

超臨界流體應用於製備生質能源

王信智¹ 林新惟² 談駿嵩^{3*}

摘要

生質能源因物料較易取得、技術發展成熟及應用範圍廣等優點，被視為一極具發展潛力之可再生能源。政府間氣候變遷小組(Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC)指出，生質能源已於2008年占全球再生能源供給之10%，並預測於2050年將增加至80% (IPCC, 2011)。生質燃料可透過生質作物轉換製備生成生質酒精與生質柴油，目前生質作物已從第一代糧食作物如玉米、大豆及甘蔗等發展至第二代與第三代之非糧食作物，如麻瘋樹與微藻等；未來也期許發展至第四代，藉由基因重組之細菌直接捕獲空氣中CO₂，進而轉換成生質燃料。因超臨界流體可藉由壓力和溫度改變其物化性質，如黏度、密度、擴散係數等，近年來於生質酒精與生質柴油製程上相當受到矚目，成為眾多生質能源發展的前瞻技術之一。在生質酒精的製備過程中，包括前處理、酵素水解與糖類發酵三步驟，超臨界流體能有效於前處理步驟破壞植物細胞壁結構，提高後段酵素水解效率。另一方面，生質柴油則透過物料油脂進行轉酯化反應生成柴油，超臨界流體亦可扮演萃取油脂與轉酯化的角色。將超臨界流體技術運用於生質能源製程上不僅符合綠色化學之潮流，亦能達到現有製程強化、永續經營及環境保護的目的。

關鍵詞：生質能源、生質酒精、生質柴油、綠色化學、超臨界流體

1. 生質能源發展近況

1.1 生質能源簡介

自工業革命之後，人類對能源需求逐漸上升，燃燒煤及石油等化石燃料產生相當大量的廢氣，造成嚴重環境汙染。此外，化石燃料的使用年限也為世人所擔心，若產量無法供應需求將導致無法設想的變局。為因應化石燃料的耗竭及環境汙染的負面影響以及考量能源之安全，開發可再生、環保與替代化石燃料的新能源成為各國研究之重點。美國能源資訊局

(U.S. Energy Information Administration, EIA)的2013年世界能源展望統計資料顯示，除了固有能源持續發展外，可再生能源近年起也穩定供應全美10%的能源需求(EIA, 2013)。在所有可再生能源中，生質能源亦受到相當的矚目，生質能源係指利用生質物料(Biomass)經製程轉換後所獲得之可用能源，如電、熱、生質酒精或生質柴油等。IPCC報告中指出，生質能已在2008年全球能源供給上提供了約10.2% (50.3 EJ/yr, EJ = 1018 Joule)，並預測將於2050年增加至100至300 EJ/yr，共佔全球總可再生能源之80% (IPCC, 2011)。在生質能轉換技術中(表1)，轉酯

¹清華大學化工系 研究生

²清華大學化工系 博士生

³清華大學化工系 教授

*通訊作者, 電話: 03-5715131-33680, E-mail: cstan@mx.nthu.edu.tw

收到日期: 2014年03月28日

修正日期: 2014年04月29日

接受日期: 2014年05月20日

表1 生質能轉換技術之發展現況

技術種類	轉換技術	原料來源	生質產品	應用	技術現況
物理化學 (Physical-chemical)	轉酯化 (Trans-sterification)	油脂作物 動物脂肪	生質柴油	運輸用液態燃料	已商業化
	氫化 (Hydrogenation)		生質柴油	運輸用液態燃料	已商業化
生物化學 (Bio-chemical)	發酵 (Fermentation)	澱粉、糖類	生質酒精	運輸用液態燃料	已商業化
	纖維素水解發酵	農林廢棄物	生質酒精	運輸用液態燃料	試運轉廠階段
	生物轉化 (Biotransformation)	農林廢棄物 下水道污泥	氫氣	運輸用液態燃料	實驗室規模
	厭氧發酵 (Anaerobic Digestion)		沼氣	運輸用液態燃料	已商業化
熱化學	直接燃燒 (Combustion)	都市廢棄物 農林廢棄物	熱	熱能、發電	已商業化
	氣化 (Gasification)		熱 合成氣	熱能、發電 運輸用液、氣態 燃料	試運轉廠階段
	快速熱裂解 (Rapid Pyrolysis)		熱 合成氣 液態燃料	熱能、發電 運輸用液、氣態 燃料	試運轉廠階段

化、氫化、發酵、厭氧發酵及直接燃燒技術大多已商業化，纖維素水解發酵、生物轉化、氣化及快速熱裂解技術則仍在研究發展階段。其中，所製備之生質柴油及生質酒精可直接替代化石燃料，不需要對原先裝置進行過多改造，也被視為銜接下一代新能源前的緩衝能源。國際能源總署(International Energy Agency, IEA)分析整理近年全球生質能源產量(圖1)，可看出美國與

巴西為生產大國，巴西更有八成的車輛引擎使用生質酒精作為燃料。

1.2 生質燃料種類與原料

生質燃料可依照不同作物來源可分為四代。第一代生質燃料的來源為糧食作物，如利用甘蔗或玉米製造生質酒精，或以大豆油或椰子油製備生質柴油。因第一代生質燃料與民爭糧，間接導致國際糧價上漲，進而發展出第二代生質燃料，利用木屑、農作物莖、枝幹等非糧食作物轉換成生質燃料，其重點利用非糧食作物的木質纖維素(Lignocellulose)製造生質酒精。第三代生質燃料則是以各大排放源所排放出的CO₂用於微藻培養，並以微藻為原料轉換成生質柴油、酒精、甲烷、氫氣及合成氣等多種生質燃料。未來第四代生質燃料則利用基因重組之細菌直接捕獲空氣中的CO₂，並將之轉換成生質燃料。目前國際上積極發展微藻作為第三代生質燃料，其原料與其他生質物料相

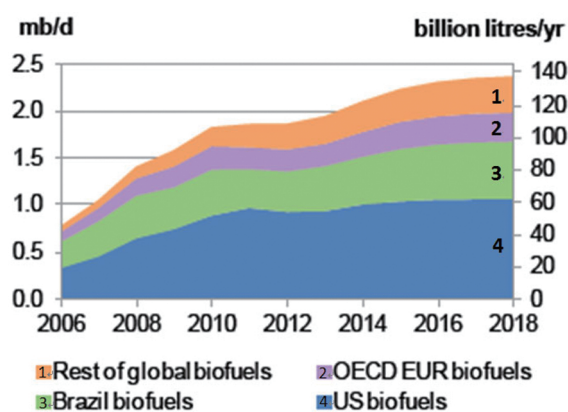


圖1 全球近年生質燃料生產量(IEA, 2013)

表2 各作物單位面積生質柴油產量(Ziolowska & Simon, 2014)

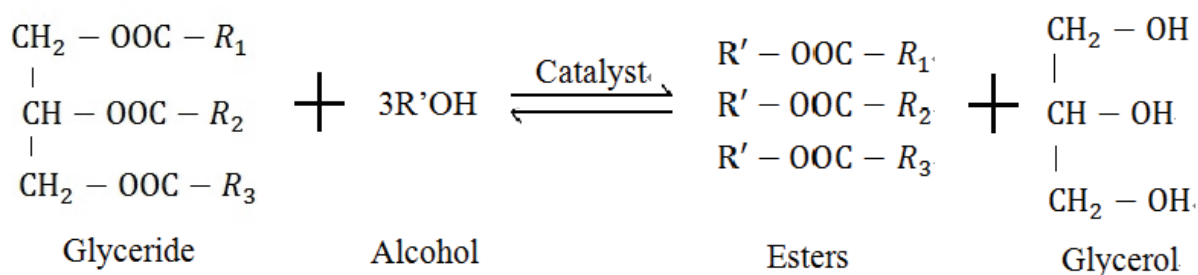
生質物料	土地使用 (平方公尺/單位公斤生質柴油/年)	生質柴油產率 (單位公斤生質柴油/單位平方公尺土地/年)
玉米	66	0.015
大豆	18	0.056
麻瘋樹	15	0.066
微藻(30 wt% oil)	0.2	5.193
微藻(70 wt% oil)	0.1	12.110

比，具有下列三大優勢：(1)單位面積產量高(優於陸生植物)(表2)；(2)非食用性的糧食作物；(3)產油過程中，可一併產出二十二碳六烯酸(Docosahexaenoic Acid, DHA)、多元不飽和脂肪酸(Eicosapentaenoic Acid, EPA)等高經濟價值產品(Hu *et al.*, 2008；Schenk *et al.*, 2008)。

在生質酒精的製備過程中，主要利用生質物料中的纖維素透過酵素水解成葡萄糖與木糖，再透過糖類發酵轉換成生質酒精。生質物料結構緻密，由纖維素、半纖維素及木質素所組成，因此需透過前處理才能有效破壞原本緊密結構，提升酵素對纖維素的水解效果與糖類發酵產率。在過去的研究中，有許多前處理技術被應用於生質酒精製程中。依照對生質物料的破壞方式，可分為物理性前處理、化學性前處理、物理/化學性前處理以及生物性前處理。物理性前處理如球磨，其主要目的為降低粒徑、降低結晶度、增加比表面積、降低聚合度，但缺點是能耗太大。化學性前處理方法中，酸性處理能夠有效破壞木質纖維素結構，稀酸法是最為普遍應用的方法，其濃度大多低於4%，在高溫下，有助於半纖維素及纖維素水解，但缺點是容易產生酸液廢水以及過度降解而使糖類變成有機酸等副產物，處理完之後的溶液需要經過生石灰中和並且去除妨礙發酵的抑制物(Limayem & Ricke, 2012)；鹼性觸媒和氨水處理法是利用鹼性皂化半纖維素和木質素之間的酯鍵，達到移除木質素的目的，以利於接下來的水解，但是鹼性觸媒的回收率和使用量還有待改進，且需要額外做中和處理。物理/

化學性前處理如蒸氣爆裂法、次臨界水、超臨界水法，處理時間迅速且不須額外添加化學物質，但是必須在高溫高壓下進行，設備對溫度及壓力的耐受能力要求高，且由於降解物的形成，會抑制酵素水解及發酵，必須額外進行分離(Schacht *et al.*, 2008)。生物性前處理則可藉由特定菌類降解木質素，被認為是能耗低及對環境最友善，但缺點在於反應過於緩慢(Alvira *et al.*, 2010)。另外有學者比較銀膠菊在超臨界CO₂前處理後的生質物料，經由酵素水解後可以得到葡萄糖產率77%和總還原糖產率86%，高過稀酸法的50%和52%，也高過鹼液或過氧化化物前處理法的36%和52%(Srinivasan & Ju, 2010)。

製備生質柴油時主要分為以下四種方法：直接混合法、微乳法、熱解法和轉酯化法。其中，轉酯化法因製程簡單、費用較低、產物性質穩定等優點，目前較受矚目。轉酯化反應是利用醇類與三酸甘油酯進行反應，生成脂肪酸酯類(圖2)，一般使用低碳醇做為原料，因此又稱為醇解(Alcoholysis)反應。轉酯化法有以下幾種操作方式：強鹼催化、強酸催化、酶催化、非均相催化法和超臨界流體法。因為強鹼催化反應較快也較成熟，為目前工業化常用之製程。此方法所使用的強鹼包括NaOH、KOH、NaOCH₃等，但反應物含水量及游離脂肪酸受到限制，一旦水份及游離脂肪酸過高便會使反應轉為皂化反應，形成副產物脂肪酸鈉(肥皂)。強酸催化則對原料的適應性較廣，可適用於游離脂肪酸和含水量高的油脂。酸催化反

圖2 轉酯化反應(R_1 , R_2 and R_3 為烷基)

應之催化劑包含濃硫酸、苯磺酸、磷酸和鹽酸等，其中濃硫酸因價格便宜較常被選用。與鹼催化反應相比，酸催化反應的速率較慢，反應溫度較高，能耗較大，產率較低，此外設備腐蝕也較嚴重。

在生質能源發展中，以開發綠色製程為主要發展趨勢，如在生質酒精前處理中，希望以較低能源消耗獲得最高的糖化率；在生質柴油製程中，希望減少能源及溶劑的消耗。超臨界技術在前處理技術與生質柴油製程中，皆具備上述之優點，因而成為深具潛力之生質能源技術之一。

2. 超臨界流體技術

2.1 超臨界流體簡介

超臨界流體(Supercritical Fluids, SCF)是指

當一物質的溫度及壓力超過其臨界溫度及臨界壓力時的相態(圖3)，此時物質的黏度接近氣體，密度接近液體。超臨界流體的高密度有利於輸送，低黏度則可降低輸送過程中產生的摩擦。超臨界流體的擴散係數亦高於液體10-100倍，在質量傳遞上較液體為快。此外，超臨界流體幾乎無表面張力，因此很容易滲入到多孔性組織中。因 CO_2 無毒、不自燃、易於取得，且臨界溫度只有 31.2°C ，與室溫接近，臨界壓力也不算太高，約 7.3 MPa ，為較常使用之超臨界流體。另外超臨界流體除物理性質外，化學性質亦與氣、液態時有所不同，如 CO_2 在氣體狀態不具萃取能力，但進入超臨界狀態後 CO_2 變成親有機性，因而具有溶解有機物的能力，此溶解能力會隨著溫度及壓力而有所不同。超臨界流體技術現今運用在許多工業上，如超臨界 CO_2 萃取咖啡因，取代二氯甲烷等致癌的毒性溶劑。

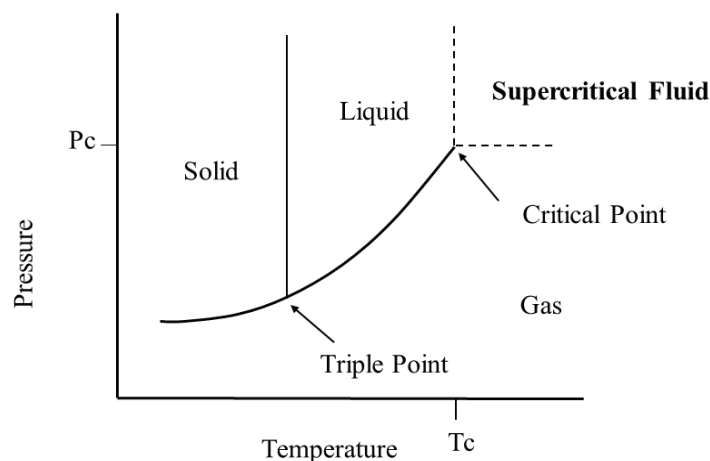


圖3 超臨界流體相圖

2.2 超臨界流體應用於生質酒精製程

由於超臨界CO₂相對於水溶液有較佳的滲透性，於生質酒精前處理製程中能有效進入木質纖維素產生膨潤效果，並在快速洩壓後破壞表面木質纖維素產生微孔，可增加酵素水解時纖維素的接觸面積。在前處理過後，CO₂僅需經洩壓之後即可排除，且無副反應產生，省去傳統前處理方法需要分離的步驟，成為備受重視的前處理技術之一。國際上已有相關研究以玉米桿和柳枝稷為原料，先進行超臨界CO₂前處理後再以酵素進行水解。Narayanaswamy *et al.* (2011)探討了原物料濕度、操作溫度、壓力、處理時間與酵素用量等變因對葡萄糖產率之影響，其結果顯示當原料濕度為75%時，以120°C及3,500 psi之超臨界CO₂進行前處理1小時，可將葡萄糖轉化率由10%提升至25%，有效增加生質酒精產量。

本實驗室亦曾利用超聲波-超臨界CO₂分段式進行狼尾草前處理以製備生質酒精。研究中利用超聲波與超臨界CO₂配搭，超臨界CO₂於低

溫下提供高密度環境給超聲波傳遞能量至生質物料，再分段提高操作溫度及壓力以利超臨界CO₂膨潤狼尾草，並藉由快速洩壓破壞整體結構。在溫度180°C、壓力3,500 psi及處理時間75分鐘的條件下，可將葡萄糖糖化率由9%提升至30% (圖4)。另外使用不同酵素後，葡聚糖糖化率更可提升至39%。在超臨界CO₂破壞結構後，再以60°C的H₂O₂浸泡9小時進行化學前處理，葡聚糖糖化率更進一步提升至46%，與未經前處理前的9%糖化率相比，皆有大幅度的提升。研究中亦發現超臨界CO₂前處理與H₂O₂前處理有加成效果，利用超臨界CO₂前處理可破壞狼尾草結構，增加狼尾草表面接觸面積(圖5)，再利用H₂O₂移除部分木質素，使得狼尾草結構更為鬆散，有效提升後續酵素水解與糖化率。

本實驗室亦利用Aspen plus 7.3模擬超臨界CO₂前處理製程中的能源成本，並與現今商業化製程對比(圖6)，以狼尾草為例，處理每噸原料的能源成本約26.4元美金，與現今商業化的每噸原料能源成本19-60元美金相比，具有競爭潛力。

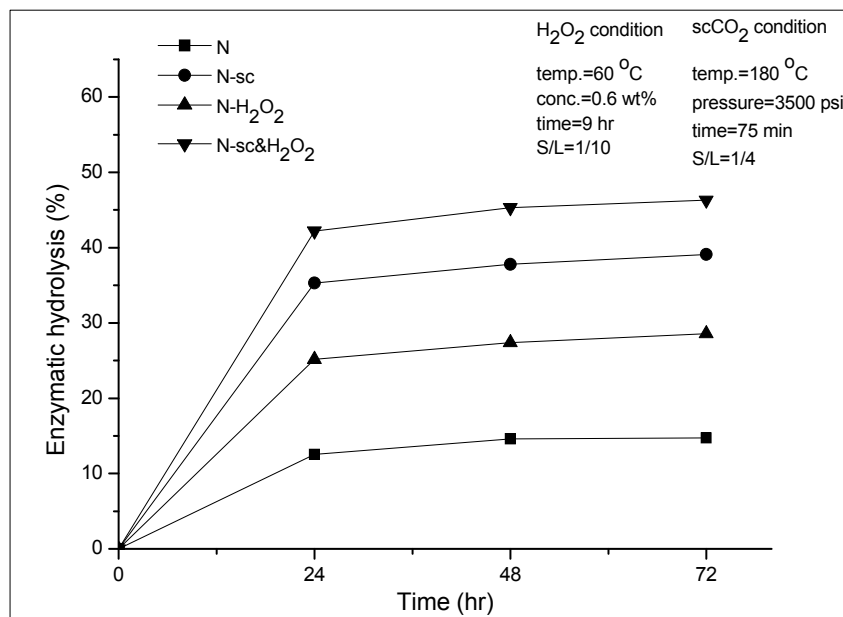


圖4 各種前處理方式在不同酵素處理時間下所得之糖化率

(N：以狼尾草作為原料未經前處理，N-sc：以狼尾草做為原料經超臨界CO₂前處理，N-H₂O₂：以狼尾草做為原料經H₂O₂前處理，N-sc & H₂O₂：以狼尾草做為原料經H₂O₂與超臨界CO₂前處理前處理，S/L：固液比)

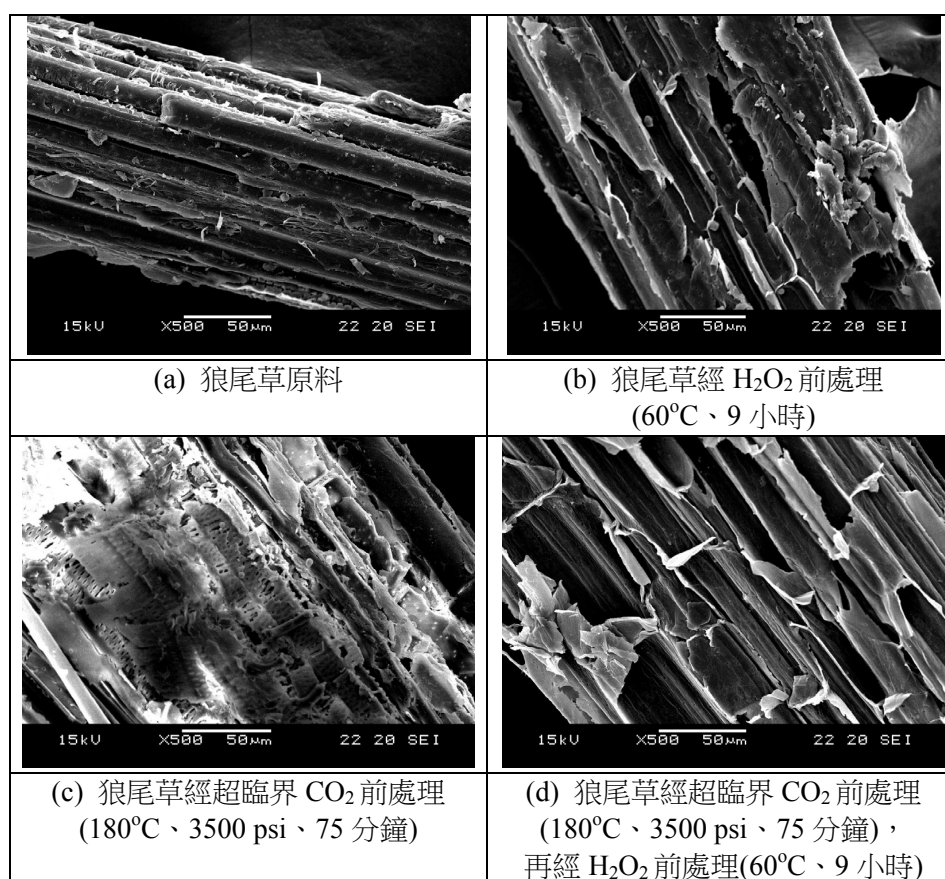


圖5 狼尾草經不同前處理後，表面於SEM下所觀察到的影像

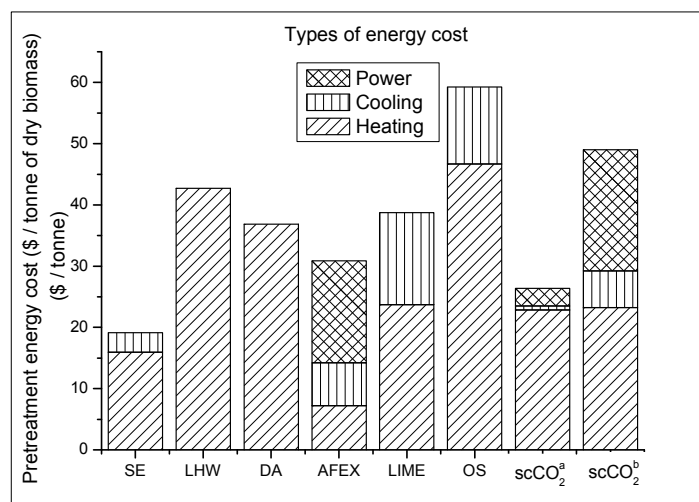


圖6 以狼尾草為原料之超臨界 CO_2 前處理與商業化前處理之能源成本對比
 (SE：蒸氣爆破前處理；LHW：熱壓水前處理；DA：弱酸前處理；AFEX：阿摩尼亞鹼液前處理；LIME：強鹼前處理；OS：有機溶液前處理；scCO₂^a：以7 MPa CO_2 建壓至所需前處理壓力之成本；scCO₂^b：以常壓 CO_2 建壓至所需前處理壓力之成本)

2.3 超臨界流體應用於生質柴油製程

在商業化生質柴油的製程中，主要以榨

油或溶劑萃取方式等取得生物油脂作為原料，並添加觸媒進行轉酯化反應。以微藻油萃取為例，常用的極性與非極性有機溶劑如甲醇、異

丙醇、苯、環己烷、己烷、氯仿、丙酮等皆可用來萃取微藻中的油脂。其中，極性溶劑可與微藻油脂形成氫鍵，非極性溶劑則與油脂以凡德瓦力鍵結。除有機溶劑外，超臨界CO₂由於分離上的優勢以及綠色溶劑的特色，也廣為運用於微藻萃取當中。近期多項研究已報導以超臨界CO₂萃取微藻中之油脂，其萃取效果高達總油脂量之九成，並可建立萃取速率回歸模組以利於後續應用。此外，研究中也發現微藻油脂萃取量與超臨界CO₂溫度呈負相關，與壓力呈正相關，進而計算出油脂在超臨界環境下的擴散係數，有利於後續應用的放大設計(Mouahid *et al.*, 2013; Halim *et al.*, 2012)。另外，以超臨界CO₂方式萃取微藻油不會產生溶劑殘留，因此具備產物分離上的優勢，其微藻油中所含之多鏈不飽和酸如表3所示。

表3 超臨界CO₂於多種微藻中的萃出物 (Reverchon & De Marco, 2006)

藻種	萃出物
<i>Botryococcus braunii</i>	Alkadienes
<i>Chlorella vulgaris</i>	Canthaxanthin and Astaxanthin
<i>Nannochloropsis gaditana</i>	Carotenoids and chlorophyll
<i>Spirulina maxima</i>	Carotenoids and fatty acids
<i>Dunaliella salina</i>	β -Carotene
<i>Arthrospira maxima</i>	γ -Linolenic acid
<i>Haematococcus pluvialis</i>	Astaxantine and phycocyanine

本實驗室亦開發高壓CO₂膨脹溶液(CO₂-Expanded liquids, CXLs)萃取微藻中之油脂。當高壓CO₂溶於大部分有機溶劑中會形成所謂的CO₂膨脹液體，亦即溶劑本身吸收CO₂後使得體積產生膨脹現象，其膨脹程度隨著CO₂壓力增加而增加。此高壓氣體膨脹溶液狀態下之溶劑擴散係數高於液體10-100倍，亦即質量傳遞阻力遠較液體為小，在質量傳遞上較液體為快，因此很容易滲入到藻類中萃取油脂，對於

滲透細胞壁的阻隔也較其他萃取溶劑有效。另外，CO₂在常溫常壓下屬氣態，在萃取油脂後可藉由減壓即可輕易地與其他物質分離，不會產生殘留而造成環保上的問題，也不會與微藻中其他營養成分產生副產物。本研究室曾使用高壓CO₂膨脹乙醇進行微藻油脂萃取，並考量不同比例的CO₂、乙醇所達到的膨脹程度，可在30分鐘內達到50%的產率，並在120分鐘內達到75%產率。與未添加CO₂的連續式萃取相比，CO₂膨脹乙醇可大幅提高萃取速率，在相同時間內約增加五倍的萃取量；與索式萃取的90°C、48小時及接近100%的產率相比，可在極短時間內萃取出一半油脂量，同時也避免長時間加溫之能源消耗，有利於本製程之商業化。儘管與一般萃取製程相比操作壓力較高，但使用相同量的溶劑下所得之油脂為常壓連續式製程之10倍，大幅減少所使用的有機溶劑。此外，亦可利用萃取時之相同溶劑進行轉酯化反應，當利用CO₂膨脹乙醇進行轉酯化時，能有效降低觸媒顆粒內部擴散阻力及介面質傳阻力，反應速率可較一般液相中快速。

一般而言，因目前鹼催化製程反應面臨時間過長(1-8小時)與含水量和游離脂肪酸容忍量低的問題，不少研究亦提出了利用超臨界甲醇轉酯化的方法克服上述問題以製備生質柴油。超臨界轉酯化法的反應溫度約為350-400°C，壓力介於45-65 MPa，利用超臨界甲醇(T_c = 239.6°C, P_c = 8.09 MPa)與三酸甘油酯反應，生成脂肪酸甲酯和甘油(圖7)。此方法不需使用催化劑，且水和游離脂肪酸對三酸甘油酯的反應轉化率幾乎沒有影響，具有簡單、高效能、高產率與反應時間短(約15分鐘)等優點，和傳統方法相比具有很大的優勢。若在系統中加入適當的共溶劑(如丙烷或CO₂)或觸媒，可增進醇與油的互溶性，有助於轉酯化反應於較溫和的條件下進行(CaO *et al.*, 2005)。

本實驗室亦以大豆油與椰子油做為原料，於連續式反應系統中加入CuO、MgO、ZnO、Al₂O₃、Nickel及MnO₂非均相觸媒探討觸媒對

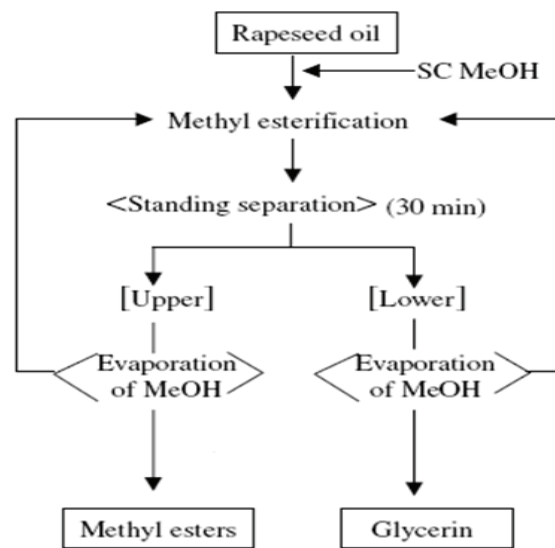


圖7 超臨界甲醇製造生質柴油製程(Saka & Kusdiana, 2001)

超臨界甲醇轉酯化反應的影響。實驗結果顯示， ZnO 及 Al_2O_3 對大豆油有較佳的催化效果， MnO_2 則對椰子油有較佳催化效果(圖8)。添加觸媒後產率明顯較未添加觸媒時增加許多，並可將反應溫度降至 300°C 以下，操作壓力也僅需15 MPa，能有效降低約60%的活化能(Lin & Tan, 2013)。

3. 結 語

近年再生能源蓬勃發展，其中生質能源的製程也一直推陳出新，除了提高生產效率外，

也積極往綠色化學的目標邁進，建立對環境友善與可循環再利用之製程。在此出發點下，超臨界流體技術可運用於生質燃料製程中，成為眾多具備發展潛力技術之一，其中的利用包括：(1)利用超臨界流體高擴散速率之特性進行生質物料前處理；(2)利用 CO_2 膨脹溶液萃取生質物料中的油脂，可在短時間內提高油脂萃取量；(3)扮演溶劑與反應物的角色進行生質柴油轉酯化，提高反應轉化率。綜合以上優點，超臨界流體在未來生質能源發展中，具備不可忽視之潛力。

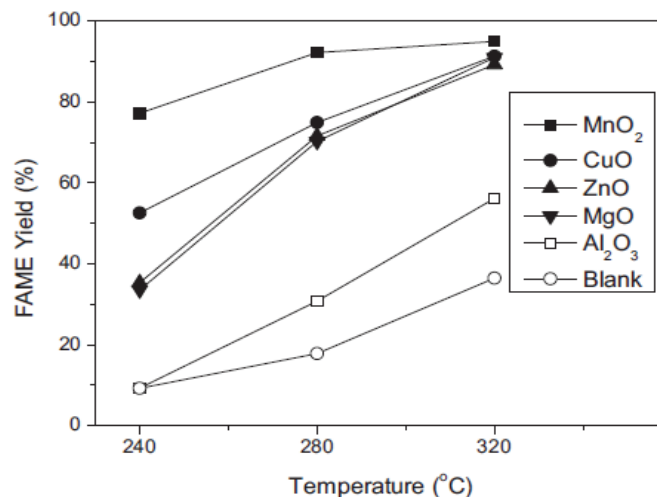


圖8 以椰子油為原料所得之不同觸媒反應產率(11 MPa、醇油比30、滯留時間11分鐘)

參考文獻

- Alvira, P., Tomás-Pejó, E., Ballesteros, M. & Negro, M. J., 2010, Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review, *Bioresource Technology*, 101, 4851-4861.
- Cao, W. L., Han, H. W. & J. C. Zhang, 2005, Preparation of Biodiesel From Soybean Oil Using Supercritical Methanol and Co-Solvent, *Fuel*, 84, 347-351.
- Hu, Q., Sommerfeld, M., Jarvis, E., Ghirardi, M., Posewitz, M., Seibert, M. & Darzins, A., 2008, Microalgal Triacylglycerols as Feedstocks for Biofuel Production: Perspectives and Advances, *The Plant Journal*, 54, 621-639.
- EIA, 2013, Annual Energy Outlook 2013, U. S.
- Halim, R., Danquah, M.K. & Webley, P.A., 2012, Extraction of Oil from Microalgae for Biodiesel Production : A Review, *Biotechnology Advances*, 30, 709-732.
- Limayem, A. & Ricke, S. C., 2012, Lignocellulosic biomass for bioethanol production: Current perspectives, potential issues and future prospects, *Progress in Energy and Combustion Science*, 38, 449-467.
- Lin, H. C. & Tan, C. S., 2013, Continuous transesterification of coconut oil with pressurized methanol in the presence of a heterogeneous catalyst, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(2), 495-503.
- IPCC, 2011, Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation, Special Report of The Intergovernmental Panel on Climate Change.
- J. R. Ziolkowska & L. Simon, 2014, Recent Developments and Prospects for Algae-Based Fuels in the US, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29, 847-853.
- Mouahid, A., Crampon, C., Toudji, S.-A.A. & Badens, E., 2013, Supercritical CO₂ Extraction of Neutral Lipids from Microalgae: Experiments and Modelling, *The Journal of Supercritical Fluids*, 77, 7-16.
- Narayanaswamy, N., Faik, A., Goetz, D. J. & Gu, T., 2011, Supercritical Carbon Dioxide Pretreatment of Corn Stover and Switchgrass for Lignocellulosic Ethanol Production, *Bioresource Technology*, 102, 6995-7000.
- Reverchon, E. & De Marco, I., 2006, Supercritical Fluid Extraction and Fractionation of Natural Matter, *The Journal of Supercritical Fluids*, 38, 146-166.
- Saka, S. & Kusdiana, D., 2001, Biodiesel Fuel from Rapeseed Oil as Prepared in Supercritical Methanol, *Fuel*, 80, 225-231.
- Schenk, P. M., Thomas-Hall, S. R., Stephens, E., Marx, U. C., Mussnug, J. H., Posten, C., Kruse, O. & Hankamer, B., 2008, Second Generation Biofuels : High-Efficiency Microalgae for Biodiesel Production, *Bioenergy Research*, 1, 20-43.
- Schacht, C., Zetzl, C. & Brunner, G., 2008, From plant materials to ethanol by means of supercritical fluid technology, *The Journal of Supercritical Fluids*, 46, 299-321.
- Srinivasan, N. & Ju, L. K., 2010, Pretreatment of guayule biomass using supercritical carbon dioxide-based method, *Bioresource Technology*, 9785-9791.

Use of Supercritical Fluid Technology in Biofuel Production

Hsin-Chih Wang¹ Hsin-Wei Lin² Chung-Sung Tan^{3*}

ABSTRACT

Bio-energy is considered as one of potential renewable energies due to abundant feedstock, well-developed technology and wide-ranged applications. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) had reported that 10% of global renewable energies came from bio-energy in 2008, and the percentage will be increased to 80% in 2050. Among all the bio-energies, biofuels such as bioethanol and biodiesel are most widely used and can be effectively derived from biomass. Up to now, the evolution of biomass is changed from food crops (*e.g.*, corn, soybean and sugarcane) for 1st generation biofuels to non-food crops (*e.g.*, jatropha or microalgae) for 2nd or 3rd generation biofuels. Since the physical properties (*e.g.*, viscosity, density and diffusivity) of supercritical fluids (SCF) can be altered by changing pressure and temperature, the application of SCF technologies in bioethanol and biodiesel production has drawn much attention recently. In the preparation of bioethanol, three stages including pretreatment, enzyme hydrolysis and fermentation are required. In the pretreatment stage, SCF can penetrate into biomass structure and destroy the cell wall, increasing the efficiency of enzyme hydrolysis in the subsequent stage. For biodiesel production, the lipids extracted from biomass by compressed fluid containing CO₂ can be further reacted with supercritical methanol or ethanol to generate biodiesel via transesterification. SCF can act not only as a solvent in lipid extraction but also as reactant and/or cosolvent in transesterification. Last but not least, applying these SCF technologies into biofuel production meets the requirements of green chemistry, which also provides an alternative route for process intensification, sustainable production and environmental protection.

Keywords: Bioenergy, Bioethanol, Biodiesel, Green Chemistry, Supercritical Fluid

¹ Graduate student, Department of Chemical Engineering, National Tsing Hua University, Taiwan

² PhD student, CE/NTHU

³ Professor, CE/NTHU

* Corresponding Author, Phone: 886-3-5715131-33680, E-mail: cstan@mx.nthu.edu.tw

Received Date: March 28, 2014

Revised Date: April 29, 2014

Accepted Date: May 20, 2014