

5. 習用之生質柴油製程

Pryde (1983) 指出：蔬菜油之熱值雖然可達石化柴油之 88%，但實際使用於田間機械時，運轉性能並不理想，其主要原因在於蔬菜油之油脂黏度太高、揮發性低，以至於霧化效果不好、燃燒不完全，甚至容易造成引擎積碳，加上油質中含有未飽和脂肪酸，容易因高熱造成聚合，阻塞噴油嘴。

Schwab 等人 (1987) 也指出：蔬菜油所含熱值約為石化柴油之 90% 左右，應該是非常理想之替代燃料，但要把蔬菜油用在直接噴射柴油引擎 (Direct-injection diesel engine)，最大之障礙來自於蔬菜油之黏度過高 (約為石化柴油之 10 倍)，因此如何降低油脂之黏度，將是油脂能否作為石化柴油之替代燃料之關鍵之一。用來降低油脂黏度，或稱之為產製生質柴油之方法包括：

1. 混合稀釋 (Blending/Diluting)。
2. 微細乳化 (Microemulsion)。
3. 熱解 (Pyrolysis)。
4. 轉酯化反應 (Transesterification)。

其中，混合稀釋係直接將植物性油脂與柴油混合使用 (Zubik et al., 1984; Goodrum, 1984; Varde, 1984; Pestes and Stanislaw 1984)，是最簡單，也是最方便之方法，但長時間使用下來還是會產生引擎積碳、噴嘴阻塞等問題 (Pestes and Stanislaw 1984)。

微細乳化是利用添加低燃點之揮發性液體來改善噴霧效果之方法 (Goering et al, 1982; Goering and Fry, 1983a; Goering et al, 1983b; Ziejewski et al., 1983)，其缺點是會降低十六烷值，並影響燃燒效率 (Naegeli and Moses, 1983)。

熱解是將植物油中巨大分子結構分解成較小之分子結構 (Niehaus et al., 1986; Schwab et al., 1987)，可以提升熱值與十六烷值，並降低黏度，由於其程序複雜，成本過高，並不是一種很好之方法。

轉酯化則是將油脂與醇類在某一比例與條件下進行反應，並生成生質柴油之過程。

綜合考量系統操作性、安全性、經濟性等因素，上述四種方法中以轉酯化方法最佳，具有轉化率較高與反應時間較短等優點，是已商業運轉之生質柴油生產工廠中最常見之方法，其中又以使用酸性或鹼性化學物質作為催化劑最為普遍。

以轉酯化反應為基礎，並使用酸性或鹼性催化劑之生質柴油製程可以分成：油脂原料之前處理 (Pretreatment - Refining)、醇與催化劑之混合 (Mixing of alcohol and catalyst)、轉酯化

反應 (Transesterification)、靜置分離 (Separation)、醇移除與回收 (Alcohol Removal and Recovery)、甘油純化 (Glycerin Purification) 與生質柴油水洗取得 (Methyl Ester Wash) 等步驟 (National Biodiesel Board, 2002)，如圖 5-1 所示。

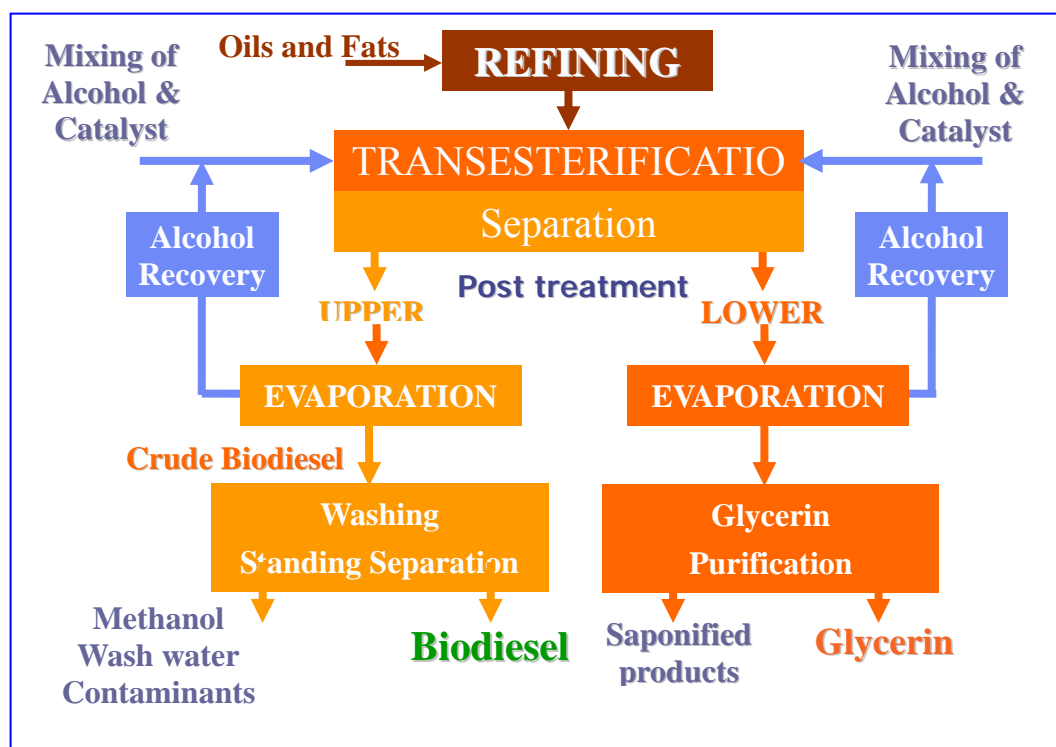


圖 5-1 生質柴油之製程

5.1 油脂原料之前處理 (Pretreatment - Refining)

低廉之廢棄油炸油 (Wasted frying oils) 或非食用油 (Non-edible oils) 含有較多之游離脂肪酸、水分與沉澱物，於轉酯化反應過程中，不僅需要更多之催化劑，且容易產生皂化物。產生之皂化物與催化劑結合，影響轉酯速率，更會造成後續處理之困難，增加生產之成本。因此使用廢棄油炸油或非食用油作為料源時，必須透過前處理技術將游離脂肪酸、水分與沉澱物等去除至酸值低於 3.0 mg KOH/g、含水率低於 1.0 wt %、固體含量低於 1.0wt%。

用於油脂原料之前處理技術依料源之游離脂肪酸含量、MIU (Moisture、Insoluble impurities and Unsaponifiable content) 與轉酯技術有關。常見之前處理技術包括：脫膠 (Degummed)、Caustic stripping、Bleaching、Deodorization、甘油解 (Glycerolysis)、酸酯化 (Acid esterification) 等去除游離脂肪酸含量技術。

脫膠 (Degummed) 程序係用以移除粗油脂內對醇解反應有抑制作用之磷脂質 (Phospholipids; PLs)，具提高後續轉酯率之效果。

Caustic stripping 用於游離脂肪酸含量低於 4% 之油脂，係透過添加鹼性催化劑，如氫氧化鈉或氫氧化鉀，與油脂內之游離脂肪酸反應生成皂，然後於其他製程前將生成之皂移除，

以降低油脂之游離脂肪酸含量。

Bleaching 係用以吸附油脂中所含微量金屬、水分、不溶物 (Insolubles)、色素 (Pigments) 與脫膠過程所沉澱之磷脂 (Phospholipids) 等物質，並具有移除脫膠後殘餘之磷酸 (Phosphoric acid) 與降低油脂之氧化物含量之效果。

Deodorization 用於游離脂肪酸含量超過 30% 之油脂，是一種真空蒸餾 (Vacuum distillation) 之過程，操作溫度為 240~270°C、壓力為 2~5 mmHg，為一能量密集之程序，增加之成本以原料重量計算約 4 Cents (小廠)、1.5~2.0 Cents (大廠) (Tyson, 2002; Tyson, 2003)。

甘油解 (Glycerolysis) 係透過添加之甘油 (Glycerol) 將游離脂肪酸轉換成單酸甘油酯 (Monoglyceride; MG) 之過程，如圖 5-1-1 所示。其中，甘油解溫度約 250~260°C，壓力為 5~6 hPa，若添加鋅粉 (Zinc powder) 或 (Zinc chloride) 等觸媒，則可降低溫度至 220°C。

酸酯化 (Acid esterification) 用於游離脂肪酸含量過高之油脂，係先利用酸作為催化劑，以甲醇將游離脂肪酸進行酯化反應，降低游離脂肪酸含量，然後再進行轉酯化反應產製生質柴油 (Canakci and Van Gerpan, 1999; Ramadhas et al., 2005)，酯化過程產出之水分必須連續移除。

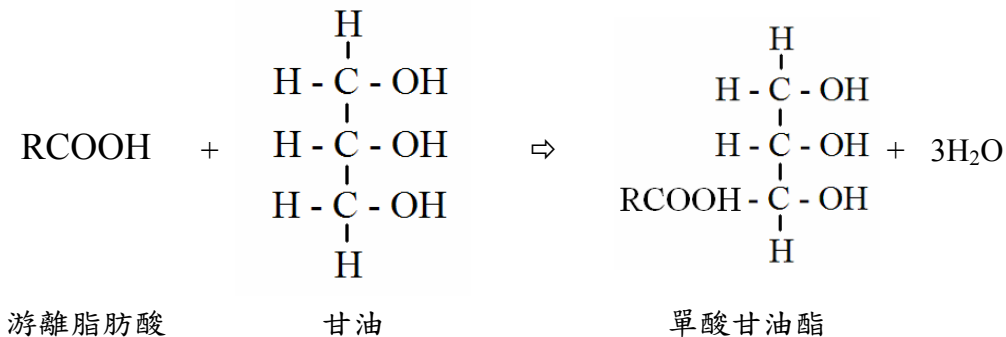


圖 5-1-1 游離脂肪酸與甘油之合成反應

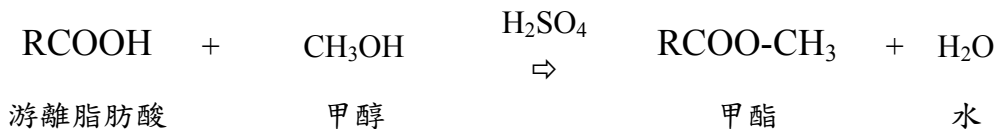


圖 5-1-2 游離脂肪酸之酯化反應

5.2 醇與催化劑之混合 (Mixing of alcohol and catalyst)

轉酯化反應前，先利用攪拌器 (Agitator) 或混合器 (Mixer) 將催化劑溶解於過量之醇中，然後再將混合之醇與催化劑混合液加入油脂中，並於添加過程中攪動反應物，使反應物充分混合，以便啟動轉酯化反應。至於轉酯化之反應溫度與壓力，應避免醇之損失，並注意所用醇之沸點，一般而言，習用之轉酯化製程均保持在大氣壓力附近，以避免醇之損失，而反應溫度可略高於醇之沸點以加速反應之進行，但常見維持於室溫下反應者。(National Biodiesel Board, 2002)

5.3 轉酯化反應 (Transesterification)

醇與催化劑混合後，倒入反應器內，然後加入油脂，再將反應器封閉，以防止醇之損失，並將反應溫度設定稍高於醇之沸點溫度，以加速轉酯化反應。(National Biodiesel Board, 2002)

所謂轉酯化反應是指油脂 (RCOOR'') 與醇類 (R'OH) 在某一比例下混合、反應，產製出另外一種酯類 (RCOOR') 之過程 (圖 5-3-1)。以產製生質柴油之油脂原料為例，其最主要之成份為三酸甘油酯，當三酸甘油酯與高純度之甲醇進行轉酯化反應後，即生成脂肪酸甲酯 (Fatty Acid Methyl Esters; FAME)，也就是所謂之生質柴油 (Biodiesel)，還有甘油 (副產物)。如圖 5-3-2 所示。

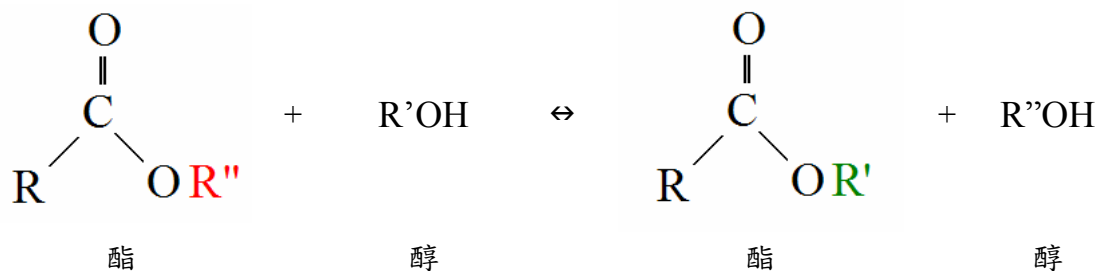


圖 5-3-1 轉酯化反應之過程

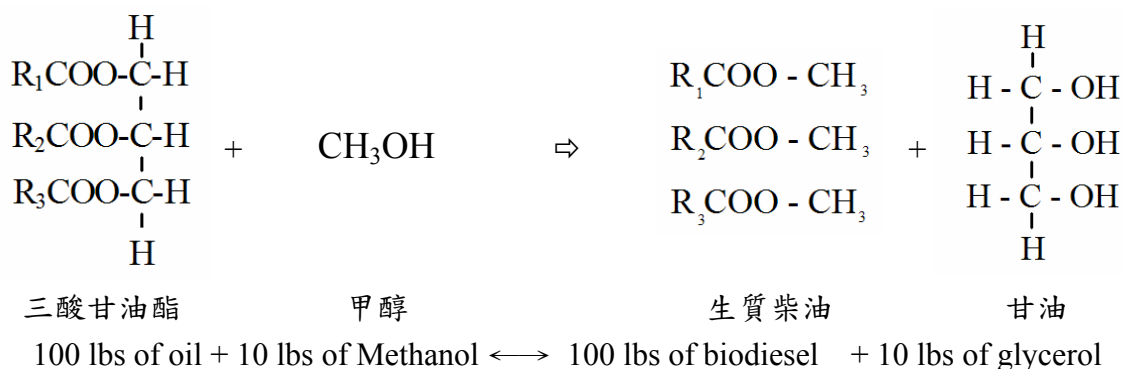


圖5-3-2 三酸甘油酯與醇之轉酯化反應 (Van Gerpen et al., 2004)

轉酯化反應為一可逆過程 (Reversible process) (Freedman et al., 1986; Schwab et al., 1987)，過程中，三酸甘油酯 (TG) 先與甲醇反應生成二酸甘油酯與第一個脂肪酸甲酯 (FAME)，接著二酸甘油酯 (DG) 再與甲醇反應生成單酸甘油酯 (MG) 與第二個脂肪酸甲酯，最後，單酸甘油酯再與甲醇反應生成最後一個脂肪酸甲酯與副產品甘油 (圖 5-3-3)，即 1 莫耳 (Moles) 之三酸甘油酯與 3 莫耳之甲醇反應會產生 3 莫耳之脂肪酸甲酯與甘油。然而在實務上為了使反應得以完成，加入之甲醇量往往得超過理論值。

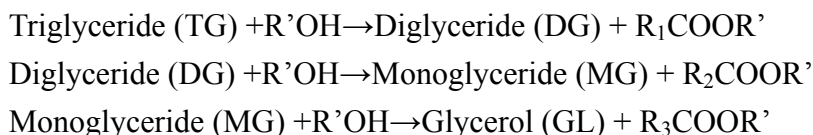


圖 5-3-3 三酸甘油酯與醇轉酯化反應生成脂肪酸甲酯與甘油之過程 (Freedman, 1986)

轉酯化反應過程中，常加入適當之催化劑來加速反應之進行。

催化劑是一種能改變反應速率、或改變選擇率 (主產物生成率對反應物消耗之比值)、改變反應路徑與改變反應溫度，卻不會在反應中消耗掉之物質，可分成勻相催化劑 (Homogeneous Catalyst) 與非勻相催化劑 (Heterogeneous Catalyst)，前者為可以和反應物均勻混合之催化劑，後者為與反應物不同相之催化劑時 (例如反應物為液相或氣相，而催化劑卻為固相)。

習用於轉酯化反應之勻相催化劑包括硫酸 (Sulfuric acid; H_2SO_4)、磷酸 (Phosphoric acid; H_3PO_4)、鹽酸 (Hydrochloric acid; HCl) 等酸性催化劑 (Acid catalyst)，或氫氧化鈉 (Sodium hydroxide; NaOH)，甲醇鈉 (Sodium methoxide; NaOCH_3)、氫氧化鉀 (Potassium hydroxide; KOH)，甲醇鉀 (Potassium methoxide; KOCH_3)、氨基鈉 (Sodium amide; NaNH_2)、氫化鈉 (Sodium hydride; NaH)、氨基鉀 (Potassium amide; KNH_2)、氫化鉀 (Potassium hydride; KH) 等鹼性催化劑 (Alkali catalyst)。

【範例】

以黃豆油與甲醇 (Methanol)，並以氫氧化鉀 (KOH) 作為觸媒之轉酯化反應為例 (Van Gerpen et al., 2004) (圖 5-3-4)，由於黃豆油主要成份為三油酸甘油酯 (Triolein)，因此理論之反應過程中，1 莫耳之三油酸甘油酯與 3 莫耳之甲醇反應產生 3 莫耳之油酸甲酯 (Methyl Oleate) 與 1 莫耳之甘油。由於 1 莫耳之三油酸甘油酯含有 57 個碳原子、104 個氫原子與 16 個氧原子，因此 1 莫耳三油酸甘油酯之重量為 885.46 公克 ($= 57 \times 12.0111$ (碳) $+ 104 \times 1.00797$ (氫) $+ 6 \times 16.000$ (氧))，同理，3 莫耳之甲醇重 96.12 公克，故所產製之 3 莫耳油酸甲酯重量為 889.50 公克，1 莫耳之甘油重量為 92.10 公克。實務上，為了完成反應，所加入之甲醇量往往得超過理論值之 60% 至 100%。圖 5-3-5 所示，為使用甲醇量超過 100% 時，三油酸甘油酯之轉酯化反應，其中，超量使用之甲醇成為反應產物之一部分，使得反應後之處理難度提高。

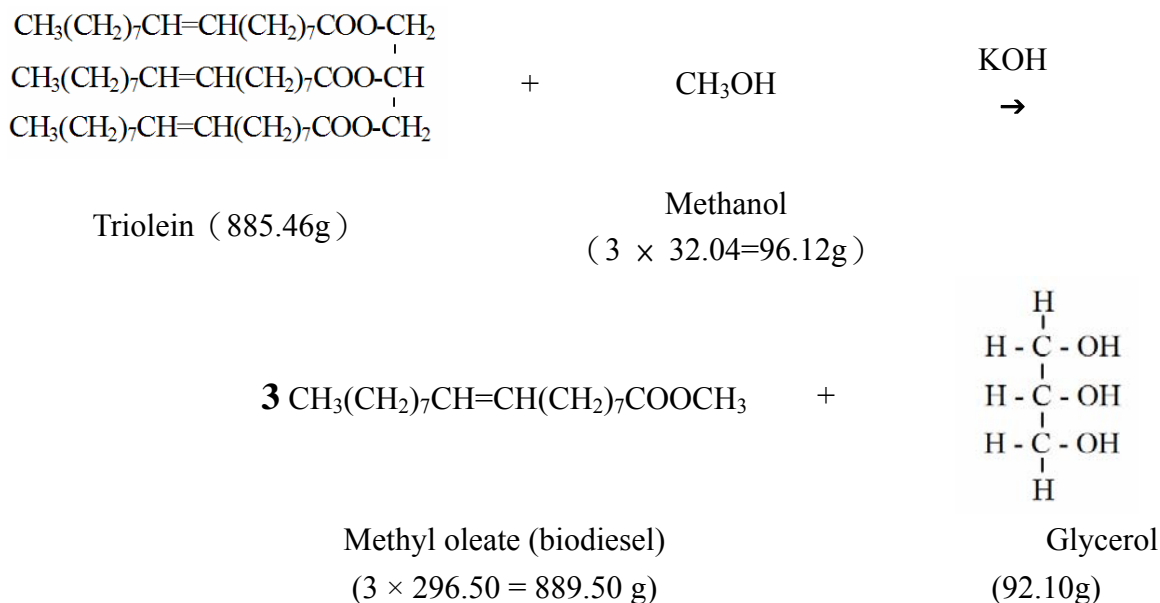


圖 5-3-4 三油酸甘油酯之轉酯化反應 (Van Gerpen et al.,2004)

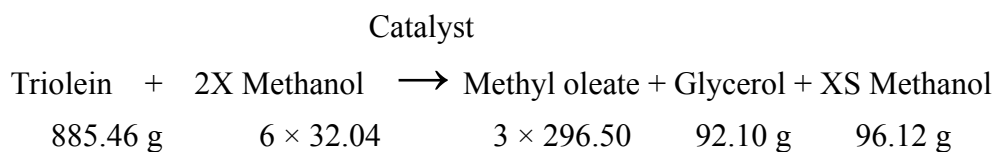


圖 5-3-5 使用超量甲醇之三油酸甘油酯轉酯化反應 (Van Gerpen et al., 2004)

5.3.1 鹼性催化轉酯

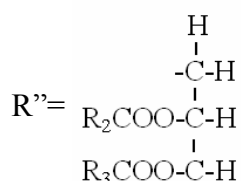
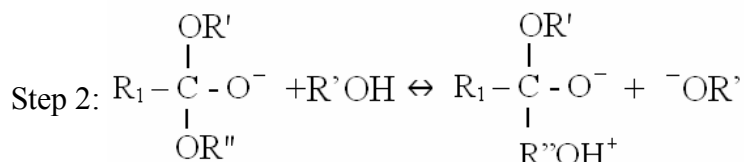
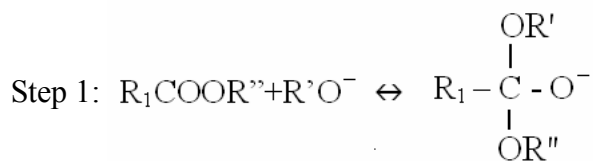
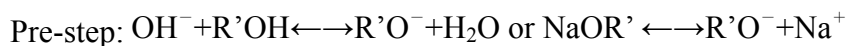
鹼性催化劑之價格較便宜，反應速度較快，是目前最為普遍使用之催化劑。

使用鹼性催化劑之轉酯化反應，須先將鹼性催化劑，如氫氧化鈉 (NaOH) 或甲醇鈉 (NaOCH₃) 溶解於醇中，產生 R'O⁻陰離子，然後由 R'O⁻陰離子將三酸甘油酯之 C = O 鍵打斷，使其暫時成為一個四面體結構之中間產物 (Tetrahedral intermediate)；該四面體中間產物繼續與醇反應，生成 R'O⁻和另一個多了氫離子之四面體中間產物，該新生之中間產物經過重組便產生一個脂肪酸甲酯 (FAME) 和二酸甘油酯 (DG)。

轉酯化反應機制 (Reaction mechanism) 如圖 5-3-6 所示。

由轉酯化反應機制可知，若使用氫氧化鈉作為催化劑，則會在溶解於醇時，產生局部之水分，這些水分會導致皂化反應，進而降低轉酯率，且增加後續產物分離與水洗程序之難度。若選擇甲醇鈉作為催化劑，則不會有水分產生之問題，但因甲醇鈉成本較高，使用上仍以

氫氧化鈉為主。



R_1 、 R_2 、 R_3 =Carbon chain of fatty acid

R' =Alkyl group of alcohol

圖 5-3-6 鹼性催化劑下之轉酯化反應機制

除了有催化劑溶解於醇類釋出水分之問題外，對於油脂原料之酸值（Acid value）與含水率等條件也有一定之要求，才能維持較佳之轉酯效果。Wright 等人（1944）指出：油脂之酸值必須低於 1，否則就必須使用更多之氫氧化鈉才能中和油脂中之游離脂肪酸，且所有參與反應之反應物必須完全無水（Anhydrous），以免所含水分產生皂化反應。

由於未經過精煉之原料油或廢棄之油炸油含有較高之游離脂肪酸與水分，比較不適合利用鹼性催化劑進行催化轉酯。其中，游離脂肪酸（Free Fatty Acid；FFA）在鹼性催化轉酯過程中，會與鹼性催化劑發生皂化反應，產生脂肪酸鹽（Fatty acid salts），即所謂之皂（Soap），如圖 5-3-7 所示，所產生之皂，將促使膠（Gel）之形成，增加反應物黏度與後續產物分離之成本；至於所含水分，則會將三酸甘油酯（TG）水解（Hydrolyze）成二酸甘油酯（DG）與游離脂肪酸，而生成之游離脂肪酸則又進一步與催化劑產生皂化反應（圖 5-3-8）。

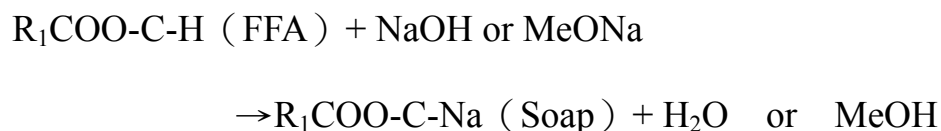


圖 5-3-7 游離脂肪酸與鹼性催化劑反應產生皂與水

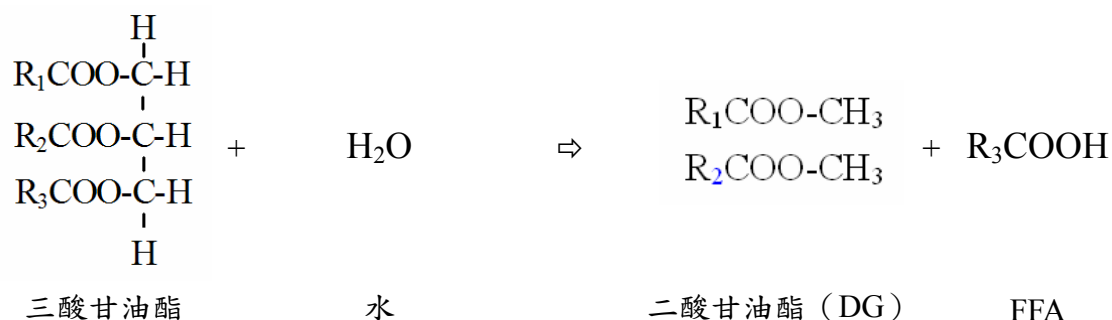


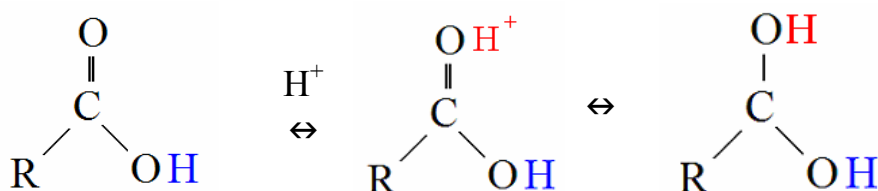
圖 5-3-8 水促成游離脂肪酸之形成 (酯類水解得到脂肪酸)

依據 Ma 等人 (1998a) 之研究指出，水分對於轉酯化反應具有負面效應，且其負面效應程度高於游離脂肪酸之存在，以 Beef tallow 為例，水分含量不得超過 0.06% (w/w)，游離脂肪酸含量不得超過 0.5% (w/w)。

5.3.2 酸性催化轉酯

生質柴油之售價較石化柴油高之理由之一，是因為使用之原料成本太高所導致，依估計，生質柴油之產製成本約有 60~75% 是來自於所使用之油脂原料，因此使用較為低廉之廢棄油炸油 (Waste frying oils) 或非食用油 (Non-edible oils)，被認為是降低生質柴油生產成本、提高生質柴油競爭力之方法之一。這些低成本之原料含有較多之游離脂肪酸，不宜使用鹼性催化劑，以免衍生更多之成本負擔。由於酸性催化劑之功能不會受到原料中游離脂肪酸存在之影響，且可以同步催化酯化 (Esterification) 與轉酯化 (Transesterification)，因此對游離脂肪酸含量超過 1% 之低成本原料而言，採用酸性催化劑是比較有效 (More efficient) 且比較經濟之方法。但到目前為止，鹼性催化轉酯仍是最為普遍使用之生質柴油至製程，其主要原因之一就是酸性催化轉酯之反應速度比鹼性催化劑慢約 4000 倍 (Srivastava and Prasad, 2000)。

其中，在酸性催化劑作用下，羧酸 (Carboxylic acid) 與醇反應生成酯 (Ester) 之過程 (圖十二)，稱為酯化反應 (Esterification)。首先，羧酸之 Carbonyl group 被酸性催化劑質子化 (Protonized)，質子化後之羧酸 C=O 鍵被打斷，而後經過質子移轉，再與醇反應生成一個四面體結構之中間產物 (Tetrahedral intermediate)，該中間產物經過二次重組後釋出水分子 (H₂O) 與質子後，產生酯 (RCOOR')，如圖 5-3-9 所示。



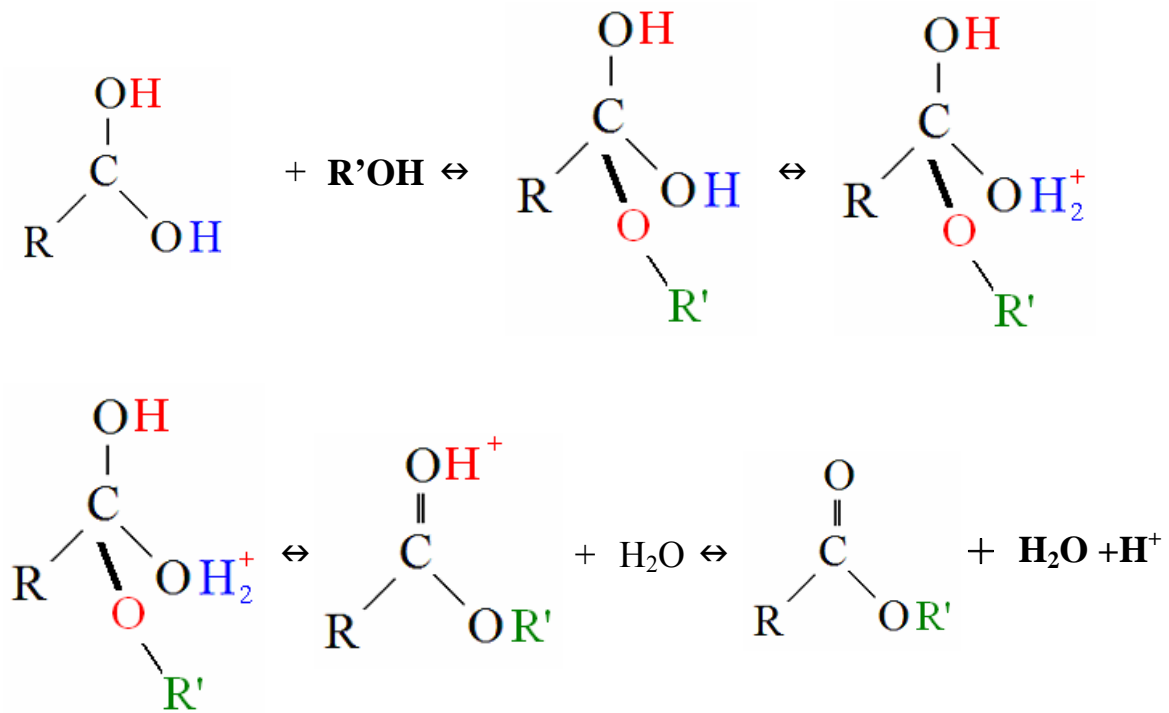
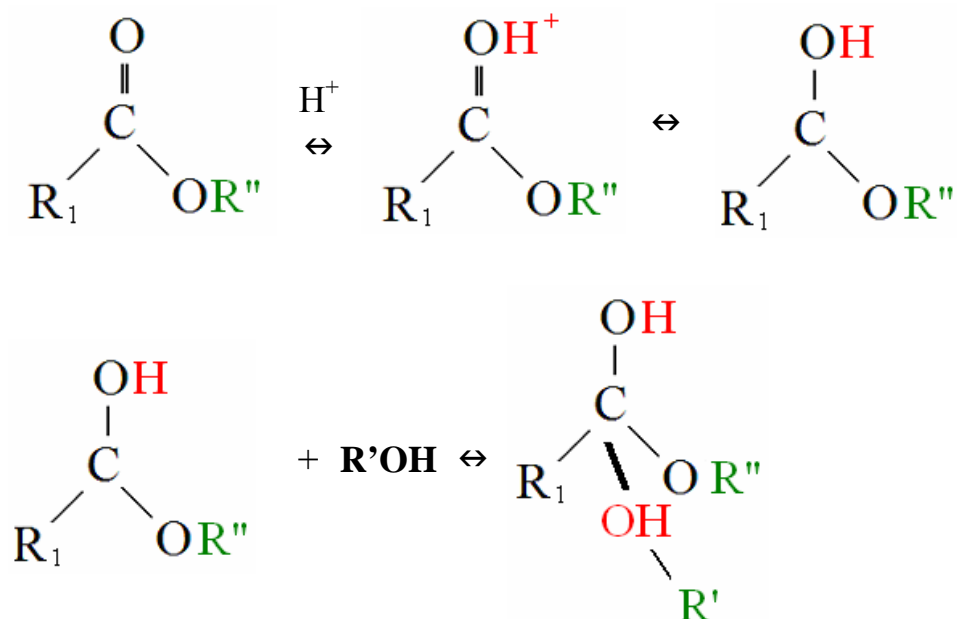


圖 5-3-9 酸性催化劑下之酯化反應機制

至於三酸甘油酯與醇反應產生脂肪酸甲酯與甘油之過程，則稱為轉酯化反應 (Transesterification)。首先，三酸甘油酯之 Carbonyl group 被酸性催化劑質子化 (Protonized)，質子化後之三酸甘油酯 C = O 鍵被打斷，而後經過質子移轉，再與醇反應生成一個四面體結構之中間產物 (Tetrahedral intermediate)，該中間產物經過重組後，產生一個脂肪酸甲酯 (FAME) 和二酸甘油酯 (DG)，如圖 5-3-10 所示。



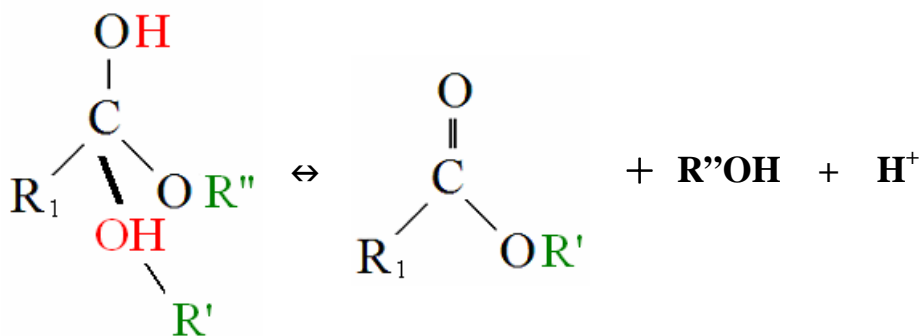


圖 5-3-10 酸性催化劑下之轉酯化反應機制

5.3.3 兩階段催化轉酯

大多數之生質柴油係以再精煉 (refined) 或可食用之油脂作為原料，利用甲醇與鹼性催化劑予以轉酯化製成，但部分之非食用性油、餐廳使用過之油炸油或動物性油脂，含有大量之游離脂肪酸，這些游離脂肪酸很容易在以鹼性催化劑為基礎之轉酯化反應過程中發生皂化現象，生成之皂除了影響反應速率、降低產出率外，也對反應後之生質柴油與甘油分離造成負面影響。針對這種低成本而含有多量游離脂肪酸之油脂原料，可採用兩階段轉酯方式來處理，在前處理階段，先以酸性催化劑將游離脂肪酸轉換成脂肪酸甲酯，然後再於第二階段中，採用鹼性催化劑完成轉酯化反應。

5.4 分離 Separation

當轉酯化反應完成，可依催化劑之種類添加相對之酸或鹼化合物予以中和，如利用醋酸 (Acetic acid) 中和鹼性催化轉酯者，然後將反應物移往裝滿冷蒸餾水之容器，冷卻至室溫後，再移往分液漏斗 (Separatory funnel)，利用產出之甘油 (Glycerin) 比重大於生質柴油 (Biodiesel) 之特性，以離心 (Centrifugation) 與 (或) 靜置 (Standing) 法將兩者分離 (Separation)。部分習用製程，亦有將分離與純化 (Purification) 程序整合為一者，即以離心、靜置分離與反覆水洗程序取得甘油與生質柴油 (Kusdiana and Saka, 2004)。

若轉酯化反應後未先經中和程序，則易於水洗階段形成乳膠 (Emulsion)，造成分離困難，增加分離時間與生產成本。(Ma et al., 1998b)

5.5 醇移除與回收 (Alcohol Removal and Recovery)

當甘油與生質柴油分離後，殘留於甘油與生質柴油之過量醇常以快速蒸發法 (Flash evaporation technique) 或蒸餾法 (Distillation) 移除。當然，也有一些系統在甘油與生質柴油分離前，即先行中和 (Neutralize)。惟不管先行中和，或直接分離甘油與生質柴油，移除之過量醇應以蒸餾設備回收再利用，並確保水分不會進入回收之醇。(National Biodiesel Board, 2002)

5.6 甘油純化 (Glycerin Purification)

甘油是生質柴油製程之副產品，含有過量之醇、未反應之催化劑與皂，價值低且處理難度高，而殘餘之甲醇更使得此時之甘油被認定為有害廢棄物 (Hazardous waste)，因此甘油純化之第一步驟，得先加入酸予以中和，將其中之皂分離成游離脂肪酸與鹽類 (Salt)，如圖 5-6-1 所示。分離之游離脂肪酸脂因不溶於甘油而浮在表面，直接予以移除，而產出之鹽類或留在甘油中或經沉澱移出作為肥料 (Fertilizer) 用途。至於甘油內殘留之過量醇，則採快速蒸發法 (Flash evaporation technique) 或蒸餾法 (Distillation) 移除，此時甘油之純度約為 80~88% 左右，可當作粗甘油 (Crude glycerin) 售予甘油之精煉業者 (Glycerol refiner)，若純化之程序可以再改進，如採用真空蒸餾法 (Vacuum distillation) 或離子交換法 (Ion exchange processes)，則甘油之純度可以提高至 99% 或更高，已可直接在化妝品或藥品市場銷售。(National Biodiesel Board, 2002; Van Gerpen, ?)

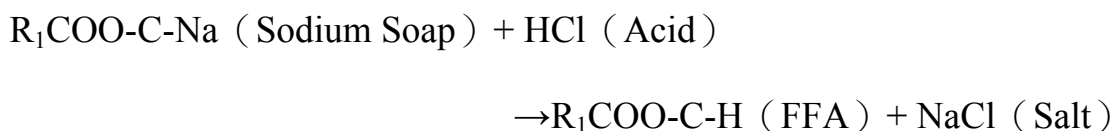


圖 5-6-1 皂與酸之中和反應 (Van Gerpen, ?)

5.7 生質柴油水洗 (Methyl Ester Wash)

當轉酯反應後產製之生質柴油與甘油分離後，先以酸中和殘餘之催化劑，並將轉酯化過程中產生之皂予以分離成游離脂肪酸與可溶性鹽類 (Soluble salt)，如圖 5-6-1 所示。然後以真空瞬間式 (Vacuum flash) 或降膜式 (Falling film) 蒸發器 (Evaporator) 移除過量之醇，再以溫水反覆洗滌除去殘留之催化劑、皂、可溶性鹽類、醇與游離之甘油等，最後再以真空瞬間蒸發程序 (Vacuum flash process) 除去洗滌用水。水洗前之中和程序，不僅可以減少水洗之用水量，且可減少水洗階段形成乳膠 (Emulsion) 之可能。(National Biodiesel Board, 2002)

5.8 文獻探討

5.8.1 鹼性催化轉酯

Nye 等人 (1983) 以廢棄之油炸油為原料，先過濾除去殘留之食物，再於 25°C 下靜置多週，取出底部沉澱之半固狀物，經過熔解過濾後，使用 0.1% H₂SO₄、0.4% KOH 等不同之催化劑與甲醇、乙醇、正丙醇 (1-Propanol)、異丙醇 (2-Propanol)、正丁醇 (1-Butanol)、乙二醇乙醚 (2-EthoxyEthanol) 等不同之醇類，於不同之醇油莫耳比、反應溫度與反應時間等反應條件下進行轉酯化反應，再以氣相層析儀 (Gas Chromatography) 與標準之方法分析產出物之組成、碘值與黏度，並以實驗用引擎測試其性能，包括 Power curve、Fuel consumption 與 Engine inspection 等項目。研究結果顯示：(1) 使用酸性催化劑與正丙醇者，

產出之酯最多，使用乙二醇乙醚者最少；(2) 於鹼性催化劑下，使用甲醇者可以獲得最佳之結果；(3) 使用酸性催化劑者，所得產物之黏度較低（低於 13Cps），使用鹼性催化劑者，除了以甲醇轉酯者低於 13Cps 外，使用其他醇類者，所得產物之黏度均高出 13Cps；(4) 產出之甲酯、乙酯與丁酯經引擎測試，觀察其啟動、滑順度與排氣，均無問題。

Freedman 等人 (1984) 以未精煉與精煉後之棉花籽油 (Cotton seed oil)、花生油 (peanut oil)、黃豆油 (soybean oil) 與向日葵油 (sunflower oil) 作為原料，分別利用硫酸（酸性催化劑）與氫氧化鈉（鹼性催化劑）等不同催化劑與甲醇、乙醇、丁醇、甲醇鈉等不同之醇類，於不同之反應溫度、反應時間、醇油莫耳比等反應條件下進行轉酯化反應，然後將產物利用 TLC/FID (Thin Layer Chromatography/ Flame Ionization Detector) 定量探討各項變數對於未精煉與精煉過原料油脂轉酯反應之影響，並找出最佳之反應條件。研究結果顯示：

- (1) 於醇油莫耳比 6:1 下，使用 1% 之氫氧化鈉與 0.5% 之甲醇鈉所獲得之轉酯率相近，但於醇油莫耳比 3:1 下，使用 1% 之氫氧化鈉所獲得之轉酯率低於使用 0.5% 之甲醇鈉者；
- (2) 就黃豆油而言，使用 1% 之硫酸作為催化劑，於醇油莫耳比 30:1 下，使用甲醇 (65°C)、乙醇 (78°C) 與丁醇 (117°C) 者，達成最高轉酯率所需之時間分別為 69、22、3 小時；若將反應溫度固定在 65°C，則這三種醇要達到最高轉酯率之時間都是 69 小時，驗證影響反應時間之主要因素是反應溫度而非使用之醇類；
- (3) 醇油莫耳比 6:1 下，使用 1% 之氫氧化鈉與 0.5% 之甲醇鈉是最佳之反應條件；
- (4) 使用鹼性催化劑之轉酯速率高於使用酸性催化劑者；
- (5) 利用 1% 之氫氧化鈉，於醇油莫耳比 6:1、反應溫度 65°C 或更高時，精煉過之黃豆油可以在 1 小時內完成 99% 之轉酯；若溫度降低到 32°C，則所需時間得延長為 4 小時。

Karaosmanolu 等人 (1996) 為了探討最適用之再精煉方法，先以油菜籽油作為原料，於醇油莫耳比 6:1、反應溫度 65±1°C、使用 1.6% 之氫氧化鈉催化劑等條件下進行轉酯化反應，然後再以甲酯產率、水含量與酸值檢驗三種不同再精煉方法，包括：(1) 使用不同溫度之熱蒸餾水清洗；(2) 使用水與石油醚 (Petroleum ether) 清洗；(3) 使用比例為 1:1 之硫酸中和。研究結果發現：最佳之再精煉方法係以 50°C 之蒸餾水清洗，而精煉後之甲酯產率、水含量與酸值分別為 86.3%、0.095 wt % 與 0.40mgKOH/g。該精煉方法係在轉酯化反應後，令產物先冷卻到室溫，然後再移轉至分離漏斗中，經過 5 小時靜置後取出上層之原始酯產物，再以比例為 1:1 之熱蒸餾水於不攪拌情形下先清洗二次，再於攪拌下清洗三次，排出清洗後之廢水後，將留下來之酯產物留置於加熱之 Na₂SO₄ 中經過一夜後，再予以過濾。

Ma 等人 (1998a) 以可食用之牛油為原料，將其溶解於容量為 1000mL 之三頸燒瓶 (Three-necked flask) 中，於醇油莫耳比 6:1 與反應溫度 65°C 下，探討不同劑量之氫氧化鈉與甲醇鈉、水含量與游離脂肪酸含量、反應時間等對轉酯化反應之影響，包括：(1) 加入不同劑量之氫氧化鈉與甲醇鈉，測試催化劑劑量對轉酯化反應之影響；(2) 探討水含量與游離脂肪酸含量對轉酯率之影響；(3) 探討反應時間與轉酯率之關係。研究結果顯示：(1) 使用氫氧化鈉作為催化劑者，其轉酯率比使用甲醇鈉者高，前者之最適量為 0.3%，後者為 0.5%；(2) 為了得到最佳之轉酯結果，水含量必須低於 0.06%，游離脂肪酸含量必須低於

0.5%；(3) 在反應開始之 1 分鐘內，反應速度非常慢，在 1 分鐘至 5 分鐘內，轉酯率由 1% 跳升到 38%，到了第 15 分鐘，反應速度即達到最大值。

Ma 等人 (1998b) 以可食用之牛油作為原料，探討牛油於甲醇或乙醇內之溶解度，並利用甲醇將牛油轉酯，分析甲醇在牛油甲酯 (Beef Tallow Methyl Ester, BTME) 與甘油 (Glycerol) 之分布。研究結果顯示：在 100 °C 下，甲醇於牛油中之溶解度為 19% (w/w)，乙醇則於 68°C 時，即達 100% (w/w) 溶解度；而轉酯後產生之 BTME 與甘油比例為 9:1，未反應之甲醇有 60% 殘留於 BTME，40% 殘留於甘油。

Ercinar 等人 (1999) 以 *Cynara cardunculus* L. oils 作為原料，探討不同條件下之轉酯化反應。試驗前先將 250mL 之球形反應器預熱到 25~75°C，去除反應器內之濕氣，然後將原料置入，加熱至 25~60°C 不等之反應溫度後，將 5%~21% 不等劑量之甲醇（相當於醇油莫耳比為 1.35:1~5.67）與 0.25~1.0 wt % 不等劑量之鹼性催化劑 NaOH 加入，予以攪拌至轉酯化反應完成，歷時 120 分鐘，期間並抽樣供作色層分析 (Chromatographic analysis)，以觀察不同反應溫度、不同催化劑劑量與不同醇油莫耳比對於轉酯率之影響，以及 *Cynara cardunculus* L. oils 內主要之脂肪酸乙酯化後之濃度，並依 Europea Organization for Normalization (CEN) 所規範之標準，檢驗所產製之生質柴油之密度、黏度、高熱值 (High heating value)、十六烷指數 (Cetane index)、雲點 (Cloud point) 與流動點 (Pour point) 等參數；至於轉酯反應後之產出物則先冷卻後，再加入 25% 之甘油，經靜置後可分成上下二層，分離後，含有乙酯之部分 (上層) 加熱至 80°C，蒸餾除去殘餘之乙醇，再以蒸餾水往復清洗除去殘餘之催化劑，而所含水分則以 CaCl₂ 去除後再過濾；下層部分則以一定量之硫酸中和，再加熱至 80°C 蒸餾回收過量之乙醇。研究結果顯示：(1) 醇劑量越高，轉酯率越高，最佳之甲醇用量為 18%，相當於醇油莫耳比為 4.86:1，若過量使用醇，反而會提高產品分離與醇回收之難度與成本；(2) 於甲醇劑量 18%、NaOH 劑量為 1%、反應溫度 60°C 下，所得之甲酯以來自亞麻仁酸 (Linoleic acid) 者最多，其次為油酸 (Oleic acid)、棕櫚酸 (Palmitic acid) 與硬脂酸 (Stearic acid)；(3) NaOH 劑量越高，轉酯率越大，最佳之劑量為 0.5%，若超過此一劑量，轉酯率反而下降，且多餘之催化劑將導致乳膠之形成與產品黏度之提高，影響後續之分離作業；(4) 使用甲醇鈉 (NaCH₃O) 作為催化劑者，轉酯率優於使用氫氧化鈉 (NaOH)、氫氧化鉀 (KOH)，惟因成本考量，最為普遍採用者仍屬氫氧化鈉；(5) 於甲醇劑量為 15%、NaCH₃O 劑量為 1% 下，反應初期，反應溫度較高者，轉酯率越大，但反應時間到 120 分鐘左右，不同反應溫度之轉酯率差異不大。由於熔融狀之牛油 (Beef tallow) 與氫氧化鈉 (NaOH)、醇 (MeOH) 不能相混合，因此反應前催化劑與醇之攪拌混合 (Mixing) 動作對於牛油之轉酯化反應影響很大。Ma 等人 (1999) 曾針對攪拌混合動作對於牛油之轉酯化反應影響提出探討，研究結果發現：當氫氧化鈉與醇加入置有熔融狀牛油之反應器時，攪拌混合之動作將令反應迅速展開，而後續之甲酯轉酯化反應則與反應之時間有關，但與攪拌混合之速度或攪拌混合之時間無關；意即只要轉酯化反應一展開，攪拌混合動作即無需再繼續。

Antolin 等人 (2002) 以向日葵油作為原料，利用 Taguchi 之實驗設計方法，從 20 次試

驗中找出最佳轉酯條件，包括使用 0.28% w/w 之 KOH 作為催化劑，醇油莫耳比為 9:1 之甲醇，反應溫度為 70°C，且於反應後先以 5% w/w 之磷酸與清水清洗，所得之轉酯率為 96%；轉酯後獲得之產物，除檢驗其密度、黏度、閃點、含硫量等特性，發現其符合目前之歐洲法規規定（European pre-legislation）外，並以 100% 之純生質柴油、5% 之混合生質柴油（與 95% 之石化柴油混合）、30% 之混合生質柴油（與 70% 之石化柴油混合）、100% 之純石化柴油進行引擎試驗，檢驗引擎功率輸出、CO、碳氫化合物、NO_x、CO₂ 排放量與耗油量，結果顯示：生質柴油之熱值比石化柴油低 12%，生質柴油之 CO、碳氫化合物、NO_x、CO₂ 排放量與石化柴油相近或更少。

Ercinar 等人（2002）以 *Cynara cardunculus* L. oils 作為原料，探討不同條件下之轉酯反應。該研究於試驗前先將 500mL 之球形反應器預熱到 25~75°C，以去除反應器內之濕氣，然後將原料置入，再加熱至 25~75°C 不等的反應溫度後，將醇油莫耳比為 3:1~15:1 不等之乙醇與 0.25~1.5 wt % 不等劑量之鹼性催化劑 NaOH 或 KOH 加入，予以攪拌至轉酯化反應完成，歷時 120 分鐘，期間並抽樣供作色層分析（Chromatographic analysis），以觀察不同反應溫度、不同催化劑劑量與不同醇油莫耳比對於轉酯率之影響，以及 *Cynara cardunculus* L. oils 內主要脂肪酸乙酯化後之濃度，並依 Europea Organization for Normalization（CEN）所規範之標準，檢驗所產製之生質柴油的密度、黏度、high heating value、centane index、cloud point 與 pour point 等參數。至於轉酯化反應後之產物則先行冷卻後，再加入 25% 之甘油，經靜置後至分成上下二層，再予以分離；其中，含有乙酯之部分（上層）加熱至 80°C，蒸餾除去殘餘之乙醇，再以蒸餾水往復清洗除去殘餘之催化劑，而所含之水分則以 CaCl₂ 去除再過濾；下層之部分則以一定量的硫酸中和，再加熱至 80°C 蒸餾回收過量的的乙醇。研究結果顯示：（1）於醇油莫耳比 9:1，NaOH 劑量為 1% 下，反應之初期，反應溫度較高者，轉酯率越大，但反應時間至 120 分鐘左右，不同反應溫度之轉酯率差異不大；（2）於醇油莫耳比 9:1、NaOH 劑量為 1%、反應溫度為 75°C 下，所得之乙酯以來自亞麻仁酸（Linoleic acid）者最多，佔 55%，其次為油酸（Oleic acid）佔 25%，棕櫚酸（Palmitic acid）佔 10%，硬脂酸（Stearic acid）佔 5%；（3）NaOH 與 KOH 劑量越高，轉酯率越大，最佳之劑量為 1.0%，若超過此一劑量，轉酯率反而下降，且多餘地催化劑將導致乳膠之形成與產品黏度之提高，影響後續之分離作業；（4）醇油莫耳比過大，轉酯率越高，最佳之醇油莫耳比為 9:1，過量使用醇，反而提高產品分離與醇回收之難度與成本。

Tomasevic 與 Siler-Marinkovic（2003）利用氫氧化鉀與氫氧化鈉作為催化劑，以甲醇與加熱精煉後之向日葵油與用過之油炸油進行轉酯化反應，探討油脂品質、醇油莫耳比（4.5:1、6:1、9:1）、鹼性催化劑之種類（氫氧化鉀與氫氧化鈉）與濃度（0.5-1.5%）、反應溫度與反應溫度等對於酯產量與純度之影響。研究結果顯示：以 1% 之氫氧化鉀，於反應溫度為 25°C、醇油莫耳比為 6:1 等條件下，歷經 30 分鐘即可將加熱精煉後之向日葵油與用過之油炸油完全轉酯化成可用於柴油引擎之生質柴油。

Cetinkaya 與 Karaosmanoglu（2004）以用過之烹飪油（used cooking oil）作為原料，裝入一個容積為 25-mL，具備有凝器（Condensor）、溫度計（Thermometer）與攪拌器之三頸

燒瓶 (Three-necked flask)，先預熱至 50°C，將甲醇加入，再將溫度提高到 55°C，然後加入鹼性催化劑 (氫氧化鈉)，以探討不同醇油莫耳比 (3:1、4:1、5:1、6:1) 與不同催化劑劑量 (1%、2%) 等條件下之轉酯率，找出最佳之反應條件，以能應用於試驗性或工業生產規模之工廠。該研究並以 Karaosmanoglu 等人 (1996) 所建議之清洗方法探討清洗次數對產物品質之影響，其中作為品質指標者為生質柴油之甘油含量。研究結果顯示，三個以鹼性催化劑作為基礎之轉酯化反應之最佳條件分別為：(1) 醇油莫耳比為 6:1，反應溫度為 55±1°C，NaOH 劑量為 1%，攪拌速度為 40rpm，反應時間為 60 分鐘，操作壓力為大氣壓；(2) 醇油莫耳比為 5:1，反應溫度為 55±1°C，NaOH 劑量為 2%，攪拌速度為 40rpm，反應時間為 120 分鐘，操作壓力為大氣壓；(3) 醇油莫耳比為 6:1，反應溫度為 55±1°C，NaOH 劑量為 2%，攪拌速度為 40rpm，反應時間為 30 分鐘，操作壓力為大氣壓；至於生質柴油之精煉部分，依據 Karaosmanoglu 等人 (1996) 所建議之清洗方法，以熱蒸餾水經過七次清洗，可以有效降低甘油含量至 0.133wt%，符合 EN 14214 與 ASTM D 6751 要求之 0.25 與 0.25 wt% 上限。

Dorado 等人 (2004a) 利用 22 碳脂肪酸 (Erucic acid) 含量高低不同 (2.2%~10.8%) 之 Brassica Carinata oil 作為原料，先利用氣相層析儀 (Gas Chromatography; GC) 分析原料之物理與化學特性，再以鹼性催化劑 (KOH) 與甲醇，於不同催化劑劑量、醇油莫耳比、反應溫度、攪拌時間下進行轉酯化反應，並在轉酯化反應後，於不同之靜置時間與純化步驟下，取得產物，再利用標準方法檢驗產出物之特性，以與歐洲標準 EN 14214 及石化柴油 (EN-590) 相比較，找出最佳之反應條件。研究結果顯示：游離脂肪酸含量高低是油脂能否順利完成轉酯化之關鍵，使用鹼性催化劑時，22 碳脂肪酸含量較高之 Brassica Carinata oil 無法完成轉酯反應，而 22 碳脂肪酸含量較低之 Brassica Carinata oil 最佳轉酯化反應條件為使用 1.4% 之氫氧化鈉、16% 之甲醇 (醇油莫耳比為 4.6:1)、反應溫度 20~45°C、攪拌時間 30 分鐘；若使用之甲醇與催化劑劑量比最佳值低，則轉酯化反應無法完全發生；相對的，若使用之甲醇與催化劑劑量過高，則易導致皂化，影響後續之分離作業。至於轉酯化反應後之處理，則建議採用較長之靜置時間，以解決甘油溶解度與溫度間之矛盾問題，而純化部分則建議於 25°C 下，使用 11.36% 之蒸餾水清洗除去不純物。

Dorado 等人 (2004b) 以用過之橄欖油 (Olive oil) 作為原料，分別將 1.26% 之氫氧化鉀或氫氧化鈉，溶解於 14% 之甲醇 (相當於醇油莫耳比 4:1)，並於反應溫度 25°C 下，進行轉酯化反應，前者於歷經 30 分鐘，即可獲得 90% 之轉酯率，後者則需 14 小時；然後再以 50% (v/v) 之甲醇或乙醇比較不同醇類對反應速率之影響，最後決定採用甲醇，並以氫氧化鉀作為催化劑；該研究並進一步探討催化劑濃度、醇濃度 (醇油莫耳比)、反應溫度、反應時間與攪拌混合時間等參數對於轉酯率之影響，以及完成轉酯化反應後之靜置溫度與純化程序 (去除皂、催化劑、甲醇、游離甘油與水分)，對於可將生質柴油倒出來之時間 (即所需靜置時間) 與產物品質之影響。研究結果顯示：最佳之催化劑濃度為 1.26%、甲醇濃度為 12%、反應溫度為 25°C (室溫)、攪拌時間為 30~45 秒、反應時間為 1 分鐘。此外，當靜置溫度為 38°C 時，只需靜置 1~3 小時即可讓生質柴油與甘油分離成上下兩層；若靜置溫度降低到 10-15 °C，則完全靜置時間需 2~3 天；最終之純化程序為：先使用 11.38% 之蒸餾水 (

Distilled water) 清洗二次 (以 pH 值作為指標), 再以 0.5% 之 Na_2SO_4 去除產物中所含水分。

Karmee 等人 (2004) 以氫氧化鉀作為催化劑, 於醇油莫耳比為 1:10, 不同之反應溫度 (30、45、55、60°C) 等條件下, 利用甲醇將 Pongamia oil 轉酯化, 並以 ^1H NMR 監控轉酯化反應。研究結果顯示: 除了反應溫度 30°C 外, 轉酯化反應動力依循一個可逆之二階模式, 且反應速率隨反應溫度之增加而增加。

Mao 等人 (2004) 分別利用氫氧化鈉 (0.5、1.0、2.0wt %)、氫氧化鉀 (1.0、1.4 wt %)、甲醇鈉 (0.5、1.0、1.35 wt %) 作為催化劑, 於反應溫度 23°C、醇油莫耳比 6:1 等條件下, 加入四氫呋喃 (Tetrahydrofuran; THF) 作為共溶劑, 以甲醇將黃豆油轉酯化成生質柴油。研究結果顯示: 使用 1.0 wt % 之氫氧化鈉、或 1.35wt % 之甲醇鈉、或 1.4wt % 之氫氧化鉀作為催化劑下, 可於 4 小時反應後, 獲得 97.5% 之轉酯率, 高出沒有加入共溶劑者之 85-90 wt %。

Vicente 等人 (2004) 使用氫氧化鈉 (NaOH)、氫氧化鉀 (KOH)、甲醇鈉 (CH_3ONa)、甲醇鉀 (CH_3OK) 等四種不同之鹼性催化劑, 將向日葵油轉酯化成生質柴油, 並從生質柴油之純度 (指生質柴油中之甲酯濃度) 與產率、製程之質量平衡、生質柴油之品質與轉酯率高低等項目比較四種鹼性催化劑。四種鹼性催化劑之轉酯化試驗於一容積為 100cm^3 之批次反應槽進行, 該反應槽裝配有逆流式冷凝器、機械式攪拌器與拔塞, 並將反應條件設定為: 攪拌器之轉速 600rpm、反應溫度 65°C、醇油莫耳比 6:1、催化劑劑量 1% 等。研究結果顯示: (1) 四種催化劑所產製之生質柴油純度大致相同; (2) 甲醇鈉與甲醇鉀之生質柴油產率分別為 99.33% 與 98.46%, 高於氫氧化鉀之 91.67%、氫氧化鈉之 86.71%; (3) 從製程之質量平衡角度來看, 使用甲醇鈉與甲醇鉀之產物損失分別為 0.15molar% 與 0.56molar%, 而使用氫氧化鈉與氫氧化鉀者, 則因有三酸甘油酯皂化反應與甲酯溶解於甘油等損失, 其產出損失分別為 11.69molar% 與 6.46molar%; (4) 分別從單酸甘油酯含量、鍵結甘油、游離甘油、酸值與碘值等品質參數, 與 The European Union Draft Standard prEN 14214、The German Standard DIN 51606、The United States Standard NBB/ASTM 等國際標準相比較, 除碘值稍微高出標準外, 其他各項參數都在標準範圍之內; (5) 使用氫氧化鈉或氫氧化鉀者之反應速度比使用甲醇鈉與甲醇鉀者為快。

Colucci 等人 (2005) 以鹼性催化劑將黃豆油轉酯化反應成生質柴油, 並於超音波攪拌下, 探討三種不同反應溫度與四種不同醇油莫耳比對於生質柴油產率之影響, 建立最佳之反應條件。研究結果顯示: 在超音波攪拌下, 當反應溫度為 40°C, 醇油莫耳比為 6:1 等條件下, 歷經 15 分鐘, 轉酯率可達 99.4%。該研究也發現, 在超音波攪拌下, 轉酯化反應速率超過一般機械式攪拌之 3~5 倍, 其主要原因在於反應物在超音波下會形成大小不等之泡泡, 使得接觸面積與活性大幅增加。

De Oliveira 等人 (2005) 利用鹼性催化劑 (氫氧化鈉) 與乙醇, 將精煉且去膠 (Degummed) 之黃豆油 (Soybean oil) 與蓖麻油 (Castor oil) 轉酯化成脂肪酸乙酯 (Fatty Acid Ethyl Esters), 並觀察不同之反應溫度 (30~70°C)、反應時間 (1~3 h)、催化劑濃度

(0.5~1.5 w/wt %)、醇油莫耳比 (3:1~9:1) 對於轉酯化反應之影響。研究結果顯示：可以得到超過 95% 之轉酯率，且反應溫度越高、反應時間越長、醇油莫耳比越大，轉酯率越高，但催化劑濃度越高，效果卻相反。

He 等人 (2005) 於連續流反應性蒸餾 (Reactive distillation) 反應器系統中，以甲醇將 Canola oil 轉酯化反應成生質柴油，並探討醇油莫耳比、反應時間、反應溫度、催化劑濃度、甲醇循環方式 (Recycle 與 Reflux) 與催化劑種類 (氫氧化鉀與甲醇鉀) 等六個變數對於轉酯化反應之影響。研究結果顯示，前四個變數之影響程度遠大於後二者。該研究並在設定之反應條件下，分析計算個別轉酯率、產量與皂產量為 41.5% ~94.9%、16 ~55.8 kmol/m³·h (5.6~19.5 m³/m³·h)、4.44~29.1 mol/100 mol (0.19~1.27 %wt)，經利用 Statistical multiple response regression models 找出最佳之反應條件範圍，包括醇油莫耳比為 3.65:1~4.50:1、反應時間為 3.76~5.56 分、反應溫度為 100°C ~130°C、催化劑濃度為 0.13 ~0.24 mol/mol。

Stavarache 等人 (2005) 以鹼性催化劑將蔬菜油轉酯化反應成生質柴油，並於超音波攪拌探討不同頻率 (28kHz、40kHz)、催化劑種類 (NaOH、KOH) 與劑量、不同醇類 (EtOH、PrOH、BuOH) 對於反應時間與轉酯率之影響。研究結果顯示：相較於機械式攪拌混合方法，高頻率者比低頻率者較省時間，低頻者比高頻者之轉酯率略優。該研究綜合建議於採用低頻率之超音波來攪拌混合反應物，相對於傳統之轉酯化反應，具有效率較高且較省時間之優點。

Supranto (2005) 利用氫氧化鈉作為催化劑，於一個裝有攪拌器與溫度控制器之桶式反應器內，以甲醇將棕櫚油 (Palm oil) 與木棉油 (Kapok oil) 轉酯化成生質柴油。研究結果發現：反應溫度為 70°C、醇油莫耳比為 15:1、氫氧化鈉劑量為 0.4wt % 是可以接受之反應條件，在該條件下棕櫚油與木棉油皆可順利轉酯化成生質柴油。

Usta (2005) 利用菸草種子 (含有 36%~41% 之油) 作為原料，先予以加熱至 110°C，乾燥 2 小時，再於 Soxhlet 萃取設備中，以乙醚 (Diethyl ether) 作為溶劑，萃取出菸草種子油。萃取出之菸草種子油先加熱至 55°C，再將氫氧化鈉溶解在甲醇中，倒入菸草種子油中，並於 55°C 下攪拌 90 分鐘，然後關掉加熱器，並持續攪拌 90 分鐘。反應後之產物，置入分離漏斗，經隔夜靜置分離成上下兩層，移走下層之甘油後，上層之甲酯以水清洗三次，再加熱至 90°C 移除內含水份。為了評估所產製之菸草種子油甲酯 (即生質柴油) 作為柴油引擎用油之可行性，除了檢驗其物理化學特性外，並將其與 Diesel fuel No.2 混合，以 Turbocharged indirect injection diesel engine 進行引擎測試。研究結果顯示：(1) 利用乙醚作為溶解劑，菸草種子可萃取油之比例約為 38%；(2) 最佳轉酯條件為醇油莫耳比 6:1，使用氫氧化鈉劑量為 7.5g/L，反應溫度為 55°C，轉酯率為 86%；(3) 菸草種子油甲酯之物化特性符合 DIN EN14214 標準；(4) 將菸草種子油甲酯與 Diesel fuel No.2 混合，不會影響引擎之性能；(5) 於 Diesel fuel No.2 中混入菸草種子油甲酯可降低 CO 與 SO₂ 之排放，增加 NO_x 之排放。

Felizardo 等人 (2006) 利用氫氧化鈉作為催化劑，以甲醇將廢棄油炸油 (Waste frying oils) 轉酯化成生質柴油，並探討不同之醇油莫耳比 (3.6~5.4) 及不同之催化劑與廢棄油炸油重量比 (0.2%~1.0%) 下之脂肪酸甲酯產率。研究結果顯示：以酸值為 0.42 mg KOH/g 之油脂為例，在醇油莫耳比為 4.8、催化劑與廢棄油炸油重量比為 0.6%，反應時間 1 小時等條件下，可以獲得最高之產率。

5.8.2 酸性催化轉酯

Canakci 與 Van Gerpan (1999) 以硫酸作為催化劑，將食用等級之大豆油轉酯化反應成生質柴油，並探討醇油莫耳比、反應溫度、催化劑用量、反應時間、油脂含水量與游離脂肪酸含量對轉酯率之影響，以決定最佳之轉酯策略；其中，游離脂肪酸含量係以加入市售之棕櫚酸 (Palmitic acid) 來模擬。該研究並於醇油莫耳比 6:1、3%之硫酸與 48 小時之反應時間下，以低於醇之 Boiling temperature 之反應溫度，探討不同醇 (甲醇、乙醇、2-丙醇與 n-丁醇) 對於轉酯之影響。該研究以 American Oil Chemists' Society Method Ca 14-56 檢驗生質柴油之甘油含量，作為衡量轉酯化是否完成之指標。研究結果顯示：(1) 以酸作為催化劑可提供較高的轉酯率，但所需反應時間卻比以鹼作為催化劑者還長；(2) 醇油莫耳比越高，轉酯效率越高；(3) 反應溫度越高，轉酯效率越高；(4) 催化劑用量越高，轉酯效率越高；(4) 水含量越高，轉酯率越低，水含量超過 0.5%，轉酯率降至 90% 以下，若含量增加至 5%，則轉酯率降至 5.6%，相較於以鹼作為催化劑者，以酸作為催化劑者對於含水量之容忍度顯然較低；(5) 游離脂肪酸含量越高，轉酯率越低，游離脂肪酸含量超過 5%，則轉酯率降至 90% 以下，相較於以鹼作為催化劑者，以酸作為催化劑者對於游離脂肪酸之容忍度顯然較高。至於不同醇對於轉酯率的影響，研究指出以使用乙醇者，轉酯率最高，甲醇者最低。

Al-Widyan 與 Al-Shyoukh (2002) 利用由當地餐廳收集來之油炸過之棕櫚油作為原料，於反應溫度 90°C 下，以不同濃度之硫酸 (H₂SO₄) (2.25M) 與鹽酸 (HCl) (0.5M~2.25M) 作為催化劑，使用過量之乙醇 (25%、50%、100%) 將油炸過之棕櫚油轉酯化反應成生質柴油，並以產物之比重，比較不同操作條件之優劣，最後再檢驗產製之生質柴油品質，包括比重、顏色、Cloud point、Pour point、Flash point 等項目。研究結果發現：(1) 使用鹽酸作為催化劑者，鹽酸濃度越高，最終產物之比重越低；(2) 於濃度 2.25M 下，以硫酸作為催化劑者，轉酯效果比使用鹽酸者佳；(3) 使用過量乙醇為必要之條件，使用量越高者，轉酯效果越佳；(4) 經取樣測試剪力與剪應變率之關係，產製之生質柴油具有牛頓流體 (Newtonian fluid) 之特性。

Abreu 等人 (2003) 利用 Sn(3-hydroxy-2-methyl-4-pyrone)₂(H₂O)₂、Pb(3-hydroxy-2-methyl-4-pyrone)₂ (H₂O)₂、Hg(3-hydroxy-2-methyl-4-pyrone)₂-(H₂O)₂、Zn(3-hydroxy-2-methyl-4-pyrone)₂(H₂O)₂ 等金屬催化劑作為催化劑，於甲醇：油：催化劑莫耳比為 400:100:1、反應溫度為 60°C 等條件下，以甲醇將黃豆油轉酯化，並比較相同反應條件下，以 NaOH、H₂SO₄ 作為催化劑之轉酯結果。反應前先將金屬催化劑溶解於 0.5mL 之二甲基甲醯胺 (Dimethylformamide; DMF)，反應後，以蒸餾水清洗三次，產製之酯以氣相層析儀 (Gas Chromatograph) 分析。該研究指出：活性大小 (Sn²⁺>>Zn²⁺>Pb²⁺≐Hg²⁺) 與使用相同之金

屬與不同 Ligand 之錯合物 (Complexes) 之聚酯化反應 (Polyesterification) 觀察結果一致，因此黃豆油之甲醇分解 (Methanolysis) 反應可能與聚酯化反應中之 Lewis 酸催化機制相同；而研究結果也顯示；金屬催化劑之活性大小與金屬酸之強度 (Metal acid strength) 大小 ($\text{Sn}^{2+} \gg \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} \approx \text{Hg}^{2+}$) 一致，即 $\text{Sn}(3\text{-hydroxy-2-methyl-4-pyrone})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 是其中催化活性最強者，在相同反應條件下亦比 NaOH 、 H_2SO_4 催化劑強。

Haas 等人 (2003) 利用硫酸作為催化劑，於反應溫度 65°C 、脂肪酸／甲醇／硫酸莫耳比為 1:15:1.5、反應時間為 26 小時等條件下，將游離脂肪酸 (FFA) 含量為 59.3 wt %、三酸甘油酯 (TG) 含量為 28.0 wt %、二酸甘油酯 (DG) 含量為 4.4 wt %、單酸甘油酯 (MG) 含量低於 1% 之黃豆油轉酯化成生質柴油，反應後殘留未轉酯之部分含有 6.6% 之 FFA、5.8% 之 TG、2.6% 之 DG，比預估之 FFA 含量為 3.2%、TG 含量為 1.3%、DG 含量為 0.2% 還要高。該研究還從已皂化之 Soapstock 取得含酸更高之油 (FFA 含量為 96.2wt %)，於反應溫度 65°C 、脂肪酸／甲醇／硫酸莫耳比為 1:1.8:0.17 等條件下，歷經 14 小時反應，取得之脂肪酸甲酯轉酯率為理論值之 89%，而殘餘未轉酯之 FFA (含量 20 mg/g) 以 NaCl 、 NaHCO_3 與 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液清洗後，可以降至 3.5 mg/g，比生質柴油標準所允許之 FFA 含量還低。該研究也指出，殘餘未轉酯之 FFA 也可以再次酯化，然後再以 0.5 N NaOH 清洗降低酸值。

Abreu 等人 (2004) 利用 $\text{Sn}(3\text{-hydroxy-2-methyl-4-pyrone})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 、 $\text{Pb}(3\text{-hydroxy-2-methyl-4-pyrone})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 與 $\text{Zn}(3\text{-hydroxy-2-methyl-4-pyrone})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 等金屬催化劑作為催化劑，以不同之醇 (Ethanol、Propanol、iso-Propanol、n-Butanol、terc-Butanol 與 cyclo-hexanol)，於醇：油：催化劑莫耳比為 400:100:1、反應溫度為 60°C 、反應時間為 1 小時等條件下，將 Andiroba、Babassu、Cumaru、Palm tree、Piqui 與 Soybean 等不同之蔬菜油轉酯，並比較以 H_2SO_4 作為催化劑之轉酯結果，反應前，先將金屬催化劑溶解於 0.5mL 之 DMF (Dimethylformamide)，反應後，以蒸餾水清洗三次，產製之酯以氣相層析儀 (Gas Chromatograph) 分析。研究結果顯示：不同金屬之 Pyrone 錯合物 (Complexes) 於不同蔬菜油與不同醇中，皆展現相當之活性，其中，又以 $\text{Sn}(3\text{-hydroxy-2-methyl-4-pyrone})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 、 $\text{Pb}(3\text{-hydroxy-2-methyl-4-pyrone})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 較強。此外，當油脂之碳鏈越短、不飽和度越高時，催化劑之活性越強。

Tashtoush 等人 (2004) 以用過之動物性油脂作為原料，先行加熱過濾除去所含之 Gums 與懸浮之食物微粒後，再以過量 (100%、150%、200%) 之甲醇、乙醇與 2.25M 之硫酸加入過濾後之油脂中，於不同之反應溫度 (50°C 、 70°C 、 90°C) 下進行轉酯化反應 2~3 小時後，以產物之甲酯或乙酯含量 (轉酯率) 與黏度討論反應溫度、反應時間、醇油莫耳比對轉酯率與產物黏度之影響，並找出最佳之反應條件。該研究以 Three factor factorial 統計分析實驗結果得知：使用過量 100% 之乙醇可以得到最高之轉酯率與黏度最低之產物，反應溫度對於最高轉酯率與最低黏度之影響不明顯，但反應溫度越高，達到最高轉酯率所需時間越短，因此最佳之反應溫度與反應時間分別為 50°C 與 2 小時。

Abreu 等人 (2005) 針對金屬催化劑 $\text{Sn}(3\text{-hydroxy-2-methyl-4-pyrone})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 會在轉酯化

反應會溶解於反應物，與其他勻相催化劑一樣面對回收與再利用之問題，故設法要將金屬催化劑固定化，以兼顧高催化活性與非勻相催化劑之優點。該研究分別將 $\text{Sn}(3\text{-hydroxy-2-methyl-4-pyrone})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (1) 溶解於 1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate 離子溶液 (Ionic liquid) 予以固定；(2) 溶解於二甲基亞砜 (Dimethyl Sulfoxide; DMSO)，然後再含浸 (Impregnated) 到離子交換樹脂 (Ion-exchange resin)，以探討是否可以達成目標。研究結果發現：將 $\text{Sn}(3\text{-hydroxy-2-methyl-4-pyrone})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 以離子溶液固定，雖可維持催化活性，但因其在反應過程中被濾掉，故無法達到再利用之目的，至於將 $\text{Sn}(3\text{-hydroxy-2-methyl-4-pyrone})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 支撐在離子交換樹脂上，則失去催化活性。該研究另將含有乙醯丙酮 (Acetylacetone) 與氫氧化鈉之水溶液在攪拌下加入氯化錫 (Tin(II) Chloride) 之水溶液，於 40°C 下攪拌 30 分鐘，然後置入冰箱，經過一夜後，將沉澱物過濾分離，以蒸餾水清洗，經乾燥後，於 500°C 煅燒 24 小時，取得 SnO，並以 SnO 作為催化劑，結果發現，SnO 具有將黃豆油轉酯化脂活性，且可以循環再利用並維持活性。

De Filippis 等人 (2005) 以磷酸鈉 (Sodium phosphates, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)，又稱磷酸三鈉 (Trisodium Phosphate) 作為催化劑，利用甲醇將油菜籽油轉酯化成甲酯。研究結果顯示：在以甲酯將油菜籽油轉酯化成甲酯過程中加入無水或有水之磷酸鈉，有助於催化轉酯反應，然因磷酸鈉形成甲醇鈉之能力比氫氧化鈉低，故磷酸鈉之催化能力不及氫氧化鈉，但相對於其他催化劑，使用磷酸鈉作為催化劑確有減少廢棄物之優點。

Miao 與 Wu (2006) 以硫酸作為催化劑，利用甲醇將異營性微藻油 (Heterotrophic microalgal oil) 轉酯化成生質柴油，並探討不同催化劑用量 (相對於微藻油重量 25%、50%、60%、100%)、醇油莫耳比 (25:1、30:1、45:1、56:1、70:1、84:1) 與反應溫度 (30°C 、 50°C 、 90°C) 對於生質柴油產率與品質之影響。研究結果顯示：在使用 100% (以油量為基準) 之催化劑，於醇油莫耳比 56:1、反應溫度 30°C 、歷經 4 小時之反應時間等最佳條件下，可將原料油脂從比重 0.912 轉酯化成比重為 0.8637 之生質柴油。

Zheng 等人 (2006) 以酸性催化劑與過量醇，將廢棄油炸油轉酯化成脂肪酸甲酯 (FAME)，並探討不同之攪拌混合速率 (Rate of mixing)、反應溫度及油、醇與酸性催化劑混合比例 (Oil:Methanol:acid) 對於轉酯率之影響。研究結果顯示：攪拌混合速度在 100~600rpm 範圍內，因反應槽內之流體皆已經進入紊流 (turbulent) 狀態，因此 FAME 轉酯速率與產率並無明顯差異，而反應溫度及油、醇與酸性催化劑混合比例是影響 FAME 產率之主要因子，在反應溫度 70°C 或 80°C 、混合速率 400rpm 下，油、醇與酸性催化劑混合比例 (Oil:Methanol:acid) 為 1:245:3.8 時，可以獲得最佳轉酯率 99%。

5.8.3 兩階段催化轉酯

Canakci 與 Van Gerpan (2001) 先利用酸性催化劑將油脂內之游離脂肪酸予以甲酯化，以降低油脂內之游離脂肪酸含量，再以鹼性催化劑將三酸甘油酯轉酯化反應。該研究先以合成方式，將市售之棕櫚酸 (Palmitic acid) 溶入大豆油中，製作出含有 20% 與 40% 游離脂肪酸之合成油 (Synthetic mixtures)，以不同劑量之硫酸催化劑 (0%、5%、15%、25%)，於

醇油莫耳比 9:1、反應溫度 75°C 等條件下，衡量合成大豆油經過 15 分鐘、30 分鐘、60 分鐘反應後之酸值 (Acid value)，結果發現：游離脂肪酸含量 20% 者，其酸值可降低至 2mg KOH/g，但所需使用之催化劑量太大；游離脂肪酸含量 40% 者，則無法讓酸值降低至 2mg KOH/g 以下。該研究再針對含游離脂肪酸 20% 之合成油，以 5% 之硫酸催化劑，於醇油莫耳比 10:1 下溶入甲醇，歷經 1 小時反應後，將酸值降低至 2.87mg KOH/g，再以相同之條件，測試不同醇油莫耳比 (6:1~35:1) 下之酸值變化，結果顯示：經過酸性催化劑處理，合成油之酸值可降至 2mm KOH/g 以下。針對已經降低酸值至 1.86mgKOH/g 之合成油，該研究再以 1% 之鹼性催化劑 (KOH)，溶入醇油莫耳比為 6:1 之甲醇，予以轉酯化生成生質柴油；除了利用合成油外，該研究也進一步以游離脂肪酸含量分別為 12% 與 33% 之 Yellow grease 與 Brown grease 作為原料，結果證明確可以降低酸值至 2mgKOH/g 以下，但所需之反應時間與所需醇油莫耳比都比預期來得高；另外，研究也探討不同醇對於酸值降低、反應速度與鹼性催化劑轉酯率之影響，結果顯示：對游離脂肪酸含量 20% 者，歷經 1 小時反應後，使用乙醇者，最終酸值較高，但游離脂肪酸含量 40% 者，則相反。就酸值降低速率來看，使用乙醇者較高。至於鹼性催化劑轉酯化部分，使用甲醇鈉 (NaOCH₃) 者比使用氫氧化鉀 (KOH) 者有效 (More effective)。

Canakci and Van Gerpan (2003) 以「先利用酸性催化劑將油脂內之游離脂肪酸予以酯化，以降低油脂內游離脂肪酸含量，再以鹼性催化劑將三酸甘油酯轉酯完成反應」之兩階段轉酯策略作為基礎，在 Iowa Energy Center's Biomass Energy Conversion Center (BECON) 建構一個試驗性工廠，該工廠包括兩個主要單元，一為前置處理單元，用以將游離脂肪酸降低至 1% 以下，另一為主要反應單元，用來轉酯用。該工廠並以油菜籽油、Yellow grease (游離脂肪酸含量 9%) 與 Brown grease (游離脂肪酸含量 40%) 為原料進行個案研究，結果顯示：(1) 實驗室階段所提出之策略，只要在過程中做好混合操作，確實可以放大到試驗工廠規模；(2) 兩階段之酸催化劑前置處理程序可以將 Yellow grease 與 Brown grease 之酸值降低至 2mgKOH/g，而降低酸值後之原料再以鹼催化劑轉酯，可得到良好之轉酯效果，所得生質柴油游離甘油含量也符合燃料油標準；(3) Yellow grease 與 Brown grease 轉酯後之分離問題較複雜，清洗次數會影響產品內游離甘油之含量；(4) 由油菜籽油、Yellow grease 與 Brown grease 轉換取得生質柴油之每公升成本在不包括設備投資與副產品產值下，分別為 \$0.418、\$0.317、\$0.241。

Dorado 等人 (2002) 把從巴西收集來之棕櫚油 (Palm oil)、已氫化之脂 (Hydrogenated fat)、從西班牙收集之橄欖油 (Olive oil)，以及從德國收集來之蔬菜油混合物作為原料，進行兩階段轉酯；首先，將原料預熱至 40°C~60°C，加入依化學計量學算出之甲醇劑量與氫氧化鉀 (催化劑) 劑量，於 1000 rpm 之攪拌速度下反應 30 分鐘，然後靜置 24 小時，取出上層生成物，再以相同之參數進行第二階段之轉酯化反應。為了驗證使用廢棄蔬菜油轉酯之可行性，分別就轉酯前後之油脂之游離脂肪酸含量、黏度、密度、水含量、第一階段轉酯率、第二階段轉酯率、酯之水含量、黏度、密度與高熱值等參數予以檢驗。研究結果顯示：油脂內游離脂肪酸之含量攸關轉酯產製生質柴油之可行性，若含量越高，轉酯率越低，若要完全完成轉酯，游離脂肪酸含量以不超過 3%；此外，以轉酯所得之產物與標準脂肪酸甲酯 (DIN

51606) 與標準柴油 (DIN 51601) 比較, 得知產物之黏度高於標準, 水含量低於標準, 高熱值低於標準 14%, 故判定將廢蔬菜油以兩階段程序轉酯成生質柴油是一種經濟可行之方法。

Encinar 等人 (2005) 以用過之油炸油為原料, 利用甲醇進行一階段與兩階段之轉酯, 探討催化劑種類 (氫氧化鈉、氫氧化鉀、甲醇鈉、甲醇鉀)、催化劑濃度 (0.1~1.5 wt %)、醇油莫耳比 (3:1~9:1)、反應溫度 (25~65°C) 對於轉酯化反應之影響。其中, 採兩階段轉酯者, 係於產酯之甲酯濃度達到 63.3% 後, 先行移除反應物中之甘油, 再行後續之轉酯, 期間之反應溫度固定在 65°C, 醇油莫耳比為 3:1、4:1、5:1, 使用之催化劑為氫氧化鉀, 濃度為 0~1%。該研究於不同反應時間取樣, 以 Gas Chromatography 分析甲酯之濃度與成分, 探討不同反應時間下之酯化結果, 並以 European Organization for Normalization (CEN) 所推薦之方法分析產製之生質柴油之性質, 包括 Density、Viscosity、High heating value、Cetane index、Cloud points、Pour points、Characteristics of distillation、Flash points、Combustion points、Saponification value 與 Iodine value 等。研究結果顯示: 醇油莫耳比 6:1、以氫氧化鉀作為催化劑、劑量 1%、反應溫度 65 °C 為最佳之反應條件, 且採用兩階段轉酯者優於採用一階段轉酯者。

Lang 等人 (2001) 利用氫氧化鉀與甲醇鈉作為催化劑, 採用兩階段之批次轉酯反應, 於反應溫度 25°C、醇油莫耳比 6:1 等條件下, 將菜籽油 (Canola oils)、亞麻籽油 (Linseed oils)、油菜籽油 (Rapeseed oils) 與向日葵油 (Sunflower oils) 轉酯化成甲酯 (Methyl ester)、乙酯 (Ethyl ester)、2-丙酯 (2-Propyl ester) 與丁酯 (Butyl esters), 並於第一階段反應 20 分鐘後, 分離反應產生之副產物甘油, 再以相同條件進行第二階段反應。該研究利用 HPLC 與 GC 分析所產製之酯之化學組成, 並採用標準測試方法分析酯之物理與燃燒特性, 包括密度、黏度、碘值 (Iodine value)、酸值 (Acid value)、雲點 (Cloud point)、傾點 (Pour point)、總燃燒熱值 (Gross heat of combustion) 與波動率 (Volatility) 等, 以比較不同原料產製之甲酯、乙酯、2-丙酯與丁酯之化學組成、物理與燃燒特性。

Ramadhas 等人 (2005) 針對含游離脂肪酸較高之植物油, 如 Rubber seed oil, 發展出一套兩階段之轉酯化方法。在第一階段轉酯化反應中, 利用 0.2%~2% 不等之硫酸作為催化劑, 混入不等醇油莫耳比之甲醇, 將原料油之游離脂肪酸含量降至 2%, 然後將經第一階段轉酯後之產物預熱到反應溫度 (45±5°C), 再以鹼性催化劑 (NaOH) 與甲醇進行轉酯化反應成生質柴油 (第二階段); 該研究並探討不同催化劑量、醇油莫耳比、反應溫度對於各階段轉酯化反應之影響。研究結果顯示: 影響轉酯效率之因子包括醇油莫耳比、反應溫度與反應時間, 而經過兩階段轉酯化之產物, 其黏度與石化柴油相近, 熱卡值約比石化柴油少 14%, 至於其他之特性, 如比重、閃點、雲點與傾點等皆與石化柴油相近。