

8. 非勻相催化轉酯

由於習用之酸性或鹼性催化劑，在完成轉酯化反應後，必須使用大量之水來清洗與分離產物與催化劑，反而形成環境之另外一種負擔，於是有使用非勻相（固態）催化劑（Heterogeneous or solid catalyst）如 $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ （曹等人，2005）、Mg-Al 複合氧化物（Leclercq et al., 2001 楊，2005；李等人，2005；Xie et al., 2006a）、 $K_2O/\gamma-Al_2O_3$ （崔與劉，2005）、 $Cs_2O/\gamma-Al_2O_3$ （崔與劉，2005）、CaO/MgO（王等人，2005）、MgO（陳與金，2006）、CaO（陳與金，2006；Gryglewicz, 1999；朱等人，2006）、MgO/ Al_2O_3 （陳與金，2006）、ZnO（高等人，2006；Karmee and Chadha, 2005）、CaO/ SO_2 （姜等人，2006）、CaO/ Al_2O_3 （姜等人，2006）、CaO/MgO（姜等人，2006）、Ca(OH)₂（Gryglewicz, 1999）、Ca(CH₃O)₂（Gryglewicz, 1999）、Ba(OH)₂（Gryglewicz, 1999）、 KNO_3/Al_2O_3 （Xie et al., 2006b）、Zn/I₂（Li and Xie, 2006）Na/NaOH/ $\gamma-Al_2O_3$ （Kim et al., 2004）、KF/ZnO（Xie and Huang, 2006）、KOH/ZnO（Xie and Huang, 2006）、 K_2CO_3/ZnO （Xie and Huang, 2006）、KF/ Al_2O_3 （Ebiura et al., 2005; Xie and Li, 2006a）、KCl/ Al_2O_3 （Xie and Li, 2006a）、KBr/ Al_2O_3 、KI/ Al_2O_3 （Xie and Li, 2006a）、 K_2CO_3/Al_2O_3 （Ebiura et al., 2005; Xie and Li, 2006a）、 KNO_3/Al_2O_3 （Ebiura et al., 2005; Xie and Li, 2006a）、KOH/ Al_2O_3 （Xie and Li, 2006a）、KI/ ZrO_2 （Xie and Li, 2006a）、KI/ZnO（Xie and Li, 2006a）、KI/KL（Xie and Li, 2006a）、KI/NaX（Xie and Li, 2006a）、 ZrO_2 （Jitputti et al., 2006）、ZnO（Jitputti et al., 2006）、 SO_4^{2-}/SnO_2 （Jitputti et al., 2006）、 SO_4^{2-}/ZrO_2 （Jitputti et al., 2006）、 KNO_3/KL zeolite（Jitputti et al., 2006）、 KNO_3/ZrO_2 （Jitputti et al., 2006）、Amberlyst-15（López et al., 2005）、Nafion NR50（López et al., 2005）、Silica-supported Phosphoric Acid（SPA）（López et al., 2005）、硫酸鋯（Sulfated zirconia；SZ）（López et al., 2005）、鎢酸鋯（Tungstated zirconia；WZ）（López et al., 2005）、Zeolite H β （López et al., 2005；Karmee and Chadha, 2005）、ETS-10（H）（López et al., 2005）、MgO（Leclercq et al., 2001；López et al., 2005）、ETS-10（Na,K）（López et al., 2005）、Montmorillonite K-10（Karmee and Chadha, 2005）、 $LiNO_3/Al_2O_3$ （Ebiura et al., 2005）、 $NaNO_3/Al_2O_3$ （Ebiura et al., 2005）、 $RbNO_3/Al_2O_3$ （Ebiura et al., 2005）、Cesium-exchanged NaCsX zeolite（Leclercq et al., 2001）、Ba(OH)₂（Leclercq et al., 2001）、Titanium zeolite ETS-4（Bayense et al., 1997）、Titanium zeolite ETS-10（Bayense et al., 1997）、Titanium zeolite ETAS（Bayense et al., 1997）、Titanium Silicate TIS（Bayense et al., 1997）、KOH/NaX zeolite（Xie et al., 2007）等取代習用之勻質催化劑（Homogeneous catalyst）者。非勻相催化劑雖有反應速率較慢、所需反應時間較長之缺點，但卻有便於與反應物及產物分離之優點，已被工業界使用。

習用於轉酯反應之鹼性或酸性等勻質催化劑必須在反應完成後，經過中和與分離程序，導致生產成本之提高；為了提高生質柴油之競爭力，導入連續式之製程，並採用非勻相（固態）催化劑，可減少反應步驟，簡化產物之分離與純化程序，減少廢水之產生，是一種對環境較友善且經濟上可行之方法。

8.1 固態催化劑之製作

固態催化劑之製作可分成：不溶性金屬鹽之形成、洗滌、乾燥、成型、煅燒與活化等步驟；其中，不溶性金屬鹽之形成方法包括沉澱法（Precipitation）、共沉澱法（Coprecipitation）、含浸法（Impregnation）、膠化法（Gelling）等。以水滑石（Hydrotalcite）或類水滑石（Hydrotalcite-like）為例，水滑石或類水滑石化合物是一種具有層狀結構之雙氫氧化合物（Layered Double Hydroxides, LDH），係由帶正電之 Mg^{2+} 與 Al^{3+} 氫氧化物與層間帶負電之陰離子所構成，又稱為陰離子黏土（Anionic clays），因具有較大之比表面積、層間陰離子可交換性與孔徑之可調變性等特殊之層狀結構及物理化學特性，在吸附、聚合與催化領域中佔有重要之地位。典型之水滑石係由鎂鋁離子所組成，其化學式為 $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ ，構造非常像水鎂石（Brucite, $Mg(OH)_2$ ），其單元層是由八面體共用稜所組成，由於同一層板上之 Mg^{2+} 與 Al^{3+} 可被其他同價之離子所置換形成水滑石類化合物，故水滑石之分子通式可寫成： $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2](A^{n-})_{x/n} \cdot zH_2O$ ，其中， M^{II} 代表 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 等二價之金屬陽離子， M^{III} 代表 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{3+} 等三價之金屬陽離子， A^{n-} 代表可以在鹼性溶液穩定存在之陰離子，如 NO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 $C_6H_4(COO^-)_2$ 等有機陰離子；意即利用不同之二價金屬陽離子 M^{II} 、三價金屬陽離子 M^{III} 與不同填隙之陰離子 A^{n-} ，即可形成不同種類之水滑石。如圖 8-1-1 所示。

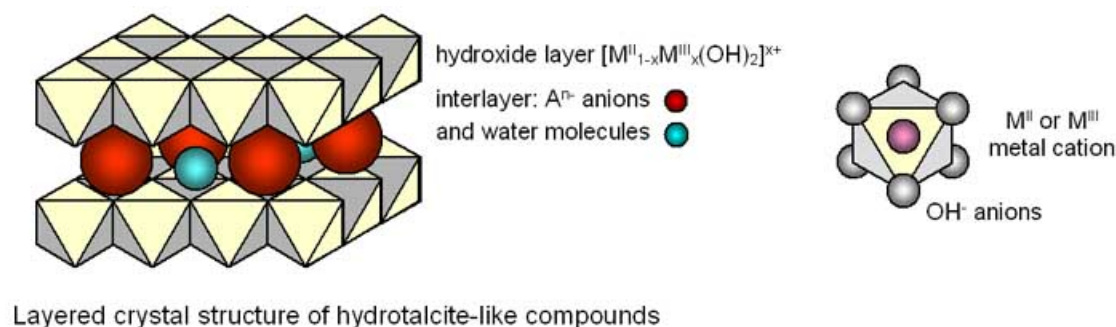


圖 8-1-1 類水滑石之層狀晶體結構 (ICT, 2007)

Fig.8-1-1 Layered crystal structure of hydrotalcite-like compounds (ICT, 2007)

最常見之水滑石製作方法為共沉澱法（Coprecipitation），其製程如下（Shen et al., 1994）：

1. 將 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 與 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 混合，以得到預定之 Mg/Al 莫耳比，然後將混合物溶解於去離子水（Deionized water）中，得到混合之硝酸鹽水溶液，溶液中之總陽離子濃度為 1M。（A 溶液）
2. 將氫氧化銨（Ammonium hydroxide, NH_4OH ）或氫氧化鈉（NaOH）（Xie et al., 2006b）與碳酸銨（Ammonium carbonate, $(NH_4)_2CO_3$ ）或碳酸鈉（ Na_2CO_3 ）（Xie et al., 2006b）溶解於去離子水，其間之劑量關係為 $NH_4OH=2.2Mg^{2+}+3.2Al^{3+}$ ， $(NH_4)_2CO_3=0.5Al^{3+}$ 。（B 溶液）

3. 將 A 溶液 (230 mL) 與 B 溶液 (350 mL) 於溫度 313K 下，於一定時間內 (30 分鐘)，滴入去離子水 (250 mL) 中，期間可採交互滴入之方式，以維持 pH 值介於 8.9~9.3，或直接將兩種溶液加入一定量之去離子水中，再以鹼溶液滴定至預定之 pH 值範圍。
4. 將兩種溶液加入後所形成之白色沉澱物 (水滑石)，於溫度 313K 下，持續攪拌 30 分鐘。
5. 將沉澱物過濾，再於室溫下，以去離子水清洗，然後於溫度 393K 下，經過隔夜乾燥。
6. 乾燥後之沉澱物於氧氣中，依一定之升溫速率 (2K/min) 加熱至特定之溫度 (773K)，並於特定之溫度 (773K) 與時間 (6 小時) 下煅燒 (Calcine)。

如欲在水滑石中摻雜其他三價 (M^{III}) 或二價 (M^{II}) 陽離子之金屬 (如 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+})，則依既定之 Mg/M^{III} (或 M^{II}) /Al 莫耳比配置出 A 溶液，再與 B 溶液併流或交替滴入去離子水，循水滑石之製程，製得摻雜陽離子之水滑石，並依摻雜陽離子之不同註記為 HT ($Mg-Al-Fe$)、HT ($Mg-Al-Zn$)、HT ($Mg-Al-Ni$)。

8.2 固態催化劑之特徵分析

8.2.1 表面積測定、孔徑體積與孔徑分布

固態催化劑之表面積、孔徑體積與大小分佈之量測係以氣體吸附技術為基礎，於液態氮氣溫度 77K 下，測量氮氣 (Nitrogen)、氬 (Argon) 或氪 (Krypton) 等可被吸附之非腐蝕性氣體，在固體表面之吸附與脫附等溫線 (Adsorption and desorption isotherm)，據以分析計算表面積等特性。常見作為被吸附物 (Adsorbates) 之氣體中，以氮氣最佳。

所謂「吸附等溫線 (Adsorption isotherm)」係指在恆溫下，於相對壓力 p/p_0 時，測量每克重之樣品對被吸附物之吸附量，並以相對壓力 p/p_0 為橫軸，吸附量 cm^3/g 為縱軸所繪製之曲線，如圖 8-2-1 所示。其中， p_0 為使用之被吸附物之飽和蒸氣壓力， p 是被吸附物之平衡壓力 (Equilibrium adsorbate pressures)， p/p_0 介於 0 至 1， $p/p_0=1$ 表示樣品上所有表面與孔洞皆已被液態之被吸附物所填充。

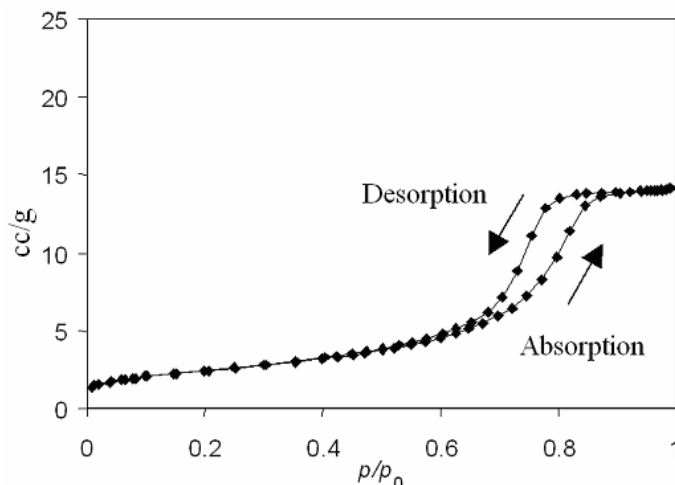


圖 8-2-1 吸附與脫附等溫線

Fig. 8-2-1 Adsorption and desorption isotherm

所謂「脫附等溫線 (Desorption isotherm)」係指於測量吸附等溫線之同一溫度下，於樣品表面與孔洞皆已被液態之被吸附物填充後，採取逆向操作，逐步降低相對壓力，以將被吸附物釋放出來，並於相對壓力 p/p_0 下，測量每克重量之樣品所釋放出來之脫附量 cm^3/g ，即可參照吸附等溫線繪製出脫附等溫線。當脫附等溫線未循吸附等溫線之軌跡時，即出現遲滯迴路 (Hysteresis loop)。遲滯迴路之出現，表示樣品之結構相當複雜。

氣體吸附與脫附試驗前，先秤玻璃腔體重量，再將定量之樣品置入玻璃腔體內，利用真空抽氣系統將腔體內之壓力降低至 4×10^{-3} Torr 以下，然後加熱至 573K，持續 24 小時脫氣 (Degas)，除去樣品內所含之水氣與雜質。脫氣後，再將裝有樣品之玻璃腔體秤重，扣除玻璃腔體重量後，即可得到乾淨之樣品重量。

將裝有乾淨樣品之玻璃腔體置入表面積與孔徑分析系統 (Surface Area & Pore Size Analyzer) (圖 8-2-2)，於液態氮 (被吸附物) 溫度 77K 下，將高純度氮氣通入玻璃腔體中，並每隔固定時間紀錄被吸附物之吸附量與相對壓力 p/p_0 。導入之氮氣被樣品表面吸附，並形成完全覆蓋樣品表面之單層 (Monolayer) 覆蓋層 (圖 8-2-3②)，然後再持續加入氮氣，使樣品之孔洞開始出現毛細管凝結現象 (Capillary condensation) (圖 8-2-3③)，最後，當被氮氣之平衡壓力接近液態氮之飽和蒸氣壓力時 ($p/p_0=1$)，所有表面與孔洞即被液態氮所覆蓋與填充 (圖 8-2-3④)。

依據測量所得之相對壓力、吸附與脫附資料，即可據以計算樣品之表面積、孔洞體積與孔徑分布。



圖 8-2-2 (a) 表面積與孔徑分析系統 (NOVA 1000e, Quantachrome Instruments, USA) (Quantachrome Instruments, 2006a) (b) 比表面積-微孔洞測定儀 (美國麥克儀器公司 Micromeritics ASAP 202) (PsS Particle & Surface Sciences Pty. Limited, 2007)

Fig. 8-2-2 (a) High-Speed Surface Area & Pore Size Analyzer System (NOVA 1000e, Quantachrome Instruments, USA) (Quantachrome Instruments, 2006a)
(b) BET Specific Surface Area/Micro Pore (Micromeritics ASAP 2020) (PsS Particle & Surface Sciences Pty. Limited, 2007)

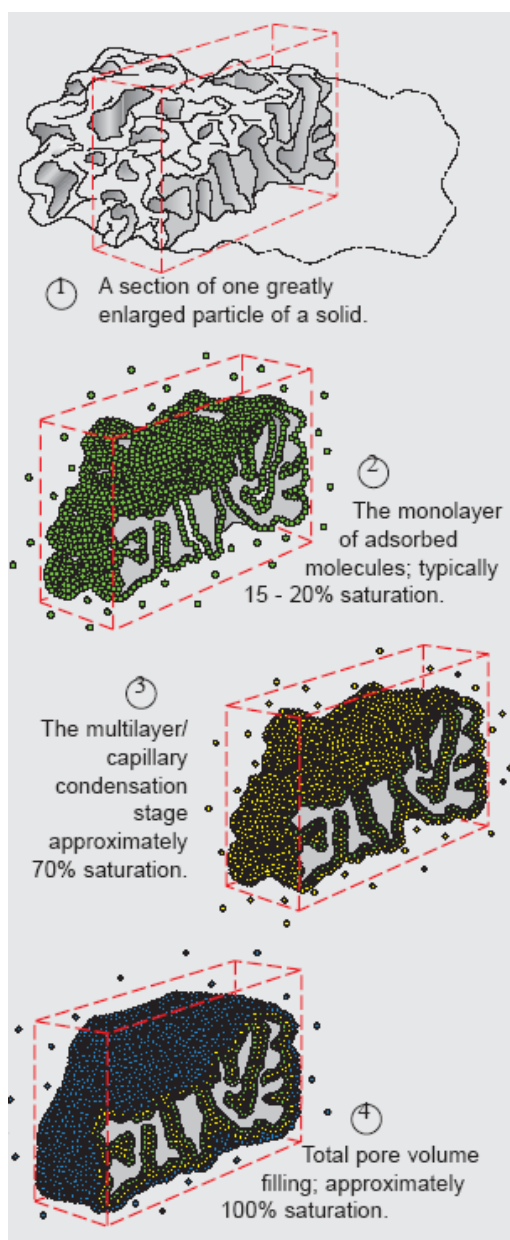


圖 8-2-3 氣體吸附過程 (Quantachrome Instruments, 2006b)

Fig. 8-2-3 Gas sorption process (Quantachrome Instruments, 2006b)

8.2.1.1 表面積測定

表面積之分析主要以 BET 原理 (Brunauer, Emmett and Teller Theory) 為依據。BET 原理係由 Stephen Brunauer、Paul Hugh Emmett 與 Edward Teller 等三人於 1938 年發表 (Brunauer et al., 1938)，為分析固體表面吸附氣體分子非常重要之工具。Brunauer 等人 (1938) 將 Langmuir 單層分子吸附理論延伸至多層吸附。

令 θ_0 、 θ_1 、 θ_2 、.....、 θ_n 、... 代表固體表面上被 0、1、2、.....、n、... 層氣體分子所覆蓋之表面區比例。當平衡時，未被覆蓋之裸露表面部分 θ_0 上之吸附速率等於覆蓋有第一層分子之表面部分 θ_1 上之脫附速率。

$$N_m \theta_1 v_1 e^{-E_1/RT} = kp\theta_0 A_1 \quad k = \frac{\bar{N}}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (A1)$$

其中， N_m 為表面完整覆蓋單層分子時，每單位面積吸附之分子數。

v_1 為被吸附之氣體分子垂直於樣品表面之振動頻率。

p 被吸附氣體之平衡壓力。

E_1 為第一吸附層之吸附熱。

R 為氣體常數。

T 為絕對溫度。

A_1 為凝結係數，代表氣體分子撞擊樣品表面後吸附在表面之機率。

\bar{N} 為亞佛加厥數 (Avogadro's number)， $\alpha = 3.06 \times 10^{23}$; molecule/mol。

\bar{M} 為被吸附氣體之分子重量。

同理，對於部分覆蓋第 2、3、...、 n 層之表面而言。

$$N_m \theta_2 v_2 e^{-E_2/RT} = kp\theta_1 A_2 \quad (A2-1)$$

$$N_m \theta_3 v_3 e^{-E_3/RT} = kp\theta_2 A_3 \quad (A2-2)$$

:

:

$$N_m \theta_n v_n e^{-E_n/RT} = kp\theta_{n-1} A_n \quad (A2-3)$$

BET 原理進一步假設，覆蓋 2 層以上之吸附層內之 E 、 v 、 A 為常數，即：

$$E_2 = E_3 = \dots = E_n = E_L$$

$$v_2 = v_3 = \dots = v_n = v$$

$$A_2 = A_3 = \dots = A_n = A$$

因此，

$$N_m \theta_1 v_1 e^{-E/RT} = kp\theta_0 A_1 \quad (\text{A3-1})$$

$$N_m \theta_2 v e^{-E_L/RT} = kp\theta_1 A \quad (\text{A3-2})$$

$$N_m \theta_3 v e^{-E_L/RT} = kp\theta_2 A \quad (\text{A3-3})$$

:

:

$$N_m \theta_n v e^{-E_L/RT} = kp\theta_{n-1} A \quad (\text{A3-4})$$

由以上關係，可得知：

$$\frac{\theta_1}{\theta_0} = \frac{kpA_1}{N_m v_1 e^{-E_1/RT}} = \alpha \quad (\text{A4-1})$$

$$\frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{kpA}{N_m v e^{-E_L/RT}} = \beta \quad (\text{A4-2})$$

$$\frac{\theta_3}{\theta_2} = \frac{kpA}{N_m v e^{-E_L/RT}} = \beta \quad (\text{A4-3})$$

:

:

$$\frac{\theta_n}{\theta_{n-1}} = \frac{kpA}{N_m v e^{-E_L/RT}} = \beta \quad (\text{A4-4})$$

即

$$\theta_1 = \alpha\theta_0 \quad (\text{A5-1})$$

$$\theta_2 = \beta\theta_1 = \alpha\beta\theta_0 \quad (\text{A5-2})$$

$$\theta_3 = \beta\theta_2 = \alpha\beta^2\theta_0 \quad (\text{A5-3})$$

:

:

$$\theta_n = \beta\theta_{n-1} = \alpha\beta^{n-1}\theta_0 \quad (\text{A5-4})$$

平衡時，被吸附之分子總數為：

$$N = N_m \theta_1 + 2N_m \theta_2 + 3N_m \theta_3 + \dots + nN_m \theta_n = N_m (\theta_1 + 2\theta_2 + 3\theta_3 + \dots + n\theta_n) \quad (A6)$$

將式 (A5) 代入式 (A6)，可得知：

$$\frac{N}{N_m} = \alpha\theta_0 + 2\alpha\beta\theta_0 + 3\alpha\beta^2\theta_0 + \dots + n\alpha\beta^{n-1}\theta_0 = \alpha\theta_0(1 + 2\beta + 3\beta^2 + \dots + n\beta^{n-1}) \quad (A7)$$

$$\text{令 } \alpha = C\beta \quad (A8)$$

$$\text{其中，} C = \frac{A_1 v_2}{A_2 v_1} e^{(E_i - E_L)/RT} \quad (A9)$$

將式 (A8) 代入式 (A7)

$$\frac{N}{N_m} = C\theta_0(\beta + 2\beta^2 + 3\beta^3 + \dots + n\beta^n) = \frac{C\theta_0\beta}{(1-\beta)^2} \quad (A10)$$

由於 $1 = \theta_0 + \theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \dots + \theta_n$ ，因此

$$\begin{aligned} \frac{N}{N_m} &= \frac{C\beta}{(1-\beta)^2} \left(1 - \sum_{n=1}^{\infty} \theta_n\right) = \frac{C\beta}{(1-\beta)^2} \left(1 - \alpha\theta_0 \sum_{n=1}^{\infty} \beta^{n-1}\right) = \frac{C\beta}{(1-\beta)^2} \left(1 - C\theta_0 \sum_{n=1}^{\infty} \beta^n\right) \\ &= \frac{C\beta}{(1-\beta)^2} \left(1 - C\theta_0 \frac{\beta}{1-\beta}\right) \end{aligned} \quad (A11)$$

$$\text{因 } \frac{N}{N_m} = \frac{C\theta_0\beta}{(1-\beta)^2} \cdot 1 = \frac{1}{\theta_0} \left(1 - C\theta_0 \frac{\beta}{1-\beta}\right) \text{ 且 } \theta_0 = \frac{1}{1 + C\beta/(1-\beta)} \text{，故}$$

$$\frac{N}{N_m} = \frac{C\beta}{(1-\beta)(1-\beta + C\beta)} \quad (A12)$$

由式 (A12) 可知，當 $\beta=1$ 時， N/N_m 趨近無窮大，此一現象相當於被吸附之氣體在樣品之表面發生凝結，或相當 $p=p_0$ 。

當 $p=p_0$ 時，式 (A4-2) 可以重新改寫成：

$$1 = \frac{kp_0 A}{N_m v e^{-E_L/RT}} \quad (A13)$$

將式 (A13) 除以 (A4-2)，可得知：

$$\beta = \frac{p}{p_0} \quad (\text{A14})$$

將式 (A14) 代入式 (A12)，可得知：

$$\frac{N}{N_m} = \frac{C(p/p_0)}{(1-p/p_0)[1-p/p_0 + C(p/p_0)]} \quad (\text{A15})$$

改寫式 (A15)，即為 BET 方程式：

$$\frac{p}{W(p_0 - p)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{(C-1)}{W_m C} \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (\text{A16})$$

其中， W 為吸附之分子重量。

W_m 為表面完整覆蓋單層分子時，吸附之分子重量。

利用 $\frac{p}{W(p_0 - p)}$ 對 $\frac{p}{p_0}$ 作圖，產生一直線，該直線之斜率 $s = \frac{(C-1)}{W_m C}$ ，與 y 軸之截距 $i = \frac{1}{W_m C}$ ，由所得之斜率與截距即可據以求得：

$$W_m = \frac{1}{s+i} \quad C = \frac{s}{i} + 1 \quad (\text{A17})$$

因此，樣品之總表面積 S_t ：

$$S_t = \frac{W_m \bar{N} \tilde{A}}{M} \quad (\text{A18})$$

其中， \tilde{A} 被吸附之氣體分子截面積。

將式 (A18) 除以樣品之重量即為比表面積 (Specific surface area)。

8.2.1.2 孔徑體積與孔徑分布

Wheeler 從 BET 多層吸附理論與毛細管凝結現象等觀點，將特定壓力下之被吸附物之 V 與孔徑分布 (Pore size distribution) 函數 $L(r)$ 之關係寫成 (Shull, 1948; Barrett et al., 1951; Gregg and Sing, 1982) :

$$V_{\ell} - V = \pi \int_{R'}^{\infty} (r-t)^2 L(r) dr \quad (B1)$$

其中， V_{ℓ} 為 $p/p_0=1$ 時，液態被吸附物之體積。

V 為壓力 p 時，已被吸附物之體積。

t 為利用 BET 多層吸附理論所推估之吸附層厚度。

R' 為導入修正型 Kelvin equation 所計算之調整後 Kelvin 半徑。如式 (B2)

$$R' = t - \frac{2\gamma\tilde{V}}{RT \cdot \ln(p/p_0)} \quad (B2)$$

其中， γ 液態被吸附物之表面張力， $\gamma=8.85\text{erg/cm}^2$ (液態氮)。

\tilde{V} 為液態被吸附物之莫耳體積 (Molar volume)， $\tilde{V}=34.6\text{cm}^3$ (液態氮)。

Wheeler 認為在同一相對壓力 p/p_0 下，孔洞內之曲面會因曲面效應 (Curvature effect) 導致吸附層厚度比平面者來得多；Shull 推翻 Wheeler 之主張並建議在沒有更好之理論可以解決曲面效應之問題前，可以直接利用被吸附物之體積除以樣品表面積來推估吸附層之厚度。

由於式 (B1) 之孔徑分布函數 $L(r)$ 難以直接由 $V_{\ell} - V$ 反向推導取得，故 Wheeler 與 Shull 建議先假設定孔徑分布函數 $L(r)$ 之模型，再與實驗資料比對，找出可接受之孔徑分布函數。

Wheeler 認為孔徑分布可以 Maxwellian distribution 來表達：

$$L(r) = A r e^{-r/r_0} \quad (B3)$$

其中， A 與 r_0 為常數。

將式 (B3) 代入式 (B1)，可得：

$$V_{\ell} - V = A r_0^4 M(R', r_0) \quad (B4)$$

$$\text{其中， } M(R', r_0) = \frac{\pi}{r_0^3} e^{-R'/r_0} \left[R'(R'-t)^2 + 6r_0^2 + 2r_0^2(3R'-2t) + r_0(3R'-t)(R'-t) \right] \quad (\text{B5})$$

或以 Gauuian 函數表達：

$$L(r) = A e^{-[\beta/r_0(r-r_0)]^2} \quad (\text{B6})$$

其中，A、 β 與 r_0 為常數。

將式 (B6) 代入式 (B1)，可得：

$$V_\ell - V = 2A(r_0^3/\beta)G_\beta(R', r_0) \quad (\text{B7})$$

$$\text{其中， } G_\beta(R', r_0) = \frac{\pi}{4r_0^2} \left\{ \frac{r_0}{\beta} e^{-\rho^2(R'-2t+r_0)} + \sqrt{\pi}[1-H(\rho)](r_0-t)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{r_0}{\beta} \right)^2 \right\} \quad (\text{B8})$$

$$\rho = \frac{\beta}{r_0}(R'-r_0) \quad H(\rho) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\rho e^{-y^2} dy$$

或以結合 Maxwellian 與 Gauuian 函數表達：

$$L(r) = A_0 r e^{-r/r_0} + A_1 e^{-[\beta/r_1(r-r_1)]^2} \quad (\text{B9})$$

將式 (B9) 代入式 (B1)，可得：

$$V_\ell - V = A_0 r_0^4 M(R', r_0) + 2A_1(r_1^3/\beta_1)G_{\beta_1}(R', r_1) \quad (\text{B10})$$

前述假設之孔徑大小分布函數中之 r_0 與 β 分別為孔徑平均值與孔徑分布寬度。經代入不同之 R' 、 r_0 與 β ，即可獲得以 Maxwellian 與 Gauuian 函數表達之標準倒置等溫線 (Standard inverted isotherms)。

然後將實驗取得之吸附與脫附等溫線 ($V_\ell - V$ vs P/P_0) 轉成倒置等溫線 ($V_\ell - V$ vs R')，再與標準倒置等溫線進行比對，找出與實驗數據符合之標準倒置等溫線，即可獲知孔徑分布函數 $L(r)$ 與孔洞體積分布 (Pore volume distribution) 函數 $V(r)$ ：

$$V(r) = \pi r^2 L(r) \quad (\text{B11})$$

Barrett 等人 (1951) 認為將孔徑分布假設成 Gaussian 或 Maxwellian 函數型式不適用於大多數之吸附材料，也認為 Oulton (1948) 將吸附層厚度假設為一常數，僅能適用於孔徑不超過 26.5\AA 之精緻孔隙材料，對於較粗造之孔隙材料並不適用；Barrett 等人 (1951) 便以孔洞內壁之吸附現象與 Oulton (1948) 所稱之內毛細管 (inner capillary volume) 中之毛細管凝結

現象所建立之氣相與凝結相平衡作為基礎，探討液態氮氣溫度下之氮氣脫附等溫線與孔洞體積及孔徑分布之關係。

Barrett 等人 (1951) 以圖 8-2-4 所示之三個不同孔徑之孔洞，說明這三個孔洞內被吸附物在最前三個相對壓力 $(p/p_0)_1 > (p/p_0)_2 > (p/p_0)_3$ 變化過程中之脫附情形。

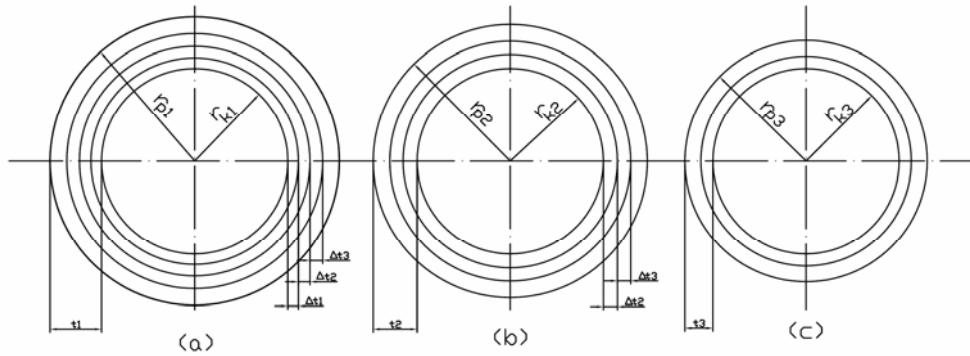


圖 8-2-4 不同孔徑在前三個相對壓力變化過程中之脫附情形 (Barrett et al., 1951)

Fig. 8-2-4 Schematic representation of assumed desorption mechanism showing three different pores and demonstrating the thinning of the physically adsorbed layer over the first three pressure decrements. (Barrett et al., 1951)

這些孔洞在相對壓力 $(p/p_0)_1$ 近於 1 時，大體皆已完成填充。以其中最大之孔洞為例，其半徑為 r_{p1} ，當孔洞壁面吸附層厚度達 t_1 時，將出現毛細管凝結現象之部位稱為 Inner capillary，其半徑為 r_{k1} ，此部分之液態被吸附物在相對壓力下降時優先被蒸發掉，至於孔洞體積 V_{p1} 與 inner capillary 體積 V_{k1} 之關係，則可以表示成：

$$V_{p1} = V_{k1} \frac{r_{p1}^2}{r_{k1}^2} \quad (C1)$$

其中， r_k 與相對壓力 P/P_0 之關係，可由 Kelvin equation 來建立：

$$\log(p/p_0) = \frac{-2\gamma\tilde{V}}{RT \times 2.303 \times r_k} = -\frac{4.15}{r_k} \quad (C2)$$

而吸附層厚度 t 與相對壓力 p/p_0 之關係，則依 Shull (1948) 之建議。

至於 r_p 與相對壓力 p/p_0 之關係，則將前兩項關係相加 $r_p = r_k + t$ 即可建立。

若將相對壓力由 $p/p_0 = 1$ 調降至 $(p/p_0)_1$ ，則有原被吸附物被釋放出來，而測得之氣態脫附物體積 $\Delta V_{1,gas}$ 來自第一個孔洞之 Inner capillary 內凝結之液態被吸附物與吸附層之減少量 Δt_1 ，因此釋出之液態脫附物體積 $\Delta V_{1,liquid}$ 與第一孔洞體積 V_{p1} 之關係可以寫成：

$$V_{p1} = R_1 \Delta V_{1,liquid} \quad (C3)$$

其中， $R_1 = r^2_{p1} / (r_{k1} + \Delta t_1)^2$

$\Delta V_{1,gas}$ 為相對壓力 $(p/p_0)_1$ 下釋出之被吸附物體積。 $\Delta V_{1,gas}$ = 脫附等溫線上 $P/P_0=1$ 時之被吸附物體積 - 脫附等溫線上 $(p/p_0)_1$ 時之被吸附物體積。

$$\Delta V_{1,liquid} = \frac{\Delta V_{1,gas}}{22.4 \times 10^3} \times 34.6 = \Delta V_{1,gas} \times 1.54 \times 10^{-3} \text{ cm}^3。$$

進一步將相對壓力調降至 $(p/p_0)_2$ ，則被釋放出來而測得之氣態脫附物體積 $\Delta V_{2,gas}$ ，除了包括第二個孔洞之 Inner capillary 內凝結之液態被吸附物與吸附層減少量 Δt_2 外，還包括第一個孔洞吸附層減少而釋放出來之體積 $V_{\Delta t_2}$ ，此時，液態之脫附物體積 $\Delta V_{2,liquid}$ 與第二個孔洞體積 V_{p2} 之關係可以寫成：

$$V_{p2} = R_2 (\Delta V_{2,liquid} - V_{\Delta t_2}) \quad (C4)$$

其中， $R_2 = r^2_{p2} / (r_{k2} + \Delta t_2)^2$ (C5)

$$V_{\Delta t_2} = \pi L_1 (r_{k1} + \Delta t_1 + \Delta t_2)^2 - \pi L_1 (r_{k1} + \Delta t_1)^2 \quad (C6)$$

L_1 第一個孔洞之周長。

$\Delta V_{2,gas}$ 為相對壓力 $(p/p_0)_2$ 下釋出之被吸附物體積。 $\Delta V_{2,gas}$ = 脫附等溫線上 $(p/p_0)_1$ 時之被吸附物體積 - 脫附等溫線上 $(p/p_0)_2$ 時之被吸附物體積。

$$\Delta V_{2,liquid} = \frac{\Delta V_{2,gas}}{22.4 \times 10^3} \times 34.6 = \Delta V_{2,gas} \times 1.54 \times 10^{-3} \text{ cm}^3。$$

第一個孔洞吸附層減少而釋放出來之體積 $V_{\Delta t_2}$ 也可以寫成：

$$V_{\Delta t_2} = \Delta t_2 A_{c1} \quad (C7)$$

其中， A_{c1} 是第一個孔洞中被吸附物脫附時之平均面積。

將式 (C7) 延伸來表達逐步脫附過程中，某一步驟之釋放量：

$$V_{\Delta t_n} = \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A_{c_j} \quad (C8)$$

將式 (C4) 通式化，並代入式 (C8)，可得：

$$V_{pn} = R_n \Delta V_n - R_n \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A_{c_j} \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \quad (C9)$$

由於 A_c 是相對壓力 p/p_0 之函數， A_c 之值隨著 p/p_0 之遞減而改變，因此導入另外一變數 A_p 來取代 A_c ，並以圖 8-2-5 來說明 A_c 與 A_p 之關係。其中， \bar{r}_p 表示兩個連續遞減之相對壓力變化下，孔洞半徑之平均值 $\bar{r}_p = (r_p + r_{p-1})/2$ ， r_{n-1} 與 r_n 為第 n 次脫附前後之吸附層半徑， \bar{r}_c 為 r_{n-1} 與 r_n 之平均值 $\bar{r}_c = (r_n + r_{n-1})/2$ ， t_f 為相對壓力 p/p_0 時吸附層之厚度。

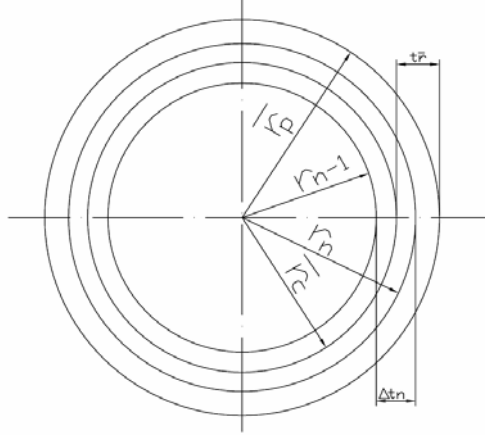


圖 8-2-5 A_c 與 A_p 關係圖 (Barrett et al., 1951)

Fig. 8-2-5 Relationship between A_c and A_p (Barrett et al., 1951)

$$A_p = \frac{2V_p}{\bar{r}_p} \quad (C10)$$

其中， A_p 為孔洞面積，為一常數。

V_p 為孔洞體積。

因此，式 (C9) 可以改寫成

$$V_{pn} = R_n \Delta V_{n,liquid} - R_n \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} c_j A_{p_j} \times 10^{-4} \text{cm}^3 \quad (C11)$$

$$\text{其中，} c = \frac{\bar{r}_c}{\bar{r}_p} = \frac{\bar{r}_p - t_f}{\bar{r}_p} \quad (C12)$$

Barrett 等人 (1951) 進一步對於式 (C11) 中之 C 值加以探討，發現不同 C 值對於孔徑分布之正確性影響不大，建議以孔洞體積最大時之孔徑為基礎，選定 C 值，並將式 (C11) 改寫成式 (C13)，作為分析孔洞體積與孔徑分布之依據。

$$V_{pn} = R_n \Delta V_{n,liquid} - R_n c \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A_{p_j} \times 10^{-4} \text{cm}^3 \quad (C13)$$

$$\Delta V_{n,\text{liquid}} = \frac{V_n - V_{n-1}}{22.4 \times 10^3} \times 34.6 = \Delta V_{n,\text{gas}} \times 1.54 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$$

$$R_n = \frac{\bar{r}_{pn}^2}{(\bar{r}_{kn} + \Delta t_n)^2} \quad \bar{r}_{pn} = \frac{r_{pn} + r_{pn-1}}{2} \quad \bar{r}_{kn} = \frac{r_{kn} + r_{kn-1}}{2}$$

$$r_{kn} = r_{pn} - t_n \quad \Delta t_n = t_{n-1} - t_n \quad A_{pj} = \frac{2V_j}{\bar{r}_{pj}} \times 10^4 \text{ cm}^2$$

其中， V_{n-1} 與 V_n 分別為相對壓力 $(p/p_0)_{n-1}$ 與 $(p/p_0)_n$ 下，自脫附等溫線上取得對應之氣態被吸附物體積，若 $(p/p_0)_{n-1} > (p/p_0)_n$ ，則 $V_{n-1} < V_n$ 。

r_{pn-1} 與 r_{pn} 分別為相對壓力 $(p/p_0)_{n-1}$ 與 $(p/p_0)_n$ 下之孔徑值，若 $(p/p_0)_{n-1} > (p/p_0)_n$ ， $r_{pn-1} > r_{pn}$ 。

t_{n-1} 與 t_n 分別為相對壓力 $(p/p_0)_{n-1}$ 與 $(p/p_0)_n$ 下之吸附層厚度，若 $(p/p_0)_{n-1} > (p/p_0)_n$ ，則 $t_{n-1} > t_n$ 。

由於 BJH 方法 (Barrett, Joyner and Halenda method) 中，對於 c 值之選擇與正確性並沒有明確交代，故 Pierce (1953)、Lowell 與 Shields (1990) 對實際孔徑 r_p 之定義提出修正。由於孔洞在吸附過程中，孔洞內壁先進行吸附，直到剩餘孔洞空間減少到某一程度，才會發生毛細管凝結現象 (Capillary condensation)，因此實際之孔徑可以定義：

$$r_p = r_k + t \quad (\text{D1})$$

其中， r_k 為相對壓力 p/p_0 下，發生毛細管凝結現象時，孔洞核心部位之半徑，稱為 Kelvin radius 或 Critical radius。若被吸附物為氮氣，則

$$r_k = \frac{-2\gamma\tilde{V}}{RT \times \ln(P/P_0)} = \frac{-2(8.85)(34.6)}{(8.314 \times 10^7)(77)2.303 \log(P/P_0)} = -\frac{4.15}{\log(P/P_0)} \text{ \AA} \quad (\text{D2})$$

t 為毛細管凝結現象發生時，孔洞壁面已吸附之吸附層厚度。

假設在同一相對壓力下，孔洞壁面之吸附層厚度與平面吸附層厚度相同，則孔洞壁面已吸附之吸附層厚度可以寫成：

$$t = \frac{W_a}{W_m} \tau \quad (\text{D3})$$

其中， W_a 為相對壓力 p/p_0 下吸附物之重量。

W_m 為 BET 原理中表面完整覆蓋單層分子時，吸附之分子重量。

τ 為單層吸附層之厚度，為 1 莫耳液態被吸附物之體積 \tilde{V} 與 1 莫耳液態被吸附物之表面積 \tilde{S} 。若被吸附物為氮氣，則 $\tau = \frac{\tilde{V}}{\tilde{S}} = \frac{1.62 \times 6.02 \times 10^{23} \text{ \AA}^3}{34.6 \times 10^{24} \text{ \AA}^2} = 3.54 \text{ \AA}$

Lowell and Shields (1990) 採用 Halsey 之定義：

$$t = 3.54 \left(\frac{-5}{2.303 \log P/P_0} \right)^{1/3} \text{ \AA} \quad (\text{D4})$$

在相對壓力 $(p/p_0)_n$ 下，釋出之液態被吸附物體積 $\Delta V_{n,\text{liquid}}$ ，則包括孔洞核心部位之體積與吸附在孔洞壁面之被吸附物體積：

$$\begin{aligned} \Delta V_{n,\text{liquid}} &= \frac{V_n - V_{n-1}}{22.4 \times 10^3} \times 34.6 = \Delta V_{n,\text{gas}} \times 1.54 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \\ &= \pi \bar{r}_{\text{kn}}^2 \ell + \left[\Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A_{pj} \right] \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \end{aligned} \quad (\text{D5})$$

$$\bar{r}_{\text{kn}} = \frac{r_{\text{kn}} + r_{\text{kn-1}}}{2} \quad \Delta t_n = t_{n-1} - t_n$$

其中， V_{n-1} 與 V_n 分別為相對壓力 $(p/p_0)_{n-1}$ 與 $(p/p_0)_n$ 下，自脫附等溫線上取得對應之氣態被吸附物體積，若 $(p/p_0)_{n-1} > (p/p_0)_n$ ，則 $V_{n-1} < V_n$ 。

$r_{\text{kn-1}}$ 與 r_{kn} 分別為相對壓力 $(p/p_0)_{n-1}$ 與 $(p/p_0)_n$ 下之 Kelvin radius，若 $(p/p_0)_{n-1} > (p/p_0)_n$ ，則 $r_{\text{kn-1}} < r_{\text{kn}}$ 。

t_{n-1} 與 t_n 分別為相對壓力 $(p/p_0)_{n-1}$ 與 $(p/p_0)_n$ 下之吸附層厚度，若 $(p/p_0)_{n-1} > (p/p_0)_n$ ，則 $t_{n-1} > t_n$ 。

ℓ 為孔洞之深度。

孔洞體積 V_p 為：

$$V_{pn} = \pi \bar{r}_{pn}^2 \ell = \left(\frac{\bar{r}_{pn}}{\bar{r}_{\text{kn}}} \right)^2 \left[\Delta V_{n,\text{liquid}} - \left(\Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A_{pj} \right) 10^{-4} \right] \text{ cm}^3 \quad (\text{D6})$$

$$\bar{r}_{pn} = \frac{r_{pn} + r_{pn-1}}{2}$$

其中， r_{pn-1} 與 r_{pn} 分別為相對壓力 $(p/p_0)_{n-1}$ 與 $(p/p_0)_n$ 下之孔徑，若 $(p/p_0)_{n-1} > (p/p_0)_n$ ，則 $r_{pn-1} < r_{pn}$ 。

孔洞體積 A_p 為：

$$A_{pj} = \frac{2V_{pj}}{\bar{r}_{pj}} \times 10^4 \text{ cm}^2 \quad (\text{D7})$$

8.2.2 表面酸鹼特性 (Surface Acid/Base Properties)

完整之固體表面酸鹼描述，應包括酸鹼性質、強度與部位 (Sites) 數量。常用於檢視固體表面酸鹼特性之技術包括：

1. 以氨 (Ammonia, NH_3) 與二氧化碳 (Carbon dioxide, CO_2) 作為測試分子 (Probe molecules) 或稱為被吸附氣體 (Adsorbate)，利用微熱卡吸附技術 (Microcalorimetric adsorption)，以測試分子覆蓋量 (Coverage) 與測試分子吸附於固體表面時所釋出微熱量 (Differential heat) 之關係來探討表面酸鹼部位之強度與數量。(Auroux and Gervasini, 1990; Shen et al., 1994; Tu et al., 1997; Bordawekar et al., 1998; Shen et al., 1998)
2. 以 NH_3 與 CO_2 作為測試分子，利用熱程控脫附技術 (Temperature programmed desorption)，以熱導偵測器 (Thermal conductivity detector, TCD) 偵測升溫過程中待測物與參考基準線 (Reference line) 之傳導性差異，並以質譜儀 (Mass spectrometer) 偵測脫附之 NH_3 與 CO_2 ，再由脫附圖譜 (TPD spectrum) 來探討表面酸鹼部位之強度與分布。(Fishel and Davis, 1994; Campelo et al., 1995; Fung and Wang, 1998; Rätty and Pakkanen, 2001; Zăvoianu et al., 2001; Dias et al., 2002)
3. 以 NH_3 與 CO_2 作為測試分子，利用紅外線光譜 (Infrared spectroscopy) 探討固體表面酸鹼部位 (Acid/Base sites) 之性質。

8.2.2.1 微熱卡吸附 (Microcalorimetric adsorption)

量測物體表面之吸附熱可提供該物體作為催化劑或吸附劑時，表面化學鍵於催化或吸附過程之強弱訊息，且透過測試分子或被吸附氣體，可以探討測試分子與物體表面間之結合力，有助於量化物體表面之酸鹼特性。

微熱卡吸附技術具有成本低、準確度高、涵蓋溫度範圍廣等優點。該技術係以物體表面與測試分子間之結合力強度來衡量表面酸鹼部位之強度，並以測試分子覆蓋量 (Coverage, 單位： $\mu \text{ mol/m}^2$) 與測試分子吸附於物體表面時所釋出之微熱量 (Differential heat, 單位： $\text{kJ}/\mu \text{ mol}$) 定義表面酸鹼部位之強度與數量。

以微熱卡吸附技術中常用之 Tian-Calvent 熱流式微熱卡儀 (Heat-flow microcalorimeter) 為例，量測前，待測之樣品於真空與溫度 573K 下乾燥 1 小時，然後於溫度 673K (或 723K) 下煅燒 4 小時，最後再於溫度 673K (或 723K) 下排空 (Evacuation) 2 小時。亦有研究者，

如 Tu 等人 (1997)，於排空前先將樣品置於微熱量計內，於氫氣 (H₂) 中、溫度 673K (或 723K) 下還原 4 小時，然後排空 2 小時。

測量時，逐步加入定量之被吸附氣體 (單位： $\mu\text{mol}/\text{m}^2$)，並量測被吸附氣體接觸物體表面時所釋放出來之微熱量，直到吸附測試分子之物體表面達到飽和 (Saturated)，即表示測試分子覆蓋物體表面之程度達到飽和。

8.2.2.2 熱程控脫附 (Temperature programmed desorption)

溫程控脫附技術係使用 NH₃、CO₂、Acetic acid 或其他氣體作為測試分子，利用攜帶氣體帶至低溫之物體表面並完全吸附在物體表面後，再以溫度控制器程式控制升溫，使物體表面之溫度上升至足夠使吸附在物體表面之測試分子脫附，並由攜帶氣體帶離，並以熱導偵測器 (Thermal conductivity detector, TCD)、火燄離子感測器 (Flame Ionization Detector; FID) 或質譜儀 (Mass spectrometer) 偵測脫附之測試分子與反應物，再由脫附圖譜 (TPD spectrum) 來探討表面酸鹼部位之強度與分布。

8.2.2.3 紅外線光譜 (Infrared spectroscopy)

8.2.2.4 Hammett 指示劑滴定 (Hammett indicator titration)

8.2.3 X-射線繞射分析 (X-ray diffraction analysis, XRD)

8.2.4 熱重分析 (Thermogravimetric analysis; TG) 與微熱重分析 (Derivative thermogravimetric analysis; DTG)

8.2.5 X 射線光電子能譜分析 (X-Ray Photoelectron spectroscopy; XPS spectra)

8.2.6 掃描式電子顯微分析 (Scanning Electron Micrograph, SEM)

8.2.7 元素分析 (Elemental analysis)

8.3 文獻探討

8.3.1 固態催化劑之製作與特徵分析

Campelo 等人 (1995) 以 Pyridine 作為測試分子，利用溫程控脫附技術 (Temperature programmed desorption; TPD) 探討比較 AlPO₄:Al₂O₃ 為 95:5、90:10、85:15，煅燒溫度為 773、923、1073、1723K 之催化劑 AlPO₄-Al₂O₃ 之酸強度。該研究先於流量為 12 ml/min 之 He 與升溫速率為 10 K/min 下，將待測物由 323° 加熱至 723K，並於 723K 下維持 10 分鐘，然後將溫度下降至 323、373、423、473 或 523K，於流量為 12 ml/min 之 He 下，進行 1 小時之 Pyridine 吸附，並於吸附飽和後，降溫至 323K，接著以 10K/min 之升溫速率，由 323K 加熱至 723K，進行脫附程序，並於 723K 處維持 10 分鐘以完成脫附，過程中並以火

焰離子化偵測器 (Flame ionization detector; FID) 測量之。由不同吸附溫度下, APAI-A-5-773 ($\text{AlPO}_4:\text{Al}_2\text{O}_3$ 為 95:5、煅燒溫度為 773K) 之 Pyridin-TPD profiles 與 APAI-A(5~15 wt% Al_2O_3) 催化劑之 Pyridin-TPD profiles、個別 Peak 之面積、比重與最大溫度值 T_m 之統計表, 可知待測物之 Pyridin-TPD profiles 包含三個互疊 (Overlapped) 之 Peak, 可歸屬於弱 ($T_m \sim 460\text{K}$)、中 ($T_m \sim 530\text{K}$) 與強 ($T_m \sim 590\text{K}$) 酸部位, 三者呈現 Homogeneous distribution; Pyridine-adsorbing sites 之數量隨 Al_2O_3 劑量之增加而增加, 但對於煅燒溫度在 773~1073K 範圍者之酸強度分布 (Strength distribution) 影響不大, 惟煅燒溫度為 1273K 者, 酸部位之數量與強度皆隨 Al_2O_3 劑量之增加而增加; 整體而言, 隨著吸附溫度之增加, 酸部位數量呈現下降。

Tu 等人 (1997) 利用 Tian-Calvent 熱流式微熱卡儀量測 NH_3 與 CO_2 吸附於不同混合比例之 Mg-Fe 催化劑 (Magnesium-Iron Catalyst) 表面之微熱量與覆蓋量, 探討比較 MgO、6Mg/Fe、3Mg/Fe、1Mg/Fe 與 Fe_2O_3 等固態催化劑在 673K 下煅燒後之酸鹼特性。由以 NH_3 作為測試分子之微熱量與 NH_3 覆蓋量關係來看, 從初始釋出之微熱與 NH_3 覆蓋量可知酸部位與酸性為最多且最強者為 Fe_2O_3 , 最少且最弱者為 MgO, 前者之初始釋出微熱量為 115 kJ/mol, 飽和覆蓋量約為 $3.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, 後者為 55 kJ/mol, 飽和覆蓋極微小, 其他不同混合比例之 Mg/Fe 氧化物之酸強度與 NH_3 飽和覆蓋量介於 Fe_2O_3 與 MgO 之間, 其中, 3Mg/Fe 與 6Mg/Fe 呈現相同之酸特性, 初始釋出微熱量為 100 kJ/mol, 飽和覆蓋約為 $1.2 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, 而 1Mg/Fe 之酸強度與飽和覆蓋量皆略高於 3Mg/Fe 與 6Mg/Fe 者, 其原因經 X-射線繞射分析 (X-ray diffraction analysis; XRD) 發現: 1Mg/Fe 中出現尖晶石 (Spinel, MgFe_2O_4)。由以 CO_2 作為測試分子之微熱量與 CO_2 覆蓋量關係來看, MgO 為鹼性最強者, 其初始釋出微熱量為 160 kJ/mol, 飽和覆蓋量約為 $0.8 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 。1Mg/Fe、3Mg/Fe 與 6Mg/Fe 三種 Mg/Fe 混合氧化物之鹼性呈現相同趨勢, 其釋出之熱量從初始之 130 kJ/mol, 下降至 50 kJ/mol, 飽和覆蓋量為 $0.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 。 Fe_2O_3 之初始釋出熱量最低, 但飽和覆蓋量為 $1.2 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, 超過 MgO。為了更清楚了解酸鹼部位之能量分布, 可進一步利用多項式 (Polynomials) 來嵌合 (Fitting) 微熱量與覆蓋量曲線, 再以嵌合所得之多項式, 於既定之覆蓋量範圍下, 判斷可以釋出特定量微熱量之測試分子量。由五種氧化物之酸部位強度分配統計圖來看, Fe_2O_3 之酸部位強度分布於 60~120 kJ/mol, 最集中者之強度約為 110 kJ/mol; MgO 之酸部位最少, NH_3 吸附之微熱量低於 60 kJ/mol; 1Mg/Fe、3Mg/Fe 與 6Mg/Fe 三種 Mg/Fe 混合氧化物之酸部位最集中者之強度約為 90 kJ/mol。由五種氧化物之鹼部位強度分配統計圖來看, Fe_2O_3 之鹼部位強度分布於 50~120 kJ/mol, 最集中者之強度約為 105 kJ/mol; MgO 是唯一鹼部位強度超過 150 kJ/mol 者, 最集中者之強度約為 120 kJ/mol; 1Mg/Fe、3Mg/Fe 與 6Mg/Fe 三種 Mg/Fe 混合氧化物之鹼部位強度分布情形相似, 分布範圍為 140~50 kJ/mol。

Bordaweka 等人 (1998) 以 γ -Alumina ($\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$)、Titania (TiO_2)、Fumed silica (SiO_2) 與 Microporous carbon (C) 作為載體, 利用微濕含浸法 (Incipient wetness impregnation) 將醋酸鉀 (Rubidium, Rb) 與醋酸鋇 (Strontium, Sr) 水溶液 (Aqueous Solution) 附到 (Loaded onto) 載體上, 製作出 Rb/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 、Sr/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 、Rb/ TiO_2 、Sr/ TiO_2 、Rb/C、Sr/C、Rb/ SiO_2 、Sr/ SiO_2 等固態催化劑, 再以依據 Parrillo 與 Gorte (1992) 自行組裝之微熱卡儀, 量

測 NH_3 與 CO_2 吸附於不同催化劑表面之微熱量與覆蓋量，探討比較酸鹼特性。由 NH_3 吸附於 Al_2O_3 、 $\text{Rb}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 之微熱量與覆蓋量關係來看， $\text{Rb}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 之釋出微熱量比 Al_2O_3 低，顯示在 Al_2O_3 上載入 Rb ，可降低 Al_2O_3 之酸性； $\text{Sr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 之釋出微熱量在低覆蓋量下比 Al_2O_3 低，但高覆蓋量時則相反。由以 CO_2 吸附於 Al_2O_3 、 $\text{Rb}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 之微熱量與覆蓋量關係來看， Al_2O_3 雖擁有最強之鹼部位，其初始釋出微熱量為 155 kJ/mol ，但微熱量卻隨覆蓋量之增加而急速降低，顯示其鹼部位最少； $\text{Rb}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 之初始釋出微熱量比 Al_2O_3 低，但鹼部位卻比較多，其中以 $\text{Rb}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 最多；若從釋出之微熱量來看，在 $\text{Rb}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上之鹼部位強度比 $\text{Sr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 者高，從 $\text{Rb}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 之微熱量與覆蓋量之關係，在 100 kJ/mol 處出現一平台，顯示鹼部位分布最集中者之強度約為 100 kJ/mol 。

Fung 與 Wang (1998) 以 Ammonia (氨, NH_3) 與 Acetic acid (醋酸) 作為測試分子，利用溫度控脫附技術 (Temperature programmed desorption; TPD) 量測 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 與摻雜不同劑量之 K_2O 或 B_2O_3 之 $\text{K}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 或 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 等待測物之表面酸鹼性 (Surface acidity/basicity)。在待測物之製備方面，係利用共沉澱法 (Coprecipitation method) 製作莫耳比例為 1:1 之 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ，再利用 KOH 或 H_3BO_3 ，以初濕法 (Incipient wetness method) 製作 K_2O 或 B_2O_3 含量為 0.5~2.0 wt.% 之 $\text{K}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 或 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 等待測物。在 TPD 程序方面，先將製備之待測物於 823K 下預處理 2 小時，然後降溫至吸附溫度 (使用 NH_3 者為 303K ，使用 Acetic acid 者為 393K)，在於吸附溫度下，採用 Pulse injection 方式注入 NH_3 或 Acetic acid，等到吸附飽和後，以 He (氦氣) 沖洗待測物 2 小時，移除物理吸附於待測物之 NH_3 或 Acetic acid，然後以 10K/min 之升溫速率進行脫附程序，並以 TCD 量測脫附之測試分子。由 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 之 Acetic acid TPD profile 來看，其 Deconvoluted curve 得知，位於低溫範圍之第一個 Peak 以 465K 為峰值，屬於弱分子之吸附所導致，第二個 Peak 以 628K 為峰值，與吸附在鹼部位之 Acetic acid 有關，可用來呈現待測物之鹼性。由 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 之 ammonia TPD profile 來看，其 Deconvoluted curve 得知，位於低溫範圍之第一個 Peak 以 388K 為峰值，屬於弱分子之吸附所導致，第二個 Peak 以 507K 為峰值，與吸附在酸部位之 Ammonia 有關，可用來呈現待測物之酸性。由不同劑量之 B_2O_3 之 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 之 acetic acid 與 ammonia TPD profile、不同劑量之 B_2O_3 之 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 之 acetic acid 與 ammonia 脫附量關係、不同劑量之 K_2O 之 $\text{K}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 之 acetic acid 與 ammonia TPD profile，以及不同劑量之 K_2O 之 $\text{K}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 之 acetic acid 與 ammonia 脫附量統計表來看，摻雜 0.5~2.0 wt.% 之 B_2O_3 明顯降低鹼部位，但不影響酸部位；摻雜 0.5~2.0 wt.% 之 K_2O 降低酸量，但不改變鹼部位；摻雜 B_2O_3 並不影響鹼強度，但摻雜 K_2O 則降低 Acetic acid 脫附溫度，但不明顯 Acetic acid 之脫附量。

Shen 等人 (1998) 以共沉澱法製作 Mg/Al 莫耳比 3:1 之水滑石 (Hydrotalcite)，並於乾燥後，在 673 、 873 、 1073K 等不同溫度下煅燒 6 小時，取得二元氧化物 MgAlO 。並以共澱法將氫氧化銨 (Ammonium hydroxide, NH_4OH) 加入 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中，經清洗乾燥後取得 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ，然後於 673K 下煅燒 6 小時，取得 MgO ，再以 Tian-Calvent 熱流式微熱卡儀，量測 NH_3 與 CO_2 吸附於不同煅燒溫度下製備之 MgAlO 、 MgO 與市售之 Al_2O_3 等樣品表面之微熱量與覆蓋量，探討比較酸鹼特性。以 NH_3 吸附於不同煅燒溫度下製備之 MgAlO 與市售之

Al_2O_3 之微熱量與覆蓋量關係加以比較，得知 MgAlO 中以煅燒溫度 673K 者具有較高之酸性。以 CO_2 吸附於不同煅燒溫度下製備之 MgAlO 與 MgO 之微熱量與覆蓋量關係加以比較，得知 MgAlO 中以煅燒溫度 873K 者，其鹼強度和覆蓋量皆比其他兩者高。由 NH_3 與 CO_2 吸附於樣品上之互動強度分布統計圖，得知 MgAlO 中煅燒溫度 673K 者，酸性部位分布範圍為 100~110 kJ/mol，其覆蓋量約為 $0.3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ； MgAlO 中煅燒溫度 873K 者，鹼性部位強度超過 120 kJ/mol，且在微熱量 60~120 kJ/mol 範圍內之鹼部位數量比煅燒溫度為 673、1073K 者高。

Räty 與 Pakkanen (2001) 以 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 作為 Metallic precursor、氧化鋁 (Aluminium oxide) Al_2O_3 作為載體，利用化學氣相沉積法 (Chemical vapor deposition; CVD) 製作 Re 含量不同之固態催化劑 $\text{Re}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，然後以 Ammonia (NH_3) 作為測試分子，利用溫程控脫附技術 (Temperature programmed desorption; TPD) 量測不同 Rhenium 含量之固態催化劑之酸特性。該研究先將載體於真空與 500°C 下加熱 10 小時，去除物理吸附 (Physisorbed) 於載體孔隙內之水分，然後移往氮氣手套工具箱 (Nitrogen glove box)，並在連接到氮氣手套工具箱之流床式反應器 (Fluidized-bed reactor) 內採用化學氣相沉積法 (Räty and Pakkanen, 2000)，於化學吸附 (Chemisorption) 溫度 (90 、 115 或 120°C) 下將 Rhenium precursor $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 移入反應器，並以氮氣將 Rhenium precursor $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 帶往載體 Al_2O_3 進行 4~17 小時之沉積 (Suvanto and Pakkanen, 1998)。氮之溫程控脫附 (NH_3 -TPD) 則於 Micromeritics AutoChem 2910 analyser 進行，並分別以熱導偵測器 (Thermal conductivity detector, TCD) 與 Quadrupole mass spectrometer (質譜儀) 偵測升溫過程中待測物與參考基準線 (Reference line) 之傳導性差異與分析脫附之氣體。 NH_3 -TPD 實驗前，待測物於流量為 30 ml/min 之氮氣下以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 之升溫速率加熱到 550°C ，然後於 550°C 下維持 1 小時，再於室溫下冷卻至 100°C ，以 10% 之氮氣，於流量為 30 ml/min 之氮氣下進行 1 小時之氮氣吸附，然後於 100°C 下利用氮氣沖洗待測物，以移除物理吸附於待測物表面之氮氣，接著於流量為 30 ml/min 之氮氣下，以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 之升溫速率加熱至 550°C ，進行脫附並建立 TPD profile (Suvanto et al., 1999)。由不同 Rhenium 劑量下之 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 之 TPD profile，得知 Rhenium 劑量由 1.1 wt.% 增加至 3.0 wt.% 時，脫附溫度最高值由 464°C 與 204°C 降低至 411°C 與 200°C ，若 Rhenium 劑量再增加至 8.9 wt.%，則出現 4 個脫附溫度最大值 369°C 、 292°C 、 220°C 與 195°C 。增加之 Peaks 表示 Rhenium carbonyl group (羰基) 吸附到不同之表面部位 (Surface sites)，或兩相鄰之 Carbonyl group (羰基) 因距離縮短而交互反應隨 Rhenium 劑量增加而增加。此外這些 Peaks 中以最後一個 Peak 最寬，表示在高溫下被釋出之吸附物比在低溫釋出者種類多且複雜。由 Rhenium 劑量為 8.9 wt.% 之 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 於 TPD 過程中之質譜訊號 (Mass spectrometry signal) 顯示，除主要之脫附成分 CO 外，尚有少量之 CO_2 與甲烷 (Methane)，表示 Precursor 之羰基與待測物表面之 OH -group 反應生成 CO_2 與 H_2 ，且兩個 CO 分子反應生成 CO_2 與 C ， C 又與 H_2 反應生成甲烷。由不同 Rhenium 劑量下之氮氣釋放量統計表，顯示待測物之酸性隨摻雜之 Rhenium 劑量之增加而增加，並於 Rhenium 劑量為 4.1 wt.% 時達到最高值，若再增加 Rhenium 劑量，則酸性反而下降。由純 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 與不同 Rhenium 劑量下之 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 之 NH_3 -TPD profiles 與 Deconvoluted TPD profile，可以進一步了解酸強度之分布，其中中等強度之酸部位 (Acid sites) 隨 Rhenium 劑量之增加而

增加，最後變成主要之成分，且中等強度之酸部位之增加，主要來自低強度酸部位。

Zăvoianu 等人 (2001) 以 NH_3 與 CO_2 作為測試分子，利用溫程控脫附技術 (Temperature programmed desorption; TPD) 探討比較不同 NiMoO_4 劑量與不同製程之 SiO_2 -supported NiMoO_4 催化劑之酸鹼特性。其中，Unsupported NiMoO_4 係由 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Nickel Nitrate, 硝酸矽) 與 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Ammonium Heptamolybdate, 鉬酸銨) 兩種水溶液 (Aqueous solution)，以共沉澱法 (Coprecipitation) 所製作，而 SiO_2 -supported NiMoO_4 催化劑則是以表面積為 $60\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 之矽 (Silica) 作為 Support，將 13.1、26.2 或 39.0 wt.% 之 NiMoO_4 於 $\text{Ni}(\text{CO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 與 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 兩種水溶液，以濕含浸法 (Wet impregnation) 或沉澱法 (Precipitation) 所製作，並將製備之催化劑標註為 1 NiMo/Si-D_i (NiMoO₄ 劑量為 13.1 wt.%，採濕含浸法製作)、2.5 NiMo/Si-D_i (NiMoO₄ 劑量為 26.2 wt.%，採濕含浸法製作)、4 NiMo/Si-D_i (NiMoO₄ 劑量為 39.0 wt.%，採濕含浸法製作)、1 NiMo/Si-D_p (NiMoO₄ 劑量為 13.1 wt.%，採沉澱法製作)、2.5 NiMo/Si-D_p (NiMoO₄ 劑量為 26.2 wt.%，採沉澱法製作)、4 NiMo/Si-D_p (NiMoO₄ 劑量為 39.0 wt.%，採沉澱法製作)。

製備之 Unsupported NiMoO_4 與 SiO_2 -supported NiMoO_4 催化劑皆於 383°K 之溫度下隔夜乾燥，再於溫度為 823°K 與流量為 $0.5\text{cm}^3/\text{s}$ 之乾空氣下煅燒 2 小時。在 TPD 程序方面，約 300 mg 之待測樣品先於 823°K 下，利用流動 He (氦氣) 移除待測物吸附之不潔物，然後將溫度下降至 303°K ，利用 Sampling valve 導入 20 mol % 之 CO_2 或 0.2 mol % 之 NH_3 等吸附氣體，至吸附飽和後，以 He 移除物理吸附於待測物表面之吸附氣體，接著於流量為 1 ml/s 之 He 下，以 $10^\circ\text{K}/\text{min}$ 之升溫速率加熱至 823°K ，進行脫附並建立 NH_3 -TPD 與 CO_2 -TPD profile。由於 NH_3 -TPD 與 CO_2 -TPD profile 之面積與脫附氣體之莫耳數成正比，因此對 NH_3 -TPD 與 CO_2 -TPD profile 積分即可進行待測物之酸鹼性量化分析。本研究將每單位重量之待測物之脫附氣體 NH_3 與 CO_2 莫耳數標註為 n_{NH_3} 與 n_{CO_2} ， NH_3 -TPD 與 CO_2 -TPD profile 上最大溫度值標註為 T_{max} 。依據 Unsupported NiMoO_4 (I)、NiMo/Si-D_i (II)、NiMo/Si-D_p (III) 之 NH_3 -TPD profile、Unsupported NiMoO_4 (I)、NiMo/Si-D_i (II)、NiMo/Si-D_p (III) 之 CO_2 -TPD profile 與 Unsupported NiMoO_4 和 SiO_2 -supported NiMoO_4 之 TPD 統計表，將 Unsupported NiMoO_4 之 NH_3 -TPD profile 經 Deconvolution 可以看出：三種型態之酸部位，弱度酸者 $T_{\text{max}}=379^\circ\text{K}$ 、中度酸者 $T_{\text{max}}=423^\circ\text{K}$ 、強度酸者 $T_{\text{max}}=486^\circ\text{K}$ ，比重分別為 29%、25% 與 46%， SiO_2 -supported NiMoO_4 比 Unsupported NiMoO_4 之酸部位多，並以 1 NiMo/Si-D_i 或 1 NiMo/Si-D_p 者最明顯， SiO_2 -supported NiMoO_4 之酸部位隨著 Monolayer 之增加而減少，利用沉澱法製作之 SiO_2 -supported NiMoO_4 之 n_{NH_3} 比用濕含浸法製作者多；將 Unsupported NiMoO_4 之 CO_2 -TPD profile 經 Deconvolution 可以看出：三種型態之鹼部位，弱度鹼者 $T_{\text{max}}=387^\circ\text{K}$ 、中度鹼者 $T_{\text{max}}=438^\circ\text{K}$ 、強度鹼者 $T_{\text{max}}=526^\circ\text{K}$ ，比重分別為 19%、23% 與 58%， SiO_2 -supported NiMoO_4 比 Unsupported NiMoO_4 之鹼部位多，並以 1 NiMo/Si-D_i 或 1 NiMo/Si-D_p 者最明顯， SiO_2 -supported NiMoO_4 之鹼部位隨著 Monolayer 之增加而減少；由於 n_{NH_3} 與 n_{CO_2} 之絕對值與待測物之表面積大小有關，故改以 $n_{\text{CO}_2}/n_{\text{NH}_3}$ 比值評估待測物之酸鹼性較具意義，該比值越小者表示酸度越大，從比值來看，具有單一 Monolayer 之 SiO_2 -supported NiMoO_4 比 Unsupported NiMoO_4 不酸，而 Monolayer 越大者越酸，且以沉澱法製作之 SiO_2 -supported Dias 等人 (2002) 延續 Zăvoianu 等人 (2001) 之研究，以 NH_3 作為測試

分子，利用溫程控脫附技術 (Temperature programmed desorption; TPD) 探討比較不同之 NiMoO_4 劑量，不同之 SiO_2 -DUROSIL 或 SiO_2 -SIPERNAT 22 support 下，採用濕含浸法 (Wet impregnation) 或沉澱法 (Precipitation) 所製作之催化劑之酸鹼特性。探討之對象包括 SiO_2 -DUROSIL 與 SiO_2 -SIPERNAT 22 support、Unsupported NiMoO_4 、1 NiMo/SiO_2 -DUROSIL (NiMoO_4 劑量為 13 wt.%，採濕含浸法製作)、4 NiMo/SiO_2 -DUROSIL (NiMoO_4 劑量為 39 wt.%，採濕含浸法製作)、1 NiMo/SiO_2 -DUROSIL (NiMoO_4 劑量為 13 wt.%，採沉澱法製作)、4 NiMo/SiO_2 -DUROSIL (NiMoO_4 劑量為 39 wt.%，採沉澱法製作)、1.5 NiMo/SiO_2 -SIPERNAT 22 (NiMoO_4 劑量為 39 wt.%，採濕含浸法製作)、4 NiMo/SiO_2 -SIPERNAT 22 (NiMoO_4 劑量為 66 wt.%，採濕含浸法製作)、1.5 NiMo/SiO_2 -SIPERNAT 22 (NiMoO_4 劑量為 39 wt.%，採沉澱法製作)、4 NiMo/SiO_2 -SIPERNAT 22 (NiMoO_4 劑量為 66 wt.%，採沉澱法製作) 等 11 種待測物。研究結果顯示： SiO_2 -DUROSIL supporter 之酸部位濃度比 SiO_2 -SIPERNAT 22 supporter 高，故以 SiO_2 -DUROSIL 作為 support 之催化劑亦具有較高濃度之酸部位；催化劑之酸鹼性與製程有關，採用沉澱化為製程者具有較多之酸表面；表面酸越高者，越易抑制異丁烷 (Isobutane) 之形成，產生更多之焦炭 (Coke) 與氧化產物 (Oxidation product)。

申等人 (2005) 測定 Ni、Mg、Al 單鹽與混合硝酸鹽溶液之滴定曲線，採用共沉澱法合成不同 Ni/Mg/Al 配比之類水滑石化合物，並利用 X 射線繞射 (X-ray diffraction; XRD) 與傅立葉轉換紅外線光譜 (Fourier transform infrared spectroscopy; FT-IR) 等分析技術探討投料方式、晶化溫度、晶化時間、投料配比等對水滑石合成之影響。在水滑石之合成方面，按 Ni/Mg/Al 之投料配比取一定量之 $\text{Ni}(\text{CO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{CO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 混合配置成 250 mL 之硝酸鹽溶液，其總陽離子濃度為 1 mol/L；另取一定量之 NaOH 與 Na_2CO_3 ，按 $[\text{OH}^-]=2[\text{M}^{2+}]+2[\text{M}^{3+}]$ 、 $[\text{CO}_3^{2-}]=0.5[\text{M}^{3+}]$ 之關係配置成 250 mL 之鹼溶液，然後分別採用恆定 pH 值法與變化 pH 值法取得 pH 值為 8~9 之混合溶液，再將所得之溶液於晶化溫度下之恆溫水溶液中晶化一定時間，最後經過濾、洗滌，並於 80°C 下，烘乾 12 小時，取得成品；其中，恆定 pH 值法係指採用併加法，將硝酸鹽溶液與鹼溶液同時逐滴加入盛有一定蒸餾水之燒杯中，並控制 pH 值介於 8~9 之間；變化 pH 值者係將硝酸鹽溶液加到盛有一定量蒸餾水之燒杯中，再將鹼溶液滴到硝酸鹽與蒸餾水混合之燒杯中，並維持 pH 值介於 8~9 之間。在滴定過程之 pH 值測定方面，係使用中國上海第二分析儀器廠之 pHS-2 酸度計。由室溫下使用 1.0 mol/L 之 NaOH 分別滴定 1.0 mol/L 之 $\text{Ni}(\text{CO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ 與 0.5 mol/L 之 $\text{Al}(\text{CO}_3)_3$ 之滴定曲線 (Titration curves)，顯示 $\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ 在 pH 值為 9.0~10.2 間生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉澱物、 $\text{Ni}(\text{CO}_3)_2$ 在 pH 值為 6.5~8.2 間生成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉澱物、 $\text{Al}(\text{CO}_3)_3$ 在 pH 值為 3.3~5.0 間生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉澱物，三者間之區隔明顯。由 $n(\text{Mg}+\text{Ni})/n(\text{Al})=2$ 、 $n(\text{Mg})/n(\text{Ni})$ 分別為 16、12、8 時，採用 NaOH 與室溫下使用 1.0 mol/L 之 NaOH 與 Na_2CO_3 混合溶液滴定硝酸鹽混合溶液之滴定曲線，顯示滴定過程出現 3 個平台，pH 值範圍分別為 3.0~4.2、8~9、12.5~13，其中，3.0~4.2 之平台主要為 Al^{3+} 之聚合與沉澱過程，12.5~13 之平台主要為過量之 Mg^{2+} 沉澱成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 之階段，8~9 之平台則為水滑石形成之階段。在 XRD 分析方面，係採用德國 Bruker AXS 公司之 D8 繞射儀 (Diffractometer)，其操作條件包括：掃描範圍為 5°~80°、靶極元素為 Cu、射線為 $\text{K}\alpha$ 、電壓為 45 kV、電流為 40 mA。由不同製備條件下水滑石之

XRD 圖，顯示採用恆定 pH 值法製備之水滑石峰形比採用變化 pH 值法者尖銳且强度高，結晶度較佳，晶化時間 12 小時者、晶化溫度 80°C 者，比晶化時間 6 小時、晶化溫度 65°C 者，晶體規整性與結構完整性皆較佳。由不同 Ni/Mg/Al 配比之水滑石 XRD 圖，顯示在 $n(\text{Mg})/n(\text{Ni})=12$ 下， $n(\text{Mg}+\text{Ni})/n(\text{Al})$ 越大，水滑石之特徵峰越強且尖銳，規整性越高，在 $n(\text{Mg}+\text{Ni})/n(\text{Al})=2$ 下， $n(\text{Mg})/n(\text{Ni})$ 越大，層間距略有變小。在 FT-IR 分析方面，係採用美國 Thermo Electron 公司之 Nicolet Nexus 480，其使用之壓片為 KBr，測定波數範圍為 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 。【簡體中文】

張等人 (2006) 採用雙流共沉澱法製備水滑石與摻雜 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 等陽離子之水滑石，並利用 X-射線繞射分析 (X-ray Diffraction analysis; XRD)、熱重分析 (Thermal gravimetric analysis; TG)、熱分解釋放物分析、溫程控脫附 (Temperature programmed desorption; TPD)、掃描電子顯微鏡 (Scanning electron microscope; SEM) 與縮合反應 (Condensation) 等技術探討摻雜陽離子對於水滑石之晶相結構、層間距、層間陽離子含量、水滑石表面型態、水滑性鹼性等之影響。該研究先採用雙流共沉澱法，於 Mg/Al 莫耳比為 3 下，將配製之 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液與氫氧化鈉 (NaOH)、碳酸鈉 (Na_2CO_3) 溶液，於 338K 之恆溫下，並流滴定到一定量之去離子水，歷時 2 小時，期間強烈攪拌並維持 pH 值在 9~10 間，然後繼續在 338K 下老化 15 小時，再經過濾洗滌降低 pH 值至 7，並於 373K 下乾燥製得水滑石，標註為 HT (Mg-Al)。至於摻雜陽離子之水滑石之製備則參照水滑石之製備程序，於 Mg/M (Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{3+}) /Al 莫耳比為 2/1/1 下配置溶液與配置之 NaOH、 Na_2CO_3 溶液並流滴定，製得摻雜 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 等陽離子之水滑石，標註為 HT (Mg-Al-Zn)、(Mg-Al-Ni) 與 (Mg-Al-Fe)。製成之水滑石與摻雜陽離子之水滑石再於氮氣下，以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 之升溫速率加熱至 823K，並於該溫度下持續 6 小時之煅燒，製得成品。在 X-射線繞射分析方面，採用荷蘭 Panalytic 分析儀器公司多晶粉末 X-射線繞射儀 Panalytic Xpert，測定條件包括：掃描範圍為 $5^\circ\sim 80^\circ$ 、掃描速度為 $6^\circ/\text{min}$ 、靶極元素為 Cu、射線為 $\text{K}\alpha$ ($\lambda=0.15064\text{ nm}$)、電壓為 40kV、電流為 30 mA。由水滑石 XRD 譜圖 (X-ray diffraction patterns)，可以看出水滑石摻雜陽離子後並沒有出現其他 Peaks，可見摻雜之 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 僅是替代部分 Mg^{2+} 或 Al^{3+} 離子而併入晶格中。由 XRD 測試結果顯示，d 為層間距，由於一般認定之水滑石層板厚度約為 0.48 nm，故層內空間大小為 $d-0.48\text{ nm}$ ，因此可以看出半徑比 Mg^{2+} (半徑為 65 pm)、 Al^{3+} (半徑為 50 pm) 大之陽離子 Zn^{2+} (半徑為 74 pm)、 Ni^{2+} (半徑為 70 pm)、 Fe^{3+} (半徑為 60 pm) 摻雜後層間距變小。由高溫煅燒後水滑石 XRD 譜圖 (X-ray diffraction patterns)，可以看出 HT (Mg-Al) 煅燒後形成之複合氧化物具備有 MgO 晶相結構，當摻雜 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 時，溶於 MgO 相中，並無新物相生成，當摻雜 Zn^{2+} 時，除生成鎂鋅鋁複合氧化物外，亦生成鎂鋁尖晶石新物相。在熱分解釋放物分析方面，取 50 mg 之待測物先於氮氣下吹掃，然後自室溫下，以 $10\text{K}/\text{min}$ 之升溫速率加熱至 973K，並以瑞士 Pfeiffer 公司之四極質譜儀 Balzers Omnistar QMS200 追蹤釋出之 CO_2 信號。由水滑石之 TG-DSC 曲線與水滑石之 TG-DSC 數據，可以看出水滑石熱分解過程有兩個較為明顯之失重台階，在 303~473K 左右為水滑石層間結晶水之脫附，並伴隨少量 CO_2 之釋出，在 473~723K 左右為層間 CO_3^{2-} 與層板 OH 之分解過程，而陽離子之摻雜會使重量損失降低，其中以摻雜 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 者，失重降低幅度較為顯著，摻雜 Ni^{2+} 者，失重降低幅度較不明顯

；由不同溫度下水滑石 CO_2 分解過程，顯示在 533~713K 範圍內，層間 CO_3^{2-} 大量分解，釋出較多之 CO_2 ，為摻雜陽離子反而降低 CO_2 釋出量。在掃描電子顯微鏡分析方面，係採用德國 Zeiss 公司之 LEO 1530 Field Emission Scanning electron microscope。由摻雜不同陽離子與未摻雜陽離子之水滑石之 SEM 圖，顯示摻雜 Ni^{2+} 或未摻雜者，表面規整度均較高，摻雜 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 者，表面規整度變差，層狀表面型態有所改變，且摻雜 Fe^{3+} 者有團簇化之傾向。在溫程控脫附分析方面，採用瑞士 Pfeiffer 公司之四極質譜儀 Balzers Omnistar QMS200，以 CO_2 作為測試分子，取 50 mg 之待測物先於流量為 20 ml/min 之氬氣與 823K 之溫度下，乾燥 15 分鐘，然後降溫至室溫，於流量為 100 ml/min 之氬氣下進行 CO_2 之吸附 1 小時，接著於流量為 20 ml/min 之氬氣下，以 10K/min 之升溫速率下進行 CO_2 脫附。由高溫煅燒後水滑石之 CO_2 -TPD 曲線，可以看出 HT (Mg-Al) 之 Peak 範圍最廣，峰值在 403K，當摻雜 Ni^{2+} 時，Peak 範圍變小，峰值下移至 378K，當摻雜 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 時，Peak 範圍變得更小，幾乎使鹼性喪失，顯見加入陽離子會使水滑石之鹼性降低。至於苯甲醛與丙醛之縮合反應則於 100 mL 之不鏽鋼高壓釜中進行，反應溫度為 403K，氬氣壓力為 0.4 Mpa，丙醛與苯甲醛莫耳比為 4，溶劑為 70 mL 之正丙醇，苯甲醛濃度為 0.4 mol/L，催化劑用量為 5%。由苯甲醛與丙醛之縮合反應產率，顯示當摻雜 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 時，縮合反應活性明顯降低，與鹼性降低之情形相符。【簡體中文】

8.3.2 固態催化劑之催化轉酯

Peterson 與 Scarrah (1984) 以未提煉之菜籽油 (Rapeseed oil) 為原料，使用醇油莫耳比為 6:1 之甲醇，於反應溫度 60~63°C 下，分別加入 0.02 gmole 之各種非勻相催化劑 (Heterogeneous catalyst)，經過 12 小時之轉酯化反應，再以 TLC (Thin Layer Chromatography) 定性分析比較各種催化劑之活性。結果顯示：CaO-MgO (9.22% 之 CaO 與 91.8% 之 MgO) 是最具潛力 (活性最高) 之非勻相催化劑；該研究也以陰離子交換樹脂 (Anion exchange resin) 作為催化劑，分別於溫度為 200°C、壓力為 68atm 或溫度為 91°C、壓力為 9.2atm 等條件下測試其活性。結果顯示：該催化劑在較高之溫度與壓力下，可產生相當數量之甲酯與長鏈碳氫化合物，但在較低溫度與壓力下，雖有分裂，但速度相當慢甚至沒有轉酯反應發生。

Bayense 等人 (1997) 利用 Titanium zeolite ETS-4 (Ti 含量 14.9 wt.%)、Titanium zeolite ETS-10、Titanium zeolite ETAS (Ti 含量 10.4 wt.%)、Titanium Silicate TIS (Ti 含量 38 wt.%) 作為催化劑，對黃豆油與牛脂 (Tallow) 進行轉酯化反應，比較催化劑之轉酯化能力，並探討添加游離脂肪酸之影響。該研究將 100 g 之黃豆油或牛脂與 0.367 g 之催化劑置入高壓消毒鍋 (Autoclave)，然後充滿氬氣，再抽氣至真空狀態，並於攪拌下加熱至 220°C，另外準備可連接至高壓消毒鍋之 Bomb，置入 73.6 g 之甲醇，先加熱至 220°C，再將連接之開啟，引導甲醇進入高壓消毒鍋，使醇油莫耳比約在 4.1~4.5 之間，同時一方面降低溫度至 60°C，另一方面提高壓力至最大值 (依催化劑而異)，並持續反應至特定時間，然後利用氣相層析方法分析反應物，並以 Splitting degree、脂肪酸甲酯選擇性 (Selectivity to fatty acid methyl ester) 與產率 (Yield) 等三項指標評估轉酯化反應；其中，Splitting degree 定義為反應前後

三酸甘油酯之相對量 ($\text{Triglyceride}_{in} \text{ wt. \%} - \text{Triglyceride}_{out} \text{ wt. \%}$)、脂肪酸甲酯選擇性定義為脂肪酸甲酯濃度 \div Σ (脂肪酸甲酯濃度+單酸甘油酯濃度+二酸甘油酯濃度)、產率定義為 Splitting degree 與脂肪酸甲酯選擇性之乘積。實驗結果顯示,以黃豆油作為原料時,ETS-4 之轉酯能力最高,產率可達 85.7%,若以牛脂作為原料,則轉酯能力最高者仍為 ETS-4,但產率僅有 29.6%。其次,該專利分別將 ETAS-10、ETS-4 與 TIS 粉末與作為黏結劑之 Versal 250 鋁粉末(前二者)與 Ludox-As-40 擠壓成型狀催化劑,並取 150 ml 之擠壓後催化劑與 150 ml 之惰性鋁片均勻混合置入反應器中,加熱至 220°C (TiO_2 、ETAS-10)或 210°C (ETS-4、TIS),於壓力 40bar 與氮氣下,將醇油混合反應物通過催化劑表面,結果顯示,使用 ETAS-10 者,轉酯化能力最佳,產率達 87%,依序為 TIS、ETS-4 與 TiO_2 。在游離脂肪酸之影響方面,該專利於黃豆油中添加 3.5 wt.%之游離脂肪酸,並於相同之反應條件下比較 ETS-4 與 TIS 之轉酯化能力,結果顯示,使用 ETS-4 者,產率由 85.7%下降為 77%。該專利進一步放大試驗尺度,將 200 g 之菜籽油、156 g 之異丁醇 (2-Ethylhexanol) 與 0.7 g 之 ETS-4,置入高壓消毒鍋中,於 23 分鐘內加熱至 240°C,並於壓力 3 bar 下持續反應 90 分鐘,結果顯示,甲酯含量為 70.2 wt.%,脂肪酸甲酯選擇性為 89%;若改採用 280 g 之菜籽油、72 g 之甲醇、0.7 g 之 ETS-4,並於 31 分鐘內加熱至 230°C,並於壓力 32 bar 下持續反應 90 分鐘,則甲酯含量提高為 80.7 wt.%,脂肪酸甲酯選擇性提高為 93%。

Gryglewicz (1999) 利用 MgO 、 Ca(OH)_2 、 CaO 、 $\text{Ca(CH}_3\text{O)}_2$ 、 Ba(OH)_2 等固態催化劑對已精煉過之菜籽油進行轉酯化反應,除與鹼性催化劑 NaOH 比較,探討固態催化劑之活性外,也探討加入超音波與添加共溶劑四氫呋喃 (Tetrahydrofuran; THF) 對於甲醇解 (Methanolysis) 產率之影響。使用之已精煉過之菜籽油脂肪酸組成包括 Palmitic acid 7.5%、Stearic acid 1.5%、Oleic acid 56.0%、Linoleic acid 22.8%、Linolenic acid 11.2%、Erucic acid 1.5%,酸值 (Acid value) 為 0.2 mg KOH/g ,碘值 (Iodine number) 為 121.1 mg I_2/g ;使用之超音波功率為 300W、頻率為 25 kHz。在轉酯化反應部分,係將 0.225 mole 之甲醇與 0.0075 mole 之粉末狀催化劑置入裝有攪拌器與逆流冷凝器 (Reflux condenser)、容量為 100 ml 之雙頸瓶 (Two-neck flask),並加熱至甲醇之沸點溫度,然後激烈攪拌 30 分鐘,再倒入 50 g 之菜籽油 (以及共溶劑),持續反應 2.5 小時,並於每 15 分鐘抽取 0.1 g 之反應物,以裝有質譜選擇檢出器 5973 (Mass Selective Detector 5973; MSD) 之 HP 6890 氣相層析質譜儀 (HP 6890 Gas Chromatography) 分析反應物內所含甲酯濃度 (Methyl ester),以探討轉酯化反應進度,至於作為層析依據之標準樣品,係以甲醇鈉 (Sodium methoxide) 作為催化劑,將已精煉過之菜籽油與甲醇於醇油莫耳比 30:1 與甲醇沸點溫度下,取轉酯化反應 1 小時所製得之甲酯。研究結果顯示: NaOH 之活性最高,可在 30 分鐘內達到 85%之甲酯產率,1.5 小時內達成 95%之產率,其次是 Ba(OH)_2 ,在 30 分鐘內達到 75%之產率,再者為 $\text{Ca(CH}_3\text{O)}_2$,在 30 分鐘內達到 55%之產率,而 CaO 之反應速度最慢,但亦可在反應 2.5 小時後接近反應平衡狀態,至於 MgO 與 Ca(OH)_2 ,則幾乎無法呈現活性,整體而言,Ca 催化劑因其溶解度較低,故活性亦比 NaOH 低,然因價格便宜,且可減少清洗步驟與廢棄物之產出;鹼土金屬之氫氧化物 (Alkaline-earth metal hydroxides) 之鹼性依序為 $\text{Mg(OH)}_2 < \text{Ca(OH)}_2 < \text{Ba(OH)}_2$,與鹼土金屬之離子半徑 (Ionic radii) 漸增及陰電性 (Electronegativity) 漸減一樣,鹼土金屬之甲醇氧化物 (Alkaline-earth metal methoxides) 之鹼性最強,依序為氧

化物與氫氧化物，如 $\text{Ca}(\text{OH})_2 < \text{CaO} < \text{Ca}(\text{CH}_3\text{O})_2$ ；在反應過程中，若加入超音波可使得採用 NaOH 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{O})_2$ 者，在 30 分鐘內達到轉酯平衡，但對 CaO 而言，超音波反而阻止反應物吸附在催化劑表面之過程，不利於轉酯化反應；於反應物中添加 10% 之共溶劑四氫呋喃 (Tetrahydrofuran; THF)，可於 50~70°C 範圍內增加醇油之溶解度，若於使用 CaO 作為催化劑下，添加 7.2 g 之 THF，不僅可加速轉酯化反應，更可在反應時間 2 小時內達到反應平衡，幾乎與使用 NaOH 一樣。

Leclercq 等人 (2001) 使用銫交換 NaCsX 沸石 (Cesium-exchanged NaCsX zeolite)、水滑石 (Hydrotalcite)、氧化鎂 (Magnesium oxide) 與氫氧化鋇 (Barium hydroxide) 等四種不同之固態催化劑，分別對菜籽油進行轉酯化反應，分別探討各項條件對於轉酯化反應之脂肪酸甲酯產率 (Fatty acid methyl ester molar fraction)、脂肪酸甲酯選擇性 (Selectivity)、轉換率 (Conversion)、與質量平衡 (Mass balance) 等四項指標之影響，找出最佳之反應條件與最佳之固態催化劑；其中，轉酯化後之分析所採用之高效液相層析技術 (High Performance Liquid Chromatography; HPLC)，該 HPLC 儀配置日本 Shimadzu 公司之 Shimadzu LC-6A pump、折射率偵測器 (Refractive RID-6A detector) 與 Merck RP18 (C18) 管柱，使用之流動相 (Mobile phase) 為甲醇 (Methanol) / 異丙醇 (Isopropanol) (60:40 vol/vol)，使用之外標為正十八烷 (N-octadecane)，該流動相用於偵測甲酯之流速為 0.4 mL/min，用於偵測三酸甘油酯之流速為 1.0 mL/min，而脂肪酸甲酯產率 (Fatty acid methyl ester molar fraction) 之定義為脂肪酸甲酯濃度 \div Σ (脂肪酸甲酯濃度 + 單酸甘油酯濃度 + 二酸甘油酯濃度 + 三酸甘油酯濃度)，脂肪酸甲酯選擇性 (Selectivity) 之定義為脂肪酸甲酯濃度 \div Σ (脂肪酸甲酯濃度 + 單酸甘油酯濃度 + 二酸甘油酯濃度)，轉換率 (Conversion) 之定義為已轉酯之油料 \div 原油料，質量平衡 (Mass balance) 之定義為可鑑別之產物對已轉酯油料之濃度。針對銫交換 NaCsX 沸石催化劑，先於使用催化劑劑量 0.5g、甲醇 63 mL、菜籽油 5 g、醇油莫耳比 275:1、反應時間 22 小時等條件下，比較不同銫交換率 (Exchange ratio of Cesium) 對於四項指標之影響，結果顯示，銫交換率為 34% 時，四項指標皆為最佳，若銫交換率超過 34%，催化劑之活性反而因結晶空間之受限而下降；其次於銫交換率 34% 與 43%、甲醇 63 mL、菜籽油 5 g、醇油莫耳比 275:1、反應時間 22 小時等條件下，比較不同催化劑劑量對於四項指標之影響，結果顯示，催化劑劑量越高者，脂肪酸甲酯產率越高；再其次於使用催化劑劑量 0.5g、銫交換率 34%、菜籽油 5 g、反應時間 22 小時等條件下，比較醇油莫耳比對於四項指標之影響，結果顯示，若醇油莫耳比低於 30，則轉酯化反應幾乎無法啟動；催化劑回收後，雖再於 673K 下煅燒，但轉酯化反應所得之脂肪酸甲酯產率仍比第一次使用者低 25%，由於回收之催化劑銫含量並未降低，故轉酯化產率降低之原因，應歸於煅燒並無法移除前次反應殘留於催化劑上之甘油或三酸甘油酯。針對水滑石催化劑，於水滑石之 $\text{Al}/(\text{Mg}+\text{Al})=0.3$ 、催化劑劑量 0.5g、菜籽油 5 g、甲醇 63 mL、反應時間 22 小時等條件下，比較沒有經過煅燒與於 723K 下煅燒之水滑石之轉酯化能力，結果顯示，經過煅燒者，其轉酯化能力低於銫交換率為 34% 之銫交換 NaCsX 沸石，即便再經過水合作用 (Rehydration)，也只能提高水滑石之鹼強度，無助於提高催化活性。針對氧化鎂催化劑，先探討於 N_2 或空氣下，以不同溫度 (723K、823K) 煅燒之催化劑，於催化劑劑量 0.5g、菜籽油 5 g、醇油莫耳比 75~6:1、反應時間 1 或 22 小時等條件下之轉酯化能力，結果顯示，於 N_2 或空氣下煅燒對於 4 項指標之影

響不大，但煅燒溫度由 723K 提高到 823K 時，反應時間由 22 小時縮短至 1 小時下，轉換率僅減少一半；再煅燒溫度為 723K 之氧化鎂與鉍交換率為 34%之鉍交換 NaCsX 沸石，於催化劑劑量 0.5g、菜籽油 5 g、醇油莫耳比 75、反應時間 22 小時等條件下加以比較，前者之轉換率為 65~69%，後者僅為 16%，故氧化鎂之催化活性優於鉍交換率為 34%之鉍交換 NaCsX 沸石；至於於反應物中添加甘油之影響，結果顯示，當醇油莫耳比為 75:1 時，添加 5.2 wt.%之甘油，脂肪酸甲酯產率由 67% 降低至 55%，當醇油莫耳比為 15:1 時，脂肪酸甲酯產率由 38% 降低至 18%，故添加甘油對於轉酯化反應之影響因反應物之醇油莫耳比而異，醇油莫耳比越低者，影響越大。最後針對氫氧化鋇催化劑，於催化劑劑量 0.5g、菜籽油 5 g、醇油莫耳比 6:1、反應時間 1 等條件下，可以獲得 81%之轉換率、96%之脂肪酸甲酯產率與 97%之脂肪酸甲酯選擇性。綜合而論，氫氧化鋇是最佳之催化劑。

Furuta 等人 (2004) 利用 Tungstated zirconia- alumina (WZA)、Sulfated tin oxide (SO_4/SnO_2) (STO) 與 Sulfated zirconia-alumina (SZA) 等三種不同固態超強酸催化劑與甲醇，分別於溫度 200-300°C 及 175-200°C 下，對黃豆油與 n-辛酸 (n-octanoic acid) 進行轉酯化與酯化反應，探討最佳之反應溫度、催化劑與催化劑活性之持續性。在催化劑製作方面，Tungstated zirconia- alumina (WZA) 係利用攪拌葉片 (Stirring vane) 將 1500 g 之水合氧化鋇 (Hydrated zirconia) 粉末、900 g 之水合氧化鋁 (Hydrated alumina)、808 g 之含水鎢酸鉍溶液 (Aqueous ammonia metatungstate solution) 與去離子水塞進搓揉器搓揉 25 分鐘，再利用擠壓器擠壓成直徑 1.6 mm 之圓柱形粒狀物，先於 130°C 下乾燥，再於空氣中，以 800°C 煅燒 1 小時；Sulfated tin oxide (SO_4/SnO_2) (STO) 係將 40 g 之偏錫酸 (Meta-stannic acid) 懸浮於 4 L、含有 4% $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 之含水溶液中，經以吸入法過濾後，於 100°C 下乾燥 24 小時，所得之氧化錫 (Tin oxide) 粉末裝填 300 ml、3 mol/l 之 H_2SO_4 之玻璃瓶中，攪拌 1 小時，經以吸入法過濾後，於 100°C 下乾燥 2 小時，再於 500°C 下煅燒 3 小時；Sulfated zirconia-alumina (SZA) 係將 1860 g 之水合氧化鋇 (Hydrated zirconia) 粉末、1120 g 之水合氧化鋁 (Hydrated alumina)、575 g 之硫酸鉍 (Ammonium sulfate) 與去離子水搓揉成圓柱形粒狀物，於 675°C 下煅燒 1.5 小時。在黃豆油轉酯化反應方面，反應條件為醇油莫耳比 40:1 (甲醇流率為 4.4g/h、黃豆油流率 3.0 g/h)、催化劑 4.0 g、反應時間 20 小時、反應溫度 200~300°C，反應產物脂肪酸甲酯 (Fatty acid methyl ester) 則以氣相層析法 (Gas Chromatography; GC) 方析。在 n-辛酸 (n-octanoic acid) 酯化反應方面，反應條件為醇油莫耳比 4:5、催化劑 4.0 g、反應時間 20 小時、反應溫度 175、200°C，反應產物辛酸甲酯 (methyl n-octanate) 亦以氣相層析法 (Gas Chromatography; GC) 方析。研究結果顯示：在黃豆油轉酯化反應方面，Tungstated zirconia- alumina (WZA) 之活性相較於其他兩種催化劑高，最佳之轉酯化反應溫度為 250°C，最高之轉換率為 90%，該催化劑在 250°C 下持續轉酯化反應後，仍可維持相當高之活性；在 n-辛酸之酯化反應方面，由於 Sulfated tin oxide (SO_4/SnO_2) (STO) 之酸性高於其他兩種催化劑，所以在酯化反應上是較佳之催化劑。

Kim 等人 (2004) 利用非均相鹼性催化劑 $\text{Na}/\text{NaOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，對黃豆油進行轉酯化反應，並探討催化劑之鹼部位強度、反應時間、攪拌速率、有無添加共溶劑、醇油莫耳比與催化劑劑量對於對生質柴油產率之影響，找出最佳之轉酯化條件與產率。在催化劑之製作方面，

為避免作為載體之 γ - Al_2O_3 吸附其他化學物質，先將 γ - Al_2O_3 預熱至 550°C ，且持續 12 小時，然後將處理後之 γ - Al_2O_3 置入不鏽鋼容器中，該容器包括攪拌器、氮氣 (N_2) 進出口、二個具有可循環冷卻至室溫之試劑夾持環 (Reagent holder)、溫度與壓力計，該容器內先注入氫氧化鈉 (0~30 wt. %)，並加熱至 320°C ，經 3 小時後，再將置於試劑夾持環之金屬鈉加入容器內，並於原溫度下持續攪拌 1 小時，製得之催化劑於轉酯化反應前保存在乾燥器內。製得之催化劑之比表面面積與孔體積分析係利用美國麥克儀器公司之 Micromeritics ASAP 2100 吸附儀；用以分析催化劑材料表面之元素組成及個別成分元素之原子鍵結狀態之 X 射線光電子能譜分析 (X-Ray Photoelectron spectroscopy ; XPS spectra)，係利用英國 VSW 公司之 ARIESARSC 10MCD 150 能譜儀，該能譜儀具有單光 (Monochromatized) Mg K α (1253.6 eV) 與解析度為 0.8eV 之 X-ray 光源與半球狀分析儀 (Hemispherical analyzer)；X 射線繞射分析 (X-ray diffraction ; XRD) 係利用日本 MAC science 公司之 MXP3A-HF X 射線繞射儀；催化劑表面鹼度分析係採用 CO_2 溫程控脫附技術 (Temperature programmed desorption ; TPD)，先將催化劑於氮氣流、 120°C 下預處理 2 小時，然後降溫至吸附溫度 (室溫)，至吸附飽和後，以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 之升溫速率升溫至 600°C 以進行脫附程序，並以 TCD 量測脫附之測試分子。在轉酯化反應方面，係將 50 ml 之黃豆油、18.3 ml 之甲醇 (醇油莫耳比為 9:1)、10 ml 之正己烷 (n-hexane) 與 1 g 之催化劑加入容積為 100 ml 之不鏽鋼批次反應槽中，在攪拌速度 300 rpm 下加熱至反應溫度 60°C ，並持續轉酯化反應 2 小時，反應過程中抽取 1 ml 之反應物作為待測品，溶於 5 ml 之正己烷，再抽取 $0.5\mu\text{l}$ 之溶液進行氣相層析 (Gas chromatography ; GC)，氣相層析係使用韓國 Donam Instrument 公司之氣相層析儀 DS6200，該層析儀裝有 $30\text{m}\times 0.53\text{mm}\times 1\mu\text{m}$ 之毛細管柱 (Capillary column)，使用火焰離子化偵測器 (Flame Ionization Detector ; FID)，並以氮氣作為載流氣體 (Carrier gas)，而待測品與樣品之注入方式為分流注入模式 (Split mode)，分流比例為 100:1。使用之黃豆油為市售之食用油，脂肪酸含量包括：Palmitic acid 11 wt.%、Stearic acid 4 wt.%、Oleic acid 23 wt.%、Linoleic acid (C18:2) 54 wt.%、Linoleic acid (C18:3) 8 wt.%。在催化劑特性分析方面，比表面積 (m^2/g) 與孔體積之大小依序為 γ - Al_2O_3 > NaOH/ γ - Al_2O_3 > Na/ γ - Al_2O_3 > Na/NaOH/ γ - Al_2O_3 ，孔直徑大小依序為 Na/NaOH/ γ - Al_2O_3 > Na / γ - Al_2O_3 > NaOH/ γ - Al_2O_3 > γ - Al_2O_3 ，鹼部位強度大小依序為 Na/NaOH/ γ - Al_2O_3 > Na/ γ - Al_2O_3 > NaOH/ γ - Al_2O_3 ，第一個軌道之束縛能 (Binding energy) 大小依序為 γ - Al_2O_3 > NaOH/ γ - Al_2O_3 > Na/ γ - Al_2O_3 > Na/NaOH/ γ - Al_2O_3 。在轉酯化反應方面，先於醇油莫耳比 6:1、反應溫度 60°C 、攪拌速度 300rpm、反應時間 2 小時與未添加共溶劑等條件，探討催化劑之鹼部位強度對生質柴油產率之影響，結果顯示利用 Na/NaOH/ γ - Al_2O_3 者，所獲得之產率最高，依序為 Na/ γ - Al_2O_3 、NaOH/ γ - Al_2O_3 、 γ - Al_2O_3 ，其結果與催化劑之鹼部位強度大小一致；其次，在反應時間方面，使用 Na/NaOH/ γ - Al_2O_3 作為催化劑時，於醇油莫耳比 6:1、反應溫度 60°C 、攪拌速度 300rpm 與未添加共溶劑等條件下，反應 1 小時後即可接近最大值，惟產率比使用 NaOH 作為催化劑者少 20%；在攪拌速率與有無添加共溶劑方面，於醇油莫耳比 6:1、反應溫度 60°C 、催化劑劑量 1 g 等條件下，添加正己烷者可獲得之產率比未添加者增加 10%，且攪拌速度大小對於產率無關，而最佳之正己烷用量為 5:1 (黃豆油與正己烷莫耳比)；在醇油莫耳比與催化劑用量方面，最佳之醇油莫耳比為 9:1、最佳之催化劑用量為 1g。因此，以 Na/NaOH/ γ - Al_2O_3 作為催化劑，且於最佳之反應條件下，可獲得之產率達 94%，與使用 NaOH 作為催化劑者不相上下。

Cantrell 等人 (2005) 利用沒有鹼之共沉澱法 (Coprecipitation) 製程，成功地將 Al 與 Mg 合成一系列、可調整酸鹼度之 $[\text{Mg}_{(1-x)}\text{Al}_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{CO}_3)_{x/n}^{2-}$ MgAl 水滑石 (Hydrotalcite)，除探討不同 Mg/Al 比例下製作之催化劑之特徵外，並以水滑石作為催化劑，對甘油三丁酸酯 (Glycerin tributyrate) 進行轉酯化反應，評估不同 Mg/Al 比例之催化劑之轉酯化能力。在 MgAl 水滑石製作方面，先將 50cm^3 之蒸餾水在強力攪拌下加熱至 338 K，然後於 1 小時內，把 x 莫耳之 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 與 y 莫耳之 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 混合液 100cm^3 ，伴隨著 0.2 莫耳 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 之溶液 100cm^3 緩慢加入蒸餾水中，並利用 Jenway 3030 pH meter 來監控反應物之 pH 值，以 NH_4OH 維持 pH 於 7.6~8；其中，合成物之 Mg 與 Al 比例關係變化為 $x + y = 0.15 \text{ mol}$ 與 $x:y = 1:1, 2:1, 3:1, 4:1$ ，混合完成後，反應物再於 338 K 下，強力攪拌 3 小時，然後經過濾、蒸餾水清洗程序，使過濾物之 pH 值接近 7，最後將沉澱物於 373–398K 下乾燥約 18 小時，再於 723K 下煅燒 3 小時，而後於濕氮氣 (100 ml min^{-1} ，相對溼度 95%) 冷卻。至於製作之合成物 MgAl Hydrotalcite 特徵分析，包括 Mg、Al 含量分析、表面積量測、X 射線光電子能譜分析 (X-Ray Photoelectron spectroscopy ; XPS spectra)、X 射線繞射分析 (X-ray diffraction ; XRD)、掃描式電子顯微分析 (Scanning Electron Micrograph, SEM)、表面鹼度分析等；Mg、Al 含量係以元素分析 (Elemental analysis) 判定，使用 PerkinElmer 公司之 Perkin Elmer PU9200 atomic absorption spectrometer (原子吸收光譜儀)；表面積係以 BET 方程式計算，量測部分則使用 Beckmann Coulter 公司之 SA3100 Surface Area and Pore Size Analyzer (表面積與孔徑分析儀)，使用 N_2 作為測試分子，壓力範圍為 $p/p_0=0.02\sim 0.2$ ；X 射線光電子能譜分析係使用日本島津 (Shimadzu) 株式會社之 KRATOS 高性能 X 射線光電子能譜儀 AXIS HSi，該儀器配備一個電荷中和器 (Charge neutralizer)，使用之光源為 Mg K α X-ray、X 射線之功率為 144W；X 射線繞射分析係使用 Philips 公司之 PW1710 X-ray 繞射儀 (X-ray diffractometer)，該儀器之掃描角度為 $10\sim 70^\circ$ 、掃描極元素為 Cu、射線為 K α 、掃描速度為 $1^\circ/\text{min}$ 、靶極元素為 Cu、射線為 K α ；掃描式電子顯微分析 (Scanning Electron Micrograph, SEM) 係使用 FEI 公司之 FEI Sirion Scanning Electron Microscope (掃描式電子顯微鏡)；鹼強度測定係採用 Hammett 指示劑 (Indicator) 滴定法，先以 10cm^3 之甲醇稀釋 1 cm^3 之 Hammett 指示劑，再取約 25 mg 之待測物溶於 Hammett 指示劑與甲醇之混合溶液，搖晃後靜置 2 小時至顏色不再改變，即以顏色判斷催化劑之鹼強度，本研究使用之指示劑，包括：neutral red ($\text{pK}_{\text{BH}^+} 6.8$)、phenolphthaline ($\text{pK}_{\text{BH}^+} 8.2$)、Nile blue ($\text{pK}_{\text{BH}^+} 10.1$)、Tropaeolin-O ($\text{pK}_{\text{BH}^+} 11$)、2,4-dinitroaniline ($\text{pK}_{\text{BH}^+} 15$)、4-chloro-2-nitroaniline ($\text{pK}_{\text{BH}^+} 17.2$)、nitroaniline ($\text{pK}_{\text{BH}^+} 18.4$)、4-chloroaniline ($\text{pK}_{\text{BH}^+} 26.5$)。在轉酯化反應部分，取 0.05 g 之 MgAl Hydrotalcite 作為催化劑，0.01 mol (3 cm^3) 之甘油三丁酸酯 (Glycerin tributyrate)、0.3036 mol (12.5 cm^3) 之甲醇，於 333K 與攪拌下，反應 3 小時，反應期間抽樣進行氣相層析 (Gas chromatography ; GC)，以分析產物之組成與反應之轉換率，氣相層析係使用日本 Shimadzu 公司之氣相層析儀 GC17A，該層析儀裝有 DBI 毛細管柱 (Capillary column) (Film thickness $1\mu\text{m}$ 、i.d. 0.32 mm、length 30 m)。MgAl 水滑石之元素分析顯示，Mg 與 Al 已經成功融入 MgAl 水滑石，因製作過程之 pH 值較低之緣故，使得理論上之 Mg 與 Al 比例 (1:1、2:1、3:1、4:1)，與實際觀測之比例 (0.81:1、1.38:1、1.82:1、2.93:1) 有 25~40% 之誤差，若提高 pH 值，則因使得 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 之溶解度高於 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，故有助於提高 Mg 之融入量，並可由表面上 Mg 之負載量增加、Al 之負載量降低看出。從 XRD

圖譜得知，出現在 11.6° 與 23.4° 之 Peaks 係用來計算層間間隔 (Basal spacing between layers)，而出現在 61.1° 之 Peak 則是用來計算 Cell 之尺度 (Cell dimension)，Mg 之含量越高，層間間隔 (Basal spacing between layers) 與 Cell 尺度越大。從表面量測得知，Mg 之含量越高，表面積越低，其原因來自於 CO_3^{2-} 之分解；至於孔徑分布部份，各種 Mg/Al 比例之水滑石之孔徑皆比 MgO、 Al_2O_3 大，原本 CO_3^{2-} 含量較高之 Al_2O_3 則因煅燒導致結構坍塌、 CO_3^{2-} 分解，導致孔隙減少。從 XPS 圖譜得知，電子束縛能量 (Binding energy) 隨 Mg 含量之增加而降低，其原因在於相對於 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 之內層電子密度 (Intra-layer electron density) 隨 Mg 含量之增加而增加 (Mg_{0.81}Al 為 -0.069、Mg_{1.38}Al 為 -0.053、Mg_{1.82}Al 為 -0.044、Mg_{2.93}Al 為 -0.031)。從鹼強度之測定得知，最強鹼部位之鹼強度隨 Mg 含量之增加而增加。至於轉酯化之反應，結果顯示，三丁酸甘油酯之轉酯率隨著催化劑中 Mg 含量之增加而增加，Mg_{2.93}Al 為最活躍之催化劑，純 Al_2O_3 則沒有作用，因此轉酯化反應速率與催化劑之內層電子密度有關，內層電子密度越高者，催化劑之鹼性越強。

Ebiura 等人 (2005) 利用鹼性固體催化劑與甲醇對三油酸甘油酯 (Triolein) 進行轉酯化 (Transesterification) 反應，除探討醇油莫耳比、反應溫度對轉酯化反應之影響，以及油脂內水分含量對於催化劑活性之影響外，並利用鹼性固體催化劑、甘油對三油酸甘油酯進行甘油解 (Glycerolysis) 反應。在固體鹼性催化劑製作方面，係以鋁 (Alumina) 作為載體 (表面積為 $131 \text{ m}^2/\text{g}$)，利用含浸法 (Impregnation method) 將鹼性金屬鹽 (Alkali metal salts)： K_2CO_3 、KF、 LiNO_3 、 KNO_3 、 NaNO_3 、 RbNO_3 附載到 (Loaded onto) 載體上，然後於 393K 下乾燥 12 小時，並於反應前，再於壓力 $\sim 10^{-3} \text{ Pa}$ 與特定溫度下 (K_2CO_3 者為 823K，其他鹼性金屬鹽者為 673K) 排空 (Evacuated) 2 小時。在轉酯化與甘油解反應方面，使用之甲醇與共溶劑四氫呋喃 (Tetrahydrofuran; THF) 先於 CaH_2 與 Na 下逆流 2 小時，然後將三油酸甘油酯、甘油或甲醇、THF 與催化劑加入容量為 50 cm^3 之高壓消毒鍋 (Autoclave)，並以油浴槽加熱至反應溫度，並於氮氣下進行反應；反應產物則以高效液相層析技術 (High Performance Liquid Chromatography; HPLC) 與氣相層析分析，所使用之高效液相層析儀配置 Crest Pack C-18s 之管柱與紫外光偵測器 (Ultraviolet detector)。在催化劑之活性比較方面， $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 是活性最高之催化劑，在反應溫度 333K、催化劑劑量 0.3 g、反應時間 1 小時、醇油莫耳比 24.8:1、THF 5ml 等條件下，油酸甲酯與甘油之產率分別為 94 mol% 與 89 mol%，其次為依序為使用 KF/ Al_2O_3 與 $\text{LiNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 者；若進一步以 0.05 g 之 $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、KF/ Al_2O_3 、 $\text{LiNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 與 0.012 mol、0.023 mol、0.073 mol 之 KOH，於反應溫度 273K、反應時間 1 小時、醇油莫耳比 24.8:1、THF 5ml 等條件之轉酯化反應加以比較，得知 $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 之催化活性略等使用 0.023 mol 之 KOH 者。再以 0.05 g 之 $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、於反應時間 1 小時、THF 5ml 等探討醇油莫耳比與反應溫度對於轉換率之影響，得知反應溫度 333K 下最佳之醇油莫耳比為 25:1，醇油莫耳比為 24.8:1 下最佳之反應溫度為 333K。至於油脂之水含量對於固體鹼性催化劑之催化活性之影響方面，以 $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、KF/ Al_2O_3 作為催化劑，比較含水量為 0 與 0.5 mmol 下之油酸甲酯與甘油之產率，得知含水量對於催化劑之活性沒有顯著影響。在甘油解方面， $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 與 KF/ Al_2O_3 對三油酸甘油酯與甘油之甘油解 (Glycerolysis) 反應，產生催化作用，於甘油與三油酸甘油酯莫耳比 6.5:1、反應溫度 453K 等條件下，歷經 5 小時，可產製 71% 之油酸單甘油酯 (Monoolein)，並伴隨 20% 之

1,3-diolein 與 8%之 1,2-diolein。

Karmee 與 Chadha (2005) 分別以勻相鹼性催化劑 KOH (氫氧化鉀) 及 H β -Zeolite、Montmorillonite K-10、ZnO 等固態酸性催化劑 (Solid acid)，對未提煉、不可食用之 Pongamia pinnata oil 進行轉酯化反應，並探討不同醇油莫耳比、反應溫度對於轉酯率之影響，比較勻相鹼性催化劑與固態酸催化劑之轉酯率，並分析轉酯化反應中加入共溶劑四氫呋喃 (Tetrahydrofuran; THF) 對於轉酯率之影響。轉酯化之轉換率係利用 ^1H 核磁共振 (^1H Nuclear magnetic resonance; ^1H NMR) 方法分析，使用之儀器為德國 Bruker 公司之 Bruker DPX-400，使用之溶劑為 CDCl_3 (重氫氯仿)，內標 (Internal standard) 為 TMS (Tetramethylsilane, 四甲基矽烷)，而脂肪酸甲酯 (Fatty acid methyl ester) 則以氣相層析 (Gas chromatography; GC) 分析，氣相層析係使用印度 Nucon 公司之 Nucon 氣相層析儀，該層析儀使用火焰離子化偵測器 (Flame Ionization Detector; FID)。在使用勻相鹼性催化劑部分，係先將 0.1 g 之 NaOH 溶於定量之甲醇，然後加到 10 g 之 Pongamia pinnata oil 中，提高溫度到 45°C 或 60°C，持續反應 90 分鐘，並每隔 10 分鐘取樣抽樣進行分析，分析前先以冰醋酸 (Glacial acetic acid) 中和，再以清水移除未反應之 NaOH 與產出之甘油、少量之皂，然後利用己烷萃取，分析結果顯示，當反應溫度為 45°C 時，醇油莫耳比為 3:1 者，轉換率為 80%，醇油莫耳比為 10:1 者，轉換率可提升到 83%，當反應溫度為 60°C、醇油莫耳比為 10:1 時，轉換率更可提升到 92%。在使用固態酸催化劑部分，係取 5 g 之油，先於 120°C 加入 0.575 g 之固態催化劑，再加入 3.9 ml 之甲醇，使醇油耳比為 10:1，經 24 小時之轉酯化反應，使用固態催化劑 ZnO 者，轉換率為 83%，使用 H β -Zeolite 者，轉換率為 59%，使用 Montmorillonite K-10 者，轉換率為 47%。至於添加共溶劑部分，可以使轉換率進一步由 92%，提高至 95%。綜合而論，使用固態酸催化劑需要較高之反應溫度與較長之反應時間，且本研究產出物之黏度、酸值、閃點與硫酸鹽含量，皆符合 ASTM 與德國生質柴油標準。

López 等人 (2005) 利用固態酸催化劑 Amberlyst-15、Nafion NR50、Silica-supported Phosphoric Acid (SPA) (含正磷酸矽 silicon orthophosphate 60–80%、焦磷酸矽 silicon pyrophosphate 1–10%)、硫酸鋯 (Sulfated zirconia; SZ) (含 1.73 wt.% 之 S)、鎢酸鋯 (Tungstated zirconia; WZ) (含 13.4 wt.% 之 W)、Zeolite H β ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 300$)、ETS-10 (H) (含 1.99 wt.% 之 Na、2.28 wt.% 之 K) 與固態鹼催化劑 MgO、ETS-10 (Na,K) (含 6.14 wt.% 之 Na 與 5.22 wt.% 之 K) 於反應溫度為 60°C、醇油莫耳比為 6:1 等條件下，以不同之劑量 (2、0.5、0.025 wt.%) 對三醋精 (Triacetin) 進行轉酯化反應，並將結果與以氫氧化鈉 (劑量為 0.025 wt.%)、硫酸 (劑量為 0.25 wt.%) 作為催化劑者相比較，其中之比較基準分成 wt.% 基準與 Rate-per-site 基準。作為原料之三醋精是一種最簡單之三酸甘油酯 (Triglyceride; TG)，其雙性分子 (Amphiphilic molecule) 包含一個有極性之甘油主鏈 (Glycerol backbone) 與三個無極性之甲基 (Methyl groups)，雖然其結構自由度在水溶合 (Solvation) 受到很嚴格之限制，影響三醋精在多孔固態催化劑下之內部擴散力，但因其化學特性與結構簡單，容易用來判斷與量化反應結果。本研究使用之反應系統有二，一為 50 ml 之玻璃瓶與裝有恆溫浴槽之 Innova Reactor Shaker System，另一為 100 ml 具有攪拌功能之不銹鋼 Parr reactor，兩者經以 Amberlyst-15 催化劑探討攪拌速率對三醋精轉換率之影響，發現

呈現相同之效果；其次分別從催化轉酯化反應之特性、催化劑之相對活性、去活性（Deactivation）探討、初始反應速率與催化活性之選擇等方面切入，比較酸鹼性固體催化劑之轉換效率。反應前，使用之固態催化劑，除 Nafion NR50 外，皆先行在超高功率之流動氣體下，於特定之溫度下煅燒 3 小時；其中，Amberlyst-15 90°C、SPA 200°C、SZ 600°C、WZ 700°C、Zeolite H β 500°C、ETS-10 200°C、MgO 600°C、ETS-10 (Na,K) 500°C；然後予以壓碎與篩濾（ ≥ 400 mesh），以降低內部之擴散阻力。備用之固態催化劑再分別以 BET 表面面積（ S_{BET} ）分析（Surface area analysis）、元素分析（Elemental analysis）、溫程控脫附技術（Temperature programmed desorption；TPD）、X-射線繞射分析（X-ray diffractometer，XRD）來了解其特徵；在 BET 表面面積分析方面，係採用之儀器為美國麥克儀器公司之 Micromeritics ASAP 2010 吸附儀，使用之吸附氣體為 N₂、吸附溫度為 -196 分別分析前除 Amberlyst-15 係於 90°C 下經隔夜除氣（Degassed）外，其他催化劑則於 300°C 與 10^{-3} mmHg 下（ETS-10 H 為 200°C）除氣 3 小時；在元素分析方面，則由材料供應商提供，或採用感應式耦合電漿質譜儀（Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometer；ICP）、原子吸收光譜儀（Atomic Adsorption Spectrometer；AA）或燃燒技術；溫程控脫附技術部分，係以 NH₃ 與 CO₂ 作為測試分子，測試時取 0.3 g 之催化劑於 315°C 與 30 ml/min 之氬氣下預熱 1 小時，然後冷卻至室溫，於 100 ml/min 之 10% NH₃/He 或 10% CO₂/He 進行吸附 2 小時至飽和為止，再以 30 ml/min 之氬氣沖洗 2 小時，接著以 2°C/min 之升溫速率加溫至 60°C，並持續 4 小時以除去物理性吸附之 NH₃ 或 CO₂，再以 10°C/min 之升溫速率加溫至 600°C，並以熱導偵測器（Thermal conductivity detector，TCD）偵測 NH₃ 或 CO₂ 之脫附圖譜（TPD spectrum）；X-射線繞射分析，係採用美國 Scintag 公司之 XDS 2000 單色粉末 X-射線繞射儀（Monochromatic X-ray diffractometer），其操作條件包括：掃描角度為 5~90°、掃靶極元素為 Cu、射線為 K α 。至於反應物之分析則採用配置質譜選擇檢出器（Mass Selective Detector HP 5973；MSD）之 HP 6890 氣相層析質譜儀（HP 6890 Gas Chromatography），該層析儀裝有美國 Alltech 公司之 Escono-Cap EC-WAX 毛細管柱（Capillary column，30m \times 0.25mm \times 0.25 μ m），並以氬氣作為載流氣體（Carrier gas），甲苯（Toluene）作為內標；待測物利用丙烷（2-Propanol）以 1:2.2（v/v，待測物 / 丙烷）稀釋，並採用直接注入模式（Splitless mode），注射與偵測溫度分別設定為 255 與 280°C。在催化轉酯化反應之特性方面，利用 2 wt.% 之固態催化劑 ETS-10 (Na,K)，於醇油莫耳比 6:1、反應溫度 60°C 等條件下，探討轉酯化過程中三醋精（Triacetin）、乙酸甲酯（Methyl Acetate）、甘油（Glycerol）、單醋精（Monoacetin）、雙醋精（Diacetin）濃度與反應時間之關係，結果顯示，反應初期雙醋精（即二酸甘油酯）很快就出現，並在反應初期幾分鐘內達到最大值，且單酸精（即單酸甘油酯）也隨即產出，沒有一般高分子量三酸甘油酯（Triglyceride）難在反應初期即產出二酸甘油酯（Diglyceride）之問題，其原因在於三醋精易溶解於甲醇中，即便不使用共溶劑，也不會有質量傳輸（Mass transform）限制之問題，相對而言，較高分子量之三酸甘油酯因不易與甲醇產生可溶混性（Miscibility），使得從三酸甘油酯到二酸甘油酯之反應步驟顯得非常緩慢，因此常見使用共溶劑作為加速初期反應之手段。在催化劑之相對活性探討方面，使用 Innova Reactor Shaker System，於醇油莫耳比 6:1、反應溫度 60°C、150 rpm 等條件下，將 0.025 wt.% 之 NaOH、2 wt.% 之 ETS-10 (Na,K)、MgO 等鹼性勻相與固體催化劑加入裝有約 2ml 反應物之 50 ml 之三角瓶（Erlenmeyer Flask）中進行轉酯化反應，結果顯示，使用

NaOH 者，所獲得之轉換率高於使用固體催化劑者，使用 ETS-10 (Na,K) 者，可於反應 8 小時後，獲得 99% 之轉換率，至於使用 MgO 者，卻只能獲得 18% 之轉換率；若使用 0.025 wt.% 之 H_2SO_4 、2 wt.% 之 Amberlyst-15、SZ、Nafion NR50、WZ、SPA、Zeolite H β 、ETS-10 (H) 等酸性勻相與固體催化劑，則其活性依序為 $H_2SO_4 > Amberlyst-15 > SZ > Nafion NR50 > WZ > SPA > zeolite H\beta > ETS-10 (H)$ ，其中，使用 H_2SO_4 者可獲得之轉換率為 99%、Amberlyst-15 為 79%、SZ 為 57%、Nafion NR50 為 33%。在去活性探討方面，使用 Innova Reactor Shaker System，於醇油莫耳比 6:1、反應溫度 60°C、150 rpm 等條件下，將 2 wt.% 之 ETS-10 (Na, K)、Amberlyst-15、SZ、WZ 與 Nafion NR50 等五種催化劑投入裝有約 10ml 反應物之 50 ml 之三角瓶 (Erlenmeyer Flask) 中進行轉酯化反應，並於反應 2 小時後，以離心方式分離並回收催化劑，一方面以氣相層析反應物，一方面將回收之催化劑用於新反應物之轉酯化反應，如此反復進行共 5 次循環，結果顯示 ETS-10 (Na, K) 表現最差，從第一次可達 90% 之轉換率，下降到第 5 次之 28%，顯示固態酸催化劑之韌性比固態鹼催化劑強。在初始反應速率方面，係於醇油莫耳比 6:1、反應溫度 60±1°C、1700 rpm 等條件下，將 1g 之固態催化劑或 0.25 g 之 H_2SO_4 投入裝有 49 g 反應物並備置熱電偶 (Thermocouple)、攪拌器 (Stirrer)、壓力計 (Manometer)、進樣口內管 (Glass liner) 與取樣閥之 100 ml Parr reactor，進行轉酯化反應，除於反應初期 (轉換率低於 10%) 取樣分析初期反應速率外，並於轉換率約 50% 時，取樣分析當時之甘油 (Glycerol)、單酯精 (單酸甘油酯)、雙酯精 (二酸甘油酯) 等中間產物，結果顯示，若以達成 50% 之轉換率所需時間評量相對反應速率，其所需時間由大到小依序為 $WZ > Nafion NR50 > SZ > Amberlyst-15 > H_2SO_4 > ETS-10 (Na, K) > NaOH$ ，故勻相催化劑達到 50% 轉換率之速率比固體催化劑來得快。由於酸性固態催化劑除了比鹼性固態催化劑具有較強之韌性外，也較鹼性催化劑可以應付較高之游離脂肪酸，故該研究進一步依據 Rate-per-site 基準以 Turnover Frequency (TOF) 比較酸性固態催化劑之酸強度與活性，顯果顯示，酸性催化劑之活性大小依序為 $Nafion NR50 > SZ \cong H_2SO_4 > WZ > Amberlyst-15$ ，而酸部位強度大小依序為 $SZ > WZ > H_2SO_4 \cong Nafion NR50 >> Amberlyst-15$ 。

王等人 (2005) 利用負載型鈣鎂固態催化劑將菜籽由轉酯化成生質柴油，並探討催化劑製作條件與轉酯化條件對甘油收率之影響。王等人指出 $Ba(OH)_2$ 在甲醇中溶解度較高，易流失，CaO 則易於在甲醇中形成懸膠體，不易分離，且比表面積小，影響催化性能，至於常用之水滑石與類水滑石則因製作難度較高且重複性低，加上對游離脂肪酸、 CO_2 與水分之敏感度較高，有其限制，因此先以鹼式碳酸鎂 ($(MgCO_3)_4 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$) 於 500°C 下煅燒製得 MgO 作為載體，再以醋酸鈣 ($Ca(Ac)_2$) 溶液浸漬 MgO 載體，製得負載型 CaO/MgO 催化劑，然後將浸漬之催化劑於 80°C 下乾燥 10 小時，並於氮氣保護下升溫煅燒 12 小時。在轉酯化反應部分，先以 NaOH 中和原料之游離脂肪酸，降低酸值，再用熱水洗滌過量之 NaOH，並以膨潤土脫除過量之水，然後將甲醇與菜籽油置入 500 mL 帶冷凝回流之三口燒瓶中，經升溫至反應溫度後，加入煅燒好之固態催化劑，啟動攪拌至反應結束，抽濾除掉固態催化劑，將其餘之液態反應物轉入分液漏斗靜置分層，然後按甘油試驗方法 (GB/T 13216.6) 測定甘油含量，計算甘油收率，藉以評估不同之 $Ca(Ac)_2$ 負載量、浸漬次數與煅燒溫度等製作條件對催化劑活性之影響，並探討醇油莫耳比、催化劑用量與添加硬脂酸甘油酯

、游離脂肪酸與水分對甘油收率之影響。研究結果顯示，於醇油莫耳比 6:1、反應溫度 65°C、反應時間 5 小時、催化劑用量 1% 下，Ca(Ac)₂ 負載量為 22.6%、浸漬 1 次，且煅燒溫度為 700°C 者，甘油收率最高，若煅燒溫度提高至 900°C，甘油收率反而下降；相對於勻相催化反應之醇油莫耳比 6:1，使用 CaO/MgO 者，若採用更高之醇油莫耳比，將更有利於降低反應物之黏度，提高固液兩相間之傳質與甘油收率；催化劑用量以油重之 2% 最佳，過量之催化劑反而不利甘油收率；於反應物中添加 1% 之硬脂酸甘油酯，有利於縮短反應誘導期，促進反應之發生；於反應物中加入游離脂肪酸提高反應物之酸值至 2 mgKOH/g，將影響反應初期之催化劑活性，但隨著反應之進行，酸值對催化劑之抑制作用漸減，催化劑之活性恢復，可見 CaO/MgO 並不溶於反應物中，不會與游離脂肪酸結合成皂，若加入過量之游離脂肪酸，使酸值提高至 7 mgKOH/g 以上，則造成甘油收率降低，使催化劑失活；於反應物中加入 0.5% 之水分，並不會對甘油收率、催化劑活性造成影響但水分含量增加至 2% 時，則影響將逐漸明顯。【簡體中文】

李等人 (2005) 利用 Mg-Al 複合氧化物固態催化劑，對菜籽油進行轉酯化反應，探討反應溫度、醇油莫耳比、反應時間與催化劑用量對於轉酯化反應之影響，並對轉酯化所得之產物進行物化性質與氧化安定性之檢測。在 Mg-Al 複合氧化物製作方面，該研究於 Mg/Al=2、NaOH/(Al+Mg)=2 下，取 30.8g 之 Mg(NO₃)₂·6H₂O 與 22.6g 之 Al(NO₃)₃·9H₂O 溶於 100 ml 之蒸餾水（先煮沸 15 分鐘），另取 14.4g 之 NaOH 溶於 150ml 之蒸餾水，然後於氮氣保護下啟動攪拌，並將二種配妥之溶液於 pH=9~10 下，以穩定之滴定速率於 1.5 小時內完全滴入並混合於四口燒瓶中，然後再激烈攪拌 0.5 小時，將瓶內乳白色漿液轉移到 500 ml 錐瓶中，並於 75°C 之恆溫水浴鍋中陳化 24 小時，抽濾水洗直到濾液 pH 值下降至 7.0，取出濾餅於常溫真空下乾燥 24 小時後，予以煅燒處理。製得之水滑石與 Mg-Al 複合氧化物分別利用日本理學株式會社 (RIGAKU) 之 D/MAX - 2500 PC 型 X 射線繞射分析儀、美國 TA Instruments 公司之 SDT Q600 熱分析儀與美國麥克儀器公司之 Micromeritics ASAP 2010C 吸附儀進行 X-射線繞射分析、失重分析與表面積量測分析。在轉酯化反應方面，將定量之甲醇與菜籽油置入 500 ml 之四口燒瓶中，攪拌加熱至反應溫度後加入 Mg-Al 複合氧化物固態催化劑，保持一段時間至反應結束，蒸餾多餘甲醇，並經過濾分離出催化劑，然後將濾液倒入分液漏斗中靜置分離出生質柴油與甘油，分別秤重並以氣相層析 (Gas chromatography; GC) 分析產物之組成含量。研究結果顯示：製作之成品於煅燒前之 XRD 圖具有 4 個相對繞射強度很大之水滑石特徵，而煅燒後之 XRD 圖則出現二個繞射峰，峰形較寬，基線不穩，結晶度變差，顯現煅燒後，Al 已嵌入 MgO 晶格中，Al 取代部分 Mg 之位置，且在晶相中處於良好之分布狀態，因此 Mg-Al 複合氧化物並非單純之兩種氧化物之混合，而是處於同晶狀態；Mg-Al 複合氧化物之表面積為 229 m²/g、總孔容積為 0.44 cm³/g、中孔容積為 0.37 cm³/g、微孔容積很小；水滑石在升溫至 105°C 時，失去全部自由水，升溫至 200°C 時，失去結晶水，升溫至 350°C 時，失去層間陰離子，升溫至 515°C 時，失重情形變得比較平穩；最佳之轉酯化條件為：醇油莫耳比 6:1、催化劑用量 2%、反應時間 3 小時、反應溫度 65±1°C，此條件下，可獲得之產率為 95.7%，且所獲得之產物經氧化安定試驗，得知氧氣對於產物之氧化安定性影響不大，即產物具有良好之氧化安定性。【簡體中文】

崔與劉 (2005) 以固態催化劑 $K_2O/\gamma-Al_2O_3$ 與 $Cs_2O/\gamma-Al_2O_3$ 對大豆油進行轉酯化反應，並探討催化劑負載量、催化劑用量、醇油莫耳比、反應溫度與反應時間對轉酯率之影響，找出最佳之反應條件。在固態催化劑製作方面，係以 $\gamma-Al_2O_3$ 當作載體，將 $\gamma-Al_2O_3$ 粉末於 $550^\circ C$ 下，煅燒 4 小時，以 KNO_3 溶液浸漬 $\gamma-Al_2O_3$ ，並攪拌 2 小時後，於 $60^\circ C$ 之水浴蒸乾，再於 $120^\circ C$ 下烘乾 24 小時，最後於 $600^\circ C$ 下煅燒 4 小時，製成 $K_2O/\gamma-Al_2O_3$ ，而 $Cs_2O/\gamma-Al_2O_3$ 則由 $CsOOCCH_3$ 溶液浸漬 $\gamma-Al_2O_3$ ，並攪拌 2 小時後，於 $60^\circ C$ 之水浴蒸乾，再於 $120^\circ C$ 下烘乾 24 小時，最後於 $600^\circ C$ 下煅燒 4 小時製得。在轉酯化反應部分，先將大豆油以無水氯化鈣進行乾燥，同時減壓脫水，再依一定比例之甲醇與大豆油置入反應裝置，增溫至反應溫度後，加入固態催化劑，並攪拌至反應結束，而後利用布式濾斗回收催化劑，進行常壓蒸餾回收過量之甲醇，然後置入梨型分液漏斗中靜置分層、秤重，計算轉酯率。研究結果顯示， KNO_3 之最佳負載量為 3.5 nmol/g ， $CsOOCCH_3$ 之最佳負載量為 2.0 nmol/g ，於醇油莫耳比 6:1、反應溫度 $70^\circ C$ 、反應時間 3 小時下，最佳之催化劑用量為大豆油質量之 3%，過量之催化劑不僅無助於轉酯率之提高，反而容易引起皂化反應，導致產品乳化，不易分離；於反應溫度 $70^\circ C$ 、反應時間 3 小時、催化劑用量 3% 下，最佳之醇油莫耳比為 12:1；於醇油莫耳比 12:1、反應時間 3 小時、催化劑用量 3% 下，最佳之反應溫度為 $70^\circ C$ ；於醇油莫耳比 12:1、催化劑用量 3%、反應溫度 $70^\circ C$ 下，反應時間達 3 小時後，轉酯率即不再增加。【簡體中文】

曹等人 (2005) 採用固態催化酸 $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 對大豆油進行轉酯化反應，並採用氣相層析 (Gas chromatography; GC) 分析產品之組成含量，以探討醇油莫耳比、催化劑用量、反應時間對於產率之影響。在轉酯化反應方面，該研究將依定量之甲醇與大豆油製入三口瓶中，邊攪拌邊加入一定量之固態酸催化劑，加熱至一定溫度，並保持一段時間後，停止攪拌以完成反應，然後離心分離出催化劑，經靜置後分離粗製柴油與甘油。研究顯示：於反應溫度 $65^\circ C$ 、催化劑用量 3% 下，最佳之醇油莫耳比為 6:1；於反應溫度 $65^\circ C$ 、醇油莫耳比 6:1 下，最佳之催化劑用量為大豆油質量之 3%；於反應溫度 $65^\circ C$ 、催化劑用量 3%、醇油莫耳比 6:1 下，反應時間進行到 2 與 4 小時，反應物中尚有未轉化之甘油酯及轉換不完全之單酸甘油酯 (Monoglyceride; MG) 與二酸甘油酯 (Diglyceride; DG)，但反應進行至 6 小時後，產率即可達 96.6%。【簡體中文】

楊 (2005) 利用共沉澱法製作出以水滑石為前驅物之 Mg-Al 複合氧化物固態催化劑，對菜籽油進行轉酯化反應，並探討加料方式、煅燒溫度、Mg/Al 配比對催化劑活性之影響，以及醇油莫耳比、催化劑用量與反應溫度對轉酯率之影響，找出最佳之催化劑製作條件與轉酯化反應條件。在催化劑之製作方面，該研究以 $NaOH:Na_2CO_3=1:3$ 之比例配置沉澱劑，採用正加法、反加法或併流法，於 $35^\circ C$ 下與 $Mg(NO_3)_2$ 、 $Al(NO_3)_3$ 溶液進行混合，並在沉澱後，於 $65^\circ C$ 下晶化 12 小時，經抽濾，以無 CO_2 之二次蒸餾水洗滌濾餅，至洗滌液達中性為止，然後將濾餅於 $120^\circ C$ 下乾燥 24 小時，再於不同溫度下煅燒 6~7 小時。在轉酯化反應方面，先將菜籽油以 $NaOH$ 中和原料之游離脂肪酸，再用熱水洗滌過量之 $NaOH$ ，並以膨潤土脫除過量之水，使酸值降低至 2 mgKOH/g 以下、水含量降低至 0.06%，然後將甲醇與菜籽油置入 250 mL 之 WDF 型電加熱高壓釜進行反應，反應後採甘油試驗方法測定甘油含量，計

算甘油收率。研究結果顯示，採用併加法製作之催化劑產品之均一性較佳、沉澱顆粒均勻、鹼性分布良好，甘油收率較其他兩種方法高；煅燒溫度以 500°C 最佳，過高之煅燒溫度反而使催化劑表面積降低、活性降低；Mg/Al 以 3:1 最佳；最佳之反應條件為：醇油莫耳比 6:1、催化劑用量 3%，且反應時間 3 小時下，適度提高反應溫度可以獲得更高之轉酯率，縮短達到相同轉酯率所需之反應時間，其中，醇油莫耳比在 6:1 以下者，醇油莫耳比越高者，轉酯率越高，但莫耳比超過 6:1 者，增加醇油莫耳比並無助於提高轉酯率，反而增加生產成本與分離難度。【簡體中文】

Jitputti 等人 (2006) 利用 ZrO_2 、 ZnO 、 SO_4^{2-}/SnO_2 、 SO_4^{2-}/ZrO_2 、 KNO_3/KL zeolite 與 KNO_3/ZrO_2 等六種非均相催化劑，於醇油莫耳比 6:1、催化劑劑量 3 wt.%、反應壓力 50 bars (氮氣下)、反應溫度 200°C 與攪拌混合速度 350 rpm 等條件下，對 Palm Kernel Oil (PKO) 與 Coconut Oil (CCO) 進行轉酯化反應，篩選出最佳之催化劑，再以該催化劑為對象，探討反應時間、催化劑劑量對於轉酯化反應之影響，找出最佳之反應條件，最後再比較新製催化劑、回收催化劑與再生催化劑之轉酯化能力。使用之催化劑 Sulphated stannous oxide SO_4^{2-}/SnO_2 之製作係先將 22.56 g 之氯化亞錫 (Stannous chloride, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$) 溶於 200 ml 之去離子水，再於攪拌下加入 25 ml 之含水氫氧化銨 (Aqueous ammonium hydroxide) 直到 pH=8，取得之略帶黃色沉澱物經以去離子水清洗，再於 110°C 下乾燥 12 小時，即可製得氫氧化亞錫 (Stannous hydroxide)，然後取 5 g、乾燥之氫氧化亞錫粉末以 25 ml 之 2N H_2SO_4 均衡 2 小時，經蒸發至乾燥，在於 500°C 下煅燒 4 小時，製得 SO_4^{2-}/SnO_2 ； SO_4^{2-}/ZrO_2 之製作係先將二氯氧鋯 (Zirconium oxychloride) 溶於蒸餾水，再於攪拌下加入氨水 (Aqueous ammonia) 直到 pH=9~10，取出白色之氫氧化鋯 (Zirconium hydroxide) 沉澱物，經過濾、以蒸餾水清洗後，於 383°K 下乾燥 24 小時，然後研磨成細粉末 (> 100 mesh)，即為 ZrO_2 ，再將 ZrO_2 粉末沉浸在 0.5 mol/l 之 H_2SO_4 溶液中 30 分鐘，經過濾後，於 383°K 下乾燥 24 小時，即可製得 SO_4^{2-}/ZrO_2 ；在轉酯化反應部分，係使用 Palm Kernel Oil (PKO) 與 Coconut Oil (CCO) 作為原料，前者之密度為 0.908 g/ml、Kinematic viscosity 28.65 mm^2/s 、游離脂肪酸含量 1.05%、水分含量 0.09%，後者則分別為 0.909 g/ml、24.85 mm^2/s 、2.25、0.17%，於容量為 300 ml 之不銹鋼反應器內，加入 1 莫耳之蔬菜油、6 莫耳之甲醇與特定劑量之催化劑，並於反應壓力 50 bar、攪拌速度 350 rpm 與反應溫度 200°C 條件下進行反應，反應後將反應器冷卻至室溫，並以過濾方式分離催化劑，所得反應產物中底層之甘油予以移除並儲存在容器中，頂層之生質柴油經以 50°C 之蒸餾水清洗後，利用美國 PerkinElmer Analytical Instruments 公司之 PerkinElmer Series 200 LC-Pump，以高效液相層析技術 (High Performance Liquid Chromatography; HPLC) 分析產物之甲酯含量與甲酯產量。在最佳催化劑之篩選部分，本研究於醇油莫耳比 6:1、反應壓力 50 bar (1 bar=10⁵ Pa= 14.5 psi)、攪拌速度 350 rpm 與反應溫度 200°C 條件下，以劑量各為 3 wt.% 之 ZrO_2 、 ZnO 、 SO_4^{2-}/SnO_2 、 SO_4^{2-}/ZrO_2 、 KNO_3/KL zeolite 與 KNO_3/ZrO_2 等六種催化劑分別與 Palm Kernel Oil (PKO) 與 Coconut Oil (CCO) 進行轉酯化反應，得知甲酯之產量，依序為 $SO_4^{2-}/ZrO_2 > SO_4^{2-}/SnO_2 > ZnO > KNO_3/ZrO_2 > KNO_3/KL$ zeolite $> ZrO_2$ ，故該研究選用 SO_4^{2-}/ZrO_2 作為主要之催化劑進一步探討反應時間、催化劑劑量對於轉酯化反應之影響，結果顯示，反應時間到達 1 小時後，甲酯含量即已達到最大，使用之催化劑劑量為 1 wt.% 即已足夠催化轉酯化反應，且催化

劑劑量超過 1 wt.% 並無助於轉酯率之提升，而最高之甲酯含量為 95.8%；至於使用過 4 小時之催化劑回收後，若僅進行簡單之乾燥處理，則再利用於轉酯化反應將出現效果大幅下降之情形，如能予以再生處理（將用過之 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化劑浸在 0.5M 之 H_2SO_4 溶液中 30 分鐘，經過濾，再於 110°C 下乾燥 24 小時，並於使用前於 500°C 下煅燒 2 小時），則催化轉酯效果將與初次使用之催化劑一樣。

Li and Xie (2006) 利用 Zn、Al、Sn、Ni、Cu、Fe；Pb 等金屬結合碘 (I_2) 製成各種 Metal/ I_2 催化劑，經篩選程序選出催化活性最佳者，對黃豆油進行轉酯化反應，除探討醇油莫耳比、反應時間與催化劑劑量對於轉酯化反應之影響，找出最佳之反應條件外，並比較添加共溶劑 (Co-solvent) 對於轉酯率之影響，以及探討黃豆油中游離脂肪酸與水分含量對於催化劑催化活性之影響。在催化劑之製作方面，係取 50g 之金屬粉末，以 50 mL 之蒸餾水清洗 2 次，然後傾析水層，再以 5%、30 mL 之稀鹽酸於激烈攪拌下處理 2 次，經傾析鹽酸後，再以 50 mL 之蒸餾水處理 3 次，然後以 50 mL 之丙酮移除殘餘之水分，再於溫度 373K 下乾燥，最後以昇華方式處理碘與金屬之結合。在轉酯化反應方面，係以黃豆油作為原料，取 16.0 g 之黃豆油置入 250 mL、具有水冷凝器之雙頸玻璃瓶中，加入特定劑量之甲醇與催化劑，並於溫度 338K 下與攪拌下進行轉酯化反應；其中，所使用之黃豆油為市售之食用油，脂肪酸含量包括：Palmitic acid 12.3%、Stearic acid 5.8%、Oleic acid 26.5%、Linoleic acid 49.4% 與 Linolenic acid 5.9%，酸值低於 0.1 mg KOH/g，平均分子量為 874 g/mol；而轉酯化反應之進程，則利用 ^1H 核磁共振 (^1H Nuclear magnetic resonance； ^1H NMR) 方法分析，使用之儀器為德國 Bruker 公司之 Bruker DPX-400，使用之溶劑為 CDCl_3 ，內標 (Internal standard) 為 TMS，而轉換率之判定則以 3.68 ppm (Methoxy groups of the methyl ester) 與 2.30 ppm (α -carbon CH_2 groups of all fatty acid derivatives) 之信號比為準，分析前待測樣品先予以過濾，其中之液相 (Liquid phase) 利用硫代硫酸鈉 (Sodium thiosulfate) 與飽和含水之 NaCl 溶液清洗三次，有機相 (Organic phase) 則以傾析方式 (Decantation) 分離，並以無水硫酸鈉 (Sodium sulfate) 乾燥。在催化劑之篩選方面，係於醇油莫耳比 42:1、Zn 劑量 5 wt.%、 I_2 劑量 5 wt.%、反應溫度 338K、反應時間 26 小時與無添加共溶劑等條件下進行，結果顯示，Zn/ I_2 可以順利推動轉酯化反應，具有最高之催化活性，轉換率可達 96%，接近於使用 NaOH 者 (反應時間僅 3 小時)。至於醇油莫耳比、反應時間與催化劑劑量對於轉酯化反應之影響方面，結果顯示：在反應溫度 338K 與 Zn 劑量 5 wt.% 下，最佳之醇油莫耳比為 42:1，過量之醇油莫耳比並無助於轉換率之提高，最佳之反應時間為 26 小時，最佳之 I_2 劑量為 5 wt.%。在添加共溶劑對於轉酯化反應之影響方面，係於醇油莫耳比 42:1、Zn 劑量 5 wt.%、 I_2 劑量 2.5 wt.%、反應溫度 338K、反應時間 26 小時下，比較無添加共溶劑與添加四氫呋喃 (Tetrahydrofuran；THF) 或二甲基亞砜 (Dimethyl sulfoxide；DMSO) 等共溶劑下之轉換率，結果顯示：添加二甲基亞砜有助於提高轉換率，但添加四氫呋喃反而降低轉換率。至於黃豆油之游離脂肪酸與水分含量之影響方面，係於醇油莫耳比 42:1、Zn 劑量 5 wt.%、 I_2 劑量 5 wt.%、反應溫度 338K、反應時間 26 小時與無添加共溶劑下，測試水分含量 0.1~1.5 wt.%、酸值 0.2~3.0 mg KOH/g 下之轉換率，結果顯示：水分含量或酸值越高，轉換率越低，整體而言，對於轉換率之影響不大，以水分含量 1.5 wt.%、酸值 3.0 mg KOH/g 為例，轉換率由最高之 96% (水分含量 0.1 wt.%、酸值 0.2 mg KOH/g) 下降至 85%。

Xie and Huang (2006) 利用 ZnO 作為載體，製作 KF/ZnO、KOH/ZnO、K₂CO₃/ZnO 等催化劑，經篩選程序選出催化活性最佳者，對黃豆油進行轉酯化反應，並探討鹼性金屬化合物用量、煅燒溫度對於製作之催化劑活性與用於轉酯化反應之影響，以及醇油莫耳比、反應時間與催化劑劑量等反應條件對於轉換率之影響，找出最佳之催化劑、催化劑製作條件、轉酯化反應條件與最高之轉換率。在催化劑製作方面，係以 ZnO 作為載體，採用浸漬法 (Impregnation method) 將 ZnO 浸漬於鹼性金屬化合物之含水溶液中，所得之固態產物先於 393K 之空氣下乾燥 24 小時，並於轉酯化反應前，先於空氣中以 873K 之溫度煅燒 5 小時；所得之固態催化劑分別進行鹼強度測定、X-射線繞射分析 (X-ray diffractometer, XRD)、熱重量分析 (Thermogravimetric analysis, TG)、差熱分析 (Differential thermal analysis, DTA) 與紅外線光譜分析 (Infrared spectroscopy; IR)，以檢驗其特徵；其中，鹼強度測定係採用 Hammett 指示劑 (Indicator) 滴定法，取約 50 g 之待測物溶於適量之 Hammett 指示劑之無水甲醇 (0.02 mol/L) 溶液中，搖晃後靜置 2 小時至顏色不再改變，即以顏色判斷催化劑之鹼強度，本研究使用之指示劑，包括：dimethylaminoazobenzene (H₋=3.3)、phenolphth (H₋=8.2)、2,4-dinitroaniline (H₋=15)、nitroaniline (H₋=18.4)、4-chloroaniline (H₋=26.5)，以某待測物為例，若其可將 2,4-dinitroaniline (H₋=15) 之顏色由黃色 (Yellow) 變成淡紫色 (Manve)，卻無法改變 nitroaniline (H₋=18.4) 之顏色，則該待測物之鹼強度可判定為 15.0 < H₋ < 18.4；X-射線繞射分析係採用日本理學株式會社 (RIGAKU) 之粉末 X-射線繞射儀 (X-ray diffractometer, XRD) D/MAX-3B，操作條件包括：掃描角度為 3~70°、掃描速度為 5°/min、靶極元素為 Cu、射線為 K α 、電壓為 40 kV、電流為 20 mA；熱重量分析與差熱分析係採用日本 Shimadze 公司之 DT-40，操作係在空氣流下，以 10°K/min 之升溫速度進行，最高溫度為 1183°K；紅外線光譜分析係採用日本 Shimadze 公司之傅立葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier Transform Infrared Rays Spectrometer) IR-Prestige-21，使用 KBr pellet 技術，其解析度為 4cm⁻¹，掃描範圍為 400~4600cm⁻¹。在轉酯化反應方面，先將黃豆油精煉降低酸值與含水量，測得脂肪酸組成包括 Palmitic acid 12.3%、Stearic acid 5.8%、Oleic acid 26.5%、Linoleic acid 49.4% 與 Linolenic acid 5.9%，酸值低於 0.1 mg KOH/g，平均分子量為 874 g/mol。然後取 16.0 g 之黃豆油置於 250 ml 裝有水冷式冷凝器之單頸瓶內，加入 5.87 g 之甲醇與不同劑量之催化劑，於激烈攪拌與逆流循環下持續反應至預定之反應時間，俟反應完成後將反應物過濾，並利用 Rotary evaporation 將過剩之甲醇由液相 (Liquid phase) 中分離；本研究利用 ¹H 核磁共振 (¹H Nuclear magnetic resonance; ¹H NMR) 方法分析黃豆油轉酯化成甲酯之轉換率，分析前先將已分離出甲醇之液相，以飽和含水之 NaCl 溶液清洗三次去除甘油，然後以傾析方式 (Decantation) 分離出有機相 (Organic phase)，再以硫酸鎂 (Magnesium sulfate, MgSO₄) 乾燥，進行 NMR 分析，NMR 分析所使用之儀器為德國 Bruker 公司之 Bruker DPX-400，使用之溶劑為 CDCl₃，內標 (Internal standard) 為 TMS，而轉換率之判定則以 3.68 ppm (Methoxy groups of the methyl ester) 與 2.30 ppm (α -carbon CH₂ groups of all fatty acid derivatives) 之信號比為準。在催化劑之篩選方面，KF/ZnO、KOH/ZnO、K₂CO₃/ZnO 等三種催化劑皆屬於強鹼性催化劑，其鹼性 (Basicity) 大小依序為 KF/ZnO > KOH/ZnO > K₂CO₃/ZnO，若進一步於醇油莫耳比 10:1、反應時間 1 小時下，比較三者對黃豆油之轉酯化能力，顯示轉換率之高低順序亦為為 KF/ZnO > KOH/ZnO > K₂CO₃/ZnO，因此催化活性與鹼度之關係密不可分，即較高之催化活性應該歸功於較強之鹼

性，而造成催化活性大增之因素應為 F^- 離子，非 O^{2-} 離子。在以 KF/ZnO 為對象之鹼性與活性分析方面，於 KF 劑量為 15 wt.%、煅燒溫度為 873K 等條件下製作之催化劑鹼性最高，用於轉酯化反應亦可獲得最高之轉換率，劑量高於 15 wt.% 或煅燒溫度高於 873K 者，鹼性與轉換率反而下降。在催化劑之 XRD 分析方面，不同 KF 劑量之 XRD 譜圖顯示， KF 劑量低於 10 wt.% 者，XRD 譜圖僅有代表 ZnO 之 XRD 譜圖 ($2\theta=31.8^\circ$ 、 34.4° 、 36.3° 、 47.5° 、 56.6° 、 62.8° 、 66.4° 、 67.9° 、 69.1°)，並沒有代表 KF 或其他新相之特徵峰，顯示 KF 在 ZnO 之分布情況很好，若 KF 劑量為 15 wt.% 時，XRD 譜圖上出現代表 KF 之特徵峰 ($2\theta=33.6^\circ$ 、 48.2°)，顯示有 KF 之殘餘相 (Residual phase) 留在合成物中，若 KF 劑量增加至 20 wt.% 時，XRD 譜圖上代表 KF 之特徵峰變小，與觀察到之鹼性與活性皆變小一致；而煅燒溫度之 XRD 譜圖顯示，煅燒溫度高或等於 673K 者，XRD 譜圖開始出現代表 KF 之特徵峰 ($2\theta=33.6^\circ$ 、 48.2°)，其中位於 $2\theta=33.6^\circ$ 處之特徵峰在煅燒溫度等於 873K 時達到最大，煅燒溫度往上提升，該處之特徵峰強度又變小，至於代表 ZnO 之 XRD 譜圖則不受煅燒溫度之影響。在催化劑之 IR 分析方面， ZnO 與 KF/ZnO 之 FTIR 譜圖顯示，載體 ZnO 在 3440 與 1640 cm^{-1} 處各出現一個屬於水分子之 Bending vibration 之吸附波，其中 1640 cm^{-1} 處之吸附波則隨 KF/ZnO 之煅燒溫度上升而減少，最後消失不見，此外 KF/ZnO 在 3350 cm^{-1} 處出現一個強烈之 OH 波，該處之波即便在煅燒溫度上升至 973K 時依然存在，顯然該波並非完全屬於水分子之 Stretching vibration，而僅是部分屬於表面 OH group 之吸附而已。在催化劑之熱分析方面， KF/ZnO 之 DTA-TG 曲線顯示，303~1183K 間出現兩個 DTA 峰，第一個吸熱 (Endothermic) 峰出現在 362K，伴隨之質量損失為 7.8%，屬於表面束縛力較小之水分，並未破壞 ZnO 之結構，另一個較大之吸熱峰出現在 843K 以上，質量損失僅為 1.5%，屬於氟化物與載體間之固態互動。至於醇油莫耳比、反應時間與催化劑劑量對於轉換率之影響方面，以 KF 劑量為 15 wt.%、煅燒溫度為 873K 製作之 KF/ZnO 作為催化劑，最佳之反應條件包括：醇油莫耳比 10:1、反應時間 9 小時、催化劑劑量 3%，而可獲得之最高轉換率為 87%，顯示採用 KF/ZnO 作為催化劑具有低成本，以及易分離之優點，且轉換率亦逼近使用勻相鹼性催化劑 KOH 者。

Xie and Li (2006a) 利用 Al_2O_3 作為載體，採用浸漬法 (Impregnation method) 將 Al_2O_3 浸漬於鉀化合物之含水溶液中，製作出 KF/Al_2O_3 、 KCl/Al_2O_3 、 KBr/Al_2O_3 、 KI/Al_2O_3 、 K_2CO_3/Al_2O_3 、 KNO_3/Al_2O_3 、 KOH/Al_2O_3 等催化劑，經篩選程序選出催化活性最佳者，對黃豆油進行轉酯化反應，並探討鹼性金屬化合物用量、煅燒溫度對於製作之催化劑活性與用於轉酯化反應之影響，以及醇油莫耳比、反應時間與催化劑劑量等反應條件對於轉換率之影響，找出最佳之催化劑、催化劑製作條件、轉酯化反應條件與最高之轉換率。在催化劑製作方面，取 10 g 之 Al_2O_3 作為載體，採用浸漬法 (Impregnation method) 將 ZnO 浸漬於 30 mL 之 KF 、 KCl 、 KBr 、 KI 、 K_2CO_3 、 KNO_3 、 KOH 等鉀化合物之含水溶液中，先於 353K 下，以 Rotary evaporator 移除水分至瀝乾為止，所得之產物再於 393K 下經隔夜乾燥，並於轉酯化反應前，於消音窯 (Muffle furnace) 中以特定之溫度煅燒 3 小時；所得之固態催化劑分別進行鹼強度測定、X-射線繞射分析 (X-ray diffractometer, XRD)、(X-ray)、熱重量分析 (Thermogravimetric analysis, TG)、差熱分析 (Differential thermal analysis, DTA)、掃描式電子顯微分析 (Scanning Electron Micrograph, SEM) 與紅外線光譜分析 (Infrared

spectroscopy ; IR) , 以檢驗其特徵 ; 其中 , 鹼強度測定係採用 Hammett 指示劑 (Indicator) 滴定法 , 取約 50 g 之待測物溶於適量之 Hammett 指示劑之無水甲醇 (0.02 mol/L) 溶液中 , 搖晃後靜置 2 小時至顏色不再改變 , 即以顏色判斷催化劑之鹼強度 , 本研究使用之指示劑 , 包括 : bromthymole Blue ($H_- = 7.2$)、phenolphthalein ($H_- = 9.8$)、2,4-dinitroaniline ($H_- = 15$)、4-nitroaniline ($H_- = 18.4$) ; X-射線繞射分析係採用荷蘭帕納科公司之多晶 X-射線繞射儀 (X-ray diffractometer, XRD) X'Pert PRO MPD , 操作條件包括 : 掃描角度為 $10 \sim 80^\circ$ 、步進尺度為 0.017° 、掃描速度為 $5^\circ/\text{min}$ 、靶極元素為 Cu、射線為 $K\alpha$ 、電壓為 40 kV、電流為 50 mA ; 熱重量分析與差熱分析係採用日本 Shimadze 公司之 DT-40 , 操作係在空氣流下 , 以 $10^\circ\text{K}/\text{min}$ 之升溫速度進行 , 最高溫度為 1069°K ; 掃描式電子顯微分析係採用中國科學院生產之掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) KYKY-AMRAY-1000B , 加速電壓為 20 kV ; 紅外線光譜分析係採用日本 Shimadze 公司之傅立葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier Transform Infrared Rays Spectrometer) IR-Prestige-21 , 使用 KBr pellet 技術 , 其解析度為 4cm^{-1} , 掃描範圍為 $400 \sim 4600\text{cm}^{-1}$ 。在轉酯化反應方面 , 先將黃豆油精煉降低酸值與含水量 , 測得脂肪酸組成包括 Palmitic acid 12.3%、Stearic acid 5.8%、Oleic acid 26.5%、Linoleic acid 49.4% 與 Linolenic acid 5.9% , 酸值低於 $0.1\text{ mg KOH}/\text{g}$, 平均分子量為 $874\text{ g}/\text{mol}$ 。然後取 16.0 g 之黃豆油置於 250 ml 裝有水冷式冷凝器之單頸瓶內 , 加入 5.87 g 之甲醇與不同劑量之催化劑 , 於激烈攪拌與逆流循環下持續反應至預定之反應時間 , 俟反應完成後將反應物過濾 , 並利用 Rotary evaporation 將過剩之甲醇由液相 (Liquid phase) 中分離 ; 本研究利用 ^1H 核磁共振 (^1H Nuclear magnetic resonance ; ^1H NMR) 方法分析黃豆油轉酯化成甲酯之轉換率 , 分析前先將已分離出甲醇之液相 , 以飽和含水之 NaCl 溶液清洗三次去除甘油 , 然後以傾析方式 (Decantation) 分離出有機相 (Organic phase) , 再以硫酸鎂 (Magnesium sulfate, MgSO_4) 乾燥 , 進行 NMR 分析 , NMR 分析所使用之儀器為德國 Bruker 公司之 Bruker DPX-400 , 使用之溶劑為 CDCl_3 , 內標 (Internal standard) 為 TMS , 而轉換率之判定則以 3.68 ppm (Methoxy groups of the methyl ester) 與 2.30 ppm (α -carbon CH_2 groups of all fatty acid derivatives) 之信號比為準 。在催化劑之篩選方面 , 將 KF、KI、 KNO_3 與 KOH 載上 Al_2O_3 表面誘導之鹼強度 (H_-) 位於 15.0 ~ 18.4 , 故可將 KF/ Al_2O_3 、KI/ Al_2O_3 、 $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、KOH/ Al_2O_3 , 歸類為強鹼性 , 將 KBr 與 K_2CO_3 載上 Al_2O_3 表面誘導之鹼強度 (H_-) 位於 9.3~15.0 , 故可將 KBr/ Al_2O_3 與 $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 歸類為較弱鹼 , 其餘 Al_2O_3 與 KCl/ Al_2O_3 則歸類為最弱鹼者 ; 若進一步於醇油莫耳比 15:1、反應時間 6 小時、催化劑劑量 2 wt.%與甲醇逆流溫度下 , 比較 KF/ Al_2O_3 、KCl/ Al_2O_3 、KBr/ Al_2O_3 、KI/ Al_2O_3 、 $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、KOH/ Al_2O_3 等催化劑對黃豆油之轉酯化能力 , 結果顯示轉換率之高低順序為 KI/ Al_2O_3 > KF/ Al_2O_3 > KOH/ Al_2O_3 > $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ > $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ > KBr/ Al_2O_3 , KCl/ Al_2O_3 與 Al_2O_3 則幾乎沒有催化活性 ; 本研究進一步把 KI 載到 ZrO_2 、ZnO、NaX、KL 等不同之載體上 , 並從鹼強度與轉酯化能力比較是否優於以 Al_2O_3 作為載體者 , 結果顯示將 KI 載上 Al_2O_3 與 ZrO_2 表面誘導之鹼強度 (H_-) 位於 15.0 ~ 18.4 , 若將 KI 載上 ZnO、NaX、KL 表面誘導之鹼強度 (H_-) 則位於 9.3~15.0 , 若進一步於醇油莫耳比 15:1、反應時間 6 小時、催化劑劑量 2 wt.%與甲醇逆流溫度下 , 比較 KI/ ZrO_2 、KI/ZnO、KI/NaX、KI/KL、KI/ Al_2O_3 等催化劑對於黃豆油之轉酯化能力 , 結果顯示轉換率高低順序為 KI/ Al_2O_3 > KI/ ZrO_2 > KI/ZnO > KI/KL > KI/NaX , 綜合而論 , 催化活性與鹼度之關係密不可

分，即催化活性不僅與鹼部位之強度有關，且與鹼部位之數量有關，而較高之催化活性應該歸功於較強之鹼性，故 KI/Al_2O_3 是最佳之催化劑，且 Al_2O_3 是最佳之載體。在以 KI/Al_2O_3 為對象之鹼性與活性分析方面，於 KI 劑量為 35 wt.%、煅燒溫度為 773K 等條件下製作之催化劑鹼性最高，用於轉酯化反應亦可獲得最高之轉換率，劑量高於 35 wt.% 或煅燒溫度低於 673K 或高於 873K 者，鹼性與轉換率反而下降，顯然過高之 KI 劑量會遮住鹼部位，導致反應物無法接近催化劑表面之鹼部位；該研究進一步觀察發現，主要之鹼部位強度 (H^-) 位於 9.8~15.0，其次為 7.2~9.8，最少者為 15.0 ~ 18.4。在催化劑之 XRD 分析方面，不同 KI 劑量之 XRD 譜圖顯示， KI 劑量低於 35 wt.% 者，XRD 譜圖僅有代表 Al_2O_3 之 XRD 譜圖 ($2\theta=37.0^\circ$ 、 46.0° 、 66.7°)，並沒有代表 KI 或其他新相 (如 K_2O) 之特徵峰，顯示 KI 在 Al_2O_3 之分布情況很好，若 KI 劑量為 35 wt.% 時，XRD 譜圖上除出現代表 KI 之特徵峰，顯示有 KI 之殘餘相 (Residual phase) 留在合成物中外，也出現代表 K_2O 之特徵峰 ($2\theta=38.0^\circ$ 、 55.0°)，當 KI 劑量提高至 40 wt.% 時， K_2O 之特徵峰即消失，顯示催化劑高鹼性所伴隨之高活性，必然與 K_2O 之出現有關，至於代表 Al_2O_3 之 XRD 譜圖則不受煅燒 KI 劑量高低之影響。在催化劑之掃描式電子顯微分析方面， Al_2O_3 、30% KI/Al_2O_3 與 35% KI/Al_2O_3 之 SEM 圖，並沒有太大之差別，可能與 KI 在該劑量下，於 Al_2O_3 之分布情況很好有關，即在載入 KI 後， Al_2O_3 之結構並不改變，這對固體催化劑而言非常重要。在催化劑之熱分析方面， KI/Al_2O_3 之 DTA-TG 曲線顯示，303~1069K 間出現兩個質量損失，第一個吸熱 (Endothermic) 峰出現在 317~486K，伴隨之質量損失為 3.483%，屬於物理性吸附於表面之水分，另一個較大之吸熱峰出現在 486~1069K，質量損失為 17.16%，屬於 KI 之分解、 KI 與載體間之固態互動，以及 Al_2O_3 之 $Al-OH$ group 之脫水。在催化劑之 IR 分析方面， KI 劑量為 35%、不同煅燒溫度製作之 KI/Al_2O_3 之 FTIR 譜圖顯示，所有待測物皆在 3480 cm^{-1} 處出現一個非常強而寬之波，屬於 Al_2O_3 上 OH groups 之 Stretching vibration ν_{OH} ，也可能部分屬於 $Al-O-K$ group 之 Stretching vibration，其次為出現在 1635 cm^{-1} 處之吸附波，屬於從空氣吸附之水分子之 Bending vibration δ_{OH} ，此一出現在 1635 cm^{-1} 處之吸附波，隨煅燒溫度之上升而變小，最後消失，另外還有分別出現在 1550 cm^{-1} 與 1410 cm^{-1} 處，屬於 CO_3^{2-} 震動之波，這兩個波隨著煅燒溫度上升 (383~873K) 而變大，從 K_2CO_3/Al_2O_3 之轉酯化能力遠低 KI/Al_2O_3 可知， CO_3^{2-} 應與催化劑活性無關。至於醇油莫耳比、反應時間與催化劑劑量對於轉換率之影響方面，以 KI 劑量為 35 wt.%、煅燒溫度為 773K 製作之 KI/Al_2O_3 作為催化劑，最佳之反應條件包括：醇油莫耳比 15:1、反應時間 8 小時、催化劑劑量 2.5%，而可獲得之最高轉換率為 96%。

Xie 等人 (2006a) 利用固態催化劑 Mg-Al Hydrotalcites 將黃豆油轉酯化成甲酯。Mg-Al Hydrotalcites 係採用共沉澱法 (Coprecipitation) 製程，於不同之 Mg/Al 比例下 (2.0、2.5、3.0、3.5 與 4.0) 之 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 與 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶液 187 ml，於 3 小時內、強力攪拌與室溫等條件下加入含有 $NaOH$ (0.4375 mol) 與 Na_2CO_3 (0.1125 mol) 之溶液 187 ml 中，並維持 pH 值 8~10；混合後之溶液於室溫下持續攪拌 1 小時，然後於 333K 下靜置 18 小時，所得之白色沉澱物經過濾、水洗以去除鹼性鐵離子與硝酸鹽離子，直到 pH 值下降至 7，然後將形成之水滑石於 353K 下乾燥 15 小時，再於不同溫度下煅燒 8 小時，獲得不同 Mg/Al 比例之催化劑，分別標註為 2.0HT、2.5HT、3.0HT、3.5HT 與 4.0HT。所得之固體催化劑，

除以 Hammett 指示劑—苯羧酸 (Benzene carboxylic acid) 之 0.5% 無水甲醇溶液，滴定測定表面鹼度外，並分別採用中國科學院生產之掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) KYKY-AMRAY-1000B、日本理學株式會社 (RIGAKU) 之粉末 X-射線繞射儀 (X-ray diffractometer, XRD) D/MAX-3B、日本 Shimadze 公司之傅立葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier Transform Infrared Rays Spectrometer) IR-Prestige-21、日本 Shimadze 公司之 DT-40、進行形貌分析、X-射線繞射分析、紅外線光譜分析、熱重量分析 (Thermogravimetric analysis, TG) 與差熱分析 (Differential thermal analysis, DTA)。其中，紅外線光譜 (Infrared spectroscopy; IR) 之測定係採用 KBr pellet 技術，紅外線光譜儀之解析度為 4cm^{-1} ，掃描範圍為 $400\sim 4600\text{cm}^{-1}$ ，而 X-射線繞射分析之操作條件則包括：掃描角度為 $3\sim 70^\circ$ 、掃描速度為 $5^\circ/\text{min}$ 、靶極元素為 Cu、射線為 $K\alpha$ 、電壓為 50 kV、電流為 30 mA。在轉酯化反應方面，先將黃豆油精煉降低酸值與含水量，測得脂肪酸組成為 Palmitic acid 12.3%、Stearic acid 5.8%、Oleic acid 26.5%、Linoleic acid 49.4% 與 Linolenic acid 5.9%，酸值低於 0.1 mg KOH/g ，平均分子量為 874 g/mol 。然後取 16.0 g 之黃豆油置於 250 ml 裝有水冷式冷凝器之單頸瓶內，加入不同劑量之甲醇與催化劑，於激烈攪拌下持續反應至預定之反應時間，俟反應完成後將反應物過濾，並利用 Rotary evaporation 分離過剩之甲醇，由於轉酯化反應中，反應物每增加一個分子之甲醇，就表示有一個游離醇被釋放出來，因此反應物內氫氧根值 (Hydroxyl value) 之增加，即可表示甲酯 (Methyl ester) 之增加量；本研究利用 ^1H 核磁共振 (^1H Nuclear magnetic resonance; ^1H NMR) 方法分析黃豆油轉酯化成甲酯之轉換率，分析前先利用 Rotary evaporation 將過剩之甲醇完全分離移除，再利用飽和含水之 NaCl 溶液清洗三次以去除甘油，然後以傾析方式 (Decantation) 分離出有機相 (Organic phase)，再以硫酸鎂 (Magnesium sulfate, MgSO_4) 乾燥，進行 NMR 分析，NMR 分析所使用之儀器為德國 Bruker 公司之 Bruker DPX-400，使用之溶劑為 CDCl_3 ，內標 (Internal standard) 為 TMS，而轉換率 (Conversion) 之判定則以 3.68 ppm (Methoxy groups of the methyl ester) 與 2.30 ppm (α -carbon CH_2 groups of all fatty acid derivatives) 之信號比為準。不同 Mg/Al 比例下之鹼性分析顯示，催化劑之鹼性隨 Mg/Al 比例之增加而增加，並在 Mg/Al=3 時達到最大值，若再增加 Mg/Al 比例，則鹼性反而下降，進一步觀察得知主要之鹼部位之 H^- 在 7.2~9.8，其次為 9.8~15.0；至於 Mg/Al=3 時，不同煅燒溫度與鹼性關係之分析顯示，煅燒溫度為 737K 者，所得催化劑之鹼性最高，低於 673K 或高於 873K 者，鹼性都較低，又由於轉酯化反應中，甲醇為反應物之一，為探討催化劑在甲醇內之可溶性，採用與甲醇極性相同之水作為溶劑，將催化劑溶於水中，以 Hammett 指示劑滴定法測定不同 Mg/Al 比例與煅燒溫度下之催化劑可溶鹼性 (Soluble basicity)，結果顯示 Mg/Al=3、煅燒溫度為 737K 者，可溶鹼性最高，表示在該條件下製作之催化劑在反應系統中最不穩定，越適合當作催化劑使用。水滑石煅燒後之 XRD 圖顯示，煅燒後之水滑石已出現混合後之 MgAl 氧化物，以 Mg/Al=2 及 Mg/Al=3、煅燒溫度為 773K 者為例，在 $2\theta=43^\circ$ 或 63° 處，觀察到相當於類 MgO 之結構相，且相當於 Al_2O_3 之峰都比較小，顯然 Al^{3+} 陽離子已經分散到 MgO 之結構中；以 Mg/Al=3、煅燒溫度為 773K 或 1073K 者為例，代表 MgO 之峰明顯呈現尖銳狀，表示結晶顆粒大小與結晶度皆已顯著改善，且煅燒前微晶 (Crystallinities) 越大者，煅燒後之微孔體積更因水與 CO_2 之排出而增加；其中，煅燒溫度為 1073K 者，水晶石相 MgAl_2O_4 之反射特徵 (Reflection characteristics) 在 $2\theta=19^\circ$ 、 31° 、 37° 、 59° 、 65° 處出現，而晶石相

MgAl₂O₄ 之出現可能是 Mg/Al=3、煅燒溫度大於 773K 時，活性降低之原因之一。以 CO₃²⁻ 作為 Compensate anion 之 3.0HT 熱分析顯示，第一階段之吸熱 DTA 峰位於 445~535K，伴隨之質量損失約為 14.28%，屬於層間水與表面結合力較弱之水，並未破壞待測品之結構，第 2~3 階段之吸熱 DTA 峰位於 661~761K，質量損失約 25.4%，屬於層間 CO₃²⁻ 分解與去 OH⁻ (Dehydroxylation) 所造成之 CO₂ 與水分釋出，間隙孔體積 (Mesopore volume) 增加與微孔形成之原因，最後一個非常寬之吸熱 DTA 峰發生在 780K 以上，質量損失約為 4.8% (780~870K)，屬於水晶石相形成 MgAl₂O₄ 與結構重組所吸收之熱。由 SEM 所呈現之 MgAl 水滑石結構形態 (Morphology) 與顆粒大小分布得知，以空氣乾燥、未經煅燒之 3.0HT，薄平之結晶具有明顯之邊緣與層狀之結構，但以 773K 與 1073K 煅燒後，薄平之結晶構造依然存在，但顆粒尺寸則隨著煅燒溫度之增加而變小，其原因可能是 MgAl 水滑石之 Mg(OH)₂ 之 Mg²⁺ 在高溫煅燒時被 Al³⁺ 取代，而被轉換成類方鎂石 (Pericla-like) Mg-Al-O，即水鎂石片 (Brucite sheet) 之形態在 773K 與 1073K 煅燒後仍保持住，甚至在產生類方鎂石結構時亦如此。由不同條件製作之催化劑 IR 圖得知，所有待測物在波數 (Wavenumber) 3450cm⁻¹ 處出現非常強烈且寬幅之波，屬於連結 Mg 與 Mg 之 OH⁻ groups 之拉伸振動 (Stretching vibration) ν_{OH} ，對 3.0HT 而言，煅燒溫度越高， ν_{OH} 越小；另一個較小之吸收波出現在 1635cm⁻¹ 處，屬於層間 H₂O 分子之 Bending vibration δ_{OH} ，此外出現在 500 與 700cm⁻¹ 處之波，則可歸因受 Al³⁺ 影響之 OH⁻ group 之位移與變形，至於出現在 620cm⁻¹ 處者，則可解釋為 Mg-OH 之位移。催化劑製作條件對於黃豆油轉酯率之影響方面，於醇油莫耳比 15:1、催化劑用量 7.5%、反應時間 9 小時與甲醇逆流溫度等條件下，煅燒溫度 773K、煅燒時間 8 小時之催化劑中，以 Mg/Al=3 者，催化活性最高；Mg/Al=3、煅燒時間 8 小時之催化劑中，以煅燒溫度 773K 者，催化活性最高。以 Mg/Al=3、煅燒溫度 773K、煅燒時間 8 小時製作之催化劑，於逆流 (Reflux) 之甲醇下，探討反應條件對轉換率之影響，找出最佳之反應條件為醇油莫耳比 15:1、反應時間 9 小時、催化劑劑量 7.5%，且最佳轉換率為 67%。最後在混合速率對於轉酯化反應之影響部分，結果顯示：在最佳之反應條件下，使用 100 rpm 之混合速率，轉換率為 34.8%，若提高混合速率至 600 rpm，則轉換率可達 65.8%。

Xie 等人 (2006b) 利用固體鹼性催化劑將黃豆油轉酯化成甲酯。該固體鹼性催化劑係以鋁 (Alumina) 作為載體，利用含浸法 (Impregnation method) 將硝酸鉀 (Potassium nitrate ; KNO₃) 從水溶液 (Aqueous Solution) 附到 (Loaded onto) 載體上，然後於溫度 393K 下煅燒 (Calcined) 16 小時；其中，硝酸鉀之附載量分別為 15、20、25、30、35、40、45 wt.%，而所得之催化劑分別標示為：15% KNO₃/Al₂O₃、20% KNO₃/Al₂O₃、30% KNO₃/Al₂O₃、35% KNO₃/Al₂O₃、40% KNO₃/Al₂O₃、與 45% KNO₃/Al₂O₃；所得之固體催化劑，除以 Hammett 指示劑—苯羧酸 (Benzene carboxylic acid) 之 0.5% 無水乙醇溶液，滴定測定表面鹼度外，並將固體催化劑溶於 50 ml 之蒸餾水中，經激烈攪拌 1 小時後予以過濾，再以 Hammett 指示劑—苯羧酸 (Benzene carboxylic acid) 之 0.5% 無水甲醇溶液，滴定測定催化劑可溶鹼性 (Soluble basicity) 外，還分別採用中國科學院生產之掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) KYKY-AMRAY-1000B、日本理學株式會社 (RIGAKU) 之粉末 X-射線繞射儀 (X-ray diffractometer, XRD) D/MAX-3B、日本 Shimadze 公司之傅立葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier Transform Infrared Rays Spectrometer) IR-Prestige-21、日

本 Shimadze 公司之 DT-40、進行形貌分析、X-射線繞射分析、紅外線光譜分析、熱重量分析 (Thermogravimetric analysis, TG) 與差熱分析 (Differential thermal analysis, DTA)。其中, 紅外線光譜 (Infrared spectroscopy; IR) 之測定係採用 KBr pellet 技術, 紅外線光譜儀之解析度為 4cm^{-1} , 掃描範圍為 $400\sim 4600\text{cm}^{-1}$, 而 X-射線繞射分析之操作條件則包括: 掃描角度為 $3\sim 70^\circ$ 、掃描速度為 $5^\circ/\text{min}$ 、靶極元素為 Cu、射線為 $K\alpha$ 、電壓為 50 kV、電流為 30 mA。在轉酯化反應方面, 先將黃豆油精煉降低酸值與含水量, 測得脂肪酸組成為 Palmitic acid 12.3%、Stearic acid 5.8%、Oleic acid 26.5%、Linoleic acid 49.4% 與 Linolenic acid 5.9%, 酸值低於 0.1 mg KOH/g , 平均分子量為 874 g/mol 。然後取 16.0 g 之黃豆油置於 250 ml 裝有水冷式冷凝器之單頸瓶內, 加入不同劑量之甲醇與催化劑, 於激烈攪拌下持續反應至預定之反應時間, 俟反應完成後將反應物過濾, 並利用 Rotary evaporation 分離過剩之甲醇, 由於轉酯化反應中, 反應物每增加一個分子之甲醇, 就表示有一個游離醇被釋放出來, 因此反應物內氫氧根值 (Hydroxyl value) 之增加, 即可表示甲酯 (Methyl ester) 之增加量; 本研究利用 ^1H 核磁共振 (^1H Nuclear magnetic resonance; ^1H NMR) 方法分析黃豆油轉酯化成甲酯之轉換率, 分析前先利用 Rotary evaporation 將過剩之甲醇完全分離移除, 再利用飽和含水之 NaCl 溶液清洗三次以去除甘油, 然後以傾析方式 (Decantation) 分離出有機相 (Organic phase), 再以硫酸鎂 (Magnesium sulfate, MgSO_4) 乾燥, 進行 NMR 分析, NMR 分析所使用之儀器為德國 Bruker 公司之 Bruker DPX-400, 使用之溶劑為 CDCl_3 , 內標 (Internal standard) 為 TMS, 而轉換率 (Conversion) 之判定則以 3.68 ppm (Methoxy groups of the methyl ester) 與 2.30 ppm (α -carbon CH_2 groups of all fatty acid derivatives) 之信號比為準。不同 KNO_3 劑量下之鹼性分析顯示, 催化劑之鹼性隨 KNO_3 劑量之增加而增加, 並在 KNO_3 劑量 35% 時達到最大值, 若再增加 KNO_3 劑量, 則鹼性反而下降; 至於 KNO_3 劑量 35% 時, 不同煅燒溫度與鹼性關係之分析顯示, 煅燒溫度為 737K 者, 所得催化劑之鹼性最高, 低於 673K 或高於 773K 者, 鹼性都較低, 此外, 觀察得知主要之鹼部位之 H^- 在 7.2~9.8 與 9.8~15.0, 最少之鹼部位之 H^- 在 15.0~18.4; 在可溶鹼性 (Soluble basicity) 方面, 煅燒溫度為 737K 下, KNO_3 劑量 35% 者, 可溶鹼性最高, 在 KNO_3 劑量 35% 下, 煅燒溫度越高者, 可溶鹼性越高, 顯示新生成之鹼部位可能源自於 KNO_3 之分解; 由於轉酯化反應中, 甲醇為反應物之一, 而水與甲醇極性相同, 故催化劑在水中之可溶鹼性越高, 正可以代表該催化劑在反應系統中越不穩定, 越適合當作催化劑來使用, 但 KNO_3 劑量 35% 且煅燒溫度為 973K 者, 雖可溶鹼性最高, 卻因其他穩定之問題而不是最佳之選擇。不同 KNO_3 劑量與煅燒溫度之催化劑之 XRD 圖顯示, 15% $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、煅燒溫度為 773K 者, 與載體 Al_2O_3 ($2\theta=20^\circ$ 、 32° 、 37° 、 46° 、 67°), 沒有 KNO_3 之特徵峰 ($2\theta=19^\circ$ 、 23° 、 29° 、 32° 、 34°) 或其他新生相, 顯示 KNO_3 分布情形良好; 當 KNO_3 劑量超過 15%, KNO_3 之特徵峰開始出現, 且峰之強度隨著 KNO_3 劑量之增加而增加; 當 KNO_3 劑量達 35%, 且煅燒溫度為 773K 時, 在 $2\theta=31^\circ$ 、 39° 、 51° 、 55° 、 62° 出現屬於 K_2O 相之峰, 而這也可能是造成較高之鹼性與催化活性之原因; 當煅燒溫度提高至 974K 時 (KNO_3 劑量達 35%), 出現含有 K 與 Al 元素之化合物之峰, 而這也是 KNO_3 與 K_2O 特徵峰減少、甚至消失, 進而產生鹼性與活性降低之原因。由不同條件製作之催化劑 IR 圖得知, 所有待測物在波數 (Wavenumber) 1384cm^{-1} 處出現吸收波, 這是源自於 KNO_3 之 N-O 之振動, 此波之強度隨著 KNO_3 劑量之增加而增加, 但就 KNO_3 劑量 35% 之催化劑而言, 此波之強度反而隨煅燒溫度之增高而變弱,

顯示在較高之煅燒溫度下，發生 KNO_3 分解與 K_2O 形成之現象；另在 1636cm^{-1} 處可觀測到物理吸附在催化劑表面之水分，屬於 O-H 之 Bending mode，此波隨煅燒溫度之增高而變弱，甚至消失；另在 3500cm^{-1} 處出現寬幅更大之波，屬於 Al-O-K 之拉伸振動（Stretching vibration）Bending mode，此波隨煅燒溫度之增高而變弱，甚至消失。催化劑製作條件對於黃豆油轉酯率之影響方面，於醇油莫耳比 15:1、催化劑用量 6.5%、反應時間 7 小時與甲醇逆流溫度等條件下，煅燒溫度 773K、煅燒時間 5 小時之催化劑中，以 KNO_3 劑量 35% 者，催化活性最高； KNO_3 劑量 35%、煅燒時間 5 小時之催化劑中，以煅燒溫度 773K 者，催化活性最高。以 KNO_3 劑量 35%、煅燒溫度 773K、煅燒時間 5 小時製作之催化劑，於逆流（Reflux）之甲醇下，探討反應條件對轉換率之影響，找出最佳之反應條件為醇油莫耳比 15:1、反應時間 7 小時、催化劑劑量 6.5%，且最佳轉換率為 87%。最後在混合速率對於轉酯化反應之影響部分，結果顯示：在最佳之反應條件下，使用 100 rpm 之混合速率，轉換率為 46.5%，若提高混合速率至 600 rpm，則轉換率可達 87.4%。

朱等人（2006）利用固態催化劑氧化鈣（CaO）對麻風果油進行轉酯化反應，探討催化劑之煅燒溫度、反應溫度、反應時間、催化劑用量與醇油莫耳比等對轉酯化反應之影響，找出最佳之反應條件。使用之麻風果油酸價為 0.42、皂化價為 188.75、平均分子量為 893.6，由於酸價與皂化價均不高，顯示游離脂肪酸含量低、三酸甘油酯含量高，是一種適合利用轉酯化方法製作生質柴油之原料。在固態催化劑製作方面，係將 12g 之碳酸銨溶於 100 mL 之去離子水，加入 12g 之氧化鈣，並攪拌 30 分鐘，經抽濾與固體收集後，於 110°C 下烘乾，然後研磨至大小為 60 目，放入坩鍋中以 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 之升溫速率加熱至一定溫度，煅燒 1.5 小時，再冷卻至 250°C ，取出備用；製作之催化劑並以德國 Brucker AXS 公司之 D8 繞射儀（Diffractionmeter）、日本 Hitachi 公司之 S-4500 掃描電子顯微鏡（Scanning electron microscope；SEM）、美國麥克儀器公司之 Micromeritics ASAP 2010C 吸附儀與微量滴定管進行催化劑之 X-射線繞射分析、形貌分析、比表面積測定與鹼強度及鹼強度中心分布之測定；其中，X-射線繞射分析之操作條件包括：靶極元素為 Cu、射線為 $\text{K}\alpha$ 、電壓為 40 kV、電流為 30 mA。在轉酯化反應方面，先取 40 mL 之麻風果油與一定量之催化劑加入裝有磁力攪拌子、恆壓漏斗、溫度計與冷凝管之三口燒瓶中，攪拌 20 分鐘並加溫至特定之反應溫度後加入甲醇，至轉酯化反應結束後，離心分離除去固態催化劑，並將反應液置於分液漏斗中靜置 4 小時。就催化劑之特徵分析而言，XRD 譜圖顯示，煅燒溫度低於 900°C 時，尚可看到代表 CaCO_3 之繞射峰，當煅燒溫度提高， CaCO_3 之含量逐漸減少，最後完全消失，此外，在煅燒溫度較低時，繞射峰強度低且峰較寬，當煅燒溫度較高時，繞射峰強度大且峰變窄，表示煅燒溫度越高，CaO 之結構越完整；SEM 圖顯示，煅燒溫度對催化劑形貌之影響較小；比表面積測定顯示，煅燒溫度對催化劑比表面積影響不大；鹼強度及鹼強度中心分布之測定結果顯示，CaO 之鹼強度 ≥ 26.5 ，可被歸類為固態超強鹼。至於轉酯化反應部分，影響轉酯化反應之因素依序為催化劑用量 > 反應時間 > 反應溫度 > 醇油莫耳比，最佳之煅燒溫度為 900°C ，最佳之反應條件為：催化劑用量 1.5 wt.%、反應時間 2.5 小時、反應溫度 70°C 、醇油莫耳比 9:1，可獲得之最高轉換率為 93%。【簡體中文】

姜等人（2006）利用 CaO/SiO_2 、 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 CaO/MgO 等固態催化劑對菜籽油進行轉

酯化反應，探討鈣負載量、浸漬次數與煅燒溫度等對催化劑活性之影響，以及醇油莫耳比、催化劑用量、反應時間與反應溫度對轉酯化反應之影響，並分析催化劑之抗水與抗酸性能。在固態催化劑製作方面，係以 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 作為載體，採用等體積浸漬法製作 CaO/SiO_2 、 $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ 、 CaO/MgO 等固態催化劑，並利用日本理學株式會社 (RIGAKU) 之 D/MAX - 5A 型 X 射線繞射分析儀、探討催化劑表徵。在轉酯化反應方面，係將甲醇與菜籽油置入 500 mL 之三口燒瓶中，經升溫至反應溫度後，加入煅燒好之固態催化劑，啟動攪拌至反應結束，抽濾除掉固態催化劑，將其餘之液態反應物轉入分液漏斗靜置分層，然後按甘油試驗方法 (GB/T 13216.6) 測定甘油含量，計算甘油收率。研究結果顯示：由催化劑之 XRD 圖得知， CaO/MgO 之主要成分為 Ca(OH)_2 與 MgO ，並沒有 CaO ，顯然催化劑表面之 CaO 已因吸水變成 Ca(OH)_2 ， $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ 之主要成分為 Ca(OH)_2 與 Al_2O_3 ， CaO/SiO_2 之主要成分為 SiO_2 ，顯然深層之 MgO 與 Al_2O_3 因不與空氣接觸保持原有特徵，而載體對 CaO 之強弱順序為 $\text{MgO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$ ；由鈣負載量、與浸漬次數煅燒溫度、對催化劑活性之影響分析得知， Ca(Ac)_2 負載量 22.6%、浸漬 1 次、煅燒溫度 700°C 者，甘油收率最高；由醇油莫耳比、催化劑用量、反應時間與反應溫度對於轉酯化反應之分析得知，最佳之醇油莫耳比為 18:1，最佳之催化劑用量為菜籽油重之 1%，最佳之反應溫度控制在甲醇沸點下；由催化劑之抗水與抗酸性能分析得知， $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ 與 CaO/MgO 具有較佳之抗水與抗酸性能，但酸值超過 1、含水量超過 2% 時，酸與水對催化劑之影響即逐漸明顯。【簡體中文】

高等人 (2006) 利用固體催化劑氧化鋅 (ZnO) 對菜籽油進行轉酯化反應，評估催化劑之抗水與抗酸性能，並探討催化劑用量、反應溫度與醇油莫耳比對轉酯化反應之影響。在固體催化劑製作方面，係將硝酸鋅、硝酸鎳、硝酸鈣、硝酸鎂與硝酸鏷分別置於高溫煅燒爐中，於 500°C 下煅燒出氧化鋅 (ZnO)、氧化鎳 (NiO)、氧化鈣 (CaO)、氧化鎂 (MgO) 與氧化鏷 (La_2O_3) 等氧化物。在轉酯化反應方面，先以 NaOH 中和菜籽油內之游離脂肪酸，以離心方式移除生成之皂沉澱，再用熱水洗滌過量之 NaOH ，然後利用膨潤土脫除過量之水分，並於二次離心後再減壓蒸餾出殘餘之水分，使菜籽油之酸值降低至 1 mg KOH/g 以下，水分含量降低至 0.06% 以下；接著將精製後之菜籽油與甲醇依一定之醇油莫耳比例置入加壓反應釜，並加入催化劑，於 200°C 下，以 1200rpm 之攪拌速率反應 120 分鐘，反應結束後抽濾除去催化劑，再於常壓下蒸餾除去過量之甲醇，然後將濾液倒入分液漏斗中靜置分離出生質柴油與甘油，甘油部分以甘油試驗方法 (GB/T 13216.6) 測定甘油含量，計算甘油收率，生質柴油以中國 Fuli Instruments 公司之 GC 9790 型氣相層析儀 (Gas chromatography; GC) 分析產品之組成含量。研究結果顯示，五種氧化物經活性評估後得知，鹼土金屬氧化物 CaO 、 MgO ，稀土金屬氧化物 ZnO 、 NiO 、 La_2O_3 中， CaO 與 MgO 容易失活，亦受空氣中水分與 CO_2 之影響，故使用前應先進行高溫活化以脫除水分與 CO_2 ， ZnO 與 La_2O_3 在甲醇沸點溫度 (64°C) 下沒有反應活性，但高溫下卻出現良好活性， NiO 則幾乎沒有反應活性；於醇油莫耳比 42:1、反應時間 120 分鐘下，分析溫度對於轉酯化反應之影響得知， ZnO 可以作為催化劑之反應溫度在 $170\sim 220^\circ\text{C}$ ；在催化劑之抗水與抗酸性能評估方面，水分對於轉酯化反應之影響不大，即便添加水分量達 20%，依然可以獲得 90% 之轉酯率，但是轉酯化反應之誘導期明顯延長，即初期反應速率較慢，而游離脂肪酸之影響亦同；至於轉酯化條件方面，最佳

之催化劑用量為菜籽油質量之 1%、醇油莫耳比為 42:1、反應溫度為 170~220°C，比超臨界甲醇轉酯反應之溫度低 40~50°C，且反應壓力可以從 8Mpa 降至 2~3Mpa 以下。【簡體中文】

陳與金 (2006) 利用固態鹼催化劑 MgO、CaO 與 MgO/Al₂O₃ 對棉籽油進行轉酯化反應，並評估催化劑之活性，探討反應溫度、醇油莫耳比對轉酯化反應之影響。在固態催化劑之製作方面，MgO 係將 100 mL 之 1 mol/L 之 Mg(NO₃)₂ 溶液緩慢滴入攪拌之 200 mL 之 1 mol/L 之氨水溶液得到 Mg(OH)₂ 沉澱，經過濾、洗滌與烘乾後，於 600°C 下煅燒 3 小時；CaO 係將 100 mL 之 1 mol/L 之 Ca(NO₃)₂ 溶液與 100 mL 之 1 mol/L 之 Na₂CO₃ 溶液生成之沉澱 CaCO₃，於 900°C 下煅燒 2 小時；MgO/Al₂O₃ 係在 80 mL 之 H₂O 中加入 0.16 mol 之 NaOH 與 0.04 mol 之 Na₂CO₃，並以 0.06 mol 之 Mg(NO₃)₂·6H₂O 與 0.02 mol 之 Al(NO₃)₃·9H₂O 加入 80 mL 之 H₂O 中，再將兩者混合溶液同時緩慢滴入到四口瓶中，並維持 pH 值在 9~10 之間，滴定後所得之白色漿液於 65°C 下晶化 18 小時，經過濾、洗滌、乾燥後得到水滑石，然後於 550°C 下煅燒 4 小時，製得之催化劑利用日本理學株式會社 (RIGAKU) 之 D/MAX-5A 型 X 射線繞射分析儀、美國 Quantachrome 公司之 NOVA 4000 氣體吸附分析儀與溫程控脫附技術 (Temperature programmed desorption; TPD) 進行 X-射線繞射分析、表面積量測分析與鹼性分析；其中，X-射線繞射分析之操作條件包括：掃描速度為 0.2°/min、靶極元素為 Cu、射線為 K α 、電壓為 50 kV、電流為 30 mA；而溫程控脫附分析係採用 CO₂ 作為測試分子，先將待測物於一定溫度下以 He 脫氣 1 小時，然後冷卻至 50°C，通入 CO₂ 吸附 1 小時，再以 He 沖洗 30 分鐘，接著以 10°C/min 之升溫速度增溫至 900°C，完成 CO₂ 之脫附程序。在轉酯化反應部分，將一定莫耳比之甲醇與棉籽油加入 250 mL 之高壓反應釜，升溫至反應溫度後，加入催化劑，並開始攪拌至反應結束，然後經過濾與靜置分層，分成含有脂肪酸甲酯與未反應完全之甘油酯之油相及含有甘油與甲醇之醇相，採用液相層析 (Liquid chromatography; LC) 分析反應物之三酸甘油酯 (Triglyceride; TG)、二酸甘油酯 (Diglyceride; DG)、單酸甘油酯 (Monoglyceride; MG) 與脂肪酸甲酯 (Fatty Acid Methyl Esters; FAME) 之含量，而使用過之催化劑則經分離、洗滌與烘乾後再度使用，以檢驗催化劑之穩定性。研究結果顯示：從催化劑之 XRD 圖得知 MgO/Al₂O₃ 具有與 MgO 相似之結構，顯然 Al 已經均勻分散在 MgO 晶體中，取代晶格中部分 Mg 之位置；由催化劑之 CO₂-TPD 曲線得知，CaO 比 MgO 與 MgO/Al₂O₃ 具有更強之鹼活性，而 MgO/Al₂O₃ 之鹼性又比 MgO 更強；由催化劑之比表面積得知，Al₂O₃ 之加入改善 MgO 之分散性，使得 MgO/Al₂O₃ 之比面積比 MgO 具有最大之比表面積，大大提高 MgO/Al₂O₃ 之鹼部位數量與 CO₂ 之吸附量；由催化劑之活性比較得知，CaO 之三酸甘油酯轉換率與脂肪酸甲酯產率最高，其次為 MgO/Al₂O₃；由反應溫度對於三酸甘油酯轉換率與脂肪酸甲酯產率之影響得知，使用 CaO 作為催化者，反應溫度之影響較小，但使用 MgO/Al₂O₃ 者，當反應溫度下降，三酸甘油酯轉換率與脂肪酸甲酯產率則明顯降低；由醇油莫耳比對於脂肪酸甲酯產率之影響得知，最佳之醇油莫耳比為 12:1；由催化劑之穩定性分析得知，MgO/Al₂O₃ 於歷經 5 次循環使用後，脂肪酸甲酯之產率變化不大，但使用 CaO 者，脂肪酸甲酯之產率則降低至 80%，故從工業角度來看，MgO/Al₂O₃ 還是較為合適之催化劑。【簡體中文】

Xie 等人 (2007) 利用 NaX zeolites 作為載體，製作 KOH/NaX 催化劑，對黃豆油進行

轉酯化反應，並探討 KOH 劑量、催化劑劑量、醇油莫耳比與反應時間等反應條件對於轉換率之影響，找出最佳之 KOH 劑量、催化劑劑量、醇油莫耳比與反應時間等反應條件與最高之轉換率。在催化劑製作方面，係以 NaX zeolite 作為載體，先於 383K 下乾燥 2 小時，移除吸附在表面之水分，再採用浸漬法 (Impregnation method) 將 NaX zeolite 浸漬於不同劑量之 KOH 溶液中 24 小時，以確保 KOH 得已充分擴散且分布於 NaX zeolite 之表面，然後先以 Rotary evaporation 乾燥，再於 393K 下加熱 3 小時；所得之固態催化劑分別進行鹼強度測定、X-射線繞射分析 (X-ray diffractometer, XRD)、掃描式電子顯微分析 (Scanning Electron Micrograph, SEM) 與紅外線光譜分析 (Infrared spectroscopy; IR)，以檢驗其特徵；其中，鹼強度測定係採用 Hammett 指示劑 (Indicator) 滴定法，取約 50 g 之待測物溶於適量之 Hammett 指示劑之無水甲醇溶液中，搖晃後靜置 2 小時至顏色不再改變，即以顏色判斷催化劑之鹼強度，本研究使用之指示劑，包括：phenolphthalein ($H_{-}=9.3$)、2,4-dinitroaniline ($H_{-}=15$)、nitroaniline ($H_{-}=18.4$)；X-射線繞射分析係採用日本理學株式會社 (RIGAKU) 之粉末 X-射線繞射儀 (X-ray diffractometer, XRD) D/MAX-3B，操作條件包括：掃描角度為 $5\sim 70^{\circ}$ 、掃描速度為 $6^{\circ}/\text{min}$ 、靶極元素為 Cu、射線為 $K\alpha$ 、電壓為 40 kV、電流為 20 mA；掃描式電子顯微分析係採用中國科學院生產之掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) KYKY-AMRAY-1000B，加速電壓為 20 kV；紅外線光譜分析係採用日本 Shimadze 公司之傅立葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier Transform Infrared Rays Spectrometer) IR-Prestige-21，使用 KBr pellet 技術，其解析度為 4cm^{-1} ，掃描範圍為 $400\sim 4600\text{cm}^{-1}$ 。在轉酯化反應方面，先將黃豆油精煉降低酸值與含水量，測得脂肪酸組成包括 Palmitic acid 12.3%、Stearic acid 5.8%、Oleic acid 26.5%、Linoleic acid 49.4% 與 Linolenic acid 5.9%，酸值低於 0.1 mg KOH/g ，平均分子量為 874 g/mol ，然後依醇油莫耳比，不同量之黃豆油、甲醇與催化劑，置於 100 ml 裝有水冷式冷凝器與磁性攪拌子之圓底瓶內，於激烈攪拌與逆流循環下持續反應至預定之反應時間，俟反應完成後將反應物過濾，並利用 Rotary evaporation 將過剩之甲醇由液相 (Liquid phase) 中分離；本研究利用 ^1H 核磁共振 (^1H Nuclear magnetic resonance; ^1H NMR) 方法分析黃豆油轉酯化成甲酯之轉換率，分析前先將已分離出甲醇之液相，以飽和含水之 NaCl 溶液清洗三次去除甘油，然後以傾析方式 (Decantation) 分離出有機相 (Organic phase)，再以硫酸鎂 (Magnesium sulfate, MgSO_4) 乾燥，進行 NMR 分析，NMR 分析所使用之儀器為德國 Bruker 公司之 Bruker DPX-400，使用之溶劑為 CDCl_3 ，內標 (Internal standard) 為 TMS，而轉換率之判定則以 3.68 ppm (Methoxy groups of the methyl ester) 與 2.30 ppm (α -carbon CH_2 groups of all fatty acid derivatives) 之信號比為準。在催化劑之特徵分析，鹼強度測定顯示，NaX zeolite 之鹼強度範圍為 $H_{-}<9.3$ ，KOH/NaX 之鹼強度範圍為 $15<H_{-}<18.4$ ，故可被視為強鹼性催化劑；X-射線繞射分析顯示，KOH 劑量在 4%~14% 範圍內，對 NaX zeolite 之結構影響不明顯；掃描式電子顯微分析顯示，NaX zeolite 與 KOH/NaX 之型態幾乎沒有差別，KOH 已均勻分布到載體之表面，且不影響 NaX zeolite 之結構；紅外線光譜分析顯示，KOH/NaX 之 IR 譜圖上出現之波，與 KOH 劑量無關，即 KOH 劑量之多寡並不影響 NaX zeolite 之結構。在轉酯化反應方面，分析結果顯示，最佳之 KOH 劑量為 10%、最佳之催化劑劑量為 3 wt.%、醇油莫耳比為 10:1、反應時間為 8 小時，最高之轉換率為 85.6%。