

6. 超臨界轉酯

在轉酯化反應過程中加入催化劑以提高反應速度，已普遍使用於生質柴油之製程中，但其中存在有兩大問題，一是反應時間較長，二是產物之分離與純化；前者係因醇與油混合時所出現之 Two-phase 現象，後者則因原料本身之特性與催化劑之使用。於是，Saka and Kusdiana (2001) 提出在不用使用催化劑下，將蔬菜油在超臨界甲醇中進行轉酯化反應之構想，透過甲醇電介質 (Dielectric) 常數之降低，解決醇油混合物之 Two-phase 現象，且能在不使用催化劑下，使得反應後產物之分離與純化問題變得簡單。

Saka and Kusdiana (2001) 針對以酸、鹼催化劑轉酯所必須面對之反應時間較長，產物分離與純化不易等問題，提出在不用使用催化劑下，將蔬菜油在超臨界甲醇中進行轉酯化反應之構想，透過甲醇電介質 (Dielectric) 常數之降低，解決醇油混合物之 Two-phase 現象，且能在不使用催化劑下，使得反應後產物之分離與純化問題變得簡單。該研究使用一個容量為 5 mL，以 Inconel-625 材料製作成之反應槽，並在反應槽內裝入 2g 之油菜籽油與 3.36g 之液態甲醇 (醇油莫耳比為 42:1)，然後將反應槽浸到一個已經預熱到溫度為 350°C 或 400°C，壓力為 45~65 MPa 之鍍錫浴槽，並持續 20 到 240 秒不等時間，然後自浴槽移開。反應後之產物經過 30 分鐘靜置後，分離成三層，最上層為甲醇，移除後，留下之兩層，再經 90°C 蒸發 20 分鐘移除混入之甲醇，即可分離秤重與分析。研究結果顯示：在預熱溫度 350°C、反應時間 240 秒等條件下，轉酯所得之生質柴油與使用一般方法所得者相似，但產率卻較後者為高，且所需之反應時間也較短，加上沒有使用催化劑，使得產物之分離與純化問題變得較簡單。至於使用超臨界甲醇轉酯之產率較高之原因，該研究判斷，係因為油脂內之游離脂肪酸，在一般方法中被轉化成皂化產物，但在超臨界甲醇轉酯化中，則被轉化成甲酯。

Kusdiana and Saka (2001a) 為了探討油菜籽油在沒有催化劑下，於次臨界與超臨界甲醇中，不同反應時間與反應溫度之轉酯動力 (Kinetics)，先探討不同醇油莫耳比、反應溫度 (200 °C ~500 °C) 與反應時間對於轉酯化反應之影響，確認於溫度為 350°C 及醇油莫耳比為 42:1 下，甲酯產率可達 95%，然後於醇油莫耳比為 42:1 下，以一個一階常微分方程式 $-d[uME]/dt=k[uME]$ 表達轉酯反應之動力方程式，進而以實驗數據推導得出不同反應溫度下之轉酯率常數 k，再以該動力方程式模擬反應時間與轉酯率之關係，並與先前之實驗數據相比較。結果發現：在次臨界條件下，模擬結果與實驗數據有所偏差，但在超臨界條件下，模擬結果與實驗數據相符合，且轉酯率在超臨界條件下急速上升，而 350°C 是最佳之反應溫度。

Kusdiana 與 Saka (2001b) 為了評估游離脂肪酸對於轉酯化反應之影響，以市售之飽和脂肪酸，包括棕櫚油 (Palmitic acid, C_{16,0}) 與硬脂酸 (Stearic acid, C_{18,0})，以及未飽和脂肪酸，包括油酸 (Oleic acid, C_{18,1})、亞麻仁油酸 (Linoleic acid, C_{18,2})、次亞麻仁油酸 (Linolenic acid, C_{18,3})，分別以 350°C、40MPa、240s，400°C、75Mpa、120s，450°C、90Mpa、90s，500°C、105Mpa、60s 等不同之溫度、壓力與反應時間為條件，於超臨界甲醇中轉酯，並於轉酯後利用 HPLC 分析比對市售之棕櫚油甲酯、硬脂酸甲酯、油酸甲酯、亞麻

仁油酸甲酯與次亞麻仁油酸甲酯。研究結果顯示：飽和脂肪酸中之棕櫚酸在溫度 350°C 下之轉酯率只有 75%，但溫度上升到 450°C 時，轉酯率即可達 93%；硬脂酸在 350°C 以上，即可維持 98% 之轉酯率；至於未飽和脂肪酸部分，則在 350°C 時，即可達成 90%~100% 之轉酯率，但溫度再往上升，轉酯率卻往下降；該研究也進一步以油菜籽油為原料，比較傳統轉酯法與超臨界甲醇轉酯法之轉酯率，發現超臨界甲醇轉酯之轉酯率約比傳統轉酯法多出 1.5%，研究認為：超臨界甲醇不僅有助於三酸甘油酯之轉酯，也有助於游離脂肪酸之轉酯化反應，才會使得轉酯率比傳統轉酯來得高。

Guo 等人 (2003) 探討利用超臨界甲酯將油脂轉酯化成脂肪酸甲酯之方法，並與傳統方法比較。研究結果顯示：超臨界甲醇轉酯方法所需反應時間比傳統方法減少 1~8 小時至 3~4 分鐘，且後續之純化程序也因沒有使用催化劑而變得簡單許多。

Kusdiana and Saka (2004) 於超臨界甲醇轉酯中，探討水含量對於三酸甘油酯轉酯化成脂肪酸甲酯，以及將游離脂肪酸甲酯化之影響，該研究使用精煉後之油菜籽油作為原料，於醇油莫耳比 42:1、反應溫度 350°C 與反應壓力 43Mpa 等超臨界條件下，比較傳統酸性催化劑轉酯化反應（使用 3wt % 之硫酸、醇油莫耳比為 6:1，反應溫度為 65°C、反應壓力為大氣壓力、反應時間為 48 小時）(Canakci and Van Gerpan, 1999) 與鹼性催化劑轉酯化反應（使用 1.5wt % 之氫氧化鈉，醇油莫耳比為 6:1，反應溫度為 65°C、反應壓力為大氣壓力、反應時間為 48 小時）(Ma et al., 1998)。研究結果顯示：(1) 對於三酸甘油酯之轉酯化反應，水之存在影響較大者為使用酸性催化劑者；(2) 對於游離脂肪酸之甲酯化，不管使用何種催化劑，都有隨含水量增加而下降之現象，其中又以使用酸性催化劑者，下降幅度較大；(3) 游離脂肪酸含量對於超臨界甲醇轉酯之影響不大，但對於使用鹼性催化劑者之影響則比使用酸性催化劑者為大；(4) 含水量對於使用酸性或鹼性催化劑者，易發生衍生皂化現象、消耗催化劑、降低催化劑活性與轉酯率等負面現象，但使用超臨界甲醇者，卻因同步發生三酸甘油酯之轉酯、水解 (hydrolysis) 與游離脂肪酸之甲酯化等三種反應，反而有正面效應。

Madras 等人 (2004) 利用超臨界之甲醇與乙醇，於與醇油莫耳比 40:1 下，將向日葵油轉酯化成生質柴油，該研究將甲醇或乙醇置入一容積為 8mL 之不鏽鋼反應器，加熱至超臨界溫度 200~400°C（壓力為 200bar）後，然後移入火爐以維持反應溫度，經設定之反應時間後予以冷卻，然後進行產物分析，以探討不同醇與反應時間對於轉酯率之影響，該研究為了比較超臨界甲醇或乙醇之轉酯效果，於超臨界之二氧化碳下，以酵素催化劑轉合成生質柴油，並比較觀察酵素劑量 (Enzyme loading)、醇油莫耳比、反應時間與溫度對於轉酯化反應之影響，找出最佳之反應溫度、醇油莫耳比與酵素劑量。研究結果顯示：(1) 因為油在乙醇之溶解度較高，因此使用乙醇之轉酯率高於使用甲醇者；(2) 使用酵素合成生質柴油者，最佳之醇油莫耳比為 5:1，最佳之反應溫度為 45°C，最佳之酵素劑量為 30 wt %；(3) 於超臨界甲醇或乙醇，不使用催化劑，可以完成 80%~100% 之轉酯，但於超臨界二氧化碳下，使用酵素催化劑，轉酯率卻只有 27~30%。

Warabi 等人 (2004a) 於反應溫度為 300°C 之超臨界條件下，比較甲醇、乙醇、丙醇、丁醇與辛醇等五種不同之醇類對於三酸甘油酯轉酯與脂肪酸酯化之影響。結果顯示：(1) 呈

現在 HPLC 色彩層析譜上之對應特定烷酯之峰 (Peak) 出現之保持時間 (Retention time)，隨著使用醇類之烷基鏈長度而變長，且該峰值之大小隨著反應時間延長而變大，至於代表未反應物或中間產物之峰，則隨著反應時間而變小甚至消失；(2) 由三酸甘油酯轉酯所得到之脂肪酸烷酯 (Fatty Acid Alkyl Ester) 產率，以利用甲醇轉酯者最多，其次依序為乙醇、丙醇、丁醇與辛醇；(3) 飽和脂肪酸 (棕櫚酸、硬脂酸) 之反應速率低於未飽和脂肪酸 (油酸、亞麻仁油酸與次亞麻仁油酸)；(4) 脂肪酸之酯化速率比三酸甘油酯之轉酯化速率來得快。

Warabi 等人 (2004b) 於反應溫度為 300、350°C 之超臨界條件下，比較甲醇、乙醇、1-丙醇、1-丁醇與 1-辛醇等五種不同之醇類對於油菜籽油轉酯與脂肪酸酯化之影響。研究結果顯示：油菜籽油之轉酯反應與使用之醇種類有關，醇之烷基鏈越長，所需之反應時間越長，至於脂肪酸之酯化則與使用之醇種類無關。

Cao 等人 (2005a) 在醇油混合物中加入共溶劑 (Co-solvent) — 丙烷 (Propane)，以使轉酯化反應得以在較低之反應溫度，提升甲醇與蔬菜油之互溶性 (Mutual solubility)，該研究分別：(1) 探討不同之丙烷與甲醇莫耳比下，不同反應溫度之轉酯率，得知當丙烷與甲醇莫耳比為 0.05 或以上時，最佳之反應溫度為 280°C；(2) 於 280°C 下，探討不同醇油莫耳比之轉酯率與反應壓力，得知最佳之醇油莫耳比為 24:1，醇油莫耳比越高，反應壓力越大；(3) 探討不同之反應溫度與反應時間下之轉酯率。研究結果顯示：反應溫度在 260°C 以上時，轉酯率大幅度提升，歷經 10 分鐘，即可有超過 70% 之轉酯率，反應溫度提升到 280°C，歷經 10 分鐘，轉酯率就超過 98%，若反應溫度再提升到 300°C，只需 5 分鐘，即可完成 100% 之轉酯。

Han 等人 (2005) 在不使用催化劑下，利用超臨界甲醇將黃豆油轉酯化成生質柴油。該研究將佔甲醇量 0.1 之共溶劑 (Co-solvent) — 二氧化碳 (CO₂) 加入反應物中，以降低超臨界轉酯反應所需之條件，包括反應溫度、反應壓力與醇油莫耳比等。研究結果顯示：最佳之反應條件為反應溫度 280°C、醇油莫耳比 24:1、CO₂ 與醇之比 0.1、反應時間 10 分鐘、反應壓力 14.3Mpa，而所得之轉酯率為 98%。