

---

# 台灣中油生質能源開發研究

吳榮宗

台灣中油公司 綠能科技研究所  
Green Technology Research Institute  
CPC Corporation ,Taiwan

2012.10.04

(簡報版)

# 再生能源與生質化學品之綠色未來

---

- 地球暖化，全球氣候變遷，保護地球意識逐漸高漲。
- 石油時代帶來全球人類經濟的發展與生活的改善。
- 保護地球生態環境的需求，趨動後石油時代的來臨。
- 如何因應後石油時代的來臨，是全球人類急需面臨之重要課題。**[糧食、能源、生態、民生用品、資通訊等]**
- 再生能源與生質化學品之開發，是全球人類即將面對之綠色未來。

# 政府新能源政策規劃

## 配合政府推動「綠能產業旭升方案」六大新興產業

(經濟部2007年2月6日核定「推動生質柴油與生質酒精」執行計畫

2009年11月5日核定「綠色能源產業旭升方案」)

(總統未來四年施政重點，將以五大支柱提昇全球競爭力，讓台灣脫胎換骨，其中之一為「打造低碳綠能環境」，鼓勵民間擴大對綠能產業、綠色建築與綠色生產之研發與投資，讓綠色產業成為帶動就業與成長之新亮點)

- 一、太陽光電
- 二、LED照明光電
- 三、風力發電
- 四、生質燃料
- 五、氫能及燃料電池
- 六、能源資通訊

# 「中油綠能科技研究所」成立之目的與定位

---

- 配合政府推動再生能源、高值低碳及環保節能之新能源政策，期能於2015年綠能產業產值達1.2兆元，引導台灣成為綠能產業大國。
- 協助公司拓展現有之營業範疇，逐步邁入再生能源、高值低碳及環保節能之綠能產業，研發預算於5年內提高至50億元，期能創造700億元營收。
- 帶動高廠順利轉型為高科技、綠經濟之綠能產業園區。
- 定位：為本公司再生能源、高值低碳及環保節能產業之研發樞紐。

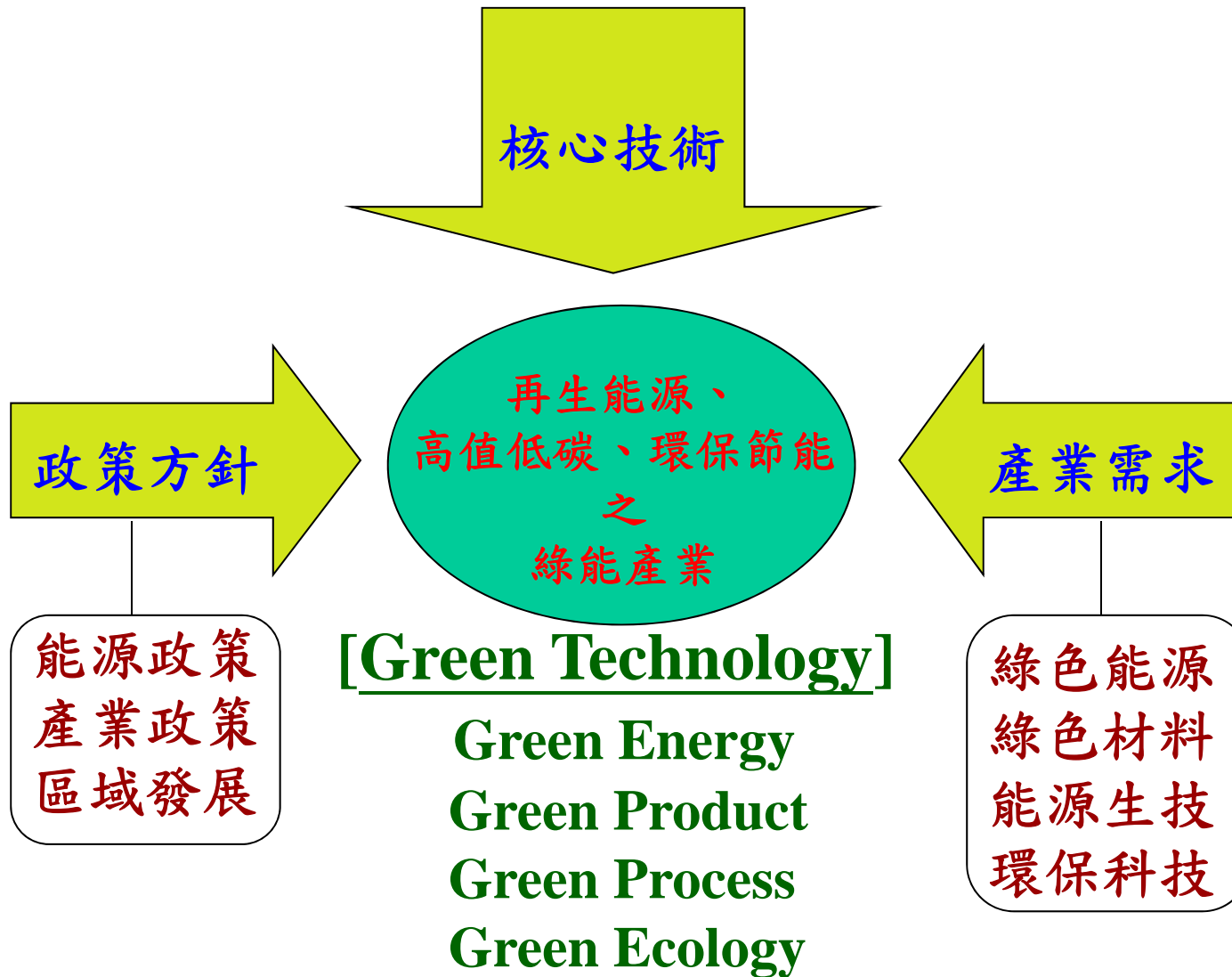
[100年9月1日成立籌備處，101年3月1日正式成立]

# 研發策略(1/2)

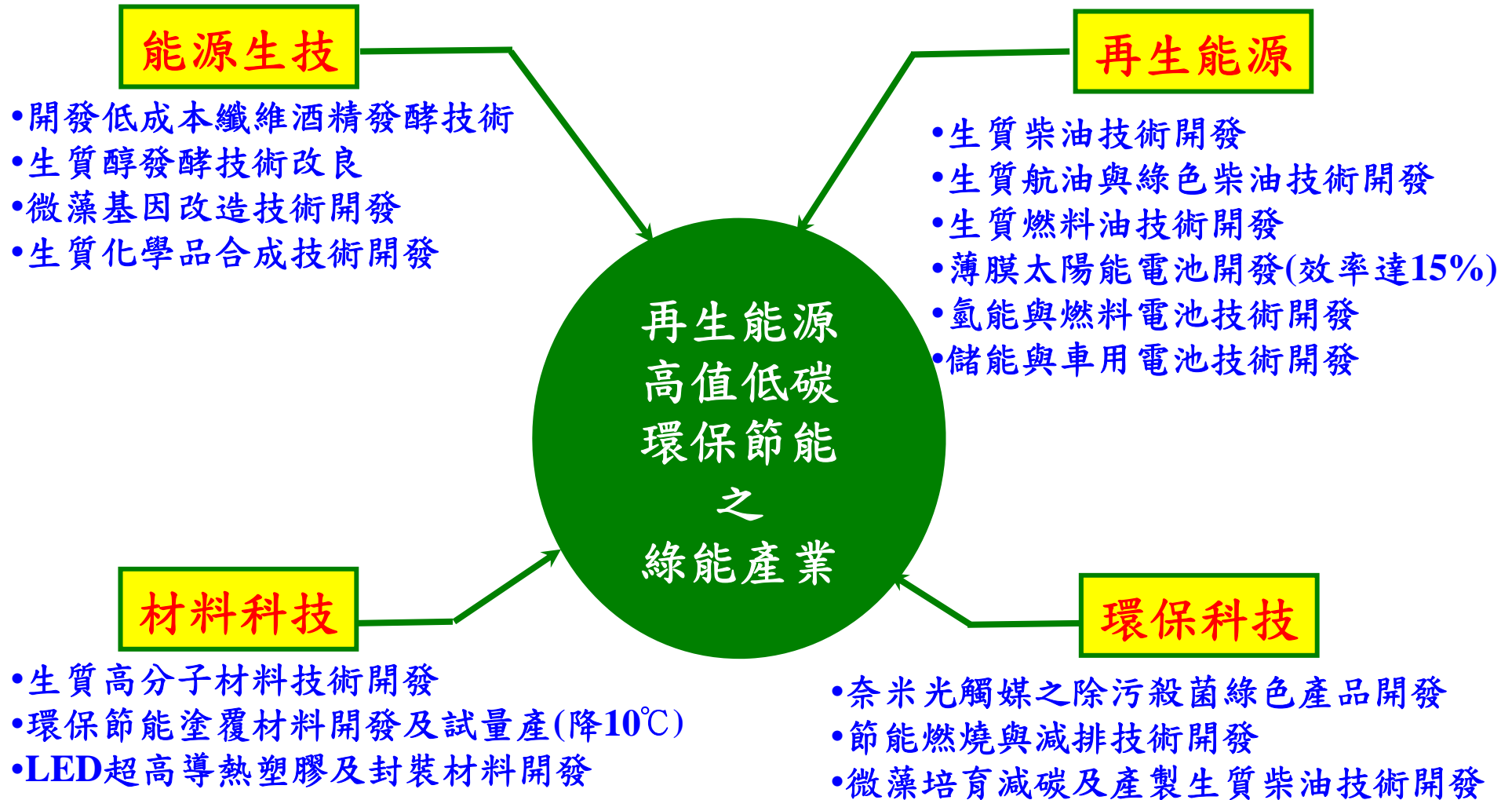
---

- 以科技整合及策略聯盟方式，厚植綠能科技產業研發之基礎。
- 建立核心技術，進行有商業化價值之綠色產品與技術開發。
- 提供國內外產、官、學、研綠能科技研究之整合平台。
- 配合公司經營策略及政府新能源政策之推動。

## 二、研發策略(2/2)



# 個別核心技術之研發藍圖



# 四、擬投入之綠能科技產業狀況分析

## (一)生質能

### (1)生質柴油

- 國內目前已使用B2柴油，預計105年提高至B5柴油，每年生質柴油需求量將超過25萬公秉，國內產能不足，需部分進口，產值近百億。
- 生質柴油開發關鍵在於料源及生產技術(以麻瘋樹及微藻為主要目標)
- 以本公司之經驗與外單位合作，開發交換酯化新技術，以及棕櫚廢酸超臨界酯化技術，可解決環保問題及降低生產成本。
- 如開發成功，可考慮技術移轉合資生產或自行生產。

### (2)生質醇(乙醇/丁醇)

- 政府規劃107年推E3酒精汽油，酒精需求量每年超過30萬公秉，產值近百億。除可用於酒精汽油外，亦可用來生產生質乙烯。
- 第二代纖維酒精尚未成熟，須以第一代發酵方法生產，可考慮合資方式或自行生產。
- 未來將以本公司之經驗與外單位合作，配合超臨界醱化技術，開發纖維素酒精生產技術。
- 目標是開發酵素，降低生產成本至每公升20元以下。



# 四、擬投入之綠能科技產業狀況分析

## (一)生質能

### (3)生質航油/綠色柴油

- 配合106年歐盟之BJ10航油政策，國內須有能力生產此類航油。
- 主要是利用加氫處理方式，進行生質油之加氫除氧，生產綠色柴油 (Green diesel)，或進一步異構化生產生質航油。亦可由此製程產製高碳數直鏈烷烴。
- 本公司已有經驗，應可自行開發，其中非食用油料源之取得是關鍵，預估每年 BioJet 需求量約26萬公秉，產值約70億。

### (4)生質燃料油

- 麻瘋樹仔廢棄物及竹子，在高溫下快速裂解，生產生質燃料油，並進一步加氫處理，改善油料品質，亦可作為傳統燃料油添加物，塔底油可作為負極碳材原料。
- 利用本公司媒裂工場大量廢觸媒，裂解生質物，生產生質燃料油。

## 研究目的

- 台灣自99年推出B2生質柴油後，並規劃105年提昇至B5，屆時生質柴油需求量將高達25萬公秉，符合建廠生產的經濟規模，可評估建廠的可能性。
- 目前主要商業製程生產生質柴油之技術為液相觸媒轉酯化反應，但已有多家廠商積極投入固相觸媒轉酯化技術開發與生產。另外一潛力開發技術為採用加氫製程生產穩定且高品質的綠色柴油，其優點為生產製程可與現有石化製程相結合，並可進一步搭配異構化與選擇性裂解反應生產生質航空燃油，是一極富潛力的替代能源技術。
- 以熱裂解技術生產生質燃料(汽、柴油)是可行的製程，目前工研院以熱裂解技術生產工業用生質燃料油已有初步進展，藉由策略聯盟合作計畫，共同開發生質物熱裂解生產技術，再配合自主開發之加氫與異構化/選擇性裂解技術生產高價值之生質燃料。
- 以生質物酸解及異構化成Fructose後，經由脫水、氫化及氫解反應合成HMF及DMF，前者為生質高分子原料，後者可用來取代生質酒精，克服生質酒精汽油產生之困擾。
- 將自主開發之生產技術以試驗工場進行小型量化產製生質燃料，並進行經濟效益評估，期望研發之生產技術具商業投資價值。

# 生質燃料製程技術開發

原料

生產技術

產品

化學式

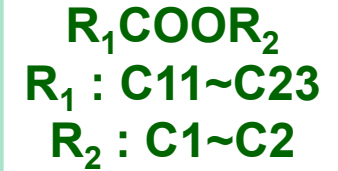
生物性油脂

- 大豆油
- 麻瘋樹油
- 動物性油脂
- 廢食用油

轉酯化反應

- 均相觸媒
- 固態觸媒
- 生物酵素
- 超臨界流體

生質柴油



加氫處理

綠色柴油

$C_{12} \sim C_{24}$   
Paraffin

異構化反應  
選擇性裂解反應

生質航空燃油

$C_{10} \sim C_{16}$   
Paraffin

(固態)生物質

- 稻桿、竹子
- 麻瘋樹廢棄物

熱裂解技術

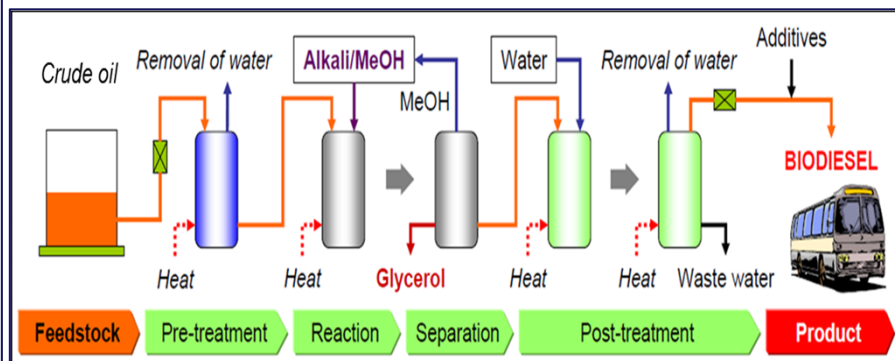
生質燃料油

成分複雜  
含氧量高

## 研究目標 (一)

### • 植物油固態觸媒轉酯化生產生質柴油

#### □ 均相觸媒轉酯化之商業化製程：



摘錄至Shiro Saka於”2006 Sustainable Energy and Development”之簡報資料

#### □ 計畫目標：

- 以不同進料油品(大豆油、麻瘋樹油、廢食用油...)進行生質柴油生產及其效能評估。
- 以不同觸媒進行生質柴油生產測試與觸媒性能評估。
- 開發最適製程與建立最佳操作參數。
- 製程技術之經濟效益評估。

#### 均相觸媒 (NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>...)

- 甘油品質
- 複雜的分離純化步驟
- 產生鹽類與廢水
- 消耗酸/鹼觸媒
- + 操作條件 (T & P)
- + 醇油比

#### 固態觸媒 (CaO, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>...)

- + 分離純化步驟簡單
- + 甘油品質
- + 產生鹽類與廢水
- + 不消耗酸/鹼觸媒
- △ 操作條件 (T & P)
- △ 醇油比

#### 超臨界流體 (不需觸媒)

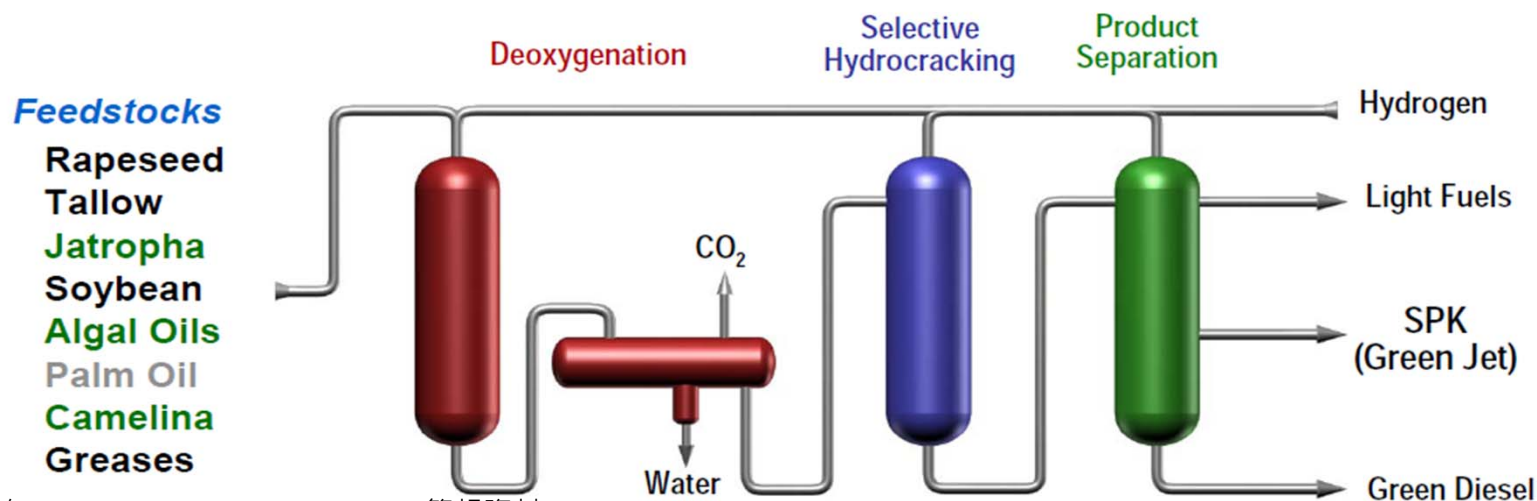
- + 甘油品質
- + 分離純化步驟簡單
- + 不產生鹽類與廢水
- + 不用觸媒
- 操作條件 (T & P)
- 醇油比

## 研究目標 (二)

- 植物油加氫生產綠色柴油與生質航空燃油

### UOP Renewable Jet Process

UOP  
A Honeywell Company



摘錄自“UOP Renewable Jet Process”簡報資料

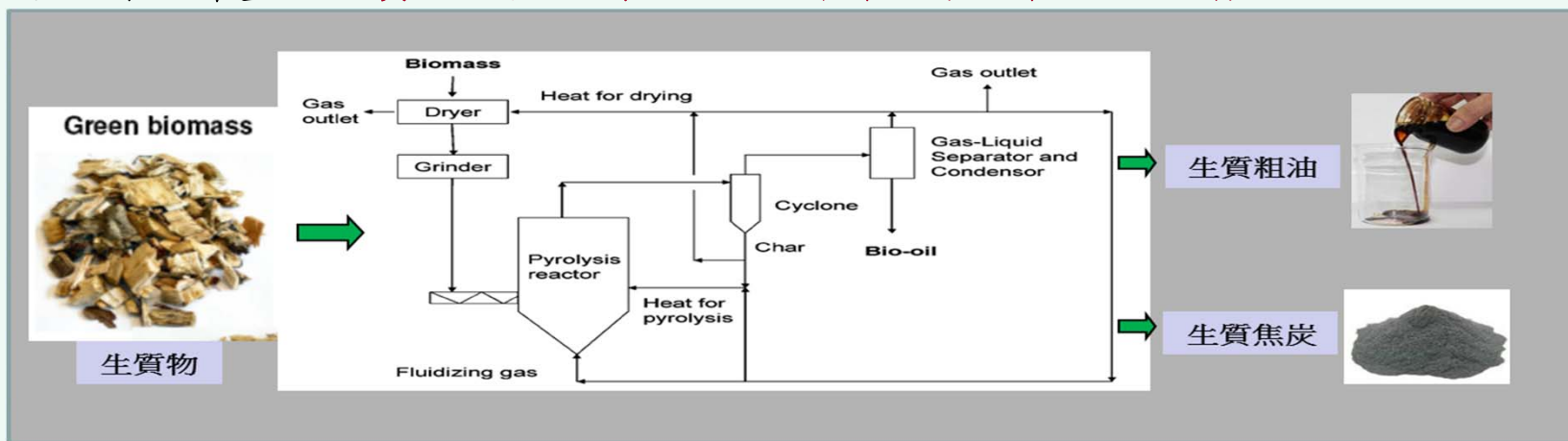
- 植物油需經由加氫製程才能產製高品質之綠色柴油或生質航空燃油，本計畫研究目標包含：
  - 以不同進料油品(大豆油、**麻瘋樹油**、廢食用油...)進行生產效能評估。
  - 以不同觸媒(加氫飽和、異構化、選擇性裂解反應)進行生產測試與觸媒性能評估。
  - 開發最適製程與最佳參數建立。



### 研究目標 (三)

## • 熱裂解生質油加氫技術探討

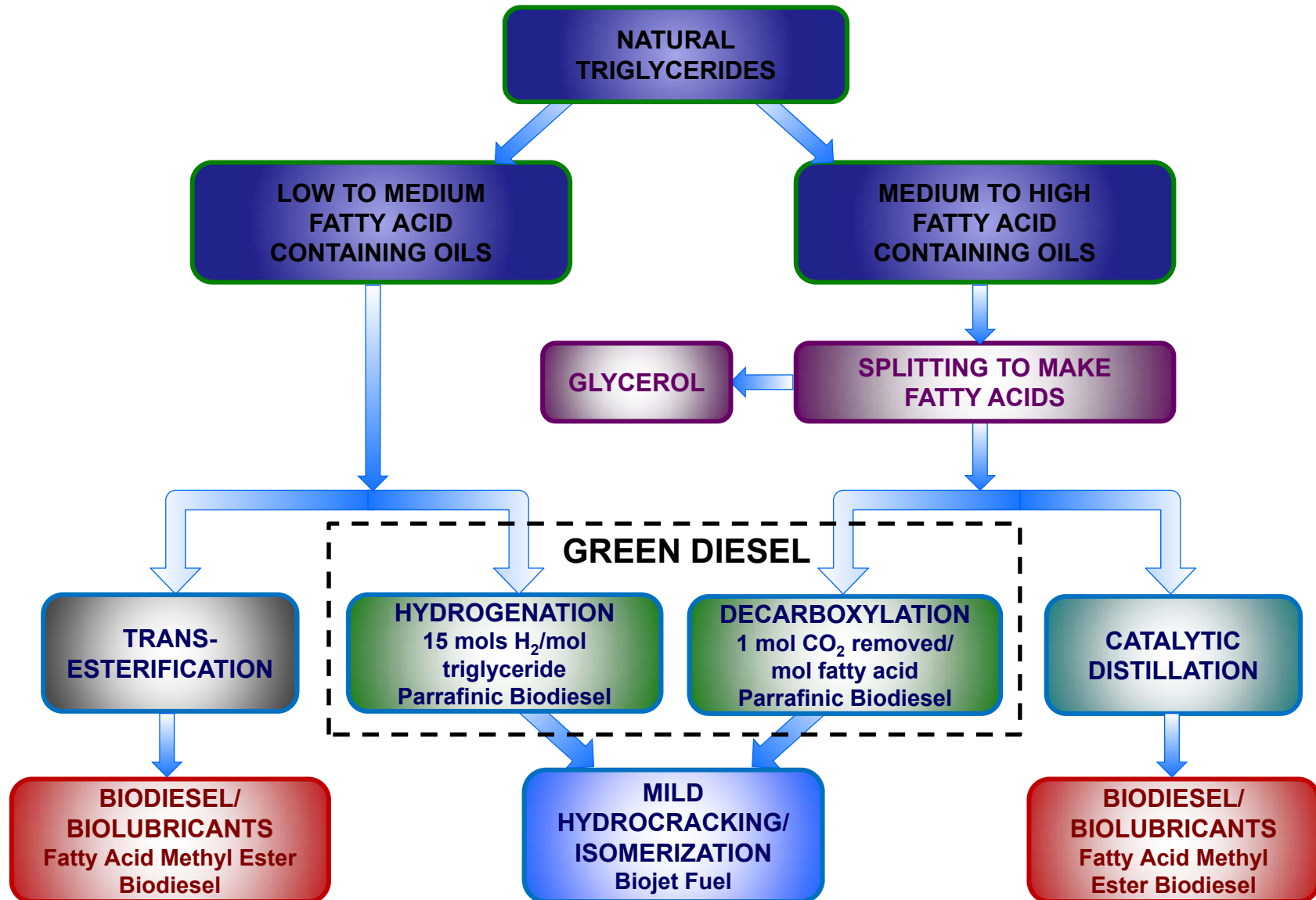
### □ 委託研究計畫：生質物生產工業燃油先期研究 (工研院綠能所)



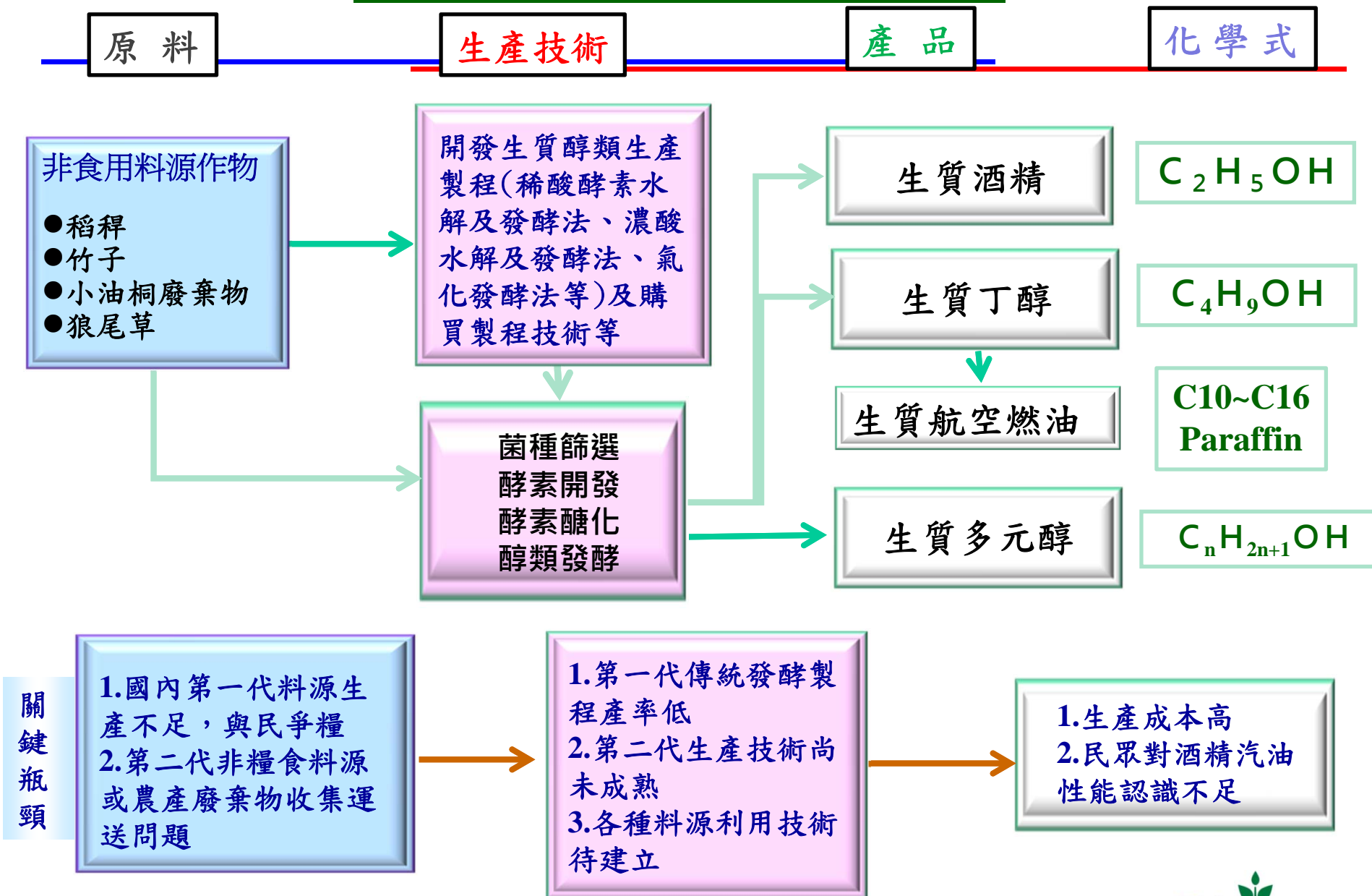
- 生質物：麻瘋樹廢棄物及竹子
- 工作內容：(1)生質廢棄物基本性質分析。(2)生質物快速裂解產油最佳操作參數建立及產率分析。(3)裂解產物特性分析。(4)快速裂解製程模擬與分析。
- 計畫目標：可連續進料2小時、生質物處理量每小時4公斤、以氣泡式流體化床技術完成生質物快速裂解產油測試研究，其生質物產油率達50wt%以上

- 自行研究規劃(1)配合本所開發之加氫技術與設備，將工研院生產之生質燃料油進行加氫與異構化/選擇性裂解反應製程，進行油品品質改善，提高生質燃料價值。(2)利用媒裂工場媒裂廢觸媒裂解生質物。

# Project Overview



# CPC生質醇類生產技術開發





# 發展歷史與菌生長史

1861年: Louis Pasteur首次使用微生物厭氧發酵來製造丁醇

1912年: Weizmann篩選出*Clostridium acetobutylicum*

1939年(日治後期): 嘉義化學工場

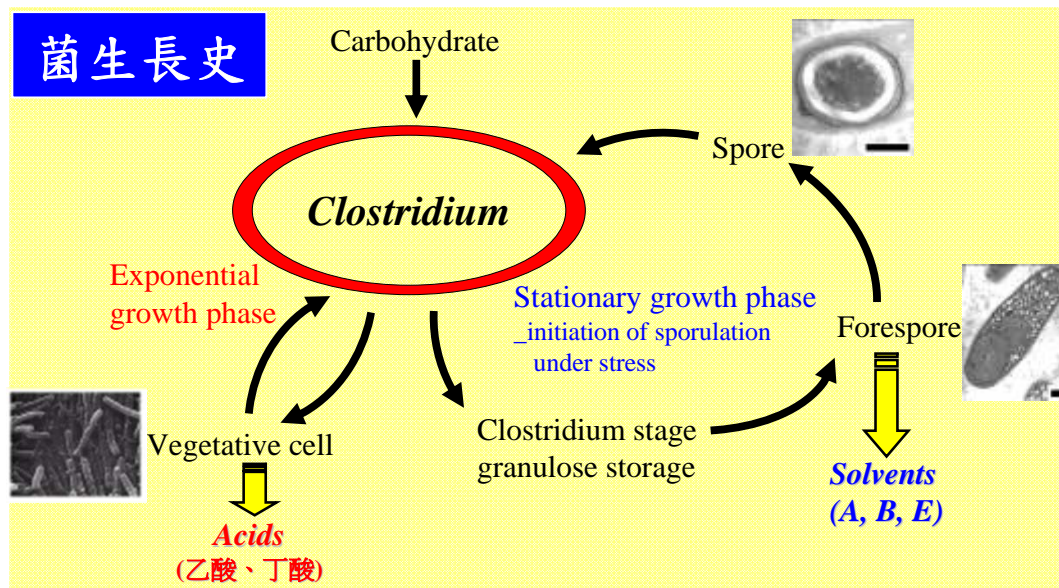
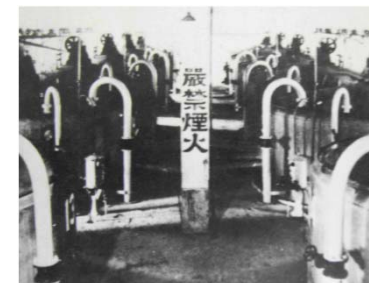
\_日本六大丁醇發酵廠之一

\_日本海軍、台灣拓殖株式會社

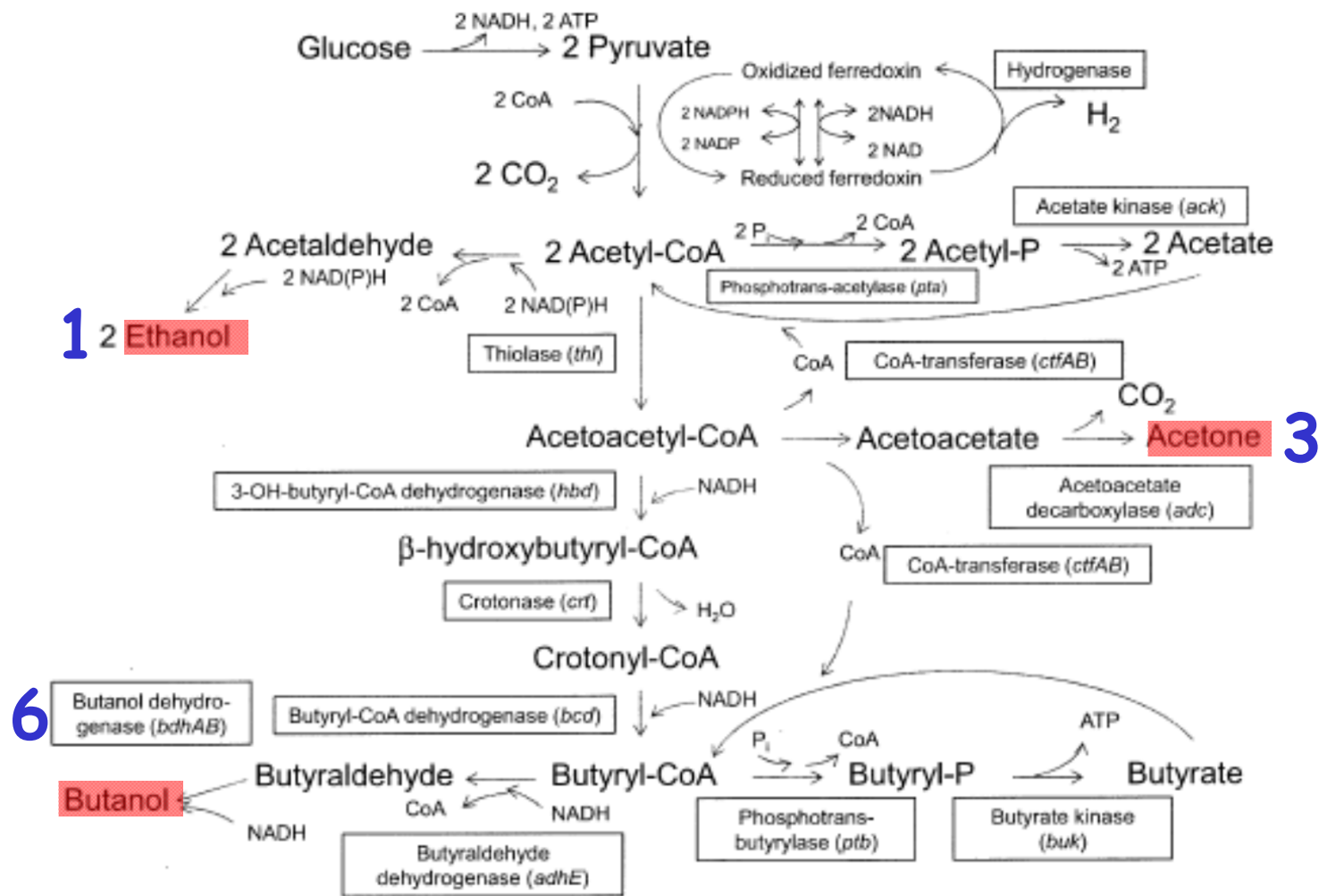
\_發酵蒸餾製造丁醇、丙酮與乙醇溶劑(原料: 蕃薯簽、生蕃薯)

1947年: 嘉義溶劑廠成立

1959年: 結束發酵溶劑生產(石油溶劑取而代之)



# ABE 發酵 (*Clostridium*)



A:B:E=3:6:1

# 技術發展

- ◆ ABE fermentation (因為毒性使BuOH最終濃度很難超過 **14 g/L**，目前文獻最佳濃度約**20 g/L\_基改突變株**)。
- ◆ In a batch process, the productivity is limited to **less than 0.50 g/L/h** (low cell concentration, product inhibition)
- ◆ The cell concentration inside the bioreactor can be increased
  - ✓ Immobilization—reports of **15.8 g/L/h** (Qureshi et al., 2005)
  - ✓ Cell recycle—reports of **6.5 g/L/h** (Ezeji et al., 2006)
- ◆ Recovery improvement
  - ✓ Gas stripping
  - ✓ Liquid-liquid extraction
  - ✓ Perstraction
  - ✓ Pervaporation

# 市場價值及應用

◆ Global market of 3M ton/year (market value over \$4 billion)

\_為 iso-BuOH 的 7 倍

價格: n-BuOH\_ \$4.88/gallon (2012/7)

◆ 應用

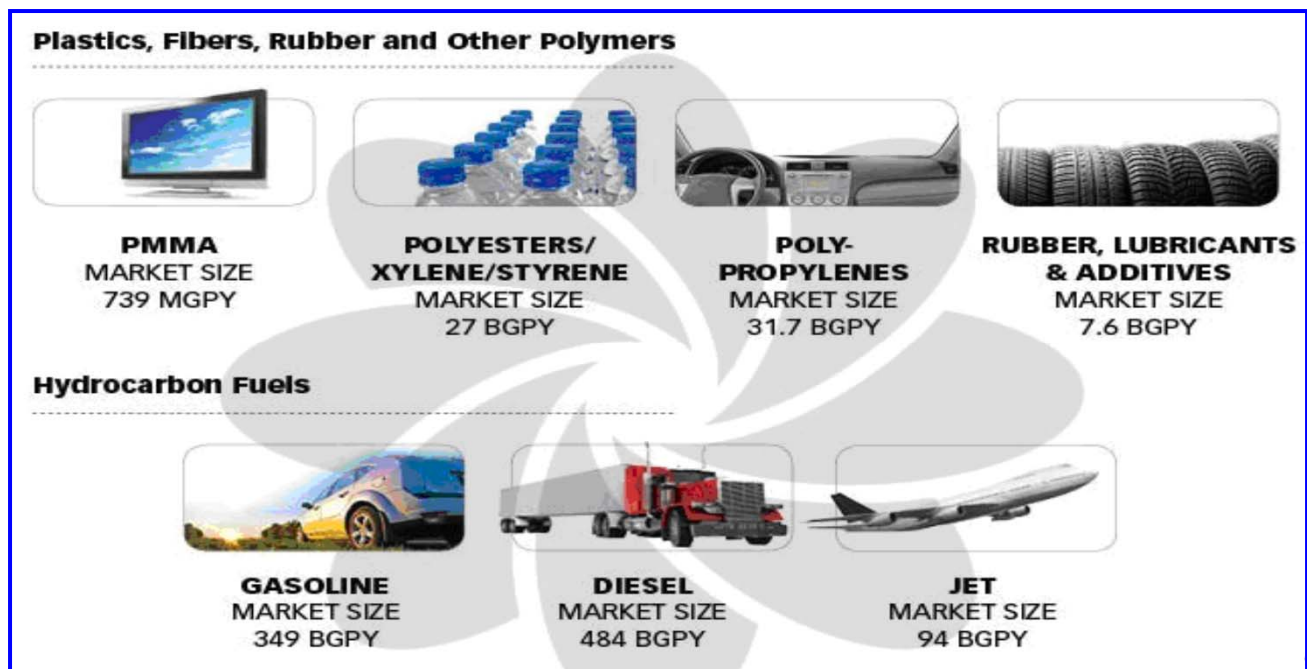
- ✓ Solvent –for paints, coatings, varnishes
- ✓ Plasticizers –to improve how a plastic material processes
- ✓ Coatings –as a solvent for a variety of applications,
- ✓ Chemical intermediate or raw material –for other chemicals and plastics
- ✓ Textiles–as a swelling agent from coated fabric
- ✓ Cosmetics –makeup, nail care products, shaving products
- ✓ Drugs and antibiotics, hormones, and vitamins
- ✓ Gasoline (as an additive) and brake fluid (formulation component)

# 市場價值及應用

◆ Global market\_about \$560 M/year 價格: iso-BuOH\_\$4/gallon (2012/7)

◆ 應用:

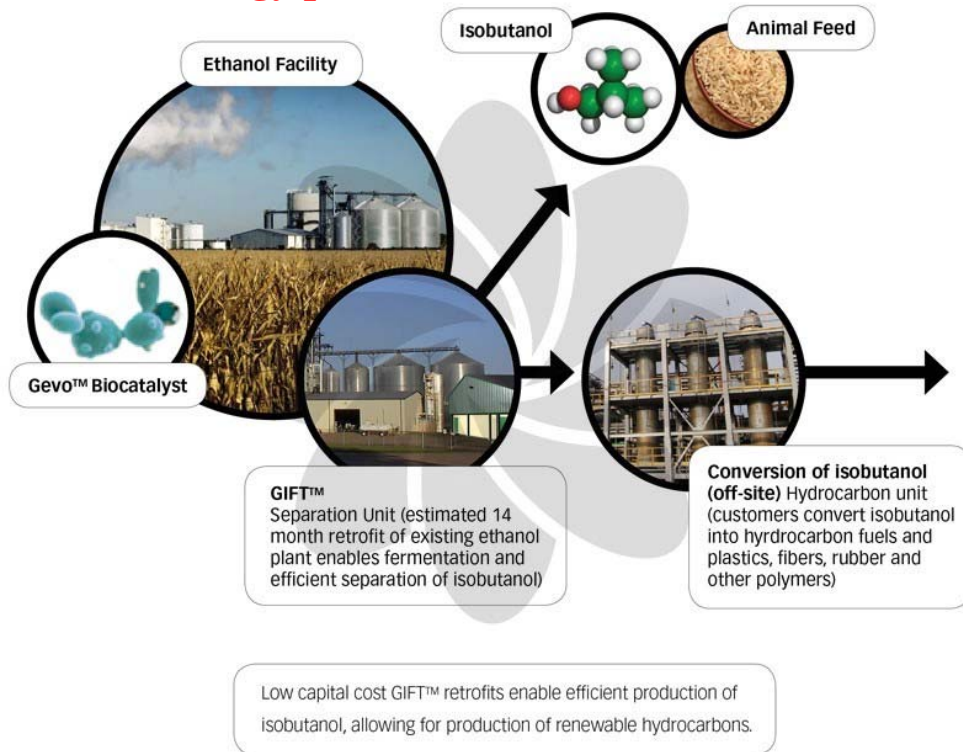
- ✓ Direct solvent –for surface coatings and adhesives
- ✓ Chemical intermediate
- ✓ Dispersing agent –cleaning preparations and floor polishes
- ✓ Processing (extraction) solvent –flavor and fragrance manufacture, pharmaceutical, pesticide
- ✓ Additive –in gasoline and deicing fluids
- ✓ Flotation agent





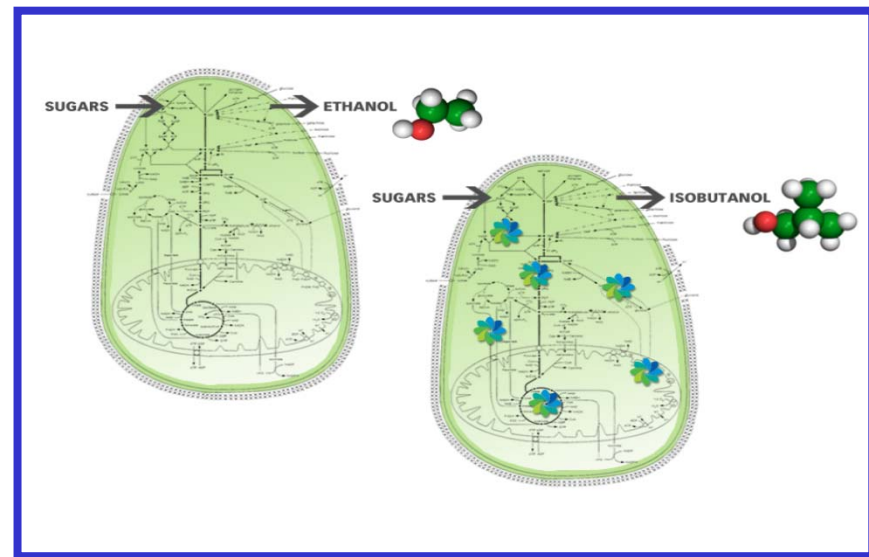
## 掌握技術

**Gevo's proprietary integrated fermentation technology platform (GIFT®)**



◆ Gift分成兩部分:

1. 基改酵母菌專利 (第一代)，宣稱只產生iso-BuOH，無副產物。
2. 分離iso-BuOH的專利。



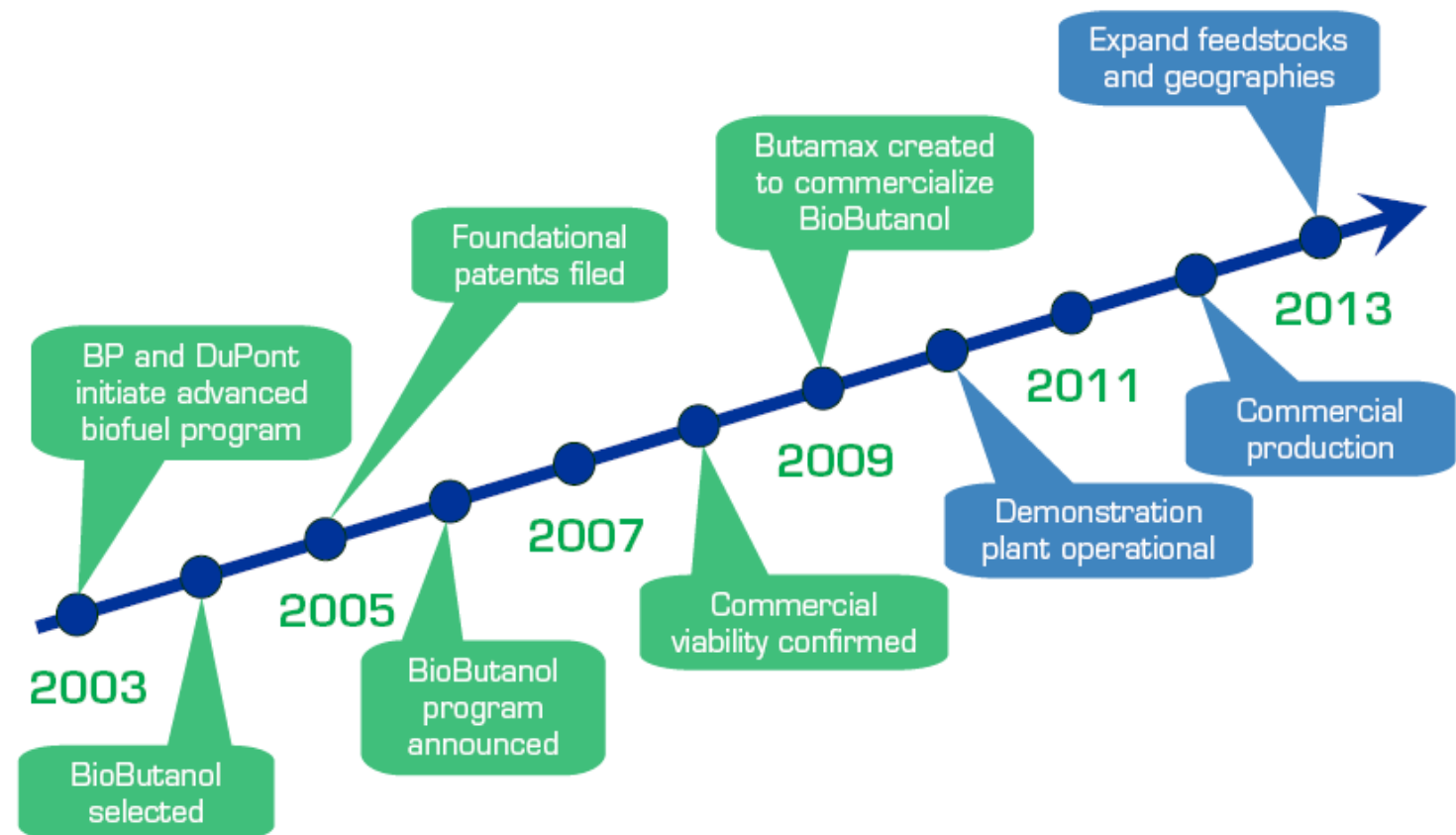
---目標 (Cellulosic iso-BuOH)---

獲\*Cargill 唯一授權，將來自纖維生物質的糖轉變成isoBuOH。

\*Cargill: one of the world's largest agricultural processors

## 目標

1. 利用**各種生質料源** (包含纖維素料源) 生產iso-BuOH。
2. 將生質丁醇引進**燃料市場**。



# 優劣比較

	n-BuOH	2-BuOH	t-BuOH	iso-BuOH
Toxicity limit (生物)	1.4%	11+% (2,3-butanediol)	-	6%
最高濃度 (發酵液)	2%	11+% (2,3-butanediol)	-	6%
轉化率 (g/g sugar)	0.25	0.345	-	0.38_Gevo (研討會資料)
gal./ton of cornstalks	<35 (n-BuOH)	80 (2-BuOH)	-	-
缺點	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 生物毒性高</li> <li>• 菌種操作難 (厭氧)</li> <li>• 轉化率及產率低</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 需額外之化學轉換作用</li> <li>• 發酵用菌種為人類病原菌，具致病性 (肺炎)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 生物法無法產生</li> <li>• 易溶於水</li> <li>• 室溫下為固體</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 發酵法產生濃度較低_6% (具毒性)</li> </ul>
優點	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Global market of 3M ton/year (market value over US\$4 billion) _為iso-BuOH的7倍</li> <li>• 應用範圍廣泛</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 高轉化率_ 發酵反應: 90-95% 化學反應: 95%</li> <li>• 發酵中產物毒性低 (11+%)</li> <li>• Lower boiling point than water (利純化)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 應用範圍廣泛</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Yeast易操作、其基因研究及生理研究清楚、已有許多可利用的工具與技術</li> <li>• 不需複雜設備、不易污染、已有長時間使用於生產EtOH的經驗</li> <li>• 適合煉製</li> <li>• 應用範圍廣泛。</li> </ul>



# 特性比較

Property	n-butanol	isobutanol	2-butanol	3-butanol
Density at 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	0.810	0.802	0.806	0.781
Boiling Point (°C)	118	108	99	82
Water Solubility (g/100mL )	7.7	8.0	12.5	Miscible
Flash point (°C)	35	28	24	11
MON	78	94		89

Karabektas & Hosoz , 2009 (MON isobutanol)

	Butanol	Isobutanol	Gasoline	Ethanol
Heating value (MJ/L)	29	29	32	21
Vapor Pressure (psi)	0.08	0.17	0.1- 30	1.1
Blended VP (psi)	6.4	6.8	7.8 – 15	20
Avg Octane number	87	110	90	116
Cetane number	17		0-5	5 – 8
Freezing point (°C)				
Hygroscopicity	low	low	low	high
Fits current infrastructure	yes	yes	yes	no

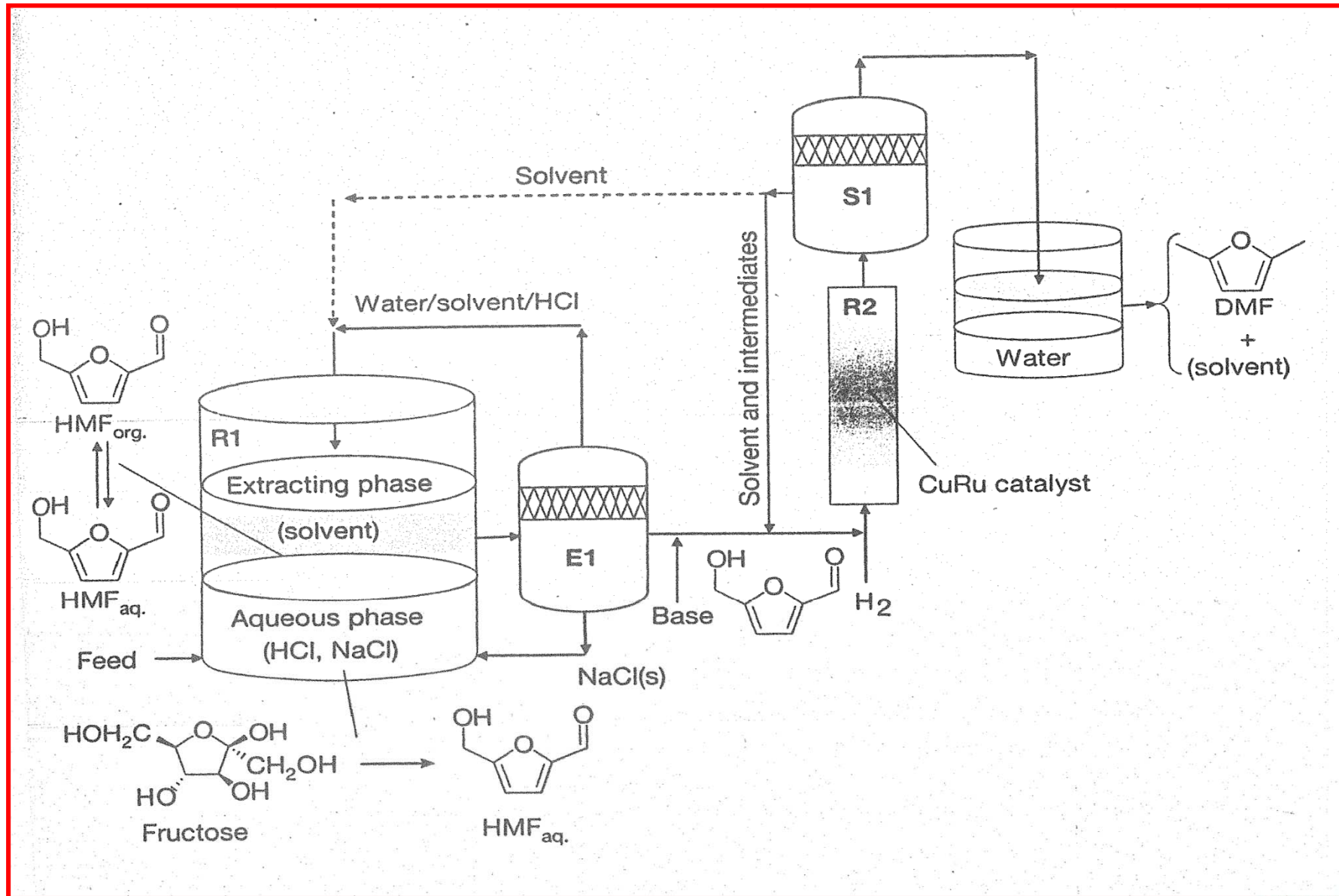
## ■ Blend rate\_優於EtOH:

blend biobutanol with gasoline at a higher rate than ethanol (minimally at 12 percent and as high as 16 percent)

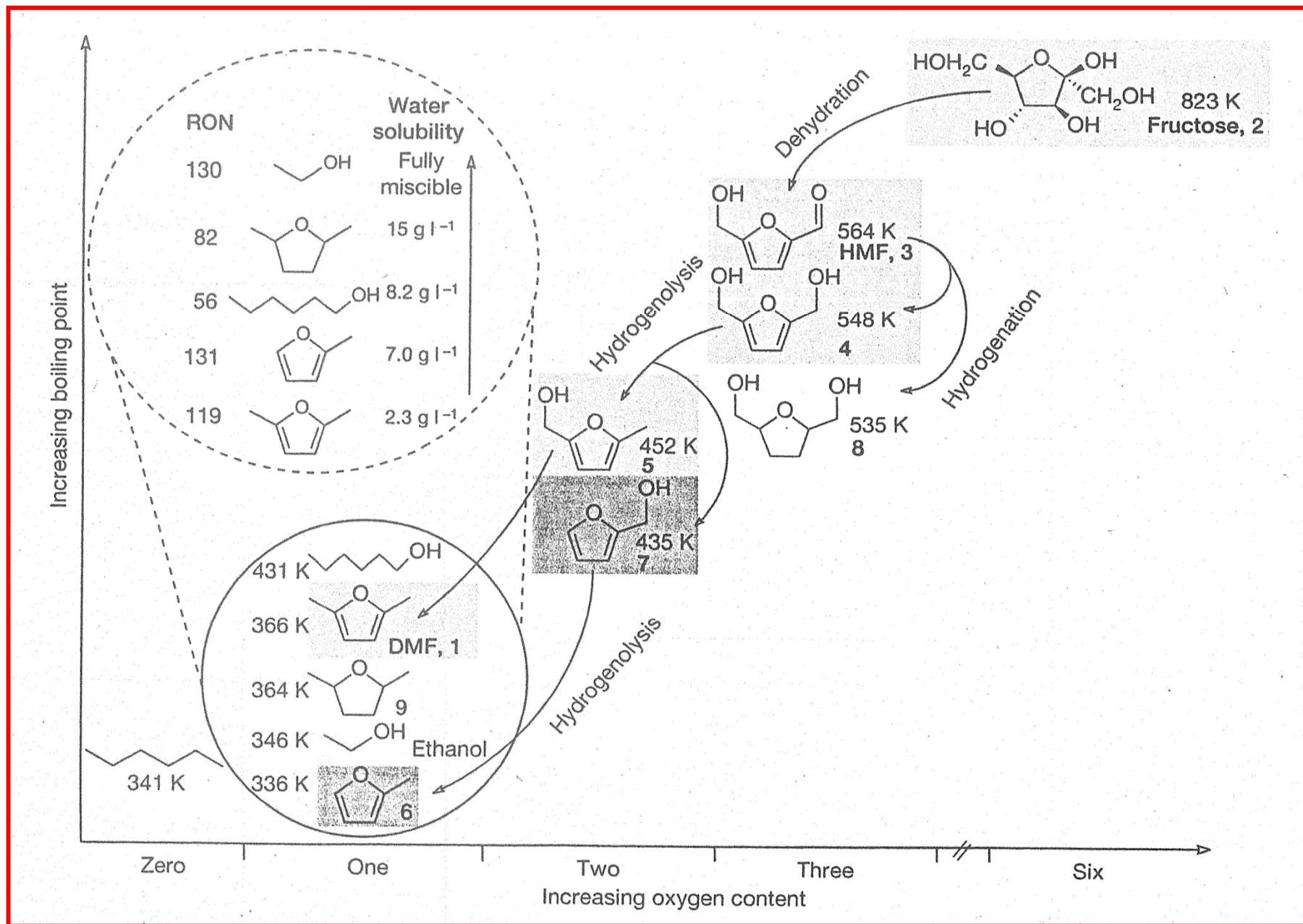
# 生質二甲基呔喃(DMF)生產技術

- 乙醇可利用澱粉、纖維素等，以發酵技術生產，為一種重要之再生能源，但有不少缺點，如低能量密度、高揮發度(346K)、會吸收空氣中水氣產生分層。
- 如利用Glucose(或先異構化成Fructose)，經由脫水、選擇性氫化及氫解反應，可合成二甲基呔喃(DMF)，可用來取代乙醇燃料，具有較高能量密度(增加40%)、較高沸點(366K)，同時不吸收空氣中水氣產生分層，RON 119(稍低於乙醇之130)。
- 在合成DMF過程中，可同時生產5-羥甲基糠醛(HMF)，此可用來做為另一種重要之生質高分子原料。其中酸催化脫水，可利用兩相(水相及有機相)反應及萃取分離，之後利用CuCrO<sub>4</sub>或CuRu/C觸媒，進行選擇性氫化(hydrogenation)或氫解(hydrogenolysis)反應，即可得到DMF產物。

# Schematic diagram of the process for conversion of fructose to DMF



# Converting carbohydrates to 2,5-dimethylfuran(DMF)



# 生質能之開發與應用

---

## •Development of Bio-energy

**Bio-hythane (BH5)**

**Bio-gasoline (E3, BG3)**

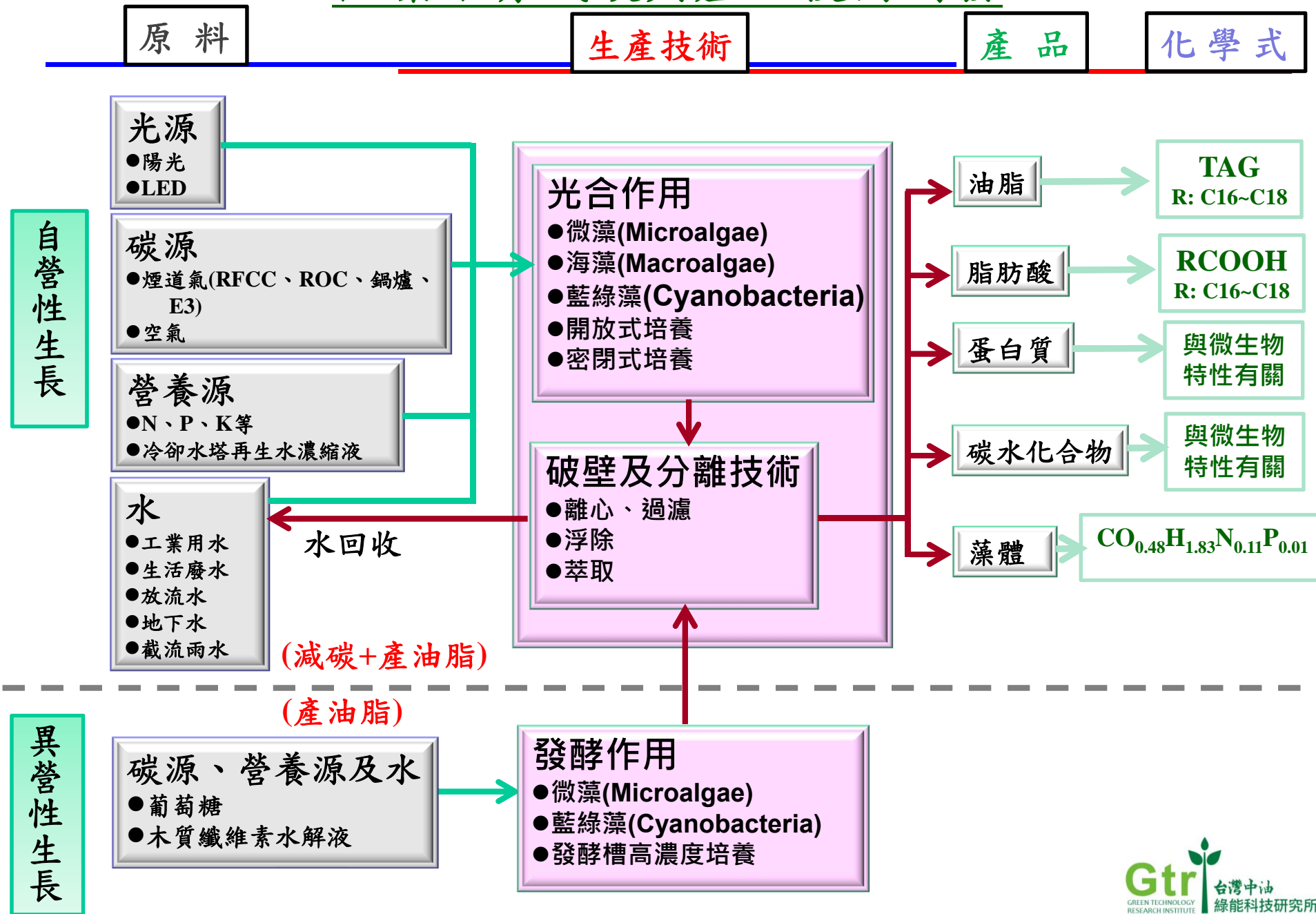
**Bio-diesel (B2, B5, BD5)**

**Bio-jet (BJ10)**

**Bio-fuel (BF2)**

- 生質氫烷烴用來取代部分Hythane( $H_2/CH_4/CO_2$ )(**BH5**)
- 生質DMF可用來取代汽油中之EtOH (**BG3**)
- 生質Green diesel可用來取代FAME (**BD5**)
- 推動生質燃料油(Bio-crude摻入燃料油中，成為 Bio-fuel)，提高生質能之使用比例 (**BF2**)

# 微藻培育減碳與產油技術開發

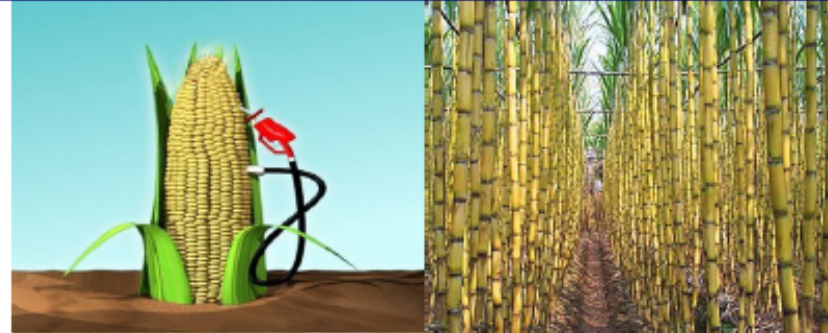




# Evolution of feedstock for biofuels

## First generation biofuels

- Sugar crops
- Oil-rich plants
- Starch crops



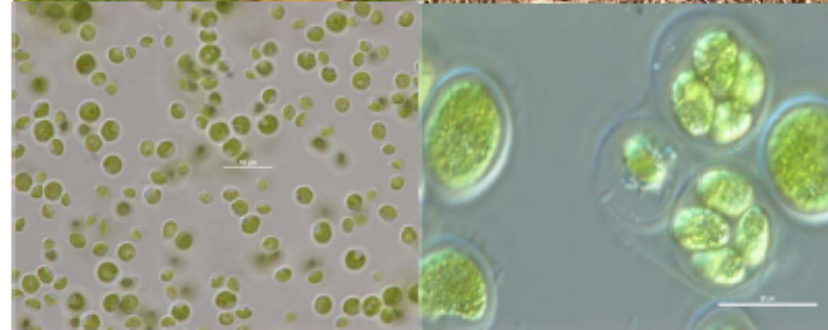
## Second generation biofuels

- Lignocellulosic biomass



## Third generation biofuels

- Algae biomass



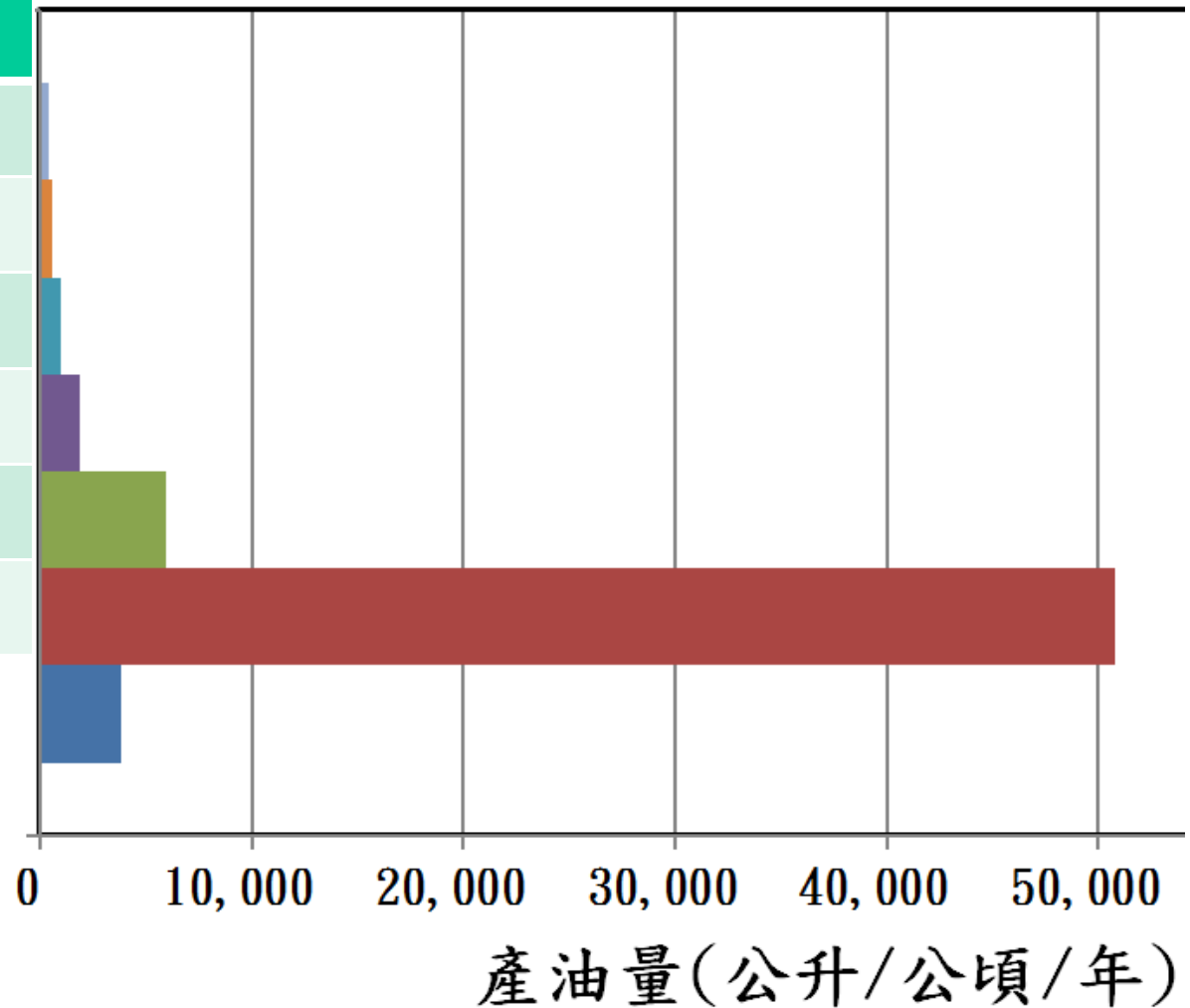
<http://imageshack.us/photo/my-images/103/straw1500kc0.jpg/sr=1>  
<http://www.topnews.in/law/sugarcane-can-help-cooling-climate-258836>  
[http://4.bp.blogspot.com/XmMRPt\\_89tY/TVojhqtIXI/AAAAAAAABug/upGbz4BojZ4/s1600/ethanol-com.jpg](http://4.bp.blogspot.com/XmMRPt_89tY/TVojhqtIXI/AAAAAAAABug/upGbz4BojZ4/s1600/ethanol-com.jpg)

# 微藻含油量較一般陸生能源作物高

作物名稱	產油量 (公升/公頃/年)
大豆	450
亞麻	560
葵花油	955
麻瘋籽油	1,890
棕櫚油	5,940
微藻	3,800-50,800

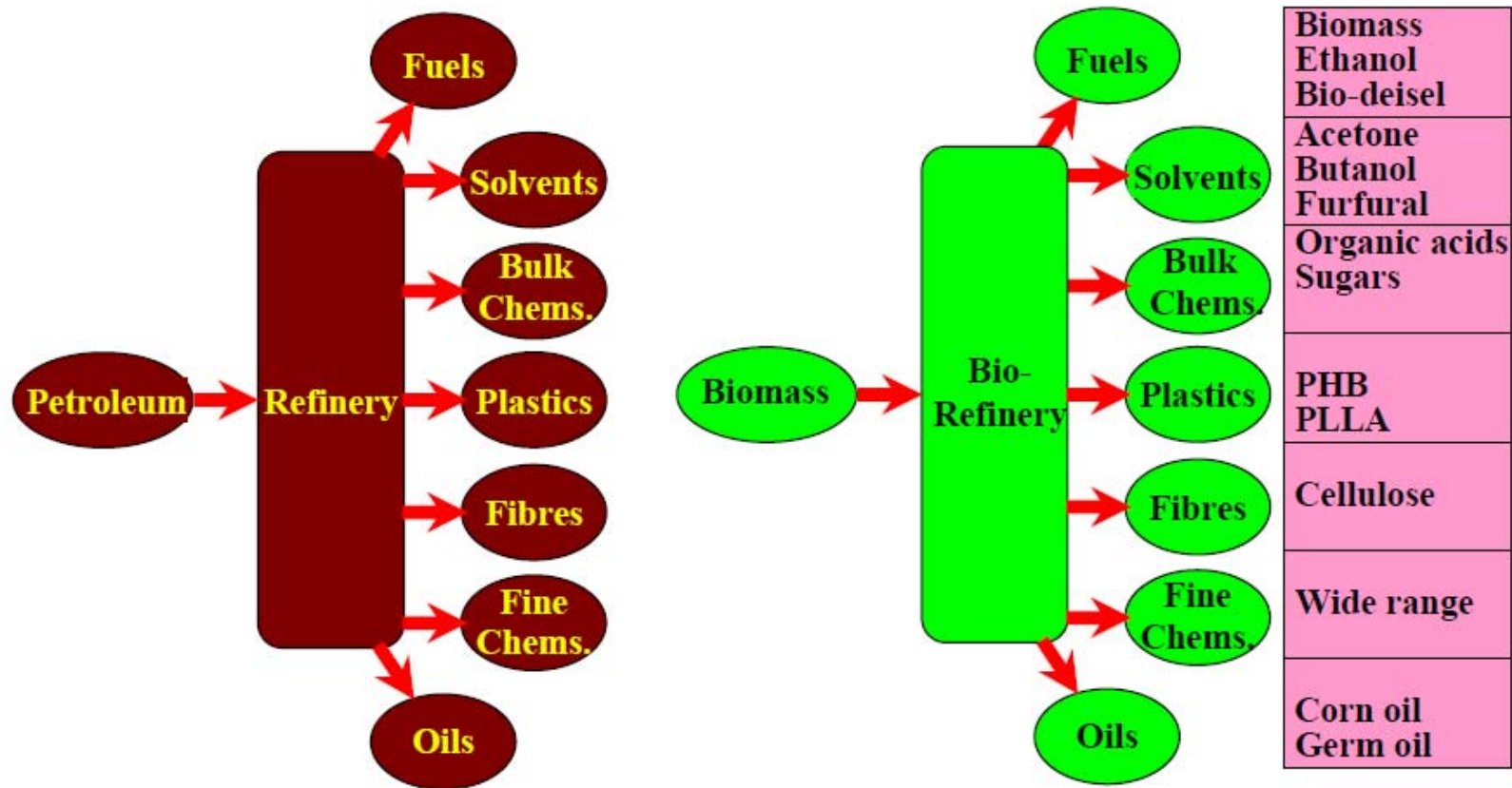
Darzins et al., 2010

(微藻尚未用於大規模產油，不確定性仍高)

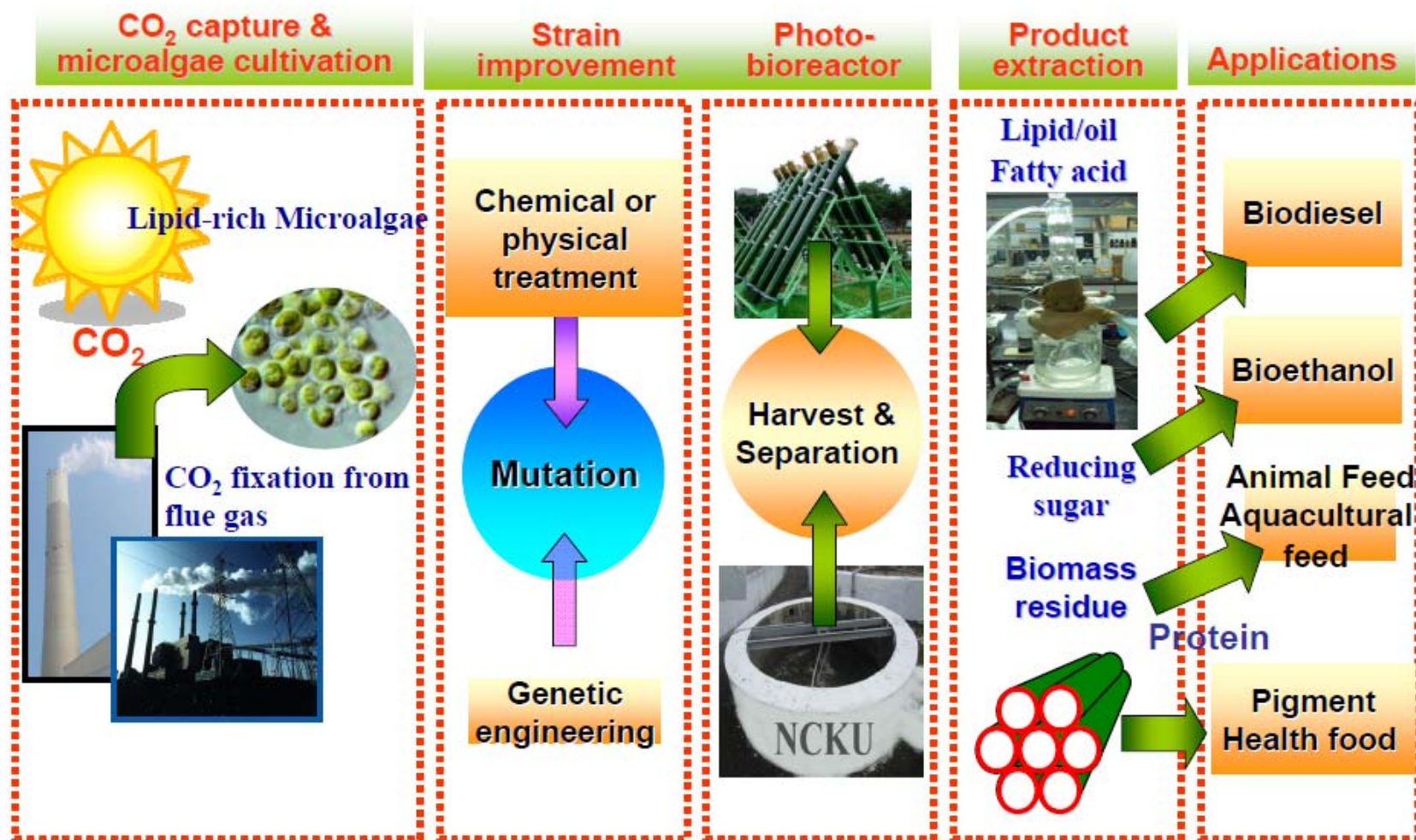




未來的能源、民生用品與糧食都要靠  
 biomass → Biorefinery (生物精煉)

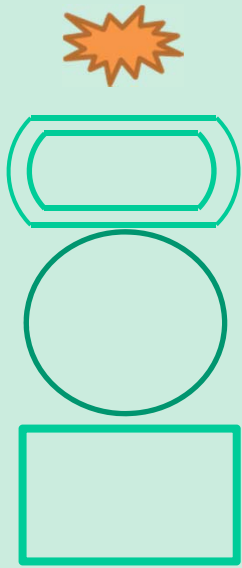
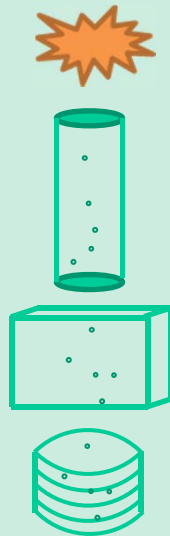
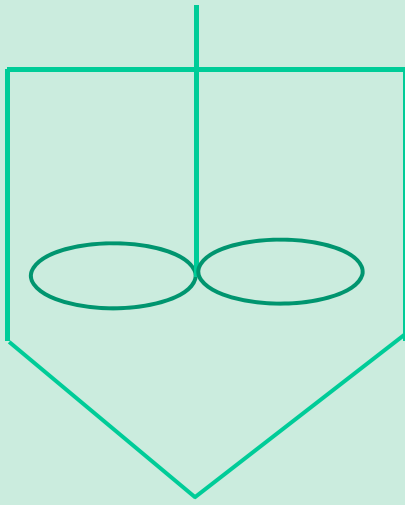


# Integrated microalgae technology



[成大 張嘉修教授]

# 技術優勢-各種微藻養殖技術比較

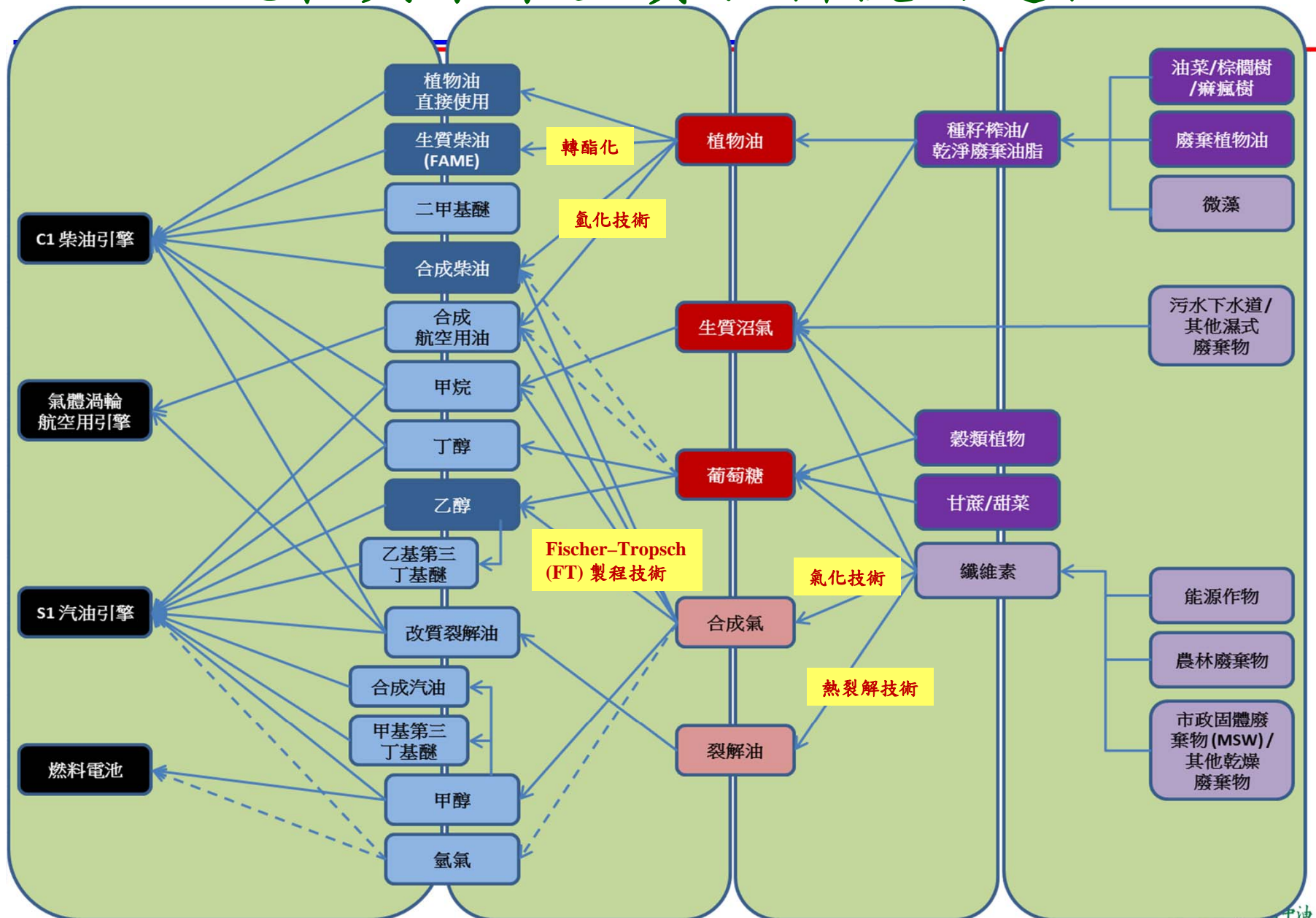
養殖方式	(1)開放式	(2)密閉式光反應器	(3)異營發酵
優點	<ol style="list-style-type: none"> <li>1.水份蒸發可以降低溫度</li> <li>2.較低的建造成本</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1.水蒸發損失較少</li> <li>2.藻種較不易被污染</li> <li>3.微藻養殖濃度較高</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1.養殖容易及並易最佳化</li> <li>2.碳源可為木質纖維水解的糖類</li> <li>3.微藻養殖濃度最高</li> </ol>
挑戰	<ol style="list-style-type: none"> <li>1.養殖之條件隨氣候而變</li> <li>2.較難維持單一菌種養殖</li> <li>3.光源仍不足</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1.大規模放大</li> <li>2.水份無法蒸發，須簡易溫度控制</li> <li>3.定期清洗</li> <li>4.光源仍不足</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1.碳源的價格及穩定性</li> <li>2.與其他生質燃料技術的競爭</li> </ol>
反應器型式			



# 國際間微藻公司進展

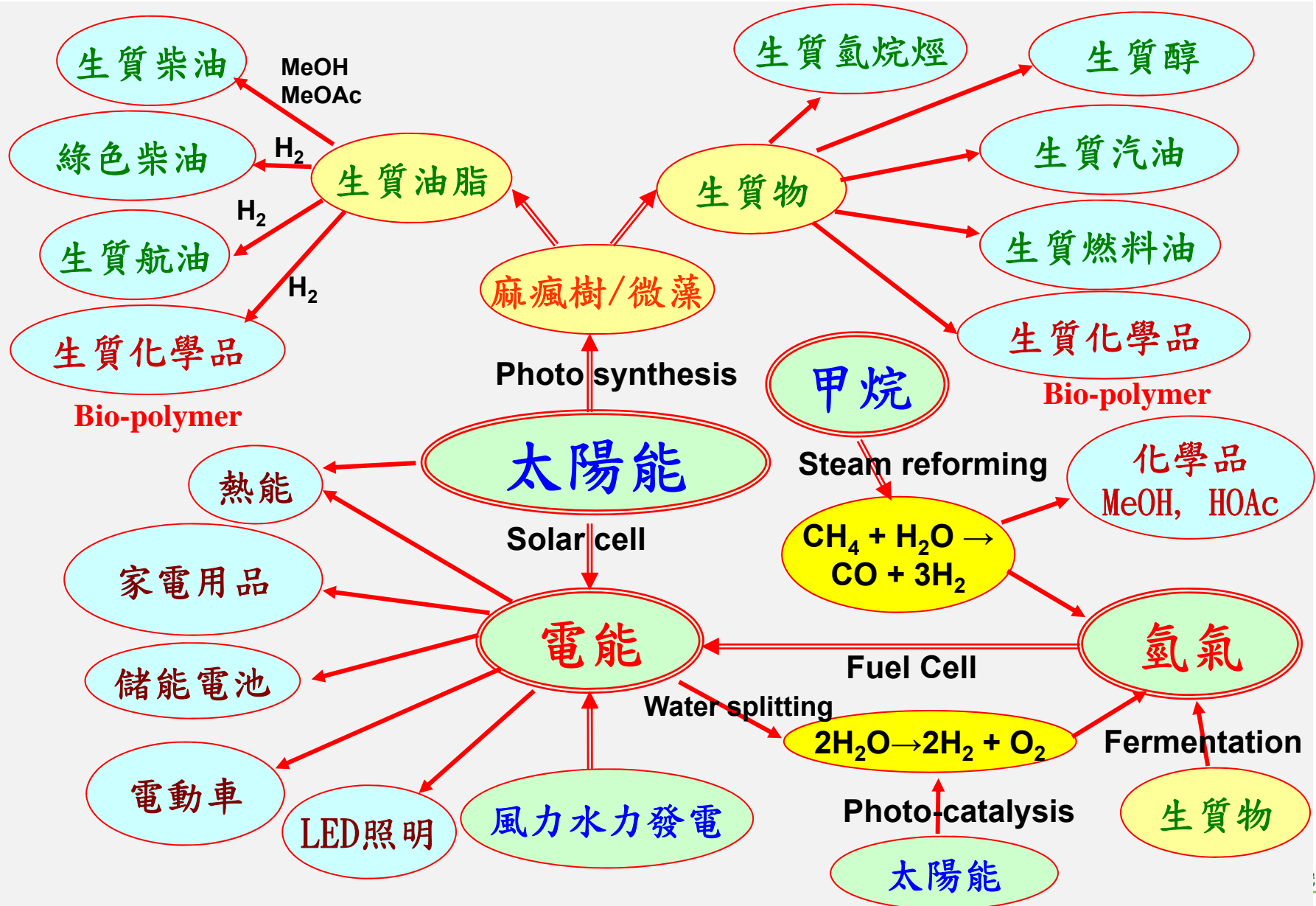
公司名稱	投資	計畫/研究範疇
Aurora Algae	獲得Oak Investment Partners 1500萬元金投資	由UC Berkeley技轉出來之公司，發展 <b>生醫</b> 、 <b>健康食品</b> 、 <b>飼料</b> 及 <b>藻油</b> 四大領域，目前生產規模僅次於Solazyme
Parabel (前 Petroalgae)	獲得Valens Capital Management大力投資	在美國佛羅里達州、智利及蘇利南建造開放池微藻養殖設施，計畫生產 <b>蛋白質</b> 、 <b>食物</b> 及 <b>藻油</b>
Sapphire Energy	獲得比爾蓋茲的 Cascade Investment, L.L.C.1億美元研究發展補助	在美國新墨西哥州Las Cruces有22英畝研究發展設施，預計2018年前建造商業化開放池微藻產 <b>汽油</b> 設施
Synthetic Genomics Inc.	2009年ExxonMobil 宣佈合作案，未來投入6億美元研發藻油生產技術	利用基因工程改良藻種，提昇光合產油效率，2010年在加州，La Jolla完成溫室養殖設施
Solazyme	獲得Chevron公司、NIST、US DOE研究發展補助，2011年美國紐約證券交易所上市 (NASDAQ: SZYM)	公司位於美國加州三藩市，利用基因改良微藻，發酵生產 <b>藻油</b> (包含 <b>柴油</b> 及 <b>航空用油</b> )、 <b>化學品</b> 、 <b>營養品</b> 及 <b>化妝品</b> ，合作夥伴包含，美國海軍、陶氏化學、Sephora及QVC，建造年產能300 kGal藻油之pilot plant
UK Carbon Trust	獲得英國運輸部及能源環境變遷部門補助，發展微藻燃料	2008年開始Algae Biofuels Challenge計畫，2013年開始由3公頃開放池養殖，放大至 <b>2020年400公頃</b> 養殖，目標價格 <b>0.71元英鎊/L</b>

# 現在與未來生質燃料使用途徑



Source: Pathways to UK Biofuels, NNFCC Project Number 10-035, 2010.

# 再生能源及生質化學品之綠色未來



# Renewable Energy & Bio-chemicals for Green Future

---

## Input (resources)

Solar energy

Wind energy

Methane

Bio-source

(Bio-lipid & Bio-mass)

## Output (energy & chemicals)

Electricity power

(Solar cell & Fuel cell)

Hydrogen production

(Water splitting & steam reforming)

Energy storage

(Electricity & Hydrogen)

Bio-energy

(E3/ B5/ BJ10 / BH5/ BG3/ BD5/ BF5)

Bio-chemical & Bio-polymer

(Itaconic acid/ HMF/ DMF)

C<sub>1</sub> chemistry

(CH<sub>4</sub> & CO<sub>2</sub>)