

# 生質柴油焦點

## *Focus on Biodiesel*

### —生質柴油，知多少—

美國大豆出口協會/ASA-IM/Taiwan

陳介武 顧問

#### 一、引言:

隨著經濟發展在農工商業上及一般生活上，其能源的消耗甚為龐大。在能源方面，石油所提供的能源超過一半，而耗油量是衡量經濟繁榮與生活品質的尺度。換句話說，耗油量愈多，其發展與文明程度也愈高，四海皆是。

現代化的運輸，工業、電力、及農業等，可說係石油功能所造成的而世界的進步與生活水準的提升，均與石油密不可分，由此得悉其貢獻。於是，跟著而來的就是運輸工具的排廢氣污染問題，健康影響問題，甚至地球溫室效應問題，日漸嚴重並隨著工業化的加速而加深，影響國民生活品質與健康至大。因此，排廢氣污染防治，也成為空氣品質保護上的重要課題而及早開發能夠替代部份並改善排放廢氣品質的環保新能源，乃當務之急。於是，生質柴油(Biodiesel)(Fatty Acid Methyl Ester)因應而產生，以配合其需。

#### 二、生質柴油焦點:

生質柴油產業，係正在快速新興而係在全球最為熱門產業之一。歐洲已經係為世界最大的生質柴油製造者，而德國為世界生質柴油生產的龍頭。其原料以菜籽油為主，也採用葵花籽油，其生產成長甚為快速，而利用於生質柴油供為柴油引擎設備燃料，行之有年。Rudolf Diesel 博士於 1895 年發明柴油引擎(Diesel engine)，首創採用花生油為燃料，並於 1900 年在法國巴黎世界博覽會展出，已超過 100 年了。有土地的地方，就有植物，有植物的地方，就有生質原料，而生質燃料(Biofuels，包括

生質柴油 Biodiesel)可能是最佳的選擇(the best choice)之一，以貢獻人類生活並改善地球環境。

在美國每年消費 650 億加侖(Gal)石化柴油(Petro-diesel)，然而在於 2005 年卻僅生產低於 1 億加侖的大豆生質柴油(Soy biodiesel)而已。目前正在甚為快速，大興土木在各州興建大規模生質柴油工廠，以利應付需求。經由其能源政策措施(Energy Policy Act)，將予執行超低硫柴油(Ultra Low Sulfur Diesel, ULSD)的規制，而須要採用生質柴油予以配合改善潤滑性(Lubricity)功能之需，同時石油陸續漲價以致運用生質柴油成為勢必運用執行的政策方向，而經濟有效的生產價廉物美的生質柴油，予以充分供應需求並予以推廣乃為必須。

生質柴油的生產必須考量其所需油脂原料，加工技術與品質水準規範，產品行銷與供應，環境需求、教育宣導，尤其獲得政府有關政策支持，指導與配合推廣，乃為關鍵重要。

[1] **油脂原料**：在世界上可供為生質柴油的製造所需油脂原料係為精製的植物油，例如可大量不斷供應而價格較廉的大豆油或菜籽油均是。亦即其供應量充足而且價格合理或價廉為考量因素。在歐洲以菜籽油及葵花油而在美國以大豆油(黃豆油)為主要的油脂原料，供為製造符合品質需求的生質柴油。其他諸如熱帶地區的棕櫚油(Palm oil)與椰子油(Coconut oil)、米糠油(Rice bran oil)、紅花籽油(Safflower oil)、Jatropha 油(Jatropha curcas)、芥子油(Mustard oil, 即 Brassica carinata)以及動物油(如牛脂 Tallow 與豬油 Lard)，均可供用。通常考量供應量、價格、儲存品質，以及引擎作業功能(Engine performance)為其選擇標準依據。例如飽和脂肪成份較高的原料則其產品生質柴油容易產生低溫流動性問題。

另外，價廉的回收廢油脂(包括植物油與動物脂)亦可供用，但由於多含高溫處理所產生的遊離脂肪酸，以致須要另予以修飾加工為要。在沙拉油廠所產生的副產物，諸如油腳(Tank settling)、皂腳(Soap stock)，

脫臭蒸餾物(Deodorizer distillate)，廢白土(Spent bleaching earth)等，也可供為補助原料，仍須另予加工處理。

替代油油脂原料方面，在秘魯、墨西哥、印度等，地區所野生的(或種植的)Jatropha 天然作物，其含油量高到 40%，擁有其價格競爭性，係獨特地區的油脂作物原料。其油脂價格為 275 美元/公噸，比售價 450 美元/公噸的棕櫚油較為便宜。在美國 Green Fuel Technologies 公司，利用其發電廠產生的二氧化碳培養繁殖藻類(Algae)供為油脂原料。另外，經由許多優良遺傳基因改造油籽(GM oilseed crops)來生產更多的油脂，亦為可供油脂原料的另一個途徑。

## [2] 生質柴油的生產加工技術與品質:

### 1. 加工方式:

#### a) 鹼催化交酯化反應(Alkali-catalyzed transesterification):

此係目前最常用的植物油脂予以交酯化反應以製造脂肪酸甲酯(Fatty acid methyl ester, FAME, 即生質柴油 Biodiesel)係採用甲醇/油脂比率 6:1(Molar ratio)，氫氧化鈉或氫氧化鉀(%wt %)，於 60-63°C 攪拌反應 2 小時，可得轉化率 98-99%。通常這種化學法交酯化反應，要較長時間才能達到平衡，因此，為了促進反應速率，另添加有機溶劑(如 Tetrahydrofuran, THF, 四氫呋喃)並提升甲醇/油脂比率，可在 10 分鐘內完成反應，其反應溫度較低，但必須回收 THF 與較多量的甲醇為其缺點。也有採用超音波處理(Ultrasonic Treatment)以利促進反應，係為較新的技術進步。

近年來，這種化學法交酯化反應的觸媒(Catalyst)，逐漸被改用甲醇鈉(Sodium alcoholate 或 Sodium methoxide)以替代固體狀的氫氧化鈉而提升其快速反應性與方便性，成為生產生質柴油用觸媒的最佳選擇。如是，甲醇鈉成為新穎而快速成

長的應用，例如 BASF 公司係在世界上高品質的甲醇鈉龍頭製造廠，供應世界級的專注觸媒。其典型的甲醇鈉溶液產品，包括罐裝、提貨袋裝(Totes)，ISO 槽(ISO container)散裝、卡車散裝、火車散裝等。目前，主要經由 Lurgi PSI, Desmet Ballestra 以及 Crown Iron Works 等廠商提供甲醇鈉做為觸媒予以生產生質柴油的製造技術與工廠設計，可供參考。這種無水狀態的甲醇鈉做為觸媒，以提高生產效率與產品品質而以濃度 25-30% 範圍的溶液產品最為適宜有效。

甲醇鈉的安全處理作業，以下列幾項因素，甚為關鍵重要：

- 它必須儲存在乾燥場所為要。
- 其散裝儲存必須按照甲醇場合的溶劑儲存方式為必須。
- 必須避免火花、生火、熱源、電源為要。

這種新製造方式，雖然稍微昂貴，但其作業安全性甚佳，可節省人工，不需要攪拌作業，它係無水狀態，其反應效率高，產品品質佳而產率亦較高(例如 可達  $99.33 \pm 0.36\%$ )，其效果絕佳，如是，可補償抵消其較高價的觸媒成本。

b) 酵素法交酯化反應(Enzymatic transesterification):

採用酵素法交酯化反應的特點，在於可將三甘油酯(Triglyceride, TG)與遊離脂肪酸(Free fatty acid, FFA)予以一起一次酯化並不副產無機產物而減輕純化困難度。其缺點在於這種生質觸媒(Bio-catalyst)較為昂貴，同時酵素易受極性的短碳數醇類(如甲醇、乙醇)予以不活化。雖然，其轉化率亦可達 97-99%，但其反應時間較長(溫度 40-60°C，8-48 小時不等)。採用固定化酵素(Immobilized lipase of *Thermomyces Lanuginosa*)，可予以再生酵素活性。通常其酵素轉化效率(即活性)，易受油脂中所存在的磷脂(Phospholipid)予以阻礙而不活性化。因此，原料油脂必須予以徹底脫膠

(Degummed)為要。於此，可採用各種酵素，諸如 *C. antarctica*, *T. lanuginosa*, *Pseudomonas cepacia* 等。

如是，該法可另適用於高酸價原料，諸如油炸廢油脂、廢白土油脂以及皂腳廢油等，將 TG 與 FFA 一起予以酯化為其特點。

## 2. 建廠須知:

- 工廠及其周圍地區，必須劃為防爆(Explosion-proof)區，蓋由於生質柴油生產所使用易燃物料(甲醇 Methanol)的存在所致。
- 壓力裝置(Pressure vessel)必須符合 ASME (American Society of Mechanical Engineers)或其他有關規制標準，採用適宜的建造材料為要。所有馬達、電器開關、控制管線、照明等，必須採用防爆型(Explosion-proof)者，並予絕對掌控予以監測其安全作業。
- 在美國，職業安全與健康管理局(The Occupational Safety and Health Administration, OSHA)要求採用製造過程安全管理(Process Safety Management, PSM)制度以利掌控。美國環保署(U.S. EPA)亦要求施行 PSM 管理。
- 另外，甲醇儲槽內採取不活性氮封(Nitrogen blanketing)措施以防止災害。

## 3. 品質規範與品管:

- 生質柴油品質必須符合美國 ASTM 標準規範(Biodiesel Standard, ASTM D6751)或歐洲 EN14214 標準規範(Biodiesel Standard, EN 14214, Europe)，並且應予絕對執行掌控品質為要。
- 生質柴油品質絕對符合標準規範為第一要件而產率為另一個

要件，以高收率生產，降低成本。生質柴油的將來，在於高品質產品。

如是，必須符合高產率、高產量、低成本、超標準品質，獲得市場信心而建設可再生燃料的現代工廠(State of the art biodiesel plant)。

- 減廢措施，以免二次污染。
- 以符合經濟規模的生產規模為宜。例如，至少 10,000 公噸/年的連續式工廠設備為宜。
- BQ-9000 品質保證計劃(BQ-9000 Certification): 它包括燃料儲存作業，處理加工、管理、以確保在銷售過程中的燃料(即生質柴油)品質，必須符合 ASTM 規範。它係品質革新(A revolution in quality)的產業計劃(Industry Program)而經由美國國家生質柴油委員會(National Biodiesel Board, NBB)及 Canada Renewable Fuel Association，以獲得生質柴油燃料廠商認證(Accreditation of Producer)與銷售市場保證(Certification of Marketers)。

其目的在於: ①成功的商業化獲得公共肯定。

②保證符合 ASTM 品質規範。

③生產製造與推廣，建立品質過程(Quality Procedure)。

④在銷售過程中，提供品質追蹤機制，獲取市場消費信心。

目前，它係合作而自願申請的燃料品質計劃，類似國際品質認證(ISO-9000)的一種品質認證制度。

- 品質焦點問題:
  - ①油料過濾機阻塞(Filter clogging)，諸如甘油殘留過多，磷脂殘留過多，則易引起作業問題。

- ②低溫流動性(Cold flow properties)不佳，引起寒冷天氣的儲存與處理問題，而應設法降低其 Cloud point 為要。
- ③須添加抗氧化劑(Anti-oxidant)，以確保穩定性。
- ④對橡膠易于溶解而易引起污染與阻塞，因此管件材料必須使用耐溶材質者為要。
- ⑤在儲存當中，須予追蹤保持良好燃料品質(尤其 6 個月以上時)。
- ⑥確保水份 300ppm 以下為要。
- ⑦修飾品質方向：更低遊離脂肪酸(FFA)含量、更低粘度、更低金屬成份含量、更佳的穩定性品質。

- 超低硫柴油(Ultra Low Sulfur Diesel, ULSD):

在美國，將予以規制採用超脫硫石化柴油而從 2006 年 6 月 1 日起，至少 80%的所有高速公路車輛柴油，必須採用 15ppm 硫含量的超低硫柴油(ULSD)，其最終期限為 2006 年 10 月 15 日(據 U.S. EPA 公佈)。2010 年 5 月 31 日以後，所有高速公路車輛用柴油，必須嚴守此規制。生質柴油係為石化柴油的良好潤滑劑，可供為添加劑以利增進石化柴油的潤滑功能，減少設備磨耗而以免影響作業。因此，採用 B2、B5、B20 生質混合柴油為其趨勢，以配合需求。

另外，除了減少環境廢氣，同時亦須確保車內空氣品質(In-bus air quality)，以確保顧客的健康與衛生，乃為目標趨勢之一。

- 4. 由於增產生質柴油，以致甘油(Glycerol)生產過剩而引起業界關心，因此積極研發甘油新用途，係為另一個關鍵課題。研發甘油的新用途，乃當務之急，諸如，多元酯(Glycerol poly ester)以供乳化劑、潤滑劑、生質聚合物(Biopolymer)(供為生物

可分解塑膠)，生質表面活性劑(Biosurfactants)，以及製造丙二醇(Propylene glycol)供為環境友善的燃料油生質防凍劑(Bio-Antifreeze)等等均是。

### [3] 生質產品行銷:

1. 在歐美諸國，生質柴油燃料，均係為快速成長的產業部門之一。在美國尤其經由國家生質柴油委員會(NBB)與美國大豆協會(ASA)予以大力推廣應用環境友善(Environmentally friendly)的生質柴油。
2. 各國政府立法支持生質柴油，以利裨益能源安全(Energy security)、健康(Health)、環境(Environment)以及經濟(Economy)。全球石油價格高漲，使得更為促進生質柴的應用，其推廣行銷，仍以嚴格的品質為關鍵重要，以利永續經營，益於社會與國民健康環境，提高生活品質為要。
3. 生質柴油產銷:

歐洲諸國生質柴油生產量，到 2010 年預估將達 750 萬公噸/年。在美國，業已從 2000 年的 200 萬加侖(Gal)/年，將成長到 2006 年計劃中的 1 億 5,000 萬加侖/年以上的生產規模。目前美國擁有 65 家生質柴油工廠，而且尚有 50 家正在建廠中。預估 2015 年將達 10 億加侖/年的規模，其成長驚人快速，嘉惠其生活環境。

美國生質柴油發展的推動力，在於其國家能源政策，生質柴油燃料稅優惠措施(Excise tax credit)，ASTM 品質規範，EPA 所提倡健康效應(Health effects)，USDA 的各項能源計劃，減輕依靠進口石油以及其技術進展，以利快速成長。目前，其各項優惠措施均到 2008 年底為止，但正在促其立法執行超越 2008 年，以利加強生產更多的生質柴油，予以供應。

- 柴油車輛的燃料經濟效益:

石化柴車輛比汽油車輛，其燃料經濟效益較佳 20-40%，例如 Volkswagen 車型擁有 32% 改善效益，以減少消費石油(或珍惜節省石油)為要。據報導，若到 2020 年以前，生質柴油銷售能夠擁有石化柴油市場的 30% 則美國可節省 35 萬桶 (barrels)/日的進口石油。在美國其柴油車輛正在增加佔有率，而到 2012 年預估佔有總車輛數的 13%，進而 2015 年急增到 15.5%，但仍比歐盟為低。如是，生質柴油(Green diesel)將逐漸被認知與肯定，係為其商機，而提升柴油車的形象。

4. 推行 BQ-9000 認證，以確保運用品質，(如上述)，以利獲得消費信心而推廣採用生質柴油，保護環境與健康。
5. 聯邦生質基質產品優先採購計劃(Federal Biobased Products Preferred Procurement Program):

依據美國大豆聯合委員會(USB Issues) Issue 32, May 2006 報導，經由大豆提成基金(Soybean Checkoff)的協助，美國農業部(USDA)企圖使公共機關予以使用經由美國大豆及其他穀物所製造生質基質工業產品，以利經營其國家事業。

農業法案(2002 Farm Bill)的規制要求聯邦政府部會在其作業過程中，若產品的品質，價格及其可供用性與石化基質產品相當時，則優先採購生質基質產品供用。USDA 在經常的工作上，使用生質產品，諸如生質柴油、生質潤滑劑、生質塗抹油、油壓機油(Hydraulic fluids)，大豆溶劑(Soy solvent)、去油污劑(Degreaser)等，使得大豆提成基金投資可供發展大豆新用途。USDA 訂定的 Federal Biobased Products Preferred Procurement Program, 係為短期的新興商機以利提升美國大豆的應用。2003-2005 年的特別計劃(生質基質產品計劃 Bio-based Products Initiative, BPI)，係供為連繫大豆生質產品廠商與廣大的貨物與

服務採購系統，以利推行為要。其活動包括生質產品的宣導，機關簡訊，網站以及有關研討會，以利報導許多聯邦政府工作人員應予負責認識、採購、執行 BPI 與大豆生質產品可供用性。如是，可容易協助執行新採購規則並使其作業順暢以利提升採購大豆基質產品，將鼓勵採購更多的生質基質產品，益於其國家經濟。

6. 教育宣導，以應付未來的挑戰:

- 長期燃料穩定性
- 超低硫柴油規制的衝擊
- 快速簡便方法以利掌控生質柴油品質
- 副產甘油新用途的研發與運用
- 研發高油份 GM 大豆油籽，以提升油脂產量

**三、結言:**

以上概說近來世界上生質柴油(Biodiesel)有關焦點，以供提升研發，運用與推廣，並促進保護空氣品質與環境而利於健康，更益於整體效益。期能建立共識而共同為環保努力，將可大幅提升生活環境品質，吾人之幸矣。

**參考資料:**

1. The Biodiesel Handbook, AOCS, Press, 2005
2. INFORM (AOCS), Special supplement, May 2006
3. Biodiesel magazine, USA, February, March, April & May, 2006
4. Government Biobased Procurement, USB Issues, ASA, U.S.A. May 10, 2006