

國立臺灣大學環境工程學研究所

碩士論文

Graduate Institute of Environmental Engineering

National Taiwan University

Master Thesis



利用異丙醇以超音波輔助程序產製麻瘋樹籽油生質柴
油之研究

Application of ultrasonic irradiation and utilization of
isopropanol to manufacture jatropha-oil biodiesel

鄧 軒

Teng Syuan

指導教授:張慶源 博士

Advisors: Ching-Yuan Chang, Ph.D.

中華民國 103 年 6 月

June 2014

國立臺灣大學碩士學位論文

口試委員會審定書

(利用異丙醇以超音波輔助程序產製麻瘋樹籽油生質柴油
之研究)

(Application of Ultrasonic Irradiation and Utilization of
Isopropanol to Manufacture Jatropha-Oil Biodiesel)

本論文係 鄧軒 君(學號 R01541126)在國立臺灣大學環境工程學研究所完成之碩士學位論文，於民國 103 年 6 月 21 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

論文審查委員：

張慶源

張慶源 博士
國立台灣大學環境工程學研究所教授

陳奕宏

陳奕宏 博士
國立台北科技大學化學工程與生物科技系教授

章裕民

章裕民 博士
國立台北科技大學環境工程與管理研究所教授


指導教授：

張慶源

所 長：

馬鴻文

誌謝



兩年的時間其實說長不長，但說短卻也讓我過得很充實，坐在實驗室打這篇致謝的同時，也代表著我即將離開這個溫馨的實驗室，並帶著再實驗室以及學校所學到的東西，展開未知的人生。首先感謝指導教授張慶源老師，您在學業、學術上的悉心指導使我不管在課堂上以及實驗中都獲益良多，且老師您以身作則的態度更是我們學習的榜樣。感謝口試委員陳奕宏老師、章裕民老師對我的論文不足之處所提出的建議，使論文更完整。謝謝實驗室家驥學長，在我們最需要您的時候出現，除了給予實驗上許多的協助與指導之外，也讓我們了解環工所的諸多歷史。此外，能夠在最後關頭完成這本論文，最謝謝的還是實驗室的好同伴黃鈞、肇安、芷涵，謝謝你們在我實驗做不出來時，你們也一起做不出來，讓我信心倍增，謝謝你們在我打 DN 時你們也完全沒有缺席甚至比我還認真，也讓我看到黃鈞毅力非凡的一面，謝謝你們一起去好市多購買實驗室精神糧食。亦謝謝實驗室學弟妹彥豪、承勳、麒百、偲穎雖然你們一直吃我的餅乾喝我的沙士，但在我壓力很大時你們總會給我許多的歡樂，讓我可以繼續面對後續的實驗。

而研究所的兩年當中除了實驗上的夥伴，謝謝施柏安讓我有機會成為台大羽球隊的一份子，謝謝 pat 在我猶豫不決時推了我一把，並且一起進入這無限集訓的火坑，謝謝小沐、家宏、嘎逼紀在我快要撐不下去時給我許多的鼓勵，謝謝阿甫、加霖、俊運、KJ、叮嚀以及球隊其他的夥伴在我拿不下比賽時你們都完美發揮，謝謝你們讓我拿到了這面大運會金牌，雖然過程很辛苦，也因為加入了球隊所以常常要做實驗到天亮，但謝謝台大羽球隊給我的一點一滴。

最後謝謝爸爸媽媽在我求學遇到問題時給我許多的幫助及開導，讓我跨過許多的困難，並讓我可以無憂無慮的做自己想做的事情，也謝謝從小到大所給予諸多的教育，並讓我有機會完成這本論文。

鄧軒 謹致

2014 年 8 月

中文摘要



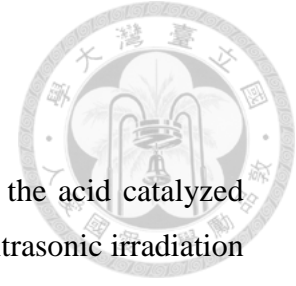
本研究分為兩部分:第一部分探討利用異丙醇(isopropyl alcohol, IPA)於超音波(ultrasonic irradiation, UI)輔助程序進行麻瘋樹籽油(簡稱麻瘋油, JO)之酸催化酯化。探討酯化反應溫度(T)與醇油比(M/O in mol/mol)對於酸價(AV)、密度(ρ_{LO})、動黏度(KV)、生質柴油轉化率(Y_F)、異丙醇回收量、能源消耗等之影響,並找出最適之酯化反應溫度及醇油比,並以該條件進行後續第二部分之鹼催化轉酯化反應。針對轉酯化反應則探討反應溫度、醇油比、反應時間對於各項油品特性之影響,並找出最適之轉酯化條件。此先酯化再轉酯化之程序稱為兩階段式或兩步驟生質柴油產製程序。

酯化反應之研究結果顯示利用超音波(UI)輔助系統於酸催化酯化反應時,增加醇油比可有效降低油品之酸價,當 $T=120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 並在 $M/O=5$ 時可將酸價由JO原料油之36.4降低至 0.4 mg KOH/g 以下,其自由酯肪酸之轉化效率 Y_A 為37.4%以上。並可知當溫度高於且接近異丙醇之沸點($82.3\text{ }^{\circ}\text{C}$)時,例如在 100 及 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 時可將酸價皆降至 0.2 mg KOH/g 以下,生質柴油轉化率(Y_F)亦可達到71.4-75.5%。在各特性之考量下選擇 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 為酯化反應之溫度。

轉酯化反應則利用酯化反應所得到之最適醇油比及反應溫度進行後續之研究。當 $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 及 $t=20\text{ min}$,轉酯化反應之最適醇油比為9:1,此時生質柴油轉化率可達到95.87%,酸價、密度、動黏度分別為95.87%, 0.688 mg KOH/g , 892.5 kg/m^3 , $9.548\text{ mm}^2/\text{s}$;若超過此醇油比則再增加IPA含量之效果有限。在此反應溫度時可看出在反應時間至20 min時,其反應幾乎已達完全。故增長反應時間對各項特性之效過不顯著,故選擇20 min為轉酯化反應之反應溫度。本研究使用IPA代替甲醇做為產製生質柴油所需之醇類,所產製之麻瘋油生質柴油,其動黏度較高皆無法達到CNS 15072之標準($3.5\text{-}5.0\text{ mm}^2/\text{s}$),若需達到此標準則可考慮摻配其他低KV之柴油使用。

關鍵字：麻瘋樹籽油、酯化反應、轉酯化反應、生質柴油、異丙醇、超音波

Abstract



The study is divided into two parts. The first part examined the acid catalyzed esterification of Jatropha oil (JO) using isopropanol (IPA) via the ultrasonic irradiation (UI) assisted process. The acid value (AV), density (ρ_{LO}), kinematic viscosity (KV), yield of biodiesel (Y_F), isopropyl alcohol recovery and the impact of energy consumption were used to evaluate the effects of reaction temperature (T) and the alcohol/oil molar ratio (M/O) on the esterification. The results of esterification were referred to set the proper conditions to produce biodiesel of second part study, investigating the base(KOH) catalyzed transesterification. In the transesterification process, the effects of T, M/O and reaction time (t) on the biodiesel characteristics study. This combined esterification and transesterification is called two-stage biodiesel manufacture process.

The UI esterification results showed that increased M/O can significantly reduce the acid value of the oil, M/O=5 and T=80 °C for example decreasing from 36.4 mg-KOH/g of JO reduced to 0.4 mg-KOH/g of esterified oil. It was found that when the temperature is higher than while close to the IPA boiling point (82.3 °C), for example at 100 and 120 °C all the acid value can be reduced lower than 0.2 mg-KOH/g. The biodiesel yields are 75.47 and 71.42%, respectively. To ensure the appropriation of characteristics of products, the esterification temperature was chosen at 120 °C to obtain crude ester for the followed transesterification.

For transesterification conditions at T= 80 °C and t=20 min the proper M/O is 9, offering biodiesel yield Y_F as high as 95.87 %, with AV=0.688 mg-KOH/g, ρ_{LO} =892.5 kg/m³ and KV=9.548 mm²/s while there is no significant improvement with M/O high than 9. The results also indicated that with UI the transesterification is nearly completed in 20 min. The enhancement is minor for further extending AV, density, KV and the reaction time. The use of IPA instead of methanol in biodiesel manufacture of jatropha oil, however, the products yields with KV higher than CNS 15072 standard (3.5-5.0 mm²/s) The IPA based biodiesel may mix with other diesel with low KV to meet the requirement.

Key words : Jatropha curcas seed oil 、 esterification 、 biodiesel 、 ultrasonic 、

transesterification、IPA



目錄



中文摘要	I
Abstract	II
目錄	IV
圖目錄	VII
表目錄	XI
符號說明	XIII
縮寫說明	XV
第一章 前言	1
1.1 研究背景	1
1.2 研究內容及目的	2
1.3 預期效益	3
第二章 文獻回顧	4
2.1 生質柴油概述	4
2.1.1 生質柴油之優勢及現況分析	4
2.2 原油料介紹-癩瘋油	10
2.3 生質柴油性質及法規規範	19
2.3.1 生質柴油的製造方法及技術	22
2.3.2 兩階段式轉酯化反應	23
2.4 醇類之選擇	28
2.5 混合攪拌技術	29
2.5.1 超音波混合技術	30
2.6 結語	34
第三章 研究方法	35
3.1 研究流程	35
3.2 研究方法	37
3.2.1 酯化反應及轉酯化反應之異丙醇溶液加入方式	37

3.2.2 實驗材料及設備	38
3.3 反應系統	40
3.4 實驗步驟	42
3.4.1 實驗流程	42
3.4.2 酸催化酯化反應	42
3.4.3 鹼催化轉酯化反應	43
3.4.4 脂肪酸異丙酯純化步驟	44
3.5 樣品分析方法	45
3.5.1 液態超導核磁共振	45
3.5.2 脂肪酸異丙酯特性分析方法	46
第四章 結果與討論	50
4.1 麻瘋樹籽油基本性質	50
4.2 酸催化酯化反應	50
4.2.1 醇油莫耳比對酸催化酯化反應之影響	51
4.2.2 酯化反應醇油莫耳比之選擇	64
4.2.3 溫度對酸催化酯化反應之影響	64
4.2.4 酯化反應溫度之選擇	90
4.2.5 批次式進料與連續式進料於酯化反應之比較	90
4.3 鹼催化轉酯化反應	92
4.3.1 醇油莫耳比對鹼催化轉酯化反應之影響	92
4.3.2 轉酯化反應醇油莫耳比之選擇	102
4.3.3 反應溫度於鹼催化轉酯化反應之影響	102
4.3.4 轉酯化反應溫度之選擇	108
4.3.5 反應時間於鹼催化轉酯化反應之影響	108
4.3.6 轉酯化反應反應時間之選擇	113
第五章 結論與建議	114
5.1 結論	114
5.2 建議	115

參考文獻 117



圖目錄



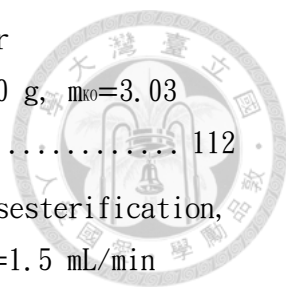
Fig. 2.1 Transesterification of triglycerides with methanol	25
Fig. 2.2 Mechanism of acid catalyst transesterification.	26
Fig. 2.3 Mechanism of alkali catalyst transesterification.	26
Fig. 2.4 Purification process of waste isopropanol.	29
Fig. 2.5 Pervaporation Process of waste solvent.	29
Fig. 3.1 The flow chart of this research.	36
Fig. 3.2 Adding way of isopropanol solution when esterification.	37
Fig. 3.3 Adding way of isopropanol solution when transesterification. ...	38
Fig. 3.4 Schematic diagram of ultrasonic system.	41
Fig. 3.5 Two step biodiesel production process via ultrasonic system. ...	42
Fig. 3.6 Schematic diagram of fatty acid isopropyl ester	45
Fig. 4.1 Effect of IPA/oil molar ratio on the acid value for the esterification, $Q_L=1.5$ mL/min, $T=120$ °C.	53
Fig. 4.2 Effect of IPA/oil molar ratio on the yield after esterification, $Q_L=1.5$ mL/min, $T=120$ °C.	55
Fig. 4.3 Effect of IPA/oil molar ratio on the density for the esterification, $Q_L=1.5$ mL/min, $T=120$ °C.	58
Fig. 4.4 Effect of IPA/oil molar ratio on the kinematic viscosity for the esterification, $Q_L=1.5$ mL/min, $T=120$ °C.	59
Fig. 4.5 Comparison of density, kinematic viscosity and yield at various IPA/oil molar ratio, $Q_L=1.5$ mL/min, $T=120$ °C.	60
Fig. 4.6 Energy consumptions in different IPA/oil molar ratios.	63
Fig. 4.7 Effect of temperature on acid value for the esterification, $Q_L=1.5$ mL/min, $V_L=87.6$ mL, IPA/oil molar ratio=5.	66
Fig. 4.8 Effect of temperature on yield after esterification, $Q_L=1.5$ mL/min, $V_L=87.6$ mL, IPA/oil molar ratio=5.	69

Fig. 4.9 The percentage of IPA recovery (R_{IPA}) with different reaction temperatures, $Q_L=1.5$ mL/min, $V_L=87.6$ mL, IPA/oil molar ratio=5.	70
Fig. 4.10 Effect of temperature on density for the esterification, $Q_L=1.5$ mL/min, $V_L=87.6$ mL, IPA/oil molar ratio=5.	73
Fig. 4.11 Effect of temperature on kinematic viscosity for the esterification, $Q_L=1.5$ mL/min, $V_L=87.6$ mL, IPA/oil molar ratio=5.	74
Fig. 4.12 Effect of temperature on water content after esterification, $Q_L=1.5$ mL/min, $V_L=87.6$ mL, IPA/oil molar ratio=5.	78
Fig. 4.13 The record of time variations of reaction temperature in experiments.	81
Fig. 4.14 Experiment times needed for heating, reaction and overall process at different reaction temperatures, $Q_L=1.5$ mL/min, $V_L=87.6$ mL, IPA/oil molar ratio=5.	82
Fig. 4.15 Calibration of temperature with reading of scale of power controller of UI (R_{PUI}), $Q_L=1.5$ mL/min, $V_L=87.6$ mL, IPA/oil molar ratio=5. .	83
Fig. 4.16 Power of UI (P_{UI}) vs R_{PUI}	84
Fig. 4.17 Energy consumptions for heating, reaction and overall process at different experiment temperatures.	85
Fig. 4.18 Color difference of the oil after the esterification reaction carried out at different temperatures.	89
Fig. 4.19 Effect of IPA/oil molar ratio on acid value for transesterification at 100 °C and 30 min with $W_o=200$ g, $m_{KO}=3.03$ g/g, $Q_{IK}=1.5$ mL/min after esterification (120 °C, $W_o=200$ g, $m_{HO}=0.51$ mL/g $I_{OE}=5$, $Q_{IH}=1.5$ mL/min, $V_{IE}=87.6$ mL).	94
Fig. 4.20 Effect of IPA/oil molar ratio on yields Y_F for transesterification at 100 °C and 30 min with $W_o=200$ g, $m_{KO}=3.03$ g/g, $Q_{IK}=1.5$ mL/min after esterification	96
Fig. 4.21 Effect of IPA/Oil molar ratio on the Y_F for transesterification, at 100 °C, 30 min with $W_o=200$ g, $m_{KO}=3.03$ g/g, $Q_{IK}=1.5$ mL/min after esterification	97

Fig. 4.22 Effect of IPA/oil molar ratio on density for transesterification, at 100 °C, 30 min with $W_0=200$ g, $m_{KO}=3.03$ g/g, $Q_{IK}=1.5$ mL/min after esterification	99
Fig. 4.23 Effect of IPA/oil molar ratio on kinematic viscosity for transesterification, at 100 °C, 30 min with $W_0=200$ g, $m_{KO}=3.03$ g/g, $Q_{IK}=1.5$ mL/min after esterification	100
Fig. 4.24 Effect of IPA/oil molar ratio on water content for transesterification, at 100 °C, 30 min with $W_0=200$ g, $m_{KO}=3.03$ g/g, $Q_{IK}=1.5$ mL/min after esterification	101
Fig. 4.25 Effect of temperature on acid value for transesterification with IPA/oil molar ratio=9, 30 min, $W_0=200$ g, $m_{KO}=3.03$ g/g, $Q_{IK}=1.5$ mL/min after esterification	103
Fig. 4.26 Effect of temperature on yield for transesterification with IPA/oil molar ratio=9, 30 min, $W_0=200$ g, $m_{KO}=3.03$ g/g, $Q_{IK}=1.5$ mL/min after esterification	104
Fig. 4.27 Effect of temperature on density for transesterification, IPA/oil molar ratio=9, 30 min, $W_0=200$ g, $m_{KO}=3.03$ g/g, $Q_{IK}=1.5$ mL/min after esterification	105
Fig. 4.28 Effect of temperature on kinematic viscosity for transesterification, IPA/oil molar ratio=9, 30 min, $W_0=200$ g, $m_{KO}=3.03$ g/g, $Q_{IK}=1.5$ mL/min after esterification.....	106
Fig. 4.29 Effect of temperature on kinematic viscosity for transesterification with IPA/oil molar ratio=9, 30 min, $W_0=200$ g, $m_{KO}=3.03$ g/g, $Q_{IK}=1.5$ mL/min after esterification.....	107
Fig. 4.30 Effect of reaction time on acid value for transesterification with IPA/oil molar ratio=9 and 80 °C. $W_0=200$ g, $m_{KO}=3.03$ g/g, $Q_{IK}=1.5$ mL/min after esterification	109
Fig. 4.31 Effect of reaction time on yield for transesterification with IPA/oil molar ratio=9 and 80 °C. $W_0=200$ g, $m_{KO}=3.03$ g/g, $Q_{IK}=1.5$ mL/min after esterification	110
Fig. 4.32 Effect of reaction time on density for transesterification, IPA/oil molar ratio=9 and 80 °C. $W_0=200$ g, $m_{KO}=3.03$ g/g, $Q_{IK}=1.5$ mL/min after esterification	111

Fig. 4.33 Effect of reaction time on kinematic viscosity for transesterification, IPA/oil molar ratio=9 and 80 °C. $W_0=200$ g, $m_{k0}=3.03$ g/g, $Q_{IK}=1.5$ mL/min after esterification..... 112

Fig. 4.34 Effect of reaction time on water content for transesterification, IPA/oil molar ratio=9 and 80 °C. $W_0=200$ g, $m_{k0}=3.03$ g/g, $Q_{IK}=1.5$ mL/min after esterification 113

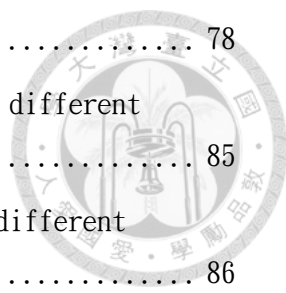


表目錄



Table 2.1、Compare of the exhaust gas composition of B20、B100、petroleum diesel after combustion	6
Table 2.2、Characteristics of biodiesel and petroleum diesel comparison. . 6	
Table 2.3、The properties of diesel, biodiesel and gasoline	7
Table 2.4、Emission comparison of biodiesel and diesel	8
Table 2.5、Comparison of oil production with different plant.	13
Table 2.6、Oil content of various plants seeds.	14
Table 2.7、The plantation and production of jatropha curcas in several countries	15
Table 2.8、Physico-chemical properties of biodiesel	16
Table 2.9、Fuel properties of jatropha oil, jatropha biodiesel and diesel	18
Table 2.10、CNS-15072 Taiwan Biodiesel - Fatty acid methyl esters (FAME) Standard	20
Table 2.11、Fatty acid composition of common vegetable oil.	27
Table 2.12、Transesterification by ultrasonic technology	32
Table 3.1、Recommended size of test portion.	46
Table 4.1 Properties of raw jatropha oil	50
Table 4.2 Esterification time (t_E) with addition of IPA/ H_2SO_4 mixture (I/H) to oil after oil reaching the set esterification temperature (T_E) at different IPA/oil molar ratios.	51
Table 4.3 Heating time (t_H) and reaction time (esterification time, t_E) at different IPA/oil molar ratios	62
Table 4.4 Energy consumption during heating (E_H) and esterification at different IPA/oil molar ratios	62
Table 4.5 Contributions of esterification and transesterification in biodiesel yield after esterification	71
Table 4.6 The amount of IPA recovery at different reaction temperature .	71

Table 4.7 The amount of water in oil after esterification	78
Table 4.8 Comparison of reaction time with heating time for different reaction temperature	85
Table 4.9 Comparison of reaction work and heating work for different esterification temperature	86
Table 4.10 Compare of the oil properties of batch、continuous esterification	91



符號說明



$A_{2.3}$: area of 2.3 ppm

$A_{4.9}$: area of 4.9 ppm

A_i : initial acid value, mg KOH/g

A_f : final acid value, mg KOH/g

AV : acid value, mg KOH/g

B1 : a mixture composed of 1 % of biodiesel with 99 % of diesel

B2 : a mixture composed of 2 % of biodiesel with 98 % of diesel

B20 : a mixture composed of 20 % of biodiesel with 80 % of diesel

B100 : a mixture composed of 100 % of biodiesel with 0 % of diesel

CFPP : cold filter plug point, °C

C_{FFA} : conversion rate of free fatty acid, %

E_E : energy consumption during esterification

E_H : energy consumption during heating

H_1 : also called Hydrogen-1 NMR, or 1H NMR, hydrogen-1 nuclei within the molecules of a substance

IO_E : IPA/oil molar ratio for esterification

IO_T : IPA/oil molar ratio for transesterification

IV : iodine value, 100g I_2 /g

KV : kinematic viscosity, mm^2/s

m_{H_2O} : concentrations of H_2SO_4 relative to oil, mL/g

m_{KOH} : concentrations of KOH relative to oil, g/g

M/O : molar ratio of alcohol to oil, mol/mol

M_w : water content, wt %

P_{UI} : power of UI, W

Q_{IH} : injection flow rate of mixture of IPA and H_2SO_4 for transesterification mL/min

Q_{IK} : injection flow rate of mixture of IPA and KOH for transesterification mL/min

R_{IPA} : recovery of IPA, %

R_{PUI} : reading of scale of power controller of UI

t_E : transesterification time

t_H : heating time

T : temperature, $^{\circ}C$

T_E : transesterification temperature, $^{\circ}C$

V_{IE} : volume of isopropanol for esterification, mL

V_{IT} : volume of isopropanol for transesterification, mL

W_o : mass of raw jatropha oil used

Y_A : conversion of free fatty acid (FFA), %

Y_F : yield of fatty acid isopropyl ester (FAIE), %

ρ_{LO} : density of oil, kg/m^3



縮寫說明



CNS: Chinese National Standards, 中華民國國家標準

DOE: US Department of Energy, 美國能源部

FAME: fatty acid methyl ester, 脂肪酸甲基酯

FFA : free fatty acid, 自由脂肪酸

FAIE: fatty acid isopropyl ester, 脂肪酸甲基酯

IPA : isopropyl alcohol, 異丙醇

NMR: nuclear magnetic resonance, 核磁共振

NREL: national renewable energy laboratory, 美國國家再生能源實驗室

NEV : net energy value

PAH_s: polycyclic aromatic hydrocarbons, 多環芳香烴

UI : ultrasonic irradiation

UNFCCC : United Nations Framework Convention on Climate Change

第一章 前言



1.1 研究背景

在工業革命後，人類大量的使用化石燃料，燃燒釋放出大量的溫室氣體及空氣汙染物。及至21世紀之今日，化石燃料的蘊藏量不斷減少，價格亦不斷上漲，而大量釋出的溫室氣體也引起全球暖化並造成全球氣候變遷、氣候日漸極端等，也使得許多的物種瀕臨絕種。台灣為海島型國家，自產能源比例極低，超過95%以上能源仰賴進口，因此民生用品價格受石油價格波動影響甚劇，因此往往國際油價上漲，國內的物價亦隨之升高。故此，發展自主性再生能源為重要課題。提高國內能源自主性不僅僅與物價有關，亦可提升我國的國家安全，因此為了因應以上所述能源問題並回應聯合國氣候變化綱要公約（United Nations Framework Convention on Climate Change, UNFCCC），我國政府強調發展“低碳社會”和“低碳經濟”的概念，並同時已著手進行加強再生能源之發展及研究。

歐美國家早已投入大量的資金於再生能源的發展，而再生能源包括了太陽能、風力、地熱、潮汐、生質燃料等等，而相較於風力、地熱及潮汐等再生能源，生質燃料在生產時的控制因素是我們目前較為熟悉且可以掌控的，但在技術上仍有許多可以突破的地方。目前液態生質燃料發展技術成熟，且應用最具彈性，亦為本研究主要研究標的。

液態生物燃料主要分為生質柴油(biodiesel)及生質酒精(bioethanol)，其中生質柴油因性質與石化柴油接近，且可直接與石化柴油混合使用。使用生質柴油有助於減少石化柴油的用量，可降低國內對進口能源的依賴程度及提升國內的能源自給性。

生質柴油的製造主要是利用轉酯化(transesterification)反應將油品中的三酸甘油酯(triglyceride)製成酯類(ester)，而原料的來源主要以植物油最為普遍，但近年

因國際糧食價格不斷攀升，因此生質作物與糧食作物競爭耕地為生質能發展所必須解決的問題，因此利用及發展非食用作物產製替代性能源也日漸受到重視，並逐漸成為國際主要之發展趨勢，而生質柴油面臨的另一個問題為製造成本過高，因此如何以更有效率的方式生產生質柴油以降低生產生質柴油的成本將是生質柴油發展的關鍵之一。

生質柴油的料源一直是生質柴油發展當中備受爭議的地方，且近年來世界人口迅速成長，糧食短缺的問題日漸浮出水面，因此使用非食用作物做為生質柴油的料源勢必為日後生質柴油發展的趨勢之一，而生產生質柴油大部分的成本皆在於料源的取得上，因此料源上使用非食用且種植成本及提煉成本較低之作物勢必可以減少生產生質柴油的成本，以提升其競爭力。而其中非食用作物-麻瘋樹，為多年生木本植物，提煉成本低且具有高含油量低含水率的特性，不但為非食用性作物且可生長於貧瘠的環境，因此不與糧食作物爭地，且對於貧瘠環境的防風固沙有一定的幫助，且因麻瘋樹為多年生之植物，因此榨油後所產生之廢棄物相較於一年生之植物降低許多，因此本研究利用麻瘋樹籽榨油所得之原油做為實驗油料。然麻瘋樹籽油具高酸性，需藉由酯化前處理。為能降低成本，提升製油效率。本研究與其他相關研究結合，利用異丙醇替代正己烷萃取麻瘋樹籽油，含油萃取液並直接以超音波輔助進行酯化及轉酯化。

1.2 研究內容及目的

本研究主要利用非食用多年生木本作物-麻瘋樹之種籽油，以超音波輔助程序進行生質柴油製造，但由於麻瘋油的自由脂肪酸含量較高故再轉酯化反應前先進行酯化反應以降低自由脂肪酸含量，並提高生質柴油產率，而酯化及轉酯化過程當中皆使用異丙醇作為反應醇類。並透過分析所產之生質柴油其酸價、碘價、密度、動黏度、冷濾點等特性進行討論。而研究目的如下：

(1)利用麻瘋樹籽油產製符合法規標準之麻瘋油生質柴油。

(2)以超音波輔助於產製麻瘋樹籽油生質柴油之製油效果評估。

(3)使用異丙醇於兩階段式超音波輔助程序產製麻瘋油生質柴油之效果評估。

(4)降低生產生質柴油所需之時間及成本。



1.3 預期效益

本研究利用異丙醇以及非食用油料-麻瘋油，以超音波輔助程序產生麻瘋油生質柴油，並預期以較短之反應時間以及更低的能源消耗產生符合生質柴油標準規範（CNS-15072）之麻瘋油生質柴油，以提高國內再生能源使用比例，並減少石化燃料的使用以及依賴進口的程度，且在不佔用可耕地的情況下增加國內生質柴油的產量，增加再生能源使用的比例。最後將麻瘋油產製生質柴油的經驗套用在其它植物油上，使生質柴油運用的範圍更廣泛，競爭力更強。

第二章 文獻回顧



2.1 生質柴油概述

2.1.1 生質柴油之優勢及現況分析

由於人口不斷增加且工業革命後造成能源消耗量大幅增加，而化石燃料的蘊藏量有限，因此人類過度的使用化石燃料使得蘊藏量日漸減少，化石燃料的價格也不斷的上漲(Fazal et al., 2011, Atabani et al., 2012)，因此為了使化石燃料的使用年限更久，並減少碳排放量，各國開始研究並尋找可行之替代能源，例如：風能、太陽能、生質能源等等再生能源，其中生質能源當中以生質柴油發展較為快速，此時出現第一代生質柴油，其利用可食用之油品作為料源，優點為酸價低因此製造程序簡單(Sarin et al., 2007, Lim and Teong, 2010, Jayed et al., 2011, Ong et al., 2011)；而目前主流的趨勢為將生質柴油以不同的比例摻配於石化柴油當中，以減少石化柴油的使用量並延長其使用年限，而台灣為因應聯合國「氣候變化綱要公約」，配合國際趨勢減少溫室氣體排放，因此台灣於2004年起推動生質柴油之使用，先後進行垃圾車、公車等試行計畫。在確認車輛使用無虞後，於2008年全面實施添加1%之生質柴油(簡稱B1)，並於2010年全面實施B2生質柴油。而未來台灣勢必會提高柴油中生質柴油的含量，因此如何穩定且有效率的生產生質柴油為台灣在能源上首要面對的問題，而根據(陳介武, 2000, Demirbas, 2005, 謝志強, 2007, Patil and Deng, 2009)研究顯示，生質柴油使用的優勢逐漸在上升，而其主要優勢為：

1. 低污染性，可減少柴油引擎所排放之污染物(一氧化碳、碳氫化合物、二氧化硫、硫化物及懸浮微粒等)。
2. 性質與柴油接近，因此無須更改車輛引擎且加油站也無須更改儲存與加油設備。

- 3.具再生性及封閉性碳循環，因此可減緩溫室效應。
- 4.增加國家能源自主性，並降低能源進口之依賴。
- 5.可使石油使用年限延長，並降低對石油的依賴性及使用量。
- 6.高閃火點，因此在儲存及運輸上較石化柴油安全。
- 7.高潤滑性，可降低引擎系統之磨損，並延長系統使用壽命。
- 8.生質柴油的含氧量較高，因此燃燒較完全，而燃燒後所產生之污染物也較少。
- 9.生物可分解，生質柴油的生物分解速率較快，對環境所造成的衝擊也較低。



根據美國環保署(USEPA, 2002)報告指出，生質柴油在燃燒時雖然會比石化柴油產生更多的 CO₂，但由生質柴油整體之生命週期評估，被做為生質物產生生質能源的能源作物在生長期間所吸收的 CO₂ 量大於做為能源使用時的排放量，且使用生質柴油具封閉性碳循環，即生質柴油燃燒所排放之二氧化碳可再被植物吸收並在產製成生質柴油，與化石燃料不同之處為化石燃料使用的是原本蘊藏在地底下的碳，燃燒後即增加二氧化碳之總量，可減緩溫室效應加劇，USEPA 更指出，柴油中摻入 20% 生質柴油(即 B20)，可減少約 20% 碳氫化合物及 10% 微粒及 11% 一氧化碳的排放，而根據美國能源部(United States Department of Energy, DOE)所屬之國家再生能源實驗室(National Renewable Energy Laboratory, NREL, 1998)指出使用 B20 生質柴油可減少約 15.6 % 之 CO₂ 排放，而若使用 B100 生質柴油，則可減少約 78.4% 之 CO₂ 排放，表示使用的柴油當中含生質柴油的量越高，則所減少的碳排放量越多，且 NREL(2010)指出，使用 B20 生質柴油可減少 17% 的石化柴油使用量，並增加 58 % 淨能源價值(net energy value, NEV)(Sheehan et al., 1998)，而使用生質柴油的好處不僅僅如此，蘇宗振(2007)亦指出，若使用 B20 及 B100 生質柴油與石化柴油經過引擎燃燒後所產生之污染物比較，B20 與 B100 所產生之污染物有明顯的下降，詳如 Table 2.1。而上述高閃火點、高十六烷值、高潤滑性等亦可由李宗育(2005)之研究中佐證，並可由 Table 2-2 中看出，因生質柴油之硫含量極低，因此在燃燒後幾乎不產生硫氧化物，且因生質柴油含氧量較高，

因此燃燒較完全，碳氫化合物、一氧化碳及微粒等也較少，詳如 Table 2.2。

而 Table 2.3 中顯示石化柴油主要油環烷類及芳香烴組成，而生質柴油主要為脂肪酸甲酯所組成不含環烷類及芳香烴，因此經過引擎燃燒後，生質柴油所產生之多環芳香族(PAHs)及硝化多環芳香族(n-PAH)等致癌物質濃度遠低於使用石化柴油所產生之廢氣，詳如 Table 2.4 所示。且生質柴油本身為長鏈狀碳氫化合物，在自然環境下較石化柴油容易分解，亦可減少洩漏時對環境的衝擊以及處理的費用。

Table 2.1、Compare of the exhaust gas composition of B20、B100、petroleum diesel after combustion .

廢氣成分	20%生質柴油	100%生質柴油
碳氫化合物(HC)	比純石化柴油減少30%	幾乎不產生
一氧化碳(CO)	比純石化柴油減少20%	比純石化柴油減少50%
微粒(PM)	比純石化柴油減少15%	比純石化柴油減少60%
氮氧化物(NO _x)	比純石化柴油增加1%	比純石化柴油增加4%
硫氧化物(SO _x)	比純石化柴油減少20%	幾乎不產生

蘇宗振，2007

Table 2 2、Characteristics of biodiesel and petroleum diesel comparison.

代表特性	#2石化柴油	生質柴油
閃火點 (Flash point) °C	52	118
硫含量 %	0.05	<0.01
十六烷值 (Cetane number)	42	50
潤滑性 gr.min	2500	6000

李宗育，2005



Table 2.3、The properties of diesel, biodiesel and gasoline

	柴油	生質柴油	汽油
碳數	C15-C20	C12以上	C6-C9
組成物	鏈烷、環烷或芳香烴	酯肪酸甲酯	鏈烷、環烷或芳香烴
閃火點(°C)	52	120	室溫下閃火
十六烷值(Cetane number)	42	51	—
動黏度(Kinematic viscosity at 40 °C, mm ² s ⁻¹)	1.9-5.2	3.5-5	—

資料來源:(Chang, 2010)

—: Not available



Table 2.4、Emission comparison of biodiesel and diesel .

生質柴油與石化柴油之廢氣成分比較	B100純生質柴油	B20生質柴油
未燃燒碳氫化合物總量	-67%	-20%
一氧化碳 (CO)	-48%	-12%
微粒 (PM)	-47%	-12%
氧化氮 (NO _x)	+10%	+2%
硫化物 (Sulfates)	-100%	-20%



多環芳香族 (PAHs)	-80%	-13%
硝化多環芳香族 (n-PAH)	-90%	-50%
臭氧(Ozone)	-50%	-10%

資料來源: Biodiesel Emissions. [http://www.biodiesel.org/pdf files/fuelfactsheets/emissions.PDF](http://www.biodiesel.org/pdf_files/fuelfactsheets/emissions.PDF) [accessed on 20 April 2010].

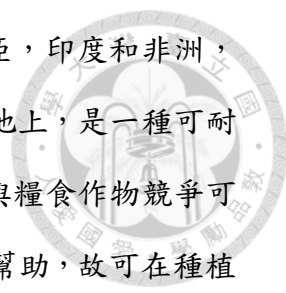


2.2 原油料介紹-麻瘋油

因現今醫療技術進步，人口快速成長，因此糧食問題逐漸浮出檯面，而許多生質柴油的原料來源是使用可食用性的原物料，例如：大豆、玉米、油菜籽等，且普遍來講可食用油價格較高，因此對於生質柴油的經濟可行性有負面的影響，尤其對於難以負擔高食用油成本的開發中國家來說，利用非食用油料將會有效的降低生質柴油製造成本，同時食用油價格也不會因此上漲(潘標志 et al., 2005, Balat and Balat, 2010, Xue et al., 2011, Atabani et al., 2013)，其中印度佔世界總種子油產量約9.3%，並被認為是生產食用油的重要產國之一，但印度仍有46%的食用油仰賴進口，同樣的情況也在中國發生，中國每年需進口約400萬噸左右的食用油以供應國內之食用油需求(Lu et al., 2009, Jain and Sharma, 2010)；因此以糧食作物做為生質柴油原料不僅會導致糧食價格上漲也導致生質柴油原物料成本提高，使得生質柴油的競爭力下降，因此本研究選用非食用性的作物做為實驗之原油料，而各種的產油比較如Table 2.5，各種植物種子含油率如Table 2.6所示，而其中麻瘋樹為多年生木本植物且含油量高，可種植於貧瘠的土壤、不必佔用農作用地，無糧食競爭問題，而使用多年生林木植物做為生質柴油的料源具有以下優點：

1. 一年生植物必須每年重新種植，因此在人力以及花費在種植及照顧生質作物的成本上較多年生植物高。
2. 多年生林木植物的每公頃收成油量較一年生植物高。
3. 多年生植物只須採收其種子部分，而一年生生質作物在採收過後會有大量的農業廢棄物產生，而處理的成本也會使生產生質柴油的成本提高。

根據統計目前約有超過 350 種的非農藝油脂生產植物，其中含油率較高的有藻類、巴西堅果(Brazil nuts)、酪梨(avocado)、油椰子(oil palm)與大戟科木本油料植物包含：油桐(vernica fordii)、木油桐(aleurites Montana)、白油桐(jatropha curcas)、烏柏(Chinese tallow)。而其中麻瘋樹(jatropha curcas)，又名白油桐，



含油率高(1590 kg oil/ha)，主要生長於中美洲和南美洲，東南亞，印度和非洲，且種植容易能生長於荒地、碎石地，沙土和鹽鹼土及貧瘠的土地上，是一種可耐乾旱、耐貧瘠的油料植物 (Jain and Sharma, 2010)，因此不會與糧食作物競爭可耕地。且麻瘋樹對於貧瘠土壤的防風固沙及水土保持有很大的幫助，故可在種植生質作物時也可同時改善當地的環境，因此為公認最有可能成為未來替代化石柴油，為極具開發潛力的樹種；而麻瘋樹最佳的種植地帶在赤道南、北緯25 度間，最適宜的種植地區主要在非洲乾旱及沙漠等地，而各主要產國種植面積及麻瘋油生質柴油產量如Table 2.7所示；而文獻亦指出種植麻瘋樹每公頃可採收9,750 kg/ha，提煉出的生質柴油約在 2,250-2,700 kg/ha 之間。

且麻瘋樹也是具有一定的藥用及肥料用價值，開發利用潛力很大。若與其它生質作物來源比較(楊少強, 2007)，種植麻瘋樹後3年內即可商業生產生質柴油，反觀棕櫚樹則需要7年時間；麻瘋樹種子提煉出的生質柴油可達重量的40-50%，反觀如大豆等只能提煉出重量的 18%；(Achten et al., 2008)指出可直接利用麻瘋樹籽油生質柴油於引擎及發電機且不需經過改質，並可使泵浦以及發電機穩定的運轉；Sarin R et al.(2007)指出由於生質柴油在儲存時需有良好之氧化穩定性，但麻瘋樹籽油之氧化穩定性較差，而棕櫚油之氧化穩定性較佳，因此可利用棕櫚油與麻瘋樹籽油進行共混合以提升生質柴油之氧化穩定性；另外，根據高盛投資銀行的報導，從纖維素提煉出一桶生質柴油的成本為 305 美元，小麥為 125 美元，大豆則為122 美元，玉米為 83 美元，而麻瘋樹提煉出一桶生質柴油的成本則只要 43 美元，因此麻瘋樹是未來提煉生質柴油的最佳候選之一(楊少強, 2007)。

可從Table 2.8得知數種生質柴油的特性(Sarin et al., 2007)，而麻瘋油生質柴油在其中幾個重要特性上表現突出，例如:高閃火點、高十六烷值、低冷率點等，因此綜合上述所說，以麻瘋樹做為生產生質柴油料源有以下特點:

1. 非食用能源作物，因此其成本不因糧食價格波動而受影響。
2. 可耐乾旱並生長於貧瘠土壤，因此不與糧食作物爭地。

3. 多年生林木植物，且其種植及照顧成本較低。
4. 含油量高且提煉成本低。
5. 對貧瘠土壤的防風固沙及水土保持有很大的幫助。
6. 麻瘋油生質柴油特性佳，因此可使用的地方更多元。
7. 低溫流動特性佳，且不需經過改質即可與柴油混合使用。



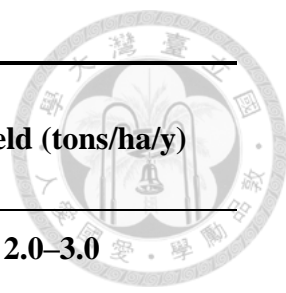
因此若台灣能在不佔用太多農地面積下（例如：海埔新生地或澎湖等離島地區）種植麻瘋樹，並且透過基因改良技術提高種子含油量(馬復京 and 游漢明, 2007)，對於滿足國內柴油的需求會有所幫助。根據工商時報報導(陳惠珍, 2007)，台糖公司利用其廣大的土地，成功試種麻瘋樹取得品質穩定的樹種，未來有機會生產生質柴油，並且商品化。而中國近年來積極發展麻瘋樹生質能源，尤其是其雲南省、四川省，且其它地區，例如：泉州、永安等地，也都建立種苗培育基地及加工企業等，未來在中國東南沿海地帶將會大量種植麻瘋樹能源林(潘標志 et al., 2005)。台灣可善加利用地利之便，引進麻瘋樹種子原料生產生質柴油，也是供應台灣未來能源需求的管道之一。而麻瘋油、麻瘋油生質柴油及石化柴油相關特性之比較如Table 2.9所示(Kumar Tiwari et al., 2007)。

Table 2.5、Comparison of oil production with different plant.

不同植物之產油比較			
植物	kg oil/Ha	科名	生命期
玉米	145	禾本科	一年生
棉	273	錦葵科	一年生
大豆	375	豆科	一年生
亞麻仁	402	亞麻科	一年生
向日葵	800	菊科	一年生
花生	890	豆科	一年生
油菜籽	1000	十字花科	一年生
桐樹	790	大戟科	多年生
麻瘋樹	1590	大戟科	多年生
巴西堅果	2010	玉蕊科	多年生

資料來源:林業研究專訊, 14(3), 2007.

Table 2.6 、 Oil content of various plants seeds.



Species	Oil fraction (%)	Seed yield (10⁶ tones/y)	Oil yield (tons/ha/y)
Jatropha	50–60	0.2	2.0–3.0
Mahua	35–40	0.2	1.0–4.0
Pongamia (Karanja)	30–40	0.06	2.0-4.0
Castor	45–50	0.25	0.5–1.0
Linseed	35–45	0.15	0.5–1.0
Others	10–50	0.5	0.5–2.0

資料來源: Singh SP et al., 2010.

Table 2.7 、 The plantation and production of jatropha curcas in several countries

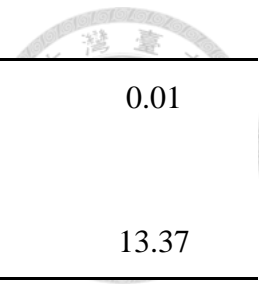
No	Location/country Plantation	Plantation jatropha curcas (ha)	Production jatropha curcas biodiesel (ton/year)
1	Indonesia		
	Nanggroe Aceh	10,000	16,000
	West Java	6,000	9,500
	Middle Java	20,000	32,500
	South east Nusa	12,000	20,300
2	China		
	Panzhihua City	120,000	-
	Sichuan	30,000	-
	Southwestern	40,000	-
	Dongfang, Hainan	-	60,000
	Liuzhou, Guangxi	-	300,000
	Red River basin in	2,000	-
3	India	9,738	-
4	Tanzania	17,600	-
5	Egypt	5,000	-
6	Ghana	100	-
7	Madagascar	500,000	-

參考資料:(Thepkhun, 2010, Silitonga et al., 2011, Yang et al., 2012, Achten, 2010)



Table 2.8 、 Physico-chemical properties of biodiesel

Property (units)	Jatropha ME	Pongamia ME	Sunflower ME	Soybean ME	Palm ME
Flash point (°C)	163	141	180	160	135
Viscosity at 40°C (cSt)	4.40	4.16	4.10	4.00	4.50
Sulphated ash (% mass)	0.002	0.002	0.001	0.001	0.002
Sulphur (% mass)	0.004	0.003	0.003	0.002	0.003
Cloud point (°C)	4	4	4	4	16
Copper corrosion	1	1	1	1	1
Cetane number	57.1	55.1	55.6	58.1	54.6
Water and sediment (vol.%)	0.05	0.03	0.04	0.023	0.01
Neutralization value (mg, KOH/gm)	0.48	0.10	0.20	0.15	0.24
Free glycerin (% mass)	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01



Total glycerin	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01
(% mass)					
Oxidation stability, hrs	3.23	2.35	1.73	3.80	13.37

資料來源: (Sarin et al., 2007)



Table 2.9 、 Fuel properties of jatropha oil, jatropha biodiesel and diesel

Property	Unit	Jatropha oil	Jatropha biodiesel	Diesel	Biodiesel standard	
					ASTM D6751-02	DIN EN14214
Density at 15°C	Kgm ⁻³	940	880	850	-	860-900
Viscosity at 15°C	mm ⁻² s ⁻¹	24.5	4.80	2.60	1.9-6.0	3.5-5.0
Flash point	°C	225	135	68	>130	>120
Pour point	°C	4	2	-20	-	-
Water content	%	1.4	0.025	0.02	<0.03	<0.05
Ash content	%	0.8	0.012	0.01	<0.02	<0.02
Carbon residue	%	1.0	0.20	0.17	-	<0.30
Acid value	mg KOHg ⁻¹	28.0	0.40	-	<0.80	<0.50
Calorific value	MJkg ⁻¹	38.65	39.23	42	-	-

資料來源: (Kumar Tiwari et al., 2007)



2.3 生質柴油性質及法規規範

生質柴油的特性會受到不同油料來源、反應操作方式、觸媒及反應醇類的不同而有所差異，因此所產出之生質柴油需要一明確的標準來界定生質柴油之品質，因此經濟部標準檢驗局於2011年修訂CNS-15072生質柴油-脂肪酸甲酯油品品質參數規範，如Table 2.10所示。而幾項重要之生質柴油特性，介紹如下：

(1) 酸價(Acid value):

酸價代表油脂中游離脂肪酸含量，此游離脂肪酸含量對生質柴油生產時之前處理及製成方法有非常大的影響，其含量也是生質柴油非常重要的指標之一。而油品在空氣中及光線作用下會逐漸水解，並生成游離脂肪酸及甘油，進而造成酸價上升，因此若是油品之酸價太高代表此油品之品質不佳。

(2) 碘價(Iodine value):

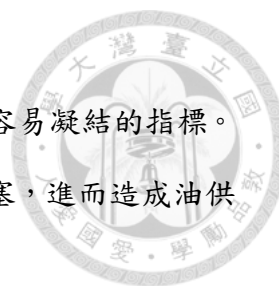
碘價定義為100公克油脂所能吸收之碘克數。為不飽和度的指標，而油品中所含不飽和鍵越多，碘價越高。一般而言，不飽和度越高越易導致燃料聚合並沉積再噴嘴、環狀活塞上並且降低油料在儲存時之穩定性。

(3) 動黏度(kinematic viscosity)

動黏度代表油品抵抗流動之能力，換言之動黏度越大表是越不易使之流動，而油品之黏度過高，會造成噴霧貫穿距離過長，且因分子間親和力大，噴霧粒徑大，造成著火延遲，將會對汽車引擎系統有不良影響。但由於汽車引擎的高壓噴油系統其零件須靠柴油潤滑，因此柴油黏度若過低，潤滑效果較差，則機件易磨擦、耗損，也易造成燃料漏損。

(4) 密度(Density):

密度一般做為生質柴油之組成、發熱量等項目的概略評估，而密度與油料之熱值(Heat value)成正比，當油料密度過低時，相當於引擎單位循環供給之熱值降低，因此造成引擎輸出功率減少且耗油量增加。



(5) 冷濾點(Cold filtration plug point, CFPP):

冷濾點代表油品冷凝的最高溫度，亦為油品在低溫下是否容易凝結的指標。若冷濾點高於環境溫度，則此油品易造成車輛油管路、濾心阻塞，進而造成油供應量不足、引擎啟動困難等問題。

(6) 十六烷值(Cetane number):

十六烷值表示油料經壓縮引燃之性質，柴油的十六烷值意即汽油中的辛烷值為柴油引擎適用性之指標，其影響引擎之燃燒特性、點火性、暴震及白煙的產生。十六烷指數愈高則油料之著火性愈佳、點火延遲時間越短，且爆震現象越小。而十六烷值測定標準定義十六烷之十六烷值為100，而2,2,4,4,6,8,8-七甲基壬烷(Heptamethylnonane)之十六烷值為15，並以比例混合，可得不同的十六烷值並作為柴油檢測標準。

(7) 閃火點(Flash point):

閃火點代表油品在一大氣壓下油料發生自燃的最低溫度，閃火點越低在儲存及運輸時越容易發生火災，因此為儲存及搬運時之重要安全指標。

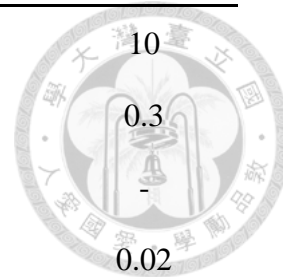
(8) 硫含量(Sulfur content):

油品之含硫量過高時，經引擎燃燒易產生硫氧化物及粒狀污染物的排放。且燃燒後產生之硫氧化物若與水分結合，則會產生腐蝕性高的硫酸類物質，若冷凝於引擎系統中，會侵蝕機件表面、腐蝕引擎排氣系統並加速毒化觸媒轉化器。

Table 2 10、CNS-15072 Taiwan Biodiesel - Fatty acid methyl esters (FAME)
Standard

Property	Units	Lower limit	Upper limit
酯含量	% (m/m)	96.5	-
密度 Density at 15°C	kg/m ³	860	900
黏度 Viscosity at 40°C	mm ² /s	3,5	5,0
閃點	°C	120	-

硫含量	mg/kg	-	10
殘碳量 (10% 蒸餘物)	% (m/m)	-	0.3
十六烷值	-	51.0	-
硫酸鹽灰分	% (m/m)	-	0.02
水分	mg/kg	-	500
總污染量	mg/kg	-	24
銅片腐蝕性 3 小時 50 °C	rating	Class 1	Class 1
氧化穩定性 at 110°C	hours	6	-
酸價	mg KOH/g	-	0.5
碘價	-	-	120
次麻油酸甲酯	% (m/m)	-	12
多雙鍵(≥4)脂肪酸甲酯	% (m/m)	-	1
甲醇含量	% (m/m)	-	0.2
單甘油酯含量 Monoglyceride content	% (m/m)	-	0.8
雙甘油酯含量 Diglyceride content	% (m/m)	-	0.2
三甘油酯含量 Triglyceride content	% (m/m)	-	0.2
游離甘油含量 Free Glycerine	% (m/m)	-	0.02
總甘油含量 Total Glycerine	% (m/m)	-	0.25
第 I 族金屬 (鈉+鉀)	mg/kg	-	5
第 II 族金屬 (鈣+鎂)	mg/kg	-	5
磷含量 Phosphorus content	mg/kg	-	10
冷濾點 Cold filter plugging point	°C	-	-5 (C 級)





2.3.1 生質柴油的製造方法及技術

生質柴油之製造程序主要為將植物油或動物油脂中較大分子的飽和或不飽和脂肪酸類轉化成較小分子的脂肪酸酯類(fatty acid ester)，以降低其黏滯度，並使其性質和化石柴油相近。其降低黏滯度的目的主要是因為動植物油酯的黏滯度過大，容易造成引擎噴油嘴積碳及有機物聚合現象。其中的進行方法有很多種，較常被提及的有轉酯化法、胺化法、熱裂解法、以及各種方式的酯化法等。茲簡述如下(楊少強, 2007, Jain and Sharma, 2010)

- 1.轉酯化法(transesterification)：為將動植物油脂中的三酸甘油酯成分以適量醇類(如甲醇、乙醇、異丙醇)及觸媒(如氫氧化鈉或氫氧化鉀)，進行轉酯化反應，而生成脂肪酸甲基酯或脂肪酸乙基酯和甘油，其中脂肪酸甲基酯與脂肪酸乙基酯即為生質柴油。
- 2.熱解法(pyrolysis)：利用在高溫將具有大分子長鏈的動植物油脂熱裂解而成為短鏈分子所組合之化學結構。熱裂解過程中亦可添加觸媒來加速熱裂解反應，所得成份大多為較低碳數的烷類或烯烴類之碳氫化合物，大部分的產物為汽油，少部分為柴油，但因其所耗能量較大、經濟效益差，因此較少使用。
- 3.微乳化法(micro-emulsions)：利用機械攪拌或化學方法將植物油脂與甲醇等二種不相溶液體混合成微乳化狀態，而後藉由微爆方式促進燃燒反應，此方式可改善油品黏滯度，但所得之油品仍有燃燒不完全或阻塞噴嘴的問題。
- 4.超臨界甲醇轉酯化法(transesterification of supercritical methanol)：為利用低的油醇莫耳比(1:42左右)，在不添加觸媒的超臨界狀況(溫度為350°C，壓力為43 MPa下)進行反應，大約在4分鐘左右就可完成反應(Kusdiana and Saka, 2004)。三酸甘油酯和過量的甲醇中在高溫、高壓、和短暫時間下，能進行快速反應而生產甲基酯類和甘油。但此設備和操作的成本很昂貴，且需要消耗大量的能量。並且此種反應必須被快速冷卻，以避免產物被進一步分解。

5.胺化法(amidation)：將食用油和二乙基胺以 1：6 莫耳比例混合後，以二乙基胺、無水甲醇、及鈉為觸媒，在加壓狀態下將食用油提煉為生質柴油。


綜合以上所述，在系統操作性、安全性、以及經濟性等因素的考量下，大部分生質柴油的商業化製造技術均採用轉酯化程序。

2.3.2 兩階段式轉酯化反應

轉酯化反應主要是將油脂中的三酸甘油酯與醇類(如:甲醇、乙醇、異丙醇等)及鹼性觸媒(NaOH或KOH)進行反應，並生成脂肪酸甲酯及甘油等(反應式如Fig.2-1所示)

進行轉酯化反應時，若油品之酸價過高，在加入鹼性觸媒(NaOH or KOH)時會與自由脂肪酸(free fatty acid, FFA)產生皂化反應(反應式如Eq.1所示)，進而降低生質柴油的產率。通常當自由脂肪酸的含量在1 wt. %以下，自由脂肪酸的影響是可以被忽略(Kumar Tiwari et al., 2007)，而當原料中自由脂肪酸的含量到達5 wt. %以上時，通常要先將自由脂肪酸經由前處理來去除或轉化為生質柴油，而亦有文獻提到若油品中的自由脂肪酸含量超過3%，則轉酯化反應效果相當有限，因此在轉酯化前需先進行前處理(Patil and Deng, 2009)。

而油品在轉酯化前的前處理包括水蒸氣蒸餾、利用酒精萃取、酯化法，其中酯化法則是目前商業上最常使用的方法(楊少強, 2007)；酯化法則是利用酸性觸媒與醇類混合來進行酯化(esterification)反應並將油品中之自由脂肪酸轉換成為生質柴油(反應式如Eq. 2所示)，以降低油品中之酸價以利後續轉酯化反應之進行，否則生質柴油的產率將會偏低，酯化反應後在將所得之油品進行後續轉酯化反應；而Patil and Deng,(2009)指出可利用醇油莫耳比6:1以及0.5 % (V/V)硫酸在40 °C下反應120 min並將癩瘋油中的自由脂肪酸降至1%以下；(馬復京 and 游漢明, 2007)則利用60 % (w / w)甲醇與油之重量百分比及1 % (w / w)的硫酸的作為催化劑在50 °C下反應60 min亦可將癩瘋油中之自由脂肪酸降至1%以下；(Azhari,



2008)利用1 % (w / w) 硫酸作為觸媒以及60 % (w / w) 的甲醇與油之重量百分比，在60 °C 下反應180 min 可將油品中之自由脂肪酸由25.3 % 降至0.5 % ；Tiwari AK et al., (2007) 亦指出利用28 % (V/V) 甲醇與油之體積百分比及1.43 % (V/V) 之硫酸作為觸媒在60 °C 下反應88 min 可將自由脂肪酸由14 % 降至1 % ；而上述皆為使用液體作為酯化反應之催化劑，但亦有使用固體作為酯化反應催化劑之文獻，例如 Leung DYC et al., (2010) 則指出在酯化反應時亦可使用固體酸性觸媒，且分離方便並且減少環境污染的問題，但其反應速率相較於液體酸性觸媒則較慢；(Lu et al., 2009) 利用1 % (W/W) 硫酸作為觸媒與12 % (w / w) 甲醇在70 °C 下進行反應120 min 可將自由脂肪酸由14 % 降至1 % 以下，而其自由脂肪酸轉化率可達到95.6 % 。而利用固體催化劑4 % (w / w) 與醇油莫耳比20:1 之甲醇在90 °C 下反應120 min，其自由脂肪酸轉化率可達到97 %，但亦指出若使用固體催化劑要達到相同的自由脂肪酸轉化率則需要較高比例的催化劑以及較高的醇油莫耳比。

而轉酯化反應則是將油酯中的三酸甘油酯與醇類及觸媒進行反應，以生成脂肪酸甲基酯(fatty acid methyl ester, FAME)，其轉化式如Fig.2-1 所示；在轉酯化反應進行時又可分為酸催化反應及鹼催化反應；其中(Vyas et al., 2010) 指出酸催化轉酯化反應較不受癩瘋油中之自由脂肪酸之影響，並且可在自由脂肪酸含量大於6% 的情況下產生生質柴油；(Miao et al., 2009) 亦指出使用硫酸作為轉酯化反應之催化劑較不受自由脂肪酸之影響，並且可以同時進行酯化反應以及轉酯化反應，但同時亦指出若使用酸催化劑將需要更高的溫度、壓力以使反應效果較佳，且需更長的反應時間，因此以酸催化進行轉酯化反應被認為是較不經濟的方式；而(Georgogianni et al., 2009) 則指出酸催化轉酯化反應之催化劑除了硫酸之外亦可使用磷酸，鹽酸，路易斯酸（氯化鋁或氯化鋅）等；而利用植物油之酸催化轉酯化反應反應機制如Fig.2-2 所示(Meher et al., 2006)，其步驟為油品在酸性的條件下會與H⁺ 結合形成一個四面體中間物，而此中間物則會與醇類發生反應，並且生成生質柴油及甘油，由於水分含量會影響其反應速率，故酸催化轉酯化反應需在含

水量較低之條件下進行，以提高其產率。而(Demirbas, 2005)指出鹼催化反應之反應機制有三個步驟。第一步為醇類與鹼性觸媒反應形成 RO^- 與 BH^+ ，而三酸甘油酯上的羰基碳原子與 RO^- 反應，並形成一個中間產物，而此中間產物則會斷鍵形成生質柴油($ROOCR'$)與另一中間產物，而 BH^+ 則會與此中間產物反應並得到二酸甘油酯與觸媒(B)，而二酸甘油酯則重複上述步驟並得到生質柴油與單酸甘油酯，單酸甘油酯則再重複上述步驟得到生質柴油與甘油。

上述先進行酯化在轉酯化的過程稱為兩階段式生質柴油產製程序，(Kusdiana and Saka, 2004)曾探討水份含量對於超臨界甲醇、鹼催化、酸催化三種系統進行轉酯化反應的影響，發現水份對於鹼催化及酸催化進行轉酯化反應皆會有負面的影響，而對於超臨界甲醇的反應系統卻有正面的影響，並且會有助於產物的分離。因此若使用鹼催化轉酯化法，若要得到較高的生質柴油產率，使用原料須為無水的醇類和自由脂肪酸含量在1 wt. %以下的油品(B. Freedman, 1984)。而生質柴油原料來源中常見自由脂肪酸含量的範圍如Table 2.11 所示(Sarin et al., 2007)。(Marchetti et al., 2007)的研究中則比較了不同轉酯化反應生產技術(包含酵素觸媒、均相鹼觸媒、均相酸觸媒、及超臨界甲醇流體)對反應溫度、油品含水量、及自由脂肪酸含量的條件限制，以及比較不同生產條件下所得的產率、脂肪酸甲基酯的純度、去除甘油的容易程度、及不同生產技術所需的花費。

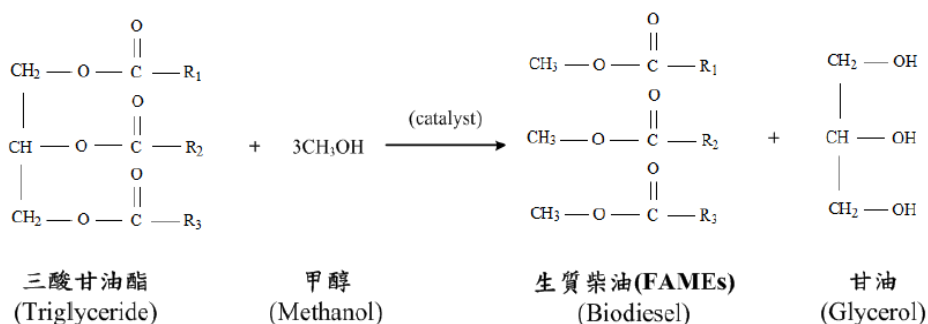


Fig. 2.1 Transesterification of triglycerides with methanol

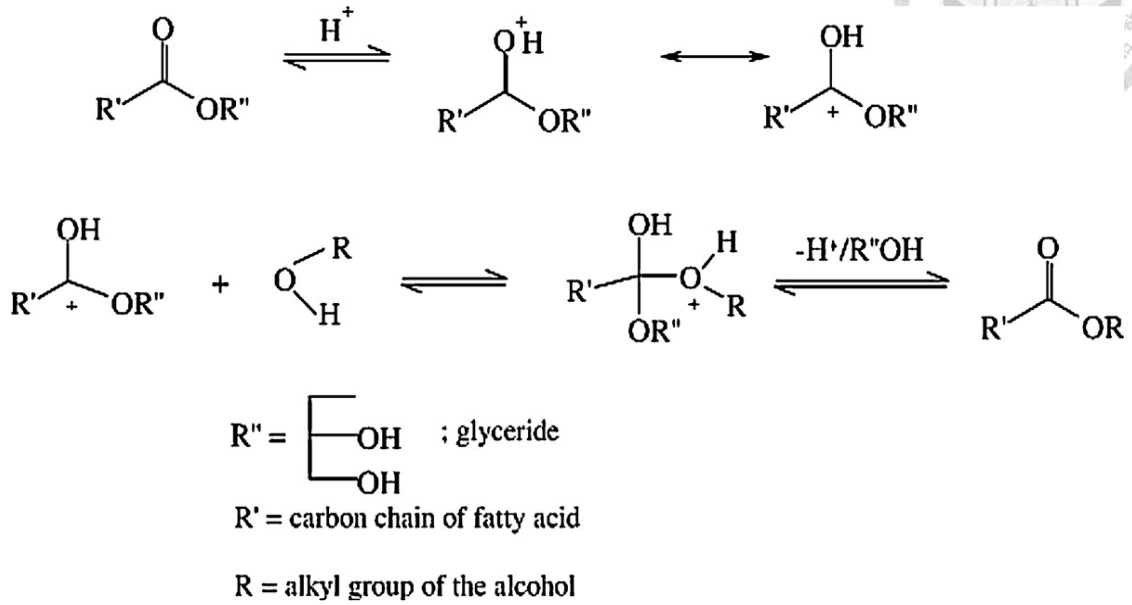
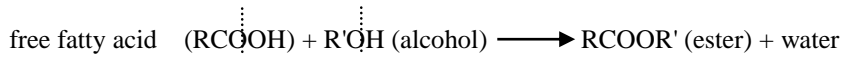


Fig. 2.2 Mechanism of acid catalyst transesterification.

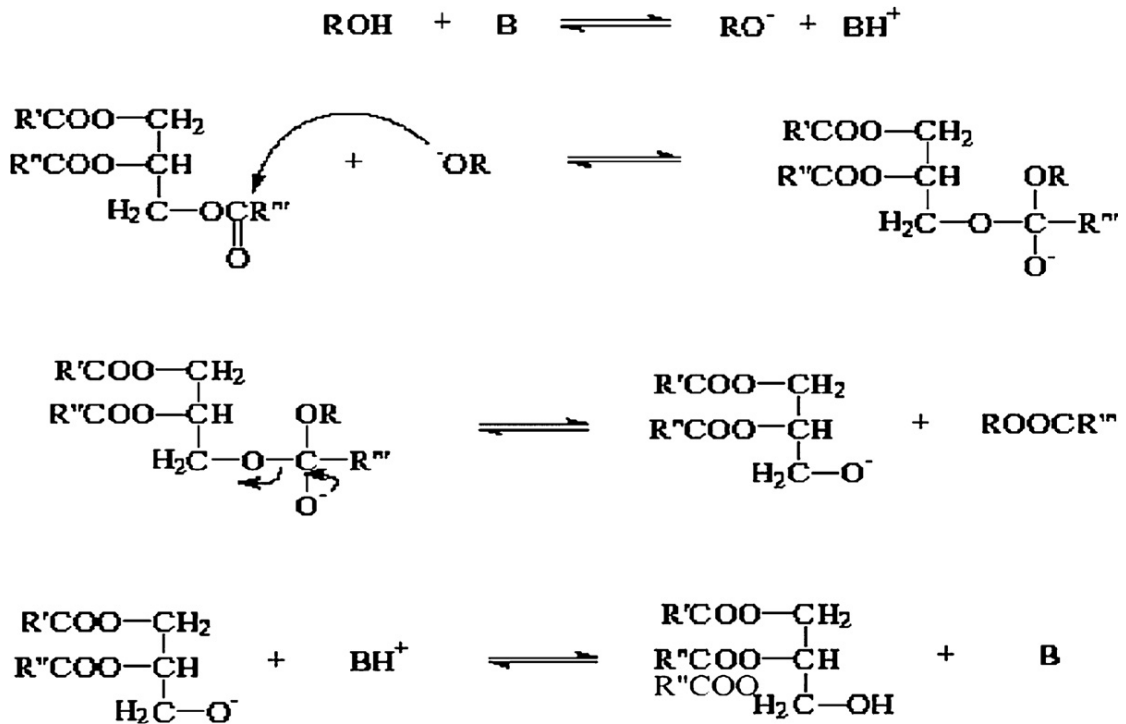


Fig. 2.3 Mechanism of alkali catalyst transesterification.

Table 2.11 、Fatty acid composition of common vegetable oil.

Fatty acid	Jatropha oil	Pongamia (Karanja) oil	Sunflower oil	Soybean oil	Palm oil
Caprylic (C8/0)	—	—	—	—	—
Capric (C10/0)	—	—	—	—	—
Lauric (C12/0)	—	—	0.5	—	—
Myristic (C14/0)	—	—	0.2	0.1	—
Palmitic (C16/0)	14.2	9.8	4.8	11.0	40.3
Palmitoleic (C16/1)	1.4	—	0.8	0.1	—
Stearic (C18/0)	6.9	6.2	5.7	4.0	3.1
Oleic (C18/1)	43.1	72.2	20.6	23.4	43.4
Linoleic (C18/2)	34.4	11.8	66.2	53.2	13.2
Linolenic (C18/3)	—	—	0.8	7.8	—
Arachidic (C20/0)	—	—	0.4	0.3	—
Behenic (C22/0)	—	—	—	0.1	—
Saturates	21.1	16.0	11.6	15.5	43.4
Unsaturates	78.9	84.0	88.4	84.5	56.6

資料來源:Sarin et al., (2007)



2.4 醇類之選擇

最常被使用來生產生質柴油的醇類是甲醇，而其他醇類像乙醇、丙醇 (propanol)、異丙醇(isopropanol)、及丁醇(butanol)也可被應用。醇類對三酸甘油酯的莫耳比一般可從3:1 到20:1 而以6:1 最常見。使用過量的醇類的原因是用來讓反應的轉化率能夠提高，以符合對於燃料級生質柴油中總甘油量標準(total glycerin standard)。而未被使用的醇類則加以回收(recovered)或於程序中再利用(recycled)，以減少操作成本和對環境影響。

其中丙醇之異構物異丙醇(isopropanol)為光電業、半導體及工業廢溶劑，更是光電及半導體等高科技產業最主要使用的溶劑。據環保署事業廢棄物申報及管理系統統計(2013)，我國一年產生廢溶劑量約14萬3千噸，其中異丙醇即佔大部分。因此如何妥善且經濟的處理這些廢異丙醇溶劑也是我國產業很重要的課題之一，而若能利用於生質柴油的產製方面，不但利用工業廢溶劑，也可同時降低生質柴油生產的成本，而利用異丙醇所得到之酯肪酸異丙酯在低溫流動特性佳，因此運用的範圍也更廣，且(Paul S. Wang, 2005)指出酯肪酸異丙酯(生質柴油)在燃燒後所排放之污染物，例如：CO、HC、smoke等也較一般柴油低。因此除了甲醇外使用異丙醇做為製造生質柴油的原料也是極具潛力的一種選擇。(Paul S. Wang, 2005)所用的油料為soybean oil及yellow grease，而應用異丙醇產製麻瘋油生質柴油則尚未見有報導。

前述產業之廢異丙醇可藉由共沸蒸餾及滲透蒸發(pervaporation)技術來回收異丙醇。共沸蒸餾為利用異丙醇與水之共沸原理，使廢異丙醇水溶液中之異丙醇/水與其他物質產生分離。而此異丙醇與水之混合物即稱為粗異丙醇，再於約82°C之溫度下經蒸餾設備純化後即可獲得99.9%工業級異丙醇(經濟部工業局工業廢棄物再生技術資訊網, 2013)。而其流程如Fig.2-4所示。而滲透蒸發則是一個結合滲透及蒸發兩程序之膜分離技術，因可分離傳統方法無法分離之混合物，且操

作簡便，能源消耗低，因此常用於工業廢異丙醇及其他溶劑之回收(Wang, 2002, Urtiaga et al., 2006)其流程如Fig.2-5所示。

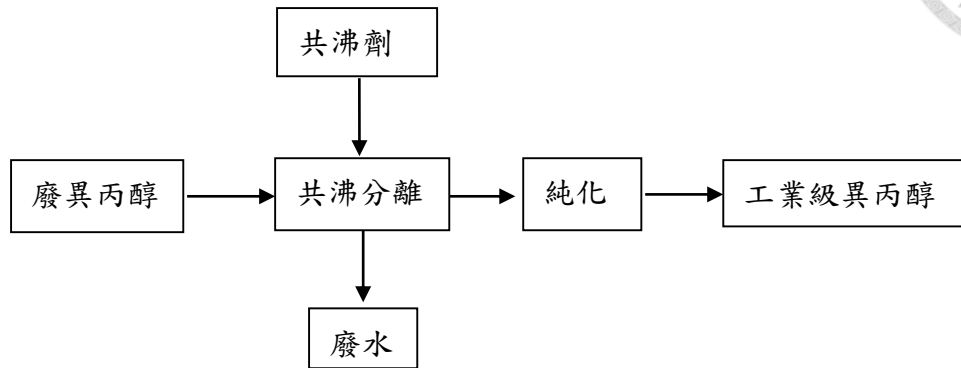


Fig. 2.4 Purification process of waste isopropanol.

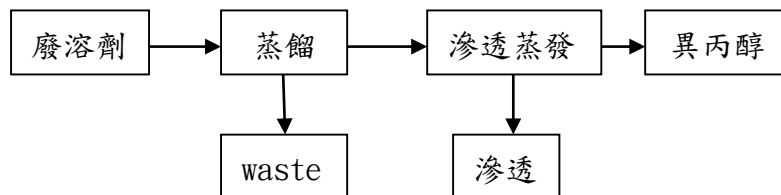


Fig. 2.5 Pervaporation Process of waste solvent.

2.5 混合攪拌技術

由於生質柴油的產製牽涉到多相(油相、醇相、及固相)混合的問題，因此混合的技術與反應器的選擇在生質柴油的生產系統中極為重要。(Fangrui Ma, 1999, Fangrui Ma, 1999)研究發現在攪拌槽中，水相(氫氧化鈉與甲醇的混合液)所產生的液滴大小會與攪拌速度的 $-1/2$ 次方成比例，這代表攪拌速度越快產生的液滴越小，而較小的液滴顆粒會使轉酯化反應的速率增快。(C. L. Peterson, 2002)使用離心混合(centrifugal mixing)方式，進行植物油的轉酯化反應，而利用離心混合的

方式可將產量提升至原有批次系統的3 倍。(Harvey et al., 2003)使用連續振盪流動反應器(continuous oscillatory flow reactor)作為油菜籽油進行轉酯化反應的反應設備，來提高混合效果並減少反應所需的停留時間，發現增加混合強度後相對於傳統批次式的生產系統能明顯縮短反應所需時間。(H. Nouredini, 2004)以大豆油進行轉酯化反應，並發現反應的溫度對於轉酯化反應速率的影響會比攪拌速率更顯著。(José A. Colucci, 2005)發現使用超音波作為大豆油轉酯化反應的混合機制以取代傳統的機械攪拌，轉酯化反應速率常數會因此提高3 到5 倍，綜合以上所述，轉酯化實驗過程當中的溫度及混合攪拌的速度對反應的速率有很大的影響，而超音波混和攪拌的技術恰巧對於加熱及混合都有很好的效果，而超音波混合技術詳述如下。

2.5.1 超音波混合技術

超音波為音波的一種，只是其頻率較高人耳無法聽到，因此稱做超音波，而一般的超音波破碎機頻率約在20kHz至22kHz之間，(José A. Colucci, 2005)指出經由超音波處理，可使兩相的反應物分子互為壓縮與伸脹(compression and rarefaction)而形成為空氣泡(cavitation bubbles)。當超音波強度增大而相互激烈碰撞則產生熱能並使其產生化學效應，以致提升其質量傳送速率(mass transfer rate)，稱為液體噴射效應(liquid jet effect)。另一個超音波處理之攪拌效應，係產生巨大接觸流動以利促使快速反應。亦有文獻指出超音波誘發形成的空穴效應(cavitation effect)產生大幅震動，可在瞬間形成非常安定的分散乳化液。故利用超音波處理比傳統均質處理其油滴粒徑平均較小且分佈較均(Y. Asano, 1999)，用於同相混合可有甚佳之混合效果。此外超音波不必外加熱源即可使液體分子迅速加熱，使系統中熱量分布均勻，可節省熱能，綜合以上所述，利用超音波技術進行轉酯化反應有以下優點：

1. 可加速反應的進行。

2.高反應產率並同時減輕純化作業。

3.降低生產消耗之能量並減少生產成本。

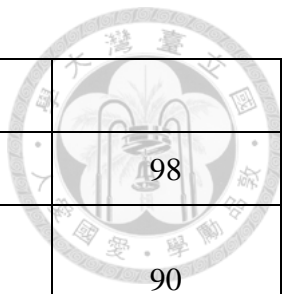
故本研究採用超音波技術作為加熱及混和設備，利用超音波對液體快速加熱及極佳之混合特性，用於酯化及轉酯化反應，可節省熱能、降低反應時間及提高產率。

而(Alok Kumar Singh, 2007)指出超音波在許多反應系統當中可以有效的提高反應速率，在轉酯化反應當中，超音波除了提供混合用的能量亦同時提供轉酯化反應所需之活化能；(Ji et al., 2006)亦指出超音波可以有效的增加化學反應的速度，更有效的應用醇油莫耳比，且相較於現有的機械攪拌方式，超音波混合技術可使植物油以及動物油酯以較少的能量轉化為生質柴油；而(José A. Colucci, 2005)藉由設備簡單輕巧的超音波混合反應系統進行大豆油轉酯化反應，於混合攪拌中可使液體變成非常小的乳狀液滴，增進反應試劑與觸媒的接觸面積，進而提高反應速率且有效地縮短反應時間。(Alok Kumar Singh, 2007)使用低頻超音波反應系統進行大豆油轉酯化反應，相較於一般傳統批次式1 小時的反應時間，超音波系統於反應時間5 分鐘即可得到產率99%以上的生質柴油。(Vishwanath G. Deshmane, 2009)亦指出超音波混合所產生的空穴效應會影響反應試劑之質量傳送速率及均勻性，進而有效地提高轉化率。其他近年來利用超音波輔助程序進行酯化及轉酯化相關文獻所使用的料源、反應時間與溫度、觸媒種類與劑量、醇油莫耳比等操作條件彙整於Table 2-12，並可作為本研究未來進行實驗設計的參考。



Table 2.12、Transesterification by ultrasonic technology

Author		Material	Methanol/Oil (mol/mol)	Reaction temperature (°C)	Catalyst	Time (min)	Conversion (%)
esterification	(Vishwanath G. Deshmane, 2009)	palm oil	5-9	30-40	硫酸 1-5wt.%	110-440	-
	(Zou and Lei, 2012)	Jatropha oil	6	30	硫酸 0.8-1.6wt%	20-120	95
	(Somnuk et al., 2013)	palm oil	1.4-8	60	硫酸 0.6-3.4vol.1.0%	90	-
transesterification	(Manh et al., 2012)	Tung、 canola and palm blended oil	6	10-60	KOH 0.5-3.0wt%	1-5	88.5-98.5
	(Choudhury et al., 2013)	Jatropha oil	6-18	65	NaOH 1-5wt%	60	95
	(Kumar Tiwari et	Jatropha oil	5-15	50-70	NaOH 1-5wt%	15	99



	al., 2007)						
	(P. Chitra, 2005)	Jatropha oil	5:1	60	NaOH 1.0 wt%	90	98
	(馬復京 and 游漢明, 2007)	Jatropha oil	4.2:1	65	NaOH 1.4 wt%	120	90
	(Patil and Deng, 2009)	Jatropha oil	9:1	60	KOH 2.0 wt%	120	95
	(A.M. Syam, 2009)	Jatropha oil	6:1	65	KOH 1.0 wt%	60	99
	(Sahoo and Das, 2009)	Jatropha oil	11:1	66	KOH 1.1 wt%	120	93
	(Kumar Tiwari et al., 2007)	Jatropha oil	5:1	60	KOH 0.55 wt%	24	99
	(Vyas et al., 2009)	Jatropha oil	12:1	70	Alumina loaded with potassium nitrate 6.0 wt%	360	84

2.6 結語

為了降低生產生質柴油對於糧食作物的影響並以更高效率的方式生產生質柴油並降低其生產成本，以及考慮所產之生質柴油油品品質，因此本研究以學術領域及商業生產上最為常用的轉酯化方式並利用異丙醇溶劑及先進之超音波系統進行生質柴油產製，但因油品之自由脂肪酸含量較高，因此須先進行酯化反應以降低其自由脂肪酸，以提高生質柴油之產率，並探討利用異丙醇溶劑於超音波輔助程序之酯化及轉酯化效果，以及探討生質柴油之產率及油品特性與各操作參數間之關係。

第三章 研究方法



本研究利用酯化及轉酯化兩階段反應將麻瘋油轉製成生質柴油，並利用超音波輔助系統之加熱以及混合攪拌的功能促進反應進行。而酯化及轉酯化的過程當中皆使用異丙醇取代甲醇為反應醇類，實驗首先採用酸性觸媒催化(酯化)將麻瘋油品中的自由脂肪酸轉換為生質柴油，而當酯化結束後再進行鹼性觸媒催化(轉酯化)並與油品中的三酸甘油反應產生生質柴油(脂肪酸異丙酯)，此研究主要希望以較先進之技術降低生產生質柴油之成本以提高生質柴油之競爭力，並探討利用異丙醇於麻瘋油生質柴油產製之效果，以及探討各實驗參數對於所產之生質柴油特性之影響及最適之操作參數。

3.1 研究流程

確立研究目標後，先對相關文獻進行搜集以及系統建置，並進行初步系統測試及修正。而系統架設完成後首先進行酯化反應再進行轉酯化反應之實驗，並在實驗後分析重要之生質柴油特性(例如:酸價、動黏度、密度、冷濾點)以及利用核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)所得之圖譜分析其生質柴油轉化率，並進行實驗結果之探討。研究流程如 Fig. 3-1 所示。



Fig. 3.1 The flow chart of this research.



3.2 研究方法

本研究之研究方式主要會依酯化反應及轉酯化反應有不同之方式，酯化反應主要為先找出異丙醇與麻瘋油之最適醇油莫耳比，並以該醇油比在異丙醇沸點以上及以下各找出一個最適的反應溫度，而該醇油莫耳比與反應溫度將為進行後續轉酯化反應前，酯化反應的條件；轉酯化反應仍為先找出最適之異丙醇與麻瘋油醇油莫耳比，再利用該醇油莫耳比在不同反應溫度下進行，並得到最適之反應溫度，最後利用該反應溫度及醇油比在不同反應時間下反應，並得到最適之反應時間；並探討各轉酯化反應參數(醇油莫耳比、反應溫度、反應時間)對於超音波反應系統產製之生質柴油其特性之影響。

3.2.1 酯化反應及轉酯化反應之異丙醇溶液加入方式

在酯化時異丙醇與酸性觸媒之加入方式如Fig. 3-2所示，並條列如下：

1. 高於異丙醇沸點並採連續加入，且溫度控制於 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 。
2. 低於異丙醇沸點並採連續加入，且溫度控制於 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 。

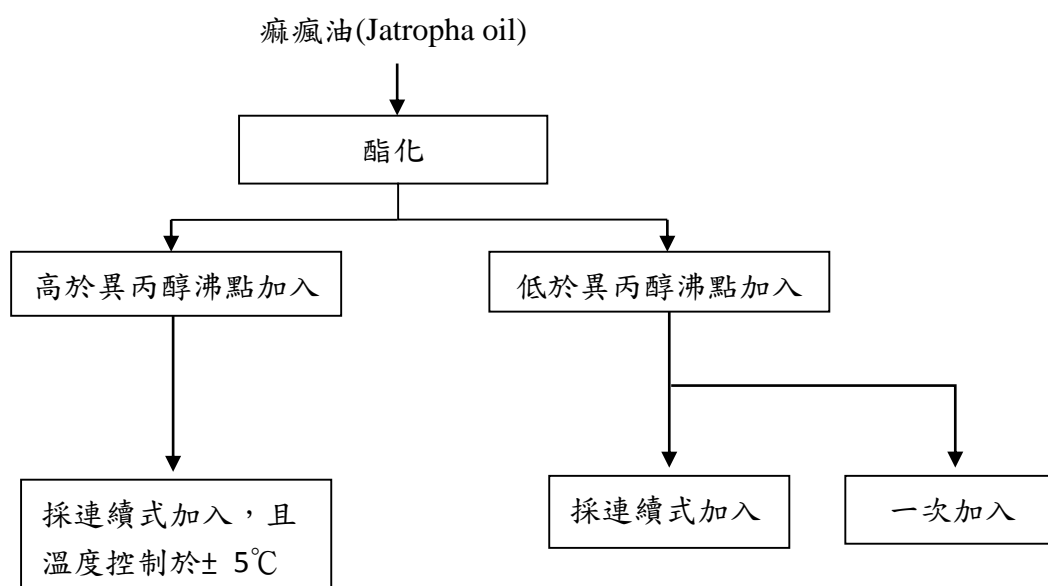


Fig. 3.2 Adding way of isopropanol solution when esterification.

進行轉酯化反應時，異丙醇與鹼性觸媒溶液之加入方式如Fig. 3-3所示，並條列如下：

1. 高於異丙醇沸點並採一次性加入，且溫度控制於於目標溫度 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 。
2. 低於異丙醇沸點並採一次加入，且溫度控制於於目標溫度 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 。

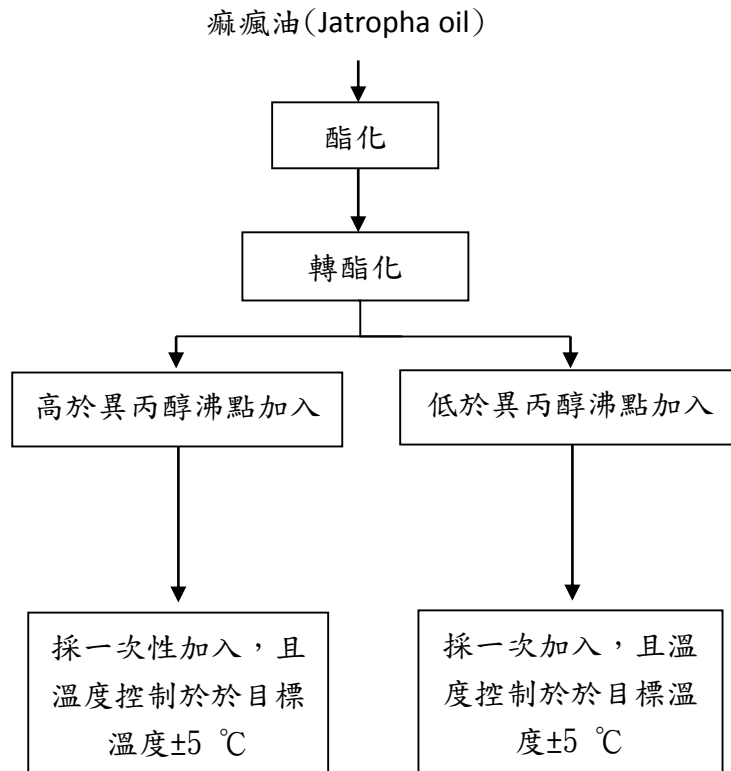


Fig. 3.3 Adding way of isopropanol solution when transesterification.

3.2.2 實驗材料及設備


本研究所使用油料、藥品及設備如下所示：

I. 實驗油料：

1. 癩瘋油：Jatropha oil，榮益環保科技股份有限公司進口，產地印尼。

II. 實驗藥品及溶液：

1. 甲醇：methyl alcohol, 99.8%, CH_3OH , J.T.Baker Inc., Phillipsburg, NJ, USA.


- 
2. 異丙醇: Isopropyl alcohol, 99.5%, C_3H_7OH , J.T.Baker Inc., Phillipsburg, NJ, USA.
 3. 硫酸: Sulfuric acid, 96.3%, H_2SO_4 , J.T.Baker Inc., Phillipsburg, NJ, USA.
 4. 氫氧化鉀: Potassium hydroxide, KOH, Sigma-ALDRICH. Inc. St. Louis, MO, USA.
 5. 重氫氯仿: Chloroform-d, 99.8 atom % D , 0.05% TMS, Sigma-ALDRICH Inc., St. Louis, MO, USA.
 6. 去離子水: : D.I. water, produced by Millipore system, conductivity = 18.2 $M\Omega \cdot cm$.
 7. 食鹽: Sodium chloride, NaCl, 99.5%, 台鹽實業股份有限公司, 台灣。

III. 研究設備

1. 超音波破碎機: Sonicator, Ultrasonic 600, HOYU TECHNOLOGY CO., LTD. New Taipei city, Taiwan
2. 定量幫浦: SINDOS 10, KNF CO., LTD, Switzerland

IV. 樣品配置

1. 固定取癩瘋油200 g (癩瘋油分子量採871 g/mol), 但因操作參數(醇油莫耳比)的不同而會有不同的異丙醇溶液濃度。
 - A. 取適量之硫酸(1.88 g 或1.02 mL)置入含8.8 mL異丙醇之燒杯中, 並以磁石攪拌。
 - B. 取適量之硫酸(1.88 g 或1.02 mL)置入含17.55 mL異丙醇之燒杯中, 並以磁石攪拌。
 - C. 取適量之硫酸(1.88 g 或1.02 mL)置入含52.6 mL異丙醇之燒杯中, 並以磁石攪拌。
 - D. 取適量之硫酸(1.88 g 或1.02 mL)置入含70.1 mL異丙醇之燒杯中, 並以磁石攪拌。

- 
- E. 取適量之硫酸(1.88 g 或1.02 mL)置入含87.6 mL異丙醇之燒杯中，並以磁石攪拌。
- F. 取適量之硫酸(1.88 g 或1.02 mL)置入含192.72 mL異丙醇之燒杯中，並以磁石攪拌。
- G. 取適量之KOH(如6.06 g)置入含52.6 mL異丙醇之燒杯中，以磁石攪拌至KOH完全溶解後，取出備用。
- H. 取適量之KOH(如6.06 g)置入含105.2 mL異丙醇之燒杯中，以磁石攪拌至KOH完全溶解後，取出備用。
- I. 取適量之KOH(如6.06 g)置入含157.8 mL異丙醇之燒杯中，以磁石攪拌至KOH完全溶解後，取出備用。
- J. 取適量之KOH(如6.06 g)置入含210.4 mL異丙醇之燒杯中，以磁石攪拌至KOH完全溶解後，取出備用。
2. 飽和食鹽水:取去離子1.5 L並加入適量之食鹽，並以磁石攪拌器攪拌至下層有不溶之固體結晶。

3.3 反應系統

本實驗採用超音波輔助之混合加熱裝置進行生質油品之酯化及轉酯化反應，而超音波輔助系統如 Fig. 3-4 所示。此超音波輔助系統可用於連續式及批次進流操作。本研究中有採批次式進料亦有採連續式進料方式操作。而原料油及異丙醇溶液則是經由蠕動泵浦抽取進入超音波反應系統中，並依照實驗之參數決定進流及出流量，且本系統亦有安裝溫度計及探針於反應槽內，因此可即時監控反應溫度及推測反應之狀況。而反應完成之混合物即進行甘油及生質柴油之沉降分離，並將所得之生質柴油進行後續之分析。

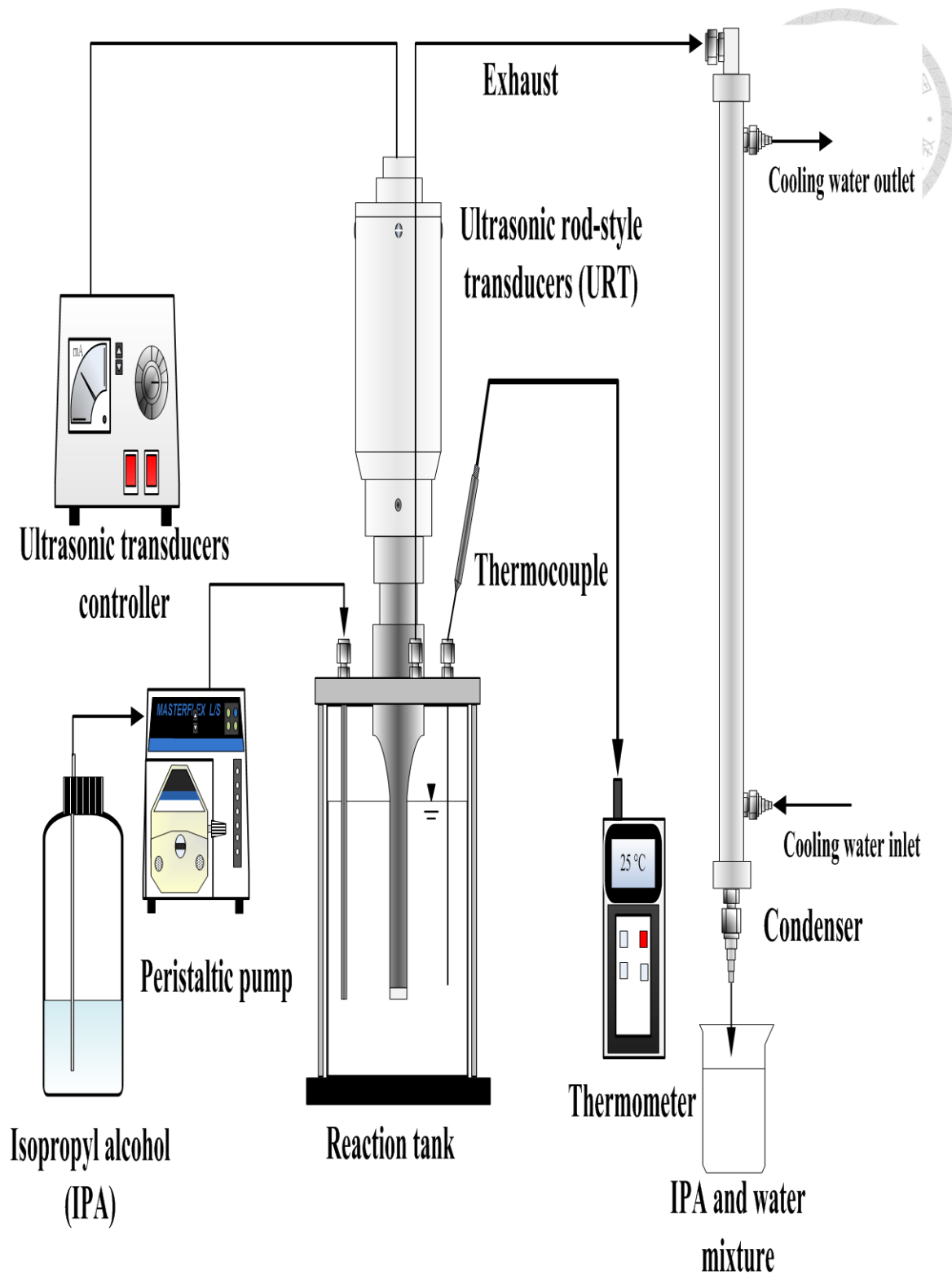


Fig. 3.4 Schematic diagram of ultrasonic system.



3.4 實驗步驟

3.4.1 實驗流程

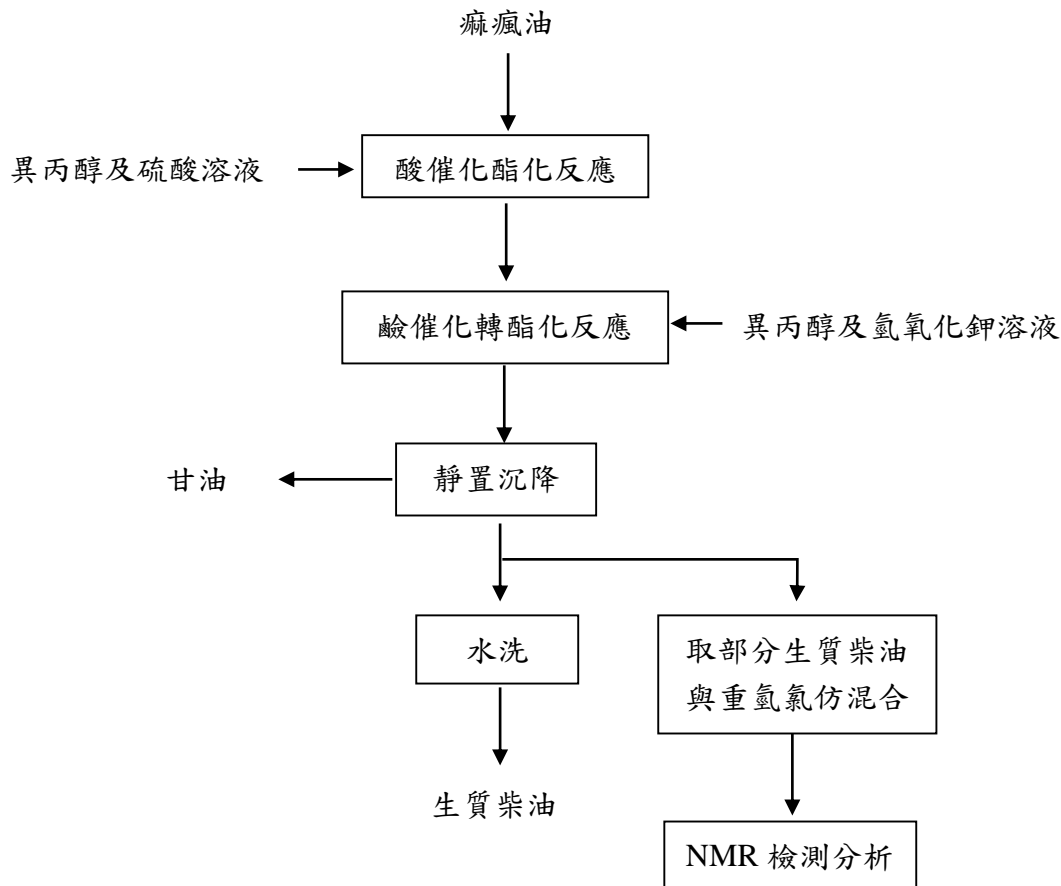


Fig. 3.5 Two step biodiesel production process via ultrasonic system.

3.4.2 酸催化酯化反應

由文獻可知醇油莫耳比 (isopropanol : jatropha oil)、觸媒濃度以及反應溫度等實驗參數對生質柴油反應速度、生質柴油轉化率及各項生質柴油特性的影響，此部分實驗主要針對異丙醇與癩瘋油之醇油比以及酸觸媒濃度(硫酸)以及反應溫度對生質柴油轉化率以及其他生質柴油特性之影響。而實驗步驟如下所示：

- (1) 將實驗所需之異丙醇與硫酸混合均勻後置入椎形瓶中，異丙醇量主要隨


醇油莫耳比改變，而酯化反應之醇油莫耳比有 0.5 : 1、1 : 1、3 : 1、4 : 1、5 : 1、6 : 1、11 : 1；硫酸 1.02 mL。

- (2) 設定精準泵浦(用於將異丙醇溶液打入反應槽中)之流量，流量 Q_L 為 1.5 mL/min。
- (3) 將油料置於反應槽中並將其與超音波反應器固定。
- (4) 開啟超音波控制器，並將功率設定鈕調整至 70 %。
- (5) 記錄溫度之變化，並在到達反應溫度時開始將異丙醇溶液以精準泵浦打入反應槽內。
- (6) 將反應後所得樣品置於 1000 mL 燒杯內，並採部分樣品置入 NMR 玻璃試管中，並加入重氫氣仿溶劑；同時取約 10 mL 樣品裝於 10 mL 玻璃罐內並進行後續之含水率分析。
- (7) 將燒杯內剩餘之油品以飽和食鹽水進行水洗，飽和食鹽水體積為油品體積之兩倍。

3.4.3 鹼催化轉酯化反應

由文獻可知加熱、增加醇油莫耳比可增進轉酯化反應速率，此部分實驗將探討利用超音波混合加熱系統於產製生質柴油時，反應溫度、醇油莫耳比對於轉酯化反應之影響，本實驗之前處理酯化反應之溫度為 120 °C，醇油莫耳比 5:1，而本部分實驗探討之醇油莫耳比為：3:1、6:1、9:1、12:1；而反應溫度為 60、80、100、120 °C；而實驗步驟如下：

- (1) 將實驗所需之異丙醇與氫氧化鉀(KOH)置入椎形瓶中並利用磁石攪拌器攪拌至完全溶解，異丙醇量主要隨醇油莫耳比改變，而轉酯化反應之醇油莫耳比為 3:1、6:1、9:1、12:1；氫氧化鉀 2%(w/w)與油之重量比。
- (2) 將酯化反應完的油品倒入轉酯化反應之反應槽，並與超音波混合加熱裝置固定。

- 
- (3) 將酯化反應之異丙醇與硫酸溶液注入口之閥關閉，同時將異丙醇回收系統之閥關閉，並打開轉酯化反應之異丙醇與氫氧化鉀溶液注入口。
 - (4) 將混合均勻之異丙醇與氫氧化鉀溶液至於加熱包上，並利用溫度控制器將其預熱至 75 °C，若反應溫度低於 75 °C 則不預熱。
 - (5) 等溫度接近轉酯化反應溫度時，利用蠕動泵浦將預熱完之異丙醇氫氧化鉀溶液一次加入反應槽中，並將轉酯化反應之異丙醇氫氧化鉀溶液注入口關閉，使系統成為封閉系統。
 - (6) 開啟超音波混合加熱器，並將反應溫度控制在目標溫度±5 °C，同時記錄溫度變化。
 - (7) 將反應後所得生質柴油置於 500 mL 分液漏斗內，並採部分樣品置入 NMR 玻璃試管中，並加入重氫氣仿溶劑；同時取約 10 mL 樣品裝於 10 mL 玻璃罐內並進行後續之含水率分析。
 - (8) 將分液漏斗內剩餘之油品以飽和食鹽水進行水洗，並水洗兩次，飽和食鹽水體積為油品體積之兩倍。
 - (9) 將水洗後之生質柴油置於離心管內，使用 8000 rpm 離心 3 min，並將離心後之生質柴油裝於血清瓶內進行後續分析使用。

3.4.4 脂肪酸異丙酯純化步驟

由於每種油料的碳鏈長度、密度、黏度等皆不盡相同，而反應所使用的醇類及反應條件也不盡相同，因此所產之生質柴油其特性需有一個標準來對所產之生質柴油做更精確的比較，因此會經過各種國家檢驗標準來比較所產之生質柴油其特性以及是否符合法律之規範，而為達到此目的須先將生質柴油當中的雜質、皂鹼以及多餘的異丙醇洗去，以利後續的特性分析，其步驟如下：

- (1) 將實驗結束後得到之樣品倒入分液漏斗中，並靜置24小時。
- (2) 將樣品下層液回收並將樣品上層液(生質柴油)進行後續純化步驟。

- (3) 利用油品兩倍體積之飽和食鹽水倒入生質柴油(脂肪酸異丙酯)中。
- (4) 靜置20分鐘使脂肪酸異丙酯層與飽和食鹽水層中出現皂鹼層。
- (5) 將下層之飽和食鹽水層與皂鹼分離，並重複步驟(3)、(4)乙次。
- (6) 將純化後的脂肪酸異丙酯進行酸價、動黏度、密度以及冷濾點分析。



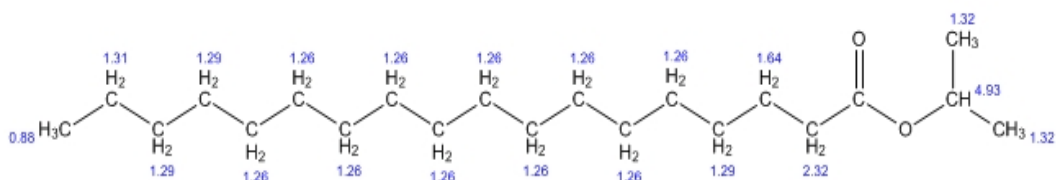
3.5 樣品分析方法

3.5.1 液態超導核磁共振

利用液態超導核磁共振儀，測其氫譜。其原理是利用脂肪酸異丙酯上異丙酯與脂肪酸碳鏈上與氫鍵結位置的不同，由於鍵結位置的不同會導致不同的化學環境以及電子分佈，因此利用核磁共振儀所測出之化學位移也不同，而我們便根據異丙酯上的氫與脂肪酸碳鏈上的氫在共振後的化學位置不同，求得兩化合物之比例，本實驗中異丙酯官能機於核磁共振圖譜上的位置大約在 4.9 的位置，而脂肪酸碳鏈則於 2.3 的位置。因此本實驗之轉酯率(yield of transesterification, Y_F)表示如 Eq. 3 所示。而脂肪酸異丙酯之示意圖如 Fig. 3-6 所示，而圖上藍字則代表該氫原子於該化學環境下於核磁共振圖譜上的位置。

$$Y_F (\%) = \frac{2 \times A_{4.9}}{A_{2.3}} \times 100 \quad (3)$$

ChemNMR ^1H Estimation



Estimation quality is indicated by color: good, medium, rough

Fig. 3.6 Schematic diagram of fatty acid isopropyl ester



3.5.2 脂肪酸異丙酯特性分析方法

酸價(Acid value)

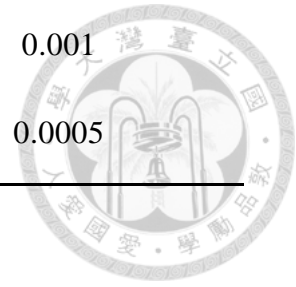
本實驗中酸價的分析是利用KEN/AT-510自動電位滴定儀進行分析，並使用氫氧化鉀之異丙醇溶液(0.1 mol/L)進行滴定，而步驟詳述如下：

- (1) 首先配製酸價用溶劑4 L(2 L甲苯+1.98 L無水異丙醇+20 mL純水，用完再配即可)，並將滴定瓶換成酸價用滴定瓶。
- (2) 將儀器內設定改為酸價模式(有空白與樣品模式)。
- (3) 接著做空白測試，即不加任何樣品。
- (4) 若不知道該樣品酸價範圍，若有文獻則參照文獻資料嘗試，若無則自行推估範圍，而酸價與實驗所需樣品重量如Table 3.1。
- (5) 取250 mL燒杯置於天秤上，並將其歸零，待天秤數值穩定且歸零後，加入所需之樣品重，並紀錄之。
- (6) 將125 mL酸價用溶劑加入於步驟(5)之燒杯中，並將步驟(5)所測得之樣品重量輸入儀器當中，並於開始分析前將攪拌用的磁石放入燒杯中，並開始分析。
- (7) 若無法測得酸價則取另一個範圍並重複步驟(5)、(6)，若測得酸價則對照Table 3-1查看所測得之酸價再哪個範圍內，若在範圍內則為該樣品之酸價。若否，則依據剛測得之酸價範圍重新取樣並重覆步驟(5)、(6)，直到所得到之酸價在該範圍內。

Table 3.1、Recommended size of test portion.

Acid number	Mass of test portion, g	Accuracy of weighing, g
0.05 ~ 1.0	20.0 ± 2.0	0.10
1.0 ~ 5.0	5.0 ± 0.5	0.02
5 ~ 20	1.0 ± 0.1	0.005

20 ~ 100	0.25 ± 0.02	0.001
100 ~ 260	0.1 ± 0.01	0.0005



碘價(Iodine value)


本實驗中碘價的分析是利用KEN/AT-510自動電位滴定儀進行分析，並使用硫代硫酸鈉進行滴定，而步驟詳述如下：

- (1) 先配製溶劑4 L(2 L環己烷+2 L冰醋酸)，還有KI水溶液(濃度為100 g/L)，並將滴定瓶換成碘價用滴定瓶。
- (2) 將儀器內模式設定成碘價模式(空白與樣品模式)。
- (3) 接著做空白測試，即不加任何樣品因此不需靜置一小時。
- (4) 取400 mL燒杯置於天秤上，並將其歸零，待天秤數值穩定且歸零後，加入所需之樣品重(樣品克數須介於0.13-0.15 g之間)，並紀錄所取之樣品重量。
- (5) 再分別加入已配好溶劑20 mL和Wijs試劑25 mL，用保鮮膜和鋁箔紙覆蓋緊，將其置於暗處約一小時。
- (6) 將靜置一小時後之樣品倒入已配好KI溶液20 mL，並加入150 mL純水，再將樣品重量輸入儀器中，並於開始分析前加入攪拌用磁石，並開始分析。

動黏度(Kinematic Viscosity)

本實驗中動黏度的測試是利用樣品流過黏度管所需之時間(s)乘上該黏度管之出廠係數(mm^2/s^2)，則得到該樣品之動黏度(mm^2/s , cSt)，而生質柴油會用到的黏度管主要為 size 100(適用黏度範圍 3-15 cSt)及 size 200(適用黏度範圍 20-100 cSt)，步驟詳述如下：

- (1) 將樣品置於方便吸取之血清瓶內，再用吸球排氣後倒插入黏度管較大口徑端，並用黏度管較細端插入樣品中吸取樣品，並在樣品上升至紅色刻線即停止吸取。

- 
- (2) 將含有樣品之黏度管置於 40°C 恆溫水槽，靜置約 20 分鐘使毛細管內樣品與水達到熱平衡。
 - (3) 使用吸球從毛細管較細端將樣品吸至較高之刻線(第一條刻線)上，並移開吸球使樣品往下流，當樣品流過第一條刻線時則開始計時，並在樣品到達第二條刻線時停止。
 - (4) 並將所測得之秒數乘上該黏度管之出廠係數則可得到該樣品之動黏度。

密度(Density)

本實驗利用 Anton Paar / DMA 35 手持式數字顯示型密度計進行密度的測定，其根據 CNS 14474 測密度原理將少量的液體樣品導入 U 型振盪樣品管內。當吸入不同的樣品時，會造不同的重量進而導致不同的振盪頻率，接著再利用校正的資料來測出樣品的密度。步驟詳述如下：

- (1) 將模式調到一般測密度模式，並使用純水進行儀器校正，校正至螢幕出現 +0.0000 g/cm³ 左右儲存該數值後，才開始樣品的密度測試
- (2) 若測原料油得將儀器模式調到 API@A 的 Density 模式，測生質柴油則調至 API@B 的 Density 模式方可進行測試
- (3) 使用密度計將樣品吸取製密度計中，測五次，並將所得之數值取平均即為該樣品的密度，測試完後以甲醇及甲苯清洗乾淨並將管內液體擠出後關機即可。

冷濾點(Cold filter plugging point, CFPP)

本實驗利用手動設備進行冷濾點的測定，其方法為將一定體積之樣品(約加到測試杯刻線位置 45 mL 處)依規定條件冷卻，在一控制之真空度下經過線網濾器吸入吸量管。樣品每降 1°C，則重覆上述程序一次，直至從油料析出之石蠟量足以停止或減緩流量，以致充滿吸量管之時間超過 60 秒或在油樣冷至

下 1°C，而油樣未能完全流回測試瓶。最後一次過濾程序開始時顯示之溫度即為冷濾點。其詳細步驟如下：

- (1) 利用恆溫水槽將乙醇液體冷卻至零下 34°C，隨之並將銅套管一同隨冷卻浴冷卻至零下 34°C。
- (2) 將樣品加入測試杯刻線位置 45mL 處。
- (3) 將測試杯組放入銅套管中後立即開始測定，並將冷卻浴溫度維持在 $-34\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ ，並在樣品溫度達到合適之整數值時，旋轉活栓接通過濾單元與抽氣泵浦，使樣品經過線網吸入吸量管，並開始計時且在樣品達到吸量管之刻度時停止。
- (4) 將活栓轉回到開始位置，接通吸量管與大氣使樣品能流回測試杯。若樣品達到吸量管刻度之時間超過 60 秒，則放棄測定並重新取新樣從較高溫度開始測定。
- (5) 樣品每降 1°C 則重複步驟(3)、(4)直至樣品無法在 60 秒內達到吸量管刻度，而最後一次過濾之開始溫度，即為冷濾點。

含水率(Water content)

本研究利用 Metrohm, Karl Fischer Titrators, Coulometric, model 851 Titrando 水分分析儀，其方法為利用庫倫法測定樣品中之含水率，步驟詳述如下：

- (1) 開啟與水分分析儀相連之電腦中的 Tiamo 2.1 程式，按下 Start 並等待其值低於 20，且顯示為可進行實驗。
- (2) 利用 250 μL 液針吸取樣品至八分滿處，置於電子天秤上並將其歸零。
- (3) 按下 Tiamo 程式中 start 鍵，並利用液針將樣品打入水分分析儀中，注入量約 3~4 滴(約 0.2~0.4 g 之間)，再放至天秤上則可得到注入量。
- (4) 將該注入量輸入 Tiamo 中，則可得到樣品之含水率。
- (5) 每個樣品重複(2)~(3)步驟 3 次，並將 3 次所得之含水率平均。

第四章 結果與討論



4.1 癩瘋樹籽油基本性質

Table 4.1 顯示本研究所使用之癩瘋樹籽油之酸價約在 36 mg KOH/g 左右，因此 FFA 含量經過計算為 18 % 左右，此酸價比大部分文獻中指出之酸價為高，故推測儲存之時間較久，導致油品酸敗變質，因此動黏度(33.381 mm²/s)亦較文獻中高，因此若在反應後要達到 CNS 15072 所規範之動黏度標準則需有較好之轉化率以降低其動黏度，亦或是使用較新鮮之癩瘋樹籽油做為原料，則其初始之動黏度即較低，因此反應後較容易達到規範之標準。

Table 4.1 Properties of raw jatropha oil

Property	Jatropha oil
Acid value, mg KOH/g	36.12
Iodine value, g I ₂ /100g	105.37
Kinematic viscosity at 40 °C, mm ² /s	33.381
Density, kg/m ³	918.35
Water content, wt. %	0.1313

4.2 酸催化酯化反應

本研究首先探討異丙醇(isopropyl alcohol, IPA)與癩瘋油之醇油M/O莫耳比對於酯化反應的影響。癩瘋樹籽油之酯化反應主要為降低癩瘋油之酸價以利後續轉酯化反應進行。為控制實驗溫度(如120 °C)，IPA與硫酸溶液注入流率Q_L須控制在超音波可持溫之功率範圍。經測試後所得之合適流率為1.5 mL/min。本實驗測試的醇油比有0.5:1、1:1、3:1、4:1、5:1、6:1及11:1。在到達反應溫度後加入IPA

與硫酸溶液的時間會隨著醇油比的增加而增長，如Table 4.2所示，這也表示所消耗的能量也隨著醇油比的增加而增加，因此須在酯化效果以及所消耗能量、時間上取得平衡，並找出較適合的醇油比做為後續反應的條件，而酯化反應通常需將酸價降低到0.5 (mg KOH/g)以下方可繼續進行轉酯化反應，否則將會發生皂化反應進而降低生質柴油產率。

Table 4.2 Esterification time (t_E) with addition of IPA/H₂SO₄ mixture (I/H) to oil after oil reaching the set esterification temperature (T_E) at different IPA/oil molar ratios.

IPA/oil molar ratio	t_E (min)
0.5	5.9
1	11.7
3	35.04
4	46.72
5	58.4
6	70.08
11	128.48

W_O : 200g, H₂SO₄ : 1.02 mL, m_{HO}=0.51 mL/100g, Q_{IH} : 1.5 mL/min, T_E=120 °C.

4.2.1 醇油莫耳比對酸催化酯化反應之影響

1. 醇油莫耳比於酯化反應對酸價之影響

由Fig. 4.1中可發現當溫度為120 °C，流量為1.5 mL/min時，若IPA/Oil molar ratio=1，酸價已經從反應前的36 mg KOH/g降至1 mg KOH/g左右，且在IPA/Oil molar ratio = 3、4的時候已經可以降到AV=0.6 mg KOH/g以下，並在IPA/Oil molar ratio = 5時降至AV=0.4 mg KOH/g以下，而當IPA/Oil molar ratio =6、11時，酸價可降至0.2 mg KOH/g左右。

以上結果顯示利用異丙醇進行酯化反應時，醇油莫耳比越高酯化反應的效果

越好，但因為需要維持 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 而使IPA有加入流量上的限制，因此醇油比越高則需要越久的時間，從能源的角度來看，若反應所得之產物皆能滿足 $AV=0.5$ (mg KOH/g)以下的標準時，醇油比過高導致反應時間較久，反而增加能源的消耗，因此選擇醇油比時須選擇可以將酸價降至 0.5 (mg KOH/g)以下且時間較短耗能較少之條件，而IPA/Oil molar ratio = 3、4時，因其反應所得產物之酸價過於接近該標準，可能會因實驗誤差以及其他不確定因素之影響而無法達到該標準，因此選擇IPA/Oil molar ratio = 5為後續酯化反應之條件，其考量因素為該條件醇油比適中，因此時間較短，且消耗的能量也較少，並在誤差範圍內其反應所得產物之酸價皆能符合 $AV=0.5$ mg KOH/g以下的標準。

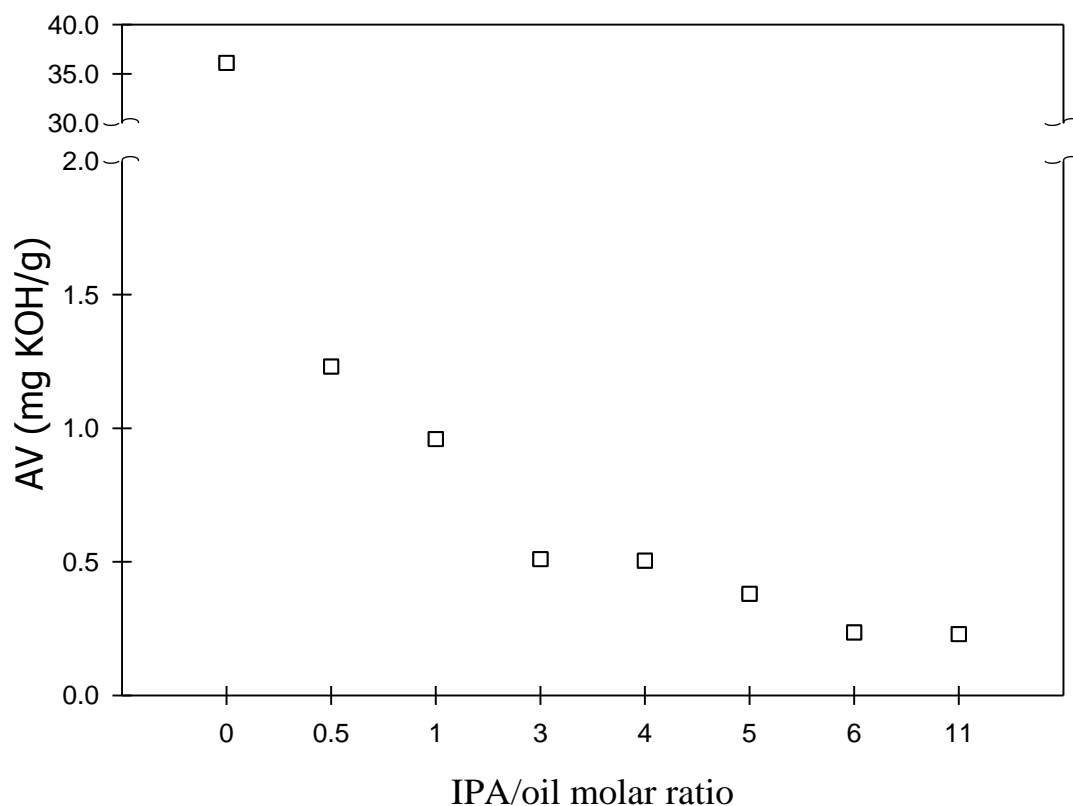


Fig. 4.1 Effect of IPA/oil molar ratio on the acid value for the esterification, $Q_L=1.5$ mL/min, $T=120$ °C.

2. 醇油莫耳比於酯化反應時對生質柴油轉化率的影響

生質柴油轉化率為生質柴油製造時一個重要的指標，而癩瘋樹籽油因其酸價為36 mg KOH/g，而理論上自由脂肪酸(free fatty acid)在油酯中所佔的比例為酸價的一半(如Eq. 4所示)，本實驗所用之癩瘋樹籽油酸價大約36 mg KOH/g，因此其FFA含量約占油品中的18%，其中生質柴油轉化率可藉由Eq. 3計算得到。

由Fig. 4.2可發現當溫度為120 °C，醇油比=0.5、1時，其生質柴油轉化率較差，大約在11%左右，而醇油比=3時，其轉化率已到達23%，而醇油比=4、5、6、11時，轉化率分別為52.67、62.88、66.78、80.76%，由上述可知，醇油比從

3增加至4時，轉化率增加約29 %，而醇油比從4增加至5、5增加至6、6增加至11時，轉化率則分別增加10、4、14 %，因此可看出在酯化反應進行時醇油比在4~6之間其生質柴油轉化率的效果較佳，若醇油比超過6以上，增加醇油比對於生質柴油轉化率的貢獻相當有限，而麻瘋樹籽油之FFA含量約占18%，因此若是將全部的FFA經過酯化反應生成生質柴油，其生質柴油轉化率也僅僅為18%而已，而上述酯化反應之醇油比在大於3時，其轉化率皆已超過18%，因此認為其可能原因與：1)異丙醇過量，2)反應時間較長有關；但因酯化反應主要目的為降低生質柴油之酸價，以利後續轉酯化反應進行，而酯化反應之產物其轉化率若已高於18%則認為其酯化反應反應完全，因此其生質柴油轉化率不為主要考慮的因素，仍舊以酸價為主要考量因素，但由本實驗可知當醇油莫耳比越高則生質柴油轉化率越高，不過在醇油莫耳比 ≥ 6 以後繼續增加醇油莫耳比對於生質柴油轉化率之提升效果相當有限，故認為醇油莫耳比 ≤ 6 較恰當。

$$C_{FFA}(\%) = \frac{A_i - A_f}{A_i} \times 100 \quad (4-1)$$

C_{FFA} : The conversion of free fatty acid, %.

A_i : initial acid value, mg KOH/g.

A_f : final acid value, mg KOH/g.

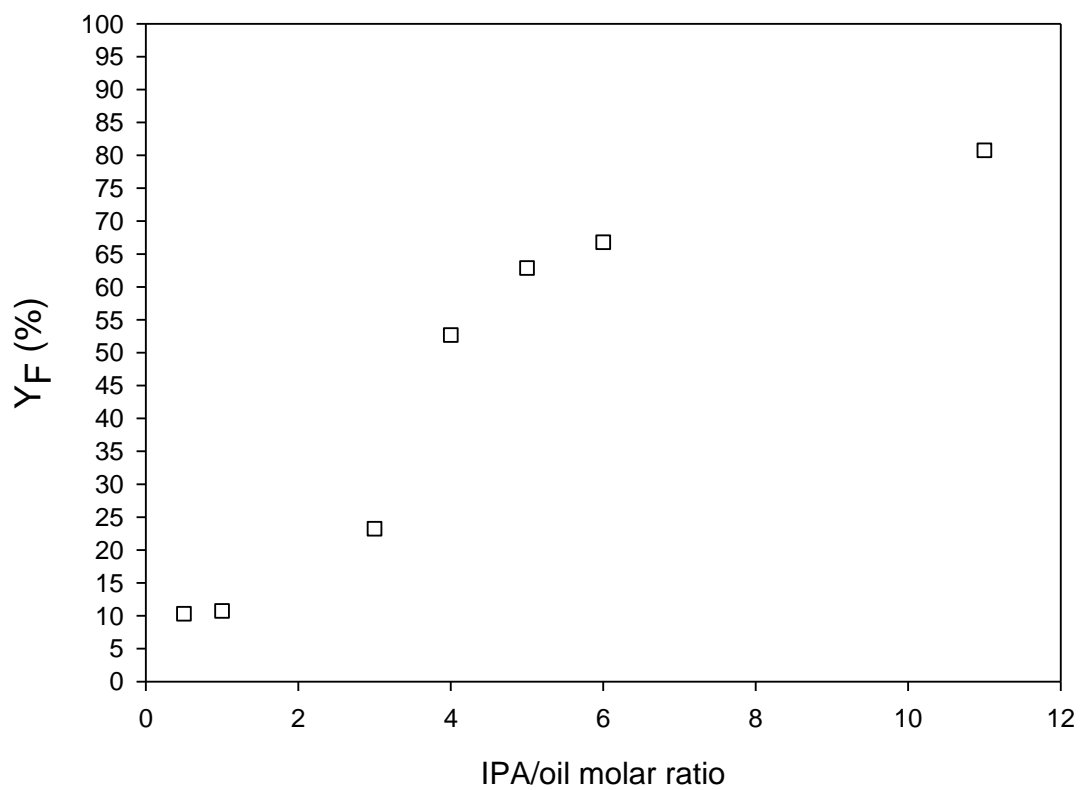


Fig. 4.2 Effect of IPA/oil molar ratio on the yield after esterification, $Q_L=1.5$ mL/min,
 $T=120$ °C.

3. 醇油莫耳比於酯化反應時對密度及動黏度的影響

生質柴油的製造過程當中，主要的目的即為降低油品的密度及黏滯度，但密度及黏滯度太高或太低都會使柴油引擎在使用時造成負面的影響，因此希望轉酯化後所得之生質柴油密度可在 $860-900\text{ kg/m}^3$ 、黏滯度在 $3.5-5.0\text{ mm}^2/\text{s}$ 的範圍內，而酯化反應後之油品則沒有明確規範其密度及黏滯度的範圍。但初始密度及黏滯度可評估後續轉酯化之操作參考。

由Fig. 4.3及Fig. 4.4 可知醇油莫耳比越高則密度及動黏度皆越低，其原因為油品中之FFA及三酸甘油酯(triglycerides, TG)被轉化生成為分子量較小的生質柴油，由結果顯示在醇油比為0.5時其密度及動黏度的變化與原本麻瘋樹籽油的差距不大，醇油比大於1以後，增加醇油比對於密度的影響則較為顯著，但當醇油比大於5以後，增加醇油比對於密度的影響則相當有限，因此可發現酯化反應進行時其醇油比大於5以後對於酯化效果的貢獻較不顯著，且反應時間較長、耗能較多，而在進行酯化反應時，只有醇油比等於11時方能符合生質柴油密度低於 900 kg/m^3 的規範。

由Fig.4.4可看出當醇油比為0.5、1時其黏滯度的變化幅度小，這也代表只有少部分的FFA跟三酸甘油酯被反應，因此酯化的效果較差，而當醇油比大於1以後，增加醇油比對於黏滯度的影響則相當顯著，也代表酯化的效果較好，但當醇油比超過5以後，增加醇油比對於黏滯度的影響則較不顯著，因此若以時間及耗能來看，使用醇油比5以下做為酯化的條件較為適合。

由於使用IPA作為反應醇類，反應後所得到之生質柴油為脂肪酸異丙酯(fatty acid isopropyl ester, FAIE)，而使用甲醇生產之生質柴油則為脂肪酸甲酯(fatty acid methyl ester, FAME)，因此若跟脂肪酸甲酯作比較，FAIE因分子較大，則其密度及黏滯度會較FAME高，因此當醇油比為11時，雖然其黏滯度與麻瘋樹籽油相比已經顯著的下降，但是仍然無法達到生質柴油的標準(黏滯度 $3.5-5.0$ 間)，但由於該規範為生質柴油之標準，因此進行酯化反應後要達到該標準較為困難，其原因為進行酯化反應後的油品當中仍有許多未被反應的三酸甘油酯，因此進行轉酯化

反應後仍可降低其密度及黏滯度。

由於上述密度及黏滯度之變化與油品中自由脂肪酸與三酸甘油酯形成生質柴油的比例有關，因此將密度及黏滯度與生質柴油轉化率比較則會發現，在生質柴油轉化率上升最明顯的地方即為密度及黏滯度下降最快速的地方，也代表在考量能源消耗、花費時間的情況下，酯化反應在醇油比3-6之間會有較好的效果，如 Fig. 4.5 所示。



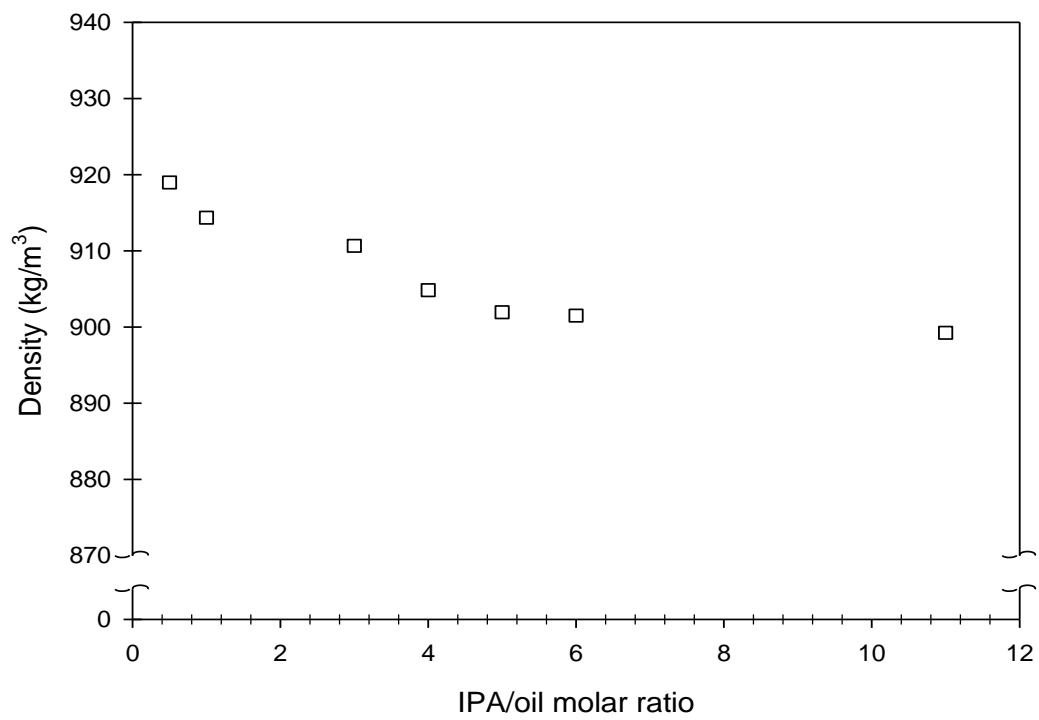


Fig. 4.3 Effect of IPA/oil molar ratio on the density for the esterification, $Q_L=1.5$ mL/min, $T=120$ °C.

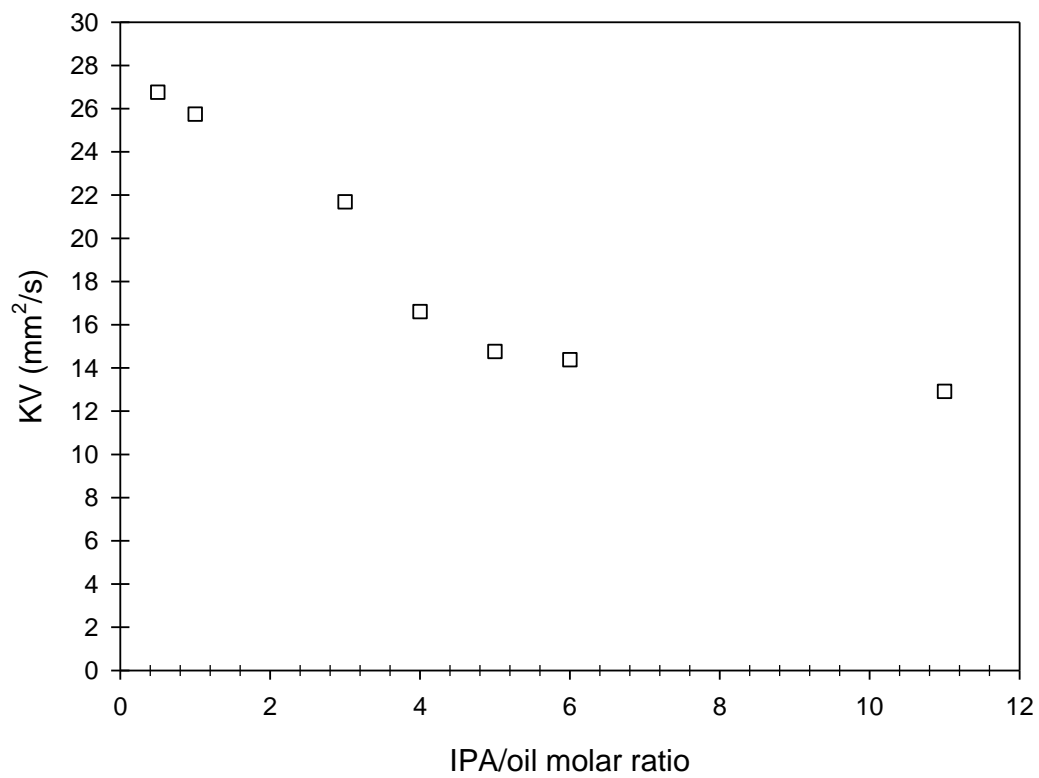


Fig. 4.4 Effect of IPA/oil molar ratio on the kinematic viscosity for the esterification,
 $Q_L=1.5$ mL/min, $T=120$ °C.

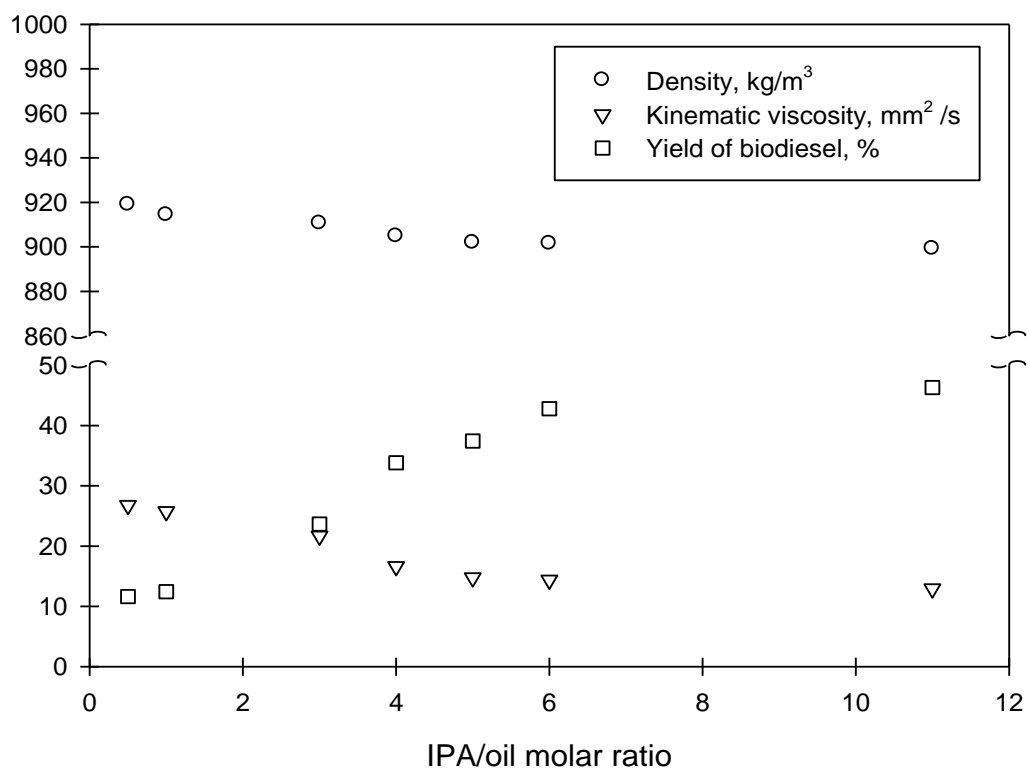


Fig. 4.5 Comparison of density, kinematic viscosity and yield at various IPA/oil molar ratio, $Q_L=1.5$ mL/min, $T=120$ °C .

4. 不同醇油莫耳比於酯化反應時能源消耗之比較

由於生質柴油在製造時不僅要考慮其各項特性，同時也需要考慮其所消耗之能源多寡，因此若不同醇油莫耳比所得到的產物性質相近時，此時便會選擇消耗能源較少的條件做為後續反應時之醇油比，而本實驗由於溫度固定於120 °C且異丙醇溶液之加入速率固定為1.5 mL/min，由於實驗在隔音箱中進行，而當溫度上升至120 °C時其周遭溫度大致相同因此受到大氣溫度的影響較少，故認為實驗時之熱散失相同，因此實驗所消耗能量之差異主要為反應時間之差異所造成，而在不同醇油比進行酯化反應時，其反應時間如Table 4.3所示。

本研究反應進行時超音波所使用的功率大約在最大功率的65 %左右時可達到熱平衡狀態，並將反應溫度維持在±5 °C內，而此時所消耗之功率若對照Fig.4-16約為99 W(J/s)，因此經過計算後可得到不同醇油比下酯化反應所消耗之做功，如Table 4.4所示。

由Fig. 4.6可看出當醇油莫耳比較低時，加熱所消耗之能量尚且高於反應所消耗之能量，意即加熱所消耗的能量佔總實驗所消耗能量的比例比用於反應所消耗的能量還多，而當醇油比 ≥ 2 時由於反應時間變長，因此反應所消耗之能量開始大於加熱所消耗之能量，意即反應時所消耗的能量在總實驗所消耗能量中所佔的比例開始大於加熱所消耗的能量，故可知當醇油莫耳比越高時則反應所消耗之能量佔總消耗能量的比例越高。

Table 4.3 Heating time (t_H) and reaction time (esterification time, t_E) at different IPA/oil molar ratios

IPA/Oil molar ratio	t_H (min)	t_E (min)	Sum of t_H and t_E (min)
0.5	25	8	33
1	26	18	44
3	28	40	68
4	26.5	52.5	79
5	24	64.5	88.5
6	28	77	105
11	24.5	132	156.5

W_O : 200g, H_2SO_4 : 1.02 mL, m_{HO} =0.51 mL/100g, Q_{IH} : 1.5 mL/min, T_E =120 °C.

Table 4.4 Energy consumption during heating (E_H) and esterification at different IPA/oil molar ratios

IPA/Oil molar ratio	E_H (kJ)	E_E (kJ)	Sum of $E_H + E_E$ (kJ)
0.5	148.5	47.52	196.02
1	154.44	106.92	261.36
3	166.32	237.6	403.92
4	157.41	311.85	469.26
5	142.56	383.13	525.69
6	166.32	457.38	623.7
11	145.53	784.08	929.61

W_O : 200g, H_2SO_4 : 1.02 mL, m_{HO} =0.51 mL/100g, Q_{IH} : 1.5 mL/min, T_E =120 °C.

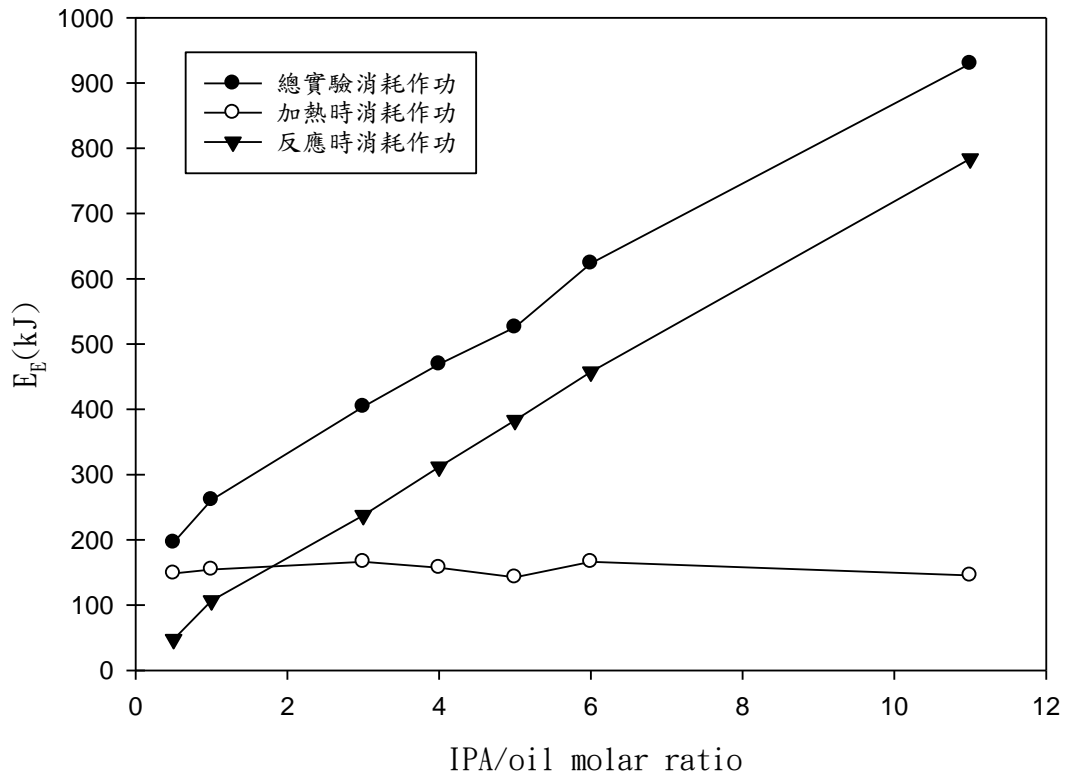


Fig. 4.6 Energy consumptions in different IPA/oil molar ratios.



4.2.2 酯化反應醇油莫耳比之選擇

綜合以上所述可知利用異丙醇於酯化反應主要目的為降低油品酸價，因此酸價為主要考慮條件，由Fig. 4-1可知在酯化反應溫度120 °C時其醇油莫耳比越高其反應後所得油品之酸價越低，並由實驗結果發現當醇油莫耳比 ≥ 5 時酸價才能達到文獻中指出可進行轉酯化反應的標準，且由Table 4-3可知實驗所消耗之能量會隨著醇油莫耳比上升而上升，因此為考慮符合酸價標準以及減少能源消耗量後，最後選擇可符合酸價標準且所消耗能量最低之醇油莫耳比做為後續酯化反應之醇油比，即IPA/oil molar ratio =5時。

4.2.3 溫度對酸催化酯化反應之影響

1. 溫度於酯化反應時對酸價的影響

由於對於酯化及轉酯化反應來說，溫度是一個非常重要的參數，先前研究成果顯示，溫度為反應速率主要限制因子，但大部分文獻主要探討溫度皆在反應醇類的沸點以下，極少有文獻對於溫度高於反應醇類的探討。故本研究同時進行異丙醇沸點以上的酯化反應以及異丙醇沸點以下的酯化反應，因此在討論時也會將異丙醇沸點以下及沸點以上分開討論，而本研究實驗條件為醇油比5:1，異丙醇與硫酸溶液加入流量為1.5 mL/min，溫度分別為60、80、100、120、140、160、180 °C，其中異丙醇的沸點為82.3 °C，因此反應溫度在異丙醇沸點以下條件有60、80 °C，其原因為超音波攪拌同時具有混合及加熱的功能，因此其混合與加熱效果皆與其功率成正比，而反應溫度越低時由於與外界溫度差較小，因此反應時的熱散失也較小，因此所需要的功率較低，而溫度為40 °C時超音波所提供的能量已經與反應所需能量及熱散失達熱平衡，但此時其混合功能極弱，因此無法將異丙醇與癩瘋樹籽油進行良好的混合以增加其接觸面積及反應速率，因此幾乎無反應發生，故不將40 °C以下的溫度納入本研究當中。

由Fig.4.7 可知當醇油比為5:1，反應溫度為60、80 °C時，酯化反應後之酸價分別為0.14、0.1，可看出在異丙醇沸點以下進行反應時若溫度越高則酸價降低的效果越好，也代表反應較完全，因此若單以酯化反應來看其FFA轉化率皆已達到99%以上，表示癩瘋樹籽油當中的自由脂肪酸幾乎全部都被反應，並且生成生質柴油，FFA轉化率計算式如Eq. 4-1所示，其中 A_i (initial acid value)代表反應初始時之酸價，即為癩瘋樹籽油酸價，而 A_f (final acid value)則代表酯化反應後所得產物之酸價。

而當醇油比為5:1，反應溫度為100、120、140、160、180 °C時，酸價在100 °C時為1.73 mg KOH/g，而到180 °C時酸價則已經降低到0.1 mg KOH/g以下，並且其自由脂肪酸轉化率皆超過99%，因此由實驗結果可知在進行酯化反應時溫度越高則酸價越低，因此顯示溫度越高剩餘的自由脂肪酸量越少。

由實驗結果得知在醇油比5:1的情況下利用異丙醇進行酯化反應時，不論反應溫度是否高於異丙醇的沸點，溫度越高則酸價越低，但因為在該醇油比的情況下，在60、80、100、120、140、160、180 °C等溫度下進行酯化反應時，其酸價皆符合且遠低於文獻中認為可以進行轉酯化的標準，即酸價低於0.5 (mg KOH/g)，由於酸價皆符合標準且不同溫度之產物酸價差異有限，因此在醇油莫耳比=5:1時酯化反應溫度的決定需考慮油品其他的特性，而不以酸價做為主要的考量因素。

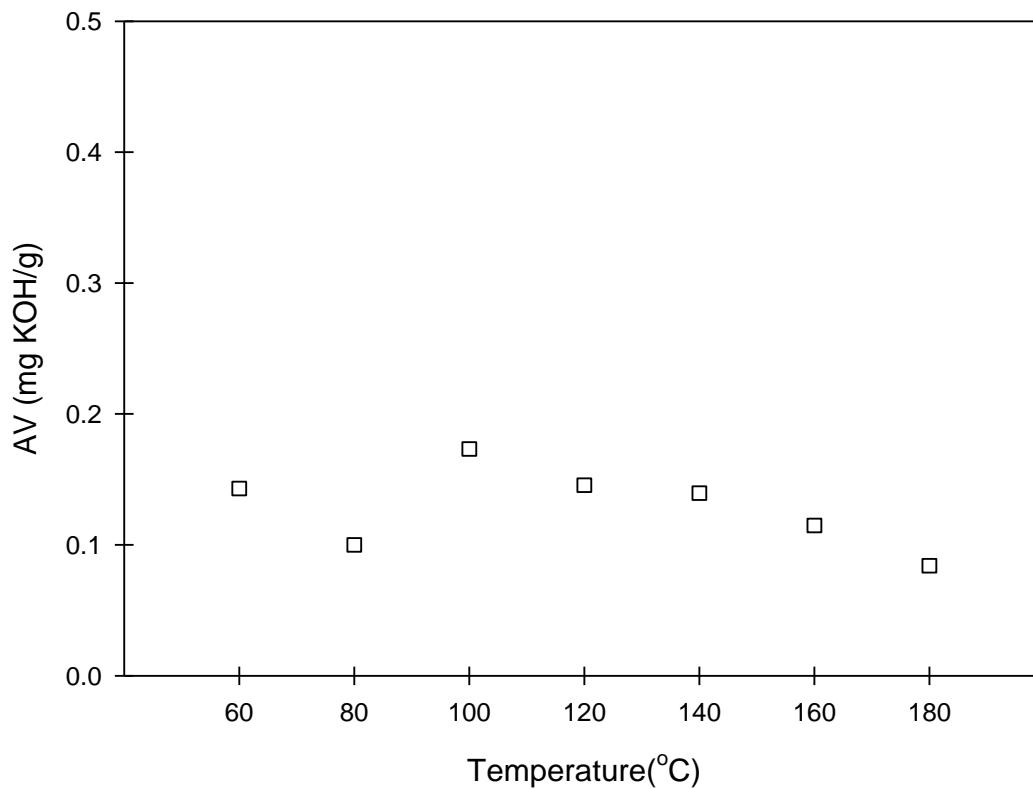


Fig. 4.3 Effect of temperature on acid value for the esterification, $Q_L=1.5$ mL/min,
 $V_L=87.6$ mL, IPA/oil molar ratio=5.

2. 溫度於酯化反應時對生質柴油轉化率的影響

由Fig. 4.8可知當醇油莫耳比為5:1，酯化反應的溫度為60 °C時其轉化率僅僅只有16.4%，而酯化溫度為80 °C時生質柴油轉化率為20.91%，但由於前述癩瘋樹籽油之理論自由脂肪酸含量為18%，且利用酸價所得之自由脂肪酸轉化率已高達99%以上，但當溫度為60 °C時其生質柴油轉化率僅僅只有16.4%，其可能原因為癩瘋樹籽油為不均勻混合物，且癩瘋樹籽油會隨時間酸敗因此其性質隨時間改變，而取樣時取樣位置的不同會造成所取油品的差異而造成：1)癩瘋樹籽原油性質測定時的差異；2)反應後實驗的誤差；3)不同時間所取之油品性質不盡相同，雖然在取樣前會先進行搖晃以及混合的步驟，但所取得之樣品仍然會有些微的誤

差，因此推測造成理論所得之生質柴油轉化率(18%)與實驗所得之生質柴油轉化率(16.4%)差異的原因為：1)油品性質檢測時所取油品之酸價較實驗所取油品高；2)進行酸價分析時的誤差造成後續自由脂肪酸轉化率計算上的差異，因此當反應溫度低於異丙醇沸點時，可由實驗結果得知溫度越高也就是越接近異丙醇的沸點時，其生質柴油轉化率越高，而這點也可以從前述酸價部分溫度越高效果越好的結果來印證。

在酯化溫度高於異丙醇沸點時可由Fig.4-8得知當溫度為100 °C時其生質柴油轉化率高達75.47%，120、140、160、180 °C其生質柴油轉化率則分別為71.42、68.51、29.24、28.84%，因此由實驗結果可知若酯化反應溫度高於異丙醇沸點時，反應溫度越高則生質柴油轉化率越低，此結果與前述酯化反應時溫度越高酸價越低的趨勢相反，雖然其生質柴油轉化率皆超過自由脂肪酸轉化率(即18%)，但生質柴油轉化率的算法同時包括酯化反應及轉酯化反應後油品中的脂肪酸異丙酯，因此酯化反應後所得到的生質柴油轉化率若大於18%，則大於的部分表示在進行酯化反應時也有轉酯化反應在進行，原因為反應之醇油莫耳比為5:1，而理論上酯化反應醇油莫耳比僅需要1:1，因此過量的醇油比導致在酯化反應進行時雖然沒有鹼性觸媒(KOH)存在卻仍然會有轉酯化反應發生，而在酯化反應時各反應溫度其轉酯化在生質柴油轉化率中所佔的比例如Table 4.5所示，其中當溫度100 °C時，其轉酯化反應佔生質柴油轉化率約57.5%，而在120、140、160、180 °C進行酯化反應時其轉酯化反應佔生質柴油轉化率分別為53.4、50.5、11.24、7.84%，由上述結果顯示當溫度越高則進行酯化反應時轉酯化反應的效果越差，其原因為：1)反應溫度越高異丙醇加入後揮發的越快，因此還未反應就已離開癩瘋樹籽油面而被異丙醇回收系統冷凝並回收；2)反應溫度過高導致油品變質，這表示該溫度有進行轉酯化反應，但因為反應溫度較高且反應時間較長，導致已經形成的脂肪酸異丙酯又轉變為別的物质，因此導致生質柴油轉化率較低；而酯化反應時其生質柴油轉化率的趨勢益可由異丙醇回收率的趨勢來對照，如Fig. 4-9所示，100 °C

時異丙醇回收率為23.5%，而異丙醇回收率隨著酯化反應溫度的上升而上升，120、140、160、180 °C時回收率分別為35.9、37.8、44.9、49.2%，此結果顯示當酯化反應溫度越高時回收的異丙醇越多，因此被使用到的異丙醇越少，表示大部分異丙醇都在剛進到高溫的癩瘋樹籽油中即被揮發未被反應，導致高溫條件下的生質柴油轉化率較低，因此異丙醇回收率的趨勢與生質柴油轉化率的趨勢相反，而異丙醇實際回收量如Table 4.6所示。

由實驗顯示當溫度低於異丙醇沸點時溫度越高則生質柴油轉化率越高，並在80 °C時達到20.92%，而溫度高於異丙醇沸點時溫度越高則生質柴油轉化率越低，因此在100 °C時有最高的生質柴油轉化率，約48.2%，這結果顯示在異丙醇沸點以下溫度越高反應效果越好，而酯化反應若超過異丙醇沸點則溫度越低越好，其原因為本研究使用之酯化反應系統為將酯化反應所產生之水分揮發，因此使用非密閉式系統，但此系統仍然有一點蓄壓的效果，而因為異丙醇從常溫加入，因此在100、120、140 °C時加入的異丙醇由於要先升溫，並且此反應系統有些微的密閉蓄壓效果，因此還有許多的異丙醇處於液態而非處於氣態，因此此時酯化反應仍主要為同相反應而非異相反應，故酯化反應效果較好，但隨著溫度上升由於癩瘋樹籽油與異丙醇的溫度差越來越大，導致異丙醇加入後升溫速率過快，使得反應槽內異丙醇蒸氣壓過高，此時處於液態的異丙醇漸少而氣態的異丙醇漸增，且隨著溫度上升異丙醇處於液態的時間減少，因此反應也隨著溫度上升逐漸從同相反應轉為異相反應，而從實驗結果也發現在140 °C與160 °C間生質柴油轉化率有極大的落差，故認為在該溫度區間以上其異丙醇揮發速率過快導致槽內壓力過高，蓄壓效果有限，因此若酯化反應溫度高於160 °C以上時，反應主要以異相反應為主並且異丙醇在癩瘋樹籽油中停留的時間短，並導致酯化反應時生質柴油轉化率的下降，綜合上述結果可知在非密閉系統中進行酯化反應時不論溫度是否高於異丙醇的沸點，在溫度接近異丙醇沸點時其有較高的生質柴油轉化率，其原因為溫度是酯化反

應主要的限制因子，因此若突破溫度的限制，酯化反應的效果可以有很大的突破(如80 °C與100 °C在生質柴油轉化率的差異)，但前提是異丙醇需主要以液態存在，即反應為同相反應，但由於酯化反應會產生水，若有水存在則會限制其反應並影響其反應效果，因此為了將水去除採用非密閉式反應系統，故會有酯化反應溫度在接近異丙醇沸點時會有較好的生質柴油轉化率的情況出現。

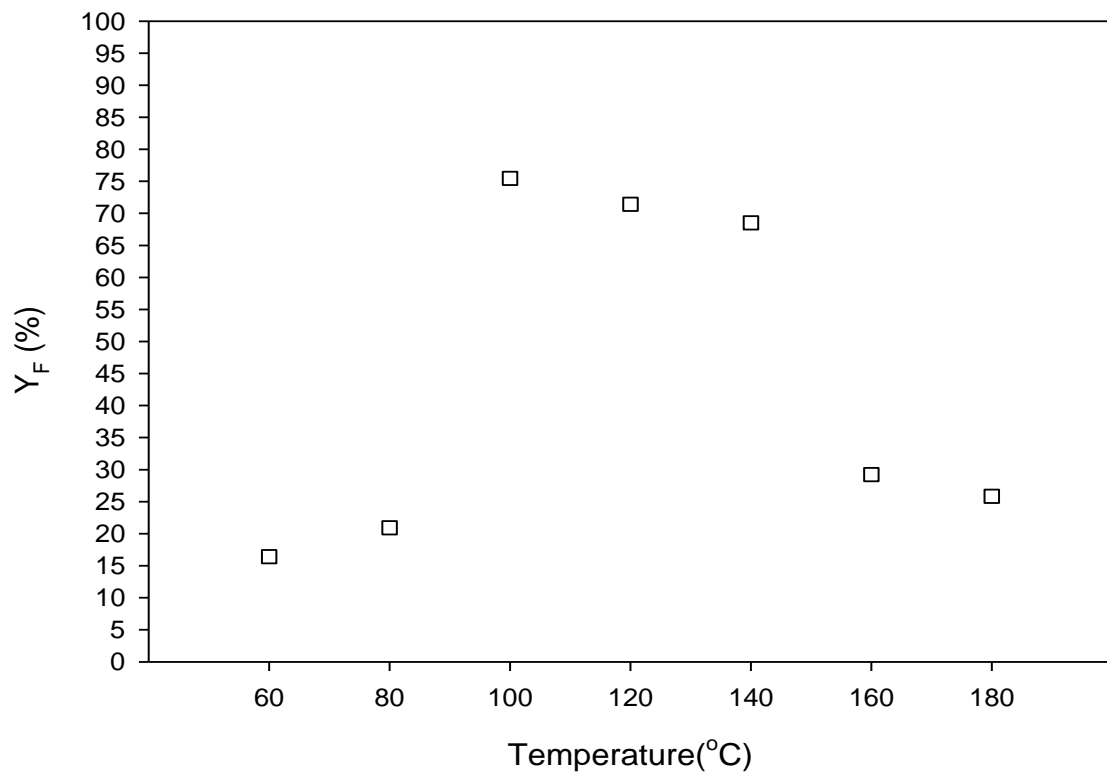


Fig. 4 8 Effect of temperature on yield after esterification, $Q_L=1.5$ mL/min, $V_L=87.6$ mL, IPA/oil molar ratio=5.

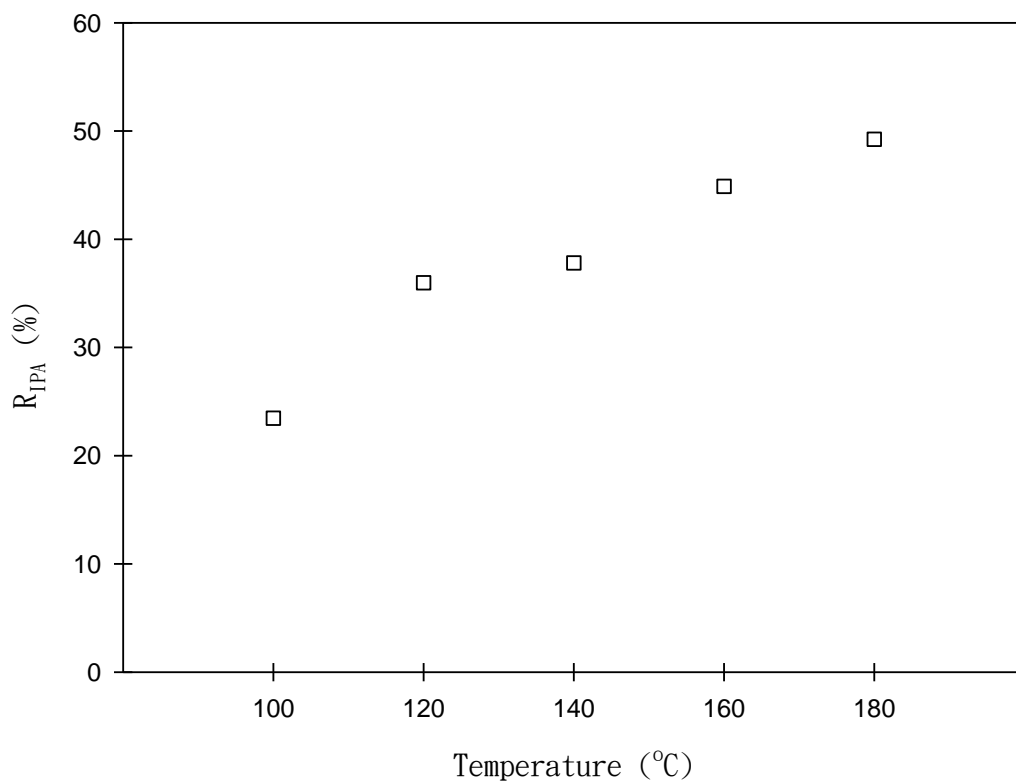


Fig. 4.4 The percentage of IPA recovery (R_{IPA}) with different reaction temperatures, $Q_L=1.5$ mL/min, $V_L=87.6$ mL, IPA/oil molar ratio=5.

Table 4.5 Contributions of esterification and transesterification in biodiesel yield after esterification

$T_E(^{\circ}C)$	$Y_F(\%)$	Contribution by esterification (%)	Contribution by transesterification (%)
100 $^{\circ}C$	75.47	18	57.47
120 $^{\circ}C$	71.42	18	53.42
140 $^{\circ}C$	68.51	18	50.51
160 $^{\circ}C$	29.24	18	11.24
180 $^{\circ}C$	25.84	18	7.84


T_E : Esterification temperature. Y_F : Yield of fatty acid isopropylester

Table 4.6 The amount of IPA recovery at different reaction temperature

$t_E (^{\circ}C)$	IPA recovery (g)
100	20.56
120	31.52
140	33.11
160	39.31
180	43.13

3. 溫度於酯化反應時對密度及動黏度的影響

由Fig. 4.10及Fig. 4.11可知當酯化反應溫度低於異丙醇沸點時反應溫度越高其密度及動黏度越低，而當反應溫度高於異丙醇沸點時則是溫度越高其密度及動黏度越高，主要原因為越高比例的癩瘋樹籽油被反應生成黏度及密度較低的酯肪酸異丙酯，因此其動黏度及密度也會隨之降低，這代表密度及動黏度越高則生質柴油轉化率越低，密度及動黏度越低則生質柴油轉化率越高，兩者與生質柴油轉化率的趨勢相反，因此亦可由酯化反應後產物的密度及動黏度的趨勢來印證生質柴油轉化率的趨勢。因此由Fig. 4.10可看出當80 $^{\circ}C$ 至100 $^{\circ}C$ 時其密度與動黏度有



明顯的下降，代表這兩個溫度有明顯的生質柴油轉化率的差別，而同樣的140 °C至160 °C也有明顯的密度與動黏度的差異，且對照回Fig. 4-8則發現上述兩個密度及動黏度有明顯差異時，其生質柴油轉化率亦有明顯的差異，而其中以100 °C之密度及動黏度分別為895 kg/m³及12.44 mm²/s為最佳，且其密度僅在進行酯化反應後已符合CNS-15072生質柴油標準所規範之密度小於900 kg/m³之標準，而120 °C之密度及動黏度分別為901.2 kg/m³及14.46 mm²/s次之，140 °C之密度及動黏度分別為903.2 kg/m³及15.01 mm²/s又略高於反應溫度120 °C時，而酯化反應溫度在160、180 °C時，其密度及動黏度皆遠高於反應溫度在100~140 °C，因此若以反應溫度高於異丙醇沸點之溫度進行酯化反應時，溫度建議在140 °C以下且高於異丙醇沸點為較佳之酯化溫度，而酯化反應溫度低於異丙醇沸點時則以接近異丙醇沸點之溫度即80 °C為較佳。

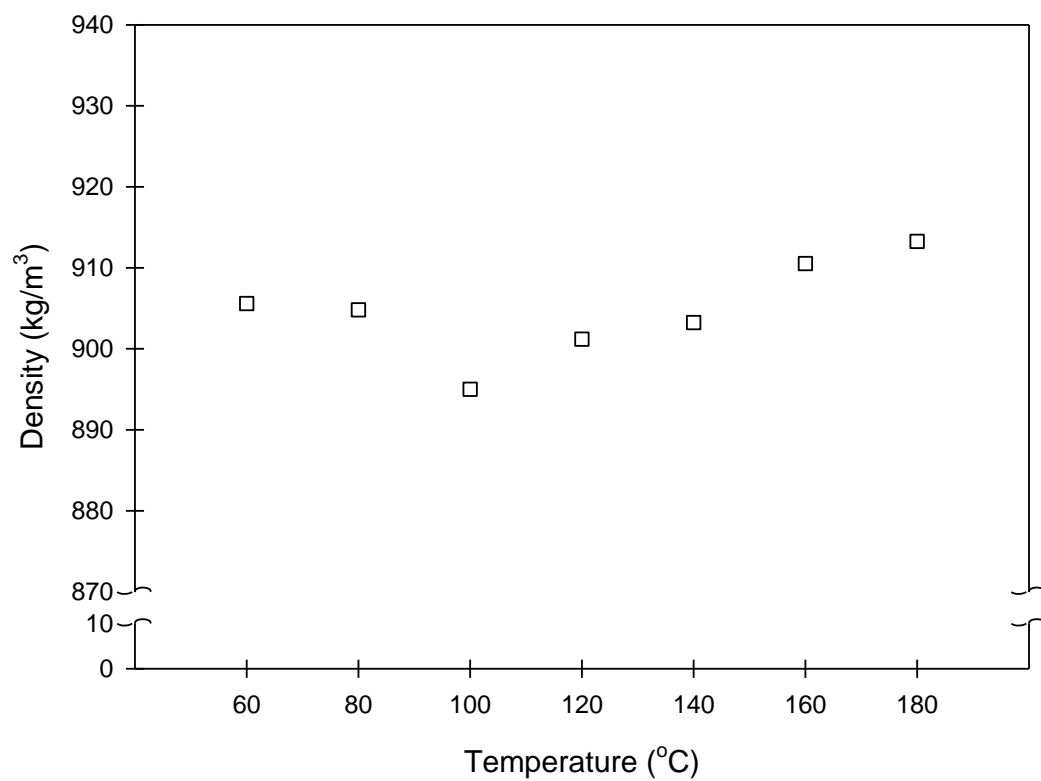


Fig. 4.5 Effect of temperature on density for the esterification, $Q_L=1.5$ mL/min,
 $V_L=87.6$ mL, IPA/oil molar ratio=5.

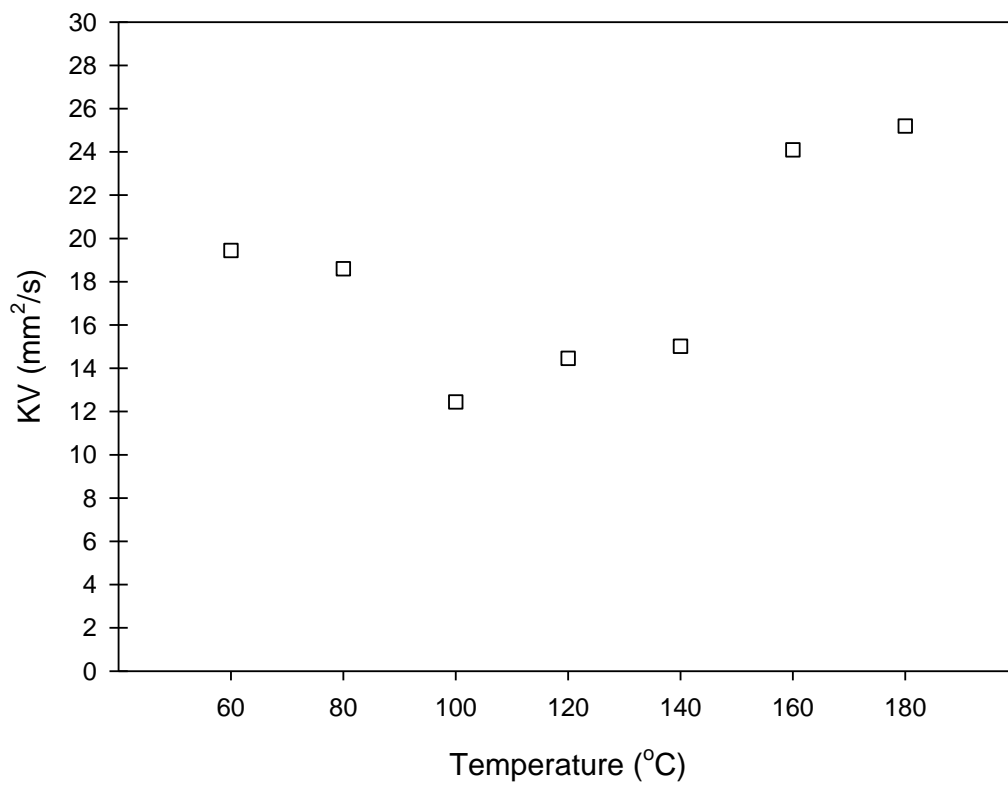


Fig. 4.6 Effect of temperature on kinematic viscosity for the esterification, $Q_L=1.5$ mL/min, $V_L=87.6$ mL, IPA/oil molar ratio=5.

4. 溫度於酯化反應時對含水率的影響

由於麻瘋樹籽油之酸價較高須先進行酯化反應去除油品中之自由脂肪酸，而酯化後會將自由脂肪酸生成脂肪酸異丙酯與水，因此在酯化反應後會提高生質柴油之含水率，並影響其使用效果及保存時之穩定性等，而CNS-15072生質柴油標準規範之含水率標準為需低於500 mg/kg。

酯化反應中水分生成的量與酯化程度有關，若反應完全則一莫耳的麻瘋樹籽油可以生成一莫耳的水，而實驗中所使用的麻瘋樹籽油為0.23莫耳，因此若反應完全理論上需產生0.23莫耳的水分，經換算為4.14 g，而當酯化反應溫度低於異丙醇沸點時，反應後油品中之含水率可由Fig. 4.12得知，在反應溫度80 °C時其含水率為4,992 ppm，反應溫度60 °C時為4,688 ppm，但若將油品重量與其含水率相乘可得到油品中水分重量如Table 4.7所示。酯化反應溫度在60 °C及80 °C時，其酯化反應後所得油品中水分重量分別為0.9376、0.9984 g，但60 °C及80 °C其生質柴油轉化率分別16.4、20.92%，其中反應溫度在80 °C時其轉化率已超過理論上酯化反應完全時的18%生質柴油轉化率，而酯化反應溫度在60 °C時其轉化率為16.4%與理論上反應完全時的18%亦相差不大，但其酯化反應後油品中水分重量皆遠低於理論上酯化反應完全時應該產生的水分重量，且在上述兩溫度下進行酯化反應後，冷凝系統中並無回收任何液體，因此推測其原因為：1) 冷凝系統效果不佳，因此有部分異丙醇及水分散失；2) 酯化反應後之油品在進行含水率測定時，由於水分與油品之密度不同因此會有分層的現象，雖然在含水率測定前有先進行混合，但仍有取樣不均勻的可能，若取到較上層的油品則可能測得之含水率較低，因此可能無法實際反應油品中水分含量；而由於實驗所得之水分重量低於理論值，且反應溫度較高應該會有較多的水分從油品中散失，但油品中水分含量在反應溫度80 °C(含水率4,992 ppm)時較反應溫度60 °C(含水率4,668 ppm)時高，故推測原因為：1) 兩不同溫度下進行酯化反應時，超音波加熱對於驅趕水分的能力固定，導致酯化較完全的條件(酯化溫度80 °C)產生較多水分，而酯化程度較低的條件(酯化溫度60 °C)產生水量

較少，因此在散失相同量的水分以後，產生水量較多的條件(80 °C)其油品中的水分含量也較高；2)經過酯化反應後所產生的脂肪酸異丙酯其對於水的溶解度大於反應前的自由脂肪酸(主要為Oleic及Linoleic)，因此生質柴油轉化率較高的條件(酯化溫度80 °C)可溶解的水分較轉化率較低的條件(酯化溫度60 °C)多，並導致酯化反應溫度80 °C時油品之含水率較高。

而酯化反應時溫度高於異丙醇沸點之溫度有100、120、140、160、180 °C，而其含水率分別為2,136、784、766、430、425 ppm，其中酯化反應溫度為100 °C時由於系統有些微蓄壓效果且反應溫度接近水之沸點，因此造成水分去除的效果較差，且實驗溫度會有些微的變化，雖然可控制在±5 °C但可能因此造成其含水率下降，因此推估若反應溫度能維持在100 °C時其含水率會較實驗所得到之含水率高，而酯化反應溫度達到120及140 °C時由於反應溫度高出水之沸點許多，此時油品中大部分水分皆已揮發使得油品中含水率分別降低至784及766 ppm，雖然仍無法達到CNS-15072生質柴油標準所規定之含水率低於500 mg/kg的標準，但已極為接近該標準，而酯化反應溫度若達到160及180 °C時由於：1)溫度高於水的沸點較多，且在上述兩溫度下進行酯化反應時，其生質柴油轉化率皆已超過理論上酯化反應完全時之轉化率，因此理論上產生水量皆相同，故反應溫度較高者所能驅離之水分越多，導致油品中含水量越低；2)不同反應溫度所需要之超音波提供之功率不同，反應溫度越高者所需要超音波提供的能量越高，而超音波在不同功率時混合效果亦不同，並隨超音波功率上升而增強，因此在越高的溫度反應時其混合效果越強，故導致油品中出現許多微氣泡，而微氣泡在離開油面時同時將水分帶離油品中；故綜合上述兩原因導致在140、160 °C時進行酯化反應後所得油品之含水率可降至430及425 ppm，並且皆符合CNS-15072生質柴油標準之規範。

綜合以上所述其中酯化溫度在60、80、100 °C時由於溫度不足無法有效將水分趕出因此若須符合CNS-15072生質柴油標準之規範則需在生產程序中加上其他處理程序以降低油品中之水分，而酯化反應溫度在120、140 °C時雖然仍無法

達到生質柴油標準但由於相差不大，因此若在轉酯化反應後需去除其含水率時，所花費之能量較小，而當酯化反應溫度達到160、180 °C時其含水率已符合生質柴油標準之規範，但由於其含水率與標準極為接近因此在考量實驗誤差後可能無法達到該標準，故在考量消耗的能源與油品含水率後認為在酯化反應時選擇120 °C或140 °C時其效益較大。

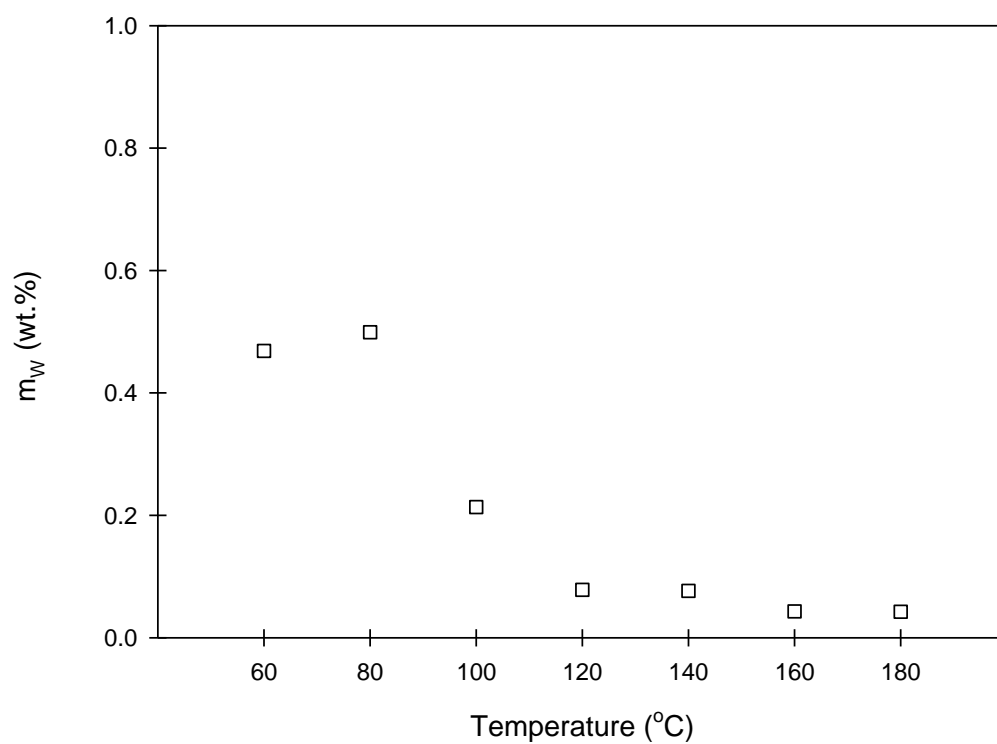


Fig. 4.7 Effect of temperature on water content after esterification, $Q_L=1.5$ mL/min,
 $V_L=87.6$ mL, IPA/oil molar ratio=5.

Table 4.7 The amount of water in oil after esterification

酯化反應溫度 (°C)	酯化反應後油品中水分重量 (g)
60	0.9376
80	0.9984
100	0.4272
120	0.1568
140	0.1532
160	0.086
180	0.085

5. 不同反應溫度於酯化反應時能源消耗之比較

Fig. 4.13為利用超音波混合加熱系統在醇油莫耳比=5但不同溫度下進行酯化反應時其溫度之變化趨勢，由圖中可發現其酯化反應溫度越高則反應時間越久，原因為反應溫度越高者其油品從常溫加熱至反應溫度之時間越久，而反應之醇油比相同且異丙醇溶液加入速率亦相同，因此反應之時間亦固定，如Fig. 4-14所示，其中總實驗時間=反應時間+加熱時間；而Fig. 4-14中反應時間不完全相同的原因為反應結束後會將溫度上升至125 °C以利異丙醇被完全反應，而反應時間之差異即為從反應結束後之溫度上升至125 °C所花費之時間差異，另外在總實驗時間方面，由於實驗時間主要取決於醇油比以及異丙醇溶液加入速率，因此反應時間差異不大並且差異皆為實驗操作上產生，因此總實驗時間之差異主要來自於加熱時間的不同，而實際之加熱時間、反應時間如Table 4.8所示。

在不同反應溫度進行酯化反應時由於熱散失不同因此需要不同之超音波功率使得其溫度保持在反應溫度，而在加熱時所有酯化反應溫度使用之功率皆相同，僅在異丙醇溶液加入後開始反應時，超音波系統為提供反應能量及熱散失之能量因此所使用之功率不同。

綜合以上所述可知：1)在加熱時超音波系統所使用之功率皆相同，為最大功率之70%；2)酯化反應溫度越高則加熱時間越久，因此在加熱時所消耗之能量越多；3)酯化反應溫度越高則其所需之功率越大，因此在反應進行時所消耗之能量亦越多；而Fig. 4.15為超音波反應系統在不同之酯化反應溫度時，超音波控制器上功率控制鈕所需對應之刻度；Fig. 4.16為超音波控制器上功率控制鈕對應刻度所對應之實際功率；故綜合Table 4.8、Fig. 4.15及Fig. 4.16可得到在不同酯化反應溫度所消耗之能量，如Fig. 4-17所示，並由圖中可看出加熱所消耗之功以及反應所消耗之功皆隨著實驗溫度上升而上升，且其在圖中所上升的斜率差異不大，而實驗總消耗的能量為加熱消耗的能量與反應時消耗的能量總合，因此實驗總消耗之功上升的斜率會比加熱所消耗之功以及反應所消耗之功來的大，另外也可以從圖中看出反應時消耗的能量必定大於加熱時所消耗之能量，且酯化在越低溫度進

行反應時，加熱所消耗之能量佔實驗消耗總能量的比例越低，也代表反應所消耗之能量佔總實驗消耗能量的比例越大。

而實際消耗之能量如 Table 4.9 所示，且可由表中得知當酯化反應溫度為 60 °C 時僅需要消耗 268 kJ，80、100、120、140、160、180 °C 時消耗的能量分別為 337、433、488.9、599.4、675.8、777.8，可看出在 60 °C 時消耗的能量最低，而在 180 °C 時所消耗之能量已高達 777.8 kJ，並且為 60 °C 所消耗能量的 2.9 倍，因此在酯化反應時溫度越低耗能越少，溫度越高則消耗能量越大，且當溫度到達 180 °C 時消耗的能量為低溫的數倍之多，若以能源消耗的觀點來看，能源消耗越低則越佳，但酯化反應要考量的不僅僅只有能源消耗量，同時也需考慮其他特性如：1)酸價；2)密度；3)動黏度；4)生質柴油轉化率；5)含水率；因此希望在可以符合酸價以及有較高的生質柴油轉化率及較低的密度、動黏度、含水率等條件下有越低的能源消耗越佳。

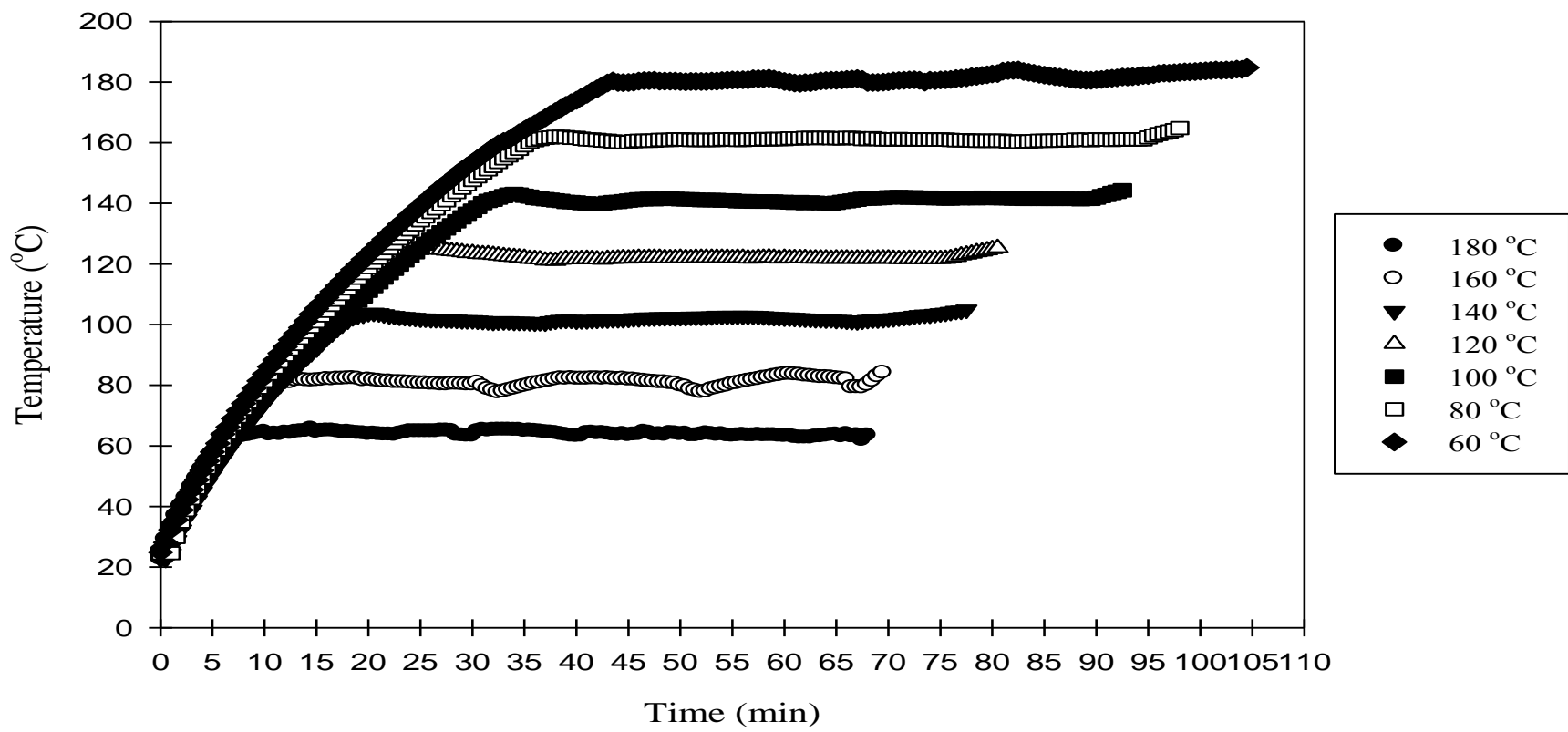


Fig. 4.8 The record of time variations of reaction temperature in experiments.

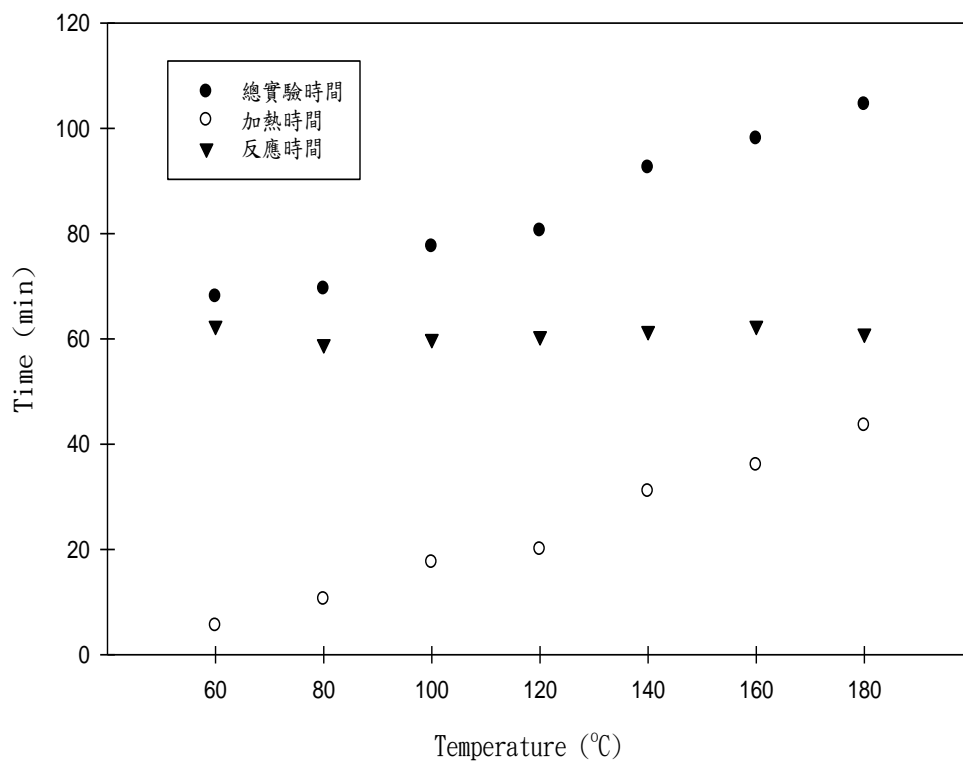


Fig. 4.9 Experiment times needed for heating, reaction and overall process at different reaction temperatures, $Q_L=1.5$ mL/min, $V_L=87.6$ mL, IPA/oil molar ratio=5.

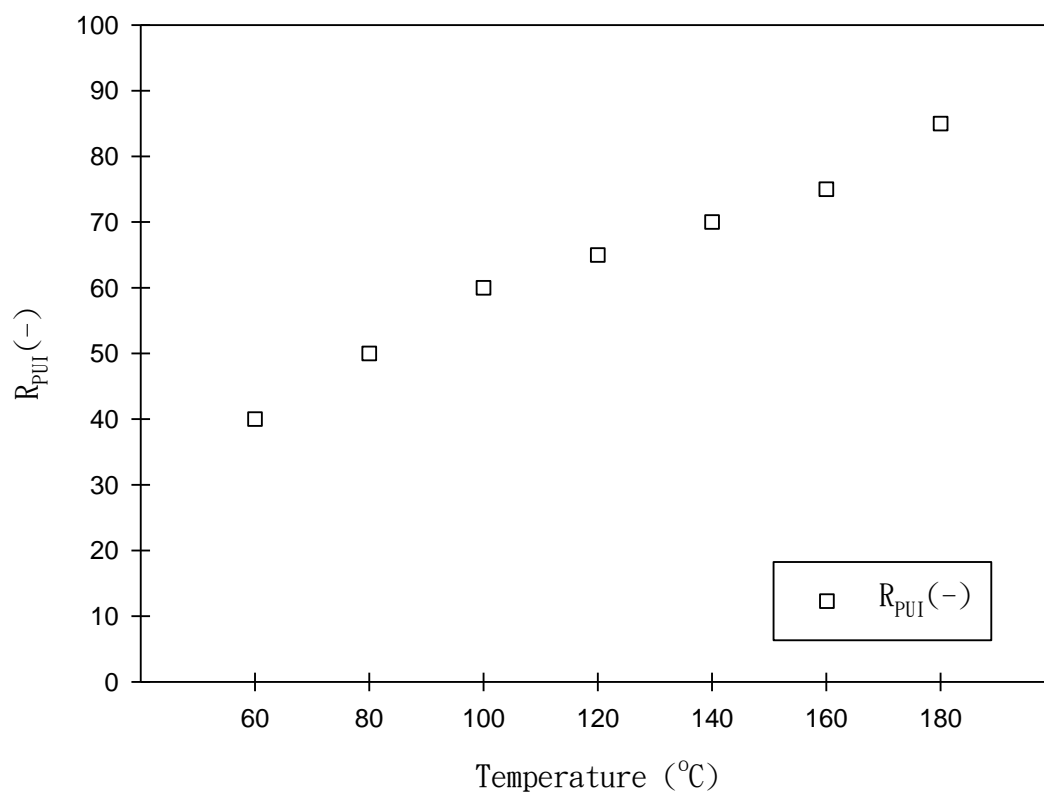


Fig. 4 10 Calibration of temperature with reading of scale of power controller of UI

(R_{PUI}), $Q_L=1.5$ mL/min, $V_L=87.6$ mL, IPA/oil molar ratio=5.

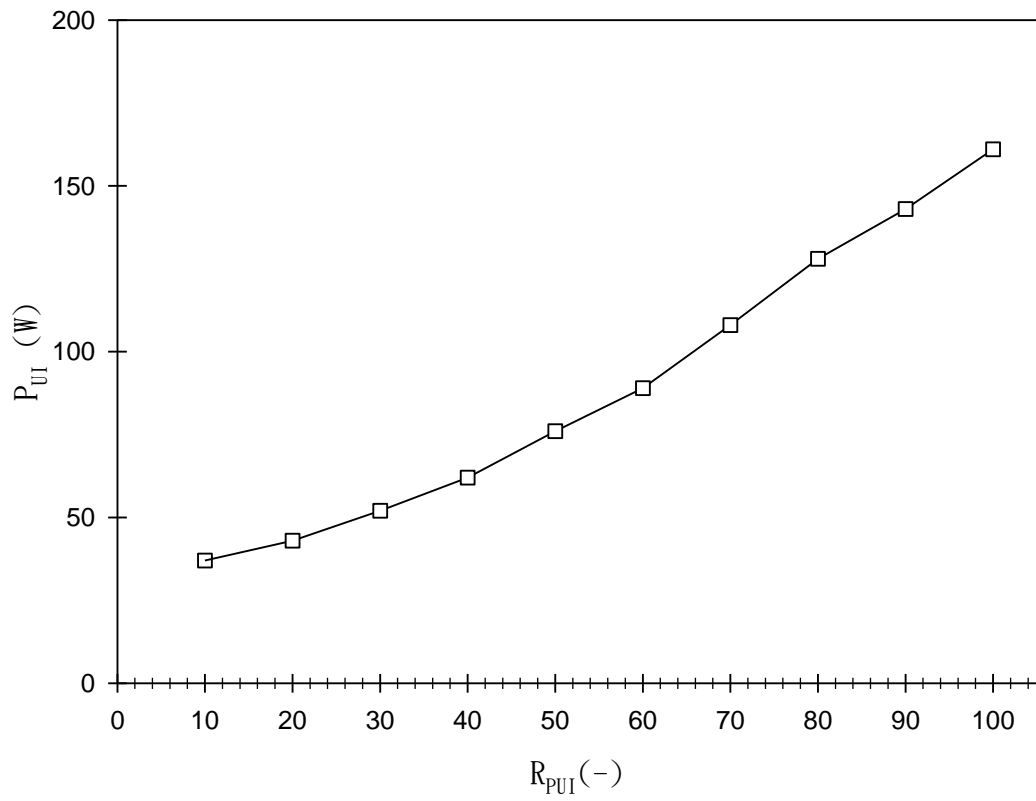


Fig. 4.11 Power of UI (P_{UI}) vs R_{PUI} .

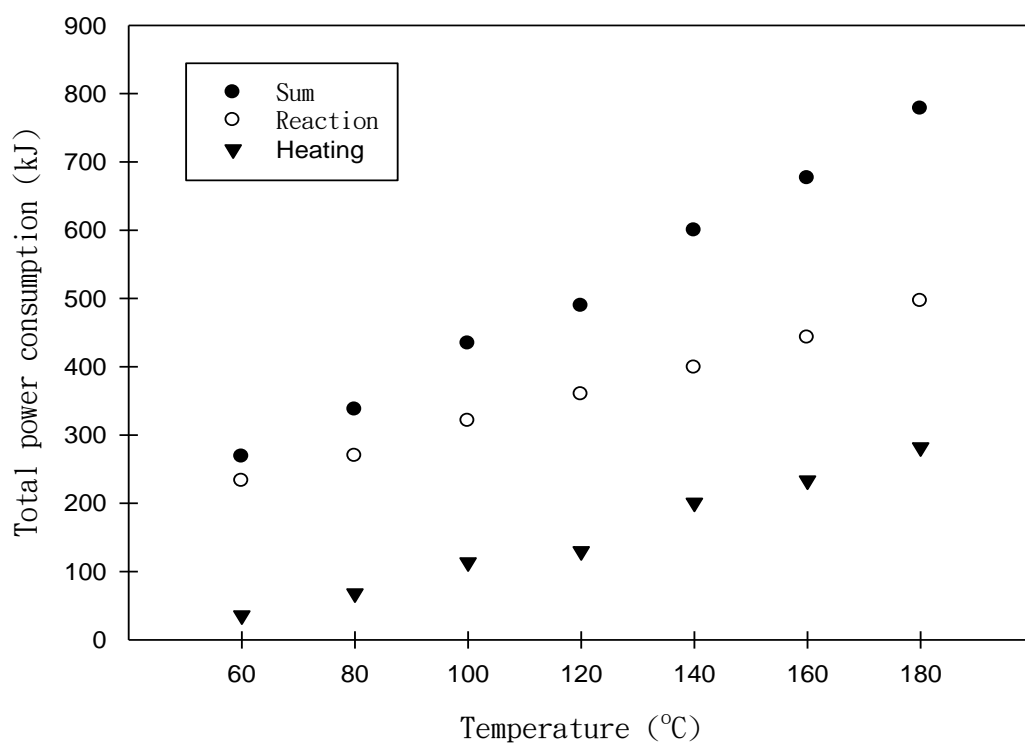


Fig. 4.12 Energy consumptions for heating, reaction and overall process at different experiment temperatures.

Table 4.8 Comparison of reaction time with heating time for different reaction temperature

溫度	總實驗時間(min)	反應時間(min)	加熱時間(min)
60°C	68	62.5	5.5
80°C	69.5	59	10.5
100°C	77.5	60	17.5
120°C	80.5	60.5	20
140°C	92.5	61.5	31
160°C	98	62.5	36
180°C	104.5	61	43.5




Table 4.9 Comparison of reaction work and heating work for different esterification temperature

溫度(°C)	實驗消耗總功(kJ)	反應時消耗之功(kJ)	加熱消耗之功(kJ)
60	268.14	232.5	35.64
80	337.08	269.04	68.04
100	433.8	320.4	113.4
120	488.97	359.37	129.6
140	599.4	398.52	200.88
160	675.78	442.5	233.28
180	777.81	495.93	281.88

5. 酯化反應溫度對油品顏色之影響

經過酯化反應後的油品由於酯化反應的溫度不同，會造成顏色的變化導致反應後的油品顏色不盡相同，而 Fig. 4.18 為醇油比 5:1，異丙醇溶液加入流量為 1.5mL/min，實驗溫度分別為 40、60、80、100、120、140、160、180 °C 進行酯化反應後油品的顏色，可由圖(b)中看出當反應溫度 60 °C 時油品顏色已較麻瘋樹籽油深但仍然為黃色；而反應溫度 80 °C(圖 c)又比反應溫度 60 °C(圖 b)之油品顏色在黯淡一些，而顏色也由黃色逐漸轉為棕色但仍不是很明顯；而反應溫度達到 100 °C 時其油品顏色雖然較深且由黃色轉變為棕色，但其顏色透徹，對照其各項特性發現其生質柴油轉化率高達 48.2 %，且其密度及動黏度亦隨生質柴油轉化率上升而下降，並可由實驗室現成之生質柴油發現當油品進行完轉酯化反應後其顏色較原本淡且透徹，故推測圖(d)之油品由於生質柴油轉化率較高故顏色較清澈；當溫度到達 120 °C(圖 e)時，油品之顏色從棕色轉為深棕色，且其顏色較反應溫度 100 °C(圖 d)時混著，但由於兩者之生質柴油轉化率相差不大，因此認為造成油品顏色混著的原因可能為油品中含有水分及異丙醇；而酯化反應



溫度在 140、160、180 °C 時所得到之油品其顏色皆呈現深黑色且完全不透明，亦無法用肉眼判斷其顏色深淺，而從生質柴油轉化率來對照(Fig. 4.8)可發現其生質柴油轉化率仍高於酯化溫度在 60 及 80 °C 時，但在高溫情況下進行酯化反應其顏色呈深黑色與低溫時之顏色差異極大，因此推測生質柴油轉化率的高低僅影響其密度、動黏度以及透徹的程度而不影響其顏色深淺，而綜合圖(a)到圖(h)可看出在高溫的情況下進行酯化反應所得到的油品顏色較低溫的油品深，且在酯化反應溫度 140 °C 以上所得到之油品顏色極深並對照其密度及動黏滯度等特性可發現在 160 及 180 °C 時其密度及動黏度皆高於反應溫度在 60、80 °C 之時，固推測在 140 °C 以上的溫度進行酯化反應時由於：1) 高溫，因此油品可能有熱裂解情況發生；2) 酯化反應系統非密閉，因此在高溫的情況下除了酯化反應發生，同時也有其他氧化反應的進行；因此造成油品的變質並使顏色、密度、動黏滯度等發生變化；故由油品之顏色並對照各項特性可看出，酯化反應溫度應在 140 °C 以下進行較為適當，以避免油品因高溫而變質。

(a) 酯化溫度 40 °C



(b) 酯化溫度 60 °C



(c) 酯化溫度 80 °C



(d) 酯化溫度 100 °C





Fig. 4.13 Color difference of the oil after the esterification reaction carried out at different temperatures.



4.2.4 酯化反應溫度之選擇

綜合以上所述可知在醇油比 5:1 的情況下，從 60 °C 至 180 °C 不論反應溫度是否高於異丙醇沸點，其酸價皆已達到可進行後續轉酯化步驟的標準；而生質柴油轉化率在異丙醇沸點以上則以 100、120、140 °C 較佳，異丙醇沸點以下則以 80 °C 最佳；而密度及動黏度亦是在異丙醇沸點以上以 100、120、140 °C 較佳，異丙醇沸點以下則以 80 °C 最佳；含水率部分則以 120、140、160、180 °C 較佳；能量消耗則是溫度越低消耗越少，且反應時間也較短。

故最後酯化反應溫度在異丙醇沸點以下選擇 80 °C 進行反應並在酯化反應結束後進行後續轉酯化反應；而酯化反應溫度在異丙醇沸點以上則選擇 120 °C 進行反應。其原因為 100、120、140 °C 這三個反應溫度其酸價皆符合標準，且生質柴油轉化率皆高於其他溫度，但 100 °C 之含水率過高，而 120、140 °C 之含水率差異不大，但酯化反應溫度在 120°C 時，其密度、動黏度、生質柴油轉化率等特性皆比酯化反應溫度在 140 °C 時佳，且能源消耗亦比 140 °C 低。兩者能源消耗相差約 110 kJ，反應時間也相差 12 min，因此最後再考量含水率、密度、動黏度、生質柴油轉化率以及能源消耗候，選擇 120 °C 做為異丙醇沸點以上時酯化反應進行溫度。

4.2.5 批次式進料與連續式進料於酯化反應之比較

Table 4.10 為醇油比 5:1 時，批次反應與連續式反應之各項由品特性比較，其中批次式反應由於醇油比以固定，且利用超音波輔助系統進行批次式反應時，溫度控制較為困難，故不控制其溫度，因此僅比較不同時間下其各項特性的差異，並與連續式反應比較。由表中可以發現，當進行批次式酯化反應時其反應時間增加則酸價降低，但其對於酸價降低的效果較連續式反應之效果差，以反應條件最

接近之情況做比較(連續式酯化：醇油比 5：1，80 °C，反應時間 58.5 min；批次式酯化：醇油比 5：1，平均溫度 81.89 °C，反應時間 60 min)可發現連續式酯化反應所得油品之 AV 已達 0.1 mg KOH/g，並以達到生質柴油標準規範之 AV 低於 0.5 mg KOH/g 之標準，而批次式反應所得油品之酸價為 1.16，仍無法符合文獻中指出可以進行轉酯化反應之 AV 小於 1 mg KOH/g。批次式酯化反應之生質柴油轉化率在該條件下則較連續式反應為高，分別為 24.875、20.915 mg KOH/g，但由酸價來計算批次式反應之 FFA 轉化率則是低於連續式酯化，故推測其可能原因為：1) 批次式反應由於不控溫，其平均溫度雖為 81.89 °C，但其最高溫已達 92.6 °C，但連續式反應由於控溫較容易，故其溫度皆控制在 85 °C 以下，在對照不同溫度下進行連續式酯化反應可知，當溫度接近 100 °C 時其生質柴油轉化率將會大幅提升，故推測此溫度差造成批次反應之生質柴油轉化率較高。

Table 4.10 Compare of the oil properties of batch、continuous esterification

不同醇油比進行連續式酯化反應(120 °C， $Q_L=1.5$ mL/min)							
醇油 莫耳 比	平均溫 度	反應 時間	AV	KV	density	water content	yield
0.5:1	122.38	6	1.2305	26.76	918.97	1.2407	10.33
1:1	122.11	12	0.9596	25.7488	914.34	0.5413	10.73
3:1	121.78	35.5	0.5099	21.69	910.65	0.5413	23.235
4:1	121.66	47	0.5042	16.608	904.83	0.6138	52.67
5:1	120.75	58.5	0.3802	14.7654	901.93	0.4699	62.88
6:1	121.74	70.5	0.2357	14.3783	901.5	0.4587	66.78
11:1	121.64	128.5	0.2293	12.92	899.23	0.514	80.755
不同溫度進行連續式酯化反應(醇油比=5：1， $Q_L=1.5$ mL/min)							
醇油 莫耳 比	平均溫 度	反應 時間	AV	KV	density	water content	yield
5:1	63.95	58.5	0.143	19.4462	905.6	0.4688	16.4
5:1	80.99	58.5	0.1	18.5946	904.8	0.4992	20.915

5:1	101.8	58.5	0.1732	12.4429	895	0.2136	75.47
5:1	121.69	58.5	0.1455	14.4606	901.2	0.0784	71.415
5:1	141.58	58.5	0.1395	15.0147	903.233	0.0766	68.51
5:1	161.11	58.5	0.1148	24.0935	910.5334	0.043	29.2375
5:1	181.43	58.5	0.0841	25.197	913.26	0.0425	25.835

不同反應時間之批次酯化反應(醇油比=5:1)

醇油 莫耳 比	平均溫 度	反應 時間	AV	KV	density	water content	Yield
5:1	67.32	15	3.4963	14.07	895.2	0.5937	10.745
5:1	71.74	30	1.8883	13.426	894.8	0.5688	14.505
5:1	79.81	45	1.481	13.702	896.4	0.54175	19.37
5:1	81.89	60	1.1613	14.8	899.5	0.404	24.875

4.3 鹼催化轉酯化反應

本研究為探討使用 IPA 於鹼催化轉酯化反應於高溫狀態下對於所產生質柴油特性之影響，故採用密閉式超音波反應系統，以避免 IPA 因溫度高於沸點而散失，並在酯化反應(反應溫度 120 °C、醇油莫耳比 5、IPA 與硫酸溶液注入流量：1.5 mL/min)完成後，待溫度接近轉酯化反應溫度時將異丙醇與 KOH 溶液加入並進行批次反應，而主要探討醇油莫耳比、反應溫度、反應時間對於利用異丙醇於鹼催化轉酯化反應之影響，而轉酯化反應使用醇油莫耳比為：3、6、9、12；由於文獻指出轉酯化反應之反應溫度不需要太高，因此本研究之反應溫度為 60、80、100、120 °C；KOH(鹼性觸媒) m_{KO} 為 3.03 % (w/w)，並探討各實驗參數對於轉酯化反應之影響。

4.3.1 醇油莫耳比對鹼催化轉酯化反應之影響

1. 醇油莫耳比於轉酯化反應時對酸價之影響

Fig. 4.19 為酯化反應溫度 120 °C，醇油莫耳比 5 的情況下進行酯化反應後，將所得之酯化油品於溫度 100 °C，KOH(鹼性觸媒) m_{KO} 為 3.03 % (w/w)，IPA 與

KOH 溶液注入流量 $Q_{IK}=1.5 \text{ mL/min}$ 並使用不同之醇油莫耳比進行轉酯化反應所得之結果。

由實驗結果可知當醇油莫耳比為 3:1、6:1、9:1、12:1 時，所得生質柴油之酸價分別為 6.7、5.7、3.17、0.94 mg KOH/g，其酸價遠高於 CNS-15072 生質標準規範之酸價需低於 0.5 mg KOH/g 之標準，但再進行轉酯化反應前已進行酯化反應，且酯化反應後測得之酸價皆低於 0.5 mg KOH/g，因此表示在轉酯化反應過程中使得油品之酸價上升，但目前沒有看到文獻指出轉酯化反應的過程會使酸價上升的報導，此反應系統隨然為密閉式反應系統，且酯化反應使用硫酸作為觸媒加速反應進行，且轉酯化反應所需之鹼性觸媒(KOH)會與油品中之硫酸產生酸鹼中和反應並產生水分，但經過計算後可知酸鹼中和所產生的水分量極少，不足以讓這麼高比例的生質柴油轉變為自由脂肪酸，故認為是生質柴油在高溫下進行轉酯化反應時同時也會有氧化反應的進行，且在此高溫下其氧化速率遠高於常溫下之氧化速度，且酸價上升的量隨著醇油莫耳比上升而減少，因此不認為是異丙醇在高溫環境下氧化造成的，因此認為是在高溫環境下油品產生氧化或裂解所造成。

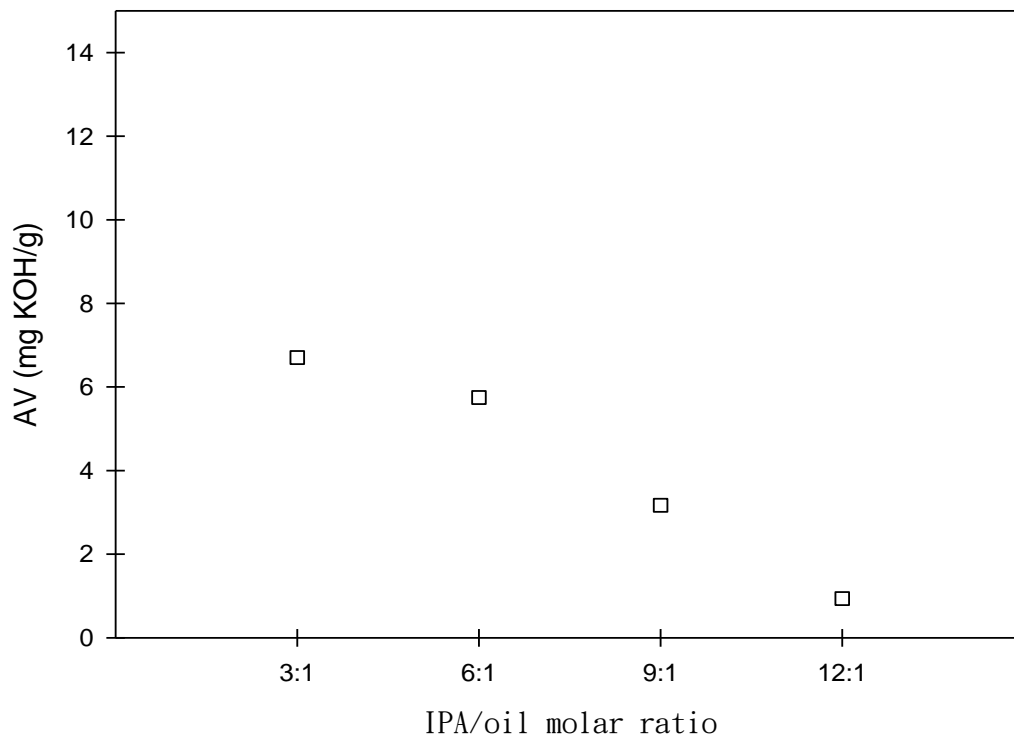


Fig. 4.19 Effect of IPA/oil molar ratio on acid value for transesterification at 100 °C and 30 min with $W_O=200$ g, $m_{KO}=3.03$ g/g, $Q_{IK}=1.5$ mL/min after esterification (120 °C, $W_O=200$ g, $m_{HO}=0.51$ mL/g $IO_E=5$, $Q_{IH}=1.5$ mL/min, $V_{IE}=87.6$ mL).

2. 醇油莫耳比於轉酯化反應時對生質柴油轉化率之影響

Fig. 4.20 為酯化反應溫度 120 °C，醇油莫耳比 5:1 的情況下進行酯化反應後，將所得之油品於溫度 100 °C，氫氧化鉀(鹼性觸媒)2 %(w/w)，反應 30 分鐘並使用不同之醇油莫耳比進行轉酯化反應所得到之生質柴油轉化率。

當醇油比為 3:1、6:1、9:1、12:1 時其生質柴油轉化率分別為 36、50.46、84.44、130.21 %。但由前述章節 4.2.3 可知當溫度 120 °C，醇油莫耳比 5:1 進行酯化反應後其生質柴油轉化率已達 71.4 %，因此可知當醇油莫耳比為 3:1、6:1 時其生質柴油轉化率在經過轉酯化反應後反而下降，且轉酯化反應之醇油莫耳比越低時其轉化率下降越大多，僅在莫耳比為 9:1 時轉化率與酯化反應後油品之轉化率相近，且當莫耳比為 12:1 時，其生質柴油轉化率為 130.2 %，已超過理論之生質柴油轉化率上限。故在對照其他特性後可發現經過轉酯化反應之油品含水率已接近水洗過後之油品含水率，且密度、動黏度等皆較酯化反應之油品低，故認為其生質柴油轉化率應高於酯化反應之油品，故推測：1) NMR 分析時受水分之影響，因此使得 NMR 得到之讀值不準確；2) 受到水分的影響使得 NMR 圖譜上不同鍵結結構之氫原子所對應之位置產生偏移，故若使用原本位置之讀值則會產生上述之誤差。由於 NMR 圖譜上各讀值因受到干擾而平移，若使用在經過判斷後最可能之讀值則會得到一不同之生質柴油轉化率，如 Fig. 4.21 所示，而新的生質柴油轉化率在醇油比 3:1、6:1、9:1、12:1 時分別為 93.01、94.07、94.3、95.91 %，若將此生質柴油轉化率對照密度、動黏度等特性則較符合理論上生質柴油轉化率提升則密度、動黏度會下降的特性，並可看出當醇油莫耳比上升時則生質柴油轉化率亦提高，但由於莫耳比 3:1 時轉化率已達到 93 % 故提升醇油比雖有助於提升其轉化率但效果不顯著。

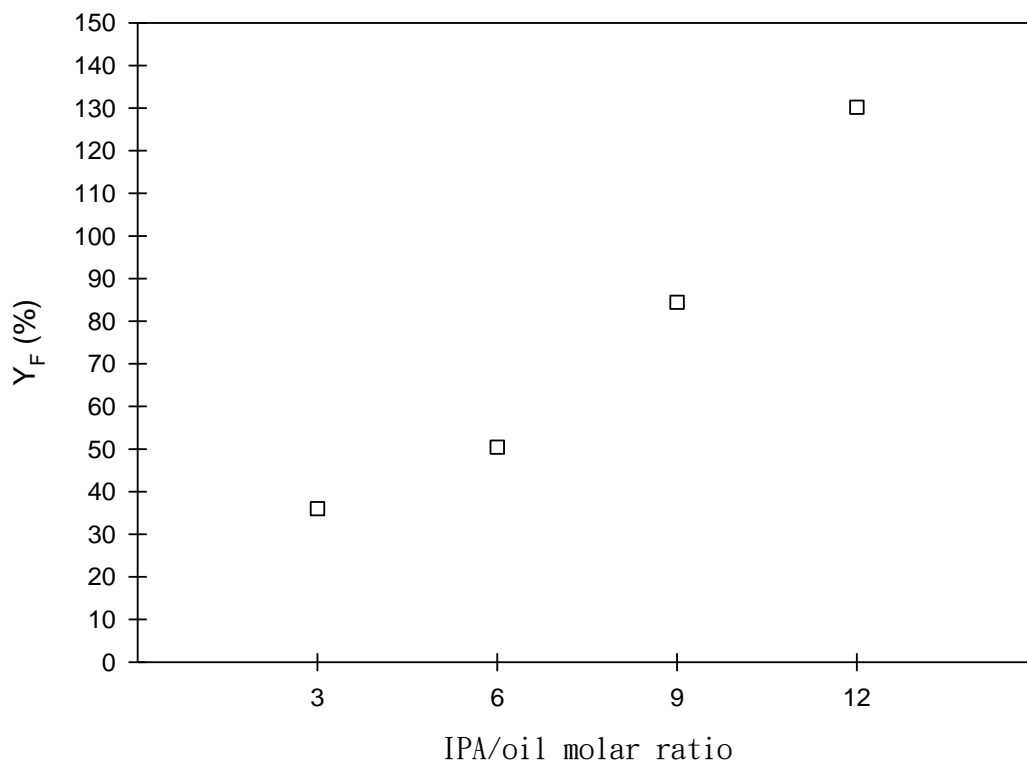


Fig. 4.20 Effect of IPA/oil molar ratio on yields Y_F for transesterification at 100 °C and 30 min with $W_O=200$ g, $m_{KO}=3.03$ g/g, $Q_{IK}=1.5$ mL/min after esterification

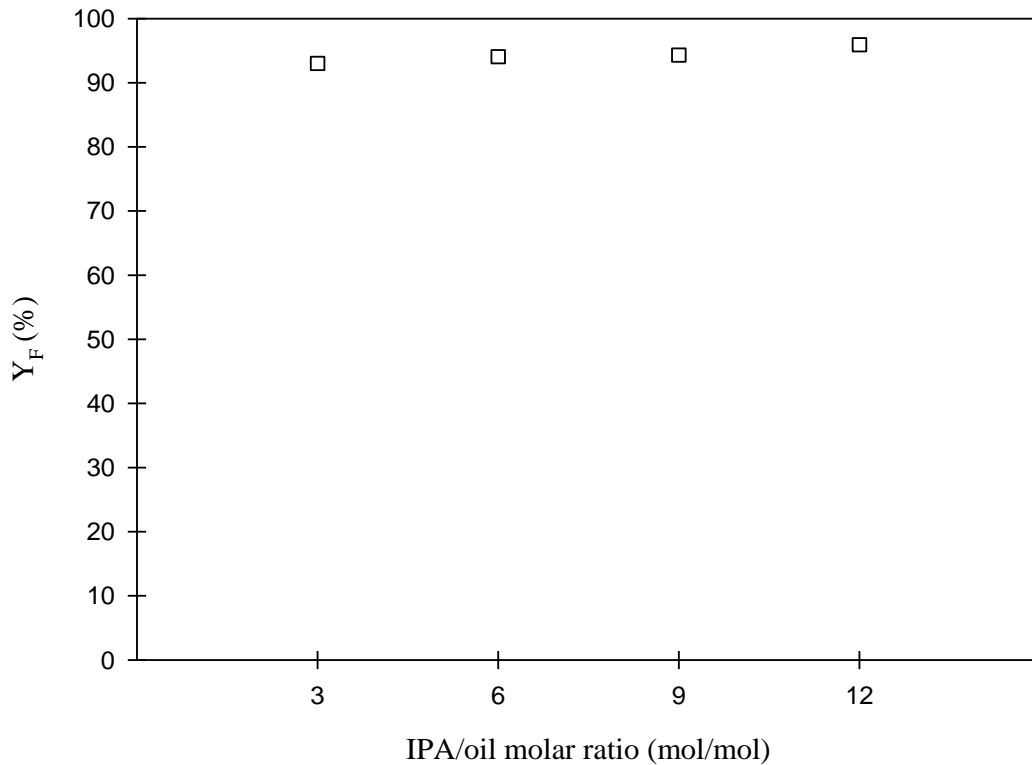


Fig. 4.21 Effect of IPA/Oil molar ratio on the Y_F for transesterification, at 100 °C, 30 min with $W_O=200$ g, $m_{KO}=3.03$ g/g, $Q_{IK}=1.5$ mL/min after esterification

3. 醇油莫耳比於轉酯化反應時對密度及動黏度之影響

由 Fig. 4.22、Fig. 4.23 可看出當醇油莫耳比越高則密度及動黏度越低，而此趨勢亦可由生質柴油轉化率得知，當轉化率越高則其密度及動黏度越低，其中當轉酯化反應醇油比為 3:1、6:1、9:1、12:1 時其密度分別為 912.5、904、891.4、891 kg/m³，動黏度則分別為 21.79、14.95、10.22、10.10 mm²/s，其中當醇油比為 3:1 時其轉化率為 93.01%，但酯化後之油品其密度及動黏度分別為 901.2 kg/m³ 及 14.46 mm²/s，與醇油比為 3:1 時之密度 912.5 kg/m³，黏度 21.79 mm²/s 相差甚多且轉化率提升反而造成密度及動黏度的上升。故推測其可能原因為：轉酯化反應過程中有三酸甘油酯被反應生成生質柴油，但亦有油品因高溫而酸化或變質，且不一定是產生逆反應生成自由脂肪酸，其酸化或變質所產生之產物其密度及動

黏度較高，因此雖然生質柴油轉化率高，但密度及動黏度皆較高。由於轉化率相差不大，但密度與動黏度相差較多，隨著醇油比上升而下降，故推測：1)當醇油比較低時，由於溫度較高，且系統雖為密閉系統，但反應槽上方仍有許多空間使得異丙醇在該溫度下以蒸氣態存在，因此油品中之異丙醇較少造成油品在該溫度下更易變質，導致油品之密度、動黏度等皆上升；2)在水洗時沒有將殘留在油品中之異丙醇完全去除，故隨著醇油比上升而密度、動黏度等皆下降。

而生質柴油法規規範之密度及動黏度標準分別為 860~900 kg/m³ 及 3.5~5.0 mm²/s，因此可以看出在酯化反應(120 °C，醇油莫耳比 5:1)後，進行轉酯化反應(100 °C，KOH 2 % (w/w)，30 min)後所得到之油品僅在醇油比 9:1、12:1 的情況下符合密度 860~900 kg/m³ 的規範，且利用異丙醇經過轉酯化得到之酯肪酸異丙酯由於：1)黏度較酯肪酸甲酯高；2)生質柴油轉化率較低；故皆無法達到該黏度標準。

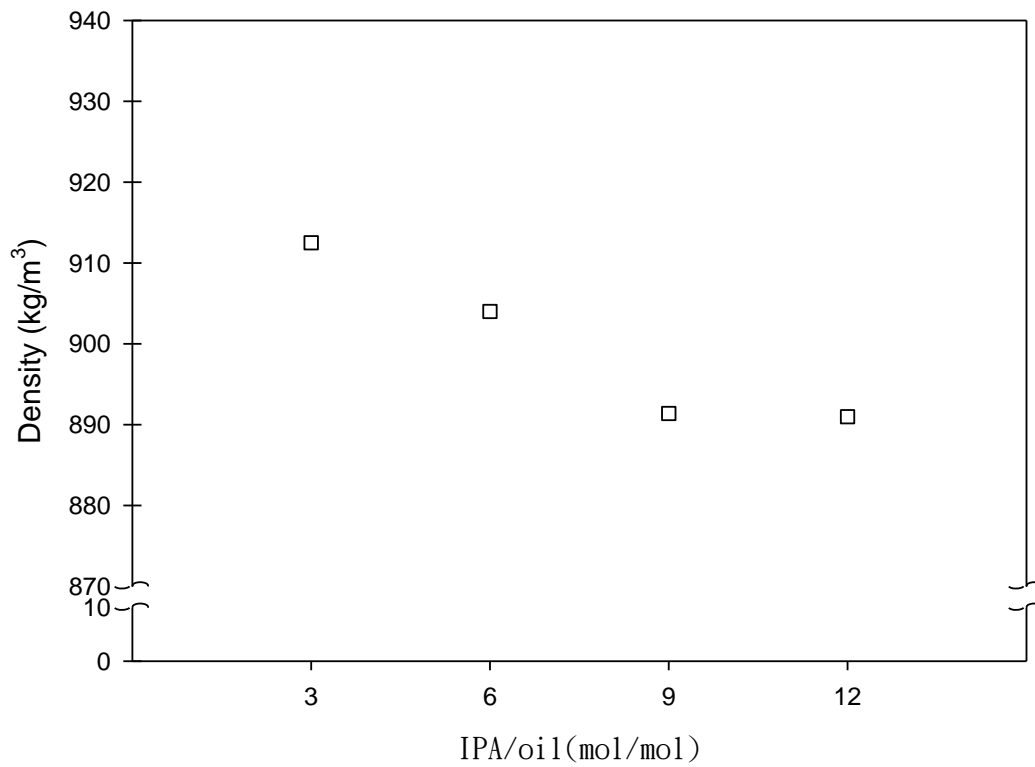


Fig. 4.22 Effect of IPA/oil molar ratio on density for transesterification, at 100 °C, 30 min with $W_O=200$ g, $m_{KO}=3.03$ g/g, $Q_{IK}=1.5$ mL/min after esterification

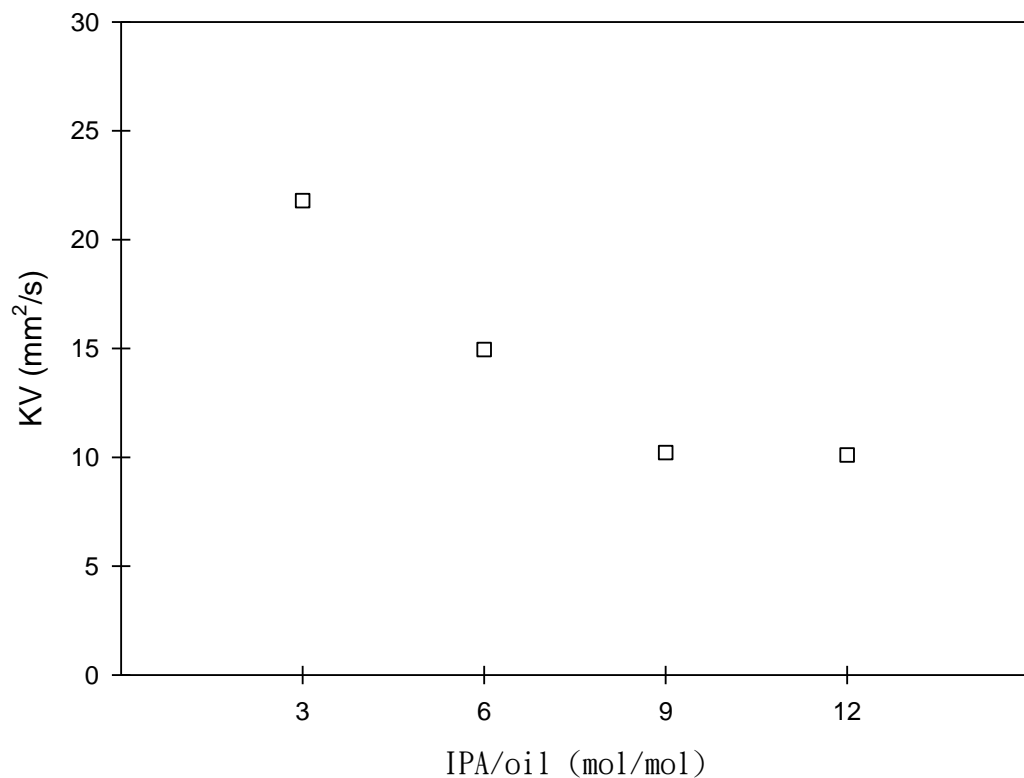


Fig. 4.23 Effect of IPA/oil molar ratio on kinematic viscosity for transesterification, at 100 °C, 30 min with $W_O=200$ g, $m_{KO}=3.03$ g/g, $Q_{IK}=1.5$ mL/min after esterification

4. 醇油莫耳比於轉酯化反應時對含水率之影響

由 Fig. 4.24 可知在酯化反應(120 °C, 醇油莫耳比 5 : 1)後以 100 °C, KOH 2 % (w/w), 30 min, 在不同醇油莫耳比的情況下進行鹼催化轉酯化反應對於生質柴油含水率的影響甚小, 僅可看出隨著醇油比上升, 含水率會有些微的下降, 而當醇油比為 3:1、6:1、9:1、12:1 時含水率分別為 4,362、4,252、4,061、3,550 ppm, 但卻遠高於酯化反應後油品之含水率(784 ppm), 故推測在 100 °C 下進行轉酯化反應時有其他反應發生並產生水分, 且系統為密閉系統無法利用溫度將水分分離, 故使得含水率上升。

而生質柴油標準規範之含水率標準需低於 500 ppm，故在此酯化條件(120 °C，醇油莫耳比 5 : 1)與轉酯化條件(100 °C，30 min)下，無法達到該標準，故若要達到該標準則需加上其他之除水程序，如負壓加熱除水。

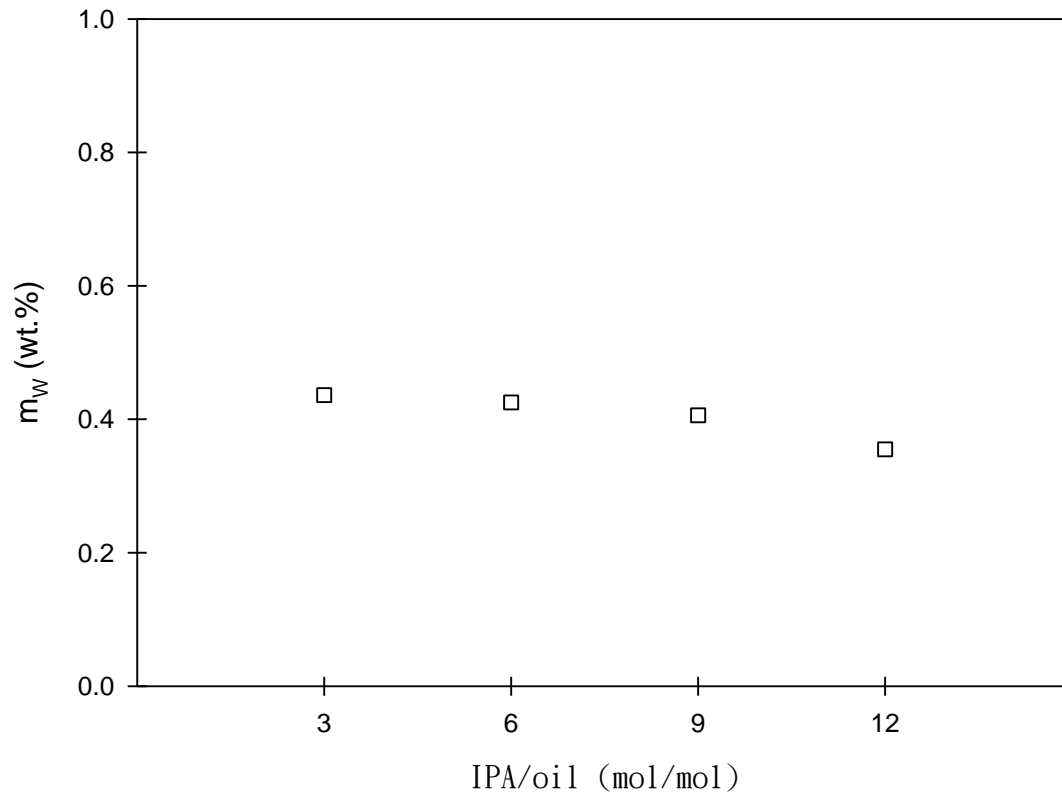


Fig. 4.24 Effect of IPA/oil molar ratio on water content for transesterification, at 100 °C, 30 min with $W_0=200$ g, $m_{KO}=3.03$ g/g, $Q_{IK}=1.5$ mL/min after esterification



4.3.2 轉酯化反應醇油莫耳比之選擇

由章節 4.3.1 之論述可知，增加醇油比對於生質柴油轉化率影響並不顯著，且密度、黏度皆隨醇油比上升而下降，但當醇油比 $\geq 9:1$ 時其密度方可符合生質柴油標準規範，但動黏度皆無法符合標準，且在醇油比 $\geq 9:1$ 後，繼續增加醇油比對於密度、動黏度之影響相當有限，而酸價雖然皆不符合生質柴油之標準，但估計為溫度造成之酸敗加速，故認為降低反應溫度後可以改善其酸價。因此在考量醇油比 $\geq 9:1$ 後增加醇油比對於生質柴油轉化率、密度、動黏度之影響相當有限，且推測利用降低反應溫度可以降低油品之酸價，因此位減少 IPA 使用量，最後選擇 9:1 做為鹼催化轉酯化反應之醇油莫耳比。

4.3.3 反應溫度於鹼催化轉酯化反應之影響

1. 反應溫度於轉酯化反應時對酸價之影響

由於文獻指出轉酯化反應之溫度不需太高，且由章節 4.2.3 之論述可知酯化反應溫度若大於 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 會使油品變質，生質柴油轉化率下降，密度、動黏度上升，且當以溫度 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 進行轉酯化反應時其酸價已達 3.17 mg KOH/g ，遠超過生質柴油標準規範之 0.5 mg KOH/g ，因此實驗溫度選擇 60 、 80 、 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

由 Fig. 4.25 可知在轉酯化醇油比為 $9:1$ ，反應時間 30 min 時，反應溫度為 60 、 80 、 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 時酸價分別為 0.666 、 0.731 、 3.17 mg KOH/g ，可看出酸價隨反應溫度上升而增加，且在 80 至 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 間有明顯的增加，由於上述轉酯化後油品之酸價皆比轉酯化反應前之油品高，因此代表在轉酯化過程中造成酸價的上升，而酸價的上升不一定為發生逆反應導致產生自由脂肪酸，亦可能為油品在高溫情況下造成酸敗速度加快所導致，由實驗結果可知在 80 至 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 間油品酸敗的速度會大幅增加，故轉酯化反應溫度在不超過 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 時酸價較接近生質柴油標準所規範之標準。

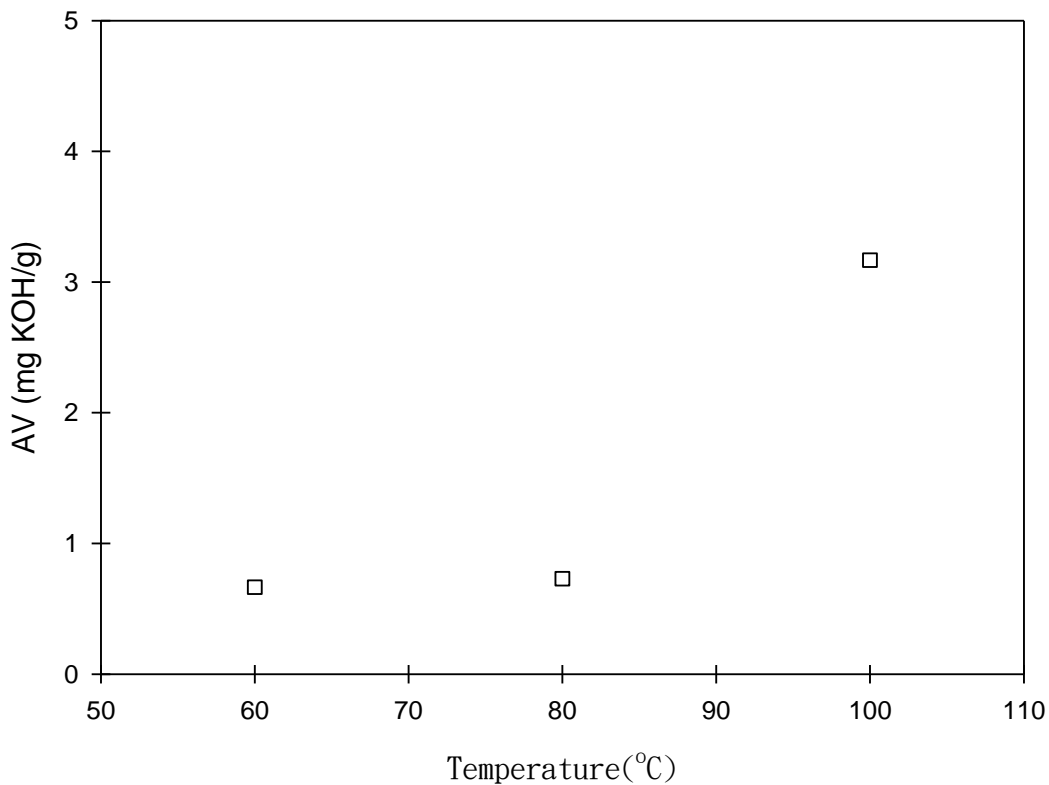
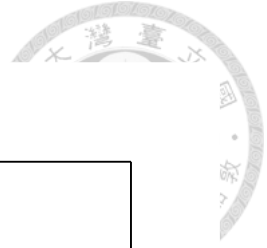


Fig. 4.25 Effect of temperature on acid value for transesterification with IPA/oil molar ratio=9, 30 min, $W_O=200$ g, $m_{KO}=3.03$ g/g, $Q_{IK}=1.5$ mL/min after esterification

2. 反應溫度於轉酯化反應時對生質柴油轉化率之影響

Fig. 4.26 為酯化反應(溫度 120 °C，醇油比 5 : 1)後以醇油比 9 : 1，反應時間 30 分鐘，KOH 2 % (w/w)，在 60、80、100 °C 進行轉酯化反應所得到之生質柴油轉化率，轉化率分別為 94.13、95.15、94.29 %，可看出當 80 °C 時其生質柴油轉化率較高，即溫度接近異丙醇沸點時其轉酯化效果較佳，但在該醇油比(9 : 1)下其轉化率皆已達到 95 % 左右且差異較不明顯，亦即酯化反應之溫度雖然在 80 °C 時效果最佳，但溫度所造成轉化率之間的差異不大。

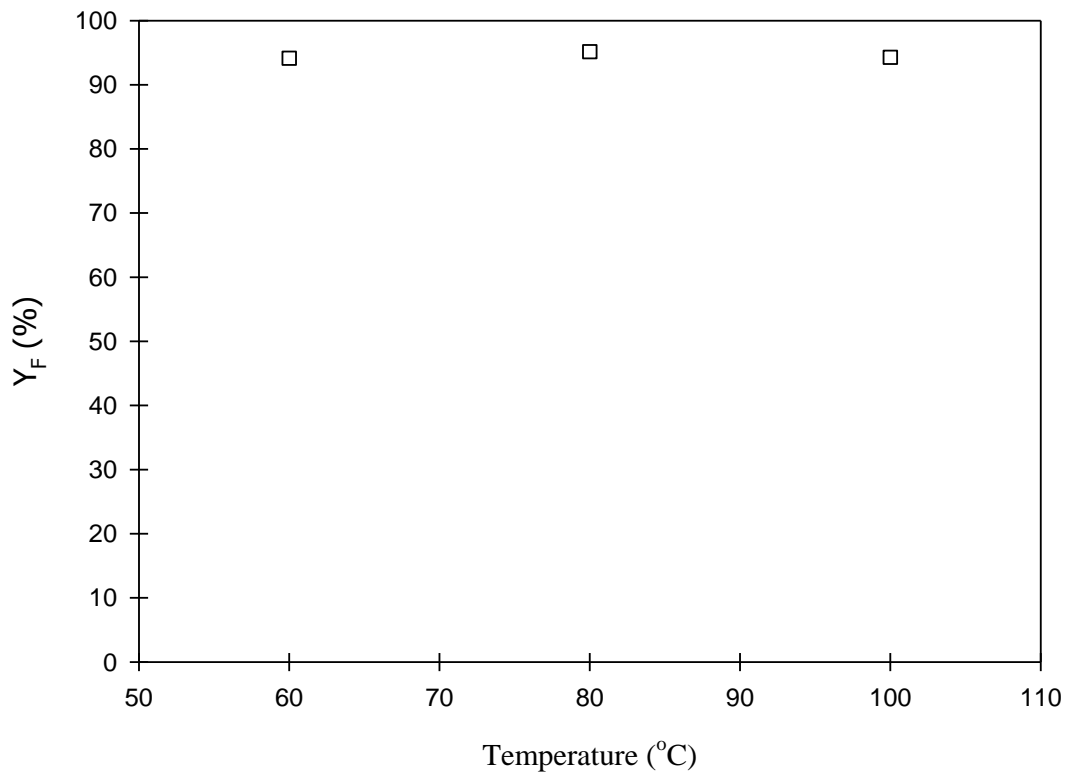


Fig. 4.26 Effect of temperature on yield for transesterification with IPA/oil molar ratio=9, 30 min, $W_O=200$ g, $m_{KO}=3.03$ g/g, $Q_{IK}=1.5$ mL/min after esterification

3. 反應溫度於轉酯化反應時對密度、動黏度之影響

由實驗結果可知當轉酯化反應溫度為 60、80、100 °C 時其密度及動黏度分別為 890.7、890.6、891.4 kg/m³，9.21、9.13、10.22 mm²/s，可看出密度變化的趨勢相當符合動黏度的變化，即溫度為 80 °C 時有最低的密度以及動黏度，60 °C 時之密度及動黏度次之，此趨勢相當符合前述生質柴油轉化率之趨勢，即轉化率越高則密度、動黏度越低。但亦可看出在 100 °C 時之密度與動黏度與 60、80 °C 有較明顯的差異，但其轉化率皆非常接近，故認為溫度亦是影響密度及動黏度的主要原因，若溫度到達 100 °C 則油品開始產生些微的變質，並導致密度及動黏度產生些微的上升。

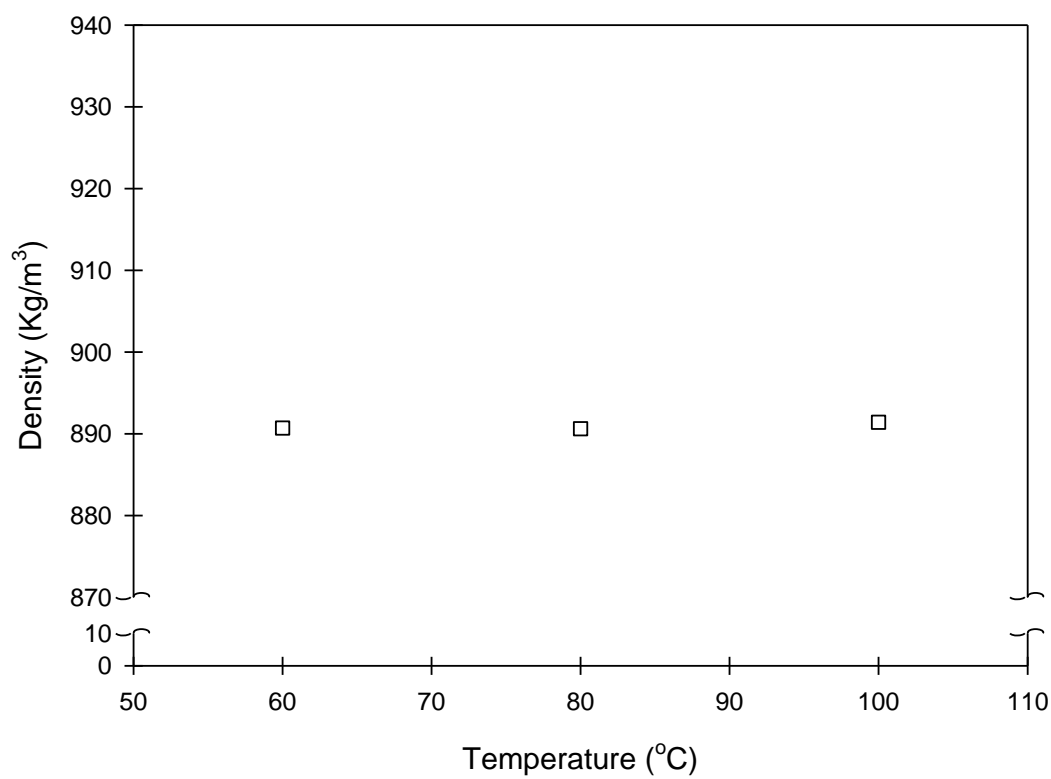


Fig. 4.27 Effect of temperature on density for transesterification, IPA/oil molar ratio=9, 30 min, $W_O=200$ g, $m_{KO}=3.03$ g/g, $Q_{IK}=1.5$ mL/min after esterification

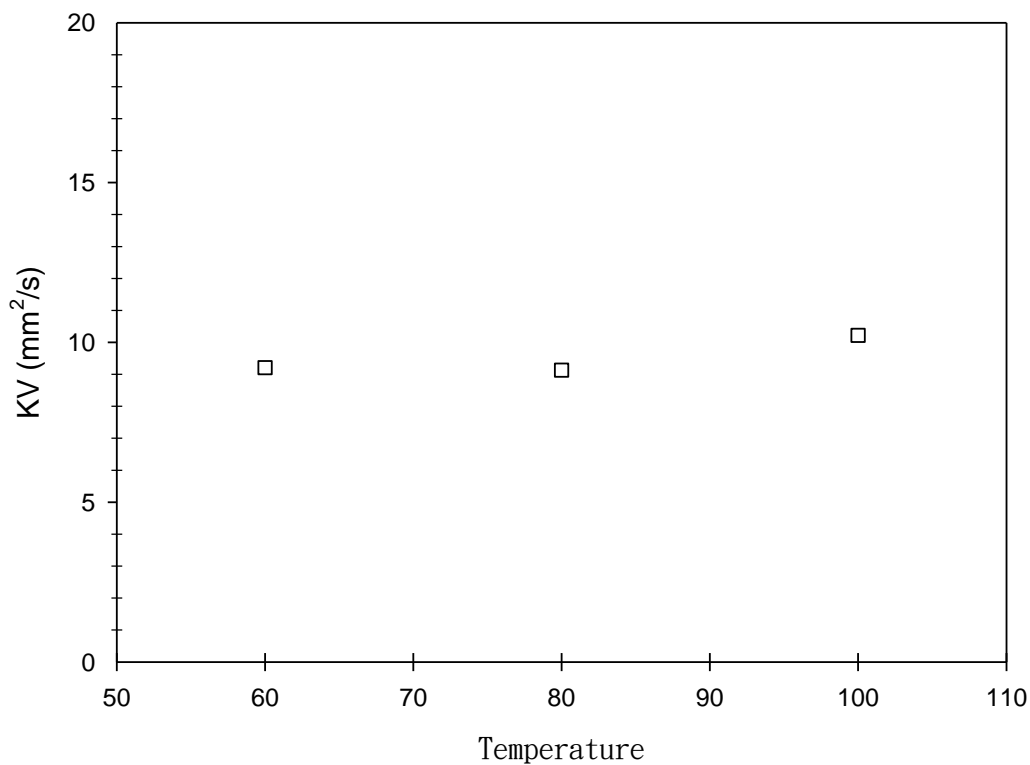


Fig. 4.28 Effect of temperature on kinematic viscosity for transesterification, IPA/oil molar ratio=9, 30 min, $W_O=200$ g, $m_{KO}=3.03$ g/g, $Q_{IK}=1.5$ mL/min after esterification

4. 反應溫度於轉酯化反應時對含水率之影響

由實驗結果可知當轉酯化反應溫度為 60、80、100 °C 時油品之含水率分別為 7,547、7,117、4,061 ppm，可以很明顯的看到僅僅只有在溫度接近水的沸點時，油品之含水率才有明顯的差異，而反應再 60、80 °C 所得到油品之含水率則差異不大，並對照章節 4.3.1 不同醇油比下進行轉酯化反應之含水率，可發現由於溫度皆為 100 °C，因此油品之含水率差異不大，而當反應為 60、80 °C 時由於與水的沸點相差較多，故含水率之差異不大，但仍可看出因溫度升高則含水率下降，

並推測油品之含水率與反應溫度是否高於 100 °C 有直接關係，因此若油品之溫度不到 100 °C 則含水率會接近 7000~8000 ppm 左右，而在 100 °C 時則會在 4000 ppm 左右，故對照酯化反應不同溫度之含水率差異可發現含水率差異最大的部分依然為 80 到 100 °C 以及 100 到 120 °C 之間，而轉酯化反應在 80 至 100 °C 間亦有明顯的含水率差異，故推測若溫度到達 120 或以上，則含水率可以達到更低之標準。

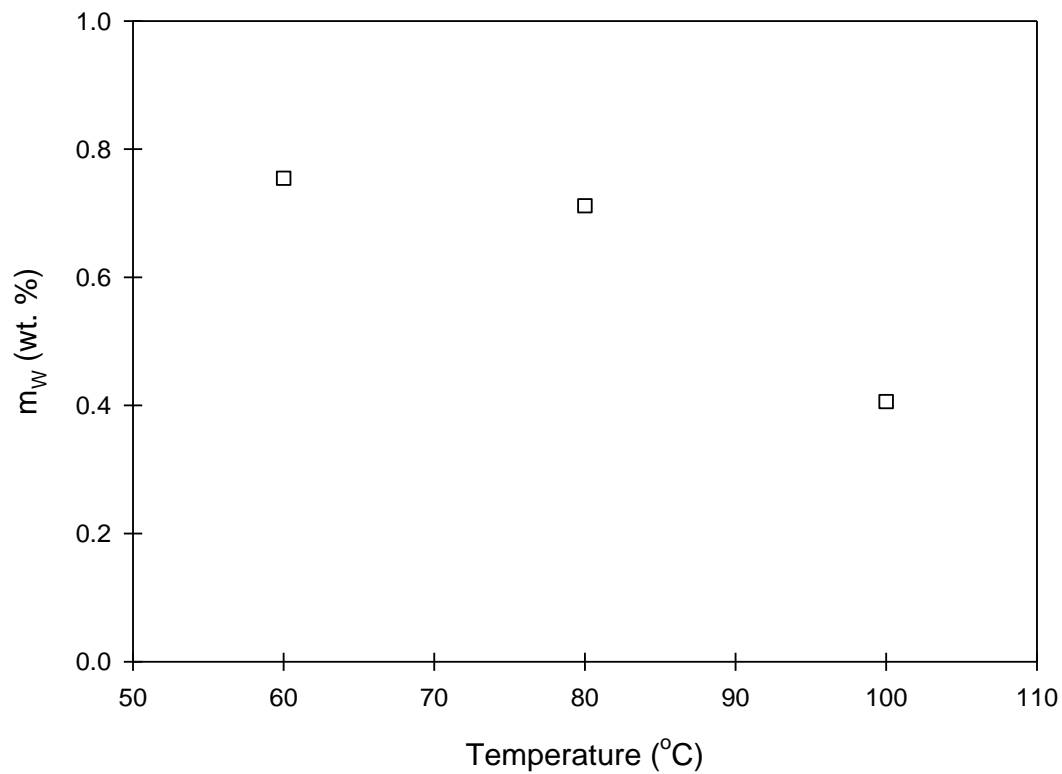


Fig. 4.29 Effect of temperature on kinematic viscosity for transesterification with IPA/oil molar ratio=9, 30 min, $W_O=200$ g, $m_{KO}=3.03$ g/g, $Q_{IK}=1.5$ mL/min after esterification



4.3.4 轉酯化反應溫度之選擇

由章節 4.3.3 之論述可知若以酸價來看，雖然皆無法符合生質柴油規範之標準，但仍以 60、80 °C 之酸價 0.666、0.731 mg KOH/g 較佳。生質柴油轉化率、密度、動黏度則以 80 °C 之 95.15 %、890.6 kg/m³、9.13 mm²/s 為最佳，雖然 80 °C 與 60 °C 之轉化率、密度、動黏度等特性之差異不大，且 60 °C 之酸價較 80 °C 為佳，但考慮生質柴油各特性後，80 °C 下所得到之油品僅在酸價部分略高，其他特性則為最加，故選擇 80 °C 做為轉酯化反應之反應溫度。

4.3.5 反應時間於鹼催化轉酯化反應之影響

1. 反應時間於轉酯化反應時對酸價之影響

由實驗結果可知當轉酯化醇油比 9 : 1，反應溫度 80 °C，反應時間 5、10、20、30 min 時，酸價分別為 0.66、0.662、0.688、0.731 mg KOH/g，其中 5 min 與 10 min 之酸價由於差距太小，故認定為實驗誤差所造成，但仍可看見酸價整體變化趨勢隨著反應時間增加而上升，由章節 4.3.3 之論述可知隨溫度上升，油品酸敗或氧化之速率會快速增加，故推測由於反應時間延長，雖然章節 4.3.3 推測在本研究之系統中，氧化速度急遽增加的溫度為 80 到 100 °C 間，而 60 到 80 °C 間溫度影響氧化或酸敗之速率並不明顯，但反應時間延長後仍可看出酸價有些微的變化。對照生質柴油轉化率可知當反應時間越久則轉化率越高，但此時酸價亦上升，故與理論之反應越完全酸價越低相違背，故推測 FFA 不是造成此酸價變化之原因，故推測酸價之可能來源為：1)部分生質柴油在該溫度下酸敗，氧化所造成；2)轉酯化所產生之甘油在該溫度下發生額外的反應，進而使酸價上升。故在該醇油比及溫度下，所得到之油品酸價皆無法符合生質柴油規範之酸價需低於 0.5 mg KOH/g 之標準。

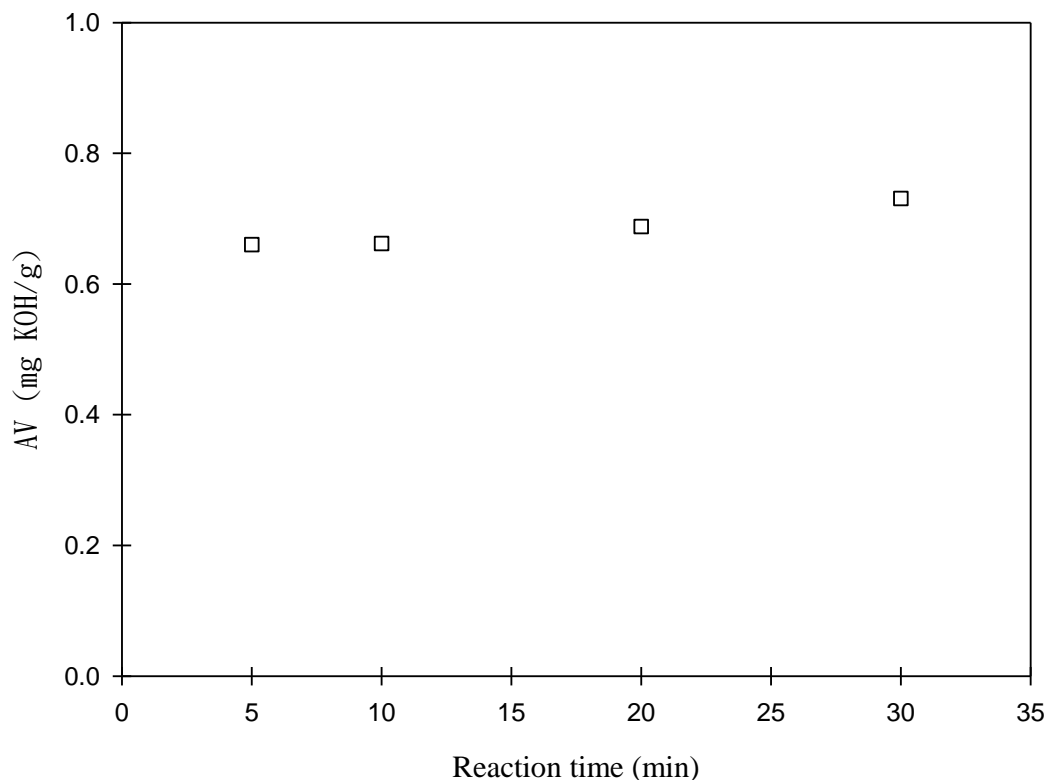


Fig. 4.30 Effect of reaction time on acid value for transesterification with IPA/oil molar ratio=9 and 80 °C. $W_O=200$ g, $m_{KO}=3.03$ g/g, $Q_{IK}=1.5$ mL/min after esterification

2. 反應時間於轉酯化反應時對生質柴油轉化率之影響

由實驗結果可知當轉酯化反應溫度 80 °C，醇油比 9：1，KOH 2 % (w/w)，反應時間 5、10、20、30 min 所得到之生質柴油轉化率分別為 92.13、94.34、95.87、95.15 %，其中反應時間為 5 分鐘時所得到之轉化率與其他條件相差較多，但可發現使用異丙醇與麻瘋樹籽油在超音波輔助系統下，其轉化率在 5 min 仍可超過 90 %，代表雖然使用異丙醇取代甲醇做為反應醇類，但其轉酯化反應之速率仍然極快。而反應時間到達 10、20、30 分鐘後，其生質柴油轉化率皆已

超過 94 %，其中雖然以反應時間 20 min 時之轉化率 95.87 % 為最高，但由趨勢上來看反應時間到達 20 min 時轉酯化反應幾乎已達反應完全狀態，且由實驗結果可知增加反應時間對於生質柴油轉化率的影響並不顯著，故認為 20 min 與 30 min 之生質柴油轉化率的差異為實驗誤差所造成。

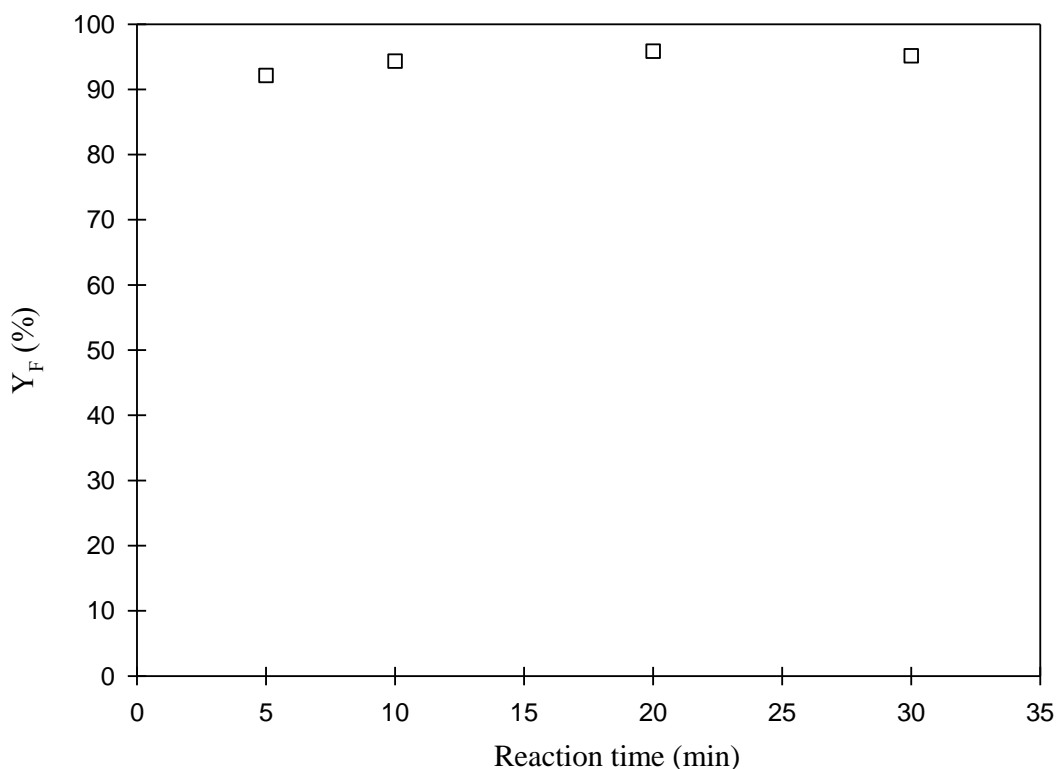


Fig. 4.31 Effect of reaction time on yield for transesterification with IPA/oil molar ratio=9 and 80 °C. $W_O=200$ g, $m_{KO}=3.03$ g/g, $Q_{IK}=1.5$ mL/min after esterification

3. 反應時間於轉酯化反應時對密度及動黏度之影響

由實驗結果可知當轉酯化醇油比 9 : 1，反應溫度 80 °C，KOH 2 % (w/w)，反應時間 5、10、20、30 min 時，油品之密度及動黏度分別為 896.5、892.65、892.5、890.6 kg/m³，10.78、9.6、9.55、9.13 mm²/s。可看出密度及動黏度整體變化的趨勢亦隨著生質柴油轉化率上升而下降，但在反應時間 10 min 後，由於生質柴油轉化率幾乎已到達上限，因此密度及動黏度雖有減少的趨勢，但不同

反應時間所造成的密度、動黏度的變化相當有限，且因生質柴油轉化率已達極高，但密度、動黏度仍只能降低至 890.6 kg/m^3 ， $9.13 \text{ mm}^2/\text{s}$ ，並且僅有密度符合 CNS 15072 standard 所規範之標準，因此可知利用 IPA 經過轉酯化得到之 FAIE 由於動黏度較 FAME 高，因此儘管轉化率達到 95%，其動黏度無法達到 CNS 15072 standard 之標準。

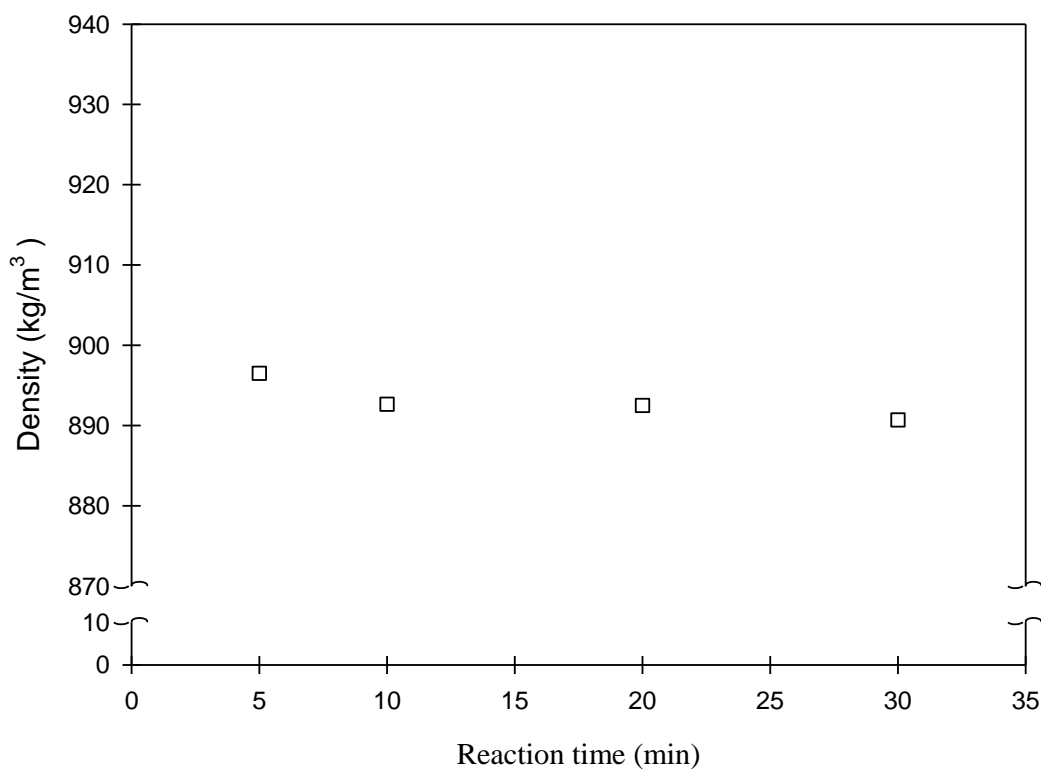


Fig. 4.32 Effect of reaction time on density for transesterification, IPA/oil molar ratio=9 and $80 \text{ }^\circ\text{C}$. $W_O=200 \text{ g}$, $m_{KO}=3.03 \text{ g/g}$, $Q_{IK}=1.5 \text{ mL/min}$ after esterification

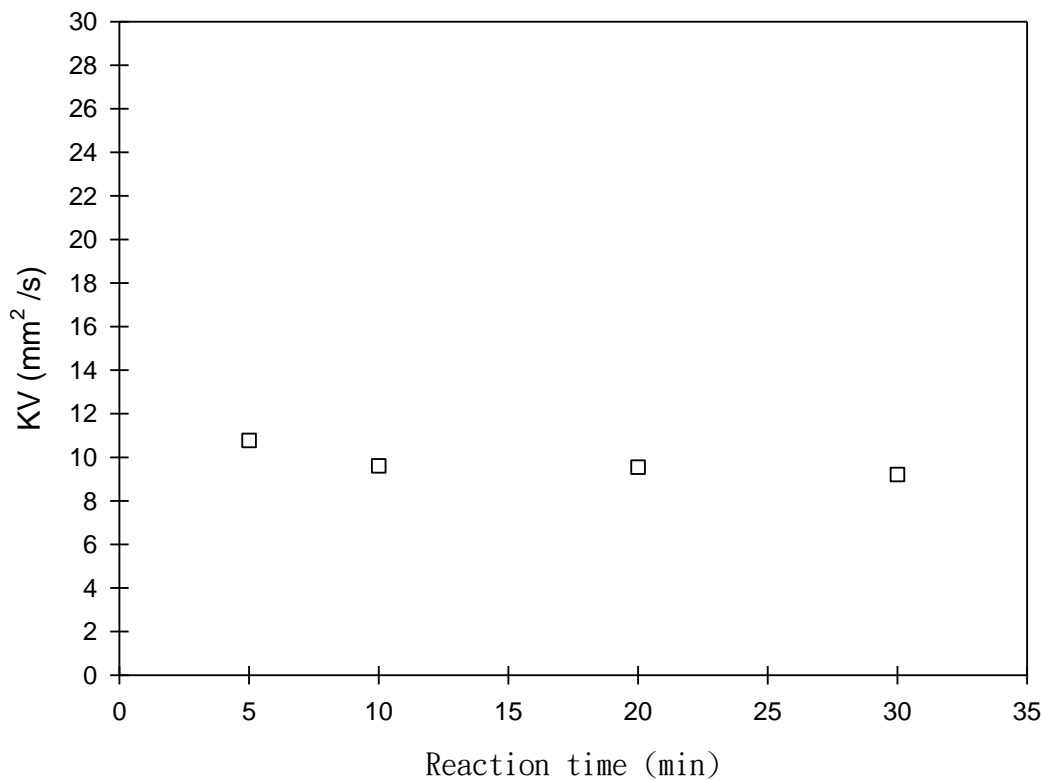


Fig. 4.33 Effect of reaction time on kinematic viscosity for transesterification, IPA/oil molar ratio=9 and 80 °C. $W_O=200$ g, $m_{KO}=3.03$ g/g, $Q_{IK}=1.5$ mL/min after esterification

4. 反應時間於轉酯化反應時對含水率之影響

由實驗結果可知當轉酯化醇油比 9:1，反應溫度 80 °C，KOH 2 % (w/w)，反應時間 5、10、20、30 min 時，油品中之含水率分別為 7,236、7,182、7,008、7,117 ppm，但可看出不論反應時間的長短，在 80 °C 下進行轉酯化反應所得到油品之含水率皆在 7000~8000 ppm 的範圍內，此結論與章節 4.3.3 所推論之油品含水率主要決定因素為反應溫度之推論相符合。

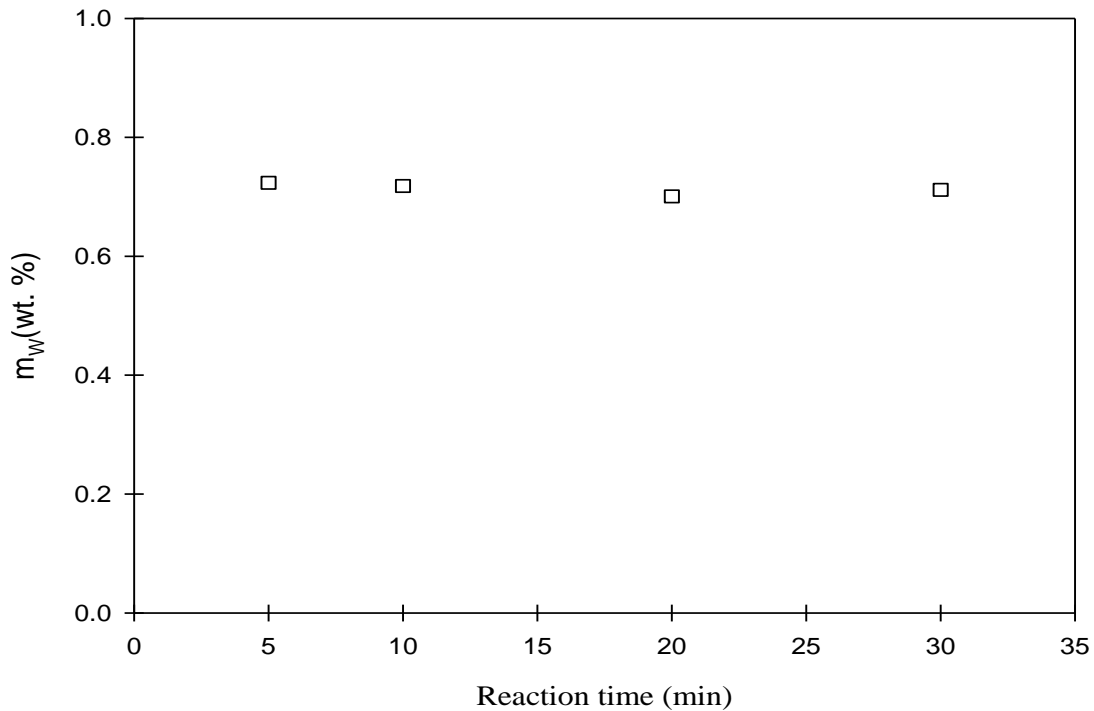


Fig. 4.34 Effect of reaction time on water content for transesterification, IPA/oil molar ratio=9 and 80 °C. $W_O=200$ g, $m_{KO}=3.03$ g/g, $Q_{IK}=1.5$ mL/min after esterification

4.3.6 轉酯化反應反應時間之選擇

由章節 4.3.5 之論述可知反應時間越久則酸價會有上升的趨勢，但酸價皆無法符合 CNS 15072 標準之規範，且各反應時間對應之酸價差異不大，故酸價不為主要考量因素。而若以密度、動黏度來看則是反應時間越長越好，其中由於密度皆已符合 CNS 15072 標準之規範，且動黏度皆無法符合，故以生質柴油轉化率做為主要考量因素，而轉化率在 20 min 時已達到最大值，但在 10 min 時亦可達到 94.34 %，故若考量能源消耗則可以選擇反應時間 5、10 min，其轉化率為 92.13、94.34 %，而若要求較高之生質柴油轉化率則可選擇 20 min 做為轉酯化反應之反應時間。

第五章 結論與建議



5.1 結論

本研究利用異丙醇以超音波輔助程序進行酸催化酯化反應以及鹼催化轉酯化反應，並以麻瘋樹籽油做為原料油，探討反應溫度、醇油莫耳比對酯化反應之影響，並在找出最適之酯化溫度及醇油比後，以該條件進行後續之轉酯化反應，並探討反應溫度、醇油莫耳比、反應時間對於轉化率以及各項生質柴油特性之探討並找出最適之鹼催化轉酯化程序。結論歸納如下：

1. 在相同溫度下利用超音波輔助程序以IPA進行酯化反應時，增加醇油比可使酸價明顯降低，並在醇油比5時，可將酸價降低至(0.4 mg KOH/g)符合CNS 15072之標準(0.5 mg KOH/g)。
2. 酯化反應時反應溫度需高於異丙醇沸點，但接近異丙醇沸點，此時能將酸價有效降低，並提高生質柴油 Y_F 。
3. 酯化反應溫度不宜超過140 °C，若超過則油品因高溫而變質，並導至密度、動黏度上升，生質柴油轉化率下降，且增加能源消耗。
4. 超音波混合加熱技術可增加酯化反應速率，並使轉化率提升。在120 °C， H_2SO_4 0.9 % (w/w)，醇油比5時可使酸價降到0.4 mg KOH/g以下，並使生質柴油轉化率達到71.4 %。
5. 連續式酯化反應於降低酸價、增加轉化率之效果較批次式酯化反應好。力如前者在醇油比5,反應時間58.5 min, 反應溫度120度其生質柴油轉化率為62.88%,後者在醇油比5,反應時間58.5 min, 反應溫度64度其生質柴油轉化率為16.4%，其差異可達到約46 %，此轉化率之增高可減少連續式酯化反應後對於轉酯化反應所需之醇油比。
6. 轉酯化反應時增加醇油莫耳比可有效降低酸價、密度、動黏度，並使生質

柴油轉化率提升。在醇油比為9時使酸價、密度、動黏度、轉化率等有較佳之表現。

7. 轉酯化反應時反應溫度不需太高，在接近IPA沸點(82.3 °C)時，如80 °C能得到最佳之密度、動黏度、生質柴油轉化率，轉化率可達到95.15 %。若是反應溫度(如60 °C)低於IPA沸點時，其效果亦與反應溫度在IPA沸點時差異不大。
8. 轉酯化反應時反應溫度若過高會導致油品在反應過程中酸敗或氧化，並可明顯看出溫度大於IPA沸點時酸價嚴重上升，此舉不僅降低其轉化率，並使密度、動黏度上升。
9. 轉酯化反應時，反應在很短的時間內便可達到很高的生質柴油轉化率，反應20 min時可達到95.87 %。增加反應時間會使酸價些微上升且反應時間超過20 min後對於轉化率的提升效果不顯著。

5.2 建議

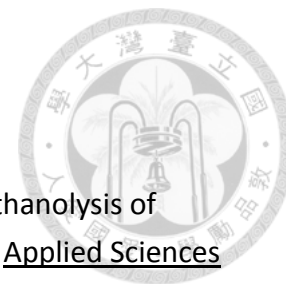
1. FAIE 因動黏度較高故無法符合 CNS 15072 之標準，故若利用 IPA 為反應醇類，則需使用動黏度較低之原油方可達到該標準之規範。
2. 油品之酸價、密度及動黏度皆會隨儲存時間而上升，故若要有較好之生質柴油特性，則建議使用較新鮮之原油做為原料。
3. 若酯化反應後所得之油品生質柴油轉化率已超過 70 %，則在轉酯化反應時可降低其醇油比，以達到減少 IPA 使用量之目的。
4. 超音波輔助系統在進行反應時，超音波探棒距離反應槽底部之距離不可太遠，否則加熱及混合效果較差。
5. 進行高溫反應時，建議將 IPA 回收系統之冷凝水之水溫降低，亦或是延長冷凝管之長度，以避免 IPA 及水蒸氣因高溫使得有部分未被收集，造成實

驗之誤差。

6. 反應結束後進行水洗鹽析時，不可進行攪拌，以避免發生皂化反應，若發生皂化反應將不利於油品之後續分析，並使整個生質柴油製造程序時間延長。
7. 在進行轉酯化反應後由於含水率上升，在後續 NMR 分析時，會影響所得到圖譜之正確性，並使得各不同 H 所對應在圖譜上之位置平移，故建議在轉酯化反應後需先將水分去除後再進行 NMR 分析，以得到正確之生質柴油轉化率。

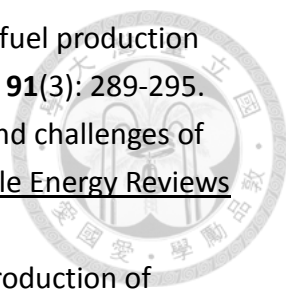


參考文獻



1. Syam, A.M., R. Yunus, T.I.M. Ghazi and T.C.S. Taw (2009). "Methanolysis of Jatropha oil in the presence of potassium hydroxide catalyst." Applied Sciences **9**(17): 3161-3165.
2. Achten, W. (2010). "Sustainability evaluation of biodiesel from Jatropha curcas L." Heverlee, België: Katholieke Universiteit Leuven, Groep Wetenschap & Technologie; 2010.
3. Achten, W. M. J., L. Verchot, Y. J. Franken, E. Mathijs, V. P. Singh, R. Aerts and B. Muys (2008). "Jatropha bio-diesel production and use." Biomass and Bioenergy **32**(12): 1063-1084.
4. Singh, A. K., S. D. Ferando, and R. Hernandez (2007). "Base-Catalyzed Fast Transesterification of Soybean Oil Using Ultrasonication." Energy & Fuels **21**: 1161-1164.
5. Atabani, A. E., A. S. Silitonga, I. A. Badruddin, T. M. I. Mahlia, H. H. Masjuki and S. Mekhilef (2012). "A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics." Renewable and Sustainable Energy Reviews **16**(4): 2070-2093.
6. Atabani, A. E., A. S. Silitonga, H. C. Ong, T. M. I. Mahlia, H. H. Masjuki, I. A. Badruddin and H. Fayaz (2013). "Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production." Renewable and Sustainable Energy Reviews **18**: 211-245.
7. Azhari, M. F., R. Yunus, T.I Mohd. Ghazi, and T.C.S Yaw (2008). "Reduction of free fatty acids in crude jatropha curcas oil via an esterification process." International Journal of Engineering and Technology **5**: 92-98.
8. Freedman, B., E. H. Pryde, T.L. Mounts (1984). "Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils." Journal of the American Oil Chemists' Society **61**(10).
9. Balat, M. and H. Balat (2010). "Progress in biodiesel processing." Applied Energy **87**(6): 1815-1835.
10. C. L. Peterson, J. L. Cook, J. C. Thompson, J. S. Taberski (2002). "CONTINUOUS FLOW BIODIESEL PRODUCTION." American Society of Agricultural Engineers **18**(1): 5-11.
11. Chang, M.-C. (2010). "Application of the microwave assisted mechanical mixing processes and traditional heating on the production of tung-oil based biodiesel." Master Thesis, Graduate Inst. Environm. Eng, National Taiwan

- university.
12. Choudhury, H. A., R. S. Malani and V. S. Moholkar (2013). "Acid catalyzed biodiesel synthesis from Jatropha oil: Mechanistic aspects of ultrasonic intensification." Chemical Engineering Journal **231**: 262-272.
 13. Demirbas, A. (2005). "Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods." Progress in Energy and Combustion Science **31**(5-6): 466-487.
 14. Fangrui Ma, L. D. Clements., M. A. Hanna (1999). "The effect of mixing on transesterification of beef tallow." Bioresource Technology **69**: 289-293.
 15. Fangrui Ma, M. A. Hanna. (1999). "Biodiesel production: a review." Bioresource Technology **70**: 1-15.
 16. Fazal, M. A., A. S. M. A. Haseeb and H. H. Masjuki (2011). "Biodiesel feasibility study: An evaluation of material compatibility; performance; emission and engine durability." Renewable and Sustainable Energy Reviews **15**(2): 1314-1324.
 17. Georgogianni, K. G., A. K. Katsoulidis, P. J. Pomonis, G. Manos and M. G. Kontominas (2009). "Transesterification of rapeseed oil for the production of biodiesel using homogeneous and heterogeneous catalysis." Fuel Processing Technology **90**(7-8): 1016-1022.
 18. Nouredini, H., D. W. H., and M.R. Gutsman (2004). "A Continuous Process for the Glycerolysis of Soybean Oil." Journal of the American Oil Chemists' Society **81**: 203-207.
 19. Harvey, A. P., M. R. Mackley and T. Seliger (2003). "Process intensification of biodiesel production using a continuous oscillatory flow reactor." Journal of Chemical Technology & Biotechnology **78**(2-3): 338-341.
 20. Jain, S. and M. P. Sharma (2010). "Prospects of biodiesel from Jatropha in India: A review." Renewable and Sustainable Energy Reviews **14**(2): 763-771.
 21. Jayed, M. H., H. H. Masjuki, M. A. Kalam, T. M. I. Mahlia, M. Husnawan and A. M. Liaquat (2011). "Prospects of dedicated biodiesel engine vehicles in Malaysia and Indonesia." Renewable and Sustainable Energy Reviews **15**(1): 220-235.
 22. Ji, J., J. Wang, Y. Li, Y. Yu and Z. Xu (2006). "Preparation of biodiesel with the help of ultrasonic and hydrodynamic cavitation." Ultrasonics **44 Suppl 1**: e411-414.
 23. Colucci, J. A., E. E. Borrero., and Fabio Alape (2005). "Biodiesel from an Alkaline Transesterification Reaction of Soybean Oil Using Ultrasonic Mixing." Journal of the American Oil Chemists' Society **82**: 525-530.
 24. Tiwari, K. A., A. Kumar and H. Raheman (2007). "Biodiesel production from jatropha oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: An optimized process." Biomass and Bioenergy **31**(8): 569-575.

- 
25. Kusdiana, D. and S. Saka (2004). "Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment." Bioresource Technology **91**(3): 289-295.
 26. Lim, S. and L. K. Teong (2010). "Recent trends, opportunities and challenges of biodiesel in Malaysia: An overview." Renewable and Sustainable Energy Reviews **14**(3): 938-954.
 27. Lu, H., Y. Liu, H. Zhou, Y. Yang, M. Chen and B. Liang (2009). "Production of biodiesel from *Jatropha curcas* L. oil." Computers & Chemical Engineering **33**(5): 1091-1096.
 28. Manh, D.-V., Y.-H. Chen, C.-C. Chang, C.-Y. Chang, C.-V. Minh and H.-D. Hanh (2012). "Parameter evaluation of biodiesel production from unblended and blended Tung oils via ultrasound-assisted process." Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers **43**(3): 368-373.
 29. Marchetti, J. M., V. U. Miguel and A. F. Errazu (2007). "Possible methods for biodiesel production." Renewable and Sustainable Energy Reviews **11**(6): 1300-1311.
 30. Meher, L., D. Vidyasagar and S. Naik (2006). "Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review." Renewable and Sustainable Energy Reviews **10**(3): 248-268.
 31. Miao, X., R. Li and H. Yao (2009). "Effective acid-catalyzed transesterification for biodiesel production." Energy Conversion and Management **50**(10): 2680-2684.
 32. Ong, H. C., T. M. I. Mahlia, H. H. Masjuki and R. S. Norhasyima (2011). "Comparison of palm oil, *Jatropha curcas* and *Calophyllum inophyllum* for biodiesel: A review." Renewable and Sustainable Energy Reviews **15**(8): 3501-3515.
 33. Chitra, P., P. Venkatachalam, A. Sampathrajan (2005). "Optimisation of experimental conditions for biodiesel production from alkali-catalysed transesterification of *Jatropha curcas* oil." Energy for Sustainable Development **4**: 13-18.
 34. Patil, P. D. and S. Deng (2009). "Optimization of biodiesel production from edible and non-edible vegetable oils." Fuel **88**(7): 1302-1306.
 35. Wang, Paul S., M. E. Tat, J. V. Gerpen (2005). "The Production of Fatty Acid Isopropyl Esters and Their Use as a Diesel Engine Fuel." Journal of the American Oil Chemists' Society **82**(11): 845-849.
 36. Sahoo, P. K. and L. M. Das (2009). "Process optimization for biodiesel production from *Jatropha*, *Karanja* and *Polanga* oils." Fuel **88**(9): 1588-1594.
 37. Sarin, R., M. Sharma, S. Sinharay and R. K. Malhotra (2007). "Jatropha–Palm biodiesel blends: An optimum mix for Asia." Fuel **86**(10-11): 1365-1371.
 38. Sheehan, J., V. Camobreco, J. Duffield, M. Graboski and H. Shapouri (1998). "Life

- Cycle Inventory of Biodiesel and Petroleum Diesel for Use in an Urban Bus." A national laboratory of the U.S. Department of Energy of National Renewable Energy Laboratory.
39. Silitonga, A. S., A. E. Atabani, T. M. I. Mahlia, H. H. Masjuki, I. A. Badruddin and S. Mekhilef (2011). "A review on prospect of *Jatropha curcas* for biodiesel in Indonesia." Renewable and Sustainable Energy Reviews **15**(8): 3733-3756.
40. Somnuk, K., P. Smithmaitrie and G. Prateepchaikul (2013). "Optimization of continuous acid-catalyzed esterification for free fatty acids reduction in mixed crude palm oil using static mixer coupled with high-intensity ultrasonic irradiation." Energy Conversion and Management **68**: 193-199.
41. Thepkhun, P. (2010). "Biofuels Standard & Regulations in Thailand." Available from
http://ec.europa.eu/energy/res/events/doc/biofuels/presentation_thai_vs3.pdf
S.
42. Urriaga, A., E. Gorri and I. Ortiz (2006). "Pervaporative recovery of isopropanol from industrial effluents." Separation and Purification Technology **49**(3): 245-252.
43. Vishwanath G. Deshmane, P. R. G., and Aniruddha B. Pandit (2009). "Ultrasound-Assisted Synthesis of Biodiesel from Palm Fatty Acid Distillate." Ind. Eng. Chem. Res **48**: 7923-7927.
44. Vyas, A. P., N. Subrahmanyam and P. A. Patel (2009). "Production of biodiesel through transesterification of *Jatropha* oil using $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ solid catalyst." Fuel **88**(4): 625-628.
45. Vyas, A. P., J. L. Verma and N. Subrahmanyam (2010). "A review on FAME production processes." Fuel **89**(1): 1-9.
46. Wang, D.-M. (2002). "ON THE DEVELOPMENT OF PERVAPORATION." (Bulletin of the College of Engineering, National Taiwan University): 119-127.
47. Xue, J., T. E. Grift and A. C. Hansen (2011). "Effect of biodiesel on engine performances and emissions." Renewable and Sustainable Energy Reviews **15**(2): 1098-1116.
48. Asano, Y., K. Sotoyamy (1999). "Viscosity change in oil/water food emulsions prepared using a membrane emulsi[®]cation system." Food Chemistry **66**: 327-331.
49. Yang, C.-Y., Z. Fang, B. Li and Y.-F. Long (2012). "Review and prospects of *Jatropha* biodiesel industry in China." Renewable and Sustainable Energy Reviews **16**(4): 2178-2190.
50. Zou, H. and M. Lei (2012). "Optimum process and kinetic study of *Jatropha curcas* oil pre-esterification in ultrasonical field." Journal of the Taiwan Institute

of *Chemical Engineers* **43**(5): 730-735.

51. 馬復京 and 游漢明 (2007). "以林木種子油脂生產生質柴油." 林業研究專訊, 14(3), 22-25。
52. 陳介武 (2000). "生質柴油發展與趨勢." <http://www.soybean.org.tw/tech6-3.htm>, ASA/Taiwan.(截取日期：2014/03/12)
53. 陳惠珍 (2007). "台糖栽種生質柴油原料 明年商品化." 工商時報 9月5日報導.
54. 楊少強 (2007). "毒樹煉油綠金趨勢." 商業周刊, 1041, 166。
55. 潘標志, 卓開發 and 洪志猛 (2005). "木質能源麻瘋樹產業發展對策研究." 泉州科技局 生物能源樹種麻瘋樹引種栽培技術研究項目 134-137.
56. 謝志強 (2007). "全球生物能源發展概況." 生物應用工程產業年鑑.