

環境穩定型固體鹼性觸媒於生質柴油的應用

戴永銘 林佳豪 黃芃豪 陳錦章

國立臺中教育大學科學教育與應用學系

一、前言

西元 19 世紀時，石油大量的被開採。隨著廉價石油的到來，將原油進行適當的分餾作為燃料和柴油燃料，促使原油精煉同時與柴油引擎蓬勃發展。使用石油當動力來源或材料來源，價格低廉且方便。在工業增長、交通運輸的發展、農業發展和滿足許多基本人權需求，石油具有扮演非常重要的角色，提高了人類生活品質。國際石油價格比較價格持續上揚。然而石油和天然氣儲量由於有限，如果人類仍然持續以目前的速度的使用石油，那麼石油將會被耗盡。於是石化燃料消耗，原油價格上升和造成環境問題，刺激科學家重新正視將植物油和動物脂肪轉化成生質柴油燃料這個部分，嘗試找到替代燃料滿足世界能源需求。生物質能源由於可再生、低污染等優勢，被認為是可在未來短時期內有潛力緩解能源危機的石油替代品。生質柴油（biodiesel）係由植物油脂及動物脂肪經過轉酯化程序而製成，屬於再生能源的一種，具有生物可分解和無毒等特性，且使用後所排放之廢氣污染較石化柴油低，為環境友善型燃料。石油的來源受限及環保意識抬頭等因素，再加上持續增加石油的使用，擴大局部空氣污染及全球溫室效應現象，使得以動植物油脂製造的生質柴油受到重視，競相發展此一替代燃料。國內目前每

年有約 15 萬噸廢食用油產生，雖有部分經由回收管道產製肥皂、硬脂酸及生質柴油等，但仍有極大比例廢食用油脂待回收及再利用。完整的生質柴油成套技術鏈涵蓋多個技術環節，是一個複雜的系統工程，包括製備觸媒之方式、轉酯化之反應技術及廢棄油再利用技術等。開發低成本固態鹼催化劑，完整分析此催化劑的特性，並且測試此催化劑在轉酯上的活性，找出最佳反應生質柴油的條件。並且將多種不同比例之觸媒藉由調控醇油比來達到最高之生質柴油轉化率，以達到最大之經濟效益以及成本節省，並找出不同植物油與廢棄食用油在轉酯成生質柴油上合適的反應條件。

二、碳酸鋰（ Li_2CO_3 ）環境穩定型觸媒

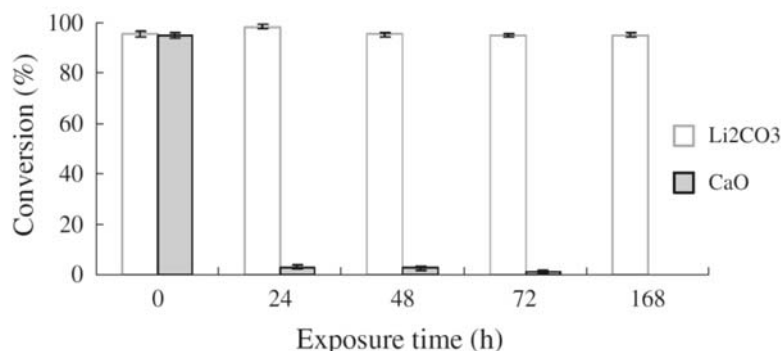
固體鹼觸媒表面的活性位置容易與空氣中的 H_2O 與 CO_2 形成碳酸鹽與氫氧基團，降低催化活性^[1]。固體鹼觸媒 CaO 雖然能在低溫（低於甲醇的蒸氣壓）常壓下進行轉酯反應，但 CaO 粉末容易在空氣中與 H_2O 與 CO_2 反應。研究指出 CaO 與生質柴油混合的糊狀物，可避免 CaO 與空氣中與 H_2O 與 CO_2 直接反應，但每克的 CaO 需 15 克的生質柴油保護^[2]。甘油鈣（轉酯反應中 CaO 與甘油所形成的甘油鈣）可避免與空氣中的 H_2O 與 CO_2 反應而失去轉酯活性，但甘油鈣的鹼度比 CaO 弱且會降低轉酯反應的效率

[3]。相對於常用的 CaO 觸媒，碳酸鋰不容易與空氣中與 H₂O 與 CO₂反應。以 Li₂CO₃ 作為轉酯反應的觸媒，反應前不需做烘乾等前處理。且 Li₂CO₃在化學工業被應用在陶瓷釉料、油漆、染料、電池合金與鋁的生產過程，原料易於購得的便利性，為具有生質柴油工業量產潛力的固體鹼觸媒。這項研究研究了 Li₂CO₃從大豆油合成生物柴油，當甲醇與油的莫耳比維持在 24:1、準備完成的觸媒佔 4wt %、且反應溫度為 65 °C 時實驗可以得到最佳的結果。它也進行了評估將新鮮催化劑暴露在空氣中的效果。圖一為 Li₂CO₃和 CaO 暴露在空氣中轉酯率的比較，將催化劑暴露於恆溫 25 °C、相對溼度 50 % 的空間中，分別靜置 24 小時、48 小時、72 小時、96 小時、144 小時後進行實驗，實驗的各項參數是以 Li₂CO₃的最佳化條件進行轉酯化反應。結果證明催化劑鹼度有下降一些但是相對氧化鈣固體鹼催化劑而言，能承受空氣影響的能力明顯卓越許多，驗證了 Li₂CO₃暴露空氣並不容易因吸附 H₂O 與 CO₂ 而失其活性^[4]。利用 Li₂CO₃生產出來的生質柴油是否能應用在汽車的引擎上也是我們所關注的事情之一。表二總結生成的生物柴油的性質，如酯含量 (esters content)、游離甘油 (free glycerol)、總甘油 (total glycerol)、密度 (density)、閃點 (flash point)、硫含量 (sulfur content)、運動粘度 (kin-

ematic viscosity)、銅腐蝕 (Copper corrosion)、十六烷值 (Cetane number)、碘值 (Iodine number)和酸值 (Acid value)。測試結果顯示，本研究的生物柴油產品符合國際指定的大部分標準標準。

三、利用碳酸鋰製備固體鹼性觸媒的探討

矽酸鋰 (Li₄SiO₄) 是一種強鹼，其鹼度為 9.8-15，因此已有文獻表明是適合作為生質柴油的鹼性催化劑，並且矽是地球上含量第二多的元素，而且也是土壤、玻璃的主要來源，因此能夠取得的範圍是非常廣泛，甚至是我們生活中的許多廢棄物就含有矽，有些廢棄物也已經確定能作為矽的來源拿來進行矽酸鋰之合成，例如稻殼、花生殼、噴砂、玻璃、乳膠手套等^[5,6]。農業廢棄物的再利用對於環境的永續經營是一個重大的目標，也是生產者增進其產品價值的選項之一。稻殼是生產穀物時所產生的廢棄物之一，可經由燃燒產生能量，燃燒過程中產生的剩餘物即為稻殼灰，而稻殼灰可以用來作為吸附有機或無機汙染物時的吸附劑。在此將探討以稻殼灰用於生產生質柴油的觸媒之前驅物，二氧化矽會在 900 °C 下鍛燒廢棄的稻殼後獲得，然後將碳酸鋰與其鍛燒後稻殼製備轉酯化所需的矽酸鋰鹼性觸媒，矽酸鋰是金屬鋰與矽酸反應時生成的一系列的化合物，利用農業上的廢棄物稻殼鍛燒成稻殼



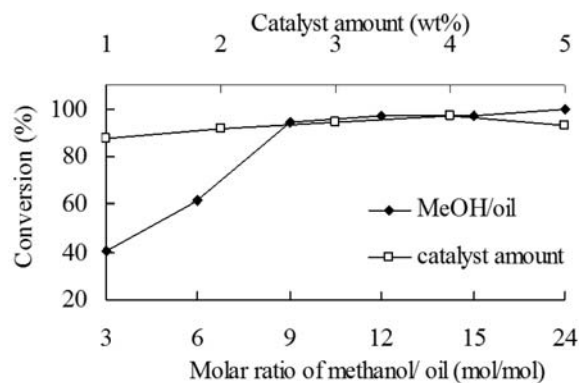
圖一 碳酸鋰和氧化鈣暴露在空氣中轉酯率的比較

表一 生質柴油各項性質

Property	Unit	Value	ASTM D-6751	EN 14214
Esters content	wt %	97.2		> 96.5
Free glycerol	wt %	0.004	< 0.02	
Total glycerol	wt %	0.09	< 0.24	
Density at 15 °C	kg/m ³	886		860-900
Flash point	°C	165	> 130	> 120
Sulfur content	mg/kg	2.1	15	10
Kinematic viscosity at 40 °C	cSt	4.2	1.9-6.0	3.5-5.0
Copper corrosion		1A	No. 3 max	Class 1
Cetane number		54	> 47	> 51
Iodine number	g I ₂ /100 g	118		< 120
Acid value	mg KOH/g	0.10	< 0.5	

表二 矽酸鋰與氧化鈣固體鹼觸媒之比較

Catalyst	Surface area m ² /g	Basic strength	Conversion (%)
CaO	86.2	15.0 < H ₋ < 18.4	91.3
Li ₂ SiO ₃	1.9	7.2 < H ₋ < 9.80	93.2
Li ₄ SiO ₄ -800	2.3	9.8 < H ₋ < 15.0	98.8



圖二 矽酸鋰在不同醇油比與不同觸媒用量之轉酯率

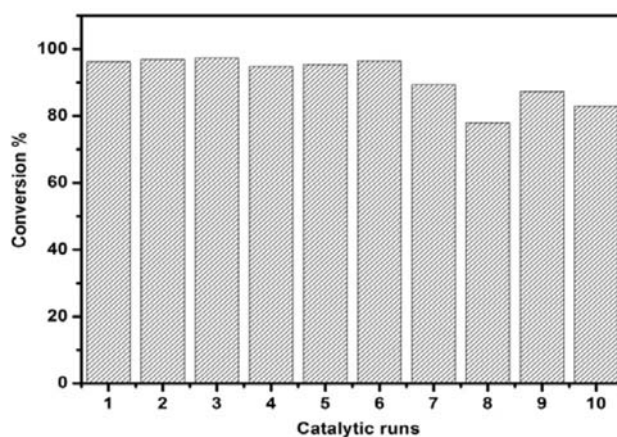
灰，稻殼灰和碳酸鋰混合均勻，在高溫鍛燒下就能製備出矽酸鋰^[6]。鍛燒的過程中，碳酸鋰的總量、甲醇與油的比例、催化劑的總量對於廢棄稻殼觸媒活性的影響也在此進行探討。結果顯示（表二），磨碎、混合 1 g 的廢棄稻殼灰以及 1.23 g 的碳酸鋰並於 800

°C 下鍛燒 4 小時，會得到較高活性具有相當高的鹼性強度。由圖二結果可得，當甲醇與油的莫耳比維持在 24 : 1、觸媒用量 4wt %、且反應溫度為 65 °C 時實驗可以得到最佳的結果，生質柴油的轉酯率可於反應 3 小時超過 98 %。另外觸媒的重複使用性，也

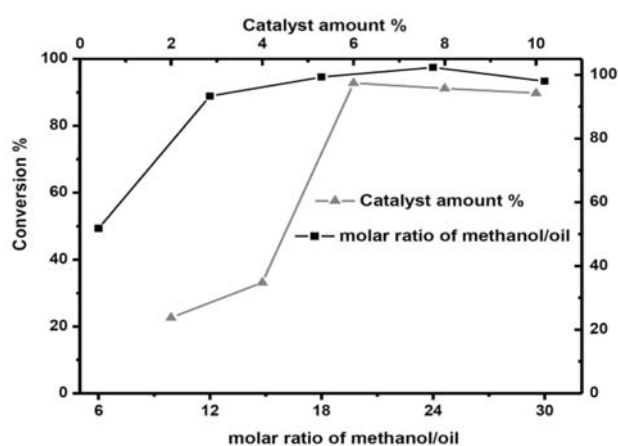
是考量觸媒的一個關鍵因素，重複使用次數越高，相對觸媒成本也較低，圖三為利用稻殼灰製備之 Li_4SiO_4 觸媒，在最佳反應條件下對矽酸鋰的重複使用次數進行探討，重複使用 7 次仍然有 90 % 的轉酯率。以廢物再利用的概念來進行催化轉酯反應的開發，利用稻殼灰製備觸媒生產生質柴油，以達到回收廢棄物的同時也能生產出新的可再生能源。

我們的生活當中有許多應用鋁的物品，因此若能開發出其廢棄物之新用途，將會對我們的環境有很大的幫助，因此若能開發此催化劑，則能在生質柴油的生產上對催化劑

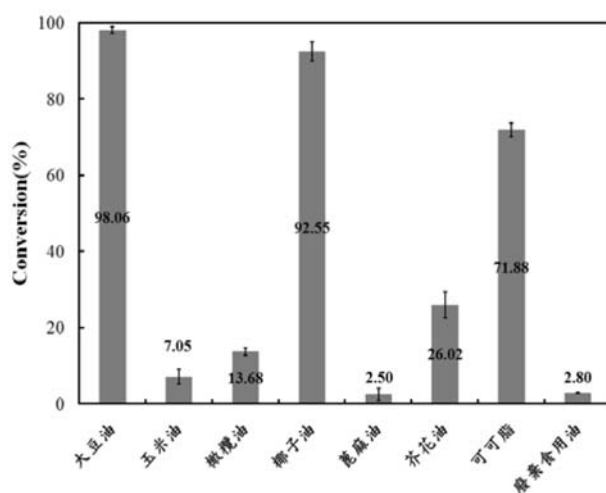
有多一種選擇。1 莫耳的碳酸鋰加 1 莫耳的氧化鋁會合成出 2 莫耳的鋁酸鋰，因此於實驗中以此反應用量為標準，分別增加以及減少起始物的添加莫耳數，以求出合成鋁酸鋰之最佳反應用量。由圖四結果可得，當甲醇與油的莫耳比維持在 24 : 1、觸媒用量 6wt %、且反應溫度為 65 °C 時實驗可以得到最佳的結果，生質柴油的轉酯率可於反應 2 小時後超過 98 %。在最佳條件下，將鋁酸鋰及矽酸鋰用於不同的油品中進行轉酯化反應，發現鋁酸鋰僅在大豆油中會有較好的催化效果^[8]，轉酯率有達到 90 % 以上，在具高油酸的油品中，轉酯率效果較差如圖五所示，



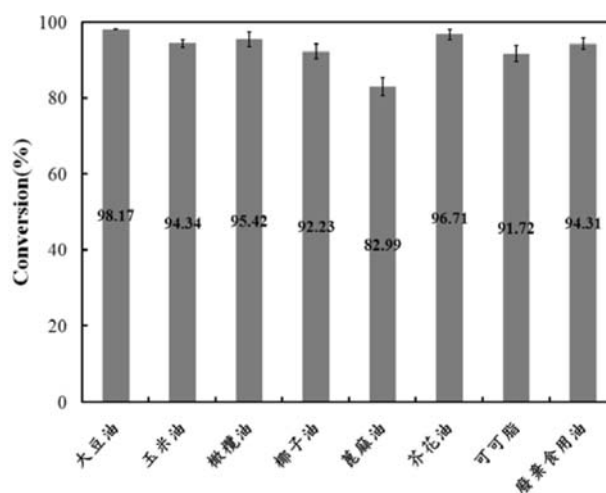
圖三 在最佳條件下正矽酸鋰重複實驗之轉酯率



圖四 鋁酸鋰在不同醇油比與不同觸媒用量之轉酯率



圖五 鋁酸鋰在不同油品之轉酯率



圖六 矽酸鋰在不同油品之轉酯率

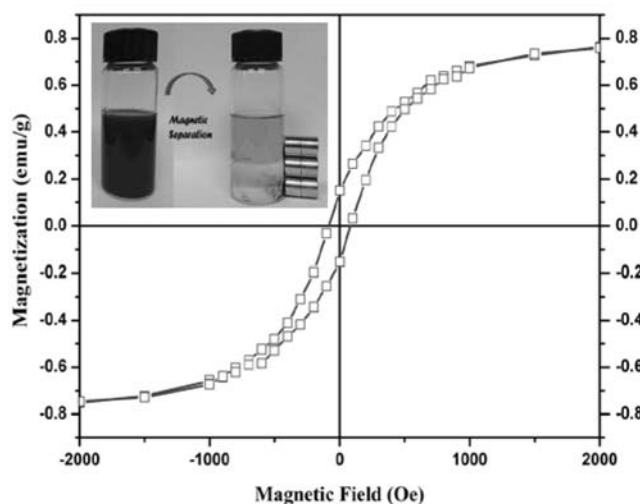
表三 利用碳酸鋰活化的固體鹼觸媒之比較

	Catalyst				
	LiAlO ₂	Li ₄ SiO ₄	Li ₂ SiO ₃	Li ₂ CO ₃	CaO
Best Conversion (%)	98.06	98.17	96.12	95.50	96.16
Conversion (%)	90.13	93.46	88.41	89.10	11.21
Exposure Time (72h)	85.72	94.24	95.47	96.9	1.07
Castor oil	5.13	82.99	81.46	83.11	12.81
Waste cooking oil	2.80	94.31	86.51	84.68	25.39

圖六為矽酸鋰則能夠在不同油品中轉酯率，不同油品中都有不錯的轉酯效果，除了蓖麻油外其餘油品之轉酯率皆在 90 % 以上。表三為利用碳酸鋰結合矽和鋁所製備不同固體鹼觸媒性質比較^[9]。鐵是地球上含量第四多的元素，也是含量第二豐富的金屬，是金屬元素中最通用、最穩定、最安全且最便宜的。鐵氧化物因他們的磁特性被廣泛應用在各個領域。若是將地球含量較高之元素皆做轉酯化反應研究，以期未來能就地取材，隨手抓起一把土當做轉酯化反應之催化劑我們熟知使用碳酸鹽類做為均相催化劑在轉酯化反應上，具有相當高的轉酯效果，倘若將其他含量高的金屬與之合成新的非均相催化劑，可以解決催化劑分離、回收的問題，於是此研究中我們發現使用鐵酸鋰^[10]當作催化劑進行轉酯化反應，不但轉酯效果佳，而且在油品純化步驟及催化劑回收上非常的便利。轉酯化反應結束後，因少量催化劑會吸附在磁石上，判斷利用氧化鐵與碳酸鋰合成出的催化劑為一磁性物質，反應結束後的溶液利用強力磁鐵進行磁吸力測試，得圖，明顯發現鐵酸鋰催化劑具有磁性，因此，在應用上鐵酸鋰可作為磁性催化劑的開發；磁性催化劑利用磁性材料在 3 場下容易分離的

特性，可簡化催化反應的分離過程，減少催化劑的損失，因此，磁性鐵酸鋰催化劑在轉酯化反應回收方面具有良好的應用前景。為了得知鐵酸鋰的基本磁性能，藉由超導量子干涉磁量儀 superconducting quantum interference device magnetometer (SQUID) 的量測，獲得一磁滯曲線 (magnetic-hysteresis loop, M-H loop) 如圖，確定鐵酸鋰此催化劑屬於一鐵磁性 (ferromagnetism)，其飽和磁化強度 (saturation magnetization, M_s) 為 0.64 emu/g ^[11,12]。可以由結果得知，碳酸鋰及氧化鐵為起始物成功合成出固體鹼催化劑-鐵酸鋰，合成鐵酸鋰之最佳反應條件為：碳酸鋰 1 莫耳、氧化鐵 1 莫耳、鍛燒溫度 800°C 、鍛燒時間 4 小時。使用鐵酸鋰進行轉酯化反應的最佳條件為：油醇莫耳比 1 : 36、催化劑用量 8 wt%、反應時間 2 小時、反應溫度 65°C ，所得之轉酯率可以達到 96.48 %

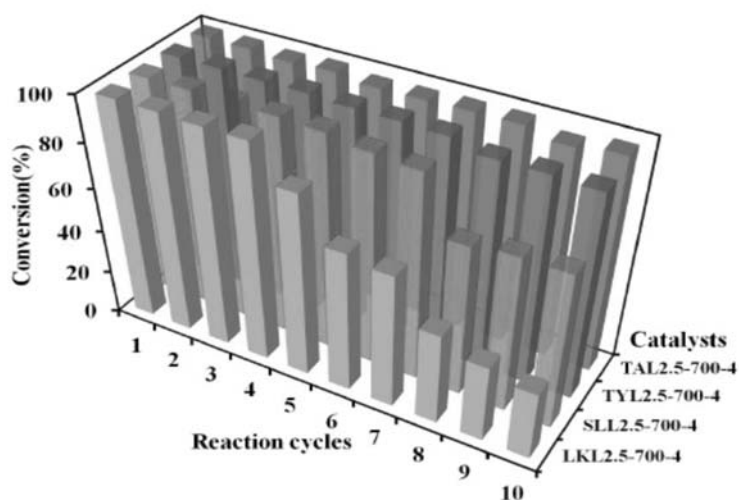
一般的土壤中，通常都含有相當多的元素，如果能製備為觸媒，會具有相當大的應用性及操控性，矽、鋁及鐵是地殼含量相當高含量的元素，也是土壤的主要組成元素，他所形成的化合物矽酸鋰是適合做為生質柴油的鹼性催化劑^[4]。另外土壤的主要組成元素



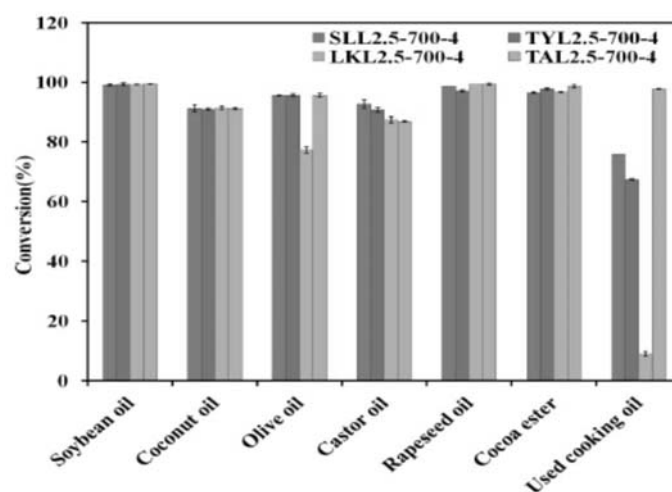
圖七 鐵酸鋰之磁滯曲線

表四 土壤成分之全量分析

	Total analysis of soil (g/kg)									
	K	Na	Ca	Mg	Al	Fe	Mn	Ti	Si	Zr
SL	15.64	5.76	0.79	8.41	62.51	39.81	-	4.60	241.94	-
TY	8.50	1.06	0.08	0.15	13.71	37.22	0.30	4.13	283.79	0.09
LK	6.45	0.71	0.03	0.22	12.12	50.44	0.52	5.82	213.68	0.10
TA	9.40	1.07	0.07	0.09	5.71	41.04	0.31	5.29	349.64	0.09



圖八 催化劑重複使用之轉酯率 (%)



圖九 使用催化劑對不同油品進行轉酯化反應之轉酯率 (%)

之一的鋁則是地殼含量第三高的元素，在之前的研究中，也顯示鋁酸鋰也具有作為鹼性催化劑的潛力⁹。利用土壤結合碳酸鋰具有相當大的發展潛力應用於發展生質柴油。研究中所使用的土壤為四個不同地點實地採樣而來代號分別為 SL、TY、LK、TA。土壤相對年齡^[15]由大到小：LK > TY > TA > SL，而土壤年齡越大所經過淋溶作用的時間也越久，造成土壤中 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 金屬離子的流失如表四所示，而 LK 土壤的含量最少。

實驗中使用四種土壤及碳酸鋰為起始物成功合成出催化劑，合成催化劑之最適反應條件為，土壤 5 克、碳酸鋰 2.5 克、煅燒溫度 700 °C、煅燒時間 4 小時。使用土壤催化劑進行轉酯化反應的最適條件為：醇油莫耳比 36：1、SL 催化劑用量為 6wt % TY、LK、TA 則是 8wt %、反應時間 2 小時、反應溫度 65 °C、攪拌轉速為 900 rev/min，所得之轉酯率分別為 99.12、99.30、99.31 及 99.41 %。合成之催化劑均為非均相催化劑，因此具有可回收再利用的優點，圖八為催化劑重複使用之轉酯率土壤催化劑 TY、TA 再重複使用 10 次後依然有 90 % 以上轉酯率，而 SL 催化劑重複使用 8 次後轉酯率為 69.78 % 推測是催化劑的用量較少，使得回收使用時催化劑殘留量較少，而 LK 催化劑在重複次數第 5 次時轉酯率為 83.85 %，推測土壤化育程度較高（較年老）之土壤內鈉鉀離子較少導致轉酯率下降。圖九使用催化劑對不同油品進行轉酯化反應之轉酯率將土壤及其製品之催化劑用於不同的油品中進行轉酯化反應，SL、TY、TA 之土壤催化劑在不同油品中的轉酯率皆達 90 % 左右，而廢食用油轉酯率則明顯偏低，LK 土壤催化劑之轉酯率明顯偏低於其它土壤，推測是其化育程度較高使得有利於反應之金屬離子較少。

四、結語

目前用來生產生質柴油的固體鹼性催化劑之研究日趨完整，但是在製備生質柴油所需要使用之油的來源上，卻是一個相當大的問題，在台灣大部分的油源還是來自高游離脂肪酸含量廢棄的油炸油，固體鹼性催化劑在高游離脂肪酸含量的油品相當敏感，目前我們利用碳酸鋰結合一般的廢棄物及天然物質，已經開發出可以在高游離脂肪酸含量的油源中進行轉酯化反應，由實驗結果得知，大大提升轉酯率及再使用性，相當具有在生質柴油工業上大量生產潛力的固體鹼觸媒。

參考文獻：

1. Granados, M. L. D. M. Alonso, A. C. Albarubio, R. Mariscal, M. Ojeda, P. Brettes, Transesterification of triglycerides by CaO: increase of the reaction rate by biodiesel addition. *Energy Fuels*, 23, 2259 (2009).
2. Abelló, S. D. Vijaya-Shankar, and J. Pérez-Ramírez, Stability, reutilization, and scalability of activated hydrotalcites in aldol condensation. *Appl. Catal. A Gen.*, 342, 119 (2008).
3. Granados, M. L., M. D. Z. Poves, D. M. Alonso, R. Mariscal, F. C. Galisteo, R. Moreno-Tost, J. Santamaría, and J. L. G. Fierro, Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. *Appl. Catal. B Environ.*, 73, 317 (2007).
4. Wang, J.X., K.T. Chen, S.T. Huang, K.T. Chen, and C.C. Chen, Biodiesel Production from Soybean Oil Catalyzed by Li_2CO_3 , *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 89, 1619 (2012).
5. Chen, K. H. J. X. Wang, Y. M. Dai, P. H. Wang, C. Y. Liou, C. W. Nien. J. S. Wu, and C. C. Chen, Rice husk ash as a catalyst precursor for biodiesel production. *Journal Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 44, 622 (2013).
6. Dai, Y. M., K.T. Chen, Y. J. Wang, and C.

- C. Chen, Application of Peanut Husk Ash as a Low-Cost Solid Catalyst for Biodiesel Production, *Int. J. of Chem. Eng. Appl.*, 5 280 (2014).
7. Dai, Y. M., K.T. Chen, P. H. Wang, and C. C. Chen, Solid-base catalysts catalyst for biodiesel production by using silica in agricultural wastes and lithium carbonate, *Adv. Powder Technol.*, 27, 2432 (2016).
 8. Banani, R., S. Youssef, M. Bezzarga, and M. Abderrabba, Waste Frying Oil with High Levels of Free Fatty Acids as one of the prominent sources of Biodiesel Production, *J. Mater. Environ. Sci.*, 6 (4) 1178 (2015).
 9. Dai, Y. M., J.S. Wu, K.T. Chen, and C. C. Chen, Evaluating the optimum operating parameters on transesterification reaction for biodiesel production over a LiAlO_2 catalyst, *Chem. Eng. J.*, 280, 370 (2015).
 10. Shirane, T., R. Kanno, Y. Kawamoto, Y. Takeda, M. Takano, T. Kamiyama, and F. Izumi, Structure and physical properties of lithium iron oxide, LiFeO_2 , synthesized by ionic exchange reaction, *Solid State Ionics*, 79, 227 (1995).
 11. Wan, T., P. Yu, S. Gong, Q. Li, and Y. Luo, Application of KF/MgO as a heterogeneous catalyst in the production of biodiesel from rapeseed oil. *Korean J. Chem. Eng.*, 25, 998 (2008).
 12. IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt. 1, Colloid and Surface Chemistry, *Pure Appl. Chem.*, 31, 579 (1972).
 13. Alves, H. J., A. M. Rocha, M. R. Monteiro, C. Moretti, M. D. Cabrelon, C. A. Schwengber, and M. C. Milinsk, Treatment of clay with KF : New solid catalyst for biodiesel production. *Appl. Clay Sci.*, 91, 98 (2014).
 14. Wang, J. X., K.T. Chen, S.T. Huang, and C.C. Chen, Application of Li_2SiO_3 as a heterogeneous catalyst in the production of biodiesel from soybean oil. *Chinese Chem. Lett.*, 22, 1363 (2011).
 15. Tsai, H. Z.Y. Hseu, H.Y. Kuo, W.S. Huang, and Z.S. Chen, Soilscape of west-central Taiwan: Its pedogenesis and geomorphic implications. *Geomorphology*, 255, 81 (2016).
 16. Birkeland, P. W. Soil-geomorphology research: A selective review. *Geomorphology*, 3, 207 (1990).