

用顆粒狀鹼觸媒於旋轉填充床反應器中生產生質柴油

李姿樺、吳紀聖*

國立臺灣大學化學工程學系

*Email: cswu@ntu.edu.tw

Abstract

生質柴油為一種替代石油之能源，其合成方法主要為轉酯化反應。本研究是用顆粒狀 $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2/\text{CaO}$ 鹼觸媒在旋轉觸媒床反應器中進行反應，此反應器的特色是將觸媒顆粒填充於攪拌葉片並帶動觸媒和油/醇混合，且旋轉所產生的剪切力可降低觸媒邊界層厚度，促進三酸甘油酯與醇類充分混合，並使反應物和觸媒充分接觸降低質傳阻力加速轉酯化反應。我們也針對了反應溫度、醇油進料比例、攪拌速度和觸媒的重複使用性進行探討，並以實驗數據迴歸求出反應動力式相關參數，尋求生產成本降低的可能。

關鍵字: 生質柴油，鹼觸媒， $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2/\text{CaO}$ ，旋轉填充床反應器，質傳阻力。

NSC Project no.: NSC 101-2623-E-002-006-ET

1 Introduction

生質柴油為一普遍之生質能，其性質與傳統石化柴油相近，又能和石化柴油混合使用，亦具有無毒、生物可分解、成分中不含硫化物和芳香族類等優點，因此為目前為重要的替代能源之一。生質柴油是以動植物油或廢食用油之長鏈脂肪酸或其組成之三酸甘油酯，與烷基醇類行酯化或轉酯化反應後生成。現今的工廠大多使用液體鹼觸媒來合成生質柴油，因其具有在常壓、低溫就可反應之優點，但其產物溶液需用大量酸液來中和鹼觸媒，且液體鹼觸媒為一次性觸媒不可重複使用。因此本研究為了解決這個問題而提出使用固體顆粒鹼觸媒，它不但具有在常壓低溫就可反應的優點，且與產物分離步驟簡單，也可重複使用。但固體觸媒與液相反應物之間質傳阻力大使反應時間變長，而且三酸甘油酯與醇類並不互溶，必須攪拌才可使反應物充分混合，同時反應物和固體觸媒也必須充分接觸才能降低質傳阻力。

2 Experimental

2.1 Catalyst preparation

將塊狀的 CaO 敲成碎塊，並用 5mesh 和 6mesh 的篩網過篩，使 CaO 的粒徑維持約 4mm。接著參考 Masato Kouzu 等人[1]鍛燒的參數，將 CaO 放入 900℃ 通氮氣的高溫爐中三小時，升溫速率為 6℃/min，以除去吸附在 CaO 表面上的二氧化碳和水氣。之後將經過前處理的 CaO 放入溫度為 70℃、體積比為一比一的甘油甲醇溶液中攪拌二小時，取出後用甲醇清洗多餘的甘油再放入烘箱內烘乾以除去表面多餘的甲醇，最後得到 $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2/\text{CaO}$ 鹼觸媒。製備完成的觸媒使用 XRD、BET、TGA 做檢測，以及利用酸鹼逆滴定法和指示劑分別做鹼強度和鹼度的測試。

2.2 Transesterification of soybean oil with methanol

相較於酸觸媒，鹼觸媒不需在高溫高壓下反應就會有良好的催化作用，於是我們選用固相鹼觸媒和批式反應器以及扇形攪拌棒當作我們的材料以及主體反應器。此裝置為一個四頸燒瓶，外接回流管、溫控器和攪拌棒以及攪拌馬達，接回流管的目的是為了避免甲醇在反應時揮發。我們先將觸媒填充至扇形攪拌棒中，再放入已預熱好的大豆油/甲醇混合液中，用固定的轉速做攪拌，以生成產物，最後將產物稀釋注入 HP6890 氣相層析儀中做分析。

3 Results and discussion

3.1 Characterization of catalyst

Fig.1 是將 $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2/\text{CaO}$ 磨碎後拿去檢測的 XRD 圖譜，其中三角型標示為 $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$ 之特性峰、圓形標示為 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 之特性峰、方型為 CaO 之特性峰。

我們推測會得到 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaO 的特性峰是因為，當我們磨碎 $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2/\text{CaO}$ 後內部的 CaO 出現，且和水氣及二氧化碳結合產生 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，因此 XRD 圖中出現了三種 peak。

經由 BET 量測，塊狀 CaO 敲碎且經過篩網過濾、直徑約為 4mm 的 CaO 比表面積為 0.74m²/g，經過甘油化處理的 $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2/\text{CaO}$ 比表面積則為 28.9 m²/g。

由於本研究製備之 $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2/\text{CaO}$ 觸媒主體結構為碳酸鈣，僅有表層為 $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$ 活性基，然而

$\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$ 層的厚度，會隨著觸媒顆粒大小不同、鍛燒時間、製備時間而改變。因此，本研究希望藉由熱重分析，求得表層 $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$ 觸媒基重量。由 Fig.2 可看見，在 250°C、400°C、700°C 左右，觸媒樣品皆有重量損失，尤其以 700°C 附近之損失幅度最大。由 Li-Shan Hsieh 等人[2]的 TGA-MASS 圖譜指出，在 200°C 和 350°C 附近有水的訊號，在 200°C 和 700°C 附近有二氧化碳的訊號， $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ 的裂解溫度約在 450°C 左右。對照我們的 TGA 圖譜可知道，在 250°C 和 700°C 的重量損失是水氣和二氧化碳所造成的，400°C 則是由 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ 裂解造成的重量損失造成的，因此我們將 300°C 時的重量和 400°C 時的重量相減，可推測 $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$ 層大約佔據 $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2/\text{CaO}$ 重量的 7.8% 左右。

接下來我們使用無水甲醇作為指示劑溶劑，並使用 0.1N 苯甲酸甲醇溶液滴定來測量鹼度，其鹼度為 0.19mmol OH^-/g 。 $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2/\text{CaO}$ 觸媒的鹼基強度介於 2,4-二硝基苯胺指示劑和酚酞之間，也就是 $\text{H}^+ = 9.3 \sim 15.0$ 間。

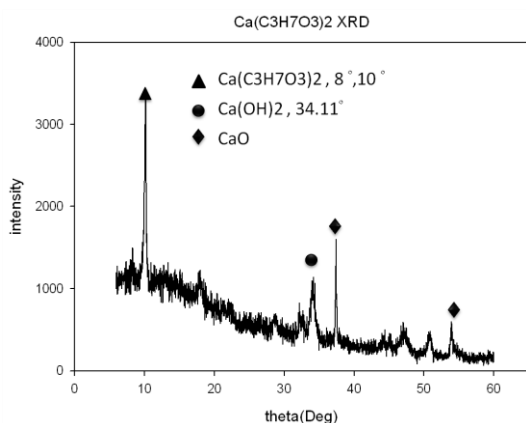


Figure 1: XRD patterns of $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2/\text{CaO}$.

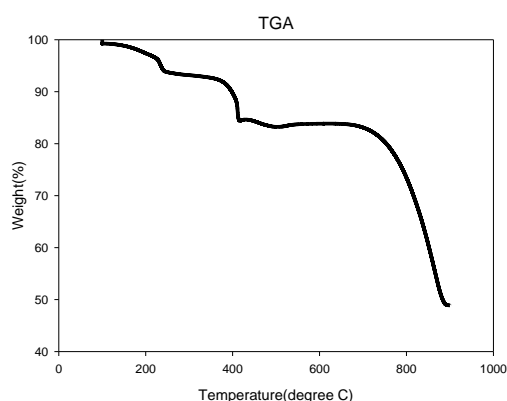


Figure 2: TGA patterns of $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2/\text{CaO}$.

3.2 Reaction results

3.2.1 Effect of reaction temperature

隨著反應溫度上升，分子的動能會越大，根據馬

克士威-波茲曼分布曲線圖 (Maxwell-Boltzmann Distribution) 顯示，當溫度愈高時，分子移動速率越快，其能量大於反應所需活化能的分子數也相對的會越多，意即該分布的曲線下的面積會越大，故分子間碰撞的機率會提高，所以提高反應溫度會使甲基酯的平衡產率上升。

因為反應物中甲醇的沸點為 64~65°C，故本研究將反應溫度設定在 40°C、50°C、60°C，避免甲醇揮發。因為當甲醇由液相轉變為氣相時，會在反應液中形成氣泡，使反應器內變成固-液-氣三相反應，會不利於轉酯化進行。

其反應條件為觸媒含量為 3wt%、轉速 150 r.p.m，反應溫度中 40°C、50°C、60°C，醇和油的莫耳比分別為 20 比 1、30 比 1、40 比 1。從 Fig.3、Fig.4、Fig.5 中我們可以看見，隨著反應溫度的提升，甲基酯的產率也會上升。這是因為隨著溫度的提升反應速率會變快，所以在相同反應時間下產率也會變高。

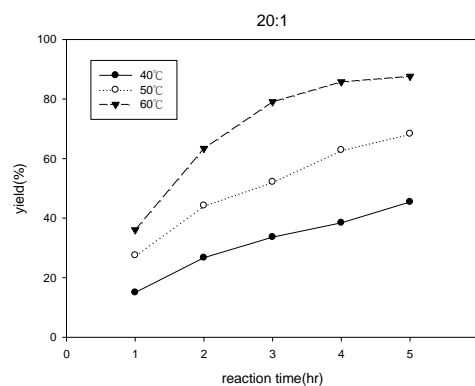


Figure 3: Biodiesel yields of different temperature at methanol/oil ratio 20:1.

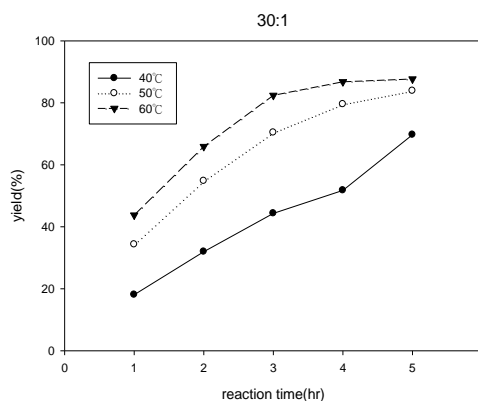


Figure 4: Biodiesel yields of different temperature at methanol/oil ratio 30:1.

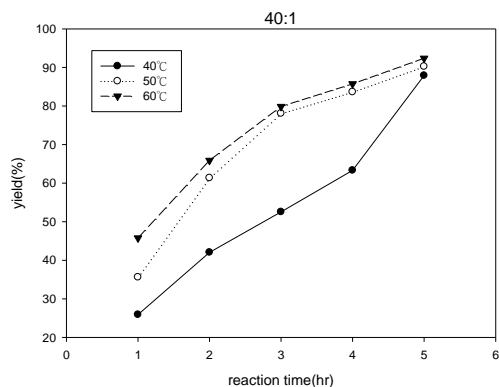


Figure 5: Biodiesel yields of different temperature at methanol/oil ratio 40:1.

3.2.2 Effect of molar ratio of methanol to oil

依據勒沙特列原理(Le Chatelier's principle)定義,若改變影響平衡的一個因素,平衡會朝能夠減弱這種改變的方向移動,以抗衡該改變。又因為油料相對於甲醇是一項較便宜的原料。此外, Chiu 等人[2]也提出當轉化率高於 80%時,反應速率會因甘油相的形成而明顯的變慢,且甘油形成時甲醇極易溶入甘油相中,這是因為甘油與甲醇的化學相似性且都具有氫鍵。若甲醇溶入太多,則會影響反應繼續進行,故加入過量的甲醇,一方面可以減低甘油相比比例太高的影響,另一方面也可補充溶入甘油相的甲醇,以增進反應速率。因此大部分生質柴油的合成過程中都會加入過量的甲醇,促使反應向產物端進行。

由Fig.6和Fig.7可看出隨著醇油比的提高,甲基酯的產率逐漸上升,但Fig.8卻沒有呈現此趨勢,由圖可看見反應溫度在60°C時醇油比20比1和30比1的產率相當,我們推測這是因為旋轉填充床反應器的設計能有效降低質傳阻力,這是因為我們將觸媒鎖入不銹鋼網狀攪拌葉片中,並結合旋轉所產生的剪切力來降低觸媒邊界層厚度以及增進質傳速度。為了證實以上的理論我們又做了以轉速當作變因的實驗。另外,在40°C和50°C醇油比和產率有著高度相關,可能是因為低溫時大豆油的黏度較高,因此在低轉速下看不出質傳阻力變小的現象。

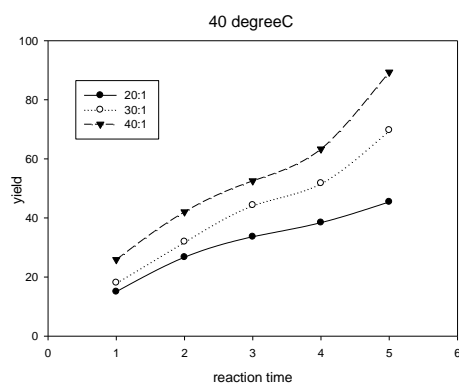


Figure 6: Biodiesel yields of different methanol/oil ratio at 40°C.

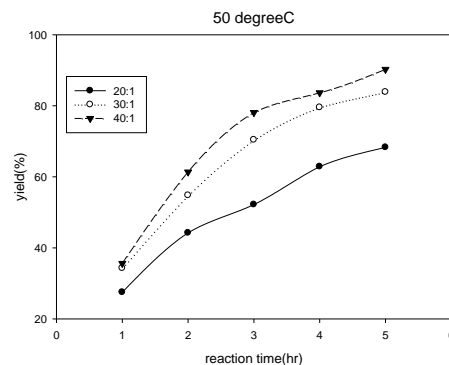


Figure 7: Biodiesel yields of different methanol/oil ratio at 50°C.

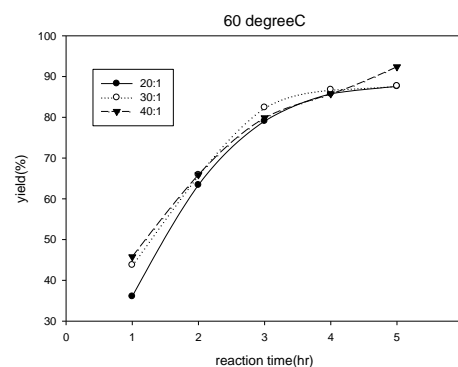


Figure 8: Biodiesel yields of different methanol/oil ratio at 60°C.

3.2.3 Effect of rotational speed

扇形攪拌棒的設計會造成在不同轉速時,有不同的剪切力產生,也就是說轉速越大時,所產生的剪切力會越大,因此能夠更有效地降低觸媒邊界層厚度以及增進質傳速度。

由Table 1我們可看到,當反應溫度設定在60°C、轉速150 r.p.m.時,可看出醇油比40:1的產率高於20:1的產率,但當我們將醇油比20:1的轉速調高至500r.p.m.時,其產率會和醇油比40:1、轉速150 r.p.m.相當,所以這個結果可以證實,旋轉填充床反應器的設計能有效降低質傳阻力,而且當轉速越大時效果越佳。

Table 1: Biodiesel yields of different rotational speed at 60°C.

methanol/oil ratio	rotational speed	the yield after 5hrs
20:1	150 r.p.m.	87.61%
20:1	500r.p.m.	92.36%
40:1	150 r.p.m.	92.39%

3.2.4 Catalytic reusability of $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2/\text{CaO}$

重複使用性(Reusability),意即觸媒的使用壽命,直接影響反應產率,關乎生產成本,為整體反應程序設

計的重要資訊。

為了要測試 $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2/\text{CaO}$ 是否具有重複使用性，我們將反應後的觸媒用甲醇洗淨再拿去做第二次反應，其結果如Table 2所示，其產率和使用新鮮觸媒的比較可發現幾乎沒有什麼改變，因此我們認為 $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2/\text{CaO}$ 至少在經過一次反應後並不會有失活的問題出現。

Table 2: Biodiesel yields of using fresh catalyst and catalyst collected after the reaction.

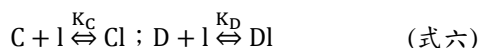
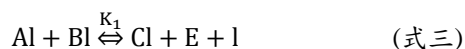
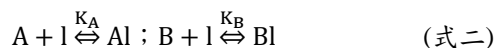
catalyst	the yield after 5hrs
Fresh	85.63%
used	85.10%

3.2.5 Rate equation of transesterification

三酸甘油酯進行轉酯化反應生成甲基酯包含三個連續且可逆的反應：三酸甘油酯先與甲醇進行轉酯化反應，轉變成雙酸甘油酯，之後再轉變成單酸甘油酯，最終轉變為甘油，在三個反應中各會用掉一個甲醇分子及產生一個甲基酯分子，其總反應式如式一。本實驗採用Langmuir-Hinshelwood 模式來探討此反應機構，並使用PolyMath 軟體進行參數迴歸以求得反應速率式相關參數。

此模式假設將反應分為三個步驟：吸附、表面反應與脫附，且反應物與生成物皆須經過吸附在觸媒表面的過程。轉酯化總反應式為一莫耳的三酸甘油酯和三莫耳的甲醇反應，生成三莫耳的甲基酯與一莫耳的甘油，但其實際反應為三個步進反應組成：三酸甘油酯和甲醇生成雙酸甘油酯、雙酸甘油酯再和甲醇生成單酸甘油酯、單酸甘油酯再和甲醇反應，形成最終產物甘油

此模式假設反應分成三個步驟：第一為反應物吸附，如式二；第二是反應物在觸媒表面反應，如式三至式五，並以三酸甘油酯和甲醇生成雙酸甘油酯這個反應作為速率控制步驟(式三)，最後產物脫附如式六。由此可推導出反應速率式，如式七。



$$r_\text{C} = \frac{k_\text{C} \text{B}^{-2} (\text{CA} \text{C}_\text{B}^3 - \text{C}_\text{C}^3 \text{C}_\text{D} / \text{K})}{(1 + \text{K}_\text{A} \text{C}_\text{A} + \text{K}_\text{B} \text{C}_\text{B} + \text{K}_\text{C} \text{C}_\text{C} + \text{K}_\text{D} \text{C}_\text{D})^2} \quad (\text{式七})$$

各項代號說明如下：

A、B、C、D、E、F：三酸甘油酯、甲醇、甲基酯、甘油、雙酸甘油酯、單酸甘油酯。l：觸媒表面空的活性位置。 C_A 、 C_B 、 C_C 、 C_D ：三酸甘油酯、甲醇、甲基酯、甘油之濃度。 K_A 、 K_B 、 K_C 、 K_D ：三酸甘油酯、甲醇、甲基酯、甘油之吸附平衡常數。 Al 、 Bl 、 Cl 、 Dl ：A、B、C、D 吸附在活性位置上。 k ：總反應速率常數

K：總反應平衡常數。

依照實驗數據，使用 polymath 迴歸得出各項參數列於 Table 3。我們又可由式八和式九分別計算出活化能 (Ea) 為 9550.29 J/mol 和 反應 焓 (ΔH) 為 18562.67J/mol。

$$k = \text{A} e^{-\text{Ea} / \text{RT}} \quad (\text{式八})$$

其中，k：總反應速率常數。A：頻率因子。Ea：反應活化能。R：氣體常數(=8.314 J/mol)。T：絕對溫度。

$$\text{K} = \text{A}' e^{-\Delta\text{H} / \text{RT}} \quad (\text{式九})$$

其中，K：總反應平衡常數。 A' ：頻率因子。 ΔH ：反應焓 (enthalpy)。R：氣體常數(=8.314 J/mol)。T：絕對溫度。

Table 3: Coefficients of the reaction rate

kinetic constants	k $[\frac{\text{L}^2}{\text{gcat} \cdot \text{mol} \cdot \text{hr}}]$	K [-]	K_A $[\frac{\text{L}}{\text{mol}}]$	K_B $[\frac{\text{L}}{\text{mol}}]$	K_C $[\frac{\text{L}}{\text{mol}}]$	K_D $[\frac{\text{L}}{\text{mol}}]$
60°C	7.14	263.12	91.9	0.64	0.26	0.81
50°C	6.55	216.66	94.28	0.95	0.53	0.86
40°C	5.73	171.48	102	1.38	0.71	0.89

4 Conclusion

本研究是用顆粒狀 $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2/\text{CaO}$ 鹼觸媒在旋轉填充床反應器中以大豆油和甲醇當作反應物進行轉酯化反應。在反應條件為醇油比為 40 比 1，反應溫度為 60°C，轉速 150 r.p.m.，5hr 後可得到 93% 的產率。但我們也發現若在 60°C、醇油莫耳比 20 比 1 下，將轉速提升至 500 r.p.m，經過 5 個小時的反應後得到相同產率。這是因為，旋轉填充床反應器的特色是將觸媒顆粒填充於扇形攪拌葉片中並帶動觸媒和油/醇混合，且利用旋轉所產生的剪切力來降低觸媒邊界層厚度，促進三酸甘油酯與醇類充分混合，並使反應物和觸媒充分接觸降低質傳阻力加速轉酯化反應，同時也可減少醇類的進料量，以達到降低成本目的。本研究也計算出反應動力式參數供日後 scale up 之用。

References

- [1]M. Kouzu, T. Kasuno, M. Tajika, S. Yamanaka and J. Hidaka, "Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil with refluxing methanol.", *Applied Catalysis A: General*, **334**, pp.357-365,2008.
- [2]C. Chuang-Wei, G.M. J., and S.G. J., "Distribution of methanol and catalysts between biodiesel and glycerin phases.", *AIChE Journal*, **51**, pp.1274-1278, 2005.