

國立臺灣大學工學院化學工程學研究所

碩士論文

Graduate Institute of Chemical Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

固體觸媒進行酯化/轉酯化反應生產生質柴油

Biodiesel Synthesis by Esterification/ Transesterification

Using Solid Catalysts



林欣玫

Hsin-Mei Lin

指導教授：吳紀聖 博士

Advisor: Jeffrey Chi-Sheng Wu, Ph.D.

中華民國 101 年 1 月

January, 2012

## 誌謝

這本論文能夠順利完成，首先感謝吳紀聖教授，謝謝老師耐心教導，使我學習到許多關於觸媒與化學反應的知識，也非常感謝老師不厭其煩地撥出時間與我討論，提供許多寶貴建議以及研究方向，讓我了解如何發掘問題進而解決問題。感謝吳乃立教授與李明哲教授擔任口試委員，提供許多建議以及想法，使本論文更臻完善，在此謝謝各位老師。另外亦感謝經濟部科專計畫提供研究經費，使實驗順利進行。

在實驗室的日子裡，感謝實驗室每位成員的協助以及陪伴。謝謝議輝學長在研究上提供許多想法以及幫助；謝謝立珊學姐在生質柴油相關知識及儀器使用的指導；謝謝博士後研究員 Janusz、學長姐鈞振、朝偉、怡亭、Raymond、孫堂、Huy、毓傑、鎮嘉、思淳、珮吟在實驗上提供建議與協助，以及分享生活趣事；謝謝一起奮鬥的好夥伴旻霏及展璋；謝謝學弟妹翔宇、韋萱、健瑋、姿樺、政緯、勝閎、天倫幫忙分擔處理實驗室的大小事情。感謝你們大家，使我在實驗室的日子裡充滿歡笑。

在研究的過程中，感謝每位曾幫助以及關心我的朋友們，因為有你們的協助，今日才得以順利將這本論文完成，謝謝你們！

最後，謝謝我的家人們，因為有你們的支持以及鼓勵，讓我可以微笑面對每一個困難：)

## 摘要

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。本研究使用固體觸媒催化酯化/轉酯化反應解決進料油中自由脂肪酸之問題。

第一種方式：利用固體酸觸媒，同時催化酯化/轉酯化反應。使用市售豬油作為反應物，以 SZA (Sulfated Zirconia Alumina) 固體酸觸媒進行催化，針對觸媒含量、醇油比以及反應溫度等反應參數進行探討，並實際選用含自由脂肪酸之廢食用油進行反應。實驗結果顯示，在反應條件：醇油比為 12 比 1，觸媒含量為 1.0wt%，反應溫度為 150°C，反應時間 2hr 下，反應產率約可達到 80%；另外，由廢食用油之反應產率可看出，此觸媒催化效率不受原料油影響，故可選用品質較差之廢食用油作為原料油，以達到降低成本目的。

第二種方式：第二種方式為兩步驟反應。在較溫和的反應溫度 60°C 下，先利用 SZA (Sulfated Zirconia Alumina) 固體酸觸媒催化酯化反應，轉化油品中自由脂肪酸成為酯類，再以二甘油化鈣  $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$  固體鹼觸媒催化轉酯化反應，分別以添加 5wt%、20wt% 棕櫚酸之大豆油(模擬含自由脂肪酸的油脂)為進料油。實驗結果顯示，第一步驟酯化反應確實有其必要性，且經過兩步驟反應後，整體產率約為 80%。

關鍵字：生質柴油、固體觸媒、酯化反應、轉酯化反應

## Abstract

Biodiesel is an alternative fuel for traditional fossil fuel. It can be produced by transesterification from triglyceride. In this study, we use solid catalysts to catalyze esterification and transesterification in order to solve the problems of free fatty acid (FFA) in the feedstock oil.

The first method : Both esterification and transesterification were catalyzed simultaneously by solid acid catalyst. In experiment, we used commercial lard as feedstock oil, and SZA (Sulfated Zirconia Alumina) solid acid catalyst to catalyze both reactions. We studied different reaction parameters, the catalyst amount, the methanol/oil molar ratio, and reaction temperature. We also chose waste cooking oils (WCO) which contained FFA as feedstock oil. Under methanol/oil molar ratio 12/1, catalyst amount 1wt%, reaction temperature 150°C, and reaction time 2hr, the biodiesel yield reached 80%. Moreover, the biodiesel yield of WCO showed that different feedstock oils did not influence the efficiency of catalyst. So we could use the low quality WCO as the feedstock oil to decrease cost of oil.

The second method : The second method was two sequence reactions. Under mild reaction temperature 60°C, use SZA solid acid catalyst to catalyze esterification first. The objective was to convert FFA into ester. Then used calcium diglyceroxide  $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$  solid base catalyst to catalyze transesterification. We added 5wt% and 20wt% palmitic acid into soybean oil to simulate the feedstock oil which contained FFA. The research result showed that it was necessary to esterify FFA in oil in the first step, and the overall yield was 80% after this two sequence reactions.

Key words : Biodiesel 、 Solid Catalyst 、 Esterification 、 Transesterification

## 目錄

摘要 .....	I
Abstract.....	II
目錄 .....	III
圖目錄 .....	VI
表目錄 .....	IX
第一章 緒論 .....	1
第二章 文獻回顧 .....	4
2.1 生質柴油簡介 .....	4
2.1.1 生質柴油來源 .....	4
2.1.2 生質柴油的性質 .....	7
2.1.3 合成方法-轉酯化反應 .....	11
2.2 固體觸媒 .....	18
2.2.1 固體鹼觸媒 .....	18
2.2.2 固體酸觸媒 .....	20
2.3 其他影響轉酯化反應因素 .....	22
2.4 反應設計 .....	26
2.4.1 一步驟反應 .....	26
2.4.2 兩步驟反應 .....	26
第三章 實驗方法 .....	28
3.1 實驗藥品與儀器設備 .....	28
3.1.1 實驗藥品 .....	28
3.1.2 儀器設備 .....	30
3.2 觸媒製備 .....	31

3.2.1	固體酸觸媒 Sulfated Zirconia Alumina(SZA)	31
3.2.2	固體鹼觸媒 $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$	32
3.3	觸媒分析原理	33
3.3.1	X 光繞射儀(X-Ray Diffractometer , XRD)[36]	33
3.3.2	傅立葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier-Transform Infrared Spectrometer)[37]	35
3.3.3	比表面積分析儀(Specific Surface Area Analyzer)[39]	37
3.3.4	固體酸性質[40]	39
3.3.5	固體鹼性質[40]	42
3.4	一步驟固體酸觸媒反應實驗流程	44
3.4.1	豬油/廢食用油預處理	44
3.4.2	反應實驗流程	45
3.4.3	觸媒重複使用實驗流程	47
3.5	兩步驟固體酸觸媒酯化/固體鹼觸媒轉酯化反應實驗流程	48
3.5.1	固體鹼觸媒催化含自由脂肪酸之大豆油轉酯化反應實驗流程	48
3.5.2	固體酸觸媒酯化/固體鹼觸媒轉酯化反應實驗流程	48
3.6	產物分析方法	51
3.6.1	氣相層析儀(Gas Chromatograph)[42-43]	51
3.6.2	甲基酯檢量線製作	54
3.6.3	甲基酯產率計算	58
第四章	觸媒分析結果與討論	59
4.1	固體酸觸媒 Sulfated Zirconia Alumina(SZA)	59
4.1.1	X 光繞射分析	59
4.1.2	傅立葉轉換紅外線光譜分析	60
4.1.3	固體酸性質分析	61

4.1.4 比表面積分析 .....	64
4.2 固體鹼觸媒 $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$ .....	65
4.2.1 X 光繞射分析 .....	65
4.2.2 比表面積分析 .....	65
4.2.3 鹼性質分析 .....	66
第五章 一步驟固體酸觸媒實驗結果與討論 .....	67
5.1 空白實驗 .....	67
5.2 觸媒鍛燒溫度之影響 .....	67
5.3 觸媒含量之影響 .....	68
5.4 不同醇油比之影響 .....	69
5.5 不同反應溫度之影響 .....	70
5.6 不同油品之影響 .....	71
5.7 觸媒重複使用性 .....	73
第六章 兩步驟固體酸觸媒酯化/固體鹼觸媒轉酯化實驗結果與討論 .....	76
6.1 固體鹼觸媒催化含 5wt% 棕櫚酸之大豆油進行轉酯化反應 .....	76
6.2 兩步驟固體酸觸媒酯化/固體鹼觸媒轉酯化反應-5wt% FFA .....	77
6.2.1 兩步驟反應-經除水步驟(A) .....	77
6.2.2 兩步驟反應-無除水步驟(B) .....	79
6.3 兩步驟固體酸觸媒酯化/固體鹼觸媒轉酯化反應-20wt% FFA .....	83
6.3.1 兩步驟反應-經除水步驟(A) .....	83
6.3.2 兩步驟反應-無除水步驟(B) .....	86
第七章 結論與未來展望 .....	91
Reference .....	92
個人小傳 .....	95

## 圖目錄

Fig. 1.1 Biodiesel Production Process by Liquid Base Catalyst[6].....	3
Fig. 2.1 Transesterification Reaction of Triglyceride with Methanol[3].....	11
Fig. 2.2 Homogeneous Base-catalyzed Reaction Mechanism for the Transesterification of Triglycerides[3] .....	13
Fig. 2.3 Homogeneous Acid-catalyzed Reaction Mechanism for the Transesterification of Triglycerides[3] .....	15
Fig. 2.4 Steps in a Catalytic Reaction[20] .....	17
Fig. 3.1 Preparation Procedure of Sulfated Zirconia Alumina[29].....	31
Fig. 3.2 Preparation Procedure of Calcium Diglyceroxide $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$ [11, 24].....	32
Fig. 3.3 Diffraction of X-Rays by Planes of Atoms[36].....	34
Fig. 3.4 Experiment Setup and IR Reflection Diagram[38] .....	36
Fig. 3.5 One- Step Solid Acid Catalyst Reaction Procedure .....	45
Fig. 3.6 Reaction Setup- Autoclave Reactor.....	46
Fig. 3.7 Catalyst Reused Test Experiment Procedure.....	47
Fig. 3.8 Two- Step Reaction Reactor Setup.....	50
Fig. 3.9 Two- Step Reaction Procedure .....	50
Fig. 3.10 Schematic Diagram of Gas Chromatograph[43].....	52
Fig. 3.11 Gas Chromatograph Diagram of Methyl Esters .....	54
Fig. 3.12 Calibration Curve of Methyl Palmitate( $\text{C}_{16:0}$ ).....	55
Fig. 3.13 Calibration Curve of Methyl Stearate( $\text{C}_{18:0}$ ) .....	55
Fig. 3.14 Calibration Curve of Methyl Oleate( $\text{C}_{18:1}$ ) .....	56
Fig. 3.15 Calibration Curve of Methyl Linoleate( $\text{C}_{18:2}$ ).....	56
Fig. 3.16 Calibration Curve of Methyl Linolenate ( $\text{C}_{18:3}$ ).....	57

Fig. 3.17 Overall Reaction of Biodiesel[3] .....	58
Fig. 4.1 XRD Patterns of SZA-500 and SZA-600.....	59
Fig. 4.2 FTIR Spectra of SZA-500 and SZA-600 .....	60
Fig. 4.3 SZA-500 Back Titration Curve .....	63
Fig. 4.4 SZA-600 Back Titration Curve .....	63
Fig. 4.5 XRD Pattern of $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$ .....	65
Fig. 5.1 Biodiesel Yield of Different Calcined Temperature Catalyst (oil=lard , methanol/oil ratio=30/1 , catalyst amount=3wt% , temp.=150°C , time=3hr).....	67
Fig. 5.2 Biodiesel Yield of Different Catalyst Amount (oil=lard , methanol/oil ratio=30/1 , temp.=150°C , time=3hr).....	68
Fig. 5.3 Biodiesel Yield of Different Methanol/Oil Ratio (oil=lard , catalyst amount=1wt% , temp.=150°C).....	69
Fig. 5.4 Biodiesel Yield of Different Reaction Temperature (oil=lard , methanol/oil ratio=12/1 , catalyst amount=1wt%) .....	70
Fig. 5.5 Biodiesel Yield of Different Oils (methanol/oil ratio=12/1 , catalyst amount=1wt% , temp.=150°C).....	71
Fig. 5.6 Biodiesel Yield of SZA-500 Catalyst Reuse (oil=soybean oil , methanol/oil ratio=12/1 , catalyst amount=1wt% , temp.=150°C , reaction time=3hr) .....	73
Fig. 5.7 XRD patterns of Used Catalyst .....	74
Fig. 5.8 Used Catalyst Back Titration Curve.....	74
Fig. 6.1 The Result of Transesterification of Soybean Oil Containing 5wt% Palmitic Acid with Solid Base Catalyst .....	76
Fig. 6.2 The Amount of Palmitic Acid in the Soybean Oil (5wt%).....	77
Fig. 6.3 The Yield of Methyl Palmitate at 1st day and 2nd day (5wt% palmitic acid , with removing water step) .....	78

Fig. 6.4 Biodiesel Yield of the Two – Step Reaction (5wt% palmitic acid , with removing water step).....	79
Fig. 6.5 The Amount of Palmitic Acid in the Soybean Oil (5wt%).....	80
Fig. 6.6 Comparison between Fig. 6.2 and Fig. 6.5. ....	80
Fig. 6.7 The Yield of Methyl Palmitate at 1st day and 2nd day (5wt% palmitic acid , no removing water step) .....	81
Fig. 6.8 Biodiesel Yield of the Two – Step Reaction (5wt% palmitic acid , no removing water step).....	82
Fig. 6.9 Comparison between Fig. 6.4 and Fig. 6.8. ....	82
Fig. 6.10 The Amount of Palmitic Acid in the Soybean Oil (20wt%).....	83
Fig. 6.11 The Yield of Methyl Palmitate at 1st day and 2nd day (20wt% palmitic acid , with removing water step) .....	84
Fig. 6.12 Biodiesel Yield of the Two – Step Reaction (20wt% palmitic acid , with removing water step) .....	85
Fig. 6.13 Comparison between Fig. 6.4 and Fig. 6.12. ....	85
Fig. 6.14 The Amount of Palmitic Acid in the Soybean Oil (20wt%).....	86
Fig. 6.15 Comparison between Fig. 6.10 and Fig. 6.14. ....	87
Fig. 6.16 The Yield of Methyl Palmitate at 1st day and 2nd day (20wt% palmitic acid , no removing water step) .....	88
Fig. 6.17 Biodiesel Yield of the Two – Step Reaction (20wt% palmitic acid , no removing water step) .....	89
Fig. 6.18 Comparison between Fig. 6.12 and Fig. 6.17 .....	90

## 表目錄

Table 1.1 Taiwan Sustainable Energy Policy[5] .....	3
Table 2.1 Weight Percent of Fatty Acids in Fat and Oil Feedstocks[7].....	5
Table 2.2 Structural Formula for Fatty Acids Used in Biodiesel[7] .....	6
Table 2.3 CNS 15072 Standards of Biodiesel- Fatty Acid Methyl Esters (FAME)[8]...	10
Table 2.4 The Influence of FFA and Water and Reaction Condition Catalyzed by Different Catalysts .....	16
Table 2.5 Some Fuel Properties of Methyl Esters and Diesel Fuels[30].....	23
Table 2.6 Effects of Alcohol Type on Ester Conversion, Kinetic Viscosity, and Density[31] .....	24
Table 2.7 Fuel Properties of Mahua Oil Esters[32] .....	25
Table 3.1 XRD Operation Condition .....	34
Table 3.2 Basic Indicators Used for the Measurement of Acid Strength[40] .....	40
Table 3.3 Indicators Used for the Measurement of Basic Properties[40].....	43
Table 3.4 GC Operation Condition.....	53
Table 4.1 Experiment Results of Catalyst Acid Strength .....	62
Table 4.2 Solid Catalyst Acidity Experiment Result .....	62
Table 4.3 Experiment Results of Catalyst Surface Area.....	64
Table 4.4 Experiment Result of Catalyst Basic Strength.....	66
Table 5.1 Oil Compositions .....	72

## 第一章 緒論

由於科技進步，人們對於能源的需求與日俱增，在天然石化資源：煤、石油、天然氣被快速消耗的情況下，尋求替代能源為一重要課題。生質能(Bioenergy)為一具有再生性之替代能源，根據國際能源總署(International Energy Agency, IEA)統計顯示，生質能是目前最廣泛使用的再生能源，其供應全世界約 14% 初級能源需求，提供開發中國家 35% 的能源，未來將有提供 50% 世界能源需求的潛力[1-2]。

生質柴油(Biodiesel)為一可再生之生質能源，其性質與傳統石化柴油相近，可與傳統石化柴油依任意比例混合使用，亦具有生物可分解、無毒等優點。除此之外，生質柴油燃燒排放出的一氧化碳、未燃碳氫化合物、空氣毒化物等污染物排放較傳統石化柴油低[3]。

生質柴油為脂肪酸酯類，主要由三酸甘油酯與醇類進行轉酯化反應產生，而三酸甘油酯為油脂的主要成分。以目前台灣一年消耗動物油脂及植物油約 77 萬噸，保守估計每年具有生產近 5.8 萬公噸生質柴油的潛力。台灣政府對於生質柴油亦有相關具體作為：經濟部能源局已在 2004 年於嘉義輔導新日化公司合作興建生質柴油示範廠，主要提供各縣市垃圾車、客運車進行道路示範[4]。行政院經建會也對生質柴油做出相關政策內容，詳列於 Table 1.1[5]。

為加速轉酯化反應進行，目前工業上最常使用液體鹼觸媒來進行催化，生產流程示意圖如 Fig. 1.1。由 Fig. 1.1 所示，反應後進行靜置分層，此時反應液分成甘油層與生質柴油層。生質柴油層中除產物脂肪酸甲酯外，亦包含甲醇、少量甘油及液體鹼觸媒，此將於中和水洗步驟中去除。為去除產物中的液體鹼觸媒，需進行中和步驟，一般以添加酸液進行酸鹼中和或是大量水洗稀釋，但無論何種皆會增加廢液排出。除此之外，液體鹼觸媒為強鹼溶液，可能會腐蝕管線，造成設備損害。故本實驗採用固體觸媒來催化反應，此可降低產物與觸媒分離的困難，也可省去中和步驟，避免產生大量廢液[6]。

另外，鹼觸媒對於進料油品質較嚴苛，依文獻指出，油品中之自由脂肪酸須低於 0.5wt% 才適用於直接使用鹼觸媒進行催化。此是因為進料油品中的自由脂肪酸(Free Fatty Acid, FFA)會與鹼觸媒行皂化反應，降低生質柴油產率，增加產物分離成本[3]。

因此，本研究動機為利用固體觸媒解決進料油中自由脂肪酸之問題，並針對此問題提出兩種解決方法：

1. 固體酸觸媒：選用固體酸觸媒，同時將進料油中的自由脂肪酸酯化成酯類，將三酸甘油酯轉酯化成酯類。此部分先以市售豬油為進料油，探討觸媒含量、進料醇油比、及反應溫度對甲基酯產率的影響，並實際使用含自由脂肪酸之廢食用油為進料油進行反應。

2. 兩步驟反應：此部分將於大豆油中添加棕櫚酸，以模擬含自由脂肪酸之低品質進料油。實驗先以固體酸觸媒對油品中的自由脂肪酸進行酯化反應，再以固體鹼觸媒進行轉酯化反應以製得生質柴油。兩步驟反應其處理程序雖繁於固體酸之處理程序，但反應溫度及壓力較為溫和，具有發展成連續式反應器之潛力。

Table 1.1 Taiwan Sustainable Energy Policy[5]

時間 (Time)	生質柴油施行計畫 (The plans of using biodiesel)	生質柴油用量 (The amount of biodiesel)
2007/1~2008/6	能源作物綠色公車計畫 (use for bus) 輔導高雄市與嘉義縣公車使用生質柴油	預計推廣313公乘(m <sup>3</sup> )
2007/7~2008/6	綠色城鄉應用推廣計畫 於桃園縣與嘉義縣市加油站供應B1柴油	預計推廣6500公乘(m <sup>3</sup> )
2008/7~2009/12	全面實施B1柴油 (B1 biodiesel) 全國加油站全面實施B1柴油	預計每年使用4.5萬公乘(m <sup>3</sup> )
2010/1~	全面實施B2柴油 (B2 biodiesel) 全國加油站全面實施B2柴油	預計每年使用10萬公乘(m <sup>3</sup> )
2025	全國加油站全面實施B5柴油 (B5 biodiesel)	

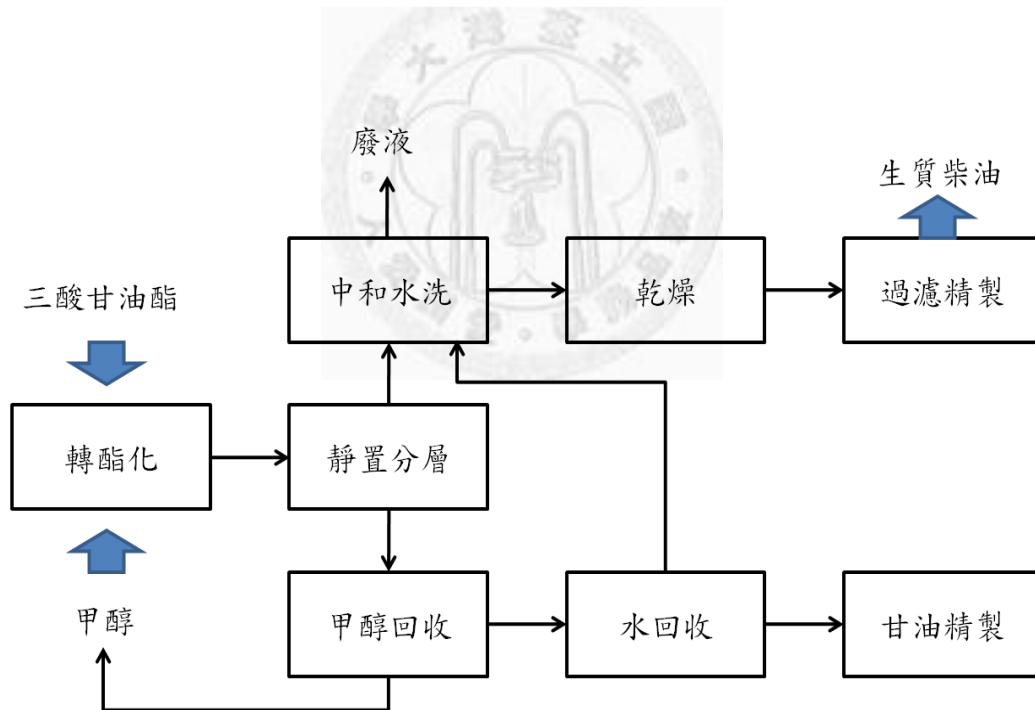


Fig. 1.1 Biodiesel Production Process by Liquid Base Catalyst[6]

## 第二章 文獻回顧

### 2.1 生質柴油簡介

#### 2.1.1 生質柴油來源

以轉酯化反應 (Transesterification) 合成生質柴油的原料為三酸甘油酯 (Triglyceride)，其為一甘油分子與三脂肪酸分子結合而成。三酸甘油酯富含於油脂中，目前用於製備生質柴油的油脂有以下幾類：植物油、動物油脂以及廢食用油。植物油包含可食用油(大豆油、芥花油等)及不可食用油(麻瘋樹油、藻油等)；動物油脂部分則有豬油、牛油等；廢食用油則是指煮炸後的廢油。

不同油品來源，其脂肪酸組成會有所差異。一般而言，脂肪酸碳數主要從 8 個到 20 個以上，且有單鍵(飽和鍵)、雙鍵(不飽和鍵)之分，Table 2.1 為常見油脂之脂肪酸組成。由 Table 2.1 可知，植物油的脂肪酸碳數分布較廣，不飽和鍵比例較高；動物油脂的脂肪酸碳數則集中於 16 至 18 個碳，飽和鍵比例較高。脂肪酸組成會影響生質柴油的性質，例如：黏度、熔沸點、十六烷值等。Table 2.2 為常見脂肪酸之化學結構[7]。

Table 2.1 Weight Percent of Fatty Acids in Fat and Oil Feedstocks[7]

Fatty Acid Fat or Oil	C8:0	C10:0	C12:0	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0 C22:0	C20:1 C22:1	Other
Tallow	--	--	0.2	2-3	25-30	2-3	21-26	39-42	2	--	0.4-1	0.3	0.5
Lard	--	--	--	1	25-30	2-5	12-16	41-51	4-22	--	-	2-3	0.2
Coconut	5-9	4-10	44-51	13-18	7-10	--	1-4	5-8	1-3	--	--	--	--
Palm Kernal	2-4	3-7	45-52	14-19	6-9	0-1	1-3	10-18	1-2	--	1-2	--	--
Palm	--	--	--	1-6	32-47	--	1-6	40-52	2-11	--	--	--	--
Safflower	--	--	--	--	5.2	--	2.2	76.3	16.2	--	--	--	--
Peanut	--	--	--	0.5	6-11	1-2	3-6	39-66	17-38	--	5-10	--	--
Cottonseed	--	--	--	0-3	17-23	--	1-3	23-41	34-55	--	--	2-3	--
Corn	--	--	--	0-2	8-10	1-2	1-4	30-50	34-56	--	--	0-2	--
Sunflower	--	--	--	--	6.0	--	4.2	18.7	69.3	0.3	1.4	--	--
Soybean	--	--	--	0.3	7-11	0-1	3-6	22-34	50-60	2-10	5-10	--	--
Rapeseed	--	--	--	--	2-5	0.2	1-2	10-15	10-20	5-10	.9	50-60	--
Linseed	--	--	--	0.2	5-9	--	0-1	9-29	8-29	45-67	--	--	--
Mustard	--	--	--	--	3.0	--	1.5	15-60	12	5-10	--	10-60	--

Table 2.2 Structural Formula for Fatty Acids Used in Biodiesel[7]

Fatty Acid Name	No. Of Carbons & Double Bonds	Chemical Structure (= denotes double bond placement)
Caprylic	C8	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$
Capric	C10	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$
Lauric	C12	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
Myristic	C14	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
Palmitic	C16:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
Palmitoleic	C16:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Stearic	C18:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Oleic	C18:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Linoleic	C18:2	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Linolenic	C18:3	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Arachidic	C20:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$
Eicosenoic	C20:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$
Behenic	C22:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$
Eurcic	C22:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$

### 2.1.2 生質柴油的性質

不同油品的組成、性質不盡相同，連帶影響合成出的生質柴油品質，因此經濟部標準檢驗局於 2007 年公告並於 2011 年修訂 CNS-15072 生質柴油-脂肪酸甲酯油品品質參數規範，詳列於 Table 2.3[8]。而數項較主要之檢驗項目，說明如下 [9-11]：

#### (1) 密度(Density)：

油料之熱值(Heat value)與密度成正比，當油料密度降低時，相當於引擎單位循環供給之熱值降低，因此造成引擎輸出功率減少且耗油量增加。

#### (2) 黏度(Viscosity)：

黏度為柴油之重要性質。黏度越高，會造成噴霧貫穿距離過長，且因分子間親和力大，噴霧粒徑大，造成著火延遲，對引擎會有不良影響。解決方法為添加部分低黏度油料或提高噴油壓力。但柴油黏度也不可太低，此因高壓噴油系統的零件是靠柴油潤滑，若潤滑效果差，則機件易磨擦、耗損，也易造成燃料漏損。

#### (3) 閃火點(Flash point)：

油料之閃火點為一大氣壓下油料發生自燃的最低溫度，為儲存及搬運時之安全指標。

#### (4) 硫含量(Sulfur content)：

燃料含硫量過高時，會增加粒狀污染物的排放。除此之外，在燃燒後與生成水分結合，會產生腐蝕性高的硫酸類物質，冷凝於氣缸壁上，會侵蝕機件表面、加速機油變質與油泥形成、腐蝕引擎排氣系統、降低後處理系統的轉換效率及加速毒化觸媒轉換器。

#### (5) 殘碳量(Carbon residue)：

殘碳量為油品加熱後，去除揮發成分後所剩餘的碳殘餘量，若殘碳量過高，在燃燒後汽缸的碳殘餘量也越高，易產生積碳現象，會影響到引擎使用效率及壽命。

(6) 十六烷值(Cetane number)：

柴油的十六烷值類似汽油中的辛烷值，是柴油著火性能表示方法的一種。十六烷值越高，著火性越佳、點火延遲時間越短，且爆震現象越小。十六烷值測定標準燃料為十六烷，定義十六烷之十六烷值為 100，對照 2,2,4,4,6,8,8-七甲基壬烷(Heptamethylnonane)之十六烷值為 15，取兩者以不同比例混合，可得不同的十六烷值作為柴油檢測標準。一般來說，油品中不飽和程度越高，十六烷值越低。

(7) 灰分、水分、沉澱物：

此類屬油中雜質。油料中的灰分、沉澱物會使引擎過分磨損，且沉澱物易使燃料系統堵塞；水分與硫化物結合則會造成腐蝕，腐蝕會增加引擎的磨耗程度，故燃料中所含灰分、水分、沉澱物越少越好。

(8) 酸價(Acid value)：

酸價代表油脂中游離脂肪酸含量，此量對生產前之純化及製成方法有非常大的影響。一般來說，油品在空氣中及光線作用下會逐漸水解，生成游離脂肪酸及甘油，進而造成酸價上升。

(9) 碘價(Iodine value)：

碘價定義為 100 克油脂所能吸收之碘克數。油品中所含不飽和鍵越多，碘價越高。一般而言，引擎製造商認為高碘價燃料易聚合並沉積在噴嘴、環狀活塞、環狀活塞溝槽上，因此降低引擎壽命。

(10) 冷濾點(Cold filtration plug point, CFPP)：

冷濾點意指油品在低溫下是否容易凝結的程度。若冷濾點高於環境溫度，則此油品易造成車輛油管路、濾心阻塞，進而造成油供應量不足、引擎啟動困難等問題。油品的不飽和程度越高，冷濾點會越低。

(11) 流動點(Pour point)：

當油料冷卻至某溫度時，會失去流動性，此溫度稱為流動點。在低溫時，石化柴油和生質柴油會呈不透明，甚至會呈膠狀，造成過濾器阻塞。解決方法為可在生質柴油內加入增加流動點之添加物以增加油品低溫流動性。

(12) 游離甘油、鏈結甘油、總甘油含量：

游離甘油為轉酯化反應後，產生的甘油分子；鏈結甘油為溶液中單、雙及三酸甘油酯分子的甘油部分；總甘油則是游離甘油和鏈結甘油的總量。此項可反應出生質柴油的品質。若游離甘油含量高，在儲存及燃油系統中，會因甘油分離而衍生其他問題；總甘油含量高，則會使注射器阻塞，即於注射器噴嘴、活塞、汽門產生積垢。



Table 2.3 CNS 15072 Standards of Biodiesel- Fatty Acid Methyl Esters (FAME)[8]

試驗項目	範圍		單位
	最小值	最大值	
酯含量	96.5	--	% (m/m)
密度，15°C	860	900	kg/m <sup>3</sup>
黏度，40°C	3.50	5.0	mm <sup>2</sup> /s
閃點	120	--	°C
硫含量	--	10.0	ppm (m/m)
殘碳量 (10% 蒸餘物)	--	0.30	% (m/m)
十六烷值	51.0	--	
硫酸鹽灰分	--	0.02	% (m/m)
水分	--	500	ppm (m/m)
總污染量	--	24	ppm (m/m)
銅片腐蝕性，3hr，50°C	No.1		等級
氧化穩定性，110°C	6.0	--	小時
酸價	--	0.50	mg KOH/g
碘價	--	120	g I <sub>2</sub> /100g
次亞麻油酸甲酯	--	12.0	% (m/m)
多雙鍵(≥4)脂肪酸甲酯	--	1	% (m/m)
甲醇含量	--	0.20	% (m/m)
單甘油酯含量	--	0.80	% (m/m)
雙甘油酯含量	--	0.20	% (m/m)
三甘油酯含量	--	0.20	% (m/m)
游離甘油含量	--	0.02	% (m/m)
總甘油含量	--	0.25	% (m/m)
第 I 族金屬(鈉+鉀)	--	5.0	ppm (m/m)
第 II 族金屬(鈣+鎂)	--	5.0	ppm (m/m)
磷含量	--	10.0	ppm (m/m)
冷濾點 (CFPP)	--	0 (B 級)	°C

### 2.1.3 合成方法-轉酯化反應

本實驗合成生質柴油方法為轉酯化反應，轉酯化反應原料為三酸甘油酯及醇類。由 Fig. 2.1 可知，此反應包含三個連續且可逆的反應：原料三酸甘油酯先與醇類(此圖以甲醇代表醇類)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。在三個轉酯化反應中，都會產生一個酯分子，這些酯分子即為生質柴油。

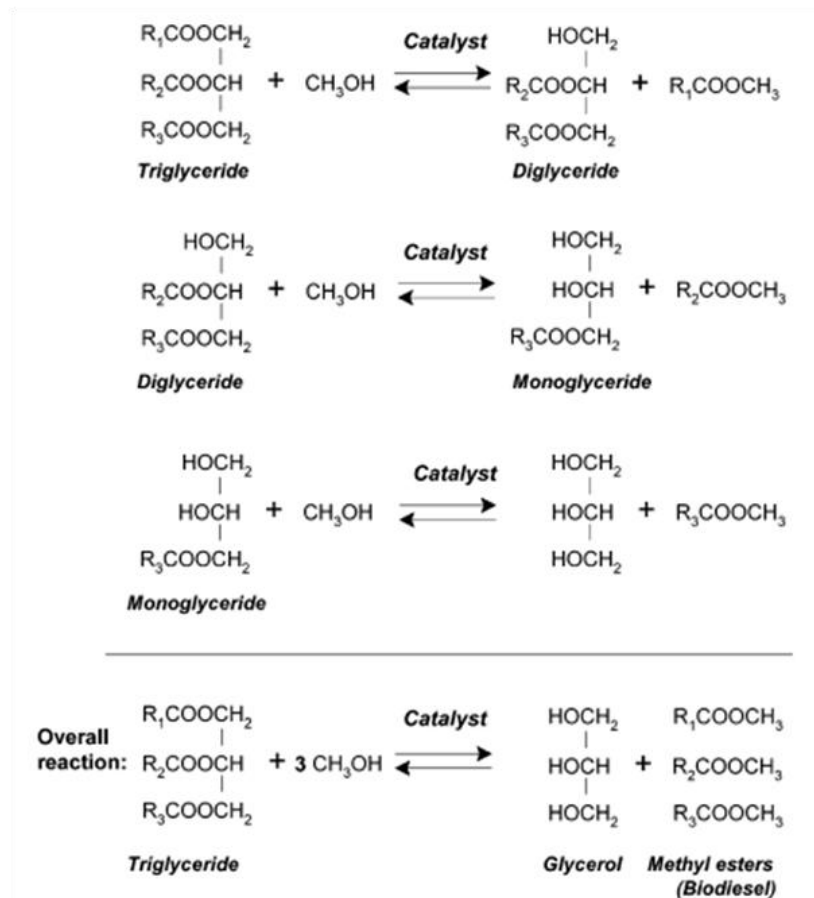


Fig. 2.1 Transesterification Reaction of Triglyceride with Methanol[3]

由於轉酯化反應生成生質柴油在常溫常壓下反應性非常緩慢。因此，研究上常以添加觸媒或其他方式來增加反應性。以下介紹幾種目前較常見之合成方式：

(1) 超臨界甲醇(Supercritical methanol)：

物質通常具有氣、固、液三相，但當溫度及壓力超過其臨界溫度及臨界壓力時，就進入超臨界流體狀態。一般而言，超臨界流體的物理性質介於氣、液相之

間，如具有氣體般的低黏度、高擴張係數；又具有如液體般的高密度、溶解能力等[12]。

因為三酸甘油酯和甲醇混合效果差，此超臨界狀態有助於提升三酸甘油酯及甲醇混合程度。此外，此超臨界甲醇製程亦擁有不需使用觸媒、短反應時間得較高產率、產物純化步驟簡易、及可接受低品質進料油(即油中含自由脂肪酸及水分)等優點[13]。Kok Tat Tan 等人研究在超臨界狀態下，分別於棕櫚油中添加水分及棕櫚酸，以模擬低品質進料油情況，其結果顯示，生質柴油產率(~80%)皆不受影響[14]。

然而，甲醇的臨界溫度為 513.2K、臨界壓力為 78.5atm[15]，故此製程需在高溫高壓下進行，需耗費較多能量且對於反應器的要求亦較嚴苛，如需商業化，其設備成本勢為其劣勢。此外，有研究認為金屬反應器，如不鏽鋼及鎳，有可能於反應進行中協助催化反應，故在放大反應器設備前，亦須對此部分進行評估與考量[13]。

## (2) 脂肪分解酵素(Lipase/Enzyme)：

利用脂肪分解酵素進行轉酯化反應，其優點為：可使用低品質油品，以降低進料油成本；及酵素所需反應溫度較低，不需高溫高壓。Laura Azocar 等人使用 Novozym 435(Candida antarctica lipase immobilized on acrylic resin)對廢食用油與油菜籽油之混合油進行轉酯化反應，於 50%廢食用油加上 50%油菜籽油、醇油莫耳比為 3：1、反應溫度 45°C、Novozym 435 含量 15wt%、反應時間 12hr 時，產率為 97.8%。另外以反應曲面法進行分析，預估於 100%廢食用油、醇油莫耳比為 3.8：1、反應溫度 44.5°C、Novozym 435 含量 15wt%、反應時間 12hr 時，產率為 100%。然而，由此文獻亦可知，過多甲醇會毒化 Novozym 435，故須分批添加甲醇，此會增加反應操作步驟。另外，脂肪分解酵素所需反應時間較長，酵素本身價格亦高，此皆為其缺點[16]。

(3)同相觸媒(Homogeneous catalyst)：

同相觸媒即為液體觸媒，是目前工業界生產生質柴油最常使用的觸媒。其包含強鹼與強酸，例如：氫氧化鈉、氫氧化鉀、硫酸等。

Fig. 2.2 為同相鹼觸媒催化轉酯化反應之反應機制。圖中反應機制表示三酸甘油酯藉由同相鹼觸媒的催化，進行轉酯化反應，變成雙酸甘油酯。此反應機制反復三次，即可將三酸甘油酯轉變為最終產物甘油及生質柴油。

利用鹼觸媒的優點為：較低溫度下即可催化轉酯化反應，且反應速度快。S.T.Keera 等人利用氫氧化鈉分別對大豆油及棉花籽油進行轉酯化反應，於醇油莫耳比 6：1、反應溫度 60°C、氫氧化鈉含量 1wt%、在反應時間 1hr 時，生質柴油產率分別可達到 90%、98.5%[17]。

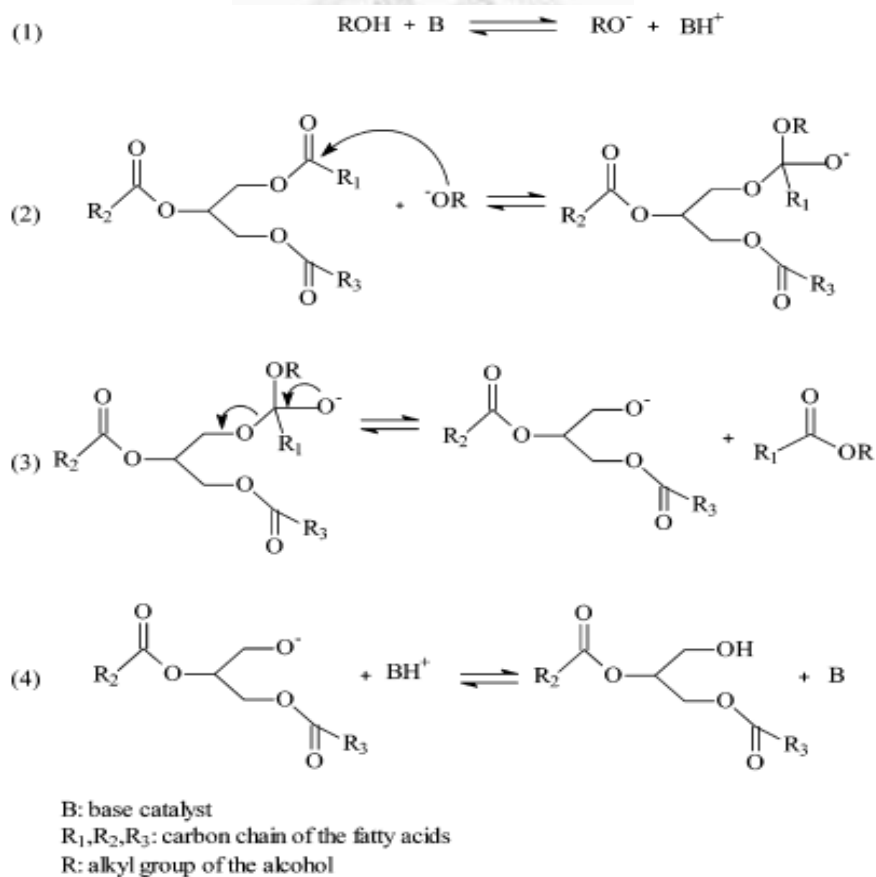
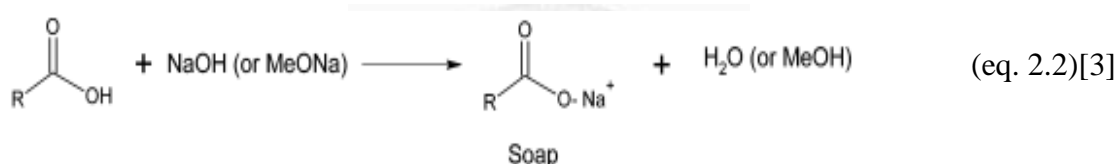
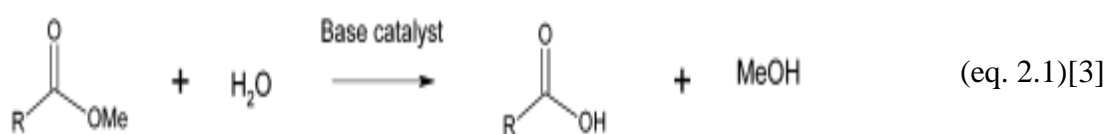
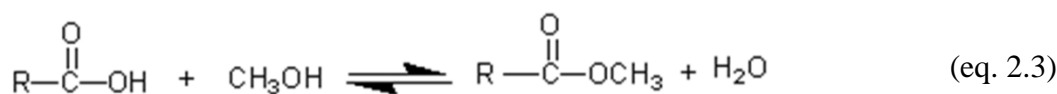


Fig. 2.2 Homogeneous Base-catalyzed Reaction Mechanism for the Transesterification of Triglycerides[3]

然而，鹼觸媒對於進料油中的水分及自由脂肪酸相當敏感。進料油中的水分會將已生產好的脂肪酸甲酯水解成自由脂肪酸，如 eq. 2.1。此會降低生質柴油產率且使油中自由脂肪酸含量增高。而油中的自由脂肪酸則會和鹼觸媒進行皂化反應(Saponification)，形成肥皂，如 eq. 2.2。此使得產物不易分離，易造成產率下降。因此，使用鹼觸媒催化轉酯化反應須選擇品質較高之進料油。一般來說，須控制進料油中自由脂肪酸含量低於 0.5wt%、水的含量需低於 0.06wt%[18]。



同相酸觸媒催化轉酯化反應之反應機制表示於 Fig. 2.3。圖中反應機制重複三次後，即可將三酸甘油酯轉變為甘油及生質柴油。利用酸觸媒之優點為酸觸媒對進料油品質容忍度較高，意即可選用內含自由脂肪酸之低品質進料油。酸觸媒可同時酯化油中自由脂肪酸(如 eq. 2.3)及轉酯化三酸甘油酯。



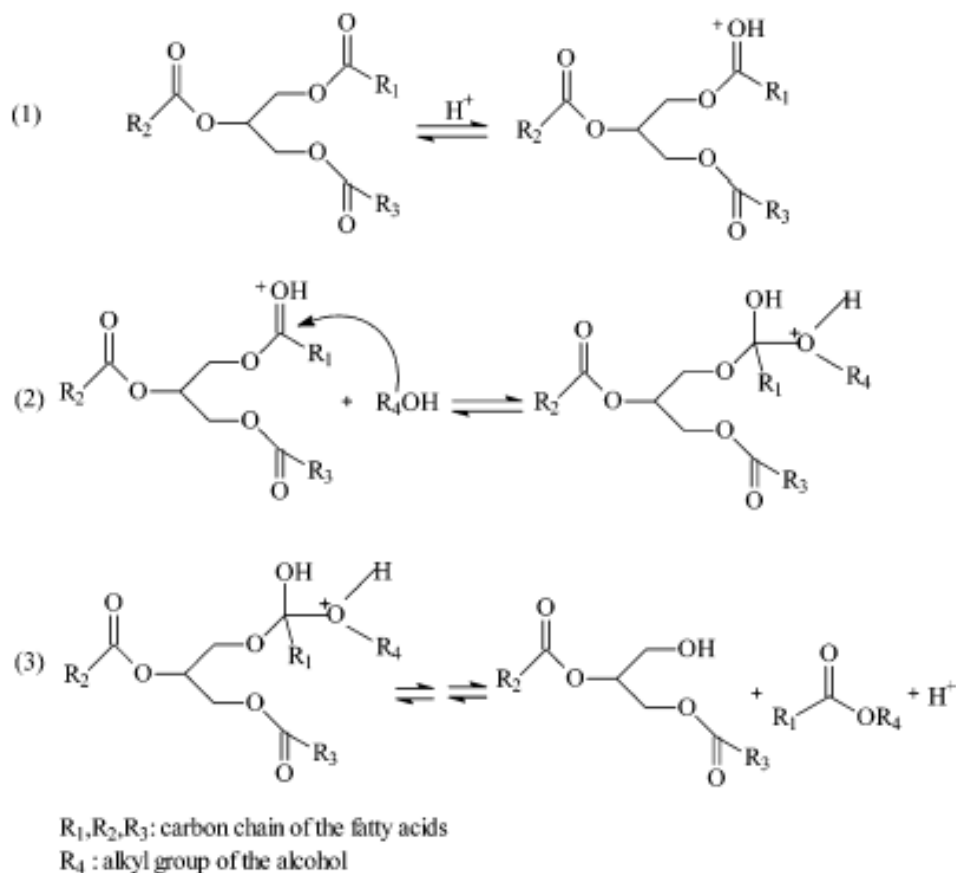


Fig. 2.3 Homogeneous Acid-catalyzed Reaction Mechanism for the Transesterification of Triglycerides[3]

S.Zheng 等人利用硫酸催化廢食用油以生產生質柴油。其研究結果顯示：於反應溫度  $70^\circ\text{C}$ 、油：甲醇：酸之莫耳比為 1：245：3.8、反應時間 4 小時，脂肪酸甲酯之莫耳分率為 99%；於反應溫度  $80^\circ\text{C}$ 、油：甲醇：酸之莫耳比為 1：74：1.9~1：245：3.8 範圍內、反應時間 4 小時，脂肪酸甲酯之莫耳分率為  $99\pm 1\%$ [19]。

由此研究可知，酸觸媒催化能力不受自由脂肪酸影響；反之，酸觸媒可將自由脂肪酸酯化成產物生質柴油。

然而，比較鹼觸媒、酸觸媒文獻可發現，酸觸媒催化時，需較高反應溫度及較長反應時間，此是因為酸觸媒轉酯化反應性較差，此可藉由反應機制來說明：於酸觸媒催化下，其關鍵步驟為  $\text{C}=\text{O}$  鍵被質子化(Protonation)，使  $\text{C}=\text{O}$  較易被醇

類產生親核攻擊(Nucleophilic attack)。相反地，鹼觸媒催化較為直接，醇類受鹼觸媒影響形成  $RO^-$  (Alkoxide ion)， $RO^-$  具有強親核性(Nucleophilicity)，可直接對  $C=O$  產生親核攻擊[3]。因此，酸觸媒催化轉酯化反應性較鹼觸媒差，故需以較高反應溫度增進其反應性，且需較長反應時間。Table 2.4 為自由脂肪酸、水分對酸、鹼觸媒之影響以及反應條件。

Table 2.4 The Influence of FFA and Water and Reaction Condition Catalyzed by Different Catalysts

Catalyst	Oil		Reaction condition	
	FFA	Water	Temp.	Pressure
base	saponification	hydrolysis & saponification	Usually 60°C	1atm
acid	esterification	hydrolysis & esterification	High temp.	High pressure

(4) 異相觸媒(Heterogeneous catalyst)：

異相觸媒催化須考慮反應物、生成物與觸媒接觸的關係，其反應路徑表示於

Fig. 2.4，其分成七個步驟[20]：

1. 反應物從反應液藉由外部擴散(External diffusion)至觸媒附近
2. 反應物經由擴散(Internal diffusion)至觸媒表面或孔洞中
3. 反應物吸附於觸媒活性基上
4. 進行反應
5. 生成物從觸媒活性基上脫附
6. 生成物經內部擴散離開觸媒表面或孔洞
7. 生成物藉外部擴散回到反應液中

一般應用於轉酯化反應生產生質柴油之異相觸媒即指固體觸媒。使用固體觸媒之優點為：產物分離容易、不會腐蝕管線、可省去中和液相觸媒步驟且處理固體廢棄物較液體廢棄物容易。另外，若固體觸媒可重複使用，則可降低觸媒成本。固體觸媒於生質柴油上的應用將在下一節詳細說明。

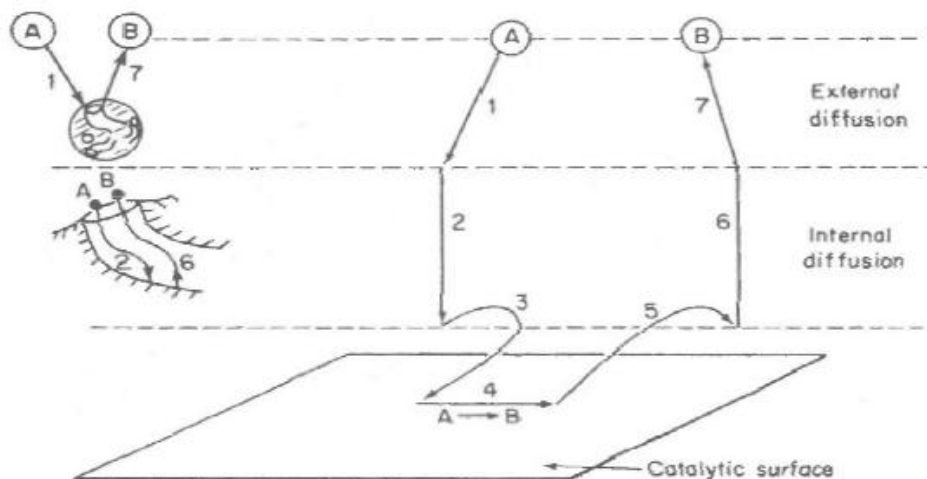


Fig. 2.4 Steps in a Catalytic Reaction[20]

## 2.2 固體觸媒

固體觸媒擁有產物分離容易、不會腐蝕管線、可省去中和液相觸媒步驟等優點，且若固體觸媒可重複使用，則可降低觸媒成本。目前研究固體觸媒主要可分為：固體鹼觸媒及固體酸觸媒。

### 2.2.1 固體鹼觸媒

固體鹼觸媒的優點為反應性佳，在較低溫度及常壓的反應環境下，可達到高產率。目前文獻上研究固體鹼觸媒包括：鹼性物質固定於支撐物上、陰離子交換樹脂以及金屬氧化物等[10]。

Ru Yang 等人以聚丙烯酸鈉(poly(sodium acrylate))支撐氫氧化鈉，製備出可耐水性的固體觸媒 NaOH/NaPAA。研究結果顯示，在醇油莫耳比為 6 比 1、反應溫度 60°C、NaOH/NaPAA 觸媒含量為 3wt% 且 NaOH 負載於聚丙烯酸鈉上的含量 (NaOH loading amount) 為 7.5mmol/g 時，在無水情況下，甲基酯產率可達 96%；而在水含量 2wt% 的情況下，甲基酯產率亦可保持在 87% 左右。文獻指出，NaOH/NaPAA 可耐水的原因為此觸媒本身吸水性很強，可將反應物中的水分吸收，且在反應時將水分維持於觸媒內，不釋放出來。因此，可克服水分對反應的影響 [21]。

Naomi Shibasaki-Kitakawa 等人比較不同的離子交換樹脂，包括陽離子交換樹脂 Diaion PK208 以及陰離子交換樹脂 HPA25、PA308、PA306 及 PA306s，對三油酸甘油酯及乙醇進行轉酯化反應。實驗結果顯示，交聯(Cross-linking)密度最低、顆粒最小的 PA306s 有最高反應速率，於醇油莫耳比為 10 比 1、反應溫度 50°C、觸媒含量 20~40% 時，約 2 小時後可達到 80% 轉化率。惟此觸媒須經過特殊步驟處理才可重複使用 [22]。

目前應用於固體鹼觸媒的金屬氧化物以鹼土族金屬氧化物為多，例如：MgO、CaO、SrO 等。

Xuejun Liu 等人以 SrO 進行大豆油轉酯化反應，於醇油莫耳比為 12 比 1、反

應溫度 65°C、觸媒含量 3% 時，約 30 分鐘後可達到 95% 以上產率，且此觸媒重複使用十次後，反應性並無明顯降低，說明此觸媒具有重複使用性[23]。

Masato Kouzu 等人以 CaO 進行大豆油轉酯化反應，實驗結果發現，新鮮觸媒反應性佳，第二次使用時活性下降，但多次使用後活性趨於穩定。進一步研究後發現，CaO 在剛開始進行轉酯化反應時，部分活性基會流失，而剩下的活性基會和產物甘油形成二甘油化鈣結構(Calcium diglycerate,  $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$ )，此結構為觸媒重複使用時真正使用的活性基[24]。

本實驗室先前研究亦製備粉末狀二甘油化鈣( $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$ )及顆粒狀二甘油化鈣( $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2/\text{CaCO}_3$ )固體觸媒。以粉末狀二甘油化鈣固體觸媒分別對模型化合物三油酸甘油酯、大豆油、葵花油及芥花油進行轉酯化反應。於醇油莫耳比 30 比 1、觸媒含量 1wt%、反應溫度 60°C、反應時間 3 小時後，使用芥花油所得甲基酯產率最低(~70%)，而使用大豆油則可達到 100% 甲基酯產率；另外亦使用顆粒狀二甘油化鈣固體觸媒搭配填充床反應器進行連續式反應，於醇油莫耳比 30 比 1、反應溫度 60°C、滯留時間 168 分鐘時，可達 95% 產率。且在重複使用性測試中，發現  $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2/\text{CaCO}_3$  觸媒之活性基不易流失，可重複使用並提供穩定產率[25]。

雖然固體鹼觸媒擁有反應性佳、可在溫和反應環境下達到高產率等優點，但其對油品品質較為嚴苛，油品中含過多的自由脂肪酸會產生皂化反應，造成生質柴油產率下降，產物難分離等缺點。

### 2.2.2 固體酸觸媒

固體酸觸媒除了具有固體觸媒產物分離容易、可省去中和液相觸媒步驟等優點外，亦可補足鹼觸媒無法使用於低品質進料油的缺點。固體酸觸媒可酯化油品中的自由脂肪酸，因此可選用低品質原料油，降低進料成本；此外，酯化後的產物亦為甲基酯(生質柴油)，故可充分利用原料。應用於生產生質柴油的固體酸觸媒包括：單氧化物及混合氧化物、含硫酸根的碳觸媒或金屬氧化物觸媒以及酸性離子樹脂等。

Sanjib Kumar Karmee 等人曾利用氧化鋅(ZnO)對水黃皮樹籽油(Crude oil of *Pongamia pinnata*)進行轉酯化反應，於醇油莫耳比 10 比 1、觸媒含量 11.5wt%、反應溫度 120°C、24 小時後達到 83% 產率[26]。

Cholada Komintarachat 等人使用含浸法，將二氧化矽(SiO<sub>2</sub>)、氧化鋅(ZnO)、氧化錫(SnO<sub>2</sub>)以及氧化鋁( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)浸泡在偏鎢酸銨(Ammonium metatungstate)水溶液中，製備出 WO<sub>x</sub>/ SiO<sub>2</sub>、WO<sub>x</sub>/ ZnO、WO<sub>x</sub>/ SnO<sub>2</sub> 及 WO<sub>x</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 四種觸媒，其目的是藉由鎢溶液，以加強這些觸媒載體的酸度。實驗結果顯示，WO<sub>x</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 為最佳觸媒，於醇油重量比 0.3 比 1、觸媒含量 1.0wt%、反應溫度 110°C、2 小時後可達到 98% 產率，且其觸媒可重複使用三次無明顯失活，但於第四次之後產率大幅下降[27]。

本實驗室先前研究親油性固體酸碳觸媒，其製備方式為：先將葡萄糖在高溫下鍛燒，形成由碳環(Carbon sheet)所組成的黑色碳固體，之後再浸泡至濃硫酸中，此時硫酸基會結合在碳環邊緣，形成此種固體酸觸媒之酸性點。實驗結果顯示，於醇油莫耳比 30 比 1、觸媒含量 3wt%、反應溫度 150°C、2 小時後可達到 90% 產率，且此碳觸媒可同時催化甲醇與棕櫚酸的酯化反應以及甲醇與大豆油的轉酯化反應[28]。

Kian Fei Yee 等人以無溶劑(Solvent-free)方式製備 Sulfated Zirconia Alumina(SZA)觸媒。一般含硫酸根的觸媒主要是將載體浸泡至濃硫酸中，使硫酸

根附著於載體上；而此觸媒製備方式則是使用二氯氧化鋯( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ )與硫酸銨( $(NH_4)_2SO_4$ )相互研磨而成，並加入氧化鋁( $Al_2O_3$ )，製備出 SZA 觸媒。其針對不同鍛燒溫度及不同鍛燒時間做最適化研究[29]。

雖然固體酸觸媒可解決自由脂肪酸影響，然而由前面文獻不難發現，固體酸觸媒反應性較差，因此需提高溫度來增加反應性，但因甲醇沸點較低( $\sim 68^\circ C$ )，因此需增加壓力以降低甲醇的氣化，故利用固體酸觸媒的缺點為須在較高溫度及較高壓力下進行反應，設備成本較為昂貴。



### 2.3 其他影響轉酯化反應因素

三酸甘油酯及醇類為轉酯化反應製備生質柴油的原料，不同進料油其三酸甘油酯組成含量有差異，此會影響產物甲基酯組成含量，進而影響生質柴油性質。另外，以不同醇類進行反應也會影響生質柴油性質。

Ertan Alptekin 等人使用不同植物油(Sunflower、Soybean、Canola、Corn 及 Cottonseed)，分別與甲醇進行轉酯化反應生成甲基酯，並測量這些甲基酯的燃油性質，量測結果如 Table 2.5 所示。此文獻亦將不同植物油生成的甲基酯與市售柴油依不同比例(2%、5%、10%、20%、50%、75%)混合。結果發現，密度及黏度隨著甲基酯混合含量增加而上升。流動點部份，除了芥花油甲基酯之外，其他甲基酯亦隨甲基酯混合含量增加而上升。但就整體來說，在市售柴油中填加 20%的甲基酯，對市售柴油的燃油性質並無重大影響[30]。



Table 2.5 Some Fuel Properties of Methyl Esters and Diesel Fuels[30]

Properties	Method	Methyl Ester					Diesel Fuels	
		SFOME	SOME	CROME	COME	CSOME	S.E	N.D
Density (g/cm <sup>3</sup> )	ASTM D941	0.884	0.885	0.884	0.883	0.884	0.842	0.837
Viscosity (mm <sup>2</sup> /s)	ASTM D445	4.03	3.97	4.18	4.34	4.06	3.43	2.71
Pour point (°C)	ASTM D97	-1	0	-1	-8	6	-6	<-21
Acid value (mgKOH/g)	AOCS Cd 3a-64	0.14	0.16	0.17	0.16	0.09	-	-
Ester content (%)	EN 14103	97.1	98.2	97.3	99.2	97.2	-	-
Total glycerine (%)	AOCS Ca 14-56	0.09	0.11	0.17	0.12	0.11	-	-
Free glycerin (%)		0.016	0.020	0.013	0.010	0.019	-	-
Calculated cetane index	ASTM D4737	60.9	60.1	60.9	61.5	60.3	57.8	55.8
Flash point (°C)	ASTM D93	157	139	192	107	149	58	55

SFOME : Sunflower oil methyl ester

SOME : Soybean oil methyl ester

CROME : Corn oil methyl ester

COME : Canola oil methyl ester

CSOME : Cottonseed oil methyl ester

S.E : Shell-Extra Diesel (commercial)

N.D : Normal Diesel (commercial)

H. Sanli 等人探討不同醇類對生產生質柴油的影響，如 Table 2.6 所示：甲醇在氫氧化鉀的催化下，於室溫反應 1 小時後即可達到 97.85% 的產率；乙醇無論是在氫氧化鉀或硫酸催化下，均無轉化率，此是由於乙醇純度不足(96%)所導致；而異丙醇在氫氧化鉀的催化下並無轉化率，但於硫酸催化下，於 48 小時後可得 96.2% 的轉化率。此外，轉化率的高低直接影響了燃油性質，轉化率高，則可降低油品的動黏度(Kinetic viscosity)，使油品更適合用於柴油引擎。作者預測 1-丁醇的反應性差於異丙醇，因此直接使用硫酸催化，於 110°C、48 小時後可得 97.5% 的產率。各甲基酯之動黏度與密度亦呈現於 Table 2.6[31]。

Table 2.6 Effects of Alcohol Type on Ester Conversion, Kinetic Viscosity, and Density[31]

Catalyst	Alcohol (alcohol:oil)	Temp. (°C)	Time (hr)	Conversion (%)	Kinetic viscosity (mm <sup>2</sup> /s)	Density (g/cm <sup>3</sup> )
KOH (1wt%)	methanol (6:1)	room temp.	1	97.85	4.49	0.8815
KOH (1.5wt%)	ethanol (20:1)	75	48	0	-	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (3wt%)	ethanol (20:1)	75	48	0	-	-
KOH (1.5wt%)	2-propanol (70:1)	77	48	0	12.58	0.8931
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (3wt%)	2-propanol (6:1)	77	48	96.20	6.02	0.8801
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (3wt%)	1-butanol (6:1)	110	48	97.5	4.90	0.8715

N. Saravanan 等人使用硫酸作催化劑，探討甲醇、乙醇及 1-丁醇對 Mahua 油(內含 14%FFA)進行轉酯化反應之影響，並針對轉酯化後所生成的酯類進行燃油性質分析。由實驗結果顯示，1-丁醇在不同醇油比、不同觸媒含量、不同反應時間等參數下均有最高產率，此結果是因為反應溫度為各醇類之沸點，1-丁醇沸點最高(117°C)，因此在各實驗參數中，產率皆為最高；而甲醇因為沸點最低(65°C)，於各個實驗參數中，產率較為偏低。Table 2.7 為原 Mahua 油及各酯類的燃油性質分析 [32]。

Table 2.7 Fuel Properties of Mahua Oil Esters[32]

Properties	Mahua Oil	Methyl ester	Ethyl ester	Butyl ester
Kinematic viscosity @40°C, mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	37	7.2	6.8	4.7
Specific gravity @35°C	0.895	0.875	0.865	0.854
Flash point °C	208	145	150	160
Fire point °C	225	155	162	170
Gross heating value (MJ kg <sup>-1</sup> )	41	42.3	43.2	44.5

## 2.4 反應設計

低品質進料油中含有較多的自由脂肪酸以及水分。水分可藉由加熱去除，且水分對於生產生質柴油的影響主要為將已生成的產物甲基酯水解為自由脂肪酸及醇類，因此自由脂肪酸實為影響生質柴油製備的主要因素。本實驗目的將著重於解決自由脂肪酸對生產生質柴油的影響。以下有兩個方法可解決自由脂肪酸對生產生質柴油的影響。

### 2.4.1 一步驟反應

一步驟反應為利用酸觸媒。如同前面提過，酸觸媒可同時將油中的自由脂肪酸酯化成甲基酯，以及將三酸甘油酯轉酯化成甲基酯，故低品質進料油中的自由脂肪酸對酸觸媒並不會造成影響。由於此反應為酯化與轉酯化同時進行因此稱為一步驟反應。本實驗將選用固體酸觸媒來進行此一步驟反應，其相關文獻已於 2.2.2 固體酸觸媒部分說明，於此不再贅述。

### 2.4.2 兩步驟反應

兩步驟反應是利用酸觸媒先進行酯化反應，去除油品中的自由脂肪酸，再利用鹼觸媒進行轉酯化反應。此兩步驟反應優點為可在較低溫度及常壓下進行反應，且充分利用鹼觸媒對轉酯化反應快速的優勢，以下為兩步驟反應之相關文獻。

Hanny Johanes Berchmans 等人針對自由脂肪酸含量高(15%FFA)的麻瘋樹油(Jatropha Curcas L. Seed Oil, CJCO)，分別利用一步驟液體鹼觸媒反應以及兩步驟先酸後鹼反應來進行催化。實驗結果顯示，使用一步驟液體鹼觸媒進行催化時，於醇油比 70%w/w、氫氧化鈉含量 3.3%w/w、反應溫度 65°C、反應時間 2 小時後，僅得產率 55%。而使用兩步驟反應時，其第一步驟先利用硫酸對自由脂肪酸進行酯化反應，於醇油比 60%w/w、硫酸含量 1%w/w、反應溫度 50°C、反應時間 1 小時後，自由脂肪酸濃度小於 1%且酸價為 2mgKOH/g-oil；接下來，第二步驟利用氫氧化鈉對油中的三酸甘油酯進行轉酯化反應，於醇油比 24%w/w、氫氧化鈉含量 1.4%w/w、反應溫度 65°C、反應時間 2 小時後，可獲得甲基酯產率 90%。由此可

知，鹼觸媒轉酯化過程中，高含量的自由脂肪酸會嚴重地降低甲基酯產率，而使用兩步驟反應，先以酸酯化油中的自由脂肪酸，可有效地提高甲基酯產率[33]。

Manop Charoenchaitrakool 等人針對廢炸油(Waste Frying Oil)使用兩步驟反應生產生質柴油，且使用實驗設計方法中的 Box-Behnken Design 預測第一步驟與第二步驟的最適反應條件。第一步驟最適反應條件：醇油莫耳比 6.1 比 1、硫酸含量 0.68wt%、反應溫度 51°C、反應時間 1 小時；第二步驟最適反應條件：醇油莫耳比 9.1 比 1、氫氧化鉀含量 1wt%、反應溫度 55°C、反應時間 1 小時，其預測最後甲基酯產率為 89.35%。實際採用上述最適反應條件進行反應，所得甲基酯產率為 90.56±0.28%，與預測值相近[34]。

Grisel Corro 等人亦利用兩步驟方法對 FFA 含量約 18% 的癩瘋樹油進行反應。其第一步驟選用  $\text{SiO}_2 \cdot \text{HF}$  固體酸觸媒，於醇油莫耳比 12 比 1、觸媒含量 10wt%、反應溫度 60°C、反應時間 2 小時後，其 FFA 轉化率約可達到 90% 以上，且觸媒可重複使用；其第二步驟則以氫氧化鈉作為轉酯化反應之觸媒[35]。

兩步驟反應的反應步驟較為繁瑣，但因其可在較低溫度及常壓下進行反應，因此有設計成連續式反應器之潛力。由上述文獻可看出，目前兩步驟反應所使用的觸媒大多還是液體觸媒，因此本實驗將使用固體酸、固體鹼觸媒於兩步驟反應。

## 第三章 實驗方法

### 3.1 實驗藥品與儀器設備

#### 3.1.1 實驗藥品

- (1) 甲醇(Methanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ): >99.8%, FLUKA
- (2) 異丙醇(2-propanol,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ ): >99.8%, SIGMA-ALDRICH
- (3) 棕櫚酸甲基酯(Methyl palmitate,  $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$ ): >99%, SIGMA
- (4) 硬脂酸甲基酯(Methyl stearate,  $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}_2$ ): 99%, SIGMA
- (5) 油酸甲基酯(Methyl oleate,  $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$ ): 99%, ALDRICH
- (6) 亞油酸甲基酯(Methyl linoleate,  $\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_2$ ): 99%, SIGMA
- (7) 亞麻酸甲基酯(Methyl linolenate,  $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_2$ ): 99%, SIGMA
- (8) 二氯化鋯(Zirconyl chloride octahydrate,  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ): 98+%, ACROS
- (9) 硫酸銨(Ammonium sulfate,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ): 99.5%, ACROS
- (10) 氧化鋁(Aluminum oxide,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ): Type A-5, SIGMA
- (11) 氧化鈣(Calcium oxide,  $\text{CaO}$ ): 98%, SIGMA-ALDRICH
- (12) 甘油(Glycerol,  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ): 99%, Riedel-de Haen
- (13) 氫氧化鈉(Sodium hydroxide,  $\text{NaOH}$ ): Pellets, SIGMA-ALDRICH
- (14) 鹽酸(Hydrochloric acid,  $\text{HCl}$ ): 36.5-38.0%, J.T. Baker
- (15) 棕櫚酸(Palmitic acid,  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ ): Riedel-de Haen
- (16) 苯亞甲基苯乙酮(Benzalacetophenone,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}$ ): ALDRICH
- (17) 蒽醌(Anthraquinone,  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$ ): 97%, ALDRICH
- (18) 4-硝基甲苯(4-Nitrotoluene,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ ): 99%, ALDRICH
- (19) 2,4-二硝基苯胺(2,4-Dinitroaniline): 98%, ALDRICH
- (19) 苯甲酸(Benzoic acid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ): 99.5~100.5%, SIGMA-ALDRICH
- (20) 酚酞(Phenolphthalein): 98-102%, Riedel-de Haen

- (21) 統一大豆沙拉油(Soybean oil)：統一企業
- (22) 正義香豬油：正義股份有限公司
- (23) 雅勝純豬油：雅勝冷凍食品股份有限公司
- (24) 學校餐廳廢食用油：臺灣大學女九宿舍餐廳
- (25) 承德廢食用油：承德油脂股份有限公司



### 3.1.2 儀器設備

- (1) 管型鍛燒爐(Furnace)：Leton，1100W，1400°C，Eurotherm 808 溫控程式
- (2) 方型鍛燒爐(Furnace)，Eurotherm 818P 程式控制器
- (3) 烘箱(Dry Oven)：DENG YNG INSTRUMENTS，DH400
- (4) 水流抽氣機(Aspirator)：AS-3，Newlab Instruments Co., Ltd
- (5) 氣相層析儀-火焰離子化偵測器(Gas Chromatography-Flame Ionization Detector，GC-FID)：HP 6890；Column：HP-INNOWAX
- (6) 離心機(Centrifuge)：Digisystem Laboratory Instruments Inc.
- (7) 移液管(Pipet)：GILSON
- (8) 超音波震盪洗淨器(Ultrasonic Cleaner)：DC300，Delta
- (9) 酸鹼度測量器(PH meter)：6091，JENCO
- (10) X光繞射儀(X-Ray Diffractometer，XRD)：Rigaku，Ultima IV
- (11) 傅立葉轉換紅外線光譜儀(Fourier-Transform Infrared Spectrometer)：Thermo Nicolet, Nexus 470
- (12) 比表面積與孔洞分佈測量儀(Specific area and pore size distribution instrument)：Micrometry，Tristar
- (13) 高壓反應器(Autoclave)：Parr 4650
- (14) 溫度控制器(Temperature Controller)：TC-10A，MACRO FORTUNATE
- (15) 攪拌器(Speed Controller)：G-100S，SHIN KWANG MACHINERY
- (16) 濾紙(Filter paper)：Whatman 52

## 3.2 觸媒製備

### 3.2.1 固體酸觸媒 Sulfated Zirconia Alumina(SZA)

SZA 觸媒依照 Kian Fei Yee 等人[29]方法，製備出 SZA-500 及 SZA-600 兩種不同鍛燒溫度觸媒，製備流程如 Fig. 3.1。

#### (1) Sulfated Zirconia Alumina-500 (SZA-500)

取  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  依莫耳數比 1:6，在室溫下以瑪瑙研鉢研磨 15 分鐘，之後依質量比 2:1 加入  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，研磨 10 分鐘，研磨後靜置於室溫 18 小時，最後以升溫速度  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  升溫至  $500^\circ\text{C}$  後，持溫鍛燒 5 小時，即得 Sulfated Zirconia Alumina-500 觸媒，以 SZA-500 表示。

#### (2) Sulfated Zirconia Alumina-600 (SZA-600)

製備方法同 SZA-500，惟鍛燒溫度更改至  $600^\circ\text{C}$ ，以 SZA-600 表示。

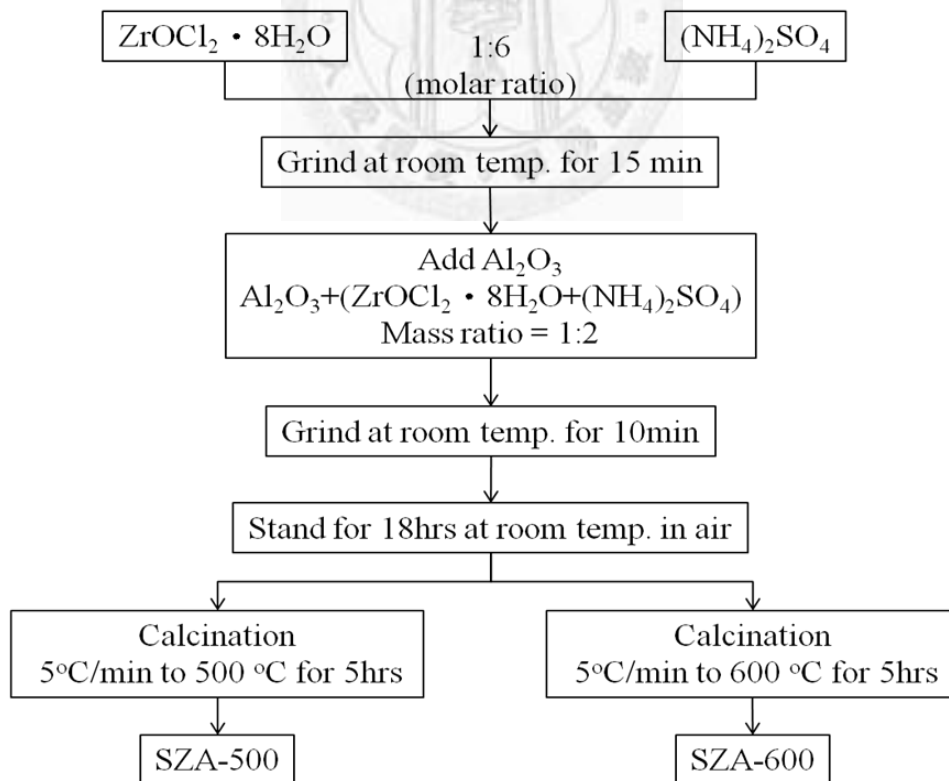


Fig. 3.1 Preparation Procedure of Sulfated Zirconia Alumina[29]

### 3.2.2 固體鹼觸媒 $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$

$\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$  固體鹼觸媒製備流程表示於 Fig. 3.2。氧化鈣以升溫速度  $6^\circ\text{C}/\text{min}$  升溫至  $900^\circ\text{C}$  後，持溫鍛燒 1.5 小時，並於鍛燒過程中通入氦氣。之後，將已鍛燒氧化鈣與 50vol% 甲醇及 50vol% 甘油在甲醇迴流溫度下(約  $68^\circ\text{C}\sim 70^\circ\text{C}$ )，持續攪拌 2 小時。攪拌結束後，將溶液取出離心，並將離心後的固體部分以甲醇重複清洗數次。最後將其放入  $80^\circ\text{C}$  烘箱烘乾，即得  $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$  固體鹼觸媒。氧化鈣鍛燒目的為清除附著於其表面二氧化碳及水氣，而攪拌時加入甲醇則是作為氧化鈣及甘油之間的溶劑。主要觸媒結構合成反應表示於 eq. 3.1[11, 24]。

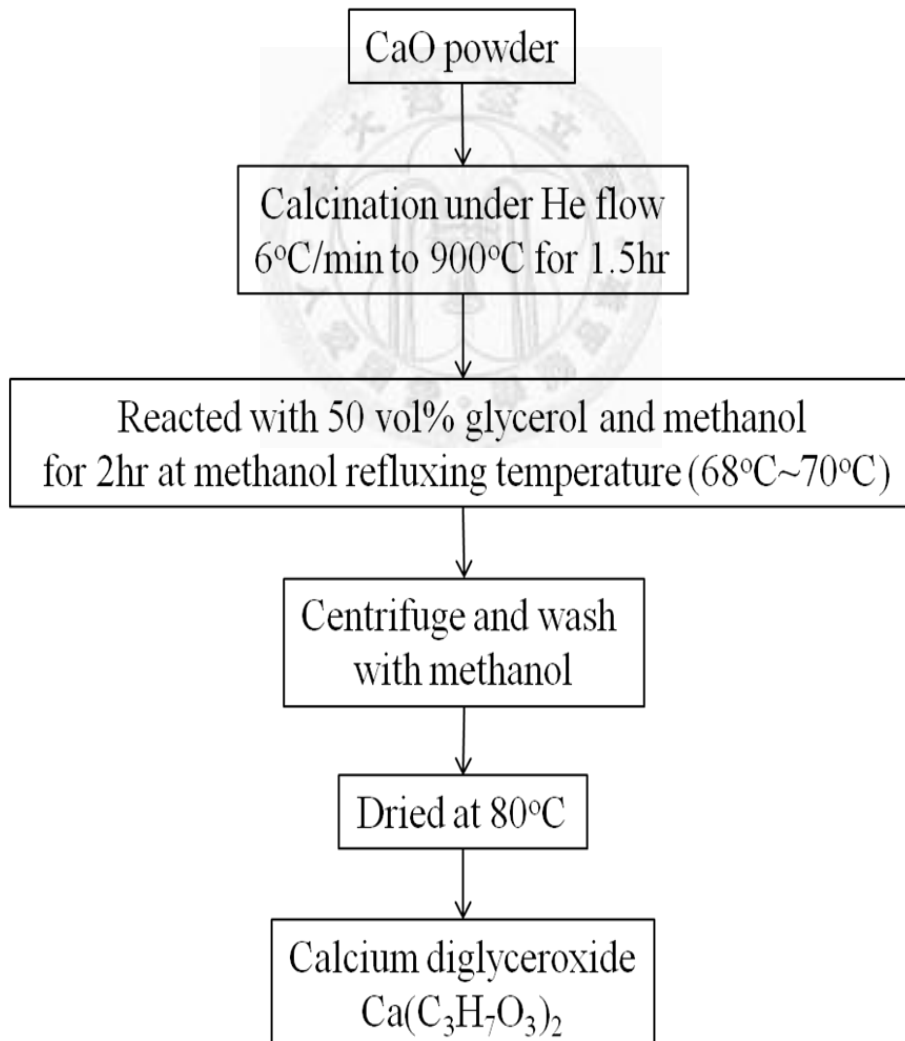
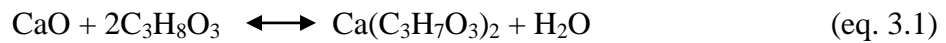


Fig. 3.2 Preparation Procedure of Calcium Diglyceroxide  $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$ [11, 24]

### 3.3 觸媒分析原理

#### 3.3.1 X 光繞射儀(X-Ray Diffractometer, XRD)[36]

X 光為高能量、短波長的電磁波，其波長範圍相近於固體的原子間距，因此可利用 X 光繞射來觀察化合物晶型結構(Crystal structure)。如 Fig. 3.3 表示，當入射的 X 光與晶格面夾角為  $\theta$ ，使得兩道光束的波程差(SQ+QT)為光束波長的整數倍( $n\lambda$ )時，入射的 X 光將會在此晶格面發生繞射，此即為布拉格定理(Bragg's Law)，如 eq. 3.2、eq. 3.3 表示。

$$n\lambda = SQ+QT \quad (\text{eq. 3.2})$$

或是

$$n\lambda = d_{hkl}\sin\theta + d_{hkl}\sin\theta = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (\text{eq. 3.3})$$

其中， $n$  為整數、 $\lambda$  為入射 X 光波長、 $d_{hkl}$  為晶格平面與平面間的距離。因不同晶格有不同組  $\theta$  角，藉由測量  $\theta$  角，可檢測觸媒樣品的晶型及種類。

本實驗使用之 X 光繞射儀，其型號為 Rigaku, Ultima IV，以  $\text{CuK}\alpha$  為 X 光源(波長=1.5418Å)。儀器設定參數如 Table 3.1。樣品處理方式：將粉末狀觸媒樣品平鋪於 XRD 專用載台上，並將載台置於 X 光繞射儀指定處。確認儀器各項參數皆符合設定後即可開始檢測。

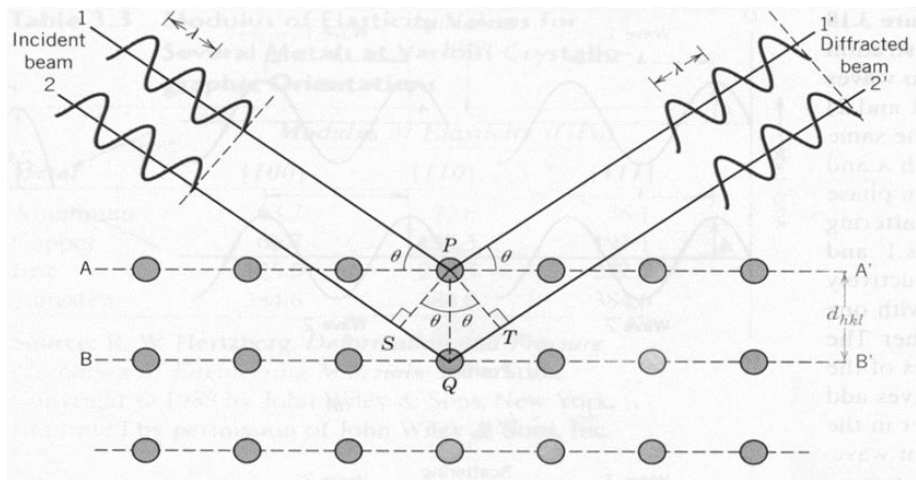


Fig. 3.3 Diffraction of X-Rays by Planes of Atoms[36]

Table 3.1 XRD Operation Condition

XRD 型號	Rigaku , Ultima IV
X 光光源	CuK $\alpha$ (波長=1.5418Å)
操作電壓/電流	40kV/40mA
Scan axis(Scanning Mode)	2Theta/Theta
Method(Scanning Type)	Continuous
DivSlit	0.2mm
DivH.L.Slit	5mm
SctSlit	open
RecSlit	open

### 3.3.2 傅立葉轉換紅外線光譜儀(Fourier-Transform Infrared Spectrometer)[37]

電子能態(Energy state)約略可分成三類：電子能階(Electronic state)、振動能階(Vibrational state)、轉動能階(Rotational state)等；紫外光、可見光、紅外線與較低的能量輻射，分別可將電子從低能階激發至更高能階。本實驗著重於紅外線輻射的偵測。

根據量子力學理論(Quantum mechanics)，振動能階的激發與電子躍升偶極矩(Electronic transition dipole moment)有關，如 eq. 3.4 表示，電子躍升偶極矩是由振動能階與電子本身偶極矩(Electric dipole moment)等兩函數的重疊積分。假使電子本身偶極矩與振動躍升(Vibrational transition)有關，如  $1s \rightarrow 2p$ ，則電子躍升偶極矩存在；反之，若電子本身偶極矩與振動躍升無關，例如  $1s \rightarrow 2s$ ，則電子本身偶極矩為零，積分後電子躍升偶極矩亦為零。

此外，相同分子間化學鍵的對稱伸縮振動(Symmetric stretching vibration)，如氧或氮，因電子本身偶極矩沒有變化，所以在 IR 中很難偵測到訊號。總而言之，分子中的振動必須改變分子偶極矩才能吸收紅外線，偶極矩改變越大，吸收峰強度越大。

$$\overline{M} \propto \int \varphi_{E'}^*(\vec{r}, \vec{R}) \overline{\mu}_e \varphi_E(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r} \quad (\text{eq. 3.4})$$

其中，

$\overline{M}$  : Electronic transition dipole moment

$\varphi_{E'}^*$  : Electronic wavefunction of final state

$\varphi_E$  : Electronic wavefunction of initial state

$(\vec{r}, \vec{R})$  : Position vectors of electron and nucleus

$\overline{\mu}_e$  : Electric dipole moment =  $\sum q_i \vec{r}_i$

本實驗所使用的傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)其廠牌為 Thermo Nicolet；型號為 Nexus 470。此光譜儀以鏡面反射技術(Specular reflectance)收集 IR 訊號。鏡面

反射技術是量測表面的反射光線，紅外線自光源經過七次反射後，進入偵測器偵測訊號，獲得相對於標準品的反射比率，而粉體樣品置於第四次反射物的位置上。實驗裝置圖及紅外光反射路線圖表示於 Fig. 3.4，紅外線會經過七次反射，而粉體樣品置於第四反射物位置。

本實驗樣品檢測處理步驟為：將少量樣品座架設於 FTIR 內，倒入約 0.2 克粉末狀觸媒樣品，並確認樣品位於紅外光通過路徑上；選定偵測器(Detector)為 MCT/A、Resolution 為  $4\text{cm}^{-1}$ 、以 KBr 作為檢測背景值；設定完成後，即可開始檢測。

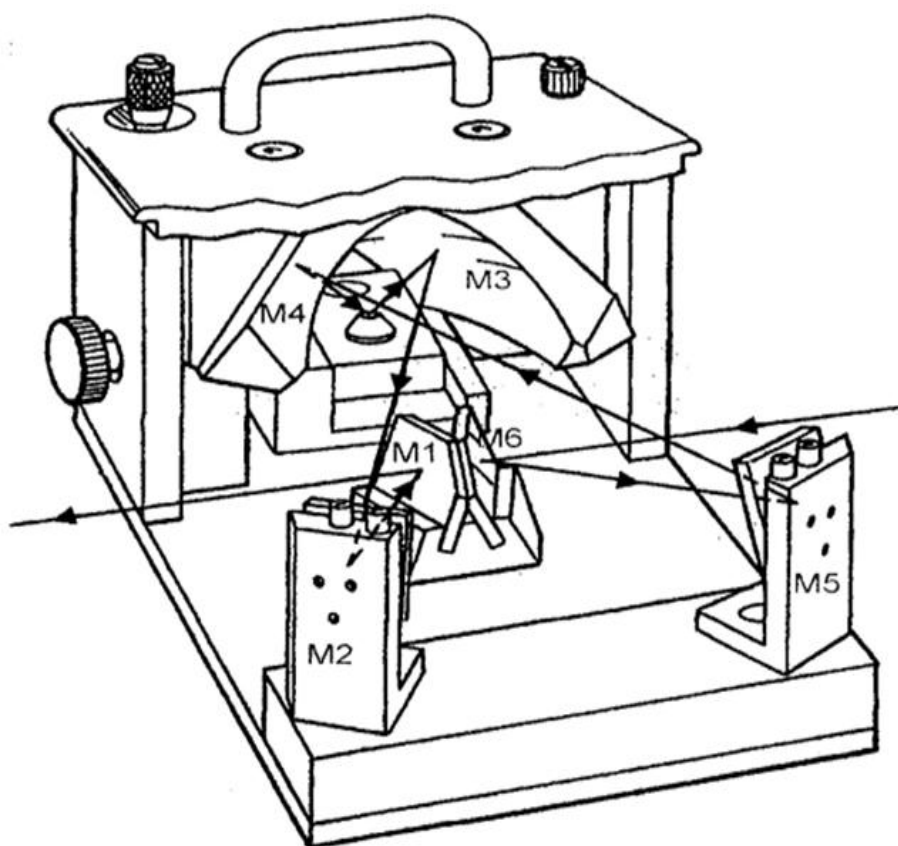


Fig. 3.4 Experiment Setup and IR Reflection Diagram[38]

### 3.3.3 比表面積分析儀(Specific Surface Area Analyzer)[39]

量測比表面積最常用方法為水銀壓入法及氣體吸附法，前者適合測量孔隙徑大於 100Å 之粉體，後者適合量測孔隙徑小於 100Å 之粉體。本實驗以氣體吸附法量測觸媒比表面積。

氣體吸附法為使待測粉體表面吸附已知大小氣體分子，藉由氣體吸附量以求得待測粉體之比表面積。一般量測比表面積時，可藉由 Langmuir 式或 BET 式來表示氣體吸附量與壓力之間的關係。

Langmuir 式假設固體表面吸附分子之間無相互作用力，且僅單一分子吸附。由此假設可推導出 eq. 3.5，並由  $P/V$  與  $P$  之關係可求出  $V_m$ 。利用  $V_m$  及已知大小之吸附分子，可計算出待測粉體之比表面積。

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{V_m b} + \frac{P}{V_m} \quad (\text{eq. 3.5})$$

其中，

$P$ ：壓力

$V$ ：總吸附量(ml/g)

$V_m$ ：單位重量之固體表面全部被單層分子覆蓋時之吸附量(ml/g)

$b$ ：吸附強度相關函數

由於 Langmuir 式僅能表示單層分子吸附狀態，但大多數固體會吸附多層分子，因此以 Langmuir 式為基礎並考量多層吸附推導出 BET 式，如 eq. 3.6。將  $\frac{P}{V(P_0-P)}$  對  $\frac{P}{P_0}$  圖，可得斜率  $\frac{C-1}{V_m C}$  及截距  $\frac{1}{V_m C}$ ， $V_m$  等於  $1/(\text{斜率} + \text{截距})$ 。利用  $V_m$  及已知大小之吸附分子，可計算出待測粉體之比表面積。

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (\text{eq. 3.6})$$

其中，

$P_0$  為飽和蒸汽壓； $C$  為吸附熱相關常數

本實驗使用的比表面積儀，廠牌為 Micrometry、型號為 Tristar。在將觸媒樣品置入比表面積儀檢測前，需進行除氣(degas)步驟，確認樣品可達一定真空度，並去除樣品中吸附之水氣。除氣步驟：取略大於 100 毫克之粉末狀觸媒置於樣品管中，進行常溫抽真空除氣(degas)，除氣步驟進行時間約一天。除氣後壓力需低於  $50 \times 10^{-3}$  torr，則此樣品適宜進行檢測；若未低於此壓力，則不適宜進行檢測。除氣步驟完成後，須重新秤重，確認樣品仍大於 100 毫克，此為降低樣品管管壁對檢測結果造成影響，之後即可將樣品管移入比表面機儀內。

將樣品管置入比表面機儀後，以液態氮控制樣品溫度，使樣品維持於低溫狀態，並以量液尺確認液態氮液面高度超過其液面指示標記。架設完成後即可開始檢測。



### 3.3.4 固體酸性質[40]

固體酸性質可分為酸強度(Acid strength)以及酸度(Acidity)。

酸強度的定義是指一固體酸，將吸附於其表面的鹼(Neutral base)轉變為其共軛酸的能力，通常以 Hammett 酸函數  $H_0$  值表示。

如果反應過程是將固體表面的質子轉移到吸附鹼上，則酸強度可表示成：

$$H_0 = pK_a + \log[B] / [BH^+] \quad (\text{eq. 3.7})$$

[B]：鹼(鹼指示劑)濃度

[BH<sup>+</sup>]：共軛酸濃度

$pK_a$ ： $pK_{BH^+}$

如果反應過程為吸附鹼將其電子對轉移到固體表面，則酸強度可表示成：

$$H_0 = pK_a + \log[B] / [AB] \quad (\text{eq. 3.8})$$

[AB]：與路易斯酸或電子對接受者 A 反應的鹼之濃度

某些化合物在鹼形式的顏色與其共軛酸形式的顏色不同，這些化合物被稱為顏色指示劑。藉由吸附在固體表面的指示劑顏色轉變，可用來測量固體酸之酸強度。如果指示劑顏色為其共軛酸顏色，代表固體酸的 Hammett 酸函數  $H_0$  等於或小於指示劑共軛酸的  $pK_a$ ，而  $H_0$  值越小代表酸強度越強。舉例來說，某一固體酸使 benzalacetophenone ( $pK_a = -5.6$ ) 呈黃色 (benzalacetophenone 共軛酸形式顏色)，而使 anthraquinone ( $pK_a = -8.2$ ) 呈無色 (anthraquinone 鹼形式顏色)，則代表此固體酸之酸強度介於  $H_0 = -5.6 \sim H_0 = -8.2$  之間。Table 3.2 為測定酸強度之常用指示劑。

Table 3.2 Basic Indicators Used for the Measurement of Acid Strength[40]

Indicators	Color		pK <sub>a</sub> <sup>1</sup>	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] <sup>2</sup> /%
	Base-form	Acid-form		
Neutral red	yellow	red	+6.8	8x10 <sup>-8</sup>
Methyl red	yellow	red	+4.8	-
Phenylazonaphthylamine	yellow	red	+4.0	5x10 <sup>-5</sup>
p-Dimethylaminoazobenzene	yellow	red	+3.3	3x10 <sup>-4</sup>
2-Amino-5-azotoluene	yellow	red	+2.0	5x10 <sup>-3</sup>
Benzeneazodiphenylamine	yellow	purple	+1.5	2x10 <sup>-2</sup>
Crystal violet	blue	yellow	+0.8	0.1
p-Nitrobenzeneazo-(p'-nitro-diphenylamine)	orange	purple	+0.43	-
Dicinnamalacetone	yellow	red	-3.0	48
Benzalacetophenone	colorless	yellow	-5.6	71
anthraquinone	colorless	yellow	-8.2	90
2,4,6-Trinitroaniline	colorless	yellow	-10.10	98
p-Nitrotoluene	colorless	yellow	-11.35	<sup>3</sup>
m-Nitrotoluene	colorless	yellow	-11.99	<sup>3</sup>
p-Nitrofluorobenzene	colorless	yellow	-12.44	<sup>3</sup>
p-Nitrochlorobenzene	colorless	yellow	-12.70	<sup>3</sup>
m-Nitrochlorobenzene	colorless	yellow	-13.16	<sup>3</sup>
2,4-Dinitrotoluene	colorless	yellow	-13.75	<sup>3</sup>
2,4-Dinitrofluorobenzene	colorless	yellow	-14.52	<sup>3</sup>
1,3,5-Trinitrotoluene	colorless	yellow	-16.04	<sup>3</sup>

<sup>1</sup> pK<sub>a</sub> of the conjugate acid, BH<sup>+</sup>, of indicator, B, (=pK<sub>BH<sup>+</sup></sub>)

<sup>2</sup> wt. percent of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in sulfuric acid solution which has the acid strength corresponding to the respective pK<sub>a</sub>

<sup>3</sup> The indicator is liquid at room temperature and acid strength corresponding to the indicator is higher than the acid strength of 100 percent H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

依照酸強度的不同，可將固體酸區分為一般固體酸以及固體超強酸(Super solid acid)兩類。固體超強酸為其酸強度比 100%的濃硫酸之酸強度  $H_0=-11.93$  還要強，即  $H_0 < -11.93$ 。因此，若  $H_0 < -11.93$  之固體酸，則屬固體超強酸；反之，即為一般固體酸。

酸度(Acidity)為固體酸表面所含酸性點數目，通常以每單位固體酸重量所含酸性點的毫莫耳數( $\text{mmol H}^+/\text{g}$ )來表示。

本實驗固體酸觸媒酸強度測試方法如下[10, 41]：

首先，取 benzalacetophenone 0.15g、anthraquinone 0.05g、4-Nitrotoluene 0.1g 分別以甲苯溶解，並稀釋體積至 25 毫升，配製成 benzalacetophenone(約 0.03M)、anthraquinone( $9.605 \times 10^{-3}\text{M}$ )、4-Nitrotoluene(約 0.03M)三種指示劑溶液。另外，取 2.0g SZA-500、SZA-600 兩種固體酸觸媒置入  $80^\circ\text{C}$  烘箱乾燥，其目的為去除觸媒表面吸附水氣。之後，各取 1.2 毫升 benzalacetophenone、anthraquinone、4-Nitrotoluene 三種指示劑溶液，加入已乾燥後觸媒，並觀察其顏色變化。

本實驗檢測固體酸觸媒之酸度使用酸鹼逆滴定法搭配電位測量法來測量。實驗方法如下：

首先，配置 0.01N 氫氧化鈉及 0.04N 鹽酸，並將待測觸媒置入  $80^\circ\text{C}$  烘箱，去除觸媒表面吸附水氣。取氫氧化鈉 100 毫升及待測觸媒 0.1g，攪拌半小時，以確保氫氧化鈉與酸觸媒酸鹼中和反應完全。接下來，以每 1 毫升為操作點加入鹽酸，並逐步記錄溶液 pH 值變化。經由作圖後，先判別 pH 值是否在中性點( $\text{pH}=7$ )附近變化劇烈，之後，將 pH 值對體積二次微分後與鹽酸使用量作圖，當  $\Delta^2\text{pH}/\Delta V^2 = 0$  之點，即為當量點。由當量點對應的鹽酸使用量，可推算出氫氧化鈉與酸觸媒進行酸鹼中和反應後剩餘的氫氧化鈉量，進而可再推算出酸觸媒行酸鹼中和反應時所消耗氫氧化鈉的量，此等同於固體酸觸媒的酸度。

### 3.3.5 固體鹼性質[40]

固體鹼性質可分為鹼強度(Basic strength)以及鹼密度(Basicity)。

鹼強度的定義為一固體鹼可將吸附於其表面的電中性酸(Electrically neutral acid)轉變為其共軛鹼的能力，亦或是固體鹼表面可提供電子對給酸的能力。鹼強度與酸強度概念相似，亦可用指示劑法來測定其鹼基強度。當一電中性酸指示劑吸附於固體鹼表面上，若指示劑顏色轉變為其共軛鹼顏色，則代表此固體鹼強度大於指示劑強度，意即此固體鹼具有足夠強度給予指示劑電子，如 eq. 3.9。而固體鹼強度  $H_-$  可由 eq. 3.10 求得。Table 3.3 為測定鹼強度之指示劑。



$$H_- = pK_a (=pK_{BH}) + \log[B^-]/[BH] \quad (\text{eq. 3.10})$$

其中，

BH：酸形式指示劑

$\bar{B}$ ：固體鹼

$B^-$ ：鹼形式指示劑

鹼密度(Basicity)則是指固體鹼所含鹼基數目，通常以每單位固體鹼重量所含鹼基的毫莫耳數(mmol/g)來表示。

本實驗測量觸媒鹼強度方法如下[11]：

首先，各取 Phenolphthalein、2,4-Dinitroaniline 指示劑粉末 0.01g，分別溶於 10g 甲醇，配製成 0.1wt% 指示劑溶液。之後秤取 0.1g  $Ca(C_3H_7O_3)_2$  觸媒，加入指示劑後，觀察其顏色變化。

測量觸媒鹼密度的方法為：秤取 0.1g  $Ca(C_3H_7O_3)_2$  觸媒，浸泡於甲醇溶液中，加入數滴 0.1wt% Phenolphthalein 指示劑，指示劑與鹼基結合後，觸媒表面呈現紫色。緩慢加入苯甲酸甲醇溶液進行滴定，待  $Ca(C_3H_7O_3)_2$  觸媒表面變回白色時，記錄苯甲酸甲醇溶液消耗量。藉由苯甲酸消耗量的莫耳數等於固體鹼基之莫耳數，可求得  $Ca(C_3H_7O_3)_2$  觸媒之鹼密度。

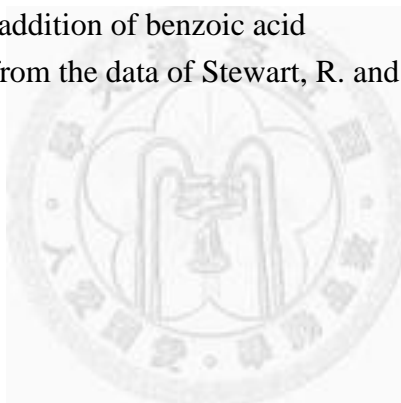
Table 3.3 Indicators Used for the Measurement of Basic Properties[40]

Indicators	Color		pK <sub>a</sub> <sup>1</sup>
	Acid-form	Base-form	
Bromothymol blue	yellow	green	7.2
Phenolphthalein	colorless	red	9.3
2,4,6-Trinitroaniline	yellow	reddish-orange	12.2
2,4-Dinitroaniline	yellow	violet	15.0
4-Chloro-2-nitroaniline	yellow	orange	17.2
4-Nitroaniline	yellow	orange	18.4
4-Chloroaniline	colorless	pink <sup>2</sup>	26.53
Diphenylmethane	colorless	yellowish-orange	35.0
Cumene	colorless	pink	37.0

<sup>1</sup> pK<sub>a</sub> of indicator, BH, (=pK<sub>BH</sub>)

<sup>2</sup> The color disappears with addition of benzoic acid

<sup>3</sup> This value was estimated from the data of Stewart, R. and Dolman, D. : Can. J. Chem., 45, 925(1967)



### 3.4 一步驟固體酸觸媒反應實驗流程

#### 3.4.1 豬油/廢食用油預處理

##### (1) 豬油預處理

豬油在室溫狀態下為固體或黏稠度極高的液體(含部份固體)，因此在實驗前先以溫熱水水浴加熱。此目的為使豬油變成黏稠度較低之液體，以混合均勻及方便量取反應物。整個水浴加熱過程約為 20 分鐘。

##### (2) 廢食用油預處理

廢食用油來源有二，分別是：學校餐廳及承德油脂公司。因其油品狀態不同，故有不同處理方法。

學校餐廳廢食用油原始油品為大豆油，其取得時為液體狀態，在實驗前以兩次過濾步驟進行預處理。第一次過濾：以孔徑約 1mmx1mm 之雙層網進行過濾，此目的為過濾油品中之大食物殘渣；第二次過濾：以 Whatman 52 濾紙進行過濾，此目的為過濾油品中之固體懸浮粒子。

承德油脂公司廢食用油取得時呈現分層狀態，上層為液體，下層為固體，因此先以溫熱水隔水加熱，待固態物質完全融化且混合均勻後再行過濾步驟。此油品僅以 Whatman 52 濾紙進行過濾，以去除油品中之固體微粒。由於承德油脂公司廢食用油在室溫中易再度變回固體，因此在過濾過程中，欲過濾油品及已過濾油品皆以水浴方式維持在 60°C 左右，以維持油品流動性，方便過濾。已過濾完之廢食用油因儲存於室溫，故會凝固成固(膏)狀，因此在實驗前會再度以溫熱水水浴加熱，待固態物質完全融化且混合均勻後，再行實驗。

### 3.4.2 反應實驗流程

固體酸觸媒需在較高溫度下以達到較為顯著之催化效果；然而，主要反應物甲醇沸點大約在  $68^{\circ}\text{C}$  左右，因此實驗過程中需施加壓力以減少甲醇之氣化與流失。Fig. 3.5 為實驗流程圖。首先，先將已融化(液態)油品、甲醇及觸媒置於反應器中，並鎖緊反應器；接下來，以氮氣沖流(purge)反應器 15 分鐘，此目的為將反應器內部不純氣體趕出。之後，升高壓力至 10bar，並在此壓力下靜置 30 分鐘，確認壓力未下降後開始進行實驗。實驗使用 Parr 4650 系列高壓反應器，實驗時反應器裝置圖如 Fig. 3.6。

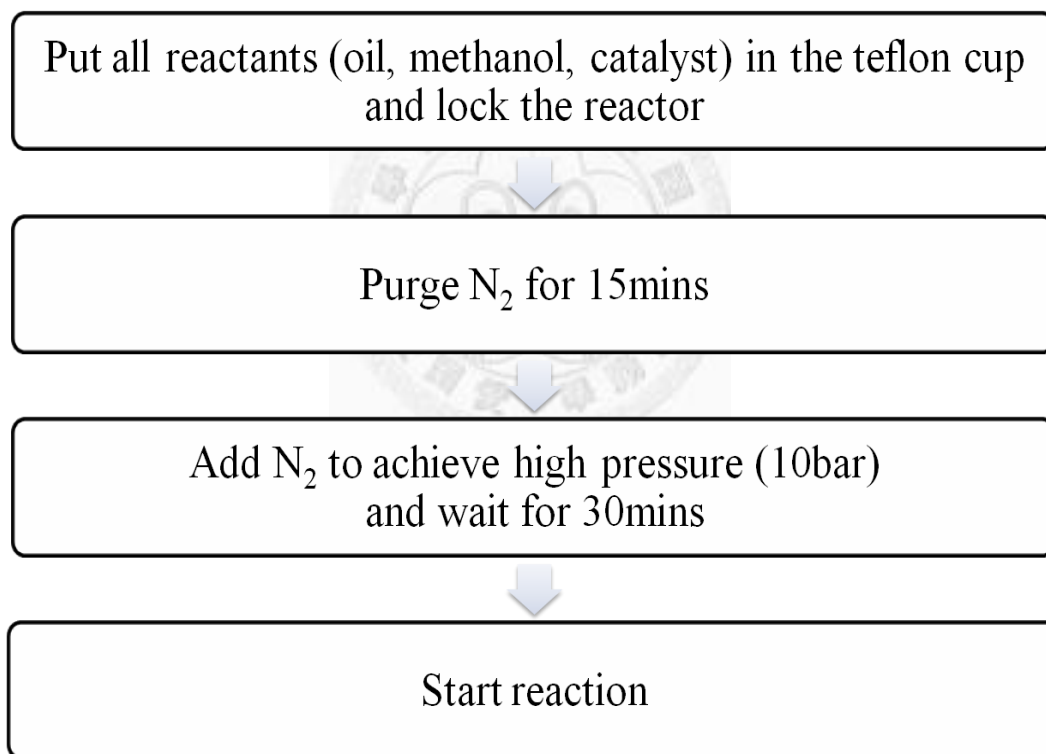


Fig. 3.5 One- Step Solid Acid Catalyst Reaction Procedure



Fig. 3.6 Reaction Setup- Autoclave Reactor

### 3.4.3 觸媒重複使用實驗流程

觸媒重複使用實驗原料油品改用大豆油，其原因為豬油在常溫下易成膏狀，若第一次反應後，油品中仍有未反應豬油，則觸媒會與呈膏狀未反應豬油混合，使觸媒不易取出，因此改採大豆油進行觸媒重複使用性實驗。實驗流程如 Fig. 3.7。

首先，將新鮮觸媒進行第一次大豆油轉酯化反應，反應條件為：醇油莫耳比 12 比 1、反應溫度 150°C、觸媒含量 1wt%，反應時間 3 小時。反應結束後，取出觸媒並以甲醇沖洗，以除去附著於觸媒上的油脂。之後，放入 80°C 烘箱，待烘乾後，進行第二次反應。第二次反應條件與第一次相同。

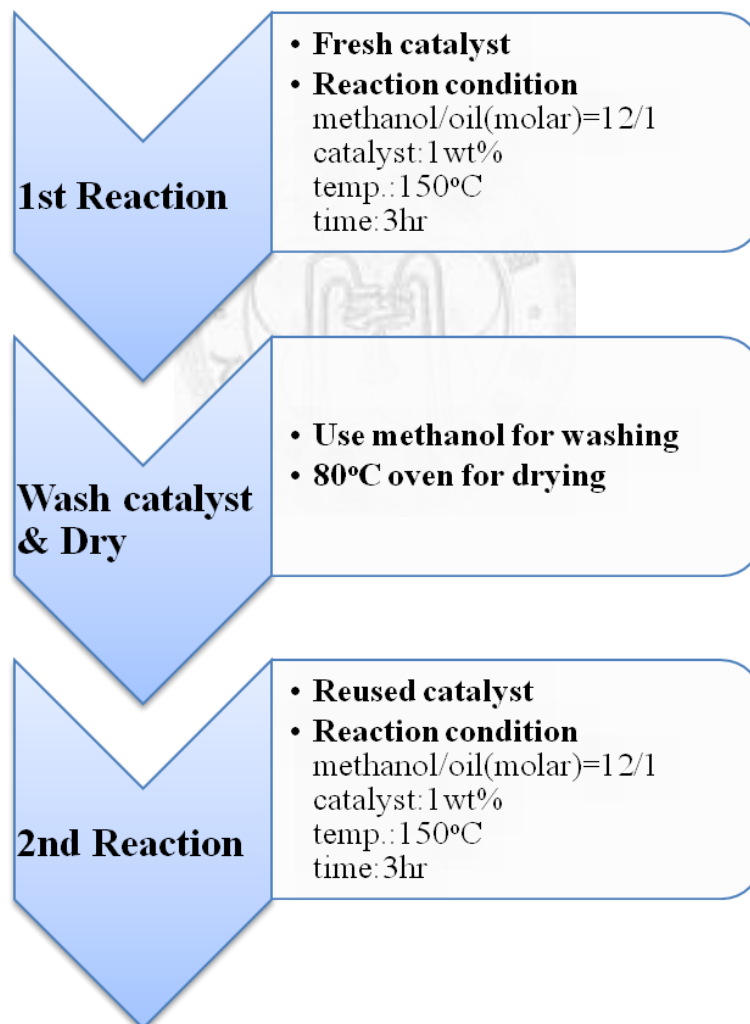


Fig. 3.7 Catalyst Reused Test Experiment Procedure

### 3.5 兩步驟固體酸觸媒酯化/固體鹼觸媒轉酯化反應實驗流程

由文獻可知[18]，一般在進行鹼製程時，其油品中的自由脂肪酸含量需約在 0.5wt% 以下，因此對於低品質進料油，除採用酸觸媒同時進行酯化/轉酯化反應外，另一方法則是採用兩步驟反應。兩步驟反應概念為：先以酸觸媒酯化油中的自由脂肪酸，再以鹼觸媒轉酯化油中的三酸甘油酯。本實驗將使用大豆油添加棕櫚酸以模擬油中含有自由脂肪酸之情況，進行兩步驟固體酸觸媒酯化/固體鹼觸媒轉酯化反應生產生質柴油。

#### 3.5.1 固體鹼觸媒催化含自由脂肪酸之大豆油轉酯化反應實驗流程

本實驗使用固體鹼觸媒直接催化含自由脂肪酸之大豆油進行轉酯化反應(未經第一步驟酯化反應)，其目的為證實兩步驟反應中的酯化反應有其必要性。

實驗首先於大豆油中添加棕櫚酸，以模擬油中含有自由脂肪酸之情況。按照之前所取得的廢食用油，其油品中自由脂肪酸含量皆小於 5wt%(學校餐廳廢食用油自由脂肪酸含量 0.46g/100g;承德油脂公司廢食用油自由脂肪酸含量 3.98g/100g)，因此本實驗棕櫚酸添加量為大豆油的 5wt%。因棕櫚酸為固體，所以在實驗前以加熱方式先使棕櫚酸完全溶解於油中。確認棕櫚酸完全溶解於大豆油中後，加入觸媒、甲醇即開始進行實驗。反應條件為：大豆油+5wt%棕櫚酸、醇油莫耳比 30 比 1、觸媒為二甘油化鈣  $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$  固體鹼觸媒 1wt%、反應溫度 60°C。Fig. 3.8 為反應器裝置圖。

#### 3.5.2 固體酸觸媒酯化/固體鹼觸媒轉酯化反應實驗流程

本實驗先以 SZA-500 固體酸觸媒酯化油中的自由脂肪酸，再以二甘油化鈣  $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$  固體鹼觸媒轉酯化油中的三酸甘油酯，整體實驗流程如 Fig. 3.9。由於第一步驟酯化反應(如 eq. 2.3)除生成產物甲基酯之外，也會生成水，故本實驗亦將討論除水/不除水對反應之影響。

第一步驟酯化反應之反應條件為：大豆油+5wt%棕櫚酸、醇(油+酸)莫耳比約 30 比 1、觸媒為 SZA-500 固體酸觸媒 1wt%、反應溫度 60°C。

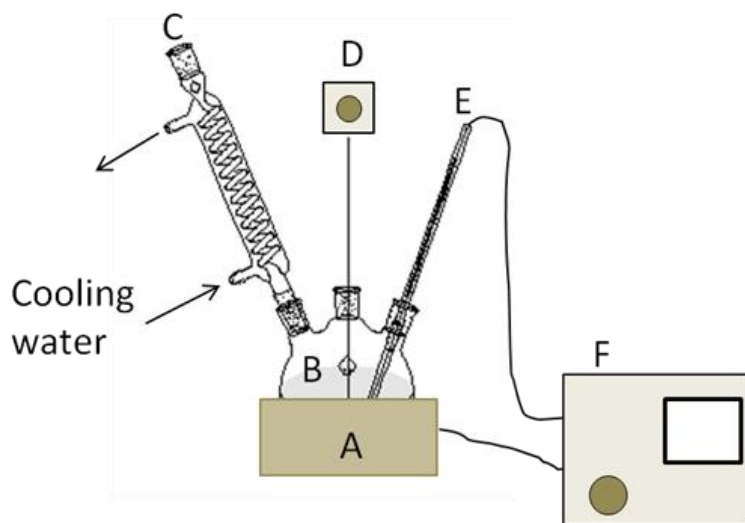
第一步驟酯化反應結束後，以離心方式將固體酸觸媒從油中取出。由於酯化反應(eq. 2.3)除生成甲基酯外，亦生成水，故此兩步驟反應在經過第一步驟酯化反應後，分成除水與不除水兩個不同步驟。換句話說，其中一批油脂經過第一步驟酯化反應後，會經過除水，再進行第二步驟的轉酯化反應，令此經除水步驟的兩步驟反應為 A；而另一批油脂經第一步驟酯化反應後，直接進行第二步驟的轉酯化反應，令此未經除水步驟的兩步驟反應為 B。

A 反應的除水步驟採用加熱法，將經第一步驟酯化反應後的油脂，離心取出固體酸觸媒後，直接加熱至 105°C，加熱時間 2 小時，以去除水分。然而，在除水的同時，亦會將甲醇(沸點：68°C)去除，因此在進行第二步驟轉酯化反應時，需另添加甲醇。

第二步驟轉酯化反應則是使用固體鹼觸媒二甘油化鈣  $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$  進行反應，其反應條件為：醇油莫耳比 30 比 1、觸媒含量 1wt%、反應溫度 60°C。反應器裝置圖亦為 Fig. 3.8。

本實驗亦添加 20wt% 之棕櫚酸於大豆油中，重複上述實驗步驟，以測試兩步驟反應於高自由脂肪酸含量下之反應結果。其反應條件如下：

第一步驟酯化反應之反應條件：大豆油+20wt% 棕櫚酸、醇(油+酸)莫耳比約 30 比 1、觸媒為 SZA-500 固體酸觸媒 1wt%、反應溫度 60°C；第二步驟轉酯化反應之反應條件：醇油莫耳比 30 比 1、二甘油化鈣  $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$  固體鹼觸媒 1wt%、反應溫度 60°C。



A	加熱包 (Heater)	D	攪拌器 (Speed controller)
B	四頸燒瓶附蓋 (Four-neck round bottom flask)	E	熱電偶 (Thermocouple)
C	冷凝管 (Condenser)	F	溫度控制器 (Temperature controller)

Fig. 3.8 Two- Step Reaction Reactor Setup

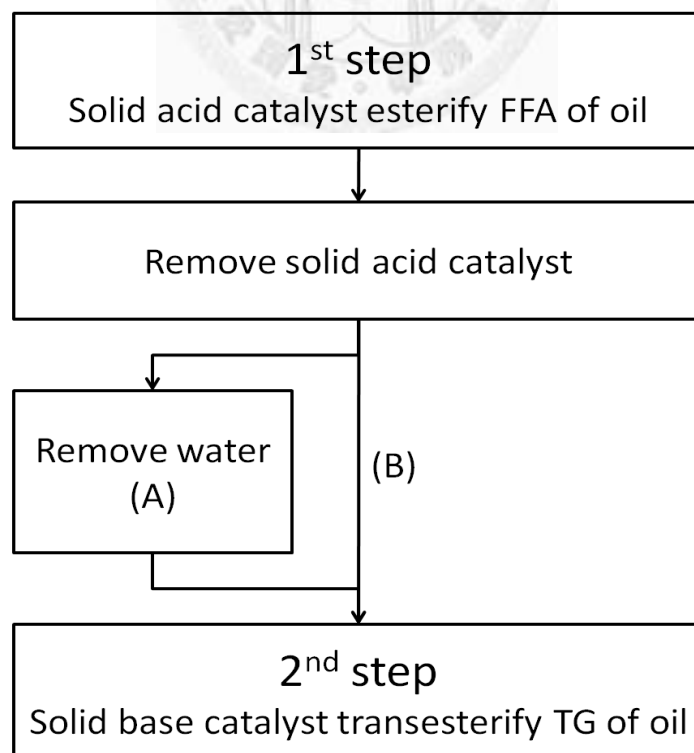


Fig. 3.9 Two- Step Reaction Procedure

## 3.6 產物分析方法

### 3.6.1 氣相層析儀(Gas Chromatograph)[42-43]

氣相層析(Gas Chromatograph, GC)為一種常用的混合物分析方法，其具有較高之分辨力(Resolving power)、高靈敏度，能測至  $10^{-6}$ ~ $10^{-8}$  克、能作定量分析以及快速、自動化等優點。

氣相層析的操作方式一般為：先利用微量針管在注射器(Injector)處注入待測物，由於注射器的溫度很高，待測物會立刻氣化，之後藉由攜帶氣體(Carrier Gas)帶入分離管柱。攜帶氣體須為化學惰性氣體，一般有氮氣、氬氣等。分離管柱中分為靜相(Stationary phase)以及移動相(Mobile phase)，待測物依其對兩相的親和力不同而造成分離。待測物與靜相作用力較強的物質，停留在管柱中的時間較長；而分佈在移動相中較多的物質，因較容易被移動相帶動，所以較快被沖出管柱。藉由待測物從開始注射到被偵測為止，在管內的滯留時間(Retention time)，可分辨待測物的種類。滯留時間在特定實驗條件下(如特定層析物質、層析管長度、溫度及氣體流速)為一常數。因此在相同實驗條件下，和標準物比較，便可做待測物定性及定量分析。

如 Fig. 3.10 表示，氣相層析儀主要分為幾個部份：氣路系統、注射器、管柱與加熱爐、偵測器與記錄儀。氣路系統主要提供攜帶氣體和偵測器所用的燃氣與助燃氣；注射器用途為注入待測物，並將待測物氣化；管柱部分則是分離待測物組成，藉由選用不同填充材料管柱，可進行不同待測物的分離；偵測器則接收樣品通過的訊息，並使用記錄器記錄結果。

最常見的偵測器有兩種：熱導偵測器(Thermal Conductivity Detector, TCD)與火焰離子化偵測器(Flame Ionization Detector, FID)。熱導偵測器是利用氣體中含有化合物與純氣體的热導做比較，產生訊號；火焰離子化偵測器的原理為：在噴嘴(Jet)末端燃燒氫氣與空氣以產生火焰，管柱中的待測物和攜帶氣體與補充氣(Make up gas)混合後，在噴嘴上方會被離子化(Ionization)產生離子，由於正負離子可導電，

利用電極收集離子，量測電流訊號，以分析待測物。本實驗偵測器選用 FID，其優點為靈敏度較高，但當樣品通過 FID 後會被燒掉，無法回收。

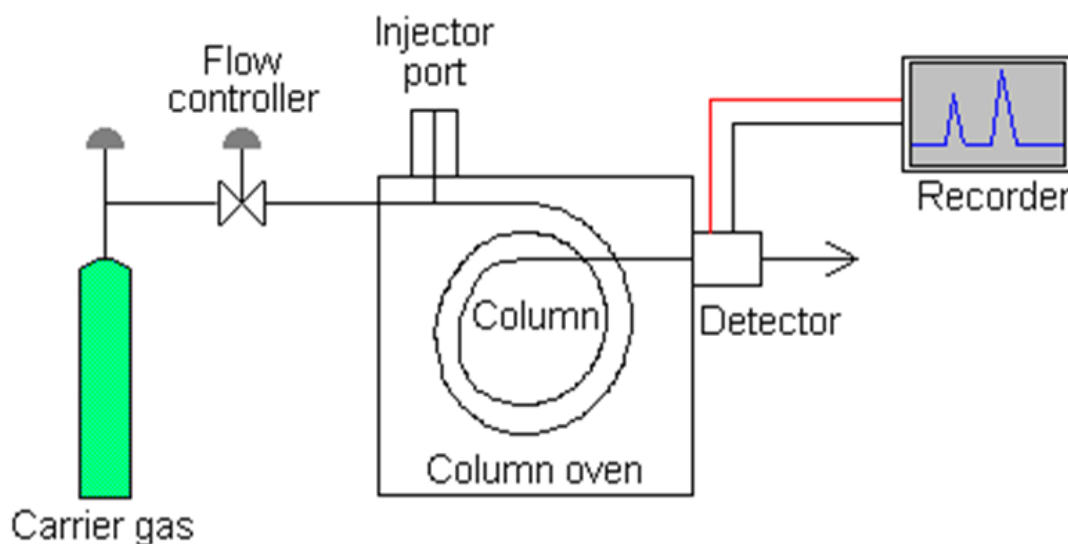


Fig. 3.10 Schematic Diagram of Gas Chromatograph[43]

本實驗使用 HP-6890 氣相層析儀與 HP-INNOWax 管柱。由於本實驗反應物為油脂且生成物為甘油，此兩者沸點皆高於層析管柱最高耐熱溫度(260°C)，因此當反應物油脂與甘油通過層析管柱時，有可能會殘留於管柱，使管柱阻塞，降低管柱使用壽命。本實驗為減緩管柱耗損，採取以下兩種方法：第一、在主要分離管柱前加裝保護管柱(Guard column)。此管柱為一空管，管柱內並無任何填充物或活性物質，主要目的為攔截待測物中不易氣化或無法氣化的物質，避免這些物質流入主要分離管柱。第二、將待測物稀釋後再行檢測：進行產物分析時，先取待測物 0.5 毫升，以異丙醇將此待測物稀釋成 25 毫升後再注入分析，此稀釋倍數為 50 倍。唯一例外為豬油空白實驗，由於空白實驗中並未加入觸媒，因此幾乎無反應產生，待測物幾乎為反應物豬油，為避免反應油脂對管柱造成嚴重影響，故將待測物稀釋 100 倍(取待測物 0.25 毫升，以異丙醇稀釋成 25 毫升)後再行檢測。

本實驗氣相層析儀各項參數設定如 Table 3.4。

Table 3.4 GC Operation Condition

GC 型號	HP-6890
Guard Column	FS , Deactivated 0.32mm×5m 通用柱
Column	HP-INNOWax 30m , 0.32mm , 0.25 $\mu$ m
Detector	Flame Ionization Detector (FID)
Injector Temperature	250°C
Injector Split Ratio	25 : 1
Gas Saver	20ml/min , 2min
Oven Temperature	190 °C
Currier Gas	He , 1.5ml/min
FID Temperature	260 °C
FID Air Flow Rate	450ml/min
FID H2 Flow Rate	40ml/min
FID Make Up Gas	N <sub>2</sub> , 25ml/min

### 3.6.2 甲基酯檢量線製作

本實驗藉由 GC-FID 的檢測，可在圖譜上看見產物甲基酯訊號，如 Fig. 3.11。圖譜由左至右為：溶劑異丙醇、棕櫚酸甲基酯(C16:0)、硬脂酸甲基酯(C18:0)、油酸甲基酯(C18:1)、亞油酸甲基酯(C18:2)、亞麻酸甲基酯(C18:3)。

欲由 GC 圖譜推算甲基酯產率，必須先獲得圖譜中波峰下面積與甲基酯濃度的關係，因此，須先製作甲基酯檢量線。本實驗甲基酯檢量線製作方式為：先取不同量的甲基酯標準品，以溶劑異丙醇稀釋至 25 毫升；之後，取  $1\ \mu\text{l}$  樣品注入 GC 分析，GC 設定參數同於 Table 3.4。Fig. 3.12~Fig. 3.16 為五種甲基酯檢量線圖，由圖可知，圖譜中波峰下面積與甲基酯濃度呈現線性關係，因此，可藉由波峰下面積定量出甲基酯濃度，進而求得甲基酯產率。

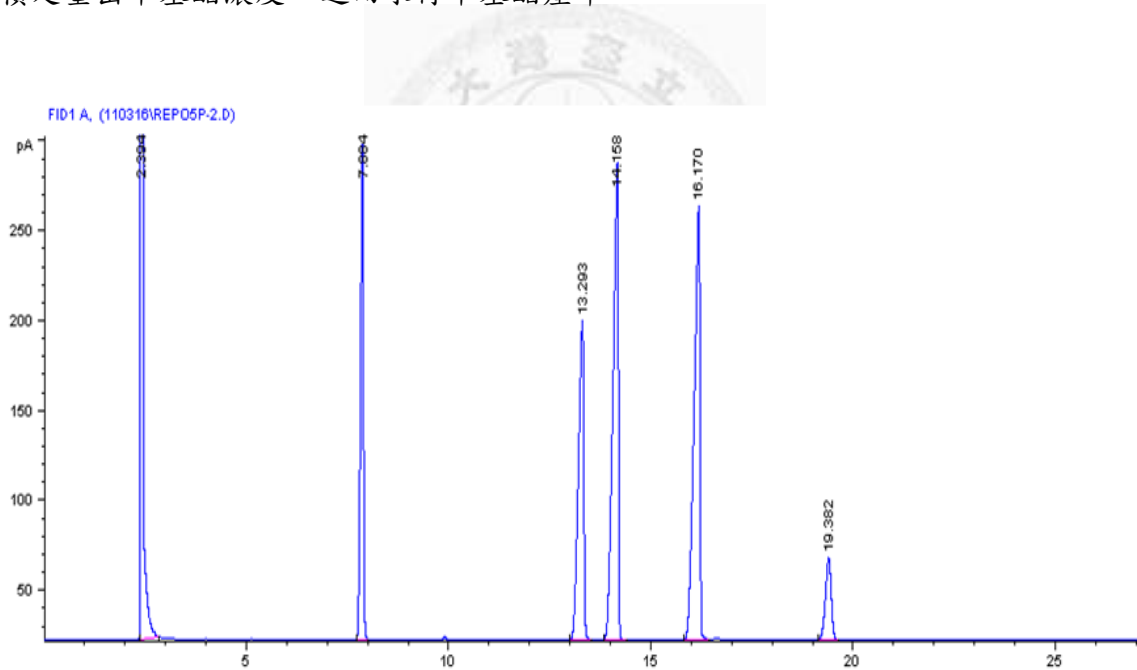


Fig. 3.11 Gas Chromatograph Diagram of Methyl Esters

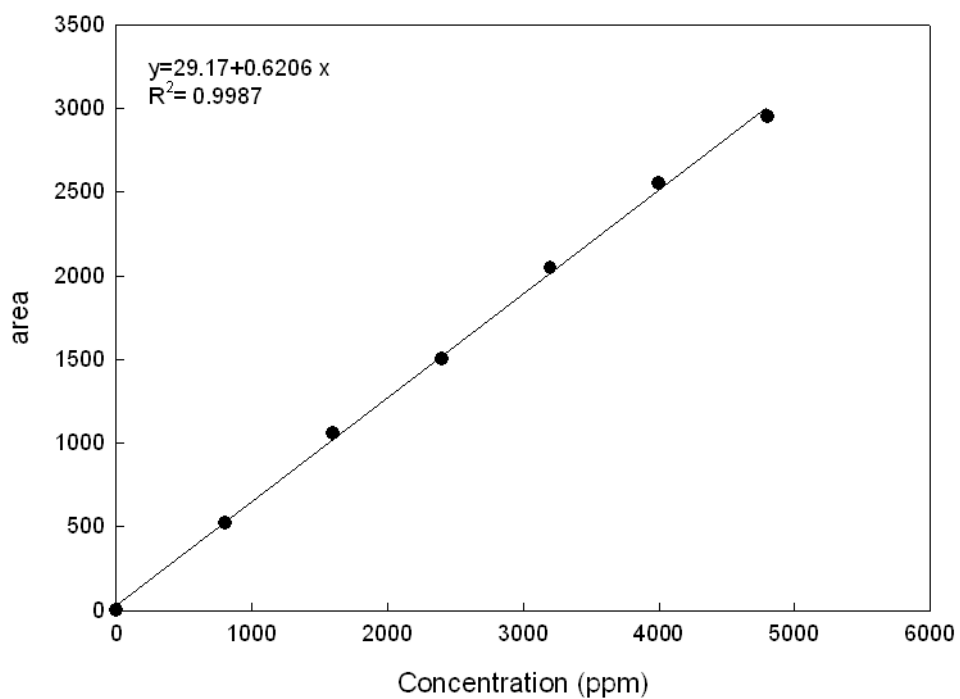


Fig. 3.12 Calibration Curve of Methyl Palmitate(C16:0)

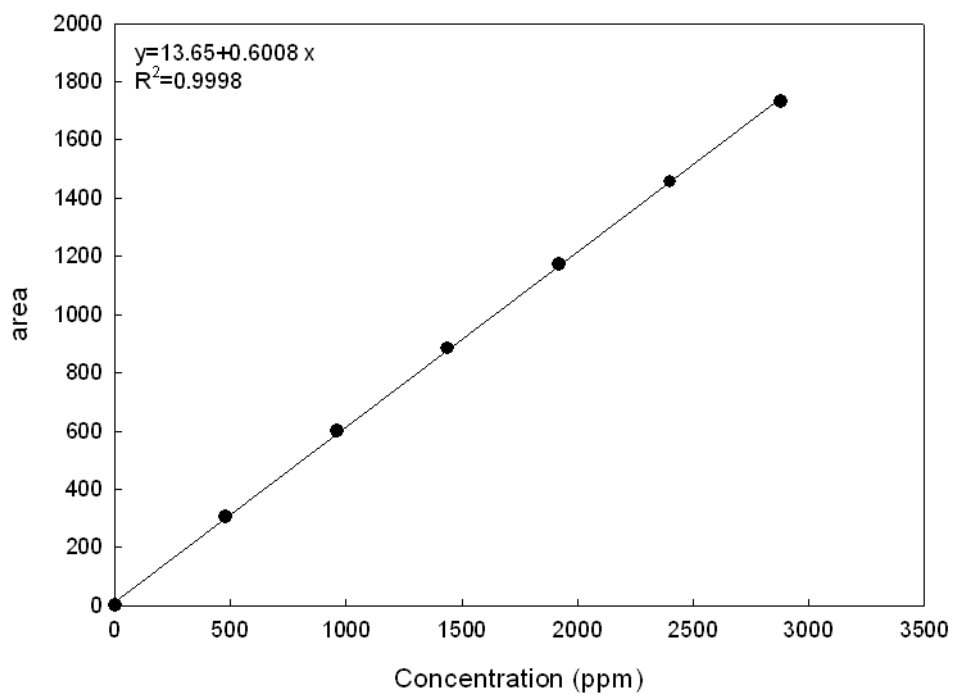


Fig. 3.13 Calibration Curve of Methyl Stearate(C18:0)

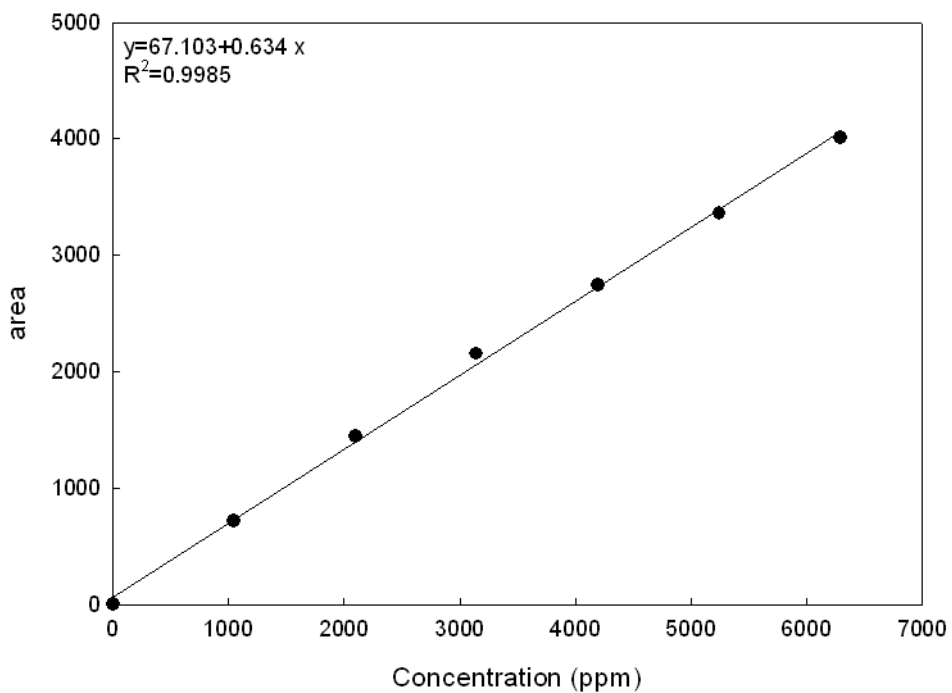


Fig. 3.14 Calibration Curve of Methyl Oleate(C18:1)

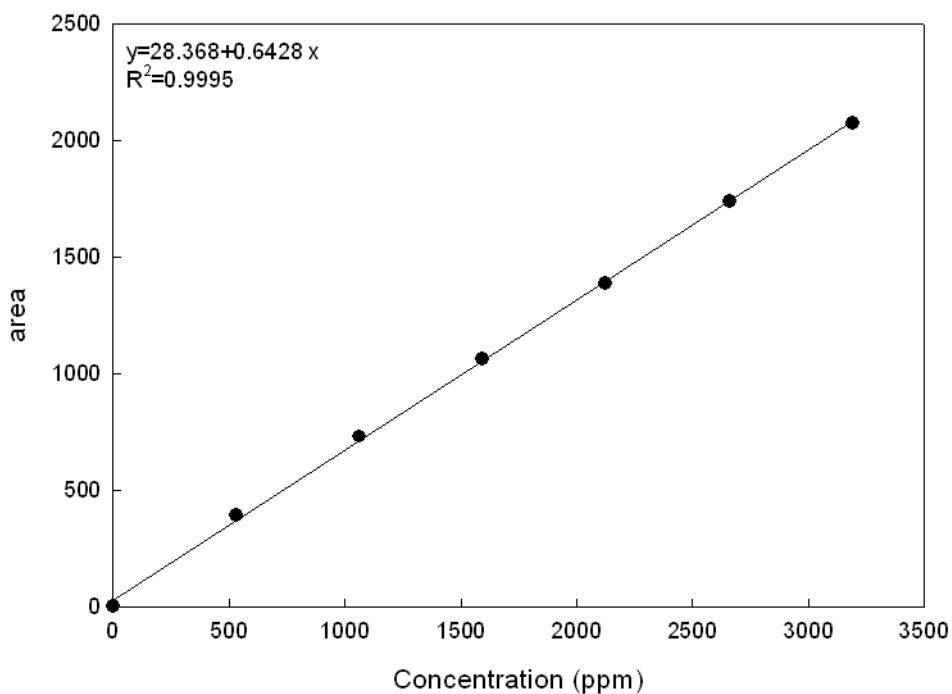


Fig. 3.15 Calibration Curve of Methyl Linoleate(C18:2)

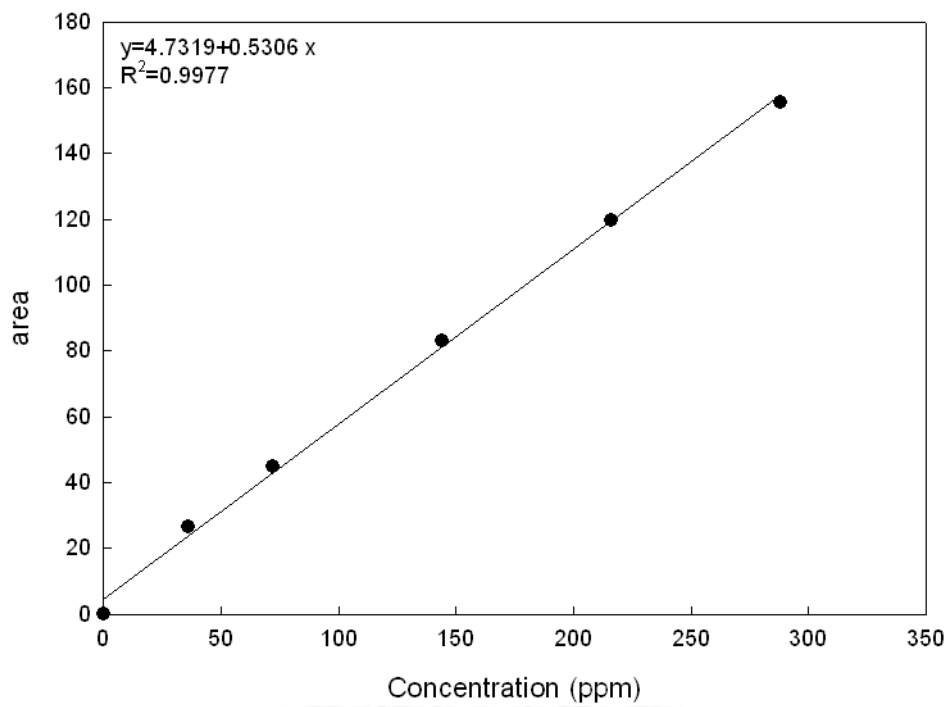


Fig. 3.16 Calibration Curve of Methyl Linolenate (C18:3)

### 3.6.3 甲基酯產率計算

本實驗所使用油品包含大豆油、市售豬油及廢食用油，油品組成成分較為複雜，且因 GC 無法分析原料三酸甘油酯，因此改用測量生成物甲基酯之含量，來計算產率(Yield)。

由 Fig. 3.17 生質柴油總反應式可知，原料三酸甘油酯之分子量與其反應後的產物甲基酯之總分子量，兩者之間只相差四個氫原子，且因為三酸甘油酯之分子量相當大，故可假設產物重量約等於原料重量。

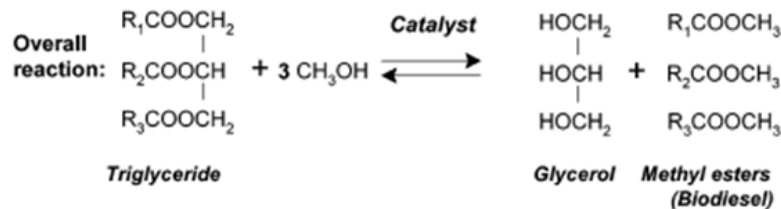


Fig. 3.17 Overall Reaction of Biodiesel[3]

甲基酯產率計算方式表示於 eq. 3.11。

$$\text{yield (\%)} = \frac{m_{\text{actual}}}{m_{\text{theoretical}}} \times 100\% \cong \frac{C_{\text{ester}} \times n \times V_{\text{total}}}{m_{\text{oil}} \times \text{ratio}_{\text{TG}}} \times 100\% \quad (\text{eq. 3.11})$$

$m_{\text{actual}}$ ：產生甲基酯之重量(g)

$m_{\text{theoretical}}$ ：完全反應所產生甲基酯之重量(理論甲基酯重量)(g)

$C_{\text{ester}}$ ：由 GC 測出的五種甲基酯濃度總和(ppm, mg/L)

$n$ ：稀釋常數，每次取樣 0.5 毫升以異丙醇稀釋至 25 毫升，故  $n=50$

(空白實驗取樣 0.25 毫升以異丙醇稀釋至 25 毫升， $n=100$ )

$V_{\text{total}}$ ：反應液總體積(ml)

$m_{\text{oil}}$ ：所使用油品之重量(g)

$\text{ratio}_{\text{TG}}$ ：油品中三酸甘油酯含量(重量百分率)

(油品中三酸甘油酯含量由中美檢驗公司檢測)

## 第四章 觸媒分析結果與討論

### 4.1 固體酸觸媒 Sulfated Zirconia Alumina(SZA)

#### 4.1.1 X 光繞射分析

Fig. 4.1 為 SZA-500、SZA-600 之 XRD 圖譜。由 JCPDS 及文獻可知[29]， $25.6^\circ$ 、 $35.2^\circ$ 、 $37.8^\circ$ 、 $43.4^\circ$ 、 $52.6^\circ$ 、 $57.6^\circ$  及  $61.4^\circ$  為  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之特性峰，以黑點( $\bullet$ )表示； $30.4^\circ$ 、 $33.4^\circ$ 、 $60^\circ$  為  $\text{ZrO}_2$  tetragonal 態特性峰，以三角形( $\triangle$ )標示。在 Fig. 4.1 中，由於  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之特性峰強度太強，故使部份  $\text{ZrO}_2$  之特性峰不明顯。

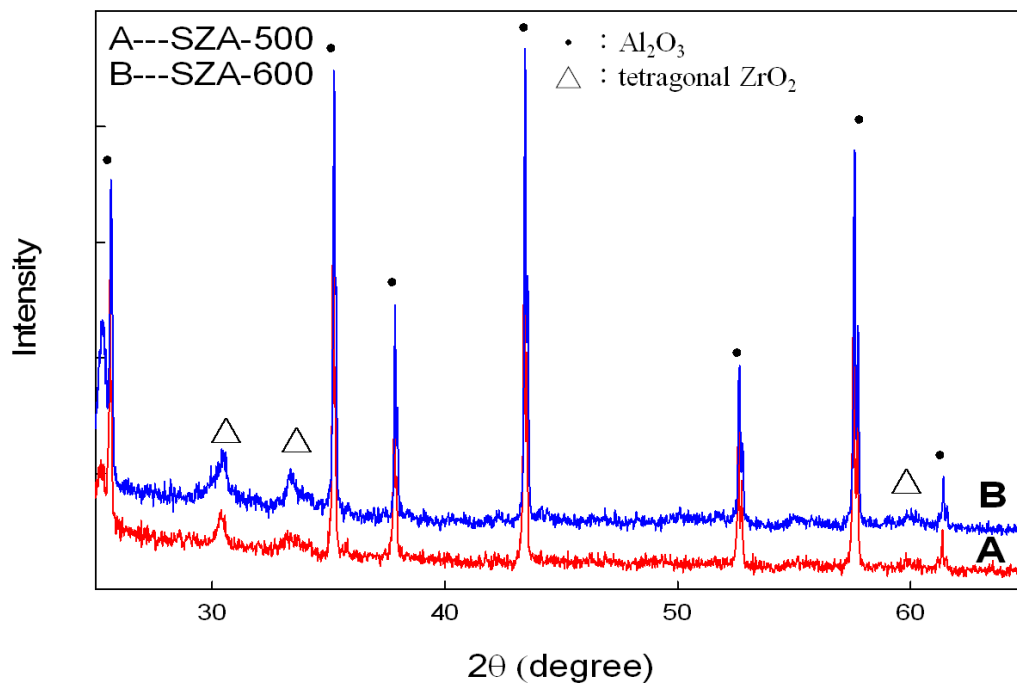


Fig. 4.1 XRD Patterns of SZA-500 and SZA-600

#### 4.1.2 傅立葉轉換紅外線光譜分析

Fig. 4.2 為 SZA-500 與 SZA-600 之傅立葉轉換紅外線圖譜。由文獻可知[29]，圖中  $1640\text{cm}^{-1}$  附近特性峰代表水分子；約  $1420\text{cm}^{-1}$  處特性峰，代表硫氧雙鍵(S=O)，硫氧雙鍵特性峰僅出現於鍛燒溫度  $500^\circ\text{C}$  之 SZA 觸媒，若鍛燒溫度上升至  $600^\circ\text{C}$ ，此處特性峰會消失，此趨勢與文獻相同。 $1133\text{cm}^{-1}$  與  $1077\text{cm}^{-1}$  附近之特性峰代表硫酸根離子(sulfate ions)與 zirconium 金屬陽離子之鍵結。

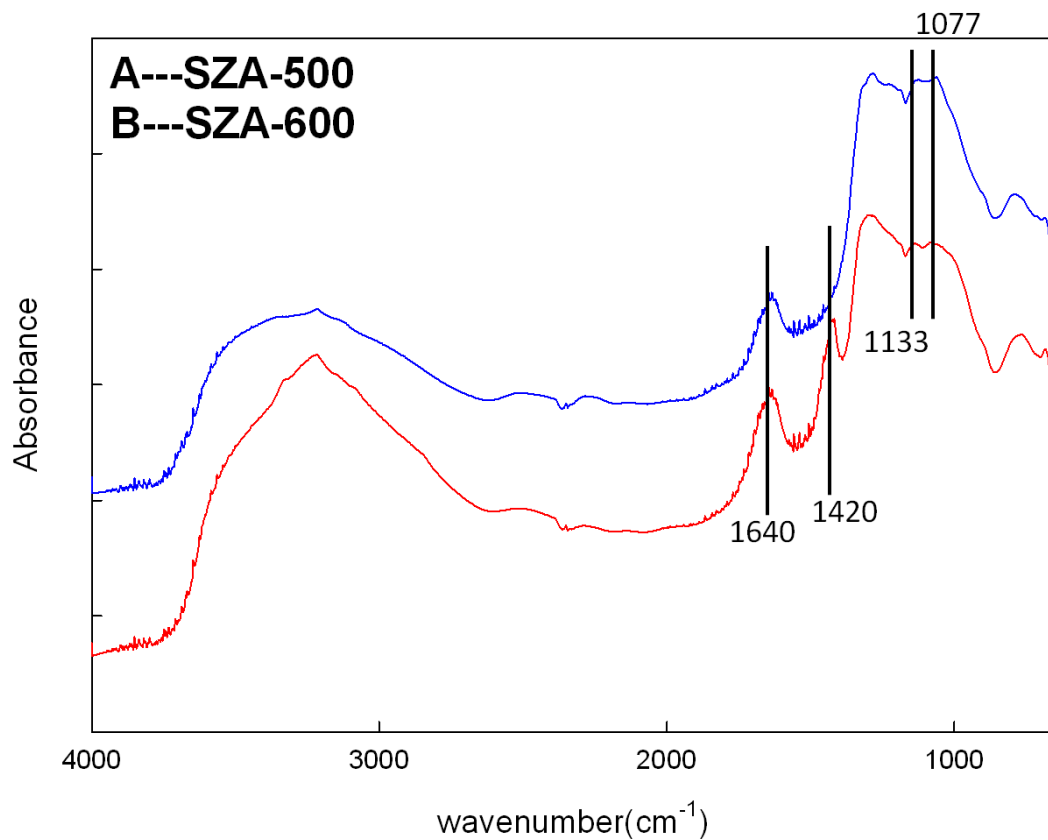


Fig. 4.2 FTIR Spectra of SZA-500 and SZA-600

### 4.1.3 固體酸性質分析

#### (1) 酸強度(Acid strength)

三種指示劑配製完成後，benzalacetophenone 為黃色透明溶液、anthraquinone 為黃褐色透明溶液、4-Nitrotoluene 為無色透明溶液。將指示劑分別加入已乾燥 SZA-500、SZA-600 觸媒，並觀察觸媒顏色變化。其實驗結果如 Table 4.1。

SZA-500 觸媒加入 benzalacetophenone 指示劑後，呈現明顯亮黃色，此代表 SZA-500 固體酸擁有將 benzalacetophenone 轉變為其 acid-form 的能力；而加入 anthraquinone 後呈現較微弱的淡亮黃色。為確認此淡亮黃色並非指示劑溶液本身顏色所造成，因此另取二氧化鈦加入 anthraquinone 作測試。由文獻可知[40]，二氧化鈦酸強度最小約  $H_0=-3$ ，而 anthraquinone  $H_0=-8.2$ ，因此二氧化鈦無法使 anthraquinone 呈現黃色 acid-form，且二氧化鈦亦為白色粉末，藉此可與原 SZA-500 觸媒進行顏色比較。實驗結果顯示，二氧化鈦加入 anthraquinone 指示劑後，顏色幾近純白，與 SZA-500 加入 anthraquinone 後的微弱淡亮黃色不同，故可推論 SZA-500 觸媒上的淡亮黃色是由 anthraquinone 指示劑 acid-form 所造成的。加入 4-Nitrotoluene 後，觸媒顏色無變化，因此 SZA-500 觸媒酸強度  $H_0=-8.2\sim H_0=-11.35$ 。

SZA-600 觸媒加入 benzalacetophenone 指示劑後，亦呈現明顯亮黃色，此代表 SZA-600 固體酸亦擁有將 benzalacetophenone 轉變為其 acid-form 的能力；而加入 anthraquinone 後也呈現微弱淡亮黃色，但其亮黃色程度又較 SZA-500 觸媒為弱，此代表 SZA-600 可將 anthraquinone 轉變為其 acid-form 的能力弱於 SZA-500，也就是 SZA-600 含較高酸強度之酸性點少於 SZA-500。SZA-600 加入 4-Nitrotoluene 後，觸媒顏色無變化，因此 SZA-600 觸媒酸強度亦為  $H_0=-8.2\sim H_0=-11.35$ ，但含較高酸強度之酸性點少於 SZA-500。

Table 4.1 Experiment Results of Catalyst Acid Strength

Indicators	Color		pK <sub>a</sub>	Color of catalysts	
	Base-form	Acid-form		SZA-500	SZA-600
Benzalacetophenone	colorless	yellow	-5.6	yellow	yellow
Anthraquinone	colorless	yellow	-8.2	light yellow	light yellow
4-Nitrotoluene	colorless	yellow	-11.35	colorless	colorless

## (2) 酸度 (Acidity)

Fig. 4.3、Fig. 4.4 為 SZA-500、SZA-600 酸鹼逆滴定曲線，將 pH 值對體積二次微分後與鹽酸使用量作圖，當  $\Delta^2 \text{pH} / \Delta V^2 = 0$  之點，即為當量點。由當量點對應的鹽酸使用量，推算出固體酸觸媒的酸度。Table 4.2 為固體酸觸媒酸度結果。

Table 4.2 Solid Catalyst Acidity Experiment Result

Catalyst	SZA-500	SZA-600
Acidity (mmol H <sup>+</sup> /g)	4.33	3.26

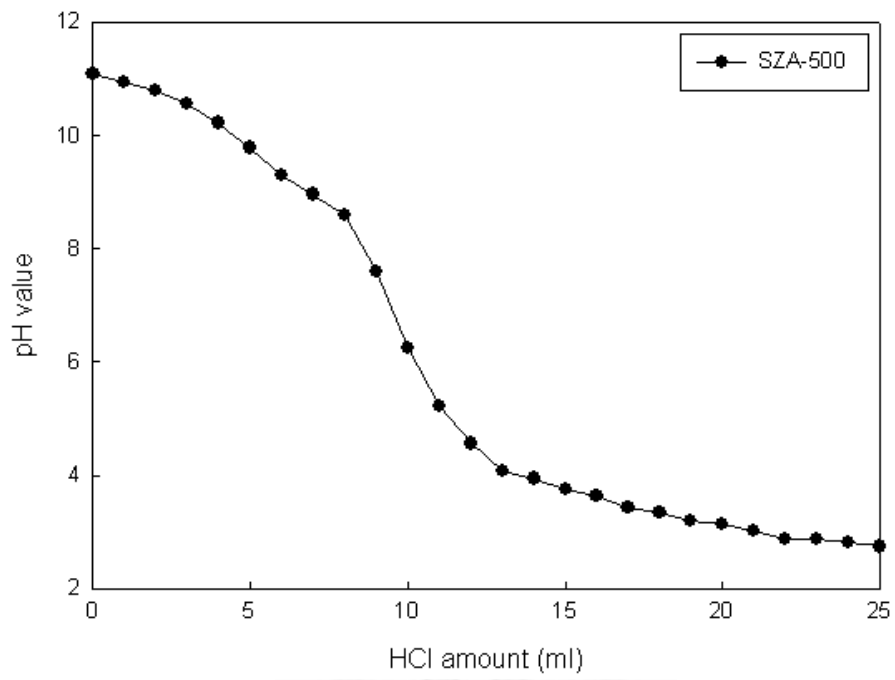


Fig. 4.3 SZA-500 Back Titration Curve

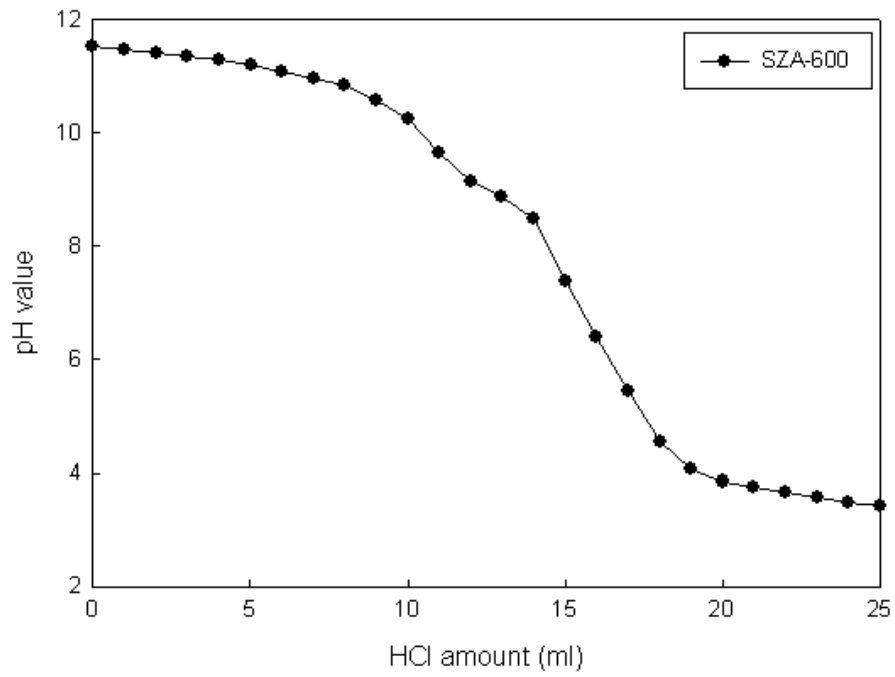


Fig. 4.4 SZA-600 Back Titration Curve

#### 4.1.4 比表面積分析

Table 4.3 為觸媒比表面積檢測結果。檢測結果顯示，鍛燒 500°C 的 SZA 觸媒其表面積小於鍛燒 600°C 的 SZA 觸媒。一般而言，比表面積越大，其反應性會越好。但實際上，反應性仍需考量觸媒本身之酸強度與酸密度，由酸性質檢測結果可以得知，SZA-600 之酸密度遠小於 SZA-500，故 SZA-500 雖比表面積小於 SZA-600，但其反應性仍較 SZA-600 為佳。

Table 4.3 Experiment Results of Catalyst Surface Area

Catalyst	SZA-500	SZA-600
Surface area (m <sup>2</sup> /g)	7.31	24.35

## 4.2 固體鹼觸媒 $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$

### 4.2.1 X 光繞射分析

Fig. 4.5 為二甘油化鈣  $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$  之 X 光繞射圖譜， $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$  在  $2\theta$  等於  $8.2^\circ$ 、 $10.1^\circ$ 、 $21.3^\circ$  處有明顯特性峰，此圖譜結果與文獻相符[24]。

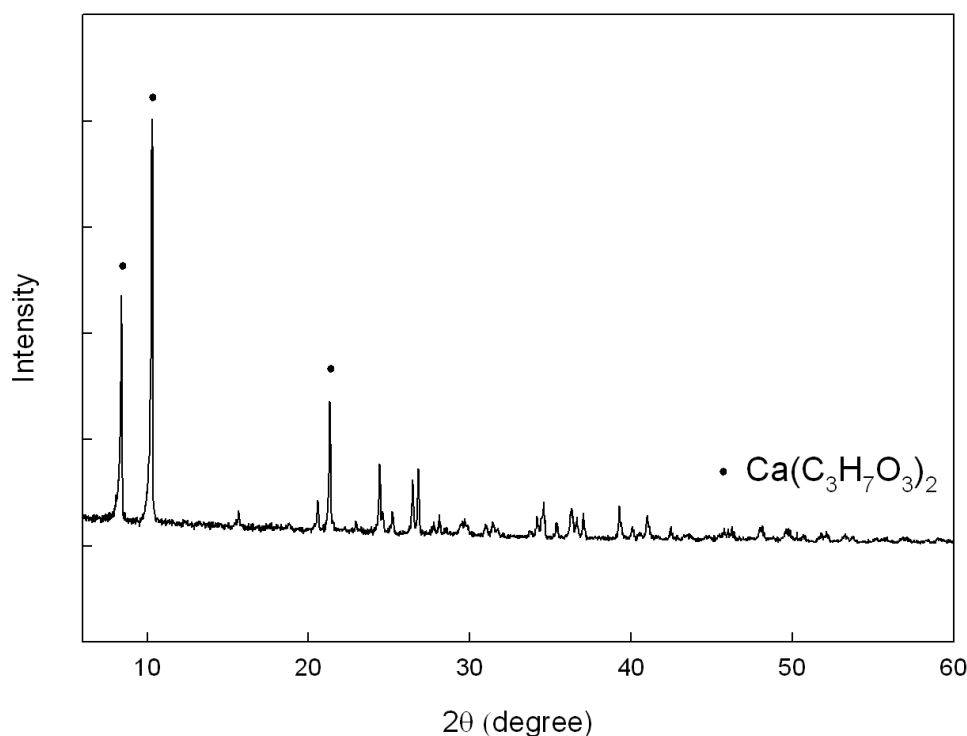


Fig. 4.5 XRD Pattern of  $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$

### 4.2.2 比表面積分析

依照文獻[11]指出， $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$  觸媒若以高溫方式除氣(degas)，則在除氣過程中會產生黃橘色液滴，故此比表面積分析採常溫除氣。分析結果顯示， $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$  固體鹼觸媒之比表面積為  $4.70\text{m}^2/\text{g}$ 。此觸媒比表面積較小的原因為在常溫下，觸媒表面被甘油覆蓋所致。

### 4.2.3 鹼性質分析

#### (1) 鹼強度

兩種指示劑溶液配製完成後，phenolphthalein 為無色透明溶液、2,4-Dinitroaniline 為黃色透明溶液。將指示劑溶液分別加入  $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$  觸媒，並觀察觸媒顏色變化，實驗結果如 Table 4.4。由實驗結果可知， $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$  觸媒可使 phenolphthalein 指示劑變色，而不能使 2,4-Dinitroaniline 指示劑變色，故  $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$  觸媒其鹼強度介於  $\text{H}_\text{L}=9.3\sim\text{H}_\text{L}=15.0$  之間。

Table 4.4 Experiment Result of Catalyst Basic Strength

Indicators	Color		pK <sub>a</sub>	Color of catalyst
	Acid-form	Base-form		
Phenolphthalein	colorless	red	9.3	purple
2,4-Dinitroaniline	yellow	violet	15.0	yellow

#### (2) 鹼密度

當加入 phenolphthalein 指示劑溶液後， $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$  觸媒表面成紫色。之後，緩慢加入苯甲酸甲醇溶液進行滴定，待  $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$  觸媒表面變回白色後，記錄苯甲酸甲醇溶液體積。由滴定體積反推計算後， $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$  觸媒在  $\text{pK}_\text{a}>9.3$  (phenolphthalein 指示劑  $\text{pK}_\text{a}=9.3$ ) 的鹼密度為 8.0mmole/g。

## 第五章 一步驟固體酸觸媒實驗結果與討論

### 5.1 空白實驗

空白實驗為不添加任何觸媒，單純探討當升高溫度時，熱效應對反應產率的影響。以雅勝豬油為進料油，在反應條件為醇油莫耳比 30 比 1，反應溫度為 150°C，反應時間 6 小時下，反應產率僅 0.5%。

### 5.2 觸媒鍛燒溫度之影響

將 SZA-500、SZA-600 兩種不同鍛燒溫度的觸媒分別進行批次反應以測試其反應性。以雅勝豬油為進料油，反應條件為醇油莫耳比 30 比 1，觸媒含量為 3wt%，反應溫度為 150°C，反應時間為 3 小時。實驗結果如 Fig. 5.1。與空白實驗相比，此 SZA 觸媒確實可提高生質柴油產率，而從 Fig. 5.1 可知，SZA-600 之產率遠小 SZA-500。此實驗結果與固體酸性質檢測結果一致。

由於 SZA-600 觸媒在固體酸性質檢測結果及實際反應產率上，情況差於 SZA-500，故之後本實驗將使用鍛燒溫度 500°C 的 SZA 觸媒(SZA-500)來進行之後實驗。

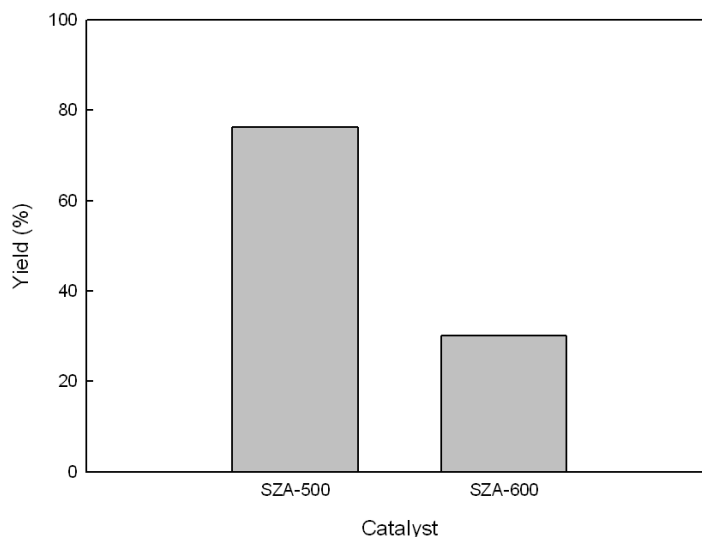


Fig. 5.1 Biodiesel Yield of Different Calcined Temperature Catalyst

(oil=lard, methanol/oil ratio=30/1, catalyst amount=3wt%, temp.=150°C, time=3hr)

### 5.3 觸媒含量之影響

Fig. 5.2 為觸媒不同含量對反應產率的影響。以雅勝豬油為進料油，反應條件：醇油莫耳比為 30 比 1，觸媒含量分別為 0.5wt%、1.0wt%、3.0wt%，反應溫度為 150°C，反應時間為 3 小時。由實驗結果可知，觸媒含量為 0.5wt% 時，產率較低；而 1.0wt% 與 3.0wt% 之產率則無顯著差異，故選擇 1.0wt% 為之後實驗觸媒含量。

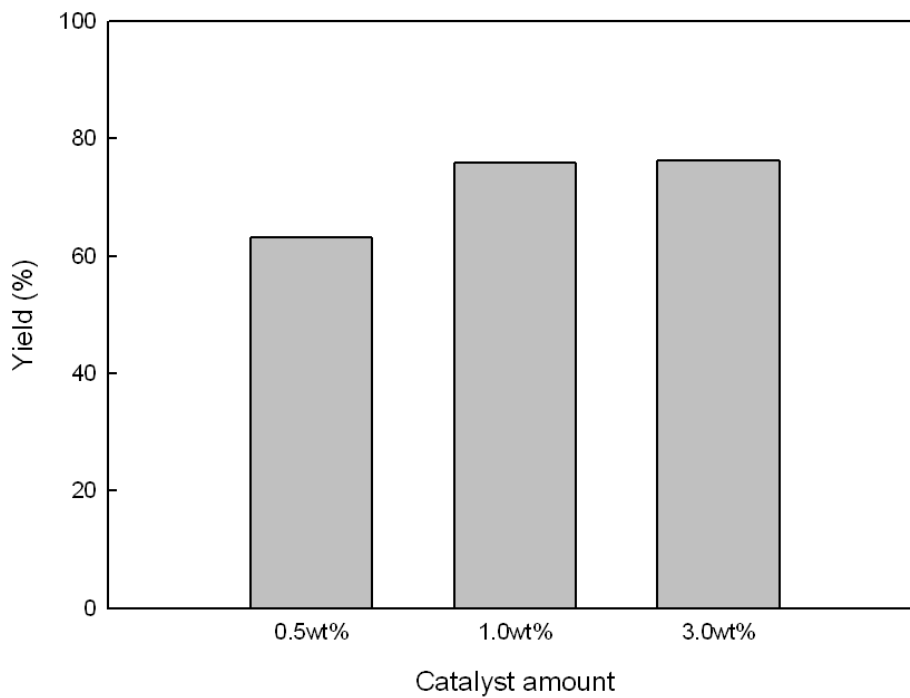


Fig. 5.2 Biodiesel Yield of Different Catalyst Amount

(oil=lard, methanol/oil ratio=30/1, temp.=150°C, time=3hr)

#### 5.4 不同醇油比之影響

Fig. 5.3 為不同醇油比對反應產率之影響。以雅勝豬油為進料油，反應條件：醇油莫耳比分別為 6 比 1、12 比 1、18 比 1，觸媒含量為 1.0wt%，反應溫度為 150°C。由實驗結果可得知，當醇油莫耳比由 6 比 1 增加至 12 比 1 時，反應產率有明顯增加，此除了因反應物增加，所以生成物增加之外，提高醇油比可增加油醇兩者的混合效果，且幫助觸媒均勻分散於反應物中，提高反應產率。然而，當醇油莫耳比由 12 比 1 增加至 18 比 1 時，反應產率並無明顯提升，故選擇醇油莫耳比 12 比 1 為之後實驗的醇油比。

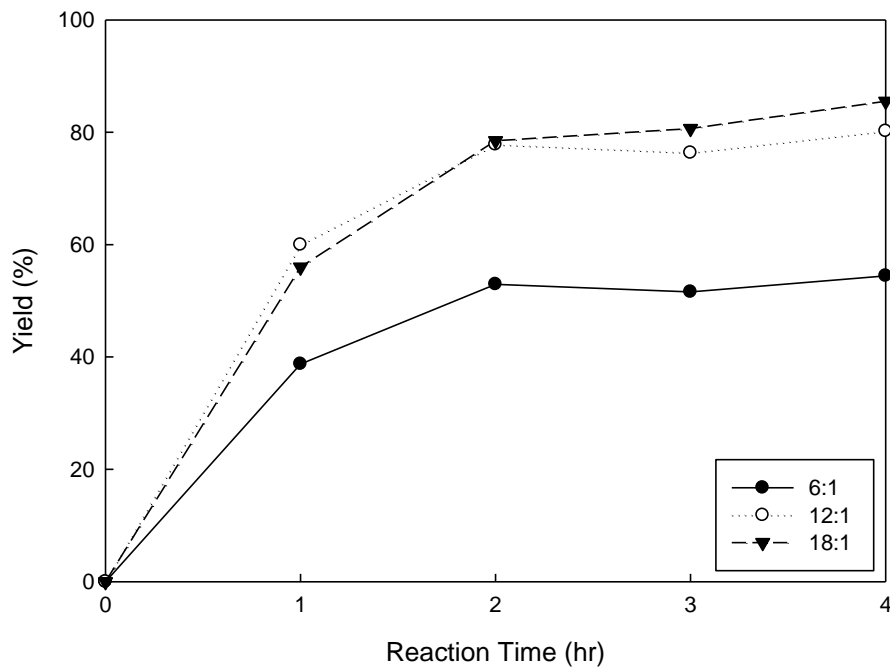


Fig. 5.3 Biodiesel Yield of Different Methanol/Oil Ratio

(oil=lard, catalyst amount=1wt%, temp.=150°C)

### 5.5 不同反應溫度之影響

Fig. 5.4 為不同反應溫度對反應產率之影響，以正義豬油為進料油，反應條件為醇油莫耳比 12 比 1，觸媒含量 1.0wt%，反應溫度分別為 110°C、130°C、150°C。由 Fig. 5.4 可知，溫度越高產率越高，表示此反應為吸熱反應。另外，溫度由 150°C 下降至 130°C 時，反應產率下降約 10%，但由 130°C 下降至 110°C 時，反應產率下降約 30%，由此可看出反應溫度對此固體酸觸媒影響大。另外，各溫度之反應產率於反應時間 2~3 小時後，各自趨向一致。唯第 5 小時反應產率有下降情況，此應是取樣誤差所造成。

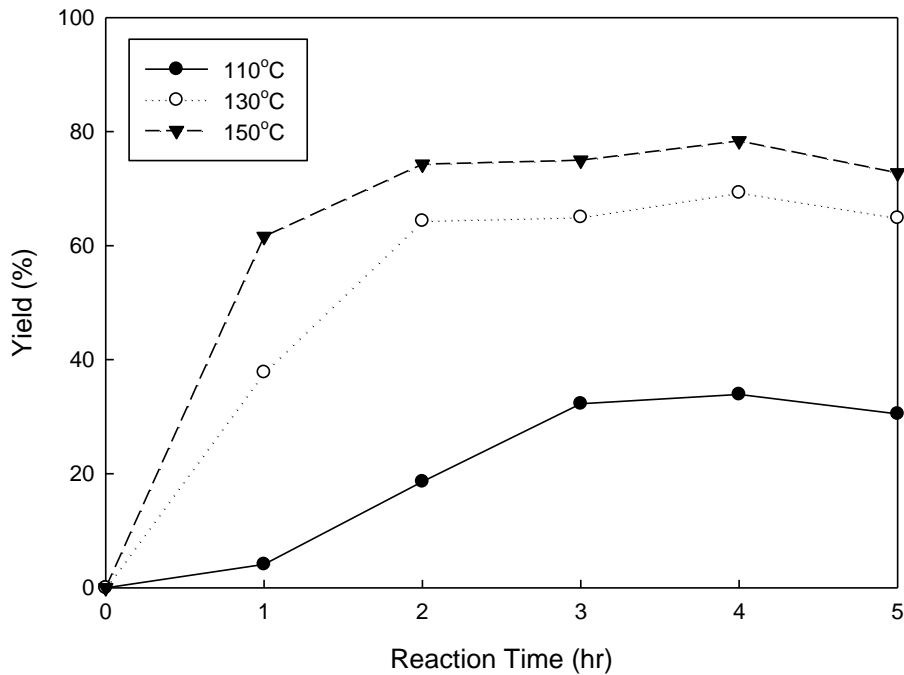


Fig. 5.4 Biodiesel Yield of Different Reaction Temperature

(oil=lard, methanol/oil ratio=12/1, catalyst amount=1wt%)

## 5.6 不同油品之影響

由 5.3~5.5 反應結果可以得知，當觸媒含量大於 1wt%、醇油莫耳比大於 12 比 1 時，其甲基酯產率皆無顯著提升，且反應溫度為 150°C 時擁有最佳產率，故選定醇油莫耳比 12 比 1、觸媒含量 1wt%、反應溫度為 150°C 作為廢食用油進行批次反應之反應條件。Fig. 5.5 為不同油品之反應產率圖，包含兩種不同廠牌之豬油(雅勝、正義)，以及兩種不同來源的廢食用油(學校餐廳、承德油脂公司)。由 Fig. 5.5 比較可發現，不同品牌的豬油其產率並無顯著不同，且豬油與廢食用油之甲基酯產率也無顯著差異。意即，此觸媒之催化效率不受原料油影響，故可選用品質較差之廢食用油作為原料油，以達到降低成本目的。圖中第 3 小時反應產率有下降情況，此應是取樣誤差所導致。

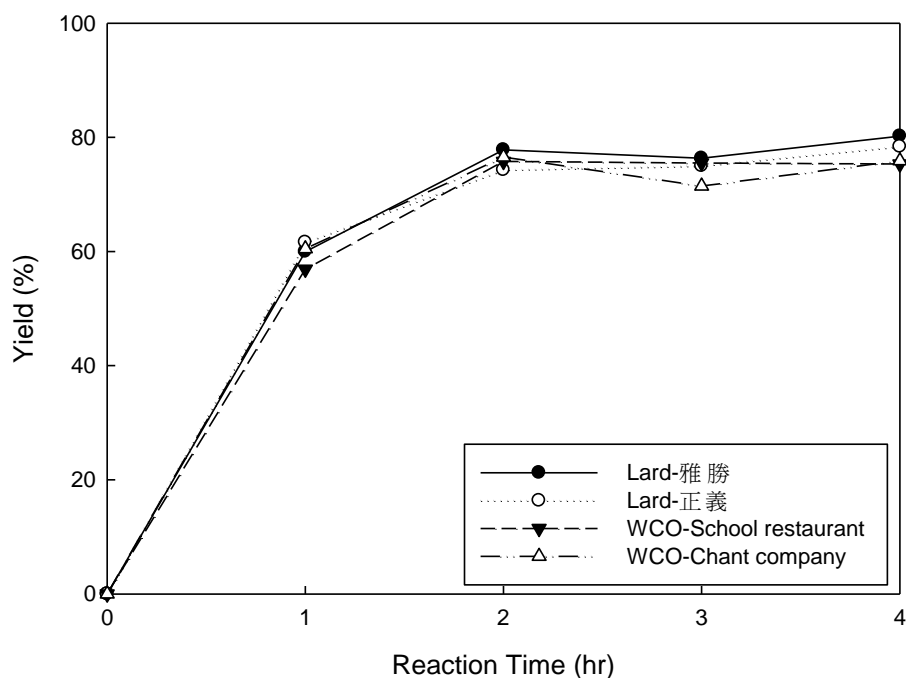


Fig. 5.5 Biodiesel Yield of Different Oils

(methanol/oil ratio=12/1，catalyst amount=1wt%，temp.=150°C)

Table 5.1 為油品成分分析，包含三酸甘油酯含量、自由脂肪酸含量、酸價及水分含量等分析結果。由於實驗結果顯示兩種不同廠牌之豬油其甲基酯產率相似，故豬油部份僅檢測雅勝豬油。檢測公司包含新竹食品工業發展研究所以及 SuperLab 台美檢驗科技有限公司，於 Table 5.1 上皆有附註。

Table 5.1 Oil Compositions

	Lard (雅勝)	WCO <sup>d</sup> (School <sup>e</sup> )	WCO (Chant <sup>f</sup> )
TG content (mass ratio) <sup>a</sup>	98.79%	91.21%	98.91%
water content	0.6g/100g <sup>b</sup>	0.13g/100g <sup>c</sup>	0.08g/100g <sup>c</sup>
FFA content <sup>c</sup>	0.35g/100g	0.46g/100g	3.98g/100g
acid value <sup>c</sup>	0.69mgKOH/g	0.92mgKOH/g	7.76mgKOH/g
FFA composition <sup>c</sup>			
C16:0	24.27%	14.37%	38.26%
C18:0	12.7%	5.55%	4.59%
C18:1	41.22%	27.35%	39.38%
C18:2	14.46%	44.97%	14.07%
C18:3	0.79%	4.88%	1.27%
其他	6.56%	2.88%	2.43%

<sup>a</sup> SuperLab 台美檢驗科技有限公司

<sup>b</sup> 行政院衛生署食品藥物管理局-台灣地區食品營養成分資料庫

<sup>c</sup> 財團法人食品工業發展研究所

<sup>d</sup> WCO：Waste Cooking Oil，廢食用油

<sup>e</sup> 臺灣大學女九宿舍餐廳

<sup>f</sup> 承德油脂公司

## 5.7 觸媒重複使用性

Fig. 5.6 為觸媒重複使用測試結果，實驗結果顯示新鮮觸媒經第一次使用後，於第二次轉酯化反應時，其甲基酯產率大幅下降。將使用過的觸媒分別進行 XRD 及酸密度檢測，並與新鮮觸媒進行比較。Fig. 5.7 為 XRD 圖譜。由此圖譜顯示，使用過觸媒與新鮮觸媒其 XRD 圖譜並無明顯差異，意即觸媒經使用後，其晶型結構並無明顯改變。Fig. 5.8 為使用過觸媒酸鹼逆滴定曲線，經推算後得出使用過觸媒之酸密度為  $0.867\text{mmolH}^+/\text{g}$ ，與原新鮮觸媒之酸密度  $4.33\text{mmolH}^+/\text{g}$  相比，明顯較小。故此 SZA-500 固體酸觸媒使用後，其晶型結構雖無改變，但其酸密度降低，硫酸根有明顯的流失，致使產率嚴重下降。

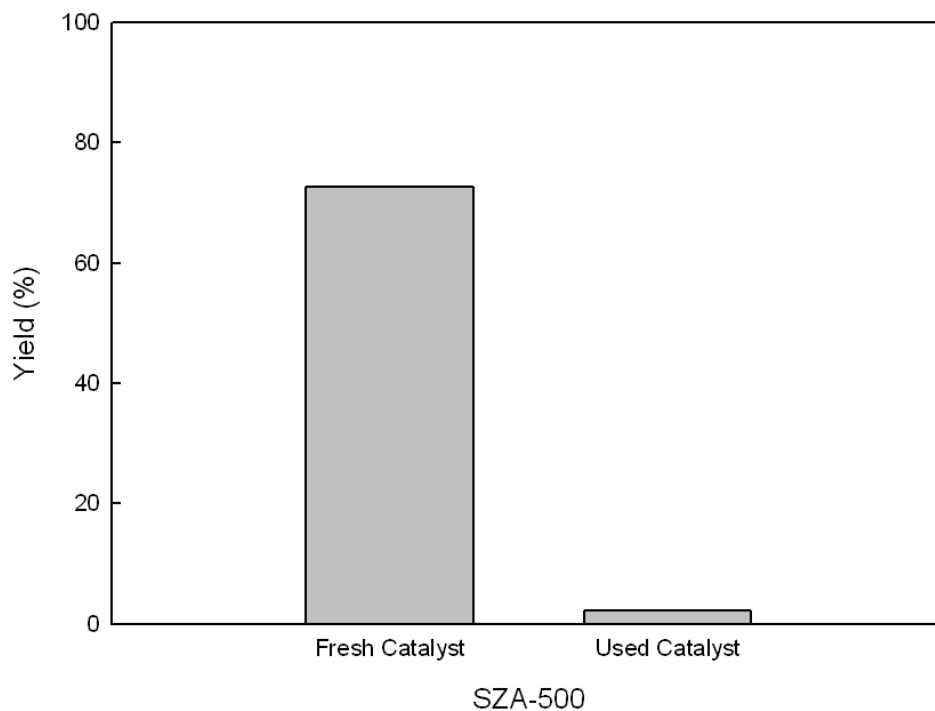


Fig. 5.6 Biodiesel Yield of SZA-500 Catalyst Reuse

(oil=soybean oil, methanol/oil ratio=12/1, catalyst amount=1wt%,  
temp.=150°C, reaction time=3hr)

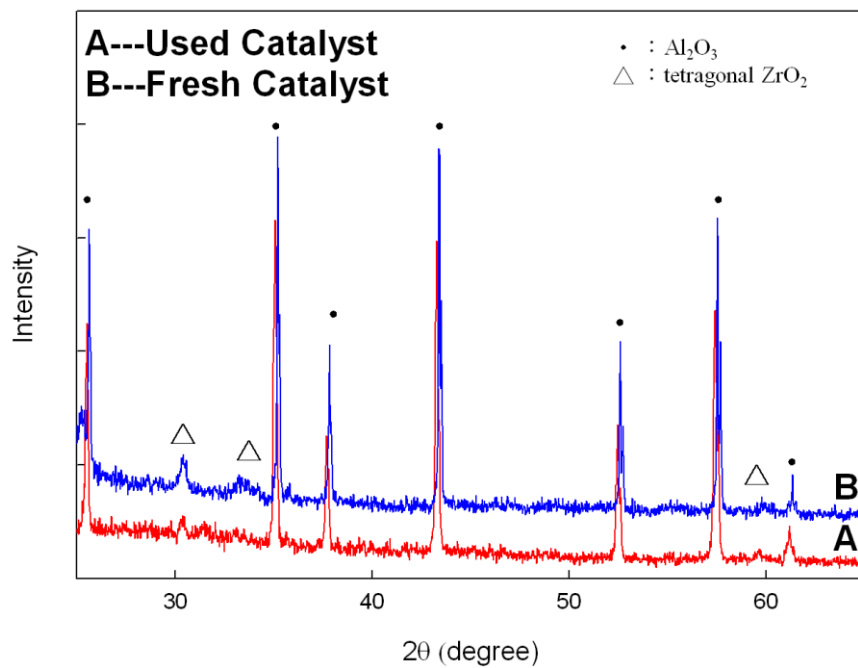


Fig. 5.7 XRD patterns of Used Catalyst

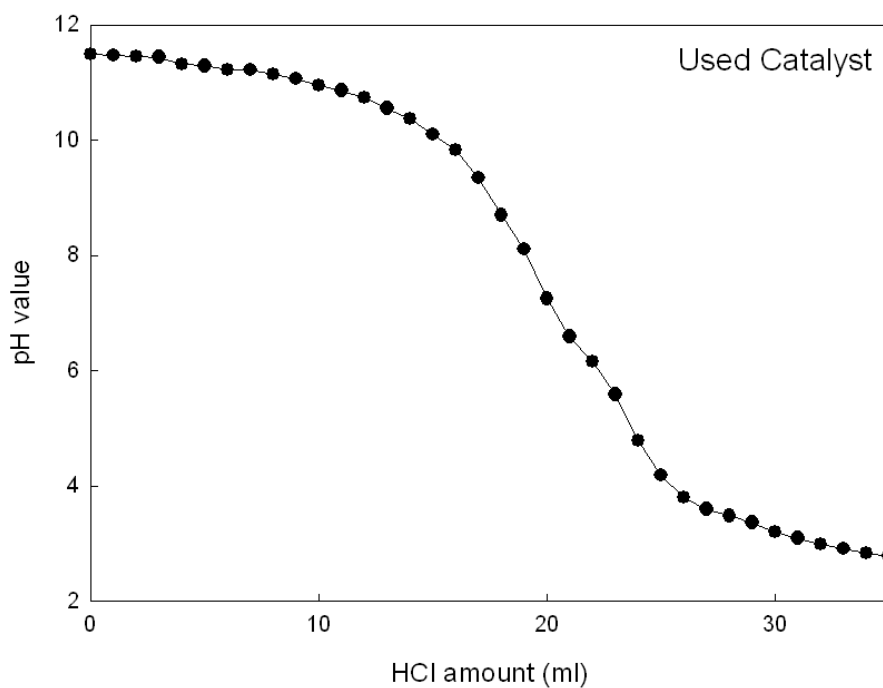


Fig. 5.8 Used Catalyst Back Titration Curve

雖然此種 SZA 觸媒重覆使用性成果較差，但整體結果與過去文獻相比仍有較優之處。由觸媒製備方法來看，先前文獻關於含硫酸根的觸媒製備大多使用含浸法，意即將觸媒載體浸泡於濃硫酸溶液中，使硫酸根與觸媒載體結合；而本實驗所使用的 SZA (Sulfated Zirconia Alumina) 固體酸觸媒則是使用無溶劑(Solvent-free) 方式製備，此可避免於觸媒製備過程中產生廢酸液。另外，由反應結果來看，在與 Sanjib Kumar Karmee 等人使用氧化鋅(ZnO)固體酸觸媒比較下[26]，SZA 觸媒於較少觸媒使用量、較短反應時間，可達到相近之反應產率；且此 SZA 觸媒亦有可同時催化甲醇與棕櫚酸酯化反應及甲醇與油轉酯化反應的能力。



## 第六章 兩步驟固體酸觸媒酯化/固體鹼觸媒轉酯化實驗結果與討論

### 6.1 固體鹼觸媒催化含 5wt% 棕櫚酸之大豆油進行轉酯化反應

為證明第一步驟固體酸觸媒酯化反應是必要的，先以固體鹼觸媒對含 5wt% 棕櫚酸之大豆油進行轉酯化反應。實驗結果顯示，大豆油中的棕櫚酸會和固體鹼觸媒行皂化反應。在 1 小時取點時，反應液含有膏狀漂浮物；於反應 2 小時後，中止反應並靜置，此時反應液分為兩層。因產物內含有膏狀物，若注入 GC 分析會損害 Column，故未以 GC 分析產物。但由於反應物單純，僅大豆油、棕櫚酸與甲醇，並以固體鹼觸媒進行催化，因此推測反應後上層較透明液體為甲醇，下層為油與肥皂之混合物，但不排除已有部分油脂轉酯化成甲基酯及甘油。Fig. 6.1 為反應液中止反應後靜置之情況。

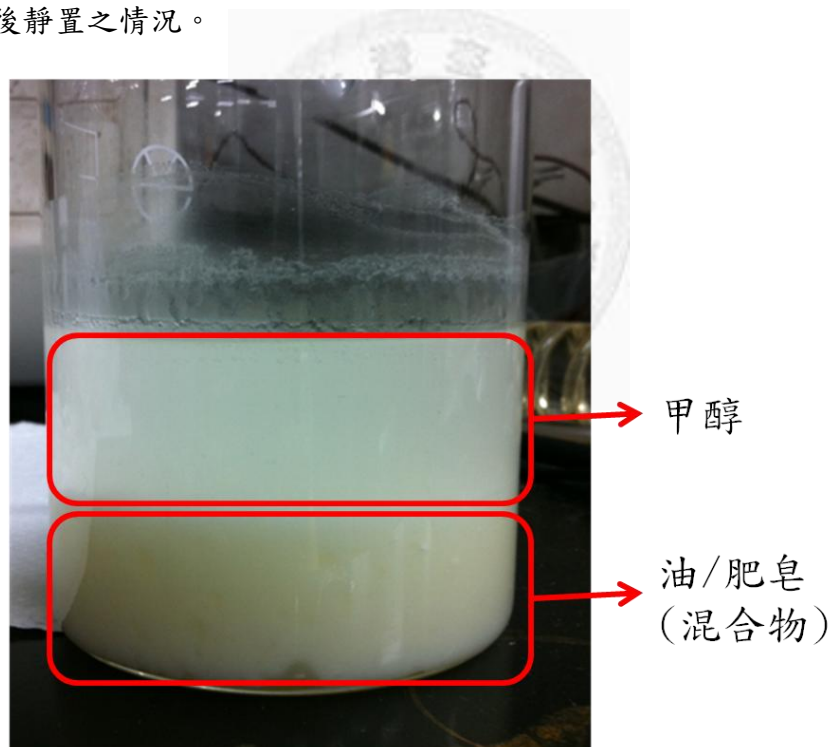


Fig. 6.1 The Result of Transesterification of Soybean Oil Containing 5wt% Palmitic Acid with Solid Base Catalyst

## 6.2 兩步驟固體酸觸媒酯化/固體鹼觸媒轉酯化反應-5wt%FFA

### 6.2.1 兩步驟反應-經除水步驟(A)

Fig. 6.2 為第一步驟酯化反應結果圖，橫坐標(X 軸)為反應進行時間，縱座標(Y 軸)為棕櫚酸於大豆油中之含量。由圖可知，在經過固體酸觸媒酯化反應後，大豆油中棕櫚酸含量由 5wt% 下降至 0.6wt% 左右，故此 SZA-500 固體酸觸媒確實可降低油品中棕櫚酸之含量。

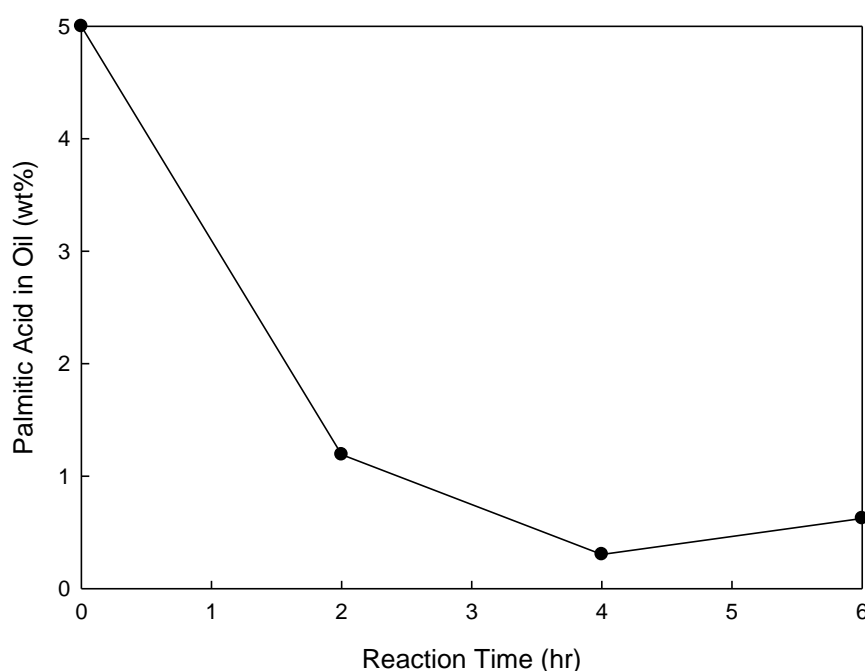


Fig. 6.2 The Amount of Palmitic Acid in the Soybean Oil (5wt%)

酯化反應除生成產物甲基酯外，亦生成水，故上述油脂於酯化反應完成後，離心取出固體酸觸媒，並進行高溫除水步驟。除水完畢後，置放於室溫中，待隔天再進行轉酯化反應。為檢測高溫除水步驟及靜置於室溫中是否會對油脂造成影響，於第一天酯化反應後及第二天進行轉酯化反應前，分別取樣分析油脂中棕櫚酸甲基酯產率，實驗結果如 Fig. 6.3。由 Fig. 6.3 顯示，第一天酯化反應後的棕櫚酸甲基酯產率與第二天轉酯化反應前的棕櫚酸甲基酯產率並無明顯差異，故確認高溫除水步驟及靜置於室溫中對油脂不會造成嚴重影響。

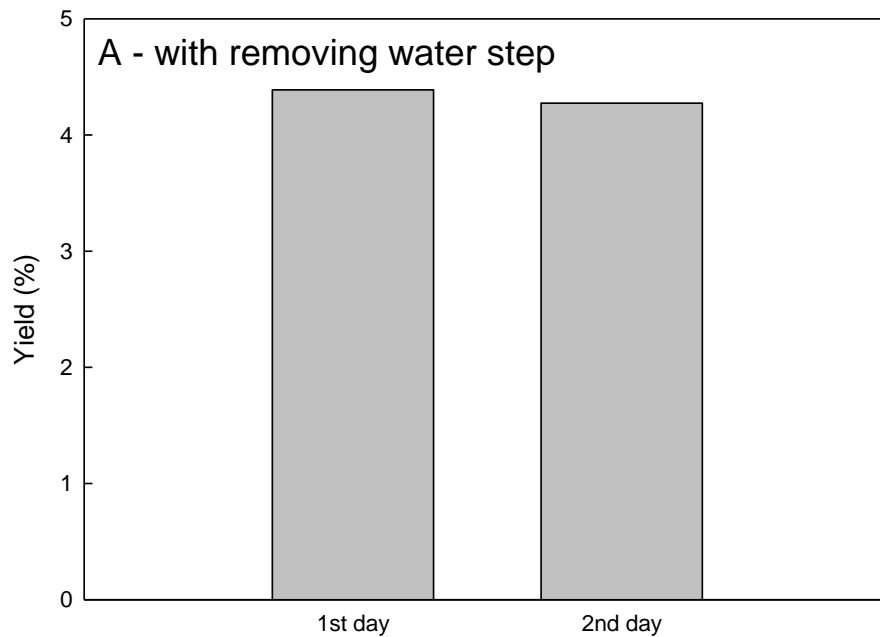


Fig. 6.3 The Yield of Methyl Palmitate at 1st day and 2nd day

(5wt% palmitic acid, with removing water step)

經過第一步驟酯化反應、離心取出固體酸觸媒及高溫除水步驟後，開始進行第二步驟固體鹼觸媒轉酯化反應。Fig. 6.4 為轉酯化反應結果圖。結果顯示，在經過第一步驟酯化反應降低油中自由脂肪酸後，於第二步驟進行轉酯化時，並無膏狀物生成，故第一步驟酯化反應確實有其必要性。而整體生質柴油產率可達到80%。

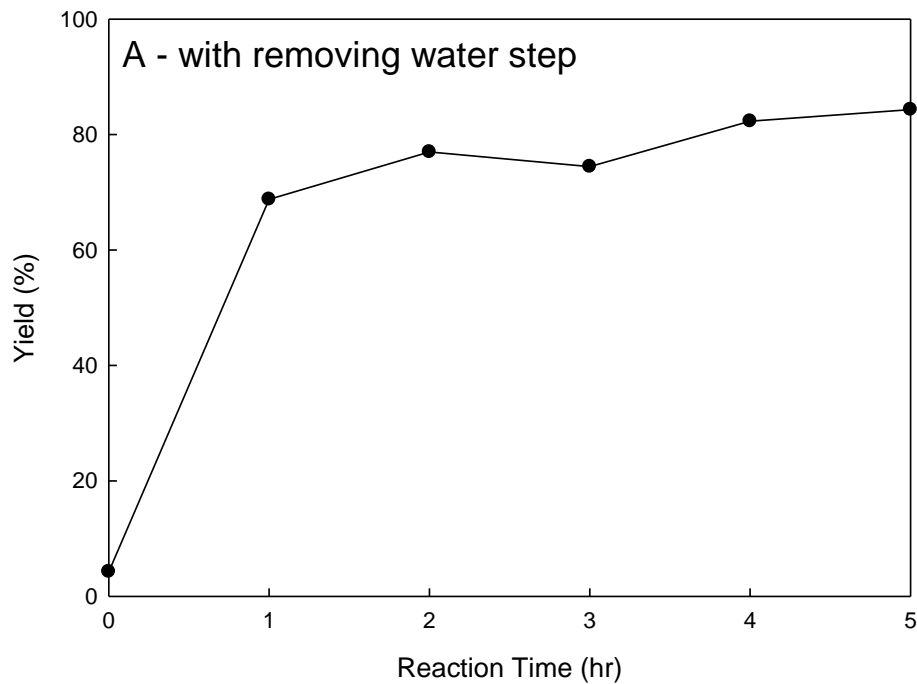


Fig. 6.4 Biodiesel Yield of the Two – Step Reaction  
(5wt% palmitic acid , with removing water step)

### 6.2.2 兩步驟反應-無除水步驟(B)

6.2.2 之整體反應程序與 6.2.1 大致相同，其差別僅在未經除水步驟。Fig. 6.5 為第一步驟酯化反應結果圖。比較 Fig. 6.2 與 Fig. 6.5 (如 Fig. 6.6)，由於此兩批油脂之酯化反應參數皆相同，因此其酯化後實驗結果也相近，說明了 SZA-500 固體酸觸媒擁有穩定的酯化能力，也為之後實驗排除酯化反應之影響。

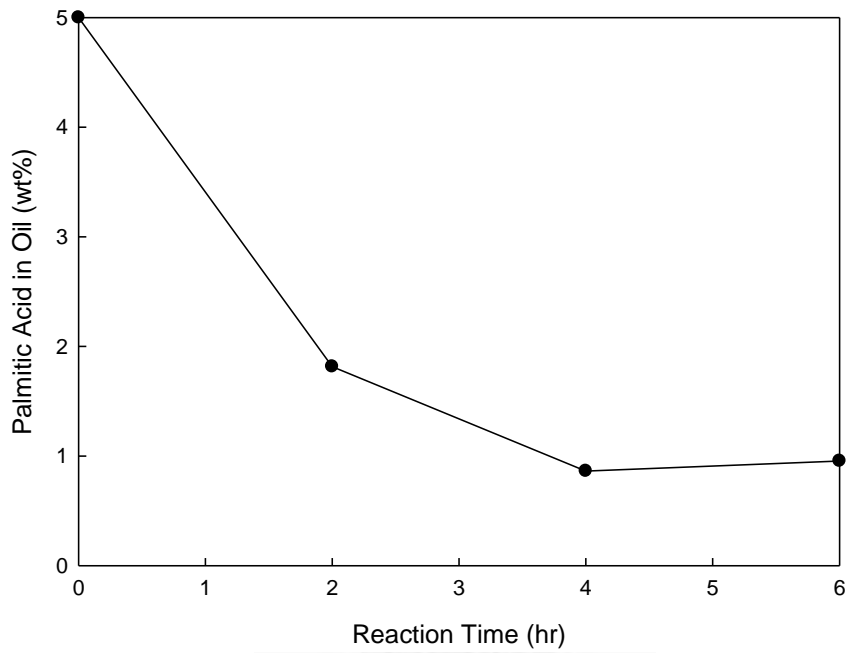


Fig. 6.5 The Amount of Palmitic Acid in the Soybean Oil (5wt%)

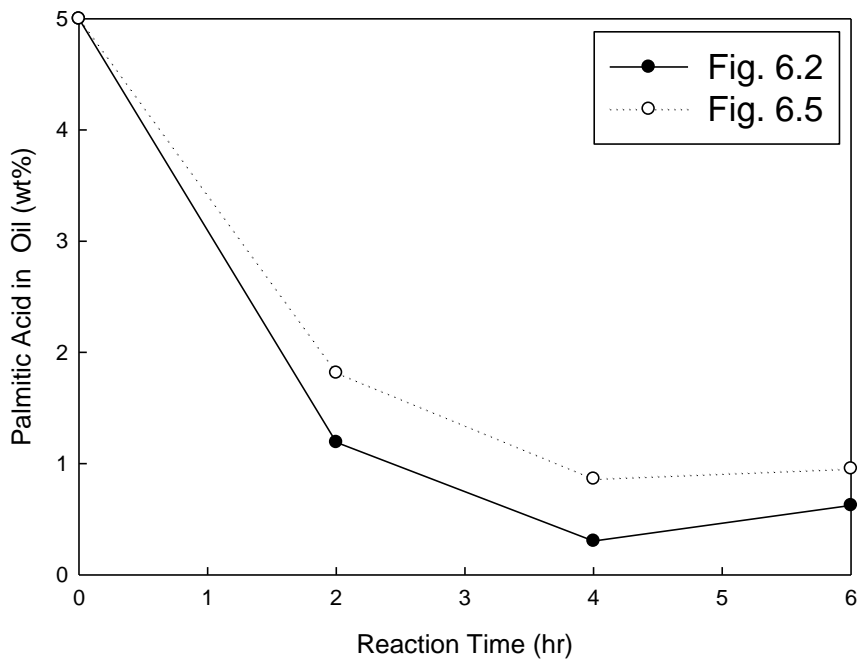


Fig. 6.6 Comparison between Fig. 6.2 and Fig. 6.5.

為檢測在酯化反應後未除水的情況下，靜置於室溫中是否會對油脂造成影響，故亦於第一天酯化反應後及第二天進行轉酯化反應前，分別取樣分析油脂中棕櫚

酸甲基酯產率，實驗結果如 Fig. 6.7。由 Fig. 6.7 顯示，第一天酯化反應後的棕櫚酸甲基酯產率與第二天轉酯化反應前的棕櫚酸甲基酯產率並無顯著差異，故確認酯化反應後未除水，靜置於室溫中對油脂不會造成嚴重影響。

Fig. 6.8 為轉酯化反應結果圖。比較 Fig. 6.4 與 Fig. 6.8 (如 Fig. 6.9)，此兩圖之反應條件僅相差有無經過除水步驟。在反應第一小時，經除水步驟的油脂，其轉酯化反應產率高於未經除水步驟的油脂。但從第二小時之後，此兩批油脂的反應產率約略相同。因此，對於自由脂肪酸含量較低(5wt%)的油脂來說，其第一步驟酯化反應所產生的水分，對於第二步驟轉酯化反應產率並無明顯影響。

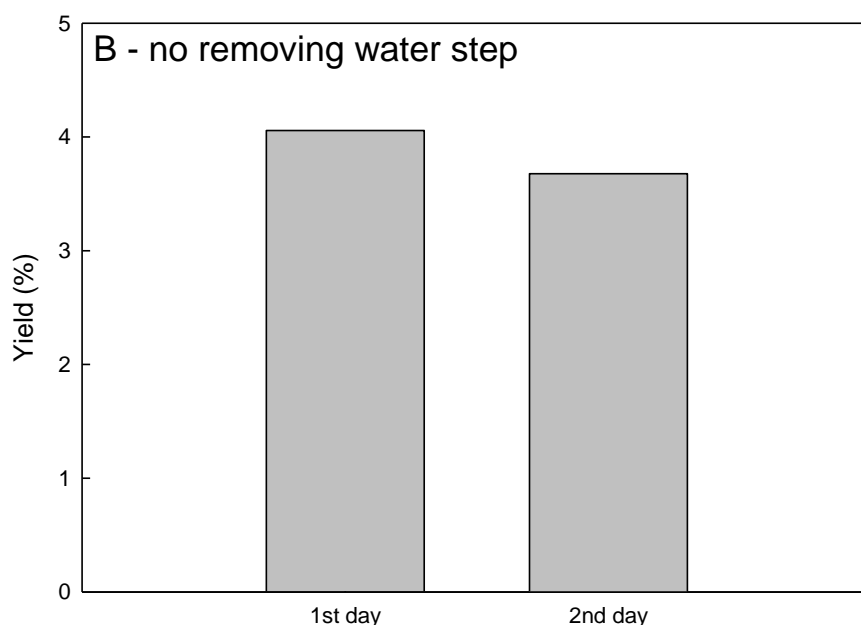


Fig. 6.7 The Yield of Methyl Palmitate at 1st day and 2nd day  
(5wt% palmitic acid, no removing water step)

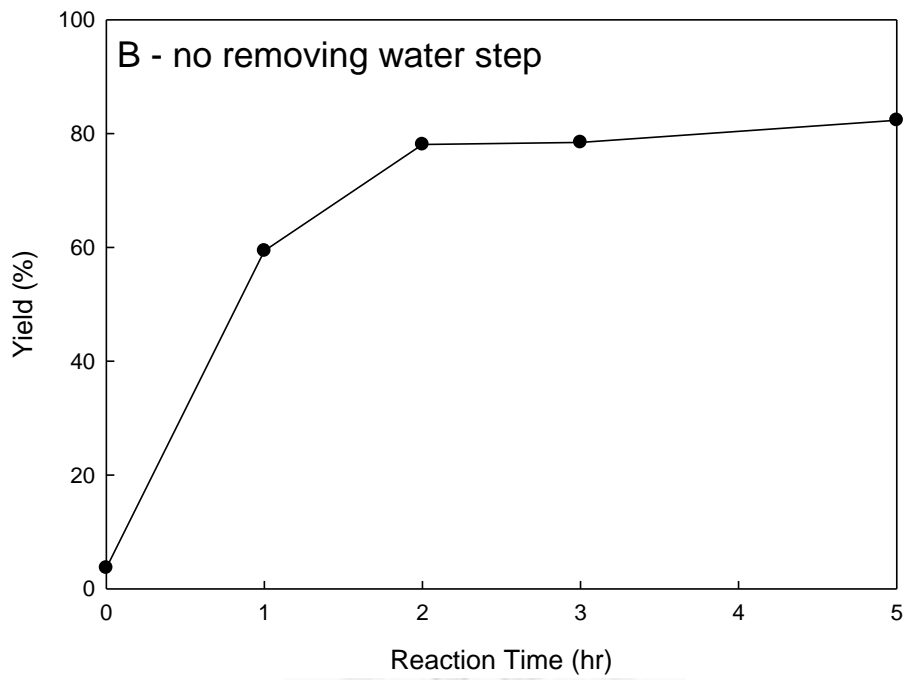


Fig. 6.8 Biodiesel Yield of the Two - Step Reaction  
(5wt% palmitic acid , no removing water step)

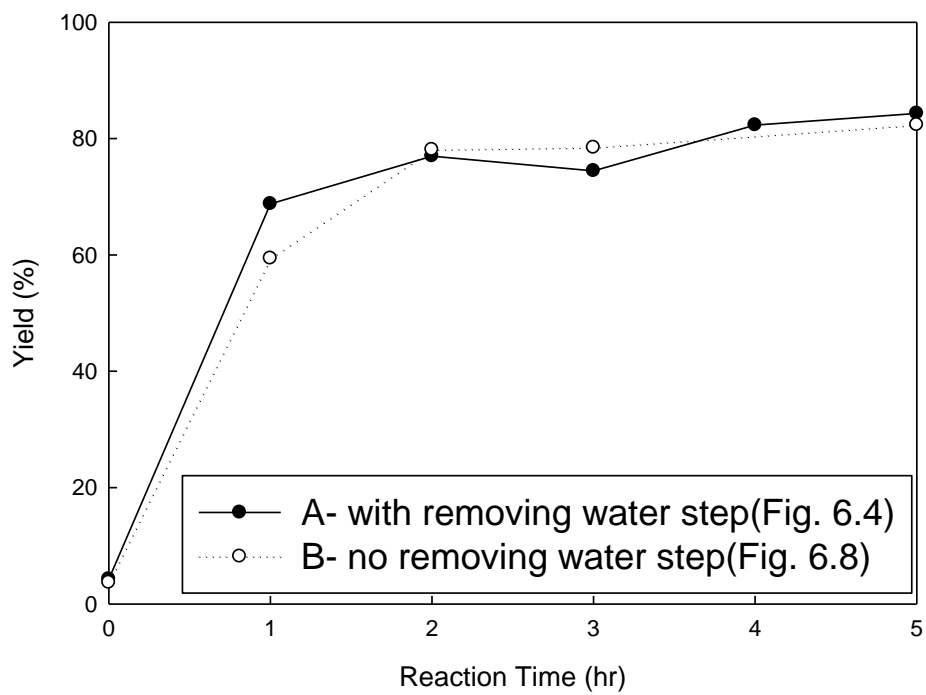


Fig. 6.9 Comparison between Fig. 6.4 and Fig. 6.8.

### 6.3 兩步驟固體酸觸媒酯化/固體鹼觸媒轉酯化反應-20wt%FFA

為測試兩步驟反應於高自由脂肪酸含量下之反應結果，於大豆油中添加 20wt% 棕櫚酸，以模擬高自由脂肪酸含量之進料油，實驗步驟與 6.2 兩步驟反應 5wt% 相同，實驗結果與討論如下。

#### 6.3.1 兩步驟反應-經除水步驟(A)

Fig. 6.10 為第一步驟酯化反應結果圖，橫坐標(X 軸)為反應進行時間，縱座標(Y 軸)為棕櫚酸於大豆油中之含量。由圖可知，在經過固體酸觸媒酯化反應後，大豆油中棕櫚酸含量由 20wt% 下降至 3wt% 左右，說明 SZA-500 固體酸觸媒於高自由脂肪酸含量之情況下，亦保持良好的酯化能力。

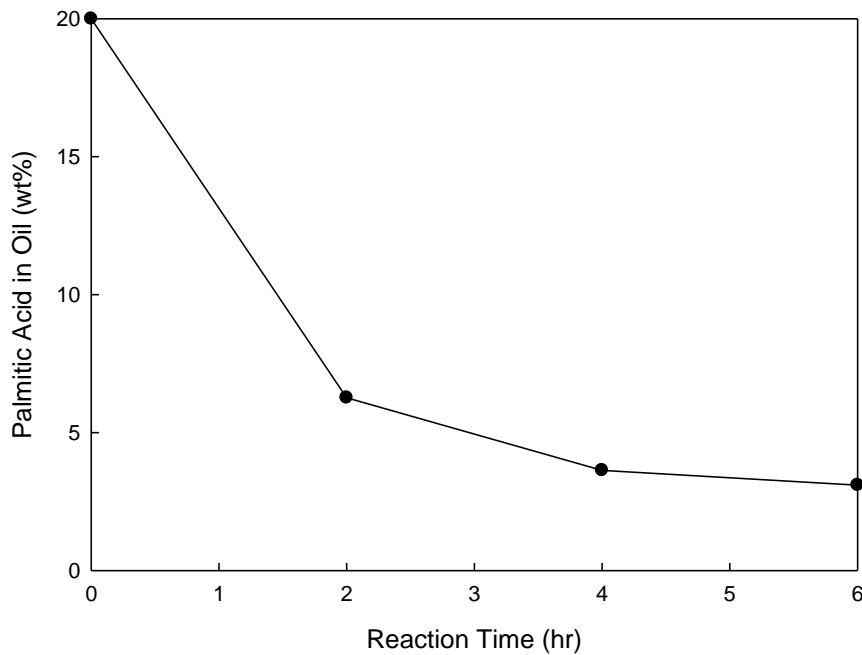


Fig. 6.10 The Amount of Palmitic Acid in the Soybean Oil (20wt%)

Fig. 6.11 為第一天酯化反應後的棕櫚酸甲基酯產率與第二天轉酯化反應前的棕櫚酸甲基酯產率比較圖，其目的為確認高溫除水步驟及靜置於室溫中對油脂不會造成嚴重影響。

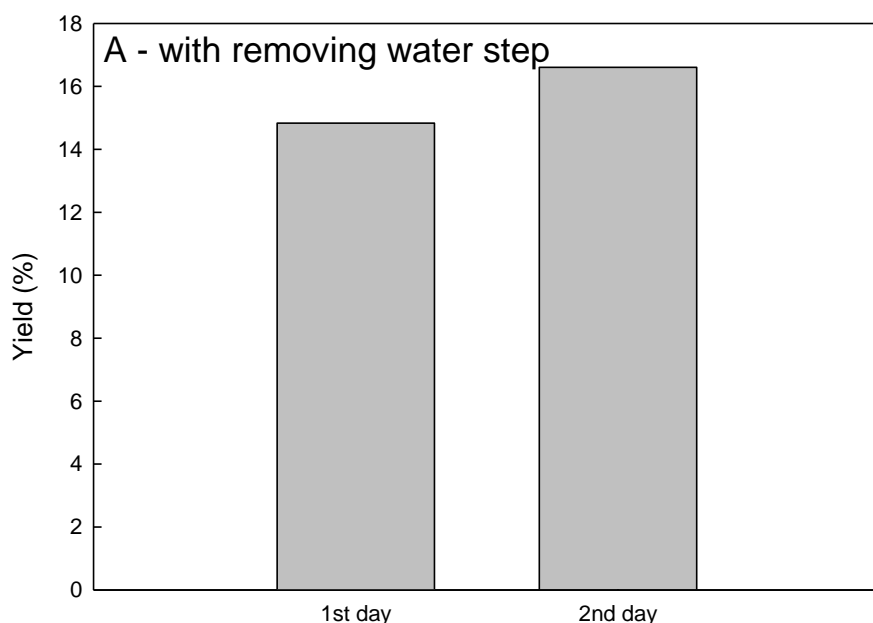


Fig. 6.11 The Yield of Methyl Palmitate at 1st day and 2nd day  
(20wt% palmitic acid, with removing water step)

經過第一步驟酯化反應、離心取出固體酸觸媒及高溫除水步驟後，開始進行第二步驟固體酸觸媒轉酯化反應。Fig. 6.12 為轉酯化反應結果圖。結果顯示，整體生質柴油產率可達到 80%。與 Fig. 6.4 比較後(如 Fig. 6.13)，說明無論是低自由脂肪酸含量(5wt%)之進料油或是高自由脂肪酸含量(20wt%)之進料油，兩階段反應皆可達到相近產率，也就是說兩階段反應之產率不受進料油品質影響，故也可解決油品中自由脂肪酸之問題。

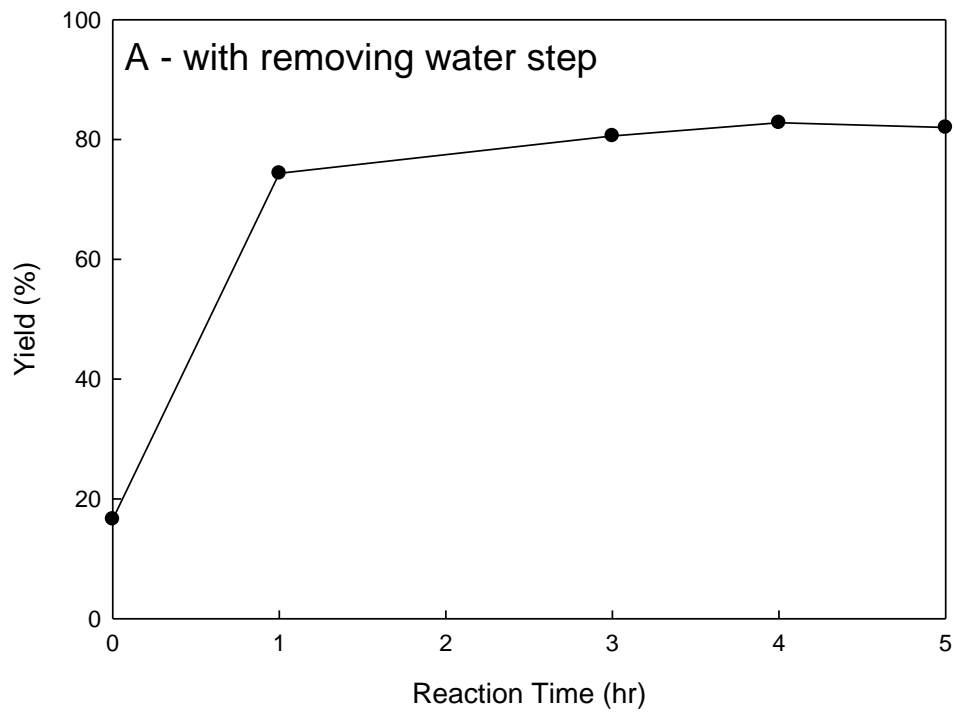


Fig. 6.12 Biodiesel Yield of the Two - Step Reaction  
(20wt% palmitic acid , with removing water step)

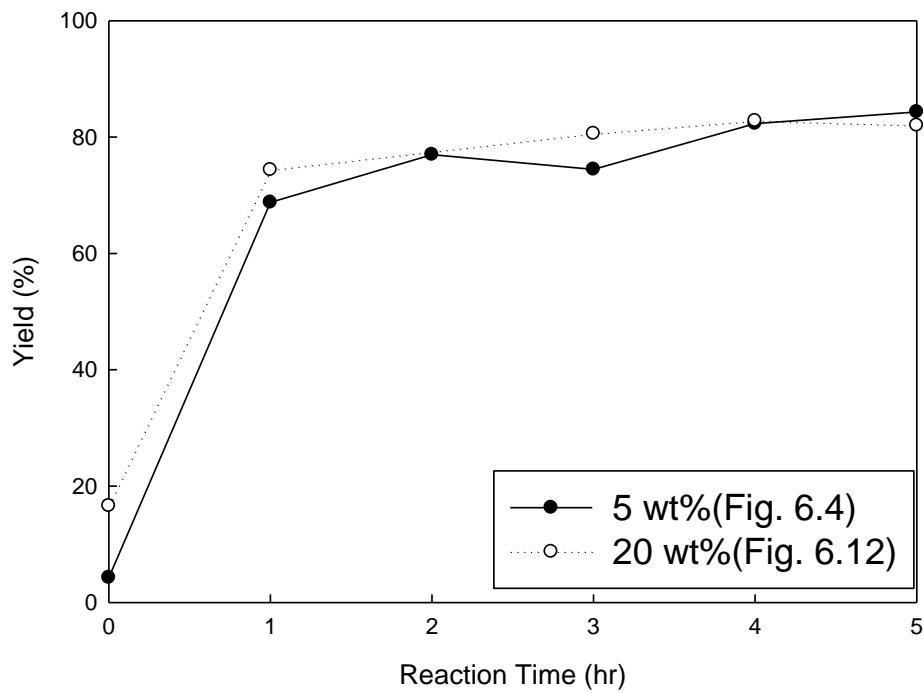


Fig. 6.13 Comparison between Fig. 6.4 and Fig. 6.12.

### 6.3.2 兩步驟反應-無除水步驟(B)

6.3.2 之整體反應程序與 6.3.1 大致相同，其差別僅在未經除水步驟。Fig. 6.14 為第一步驟酯化反應結果圖。比較 Fig. 6.10 與 Fig. 6.14(如 Fig. 6.15)，由於此兩批油脂之酯化反應參數皆相同，因此其酯化後實驗結果也相近，為之後實驗排除酯化反應之影響。

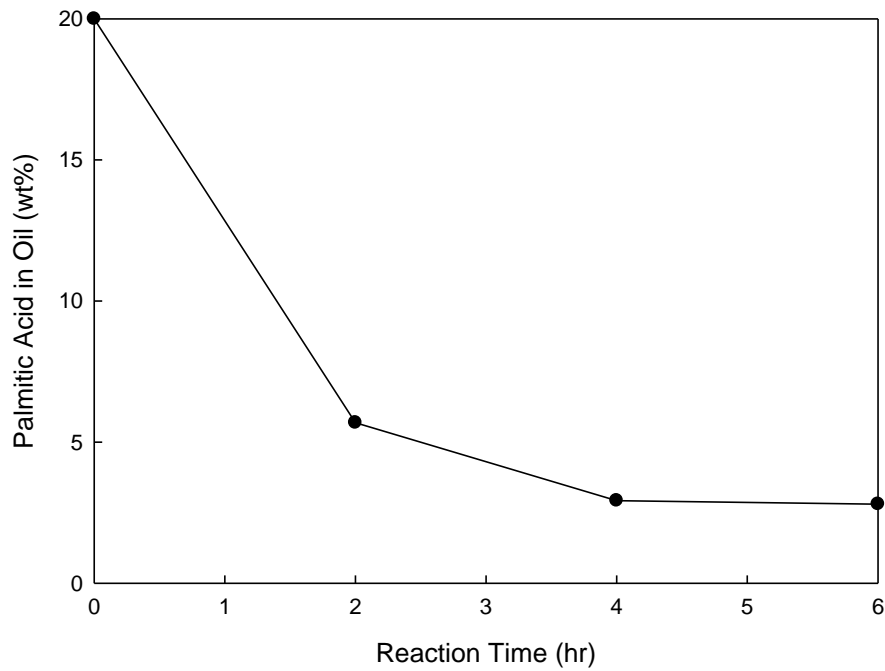


Fig. 6.14 The Amount of Palmitic Acid in the Soybean Oil (20wt%)

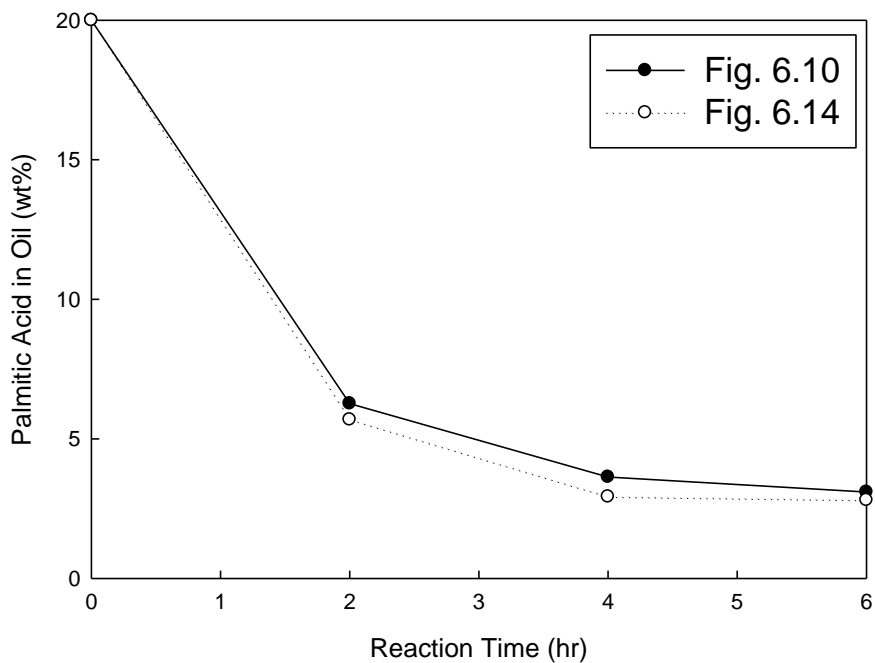


Fig. 6.15 Comparison between Fig. 6.10 and Fig. 6.14.

Fig. 6.16 為第一天酯化反應後的棕櫚酸甲基酯產率與第二天轉酯化反應前的棕櫚酸甲基酯產率比較圖，其目的為確認酯化反應後未除水，靜置於室溫中對油脂不會造成嚴重影響。

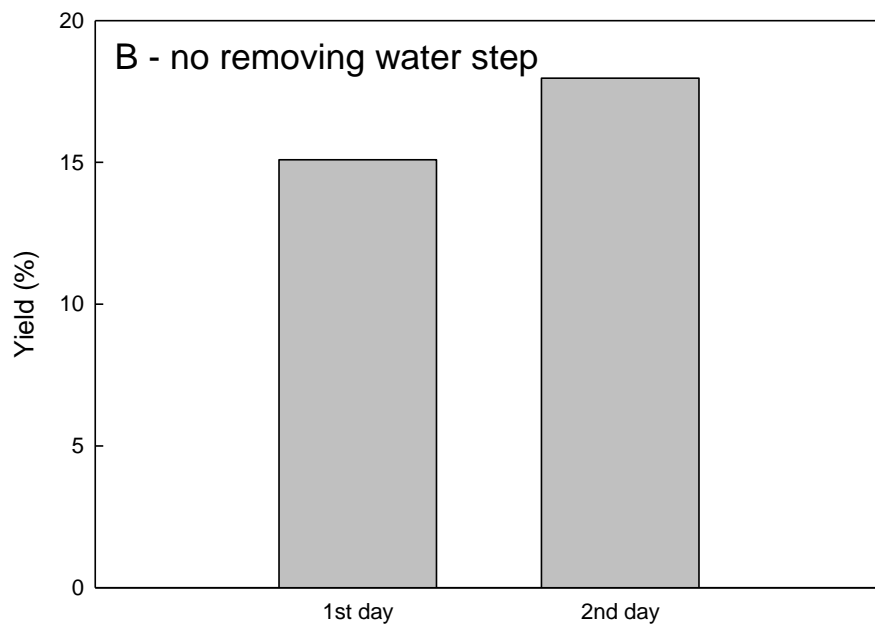


Fig. 6.16 The Yield of Methyl Palmitate at 1st day and 2nd day  
(20wt% palmitic acid, no removing water step)

Fig. 6.17 為轉酯化反應結果圖。比較 Fig. 6.12 與 Fig. 6.17 (如 Fig. 6.18)，此兩圖之反應條件僅相差有無經過除水步驟。比較之後可知，在除水的情況下，其整體生質柴油產率可達到 80% 左右；而在未除水的情況下，整體生質柴油產率為 70% 左右。此結果說明，對於高自由脂肪酸含量(20wt%)的油脂來說，其第一步驟酯化反應所產生的水分會對第二步驟轉酯化反應產率造成影響，使得整體產率下降 10%。以上第二步驟轉酯化反應的整體生質柴油產率已包含棕櫚酸酯化生成之棕櫚酸甲基酯，意即產率是以油加酸為基準進行計算。

由 6.2 與 6.3 實驗結果可知，在低自由脂肪酸含量(5wt%)時，除水/不除水步驟並不會對產率造成影響；但在高自由脂肪酸含量(20wt%)時，除水步驟之重要性較為顯著。此是因為較高自由脂肪酸含量的油脂，經酯化反應後所產生的水分也較多。以此實驗為例，假設 5wt% 之自由脂肪酸皆經由酯化反應產生酯類與水，則此水分含量約為 0.35wt%；若是 20wt% 之自由脂肪酸皆經由酯化反應產生酯類與水，

則此水分含量則增加至 1.4wt%，故在高自由脂肪酸含量(20wt%)時，除水步驟較為重要。

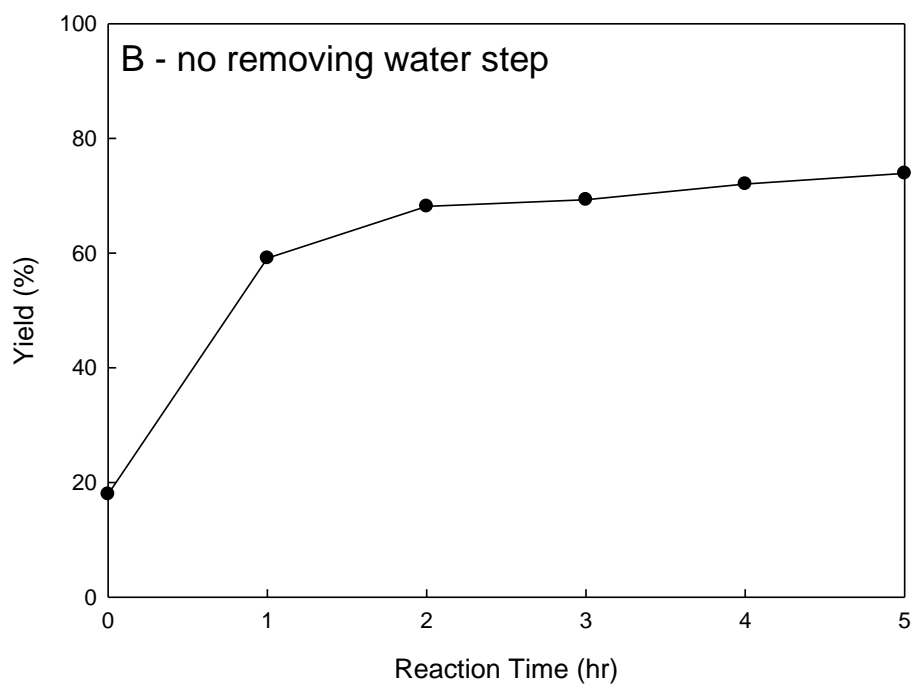


Fig. 6.17 Biodiesel Yield of the Two - Step Reaction  
(20wt% palmitic acid , no removing water step)

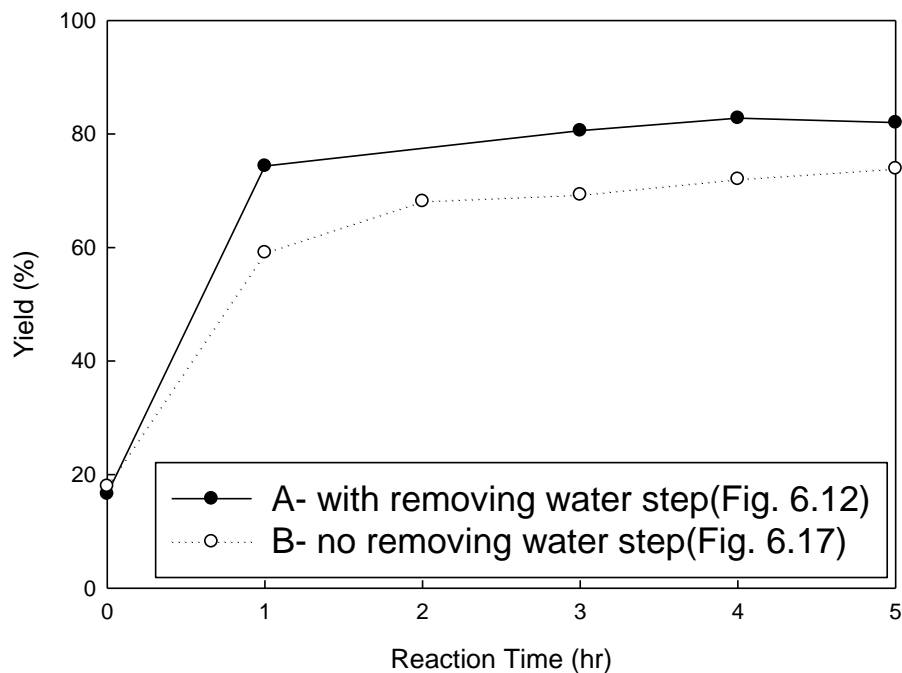


Fig. 6.18 Comparison between Fig. 6.12 and Fig. 6.17

本實驗兩步驟反應其最後反應產率(~80%)雖略低於先前文獻(2.4.2 兩步驟反應),但先前文獻所選用的觸媒大多仍為液體觸媒(第一步驟酯化反應酸觸媒大多為硫酸;第二步驟轉酯化反應鹼觸媒則為氫氧化鈉或氫氧化鉀),而本實驗則皆使用固體觸媒(酸觸媒為SZA;鹼觸媒為二甘油化鈣),此可避免原液體觸媒造成的問題;另外,本實驗亦針對油品中自由脂肪酸含量及酯化反應產生的水分影響,做進一步的實驗探討。

## 第七章 結論與未來展望

本實驗以兩種方式克服油品中自由脂肪酸之問題。

於固體酸觸媒部份，選用 SZA-500 固體酸觸媒同時催化酯化及轉酯化反應。先選用市售豬油為進料油，於實驗條件為：醇油莫耳比 12 比 1、觸媒含量為 1wt%、反應溫度為 150°C，反應時間 2hr，可得約 80% 之反應產率；另外，實際使用含自由脂肪酸之廢食用油於上述反應條件下進行反應，結果顯示，此觸媒催化效率不受原料油影響，故可選用品質較差之廢食用油為原料油，以達到降低成本目的。惟其缺點為觸媒無法重複使用。

於兩步驟反應部份，第一步驟酯化反應選用 SZA-500 固體酸觸媒，實驗結果顯示此觸媒成功地將油品中自由脂肪酸含量降低，使油品適合進行第二步驟鹼觸媒轉酯化反應；第二步驟固體鹼觸媒選用  $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$ ，於醇油莫耳比 30 比 1、觸媒含量 1wt%、反應溫度 60°C 下，可達到約 80% 左右產率。此外，在自由脂肪酸含量 5wt% 時，其第一步驟與第二步驟之間不需經過除水步驟；在自由脂肪酸含量 20wt% 時，若第一步驟與第二步驟之間無除水步驟，則整體產率下降 10%。

由整體實驗結果來看，此兩種實驗方法反應產率相近。以單純固體酸觸媒來說，同時進行酯化/轉酯化反應，其實驗操作步驟較為簡易，無需於步驟中分離觸媒，然而其反應條件需高溫高壓，較不友善；以兩步驟反應來說，先進行酯化反應再進行轉酯化反應之實驗操作步驟較為繁複，但其所需之反應溫度、壓力較為溫和，因此若對於未來想要發展以連續式反應器生產生質柴油來說，兩步驟反應應為較合適之實驗方法。

## Reference

1. 蔡詩珊, 淺談生質能, 綠基會通訊, 14 (2008.10) 12~15.
2. Agency, I.E. Bioenergy. Available from: [http://www.iea.org/techno/iaresults.asp?id\\_ia=5](http://www.iea.org/techno/iaresults.asp?id_ia=5).
3. Lotero, E., Y.J. Liu, D.E. Lopez, K. Suwannakarn, D.A. Bruce, and J.G. Goodwin, Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44 (2005), 5353-5363.
4. 張逢源 and 林秋裕, 淺談台灣生質能發展. 能源報導, (2008.12), 5~7.
5. 何美玥, 台灣永續能源政策. 2007.09.27, 行政院經濟建設委員會.
6. 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 (2007) 32-39.
7. Tyson, K.S., Biodiesel Handling and Use Guideline. 2001.09, National Renewable Energy Laboratory. p. 2-3.
8. 經濟部標準檢驗局, 生質柴油-脂肪酸甲酯. 2011, 經濟部標準檢驗局: 台灣.
9. 余致安, 柴油車使用生質柴油之汙染排放與動力分析之研究, 國立中正大學機械工程學系碩士論文, (2006)
10. 連益盛, 固體酸觸媒合成生質柴油及其反應動力參數探討, 國立臺灣大學化學工程學研究所碩士論文, (2007)
11. 謝立珊, 固體鹼觸媒應用於填充床反應器生產生質柴油, 國立臺灣大學化學工程學研究所碩士論文, (2009)
12. 談駿嵩, 超臨界流體的應用, 科學發展, 359 (2002) 12-17.
13. de Boer, K. and P.A. Bahri, Supercritical methanol for fatty acid methyl ester production: A review. *Biomass & Bioenergy*, 35 (2011), 983-991.
14. Tan, K.T., K.T. Lee, and A.R. Mohamed, Effects of free fatty acids, water content and co-solvent on biodiesel production by supercritical methanol reaction. *Journal of Supercritical Fluids*, 53 (2010), 88-91.
15. Felder, R.M. and R.W. Rousseau, *Elementary principles of chemical processes*. John Wiley. New York. 2000.
16. Azocar, L., G. Ciudad, H.J. Heipieper, R. Munoz, and R. Navia, Improving fatty acid methyl ester production yield in a lipase-catalyzed process using waste frying oils as feedstock. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 109 (2010), 609-614.
17. Keera, S.T., S.M. El Sabagh, and A.R. Taman, Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using alkaline catalyst. *Fuel*, 90 (2011), 42-47.
18. Ma, F., L.D. Clements, and M.A. Hanna, The effects of catalyst, free fatty acids, and water on transesterification of beef tallow. *Transactions of the Asae*, 41

- (1998), 1261-1264.
19. Zheng, S., M. Kates, M.A. Dube, and D.D. McLean, Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil. *Biomass & Bioenergy*, 30 (2006), 267-272.
  20. Fogler, H.S., *Elements of chemical reaction engineering*. Prentice Hall PTR. Upper Saddle River, NJ. 2006.
  21. Yang, R., M.X. Su, J.C. Zhang, F.Q. Jin, C.H. Zha, M. Li, and X.M. Hao, Biodiesel production from rubber seed oil using poly (sodium acrylate) supporting NaOH as a water-resistant catalyst. *Bioresource Technology*, 102 (2011), 2665-2671.
  22. Shibasaki-Kitakawa, N., H. Honda, H. Kuribayashi, T. Toda, T. Fukumura, and T. Yonemoto, Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology*, 98 (2007), 416-421.
  23. Liu, X.J., H.Y. He, Y.J. Wang, and S.L. Zhu, Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst. *Catalysis Communications*, 8 (2007), 1107-1111.
  24. Kouzu, M., 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 (2008), 357-365.
  25. Hsieh, L.S., U. Kumar, and J.C.S. Wu, Continuous production of biodiesel in a packed-bed reactor using shell-core structural  $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2/\text{CaCO}_3$  catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 158 (2010), 250-256.
  26. Karmee, S.K. and A. Chadha, Preparation of biodiesel from crude oil of *Pongamia pinnata*. *Bioresource Technology*, 96 (2005), 1425-1429.
  27. Komintarachat, C. and S. Chuepeng, Solid Acid Catalyst for Biodiesel Production from Waste Used Cooking Oils. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (2009), 9350-9353.
  28. Lien, Y.S., L.S. Hsieh, and J.C.S. Wu, Biodiesel Synthesis by Simultaneous Esterification and Transesterification Using Oleophilic Acid Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 (2010), 2118-2121.
  29. Yee, K.F., J.C.S. Wu, and K.T. Lee, A green catalyst for biodiesel production from jatropha oil: Optimization study. *Biomass & Bioenergy*, 35 (2011), 1739-1746.
  30. Alptekin, E. and M. Canakci, Characterization of the key fuel properties of methyl ester-diesel fuel blends. *Fuel*, 88 (2009), 75-80.
  31. Sanli, H. and M. Canakci, Effects of different alcohol and catalyst usage on biodiesel production from different vegetable oils. *Energy & Fuels*, 22 (2008), 2713-2719.

32. Saravanan, N., S. Puhan, G. Nagarajan, and N. Vedaraman, An experimental comparison of transesterification process with different alcohols using acid catalysts. *Biomass & Bioenergy*, 34 (2010), 999-1005.
33. Berchmans, H.J. and S. Hirata, Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids. *Bioresource Technology*, 99 (2008), 1716-1721.
34. Charoenchaitrakool, M. and J. Thienmethangkoon, Statistical optimization for biodiesel production from waste frying oil through two-step catalyzed process. *Fuel Processing Technology*, 92 (2011), 112-118.
35. Corro, G., N. Tellez, E. Ayala, and A. Marinez-Ayala, Two-step biodiesel production from *Jatropha curcas* crude oil using SiO<sub>2</sub> center dot HF solid catalyst for FFA esterification step. *Fuel*, 89 (2010), 2815-2821.
36. Callister, W.D., *Materials science and engineering : an introduction*. John Wiley & Sons. New York. 2007.
37. 喬治 and 邁肯泰, 紅外線光譜分析法. 高立. 台北縣. 2000.
38. Corporation, H.S., *The Praying Mantis TM User's Manual*. HARRIC Scientific Corporation. NY U.S.
39. 呂維明 and 戴怡德, 粉粒體粒徑量測技術. 高立圖書有限公司. 臺北. 1998.
40. Tanabe, K., *New solid acids and bases : their catalytic properties*. [Distributors] for the U.S.A. and Canada, Elsevier Science Pub. Co. New York, N.Y., U.S.A. 1989.
41. 大學普通化學實驗. 國立臺灣大學出版中心. 臺北市. 2005.
42. 大學有機化學實驗. 臺灣大學出版中心. 臺北市. 2006.
43. University, S.H. *Gas Chromatography*. Available from: <http://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/chrom/gaschr.htm>.

## 個人小傳

欣玫出生於民國 75 年 10 月 1 日，家中除父母之外，還有一對雙胞胎妹妹。小學就讀於屏東縣東海國小，之後搬家到台南，國、高中皆就讀於聖功女中。於民國 94 年申請進入臺灣大學化學工程學系，民國 98 年推甄進入臺灣大學化學工程學系碩士班，並於就學期間，申請交換至瑞典皇家理工學院(KTH Royal Institute of Technology)一學期(2011.08.01~2011.12.31)。

