

# 科技部補助

## 大專學生研究計畫研究成果報告

\* \*\*\*\*\* \*  
\* 計畫 : 三維立方中孔材 ZnO-SBA-16 應用於擬廢食用油轉酯化 \*  
\* 名稱 : 反應生成生質柴油 \*  
\* \*\*\*\*\* \*

執行計畫學生： 柯怡安

學生計畫編號： MOST 103-2815-C-040-001-E

研究期間： 103年07月01日至104年02月28日止，計8個月

指導教授： 曾惠馨

處理方式： 本計畫涉及專利或其他智慧財產權，2年後可公開查詢

執行單位： 中山醫學大學職業安全衛生學系暨碩士班

中華民國

104年03月31日

## 三維立方中孔材 ZnO-SBA-16

應用於擬廢食用油轉酯化合成生質柴油之研究

The study of transesterification for biodiesel production from  
simulated waste cooking oil by three-dimensional cubic  
mesoporous ZnO-SBA-16

指導教授：曾惠馨教授

專題研究學生：柯怡安

## 摘要

由於石化燃料的大量使用造成世界環境、氣候變遷及國際原油價格持續攀升，使得替代性燃料的生產備受重視，目前人類社會已積極發展低碳再生能源，其中生質柴油已被世界國家廣泛使用，許多研究說明，使用非均相催化轉酯化反應生產生質柴油具有許多優點，如：觸媒可回收循環再利用、反應過程中只有少量的廢水產生、觸媒易由產物中分離等，而觸媒的組成與特性，包括擔體種類及其孔洞結構、活性相之負載，亦為影響催化轉酯化反應效果的重要因素。

由於中孔洞二氧化矽 SBA-16 材料為三維立方排列的孔洞結構，且具有較厚的孔壁，因此可獲得較佳的質傳效果及熱穩定性等優點，適合作為觸媒應用於非均相催化轉酯化反應。因此，為提高催化能力，本實驗利用氧化鋅作為活性相負載於 SBA-16 擔體上，以 ZnO-SBA-16 觸媒應用於芥花油及擬廢食用油中進行非均相催化轉酯化反應生產生質柴油，改變 F127/TEOS 比及合成溫度，探討其結構特性對轉酯化合成生質柴油效率之影響。此外，同時利用 XRD、FTIR、SEM、TEM、BET 等儀器與分析技術，對擔體及觸媒進行鑑定，以作為評估轉酯化反應結果之參考依據。

關鍵字：生質柴油、轉酯化反應、非均相酸性催化、SBA-16、廢食用油

# 一、前言

## 1.1 研究源起

工業快速成長、世界人口遽增、原油價格不斷攀升，導致全球能源消耗量增加，因此，使用具有碳中和效果的再生燃料成為具吸引力的選擇之一，以避免環境再次受到破壞及確保能源價格在合理的範圍內[1, 2]。

目前生質能為全球第四大能源，僅次於石油、煤及天然氣。生質能係指利用生質物經轉換所獲得的電與熱等可用的能源。許多學者發現動、植物油或廢食用油與短鏈醇類經轉酯化反應所產生之長鏈酯類產物，其結構特性與石化柴油相似，並可用於一般柴油引擎上[3]，故又稱之為生質柴油。

轉酯化反應所使用的觸媒可為均相觸媒或非均相觸媒，而合適的觸媒選擇取決於原油中存在的游離脂肪酸含量。非均相觸媒具有高活性、高選擇性及高耐水性的優點，常用的非均相酸性觸媒有沸石、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  等；而非均相鹼性觸媒為  $\text{CaO}$ ，其特性取決於酸性位置或鹼性位置活化的量及強度[4]。

Lin 等人研究指出[5]，以廢食用油作為原料可有效減少原料成本，增進經濟效益，也同時解決廢油處理的問題。許多研究說明，以廢食用油製成的生質柴油可以減少燃燒後懸浮微粒、碳氫化合物、一氧化碳及多環芳香烴的排放量。

在觸媒材料中，沸石為多孔性物質，具有高表面積、高水熱穩定性及大小一致的孔徑，所以被廣泛的應用於吸附劑、觸媒或載體，因此在催化上具有高轉化率及選擇率，然而因孔洞過小會降低質傳效果，造成較大的分子無法進入微孔洞中反應，如：三酸甘油酯平均分子大小約為 2nm，故根據 IUPAC 的定義，宜選用孔徑介於 2-50nm 的中孔洞材料(mesoporous material)[6-8]。

許多研究多使用 SBA-15 沸石作為觸媒進行轉酯化反應，然根據 Wang 等人研究[9]指出，SBA-16 為三維立方排列的孔洞結構，因此在催化活性上優於二維六角排列結構的 SBA-15。立方排列結構具有高表面積、高孔洞體積、孔洞結構具一致性、高熱穩定性及調控性佳等優點，其可透過溫度、矽源濃度、界面活性劑類型、攪拌時間等不同的合成條件而改變其孔洞結構，此外，亦可經由添加異質原子，而改變其鹼性。而根據 Lin 等人研究指出[10]，立方排列中孔洞分子的主要應用為作為觸媒的擔體，當中孔分子篩的骨架中含有 Al、Sn 和 Zn 等元素時可以將其應用於酸性非均相

催化上。Yan 等人亦指出[11]，ZnO 具有高催化活性、催化壽命長及穩定的晶體結構，而高鵬等人[12]研究結果說明，ZnO 催化劑對游離脂肪酸及水有較佳之耐受性，在 20wt.% 的水含量及 15wt.% 的游離脂肪酸含量下，仍可維持較高的生質柴油轉化率。

因此，在本研究中將自製 SBA-16，並改變製備過程中攪拌溫度、F127/TEOS 莫耳比等操作條件，以探討 SBA-16 孔洞結果及表面酸鹼性對催化廢食用油進行轉酯化生成生質柴油之影響。故本實驗將探討 SBA-16 擔體合成參數對於孔洞結構的影響並利用 ZnO 負載於 SBA-16 沸石擔體上以應用於擬廢食用油之轉酯化反應中。

## 1.2 研究目的

本實驗使用中孔洞二氧化矽 SBA-16 沸石作為擔體，探討其製備參數對於孔洞結構之影響，並使用硝酸鋅( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )以含浸法並經鍛燒將 ZnO 負載於擔體上作為非均相酸性觸媒應用於催化轉酯化反應過程中，以改變 ZnO 負載量實驗參數，進行轉酯化反應生產生質柴油，探討最佳的合成條件，以提高生質柴油轉換率。

## 1.3 研究架構

本研究將以不同的 F127/TEOS 比製備出中孔洞 SBA-16 分子篩，以及利用含浸法負載不同重量百分比之鋅金屬作為觸媒，並應用在芥花油及廢食用油之非均相轉酯化反應中，再利用 Agilent 6890N 氣象層析儀進行產物分析，透過分析之活性測試結果找出對於催化轉酯化反應有最佳效果之 ZnO-SBA-16，期望藉由 SBA-16 具有三維立方排列的孔洞結構而可獲得較佳的質傳效果及 ZnO 具有高催化活性等特性，以提高生質柴油的轉換率。研究架構如圖 1 所示。

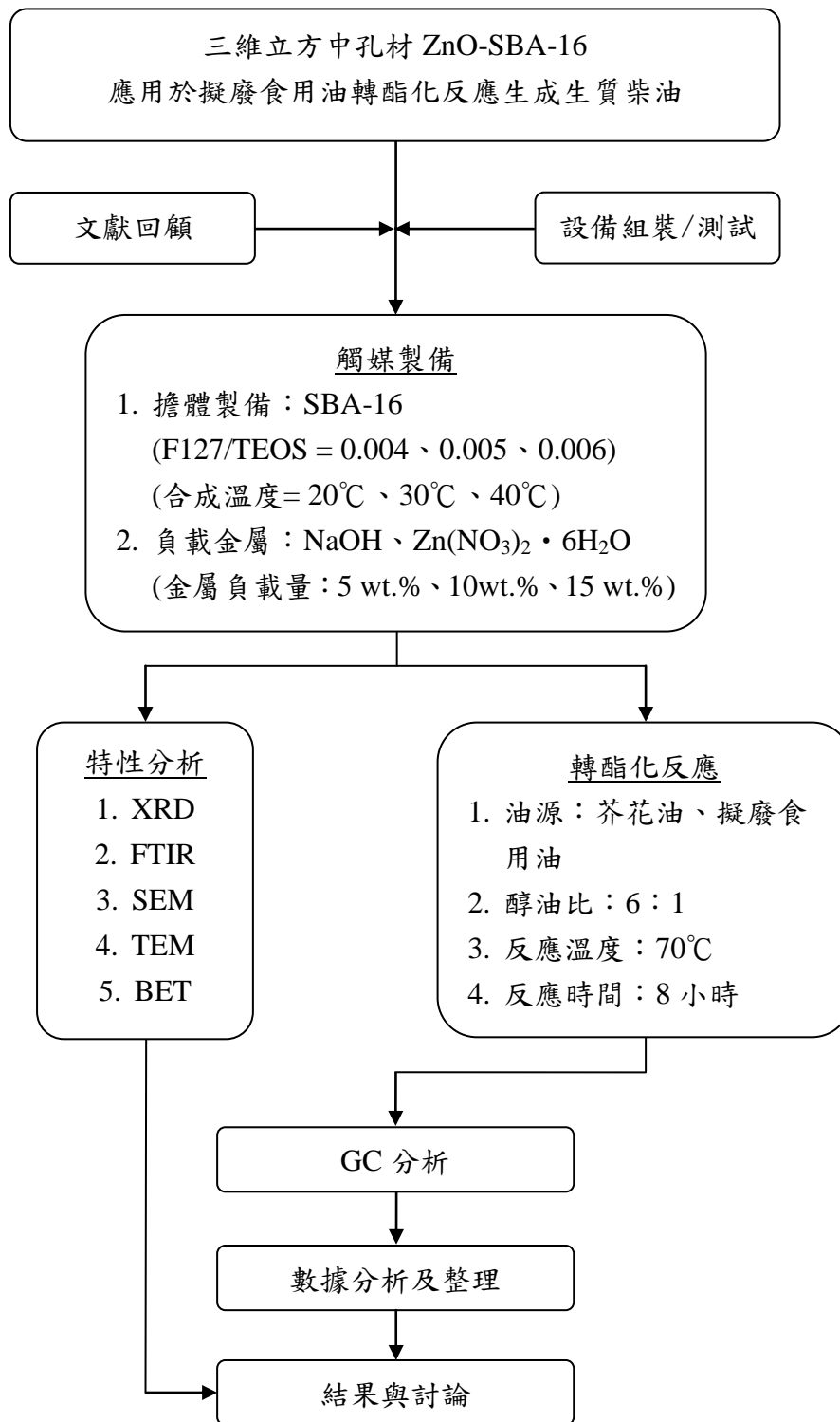


圖 1 研究架構圖

## 二、文獻回顧與探討

### 2.1 生質柴油簡介

生質柴油(Biodiesel)為一種再生能源，以植物油、動物油或廢棄食用油等作為原料，可經酯化、轉酯化反應…等製程所產生的生質燃料[13]，其化學結構以長鏈脂肪酸甲酯為主要組成。由於生質柴油特性與石化柴油相近，因此已被證明為最佳替代燃料之一[14, 15]，可降低對石化柴油的依賴性。生質柴油因具有再利用性、生物可分解性、無毒、燃燒後所產生氣體污染性低且不增加大氣二氧化碳之淨值等優點，另外，生質柴油燃燒後所產生之氣體污染物除了氮氧化物(NO<sub>x</sub>)稍微增加外，其他如黑煙、粒狀物(PM)、一氧化碳、碳氫化合物及多環芳香烴合物(PHAs)等都減少許多，故可直接代替石化柴油或混合石化柴油使用。

生質柴油具有較高的十六烷值及閃火點，分別可以使其增加燃燒效率及運輸、儲存安全性[15]，儘管生質柴油有許多優點，但由於植物油原料的成本較高，尚未能使其朝向商業化的發展，因此，價格較低廉的原料(如：廢棄食用油)，則為相對具吸引力的選擇，可提高生產生質柴油的經濟可行性[14]。

### 2.2 生質柴油製造方法

產製生質柴油之方法包括：混合稀釋(Blending/Diluting)、微細乳化(Microemulsion)、熱裂解(Pyrolysis)、轉酯化反應(Transesterification)。其中轉酯化反應是將油脂與醇類在某一比例與條件下進行反應，並生成生質柴油之過程。考量操作性、安全性及經濟性等因素，以轉酯化反應具有較高的轉換率及反應速率，為生產生質柴油最常見之方法[13, 15]。

### 2.3 轉酯化反應

#### 2.3.1 轉酯化反應原理

轉酯化反應是將油脂(RCOOR<sup>''</sup>)與醇類(R'<sup>'</sup>OH)在某一比例與條件下混合、反應，產製出另一種酯類(RCOOR<sup>'</sup>)之過程，如圖 2 所示[15]。該反應為一可逆過程，生成脂肪酸甲酯(Methyl Ester; FAME)，此即生質柴油及副產物丙三醇(甘油)。由此得知 1 莫耳之三酸甘油酯與 3 莫耳之甲醇會產生 3 莫耳之脂肪酸甲酯與 1 莫耳之甘油[8, 13, 15-17]。

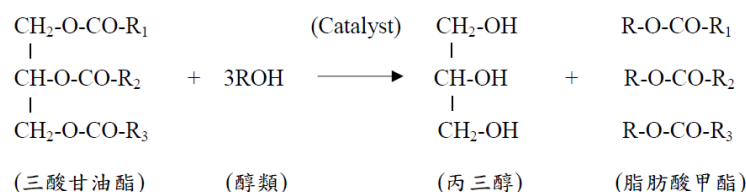


圖 2 轉酯化反應方程式

### 2.3.2 均相與非均相轉酯化反應

經轉酯化反應生產生質柴油之製程，可依使用之觸媒種類分為傳統的均相及新型的非均相反應，其中又包含酸性、鹼性觸媒兩類，另外還有先酸後鹼之兩階段催化轉酯化反應[2]。在轉酯化反應過程中，若觸媒與反應物為相同之相態(即液態)，則將此過程稱為均相催化轉酯化反應；若觸媒與反應物為不同之相態(即固態、不混溶的液態或氣態)，則將此過程稱為非均相催化轉酯化反應[4]。

在均相酸性催化轉酯化反應中，常用之催化劑為  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，其不會受到原料中游離脂肪酸存在的影響，可透過游離脂肪酸與醇反應生成酯之過程，稱為酯化反應，將游離脂肪酸轉換生成生質柴油(如圖 3 所示)，但缺點為其反應速率較均相鹼性催化轉酯化反應慢約 4000 倍，使得鹼性催化轉酯化反應仍為普遍使用於生質柴油製程的主因。

而在均相鹼性催化轉酯化反應中，常用的催化劑為  $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 、烷氧化物，其成本較低為主要優點，鹼性催化劑可接受之游離脂肪酸含量最大值為 2.5wt.%，若超過其含量最大值，則須在轉酯化反應前經過預處理的步驟，由於未經過精煉之原料油或廢棄之油炸油含有較高的游離脂肪酸及水分，游離脂肪酸會與鹼性催化劑發生皂化反應，產生脂肪酸鹽，即為皂，如圖 4 所示；至於所含之水分，則會將三酸甘油酯水解為二酸甘油酯與游離脂肪酸，如圖 5 所示，而生成之游離脂肪酸則又進一步與催化劑產生皂化反應，進而降低轉換效率。因此，均相鹼性催化轉酯化反應製程對反應物之油料品質要求較高。

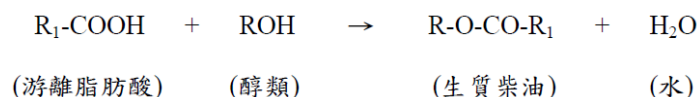


圖 3 轉酯化反應使用酸性催化劑所產生的酯化反應



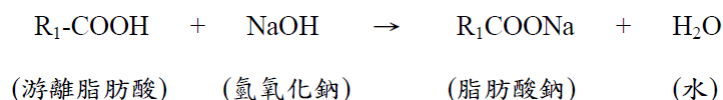


圖 4 轉酯化反應使用鹼性催化劑所產生的皂化反應

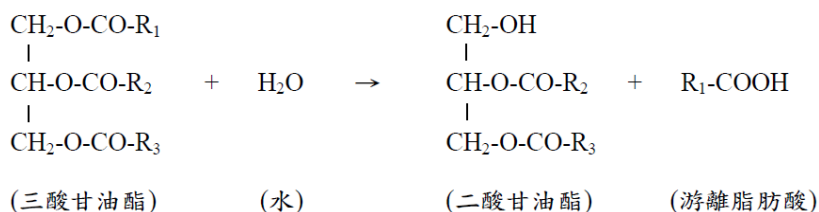


圖 5 水促成游離脂肪酸的形成(酯類水解得到脂肪酸)

然而，不論是均相酸性或均相鹼性催化劑，其在完成轉酯化反應後，皆必須使用大量的水清洗，使之分離產物及催化劑，經過繁複的中和與分離程序，導致生產成本提高。因此，近年來學者陸續提出非均相轉酯化反應製程，減少反應步驟，縮短產物之分離與純化程序，減少廢水產生[13, 15, 18, 19]。

根據文獻[18]指出，近年來，在非均相酸性轉酯化反應中，沸石、 $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 等催化劑已被用於生質柴油之製程，可同時進行酯化反應及轉酯化反應，減少預處理步驟；游離脂肪酸及水對於轉酯化反應之產率並無太大影響；另外，由於甲醇及乙醇不易與非均相觸媒混合，因此在轉酯化反應後，易於將觸媒由生質柴油及甘油中分離，降低產物污染程度，並可重複使用，減少腐蝕問題等優點。而在非均相鹼性轉酯化反應中，常用的催化劑為  $\text{CaO}$ ，其可簡化生產過程、易於回收且可重複使用，然而，反應過程需要在較高的溫度下進行，對於反應物品質也要求較高[4, 13, 19, 20]。

兩階段催化轉酯化反應則是在前處理階段，先以酸性催化劑將油原料中存在的游離脂肪酸經過酯化反應轉換為脂肪酸甲酯，再將酸性催化劑由反應中移除，最後於第二階段中，採用鹼性催化劑完成轉酯化反應[14, 15]。

### 2.3.3 轉酯化反應的影響因子

在非均相轉酯化反應中，影響轉酯化反應的因素有許多，其中有醇油比、反應時間、反應溫度、觸媒使用量及加熱方式等[13, 15]。相關的研究結果，如表一所示。

表一 探討影響因素對轉酯化反應的研究結果[2, 5, 13, 14, 16, 18-22]

探討因素	研究結果	文獻
醇油比	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 使用含有高游離脂肪酸及水含量之油料及酸性催化劑時，以醇油比 15:1 為較多。</li> <li>2. 過高的醇油比在較高的反應溫度下會增加甘油的溶解度，不利於生質柴油的形成，進而導致醇回收成本的增加[13][13][13][13]；優點為可回收重複使用於循環反應中，另外，甲醇可萃取觸媒表面的反應物而恢復其催化位置。</li> </ol>	[2, 14, 16, 18, 19, 22]
觸媒用量	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 適當的觸媒用量可提高質傳效果，反應速率也將提高，而產率變化會與觸媒用量呈線性關係。</li> <li>2. 使用過量的觸媒，除會增加反應物、產物、非均相觸媒混合的困難度而使產率下降，另外可能會造成生產生質柴油過程中不需要的反應，如：醇類脫水形成醚類，而過量的鹼性觸媒存在易產生皂化反應，導致黏度增加，產率因此下降，甚至增加觸媒移除的額外成本。</li> </ol>	[2, 13, 14, 16, 18-21]
反應溫度	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 適當的反應溫度，可以降低油料之黏度及增加反應速率、減少反應時間，另外，可使甲醇在油中的溶解度提高而增加反應。</li> <li>2. 過高的反應溫度，反應物可能發生碳化轉變為黑色，並容易造成三酸甘油酯裂解為游離脂肪酸。</li> </ol>	[5, 13, 14, 16, 18, 21]
反應時間	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 過短的反应時間，使轉酯化反應不完全，可能會造成產率下降。</li> <li>2. 過長的反應時間會有較高的溫度，導致甘油溶解度提高。</li> </ol>	[21]

根據文獻[13]得知，最佳之醇油比為 3:1，通常醇油比愈高，產率愈大，適量的醇類可以提高反應物的混溶性。添加觸媒則可提供額外的反應面積，促進生質柴油的形成。而根據不同油料的使用，得知最佳反應溫度為 50°C-60°C，若提高反應溫度超過最佳溫度之範圍，由於其高於反應物醇類之沸點，使醇類揮發汽化，產率會因此下降。

而就產製生質柴油之油原料而言，包括植物性油、動物性脂肪或油炸油等，其中，在室溫下為固體者，稱為脂肪；在室溫下為液體者，稱為油類。此油脂為脂肪酸與甘油合成之化合物，主要成分為三酸甘油酯，少部分為游離脂肪酸、水、磷脂質等及其他不純物。根據文獻[8]指出，精煉油

之游離脂肪酸含量小於 0.5wt.%；而廢食用油之游離脂肪酸含量介於 0.5-15wt.%。

脂肪酸是一種羧酸化合物，由碳氫組成之直鏈狀烴基與羧基連結所構成，可依據雙鍵的有無，分為不飽和脂肪酸及飽和脂肪酸兩種；在脂肪酸與甘油結合形成三酸甘油酯的過程中，未結合而成游離狀態的部分即為游離脂肪酸，又被稱為羧酸，是脂肪氧化所產生的副產物，其中，游離脂肪酸與水的存在，對於鹼性催化轉酯化反應有降低其產率之負面影響[8, 15]。

規範生質柴油品質、油料酸劣化的指標為酸價(Acid value)，為中和 1 克油脂中所含游離脂肪酸所需氫氧化鉀的毫克數，用於測定成品中殘留的游離脂肪酸，其存在於油脂裡，當油脂經加熱後，游離脂肪酸含量增加，酸價提高，則表示油品質愈不穩定、酸敗程度愈高[14, 22]。

## 2.4 中孔洞二氧化矽材料

沸石為多孔性物質，由矽鋁酸鹽所組成，因其孔道大小為分子等級，可限制進出的分子，故又名分子篩。其具有高表面積，可增加觸媒的整體活性；高水熱穩定性及大小一致的孔徑，因此在催化上具有高轉化率及選擇率[6-8, 23]。

根據 IUPAC 的定義，中孔洞材料孔徑大小介於 2-50nm，由於其最符合商業分子應用，使得中孔洞二氧化矽材料最為廣泛研究。最早由美國 Mobil 團隊發表 M41S 系列的二氧化矽材料，爾後 Stucky 團隊於 1998 年發表利用一種價格便宜並可在自然界中自然分解的三區塊共聚合物作為模板，在酸性環境下合成出孔徑大小範圍介於 4.6-30nm，孔壁厚度介於 3.1-6.4nm，穩定性極佳且結構為六角排列或立方排列的 SBA 系列中孔洞二氧化矽材料。近年來，許多研究多使用 SBA-15 沸石作為觸媒進行轉酯化反應，而根據文獻[9]指出，具三維立方排列孔洞結構的 SBA-16，能提供較佳的質傳能力，因此在催化活性上優於二維六角排列結構的 SBA-15[6-8, 23]。

## 2.5 SBA-16 合成原理

最早的立方結構中孔洞分子篩 SBA-16 是利用 EO-PO-EO 三區塊非離子型界面活性劑之 EO/PO 比值大於 1.5(如表二所示)及界面活性劑濃度為 3-5% 所合成，其中 EO 為環氧乙烷( $C_2H_4O$ )；PO 為環氧丙烷( $C_3H_6O$ )，其藉由二氧化矽與界面活性劑間的氫鍵鍵結而形成三維立方之結構[9, 10, 24-26]。

表二 塊狀共聚高分子 EO/PO 比值與結構趨勢[10]

EO/PO 比值	可能形成的結構
EO/PO < 0.07	濃度低(約 0.5-1wt.%), 較傾向形成六角排列中孔洞結構; 濃度高(約 2-5wt.%), 較傾向形成層狀結構, 如 EO <sub>5</sub> PO <sub>70</sub> EO <sub>5</sub> 。
EO/PO = 0.07-1.5	較傾向形成六角排列中孔洞結構, 如 EO <sub>20</sub> PO <sub>70</sub> EO <sub>20</sub> 。
EO/PO > 1.5	較傾向形成立方堆積中孔洞結構, 如 EO <sub>106</sub> PO <sub>70</sub> EO <sub>106</sub> 。

合成中孔洞二氧化矽材料的結構導向試劑主要以界面活性劑 (surfactant) 為主, 其對於合成材料之孔洞結構有重要影響。界面活性劑為同時具有親水性與疏水性的兩性分子(如圖 6 所示), 一般而言, 親水性基團通常為一具有極性或離子性的原子團, 而疏水性基團則通常由一條或數條的碳氫長鏈所構成, 其特性為皆易吸附於各種界面, 可降低界面能量。一開始加入的界面活性劑, 會分佈於水和空氣的界面, 但是當界面活性劑的量超過水和空氣界面可以容納的量時, 這些界面活性劑無法在吸附於水和空氣的界面, 而分散於水溶液中, 此時界面活性劑的濃度即為臨界微胞濃度, 其親水端會朝外與水分子接觸並將疏水端包圍以減少和碳氫鏈的接觸面積, 此聚集體則稱為微胞(micelle), 微胞形成初期為小球狀(如圖 7 所示), 隨著界面活性劑濃度增加, 球狀微胞的半徑會隨之增加, 直到其半徑和界面活性劑之碳氫鏈完全伸展時的分子長度約略相等為止。主要由疏水端所產生的疏水效應及親水端所產生的靜電效應相互平衡而形成, 爾後添加矽源反應聚合, 經鍛燒去除 F127(EO<sub>106</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>106</sub>)模板, 合成具三維立方排列的中孔洞 SBA-16 分子篩, 如圖 8 所示[10, 24-28]。

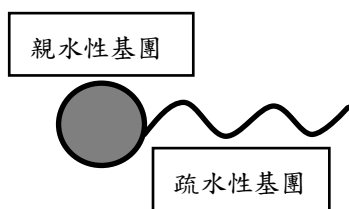


圖 6 界面活性劑分子結構示意圖

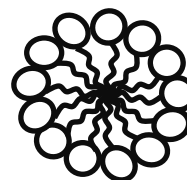


圖 7 球狀微胞結構示意圖

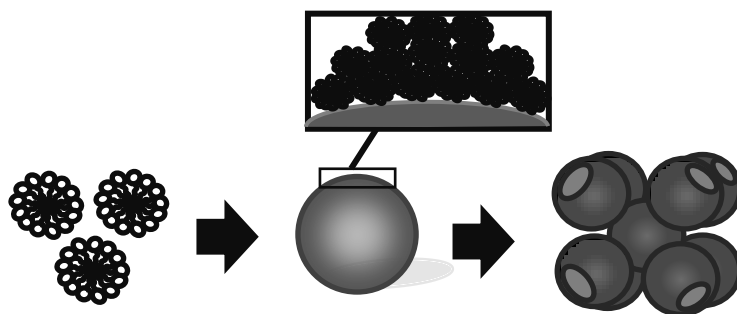


圖 8 SBA-16 合成示意圖

## 2.6 SBA-16 特性及改質方法

由於 SBA-16 是屬於 SBA 系列中立方排列中孔洞結構，球形微孔與更小的孔道連接形成多方向性且立方對稱的架構(如圖 9 所示)，因此反應物在三維空間孔洞擴散性及與金屬載體間催化的交互作用較二維空間佳，並且能提高質傳效果。根據文獻[29]指出，SBA-16 具有較厚的孔壁(5-8 nm)，因此熱穩定性佳；且由價格低廉的矽源合成及其三維結構之較大孔洞(5-15 nm)，可減少分子在觸媒內的擴散阻力，為作為觸媒載體之最佳選擇[7, 10, 23, 30-33]。

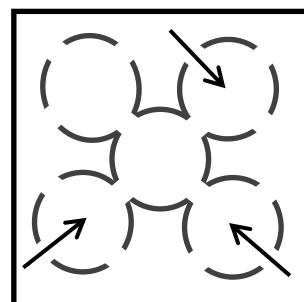


圖 9 SBA-16 孔道示意圖

根據 M.K. Lam 等人指出中孔洞二氧化矽材料應用於非均相酸性催化劑生產生質柴油是具有發展潛力的，理想的非均相酸性催化劑進行轉酯化反應具有的特性為：有較大孔洞相互連接的系統、中至高濃度的強酸性位置及疏水性表面。SBA-16 結構可經由不同的合成條件而改變，如：攪拌溫度、酸度、矽源濃度、界面活性劑類型、攪拌時間、熟化溫度與時間，以控制其結構，進行孔徑的調整，增加質傳能力，避免反應物(三酸甘油酯)因孔隙擴散阻力的限制而無法進入孔洞中[8, 32]。

## 2.7 SBA-16 特性鑑定

### 1. 結構鑑定：

SBA-16 之特徵峰與官能基種類可藉由高解析 X 光繞射儀(HRXRD)及傅立葉紅外線吸收光譜儀(FTIR)鑑定。如圖 10 所示，SBA-16 在  $2\theta = 0.82^\circ$ 、 $1.17^\circ$ 、 $1.47^\circ$  的位置上，分別為 (110)、(200)、(211) 三個特徵峰，主要表示立方堆積之結構。如圖 11 所示，當波長為  $960\text{ cm}^{-1}$  代表 Si-OH 官能基之彎曲振動，而當波長為  $800\text{-}802\text{ cm}^{-1}$  則代表 Si-O-Si 官能基之對稱伸縮振動。

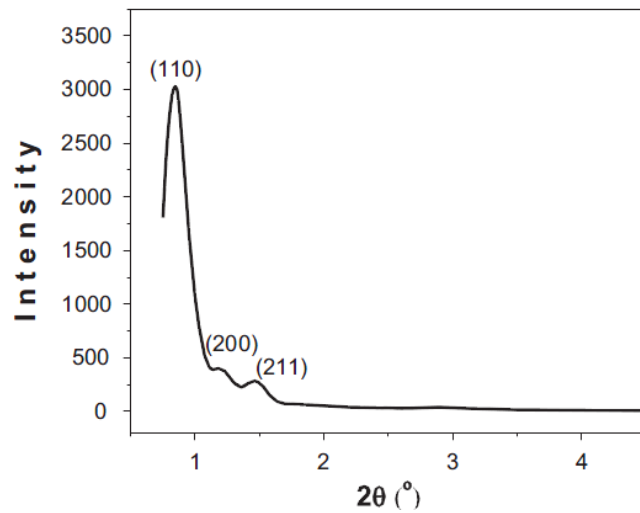


圖 10 SBA-16 之 XRD 圖[23]

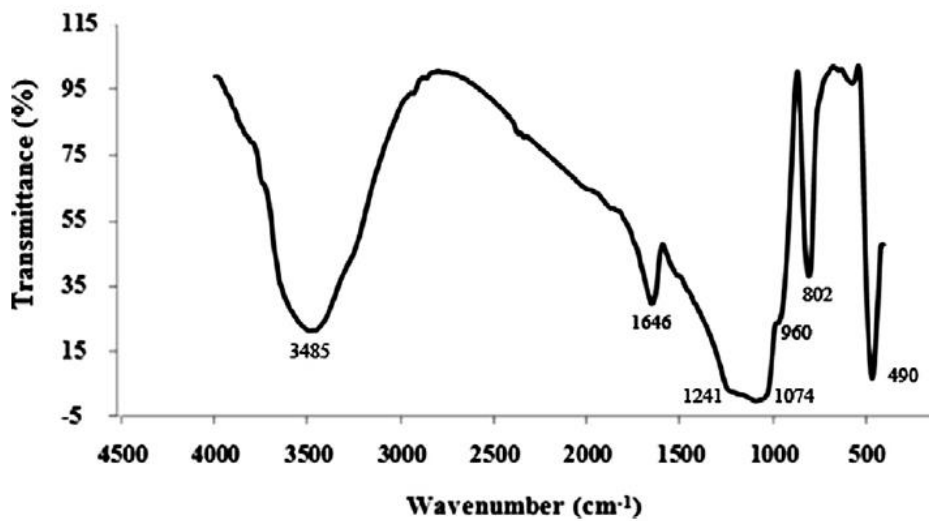


圖 11 SBA-16 之 FTIR 圖[29]

2. 型態鑑定：

SBA-16 之外觀形狀及內部結構可藉由場發射掃描式電子顯微鏡 (FESEM) 或穿透式電子顯微鏡 (TEM) 鑑定。如圖 12 所示，可觀察出一致的球狀結構聚集，其顆粒尺寸約為 10-30 $\mu\text{m}$ 。如圖 13 所示，可觀察出其孔洞結構完整，具有(100)之方形規則排列。

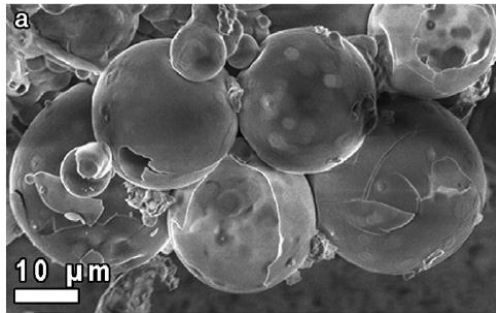


圖 12 SBA-16 之 SEM 圖[28]

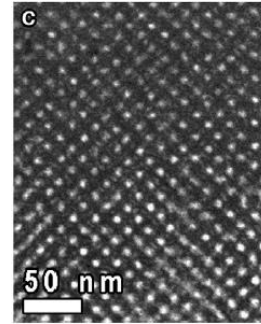


圖 13 SBA-16 之 TEM 圖[28]

## 2.8 文獻總結

如先前文獻所述，非均相酸性催化劑因可同時進行酯化及轉酯化反應外，使得原料中游離脂肪酸及水分的存在對於轉酯化反應之產率並無嚴重的影響，因而較非均相鹼性催化劑適用於廢食用於生產生質柴油之製程。而三維立方排列孔洞結構的 SBA-16，因具有高表面積、高孔洞體積、孔洞結構一致性等優點，可減少分子在觸媒內的擴散阻力，因此能提供較佳的質傳能力，且其厚壁，使得熱穩定性佳；且由於 ZnO 催化劑對游離脂肪酸及水有較佳之耐受性，故本實驗以 ZnO-SBA-16 與擬廢食用油進行轉酯化反應生產生質柴油。

### 三、研究方法及步驟

#### 3.1 實驗藥品

本研究所使用之藥品如表三所示。

表三實驗藥品

藥品	純度	廠牌
聚醚多元醇 ((PEO) <sub>106</sub> -(PPO) <sub>70</sub> -(PEO) <sub>106</sub> , MW=12600)	--	Aldrich
矽酸四乙酯 (Tetraethyl Orthosilicate, TEOS)	98%	Aldrich
鹽酸(Hydrochloric acid, HCl)	37%	Aldrich
氫氧化鈉 (Sodium Hydroxide, NaOH)	99%	RDH
硝酸鋅(Zincnitrate, Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O)	98%	Aldrich
甲醇(Methyl, CH <sub>3</sub> OH)	99%	Fluka
乙醇(Ethanol, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	95%	--
芥花油	100%	統一清爽家芥花油
脂肪酸甲酯(F.A.M.E, C14-C22)	100%	Aldrich
游離脂肪酸	100%	SUP



### 3.2 擔體製備

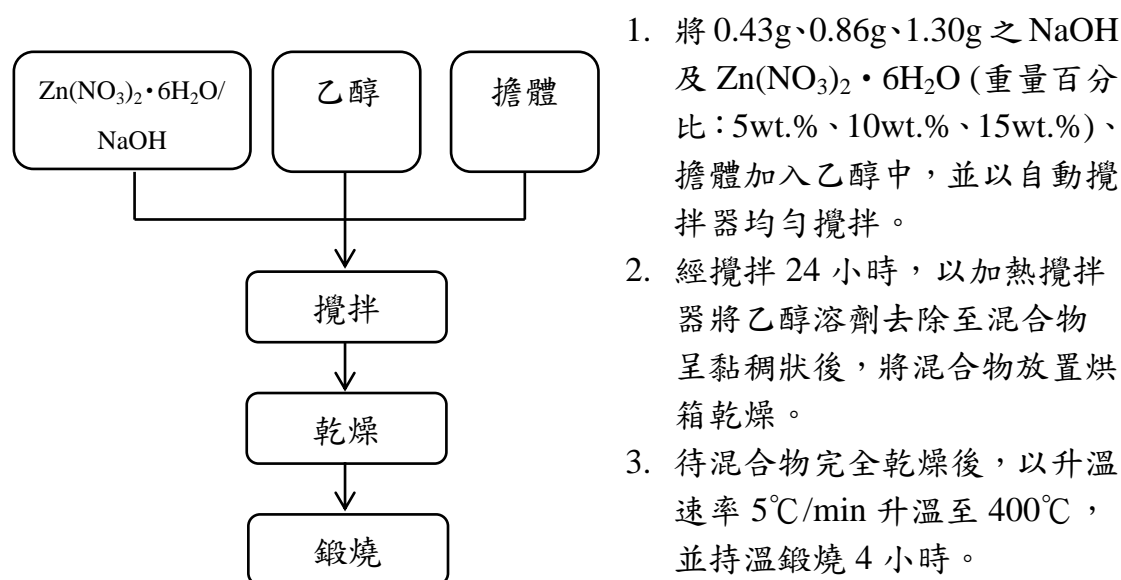
擔體製備流程如圖 14 所示，詳細說明如下：



圖 14 擔體製備流程圖

### 3.3 觸媒製備

本研究將於室溫下，利用含浸法將 NaOH、 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  以不同負載量(5wt.%、10wt.%、15wt.%)負載於 SBA-16 擔體，合成氧化鋅觸媒應用於芥花油及擬廢食用油之非均相轉酯化反應生產生質柴油中，觸媒製備流程如圖 15 所示，詳細說明如下：



1. 將 0.43g、0.86g、1.30g 之 NaOH 及  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (重量百分比：5wt.%、10wt.%、15wt.%)、擔體加入乙醇中，並以自動攪拌器均勻攪拌。
2. 經攪拌 24 小時，以加熱攪拌器將乙醇溶劑去除至混合物呈黏稠狀後，將混合物放置烘箱乾燥。
3. 待混合物完全乾燥後，以升溫速率  $5^\circ C/min$  升溫至  $400^\circ C$ ，並持溫鍛燒 4 小時。

圖 15 觸媒製備流程圖

### 3.4 特性分析

1. 高解析 X 光繞射儀(High Resolution X-ray Diffractometer, HRXRD)：利用國立中興大學貴重儀器中心之高解析 X 光繞射儀以鑑定擔體之結構特徵峰，本研究所使用之掃描條件如表四所示。

表四 擔體與觸媒之 XRD 掃描條件

種類	掃描速度	掃描範圍	n 值	$\lambda$ 值(nm)
SBA-16 擔體	$1^\circ/min$	$0.2^\circ-5^\circ$	1	0.1542
觸媒	$1^\circ/min$	$5^\circ-70^\circ$	1	0.1542

2. 傅立葉紅外線吸收光譜儀(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)：使用國立中興大學環境工程學系之傅立葉紅外線吸收光譜儀以鑑定擔體之官能基種類。
3. 場發射掃描式電子顯微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscopy, FESEM)：

使用國立中興大學貴重儀器中心之場發射掃描式電子顯微鏡以鑑定擔體之外觀型態。

4. 穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscopy, TEM)：

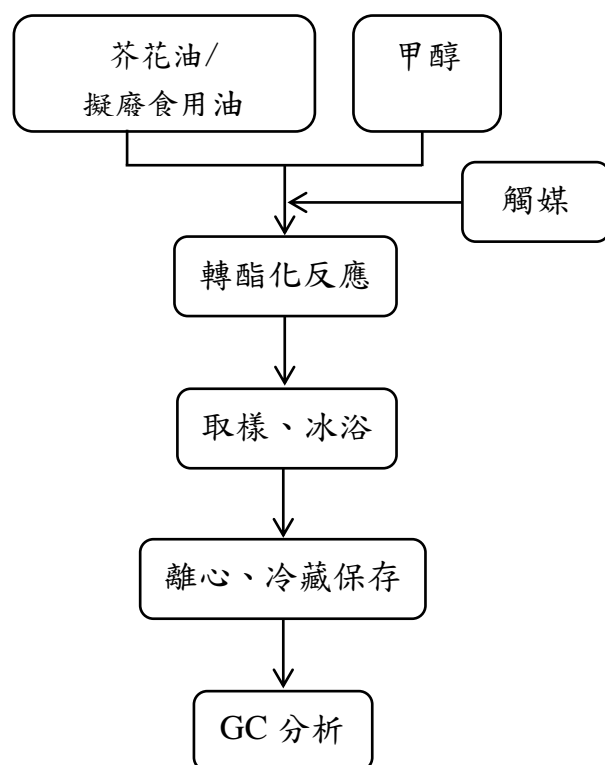
使用國立中興大學貴重儀器中心之穿透式電子顯微鏡以鑑定擔體之內部結構。

5. 氮氣等溫吸/脫附儀( $N_2$ adsorption/desorption isotherm, BET)：

使用國立中興大學環境工程學系之氮氣等溫吸/脫附儀以鑑定擔體之 BET 比表面積及孔洞體積。

### 3.5 轉酯化反應

本研究將製備的擔體及觸媒，在固定比例下與甲醇及芥花油或擬廢食用油混合，轉換為脂肪酸甲酯的過程。轉酯化反應流程如圖 16 所示，詳細說明如下：



1. 將 9.6g 的甲醇、5.35 g 的觸媒及 4.39g 的芥花油或擬廢食用油加入三頸瓶中（醇油比為 6:1、觸媒添加量：10 wt.%）。
2. 以升溫速率  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  自室溫升溫至  $70^{\circ}\text{C}$ ，並持溫反應 8 小時。
3. 在轉酯化反應過程中，定時定量採樣至離心管中，予以冰浴終止反應。
4. 待反應結束後，將產物予以離心，抽取上層液至樣本瓶中，再將其隔水加熱，以去除未反應之甲醇，爾後放置冰箱冷藏保存，並待分析。

圖 16 轉酯化反應流程圖

### 3.6 GC 分析

本研究將使用 Agilent 6890N 氣相層析儀進行產物之定量分析，並依文獻中生質柴油標準品圖譜(圖 17)建立檢量線，如圖 18 所示，爾後計算生質柴油轉換率，並藉以作為判斷活性之依據，GC 分析條件如表五所示。

GC system : Agilent Technologies 6890N

Coloum : DB-23, 60 m x 0.25 mm ID, 0.15  $\mu$ m Film

標準品 : FAME C14-C22 (Sigma-Aldrich, 18917-1AMP)

表五 GC 分析之操作條件[34]

注射 體積	載流 氣體	注射口 溫度(°C)	烘箱	偵測器 溫度(°C)
1 $\mu$ L	N <sub>2</sub>	250	<ol style="list-style-type: none"> <li>50°C 持溫 1 分鐘。</li> <li>以升溫速率 25°C/min 升溫至 175°C。</li> <li>以升溫速率 4°C/min 升溫至 230°C，並持溫 5 分鐘。</li> </ol>	280

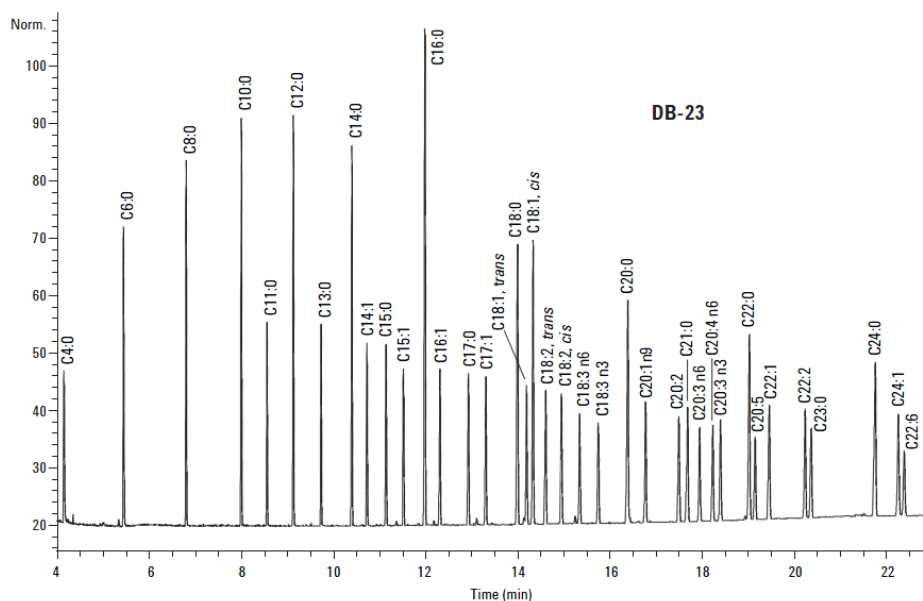


圖 17 DB-23 Column 分析之生質柴油(FAME)標準圖譜[35]

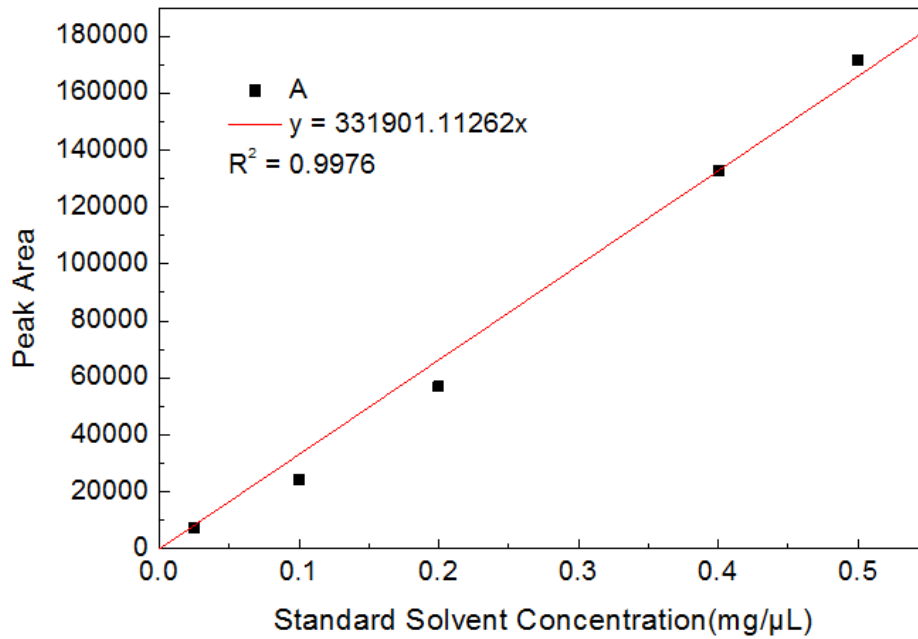


圖 18 生質柴油檢量線

### 3.7 轉換率之計算

將氣相層析儀之定量分析結果代入公式運算後得到轉換率，其計算方式如下[36]：

$$\begin{aligned}
 \text{產率} &= \frac{\text{反應物實際生成的甲基酯重量(g)}}{\text{甲基酯重量的理論值(g)}} \times 100\% \\
 &\cong \frac{\text{甲基酯濃度}\left(\frac{\text{g}}{\text{ml}}\right) \times \text{稀釋倍數} \times \text{甲基酯層的體積(ml)}}{\text{油品的添加重量(g)}} \times 100\% \\
 &\cong \frac{\text{甲基酯濃度}\left(\frac{\text{g}}{\text{ml}}\right) \times \text{稀釋倍數} \times \text{油品添加的體積(ml)}}{\text{油品的添加重量(g)}} \times 100\% \\
 &\cong \frac{\text{甲基酯濃度}\left(\frac{\text{g}}{\text{ml}}\right) \times \text{稀釋倍數}}{\text{油品的密度}\left(\frac{\text{g}}{\text{ml}}\right)} \times 100\%
 \end{aligned}$$

## 四、結果與討論

為避免在均相催化轉酯化反應中，須使用大量的水清洗而產生大量廢水對環境造成污染，進而提高生產成本等缺點，故本實驗將自製中孔洞二氧化矽 SBA-16 沸石作為擔體，並以 ZnO 作為活性相合成非均相觸媒以應用於催化轉酯化反應過程中。此外，將利用 XRD、FTIR、SEM、TEM、BET 等儀器特性分析技術，對擔體及觸媒之結構和型態進行鑑定與分析，以作為評估轉酯化反應結果之參考依據。

### 4-1 擔體特性分析

#### 1. 高解析 X 光繞射儀(HRXRD)：

##### (1) 攪拌的影響

圖 19 為分別在 F127/TEOS 比為 0.005、合成溫度 20°C 及攪拌與否的情況下所合成之 SBA-16 擔體之 XRD 圖。由圖中可觀察到，本實驗所自製之 SBA-16 於低角度( $2\theta \leq 2$ )時，在攪拌及不攪拌的情況下，並無明顯特徵峰，根據文獻[37]指出，可能由於混合物結構排列時均質化(homogenization)效果不佳，導致有機相及無機相之間交互作用相容性較差，因此容易使中孔洞分子篩內部結構產生不完整立方堆積的現象。

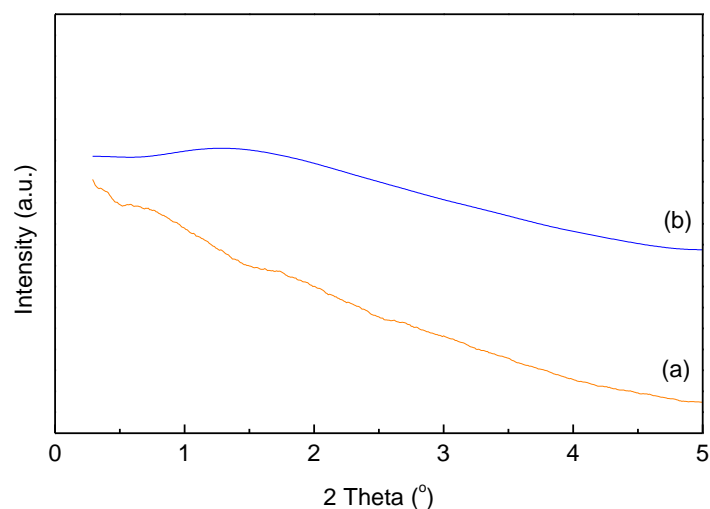
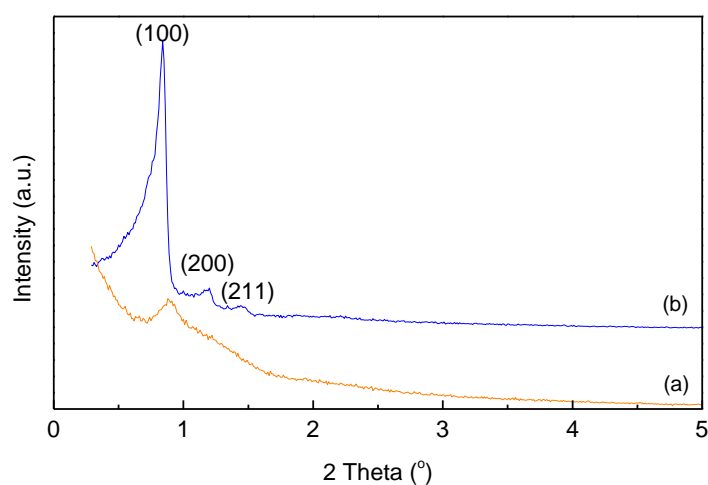


圖 19 攪拌與否對 SBA-16\_0.005\_20 樣品之 X-ray 繞射圖譜的影響：(a)不攪拌、(b)攪拌(反應條件：F127/TEOS=0.005, 合成溫度 20°C)

圖 20 為分別在 F127/TEOS 比為 0.005、合成溫度 30°C 及攪拌與否的情況下所合成之 SBA-16 擔體之 XRD 圖。由圖中可觀察到，本實驗所自製之 SBA-16 於低角度( $2\theta \leq 2$ )時，於攪拌條件下會有三個特徵峰，而分別在 SBA-16 擔體  $2\theta=0.84^\circ$ 、 $1.2^\circ$  及  $1.44^\circ$  時，其依序以米勒指標表示對應為 (100)、(200) 及 (211) 三個繞射面，故擁有立方堆積 Im3m 結構，與文獻所述相同[38]。此外，由圖 20(a) 也可發現到，在不攪拌的情況下，(200) 及 (211) 繞射面之特徵峰並不顯著，根據文獻[37]指出，可能由於混合物結構排列時均質化(homogenization)效果不佳，導致有機相及無機相之間交互作用相容性較差，因此容易使中孔洞分子篩內部結構產生不完整立方堆積的現象。



**圖 20 攪拌與否對 SBA-16\_0.005\_30 樣品 X-ray 繞射圖譜的影響：(a)不攪拌、(b)攪拌(反應條件：F127/TEOS=0.005, 合成溫度 30°C)**

圖 21 為分別在 F127/TEOS 比為 0.005、合成溫度 40°C 及攪拌與否的情況下所合成之 SBA-16 擔體之 XRD 圖。由圖中可觀察到，在攪拌的情況下，本實驗所自製之 SBA-16 於低角度( $2\theta \leq 2$ )時，會有三個特徵峰。此外，由圖 21(a) 也可發現到，在不攪拌的情況下，(200) 及 (211) 繞射面之特徵峰並不顯著。

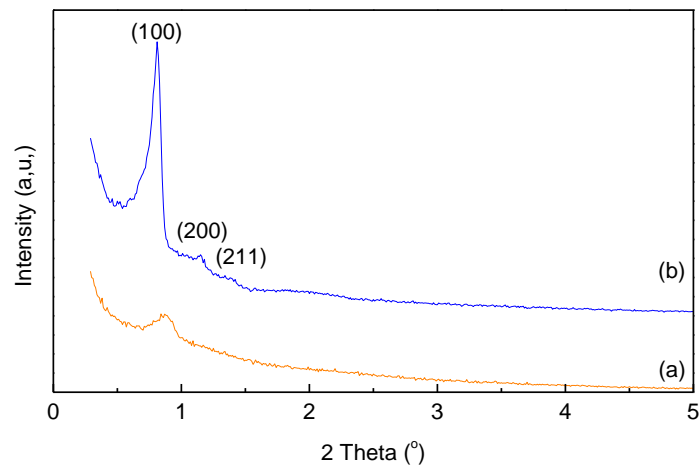


圖 21 攪拌與否對 SBA-16\_0.005\_40 樣品 X-ray 繞射圖譜的影響:(a) 不攪拌, (b) 攪拌(反應條件: F127/TEOS=0.005, 合成溫度 40°C)

## (2) 合成溫度的影響

圖 22 為分別在 F127/TEOS 比為 0.005 及(a) 20°C、(b) 30°C、(c) 40°C 三種不同合成溫度下所合成之 SBA-16 擔體之 XRD 圖。而由圖 22(a)則可發現到，並無任何強度之繞射峰出現。當合成溫度升高至 30°C時，由圖 22(b)可觀察到，SBA-16 於低角度( $2\theta \leq 2$ )時，出現三個明顯特徵峰，然而當合成溫度由 30°C增加至 40°C時，繞射峰強度逐漸降低。

根據文獻[39]說明，TEOS 的水解及縮合速率在不同溫度下有極大的差異變化，以中孔洞二氧化矽材料 SBA-16 的系統而言，所使用的界面活性劑分子是屬於親水端較長的三共聚高分子  $\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$ ，這是由於親水端 PEO 的部分較長會導致整個界面活性劑微胞的形狀改變成立方球狀堆積排列；然而，根據趙曼倩的研究指出對於立方堆積排列的中孔洞材料其溫度範圍較小且不易合成，以三共聚高分子  $\text{EOnPOmEOn}$  的相圖而言，要形成立方堆積排列的範圍很小，而對合成溫度也有較大的敏感度而不易合成[17]。因此，較低之合成溫度 20°C 不易在此條件下成功合成 SBA-16 材料之立方堆積結構。



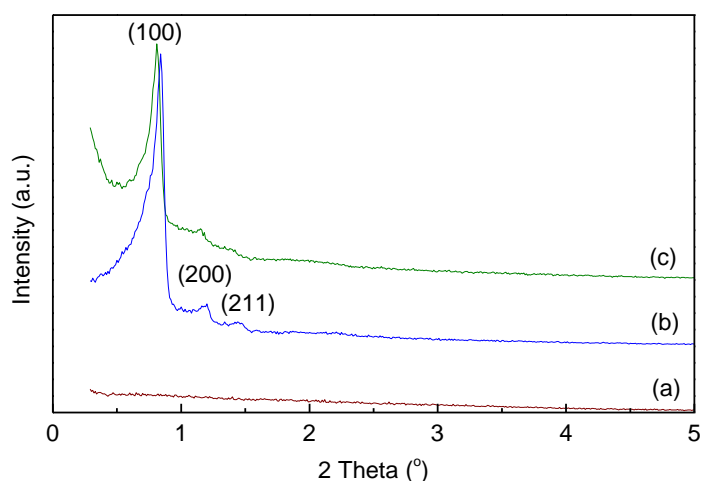
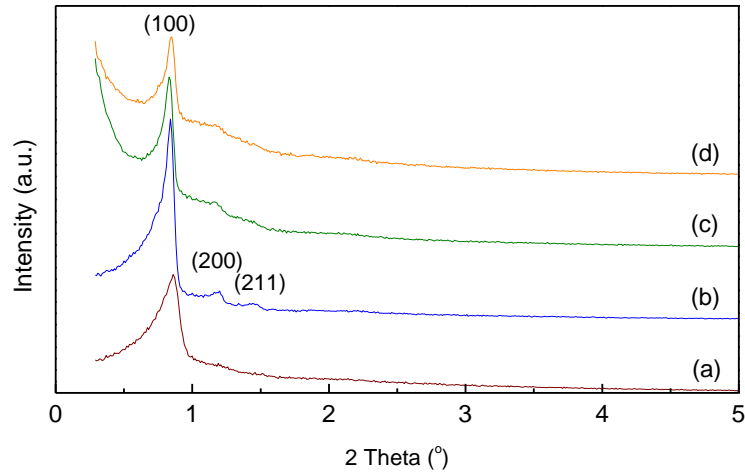


圖 22 不同合成溫度之 SBA-16\_0.005 樣品的 X-ray 繞射圖譜：(a) 20°C、(b) 30°C、(c) 40°C(反應條件：F127/TEOS=0.005, 攪拌情況下)

### (3) F127/TEOS 莫耳比的影響

圖 23 為分別在合成溫度 30°C 及不同 F127/TEOS 比為 0.004、0.005、0.006 及 0.007 合成的 SBA-16 擔體之 XRD 圖。由圖 23(a)可發現到當 F127/TEOS 比為 0.004 時，只有一個稍強的特徵峰(100)之繞射面於  $2\theta=0.86^\circ$  出現；圖 23(b)則可觀察出 SBA-16 於低角度( $2\theta \leq 2$ )時，出現三個明顯特徵峰，而由圖 23(b)、圖 23(c)、圖 23(d)中則可發現當 F127/TEOS 比由 0.005 增加至 0.007 時，繞射峰強度逐漸降低至趨於不明顯。

根據文獻[40]指出，實驗過程中所添加之 TEOS 量極易造成系統介於等方向性液體及固體間的中間相形成，影響其性質，為使 SBA-16 材料存在立方球狀堆積( $Im\bar{3}m$ )結構的主要階段為添加 TEOS 達最佳使用量，而較低的 F127/TEOS 比則會導致其形成  $Fm\bar{3}m$  中間相或無規則排列之相態。



**圖 23 不同 F127/TEOS 比之 SBA-16\_30 樣品的 X-ray 繞射圖譜：  
(a)0.004、(b) 0.005、(c)0.006、(d) 0.007(反應條件：合成溫度 30°C，攪拌  
情況下)**

圖 24 為分別在合成溫度 40°C 及不同 F127/TEOS 比為 0.004、0.005 及 0.006 合成的 SBA-16 擔體之 XRD 圖。由圖 24(a)、圖 24(b)可發現到當 F127/TEOS 比由 0.004 增加至 0.005 時，繞射峰強度逐漸升高而產生更為明顯之 SBA-16 擔體特徵峰；而由圖 24(c)則可發現當 F127/TEOS 比為 0.006 時，只有一個稍強的特徵峰(100)之繞射面於  $2\theta=0.92^\circ$  出現。

由圖 23、圖 24 可得知，於合成溫度 30°C 及合成溫度 40°C 下，最佳 F127/TEOS 比為 0.005，因此選用此合成參數作為爾後特性分析及轉酯化反應之依據，並探討不同合成溫度及不同 F127/TEOS 比對 SBA-16 材料孔隙結構之影響。

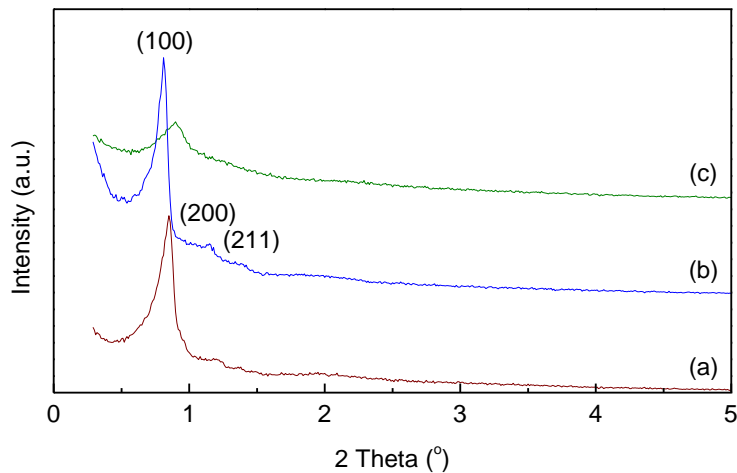


圖 24 不同 F127/TEOS 比之 SBA-16\_40 樣品的 X-ray 繞射圖譜：(a) 0.004、(b) 0.005、(c) 0.006(反應條件：合成溫度 40°C，於攪拌情況下)

## 2. 傅立葉紅外線吸收光譜儀 (FT-IR)：

圖 25 為於 20°C、30°C、40°C 三種不同合成溫度，及 F127/TEOS 比為 0.005 下所合成 SBA-16 擔體之 FT-IR 分析圖譜。由圖 25(b) 可觀察出 SBA-16 擔體於波峰為  $1071\text{ cm}^{-1}$  及  $754\text{ cm}^{-1}$  處皆有出現特徵峰，代表二氧化矽結構的形成；圖 25(a) 及圖 25(c) 則可觀察出 SBA-16 擔體於波峰為  $1071\text{ cm}^{-1}$  及  $800\text{ cm}^{-1}$  處有出現特徵峰，而圖 25 (a) 所表現之特徵峰強度較微弱。

根據文獻[29, 41, 42]所述， $1100\text{-}1084\text{ cm}^{-1}$  代表為 Si-O-Si 官能基的不對稱伸縮振動； $750\text{-}850\text{ cm}^{-1}$  代表為 Si-O-Si 官能基的對稱伸縮振動； $960\text{ cm}^{-1}$  代表為 Si-OH 官能基的彎曲振動； $1650\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$  代表為 O-H 官能基的彎曲振動；而  $3550\text{-}3200$  則代表為 O-H 官能基的伸縮振動。

由此可知，本研究所製備不同合成溫度下之擔體皆具 Si-O-Si 官能基的不對稱伸縮振動及伸縮振動，於 F127/TEOS 比為 0.005 及合成溫度 20°C、30°C、40°C 下所合成之擔體仍保有其 SBA-16 的官能基。

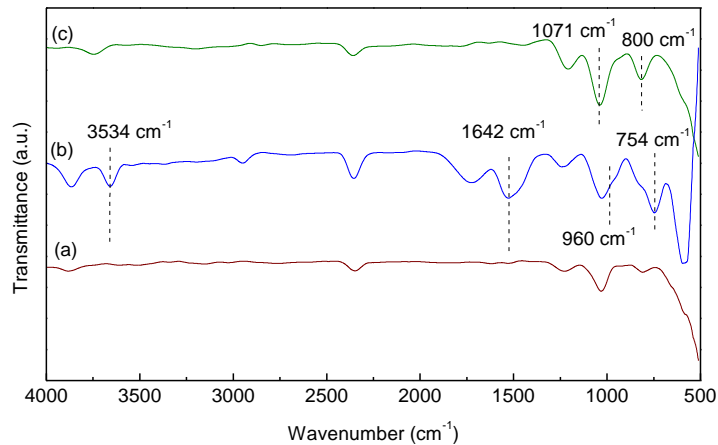


圖 25 傅立葉轉換紅外光譜儀分析於不同合成溫度下合成之 SBA-16  
(a) 20°C、(b) 30°C、(c) 40°C(反應條件：F127/TEOS=0.005)

圖 26 為於不同 F127/TEOS 比為 0.004、0.005、0.006 及合成溫度 40°C 下所合成 SBA-16 擔體之 FT-IR 分析圖譜。由圖 26 (a)、圖 26 (b)可觀察出 SBA-16 擔體於波峰為 1071  $\text{cm}^{-1}$  及 800  $\text{cm}^{-1}$  處皆有明顯特徵峰，代表二氧化矽結構的形成；圖 26 (c)則可觀察出 SBA-16 擔體於波峰為 1071  $\text{cm}^{-1}$  處有出現特徵峰，而 800  $\text{cm}^{-1}$  處所表現之特徵峰極為不明顯。

根據文獻[29, 41, 42]所述，1100-1084  $\text{cm}^{-1}$  代表為 Si-O-Si 官能基的不對稱伸縮振動；750-850  $\text{cm}^{-1}$  代表為 Si-O-Si 官能基的對稱伸縮振動。

由此可知，本研究所製備不同 F127/TEOS 比之擔體具有 Si-O-Si 官能基的不對稱伸縮振動及伸縮振動，於合成溫度 40°C 及 F127/TEOS 比為 0.004、0.005 下所合成之擔體仍完整保有其 SBA-16 的官能基。

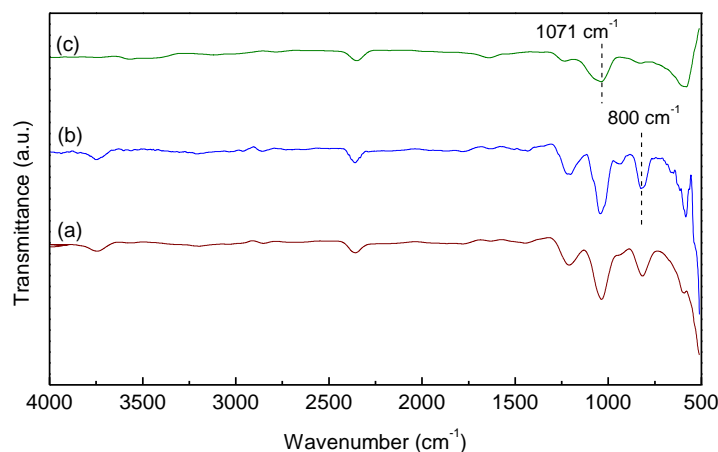


圖 26 傅立葉轉換紅外光譜儀分析於不同 F127/TEOS 比下合成之 SBA-16  
(a) 0.004、(b) 0.005、(c) 0.006(反應條件：合成溫度 40°C)

### 3. 場發射掃描式電子顯微鏡 (FESEM)：

圖 27 為於 20°C、30°C、40°C 三種不同合成溫度，及 F127/TEOS 比為 0.005 下所合成 SBA-16 擔體之 SEM 分析影像。由其影像可觀察到，當照射倍率為 5K 時，SBA-16 之外觀皆呈顆粒大小一致的球狀結構聚集，與文獻[8]所述相同。

另外，也可觀察到圖 27(a)顆粒表面較為光滑，可能因其在此溫度合成過程產生膠狀物，無法以抽濾方式將雜質去除，則使用離心方式洗淨，而因此較為乾淨；圖 27(b)及圖 27(c)顆粒表面多附有雜質，而在高溫時，反應速率快，於相同時間內形成較多顆粒，平均粒徑降低。由於不同溫度下合成的過程中，水解及縮和速率的改變，進而影響生成顆粒大小，也造成反應不完全而導致膠體狀態的形成，並於表面生成不純物，且可能以二次純水抽濾方式未能將此雜質完全洗淨去除。

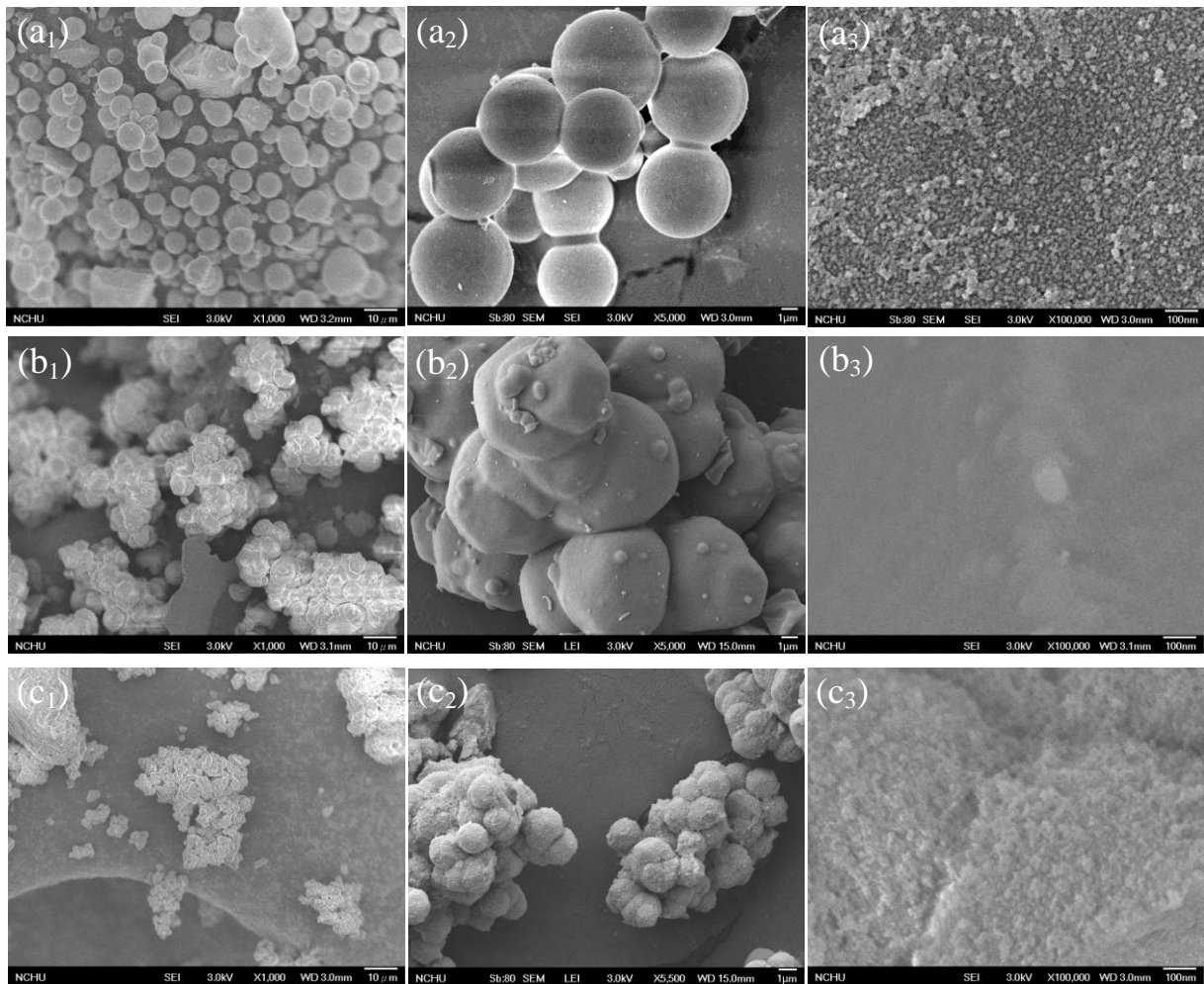


圖 27 不同合成溫度下合成 SBA-16 之 SEM 圖：(a) 20°C、(b) 30°C、(c) 40°C，(1)放大倍率 1K、(2)放大倍率 5K、(3)放大倍率 100K(反應條件： $F127/TEOS=0.005$ )

圖 28 為於不同  $F127/TEOS$  比為 0.004、0.005、0.006 及合成溫度 40°C 下所合成 SBA-16 擔體之 SEM 分析影像。由其影像可觀察到，當照射倍率為 5K 時，圖 28(a)及圖 28(b)之 SBA-16 外觀皆呈顆粒大小一致的球狀結構聚集，與文獻[8]所述相同；而圖 26(c)則為碎塊狀結構。

另外，也可觀察到顆粒表面均附有雜質，可能由於不同  $F127/TEOS$  比例的合成過程中，過量或不足的矽源 TEOS 並未完全與模板 F127 反應，導致最終形成膠體狀態，甚至未產生完整二氧化矽結構，並於表面生成大量不純物。

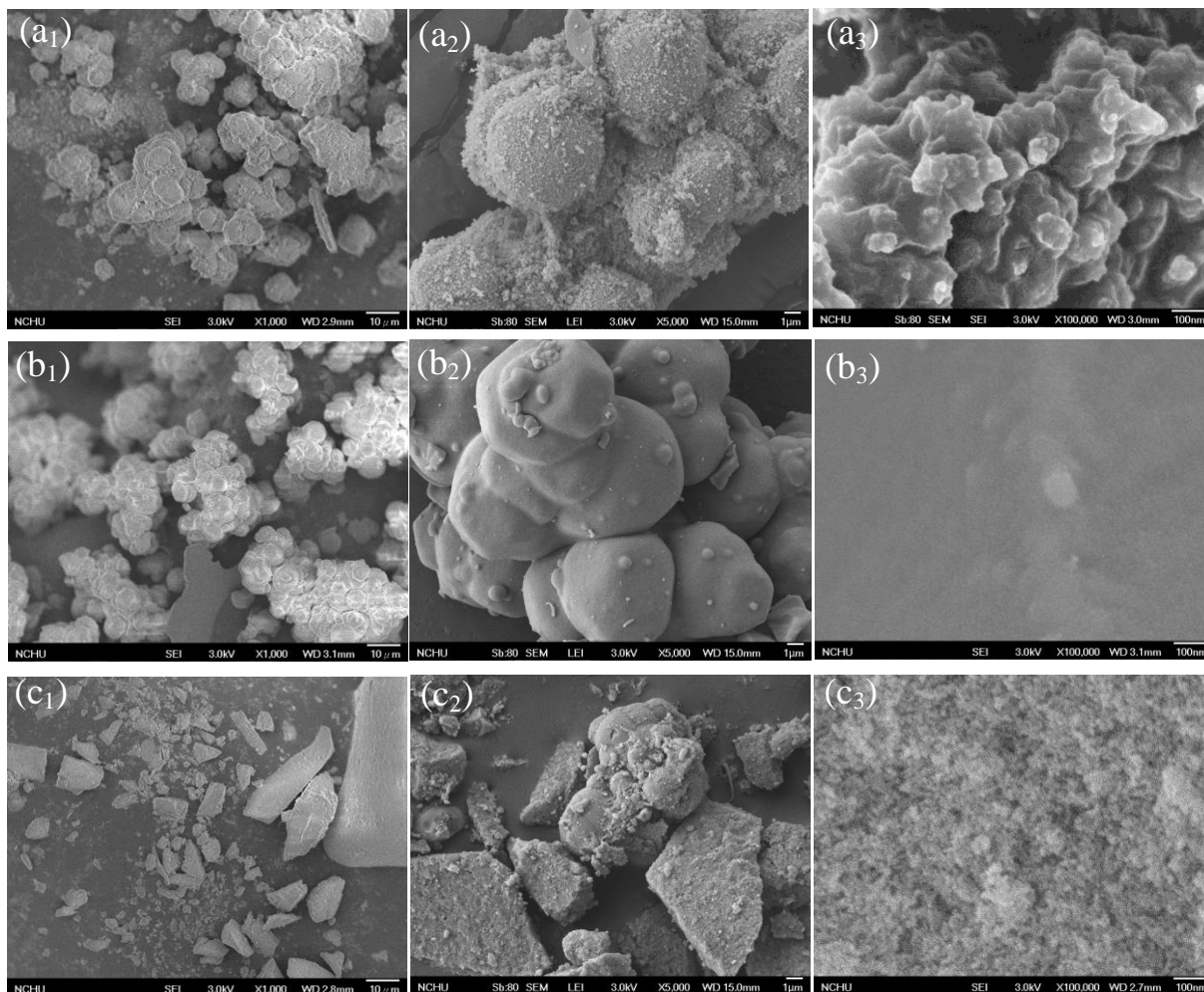


圖 28 不同 F127/TEOS 比下合成之 SBA-16 之 SEM 圖：(a) 0.004、(b) 0.005、(c) 0.006，(1)放大倍率 1K、(2)放大倍率 5K、(3)放大倍率 100K (反應條件：合成溫度 40°C)

#### 4. 穿透式電子顯微鏡(TEM)：

圖 29 為於 20°C、30°C、40°C 三種不同合成溫度，及 F127/TEOS 比為 0.005 下所合成 SBA-16 擔體之 TEM 分析影像。由其影像可觀察到，於合成溫度 30°C 及 40°C 下所製備之 SBA-16 皆具有方形結構規則排列，孔洞具有一致性，其側面結構則為平行孔道，與文獻[28]所述相同。而與 XRD 及 FTIR 分析結果對照，於合成溫度 20°C 下所製備之 SBA-16 不易在此條件下成功合成 SBA-16 材料之結構，因此無法形成規則排列之孔道結構。

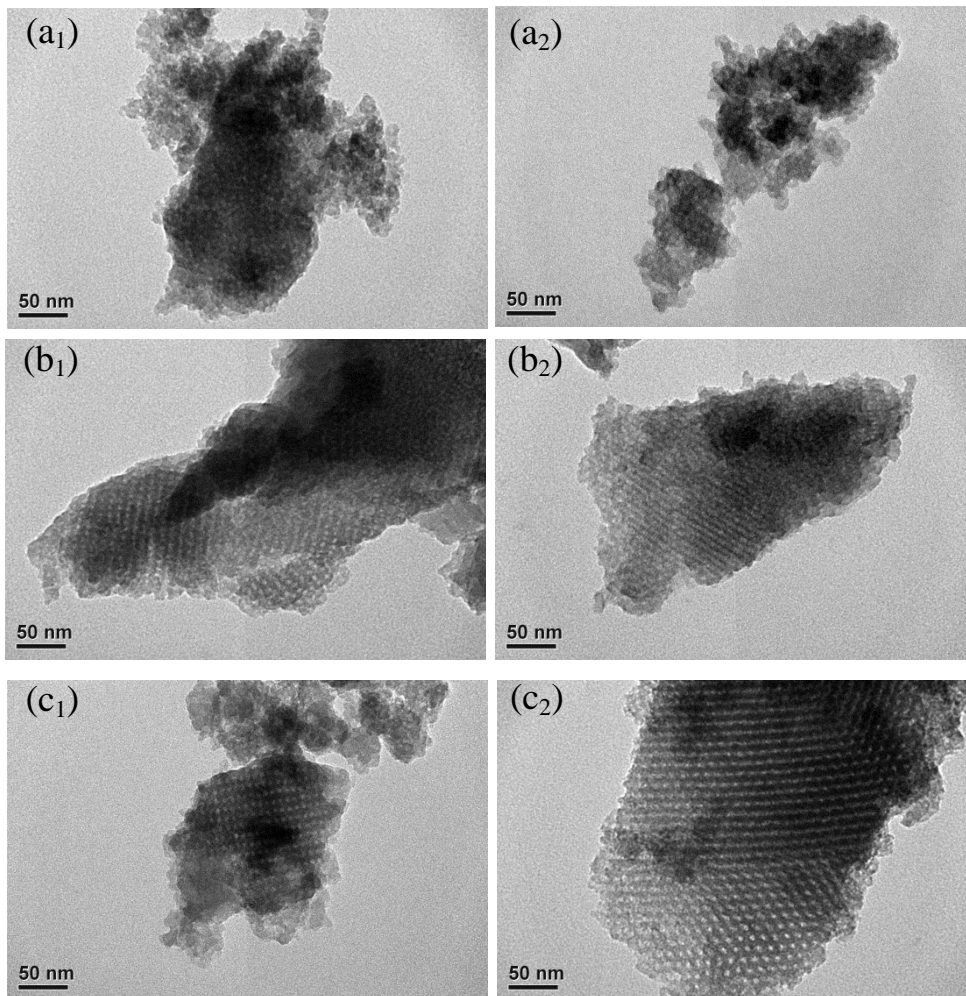


圖 29 不同合成溫度下合成 SBA-16 之 TEM 圖：(a) 20°C、(b) 30°C、(c) 40°C (反應條件：F127/TEOS=0.005)

圖 30 為於不同 F127/TEOS 比為 0.004、0.005、0.006 及合成溫度 40°C 下所合成 SBA-16 擔體之 SEM 分析影像。由其影像可觀察到，於 F127/TEOS 比 0.004 及 0.005 下所製備之 SBA-16 皆具有方形結構規則排列，孔洞具有一致性，其側面結構則為平行孔道，與文獻[28]所述相同。而與 XRD 及 FTIR 分析結果對照，於 F127/TEOS 比 0.006 下所製備之 SBA-16 不易在此條件下成功合成完整 SBA-16 材料之結構，因此形成部分規則排列之孔道結構。



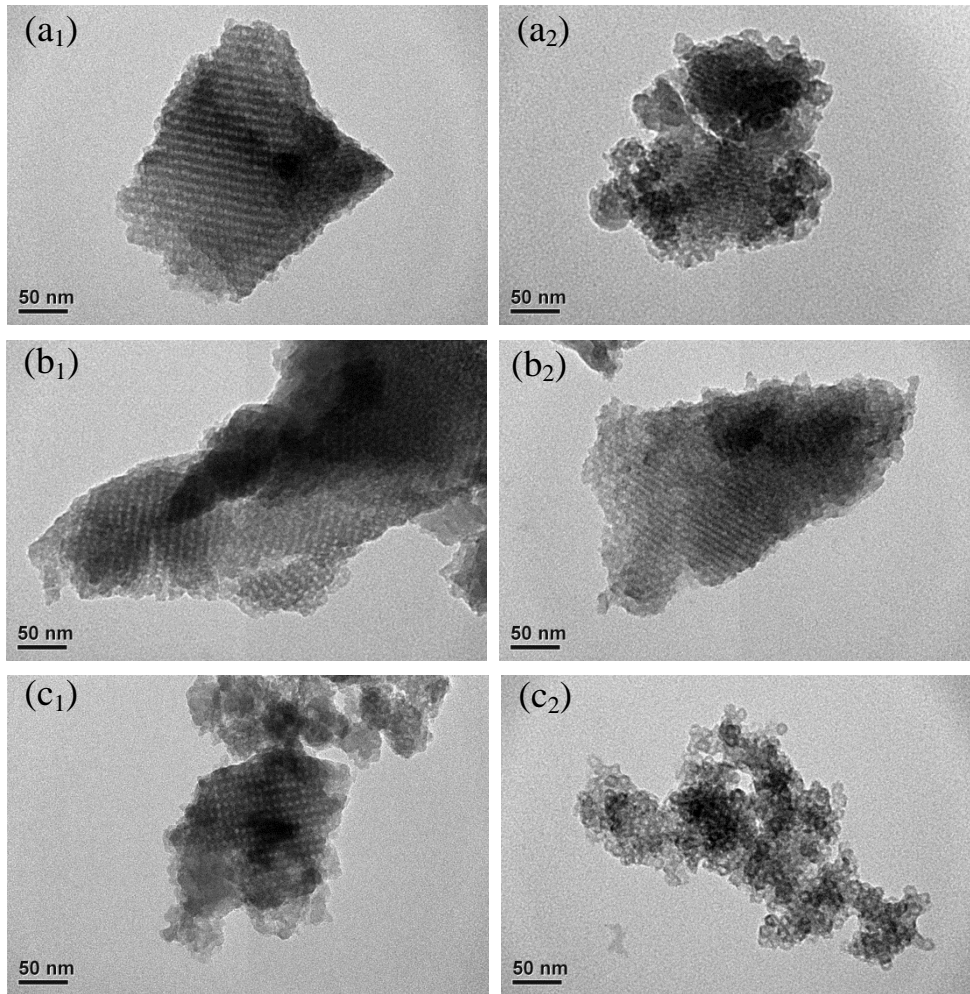


圖 30 不同 F127/TEOS 比下合成之 SBA-16 之 SEM 圖：(a) 0.004、(b) 0.005、(c) 0.006 (反應條件：合成溫度 40°C)

## 4-2 觸媒活性試驗結果

### 4-2-1 合成溫度對轉酯化反應的影響

圖 31 為以不同合成溫度合成之 5 wt.% NaOH/SBA-16 觸媒轉酯化反應結果，由此結果可觀察出，當以 SBA-16 擔體進行轉酯化反應時，生質柴油的產率明顯不佳，約為 0.2%，而溫度 20°C、30°C、40°C 的 5 wt.% NaOH/SBA-16 觸媒其生質柴油產率分別為 6%、8%、34%，並隨合成溫度的升高而增加，由此可知以氫氧化鈉作為活性相，對轉酯化反應之產率的提升是有助益的。

將此結果對照於表六之 BET 分析數據，發現 SBA-16 擔體之比表面積

值及平均孔徑值皆隨合成溫度的上升而增加。由此可推論，因 SBA-16 擔體之比表面積值及平均孔徑值隨合成溫度提升而有增加的趨勢，進而提升觸媒與反應物之接觸面積及質傳效果，因而有利於提高生質柴油的轉換率。

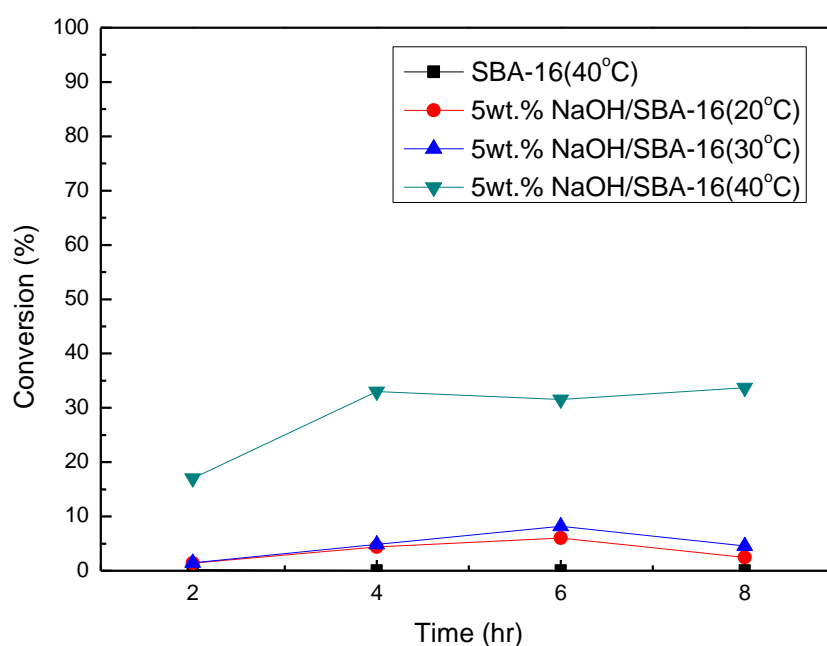


圖 31 負載重量百分比 5 wt.% NaOH/SBA-16 觸媒(F127/TEOS=0.005)之不同合成溫度下催化轉酯化反應轉換率(醇油比 6:1, 反應溫度 70°C, 5wt.% 觸媒量, 反應時間 8 小時)

表六 於不同合成溫度(°C)下合成之 SBA-16 之物化特性(反應條件：  
F127/TEOS=0.005)

Material	$a_0$ (nm)	$d_{100}$	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_{total}$ ( $cm^3/g$ )	$D_{pore}$ (nm)
SBA-16 (20°C)	-	-	648.7	0.3617	2.2
SBA-16 (30°C)	12.15	10.52	719.7	0.4425	2.6
SBA-16 (40°C)	12.59	10.91	763.7	0.6482	3.4

#### 4-2-2 F127/TEOS 比對轉酯化反應的影響

圖 32 為以不同 F127/TEOS 比合成之 5 wt.% NaOH/SBA-16 觸媒轉酯化反應結果，由此結果可觀察出，當以 SBA-16 擔體進行轉酯化反應時，生質柴油的產率明顯不佳，約為 0.2%，而 F127/TEOS 比 0.004、0.005、0.006 的 5 wt.% NaOH/SBA-16 觸媒其生質柴油產率分別為 32%、34%、23%，由此可知以氫氧化鈉作為活性相，對轉酯化反應之產率的提升是有助益的。

將此結果對照於表七之 BET 分析數據，發現 SBA-16 擔體之比表面積於 F127/TEOS 比 0.005 時為最大值；F127/TEOS 比 0.004 時為次之，而平均孔徑則於 F127/TEOS 比 0.006 時為最大值；於 F127/TEOS 比 0.005 時為次之。由此可推論，SBA-16 擔體之物化特性皆為影響與反應物轉換效果之因素，其中比表面積於此反應中影響較鉅，提升觸媒與反應物之接觸面積及質傳能力，因而有利於提高生質柴油的轉換率。

由圖 31、圖 32 可得知，於合成溫度 40°C 下，最佳 F127/TEOS 比分別為 0.005，因此選用此合成參數作為爾後特性分析及轉酯化反應之依據，並探討不同活性相及重量百分比對轉換效果之影響。

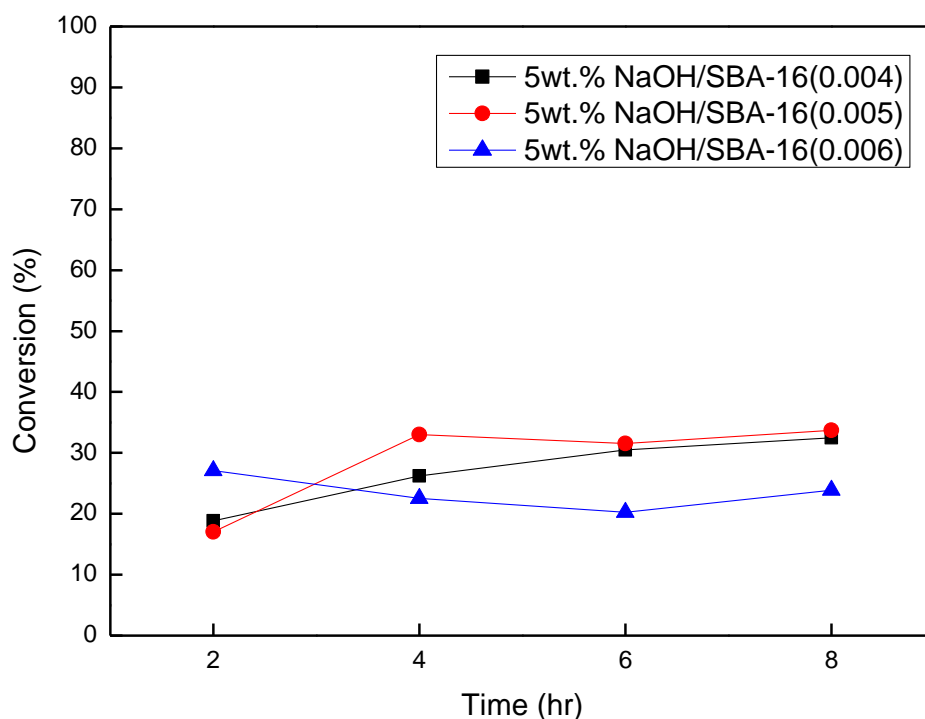


圖 32 負載重量百分比 5 wt.% NaOH/SBA-16 觸媒(合成溫度 40°C)之不同合成溫度下催化轉酯化反應轉換率(醇油比 6:1，反應溫度 70°C，5wt.%觸媒量，反應時間 8 小時)

表七 於不同 F127/TEOS 比下合成之 SBA-16 之物化特性(反應條件：合成溫度 40°C)

Material	$a_0$ (nm)	$d_{100}$	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_{total}$ ( $cm^3/g$ )	$D_{pore}$ (nm)
SBA-16 (0.004)	12	10.39	619.7	0.4597	3.0
SBA-16 (0.005)	12.59	10.91	763.7	0.6482	3.4
SBA-16 (0.006)	-	-	603.0	0.8012	5.3

## 五、結論

本研究水熱法合成三維立方中孔 SBA-16 沸石，並將其作為擔體合成 NaOH/SBA-16 觸媒，以應用於非均相芥花油轉酯化反應生成生質柴油之活性試驗，由此可得知以下結果：

1. 本研究成功於攪拌情形下；合成溫度 30°C 及合成溫度 40°C 與 F127/TEOS 比為 0.005 時合成 SBA-16 擔體，並且保有 SBA-16 結構，即於低角度( $2\theta \leq 2$ )時，依序出現(100)、(200)及(211)三個特徵峰。
2. SBA-16 外觀型態為球狀結構聚集，而內部型態則具有平行及方形規則排列孔道。
3. 不同合成溫度對轉酯化反應之影響：5 wt.% NaOH/SBA-16 觸媒於反應溫度 70°C、醇油比為 6:1、反應時間 8 小時的反應條件下，其生質柴油產率隨合成溫度的升高而增加，由此可知以氫氧化鈉作為活性相，有助於轉酯化反應之產率的提升。而 SBA-16 擔體之比表面積值及平均孔徑值皆隨合成溫度的上升而增加，利於提高生質柴油轉換率。
4. 不同 F127/TEOS 比對轉酯化反應之影響：5 wt.% NaOH/SBA-16 觸媒於反應溫度 70°C、醇油比為 6:1、反應時間 8 小時的反應條件下，於 F127/TEOS 為 0.005 時，其生質柴油產率為最佳，由此可知以氫氧化鈉作為活性相，有助於轉酯化反應之產率的提升。而 SBA-16 擔體之物化性質，其中以比表面積之因素影響較鉅，提供觸媒與反應物之接觸面積，利於提高生質柴油轉換率。

## 六、參考文獻

1. Khayoon, M.S. and B.H. Hameed\*. "Yttrium-grafted mesostructured SBA-3 catalyst for the transesterification of glycerol with methyl acetate to synthesize fuel oxygenates." *Applied Catalysis A: General* 460-461, (2013)61-69.
2. Jiménez-Morales, I., et al. "Aluminum doped SBA-15 silica as acid catalyst for the methanolysis of sunflower oil." *Applied Catalysis B: Environmental* 105, (2011)199-205.
3. Chen, Yi-Jen. "Analysis of Variances and Optimization of the Transesterification of Palm Oil to Biodiesel Fuel by Experimental Design Methodology." Chung Yuan Christian University Department of Chemical Engineering, 2007.
4. Chouhan, A.P. Singh and A.K. Sarma\*. "Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15, (2011)4378-4399.
5. Lin, Yuan-Chung, et al. "Improving biodiesel yields from waste cooking oil using ionic liquids as catalysts with a microwave heating system." *Fuel Processing Technology* 115, (2013)57-62.
6. 蘇煜中. "Preparation, Characterization and Catalytic Applications of Mesoporous Zeolite Materials." National Tsing Hua University Department of Chemistry, 2011.
7. Gobin, Oliver Christian. "SBA-16 Materials Synthesis, Diffusion and Sorption Properties." Laval University Departement de Génie Chimique, 2006.
8. Lam, Man Kee, et al. "Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review." *Biotechnology Advances* 28, (2010)500-518.
9. Wang, Hung-Cheng. "Direct Microwave Synthesis and Characterization of Three-Dimensional metallosilicate SBA-16 nanoporous materials." Chung Yuan Christian University Department of Chemistry, 2005.
10. Lin, Chi-Wei. "Synthesis, characterization and hydrothermal stability of titanosilicate SBA-16 and Zr-containing SBA-15 nanoporous materials." Chung Yuan Christian University Department of Chemistry, 2005.
11. Yan, Shuli, et al. "Long term activity of modified ZnO nanoparticles for transesterification." *Fuel* 2010, (2010)2844-2852.
12. Peng, GAO, et al. "Transesterification of rapeseed oil over zinc oxide catalyst to produce biodiesel." Sichuan University School of Chemical Engineering

- and Technology, 2006.
13. Leung, Dennis Y.C. and M.K.H. Leung Xuan Wu. "A review on biodiesel production using catalyzed transesterification." *Applied Energy* 87, (2010)1083-1095.
  14. Sheikh, Rizwan, et al. "Study on the solid acid catalysts in biodiesel production from high acid value oil." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19, (2013)1413-1419.
  15. 謝志誠, "生質柴油之技術與文獻探討", 財團法人九二一賑災重建基金會.
  16. Xie, Wenlei and Liangliang Zhao. "Aminopropylsilica as an environmentally friendly and reusable catalyst for biodiesel production from soybean oil." *Fuel* 103, (2013)1105-1110.
  17. Tariq, Muhammad, et al. "Activity of homogeneous and heterogeneous catalysts, spectroscopic and chromatographic characterization of biodiesel: A review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16, (2012)6303-6316.
  18. Xie, Wenlei and Tao Wang. "Biodiesel production from soybean oil transesterification using tin oxide-supported WO<sub>3</sub> catalysts." *Fuel Processing Technology* 109, (2013)150-155.
  19. Dias, Joana Maia, et al. "Biodiesel production using calcium manganese oxide as catalyst and different raw materials." *Energy Conversion and Management* 65, (2013)647-653.
  20. Olutoye, M.A. and B.H. Hameed. "Production of biodiesel fuel by transesterification of different vegetable oils with methanol using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified MgZnO catalyst." *Bioresource Technology* 132, (2013)103-108.
  21. Chen, Kang-Shin, et al. "Improving biodiesel yields from waste cooking oil by using sodium methoxide and a microwave heating system." *Energy Conversion and Management* 38, (2013)151-156.
  22. Syu, Huei-Mei. "Assessment of the Specifications and Test Methods of Biodiesel." National Taipei University of Technology Institute of Chemical Engineering, 2010.
  23. Wu, Yao-Zu. "Modification of Mesoporous Silica and it's Application on High Frequency Printed Circuit Board." Chung Yuan Christian University Department of Chemistry, 2004.
  24. Wei, Tsu-chun. "The Structural and Morphological Control of Mesoporous Silica Material and Their Application in Transesterification." National Tsing Hua University Department of Chemistry, 2011.
  25. Jermy, B. Rabindran, et al. "Optimization of key parameters for effective vanadium substitution into cubic SBA-16 in the presence of co-surfactant at low acidity: Application in the selective oxidation of ethylbenzene." *Journal of*

- Industrial and Engineering Chemistry* 17, (2011)130-137.
26. Chung, Chih-Hsuan. "Synthesis and Characterization of Mesoporous Silicas with Ethane, Benzene and Carboxylic Functionality." National Central University Department of Chemistry, 2010.
  27. Santos, Sandra Maria Lopes dos, et al. "Synthesis and characterization of ordered mesoporous silica (SBA-15 and SBA-16) for adsorption of biomolecules." *Microporous and Mesoporous Materials* 180, (2013)284-292.
  28. Ballem, Mohamed A., et al. "Synthesis of hollow silica spheres SBA-16 with large-pore diameter." *Materials Letters* 65, (2011)1066-1068.
  29. Azizi, S.N., et al. "Synthesis of mesoporous silica (SBA-16) nanoparticles using silica extracted from stem cane ash and its application in electrocatalytic oxidation of methanol." *international journal of hydrogen energy* 38, (2013)12774-12785.
  30. Mesa, Monica, et al. "Morphology and porosity characteristics control of SBA-16 mesoporous silica. Effect of the triblock surfactant Pluronic F127 degradation during the synthesis." *Solid State Sciences* 7, (2005)990-997.
  31. Szegedi, Á gnes, et al. "Impact of silica structure of copper and iron-containing SBA-15 and SBA-16 materials on toluene oxidation." *Microporous and Mesoporous Materials* 177, (2013)97-104.
  32. Ballem, Mohamed A., et al. "Influence of synthesis temperature on morphology of SBA-16 mesoporous materials with a three-dimensional pore system." *Microporous and Mesoporous Materials* 129, (2010)106-111.
  33. Catalysis, Laboratory of Adsorption ans. *Novel Synthesis and Activation strategies leading to the formation of tuned mesostructures*. 2001.
  34. Frank David, Pat Sandra, Allen K. Vickers. "Column Selection for the Analysis of Fatty Acid Methyl Esters." 2005.
  35. Frank David, Pat Sandra, Allen K. Vickers. "Column Selection for the Analysis of Fatty Acid Methyl Esters." *Agilent Technologies*, (2005).
  36. 蔡志源. "固體觸媒製造生質柴油之新式轉酯化反應流程." National Tsing Hua University Department of Chemical Engineering, 2008.
  37. Aguado, J., et al. "Morphological modifications of Cr/SBA-15 and Cr/Al-SBA-15 ethylene polymerization catalysts: Influence on catalytic behaviour and polymer properties." *Microporous and Mesoporous Materials* 131, (2010)294-302.
  38. Almeida, Ramon K.S., et al. "The influence of secondary structure directing agents on the formation of mesoporous SBA-16 silicas." *Chemical Engineering Journal* 203, (2012)36-42.



39. 趙曼倩. "The Synthesis of Mesoporous Silica Materials and Control the Crystal Morphology via a Dilute Solution Process." National Taiwan University Department of Chemistry, 2005.
40. Sun, Hui, et al. "Mesostructured SBA-16 with excellent hydrothermal, thermal and mechanical stabilities: Modified synthesis and its catalytic application." *Journal of Colloid and Interface Science* 333, (2009)317-323.
41. Gracielle Ferreira Andrade, Daniel Cristian Ferreira Soares, RamonKenned de Sousa Almeida, EdésiaMartins Barros Sousa1. "Mesoporous Silica SBA-16 Functionalizedwith AlkoxysilaneGroups: Preparation, Characterization, and Release Profile Study." *Nanomaterials*, (2012).
42. Masaki Narisawa, Taketoshi Kawai, Seiji Watase, Kimihiro Matsukawa, Akihiro Iwase. "Investigation of photoluminescence of SiOC(H) ceramics at an early stage of decarbonization by using high energy excitation." (2014).