

以固態觸媒填充床反應器產製生質柴油之研究

張揚狀^{a*} 康文成^a 周金言^a 施呈杰^b 陳寶東^a 吳榮宗^a

^a台灣中油公司綠能科技研究所

^b台灣中油公司煉製研究所

摘要

本研究係以固態觸媒填充床反應器，將大豆油連續式轉酯化製成生質柴油，並進行觸媒性能評估，測試之觸媒包含酸性與鹼性兩種商業觸媒與氧化鋁載體觸媒。首先在無觸媒狀態下進行轉酯化反應(即超臨界甲醇轉酯化技術)，則需在高溫高壓(350℃，1300psi)之嚴苛的操作條件才可達到約55wt%的生質柴油產率，但使用填充式觸媒床反應器可有效降低操作條件並獲得較高的生質柴油產率。此外觸媒性能測試之實驗結果顯示，轉酯化反應之觸媒活性依序為鹼性觸媒 > 氧化鋁載體觸媒 > 酸性觸媒；提高溫度、壓力、醇油莫爾比與滯留時間等操作參數皆有利於轉酯化反應的進行，但使用酸性觸媒並提高壓力時，其生質柴油產率會下降。

關鍵字：固態觸媒、轉酯化、生質柴油

1 前言

生質柴油(biodiesel)係指利用動物性脂肪(豬油、牛油...)、植物性油酯(如黃豆油、菜籽油...)或廢棄油酯(廢棄棕櫚油、廢棄食用油...)，經由不同製程產製之生質燃料。由於生質柴油具備生物可分解性、無毒性、引擎廢氣排放汙染較低、不增加大氣二氧化碳之淨值等優點，可直接替代或混摻石化柴油，並可以與現有之輸送和銷售系統整合。因此，生質柴油已成為目前市場可獲得之再生性燃料之一。隨著近年來國際油價飆漲與二氧化碳所造成之氣候變遷等議題，世界各國無不積極推動替代性能源的研發與使用，生質柴油正是推動的重點項目之一。台灣也於2006年開始推動綠色能源並訂定相關政策，其中生質柴油部分，自2008年開始實施B1生質柴油，2010年實施B2生質柴油，並規劃於2016年全面實施B5生質柴油，預估生質柴油使用量將達到每年25萬公秉以上[1]。

目前工業上製備生質柴油最常用的是均相鹼觸媒法，使用的觸媒有甲醇鈉、氫氧化鈉、氫氧化鉀和碳酸

鈉等。液體鹼製程生產過程簡單，是目前使用最廣的技術；然而此製程的缺點在於對原料油中的水和游離酸含量要求嚴格，且需要水洗中和等繁複程序，過程中會產生鹽類與大量廢水，即使進行水回收，其熱能成本也不低；再加上皂化物的形成會降低產品回收率和增加分離成本[2]。日本京都大學Saka教授於2001年開發超臨界甲醇轉酯化技術(Saka Process)生產生質柴油，其優點是不需觸媒，分離程序簡單，在短時間內達到高轉化率且適合低價油料之料源[3]。然而超臨界甲醇轉酯化製程需在高溫高壓(350℃ & 20MPa)下進行，除了提高生產成本，高溫也可能產生熱分解效應而降低生質柴油產率。

異相觸媒法是使用固態觸媒取代傳統液相觸媒之技術，除了固態觸媒可再生使用，減少觸媒消耗量[4]，也可以省略後處理程序中水洗中和單元，改善製程對設備腐蝕、產品變色、廢水量多等諸多缺點[2]。許多文獻資料顯示[5]，固態觸媒的鹼性強度(basic strength)越高對轉酯化反應越有利，如鹼金屬與鹼土族金屬氧化物(CaO, SrO...)的活性較過渡金屬氧化物(MgO, NiO...)來的高，但鹼度越高易與酸作用或溶出(leaching)，導致觸媒活性下降，使用周期變短。另外，固態觸媒法為多相的反應系統，轉酯化反應速率主要是以質傳控制為主，因此反應器的設計相當重要。本研究係以固態觸媒填充床反應器進行大豆油連續式轉酯化反應製備生質柴油，研究內容探討不同操作參數對固態觸媒轉酯化反應之影響，同時針對酸性與鹼性兩種商業觸媒與氧化鋁載體觸媒進行測試，並進行觸媒性能評估。

2 研究方法

實驗藥品如甲醇與異丙醇購買自莫克公司，油料來源則為市售大豆沙拉油。兩種商業觸媒材料取自A公司的鹼性觸媒與B公司的酸性觸媒，觸媒載體則為大陸Qingdao Wish Chemicals公司之Al₂O₃粉體。觸媒製備係先將商業觸媒與Al₂O₃粉體加水均勻混和，經由注射針筒擠出後室溫乾燥24小時，再經110℃持溫2小時與500℃持溫4小時之高溫燒結程序，即可獲得條狀觸媒，

再切割成適當長度填充於反應器內部；另外使用瓷圈作為惰性填充材料，瓷圈先經研磨過篩後，選擇大於12 mesh之瓷圈填充於反應器內部，可避免反應器產生過大壓差；反應器之孔隙率可由排水秤重法求得，本實驗之孔隙率約為45.6 vol.%。

轉酯化反應之實驗裝置與填充床反應器之觸媒裝填示意圖如 Fig. 1 所示。實驗流程係將甲醇和油料藉由高壓幫浦由下而上進入反應器進行轉酯化反應，系統壓力由背壓閥控制，最後經熱交換器冷卻收集含二相之液態產物，包含生質柴油、甘油與過量未反應之甲醇。反應所獲得之樣品先添加異丙醇使其溶為單相，再使用高溫氣相層析儀 (HTGC) 分析樣品組成。本實驗以大豆油作為標準料源，研究不同實驗變數對轉酯化反應之影響效應，包含溫度、壓力、醇油莫爾比和滯留時間等操作變數，另外也針對不同觸媒效應進行測試。

3 結果與討論

首先實驗在無裝填觸媒之狀態下進行轉酯化反應，則反應必需藉由提高溫度與壓力之操作條件，才能些微增加生質柴油產率(即超臨界甲醇轉酯化技術)，當操作條件為 350°C、1300psi、醇油莫爾比 23 與滯留時間 24 分鐘，生質柴油產率才達 55wt%。此外需特別留意，高溫操作可能產生熱裂解、異構化等副反應，導致生質柴油產率下降[6]。然而使用氧化鋁載體觸媒 (AlO carrier)，其操作條件可大幅降為 250°C、500psi 與較短的滯留時間(11 分鐘)，即可達到較佳的生質柴油產率(66wt%，如 Fig. 2 所示)。因此，使用固態觸媒之填充床反應器可連續式產製生質柴油，並有效降低操作條件與提升轉酯化效率。

為了進一步探討觸媒對轉酯化反應之影響，本實驗選擇一種鹼性觸媒(base cat)、一種酸性觸媒(acid cat)與氧化鋁載體觸媒(AlO carrier)進行測試，同時觀察不同操作參數對轉酯化反應之影響效應。Fig. 3 則顯示溫度效應對不同觸媒產製生質柴油之實驗結果，鹼性觸媒顯示有最佳的轉酯化能力，其次為氧化鋁載體觸媒，酸性觸媒轉酯化效果最差；此結果與文獻資料相似，即鹼性觸媒之鹼性強度越高越有利於轉酯化反應之進行，酸性觸媒則需藉由提高操作溫度或增加反應時間，才能達到相同的生質柴油產率。使用鹼性觸媒並在操作條件為 230°C、1300psi、醇油莫爾比 23 與滯留時間 11 分鐘，生質柴油產率可高達 91wt%。

Fig. 4 則顯示壓力效應對不同觸媒產製生質柴油之實驗結果，其中鹼性觸媒與氧化鋁載體觸媒會隨著操作壓力增加而提高轉酯化能力，主要可能原因有二，一為甲醇在此反應條件下為氣態，增加壓力可有效提高甲醇濃度，促進轉酯化反應之進行，另一原因為增加壓力，甲醇性質會接近超臨界流體狀態(甲醇臨界溫度為 240 °C，臨界壓力約為 1190psi)，此時甲醇的極性大幅降低，有利於與大豆油均勻混合，提升轉酯化反應速率。

然而酸性觸媒顯示壓力增加則生質柴油產率下降，此實驗結果與其他觸媒迥異，可能與反應機制不同有關，尚需較多實驗驗證。

Fig. 5 與 Fig. 6 分別顯示醇油莫爾比與滯留時間對不同觸媒產製生質柴油之實驗結果，結果顯示不論酸鹼觸媒，增加醇油莫爾比或延長滯留時間皆有利於轉酯化反應之進行；而在醇油莫爾比效應中發現，鹼性觸媒在較低的醇油莫爾比下(低於 23)，提升醇油莫爾比能顯著的提升轉酯化反應，但酸性觸媒則在較高的醇油莫爾比下(高於 23)，醇油莫爾比的提升才會顯著的增加轉酯化反應，此現象可能也與酸、鹼觸媒之反應機制不同有關。

4 結論

商業化均相鹼觸媒法，因需繁複的水洗中和單元，消耗大量觸媒與產生大量廢水；而超臨界甲醇轉酯化技術雖可連續產製生質柴油，但需在高溫高壓之操作條件才能達成，因此設備與操作成本昂貴，不利於商業化之推行，且高溫操作恐有副反應產生，導致生質柴油產率下降。本實驗證實可以固態觸媒填充床反應器連續式生產生質柴油，選擇適當之觸媒與操作條件，生質柴油產率可達90wt%以上，具有商業量產之優勢。研究成果顯示，轉酯化反應之觸媒活性依序為鹼性觸媒 > 氧化鋁載體觸媒 > 酸性觸媒；而提高溫度、壓力、醇油莫爾比與滯留時間等操作參數皆有利於轉酯化反應的進行。

參考文獻

- [1] 吳耿東, 李宏台, “全球生質能源應用現況與未來展望”, *林業研究專訊*, **14**(3), pp. 5-9, 2007。
- [2] 劉文宗, “生質柴油發展與工業化設計”, *永續產業發展雙月刊*, **35**, pp. 32-39, 2007。
- [3] D. Kusdiana, S. Saka, “Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol”, *Fuel*, **80**, pp. 693-698, 2001.
- [4] G.J. Suppes, M.A. Dasari, E.J. Doskocil, P.J. Mankidy, M.J. Goff, “Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, **257**, pp. 213-223, 2004.
- [5] S. Semwal, A.K. Arora, R.P. Badoni, D.K. Tuli, “Biodiesel production using heterogeneous catalysts”, *Bioresource Technology*, **102**, pp. 2151-2161, 2011.
- [6] H. He, T. Wang, S. Zhu, “Continuous Production of Biodiesel Fuel from Vegetable Oil using Supercritical Methanol Process”, *Fuel*, **86**, pp. 442-447, 2007.

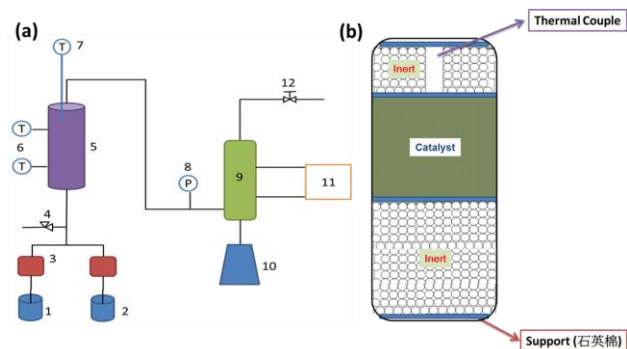


Figure 1: (a) Continuous packed-bed reaction devices for transesterification of oil: 1, methanol; 2, oil; 3, high-pressure pump; 4 & 12, valves; 5, packed-bed reactor; 6 & 7, thermometers; 8, pressure regulator; 9, gas-liquid separator; 10, product collector; 11, condenser. (b) Schematic diagram of the packed-bed reactor with packing catalyst and inert material.

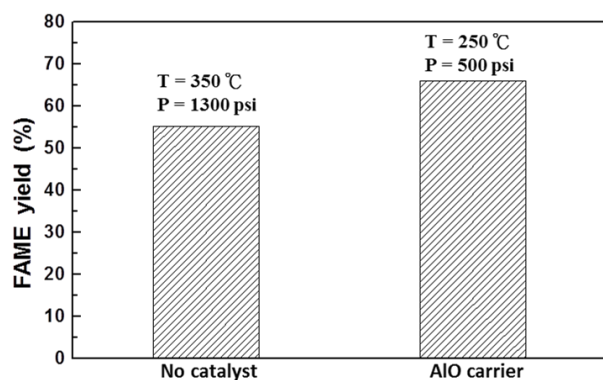


Figure 2: The operation conditions and FAME yield without catalyst and with AIO carrier catalyst.

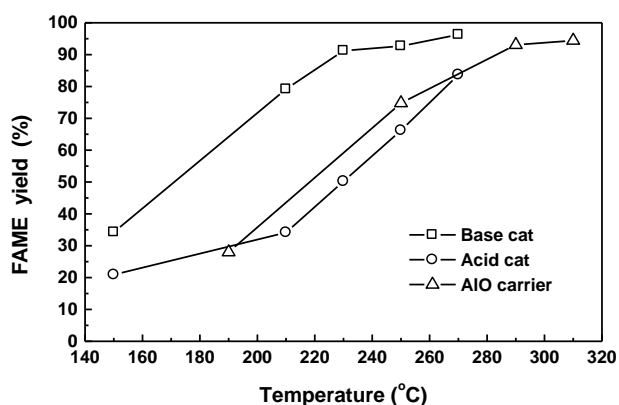


Figure 3: The effect of temperature on FAME production with different catalyst. Operation condition: pressure = 1300 psi, methanol-oil ratio = 23, residence time = 11 min.

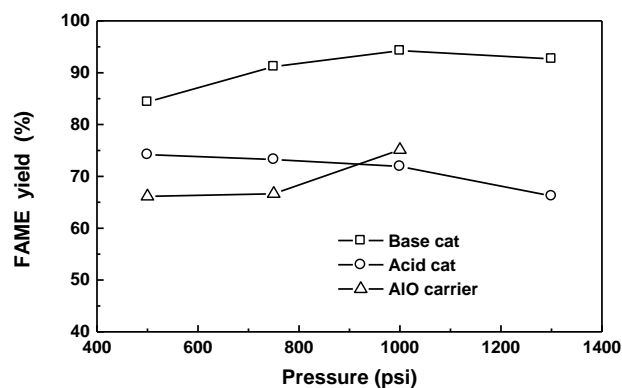


Figure 4: The effect of pressure on FAME production with different catalyst. Operation condition: temperature = 250 °C, methanol-oil ratio = 23, residence time = 11 min.

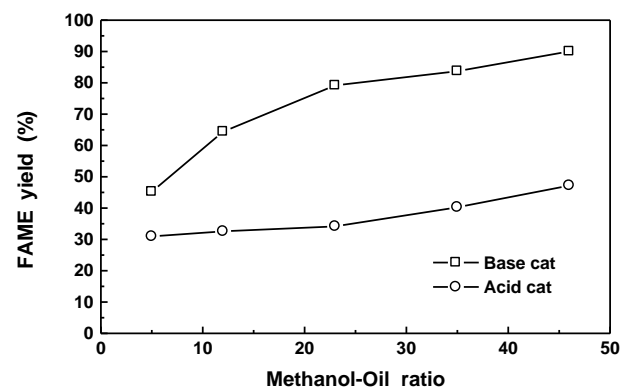


Figure 5: The effect of methanol-oil ratio on FAME production with the base and acid catalysts. Operation condition: temperature = 210 °C, pressure = 1300 psi, residence time = 11 min.

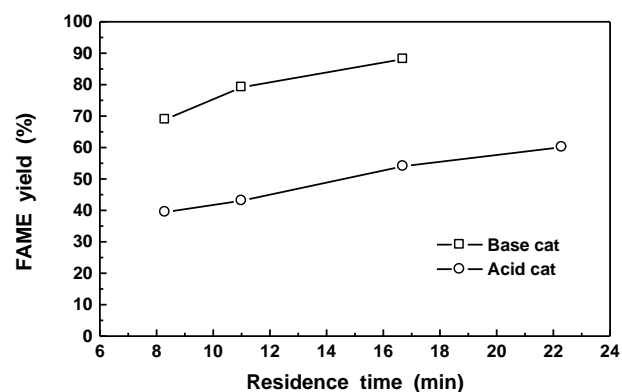


Figure 6: The effect of residence time on FAME production with the base and acid catalysts. Operation condition: temperature = 210 °C, pressure = 1300 psi, methanol-oil ratio = 23.