

คุณลักษณะของเซอร์โคเนียที่ถูกปรับปรุงด้วยแกเลียมต่อตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO₂
สำหรับเอสเทอร์ฟิเคชัน

Characteristic of Ga modified ZrO₂ on W/ZrO₂ Catalysts for Esterification

ชนิดาภา ผดุงพิทักษ์ชน* และบรรเจิด จงสมจิตร

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ถนนพญาไท แขวงวังใหม่ เขตปทุมวัน กรุงเทพมหานคร 10330

E-mail: chnidapa.pa@gmail.com

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาคุณลักษณะเซอร์โคเนียของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนเซอร์โคเนียที่ถูกปรับปรุงด้วยแกเลียมและผลของความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนบนเซอร์โคเนียสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน โดยเตรียมเซอร์โคเนียจากวิธีโซลโวลเทอร์มอล และปรับปรุงด้วยการเคลือบฝังแกเลียม 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักลงบนตัวรองรับเซอร์โคเนียพบว่าเซอร์โคเนียที่ถูกปรับปรุงด้วยแกเลียมนั้น จะให้พื้นที่ผิวสูงกว่าตัวเซอร์โคเนียออกไซด์ที่ไม่ได้ปรับปรุง ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนเซอร์โคเนียที่มีความเป็นกรดและความว่องไวในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันสูงที่สุดคือตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนบนตัวรองรับเซอร์โคเนียที่ถูกปรับปรุงด้วยแกเลียมเพราะแสดงความเป็นกรดที่มากกว่า และเหตุผลที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนเซอร์โคเนียและทั้งสแตนเซอร์โคเนียที่ปรับปรุงด้วยแกเลียมมีความว่องไวในปฏิกิริยา เนื่องจากพื้นที่ผิวของเซอร์โคเนียเกิดการกระจายตัวของทั้งสแตนในแบบโมโนทั้งสแตนได้ดี ส่งผลให้มีความเป็นกรดและความว่องไวสูง

คำสำคัญ: ทั้งสแตนเซอร์โคเนีย ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

Abstract

Characteristic of Ga modified zirconia on tungstated zirconia (W/ZrO₂) catalysts and catalytic activity of tungstened zirconia for esterification were investigated. The solvothermal method was used for the preparation of zirconia oxide (ZrO₂) and modified by impregnating 1wt% gallium on the zirconia. Large surface area was obtained by Ga modified ZrO₂ which was higher than unmodified ZrO₂. The use of zirconia prepared with Ga modification as support for tungstated zirconia (W/Zr-Ga) catalyst resulted in high surface acidity and highest esterification activity. One reason for the high catalytic activity of both tungstated zirconia (W/ZrO₂) and Ga modified tungstated zirconia (W/Zr-Ga) was due to the dispersion of tungsten which led to the exposure of the surface monotungstates. Therefore, in turn, enhanced the activity by increasing dispersion of tungsten and acidity.

Keywords: tungstated zirconia, catalysts, esterification

1. บทนำ

ในปัจจุบันนี้ราคาของพลังงานของแหล่งธรรมชาติจำพวกก๊าซปิโตรเลียมและน้ำมันเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เนื่องจากปริมาณความต้องการที่เพิ่มขึ้นในชีวิตประจำวันบวกกับปริมาณความต้องการของพลังงานทางด้านอุตสาหกรรมที่เพิ่มขึ้น การผลิตไบโอดีเซลจึงเป็นอีกหนึ่งทางเลือกที่น่าสนใจสำหรับพลังงานหมุนเวียน โดยเฉพาะการผลิตไบโอดีเซลจากทรัพยากรชีวภาพเช่นน้ำมันพืชหรือไขมันจากสัตว์โดยที่ไบโอดีเซลสามารถนำมาเป็นเชื้อเพลิงที่มีประสิทธิภาพได้เช่นเดียวกับน้ำมันปิโตรเลียมและก๊าซธรรมชาติ

การผลิตไบโอดีเซลจากวัตถุดิบของน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์นั้นจะมีกรดไขมันอิสระ (FFAs) และน้ำประกอบอยู่เป็นจำนวนมาก โดยขั้นตอนปกติจะต้องทำการกำจัดกรดไขมันอิสระออกซึ่งถือเป็นกระบวนการเบื้องต้นของการผลิตไบโอดีเซลโดยปฏิกิริยาหลักที่มีบทบาทสำคัญในการผลิตไบโอดีเซลคือ "เอสเทอร์ฟิเคชัน" (esterification) ซึ่งจำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้กัน คือกรดกำมะถัน (H_2SO_4) ซึ่งถือเป็น strong liquid acid catalyst โดยจะส่งผลให้เกิดการกัดกร่อนต่อวัสดุ ยกต่อการแยกตัวออกจากปฏิกิริยา (Homogeneous Catalyst) และไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ (Senso et al., 2011) ดังนั้นการวิจัยและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบของแข็งที่มีคุณสมบัติเป็นกรด (solid acid catalyst) จึงได้รับความนิยมนับเป็นอย่างมาก เนื่องจากคุณสมบัติทางด้านของแข็ง ที่สามารถแยกตัวออกจากปฏิกิริยาของเหลวได้โดยง่ายและส่งผลถึงความสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ของตัวเร่งปฏิกิริยาเอง

ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนเซอร์โคเนีย $[WO_3/ZrO_2, (WZ)]$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับความ

สนใจอย่างกว้างขวาง เช่นในปฏิกิริยาการแตกตัวของสารประกอบอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันปฏิกิริยาแอลเคนคอนเวอร์ชันทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน และเอสเทอร์ฟิเคชัน เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนเซอร์โคเนียถูกค้นพบว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม (suitable) และมีความว่องไว (active) มากกว่า ไททาเนียเซอร์โคเนีย (TZ) และซัลเฟตเซอร์โคเนีย (SZ) สำหรับ esterification และ tranesterification (Lopez et al., 2008) ด้วยโครงสร้างและคุณสมบัติของตัวเซอร์โคเนียในความเป็นกรด รวมถึงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทำให้มีการศึกษาการปรับปรุงทั้งสแตนเซอร์โคเนีย เพื่อเพิ่มคุณลักษณะทั้งทางกายภาพและทางเคมีของทั้งสแตนเซอร์โคเนีย

โดยในการศึกษางานวิจัยนี้เราจะใช้แกเลียม (Ga) จากแกเลียมไนเตรท $Ga(NO_3)_3$ มาปรับปรุงเซอร์โคเนียเพื่อเพิ่มคุณลักษณะความเป็นกรดของเซอร์โคเนียให้มากขึ้นดังนั้นงานวิจัยนี้จึงจัดทำขึ้นเพื่อศึกษาคุณลักษณะของเซอร์โคเนียที่ถูกปรับปรุงด้วยแกเลียมต่อตัวเร่งปฏิกิริยา W/Zr สำหรับเอสเทอร์ฟิเคชัน

2. วัตถุประสงค์

เพื่อศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา W/Zr ที่เซอร์โคเนียถูกปรับปรุงด้วยแกเลียมสำหรับเอสเทอร์ฟิเคชัน

3. อุปกรณ์และวิธีการ

3.1 การเตรียมตัวรองรับเซอร์โคเนีย

ตัวรองรับเซอร์โคเนียขนาดนาโนเตรียมจากวิธีการโซลโวลเทอร์มอล (Kongwudthiti et al., 2003) โดยนำ Zirconium n-butoxide (97%, Aldrich) 30 กรัม ละลายด้วย 1,4-butanediol (99%, Sigma-Aldrich) 100 มิลลิลิตร ในหลอดทดลอง แล้วนำไปใส่ในหลอดออกได้

เครป ขนาด 300 มิลลิเมตร โดยช่องว่างระหว่างหลอดทดลองและหลอดออดิโอเครปจะต้องเติมด้วย 1,4-butanediol (99%, Sigma-Aldrich) 30 มิลลิเมตรจากนั้นนำทั้งหมดไปใส่ในเครื่องออดิโอเครป ทำการกำจัดออกซิเจนภายในเครื่องออดิโอเครปด้วยไนโตรเจน ตั้งอุณหภูมิที่ 300 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 2.5 องศาเซลเซียสต่อนาที และทิ้งไว้ที่อุณหภูมิคงที่ 2 ชั่วโมง ในระหว่างปฏิกิริยาความดันภายในเครื่องออดิโอเครปจะสูงขึ้นทีละน้อยเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น หลังจากครบสองชั่วโมงที่ทิ้งไว้ ก็ทำให้เครื่องออดิโอเครปเย็นลงจนกระทั่งถึงอุณหภูมิห้อง ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกล้างด้วยเมทานอลและนำไปเข้าเครื่องเซนทริฟิวเพื่อทำให้ตกตะกอนออกมา หลังจากนั้นนำไปทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำไปเผาภายใต้บรรยากาศที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง

3.2 การปรับปรุงเซอร์โคเนียด้วยแกเลียม

เตรียมแกเลียม (Ga) จากแกเลียมไนเตรท ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$) ในอัตรา 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จากนั้นนำไปทำการเคลือบฝังลงบนเซอร์โคเนียและนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3.3 การเติมตัวทั้งสเดนลงบนเซอร์โคเนีย

ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสเดนเซอร์โคเนียเตรียมได้จากทั้งสเดนคลอไรด์ในอัตราส่วน 15% โดยน้ำหนักของทั้งสเดน แล้วทำการเคลือบฝังลงบนเซอร์โคเนีย W/Zr และเซอร์โคเนียที่ถูกปรับปรุงด้วยแกเลียม W/Zr-Ga และนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และนำไปเผาภายใต้บรรยากาศที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง

3.4 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.4.1 X-Ray Diffraction (XRD)

เป็นเทคนิคที่นำรังสีเอ็กซ์มาใช้วิเคราะห์หาสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง ระยะห่างระหว่างชั้นและนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง โดยจะใช้ XRD รุ่น D-500 ของบริษัท SIEMENS

3.4.2 Scanning Electron Microscope

เครื่องมือวิทยาศาสตร์ประเภทกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้ลำแสงอิเล็กตรอนฉายหรือส่องกราดไปบนพื้นผิวของตัวอย่างที่ต้องการตรวจสอบให้ได้ข้อมูลลักษณะพื้นผิวปรากฏเป็นภาพขยายที่สามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่าหรืออาจบันทึกภาพบนแผ่นฟิล์มได้ โดยจะใช้เครื่องมือปฏิบัติการ SEM รุ่น JSM-580VL ของบริษัท JEOL

3.4.3 การหาพื้นที่ผิวโดย N_2 Physisorption

การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของตัวอย่างโดยวิธีการ BET และใช้ชุดเครื่องมือ Micromeritics chemisorb ASAP2620 ในการวิเคราะห์ ก่อนการวิเคราะห์จะต้องเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการนำเอาแก๊สออกที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ที่ 10^{-3} มิลลิเมตรปรอท 3 ชั่วโมง และใช้ในโตรเจนที่ -196 องศาเซลเซียสในการดูดซับลงบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา-

3.4.4 การหาค่าความเป็นกรด Acidity measurement

จำนวนพื้นที่ผิวของความเป็นกรดสามารถหาได้โดยใช้วิธีการแลกเปลี่ยนประจุของสารละลาย โดยใช้ 0.2 กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาใส่ใน 10 มิลลิตรของ 3.42 โมลของสารละลายโซเดียมคลอไรด์ในสภาวะภายใต้การกวน การแลกเปลี่ยนไอออนระหว่าง H^+ ของตัวเร่งปฏิกิริยาและ Na^+ ดำเนินการเป็นเวลา 30 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง แล้วสารละลายจะถูกกรองเอาตัวเร่ง

ปฏิกิริยาออกและปรับด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.05 โมลต่อลิตรจนมีค่า pH ที่ 7 โดยวัดค่าการไตเตรชันจากเครื่อง pH meter และ pH paper

3.5 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนเซอร์โคเนียม(W/Zr) และตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนเซอร์โคเนียมที่ถูกปรับปรุงด้วยแกเลียม(W/Zr-Ga) จะถูกใช้ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดอะซิติกและเมทานอล

กรดอะซิติก 20 กรัม (ความเข้มข้น 99.9%) ต่อ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนเซอร์โคเนียม ใส่เข้าไปในเรกุลาร์แอกเตอร์กลาสขนาด 250 มิลลิลิตรและกวนด้วยใช้ magnetic stirrer จนปฏิกิริยาถึงอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสแล้วเติมด้วยเมทานอล 3 โมล ปริมาตร 30 กรัมลงไปของผสมหลังจากนั้นรอจนปฏิกิริยาถึง 60 องศาเซลเซียสอีกครั้ง แล้วดูดสารละลายตัวอย่างออกมาจากปฏิกิริยา ทำให้เย็นลงถึงอุณหภูมิห้องแล้วแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกโดยวิธีการ centrifuged เพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาต่อ

ความเข้มข้นของสารละลายที่ได้สามารถวัดได้จากเครื่องมือ SHIMADZU gas chromatograph (GC-14B) กับคอลัมน์ Chrompack SE52 และ flame ionization detector. โดยการเก็บตัวอย่างในแต่ละช่วงเวลา ทำให้สามารถหาเปอร์เซ็นต์อะซิติกคอนเวอร์ชันได้จาก

$$\% \text{ acetic acid conversion} =$$

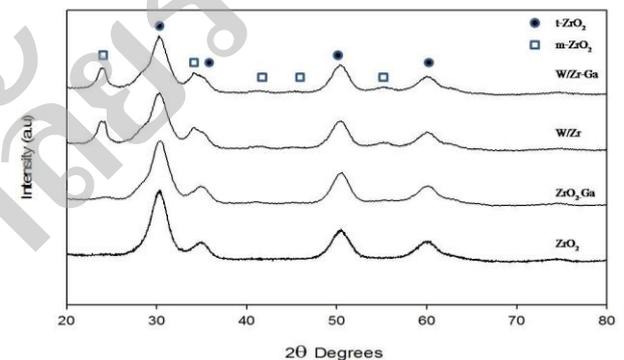
$$\frac{\text{Initial acetic acid conc.} - \text{acetic acid conc. at time}(t)}{\text{Initial acetic acid conc}}$$

4. ผลการวิจัยและข้อวิจารณ์

4.1 คุณสมบัติทางโครงสร้างและโครงสร้างผลึก

ผลของ X-Ray diffraction ของผงเซอร์โคเนียมที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีโซล โวลเทอร์มอลแสดงในรูป

ที่ 1 กราฟ XRD ของเซอร์โคเนีย (ZrO_2) และเซอร์โคเนียที่ปรับปรุงด้วยแกเลียม (ZrO_2 -Ga) แสดงเฟสเตตระโกนอลคริสตัลเซอร์โคเนีย (t- ZrO_2) เพียงอย่างเดียว ไม่มีผลึกที่เกิดจากโครงสร้างอื่นปรากฏให้เห็น ส่วนทั้งสแตนเซอร์โคเนีย (W/ ZrO_2) และทั้งสแตนเซอร์โคเนียที่ปรับปรุงด้วยแกเลียม (W/ Zr -Ga) จะพบว่าบางส่วนของเฟสเปลี่ยนจาก t- ZrO_2 ไปเป็น m- ZrO_2 เนื่องจากทั้งสแตนที่ไหลเข้าไปและไม่พบฟิสิกของทั้งสแตนออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงให้เห็นว่าทั้งสแตนออกไซด์กระจายตัวได้ดีบนเซอร์โคเนีย



รูปที่ 1 แสดงลักษณะ XRD pattern

ตารางที่ 1 แสดงผลของคุณลักษณะของ ZrO_2 และ W/ ZrO_2 สามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวโดยใช้สมการ BET surface areas พบว่าการปรับปรุงด้วยแกเลียมให้พื้นที่ผิวที่มากกว่า

ตารางที่ 1 แสดงขนาดผลึกและพื้นที่ผิวของเซอร์โคเนียและทั้งสแตนเซอร์โคเนีย

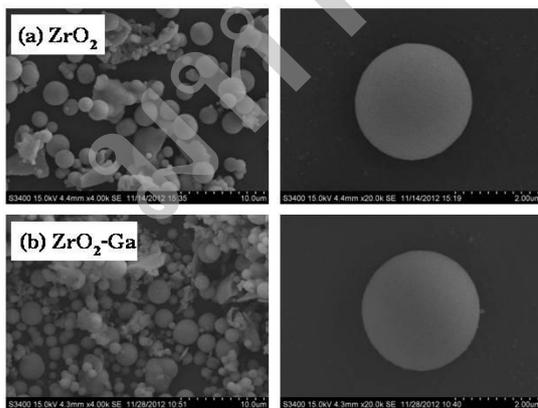
ตัวอย่าง	XRD phase	BET Surface area (m^2/g)
ZrO_2	t- ZrO_2	102
ZrO_2 -Ga	t- ZrO_2	136
W/Zr	t- ZrO_2 , m- ZrO_2	119
W/Zr-Ga	t- ZrO_2 , m- ZrO_2	121

ตารางที่ 2 แสดงคุณลักษณะของ pore volume และ pore size ของ ZrO₂ และ W/ZrO₂ พบว่ามีขนาดไม่ต่างกัน แต่ surface acidity ของ W/Zr-Ga นั้นให้ค่าความเป็นกรดที่สูงกว่า W/Zr

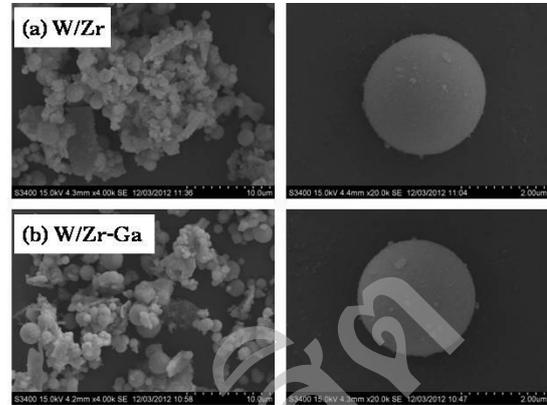
ตารางที่ 2 แสดงคุณลักษณะของเซอร์โคเนียและทังสเตนเซอร์โคเนีย

ตัวอย่าง	Pore volume (cm ³ /g)	Pore size (nm)	Surface acidity (μmol/g)
ZrO ₂	0.059	2.315	-
ZrO ₂ -Ga	0.128	3.758	-
W/Zr	0.123	4.149	85
W/Zr-Ga	0.120	3.972	92

การวิเคราะห์โดยใช้ SEM เพื่อดูลักษณะพื้นผิวของเซอร์โคเนียแสดงในรูปที่ 1 พบว่าผงของเซอร์โคเนียมีรูปร่างลักษณะกลมและเกาะตัวกันอย่างหนาแน่น ส่วนแกเลียมที่ใส่ลงไปนเซอร์โคเนียนั้นไม่ได้ทำให้รูปร่างและลักษณะของ nanocrystals เปลี่ยนไป



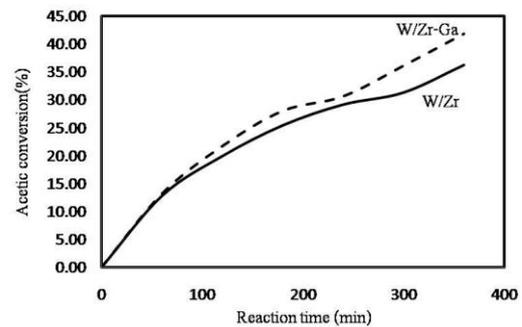
รูปที่ 2 แสดง SEM ของ (a) ZrO₂ และ (b) ZrO₂-Ga



รูปที่ 3 รูปแสดง SEM ของ (a) W/Zr และ (b) W/Zr-Ga

4.2 คุณสมบัติทางการเร่งปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดอะซิติกและเมทานอลถูกทำให้สมบูรณ์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส รูปที่ 4 แสดงผลกระทบบของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนไปของกรดอะซิติก (acetic conversion) โดยตัวเร่งปฏิกิริยา W/Zr-Ga แสดงความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา W/Zr เนื่องมาจากผลของการปรับปรุงแกเลียมลงบนเซอร์โคเนียที่มีผลทำให้ความเป็นกรดของทังสเตนเซอร์โคเนียสูงขึ้น



รูปที่ 4 แสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา

5. การอภิปรายผล

จากการศึกษาพบว่า การปรับปรุงเซอร์โคเนียด้วยเกลือลิเทียมนั้นทำให้มีการเพิ่มขึ้นของขนาดพื้นที่ผิว BET surface area และให้ความเป็นกรดที่เพิ่มสูงขึ้นซึ่งสามารถวัดได้จาก surface acidity อันเป็นปัจจัยทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนเซอร์โคเนียที่ปรับปรุงด้วยเกลือลิเทียมมีความว่องไวในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันสูงกว่าตัวที่ไม่ได้ปรับปรุง และอีกเหตุผลหนึ่งที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวสูงเพราะพื้นที่ผิวของเซอร์โคเนียเกิดการกระจายตัวของทั้งสแตนในแบบโมโนทั้งสแตนได้ดี ส่งผลให้มีความเป็นกรดและความว่องไวสูง (Wongmaneevil et al., 2009) ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองของ (Xingjun et al., 2009) ที่ใช้เกลือลิเทียมออกไซด์เป็นตัวปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/WO₃/ZrO₂ สำหรับ n-Heptane Isomerization ที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/WGZ ให้เปอร์เซ็นต์ conversion สูงกว่า Pt/WZ และจำนวนของ Ga₂O₃ บน WZ เพิ่ม Bronsted acidity

6. บทสรุป

จากการศึกษาคุณลักษณะของเซอร์โคเนียที่ถูกปรับปรุงด้วยเกลือลิเทียมต่อตัวเร่งปฏิกิริยา W/ZrO₂ โดยใช้วิธีการเคลือบผงเกลือลิเทียม 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักลงไปในเซอร์โคเนียที่เตรียมจากวิธีการโซลโวลเทอร์มอลนั้นพบว่าเกลือลิเทียมมีส่วนช่วยทำให้การเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกรดอะซิติกและ เมทานอลเร็วขึ้น เนื่องจากความเป็นกรดที่เพิ่มขึ้น

7. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) สำหรับทุนวิจัยโครงการนี้

8. เอกสารอ้างอิง

- Kongwudthiti, Sirarat., Praserthdam, Piyasan., Silveston, Peter., and Inoue, Masashi. (2003). "Influence of synthesis conditions on the preparation of zirconia powder by the glycothermal method". *Ceramics International*, 29 :807–814.
- Lopez, Dora E., Goodwin Jr, James G., Broce, David A., and Furuta, Satoshi. (2008). "Esterification and transesterification using modified-zirconia catalysts". *Applied Catalysis A: General*. 339 : 76–83.
- Senso, Nichapat., Jongsomjit, Bunjerd., and Praserthdam, Piyasan. (2011). "Effect of calcination treatment of zirconia on W/ZrO₂ catalysts for transesterification". *Fuel Processing Technology*. 92 :1537–1542.
- Wongmaneevil, Peangpit., Jongsomjit, Bunjerd., and Praserthdam, Piyasan. (2009). "Influence of calcination treatment on the activity of tungstated zirconia catalysts towards esterification". *Catalysis Communications*. 10 : 1079–1084.
- Xingjun, Tu., Yinghong, Yue., Jie, Wang., Dewei, Zhai., Weiming, Hua., GAO Zi. (2009). "The Promoting Effect of Ga₂O₃ on a Pt/WO₃/ZrO₂ Catalyst for n-Heptane Isomerization". *Chinese Journal of Catalysis*. 30(5): 378–380.