

致 謝

首先要感謝林孫基老師，在大學生涯專題實驗中，他提供寶貴的知識和資料，也不辭辛勞的教導我們，不厭其煩與討論專題各種問題，是一項充滿挑戰性和知識性的一項功課，藉著此功課讓我們學習如何去解決實驗中所遇到的問題、如何學著去排解困難、如何去改善等，相對做實驗的態度和發揮團隊精神也是製作專題課程中很重要的一部份。在這一年裡我們，我們學習如何去看論文、如何製作海報、書面報告以及提供各種實驗方法，再經過互相討論所得的結論，讓我們能夠更加努力、認真製作這次的專題，非常感謝他。

先是在勤益科大舉辦的「中區技職校院綠色能源創意競賽」，獲得了“第一名”；在經濟部舉辦「2009 Crazy Idea 應用王—生物技術研發成果創意應用競賽」此競賽獲得“銀牌”；崑山科技大學舉辦「2009 綠色科技創新創意競賽」榮獲“入圍獎”，在這些競賽過程中是很辛苦的，更感謝林孫基老師、陳素貞主任鼓勵我們報名多項競賽，獲獎後為修平化工系添加榮耀，也是修平技術學院的驕傲。

製作專題過程使我們從中得很大的成就感與收穫，感謝本專題研究小組成員的王妤盈、劉俊敏、陳建宏、吳家宏同學，大家一起研究本專題，感謝曾經幫助我們專題製作的老師們及學長們。使這次的專題製作更加完善，再次感謝和致上最高的敬意。

摘 要

生質柴油的十六烷值較高，且污染性低，無毒性可再生，可減少黑煙、碳氫化物、微粒子以及CO₂排放量，是一種重要的清淨替代燃料。而傳統製程的缺點為非反應操作耗時多及過長的生產時間等待反應速度較緩慢，會產生大量副產物及廢水，若反應大量放熱無法即時移除，將造成許多副反應，產量難以控制，導致原料使用成本提高等缺點。

本裝置利用微流道原理，使兩不相溶的反應液進行有效的接觸，加速反應分子的混合與擴散，使在低能耗下消除相界面，提升剪切作用力以增加碰撞頻率，改進傳統反應中局部濃度與導熱不均勻等問題，與目前商業傳統化學法反應需要120~150分鐘相較，本反應在3Bar、60°C醇油流量比大於0.3下僅需5~10分鐘即可完成，可有效加速酯交換反應速率，減少甲醇原料使用量與攪拌反應機械等硬體投資支出，對降低生物柴油製造成本有相當助益。

第一章 前言

1-1 地球面臨的問題

目前地球正面臨了能源危機，但與過去能源危機不同點是，這次將是長期而持續的危機。主要發生問題的原因，首先是人口的急遽增加，人類需求膨脹，以及「城市」和「工業」發展所造成的汙染，現在全球人口已逾六十一億，推估至 2050 年時，人口將增加至 93 億人，屆時糧食、飲水、自然資源、環境均會產生嚴重負荷，海洋環境的污染源百分之八十來自地面，陸地上人類生活之廢棄物，農業、工業生產過程中所排放之廢料，經由溝渠、河川注入海洋；海上運輸工具，所載運之油料洩漏，或污水傾倒注入海洋者；核能動力船舶，或載運核能廢料之船舶，輻射物質外洩進入海洋；傾倒廢棄物的汙染，人類將工業的汙染廢棄物，或其他汙染性物質，經由運輸工具運至海洋中傾倒而形成；從事核爆試驗所產生之輻射塵，透過大氣進入海洋而造成汙染。

資源枯竭問題，依據世界自然基金會統計顯示，人類耗竭地球海洋、陸地資源的速度，已超過這些資源再生速度的百分之二，推估至 2050 年，自然資源將過度耗損，甚至面臨枯竭；科學家粗略估計，目前地球上已證實的石油蘊藏量約為 9,900 億桶，而每天的開採量約為 6,000 萬桶，若不多加善用資源，石油將會在約 45 年後耗盡，因此我們應在資源未耗盡之前，找出妥善的解決方法，開發新的替代能源，解決能源危機的問題。

1-2 替代能源

環境汙染所造成的氣候反常導致近年全球各地天災頻傳，引發世界各國對環保與替代能源的重視。目前已開發國家生活，耗能十分可觀，隨著中國、印度的經濟成長，生活已逐漸趨向開發國家型態，對能源的需求也會接近已開發國家水準。人們開始紛紛研發新的替代能源，而生質柴油也是新研發出一種綠色能源，主要以動植物油、廚餘油來做為製油的原料，是一種再生的能源，不但可以解決目前石油短缺的危機，也可減緩汽機車廢氣的排放，改善地球暖化的議題，所以要發展替代能源。

雖然現階段石化能源和核能具有低成本和技術成熟的絕對優勢，然而考慮其潛在風險和外部處理成本，全球對替代能源的投資逐步增溫，而在多種替代能源技術中，考慮技術、未來發展、成本結構與使用環境等因素，生質能、風能和太陽能最具未來能源趨勢，其中以生質能在現階段最為可行⁽¹⁾。

生質能

生質能源(bio-energy)的基本觀念來自利用過程的二氧化碳淨排放被視為零；當植物行光合作用，吸收陽光、二氧化碳及水分後，產生氧氣，並促進了植物的生長；而後再將植物取之作為燃料，在產生能源利用的過程中，其所釋放之二氧化碳再回到大氣中，形成一沒有增加二氧化碳淨排放的循環，因此，上述經轉換為生質能源的生質物則泛指由生物產生的有機物質，例如木材與林業廢棄物如木屑等；農作物與農業廢棄物如稻殼、蔗渣等；畜牧業廢棄物如動物屍體、廢水處理所產生的沼氣；都市垃圾與垃圾掩埋場與下水道污泥處理廠所產生的沼氣；工業有機廢棄物如有機污泥、廢塑橡膠、廢紙、黑液等。根據國際能源總署(International Energy Agency, IEA)最新統計，目前生質能為全球第四大能源，僅次於石油、煤及天然氣，供應全球約10.4%的初級能源需求，也提供了開發中國家約35%的能源，為目前最廣泛使用的一種再生能源，約佔世界所有再生能源應用的80%。

目前其他再生能源比較，生質能具有的優勢包括技術較成熟有商業化運轉能力；經濟效益較高，因使用廢棄物的生質能，更兼具處理廢棄物與回收能源的雙重效益；生質能可利用傳統能源供應架構，例如生質柴油可與市售柴油混合使用，氣化系統可與汽電共生或複循環發電系統結合。生質能轉換之技術範圍相當廣泛，其轉換為能源的方式一般可概分為直接燃燒、熱轉換如氣化與裂解產生合成燃油或瓦斯、發酵、脂化等方式產生酒精汽油、沼氣或生質柴油、生物轉換產生氫氣、甲醇等燃料⁽²⁾。

表 1. 各替代能源之優缺點比較

	優點	缺點
生質能	<ol style="list-style-type: none"> 1. 不含硫，故比化石燃料乾淨，不會污染環境。 2. 減少農業廢棄物，提高能源效率，減少溫室氣體的產生，減緩石油的消耗 3. 是可再生而具永續性的溫和能量循環系統。 4. 將有機物轉化成固體、液體及氣體性的燃料，可減少環境公害。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 種植土地資源有限。 2. 植物僅能將極少量的太陽能轉化成有機物。 3. 單位土地面的有機物能量偏低，生質能的水分偏多(50%-95%)。 4. 性質、形狀、體積大小等不均勻，其收集、堆積及搬運等作業均有困難。
風能	<ol style="list-style-type: none"> 1. 就地可取，無須長途運輸。 2. 風力分佈廣泛，能量巨大。 3. 沒有燃料問題，不會產生輻射或空氣污染。 4. 風力儀器比太陽能儀器便宜九成多。 5. 風能和陽光一樣，潔淨的能量來源，是取之不盡，用之不竭的再生能源。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 風力發電機會發出龐大的噪音，設置風力發電機需要大量土地。 2. 空氣的密度很小，因此風力的能量密度也很小，只有水力的 1/816。 3. 風的脈動、日變化、季變化以至年際的變化都十分明顯，波動很大，極不穩定。 4. 地形的影響，一個有利地形下的風力，往往是不利地形下的幾十倍。

<p>太陽能</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. 生產過程不會產生環境污染。 2. 可以在地球的所有地方得到，不需要運輸。 3. 有效地提供大量電能，太陽照射地面15分鐘的能量，就足夠全世界使用一年。 4. 太陽能的供應源源不斷，是一種非常清潔的能源，不會引起污染，更不會耗盡自然資源或導致全球溫室效應。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 成本高，太陽能板壽命有限，製作時會造成其他方面的污染 2. 穩定性差，受氣候，晝夜的影響很大，到達極不恆定。因此必須有貯存裝置，不僅增加了技術上的困難，也使造價增加。 3. 能量密度低，需要靠有效的收集與發展高效率的儲能設備才能有效利用。
------------	---	--

第二章 研究動機

目前地球正面臨著能源的危機，人們開始紛紛研發新的替代能源，而我們最主要是針對「節能減碳、永續經營」的理念，研究暨環保又實用的生質柴油，不但可以解決目前石油短缺的危機，也可減緩汽機車廢氣的排放，改善地球暖化的議題。所以如何開發製程清潔且便宜、便利的替代化石能源，減少對石油類能源的依賴，為全體地球人類所共同之期盼。

本專題探討的重點，傳統製程技術上生質柴油的製程，大都是以大量、批次的方法製程，這種製程的方式不但會消耗相當多的時間，也產生大量的熱以及強酸強鹼等副產物。微流道製程技術則注重於高效、快速、靈活、輕便、易裝卸、易控制、易直接放大及高度集成。是將原本的大反應槽縮小成為微流道，將原本所需的大量製程時間縮短，資源得到充分合理的利用，這對人類生命、環境安全及資源綜合利用具有十分重要的意義。

第三章 文獻回顧

3-1化學轉酯化原理

利用轉酯化技術是目前油脂主要的利用方式其轉化反應如圖1，生質柴油目前也專指其所生成的脂肪單酯(以脂肪酸甲酯為主)，轉酯化反應是利用觸媒將三酸甘油酯(油脂的主要成分)與醇類反應生成直鏈的脂肪酸單酯，所使用的觸媒可包括鹼觸媒、酸觸媒與生物觸媒。利用強鹼催化的製程是目前主要的商業化製程，可於很短反應時間(1小時)下得到高的生物柴油轉化率(98%)，然而此程序所需之油料品質較高，當含有游離脂肪酸或水份時，很容易會有皂化物生成，除了影響後續分離程序及生質柴油之品質，也會消耗鹼觸媒降低催化效率，研究指出脂肪酸的含量最好能低於0.5%⁽¹⁸⁾。

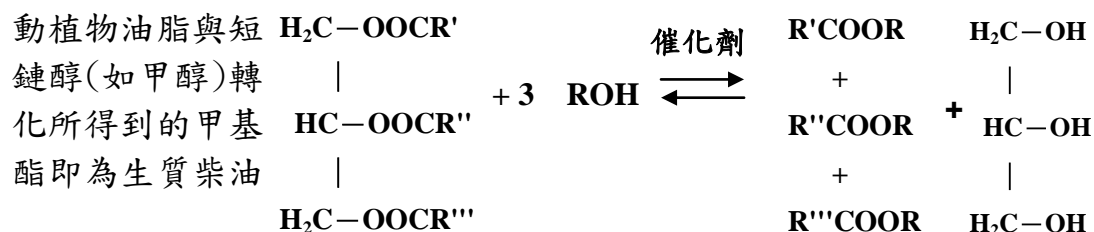


圖1. 酯化反應方程式

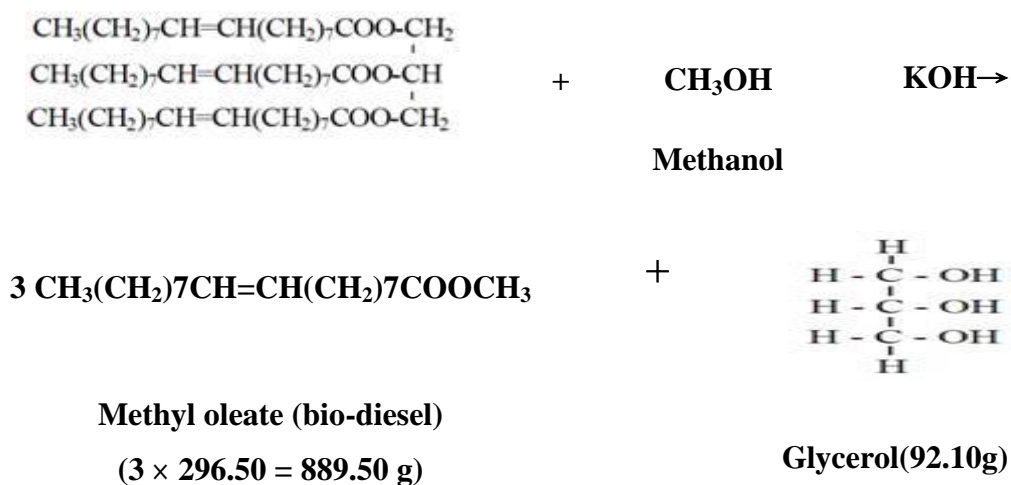
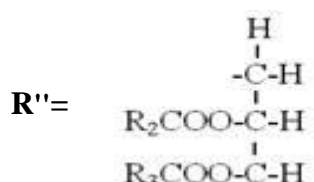
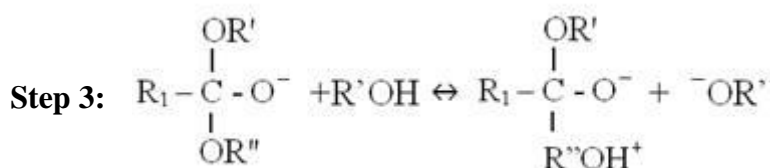


圖 2. 三油酸甘油酯之轉酯化反應

轉酯化反應機制(Reaction mechanism)如(圖 3.)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。



R1、R2、R3=Carbon chain of fatty acid

R'=Alkyl group of alcohol

圖 3. 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。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 4.)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 4.)。

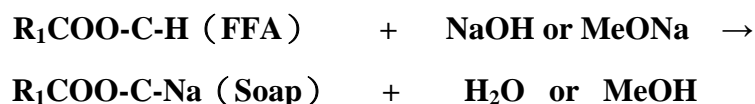


圖 4. 皂化反應

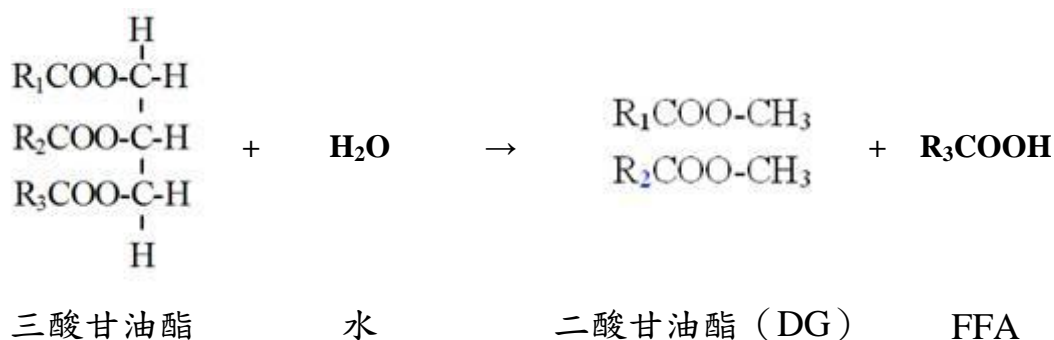


圖 5. 水促成游離脂肪酸之形成 (酯類水解得到脂肪酸)

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)。

3-2 生質柴油製程

生質柴油主要為將動、植物油脂或廢食用油中較大分子的飽和或不飽和脂肪酸類轉化成較小分子的脂肪酸酯，使其性質和柴油相類似，以改善上述的問題，其中的技術方法有很多種，較常被提及的各種方式的酯化法，如下：

一、化學轉酯化法(Chemical transesterification)

a. 鹼催化-植物油

b. 酸 + 鹼 催化-回收油

將動、植物油脂的三甘油酯以適量的觸媒如 NaOH 或 KOH，與醇類(甲醇、乙醇)進行酯化反應，經隨機予以重排而改變其鍵結位置，以獲得適宜熔點的飽和與不飽和脂肪的混合脂肪。可供選擇提升或降低熔點，並提升其油脂穩定性。最普遍的觸媒為甲醇鈉(sodium methoxide)或乙醇鈉(sodium ethoxide)⁽³⁾。

化學轉化法強鹼與強酸製程的比較，使用相同比例的催化劑進行轉酯化反應時發現，強鹼製程花費 1~2 小時即可完成反應，但強酸製程依其所添加的醇類不同，需花費 3~6 小時不等的時間；若以醇類與油脂的莫耳比率來看，強鹼製程需要 6 : 1 莫耳比率即可達到 90% 以上的轉化率；而強酸製程卻需要 30 : 1 莫耳比率方可達到相同的轉化率。較高的醇類：油的莫耳比率將提高醇類的使用量，相對地生產成本也會大幅增加。過去的方法是採用機械攪拌，即可發現攪拌輪葉或螺旋葉片在量產混合攪拌時，常因轉速受限、剪切力不均勻以及攪拌死角過多，而無法均勻混合攪拌反應，為達到 90 % 以上的轉化率，常需要延長反應時間，這將嚴重降低工廠產能。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⁽⁴⁾。

二、酵素轉酯化法(Enzymatic interesterification)

催化時間長，低碳醇對酶有毒性，轉化率低。採用酵素做為觸媒的交酯化反應，可獲得更為精確的控制，以利形成特定的熔點形態。酵素法交酯化反應所採用的觸媒係1,3- 特定位置的酯酵素(1,3-specific lipase)，它可使脂肪酸羧基(carboxyl group)僅在1-及3- 位置予以重排。(化學交酯化法會隨機轉換重排)，可調整產品品質，如CN值⁽³⁾。

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，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⁽¹⁸⁾。

以酯解酵素當成生物催化劑使用是近幾年來生產柴油發展的方向之一，其原因不外乎酵素的添加具有增加轉酯化反應的特性，即使在15%含水量的反應環境下，仍然達到90%的轉換率，此外某些特定酵素在水分含量越高的反應環境中，其反應越是激烈，如此的反應特性很適合運用在使用水分含量較高的廢油炸油提煉生質柴油的製程中，但由於酵素的價格過於昂貴，因此目前商業上大多以鹼性及酸性催化劑為主。

酵素製程雖然有著上述特殊的特性，但因酵素培養不易且需在特定的環境與條件下方能保持其活性，故進行轉酯化反應時，其製程步驟變的相當繁瑣，例如需將反應溫度固定在35°C，過

高或過低的環境溫度都會影響酵素活性，此外製程進行中需不斷添加酸鹼值平衡劑例如醋酸鹽以維持反應環境的 PH 值，也須視反應率的提升程度，適時添加適當的醇類含量，才能順利完成反應。種種嚴苛的條件將使得量產製程相對複雜化，另外，隨著使用酵素的種類與方式的不同，其反應時間長達 6~72 小時不等，相較於鹼性催化劑的簡單、快速、轉化率高等優點，市目前生質柴油量產廠未見使用酵素製程的最主要原因。

三、超臨界轉酯化法(Trans-esterification of supercritical method

將動、植物油脂與甲醇以 1：42 莫耳比例混合後，在溫度為 350 °C ~400 °C 與壓力為 45~65 MPa 的情形下，將動、植物油脂轉酯化為生質柴油⁽³⁾。

在超臨界狀態下，油脂和甲醇完全溶解，不用加入催化劑，克服了酸鹼催化劑對反應和反應器的不良影響，縮短了反應時間，提高了反應效率和轉化率。使用超臨界甲醇合成生物柴油，必然伴隨著高溫高壓的反應條件，對反應的能耗和反應器的材質是很採用超臨界狀態，可以大大縮短反應時間，使甲醇與油脂充分接觸，反應效率得到了提高。

以上方法在現階段生產上乃具有許多缺點，為降低生產成本，須克服及提升反應速率與降低機械設施費用等因素，因此本專題欲藉由微反應器以解決上述等問題。

3-3 微反應器原理

「微反應器」，就是一種單元反應界面寬度為微米量級的微型化的化學反應系統，是 20 世紀 90 年代興起的微化工技術。微反應技術是當今精細化工、製藥、健康保健行業一個最具創新的技術之一，它為開發新的生產工藝、建立極具經濟效益的新型化工廠開闢了嶄新的道路，提供了工藝研發和建造工廠的新概念、新方法。微反應技術是在工業界對傳質、傳熱和混合不斷提高的要求，而傳統工業技術固有的限制(特別是對強放熱和有爆炸的反應)的背景下迅速發展起來的。其出眾之處在於其能夠實現：極其優良快速的混合、高效傳熱、提高產率，反應物停留時間的窄分佈、高效過程控制的快速系統反應以及反應物的量在系統中比較少，而得到的高安全性能。

微化工系統一般認為包括四部分：微熱系統、微反應系統、微分離系統和微分析系統。

對於以生產為目的的化工製程而言，微熱、微反應系統是其核心部分。微反應系統狹義上來說就是微反應器。微反應器是一種借助於特殊微加工技術以固體基質製造的可用於進行化學反應的三維結構元件。通常認為含有當量直徑小於 500 μ m 的流體流動通道。在這些通道中發生所要求的反應。因此，更確切地應稱為“微結構”或“微通道反應器”。內部結構定義在微小尺寸範圍。但目前尺寸上限和下限尚沒有明確的界定。現就微反應器的構造及其通道內的傳熱、傳質和安全性介紹。

微反應器內部是由直徑為 10~500 μm 的很多微流道並聯而成，有極大的比表面積，因而具有極大的換熱效率和混合效率的基本優勢。

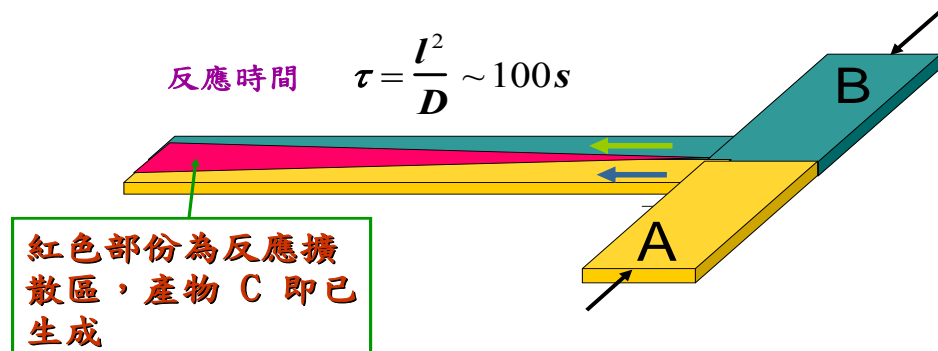


圖 6. 微通道反應放大圖

在微通道反應器中所含的反應物料量與傳統的反應器類型相比可被忽略。對於易發生爆炸的化學反應，由於微反應器的反應體積小，傳質傳熱速率快，能及時釋放除去化學反應產生的大量熱量。既避免事故發生，又減少副反應，提高反應物的選擇性。另外，由於微反應器的通道尺寸數量級通常在微米級範圍內，能有效地阻斷鏈式反應，使這一類反應能在爆炸極限內穩定地進行。有關學者研究表明， H_2 和 O_2 ，的反應可以在微反應器內安全地進行。對於反應物、反應中間產品或反應產物有毒有害的化學反應，由於微反應器數量眾多，即使發生洩漏也只是少部分微反應器，而單個微反應器的體積非常小，洩漏量非常小，不會對周圍環境和人體健康造成危害。

微反應器在安全、節能、降耗、降低環境污染方面以及提高反應速率、縮短反應時間等方面具有突出的優勢。可用於強放熱反應、快反應、易燃易爆反應中。

微反應器的特點有；(1) 反應器中微通道寬度和深度比較小，一般為幾十到幾百微米，使反應物間的擴散距離大大縮短，傳質速度快，反應物在流動的過程中短時間內即可充分混合⁽⁵⁾。(2) 微通道的比表面積一般為 $5000—50000\text{m}^2\text{m}^{-3}$ ，而在常規反應容器內，比表面積約為 $100\text{m}^2\text{m}^{-3}$ ，少數為 $1\ 000\text{m}^2\text{m}^{-3}$ 。微通道的比表面積大，具有很大的熱交換效率，即使是激烈的放熱反應，瞬間釋放出大量反應熱也能及時移出，維持反應溫度在安全範圍內⁽⁷⁾。由於反應物總量少，傳熱快，特別適用於研究異常激烈的合成反應而避免爆炸的危險⁽⁶⁾。(3) 微通道反應器中進行合成反應時，需要反應物用量甚微，不但能減少昂貴、有毒、有害反應物的用量，反應過程中產生的環境污染物也極少，實驗室基本無污染，是一種環境友好、合成研究新物質的技術平臺⁽⁸⁾。(4) 微通道反應器中得到產物的量與近代分析儀器，如GC、GC2MS、HPLC及NMR的進樣量相匹配，使近代分析儀器可用於直接線上監測反應進行的程度，大大提高了研究合成路線的速度⁽⁹⁾。(5) 可將各種催化劑固定在晶片微通道中得到高比表面積的微催化床，提高催化效率⁽¹⁰⁾。(6) 在微通道反應器中進行合成反應時，反應物配、溫度、壓力、反應時間和流速等反應條件容易控制。反應物在流動過程中發生反應，濃度不斷降低，生成物濃度不斷提高，副反應較少⁽¹¹⁾。(7) 微通道反應器中採用連續流動的方式進行反應，對於反應速度很快的化學反應，可以通過調節反應物流速和微通道的長度，精確控制它們在微通道反應器中的反應時間⁽¹²⁾。(8) 隨著微加工技術的發，由微感測器、微熱交換器、微混合器、微分離器、微反應單元、微流動裝置等組成的集成系統，在合成反應研究中受到越來越多的關注⁽¹³⁾。(9) 微流控晶片高通

量、大規模、平行性等特點使多個或大量微反應器的集成化與平行操作成為可能，從而提高了合成新物質、篩選新藥物的效率，大幅度地降低了研究成本⁽¹⁴⁾。

表2. 微流道反應及傳統化學反應製程之差異性

	傳統化學反應	微流道反應
製程時間	非反應操作耗時多及過長的生產時間等待。	微流道有效縮短操作時間
反應速率	反應容器較大，反應程序較複雜，反應速度較緩慢，若反應大量放熱無法即時移除，將造成許多副反應。	分子擴散距離短、傳質快、比表面積大、傳熱能力強、控溫容易對反應時間可精確控制，有效讓反應溶液完全反應。
副產物及廢水	產物與反應物、催化劑不易分離，高濃度的廢酸、鹼液排出，處理廢液產生大量廢水，對環境造成污染。	微流道減少反應所排出的副產品與廢酸鹼中和之廢水處理。
反應物產量	批次反應中將難以控制，影響生成物的產率。	微流道可讓反應溶液完全反應有效增大產率。
原料使用成本	原料油與醇不互溶，產物與反應物、催化劑不易分離，增加原料使用量，成本提高。	反應溶液完全反應，減少甲醇、催化劑的使用量，降低生產成本且具有重大效益

第四章 實驗方法

4-1 藥品器材

藥品：甲醇 Methyl alcohol 99%、氫氧化鈉 Sodium hydroxide 98%、醋酸 Acetic acid、大豆油 Aalad oil 100%。

器材：微反應器 Micro reactor、高壓幫浦 High-pressure pum
微流道晶片 Microreactor chip、加熱板 Hot Plates、
背壓計 back pressure、離心機 General Purpose
Centrifuge、氣相層析儀/質譜儀 GC/MS。

4-2 藥品配置

甲醇鈉：精秤 2.5g 氫氧化鈉與取 200mL 的甲醇，將兩者
倒入 250mL 燒杯中，攪拌至氫氧化鈉完全溶解。

醇油比：量筒取 100mL 油與 50mL 甲醇，將兩者倒入
250mL 錐形瓶中，混合均勻。

4-3 實驗步驟

1. 連續酯化反應：依化學反應莫耳劑量關係，設定高壓幫浦流速，設定微流道反應器加熱溫度(60°C、70°C、80°C)，將配置好的甲醇鈉溶液與油同時以高壓幫浦注入微流道反應器(250~1000 μ L)，藉由調整流速以控制酯化反應時間，並由流道後端背壓模組設定反應器內之反應壓力(壓力分別為 1、3、5)，上述反應液可進行連續反應，而可連續製得產物— 粗製生物柴油。
2. 離心：將上述已分層知上層粗製柴油，進行高速離心 5 分鐘，以減少後續水洗損失。
3. 中和水洗：去除殘留鹼性催化劑，以少許醋酸加水後水洗至中性(PH 7)後，即為成品「生質柴油」。
4. 乾燥：利用無水硫酸鈉加入生質柴油中，去除由中多餘的水分。
5. 實驗分析：利用 GC-MS 分析成品。

實驗裝置圖：

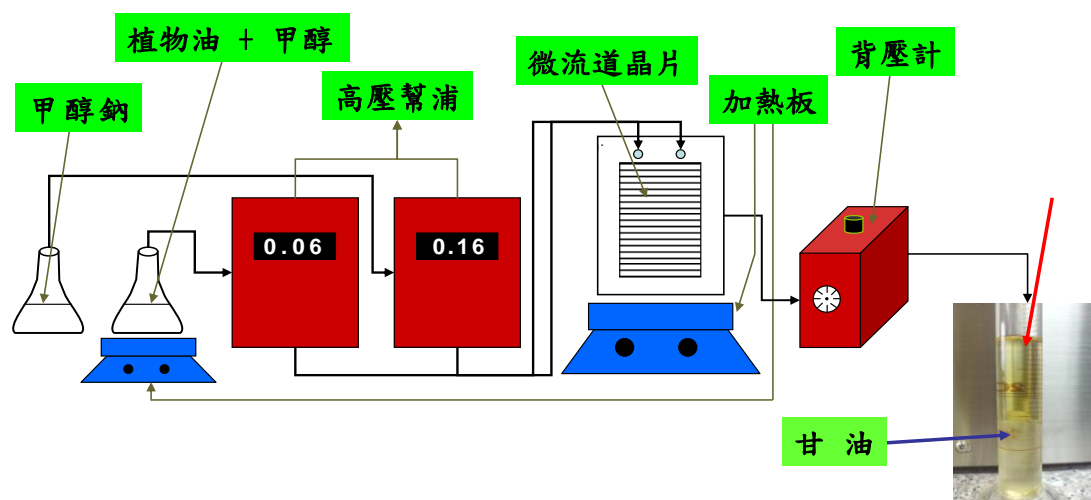


圖 7. 微反應裝置

4-4 實驗分析

分析儀器：GC HP 6890-MSD 5973

分析條件：

- 以 HEWLETT PACKARD MADE IN USA
- Solvent: n-Hexane
- Column: SP-2380
- Column temperature: 140°C, 5min; 4°C/min, 240°C, 10min; total 40min.
- Injection port temperature: 260°C
- Flow rate: He 1ml/min
- Split ratio: 40:1
- Solvent delay: 15min
- m/z: 50~600
- Inject volume: 1.0 µL of the sample solution

樣品以 1. Methyl palmitate 2. Methyl oleate 3. Methyl stearate
4. Methyl linoleate 5. Methyl linolenate 等五種標準
品，做為比對標準，經 GC-MS 分析，計算波峰面積，換
算轉化率。

各標準品分別以 20ppm、50ppm、100ppm、150ppm 等不
同濃度進行分析，得線性迴歸方程式如下：

1. Methyl palmitate $y = 405458x + 3.0 \times 10^6$; $R^2 = 0.9962$
2. Methyl oleate $y = 439055x + 3.0 \times 10^6$; $R^2 = 0.9961$
3. Methyl stearate $y = 435920x + 3.0 \times 10^6$; $R^2 = 0.996$
4. Methyl linoleate $y = 400421x + 3.0 \times 10^6$; $R^2 = 0.9959$
5. Methyl linolenate $y = 377134x + 2.0 \times 10^6$; $R^2 = 0.996$

第五章 實驗結果與討論

本實驗使用直交表實驗計劃法進行，探討反應溫度、壓力、醇油進料比對反應速率快慢之影響，實驗結果如表 3 所示。以下就各影響因子探討如下：

◆ 反應溫度對轉化率之影響

實驗結果顯示，轉化率在 50、60 及 70°C 反應 1 分鐘下，分別為 80、86%、92%，反應效果隨溫度呈線性關係，溫度愈高愈有利於反應之進行，顯示溫度升高時，分子的動能超過活化能許多，因此增加有效的碰撞機率，致反應速率增快，通常反應溫度每升高 10°C，反應速率會增加為原來的二倍。

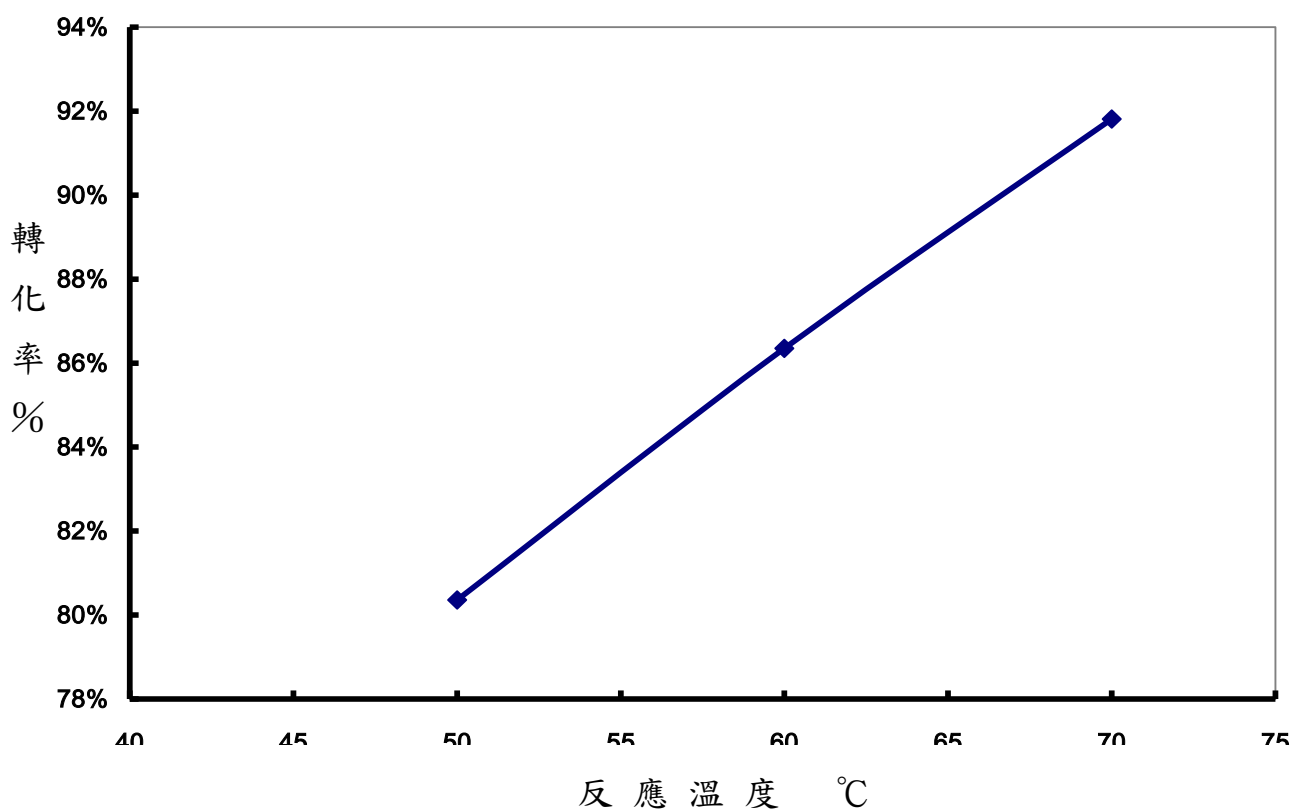


圖 8. 反應溫度對轉化率之影響(1 min)

◆ 反應壓力對轉化率之影響

在 1、3 及 5 Bar 反應 1 分鐘下，轉化率分別為 79、89.5、92%，實驗結果顯示，反應速率隨壓力呈線性關係，反應壓力在 5Bar 時轉化效果最高，因為壓力越大，溶劑的沸點越高，使得反應溶液溫度升高，進而提升反應速率。

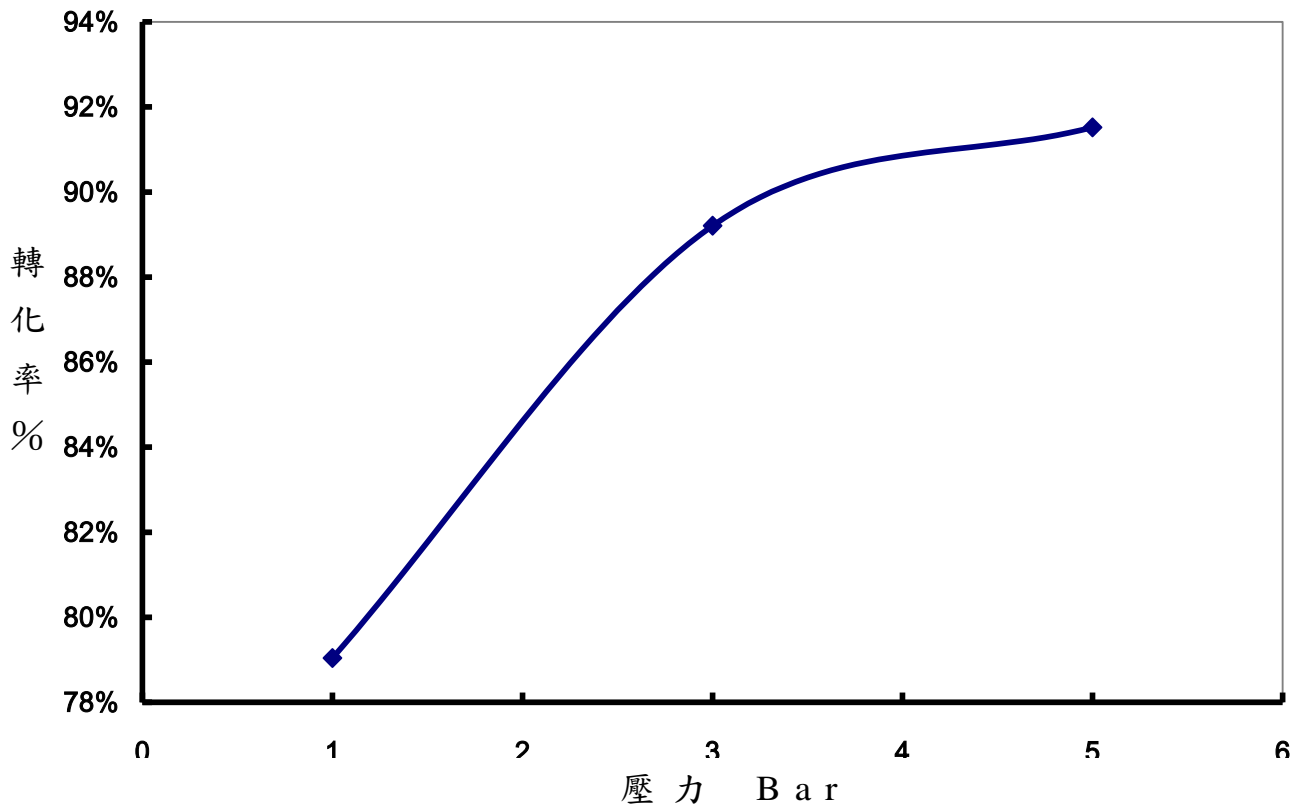


圖 9. 反應壓力對轉化率之影響(1 min)

◆ 醇油比對轉化率之影響(MeONa/ oil)

實驗結果顯示，轉化率在 0.1、0.3 及 0.5 反應 1 分鐘下，分別為 78、92、85%，反應效果隨醇油比呈線性關係，醇油比 0.1 時，因醇的比例太少跟油的反應不完全，轉化率只達到 78%；0.3 時，油跟醇的比例剛剛好，反應溶液能最完全的反應，轉化率可以達到 92%；而 0.5 時，醇油的比例，醇多油少，不能完全反應，轉化率只達 85%。也造成甲醇過量的使用，導致反應成本的浪費；所以當醇油比在 0.3 時轉化率最高。

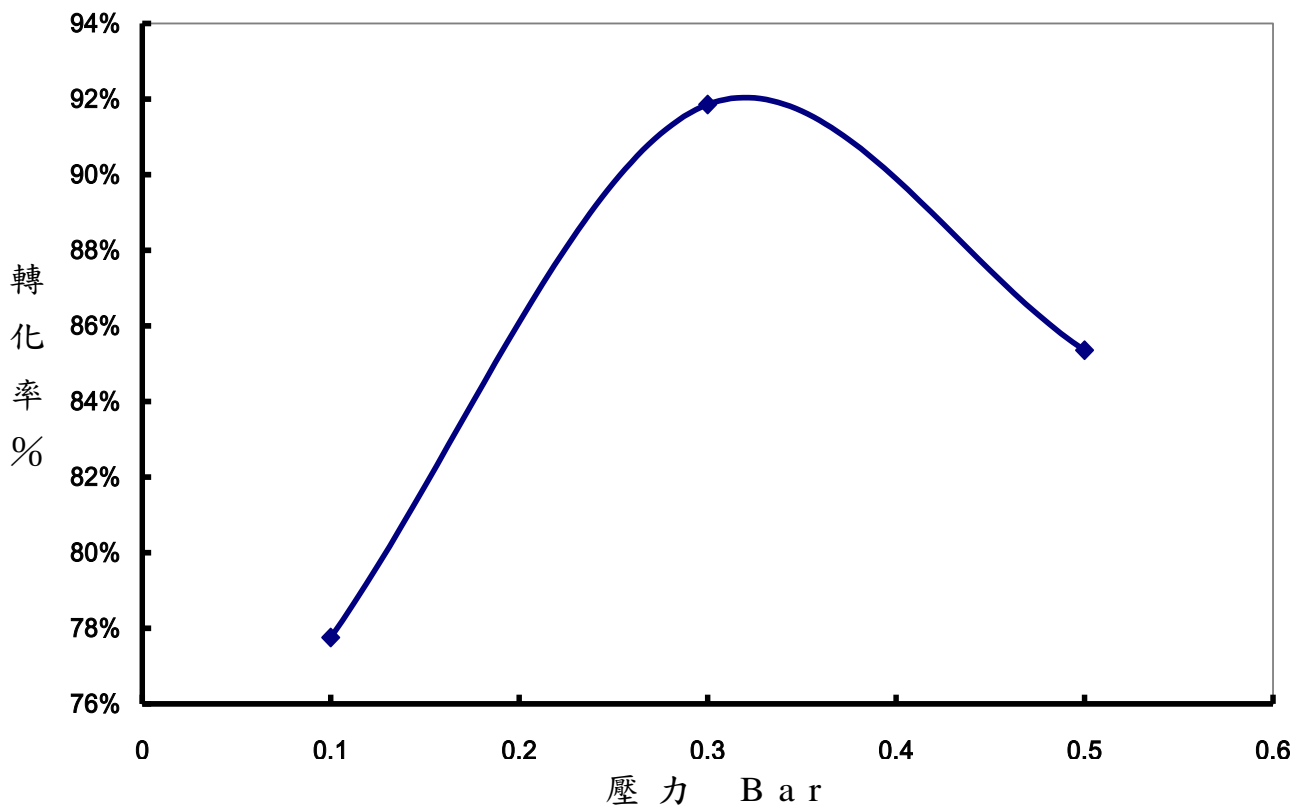


圖 10. 反應醇油流速比對轉化率之影響(1 min)

表 3. 微反應實驗結果

Run #	Reaction time(min)	Flow rate (MeONa)	Temp. (°C)	Pressure (Bar)	相對收率
7	1	0.3	70	1	100%
1	1	0.3	60	5	98.10%
11	1	0.5	50	5	96.82%
3	1	0.5	60	1	92.27%
13	1	0.5	70	3	92.17%
27	1	0.5	50	3	91.21%
18	1	0.5	70	5	88.26%
16	1	0.5	60	5	87.60%
25	1	0.3	70	5	86.82%
20	1	0.1	50	3	84.25%
28	1	0.3	60	1	82.52%
14	1	0.1	60	1	71.26%
5	1	0.5	50	1	49.16%
y1		77.76%	80.36%	79.04%	
y2		91.86%	86.35%	89.21%	
y3		85.36%	91.81%	91.52%	
R(級差)		14.10%	11.45%	12.48%	
貢獻度		37.08%	30.11%	32.82%	
最佳反應條件		0.3>0.5>0.1	70>60>50°C	5>3>1 bar	

由實驗計劃法統計法結果顯示，反應條件對產率影響的貢獻度，分別如下：醇油比 37.08% 為最大、壓力 32.82%、溫度 30.11%；與傳統化學反應只可以在 50°C~60°C，1Bar 下反應，證實微通道反應方式可以提高反應壓力，相對也可以提高反應溫度，並藉由良好的擴散混合效能，促使有效縮短反應時間。

第六章 結論

本微通道反應條件在壓力 5 Bar，溫度 70°C，醇油比 0.3 下，轉化率可達 87 %。利用微流道原理，促成兩不相互溶的反應液，進行有效的混合接觸與溫度的傳導，可以有效縮短反應時間、縮小反應製程裝置體積、減少設備購置成本，可有效節省反應時間與生產成本。

參考文獻

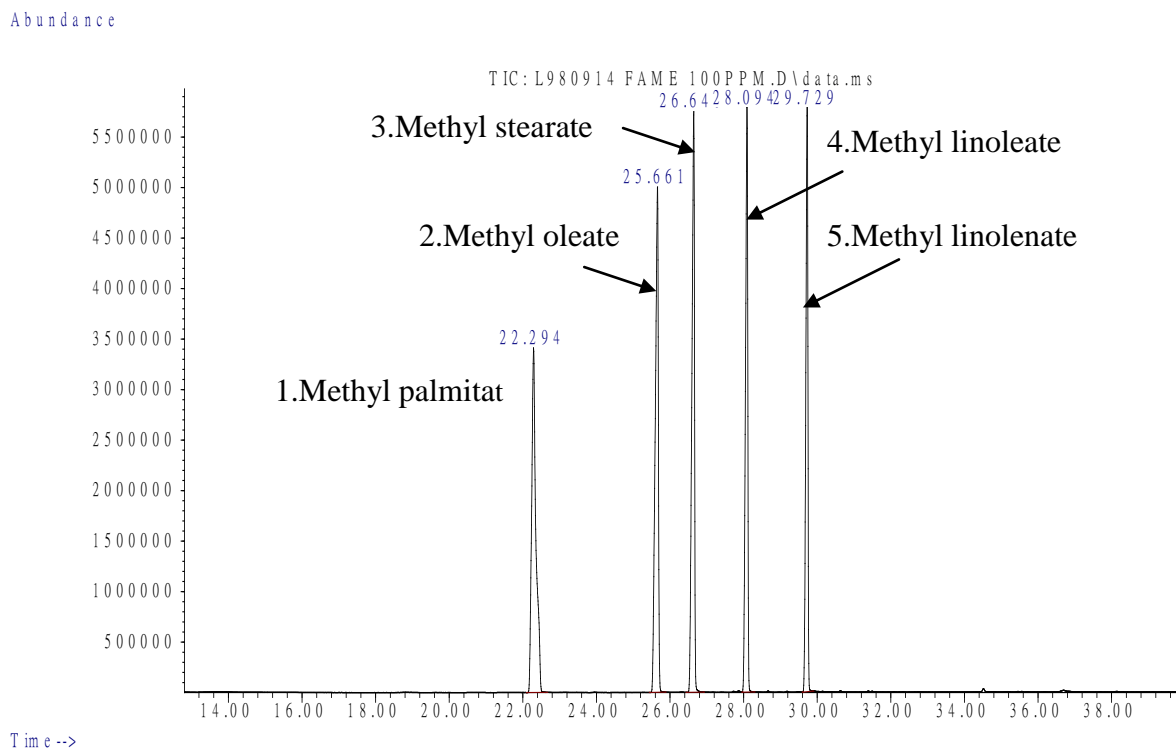
- (1) 維基百科
<http://zh.wikipedia.org/zh-tw/%E6%9B%BF%E4%BB%A3%E883%BD%E6%BA%90>
- (2) 劉森、錢俊峰、雲志，生物柴油研製過程中用到的幾種反應器和輔助場
- (3) 桃園縣政府環境保護局
<http://web.tyepb.gov.tw/Biodiesel/index.htm>
- (4) 吳耿東，全球生質能源應用現況與未來展望，林業研究專訊，Vol.14 No.3 , 2007
- (5) Dittrich P S , Manz A. Nature Rev. Dru. Discov. , 5 : 211 -218 , 2006
- (6) Jhnisch K, Hessel V , LÊ we H , et al . Angew. Chem. Int . Ed. ,43(4) : 406 -446 , 2004
- (7) Veser G. Chemical Engineering Science , 56 : 1265 -1273 , 2001
- (8) Kolb G, Hessel V. Chemical Engineering Journal , 98 : 1 -38 , 2004
- (9) Mitchell M C , Spikmans V , de Mello A J . Analyst , 126 : 24 -27 , 2001
- (10) Losey M W, Schmidt MA , Jensen KF. Ind. Eng. Chem. Res. , 40 : 2555 -2562 ,2001
- (11) Hisamoto H , Saito T , Tokeshi M, et al . Chem. Commun. , 2662 -2663 ,2001
- (12) Brivio M, VerboomW,Reinhoudt D N. Lab on a Chip , 6 :329-344 , 2006
- (13) Iles A , Fortt R , de Mello A J . Lab on a Chip , 5 , 2005

540-544

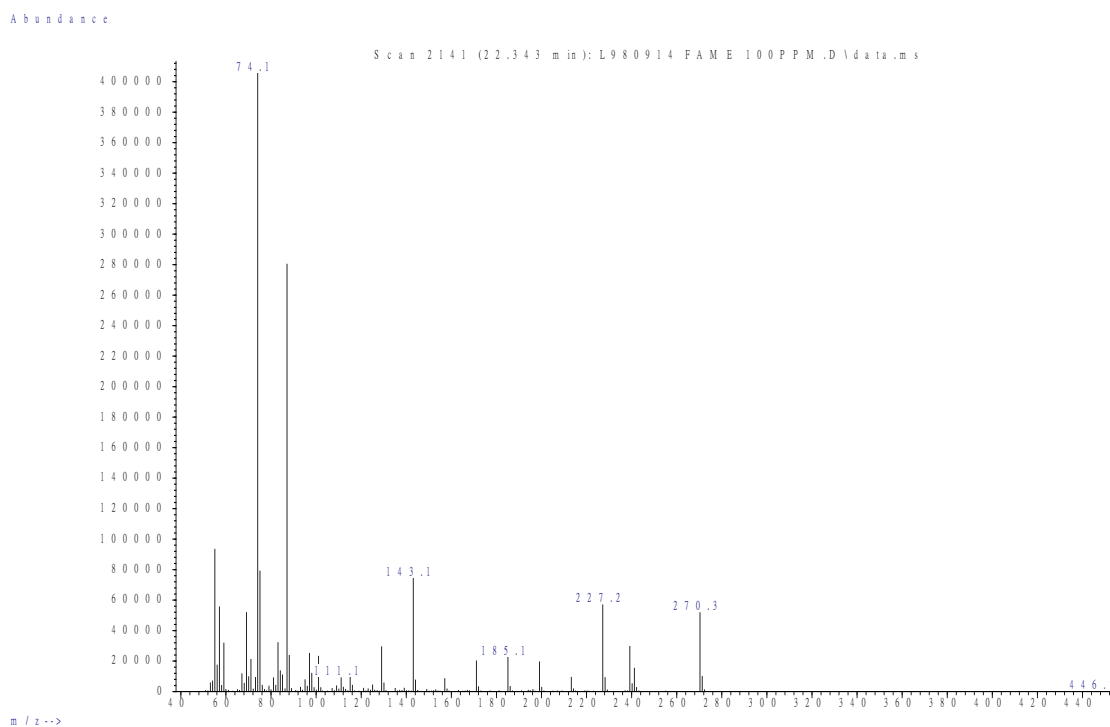
- (14) Kikutani Y, Horiuchi T , Uchiyama K, et al . Lab on a Chip , 2002 , 2 : 188 -192
- (15) 鐘平、黃南平，微反應器技術在有機合成中的應用, 2007
- (16) 賈啟雲、湯勇，微通道內催化劑的製備，Vol. 20, No . 2Feb.2. ,2006
- (17) 林昀輝、吳佩芬、盧文章、李宏台，生質柴油的發展與推動， 87-102 ,2007
- (18) 臺灣大學生物產業機電工程學系 謝志誠教授
<http://www.taiwan921.lib.ntu.edu.tw/index.html>

附 錄

1. 5 種標準樣品 GC-MS 分析圖

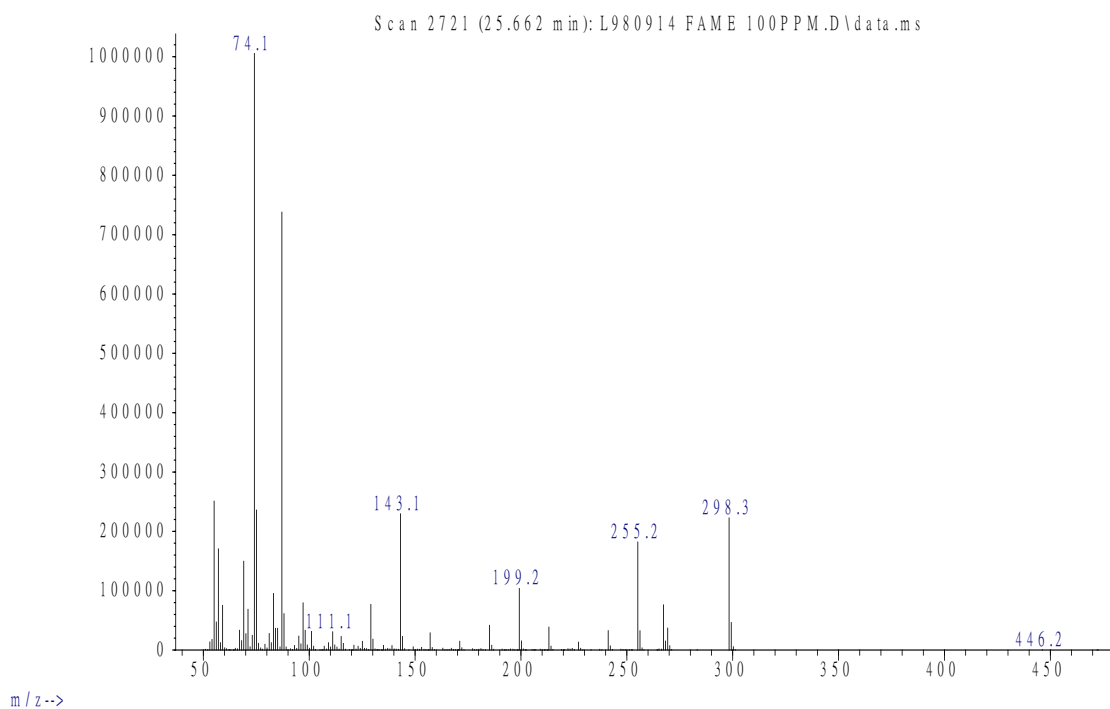


2. Methyl palmitate 十六酸甲酯; 棕櫚酸甲酯 GC-MS 分析圖



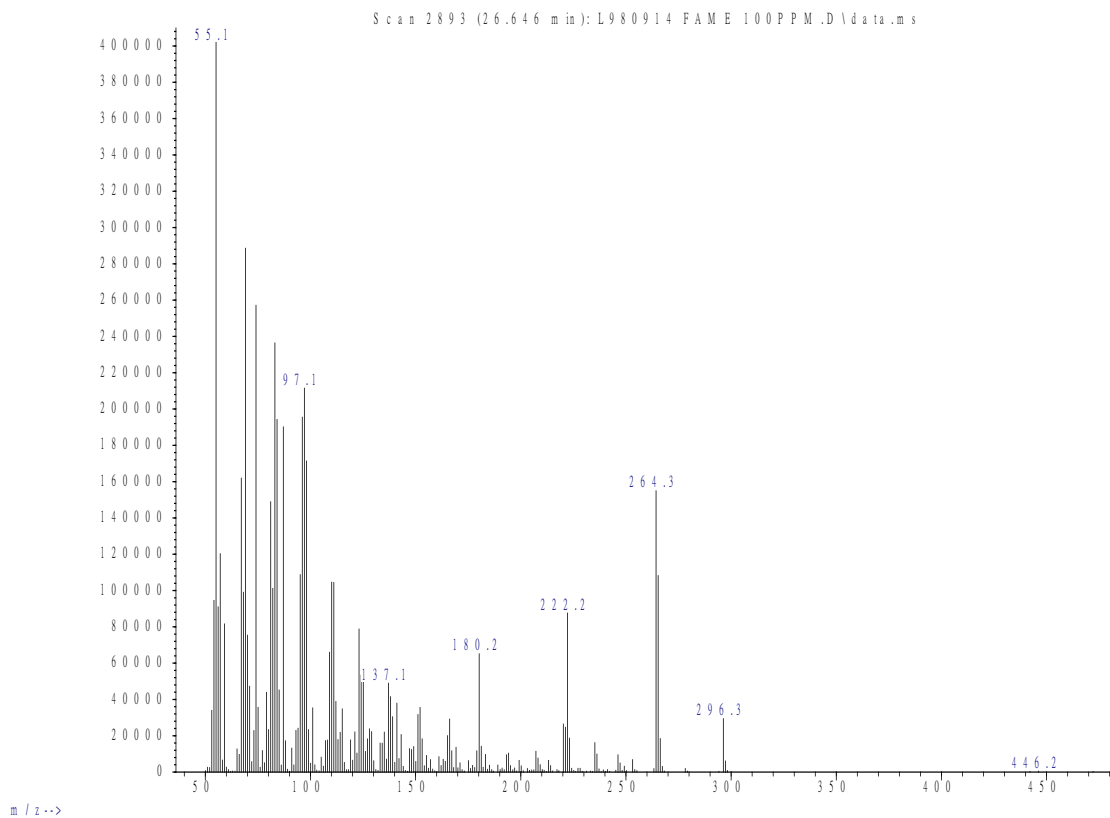
3. Methyl oleate 油酸甲酯 GC-MS 分析圖

Abundance



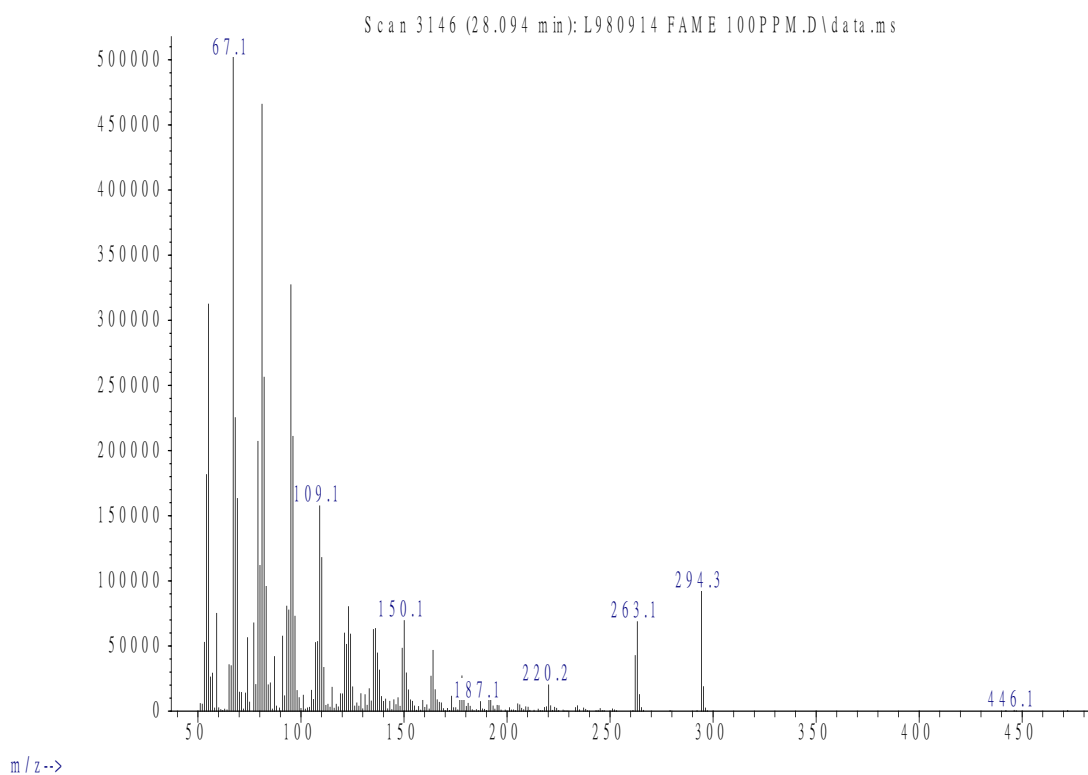
4. Methyl stearate 十八酸甲酯;硬脂酸甲酯 GC-MS 分析圖

Abundance



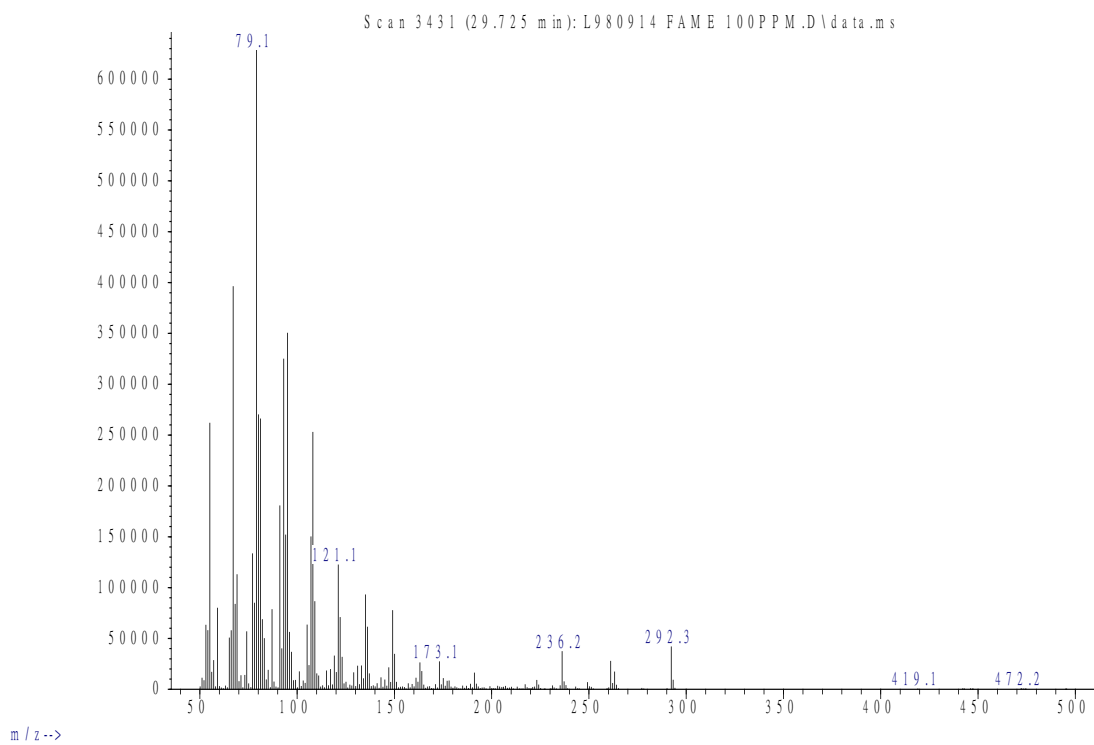
5. Methyl linoleate 亞油酸甲酯 GC-MS 分析圖

Abundance

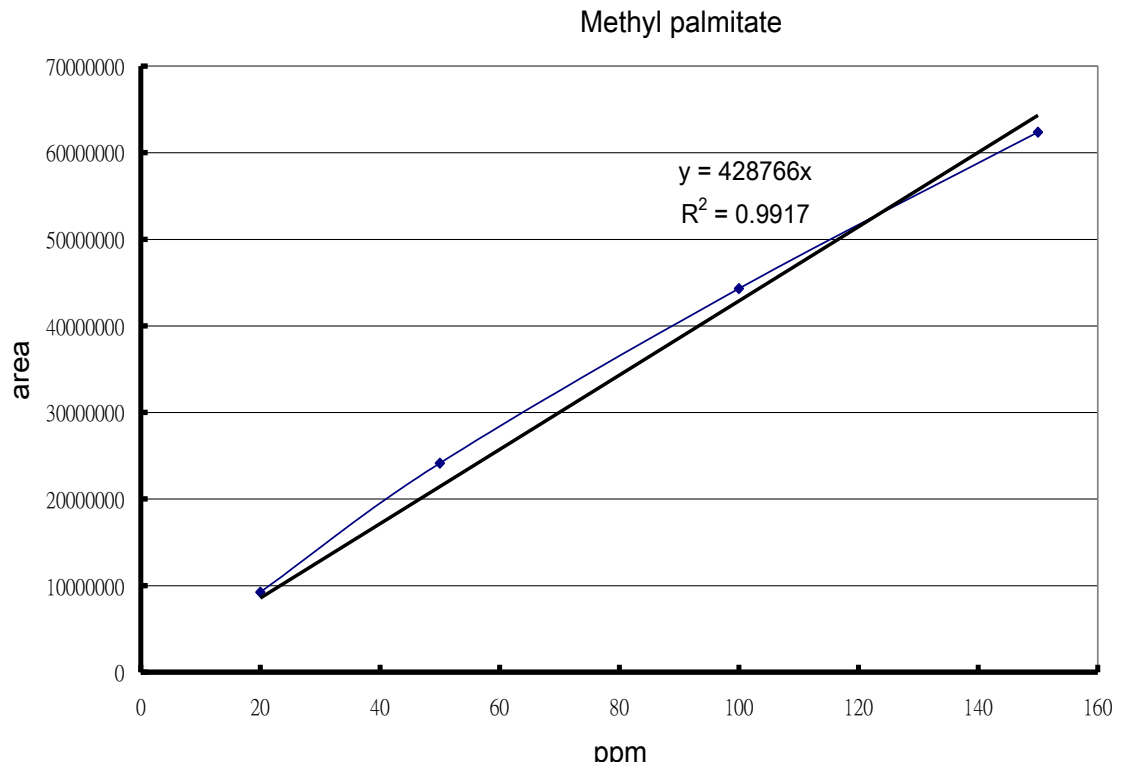


6. Methyl linolenate 亞麻酸甲酯 GC-MS 分析圖

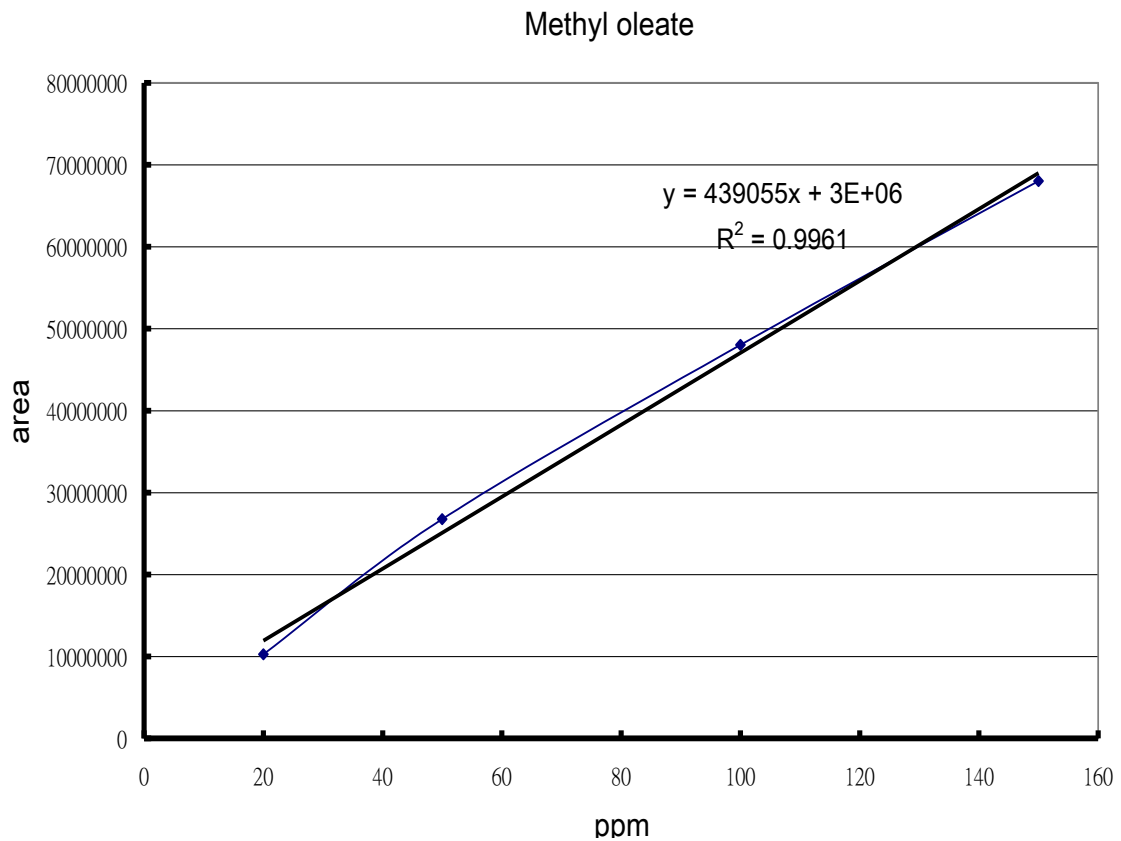
Abundance



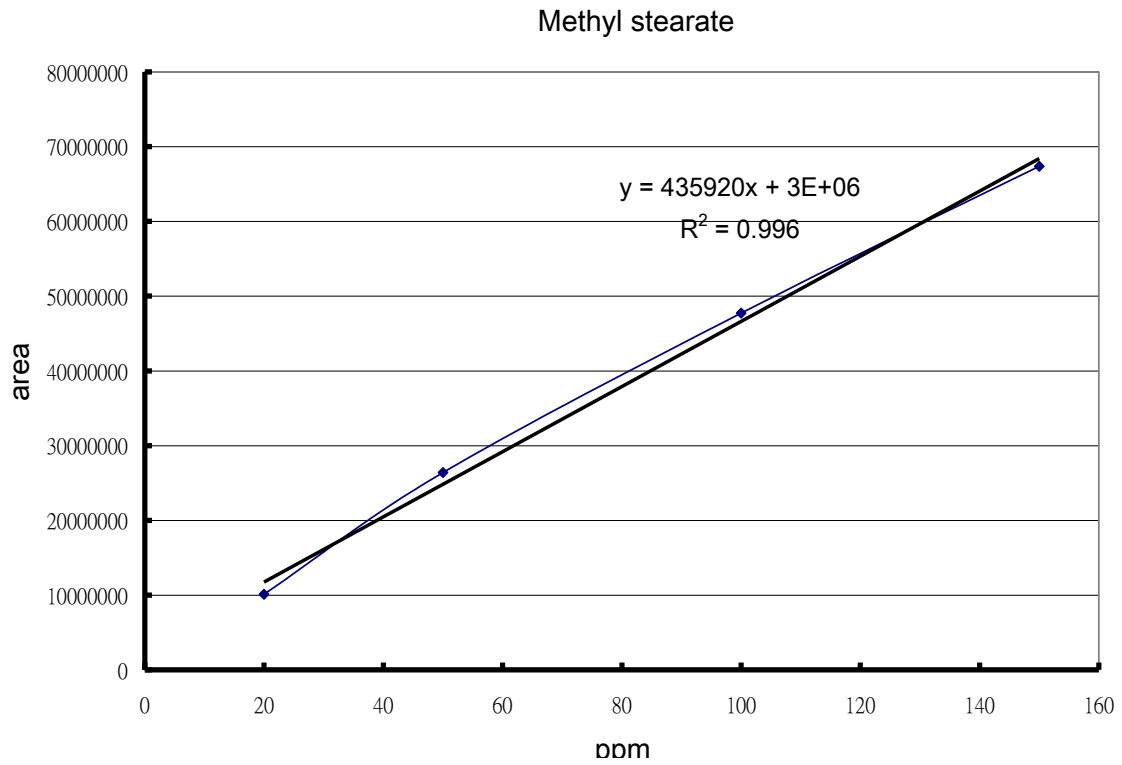
7. Methyl palmitate 十六(烷)酸甲酯 標準品檢量線



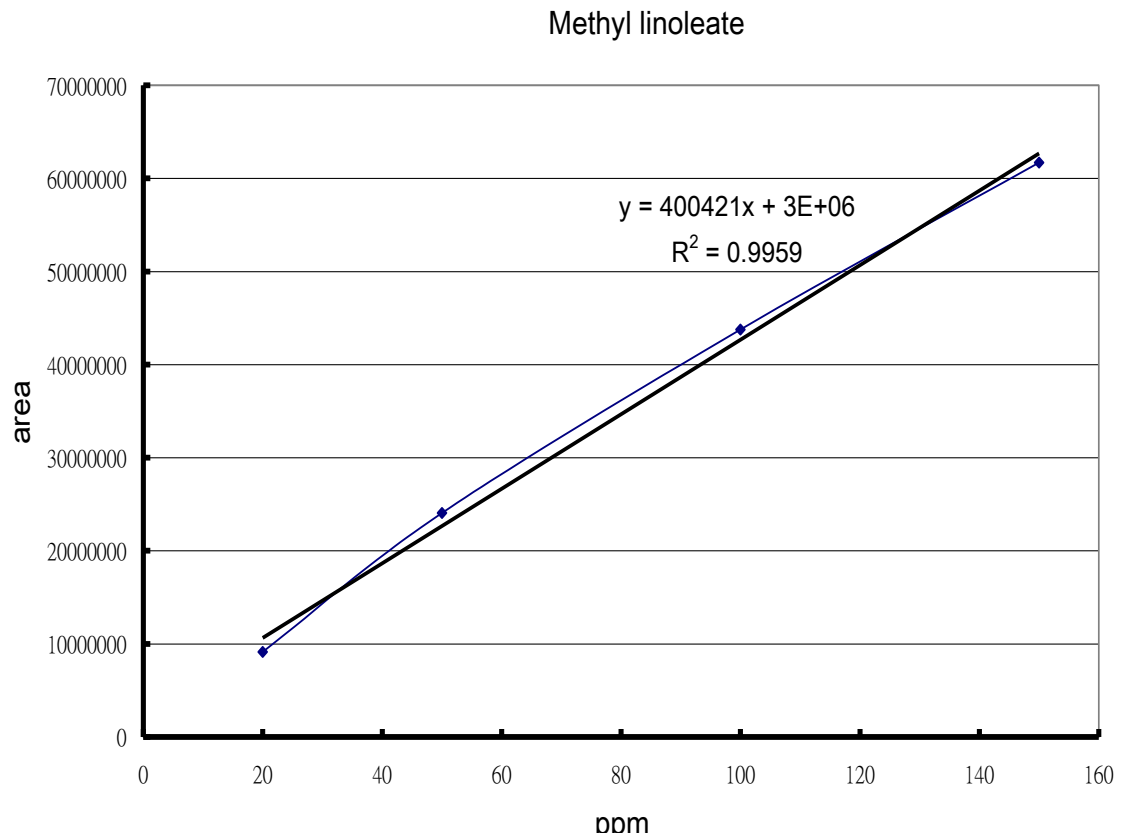
8. Methyl linoleate 亞油酸甲酯 標準品檢量線



9. Methyl stearate 十八酸甲酯;硬脂酸甲酯 標準品檢量線



10. Methyl linoleate 亞油酸甲酯 標準品檢量線



11. Methyl linolenate 亞麻酸甲酯 標準品檢量線

