

報告單位：五組（王世冠、黃壬瑰、劉廣尉）

報告事項：「生質燃料」相關論文摘要 4 則

說 明：

### 一、以生質乙醇生產生質柴油<sup>(1)</sup>

1. 生質柴油為一個具有吸引力的替代能源，由於生質乙醇具有低毒性的特性，故以生質乙醇來取代甲醇尤被重視。此研究由生質柴油的轉酯化製程和觸媒催化生產乙基酯類反應中，對影響反應產率的主要參數進行討論。
2. 在使用生質乙醇與蔬菜油進行轉酯化反應的製程中，可使用觸媒來提升產率，做法可以分為三種：(1)均相觸媒最常被使用，具用量少和產率高的優勢，但缺點在於觸媒回收不易。(2)異相觸媒的優勢在於回收容易和再利用性，缺點是轉酯化產率偏低和反應時間過長。(3)酵素觸媒具有環保、高產率和反應條件溫和的優勢，但是酵素觸媒操作條件限制較多，需要精準地控制反應條件，且其成本較高。
3. 最佳產能條件：乙基酯化的生質柴油產率可由反應時間控制在一個半小時至兩小時之間，來獲得最佳產率。乙醇和蔬菜油比例大約在 3:1 到 20:1 之間產率最佳，過量的乙醇可以減少反應時間以及提高產率。觸媒濃度大約是在 0.25 ~3 wt.%間，其中 1 wt.%的觸媒濃度最常使用。此外，良好的攪拌及提高反應物純度皆可提高產率。
4. 結論：由於生質乙醇的高含水率和低反應性，雖經由控制反應參數將產率提高至 90%，但其製成之生質柴油目前仍不具商業競爭優勢，仍待開發低成本的新型觸媒來增進其產值。

### 二、以動物骨骼為觸媒將棕櫚油產製成生質柴油<sup>(2)</sup>

1. 本文利用廢棄的羊骨作為觸媒，與棕櫚油進行轉酯化反應，以

動物骨骼在不同溫度下煅燒製得之觸媒，探討對生質柴油產率的影響。骨骼的主要成分是磷酸鈣，可轉化為氫氧基磷灰石 (hydroxyapatite)，具有相對較高的催化活性。

2. 以 X 光能譜散佈分析儀 (EDS, energy dispersive spectrometry) 分析觸媒：隨著煅燒溫度的升高，鈣、氧與磷含量增加，表示氫氧基磷灰石成分提高，代表觸媒活性增加，800°C 下達到最大。另煅燒溫度 600°C 以下的觸媒表面積皆小於 7 m<sup>2</sup>/g，煅燒溫度提高至 800 與 1,000°C 時，其觸媒表面積明顯增加，分別為 88.53、110.96 m<sup>2</sup>/g。
3. 脂肪酸甲基酯 (FAME, Fatty Acid Methyl Ester) 轉化率分析：動物骨頭觸媒在不同煅燒溫度的轉化率為 800°C > 600°C > 1,000°C > 400°C > 200°C > 未煅燒。低溫煅燒無法製造出高活性的觸媒，煅燒溫度過高則會使觸媒失去活性。以煅燒溫度 800°C 之觸媒最佳，具有 96.78% 的最佳轉化率，此觸媒循環 5 次的轉酯化反應，最後一次之轉化率仍高達 83.7%。觸媒的添加量則以 20 wt.% 有最大的轉化率結果。
4. 與市售產品比較：市售 CaO 觸媒的 FAME 轉化率高達 99%，來自動物骨頭煅燒處理的觸媒，於 800°C 的煅燒溫度下，加入 20 wt.% 的添加量，與市售的 CaO 觸媒結果相當，可獲得最佳的生質柴油的產率。
5. 結論：廢棄的動物骨骼製造之觸媒具有生態友善性，用於植物油轉酯化反應生產生質柴油上，為一具有潛力的觸媒。

### 三、阿根廷北部木質顆粒生產成本與能源耗用評估<sup>(3)</sup>

1. 本研究將木屑原料輸送至 30 公里遠造粒廠條件下，進行 4 種情

境的造粒成本評估及能源耗用敏感度分析（鋸木屑 Saw dust，體密度  $260 \text{ kg/m}^3$ 、含水率 55%，成本 8 EURO/ton；刨木屑 Saw shaving，體密度  $80 \text{ kg/m}^3$ 、含水率 10%，成本 12 EURO/ton）。情境分別為(1)100%鋸木屑、產能  $23,652 \text{ ton}_{\text{pellet}}/\text{年}$ (3 ton/hr)；(2)50%鋸木屑、50%刨木屑、產能  $23,652 \text{ ton}_{\text{pellet}}/\text{年}$ ；(3) 100%鋸木屑、產能  $47,304 \text{ ton}_{\text{pellet}}/\text{年}$ (6 ton/hr)；(4)50%鋸木屑、50%刨木屑、產能  $47,304 \text{ ton}_{\text{pellet}}/\text{年}$ 。(運轉時數：328 天/年)

2. 原料價格是影響顆粒燃料成本的主要因素，約占總生產成本 33~41%，其次依序為設備成本、乾燥成本與造粒成本。在不同情境中，分析每噸顆粒燃料成本約在 35~47 EURO/ $\text{ton}_{\text{pellet}}$ (約 NTD 1,400~1,880/ $\text{ton}_{\text{pellet}}$ )。
3. 生產成本：年生產成本中以情境 2 最低，情境 3 最高。在每噸顆粒燃料生產成本中，使用 50%刨木屑的情境下(情境 2、4)生產成本低於使用 100%鋸木屑(情境 1、3)；在產能較高之情境(3、4)，每噸顆粒燃料成本亦低於產能較低的情境(情境 1、2)。
4. 總能源消耗方面（熱利用、柴油與動力消耗）：情境 2 所需總能源明顯低於其他 3 種情境，且 4 種情境中皆以熱利用(乾燥)所占能源消耗比例最高。
5. 每噸顆粒熱利用成本分析：因情境 2、4 使用含水率較低的刨木屑（50%刨木屑），每噸顆粒燃料熱利用成本低於使用 100%鋸木屑(情境 1、3)。
6. 動力成本：相同產能下，年動力成本與每噸顆粒燃料成本並無明顯的差異。
7. 敏感度分析：產能較大之情境(情境 3、4)，原料價格對於每噸顆粒燃料生產成本之影響高於產能較低之情境(情境 1、2)。
8. 本研究中，在能源及經濟成本之觀點，情境 4 為較佳的情境。且在敏感度分析中，若電力耗用增加 50%及原料成本增加 100%，會導致每噸顆粒燃料成本增加 50%。

#### 四、以木質素衍生溶劑為觸媒將生質物轉化為生質燃料<sup>(4)</sup>

1. 以木質纖維素作為料源的第二代生質燃料，可透過氧化呋喃類

的中間物，如：糠醛(FuAl)，糠醇(FuOH)和 5-羥甲基糠醛(HMF)，乙酰丙酸(LA)和  $\gamma$ -戊內酯(GVL)等而獲得。但在酸性水溶液系統中，不易將還原糖脫水生成呋喃中間物。本研究使用有機溶劑組成雙相反應系統，將呋喃中間物，從酸性水溶液連續萃取出，可提高目標產物的轉化率。

2. 木質素衍生溶劑(lignin-derived solvent, LDS)製程：白楊木在酸性水溶液中，搭配金屬催化劑（如 Pd/C、Rh/C 和 Pt）等，對 C-O-C 鍵進行選擇性氫解後，再利用乙醚萃取水相，可得到 propyl guaiacol (PG)、propyl syringol (PS)、guaiacyl propanol 及 syringyl propanol 等。將乙醚蒸發並使用水移除 guaiacyl propanol 及 syringyl propanol，即可得到 4:1 PS 和 PG 的 LDS 混合物。
3. LDS 的優勢：含有酚類烷基的 PG 和 PS，對 FuAl、FuOH、LA 和 GVL 等產物有較高的分配係數，可將之轉移至有機相。另 LDS 具有較高沸點，有機相中的產物可以輕易使用蒸餾方式分離，進一步獲得最終目標產物。
4. 試驗：使用 5wt.% 葡萄糖作為反應物，在 0.1 M 鹽酸、NaCl 飽和溶液中，反應溫度 443K，在 LDS 有機相與水相質量組成為 2:1 的條件下，葡萄糖轉化率 82%，產物 HMF 選擇率 59%，其中 88% 被萃取至有機相中。
5. 結論：相較於純由 PG 所組成的萃取相（82% 被萃取至有機相），LDS 顯得相當有競爭力，特別是無需外購大量石化製程所得的萃取劑，更能符合環保及經濟效益。

## 參考資料

1. C. Brunschwig et. al., Use of bioethanol for biodiesel production, *Progress in Energy and Combustion Science*, 2012, 38, pp 283-301
2. Asir Obadiaha et. al., Biodiesel production from Palm oil using calcined waste animal bone as catalyst, *Bioresource Technology*, 2012, 116, pp 512-516
3. Uasuf, A., Becker, G., Wood pellets production costs and energy consumption under different framework conditions in Northeast Argentina, *Biomass and Bioenergy*, 2011, vol. 35, pp. 1357-1366
4. Pooya Azadi, et. al., Catalytic conversion of biomass using solvents derived from lignin, *Green Chem.*, 2012, 14, pp 1573-1576