

經超音波處理，以促進鹼催化交酯化反應供製造生質柴油

Biodiesel from an Alkali Transesterification Reaction of Soybean Oil Using Ultrasonic Mixing

JAOCS, Vol. 82, No. 7, 2005

由於 1970 年代的能源危機引起對開發替代能源興趣。如是，經研究有關各地獨特環境友善資源作物的可用性與實用性。甲醇、乙醇、壓縮天然氣、液化石油氣、液化天然氣、植物油、改質汽油以及改質柴油等，均被考量係為替代燃料。

於 1930 年及 1940 年代，植物油經被採用為急需的燃料。蓋因植物油不含硫而卻含有約 10% 的氧，益於燃燒。如是，可使得其比石化柴油較為減少排放未燃燒碳氫化合物、硫化物(SO_x)、一氧化碳(CO)、微粒子(PM)等的有害成份物質。

因此，採用植物油基質的燃料，可降低空氣污染。由於植物油的高粘性與低揮發性而在柴油引擎產生蓄積物(Deposits)、噴射器積碳(Coking)、活塞環阻塞(Piston ring sticking)以及潤滑油濃化(Thickening)，然而這些問題點，均可經植物油的交酯化作用而予以減輕或排除。由交酯化處理而產生的脂肪酸甲酯(生質柴油)可使粘度降低而其他特性均與石化柴油類似。

經交酯化反應(Transesterification reaction)使三甘油酯(Triglyceride)(TG)分解成為甲酯與甘油。其反應主催化劑種類、醇類莫耳數、攪拌、遊離脂肪酸(FFA)含量、反應溫度，以及醇類種類等的影響而異。為了達成反應而醇類與 TG 的理論比 3:1(莫耳數)為必須，但實用上，醇類對 TG 的莫耳比必須更高(則過剩量)為關鍵重要，以利推動化學反應平衡及早達成以回收高回收量的甲酯。鹼催化劑包括 NaOH、KOH、碳酸鹽以及甲酯鈉或鉀(Na & K Alkoxides)為主。交酯化反應包括互不相溶的兩個液相(Liquid phase)。較淡的液相係催化劑溶於醇類，然而另一個液相為油脂。這兩個液相的反應僅限於在其界面而已，蓋因鹼催化劑不溶於油相(Oil Phase)所致。如是必須予以激烈攪拌以促進兩相的接觸為關鍵重要，而予以考量採用超音波處理(Ultrasonic treatment)以提升其接觸反應。

經由超音波處理，可使兩相的反應物分子互為壓縮與伸脹(Compression & rarefaction)而形成為空氣泡(Cavitation bubbles)。當超音波強度增大而互為激烈碰撞

則經產生熱能使其產生化學與機械效應，以致提升其質量移動速率(Mass transfer rate)，稱為液體噴射效應(Liquid jet effect)。另一個超音波處理攪拌效應，係產生巨大接觸流動以利促使快速反應。於此，經予超音波處理促使交酯化反應加速而達成最高可能的反應比率而且減輕純化作業，以利降低生產成本。

製程:

將 120 公克黃豆油，1.5% KOH (Kg/公升油)，以某特定莫耳比的醇類，移入超音波反應器(20 K Hz, High frequency electrical power)予以超音波處理攪拌，以促使黃豆油的交酯化反應快速進行，供為製造生質柴油。

反應溫度的影響:

將黃豆油與甲醇莫耳比採用 1:3，予以反應 2 小時，而觀察不同反應溫度的影響。在溫度 25°、40°以及 60°C 的甲酯(生質柴油)回收率各為 89.78±0.04%、89.40±0.09%以及 89.29±0.06%。由此得悉在較低溫度反應，其回收率仍無甚受影響。當甲醇莫耳比提升到 1:4.5，則回收率各提升到 97.79±0.07%，而比率 1:6 時，隨溫度變化而其回收率，分別達到 99.72±0.01%，99.78±0.02%以及 99.28±0.06%，由此得悉溫度 40°C 時，其回收率最高。

鹼催化劑量的影響:

當油脂與甲醇莫耳比為 1:9 條件下，採用不同劑量的催化劑 1.5%及 2.2%(kg KOH/L. oil)，而其回收率均在 99.7 ±0.02%，由此得悉，再提升催化劑量，並不影響回收率。即 1.5%的催化劑量已足夠反應。

甲醇莫耳比的影響:

此為最關鍵提升回收率的因素。經在 25°C~60°C 下反應 2 小時，採用甲醇莫耳比 1:6 及 1:9 時，其回收率分別為 99.28±0.06%與 99.67±0.07%。由此得悉，經考量多用甲醇的回收成果，仍以 1:6 為最佳莫耳比率(Molar rate)條件。

醇類種類的影響:

經比較 2-丙醇(1-propanol)，1-丙醇(1-propanol)，乙醇(Ethanol)，甲醇(Methanol)等不同醇類，對交酯化反應的影響(條件 1:6 莫耳比，60°C，2 小時)。以酸性(Acidity)

更為強的 1°醇(尤其甲醇)最易與 KOH 反應而生成甲醇鉀(Potassium methoxide)而 2°醇及 3°醇(第三級)依序次之。由此得悉甲醇最易促進交酯化反應，以供製造生質柴油。

由上述結果得悉，超音波攪拌處理(Ultrasonic mixing)對生質柴油商用製程具有關鍵快速裨益，尤其促進交酯化反應而提升甲酯回收率。同時可採用比傳統方法的巨大攪拌裝置，較為小型反應器，以獲取更佳而快速反應結果。於此，必須強調超音波攪拌處理可產生甚為細緻的乳化狀態，使反應物與催化劑之間，形成甚為優異的接觸而提升反應。