

第一章 緒論

乙醇（酒精），一向是市場上量大的一種產品，也是重要的化工原料，廣泛應用於化工、塑料、橡膠、醫藥、化妝品等工業部門，酒精的加工產品有數百種之多，而且酒精還是一種重要的再生能源，所以酒精的市場潛力是巨大的。例如：目前中國酒精年產量約 300 萬噸。其消費主要為：化工占 40 %，軍事占 40 %，醫藥占 10 %，其他占 10 %¹。

近年來隨著世界經濟的發展，國際原油價格一路飆升，無水酒精由於可與汽油形成一種商品名稱為汽油醇（gasohol）的汽車燃料而受到廣泛重視。一方面是由於其燃料經濟性良好，更重要的是汽油醇是一種非常乾淨的燃料，無污染。據報導²，在石油危機期間，美國為了減少對石油的依賴，大力發展燃料酒精的生產，大約建設了 165 家大型的以穀物為原料的燃料酒精生產工廠和 312 家中小型工廠，據美國酒精聯合會（ACE）統計²，美國每年汽油醇的銷量超過 150 億加侖；南美洲的巴西也以甘蔗糖為原料，大力發展燃料酒精。總之，汽油醇作為綠色燃料，其應用前景應會日益遽增，而對無水酒精的需求亦會同步增大。

另外，由於近年發現無鉛汽油添加劑 MTBE（methyl tetra-butyl ether，甲基第三丁基醚）會導致機車駕駛人暈眩²，所以，乙醇成了最佳代用品。推測中國現在每年消耗汽油 4,000 萬噸，預測到 2005 年將達到 5,000 萬噸，按 15 % 添加，就要 750 萬噸/年，如果用酒精來代替 MTBE，需求量是非常巨大的，雖然再生能源的研

究有了相當的進步，但是，水電、太陽能、風能等等再生能源卻不易攜帶，唯有酒精是最易大量獲得，性質又與汽油最相似的可再生能源，原來使用汽油的裝置不需要做太大的改變。所以，生物酒精作為再生性能源中重要的一員，遲早要全面登上世界能源的舞台，也必定成為未來的重要再生能源。

無水酒精是一種重要的化工基礎原料，是多種有機合成產品的主要原料，是常用的有機溶劑，在建材、醫藥及石油工業領域用途廣泛。其主要用戶為：(1) 在醫藥、香料的生產中用作基礎原料、原料中間體或載體溶劑，如生產乙醇納、丁酸乙酯、磷酸三乙酯等；(2) 膠黏劑、防腐塗料行應用於硅酸乙酯；(3) 在廣告噴圖、油漆塗料及油墨生產行應用作溶劑；(4) 電子元件、電路板生產行業作為主要清洗劑；(5) 軍事工業上應用於新一代爆炸物的生產原料；(6) 用作無水乙醇化學試劑。



酒精的生產分為合成法和發酵法²，但是合成法是用石油產品生產酒精，單以石油的價值高於酒精，就代表不合乎經濟效益，而且技術上有困難，因此發酵法是最經濟的生物能源技術。一般都會用人們熟知的甘蔗、玉米、蕃薯、穀物等含醣類、高澱粉類及纖維素均可做為原料，經前處理、發酵、蒸餾而生產出酒精。在生化科技上，大部分的產品的製造過程中都會發生在水溶液相中，但有用的產物多半濃度較低，所以分離濃縮的技術就決定了這產品的未來性。以發酵工程為例，澱粉經由發酵製造出濃度較稀的乙醇溶液，再利用一系列蒸餾的過程來濃縮乙醇，結果是達到了高濃度的乙醇，卻需要消耗相當高的熱能。此外，乙醇和水的混合物會形成共沸物質，必須進一步的

純化，導致生產成本的增加，所以，有文獻³提出加入不同的脫水劑（如：苯、戊烷、乙醚）可以節省在共沸蒸餾時的能量。但是蒸餾仍是一項耗能的操作，所以尚有改進之空間，以達省能且高萃取回收率之目的。本研究目標即為，如何使濃縮乙醇變的更經濟化且易於實行。

目前市面上的無水酒精是由 95.6 wt% 的酒精經脫水機制而成的，其核心技術是脫去酒精與水共沸物中的水含量，使酒精的淨含量達到 99.5 wt%。目前工業上普遍採用的成熟技術是『三元共沸法』⁴，原理是往酒精水溶液加入脫水劑，在酒精、水與脫水劑三元混合物中形成一系列的三元共沸物，其中乙醇-水-脫水劑形成的三元共沸物組成的沸點最低，而且其組成中水的百分含量高於酒精-水二元共沸物中水的含量。根據此一原理進行蒸餾時，水會先被三元共沸物帶走以達到脫水之目的，但在這一系列的蒸餾過程中，無法避免的是要消耗掉許多的熱能。所以，為了要降低生產成本，陸續地有許多研究朝向運用超臨界流體二氧化碳萃取的方法。

近十幾年來，超臨界流體二氧化碳萃取法也被用於萃取酒精，超臨界流體萃取（Supercritical fluid extraction，簡稱SFE）的特點在於萃取完成之後，超臨界流體一經洩壓即氣化與萃取物分離，並將大體積中濃度較稀的物質濃縮至小型容器裡，免去處理一連串蒸餾程序所耗費的能源問題，這也是超臨界流體萃取相對於傳統蒸餾濃縮乙醇最大的優勢所在。最普遍的超臨界流體為二氧化碳（supercritical fluid CO₂，簡稱SF-CO₂），因為二氧化碳的臨界條件（T_c= 31.1 °C，P_c=72.8 atm）相較於其他常見的超臨界流體而言較不嚴苛，而且頗具環保、無毒、製備成本低、化學惰性高等特性，

容易為使用者所接受，因此，一系列有關超臨界二氧化碳萃取乙醇取代蒸餾濃縮乙醇的文獻一一被發表。但是主要的問題是，當SF-CO₂要具備較高的萃取能力時，其壓力通常必須超過 100 bar (1 bar=0.987 atm)，有時甚至要到 250 bar或更高，表示必須使用能承受高壓的儀器裝置，在能源消耗與維護成本方面都會大幅增加。

就以能源消耗的觀點看來，以蒸餾濃縮每公升的乙醇約須 10,000 KJ，為最不經濟的方式；若以SF-CO₂萃取每公升乙醇約須 2,500 KJ，其缺點是只能達到 88 %的萃取率，且濃縮後的濃度約為 91 wt%^{3,5-8}。由於R134a的偶極矩 (dipole moment) 高於CO₂，所以極性較大的R134a可能可以萃取出更多的乙醇，若用來當作萃取溶劑，預期其表現可以優於使用SF-CO₂的萃取結果。據研究³報導 (見表一)，在SF-CO₂中，如果再加入修飾劑(如：propane)來增加萃取乙醇的效率，不但萃取每公升乙醇只須約 2,700 KJ，而且萃取後濃度可高達 99.5 wt%。綜合以上所述，本實驗研究目的是以液態冷媒R134a溶劑進行濃縮酒精，試圖得到比SF-CO₂萃取更好的結果。