

行政院國家科學委員會補助  
大專學生研究計畫研究成果報告

\* \*\*\*\*\*  
\* 計畫名稱：以促進劑Na改質SBA-15擔體及其應用於非均相轉酯化反應之研究 \*  
\* \*\*\*\*\*

執行計畫學生： 林振益  
學生計畫編號： NSC 101-2815-C-040-002-E  
研究期間： 101年07月01日至102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 102年03月30日

一步法合成 Ca-SBA15 基材

對鈉觸媒鹼度及其轉酯化反應生成生質柴油

之催化活性影響

Effect of calcium incorporation by one-pot synthesized method

on the basic and transesterification activity of mesoporous

SBA-15

指導老師：曾惠馨 老師

專題研究學生：林振益

## 摘要

隨著全球人口激增、石化工業和高科技產業發展，使得石化燃料消耗量持續攀升，然而大量燃燒石化燃料會排放大量的廢氣，如：硫氧化物、氮氧化物、粒狀物質等，造成空氣汙染，或使溫室效應加劇，導致全球氣候的異常，因而使得替代性能源的發展備受關注。現有的替代性能源中，生質柴油通過美國環保署的測試並且可作為替代性能源或燃料的添加劑，是目前被廣泛使用的一種再生能源。許多學者指出：使用非均相轉酯化反應生產生質柴油，具有產物易分離、不需使用大量溶劑清洗、減少汙水排放等優點。而在非均相轉酯化反應中，觸媒的組成與特性即成為影響轉換效率的重要因子之一。因此，觸媒的種類、擔體的物化特性，將會影響非均相轉酯化反應的效果。

中孔矽沸石 SBA-15，因具有高比表面積、孔徑分佈具一致性、水熱穩定性佳等優點，而適合應用於非均相轉酯化反應中。然而 SBA-15 擔體本身催化效果較低，所以常藉由外來異質原子作為活性相或促進劑來增進其催化能力。故本實驗將以一步法合成 SBA-15 擔體並利用氫氧化鈣作為促進劑對 SBA-15 擔體進行改質，將 Ca-SBA-15 和 SBA-15 擔體應用在芥花油的非均相轉酯化反應，探討擔體物化結構對於轉酯化反應之影響。此外，研究所用之擔體將利用 XRD、FTIR、BET、SEM、ESCA 等進行特性分析，以作為評估轉酯化反應影響之依據。

研究結果指出，SBA-15 與 Ca-SBA-15(X=50, 30, 10)擔體之剖面皆具 SBA-15 彎曲狀相扣、順向紋理和層層堆疊、六角柱狀晶相結構以及 Si-O 官能基的物理特性。而以一步合成法摻雜鈣，可增加 Ca-SBA-15 之表面鹼度及晶格長度，其中以 Ca-SBA-15(30)擔體具有較多之鹼性位基且晶格長度最大，其轉酯化反應活性可由 2%提高至 42%，大幅地改善了擔體的催化活性。

而當 Ca-SBA-15(30)擔體，附載不同重量百分比(5 wt.%、10 wt.%、15 wt.%)的鈉金屬時，其分散性將依擔體鹼性位基的數量而異。整體而言，附載量為 5 wt.%及 10 wt.%的 NaOH/Ca-SBA-15(30)觸媒於反應溫度為 70°C、芥花油 mole/甲醇 mole 為 1:6 之反應條件下進行 2 小時之轉酯化反應中，即可達 99.9%的轉換率，相較於傳統非均相觸媒而言，可大幅的縮短反應時間及反應溫度。

關鍵字:替代能源、生質柴油、非均相轉酯化反應、SBA-15、芥花油

# 一、前言

## 1-1 研究緣起

近年來全球人口的增長及工業和科技產業的蓬勃發展，促使石化燃料的燃燒與廢氣排放增加，進而造成空氣汙染和溫室效應的嚴重性上升，使再生性的替代能源議題逐漸受到重視[1-3]。目前常見的再生性替代能源有：太陽能、風能、水能、海洋能、熱能及生質能，其中以生質能為目前全球第四大能源，且提供全球約 11% 的能源需求，也是最廣泛使用的一種再生性替代能源[4]。

生質能中，生質柴油可替代石化燃料、具潤滑效果、生產技術成熟且對環境友善及汙染性低，使其近年來備受關注。生質柴油可依使用之催化劑種類分成均相轉酯、二階段催化轉酯、超臨界催化轉酯及非均相固態轉酯[5]。然而，傳統的生質柴油主要以均相轉酯化反應為主，並常以酸性或鹼性化學物質作為催化劑，而均相酸催化轉酯化反應常使用  $H_2SO_4$  作為催化劑；而均相鹼催化轉酯化反應常使用  $NaOH$ 、 $KOH$ 、 $Ca(OH)_2$  作為催化劑且都具有不錯之催化效能[6-8]，而均相轉酯化反應的製程主要分為油脂原料的前處理、醇和催化劑的混合、轉酯化反應、靜置分離、醇的移除和回收、甘油純化、水洗中和、生質柴油純化等過程[5-6,8-9]。

但是，傳統的均相轉酯化反應，其過程複雜、產物不易分離、需使用大量溶劑清洗、產生大量廢水汙染環境等缺點，而為了改善傳統均相轉酯的缺點，近年來，以非均相固態轉酯化來加以改善之[10-17]。

在非均相轉酯中，所使用的觸媒大多以  $SBA-15$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$  等作為擔體[18-25]，然而，擔體本身的孔洞結構與比表面積皆會影響活性相的附載，如：擔體的比表面積及孔洞太小會導致活性相不易附載，進而影響催化反應的效果，[26]。在上述擔體的種類中以  $SBA-15$  擔體具有較大的比表面積、較大的孔徑、擁有較厚的矽壁、較高的機械強度、熱穩定性以及成本便宜的特性，使其近年來被受關注，另外於製備  $SBA-15$  的過程中所需的 P123 的界面活性劑，其在高溫下即可被分解掉，不會造成環境的汙染與破壞；而所需矽的前驅物，則可從光電產業中所產生的廢棄矽粉末中所提煉出，使  $SBA-15$  常被作為研究題材，但是  $SBA-15$  擔體本身催化效果較低，所以需藉由一些外來異質原子作為活性相或促進劑來增進其催化能力，故本實驗將以自製的  $SBA-15$  擔體並利用氫氧化鈣作為促進劑對  $SBA-15$  擔體進行改質，探討擔體物化結構改變對於轉酯化反應之影響，爾後，選擇合適之擔體，並利用含浸法將鈉金屬作為活性相附載於擔體上合成為鈉觸媒且應用在芥花油的非均相轉酯化反應中。

## 1-2 研究目的

本研究為了改善傳統非均相轉酯化反應中，其所需反應時間長、成本較高、生質柴油轉換率較低的缺點，以及避免傳統均相轉酯化反應中，其過程複雜、產物不易分離、需使用大量溶劑清洗、產生大量廢水汙染環境等缺點，故在本研究中將自備合適之奈米級中孔洞 SBA-15 分子篩作為擔體，並以鈉金屬作為活性相合成為鈉觸媒，將其應用在芥花油的非均相轉酯化反應中。

而近年來，已經有很多研究指出利用外來異原子作為促進劑對 SBA-15 擔體進行改質，更成功的改變了 SBA-15 擔體的比表面積、孔洞結構、孔徑大小、矽壁的厚度、SBA-15 擔體表面的酸鹼度以及本身水熱穩定性，並且比起原本未改質之 SBA-15 擔體皆擁有不錯之催化能力，另外，根據文獻[27]指出將鹼金屬添加至 SBA-15 擔體中，藉以進行取代反應與其氧鍵結，使擔體中的氧 1s 軌域鍵能穩定性降低並提供電子對來形成鹼性位基，然而伴隨著鹼性位基的生成，進而提升觸媒之催化能力。故本實驗將以氫氧化鈣作為擔體的改質劑，藉以改變擔體之物化特性，並將其應用在芥花油的非均相轉酯化反應中。

因此，在本研究中將透過改變不同 Si/Ca 比，藉以改變 SBA-15 擔體的比表面積、孔洞結構、孔徑大小、矽壁的厚度以及擔體表面之酸鹼度，並探討 SBA-15 本身物理結構和擔體表面酸鹼度對催化活性之影響，並選擇合適之擔體以含浸法附載不同重量百分比之鈉金屬合成為鈉觸媒應用在芥花油的非均相轉酯化反應中，此外，本研究結果亦將利用 FTIR、XRD、SEM、BET 及 ESCA 等特性分析，藉以協助擔體物化結構之變化及分析，以及利用轉酯化反應之生質柴油轉換率，作為催化活性影響之判斷依據。

### 1-3 研究架構

本研究將以鈣原子去取代 SBA-15 擔體中矽的位置，並根據不同 Si/Ca 比製備出中孔洞奈米級 SBA-15 及 Ca-SBA-15 分子篩，以及利用含浸法附載不同重量百分比之鈉金屬於合適之擔體上合成為鈉觸媒，並應用在芥花油的非均相轉酯化反應中，爾後利用 Agilent6890N 氣相層析儀進行產物分析，期望藉由氫氧化鈣成功的對 SBA-15 擔體改質，並找出最佳 Si/Ca 比之擔體以及最佳鈉金屬之附載量，藉以提高生質柴油的轉換率，而研究架構圖如圖 1 所示。

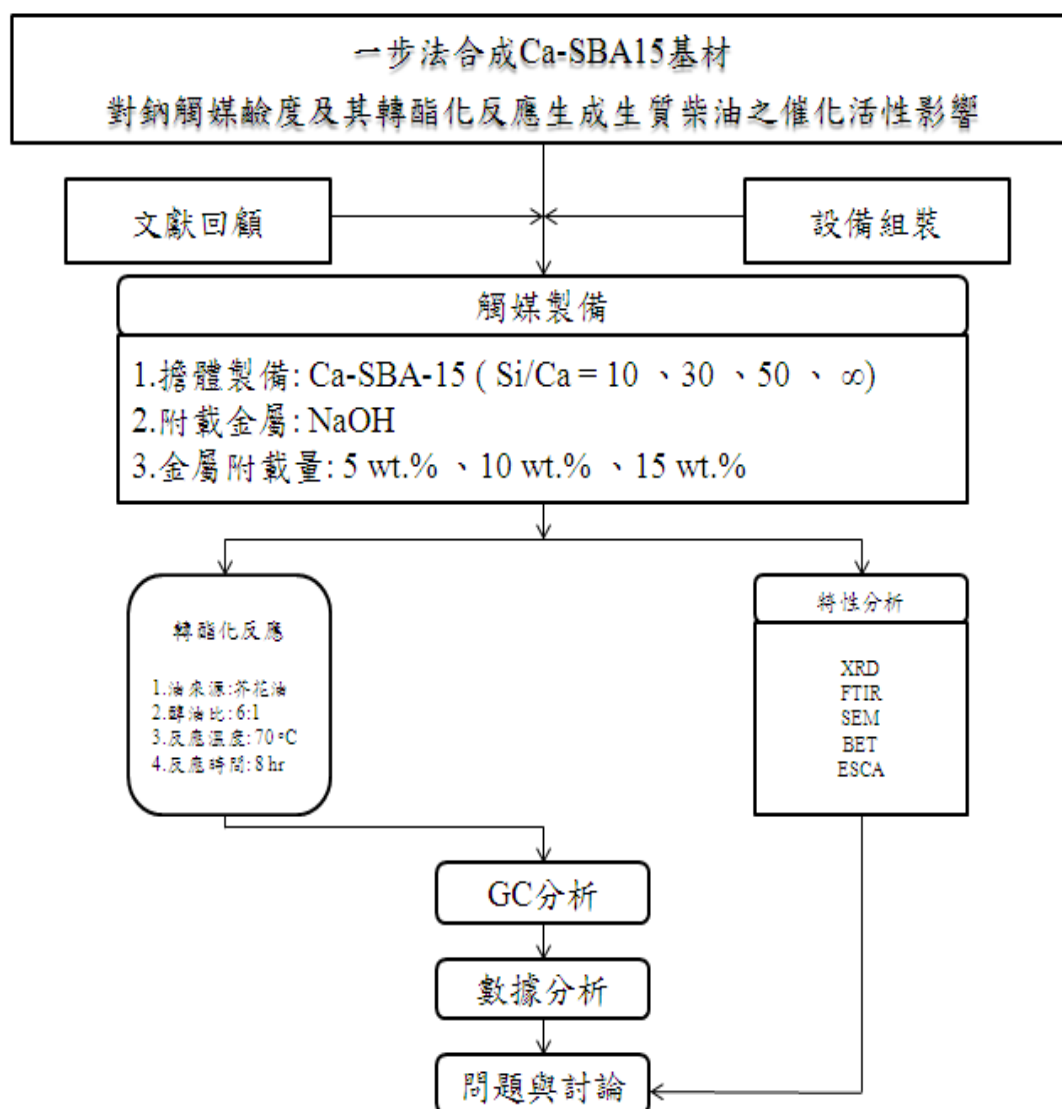


圖 1 研究架構圖

## 二、文獻回顧

### 2-1 生質柴油的介紹

生質柴油比石化柴油具有較高的十六烷值使其燃燒效率較好且本身含 10% 氧氣使其燃燒較完全，進而降低一氧化碳空氣污染物的排放、具潤滑效果可作為燃料的添加劑、具較高的閃火點，在使用及儲存上較為安全、具無毒 (non-toxic)、可被生物分解 (biodegradable) 的特性、而生質柴油本身污染性低且具不增加大氣二氧化碳之淨值的優點，可代替一般石化柴油和混合石化柴油應用於引擎中，大幅減少後續的改造、研發等費用，使得生質柴油近年來備受關注。生質柴油與石化燃料的物理性質比較如表一所示 [1,3,22-24,28-42]。

表一 石化柴油和生質柴油比較 [4,6,36,41-42]

比較項目	石化柴油	生質柴油
標準	ASTM F975	ASTMD6751
組成成分	HC(C10~C21)	FAME(C12~C22)
黏度 (mm <sup>2</sup> /s), 40°C	1.9~4.1	1.9~6.0
比重 (g/mL)	0.85	0.88
閃火點 (°C)	60~80	100~170
雲點 (°C)	-15~5	-3~12
流動點 (°C)	-35~-15	-15~16
Water (vol%)	0.05	0.05
Carbon (wt%)	87	77
Hydrogen (wt%)	13	12
Oxygen (wt%)	0	11
Sulfur (wt%)	0.05	0.05
十六烷值	40~55	48~60

生質柴油的製程可分為混合稀釋 (Blending/Diluting)、微細乳化 (Microemulsion)、熱解 (Pyrolysis)、轉酯化反應 (Transesterification) 等四種 [5,43-44]，根據文獻 [5] 指出，依操作性、安全性、經濟性等三方面因素對上述四種生質柴油製程進行比較，其中以轉酯化反應具有較高的轉換率及反應速率，也是目前最常被使用的生質柴油製程。

生質柴油的轉酯化反應主要以動、植物油或廢棄油中的長鏈脂肪酸，與短鏈醇類經轉化反應生成[6,14-15,38]，其反應式如圖 2 所示。

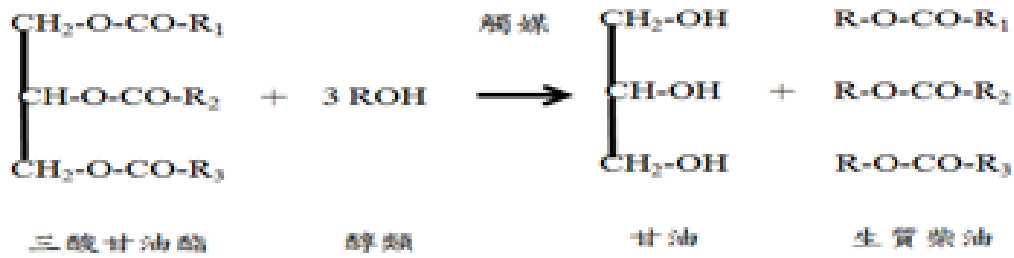


圖 2 轉酯化反應方程式

傳統的生質柴油主要以均相轉酯化反應為主，其製程包括：油脂原料的前處理、醇和催化劑的混合、轉酯化反應、靜置分離、醇的移除和回收、甘油純化、水洗中和、生質柴油純化等過程[5-6]。然而傳統的均相轉酯化反應又可依據催化劑的種類分為均相酸催化轉酯化反應及均相鹼催化轉酯化反應。在均相酸催化轉酯化反應中，由於酸催化劑可將轉酯化反應中的游離脂肪酸轉換成生質柴油，如圖 3 所示，故對於反應物的品質要求較低，但其反應速率較均相鹼催化轉酯化反應慢，常使用的催化劑如： $\text{H}_2\text{SO}_4$ ；在均相鹼催化轉酯化反應中，由於鹼催化劑會與轉酯會反應中的游離脂肪酸產生皂化反應進而降低轉酯化的反應效率，如圖 4 所示，故對於反應物的品質要求較高，但其反應速率較均相酸催化轉酯化反應快，常使用的催化劑如： $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [6-8]。然而，根據文獻指出[5-6,8-9]，不管是均相酸催化轉酯化反應或是均相鹼催化轉酯化反應，都具後續處理步驟繁雜、需使用大量溶劑清洗、會產生大量廢水汙染環境等缺點，而為了改善傳統均相轉酯的缺點，近年來，以非均相轉酯化反應來加以改善之[10-17]。

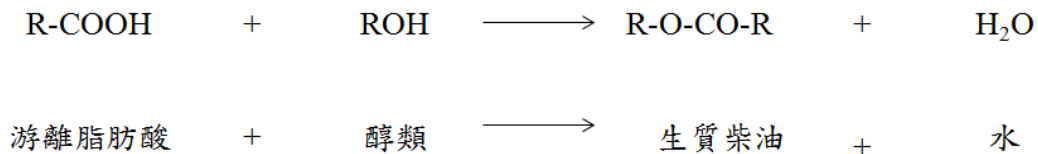


圖 3 均相酸催化酯化反應

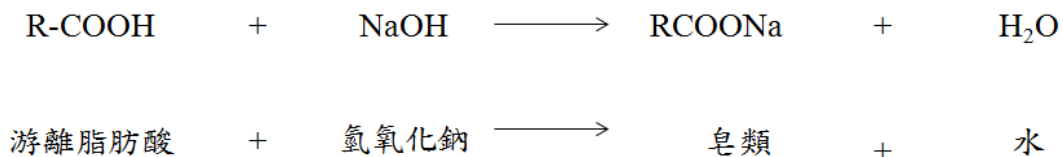


圖 4 均相鹼催化皂化反應



在非均相轉酯化反應中，亦可依據觸媒的種類分為非均相酸催化轉酯化反應和非均相鹼催化轉酯化反應，而在非均相酸催化轉酯化反應中，根據文獻[45]中，許多研究學者曾提出非均相酸催化轉酯化反應之優點，如: Jacobson 等人提到其反應物中的游離脂肪酸含量不影響轉酯化反應的進行; Jitputti 等人提到轉酯化反應和酯化反應亦為同時進行、可避免生質柴油水洗中和的步驟; Suarez 等人提到觸媒與產物容易分離、觸媒容易再生且可重複使用; 然而，非均相酸催化轉酯化反應的缺點為反應溫度需較高、反應時間較長，且非均相酸催化轉酯化反應機制尚未證實，其中常使用的觸媒有  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ 。另外，在非均相鹼性轉酯化反應中，文獻曾指出[45]其在溫和的反應條件下即可反應、反應速率較酸性轉酯化反應快、觸媒與產物容易分離、觸媒容易再生且可重複使用，但是，非均相鹼催化轉酯化反應的缺點為對反應物的品質要求較高，其中常使用的觸媒有  $\text{CaO}$ 。另外，比較上述許多學者的研究結果，比起非均相酸催化轉酯化反應，其非均相鹼催化轉酯化反應較具優勢，因此本研究將以非均相鹼催化轉酯化反應為研究的主要對象。

## 2-2 轉酯化反應的影響因子

表二 轉酯化反應的影響因子

油類	醇類	醇油比 (莫耳比)	觸媒 種類	反應 溫度( $^{\circ}\text{C}$ )	反應 時間 (hr)	轉換率 (%)	文獻
大豆油	甲醇	16:1	KI-SBA-15	70	8	90	[18]
瘋麻油	甲醇	12:1	$\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	70	6	84	[19]
棕櫚油	甲醇	15:1	$\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$	70	3	91	[20]
向日葵油	甲醇	12:1	Al-SBA-15	200	4	96	[21]
向日葵油	甲醇	1:1	Ca-SBA-15	200	8	99.1	[22]

根據文獻指出，在非均相的轉酯化反應中，油的種類、醇/油比、反應溫度、反應時間、觸媒種類等因素都會影響轉酯化反應[11,17-21,40]，如表二所示。其中，就觸媒種類而言，擔體的物理結構及表面酸鹼性等，會顯著的影響活性金屬的分散性、反應物的質傳效應等，而在非均相轉酯化反應中成為一重要的影響因子。

## 2-3 擔體的種類

表三 擔體物理特性的比較

擔體種類	SBA-15 [22]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [48]	SiO <sub>2</sub> [18]
比表面積(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	600-1100	280	801
孔徑 (nm)	4.6-30.0	8.9	5.23
孔體積(cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	2.5	0.75	1.05

如表二可明顯發現在非均相轉酯化反應中使用的固體觸媒大多是以 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SBA-15 作為擔體，其中以 SBA-15 具有高比表面積 (600-1100 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)、大孔徑 (4.6-30.0 nm)、大的孔體積 (2.5 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>)、厚的矽壁(3.1-6.4 nm)、較高的機械強度、熱穩定性以及成本便宜的特性[22,47]，使其近年來被受關注，但其本身反應時間長，常藉以添加外來異原子來改變其催化能力。

SBA-15 為沸石材料，自 1992 年 M41S 的中孔洞分子篩被發現後[21]，近年來也有許多中孔洞分子篩相繼被發展出，如:MCM-41、MSU、SBA-15、HMS、TUD 等，並且常被用來作為擔體合成為新型觸媒，應用於催化反應中或者是作為吸附劑。在中孔分子篩中，以 SBA-15 具有較高的比表面積、較大的孔體積與孔徑，以及可以利用外來異質原子對 SBA-15 進行修飾，藉以改善其物化特性，而增加其應用領域注。另外，非均相轉酯化反應的文獻整理如表二所示。

## 2-4 SBA-15 的合成原理

SBA-15 是於 1998 年由 Stucky 等人發表，利用三區聚合物 P123 界面活性劑 (PEO)<sub>20</sub>-(PPO)<sub>70</sub>-(PEO)<sub>20</sub>[poly(ethyleneoxide)<sub>20</sub>-poly(propyleneoxide)<sub>70</sub>-poly(ethylene oxide)<sub>20</sub>]作為模板試劑，如圖 5 所示，圖中 EO 區塊是親水性的乙烷氧聚合物，而 PO 區塊是疏水性的丙烷氧聚合物區塊，並將 P123 模板試劑溶於酸性的溶液中，而當 P123 模板試劑在溶液中聚集，並超過其臨界微包(micelle)濃度時，其 P123 模板試劑之親水端會因為靜電效應(electrostatic effect)而聚集朝外與酸性溶液中的水分子接觸；反之疏水端的碳氫尾鏈會因為疏水效應(hydrophobic effect)則匯聚朝內，而發生這樣的現象則稱之為微包(micelle)(如圖 6 所示)，而微包與微包之間會自身形成六角堆疊狀，爾後添加矽源，藉由微包內部的氫鍵作用力與帶正電荷的矽源作用並經鍛燒去除 P123 模板試劑後，合成出六角排列狀(hexagonal)的中孔徑 SBA-15 分子篩，其如圖 7 所示。[47,49-52]

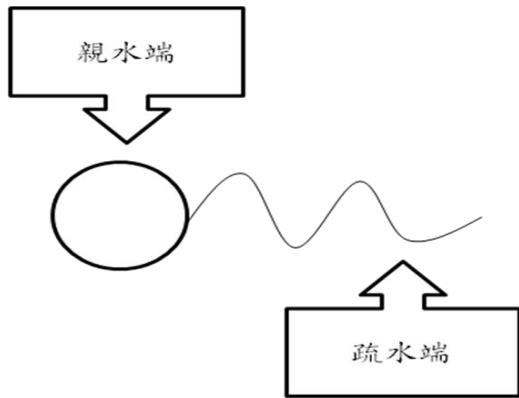


圖 5 界面活性劑分子結構示意圖

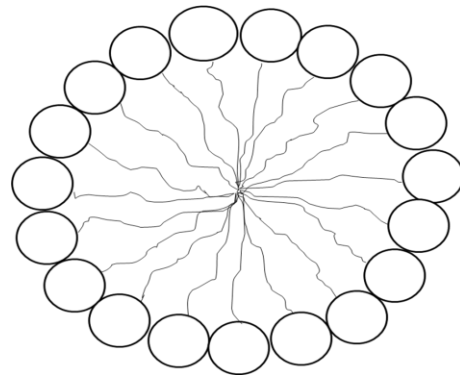


圖 6 微包示意圖

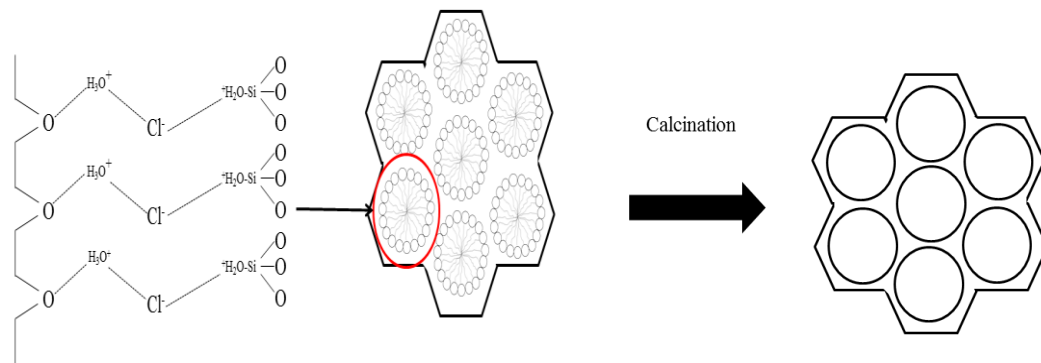


圖 7 SBA-15 合成示意圖

## 2-5 SBA-15 的特性及其改質方法

中孔洞 SBA-15 分子篩具有(1)良好的物理性質，如高比表面積、大孔徑、大的孔體積、厚的矽壁、因此具有較高的機械強度及熱穩定性；此外 SBA-15 表面亦含有 Lewis 酸鹼基位，可加強催化反應之能力。常見的 SBA-15 物、化特性的改質方法如下：[47,49-52]

(1)SBA-15 獨特的六角狀蜂巢結構可經由改變不同的製備條件，例如:(A)界面活性劑 EO 親水端與 PO 疏水端之間的比例、熟化溫度等，來控制孔洞的大小與結構；此外，也可經由(B) 改變其微包的親疏水性，若增加微包的疏水性質，則使微包形成一個較大的疏水性核心，藉以增大孔徑。

(2)SBA-15 表面的 Lewis 酸鹼性基位，則可、利用金屬微粒做為改質劑參雜入 SBA-15 骨架中，以取代部分的矽原子，改變 SBA-15 表面或內部的酸鹼度以

加強催化反應之能力。例如：Kim 等人[27]指出，將鹼金屬或鹼土金屬添加至 SBA-15 的擔體製備過程中，藉以進行取代 Si 原子的位置使其與氧鍵結，使 SBA-15 擔體中的氧 1s 軌域鍵能穩定性降低，並提供電子對來形成鹼性位基，伴隨著鹼性位基的生成，可提升擔體之催化能力。

## 2-6 SBA-15 的特性鑑定方法

### (1) 結構鑑定:

SBA-15 的結構可以利用傅立葉紅外線吸收光譜儀(FTIR)來鑑定其官能基，其如圖 8 所示，由圖中當波長為  $1070\text{ cm}^{-1}$  代表的是 Si-O 官能基的非對稱伸展，而  $800\text{ cm}^{-1}$  代表的是 Si-O-Si 官能基的對稱伸展。

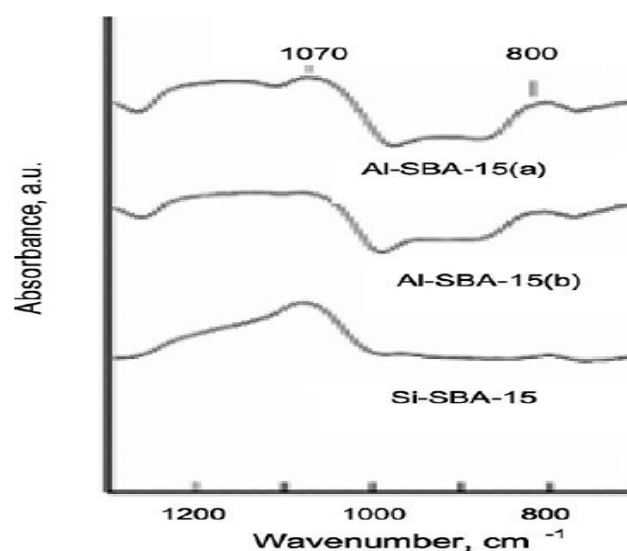


圖 8 SBA-15 之 FTIR 圖[53]  
(Oscar A. Anunziata et. al,2007)

SBA-15 的結構可以透過高解析 X 光繞射儀(High Resolution X-ray Diffractometer, HRXRD)來鑑定，其如圖 9 所示，而圖中(100)、(110)、(200)三個繞射峰，依序出現在  $2\theta = 1.2^\circ$ 、 $1.5^\circ$ 、 $1.8^\circ$  之相對位置。同時出現這三個繞射峰表示 SBA-15 分子篩孔洞結構呈六角狀孔洞結構。

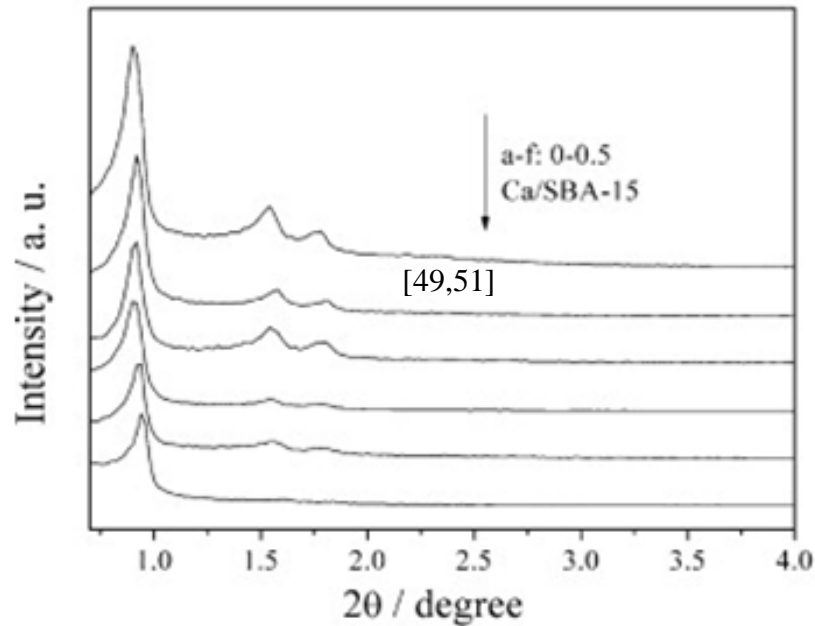


圖 9 SBA-15 之 XRD 圖[22]

(Sun, H. et. al. 2010)

而根據文獻[22,50,52]指出，SBA-15 擔體利用 XRD 特性分析，其於(100)、(110)、(200)三個不同的繞射面會具有不同強度的特徵峰，並可利用此三個特徵峰所出現之角度，分別計算出該結構中的相關晶格參數及不同繞射面的 d 值，其公式如下所示。

(1)Cubi:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2}$$

(2)Hexagonal:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

(3)布拉格公式 Bragg's law :

$$n\lambda = 2d_{100}\sin\theta$$

其中:

$$n = 1, 2, 3 \dots$$

$\lambda =$  波長( $\lambda=0.15418 \text{ nm}$ )

(h,k,l) = 經格繞射面

$d_{100} =$  100 面之間的距離

$a_0 =$  Hexagonal (p6mm)單位經格參數 ( $a_0 = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{100}$ )

(2)型態鑑定:

SBA-15 的外觀型態可以利用場發射掃描式電子顯微鏡(SEM)來鑑定，其如圖 10 所示，並根據不同放大倍率可以觀察出 SBA-15 六角狀環環相扣及層層堆疊的結構型態。

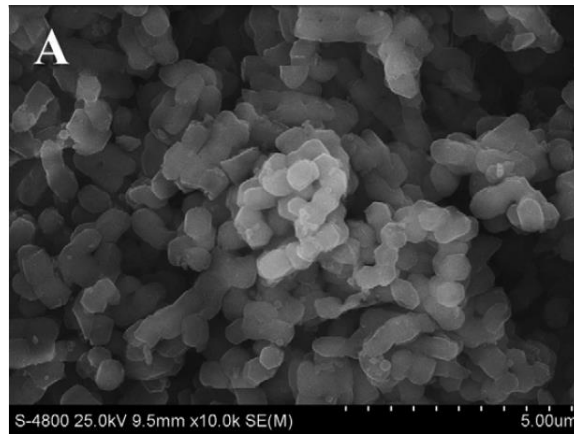


圖 10 SBA-15 之 SEM 圖[54]

(Wenjuan,Zhang et. al.2012)

SBA-15 的孔洞型態可以利用穿透式電子顯微鏡(TEM)來鑑定，其如圖 11 所示，根據不同放大倍率可以從圖中可以觀察出 SBA-15 的六角狀如蜂巢結構的孔洞及順向紋理及一致性的孔洞型態。

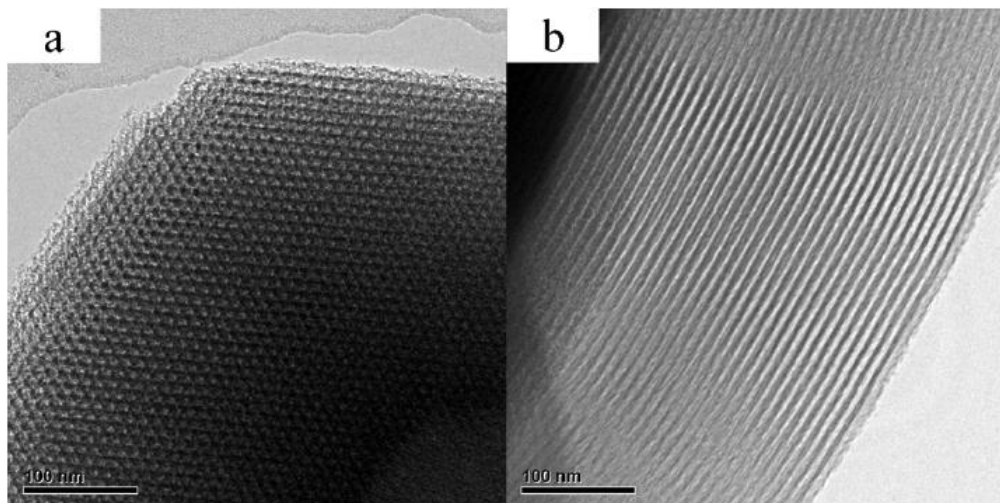


圖 11 SBA-15 之 TEM 圖[22]

(Sun, H. et. al. 2010)

(3)比表面積和孔洞大小鑑定:

表四 SBA-15 之比表面積[55]  
(G. Muthu Kumaran, et, al. 2007)

Sample	pH <sup>a</sup>	Si/Al in gel	Si/Al in product <sup>b</sup>	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g) <sup>c</sup>	Mean pore dia <sup>d</sup>
Al-SBA-15 (11.4)	1.5	10	11.4	968	1.58	78.0
Al-SBA-15 (33.9)	1.5	20	33.9	971	1.41	77.9
Al-SBA-15 (65.0)	1.5	30	65.0	835	1.04	66.0
Al-SBA-15 (78.4)	1.5	40	78.4	835	0.85	67.0
SBA-15	~0	-	-	696	0.90	66.3

<sup>a</sup> pH of the synthesis gel.

<sup>b</sup> Si/Al ratio determined by XRF.

<sup>c</sup> Total pore volume up to  $P/P_0$  of 0.95.

<sup>d</sup> Mean pore diameter from BJH desorption method.

SBA-15 的比表面積及孔洞大小可以利用氮氣等溫吸/脫附儀(N<sub>2</sub> adsorption/desorption ; BET)進行分析，並透過所分析出的氮氣吸附及脫附曲線進一步計算求得 SBA-15 的比表面積和孔洞大小，其如圖 12、表四所示。

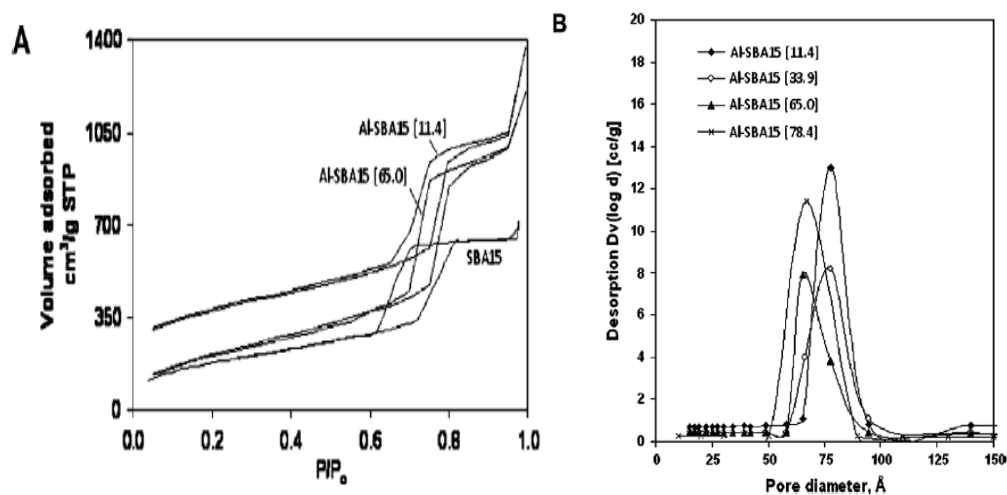


圖 12 SBA-15 之氮氣吸附及脫附曲線[55]

(G. Muthu Kumaran, et, al. 2007)

## 2-7 文獻總結

在鹼金屬和鹼土金屬中(即 1A 族和 2A 族)，而 SBA-15 擔體中的 Si 原子可以與 4 個氧原子鍵結，若將以 1A 族鹼金屬取代 Si 原子的位置較為困難，故本研究將以 2A 族的鹼土金屬作為研究對象，而根據文獻[22]指出 Sujandi 等學者曾指出鎂、鈣金屬可以對於 SBA-15 擔體進行修飾藉以改變不同之物化結構，另外，根據文獻[58]指出 Di Serio 等學者提出 MgO、MgCO<sub>3</sub>、Mg(OH)<sub>2</sub> 在 100 °C 的反應溫度下進行轉酯化反應中，其生質柴油產率低於 20%；而根據文獻[38,58]指出在轉酯化反應中純鈣氧化物於反應溫度 60 °C 至 65 °C 之間，反應時間只需 2~5 小時生質柴油產率即可達 90 % 以上，結果顯示比起鎂金屬其鈣金屬於轉酯化反應中較具有不錯之催化活性和潛力。

因此本實驗將以氫氧化鈣其作為 SBA-15 擔體的改質劑，藉以改變 SBA-15 擔體之物化特性，爾後利用含浸法依一定重量百分比將鈉金屬附載於合適之擔體上合成為鈉觸媒，並應用在芥花油的非均相轉酯化反應中。此外，本研究結果亦將利用 FTIR、XRD、SEM、BET 及 ESCA 等特性分析，藉以協助擔體物化結構之變化及分析，以及利用 Agilent 6890N 氣相層析儀分析產物，作為催化活性影響之判斷依據。

期望藉由氫氧化鈣成功的對 SBA-15 擔體改質，並找出最佳 Si/Ca 比之擔體以及最佳鈉金屬之附載量，藉以提高轉酯化反應中生質柴油的轉換率。



### 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五所示。

表五 實驗藥品

藥品	純度	廠牌
聚醚多元醇 (PEO) <sub>20</sub> -(PPO) <sub>70</sub> -(PEO) <sub>20</sub> [poly(ethylene oxide) <sub>20</sub> - poly(propylene oxide) <sub>70</sub> - poly(ethylene oxide) <sub>20</sub> ]	--	Aldrich
矽酸四乙酯 (Tetraethyl Orthosilicate , TEOS)	98%	Aldrich
鹽酸 (Hydrochloric acid , HCl)	37%	Aldrich
氫氧化鈣 (Calcium Hydroxide , Ca(OH) <sub>2</sub> )	97.7%	J.T.Baker
氫氧化鈉 (Sodium Hydroxide , NaOH)	99%	RDH
甲醇 (Methyl , CH <sub>3</sub> OH)	99%	Fluka
乙醇 (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	95%	--
芥花油	100%	大統長基芥花油
脂肪酸甲酯 (F.A.M.E , C14~C22)	100%	Aldrich

### 3-2 擔體製備

擔體的製備流程如下所述，而擔體的製備流程圖如圖 13 所示。

1. 取適量之鹽酸於定量瓶中，以二次水稀釋配置成 250 ml 的 2M 稀釋鹽酸溶液後均勻攪拌。
2. 取 5 g 之 P123 溶於稀釋鹽酸液後，並以轉速 500 rpm 均勻攪拌。
3. 待 P123 溶解後，添加所需的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，形成 Si/Ca 比 10、30、50、 $\infty$  的 Ca-SBA-15 擔體和 SBA-15 擔體。
4. 攪拌溶解後，再加入適量的 TEOS，並持續攪拌。
5. 攪拌 24 小時後，放置烘箱以  $110^\circ\text{C}$  熟化一天。
6. 熟化後，將其取出冷卻；爾後進行抽濾，並放置烘箱乾燥。
7. 乾燥後，將其放入鍛燒爐，以升溫速率  $1.319^\circ\text{C}/\text{min}$  升溫至  $500^\circ\text{C}$ ，並持溫鍛燒 6 小時。

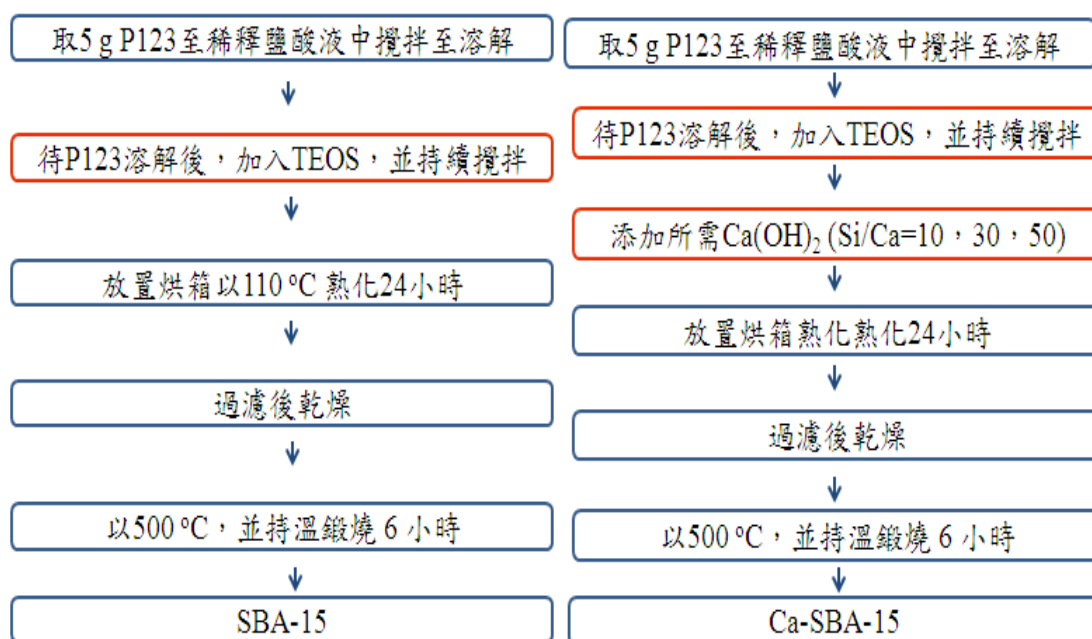


圖 13 擔體製備流程圖

### 3-3 觸媒製備

本研究將於室溫下，利用含浸法將鈉金屬依不同重量百分比(5 wt.%、10 wt.%、15 wt.%)附載於擔體上，合成為鈉觸媒並應用在芥花油的非均相轉酯化反應中，其觸媒的製備流程如圖 14 所示。

觸媒的製備流程如下所述:

1. 首先，將適量擔體、NaOH 和乙醇以自動攪拌機於室溫下均勻混合。
2. 經攪拌 24 小時後，用加熱攪拌器將乙醇溶劑去除至混合物呈黏稠狀後，將混合物放置烘箱中乾燥。
3. 待混合物乾燥後，以升溫速率 5°C/min 升溫至 400°C，並持溫鍛燒 4 小時。

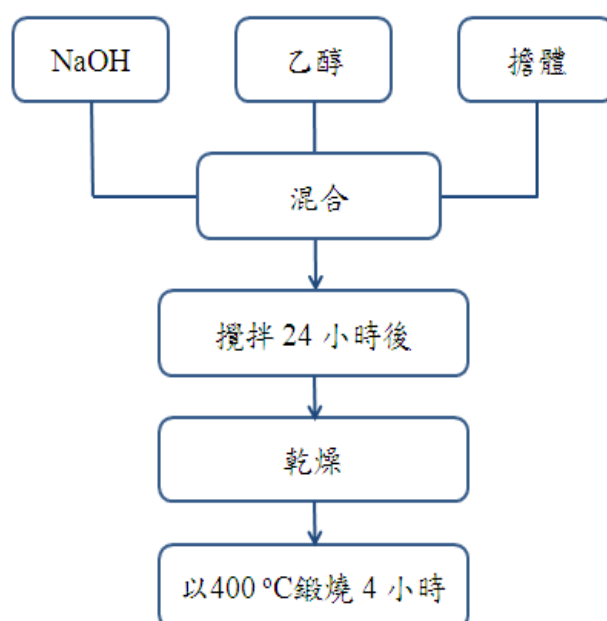


圖 14 觸媒製備流程圖

### 3-4 特性分析

利用 XRD、FTTR、SEM、BET 及 ESCA 等特性分析，協助觸媒之物化特性的鑑定與分析。

#### 3-4-1 高解析X光繞射儀(HR-XRD):

利用國立中興大學貴重儀器中心之高解析X光繞射儀，來鑑定自製擔體之特性峰並利用特定波峰來對照比較，本研究使用之掃描條件如表六所示。

表六 擔體與觸媒之 XRD 掃描條件

種類	掃描速度	掃描範圍	N 值	λ 值 (nm)
SBA-15、Ca-SBA-15	1°/min	0.2°~5°	1	0.1542
觸媒	1°/min	5°~70°		

#### 3-4-2 傅立葉紅外線吸收光譜儀 (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 (FTIR)來鑑定自製擔體之官能基種類。

#### 3-4-3 場發射掃描式電子顯微鏡(JEOL JSM-6700F ; 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自製擔體之外觀及表面形態，在進行SEM特性分析前，需將碳膠沾取微量帶分析粉末材料並至於試片上，爾後將試片加熱，再放至於自動鍍膜機中前處理，最後則放入場發射掃描式電子顯微鏡中進行分析。

#### 3-4-4 氮氣等溫吸/脫附儀(N<sub>2</sub> , Adsorption/Desorption,BET):

使用國立中興大學環境工程學系之氮氣等溫吸/脫附儀，來鑑定自製擔體之表面積及孔洞大小，而樣品於分析前，需先放置於烘箱中進行乾燥去除水氣，帶樣品乾燥後，則秤取適量之樣品放入U型反應管中，且將其加熱至120°C，藉以去除樣本上殘留之水氣及雜質，大約兩小時後，將U型反應管部分置入液態氮桶中，即開始進行比表面積、孔徑大小及孔體積之量測分析。

#### 3-4-5 化學分析電子能譜儀(ESCA):

使用國立中興大學貴重儀器中心之化學分析電子能譜儀，來鑑定改質後擔體的表面鹼性的改變，而樣品分析前需將粉末壓呈錠狀，並放入烘箱中乾燥後，即可送樣分析。

### 3-5 轉酯化反應

本研究將自製之擔體及觸媒，依比例之擔體或觸媒與芥花油及甲醇混合，並於反應溫度 70°C 下之條件下反應 8 個小時，爾後冰浴、離心、取樣，最後利用 Agilent 6890N 進行樣品分析，其轉酯化反應之反應流程圖如圖 15 所示。

轉酯化反應流程如下所述：

1. 將 9.6g 的甲醇、5.35g 的觸媒及 43.9g 的芥花油至於三頸瓶中。
2. 以升溫速率 5°C/min 從室溫升溫至 70°C，並持溫反應 8 個小時。
3. 在轉酯化反應中，每小時定量採樣至離心管中，並立即冰浴以終止反應。
4. 待反應結束後，將反應物予以離心，並抽取上清液至於樣本瓶中，爾後將反應物隔水加熱，藉以去除未反應之甲醇，最後放置於冰箱中冷藏保存，待分析。

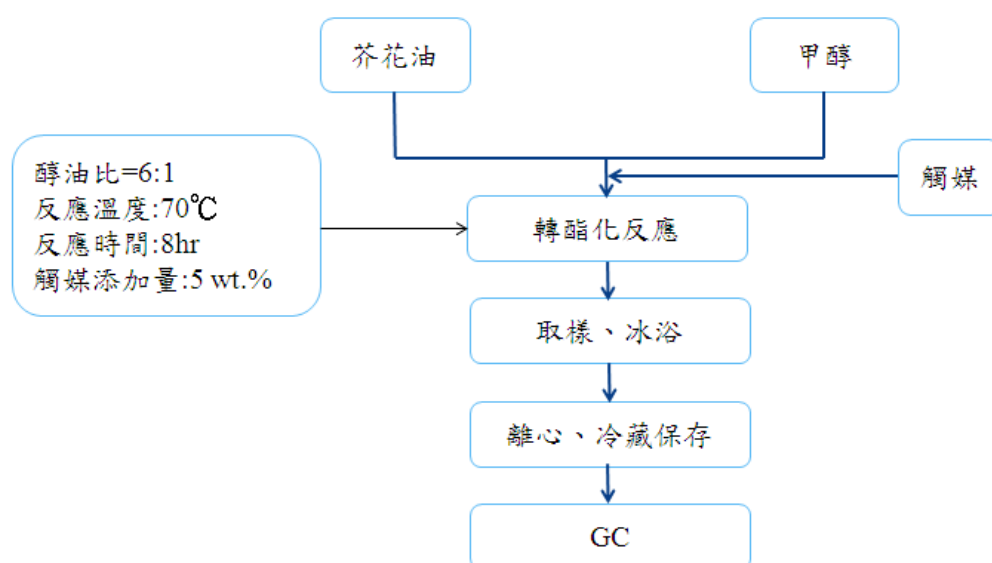


圖 15 轉酯化反應之流程圖

### 3-6GC 分析

本研究將使用 Agilent 6890N 氣相層析儀進行產物分析，爾後計算出生質柴油之轉換率，藉以作為催化活性之判斷依據，而 GC 分析條件如表七所示。

表七 GC 分析之操作條件

注射 體積	載流 氣體	注射口 溫度	烘箱	偵測器 溫度	文獻
2 $\mu$ L	N <sub>2</sub>	250°C	1. 於 50°C，持溫 1 分鐘。 2. 以升溫速率 25°C/min 升溫至 175°C。 3. 再以升溫速率 4°C/min 升溫至 230°C，並持溫 5 分鐘。	280°C	[55-56]

### 3-7 轉換率之計算

將氣相層析儀分析結果帶入圖 16 公式運算後得到轉換率，圖中， $m_{\text{actual}}(\text{g})$  和  $m_{\text{theoretical}}(\text{g})$  為脂肪酸甲酯的質量； $m_{\text{oil}}(\text{g})$  為油的重量， $C_{\text{ester}}(\text{g/ml})$  為脂肪酸甲酯的濃度； $n$  為脂肪酸甲酯的稀釋倍率； $\rho_{\text{oil}}(\text{g/ml})$  為油的密度，而  $V_{\text{esters}}(\text{mL})$  and  $V_{\text{oil}}(\text{mL})$  為脂肪酸甲酯的體積，其公式如下所示：

$$\begin{aligned} \text{yield} &= \frac{m_{\text{actual}}}{m_{\text{theoretical}}} \times 100\% \approx \frac{C_{\text{esters}} \times n \times V_{\text{esters}}}{m_{\text{oil}}} \times 100\% \\ &\approx \frac{C_{\text{esters}} \times n \times V_{\text{oil}}}{m_{\text{oil}}} \times 100\% \approx \frac{C_{\text{esters}} \times n}{\rho_{\text{oil}}} \times 100\% \end{aligned}$$

圖 16 轉換率計算公式[57]

## 四、結果與討論

本研究為了改善傳統非均相轉酯化反應中，其所需反應時間長、成本較高、生質柴油轉換率較低的缺點，以及避免傳統均相轉酯化反應中，其過程複雜、產物不易分離、需使用大量溶劑清洗、產生大量廢水汙染環境等缺點，故在本研究中將自備合適之奈米級中孔洞 SBA-15 和 Ca-SBA-15 分子篩作為擔體，並以鈉金屬作為活性相合成為鈉觸媒，將其應用在芥花油的非均相轉酯化反應中。

### 4-1 擔體特性分析

圖 17 為於熟化溫度 110°C 下合成的 SBA-15、以及不同矽鈣比為 10、30、50 的 Ca-SBA-15(10)、Ca-SBA-15(30)、Ca-SBA-15(50) 四種擔體之 FTIR 分析圖譜，由圖可觀察出 SBA-15 擔體及不同矽鈣比之 Ca-SBA-15 擔體於波峰為 1069  $\text{cm}^{-1}$  及 800  $\text{cm}^{-1}$  處皆都有出現特徵峰，其結果與文獻所述相符合[53]。而 1069  $\text{cm}^{-1}$  代表的是 Si-O 官能基的非對稱延展，而 800  $\text{cm}^{-1}$  代表的是 Si-O-Si 官能基的對稱延展。由此可證實，本研究所製備之 SBA-15、Ca-SBA-15(10)、Ca-SBA-15(30)、Ca-SBA-15(50) 四種擔體都具其 SBA-15 的 Si-O-Si 官能基的對稱延展和 Si-O 官能基的非對稱延展，故可以得知本研究利用氫氧化鈣作為促進劑成功的對 SBA-15 擔體進行改質，且經改質後的擔體仍保有其 SBA-15 的 Si-O 官能基。

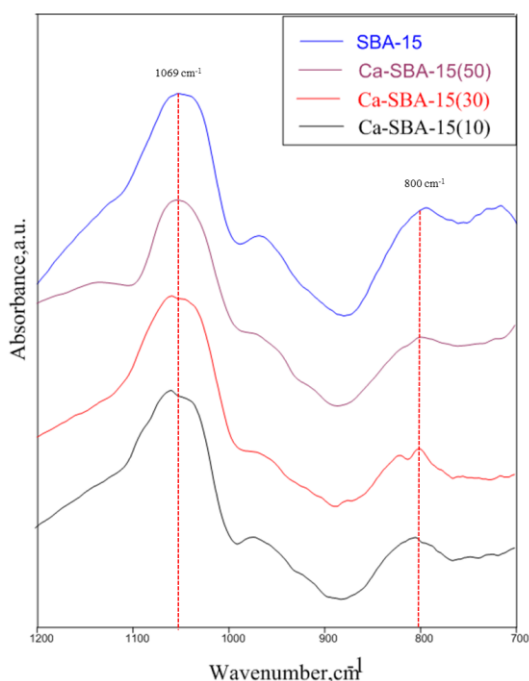


圖 17 傅立葉轉換紅外光譜儀分析於不同矽鈣比(a)10, (b)30, (c)50, (d) $\infty$ 下合成之 Ca-SBA-15

圖 18 為於熟化溫度 110°C 下合成的 SBA-15、以及不同矽鈣比為 10、30、50 的 Ca-SBA-15(10)、Ca-SBA-15(30)、Ca-SBA-15(50) 四種擔體之低倍角 XRD 圖，由圖中可觀察到，本研究所自製之 SBA-15、Ca-SBA-15 在低角度 ( $2\theta \leq 2$ ) 時，會有三個特徵峰，其與文獻所述相同[22]。而 SBA-15 分別在  $2\theta=0.97$ 、1.69 以及 1.95 時，有明顯的特徵峰，其特徵峰為(100)、(110)以及(200)三個繞射面。此外，由 XRD 圖可觀察到以氫氧化鈣作為促進劑對 SBA-15 改質的擔體，皆仍保有中孔洞分子篩 SBA-15 的六角晶狀結構。而在 XRD 圖中可觀察到 Si/Ca 比 10、30、50 之 Ca-SBA-15 擔體，其三個特徵峰都有明顯發生左移的現象，然而隨著  $2\theta$  角度愈小，其晶格單位長度越大，而利用文獻[50,52]中所敘述的公式，計算其晶格長度，計算結果如表八所示，從表八可知以氫氧化鈣改質後的 SBA-15 擔體其晶格長度明顯較未改質之 SBA-15 擔體大，這可能是因為鈣原子半徑較矽原子半徑大且當鈣原子取代矽原子的位置時，進而造成擔體內部晶格長度變大所導致，故由此可知：(一)當矽鈣比為(10)、(30)以及(50)時，其 Ca-SBA-15 擔體仍保有 SBA-15 的六角晶狀結構；以及(二)以氫氧化鈣作為促進劑對 SBA-15 擔體改質，可使 SBA-15 擔體的晶格長度變大。

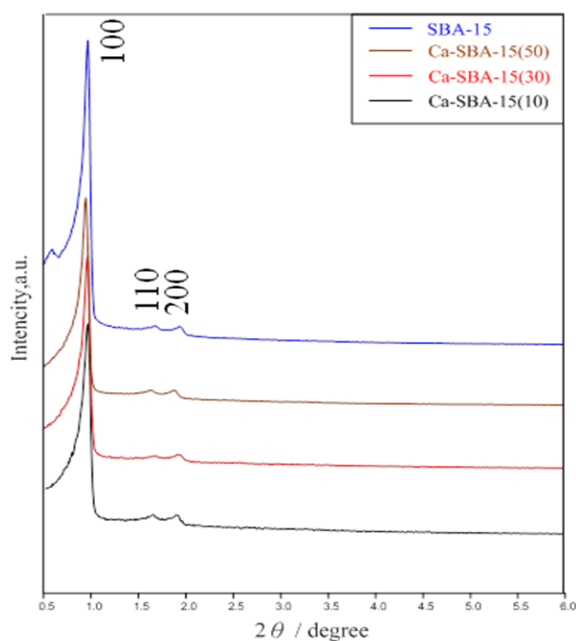


圖 18 低角度 X 光繞射分析於不同矽鈣比下合成之 Ca-SBA-15(X)，(a)X=10, (b) X=30, (c)X=50, (d) X=∞



表八 不同 Si/Ca 比的 SBA-15 擔體，其利用 XRD 分析的計算結果

Sample	$a_0$ (nm)	$d_{100}$ (nm)	$d_{110}$ (nm)	$d_{200}$ (nm)
SBA-15	10.5160	9.1070	5.2580	4.5540
Ca-SBA-15(50)	10.6255	9.2020	5.3128	4.6010
Ca-SBA-15(30)	10.8516	9.3978	5.4258	4.6989
Ca-SBA-15(10)	10.7374	9.2989	5.3687	4.6494

圖 19 為於熟化溫度 110°C 下合成的 SBA-15、以及不同矽鈣比為 10、30、50 的 Ca-SBA-15(10)、Ca-SBA-15(30)、Ca-SBA-15(50) 四種擔體之 SEM 分析影像，在照射倍率 10K 倍圖中除了 SBA-15 擔體與圖 10 文獻所述[54]相同且具有其彎曲狀環環相扣之結構之外，其以氫氧化鈣作為促進劑製備之 Ca-SBA-15 擔體也具有彎曲狀環環相扣之結構；而另外於照射倍率 100K 倍圖中，也可清楚看到 SBA-15 擔體與 Ca-SBA-15 擔體表面皆為順向紋理和層層堆疊之結構。由此可知：本研究製備之 SBA-15 具有彎曲狀環環相扣、順相紋理和層層堆疊之結構，其與文獻[54]所述相同，且經氫氧化鈣改質之擔體，亦仍保有 SBA-15 擔體之彎曲狀環環相扣、順相紋理和層層堆疊之結構。綜合 FTIR、SAXRD、FESEM 等分析結果顯示，金屬鈣離子的摻雜已顯著的增大 SBA-15 的孔洞結構，且當 Si/Ca = 10 時，也並未造成 SBA-15 孔洞結構的崩壞。

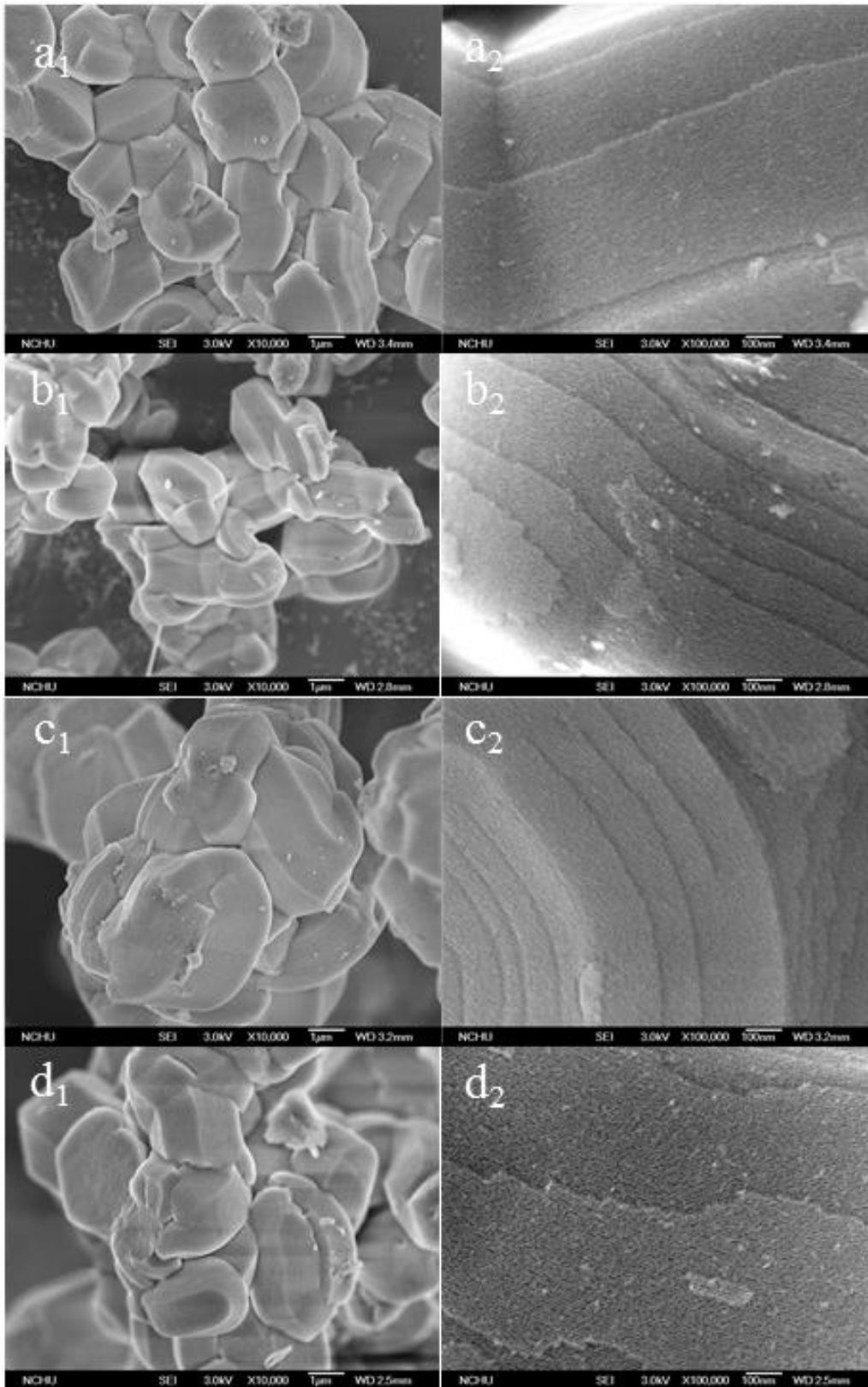


圖 19 於熟化溫度  $110^{\circ}\text{C}$  下合成不同矽鈣比(X)Ca-SBA-15 之 SEM  
 (a)  $X=\infty$ , (b)  $X=50$ , (c)  $X=30$ , (d)  $X=10$  (1)放大倍率 10K (2)放大倍率 100K

## 4-2 擔體活性試驗結果

圖 20 為以不同矽鈣比合成之 Ca-SBA-15 擔體轉酯化反應結果，由此結果可觀察出，當以 SBA-15 擔體進行轉酯化反應時，生質柴油的產率明顯不佳，只有 2%；，而 Si/Ca=50、30、10 的 Ca-SBA-15 擔體其生質柴油的產率則分別為 7%、42%、13%，由此可知以氫氧化鈣對 SBA-15 改質，對轉酯化反應的提升是非常有幫助的。

根據 Kim 等人[27]的研究指出將鹼金屬或鹼土金屬添加至 SBA-15 的擔體製備過程中，藉以進行取代 Si 原子的位置使其與氧鍵結，使 SBA-15 擔體中的氧 1s 軌域鍵能穩定性降低並提供電子對來形成鹼性位基，可伴隨著鹼性位基的生成，進而提升擔體之催化能力。而鹼性位基對轉酯化反應的機制圖如圖 21 所示，在非均相轉酯化反應中，鹼性位基會先與甲醇反應形成甲醇陰離子與甲醇陽離子，爾後甲醇陰離子會與三酸甘油酯反應形成烷氧化物的中間產物，但是烷氧化物中間產物本身並不穩定，故會自發性反應形成生質柴油及二酸甘油酯中間產物，而二酸甘油酯中間產物亦將與甲醇陽離子反應形成二酸甘油酯並持續反應至反應終點[58]。故伴隨著鹼性位基的生成，可提升 SBA-15 擔體的催化能力。其中以矽鈣比為 30 的 Ca-SBA-15 擔體催化效果最佳，因此可以初步推估以矽鈣比為 30 的 Ca-SBA-15 擔體鹼性位基最強，亦為較多的鈣原子成功的取代 SBA-15 擔體中矽原子的位置。

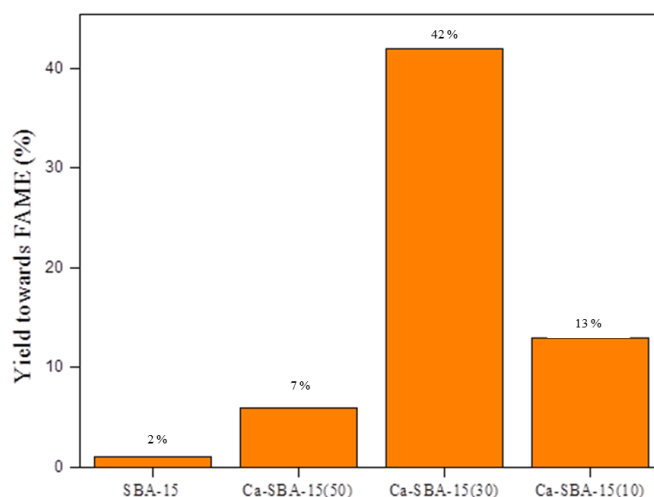


圖 20 於不同 Si/Ca 比下合成之 SBA-15 以及 Ca-SBA-15 擔體，在芥花油/甲醇比 6:1，反應溫度 70°C，添加 5 wt.% 的擔體，反應時間 8 小時之轉酯化反應轉化率。

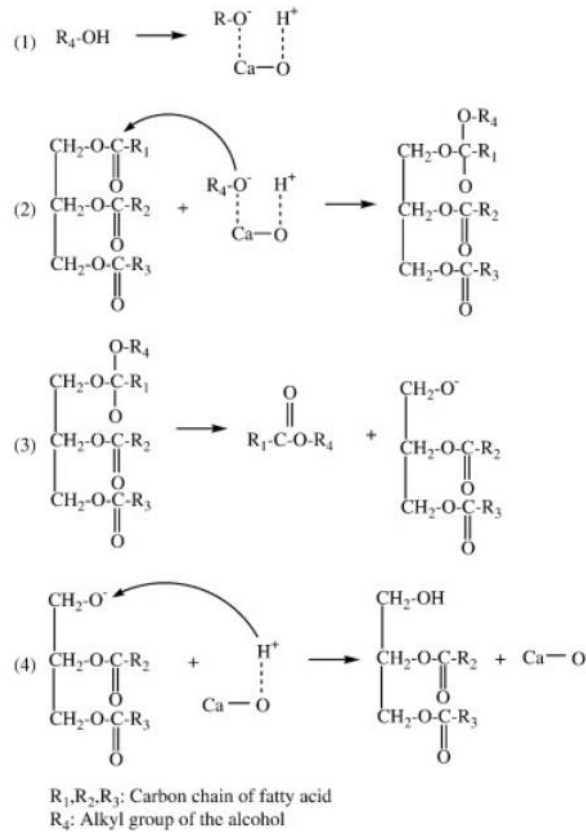


圖 21 鹼性位基與轉酯化反應機制圖 [58]

表九 於不同 Si/Ca 比下合成之 Ca-SBA-15 之物理性質

Sample	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_{total}$ ( $cm^3/g$ )	Micropores ( $cm^3/g$ )	Mesoporous ( $cm^3/g$ )	Macropores ( $cm^3/g$ )	D (nm)	Wall Thickness (nm)
SBA-15	903	1.0994	0.468895	0.622189	0.008316	4.9	5.62
Ca-SBA-15(50)	899	1.0023	0.373044	0.622189	0.007067	4.5	6.13
Ca-SBA-15(30)	694	0.7964	0.291919	0.497930	0.006551	4.6	6.25
Ca-SBA-15(10)	858	0.9918	0.356598	0.627528	0.007674	4.6	6.14

而 SBA-15 以及不同矽鈣比的 Ca-SBA-15 經氮氣等溫吸/脫附且透過計算所得到物理性質如表九所示，由表九中可得知，矽鈣比為 50、30、10 的 Ca-SBA-15 擔體其比表面積都明顯比未改質的 SBA-15 較小，其與文獻[22]結果相符，這可能是因為於 SBA-15 擔體的製備過程中以氫氧化鈣作為促進劑，由於鈣原子半徑較矽原子大導致於 SBA-15 製備過程中其部分之鈣原子會阻塞在擔體孔洞中或是沉積於擔體表面上所致使，進而造成比表面積之下降。另外其改質後之

Ca-SBA-15 擔體其壁厚都明顯比未改質的 SBA-15 較厚。然而，理論上隨者矽鈣比之減少，而鈣含量隨之增加，其比表面積應為減少，但是本研究中 Ca-SBA-15(10)擔體其比表面積卻比 Ca-SBA-15(30)高，而根據文獻[22]指出，在製備 SBA-15 過程中，若鈣原子於混和液中若無法均勻混和時，則會使鈣原子不易與矽原子反應，進而使鈣原子不易取代矽原子的位置，促使鈣原子與氯離子反應形成二氯化鈣。

圖 22 和 23 本研究製備之 SBA-15 及 Ca-SBA-15(10)擔體之 FTIR 圖，而根據文獻[59]指出若 SBA-15 中含有氯化鈣，其 FTIR 分析圖中之波長 3200–3600、1632 及 963  $\text{cm}^{-1}$  中會有三個特徵峰。其中，波長 3200–3600  $\text{cm}^{-1}$  為 O-H 鍵吸附水所造成的振動鍵及 Si-OH 鍵的振動鍵、而波長 1632  $\text{cm}^{-1}$  為水分子的變形振動鍵、而波長 963  $\text{cm}^{-1}$  為 SiO-H 鍵的振動鍵，從圖 22 和 23 中特徵峰可發現與文獻[59]所述相同，其結果表示本研究製備之 Ca-SBA-15(10)擔體中有氯化鈣的存在，更證實本研究的擔體製備方法於製備 Ca-SBA-15(10)擔體的過程中，由於無法使鈣原子均勻的混和於混和液中，進而使鈣原子與氯離子反應形成氯化鈣，故於表九中的 Ca-SBA-15(10)的比表面積較 Ca-SBA-15(30)大。

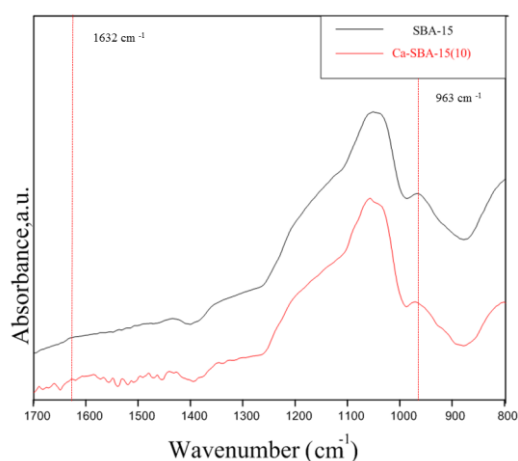


圖 22 SBA-15 及 Ca-SBA-15(10)FTIR 圖

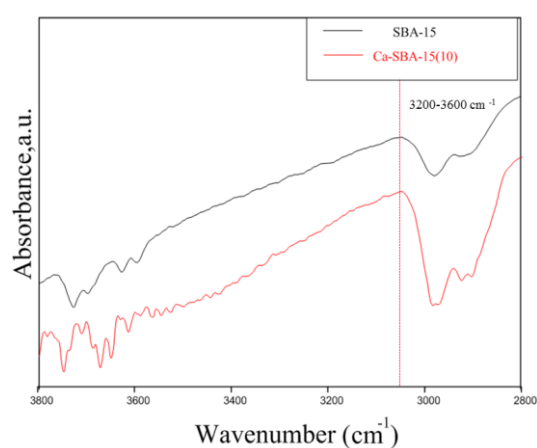


圖 23 SBA-15 及 Ca-SBA-15(10)FTIR 圖

根據文獻[22]指出於 FTIR 圖中，隨著 OH 和  $\text{CO}_3^{2-}$  官能基的波峰越強，表示其鹼性位基越強，而於 FTIR 分析圖中之波長  $1636\text{ cm}^{-1}$  為 OH 官能基，其為水的物理吸附鍵，而波長  $1498\text{ cm}^{-1}$  為  $\text{CO}_3^{2-}$  官能基的振動伸縮鍵，其為鈣原子取代矽原子的位置時使其與氧鍵結，並使 SBA-15 擔體中的氧 1s 軌域鍵能穩定性降低並提供電子對來形成鹼性位基，其如  $\text{CaO}^{\cdot}$  所示，而  $\text{CaO}^{\cdot}$  本身並不穩定，其會物理性吸附空氣中的  $\text{H}_2\text{O}$  及  $\text{CO}_2$ ，故可以利用 FTIR 分析圖中 OH 和  $\text{CO}_3^{2-}$  官能基的波峰強度來鑑定鹼性位基的大小，圖 24 為本實驗製備之不同矽鈣比的 Ca-SBA-15 擔體鹼性位基的 FTIR 圖，於圖中可以發現以 Ca-SBA-15(30) 擔體的 OH 和  $\text{CO}_3^{2-}$  官能基的波峰最強其與文獻[22]所述相同，表示其鹼性位基最強。並由此可推估在 SBA-15 和 Ca-SBA-15 擔體中，以 Ca-SBA-15(30) 擔體中的  $\text{CaO}^{\cdot}$  含量較多，其與擔體活性試驗結果相符合，進而可得知鹼性位基與轉酯化反應呈正相關。

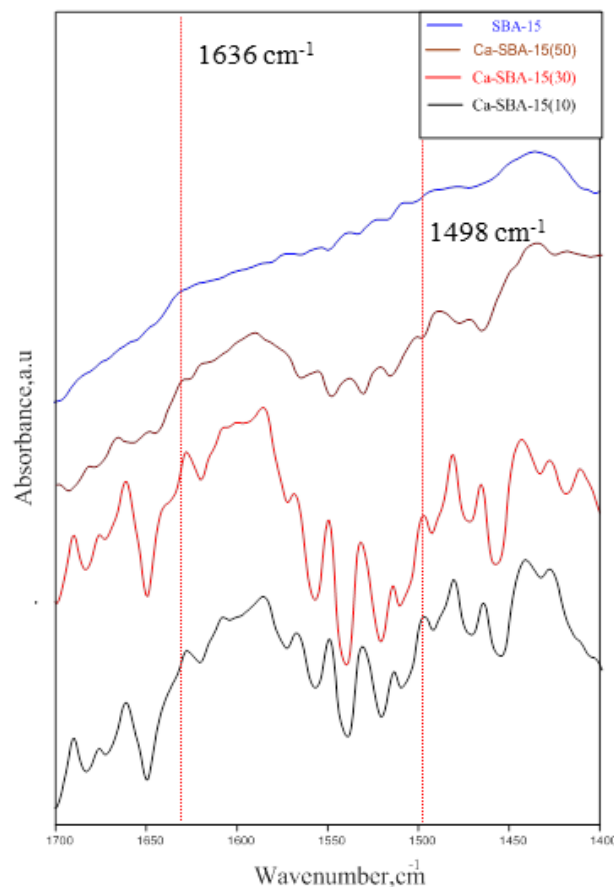


圖 24 不同矽鈣比(a)10, (b)30, (c)50, (d) $\infty$ 下合成 Ca-SBA-15 的鹼性位基 FTIR 圖

圖 25 為於不同 Si/Ca 比下合成之 SBA-15 以及 Ca-SBA-15 擔體的 ESCA 圖譜，圖中可明顯發現隨著 Si/Ca 比減少其 O 1s 軌域鍵能隨之下降(表十)，這是由於將氫氧化鈣添加至 SBA-15 的擔體製備過程中，使鈣原子取代 Si 原子的位置而使鈣與氧鍵結形成，因此，氧 1s 軌域鍵能穩定性降低，並進而提供電子對來形成鹼性位基所導致[27]。而文獻[60-62]指出隨著 O 1s 軌域鍵能的下降，表示其鹼性位基越強，且可發現伴隨著鹼性位基增強，可使擔體的催化能力提升。因此，當使用 Ca-SBA-15 擔體於轉酯化反應時，鹼性基位的提升，將明顯地有助於生質柴油產率的提升。

此外，從圖 25 中亦可清楚觀察出，改質過後的 Ca-SBA-15 擔體在 O 1s 軌域中，約鍵能為 528.0-530.0 (eV)之間有個小小特徵峰，此即為 CaO 的特徵峰[63]。由此可知本研究成功的利用氫氧化鈣改質 SBA-15 擔體，且以 Ca-SBA-15(30)擔體的鹼性位基最強，此結果與 FTIR 觀察所得的結果相符合。

因此本研究將以 Ca-SBA-15(30)為擔體，附載不同重量的鈉金屬，以應用在芥花油的非均相轉酯化反應中。

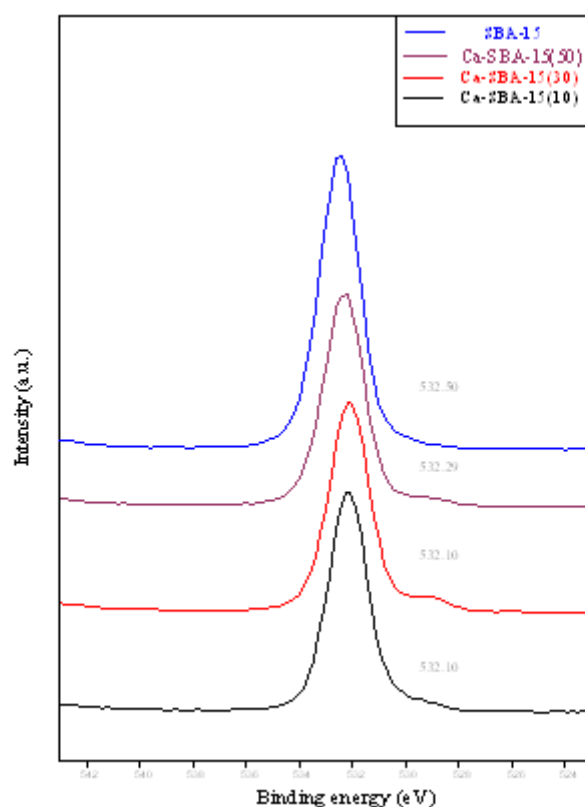


圖 25 於不同 Si/Ca 下合成之 SBA-15 以及 Ca-SBA-15 擔體 ESCA 圖

表十 於不同 Si/Ca 下合成之 SBA-15 以及 Ca-SBA-15 擔體 ESCA 數據

Sample	Si 2p (eV)	O 1s (eV)	Ca 2p (eV)
SBA-15	103.13	532.50	-
Ca-SBA-15(50)	103.00	532.29	346.74
Ca-SBA-15(30)	102.80	532.10	346.89
Ca-SBA-15(10)	102.80	532.10	345.40

表十為於不同 Si/Ca 比合成之 SBA-15 和 Ca-SBA-15 擔體，利用 ESCA 特性分析所得到的 Si 2p、O 1s、Ca 2p 軌域鍵能。從表中的 Ca-SBA-15(50)和 Ca-SBA-15(30)擔體的 Ca 2p 軌域中可發現其鍵能並無明顯變化，而根據文獻[63]指出這是由於 Ca 原子與 SBA-15 擔體相互作用所導致。

### 4-3 觸媒活性試驗結果

圖 26 為附載重量百分比 5wt.%、10wt.%、15wt.% NaOH/Ca-SBA-15(30)觸媒轉酯化反應結果，從圖中可以發現附載 5wt.%和 10wt.% NaOH/Ca-SBA-15(30)之觸媒在反應時間為兩小時其生質柴油轉換率即可達 99.9%，另外附載 15wt.% NaOH/Ca-SBA-15(30)觸媒在反應時間為 2 小時其生質柴油轉換率只有 6%；而在反應時間為 8 小時其生質柴油轉換率為 40%，相較於原本 Ca-SBA-15(30)擔體反應時間 8 小時之轉酯化反應結果，其附載 15wt.% NaOH/Ca-SBA-15(30)觸媒之轉換率有些許的降低，但其差異並不大。故考量其經濟及成本效益等方面之觀點，在本研究中以附載 5wt.% NaOH/Ca-SBA-15(30)之觸媒在芥花油/甲醇比 6:1、反應溫度 70°C、添加 5 wt.%的擔體及反應時間 2 小時之轉酯化反應具有較高之催化效果；另外從附載 15wt.% NaOH/Ca-SBA-15(30)之觸媒轉酯化反應之結果可以初步推估可能是附載過多的 NaOH 而導致 Ca-SBA-15(30)擔體孔洞結構被阻塞，進而造成質傳效果降低以及使鹼性位基被遮蔽所造成之結果。詳見 4-4 節。



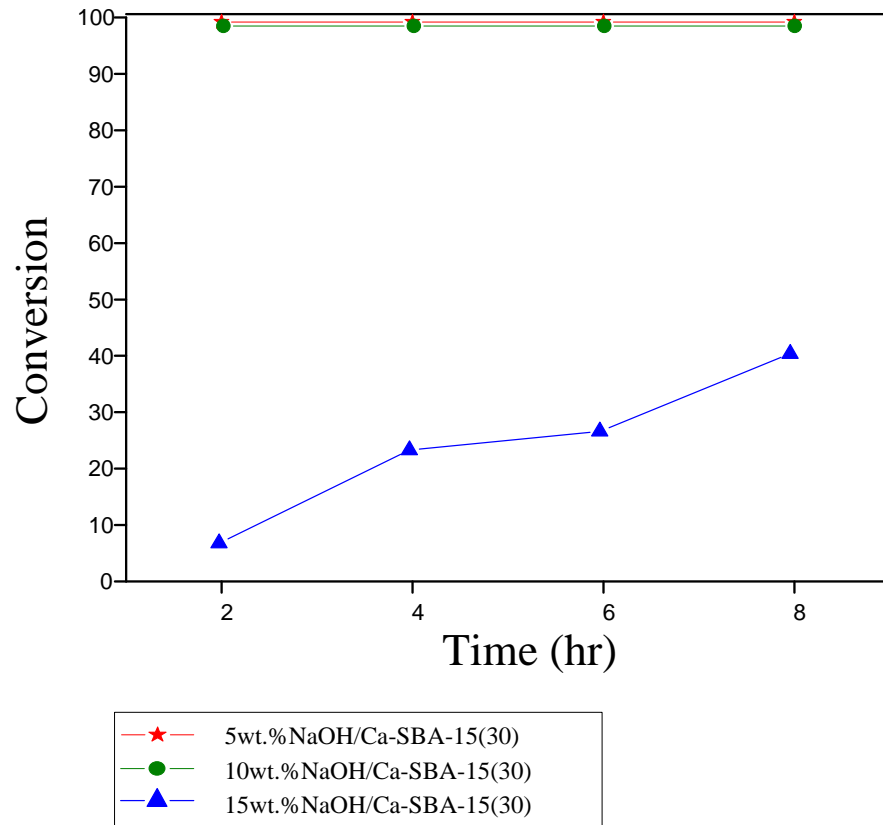


圖 26 附載重量百分比 5wt.%、10wt.%、15wt.%NaOH/Ca-SBA-15(30)觸媒，在芥花油/甲醇比 6:1，反應溫度 70°C，添加 5 wt.%的觸媒，反應時間 8 小時之轉酯化反應轉化率。

#### 4-4 觸媒特性分析

圖 27 為利用含浸法附載不同重量百分比之 5wt.%、10wt.%、15wt.%NaOH/Ca-SBA-15(30)觸媒之 SEM，圖中(1)表示放大倍率為 10K(2)表示放大倍率為 100K，而圖的最右邊為 SEM-EDS 圖，從附載 5wt.%NaOH/Ca-SBA-15(30)觸媒的 10K 和 100K 之 SEM 圖中，仍可明顯觀察出 SBA-15 擔體表面之彎曲狀相扣、順向紋理及層層堆疊之結構，其與圖 10 文獻所述[54]相同，而在附載 10wt.%、15wt.%NaOH/Ca-SBA-15(30)觸媒的 10K 和 100K 之 SEM 圖中，隨著附載 NaOH 量增多，其 SBA-15 擔體表面之彎曲狀相扣、順向紋理及層層堆疊之結構越不明顯。由此可知:本研究製備之 5wt.%NaOH/Ca-SBA-15(30)觸媒仍明顯保有 SBA-15 表面彎曲狀相扣、順向紋理及層層堆疊之結構，另外 10wt.%、15wt.%NaOH/Ca-SBA-15(30)觸媒可能是附載過多的 NaOH 而導致 Ca-SBA-15(30)擔體孔洞結構被阻塞，進而無法從放大倍率 10K 和 100K 之 SEM 圖中，觀察到明顯的 SBA-15 擔體表面之彎曲狀相扣、順向紋理及層層堆疊之結構。

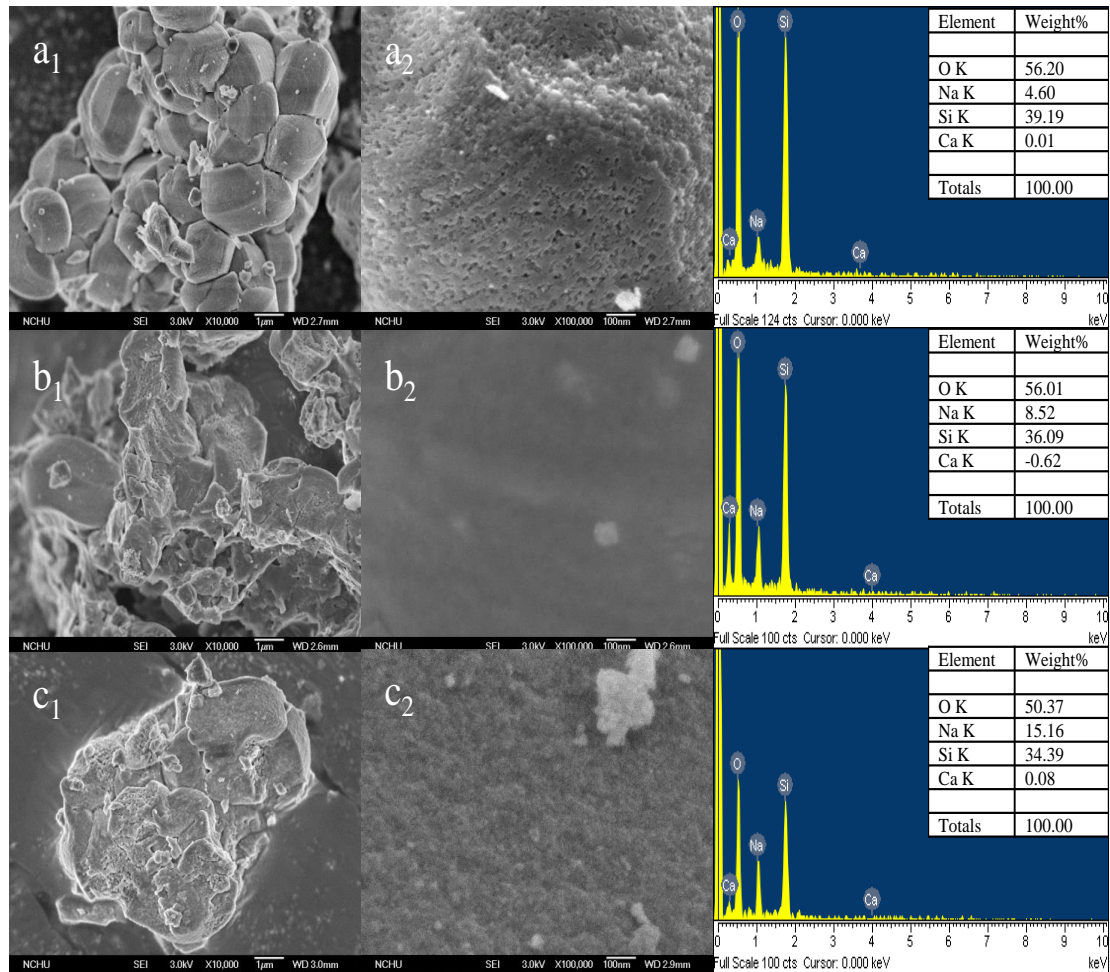


圖 27 利用含浸法附載不同重量百分比之 X%NaOH/Ca-SBA-15(30)觸媒之 SEM 圖(a)X=5,(b)X=10,(c)X=15,(1)放大倍率 10K (2)放大倍率 100K

圖 28 為 Ca-SBA-15(30)擔體及利用含浸法附載不同重量百分比之 5wt.%、10wt.%、15wt.%NaOH/Ca-SBA-15(30)觸媒之高倍角 XRD 特性分析圖，圖中紅色虛線為  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的表準圖譜，由圖中觀察所知 Ca-SBA-15(30)擔體和 5wt.%NaOH/Ca-SBA-15(30)觸媒於  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的表準圖譜中，並沒有明顯之特徵峰，另外 10wt.%、15wt.%NaOH/Ca-SBA-15(30)觸媒在  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的表準圖譜中，可以明顯的發現到  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的特徵峰，而造成  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  特徵峰的出現，可能是由於 Ca-SBA-15(30)擔體於製備過程中，其為鈣原子取代矽原子的位置時使其與氧鍵結，並使 SBA-15 擔體中的氧 1s 軌域鍵能穩定性並提供電子對來形成鹼性位基，如 CaO 所示，而 CaO 本身並不穩定，其會物理性吸附空氣中的  $\text{CO}_2$ ，進而於產生  $\text{CO}_3^{2-}$ ，進而導致在利用含浸法附載不同重量百分比之 NaOH/Ca-SBA-15(30)觸媒的製備過程中，使  $\text{Na}^+$  與  $\text{CO}_3^{2-}$  反應而形成  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的結構，由此圖可初步推估，本研究中製備之 5wt.%NaOH/Ca-SBA-15(30)觸媒其鈉金屬分散性佳，未有團聚之情形的發生，而在 10wt.%、15wt.%NaOH/Ca-SBA-15(30)觸媒，可能是因為附載過多的 NaOH 導致鈉金屬的

分散性變差，而導致團聚之情形的發生，進而造成 Ca-SBA-15(30)擔體孔洞結構被阻塞，使質傳效果降低以及導致鹼性位基被遮蔽，其初步推論結果與 SEM 特性分析圖和轉酯化活性試驗結果相符。

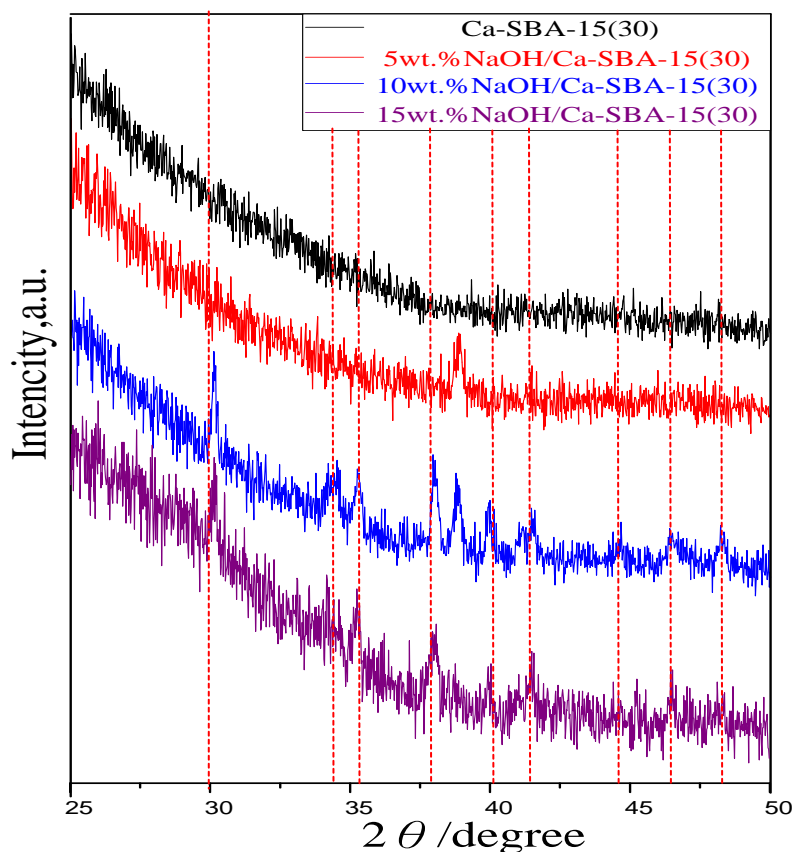


圖 28 Ca-SBA-15(30)及利用含浸法附載不同重量百分比之 X%NaOH/Ca-SBA-15(30)觸媒之高倍角 XRD 圖(a)X=5,(b)X=10, (c)X=15

圖 29 為 Ca-SBA-15(30)擔體及利用含浸法附載不同重量百分比之 5wt.%、10wt.%、15wt.%NaOH/Ca-SBA-15(30)觸媒之鹼性位基 FTIR 圖，根據文獻[22]指出於 FTIR 圖中，隨著 OH 和  $\text{CO}_3^{2-}$ 官能基的波峰越強，表示其鹼性位基越強，而於 FTIR 分析圖中之波長  $1636\text{ cm}^{-1}$  為 OH 官能基，其為水的物理吸附鍵，而波長  $1498\text{ cm}^{-1}$  為  $\text{CO}_3^{2-}$ 官能基的振動伸縮鍵，其為鈣原子取代矽原子的位置時使其與氧鍵結，並使 SBA-15 擔體中的氧 1s 軌域鍵能穩定性並提供電子對來形成鹼性位基，其如  $\text{CaO}^*$  所示，而  $\text{CaO}^*$  本身並不穩定，其會物理性吸附空氣中的  $\text{H}_2\text{O}$  及  $\text{CO}_2$ ，故可以利用 FTIR 分析圖中 OH 和  $\text{CO}_3^{2-}$ 官能基的波峰強度來鑑定鹼性位基的大小，由圖中觀察所知，NaOH/Ca-SBA-15(30)觸媒隨著 NaOH 的附載量增加，其 OH 和  $\text{CO}_3^{2-}$ 官能基的特徵峰隨之減少，由此可推估，可能是因為附載過多的 NaOH，進而造成 Ca-SBA-15(30)擔體孔洞結構被阻塞，而導致鹼性位基被遮蔽，其推論結果與 XRD、SEM 特性分析圖和轉酯化活性試驗結果相符。

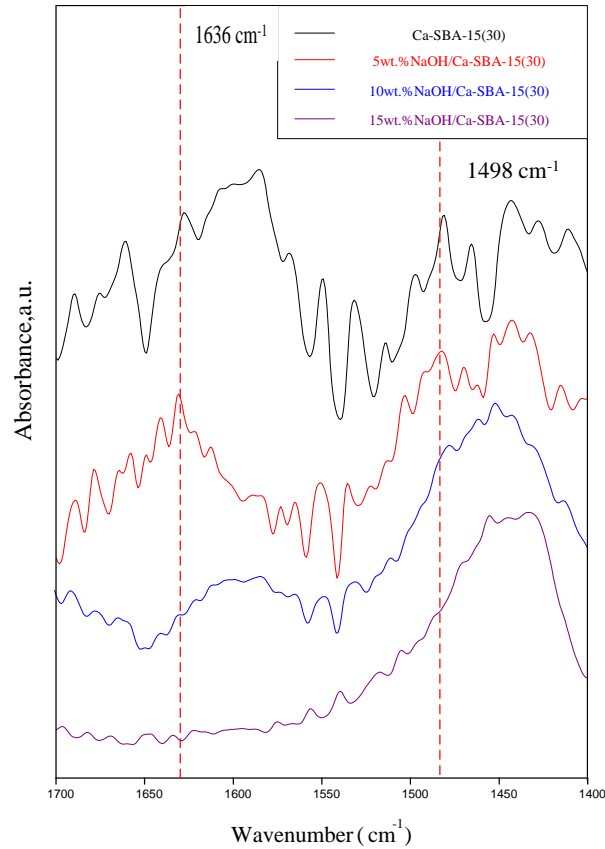


圖 29 Ca-SBA-15(30)及利用含浸法附載不同重量百分比之 X%NaOH/Ca-SBA-15(30)觸媒之鹼性位基 FTIR 圖(a)X=5,(b)X=10, (c)X=15

表十一 Ca-SBA-15(30)以及利用含浸法附載不同重量百分比之 5wt.%、10wt.%、15 wt.%NaOH/Ca-SBA-15(30)觸媒之物理性質

Sample	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{total}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Micropores ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Mesoporous ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Macropores ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	D (nm)
Ca-SBA-15(30)	694	0.7964	0.291919	0.497930	0.006551	4.6
5wt.%NaOH-	40	0.0755	0.008640	0.055833	0.005727	7.6
10wt.%NaOH-	4	0.0329	0.001616	0.027586	0.003698	34.9
15wt.%NaOH-	28	0.0726	0.004145	0.063459	0.004996	10.3

而 Ca-SBA-15(30)以及利用含浸法附載不同重量百分比之 5wt.%、10wt.%、15wt.%NaOH/Ca-SBA-15(30)觸媒經氮氣等溫吸/脫附且透過計算所得到物理性質如表十一所示，由表十一中可得知，5wt.%、10wt.%、15wt.%NaOH/Ca-SBA-15(30)觸媒其比表面積都明顯比 Ca-SBA-15 較小，其可能

是於 NaOH/Ca-SBA-15(30)觸媒製備過程中其部分之鈉金屬會阻塞在擔體孔洞中或是擔體表面上所致使，進而造成比表面積之下降。而從本研究之觸媒活性結果可得知，雖然利用含浸法製備之 NaOH/Ca-SBA-15(30)觸媒其比表面積會大幅下降，但是在 5wt.%NaOH/Ca-SBA-15(30)觸媒轉酯化反應活性結果中，由於觸媒本身鹼性位基活性仍可使生質柴油轉換率達 99.9%；而於 10wt.%NaOH/Ca-SBA-15(30)觸媒酯化反應活性結果中，觸媒本生活性也可使生質柴油轉換率達 99.9%，雖然其比表面積及孔體積最小，會減少觸媒與油脂表面之接觸，但其孔徑達 34.9 nm，其有利於質傳效果；另外於 15wt.%NaOH/Ca-SBA-15(30)觸媒酯化反應活性結果中，雖然其鈉金屬含量最高，但其附載過多的鈉金屬，進而導致比表面積的下降減少觸媒與油脂表面之接觸和遮蔽鹼性位基之影響，導致觸媒本生活性只可使生質柴油轉換率達 40.0%。

由此可推估，比面積、孔徑的大小以及鹼性位基的多寡都會影響到轉酯化反應之催化活性結果。

## 五、結論

本研究利用一步法合成 SBA-15 及 Ca-SBA15 基材及合成為鈉觸媒，並應用在非均相芥花油轉酯化反應生成生質柴油的活性試驗中，可得知下列幾項結果。

- (1) 本研究已成功的合成 SBA-15 擔體，且成功的利用氫氧化鈣對 SBA-15 擔體進行改質，且改質後的 Ca-SBA-15 擔體之剖面皆具有 SBA-15 之彎曲狀相扣、順向紋理和層層堆疊、六角柱狀晶相結構以及 Si-O 官能基的物理特性。
- (2) 以氫氧化鈣作為促進劑會使 SBA-15 擔體的晶格長度變大。
- (3) 本研究製備之擔體中以 Ca-SBA-15(30)擔體鹼性位基最強，且於反應溫度為 70°C、芥花油 mole/甲醇 mole 為 1:6 之反應條件下進行 8 小時之轉酯化反應中，具有不錯之催化活性其轉換率可達 42%，表示鹼性位基的強度與轉酯化反應催化活性呈正相關。
- (4) 本研究製備之 5wt.%、10wt%.NaOH/Ca-SBA-15(30)觸媒於反應溫度為 70°C、芥花油 mole/甲醇 mole 為 1:6 之反應條件下進行 2 小時之轉酯化反應中，其轉換率可達 99.9%。
- (5) 在本研究中，其觸媒的比面積、孔徑的大小以及鹼性位基的多寡都會影響到轉酯化反應之催化活性結果。

## 參考文獻

- [1] Alba-Rubio, A. C., J. Santamaría-González, et al. "Heterogeneous transesterification processes by using CaO supported on zinc oxide as basic catalysts." *Catalysis Today* 149(3–4): 281-287.(2010).
- [2] Stamenković, O. S., A. V. Veličković, et al. "The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis: Current state and perspectives." *Fuel* 90(11): 3141-3155. (2011).
- [3] Georgogianni, K. G., A. P. Katsoulidis, et al. "Transesterification of soybean frying oil to biodiesel using heterogeneous catalysts." *Fuel Processing Technology* 90(5): 671-676.(2009).
- [4] 再生能源網-專業人士版. <http://www.re.org.tw/prore/index.aspx>.
- [5] 謝志誠. 生質柴油. [http://www.taiwan0921.org/2010/03/blog-post\\_8736.html](http://www.taiwan0921.org/2010/03/blog-post_8736.html). 2010.
- [6] Leung, D. Y. C., X. Wu, et al. "A review on biodiesel production using catalyzed transesterification." *Applied Energy* 87(4): 1083-1095.(2010).
- [7] L.C. Meher, D. Vidya Sagar, S.N. Naik<sup>\*</sup>, "Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 10 248–268. (2006).
- [8] C.C. Enweremadu<sup>\*</sup>, M.M. Mbarawa, "Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil—A review" *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13 2205–2224. (2009).
- [9] Varsha Brahmkhatri, Anjali Patel<sup>\*</sup>, "12-Tungstophosphoric acid anchored to SBA-15: An efficient, environmentally benign reusable catalysts for biodiesel production by esterification of free fatty acids." *Applied Catalysis A: General* 403 161–172 .(2011).
- [10] Helwani, Z., M. R. Othman, et al. "Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review." *Applied Catalysis A: General* 363(1–2): 1-10. (2009).
- [11] Semwal, S., A. K. Arora, et al. "Biodiesel production using heterogeneous catalysts." *Bioresource Technology* 102(3): 2151-2161. (2011).
- [12] Soetaredjo, F. E., A. Ayucitra, et al. "KOH/bentonite catalysts for transesterification of palm oil to biodiesel." *Applied Clay Science* 53(2): 341-346. (2011).
- [13] Islam, A., Y. H. Taufiq-Yap, et al. "Studies on design of heterogeneous catalysts for biodiesel production." *Process Safety and Environmental Protection*(0).
- [14] Ding, Y., H. Sun, et al. "Mesoporous Li/ZrO<sub>2</sub> as a solid base catalyst for biodiesel production from transesterification of soybean oil with methanol." *Catalysis Communications* 12(7): 606-610. (2011).

- [15] Samart, C., C. Chaiya, et al. "Biodiesel production by methanolysis of soybean oil using calcium supported on mesoporous silica catalyst." *Energy Conversion and Management* 51(7): 1428-1431. (2010).
- [16] Trejda, M., K. Stawicka, et al. "New catalysts for biodiesel additives production." *Applied Catalysis B: Environmental* 103(3–4): 404-412. (2011).
- [17] Long, Y.-D., F. Guo, et al. "Production of biodiesel and lactic acid from rapeseed oil using sodium silicate as catalyst." *Bioresource Technology* 102(13): 6884-6886. (2011).
- [18] Samart, C., P. Sreetongkittikul, et al. "Heterogeneous catalysis of transesterification of soybean oil using KI/mesoporous silica." *Fuel Processing Technology* 90(7–8): 922-925. (2009).
- [19] Vyas, A. P., N. Subrahmanyam, et al. "Production of biodiesel through transesterification of Jatropha oil using  $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  solid catalyst." *Fuel* 88(4): 625-628. (2009).
- [20] Noiroj, K., P. Intarapong, et al. "A comparative study of  $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{KOH}/\text{NaY}$  catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil." *Renewable Energy* 34(4): 1145-1150. (2009).
- [21] Jiménez-Morales, I., J. Santamaría-González, et al. "Aluminum doped SBA-15 silica as acid catalyst for the methanolysis of sunflower oil." *Applied Catalysis B: Environmental* 105(1–2): 199-205. (2011).
- [22] Sun, H., J. Han, et al. "One-pot synthesized mesoporous  $\text{Ca}/\text{SBA-15}$  solid base for transesterification of sunflower oil with methanol." *Applied Catalysis A: General* 390(1–2): 26-34. (2010).
- [23] M. J. Ramos, A. Casas, L. Rodríguez, R. Romero, A. Pérez, "Transesterification of sunflower oil over zeolites using different metal loading: A case of leaching and agglomeration studies." *Applied Catalysis A: General* 346 79–85. (2008).
- [24] S. Saravanamurugan, Sujandi, Dae-Soo Han, Jeong-Boon Koo, Sang-Eon Park, "Transesterification reactions over morphology controlled amino-functionalized SBA-15 catalysts" *Catalysis Communications* 9 158–163. (2008).
- [25] Sita B., Chawalit N., Kunchana B., " $\text{Al}_2\text{O}_3$ -supported alkali and alkali earth metal oxides for transesterification of palm kernel oil and coconut oil" *Chemical Engineering Journal* 145 468–474. (2009).
- [26] Liang, X., S. Gao, et al. "Highly efficient procedure for the synthesis of biodiesel from soybean oil." *Fuel Processing Technology* 90(5): 701-704. (2009).
- [27] Kim, H.-J., B.-S. Kang, et al. "Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst." *Catalysis Today* 93–95(0): 315-320. 2004.
- [28] Shah, P., A. V. Ramaswamy, et al. "Synthesis and characterization of tin oxide-modified mesoporous SBA-15 molecular sieves and catalytic activity in



- trans-esterification reaction." *Applied Catalysis A: General* 273(1–2): 239-248. (2004).
- [29] Pal, N., M. Paul, et al. "Highly ordered Zn-doped mesoporous silica: An efficient catalyst for transesterification reaction." *Journal of Solid State Chemistry* 184(7): 1805-1812.(2011).
- [30] Brahmkhatri, V. and A. Patel "12-Tungstophosphoric acid anchored to SBA-15: An efficient, environmentally benign reusable catalysts for biodiesel production by esterification of free fatty acids." *Applied Catalysis A: General* 403(1–2): 161-172. (2011).
- [31] Li, Y., G. Zhou, et al. "Adsorption and catalytic activity of Porcine pancreatic lipase on rod-like SBA-15 mesoporous material." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 341(1–3): 79-85. (2009).
- [32] Guo, F., Z.-G. Peng, et al. "Calcined sodium silicate as solid base catalyst for biodiesel production." *Fuel Processing Technology* 91(3): 322-328. (2010).
- [33] 馬復京,游漢明.以林木種子油脂生產生質柴油.林業研究專訊 Vol.14 No.3 .(2007).
- [34] 國際生質柴油推展之初步探討.台灣綜合研究院.(2007).
- [35] 陳奕宏教授.生質柴油( I )-原理.國立台北科技大學.化學工程與生物科技系.
- [36] 再生能源應用—生質柴油.chem.kshs.kh.edu.tw/wecan/a03.pdf.
- [37] 莊尚臻.探討生質柴油的發展.國立東港海事.輪三乙.
- [38] Masato Kouzu <sup>a,\*</sup>, Jyu-suke Hidaka <sup>b</sup>, " Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: A review." *Fuel* 93 1–12. (2012).
- [39] Tianwei Tan <sup>a,\*</sup>, Jike Lu <sup>a,b</sup>, Kaili Nie <sup>a</sup>, Li Deng <sup>a</sup>, Fang Wang <sup>a</sup>, " Biodiesel production with immobilized lipase: A review. " *Biotechnology Advances* 28 628–634. (2010).
- [40] A. Banerjee, R. Chakraborty <sup>\*</sup>, " Parametric sensitivity in transesterification of waste cooking oil for biodiesel production—A review. " *Resources, Conservation and Recycling* 53 490–497. (2009).
- [41] I.M. Atadashi, M.K. Aroua <sup>\*</sup>, A. Abdul Aziz, " High quality biodiesel and its diesel engine application: A review. " *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 1999–2008. (2010).
- [42] Pin Pin Oh <sup>a,b,c</sup>, Harrison Lik Nang Lau <sup>c</sup>, Junghui Chen <sup>b</sup>, Mei Fong Chong <sup>a,n</sup>, Yuen May Choo <sup>c</sup>, " A review on conventional technologies and emerging process intensification (PI) methods for biodiesel production. " *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 5131–5145.(2012).
- [43] May Ying Koh, Tinia Idaty Mohd. Ghazi <sup>\*</sup>, " A review of biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 2240–2251. (2011).

- [44] A.E. Atabani<sup>a,b,\*</sup>, A.S. Silitonga<sup>a,c</sup>, Irfan Anjum Badruddin<sup>a</sup>, T.M.I. Mahliaa, H.H. Masjuki<sup>a</sup>, S. Mekhilef<sup>d</sup>, "A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 2070–2093. (2012).
- [45] Man Kee Lam, Keat Teong Lee, Abdul Rahman Mohamed, "Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review." *Biotechnology Advances* 28 500–518. (2010).
- [46] Barrón Cruz, A. E., J. A. Melo Banda, et al. "Pt and Ni supported catalysts on SBA-15 and SBA-16 for the synthesis of biodiesel." *Catalysis Today* 166(1): 111-115. (2011).
- [47] 楊淑雯. 中孔洞分子篩 SBA-15 之表面修飾. 國立中央大學. 化學研究所碩士論文. (2004)。
- [48] Verziu, M., M. Florea, et al. "Transesterification of vegetable oils on basic large mesoporous alumina supported alkaline fluorides—Evidences of the nature of the active site and catalytic performances." *Journal of Catalysis* 263(1): 56-66. (2009).
- [49] 邱淑珮. 矽酸鋁中孔徑分子篩 SBA-15 之合成、鑑定與催化活性測試. 中原大學. 化學研究所碩士論文. (2002).
- [50] 林啟偉. 矽酸鈦 SBA-16 及含鋁 SBA-15 奈米孔洞材料之合成、鑑定與水熱穩定性. 中原大學. 化學研究所碩士論文. (2005).
- [51] 王達興. 中孔洞分子篩晶體研究. 國立成功大學. 化學研究所碩士論文. (2004).
- [52] 林怡君. 中孔洞分子篩 SBA-16 及 [Si,Ga]-SBA-15 之合成與鑑定. 中原大學. 化學研究所碩士論文. (2003).
- [53] Oscar A. Anunziata<sup>\*</sup>, Andrea R. Beltramone, Maria L. Martínez, Lizandra López Belon. "Synthesis and characterization of SBA-3, SBA-15, and SBA-1 nanostructured catalytic materials." *Journal of Colloid and Interface Science* 315 184–190. (2007).
- [54] Wenjuan Zhang, Hua Wang, Jinyu Han<sup>\*</sup>, Zhiqiang Song. "Multifunctional mesoporous materials with acid–base frameworks and ordered channels filled with ionic liquid: Synthesis, characterization and catalytic performance of Ti–Zr-SBA-15-IL." *Applied Surface Science* 258 6158–6168. (2012).
- [55] G. Muthu Kumaran, Shelu Garg, Kapil Soni, Manoj Kumar, J.K. Gupta, L.D. Sharma, K.S. Rama Rao, G. Murali Dhar, "Synthesis and characterization of acidic properties of Al-SBA-15 materials with varying Si/Al ratios."
- [56] Agilent Technologies, "Column selection for the analysis of fatty acid methyl esters." (2005).
- [57] CNS, "Fat and oil derivatives-fatty acid methyl esters (FAME)-determination of ester and linolenic acid methyl ester contents."

- [58] Liu, X., X. Piao, et al. "Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol." *Fuel* 87(7): 1076-1082. (2008).
- [59] I.V. Ponomarenko <sup>a</sup>, I.S. Glaznev <sup>b</sup>, A.V. Gubar <sup>b</sup>, Yu.I. Aristov <sup>b</sup>, S.D. Kirik <sup>a,c,\*</sup>,  
 " Synthesis and water sorption properties of a new composite CaCl<sub>2</sub> confined into SBA-15 pores ." *Microporous and Mesoporous Materials* 129 243–250. (2010).
- [60] Laura Faba, Eva Diaz, Salvador Ordonez," Aqueous-phase furfural-acetone aldol condensation over basic mixed oxides." *Applied Catalysis B: Environmental* 113– 114 201– 211.(2012).
- [61] Leandro Martins , Wolfgang Holderich , Dilson Cardoso,"  
 Methylammonium-FAU zeolite: Investigation of the basic sites in base catalyzed reactions and its performance." *Journal of Catalysis* 258 14–24.(2008).
- [62] Marian Verziu, Mihaela Florea, Simion Simon, Viorica Simon, Petru Filip, Vasile I. Parvulescu, Christopher Hardacre," Transesterification of vegetable oils on basic large mesoporous alumina supported alkaline fluorides—Evidences of the nature of the active site and catalytic performances." *Journal of Catalysis* 263 56–66.(2009).
- [63] Moñica C.G. Albuquerque <sup>a</sup>, Inmaculada Jiméñez-Urbistondo <sup>b</sup>, José Santamaría-González <sup>b</sup>, Josefa M. Mérida-Robles <sup>b</sup>, Ramón Moreno-Tost <sup>b</sup>, Enrique Rodríguez-Castellón <sup>b</sup>, Antonio Jiméñez-López <sup>b</sup>, Diana C.S. Azevedo <sup>a</sup>, Celio L. Cavalcante Jr. <sup>a</sup>, Pedro Maireles-Torres <sup>b,\*</sup>,  
 CaO supported on mesoporous silicas as basic catalysts for transesterification reactions. " *Applied Catalysis A: General* 334 35–43. (2008).