

行政院所屬各機關因公出國人員出國報告書

(出國類別：研習)

萃取蒸餾新製程研究

出國報告

服務機關：台灣中油公司煉製研究所

出國人職稱：煉製研究所研究員

姓名：張志成

出國人職稱：煉製研究所研究員

姓名：周金言

出國地點：印度 孟買 普那

出國期間：96年11月11日 - 96年11月17日

報告日期：97年2月13日

目次

	頁次
壹、 摘要 -----	1
貳、 目的 -----	1
參、 行程 -----	2
肆、 參訪與討論 -----	3
(1)固態觸媒 vs 液態觸媒生質柴油製程-----	3
(2)Ensel 製程-----	5
A.研發設計-----	5
B.實驗測試-----	6
伍、 心得與建議-----	12

壹、摘要

世界原油價格突破每桶 100 美元，嚴重威脅世界各國的能源產業，並危及世界經濟發展，此外，全球暖化現象日漸明顯，台灣政府基於穩定能源安全與環境保護意識而大力推動替代能源，生質柴油是其中重要一環。2008 年 7 月起，全國即將實施 B1 生質柴油，估計全台灣每年需要 4 萬噸的生質柴油，2010 年起更提昇至 B2，屆時生質柴油每年需求量高達 8 萬噸。

台灣中油公司是台灣唯一的國家能源公司，對替代能源的研究與發展，自然義不容辭。美國Benefuel公司開發的Ensel生質柴油製程採用穩定的固態觸媒，不畏游離脂肪酸與水份的干擾，可將各種動植物油轉化成生質柴油與高品質的甘油，該製程並已獲得美國Seymour公司採用，於2008年正式開始興建年產量3萬噸的工廠。該製程有三大主要特色：

1. 採用固態觸媒，不畏水分與游離脂肪酸，可減少中和，水洗等後處理步驟。
2. 粗甘油純度大於98%，很容易以Resin純化為醫藥級，甘油副產品也可進一步生產添加劑-diesel oxygenates。
3. 同一製程可生產生質潤滑劑。

貳、目的

生質柴油有助於降低空氣污染，而且更是生物可分解、對環境友善的替代能源，但生質柴油的生產成本卻遠高於石化柴油，如果沒有政府的財稅補助，生產生質柴油將造成虧損，這是能源公司在生產生質柴油時必須面對的兩難困境，如何找到優良的製程，利用便宜的進料油以降低生質柴油生產成本是所有能源公司 - 包括台灣中油公司在內 - 在評估建廠生產生質柴油時必須嚴肅思考的課題。

美國 Benefuel 公司旗下的美國 Unitel 公司與印度的 NCL(National Chemical Laboratory)共同開發的 Ensel 生質柴油製程採用穩定的固態觸媒,不畏游離脂肪酸與水份的干擾,可將各種動、植物油轉化成生質柴油與高品質的甘油,而降低生產成本,該製程開發階段時,又與世界著名的 Sud Chemie, India 觸媒研發製造公司密切合作,共同研發出有別於法國 Axens 公司的固態雙金屬生質柴油觸媒,這種觸媒在實驗室與試驗工場經過 800 小時以上的各種條件測試後,證實可以生產品質良好的生質柴油,且觸媒活性沒有顯著老化現象。美國 Seymour 公司採用該製程,於 2008 年正式開始興建年產量 3 萬噸的工廠。

本次出國研習赴印度 NCL,由本公司研習人員、NCL 生質柴油研發團隊成員與美國 Unitel 公司的 Dr. Ravi(身兼 Benefuel 公司聯絡人)先討論 NCL 所開發的生質柴油固態觸媒,檢視實驗與測試數據,實地參觀其研究實驗室與試驗工場,接著再討論如何利用蒸餾方法將由棕櫚油生產的生質柴油蒸餾出符合台灣生質柴油規範 - 主要是冷濾點(CFPP) - 的生質柴油,最後,再與該觸媒製造商 Sud Chemi 公司人員討論觸媒生產與品質管制相關議題。

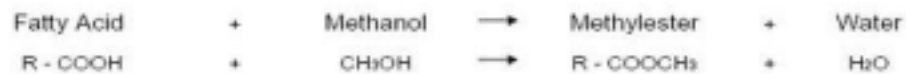
參、行程

- | | |
|-------------|---|
| 96/11/11、12 | 起程(嘉義-台北-印度孟買,普那) |
| 96/11/13 | 拜訪印度 NCL |
| 96/11/14、15 | 參觀 NCL 實驗室、試驗工場
討論 ENSEL 製程(i):流程設計與觸媒反應
討論 ENSEL 製程(ii):進料油效應與蒸餾應用 |
| 96/11/16 | 與 Sud Chemie 公司人員討論觸媒生產與品質管制 |
| 96/11/17 | 返程(印度孟買-台北-嘉義) |

皂化反應所產生的肥皂會在生質柴油與甘油分離時造成乳化現象，不利分離，降低生質柴油的品質。解決游離脂肪酸的問題有二種方法，生質柴油工廠根據經營策略決定採用其中的一個方法：

- 1.將植物油精煉，降低游離脂肪酸到生產製程可容忍的含量。
- 2.讓游離脂肪酸與甲醇在酸性觸媒的催化下，進行脂化反應，變成甲基脂（即生質柴油），如下所示：

Esterification of Fatty Acids



無論是轉脂化與脂化反應，傳統上都採用液態觸媒，所以反應後的分離不只增加生產成本，而且，分離效率不佳更會降低生質柴油的品質，解決的方法之一是發展固態觸媒製程，如法國 Axens 公司的 Esterfip-H 生質柴油製程與美國 Benefuel 公司的 Ensel 製程。

固態觸媒製程不會有皂化反應，且觸媒不會留在產品中，所以不需要中和水洗與酸洗，不會有廢酸、廢水等後續處理的問題，整個生產製程便簡化為轉脂化反應、分離、甲醇回收和甘油純化。

從製程觀點看，使用固態觸媒的生質柴油製程比使用液態觸媒的製程因為減少很多步驟，製程單純，理論上，生產成本具有競爭力，而且，這種 Fixed Bed 製程與石化業的製程類似，中油公司多年來的生產操作經驗，操作這種製程應該駕輕就熟，實際上，固態觸媒製程的生產效率與經濟表現仍有待證明。

(2)Ensel 製程

A.研發設計

印度 NCL 類似台灣化工所，1950 年成立，是印度最高的化工研究機構，座落在印度的普那，普那(Pune)距孟買約 3 個半鐘頭車程，人口規模約 350 萬，有「印度牛津」的稱號，尤以普那大學(University of Pune)最著名。1990 年代以來，印度積極開放改革，外資廠商大批湧入普那(Pune)，讓它從大學城發展成一座 IT 商業城，更有「印度小矽谷」之稱，規模僅次於南印的邦加羅爾(Bangalore)。

NCL 現有員工約 1600 人，博士 234 人，並積極招攬各大學優秀博士班學生參與研究。研究範圍涵蓋高分子，有機，觸媒，材料，化工，生化和程序發展等跨科技研究。該所前所長 PAUL RATNASAM 博士，是印度國家科學院院士(the Ramanujan Research Professor of the Indian National Science Academy)，是一位傑出的研究學者，獲得很學術研究榮譽，2004 年得到國際沸石學會的研究獎 (THE INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION AWARD， 2004 for his “ seminal contributions to invention and innovation in the field of catalysis by zeolites “ .)發表的學術論文眾多，約四~五年前退休後，積極投入生質柴油生產研究，與美國 Unitel 公司、印度的 Sud Chemie 觸媒公司共同開發出 Ensel 生質柴油製程，圖 1 是 ENSEL 製程的示意圖。

該製程的主要特色為:

- 1.同時生產生質柴油與生質潤滑劑
- 2.進料油：多元(multi-feedstocks)，unrefined，便宜(成本減少 15%)
- 3.固態觸媒(dual metal salt)：穩定，不需中和，水洗，無廢棄物
- 4.反應器： carbon steel 的 tubular flow reactor，資本投資低
- 5.甘油副產品生產添加劑-diesel oxygenates

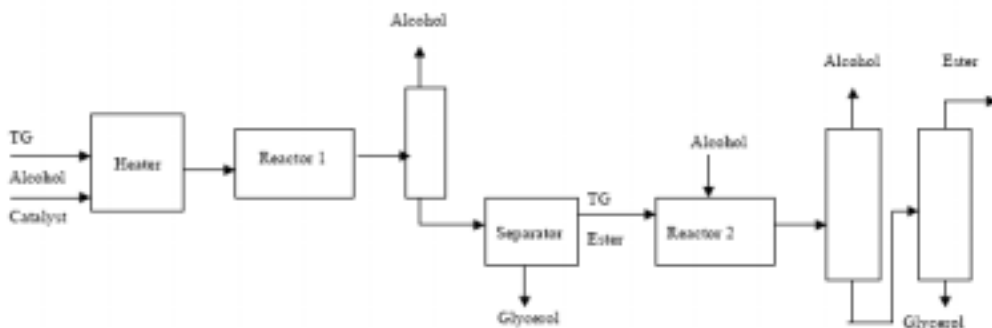


圖 1 ENSEL 製程的示意圖

該生質柴油生產製程已經獲得美國 Seymour 公司採用，於 2008 年正式建立年產量 3 萬噸的工廠。

B. 實驗測試

NCL 在 Dr. Paul 的領導下與美國 Benefuel 公司合作，進行生質柴油觸媒開發，初期階段為合成新型觸媒在 Autoclave 反應裝置下進行觸媒篩選，最後找出一種活性良好的觸媒。該觸媒為 Fe-Zn 雙金屬型態(Fe-Zn double-metal cyanide complex)。由於生質柴油的進料含有游離脂肪酸 (FFA)，而此游離脂肪酸在反應時會產生水，水會使觸媒活性降低，NCL 公司發展的觸媒是一種疏水性的觸媒，水無法吸附在其表面，所以活性不受水的影響，可以用在含大量游離脂肪酸的進料油。與 Axens 公司發展的單金屬固態觸媒比較，NCL 的觸媒的優點如表 1 所示。

表1 ENSEL製程 vs 法國Axens公司的生質柴油製程

Axens公司製程	ENSEL製程
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Catalyst: zinc aluminate (unstable) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Catalyst: dual metal salt (stable)
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Sensitive to Free Fatty Acids 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Not sensitive to Free Fatty Acids
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Sensitive to water 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Not sensitive to water
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Usable only for methanol 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Uses any alcohol
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Needs high alcohol/oil ratio 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Low alcohol / oil ratio
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Stainless steel construction 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Carbon steel construction
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Utilization of glycerin stream is a problem 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Converts glycerin to diesel oxygenates
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Produces only biodiesel 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Produces biodiesel or biolubricants
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Uses only refined oils 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Uses unrefined oil , spent frying oil , etc.

NCL 觸媒對不同進料的反應結果如表 2 所示,反應在 100ml 的 autoclave 下進行,反應條件為 443K, 8 小時,油料/甲醇=1:15,分別對 13 種食用油與非食用油進行反應,食用油轉化率大約可以達到 96%,其中 palm 可達到 98.3%。非食用油中,目前最有潛力的 Jatropha 卻只有 86.9%。可見此觸媒的活性很好,但是若未來要使用 Jatropha,反應系統設計可能要增加反應時間。

表 2 NCL 觸媒對不同進料的反應結果

Exp. no.	Vegetable oil ^a	Conversion (based on glycerol) (mol%)
Edible oils		
1	Coconut	99.8
2	Palm	98.3
3	Sesame	98.2
4	Peanut	97.0
5	Sunflower	96.5
6	Safflower (Kardi)	97.0
7	Margarine	98.9
8	Used margarine	98.0
9	Castor	78.3
Non-edible oils		
10	Rubber seed	97.1
11	Jatropha	86.9
12	Pinnai (<i>Calophyllum</i> L.)	84.2
13	Karanja	88.3

篩選出最佳觸媒後, NCL 即在小型試驗工場進行連續性活性及老化測試, 觸媒最大使用量是 50ml, 該實驗裝置為美國 Unitel 公司所設計製造, 與本所試驗工場的設備非常相似, 如圖 2 所示。



圖 2 NCL 小型試驗工場

根據該公司的測試結果顯示，在適當條件下，轉化率可以維持在 96% 以上，與 autoclave 非常相近。目前已完成約 800 小時的連續測試，觸媒並未見到有顯著的老化現象，根據其預估，觸媒壽命應可大於三年以上。

生產生質柴油的進料油有植物油、動物油脂與廢食用油。當今世界上生產生質柴油主要以植物油為主，其中，歐洲各國以菜籽油為大宗，美國以大豆油為主，亞洲各國則以棕櫚油為主；日本主要以廢食用油為主。麻瘋樹油因為價格低廉而廣受注目，被認為是未來生產生質柴油重要的進料油。

植物油的主要成分是 C16 與 C18(表 3)，其中，C18 又有單鍵與雙鍵之分，雙鍵的數目也各自不同。C16 成分最多的是棕櫚油，超過 40%，大豆油的 C16 成分約 10%，菜籽油與葵花油的 C16 成分則很少；相反地，棕櫚油的 C18 成分最少，約只有 50~60%，其它植物油的 C18 成分都超過 80% 以上，其間的差別就在雙鍵的多寡，菜籽油(低芥子酸)的一個雙鍵成分(C18:1)高達 55~65%，大豆油與葵花油的兩個雙鍵成分(C18:2)分別超過 50% 與 60%。C16 與 C18 組成百分比的不同直接影響生質柴油的性能，霧點、流動點、冷濾點、十六烷值與氧化安定性的影響最顯著。

由於歐洲各國以菜籽油為大宗，美國以大豆油為主，亞洲各國則以棕櫚油為主，目前世界各國為保護自己國家的農業，分別訂定不同的規範以排除其它國家的生質柴油，例如，棕櫚油因為含有大量的 C16:0，所以生產的生質柴油無法符合歐規與美規的冷濾點(CFPP)，而美國主要以大豆油生產生質柴油，但大豆油含有大量 C18:2，碘價超過歐規，此外，大豆油生產的生質柴油，其十六烷值小於 51，不符合歐規；相反地，歐洲各國以含大量 C22:1 的菜籽油(High-erucic acid)生產生質柴油，其所生產的生質柴油 T90 不符合美規 T90<360 的規範。

表 3 植物油的主要成分

	C16:0 Palmitic	C18:0 Stearic	C18:1 Oleic	C18:2 Linoleic	C18:3 Linolenic
棕櫚油	40-48	4-5	37-46	9-11	0.3
菜籽油 (Low-erucic acid)	3-5	1-2	55-65	20-26	8-10
菜籽油 (High-erucic acid)	2-4	1-2	14-18	13	8-10
大豆油	11-12	3-5	23-25	52-56	6-8
葵花油	6	3-5	17-22	67-74	
廢食用油	13-25	5-12	43-52	7-22	0.5-3

目前 CNS 規範主要遵照歐規，所以若要使用單一進料，只能使用菜籽油。大豆油與棕櫚油所生產的生質柴油均不符合 CNS 規範，而目前相當有潛力的麻瘋樹油所生產的生質柴油可能符合 CNS 規範。但全世界剛開始試種麻瘋樹，約 3-5 年後才可看到成果。其中棕櫚油在東南亞有相當大的產量，可以作為我們的進料，但其所生產的生質柴油無法符合 CNS 的冷濾點(CFPP)規範，這是因為棕櫚油中含有大量的 C16:0 所致。本次研習參訪時，我們與 NCL 人員討論使用棕櫚油作為生質柴油的進料油可能性，最後得到一個初步的共識，首先以棕櫚油生產生質柴油，再將生質柴油中部分的 C16:0 以蒸餾方法分離出去，剩下(C18+C16:0)的產品就可符合 CNS 的冷濾點規範，如圖 3 所示。而蒸餾出來的 C16:0 再和 2-Octanol 反應

產生生質潤滑油。生質潤滑油可用在割草機、腳踏車車鏈潤滑等用途，可以減少對環境的衝擊。

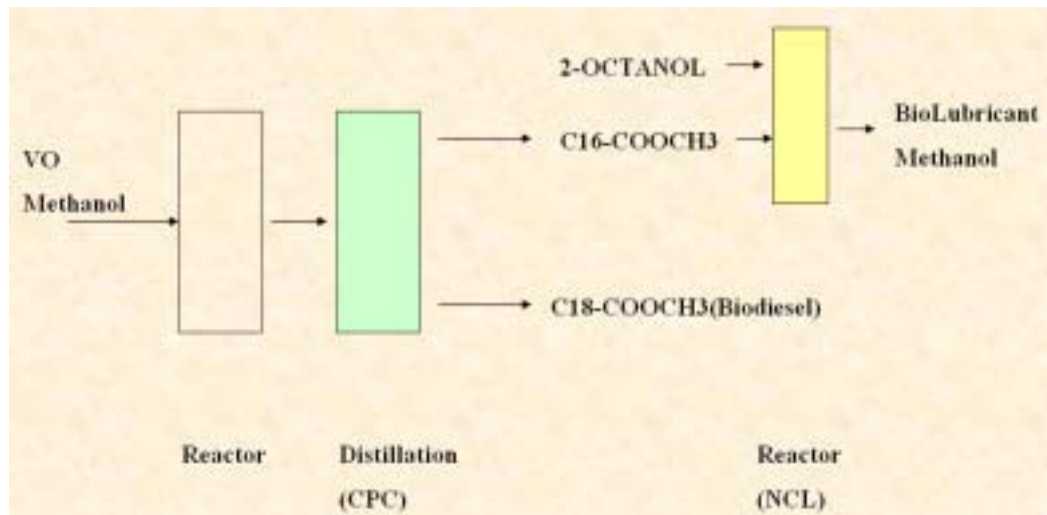


圖 3 利用棕櫚油生產符合 CNS 規範的生質柴油

五、心得與建議

1. Benefuel 公司與 NCL 發展以固態觸媒生產生質柴油的製程，目前僅進行至以小型試驗工場進行約 800 小時的老化實驗，若建造 Demo Plant 可更進一步確認其實驗結果，若要直接建工場，有其一定的風險。
2. 在訪問期間，Benefuel 公司已經與美國印地安那州 Seymour 公司簽定建立年產量 3 萬公噸的生質柴油工場，進料油採用 Soybean+Chicken fat，Seymour 公司願意承擔其間的不確性。Benefuel 建議 CPC 參與該計劃，方式與條件另議。
3. 針對 CNS 規範，以棕櫚油為進料，對生質柴油進行分餾，將其中部份 C16 分離，生產生質潤滑油，其餘部份(C18+C16)可符合 CNS pour point/冷濾點規範進料油，雙方可進一步探討合作的可行性。