

利用自由脂肪酸進行半批次式高溫酯化反應產製生質柴油

黃成帆¹、陳奕宏^{1*}、陳律言²

¹ 國立台北科技大學化學工程與生物科技系

² 國立聯合大學能源工程學系

* E-mail: yhchen1@ntut.edu.tw

NSC: 101-2622-E-027 -021 -CC3

摘要

本研究是以自由脂肪酸(Free fatty acids)及甲醇作為原料，利用對甲苯磺酸-水合物(*p*-Toluenesulfonic acid monohydrate)做觸媒，進行半批次式的高溫酯化反應(High temperature esterification reaction)操作。利用此高溫酯化反應技術不僅能增加酯化反應之反應速度，也可於反應進行的同時去除產生的副產物水，並可藉此將此系統之反應平衡朝向正向反應進行，進而達到提高平衡轉化率之目的。由此結果可知，於高溫酯化反應操作時，相較於常溫酯化反應系統只需將反應溫度由 60 °C 提高至 120 °C，即可有效減少醇油莫耳比、觸媒劑量、及反應時間，並且達到較高的平衡轉化率。此研究最後將利用擬一階(Pseudo-first-order)線性方程進行回歸，並且得到此高溫酯化反應系統之反應速率常數。

關鍵字詞：半批次反應、生質柴油、自由脂肪酸、高溫酯化反應、擬一階線性方程

1. 前言

隨著全球工業迅速發展，不僅造成環境污染，也使有限的天然資源日益減少，自 1970 至 1980 年代爆發了兩次石油危機，使世界各國開始意識到石油資源儲存量及分配等問題，也因此迫使各國積極尋找及開發新的替代性燃料及生質能源。2008 年再生能源已是全球第四大初級能源來源，生質能在再生能源中更是佔有 79% 以上。另外，國際能源署(International Energy Agency)預估 2015 年再生能源將成為全球第二大電力來源，到 2035 年更將超過煤炭成為主要的電力來源(IPCC, 2011)。

生質柴油為目前技術成熟且應用廣泛的再生能源之一。生質柴油即脂肪酸甲基酯，具有低污染、生物可分解、及無毒害等特性。生質柴油的性質於石化柴油非常相近，根據國外使用經驗，在石化柴油中摻合生質柴油 20% 以下時，不須對車輛引擎做任何修改，也可同時當作潤滑添加劑，保護引擎之噴射系統，減緩引擎磨損與延長引擎壽命。另外，生質柴油在運輸的過程中比石化柴油安全且較不易揮發，其燃燒所排放的尾氣污染物也較石化柴油來得低(劉容甄, 2009)。

生質柴油可利用自由脂肪酸(Free fatty acids)與醇類進行酯化(Esterification)反應，或是將三酸甘油酯(Triglyceride)與醇類進行轉酯化(Transesterification)反應。然而過去進行生質柴油

之酯化反應的相關研究指出，較多使用的酯化反應操作溫度通常約為 55-65 °C 左右(Berrios et al., 2007; Diaz-Felix et al., 2009; Deng et al., 2010)。另外，因酯化反應為一個可逆反應，所以在整個酯化反應的過程中，將會因為反應後產生的副產物而對平衡轉化率造成負面的影響。因此也有許多研究是將系統的反應溫度提高至副產物水的沸點 100 °C 以上，此方法不僅能增加酯化反應之反應速度，也能在酯化反應進行的同時將副產物的水蒸發去除，藉此使反應平衡朝向正向反應進行，進而達到提高平衡轉化率之目的(Kocsisová et al., 2005; Joelianingsih et al., 2007)。

利用酸觸媒將自由脂肪酸與醇類進行酯化反應時，醇類的結構及酸觸媒的活性強度將會影響酯化反應之效果。其中醇類的結構對酯化反應的效果影響大小為 $\text{CH}_3\text{OH} > \text{RCH}_2\text{OH} > \text{R}_2\text{CHOH}$ (Vivek Patel, 2012)，而酸觸媒的活性大小對酯化反應的影響大小為 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} > \text{amberlyst-15} > \textit{p}$ -Toluenesulfonic acid $> \text{H}_2\text{SO}_4$ (Shanmugam et al., 2004)。另外，在酸觸媒的酯化反應之反應機構中，開始反應前是酸觸媒先提供氫離子給自由脂肪酸，自由脂肪酸質子化後在與醇類反應產生副產物水，最後一步再進行去質子化後即可產生脂肪酸甲基酯，其反應機構如圖 1 所示(Kocsisová et al., 2005)。

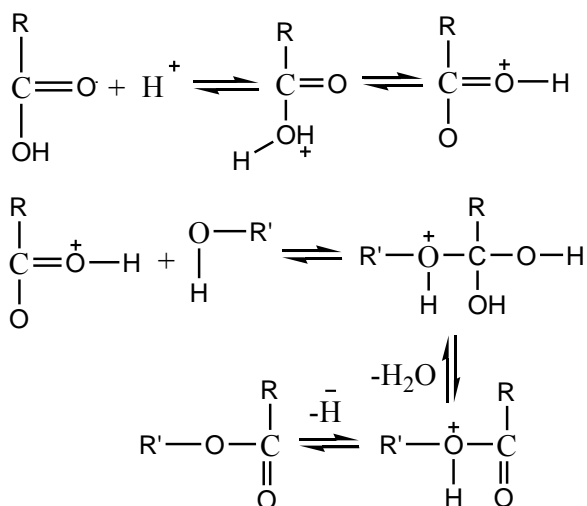


圖 1. Reaction mechanism of acid-catalysed esterification.

2. 實驗方法

2.1 材料

本研究使用之自由脂肪酸(Free fatty acids)來自於馬來西亞，其油品密度為 890 kg/m^3 、酸價為 204.36 mg KOH/g 、碘價為 $95 \text{ g I}_2/100\text{g}$ 、與平均分子量為 282.5 g/mole ，其脂肪酸組成：油酸為 $72 \text{ wt.}\%$ 、亞油酸為 $13 \text{ wt.}\%$ 、飽和脂肪酸為 $13 \text{ wt.}\%$ 。甲醇購買於 Mallinckrodt Chemicals (Phillipsburg, NJ, USA)，其純度為 99.9% 、分子量為 32.04 g/mole 、密度為 790 kg/m^3 、及沸點為 $64.7 \text{ }^\circ\text{C}$ 。對甲苯磺酸-水合物(*p*-Toluenesulfonic acid monohydrate)購買於 Alfa Aesar (Ward Hill, USA)，純度為 97% 、分子式為 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、分子量為 190.2 g/mole 、密度為 1240 kg/m^3 、熔點為 $103\text{-}106 \text{ }^\circ\text{C}$ 、沸點為 $428.9 \text{ }^\circ\text{C}$ (at 760 mmHg)、閃火點為 $213.2 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

2.2 實驗程序

本研究分為常溫酯化反應及高溫酯化反應兩部分。其中的常溫酯化反應是將自由脂肪酸裝入批次反應槽中，並加入觸媒對甲苯磺酸，再藉由機械攪拌器及電湯匙加熱至 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右，最後在瞬間加入甲醇於批次反應器中進行常溫酯化反應。另一部分的高溫酯化反應是將自由脂肪酸加入批次反應槽中，加熱攪拌溶解觸媒對甲苯磺酸，待系統溫度達到所需的反應溫度時，便開始通入固定體積流率之液體甲醇進行高溫酯化反應，在反應的過程中是利用電湯匙及溫度控制器控制整個系統之反應溫度。本研究所採用的操作參數如下：反應溫度為 $60\text{-}180 \text{ }^\circ\text{C}$ 、反應時間為 $60\text{-}120 \text{ min}$ 、醇油莫耳比為 $3\text{-}12$ 、觸媒劑量為 $0.3\text{-}1.0\% \text{ w}_{\text{cat}}/\text{w}_{\text{FFAs}}$ 。

當通入甲醇開始進行反應後，將待系統穩定

時，在不同時間下取樣，並於室溫冷卻約 30 min ，而後加入 3 倍去離子做清洗，分離過程是利用離心機在 3500 rpm 下操作 10 min ，以分離去除水份。最後將經處理後的產物，利用自動電位滴定儀(AT-510)分析其酸價來計算轉化率(Conversion)。轉化率的計算公式為 $\text{Conversion}(\%) = (1 - \text{AV}/\text{AV}_0) \times 100\%$ ，其中 AV 與 AV_0 分別為酯化反應後與原始油品的酸價。

3. 結果與討論

在批次攪拌槽系統中進行常溫及高溫酯化反應，探討反應溫度(Reaction temperature, T)、反應時間(Reaction time, t)、醇油莫耳比(Molar ratio of methanol to free fatty acids, $n_{\text{Me}}/n_{\text{FFAs}}$)、及觸媒劑量(Weight of catalyst, W_{cat})對酯化反應之轉化率的影響，並利用擬一階(Pseudo-first-order)線性方程回歸求得反應速率常數。

3.1 常溫酯化反應

於常溫酯化反應時，反應物甲醇的沸點較自由脂肪酸低，因此在操作的反應溫度上會有所限制，最適的操作溫度約為 $55\text{-}60 \text{ }^\circ\text{C}$ (Chen et al., 2010; 柯力壬, 2011)。本研究將操作溫度固定為 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ，探討不同醇油莫耳比及觸媒劑量下反應時間對轉化率的關係。如圖 2 所示，在此系統下進行常溫酯化反應操作，於反應前 30 min 時，轉化率顯著上升，在 $30\text{-}90 \text{ min}$ 時轉化率雖然有些微的上升，但已逐漸趨於平緩，相對於 30 min 時的轉化率只增加約 10% 左右，而當增加反應時間至 120 min 時，並沒有造成提升轉化率之效果。另外，於莫耳比為 3.0 及觸媒劑量由 $0.3\% \text{ w}_{\text{cat}}/\text{w}_{\text{FFAs}}$ 增加至 $1.0\% \text{ w}_{\text{cat}}/\text{w}_{\text{FFAs}}$ 時，雖然提高觸媒劑量可有效增加酯化反應之反應速度，但是當反應時間增加至 90 min 以上時，可看出在此兩個操作條件下的酯化反應，已逐漸達到相近的平衡轉化率。

如圖 2 中的小圖所示，觸媒劑量固定為 $1.0\% \text{ w}_{\text{cat}}/\text{w}_{\text{FFAs}}$ ，而醇油莫耳比由 3 增加至 6 時，平衡轉化率從 66.8% 顯著上升至 85.4 ，約增加 27.8% ，但是當醇油莫耳比由 6 增加至 12 時，其平衡轉化率的上升幅度以減少至 10.7% 。由此結果可以得知，增加醇油莫耳比時，雖可有效提高酯化反應之平衡轉化率，但是當醇油莫耳比增加至 6 以上時，其平衡轉化率已有逐漸出現平緩的趨勢，因此可由此趨勢推測，如要藉由增加醇油莫耳比至 10 以上來達到有效增加平衡轉化率是有限的。

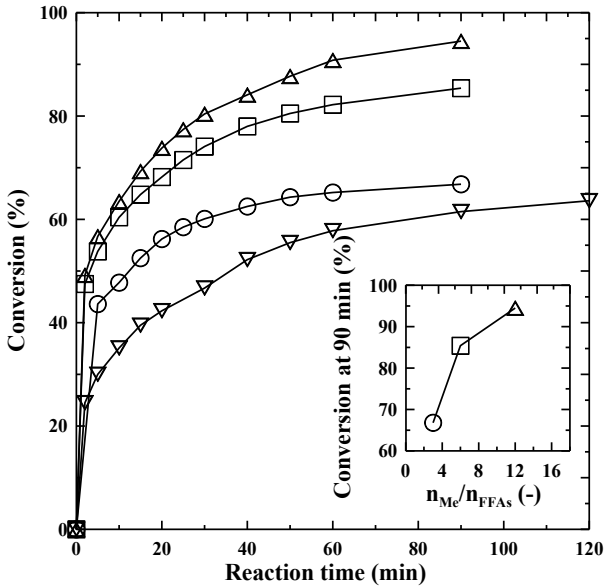


圖 2. Variation of conversion with reaction time for esterification of FFAs in the batch system. $V_{FFAs} = 120 \text{ mL}$, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$. \circ : $V_{Me} = 46 \text{ mL}$, $n_{Me}/n_{FFAs} = 3.0$, $W_{cat} = 1.0\% w_{cat}/w_{FFAs}$; \triangle : $V_{Me} = 184 \text{ mL}$, $n_{Me}/n_{FFAs} = 12.0$, $W_{cat} = 1.0\% w_{cat}/w_{FFAs}$; \square : $V_{Me} = 92 \text{ mL}$, $n_{Me}/n_{FFAs} = 6.0$, $W_{cat} = 1.0\% w_{cat}/w_{FFAs}$; ∇ : $V_{Me} = 46 \text{ mL}$, $n_{Me}/n_{FFAs} = 3.0$, $W_{cat} = 0.3\% w_{cat}/w_{FFAs}$.

3.2 高溫酯化反應

此部分是探討在批次攪拌槽系統中進行高溫酯化反應時，改變反應溫度及觸媒劑量與轉化率之關係，其中的操作參數包含累計至 60 分鐘的醇油莫耳比為 3.0、觸媒劑量為 0.3-0.75% w_{cat}/w_{FFAs} 、及反應溫度提高至 120-180 $^\circ\text{C}$ 。當酯化反應的反應溫度提高至水的沸點 100 $^\circ\text{C}$ 以上時，一方面可藉由提高反應溫度增加反應速度，另一方面，可在酯化反應的進行中同步將副產物水蒸發去除，此結果可避免副產物對反應平衡造成之影響，並且使反應平衡朝向正反應方向進行，藉此達到有效提高平衡轉化率之效果。

實驗結果如圖 3 所示，在此系統及操作條件下，高溫酯化反應進行至 30 分鐘時，轉化率顯著升高至 78% 以上，反應至 60 分鐘以內的轉化率皆可達到約 99% 以上，相較於常溫酯化反應時已有很顯著的提升反應速率及平衡轉化率之效果。另外在此操作條件下進行反應的前 10 分鐘時，並沒有因為操作條件的不同而顯示出轉化率的差異性，此時的轉化率皆落在約 20% 左右，但是當反應時間增加至 20 分鐘以後，已可逐漸看出因操作條件的不同而顯示出轉化率的差異性，此結果可能是因為在此系統中，醇油莫耳比

為 3 是反應時間至 60 分鐘的甲醇累計通入量，所以當反應時間在 20 分鐘以內時，甲醇累計通入的醇油莫耳比是低於 1，使得此時的轉化率是受到醇油莫耳比的影響較觸媒劑量或反應溫度來的高。另外，將反應溫度提高至 120 $^\circ\text{C}$ 時，已可有效於 60 分鐘以內將酯化反應之轉化率達到 99% 以上，因此，欲於此系統下提高酯化反應之反應速度時，增加觸媒劑量會相較於增加反應溫度來的顯著。

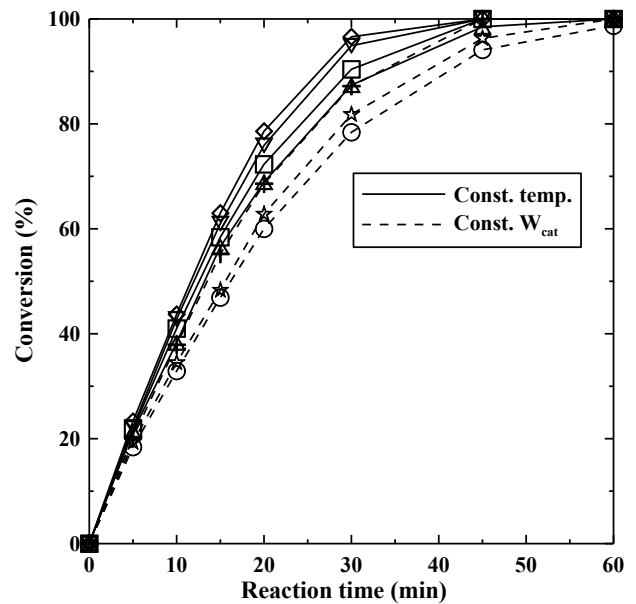


圖 3. Variation of conversion with reaction time for esterification of FFAs in the semi-batch reactor. $V_{FFAs} = 1200 \text{ mL}$, $V_{Me(l)} = 460 \text{ mL}$, $n_{Me}/n_{FFAs} = 3.0$, $\omega = 500 \text{ rpm}$, $t = 1 \text{ hr}$. \circ (- - -): $W_{cat} = 0.3\% w_{cat}/w_{FFAs}$, $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$; \triangle : $W_{cat} = 0.45\% w_{cat}/w_{FFAs}$, $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$; \square : $W_{cat} = 0.6\% w_{cat}/w_{FFAs}$, $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$; ∇ : $W_{cat} = 0.75\% w_{cat}/w_{FFAs}$, $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$; \diamond : $W_{cat} = 1.0\% w_{cat}/w_{FFAs}$, $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$; \star (- - -): $W_{cat} = 0.3\% w_{cat}/w_{FFAs}$, $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$; $+$ (- - -): $W_{cat} = 0.3\% w_{cat}/w_{FFAs}$, $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.3 擬一階(Pseudo-first-order)線性方程

將濃度及流量固定的液體甲醇，連續通入含有高溫的自由脂肪酸之反應器內，進行半批次式的高溫酯化反應，其中考慮自由脂肪酸的質量平衡之酯化反應動力學可表示如 Eq. (1) 所示(Cho et al., 2012)：

$$-r_{FFAs} = -\frac{dC_{FFAs}}{dt} \quad \text{Eq. (1)}$$

$$= k_f C_{FFAs} C_{MeOH} - k_r C_{FAME} C_{H_2O}$$

其中 C_{FFAs} 、 C_{MeOH} 、 C_{FAME} 、及 C_{H_2O} 分別為自由脂肪酸、甲醇、脂肪酸甲基酯、及水的濃度，而 k_f

與 k_r 為正反應速率常數及逆反應速率常數。

另外，此高溫酯反應條件是採用連續式去除副產物水的反應系統，因此可忽略逆反應，將 Eq. (1) 簡化如下(Cho et al., 2012)：

$$-r_{\text{FFAs}} = -\frac{dC_{\text{FFAs}}}{dt} = k_f C_{\text{FFAs}} C_{\text{MeOH}} \quad \text{Eq. (2)}$$

Joelianingsih 等人(2007)假設雖然隨著反應時間的增加， C_{FFAs} 的濃度會逐漸降低，但由於進入反應器內的甲醇量是連續通入且過量的，因此假設甲醇濃度不會有明顯改變，則可將 C_{MeOH} 視為常數。如此即可將 Eq. (2) 簡化為如下：

$$-\frac{dC_{\text{FFAs}}}{dt} = k' C_{\text{FFAs}} \quad \text{Eq. (3)}$$

其中

$$k' = k C_{\text{MeOH}} \quad \text{Eq. (4)}$$

再將 Eq. (3) 以積分式表示，濃度範圍從 $C_{\text{FFAs},t}$ 到 $C_{\text{FFAs},0}$ ，時間從 0 到 t ，結果如下：

$$-\int_{C_{\text{FFAs},0}}^{C_{\text{FFAs},t}} C_{\text{FFAs}} dC_{\text{FFAs}} = \int_0^t k' dt \quad \text{Eq. (5)}$$

$$-\ln(C_{\text{FFAs},t}/C_{\text{FFAs},0}) = k' t \quad \text{Eq. (6)}$$

利用 Eq. (6) 得到 $C_{\text{FFAs},t}/C_{\text{FFAs},0}$ 與 t 的關係式，再將圖 3 中不同操作條件下的 t 與 $C_{\text{FFAs},t}/C_{\text{FFAs},0}$ 作圖，其中的反應時間只取 0-15 分鐘之結果，最後再將此結果作線性回歸，其回歸結果如圖 4 與表 1 所示。

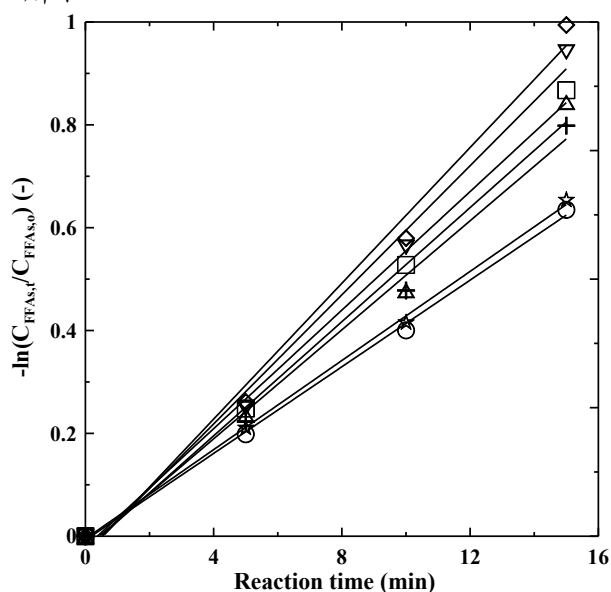


圖 4. First order reaction model of FFAs esterification at various temperatures in the semi-batch reactor. $V_{\text{FFAs}} = 1200 \text{ mL}$, $V_{\text{Me(l)}} = 460$

mL , $\omega = 500 \text{ rpm}$, $n_{\text{Me}}/n_{\text{FFAs}} = 3.0$, $t = 15 \text{ min}$. \circ : $W_{\text{cat}} = 0.3\% w_{\text{cat}}/w_{\text{FFAs}}$, $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$; \triangle : $W_{\text{cat}} = 0.45\% w_{\text{cat}}/w_{\text{FFAs}}$, $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$; \square : $W_{\text{cat}} = 0.6\% w_{\text{cat}}/w_{\text{FFAs}}$, $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$; ∇ : $W_{\text{cat}} = 0.75\% w_{\text{cat}}/w_{\text{FFAs}}$, $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$; \diamond : $W_{\text{cat}} = 1.0\% w_{\text{cat}}/w_{\text{FFAs}}$, $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$; \star : $W_{\text{cat}} = 0.3\% w_{\text{cat}}/w_{\text{FFAs}}$, $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$; $+$: $W_{\text{cat}} = 0.3\% w_{\text{cat}}/w_{\text{FFAs}}$, $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$.

表 1. The fit results of FFAs esterification at various catalyst content and temperatures in the semi-batch reactor.

$W_{\text{cat}} (\% w_{\text{cat}}/w_{\text{FFAs}})$	$T (^\circ\text{C})$	$k' (\text{min}^{-1})$	R^2
0.3	120	0.0421	0.9984
0.45	120	0.0555	0.9874
0.6	120	0.0576	0.9949
0.75	120	0.0628	0.9914
1.0	120	0.0660	0.9892
0.3	150	0.0433	0.9989
0.3	180	0.0530	0.9931

由表 1 可知，當增加觸媒劑量或反應溫度時都可藉此提高酯化反應之反應速度，但結果顯示，如藉由增加觸媒劑量或反應溫度來提高酯化反應之反應速度時，當增加觸媒劑量時較為顯著。

4. 結論

利用此高溫酯化反應技術相較於常溫酯化反應時，不僅能增加酯化反應之反應速度，也可在反應進行的同時去除產生的副產物水，並可藉此將系統之反應平衡朝向正向反應進行，進而達到提高平衡轉化率之目的。由此結果可知，於高溫酯化反應操作時，相較於常溫酯化反應系統只需將反應溫度由 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 提高至 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ，即可有效減少醇油莫耳比、觸媒劑量、及反應時間，並且可達到較高的平衡轉化率。

5. 參考文獻

1. IPCC, "Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation," <http://www.ipcc.ch/>, 2011.
2. 劉容甄, 『大豆油甲基酯臭氧化改質之研究』, 碩士論文, 國立高雄應用科技大學化學工程與材料工程所, 高雄, 2009。
3. M. Berrios, J. Siles, M. A. Martín and Martín, "A Kinetic Study of the Esterification of Free Fatty Acids (FFA) in Sunflower Oil," Fuel, Vol. 86, No. 15, pp. 2383-2388, 2007.
4. W. Diaz-Felix, M. R. Riley, W. Zimmt and M. Kazz, "Pretreatment of Yellow Grease for

- Efficient Production of Fatty Acid Methyl Esters,” *Biomass and Bioenergy*, Vol. 33, No. 4, pp. 558-563, 2009.
- 5.X. Deng, Z. Fang and Y. H. Liu, “Ultrasonic Transesterification of *Jatropha Curcas* L. Oil to Biodiesel by a Two-Step Process,” *Energy Conversion and Management*, Vol. 51, No. 12, pp. 2802-2807, 2010.
- 6.T. Kocsisová, J. Cvengroš and J. Lutišan, “High-Temperature Esterification of Fatty Acids with Methanol at Ambient Pressure,” *European Journal of Lipid Science and Technology*, Vol.107, No. 2, pp. 87-92, 2005.
- 7.Joelianingsih, H. Nabetani, S. Hagiwara, Y. Sagara, T. H. Soerawidjaya, A. H. Tambunan and K. Abdullan, “Performance of a Bubble Column Reactor for the Non-Catalytic Methyl Esterification of Free Fatty Acids at Atmospheric Pressure,” *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 40, No. 9, pp. 780-785, 2007.
- 8.V. Patel, *Chemical Kinetics*, InTech, Croatia, 2012.
- 9.S. Shanmugam, B. Viswanathan and T. K. Varadarajan, “Esterification by Solid Acid Catalysts—a Comparison,” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 223, No. 1-2, pp. 143-147, 2004.
10. Y. H. Chen, L. C. Wang, C. H. Tsai and N. C. Shang, “Continuous-Flow Esterification of Free Fatty Acids in Rotating Packed Bed,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 49, No. 9, pp. 4117-4122, 2010.
11. 柯力壬, 『利用超重力旋轉填充床進行連續式不同含量自由脂肪酸之進料之酯化反應』, 碩士論文, 國立臺北科技大學化學工程研究所, 臺北, 2011。
12. H. J. Cho, S. H. Kim, S. W. Hong and Y. K. Yeo, “A Single Step Non-Catalytic Esterification of Palm Fatty Acid Distillate (PFAD) for Biodiesel Production,” *Fuel*, Vol. 93, pp. 373-380, 2012.