

# 氣凝膠自組反應合成規則中孔洞 CaO 微米球用於異相催化生成生質柴油

陳柏宇<sup>a</sup>, 楊汶達<sup>a</sup>, 周鈺捷<sup>a</sup>, 陳啟亮<sup>c</sup>, 董崇禮<sup>d</sup>, 林進榮<sup>\*a</sup>, 簡淑華<sup>\*b</sup>

<sup>a</sup>國立宜蘭大學環境工程學系

<sup>b</sup>中央研究院化學研究所

<sup>c</sup>中央研究院物理研究所

<sup>d</sup>國家同步輻射中心

\*lincj@niu.edu.tw

## Abstract

生質柴油的生成普遍使用植物或動物油中甘油三脂與醇類、催化劑進行轉酯化反應生成。依照催化劑性質可使反應分為同相及異相催化，其中同相固體催化劑在反應過程中易發生皂化反應；形成皂化物，且催化劑無法重複使用，因而相對提高成本；異相催化非但無皂化物產生且催化劑具有可回收重複使用之特點。因此本研究採用固相催化劑做為研究基礎。藉由溶膠凝膠法，於矽酸四乙酯中加入硝酸鈣，以F127做為模板劑，並控制鈣矽比，再經由溶膠凝膠霧化系統使溶液形成氣膠，藉由快速乾燥與薄膜分離收集具有中孔洞結構之氧化鈣微米球，其表面積為218.3(m<sup>2</sup>/g)約為市售氧化鈣的40倍。將氧化鈣微米球以不同比例與甲醇/大豆油在60°C、3小時迴流進行轉酯化反應並與市售氧化鈣進行產率比較。結果顯示；市售氧化鈣轉酯化反應產率為50%，而鈣微米球為27%，產率隨著時間增加而增加，雖然所合成之微米球產率較低於市售氧化鈣，但微米球之回收率可達90%以上，遠大於市售氧化鈣之回收率。市售氧化鈣會微溶及甲醇中，因此產物需要進一步的純化，合成之微米球具有高強度及結構穩定性，反應產物僅需透過簡單分離步驟即可，本研究最後以GC分析氧化鈣微米球所催化之生質柴油品質，與市售氧化鈣催化之生質柴油並無差異性，微米球在重複循環使用下，產率並無重大變化，因此依本研究方法製備之氧化鈣微米球用於轉酯化法中具有高度發展價值。

Keywords: 轉酯化、氣凝膠自組反應(Aerosol-Assisted Self-Assembly process)、生質柴油(biodiesel)。

## 1 Introduction

生質柴油為一種可再生的燃料，可使用在傳統柴油發動

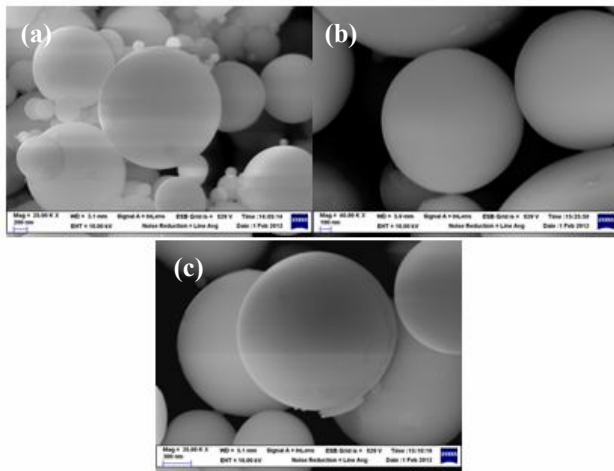
機，且對於發動機構造上不需進行重大修改，並且可以與傳統柴油混合使用[1]。生質柴油具有較高的氧含量，用在柴油發動機上可減少粒狀物、一氧化碳、二氧化硫、多環芳香族 (Polyaromatic)、碳氫化合物、煙塵和噪音[2]。此外根據工研院 IEK-IT IS 計畫整理(2004/10)顯示；生質柴油與石化柴油在總碳氫化合物 (THC)可減少 80-90%、一氧化碳(CO)可減少 30-40%、懸浮微粒 (PM)可減少 30-50%，具有龐大效益。固體催化劑，以氧化鈣的使用備受關注，原因在於成本低廉、取得容易[3]，並具備高度鹼性，在甲醇中的解度低，價格低廉且取得容易[4,8]。但氧化鈣在轉酯化過程中會略溶甲醇中，導致反應產物中會有微量的鈣氧化物[5]，因此反應產物需要進行純化的動作，以去除生質柴油中的可溶性固體[6]。金屬氧化物控制在奈米至微米尺寸範圍中，可使其具有高度催化活性[7]，為了滿足上述需求，故本研究利用氣膠自組反應，製備中孔洞矽材，其具備有以下優點：(1)具有高表面積(2)可快速合成(3)金屬氧化物容易鑲嵌於結構上(4)材料結構穩定，不易崩解(5)可形成多元結構，使材料具備高活性。利用上述優點，合成具有中孔洞矽球(MSS, Mesoporous Silica Sphere)，再透過控制矽、鈣比形成中孔洞鈣-矽球(MCSS, Mesoporous Calcium Silica Sphere)，作為轉酯化反應中的催化劑。

## 2 General Instructions

以含有矽源及金屬前趨物形成溶膠凝膠，並將其霧化形成氣膠形式，瞬間通過高溫，使氣膠乾燥形成粉末。由於前驅物中含有模板劑，經由後續藉熱處理去除模板劑，使粉末具備有規則孔洞，藉此而得到孔洞均勻分佈之中孔洞材。材料合成分為兩階段，第一階段為溶膠凝膠溶液配製，依序加入矽酸四乙酯(TEOS)、乙醇、適量鹽酸、醋酸及金屬前趨物，攪拌2小時使溶液分布均勻，形成溶膠凝膠，最後加入模板劑攪拌製澄清，至此

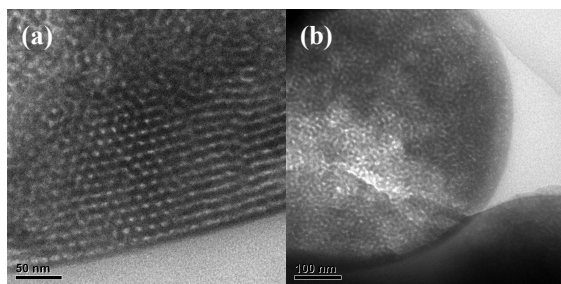
完成第一階段，第二階段為氣膠自組反應，將上一階段的溶膠凝膠進入霧化乾燥系統，將其快速乾燥與薄膜分離，分離後之粉末以單曲管狀高溫爐進行熱處理，使之去除模板劑，經過熱處理後之樣本命名為MCSS(Mesoporous Calcium Silica Sphere)，利用含鈣之微米球進行轉酯化反應生成質柴油，比較不同鈣矽比下各微米球對於轉酯化之效應。

## 2.1 Figures and tables



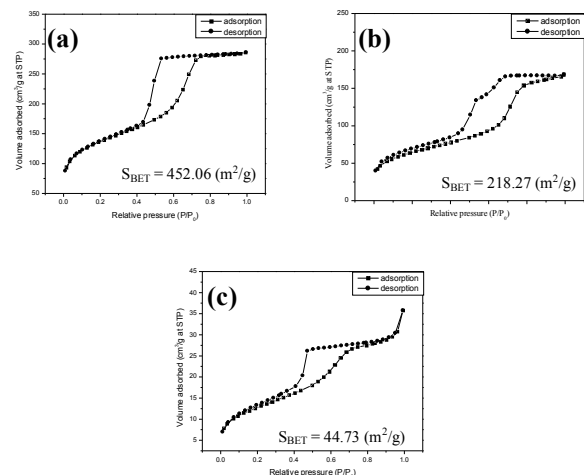
**圖 1:** (a) 未負載任何金屬之純矽微米球(MSS) FE-SEM 影像、(b) 鈣矽比 20%之鈣-矽微米球(MCSS20) FE-SEM 影像、(c) 為鈣矽比 40%之鈣-矽微米球(MCSS40) FE-SEM 影像。

圖 1 結果顯示，採用氣膠自組反應所合成之微米球，其外貌均以球形存在，並不會因鈣含量增加而導致微米球結構出現變化，或是有表面堆積之狀況產生。



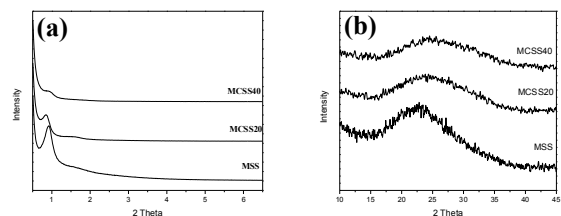
**圖 2:** (a) 未負載任何金屬之純矽微米球(MSS) FE-TEM 影像、(b) 鈣矽比 20%之鈣-矽微米球(MCSS20) FE-TEM 影像

由 FE-TEM 影像顯示，微米球具有均勻分佈且具有規則性之孔洞，(a)圖顯示出孔洞大小為 6.5 nm 並隨著鈣的添加導至微米球表面孔洞縮小，規則性下降，圖中白點為孔洞而黑色部分則微孔壁。



**圖 3:** (a) 未負載任何金屬之純矽微米球(MSS) 氮氣等溫吸附—脫附曲線、(b) 鈣矽比 20%之鈣-矽微米球(MCSS20) 氮氣等溫吸附—脫附曲線、(c) 為鈣矽比 40%之鈣-矽微米球(MCSS40) 氮氣等溫吸附—脫附曲線。

由氮氣等溫吸附—脫附曲線中可以發現所合成之微米球為第IV形吸附模式，為典型中孔洞篩之形式，此一結果說明，運用氣膠自組反應所合成之微米球，具有中孔洞結構，因此具有高表面積之特性，隨著附載金屬量之增加導致孔洞縮小，表面積降低，此一結果與 FE-TEM 影像及 XRD 低角度繞射結果相互呼應。



**圖 3:** (a) 微米球低角度 XRD 繞射、(b) 微米球一般角度 XRD 繞射

圖 3 為矽微米球之低角度及一般角度 XRD 繞射，結果顯示鈣矽比上升導致微米球球體孔洞的有序性降低，故 (100)特徵峰的訊號強度較低隨比例增加而降低，在一般角度下 XRD 繞射結果顯示，所合成之微米球均以無晶形態存在，並不隨著鈣比例增加而有晶形結構上的改變。

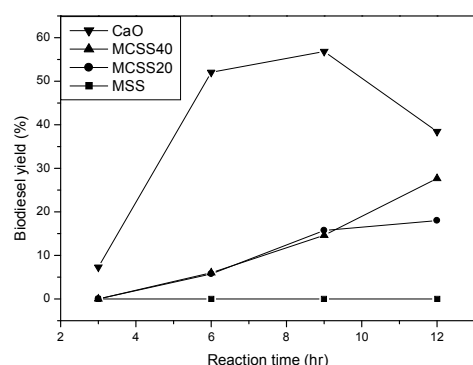


圖 4：微米球與市售氧化鈣轉酯化產率

市售氧化鈣隨著時間增加產率會有下降之狀況產生，由於轉酯化反應為可逆反應且在長時間催化反應下市售氧化鈣會有崩解之狀況發生，故有此現象。而合成之微米球，在不含鈣的狀況下，不具有任何轉酯化能力，隨著鈣添加量之增加產率隨之升高，合成之微米球隨時間增加產率隨之提升，並且無崩解之狀況發生，到第 12 小時時產率曲線仍在上升，若延長反應時間則可提高轉酯化效益。

### 3 Conclusion

利用氣膠自組反應可製備出結構有序度高的中孔洞矽球(MSS, Mesoporous Silica Sphere)，運用一步合成的方式，於微米球結構中附載鈣；使其形成含有矽、鈣之二元氧化物，氮氣等溫吸附-脫附曲線中的遲滯曲線可以得知 MSS 微米球為第 IV 種的吸脫附型態，是典型中孔洞分子篩的吸附型態，MSS 微米球表面積為 452.06 m<sup>2</sup>/g、MCSS20 為 218.27 m<sup>2</sup>/g、MCSS40 為 44.73 m<sup>2</sup>/g，此一結果證明附載金屬量的增加將會使孔洞縮小表面積降低。轉酯化生成生質柴油方面，市售氧化鈣在 3 小時時具有最高轉換效率；效率為 53%，但隨時間增加產率逐漸減少，到第 12 小時時轉換率僅剩 40%，由於轉酯化反應屬於一個可逆反應，因此產率會由 55% 降至 40%，反應到 12 小時後，氧化鈣催化劑會產生崩解至使產率下降。附載 40% 鈣的微米球經過 12 小時催化反應產率可達到 27%，而產率斜率仍在上升，若將反應時間延長則可提高產率。

### Acknowledgments

感謝中央研究院實驗上之協助，及同步輻射中心樣本之分析。

### References

[1] Puna J.F., Gomes J.F., Correia M.J.N., Soares Dias A.P and Bordado J.C., Advances on the development of novel heterogeneous catalysts for

transesterification of triglycerides in biodiesel., Fuel., 89, 3602-3606 (2010).

- [2] Hurd A.J., Steinberg L., The physics of evaporation-induced assembly of sol-gel materials., Granular Matter., 3, 19-21 (2001).
- [3] Ono Y., Solid base catalysts for the synthesis of fine chemicals., J. Catal., 216, 406-415 (2003).
- [4] Zabeti M., Wan Daud W.M.A., and Aroua M.K., Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review. Fuel Process Technol., 90, 770-777 (2009).
- [5] Granados M.L., Poves M.D.Z., Alonso D.M., Mariscal R., Galisteo F.C., and Moreno-Tost R, et al., Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. Appl Catal B., 73,317-326 (2007).
- [6] Kouzu M., Yamanaka S.Y., Hidaka J.S., and Tsunomori M., Heterogeneous catalysis of calcium oxide used for transesterification of soybean oil with refluxing methanol. Appl. Catal. A., 355, 94-99 (2009).
- [7] Tsung C.K., Fan J., Zheng N., Shi Q., Forman A.J., Wang J., and Stucky G. D., General Route to Diverse Mesoporous Metal Oxide Submicrospheres with Highly Crystalline Frameworks., Angew. Chem., 47, 8682-8686 (2008).
- [8] Lam M.K., Lee K.T., and Mohamed A.R., Sulfated tin oxide as solid superacid catalyst for transesterification of waste cooking oil: an optimization study. Appl. Catal. B., 93,134-139 (2009).