

利用固態催化劑將黃豆油轉酯化成生質柴油

Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel Using Heterogeneous Catalysts

國立台灣大學生物產業機電工程學系 張軒銘 于明嘉 陳育智 謝志誠

【關鍵詞】生質柴油、固態催化劑、轉酯化、黃豆油

一、前言

生質柴油 (Biodiesel) 又稱生物柴油，是以未加工過或者使用過之植物油或動物脂肪作為原料，透過混合稀釋 (Blending/Diluting)、微細乳化 (Microemulsion)、熱解 (Pyrolysis) 或轉酯化反應 (Transesterification) 等方法所產製之生質燃料 (Biomass fuel)，具有生物可分解性 (Biodegradable)、無毒 (Non-toxic)、燃燒後氣體污染性低、不增加大氣二氧化碳淨值等特點。其中，最常用之產製方法為轉酯化反應。轉酯化反應可依使用之催化劑種類分成酸性催化轉酯、鹼性催化轉酯、先酸後鹼二階段催化轉酯、超臨界轉酯、脂解酶催化轉酯與非勻相 (固態) 催化轉酯等。其中，已經商業運轉者，則以酸性催化轉酯製程、鹼性催化轉酯製程與先酸後鹼二階段催化轉酯製程為主。雖然習用之酸性或鹼性催化轉酯製程，有轉酯化速率快，初期成本低等優點，卻得面對轉酯化反應後之中和、清洗、產物分離與催化劑回收等問題，反而形成環境之另外一種負擔，導致長期生產成本提高。為了降低生質柴油之生產成本，提高生質柴油之競爭力，導入連續式之製程，並採用非勻相 (固態) 催化劑，減少反應步驟，簡化產物之分離與純化程序，降低廢水之產出，是一種對環境較友善且經濟上可行之方法，可望成為未來之主流製程。

本研究採用共沉澱法 (Coprecipitation) 製備不同煅燒溫度、Al/Mg 莫耳比為 3:1 之非勻相催化劑—水滑石，於溫度 60°C、醇油莫耳比 6:1 下，將甲醇與黃豆油轉酯化成生質柴油與甘油，並探討水滑石煅燒溫度、催化劑劑量與反應時間對於轉酯率之影響，再以最佳之條件為基礎，探討催化劑再生利用之轉酯率。

二、實驗設備與方法

1. 實驗設備

掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM)、X-射線繞射儀 (X-ray diffractometer, XRD)、表面積測定儀 (Surface Area and Pore Size Analyzer) 與液相層析系統 (HPLC) 等。

2. 實驗方法

- (1) 以氫氧化鈉 (NaOH) 作為催化劑，於 60°C 下，進行甲醇與黃豆油之轉酯化反應，探討醇油莫耳比、催化劑劑量與反應時間對於轉酯率之影響。
- (2) 採用共沉澱法 (Coprecipitation)，於 450°C、550°C、650°C 之煅燒溫度下製備 Al/Mg 莫耳比為 3:1 之非勻相催化劑—水滑石 $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ ，並利用掃描式電子顯微分析、X-射線繞射分析與表面積測定等探討催化劑之特徵。
- (3) 以鹼性催化轉酯製程之最佳條件為基礎，利用水滑石作為催化劑，於 60°C、醇油莫耳比 6:1 等條件下，將甲醇與黃豆油轉酯化成生質柴油與甘油，並探討煅燒溫度、催化劑劑量與反應時間對於轉酯率之影響，以找出最佳之反應條件，再以該條件為基礎，探討催化劑再生利用之轉酯率。

三、實驗與結果討論

1. 非勻相催化劑之特徵

圖 1a、1b、1c、1d 分別為未煅燒及煅燒溫度 450°C、550°C、650°C 之水滑石 SEM 圖。當煅燒溫度為 550°C 時，晶體仍保有扁平狀構造，但顆粒大小明顯比煅燒溫度 450°C 者小。當煅燒溫度提高到 650°C 時，晶體已呈現破碎狀態，部份晶體仍呈現尖銳之菱角。

圖 2a、2b、2c 分別為煅燒溫度 450°C、550°C、650°C 之水滑石 XRD 圖。當煅燒溫度為 550°C 時， Al_2O_3 成分變少， MgO 成分增加。若煅燒溫度提高到 650°C 時， Al_2O_3 成分幾乎完全消失，取而代之者為 $MgAl_2O_4$ ，顯示煅燒溫度從 550°C 增加至 650°C 時，催化劑之結晶成分發生重大之轉變。

圖 3a、3b、3c 分別為煅燒溫度 450°C、550°C、650°C 之水滑石吸附與脫附等溫線。依據測量所得之相對壓力、吸附與脫附資料計算待測物之表面積，分別為 4.6828 m^2/g (450°C)、34.7090 m^2/g (550°C)、53.9448 m^2/g (650°C)。顯示煅燒溫度越高者，催化劑之表面積越高，與煅燒溫度影響結晶之顆粒大小有關。

2. 非勻相催化轉酯

本研究先以氫氧化鈉 (NaOH) 作為催化劑，於 60°C、NaOH 劑量 0.5%、反應時間 240 分鐘等條件下，比較醇油莫耳比 3:1、4:1、6:1、42:1 之轉酯化反應，得知轉酯率隨醇油比之增加而增加，一旦醇油比大於 6:1，則增加醇油比對轉酯率之影響程度即明顯降低。接著於 60°C、醇油莫耳比 6:1 下，探討非勻相催化劑煅燒溫度、催化劑劑量與反應時間對於轉酯率之影響，找出最佳之反應條件。

圖 4 為催化劑劑量 2.0%、反應時間 720 分鐘下，煅燒溫度、反應時間與轉酯率之關係。結果顯示煅燒溫度 550°C 是較佳之催化劑製備條件，且反應時間超過 360 分鐘後，轉酯率即不再增加。

圖 5 為以煅燒溫度 550°C 製備之催化劑，於醇油莫耳比 6:1 下，比較劑量 2.0% 與 5.0% 者之轉酯化反應。結果顯示催化劑劑量為 5% 時，反應開始第 180 分鐘，轉酯率即已達最終轉酯率之 85%，明顯高於劑量 2.0% 者之 58%。若反應時間拉長至 720 分鐘，則轉酯率並未隨催化劑劑量之增加而明顯增加。

圖 6 為最佳條件下之鹼性催化轉酯與非勻相催化轉酯比較，結果顯示鹼性催化轉酯只需 30 分鐘，轉酯率即可達到 82%，而非勻相催化轉酯則需 360 分鐘才可達到鹼性催化轉酯效果之 95%。

3. 催化劑之回收再生

以煅燒溫度 550°C 製備之催化劑 5%，於醇油莫耳比 6:1、60°C 下進行 360 分鐘轉酯化反應後，將催化劑離心回收，再浸泡於催化劑製備溶液，經強烈攪拌 3 小時後，再於溫度 550°C 下煅燒 3 小時予以再生。再生後之催化劑以前述條件進行轉酯化反應，得到之轉酯率為 72%，是初次使用之 90%。若再經二、三次回收再生，則轉酯率分別為 62% 與 53%，再生一次之轉酯率為前一次之 85~90%。

四、結論

本研究已成功利用共沉澱法製作出 Al/Mg 莫耳比 3:1、煅燒溫度為 450°C、550°C、650°C 之非勻相催化劑—水滑石，並運用於生質柴油之轉酯製程：(1) 煅燒溫度 550°C 製備之催化劑轉酯能力最高；(2) 轉酯化反應初期，反應速率隨催化劑劑量之增加而增加；(3) 轉酯化反應時間拉長，轉酯率與催化劑劑量關連不大；(4) 在最佳之轉酯化條件下，鹼性催化轉酯只需 30 分鐘，轉酯率即可達 82%，而非勻相催化轉酯則經 360 分鐘，方可達到前者之 95%；(5) 非勻相催化劑回收再生後，轉酯率約為前一次之 85~90%。

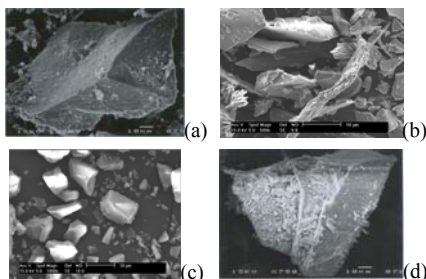


圖 1 水滑石之 SEM 圖

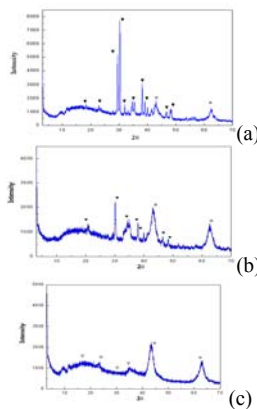


圖 2 水滑石之 XRD 圖

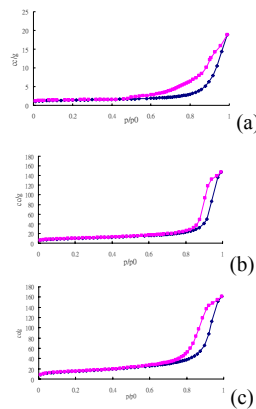


圖 3 水滑石之吸附與脫附等溫線

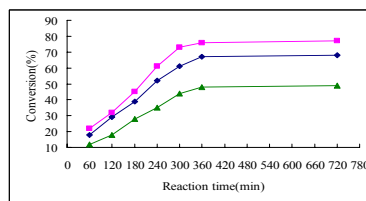


圖 4 煅燒溫度、反應時間與轉酯率之關係 (◆450°C ■550°C ▲650°C)

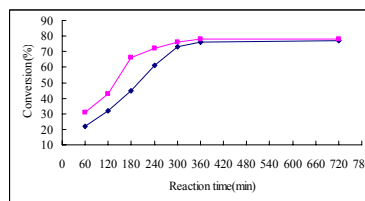


圖 5 催化劑劑量與轉酯率之關係 (◆2% ■5%)

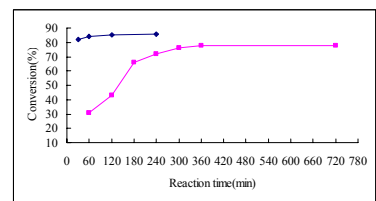


圖 6 非勻相催化轉酯與鹼性催化轉酯之比較