飽和，較無適當土地可密集種植油料作物，因此臺灣主要以廢食用油搭配進口大豆油做為生質柴油料源，致使料源成本偏高。惟因生質柴油如同生質基礎油，皆具高生物可分解性與低生物毒性，不含芳香族烴類成分，亦不含硫、鉛及鹵素等有害物質，即便意外大量排放至環境，對環境受體的影響亦不如其他化石燃料嚴重。

石化柴油常用於運輸工具或建築機械引擎。柴油引擎係將純空氣吸入汽缸後，以 16~23 比 1 之高壓縮比將空氣壓縮而產生 $35\sim60\text{kg}/\text{cm}^2$ 之高壓及 $500\sim700^{\circ}\text{C}$ 之高溫；液體燃料以 $100\text{ kg}/\text{cm}^2$ 以上之高壓經噴油嘴以極細之霧粒(約 $10\sim500\text{ }\mu\text{m}$ )噴入汽缸中，而燃料液滴群藉由高溫之空氣加熱蒸發，蒸發後之燃料蒸氣與空氣擴散混

合，成為高溫的可燃混合氣。這些高溫的可燃混合氣中，燃燒條件較好的部分產生劇烈的化學反應而自然著火產生燃燒，其餘的混合氣則由擴散的火焰點火產生燃燒。在氧氣不足的情況下，燃料進行脫氫反應使得碳元素游離或產生重合作用，形成所謂的黑煙(Soot)，這種粒狀物的產生係屬柴油引擎燃燒的一種特有現象。這些粒狀物質中並非只有眼睛看得到的黑煙，亦即固形質碳(Solid carbon)，另外還含有許多重質的碳氫化合物類，這些粒狀物質可以溶解有機溶劑，稱為可溶有機物質(Soluble organic fraction, SOF)，且非以粒子狀單獨浮游，另亦可以液狀附著在碳微粒上，而這種可溶有機物質亦是苯類(Benzo-a-Pyrene, Bap)之多環芳香族化合物(Poly-Aromatics Series)及硝基化合物等致癌性物質。

柴油引擎廢氣除黑煙之外，尚含一氧化碳、二氧化碳、碳氫化合物、硫氧化物及氮氧化物等，均會影響人體健康。而使用生質柴油之引擎廢氣，除了氮氧化物外，其他的排放量皆顯著低於石化柴油之引擎廢氣。氮氧化物主要來自燃料和空氣中氮氧於在高溫燃燒下所生成。與石化柴油相較，生質柴油含氧量較高，能提高燃燒效率，降低碳氫化合物與一氧化碳的排放量，但會提高氮氧化物之含量，這種趨勢隨混合燃料中生質柴油比例之提高而趨於明顯。碳氫化合物與一氧化碳皆為柴油未燃燒直接排出之結果，碳氫化合物濃度低時會對人體呼吸系統產生刺激，較高的濃度則可能對中樞神經系統產生影響。碳氫化合物如與氮氧化物產生光化學反應而產生臭氧、甲醛和煙霧，將造成人體眼睛不適、咳嗽和胸部不適等影響。

此外，目前全球氣溫的上升與化石燃料的使用關係密切，而生質柴油主要來自於生命週期(Life cycle)短的植物油脂或廢食用油，故就從生命週期的觀點而言，生質柴油的溫室氣體(Greenhouse gases, GHGs)排放量應顯著小於化石燃料。國內工研院「溫室氣體減量評估模型-IPCC 模型」指出，平均每公噸生質柴油相當於降低 2.81 公噸之 CO<sub>2</sub> 排放量。根據 Menichetti and Otto (2009)的生質柴油生命週期研究指出，生質柴油的溫室氣體排放量與不同油料作物的栽種、產油率與土地利用有關。第一代生質柴油如菜籽油、大豆油、芥花油與棕櫚油，其 GHGs 之排放量較石化柴油為少。例如 Lechón et al. (2006)分析西班牙的菜籽油生質柴油生命週期，其 GHGs 減少量約 56%，而法國菜籽油生質柴油之 GHGs 減少比例更可達 80% (Ecobilan,

2002)。惟棕櫚油生質柴油僅 38% (Yee et al., 2009)，若考慮土地利用因子，則其 GHGs 應再降低 11~17% (USEPA, 2011)。

## 五、結 論

本文介紹臺灣廢食用油與棕櫚油產製過程所產生之油料副產物－棕櫚脂肪酸蒸餾物等非食用油做為生質柴油料源，提出一套多元整合生質柴油之高值化製程，將脂肪酸甲基酯做為生質柴油與生質基礎油，並將製程餾餘物之角鯊烯、維生素 E 及植物甾醇等高價值之生理活性物質分離純化。至於生質柴油之冷流性質改善方法，則可透過冬化、蒸餾法以及添加化學添加劑提升。

生質柴油不失為目前市場上最重要的綠色環保能源之一，臺灣如何利用自有技術將廢食用油與低價油料副產物 PFAD 等非食用油料有效開發，達到多元利用之高質化目標，不僅是臺灣生質油產業之重要課題，亦是高度國際市場競爭下所必須面對的技術挑戰。

## 六、參考文獻

- 王大璞、烏學東、張信剛(1999)，「綠色潤滑油的發展概況」，*摩擦學學報*，第十九卷，p. 181–186。
- 行政院環保署(2014)，「黑心油品事件專區」，<http://www.epa.gov.tw/oil/index.htm>。
- 林永弘、徐錦萊(2012)，「生質能源海外布局赴東南亞洽公出國報告」，臺灣中油股份有限公司溶劑化學品事業部。
- 郭致廷(2014)，「台灣生質柴油出了什麼問題？」，*BioEnergyToday* 生質能源趨勢，<http://bioenergytoday.net/>。
- 陳介武(2006)，「生質潤滑油焦點」，美國黃豆出口協會。
- 黃筱聲(2001)，「天然維生素 E 與人體健康」，*糧食與油脂*，第 9 期，p. 35–36。

經濟部能源局 (2014) , 「審慎研議生質柴油政策」 ,  
[http://web3.moeaboe.gov.tw/ECW/populace/news/News.aspx?kind=1&menu\\_id=41  
&news\\_id=3563](http://web3.moeaboe.gov.tw/ECW/populace/news/News.aspx?kind=1&menu_id=41&news_id=3563) 。

經濟部能源局(2016) , 「油價資訊管理與分析系統」 , [http://web3.moeaboe.gov.  
tw/oil102/](http://web3.moeaboe.gov.tw/oil102/) 。

綠色能源產業資訊網(2013),「綠能產業手冊」, [http://www.taiwangreenenergy.org.tw/  
ebook/1/](http://www.taiwangreenenergy.org.tw/ebook/1/) 。

劉青才(2011) , 「合成酯類基礎油性能概述」 , 上海納克潤滑技術有限公司 。

羅育民(2010) , 「添加不同抗氧化劑對於生質柴油氧化穩定性影響之研究」 , 碩士  
論文 , 國立臺北科技大學化學工程研究所 , 臺北 。

Bart J.C.J., Gucciardi E., and Cavallaro S. (2013), *Biolubricants Science and  
Technology*, Woodhead Pub., Sawston, Cambridge, UK.

Benjumea P., Agudelo J., and Agudelo A. (2008), Basic properties of palm oil  
biodiesel-diesel blends, *Fuel*, 87(10–11): p. 2069–2075.

Bhale P.V., Deshpande N.V., and Thombre S.B. (2009), Improving the low temperature  
properties of biodiesel fuel, *Renewable Energy*, 34: p. 794–800.

Brufau G., Canela M.A., and Rafecas M. (2008), Phytosterols: Physiologic and  
metabolic aspects related to cholesterol-lowering properties, *Nutrition Research*, 28:  
p. 217-225.

Buettner, G.R. (1993), The pecking order of free radicals and antioxidants: lipid  
peroxidation,  $\alpha$ -tocopherol, and ascorbate, *Archives of Biochemistry and Biophysics*,  
300(2): p. 535–543.

Chauhan B.S., Kumar N., Jun Y.D., and Lee K.B. (2010), Performance and emission  
study of preheated jatropha oil on medium capacity diesel engine, *Energy*, 35(6): p.  
2484–2492.

- Chen, Y.H., Wang, L.C., Tsai, C.H., and Shang, N.C. (2010), Continuous-flow esterification of free fatty acids in a rotating packed bed, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49(9): p. 4117–4122.
- Choo Y.M. (2012), Malaysian palm oil industry: enhancing palm oil competitiveness in Chinese market, 2012 Malaysia-China Palm Oil Trade Fair and Seminar (POTS) Chongqing, China.
- Commodity3 (2016),  
<http://www.commodity3.com/instrument/PFA0MYQ1/pfad-palm-fatty-acid-distillate>
- Davis K.E., Jolley S.T., and Shanklin J.R. (1994), Hydrolytic stability of polyol ester refrigeration lubricants, 1994 International CFC and Halon Alternatives Conference, Baltimore, MD, USA.
- Demirbas A. (2007), Importance of biodiesel as transportation fuel, *Energy Policy*, 35: p. 4661–4670.
- Denis J., Briant J., and Hipeaux J.C. (2000), *Lubricant Properties Analysis and Testing*, Editions Technip, Paris, France.
- Diane J.M.M., and Burgess J. (2014) Vitamin E nanoemulsions characterization and analysis, *International Journal of Pharmaceutics*, 465: p. 455–463.
- Dobbs M.D., and Gupta R.B. (1998), Solubility of Vitamin E ( $\gamma$ -tocopherol) and Vitamin K3 (Menadione) in ethanol-water mixture, *Journal of Chemical Engineering*, 43: p. 590–591.
- Dorado M.P., Cruz F., Palomar J.M., and Lopez F.J. (2006), An approach to the economics of two vegetable oil-based biofuels in Spain, *Renewable Energy*, 102: p. 1231–1237.

- Dunn R.O., Shockley M.W., and Bagby M.O. (1996), Improving the low-temperature flow properties of alternative diesel fuels: Vegetable oil-derived methyl esters, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 73: p. 1719–1728.
- Encinar, J.M., González, J.F., and Rodríguez-Reinares, A. (2005), Biodiesel from used frying oil, Variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44(15):p. 5491–5499.
- Ecobilan (2002). Bilans énergétiques et gaz à effet de serre des filières de production de biocarburants. Technical report. Prepared for ADEME/ DIREM, by Ecobilan PwC, Neuilly-sur-Seine, France.
- Fox C. (2009), Squalene emulsions for parenteral vaccine and drug delivery, *Molecules*, 14: p. 3286.
- Gonzalez-Gomez M.E., Howard-Hildige R., Leahy J.J., and Rice B. (2002), Winterization of waste cooking oil methyl ester to improve cold flow temperature fuel properties, *Fuel*, 81: p. 33–39.
- Graboski M.S., and McCormick R.L. (1998), Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engine, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 24: p. 125–164.
- Gryglewicz S., Piechocki W., and Gryglewicz G. (2003), Preparation of polyol esters based on vegetable and animal fats, *Bioresource Technology*, 87: p. 35–38.
- Haus F, Boissel O., and Junter G.A. (2004), Primary and ultimate biodegradabilities of mineral base oils and their relationships with oil viscosity. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 54: p. 189–192.
- Huang Z.R., Lin Y.K., and Fang J.Y. (2009), Biological and pharmacological activities of squalene and related compounds: potential uses in cosmetic dermatology, *Molecules*, 14: p. 540.

- Jackson M. (1995), Environmentally compatible lubricants: Focusing on the long-term, NLGI Spokesman, 59(2): p. 16–20.
- Johnson M., and Miller M. (2010), Eco-friendly fluids for the lubricants industry, Tribol. Lubr. Technol., 66(10): p. 28–34.
- Kelly G.S. (1999), Squalene and its potential clinical uses, Alternative Medicine Review : A Journal of Clinical Therapeutic, 4: p. 29–36.
- Kerschbaum S., Rinke G., and Schubert K. (2008), Winterization of biodiesel by micro process engineering, Fuel, 87: p. 2590–2597.
- Knothe G. (2005), Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters, Fuel Process. Technol., 86: p. 1059–1070.
- Kohno Y., Egawa Y., Itoh S., Nagaoka S.I., Takahashi M., and Mukai K. (1995), Kinetic study of quenching reaction of singlet oxygen and scavenging reaction of free radical by squalene in n-butanol, Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Lipids and Lipid Metabolism, 1256: p. 52–56.
- Kwanchareon P., Luengnaruemitchai A., and Jai-In S. (2007), Solubility of a diesel-biodiesel-ethanol blend, its fuel properties, and its emission characteristics from diesel engine, Fuel, 86: p. 1053–1061.
- Lam M.K., and Lee K.T. (2011), Renewable and sustainable bioenergies production from palm oil mill effluent (POME): Win-win strategies toward better environmental protection, Biotechnol. Adv., 29(1): p. 124–141.
- Lane J. (2014), Biofuels Mandates around the World: <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2014/>.
- Lechón Y., Cabal H., de la Rúa C., Lago C., Izquierdo L. and Sáez R. (2006), Life cycle environmental aspects of biofuel goals in Spain. Scenarios 2010. 15th European



- Biomass Conference and Exhibition- From Research to Market Deployment, Berlin, Germany.
- Leung D.Y.C., Koo B.C.P., and Guo Y. (2006), Degradation of biodiesel under different storage conditions, *Bioresource Technology*, 97(2): p. 250–256.
- Liu G. (2015), Development of low-temperature properties on biodiesel fuel: A review, *Int. J. Energy Res.*, 39(10): p. 1295–1310.
- Lown A.L., Peereboom L., Mueller S.A., Anderson J.E., Miller D.J., and Lira C.T. (2014), Cold flow properties for blends of biofuels with diesel and jet fuels, *Fuel*, 117: p. 544–551.
- Luna F.M.T., Cavalcante J.B., Silva F.O.N., and Cavalcante C.L. (2015) Studies on biodegradability of bio-based lubricants, *Tribology International*, 92: p. 301–306.
- Mang T. (1993), Environmentally harmless lubricants: current status and relevant German environmental legislation, *NLGI Spokesman*, 57(6): p. 233–239.
- Mansoa T., Castro T., Mantecón A.R., and Jimeno V. (2006), Effects of palm oil and calcium soaps of palm oil fatty acids in fattening diets on digestibility, performance and chemical body composition of lambs, *Feed Sci. Technol.*, 127(3–4): p. 175–186.
- Marris E. (2006), Sugar cane and ethanol: Drink the best and drive the rest, *Nature*, 444: p. 670–672.
- Mathews J. (1992), Sharks still intrigue cancer researchers, *Journal of the National Cancer Institute*, 84: p. 1000–1002.
- Menichetti E., and Otto M. (2009), Chapter 5: Energy Balance & Greenhouse Gas Emissions of Biofuels from a Life-Cycle Perspective. In Howarth R.W., and Bringezu S. (Eds.), *Biofuels: Environmental Consequences and Interactions with Changing Land Use*, Gummersbach, Germany, p. 81–109.

- Moser B.R., Haas M.J., Winkler J.K., Jackson M.A., Erhan S.Z., and List G.R. (2007), Evaluation of partially hydrogenated methyl esters of soybean oil as biodiesel, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 109(1): p. 17–24.
- Muhamedagić L., and Muhamedagić B. (2010), Health aspects of air pollution, 14th International Research/Expert Conference: Trends in the Development of Machinery and Associated Technology, Mediterranean Cruise, p. 297–300.
- Newmark H.L. (1997), Squalene, olive oil, and cancer risk: A review and hypothesis, *Cancer Epidemiology Biomarkers & Prevention*, 6: p. 1101–1103.
- Ng W.K., Lim P.K., Boey P.L. (2003), Dietary lipid and palm oil source affects growth, fatty acid composition and muscle  $\alpha$ -tocopherol concentration of African catfish, *Clarias gariepinus*, 215(1–4): p. 229–243.
- Park J.Y., Kim D.K., Lee J.P., Park S.C., Kim Y.J., and Lee J.S. (2008), Blending effects of biodiesels on oxidation stability and low temperature flow properties, *Bioresource Technology*, 99(5): p. 1196–1203.
- Piloto-Rodríguez R., Melo E.A., Goyos-Pérez L., and Verhelst S. (2014), Conversion of by-products from the vegetable oil industry into biodiesel and its use in internal combustion engines: a review, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 31(2): p. 287–301.
- Posada L.R., Shi J., Kakuda Y., and Xue S.J. (2007), Extraction of tocotrienols from palm fatty acid distillates using molecular distillation, *Separation and Purification Technology*, 57: p. 220–229.
- Ramadhass, A.S., Jayaraj, S., and Muraleedharan, C. (2005), Biodiesel production from high FFA rubber seed oil, *Fuel*, 84(4):p. 335–340.
- Rapeseed Oil Monthly Price (2016), <http://www.indexmundi.com/commodities/?commodity=rapeseed-oil&months=360>

Renewable Lubricants (2008), <http://www.renewablelube.com>

Reddy L.H., and Couvreur P. (2009), Squalene: A natural triterpene for use in disease management and therapy, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 61: p. 1412–1426.

Rhee I.S. (2008), Bio-based Hydraulic Fluids, STLE Seminar on Environmentally Friendly Tribology, Warren, MI, USA.

Rudnick L. (2006), Synthetics, Mineral Oils, and Bio-based Lubricants: Chemistry and Technology, CRC Press, Boca Raton, FL, USA.

Rupani P.F., Singh R.P., Ibrahim M.H., and Esa N. (2010), Review of current palm oil mill effluent (POME) treatment methods: Vermicomposting as a sustainable practice, *World Appl. Sci.*, 11(1): p. 70–81.

Singh P.K., and Krishnan S. (2015), Vitamin E analogs as radiation response modifiers, *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, 2015: p. 16.

Stringfellow W.D., Jacobs N.L., and Hendriks R.V. (1993), Environmentally acceptable specialty lubricants: An interpretation of the environmental regulations of North Sea (world), *NLGI Spokesman*, 57(9): p. 14–19.

Tikekar R.V., Ludescher R.D., and Karwe M.V. (2008), Processing stability of squalene in amaranth and antioxidant potential of amaranth extract, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56: p. 10675–10678.

Torbacke M., Rudolphi A.K., and Kassfeldt E. (2014), *Lubricants: Introduction to Properties and Performance*. John Wiley & Sons Hoboken, NJ, USA.

US Environmental Protection Agency (USEPA) (2011), Notice of Data Availability Concerning Renewable Fuels Produced from Palm Oil under the RFS Program. EPA–HQ–OAR–2011–0542, Washington, D.C.

Wang J.N., Cao L.C., and Han S. (2014), Effect of polymeric cold flow improvers on flow properties of biodiesel from waste cooking oil, *Fuel*, 117: p. 876–881.

YCharts (2016), [https://ycharts.com/indicators/palm\\_oil\\_price](https://ycharts.com/indicators/palm_oil_price)

Yee K.F., Tan K.T., Abdullah A.Z., and Lee K.T. (2009), Life cycle assessment of palm biodiesel: revealing facts and benefits for sustainability, *Appl. Energy*, 86: p. S189–S196.

Yoshida Y., and Niki E. (2003), Antioxidant effects of phytosterol and its components, *Journal of Nutritional Science and Vitaminology*, 49: p. 277–280.

Zuleta E.C., Rios L.A., and Benjumea P.N. (2012), Oxidative stability and cold flow behavior of palm, sachai-inchi, *Jatropha* and castor oil biodiesel blends, *Fuel Process. Technol.*, 102: p. 96–101.