



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟต-เซอร์โคเนียเพื่อใช้ผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ
จากกรดไขมันปาล์มกับเอทานอล

Improving of Sulfated Zirconia Using for Production of Biodiesel
from Palm Fatty Acid Distillate and Ethanol

รศ.ดร. ดวงกมล ณะระนอง

นายพิสันต์ ผลโพธิ์

RCH

๑ 153 ก

2555

เลขหมู่

เลขทะเบียน 137990

รับ เดือน ปี - 8 ก.ย. 2558

b. 12704969
i.

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัย

จากเงินงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2555

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟต-เซอร์โคเนียเพื่อใช้ผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ

จากกรดไขมันปาล์มกับเอทานอล

Improving of Sulfated Zirconia Using for Production of Biodiesel

from Palm Fatty Acid Distillate and Ethanol

รศ.ดร. ดวงกมล ธีระนอง

นายพิสันต์ ผลโพธิ์

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัย

จากเงินงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2555

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชื่อโครงการ การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟต-เซอร์โคเนียเพื่อใช้ผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพจากกรด
ไขมันปาล์มกับเอทานอล

แหล่งเงิน งบประมาณเงินแผ่นดิน สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ

ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2555

ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2554 ถึง 30 กันยายน 2555

หัวหน้าโครงการ รศ.ดร.ดวงกมล ณ ระนอง

หน่วยงานต้นสังกัด สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันปาล์ม (PFAD) กับเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$) ที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝัง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มีปริมาณซัลเฟต 10, 20, 25 และ 30%wt และสารเติมแต่ง Al หรือ Ce ในสัดส่วนโดยโมลของ Zr:สารเติมแต่งเท่ากับ 20:1, 15:1 และ 10:1 การทดสอบปฏิกิริยาทำโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกะอุนหภูมิคงที่ 80°C , สัดส่วน PFAD ต่อเอทานอล = 1:6, ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเทียบกับ PFAD = 0.5 %wt พบว่า การเติมสารเติมแต่ง Al หรือ Ce ลงไปมีแนวโน้มทำให้สัดส่วนของตำแหน่งกรดแบบลิวอิสเพิ่มขึ้นและตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพต่ำลง แต่การเติม Al ในสัดส่วนที่เหมาะสมจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเล็กน้อย และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีซัลเฟต 25 %wt, Zr:Al = 20:1 ($20\text{Al-ZrO}_2/25\text{SO}_4^{2-}$) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงสุดและมีเสถียรภาพดีใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยากรดการค้า

คำสำคัญ: ซัลเฟต-เซอร์โคเนีย, กรดไขมันปาล์ม, เอสเทอร์ฟิเคชัน

Research Title: Improving of Sulfated Zirconia Using for Production of Biodiesel from Palm Fatty Acid Distillate and Ethanol

Researcher: Assoc. Prof. Dr. Duangkamol Na-Ranong

Faculty: Engineering

Department: Chemical Engineering

ABSTRACT

Esterification of palm fatty acid distillate (PFAD) with ethanol over sulfate-zirconia ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$) prepared by impregnation method was investigated in this study. Composition of the catalyst was varied as follows. Sulfate contents were 10, 20, 25 and 30 %wt. Additive was Al or Ce with the molar ratios of Zr to additive were 20:1, 15:1 and 10:1. The reaction test was performed using an isothermal batch reactor operated at 80°C, PFAD : ethanol = 1:6, catalyst amount = 0.5 %wt. The results showed that the additives, Al or Ce, increased the fraction of Lewis type acid site and had negative effects on the performance of the catalysts. Addition of Al with appropriate amount slightly enhanced performance of the catalysts. The catalyst with sulfate content of 25 %wt and Zr:Al of 20:1 ($20\text{Al-ZrO}_2/25\text{SO}_4^{2-}$) showed the highest performance amongst the prepared catalyst used in this study. Its performance and stability were nearly equal to the commercial one.

Keywords : sulfate-zirconia, palm fatty acid distillate, esterification

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนทุนวิจัย จากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ประเภทเงิน
งบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2555

ขอขอบคุณ นักศึกษาระดับปริญญาตรี หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรม
เคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ ได้แก่ นางสาวศุภวรรณ นิชะ, นางสาวสุรางคณา ฉายชูวงษ์, นางสาวดวงหทัย
ถาวรวัฒนเจริญ, นางสาวดวงรัตน์ โกวิทพรพงศ์ และนางสาววิรุช กุลจรส์ปรกรณ์ ที่ทำการทดลองแต่ละ
ส่วน จนทำให้งานวิจัยนี้บรรลุวัตถุประสงค์

รศ.ดร.ดวงกมล ณ ระนอง

นายพิสันต์ ผลโพธิ์



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และ III อังอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VI
สารบัญรูป.....	VII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 ไบโอดีเซล.....	4
2.2 ปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	4
2.3 ตัวเร่งปฏิกริยา.....	5
2.4 ตัวเร่งปฏิกริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย.....	6
2.5 กรดไขมันปาล์ม.....	9
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	10
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	12
3.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกริยา.....	12
3.2 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกริยา.....	13
3.3 การวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกริยา.....	16
บทที่ 4 ผลการวิจัย.....	17
4.1 ปัจจัยในขั้นตอนการเตรียมที่มีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกริยา.....	17
4.2 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกริยา.....	23
4.3 การทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกริยา $20\text{Al-ZrO}_2/25\text{SSO}_4^{2-}$	29
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย.....	31
เอกสารอ้างอิง.....	32

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และ IV ห้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
ภาคผนวก.....	34
ประวัตินักวิจัย.....	43



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา แลVห้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 คุณสมบัติของกรดไขมันปาล์ม.....	9
2.2 ร้อยละกรดไขมันอิสระในกรดไขมันปาล์ม.....	10
2.3 ผลการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกรดไขมันกับ 1-บิวทานอล.....	10
3.1 สภาวะมาตรฐานในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	14
3.2 สภาวะมาตรฐานในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	15
3.3 สภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	16
4.1 พีคที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR ของหมู่ฟังก์ชันต่างๆ.....	17



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และ VI ของอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

ภาพที่	หน้า
2.1 ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอลเพื่อผลิตเอสเทอร์.....	4
2.2 ปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	4
2.3 ปฏิกริยาสaponifiเคชัน.....	5
2.4 ปฏิกริยาไฮโดรไลซิส.....	5
2.5 ค่าความแรงของกรดบนสเกล Hemmett ของตัวเร่งปฏิกริยาของเหลวและของแข็ง.....	7
2.6 กลไกการฟอร์มตัวของตัวเร่งปฏิกริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย.....	7
2.7 ตำแหน่งกรดบรอนสเตดและกรดลิวอิสโดย Arata และคณะ.....	8
2.8 กลไกการเกิดปฏิกริยาของกรดลิวอิส.....	9
3.1 เครื่องปฏิกรณ์สำหรับทดสอบปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	14
4.1 ผลการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของ SO_4^{2-}/ZrO_2 ที่สังเคราะห์โดยวิธีเคลือบผงและวิธีตกตะกอนร่วม.....	17
4.2 ผลการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของ SO_4^{2-}/ZrO_2 ที่สังเคราะห์โดยวิธีเคลือบผงซึ่งใช้precursor ต่างกัน.....	19
4.3 ผลการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกริยา SO_4^{2-}/ZrO_2 (a) H_2SO_4 เป็นสารให้หมู่ซัลเฟต.....	20
(b) $(NH_4)_2SO_4$ เป็นสารให้หมู่ซัลเฟต.....	
4.4 ผลการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกริยา $SO_4^{2-}/Al-ZrO_2$ เมื่อเปรียบเทียบกับ.....	21
ตัวเร่งปฏิกริยา SO_4^{2-}/ZrO_2	
4.5 ผลการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกริยา $SO_4^{2-}/Ce-ZrO_2$ เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกริยา.....	22
SO_4^{2-}/ZrO_2	
4.6 ร้อยละการแปลงพันธะเคมีของกรดไขมันปาล์ม โดยใช้ตัวเร่งปฏิกริยา $20Al-ZrO_2/25SO_4^{2-}$	23
(ตัวเร่งปฏิกริยาที่มีประสิทธิภาพสูงสุด, สัดส่วนกรดไขมันปาล์มต่อเอทานอลเท่ากับ 1:6)	
4.7 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกริยาที่เหมาะสมที่สุดในงานวิจัยนี้ เพื่อเปรียบเทียบกับ SO_4^{2-}/ZrO_2	24
เกรดการค้าภายใต้สภาวะมาตรฐาน	
4.8 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกริยาที่ปรับเปลี่ยนปริมาณซัลเฟต เปรียบเทียบกับ SO_4^{2-}/ZrO_2	25
เกรดการค้าภายใต้สภาวะมาตรฐาน	
4.9 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกริยาที่มี 25 % Sulfate loading โดยปรับเปลี่ยนสารเติมแต่งเพื่อ.....	26
เปรียบเทียบกับ SO_4^{2-}/ZrO_2 เกรดการค้าภายใต้สภาวะมาตรฐาน	
4.10 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกริยาที่มี 25 % Sulfate loading โดยปรับเปลี่ยนปริมาณของ Al.....	27
เพื่อเปรียบเทียบกับ SO_4^{2-}/ZrO_2 เกรดการค้า ภายใต้สภาวะมาตรฐาน	
4.11 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกริยา โดยปรับเปลี่ยนอัตราส่วนระหว่าง Zr:Additive,.....	28
%sulfate loading ตามลำดับ เพื่อเปรียบเทียบกับ SO_4^{2-}/ZrO_2 เกรดการค้า ภายใต้สภาวะมาตรฐาน	

เอกสารนี้เป็นเอกสารสงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น ไม่นับว่าตีพิมพ์หรือเผยแพร่ในทางการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และ VII อ่างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 4.12 เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา $20\text{Al}-\text{ZrO}_2/25\text{SO}_4^{2-}$ เปรียบเทียบกับ $\text{ZrO}_2/25\text{SO}_4^{2-}$ ภายใต้สภาวะ.....29
มาตรฐาน
- 4.13 เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา $20\text{Al}-\text{ZrO}_2/25\text{SO}_4^{2-}$ เปรียบเทียบกับ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ เกรดการค้า.....30
ภายใต้สภาวะมาตรฐาน



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และ VIII ึ่งอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1. ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ประเทศไทยมีการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพจากปาล์มน้ำมันเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องแต่กระบวนการผลิตในปัจจุบันมีต้นทุนสูง เนื่องจากใช้การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้สารละลายเบสแก่เป็นหลัก ทำให้ต้องใช้ น้ำมันที่มีความบริสุทธิ์สูงเป็นวัตถุดิบ หรือเมื่อใช้น้ำมันคุณภาพต่ำเป็นวัตถุดิบจะต้องแบ่งการทำปฏิกิริยาเป็น 2 ขั้นตอน คือ ทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเพื่อกำจัดกรดไขมันอิสระก่อน จึงทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเพื่อผลิตเมทิลเอสเทอร์ โดยแต่ละขั้นตอนใช้สารละลายกรดแก่-เบสแก่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้การผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพมีต้นทุนสูง และมีน้ำเสียที่เกิดจากการล้างผลิตภัณฑ์เป็นปริมาณมาก

การเลือกใช้วัตถุดิบราคาถูกเป็นปัจจัยสำคัญที่จะลดต้นทุนการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพลง ภายหลังจากจึงมีงานวิจัยเพื่อพัฒนากระบวนการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพจากวัตถุดิบราคาถูก น้ำมันพืชคุณภาพต่ำ, น้ำมันใช้แล้ว, กรดไขมันปาล์ม (Palm Fatty Acid Distillate, PFAD) ฯลฯ เป็นจำนวนมาก ซึ่งงานวิจัยส่วนใหญ่ใช้สารละลายกรดซัลฟูริกและสารละลายเบส (NaOH, KOH) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ต้องแบ่งกระบวนการผลิตเป็น ขั้นตอนการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน, ขั้นตอนการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน และขั้นตอนการแยกตัวเร่งปฏิกิริยา กระบวนการโดยรวมจึงยุ่งยากซับซ้อนและไม่สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำได้

ปัจจุบันมีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งสำหรับการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ เพื่อแก้ปัญหาการแยกตัวเร่งปฏิกิริยานำกลับมาใช้ใหม่ และลดปริมาณน้ำเสียที่ออกจากกระบวนการ โดยพบว่าความเป็นกรด-เบสของตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งมีอิทธิพลสำคัญต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน และทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็น superacid หรือ superbases และมีความหนาแน่นของตำแหน่งกรด-เบสสูงมีแนวโน้มที่จะเร่งปฏิกิริยาทั้งสองได้ดี แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งที่ใช้กันยังมีความว่องไวต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาของเหลวอยู่มาก การทำปฏิกิริยาจึงต้องใช้อุณหภูมิสูง, ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามาก, เวลานาน ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิดที่มีความว่องไวสูงก็มีข้อเสียคือเสื่อมสภาพง่าย ทำให้ต้องพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งให้มีความว่องไวและความคงทนของสูงขึ้น จึงจะนำไปประยุกต์ใช้ในกระบวนการผลิตจริงได้อย่างมีประสิทธิภาพ

เนื่องจากวัตถุดิบราคาถูกมักมีกรดไขมันอิสระและกลีเซอรอลไรด์ปนกันในส่วนต่างๆ ดังนั้นการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมบัติพิเศษ คือ สามารถเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระและปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลไรด์พร้อมกันได้ดี จึงเป็นอีกสิ่งหนึ่งที่จำเป็น เพราะทำให้การเลือกใช้วัตถุดิบมีความยืดหยุ่นมากขึ้น ซัลเฟต-เซอร์โคเนียเป็นของแข็งที่มีความเป็นกรดสูงมาก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และไม่อ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประเภท superacid และมีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่แต่เดิมมักใช้สารละลายกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในประเทศไทยมีงานวิจัยที่ใช้ซัลเฟต-เซอร์โคเนียในการเร่งปฏิกิริยาผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ โดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันและปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งอื่นที่เปรียบเทียบ แต่ก็พบข้อเสียสำคัญคือเสื่อมสภาพง่าย แม้ว่านำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เสื่อมสภาพแล้วไปปรับสภาพให้มีประสิทธิภาพกลับมามีประสิทธิภาพได้ง่ายก็ตาม แต่หมู่ซัลเฟตที่หลุดออกไปจะผสมอยู่ในผลิตภัณฑ์และเป็นเหตุให้ผลิตภัณฑ์มีคุณภาพลดต่ำลง

การเลือกใช้สารคู่ปฏิกิริยาก็เป็นอีกประเด็นหนึ่งที่ควรพิจารณา การผลิตในปัจจุบันนิยมใช้เมทานอลเพราะเกิดปฏิกิริยาได้ง่าย แต่เนื่องจากเมทานอลมีฤทธิ์กัดกร่อนสูง ผลิตจากวัตถุดิบที่มาจากฟอสซิลเป็นส่วนใหญ่ การจะทำให้ น้ำมันดีเซลชีวภาพเป็นพลังงานหมุนเวียนที่แท้จริงและเหมาะสมกับสภาพของประเทศไทยยิ่งขึ้น ควรหาแนวทางเปลี่ยนอัลกอฮอล์จากเมทานอลมาเป็นเอทานอลซึ่งผลิตได้จากวัสดุชีวมวลในประเทศ นอกจากนี้เอทานอลมีข้อดี คือ ระหว่างทำปฏิกิริยาจะเกิดการผสมระหว่างเฟสได้ดี, fatty acid ethyl ester (FAEE) ที่เกิดมี cloud point และ pour point ต่ำกว่า fatty acid methyl ester (FAME), ปล่อย NOx, CO, smoke น้อยกว่า FAME แต่มีข้อเสีย คือ ทำปฏิกิริยาช้าและการแยกชั้นของผลิตภัณฑ์เกิดยากกว่าเมื่อใช้เมทานอล ที่ผ่านมามีนักวิจัยทั้งในและต่างประเทศศึกษาการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพโดยใช้เอทานอลโดยมีงานวิจัยไม่มากนัก ซึ่งกล่าวโดยสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้โดยเฉพาะของแข็งมีประสิทธิภาพต่ำ ให้ yield ของ FAEE ต่ำ, ต้องใช้อุณหภูมิสูง, เวลาทำปฏิกิริยานาน ปัจจุบันจึงยังไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาใดเหมาะที่จะนำไปประยุกต์ใช้ในการผลิตระดับอุตสาหกรรมที่ต้องการกำลังการผลิตสูง

จากปัญหาที่กล่าวมาข้างต้นจึงมีความจำเป็นต้องพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพและมีความคงทนสูงเพื่อใช้เร่งปฏิกิริยาในการเปลี่ยนกรดไขมันปาล์ม (PFAD) กับเอทานอลเป็นน้ำมันดีเซลชีวภาพเพื่อแก้ปัญหาที่เกิดขึ้นในการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพแบบทั่วไปในหลายแง่มุมพร้อมกัน เมื่อการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพทำได้ง่ายและมีความยืดหยุ่นมากขึ้นในการเลือกวัตถุดิบราคาถูกก็จะเป็นผลดีในระยะยาว คือ ทำให้ราคาน้ำมันดีเซลชีวภาพมีเสถียรภาพมากขึ้นแม้ในภาวะที่พืชผลทางการเกษตรมีราคาแพงขึ้นอย่างมาก

1.2. วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟต-เซอร์โคเนียที่มีความว่องไวและความคงทนสูง สำหรับใช้ในการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพจาก PFAD กับเอทานอล

1.2.2 ศึกษาอิทธิพลของปริมาณสารเสริมความคงทนที่มีต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยา และความคงทนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ เพื่อกำหนดสัดส่วนในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพและความคงทนสูง

1.2.3 หาสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดที่สังเคราะห์ได้

1.3. ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟต-เซอร์โคเนียด้วยวิธี impregnation ในกรณีเติมสารเพิ่มความคงทนจะใช้ Ce หรือ Al โดยปรับสัดส่วน Zr : Ce (or Zr : Al) ในช่วง 20:1 – 10:1

1.3.2 วิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD และ FTIR

1.3.3 ทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ และกำหนดสภาวะทำปฏิกิริยา ดังนี้ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5–5 wt%, สัดส่วนโดยโมลของ PFAD: Ethanol = 1:3 – 1:9, อุณหภูมิ = 60 – 100 °C

1.3.4 ทดสอบความคงทนของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยแยกและนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาทำปฏิกิริยาซ้ำเพื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาตามจำนวนครั้งที่เพิ่มขึ้น

1.4. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 องค์ความรู้ใหม่สำหรับปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟต-เซอร์โคเนีย เพื่อใช้ในการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพโดยนำวัตถุดิบราคาถูกมาทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกับเอทานอล ซึ่งองค์ความรู้ใหม่ที่ได้นี้มีความสำคัญ และสามารถนำไปใช้ต่อยอดการวิจัย เพื่อพัฒนากระบวนการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพแบบใหม่ที่มีความคุ้มค่ายิ่งขึ้นและเหมาะสมกับสภาพของประเทศไทยมากขึ้นได้

1.4.2 มีการพัฒนานักศึกษาให้มีความชำนาญด้านการเร่งปฏิกิริยา และพลังงานทดแทน

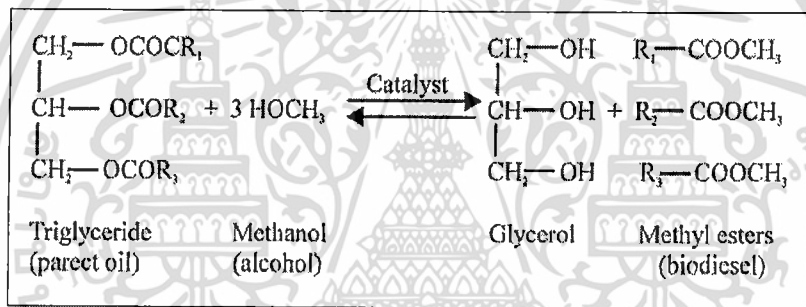
บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ไบโอดีเซล (Biodiesel) [1]

ไบโอดีเซลเป็นพลังงานทดแทนที่ได้จากทรัพยากรหมุนเวียนทางธรรมชาติ (Renewable Natural Resource) เช่น น้ำมันพืช ไขมันสัตว์ น้ำมันใช้แล้วจากการปรุงอาหาร และเป็นสารประกอบออลคิลเอสเทอร์ขึ้นกับชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ทำปฏิกิริยา กระบวนการผลิตไบโอดีเซลได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน (Transesterification) และปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน (Esterification)

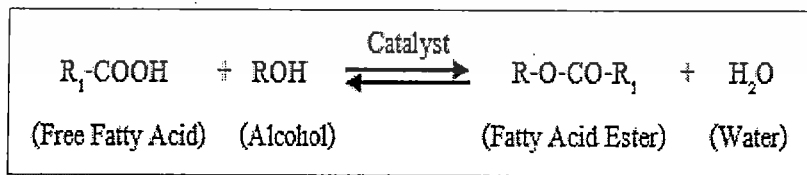
ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน (Transesterification) คือ การทำปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบไตรกลีเซอไรด์ (Triglyceride) ที่เป็นองค์ประกอบหลักในน้ำมันพืชหรือน้ำมันสัตว์ กับแอลกอฮอล์ โดยมีกรดหรือด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้สารประกอบออลคิลเอสเทอร์และกลีเซอรอลเป็นผลิตภัณฑ์



รูปที่ 2.1 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอลเพื่อผลิตเอสเทอร์ [2]

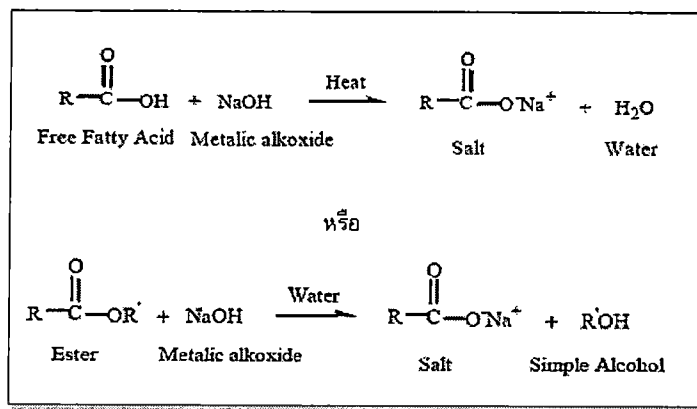
2.2 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน (Esterification)

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน (Esterification) คือ การทำปฏิกิริยาระหว่างกรดอินทรีย์ (กรดไขมันอิสระ) กับแอลกอฮอล์ ได้สารประกอบออลคิลเอสเทอร์และน้ำ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ทั่วไปเป็นประเภทกรด

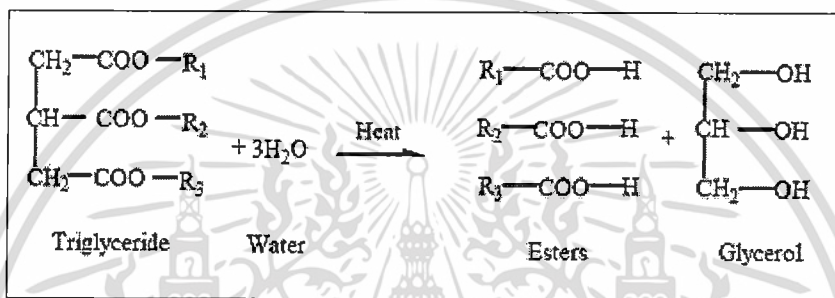


รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน [2]

ปฏิกิริยาข้างเคียงที่อาจเกิดขึ้น คือ ปฏิกิริยาสะปอนนิฟิเคชัน (Saponification) และปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และ 4 อย่งอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาสะปอนนิฟิเคชัน (Saponification) [3]



รูปที่ 2.4 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) [3]

2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) [4-6]

ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) คือ สารที่เติมลงไปในการเกิดปฏิกิริยาแล้ว ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้นหรือทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาอาจจะมีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยากับหรือไม่ก็ได้ แต่เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้จะต้องมีปริมาณเท่าเดิมและมีสมบัติเหมือนเดิม

ตัวเร่งปฏิกิริยามีองค์ประกอบหลัก 3 ส่วน คือ

1. สารว่องไว (Active Species) คือสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่แท้จริง ประกอบด้วยสารที่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยา ซึ่งเป็นสารที่มีราคาแพงหรือมีพื้นที่ผิวต่ำจะนิยมใช้วิธีเคลือบสารที่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยาลงบนตัวรองรับเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวและเป็นการลดต้นทุนในการผลิต

2. ตัวรองรับ (Support) เป็นสารที่มีราคาถูกและมีพื้นที่ผิวสูง หน้าที่หลักของตัวรองรับ คือการเพิ่มพื้นที่ผิวให้แก่สารที่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยา โดยทั่วไปจะเลือกใช้ตัวรองรับที่เฉื่อยและไม่ทำปฏิกิริยา แต่ในบางกรณีตัวรองรับจะมีส่วนช่วยในการทำปฏิกิริยาคด้วย เช่น ในกรณีของ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นทั้งตัวรองรับและตัวที่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยา (Bi-Functional Catalyst)

3. ตัวส่งเสริม (Promoter) เป็นสารที่ไม่ได้ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาโดยตรง แต่ช่วยให้ความว่องไว (Activity) หรือการเลือกเกิด (Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาคดีขึ้น โดยที่ปริมาณของตัวส่งเสริมจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับปริมาณของสารที่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และ 5 ้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

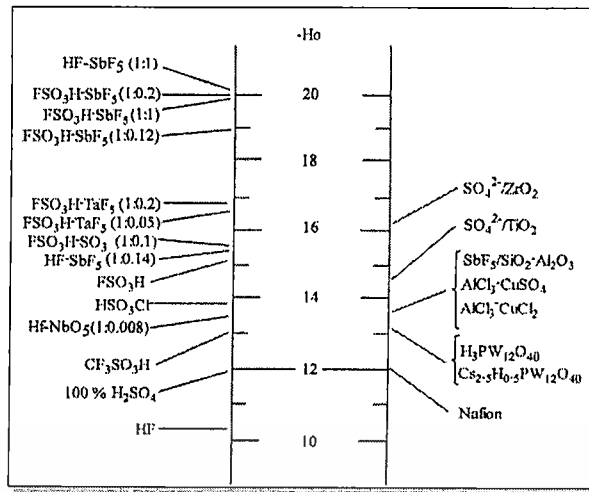
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาผลิตไบโอดีเซลแบ่งเป็น 2 ประเภทใหญ่ๆ ด้วยกัน คือ

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในวัฏภาคเดียวกับสารตั้งต้น โดยทุกโมเลกุลของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีลักษณะที่เหมือนกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้มากที่สุดคือ กรดซัลฟิวริก (Sulfuric) ซึ่งการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์จำเป็นต้องทำการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ ออกจากผลิตภัณฑ์หลังจากปฏิกิริยาสิ้นสุดลงทำให้การดำเนินงานมีความยุ่งยากจึงมีการนำตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous Catalyst) มาใช้ทดแทน

2. ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous Catalyst) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาคแตกต่างกับสารตั้งต้น โดยส่วนมากตัวเร่งปฏิกิริยามักเป็นของแข็ง ในส่วนของโครงสร้างที่อยู่บนพื้นผิวเท่านั้นที่มีการทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้น อะตอม ไอออน หรือหมู่โครงสร้างอยู่ที่ตำแหน่งต่างๆ ของโครงสร้างผลึก เช่น ที่มุม ขอบ หรือบริเวณตอนกลางจะมีสมบัติในการทำปฏิกิริยาที่ไม่เหมือนกันจึงสามารถเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้ง่ายตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ที่นิยมใช้ได้แก่ ZrO_2 , SnO_2 , SO_4^{2-}/SnO_2 , SO_4^{2-}/ZrO_2 , Zeolite และตัวเร่งปฏิกิริยา Superacid (Superacid คือ สารประกอบออกไซด์ของกรดที่แรงมากๆ หรือกรดที่มีความสามารถในการให้ไฮโดรเจนแก่สารอื่นได้มาก) ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งมีข้อดี คือ แยกออกจากสารผลิตภัณฑ์และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ง่าย

2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย (Sulfate Zirconia, SO_4^{2-}/ZrO_2) [6]

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา SO_4^{2-}/ZrO_2 เป็นการนำ ZrO_2 มาปรับปรุงด้วยการเติมหมู่ซัลเฟต เพื่อต้องการนำตัวเร่งปฏิกิริยา SO_4^{2-}/ZrO_2 ที่มีค่าความเป็นกรดสูง (Superacid Catalyst) เนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างหมู่ซัลเฟตกับโลหะออกไซด์ นำไปใช้เร่งปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน (Isomerization) ของ n-butane ในอุตสาหกรรมเคมีตัวเร่งปฏิกิริยา SO_4^{2-}/ZrO_2 เป็นที่นิยมใช้เร่งปฏิกิริยา Isomerization, Alkylation, Acylation, Cyclization ของสารไฮโดรคาร์บอน ค่าความเป็นกรดสูงของ SO_4^{2-}/ZrO_2 สามารถวิเคราะห์ด้วยวิธี Hemmett ทำให้ทราบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา SO_4^{2-}/ZrO_2 มีค่า Hemmett Acidity Function (H_0) เท่ากับ -16.04 ดังรูปที่ 2.5

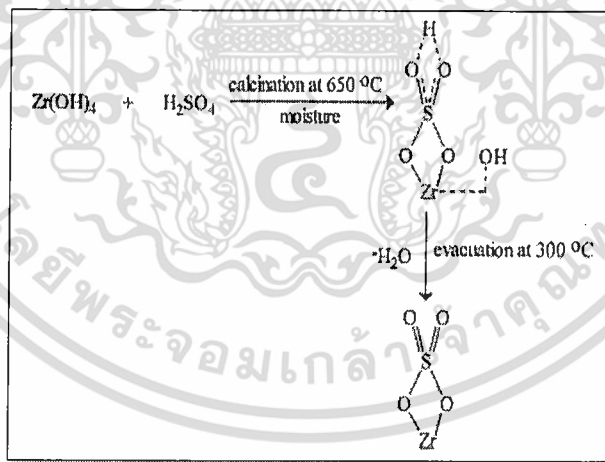


รูปที่ 2.5 ค่าความแรงของกรดบนสเกล Hammett ของตัวเร่งปฏิกิริยาของเหลวและของแข็ง [6]

จากการที่ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ มีค่าความเป็นกรดสูงส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและเพิ่มค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยา

2.4.1 โครงสร้างและกลไกการฟอร์มตัวของซัลเฟตเซอร์โคเนีย ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$)

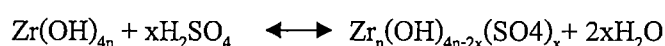
Kumbhar และคณะ (1989) อ้างใน Yadav และคณะ (1999) ได้ศึกษากลไกการฟอร์มตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$) ที่เกิดขึ้นในขั้นตอนการอบและการเผา ซึ่งในส่วนหนึ่งในขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ พบว่ากลไกการเกิดเป็นดังรูป 2.6



รูปที่ 2.6 กลไกการฟอร์มตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$) [6]

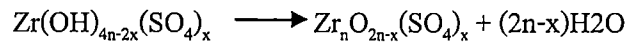
กลไกการเกิด $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ มี 2 ขั้นตอนคือ

ขั้นตอนแรก เป็นการเกิดปฏิกิริยาระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลกับซัลเฟตไอออนในระหว่างการเติมหมู่ซัลเฟตด้วยวิธีเคลือบผง โดยซัลเฟตไอออนจะไปเกาะบนผิวของ Zr(OH)_4 ดังสมการ

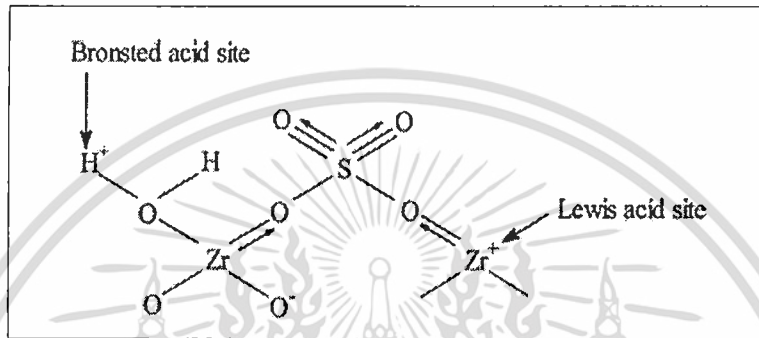


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และ 7 ของอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขั้นตอนที่สอง เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างการเผาโดยมีการกำจัดโมเลกุลของน้ำออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา มีผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น ผลึกที่ได้มีขนาดเล็ก ดังสมการ



นอกจากนี้การเติมหมู่ซัลเฟตลงไปยังผลต่อค่าความแรงของกรดและตำแหน่งของกรดลิวอิสและกรดบรอนสเตด เนื่องจากหมู่ซัลเฟตจะมีพันธะโคเวเลนต์ S=O ซึ่งพันธะดังกล่าวจะทำให้เกิด การเหนี่ยวนำอิเล็กตรอน ทำให้ที่ตำแหน่งของกรดลิวอิสและกรดบรอนสเตดมีความเป็นกรดเพิ่มขึ้น ดังรูป 2.7



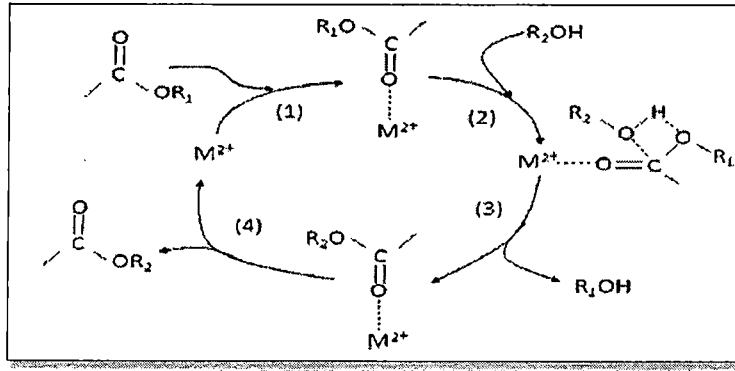
รูปที่ 2.7 ตำแหน่งกรดบรอนสเตดและกรดลิวอิส โดย Arata และคณะ [7]

2.4.2 การสังเคราะห์ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$

การสังเคราะห์ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ทำได้โดยการนำเซอร์โคเนีย Precursor มาทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับเบส (แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์หรือยูเรีย) ได้สารประกอบเซอร์โคเนียไฮดรอกไซด์ (Zr(OH)_4) จากนั้นนำสารประกอบ Zr(OH)_4 ไปแช่ด้วยสารประกอบที่ให้ซัลเฟต นำไปอบและเผาตามลำดับเพื่อให้ได้ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ตัวแปรหลักที่มีผลต่อคุณสมบัติการสังเคราะห์ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ได้แก่ ชนิดของเซอร์โคเนีย Precursor และสารก่อตะกอน (Precipitating) ที่นำมาใช้ทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ชนิดของสารประกอบที่ให้ซัลเฟตที่นำมาใช้ในขั้นตอนของการฝังตัว อุณหภูมิที่ใช้เผาในการสังเคราะห์ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$

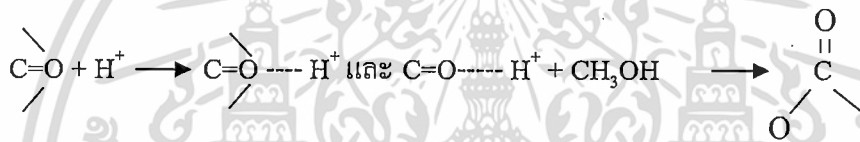
2.4.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ที่ใช้ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ จะเกิดบนตำแหน่งกรดบรอนสเตดและกรดลิวอิสด้วยกลไกที่แตกต่างกัน คือ บนตำแหน่งกรดลิวอิสจะเกิดสารเชิงซ้อนของลิวอิสทำให้เกิดอิเล็กโตรไฟล์ (Electrophiles) จำนวนมากในขั้นตอนแรกของการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งสารเชิงซ้อนของลิวอิสจะเกิดพันธะกับนิวคลีโอไฟล์ของแอลกอฮอล์ทำให้มีเอสเทอร์ใหม่เกิดขึ้น โดยที่เอสเทอร์ที่เกิดขึ้นนี้จะคายซับออกจากตำแหน่งกรดลิวอิส ดังแสดง



รูปที่ 2.8 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของกรดลิวอิส [7]

สำหรับบนตำแหน่งกรดบรอนสเตด จะเริ่มจากการเติมโปรตอนในหมู่คาร์บอนิลเพื่อเป็นการเพิ่มจำนวนอิเล็กโตรไฟล์ของโมเลกุลคาร์บอนที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยากับพวกนิวคลีโอไฟล์ (Nucleophile) ของแอลกอฮอล์เกิดเป็นสารประกอบอัลคิลเอสเทอร์ขึ้นดังสมการ



2.5 กรดไขมันปาล์ม (Palm Fatty Acid Distillate; PFAD)

กรดไขมันปาล์ม คือ กรดไขมันอิสระที่ได้จากกระบวนการกลั่นน้ำมันปาล์มดิบนิยมใช้เป็นวัตถุดิบในการทำสบู่และใช้เป็นสารตั้งต้นในการสกัดกรดไขมันชนิดต่างๆ ตารางที่ 2.5-1 แสดงคุณสมบัติของกรดไขมันปาล์ม และตารางที่ 2.1 แสดงองค์ประกอบของกรดไขมันปาล์มทั่วไป

ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติของกรดไขมันปาล์ม [1]

Characteristics	Mean	Range
Molecular weight	287	-
FFA – palmitic (%)	44.8	42.5-46.6
Unsaponifiable matter (%)	1.61	1.0 – 2.5
Saponification value (mg KOH)	209.5	200.3 – 215.4
Titer (°C)	46.7	46.0 – 48.3
Specific gravity @50°C (g/cc)	0.8725	0.8640 – 0.8880
Water content (%)	0.104	0.03 – 0.24
Iodine value, Wijs (g/100g)	54.8	46.3 – 57.6

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และ 9 อ่างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.2 ร้อยละกรดไขมันอิสระในกรดไขมันปาล์ม [1]

Palmitic	44.8%	Tetracosenoic	0.5%
Oleic	35.6%	Linolinic	0.2%
Linoleic	7.9%	Ecosanoic	0.1%
Stearic	3.0%	Ecosenoic	0.1%
Myristic	1.2%	Palmitoleic	0.1%

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Xiaoting Hu และคณะ [11] ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมัน กับ 1-บิวทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนียพบว่าอันดับของปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความยาวและค่าความไม่อิ่มตัวของกรดไขมัน กล่าวคือเมื่อไฮดรอกซิลคาร์บอนมีความยาวมากขึ้นจะทำให้เข้าทำปฏิกิริยาได้ยากขึ้น เนื่องจากมีค่าความไม่อิ่มตัวสูง

จากตารางที่ 2.3 แสดงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของซัลเฟตเซอร์โคเนีย ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$) ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกรดไขมันกับ 1-บิวทานอลที่มีความยาวโซ่ของคาร์บอนแตกต่างกัน การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$) ชนิด Superacid จะได้ร้อยละการแปลงผันทางเคมีสูง (มากกว่า 95%)

ตารางที่ 2.3 ผลการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกรดไขมันกับ 1-บิวทานอล

Fatty acids	Molecular formula	The A.V. of material/g g-1	The A.V. of product/g g-1	Convert ratio/% สถานะที่ 1	Convert ratio/% สถานะที่ 2
Lauric acid	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$	286.11	1.39	99.51	96.17
Myristic acid	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$	254.07	2.37	99.06	95.88
Palmitic acid	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	222.70	3.92	98.23	93.36
Stearic acid	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	196.98	4.19	97.87	92.62
Behenic acid	$\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_2$	163.83	4.62	97.17	70.99
Undercyleneic acid	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$	304.98	3.84	98.73	95.33
Oleic acid	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	185.16	2.94	98.40	87.18
Erucic acid	$\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$	168.71	1.71	98.98	86.44
Linoleic acid	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$	193.58	9.12	95.28	60.19

หมายเหตุ สถานะที่ 1 อัตราส่วน กรดไขมัน:1-บิวทานอล = 1:8, ตัวเร่งปฏิกิริยา:กรดไขมัน = 2 กรัมต่อ 0.1 โมล, เวลาทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง, อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส

สถานะที่ 2 อัตราส่วน กรดไขมัน:1-บิวทานอล = 1:2, ตัวเร่งปฏิกิริยา:กรดไขมัน = 1 กรัมต่อ 0.1 โมล, เวลาทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง, อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส

ผลจากการทดลองดังกล่าวสรุปได้ว่ากรดไขมันแต่ละชนิดมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่มีซัลเฟตเซอร์โคเนียเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาต่างกัน นอกจากนั้นแล้วอิทธิพลของอัตราส่วนของวัตถุดิบที่ใช้ทำปฏิกิริยา อุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาส่งผลต่อค่าร้อยละการแปลงพันธทางเคมี เช่น กรด Linoleic เมื่อทำปฏิกิริยาในสภาวะที่ 1 ให้ค่าร้อยละการแปลงพันธทางเคมีร้อยละ 95.28 แต่ทำปฏิกิริยาในสภาวะที่ 2 ค่าร้อยละการแปลงพันธทางเคมีเพียงร้อยละ 60.19 เป็นต้น

Jung-Hui Wang และคณะ [12] ได้ศึกษาเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Al-ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ (ASZ) การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทำโดยวิธีเคลือบฝังด้วย MCM-41 กับ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ เมื่อได้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{S-ZrO}_2/\text{MCM-41}$ แล้วจึงนำมาเติม Al ด้วยวิธีเคลือบฝังเช่นกัน การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Al-ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ นี้เป็นการปรับปรุงความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการ n-butane isomerization ซึ่งการเพิ่มขึ้นของความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยานั้นมาจากปริมาณของอะลูมิเนียมที่เติมเข้าไปและอุณหภูมิในการเผา โดยอะลูมิเนียมเป็นตัวส่งเสริมที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าความเป็นกรดสูง ช่วยเพิ่มเสถียรภาพของเฟส T ซึ่งเฟส T เป็นเฟสที่เร่งปฏิกิริยาได้ดี และป้องกันการเปลี่ยนแปลงเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยาจากเฟส T ไปเป็นเฟส M ซึ่งเมื่อพิจารณาค่าการแปลงพันธทางเคมีของปฏิกิริยาที่มีเมื่อใช้ $\text{Al-ZrO}_2/\text{SO}_4$ มีค่าสูงกว่าปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$

Jong Rack Sohn และคณะ [13] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่เป็นของแข็ง คือ $\text{Ce-ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานี้ทำโดยเพิ่มสารละลายแอมโมเนียลงไปในสารละลายเซอร์โคเนียออกซิดคลอไรด์ที่อุณหภูมิห้อง โดยควบคุมความเป็นกรดเบสเท่ากับ 8 จะได้ตะกอน Zr(OH)_4 หลังจากนั้นจะทำการหยด $(\text{Ce(SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ ลงไปในไฮดรอกไซด์เซอร์โคเนีย Zr(OH)_4 แล้วนำไปอบและเผาที่อุณหภูมิสูงเป็นเวลา 2 ชั่วโมงในอากาศ ก็จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ce-ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ เมื่อวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ce-ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ce-ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ มีโครงสร้างแบบ A ที่อุณหภูมิไม่เกิน 500°C โครงสร้างแบบ T ที่อุณหภูมิ $600-650^\circ\text{C}$ และเป็นโครงสร้างแบบผสมระหว่าง T กับ M ที่อุณหภูมิ $700-800^\circ\text{C}$ ซึ่งแตกต่างกับตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO_2 ที่มีโครงสร้างแบบ A ที่อุณหภูมิ 300°C โครงสร้างแบบ T ที่อุณหภูมิ 350°C และมีโครงสร้างแบบผสมระหว่าง T กับ M ที่อุณหภูมิ $400-800^\circ\text{C}$ จากข้อมูลข้างต้นแสดงให้เห็นว่าการเติม $\text{Ce(SO}_4)_2$ ส่งผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO_2 โดยจะไปขัดขวางการเปลี่ยนแปลงเฟสจากโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบมาเป็นโครงสร้างแบบ T พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา $5\text{Ce-ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ จะมีความแตกต่างกันเมื่อเผาที่อุณหภูมิต่างกัน คือ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ $650-700^\circ\text{C}$ จะมีพื้นที่ผิวสูงกว่าการเผาที่อุณหภูมิ $400-600^\circ\text{C}$ และเมื่อเปรียบเทียบพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา $5\text{Ce-ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$, $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ และ ZrO_2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $5\text{Ce-ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ ที่เผาที่อุณหภูมิ 650°C มีพื้นที่ผิว $121.2 \text{ m}^2/\text{g}$ ส่วน $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ และ ZrO_2 มีพื้นที่ผิว 56 และ $38 \text{ m}^2/\text{g}$ ตามลำดับจากข้อมูลข้างต้นการที่ตัวเร่งปฏิกิริยา $5\text{Ce-ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ มีพื้นที่ผิวสูงนั้นเนื่องมาจากผลของการเติม Ce ซึ่งจะส่งผลให้ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ นั้นมีเสถียรภาพมากขึ้นในเฟส T พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นประกอบไปด้วยกรดบรอนสเตดและกรดลิวอิสซึ่งความแข็งแรงของกรดนั้นขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของหมู่ซัลเฟต อุณหภูมิ และพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา แล 11 อย่างเป็นทางการถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

โครงงานงานวิจัยนี้แบ่งการดำเนินการวิจัยเป็น 3 ส่วน คือ การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา, การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา และการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

3.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

อุปกรณ์และสารเคมี

สารเคมี

1. $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ Conc. 99% (Wako Pure Chemical Industries Ltd.)
2. $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ Conc. 99% (Kanto Chemical Co.,Inc.)
3. H_2SO_4 Conc. 95-98% (J.T. Baker)
4. $(NH_4)_2SO_4$ Grade AR (Qrec New Zealand Brightchem Sdn Bhd)
5. NH_4OH Conc.25% (RFCL limited)
6. $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ Conc. 98% (Kanto Chemical Co.,Inc.)
7. $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ Conc. 99% (Sigma-aldrich,Inc.)
8. $AgNO_3$ (Gammaco (Thailand) Co.,Ltd.)
9. $Ba(NO_3)_2$ (Gammaco (Thailand) Co.,Ltd.)

อุปกรณ์

1. บีกเกอร์
2. ช้อนตักสาร
3. หลอดหยดสาร
4. กระจกบอควง
5. บิวเรต
6. กรวยกรอง
7. กระดาษกรองตัวเร่งปฏิกิริยา Pore Size 0.2 μ m. (Advantec MFS, Inc)
8. เครื่องปั่นกวนและให้ความร้อน (Hot Plate & Stirr) (Yellowline / Yellow MAG HS7)
9. เครื่องวัดความเป็นกรดเบส (Eutech instruments pH510)
10. บีมหยดสาร (Tokyo rikakikai co.ltd / type MP : 100)
11. ชุดเครื่องกรองสุญญากาศ
12. เครื่องชั่ง (Mettler Toledo / AX 205)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา แล 12 อ่างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วิธีการทดลอง

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$) ใช้ $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ หรือ $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ โดยใช้ H_2SO_4 หรือ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ เป็นสารให้หมู่ซัลเฟต (Sulfating Agent) ใส่สารให้หมู่ซัลเฟตร้อยละ 5, 10, 15, 20, 25 และ 30 โดยมวล และเติมโลหะ Al หรือ Ce ในอัตราส่วนเซอร์โคเนียต่อโลหะ 10:1, 15:1 และ 20:1 โดยโมล โดยมีขั้นตอนการเตรียมดังนี้

- เตรียมสารละลายแอมโมเนีย pH=10 ในบีกเกอร์ ตั้งบนเครื่องปั่นกวน และเตรียมสารละลายแอมโมเนียใส่ในบิวเรตเพื่อใช้ปรับค่า pH ของสารละลาย

- ละลาย $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ หรือ $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ในน้ำกลั่นให้มีความเข้มข้น 0.4 M จากนั้นใช้ปั๊มหยดสารละลายดังกล่าวลงในสารละลายแอมโมเนียที่ควบคุมค่า pH=10 ปั่นกวนทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง กรณีเติมโลหะให้เตรียม $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ หรือ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ในอัตราส่วนเซอร์โคเนียต่อโลหะ 10:1, 15:1 และ 20:1 โดยโมล นำไปผสมในสารละลาย $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

- นำตะกอนที่ได้มากรอง แล้วล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่น จากนั้นอบที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้ $\text{Zr}(\text{OH})_4$

- นำ $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ที่ได้มาบดให้ละเอียดแล้วแช่ใน H_2SO_4 หรือ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ที่มีปริมาณซัลเฟตร้อยละ 5, 10, 15, 20, 25 และ 30 โดยมวล กรณีเติมโลหะใช้ H_2SO_4 เป็นสารให้หมู่ซัลเฟตร้อยละ 25 โดยมวล ปั่นกวน 1 ชั่วโมง และระเหยน้ำจนแห้ง อบที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

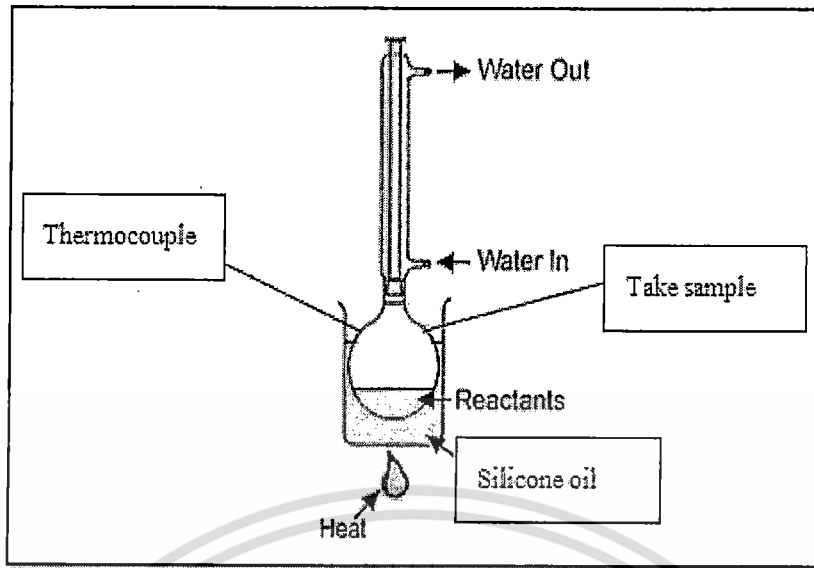
- นำตะกอนที่ผ่านการอบไปเผาที่อุณหภูมิ 650°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่มีลักษณะเป็นผลึกสีขาว

3.2. การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2.1 การทดสอบปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิชั่นของกรดไขมันปาล์ม (PFAD) กับเอทานอล สารเคมี

1. กรดไขมันปาล์ม (บริษัท น้ำมันพืชปทุม จำกัด)
2. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ Grade AR (RCI Labscan Ltd.)
3. ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฟุ้ง
4. ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ เกรดการค้า (Waco Ltd.)

อุปกรณ์ เครื่องปฏิกรณ์แบบกะที่ใช้แสดงดังรูปที่ 3.2-1



รูปที่ 3-1 เครื่องปฏิกรณ์สำหรับทดสอบปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

วิธีทดลอง

นำกรดไขมันปาล์ม, เอทานอล และตัวเร่งปฏิกิริยาใส่ลงในเครื่องปฏิกรณ์ (รูปที่ 3.2-1) ปล่อยให้ทำปฏิกิริยากันภายใต้สภาวะมาตรฐาน (ตารางที่ 3.1.1) เก็บตัวอย่างที่เวลา 10, 20, 30 นาที และ 1, 2, 4 และ 5 ชั่วโมง นำไปวิเคราะห์หาค่าความเป็นกรด (Acid Value; AV) ตามมาตรฐาน ASTM D 974-11

ตารางที่ 3.1 สภาวะมาตรฐานในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

อุณหภูมิ	80°C
ความดัน	1 บรรยากาศ
ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา	0.5% โดยมวลเทียบกับน้ำหนัก PFAD

วิธีวิเคราะห์ผล

การหาค่าความเป็นกรดตามมาตรฐาน ASTM D 974-11

นำสารตัวอย่าง (0.05 กรัม) มาไทเทรตกับสารละลาย KOH ที่ทราบความเข้มข้นแน่นอนโดยใช้ Phenolphthalein เป็น indicator และคำนวณหา AV ตามสมการ (3.2.1)

$$AV_{\text{sample}} = \frac{[A-B]M \times 56.1}{W} \quad (3.2.1)$$

โดยที่ AV_{sample} คือ ค่ากรดไขมันอิสระของสารตัวอย่าง ($mg_{KOH}/g_{\text{sample}}$)

M คือ ความเข้มข้นของ KOH [mol/dm^3]

W คือ น้ำหนักของสารตัวอย่าง (g)

- A คือ ปริมาตรของสารละลาย KOH ที่ไทเทรตในสารตัวอย่าง (ml)
 - B คือ ปริมาตรของสารละลาย KOH ที่ไทเทรตในสารละลายผสม (ml)
- 56.1 คือ มวลโมเลกุลของ KOH

การคำนวณร้อยละการแปลงผันทางเคมี

นำค่า AV ของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยามาคำนวณหาค่าร้อยละการแปลงผันทางเคมีของกรดไขมันปาล์ม (conversion of PFAD; X) โดยใช้สมการ (3.2.2)

$$X_{PFAD} = \frac{AV_i - AV_j}{AV_i} \times 100 \quad (3.2.2)$$

โดยที่ AV_i คือ ค่าความเป็นกรดของสารตั้งต้น

AV_j คือ ค่าความเป็นกรดของสารผลิตภัณฑ์

3.2.2 การเลือกตัวเร่งปฏิกิริยา SO_4^{2-}/ZrO_2 ที่เหมาะสม

ทำการทดลองเช่นเดียวกับการทดลองในหัวข้อที่ 3.2.1 ภายใต้สภาวะมาตรฐาน (ตารางที่ 3.2-2) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา SO_4^{2-}/ZrO_2 ที่มีซัลเฟตร้อยละ 10, 20, 25 และ 30 โดยมวล และมีการเติม Al หรือ Ce เป็นสารเติมแต่ง (Additive) ในสัดส่วน Zr:Additive โดยโมล เท่ากับ 20:1, 15:1 และ 10:1

การพิจารณาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทำโดยพิจารณาร้อยละการแปลงผันทางเคมี (X), เวลาที่ใช้ในการเข้าสู่สมดุล (t_{eq}) และอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เวลาเริ่มต้น ($-r_{initial}$) เพื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยากรดการค้า

ตารางที่ 3.2 สภาวะมาตรฐานในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

อุณหภูมิ	80°C
ความดัน	1 บรรยากาศ
ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา	0.5% โดยมวลเทียบกับน้ำหนัก PFAD
PFAD : เอทานอล	1:6

3.2.3 การทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย

ทำการทดลองเช่นเดียวกับการทดลองในหัวข้อที่ 3.2.1 ภายใต้สภาวะมาตรฐาน (ตารางที่ 3.2-3) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $20Al-ZrO_2/25SO_4^{2-}$ (ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดในงานวิจัยนี้) เมื่อทำปฏิกิริยาครบ 5 ชั่วโมง นำตัวเร่งปฏิกิริยาล้างด้วย Hexane 5 ครั้งและ Acetone 2 ครั้ง นำมาใช้ซ้ำ เพื่อทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเปรียบเทียบกับ SO_4^{2-}/ZrO_2 กรดการค้า

ตารางที่ 3.3 สภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

อุณหภูมิ	80°C
ความดัน	1 บรรยากาศ
ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา	0.5% โดยมวลเทียบกับน้ำหนัก PFAD
PFAD : เอทานอล	1:6

3.3 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

สารเคมีและอุปกรณ์

สารเคมี

- 1.KBr
- 2.Acetone

อุปกรณ์

- 1.ช้อนตักสาร
- 2.ครกบดสาร
- 3.เครื่องอัดของแข็ง

การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน

วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง FTIR (Perkin-Elmer) ที่ช่วง wave number 400-4000 cm^{-1} , scan of number 20 และ resolution 4 cm^{-1} โดยบดตัวเร่งปฏิกิริยาผสมกับ KBr แล้วอัดเป็นแผ่นด้วยเครื่องอัดของแข็ง แล้วนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน

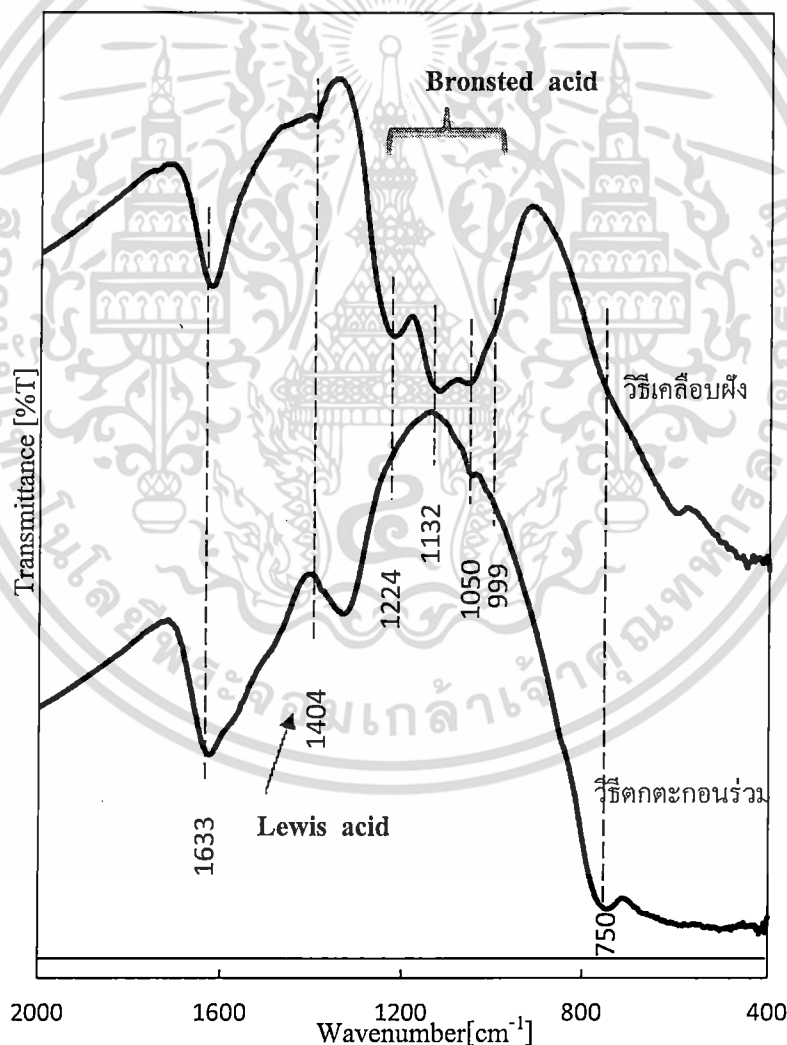
บทที่ 4

ผลการวิจัย

4.1 ปัจจัยในขั้นตอนการเตรียมที่มีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.1 วิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

รูปที่ 4.1 แสดงผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่อง FTIR ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคลือบผง และวิธีตกตะกอนร่วม ตารางที่ 4.1 แสดงข้อมูลสรุปพีคของพันธะชนิดต่างๆ ในสเปกตรัม FTIR จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบผงจะมีพีคแสดงตำแหน่งกรดแบบบรอนสเตดชัดเจนกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม



รูปที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่สังเคราะห์โดยวิธีเคลือบผงและวิธีตกตะกอน

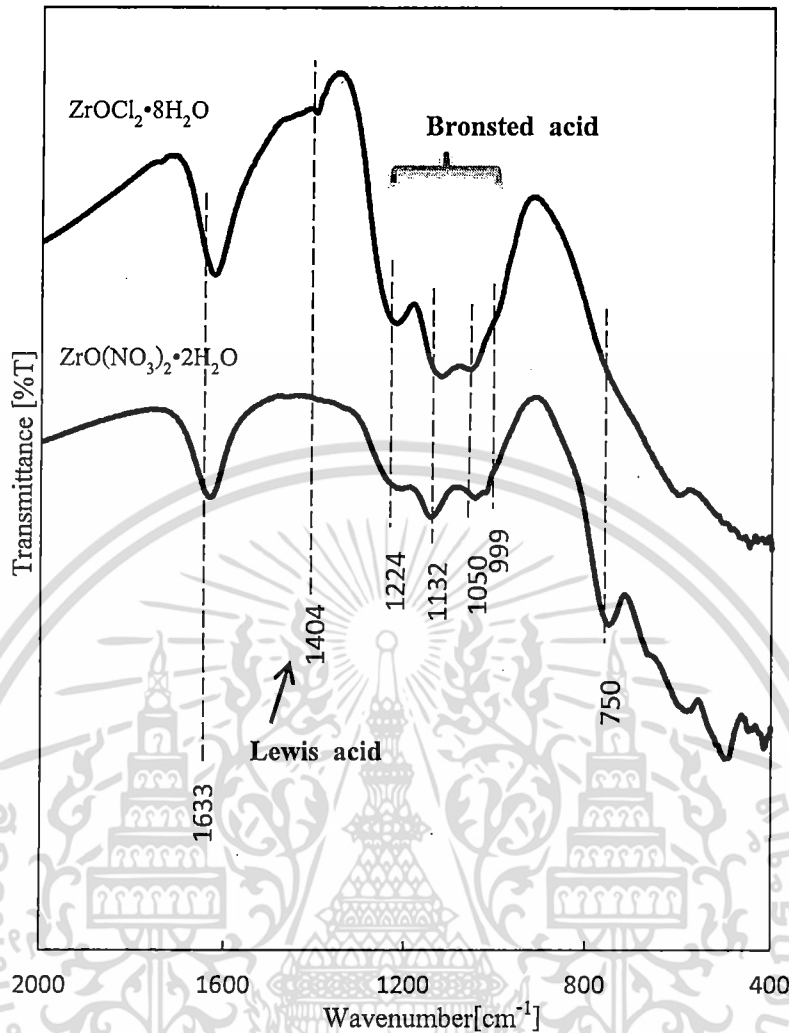
รวม เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และ 17 ข้างอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.1 พีคที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR ของหมู่ฟังก์ชันต่างๆ

Wavenumber (cm ⁻¹)	พันธะ	หมายเหตุ
750	Zr-O	ที่มา [14, 15]
1224, 1132, 1055 และ 999	S-O (stretching vibrations)	ที่มา [14, 15]
1404	S=O (stretching vibrations)	ที่มา [14, 15]
1633	O-H (bending vibrations)	ที่มา [14, 15]

4.1.2 ชนิดของ Precursor

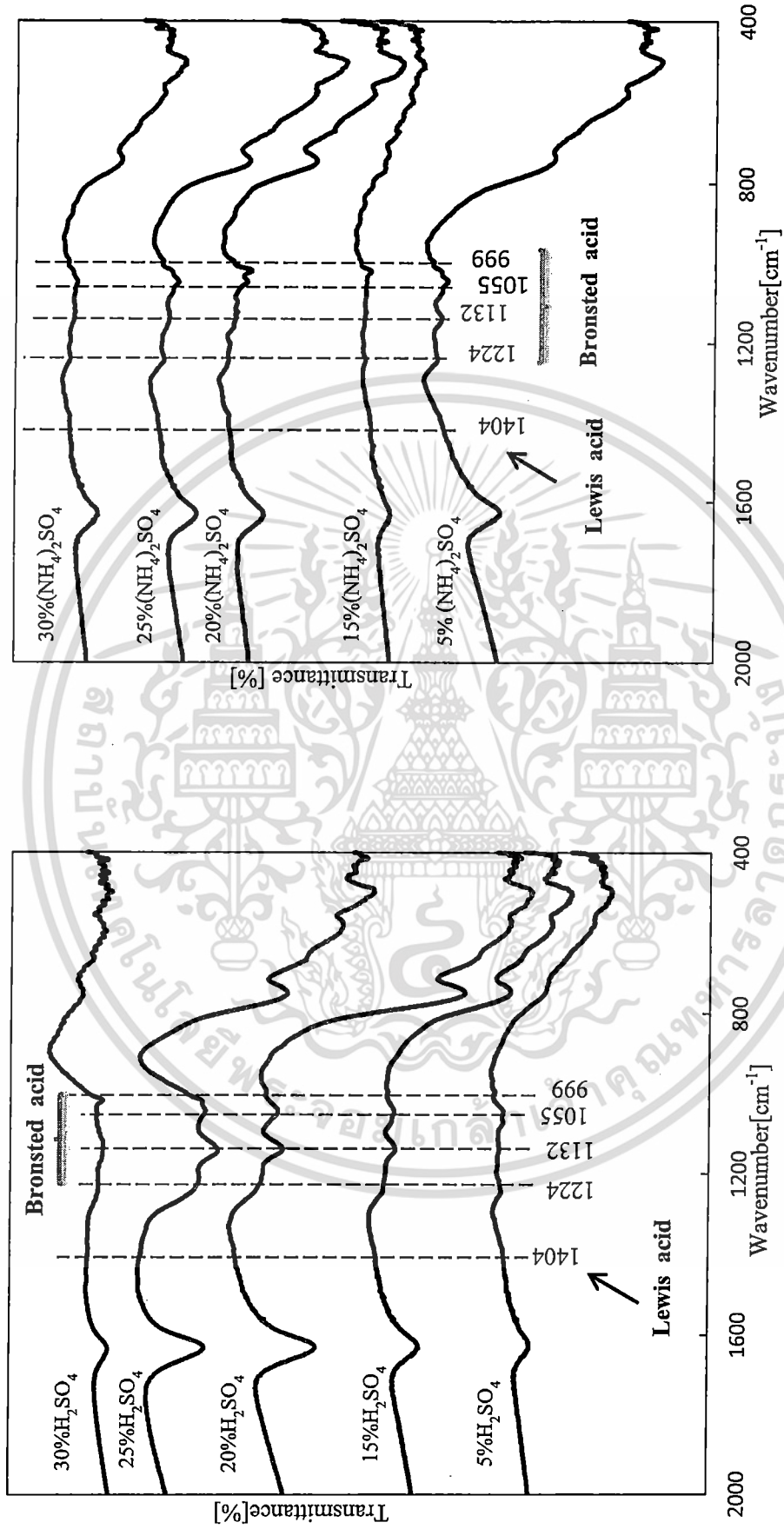
ชนิดของ Precursor ที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ คือ $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ซึ่งเตรียมโดยวิธีเคลือบผงและใช้ H_2SO_4 เป็นสารให้หมู่ซัลเฟตในปริมาณร้อยละ 25 โดยมวล รูปที่ 4.2 แสดงผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วย precursor ต่างชนิดกันด้วยเทคนิค FTIR จากรูปจะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วย $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ จะมีตำแหน่งกรดลิวอิสชัดเจนกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วย $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



รูปที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่สังเคราะห์โดยวิธีเคลือบฟุ้งซึ่งใช้ precursor ต่างกัน

4.1.3 สารให้หมู่ซัลเฟต

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคด้วยวิธีเคลือบฟุ้ง และเลือกใช้ $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เป็น Precursor โดยใช้ H_2SO_4 และ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ซึ่งปรับปริมาณซัลเฟตในตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นร้อยละ 5, 15, 20, 25 และ 30 โดยมวล รูปที่ 4.3 แสดงผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เทคนิค FTIR พบว่าการใช้ H_2SO_4 จะให้พีกที่แสดงตำแหน่งกรดแบบบรอนสเตดชัดเจนกว่าการใช้ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ เป็นสารเป็นหมู่ซัลเฟต และจากการทดลองของ Parera J.M. [16] พบว่าการใช้ H_2SO_4 เป็นสารให้หมู่ซัลเฟตจะทำให้ความเข้มข้นของซัลเฟอร์บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาสูง และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะมีพื้นที่ผิวสูงกว่าการใช้สารให้ซัลเฟตชนิดอื่น



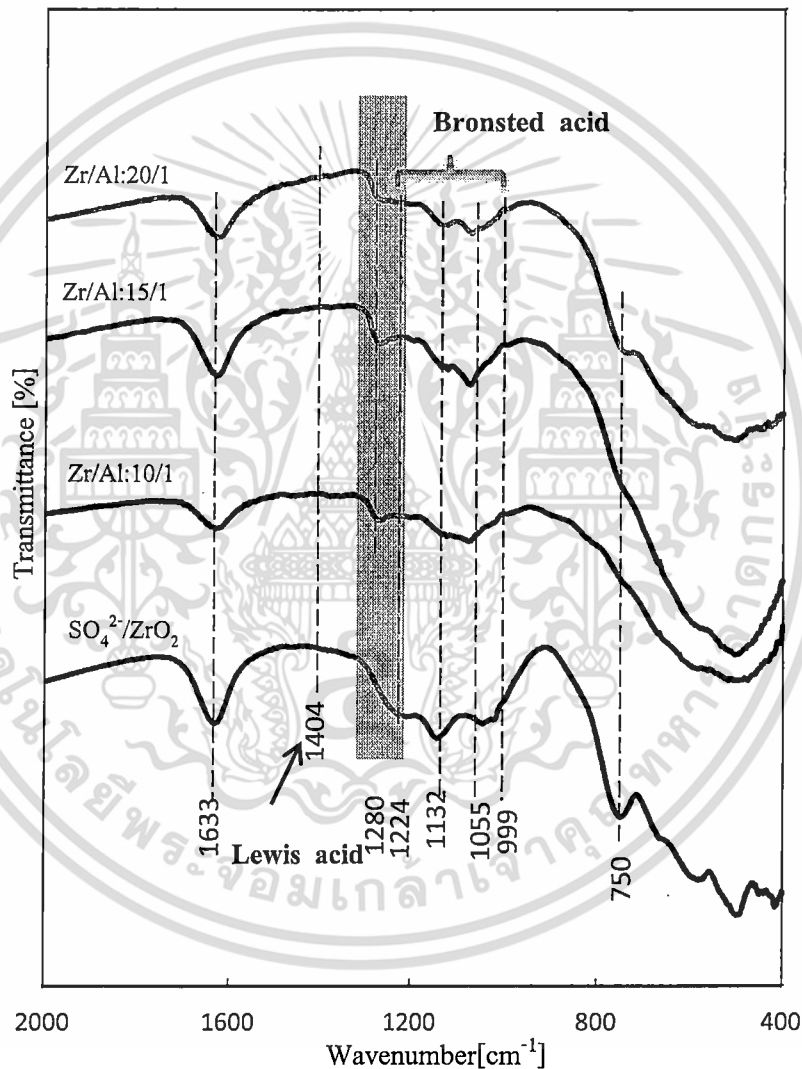
รูปที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์หาพื้นที่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (a) H_2SO_4 เป็นสารให้หมู่ซัลเฟต (b) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ เป็นสารให้หมู่ซัลเฟต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.1.4 ชนิดของตัวเร่งเสริม

อะลูมิเนียม (Al)

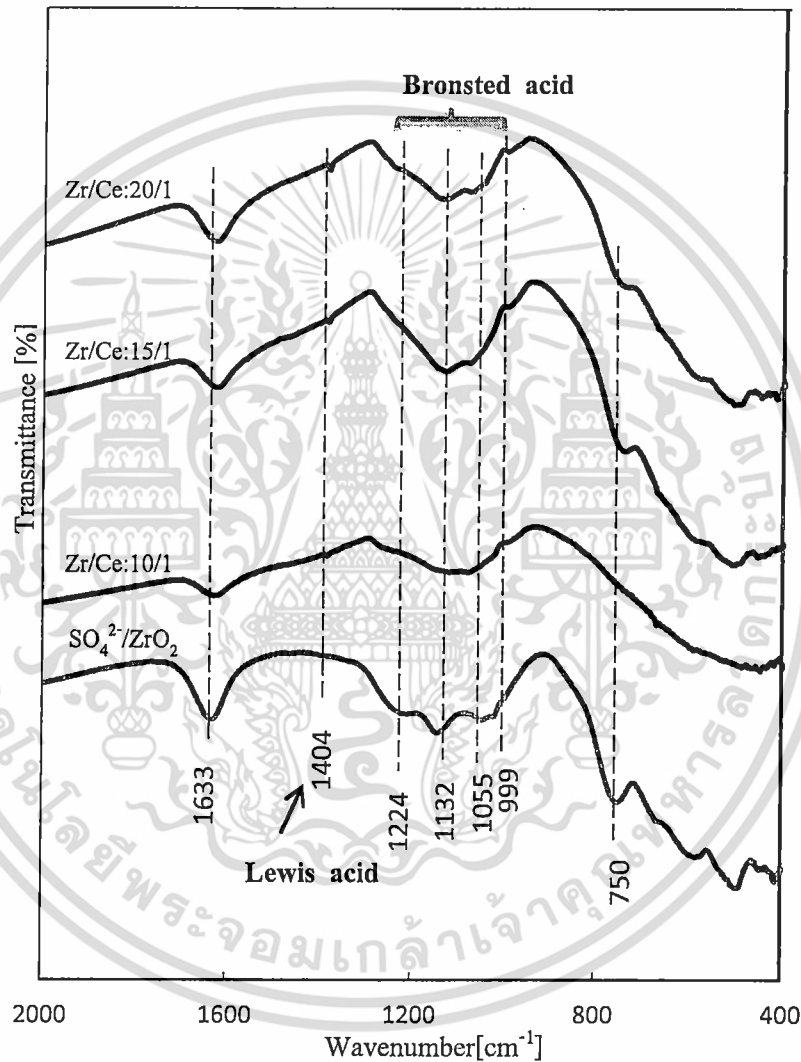
รูปที่ 4.4 แสดงผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติม Al ในสัดส่วน 20:1 พบว่าเมื่อเติม Al ลงไปจะทำให้พีคที่ตำแหน่ง 1224 cm^{-1} เลื่อนไปยังตำแหน่ง 1280 cm^{-1} แสดงว่าโลหะ Al ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนียมีความเป็นกรดลิวอิสมากขึ้นส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพต่ำลง



รูปที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al-ZrO}_2$ เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$

ซีรีเนียม (Ce)

รูปที่ 4.5 แสดงผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติม Ce พบว่าการเติม Ce ทำให้ตำแหน่งกรดลิวอิสต่อกรดบรอนสเตดมากขึ้นส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพต่ำลง Jong Rack Sohn [13] กล่าวว่า การเติม Ce ลงในตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนียจะขัดขวางการเกิดเฟส T ซึ่งเป็นเฟสที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา โดยสอดคล้องกับผลการทดลองที่ได้

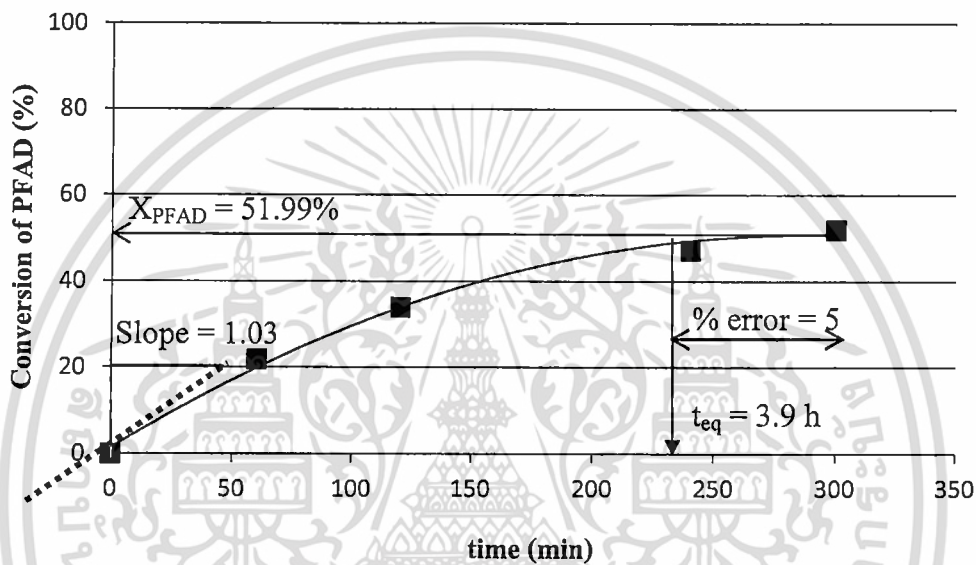


รูปที่ 4.5 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา SO₄²⁻/Ce-ZrO₂ เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา SO₄²⁻/ZrO₂

4.2 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.2.1 การประเมินประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$

ในงานวิจัยนี้ทำการทดสอบปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่มีสัดส่วนหมู่ซัลเฟต ชนิดของสารเติมแต่งและปริมาณของสารเติมแต่งต่างกัน โดยพิจารณา 3 ตัวแปร คือ ร้อยละการแปลงผันทางเคมี, เวลาที่เข้าสู่สมดุล และอัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้น พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงที่สุดคือตัวเร่งปฏิกิริยา $20\text{Al-ZrO}_2/25\text{SO}_4^{2-}$

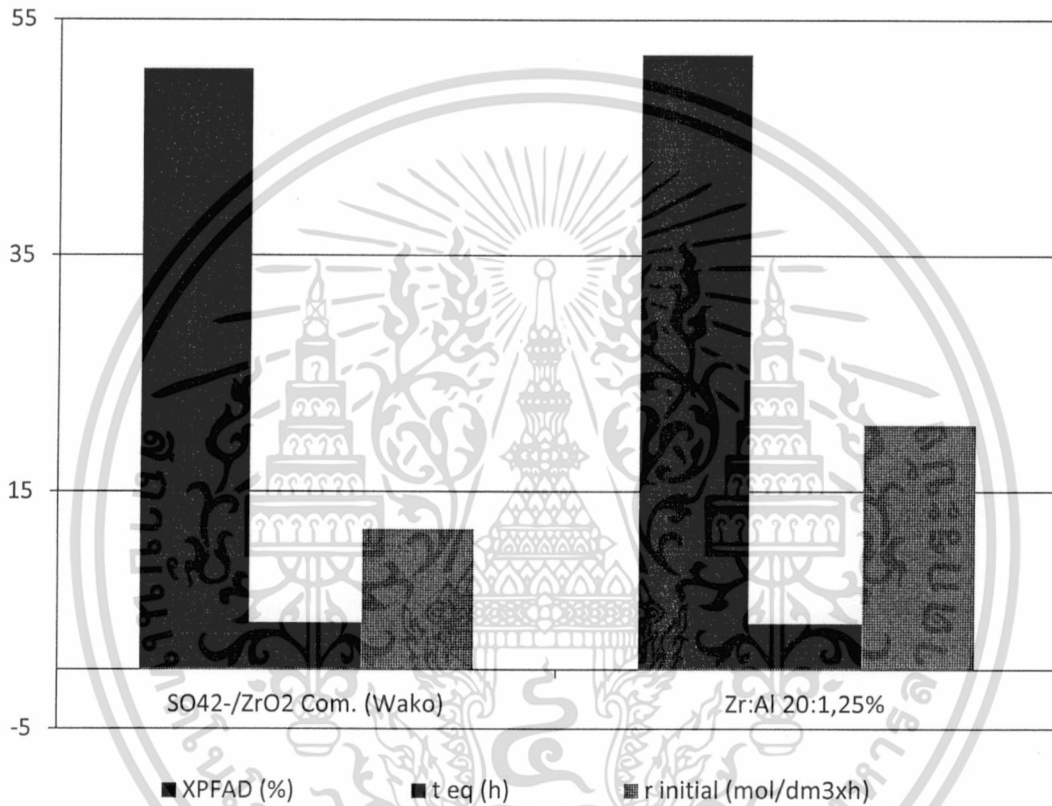


รูปที่ 4.6 ร้อยละการแปลงผันทางเคมีของกรดไขมันปาล์ม โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $20\text{Al-ZrO}_2/25\text{SO}_4^{2-}$ (ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงที่สุด, สัดส่วนกรดไขมันปาล์มต่อเอทานอลเท่ากับ 1:6)

- ร้อยละการแปลงผันทางเคมี พิจารณาจากผลการทดลองโดยการวัดค่าความเป็นกรดของไขมันปาล์มซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา $20\text{Al-ZrO}_2/25\text{SO}_4^{2-}$ มีร้อยละการแปลงผันทางเคมีสูงที่สุดเท่ากับร้อยละ 51.99
- เวลาที่เข้าสู่สมดุล คิดเปอร์เซ็นต์ความผิดพลาดจากร้อยละการแปลงผันทางเคมีที่สูงที่สุดเท่ากับ 5% จากนั้นลากเส้นหาเวลาที่เข้าสู่สมดุลดังรูปที่ 4.2-1 มีค่าเท่ากับ 3.9 ชั่วโมง
- อัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้น จากสมการออกแบบพบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นหาได้จากความชันของกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง X_{PFAD} กับ t ดังรูปที่ 4.6 มีค่าเท่ากับ $1.03 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \cdot \text{hr}}$

4.2.2 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงที่สุดกับตัวเร่งปฏิกิริยาเกรดการค้า

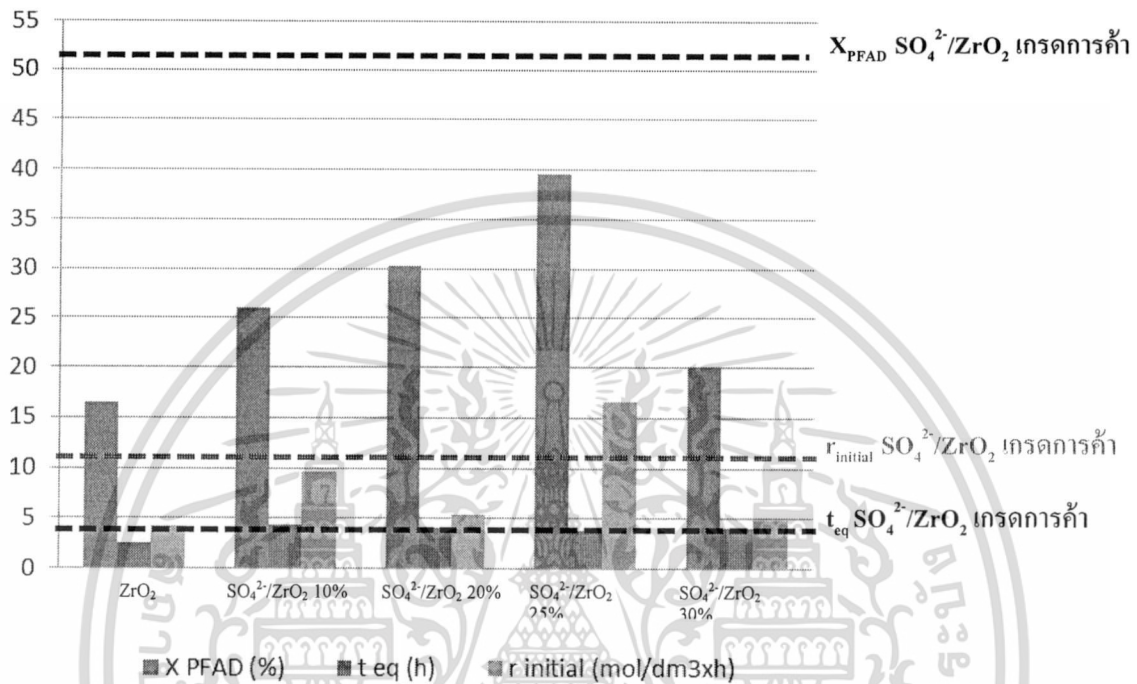
นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงที่สุดในหัวข้อ 4.2.1 มาศึกษาโดยการทดสอบเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ เกรดการค้าพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $20\text{Al}-\text{ZrO}_2/25\text{SO}_4^{2-}$ มีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาเกรดการค้า ผลการทดลองแสดงดังรูป 4.7



รูปที่ 4.7 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดในงานวิจัยนี้ เพื่อเปรียบเทียบกับ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ เกรดการค้าภายใต้สภาวะมาตรฐาน: อุณหภูมิ 80 °C, ความดันบรรยากาศ, PFAD:C₂H₅OH 1:6, และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 wt% wrt. PFAD

4.2.3 อิทธิพลของหมู่ซัลเฟต

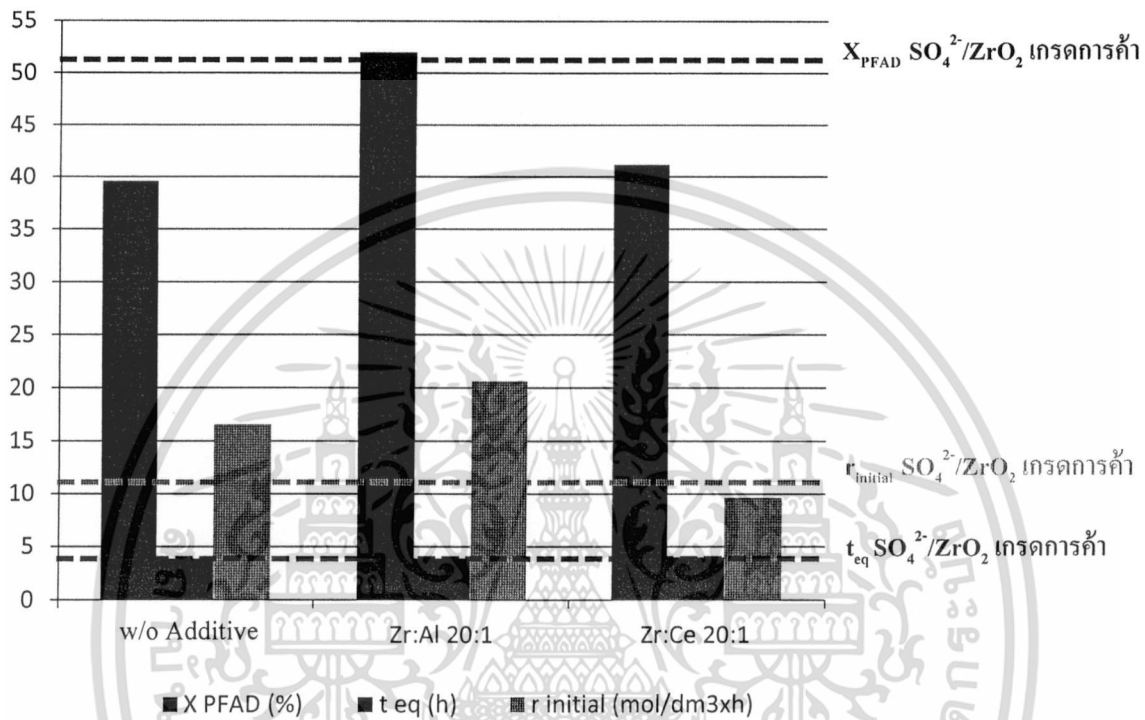
เปรียบเทียบปริมาณของซัลเฟตที่เติมลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่ร้อยละ 10, 20, 25 และ 30 โดยมวล พบว่าการเติมซัลเฟตร้อยละ 25 โดยมวล จะให้ร้อยละการแปลงผันทางเคมีที่สูงที่สุด ผลการทดลองดังรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.8 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับเปลี่ยนปริมาณซัลเฟต เปรียบเทียบกับ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ เกรดการค้า ภายใต้สภาวะมาตรฐาน: อุณหภูมิ 80 °C, ความดันบรรยากาศ, PFAD:C₂H₅OH 1:6, และ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 wt% wrt. PFAD

4.2.4 อิทธิพลของชนิดโลหะเติมแต่ง

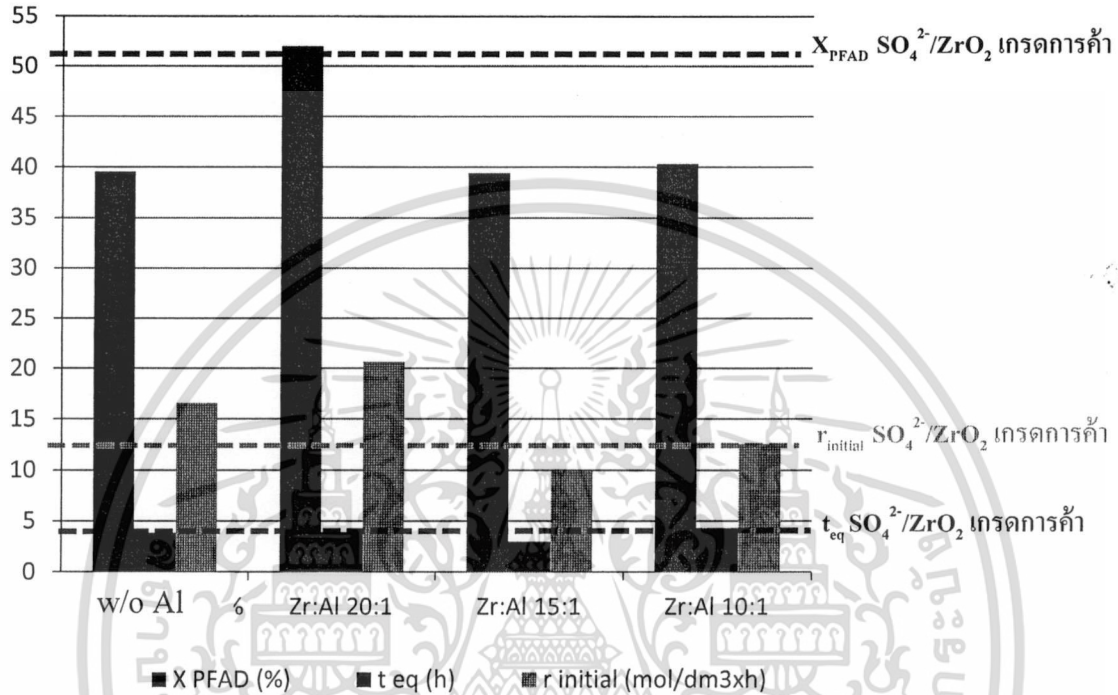
นำตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่มีการเติมซัลเฟตร้อยละ 25 โดยมีมวล และมีสัดส่วน Zr : สารเติมแต่งเท่ากับ 20:1 มาศึกษาการเติมชนิดสารเติมแต่ง (Al และ Ce) บนตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าการเติม Al ในสัดส่วน 20:1 มีประสิทธิภาพสูงที่สุด ผลการทดลองดังรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.9 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี 25 % Sulfate loading โดยปรับเปลี่ยนสารเติมแต่งเพื่อเปรียบเทียบกับ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ เกรดการค้าภายใต้สภาวะมาตรฐานที่อุณหภูมิ 80 °C ความดันบรรยากาศ โดยที่ PFAD:C₂H₅OH 1:6 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 %wt PFAD

4.2.5 อิทธิพลของปริมาณสารเติมแต่ง

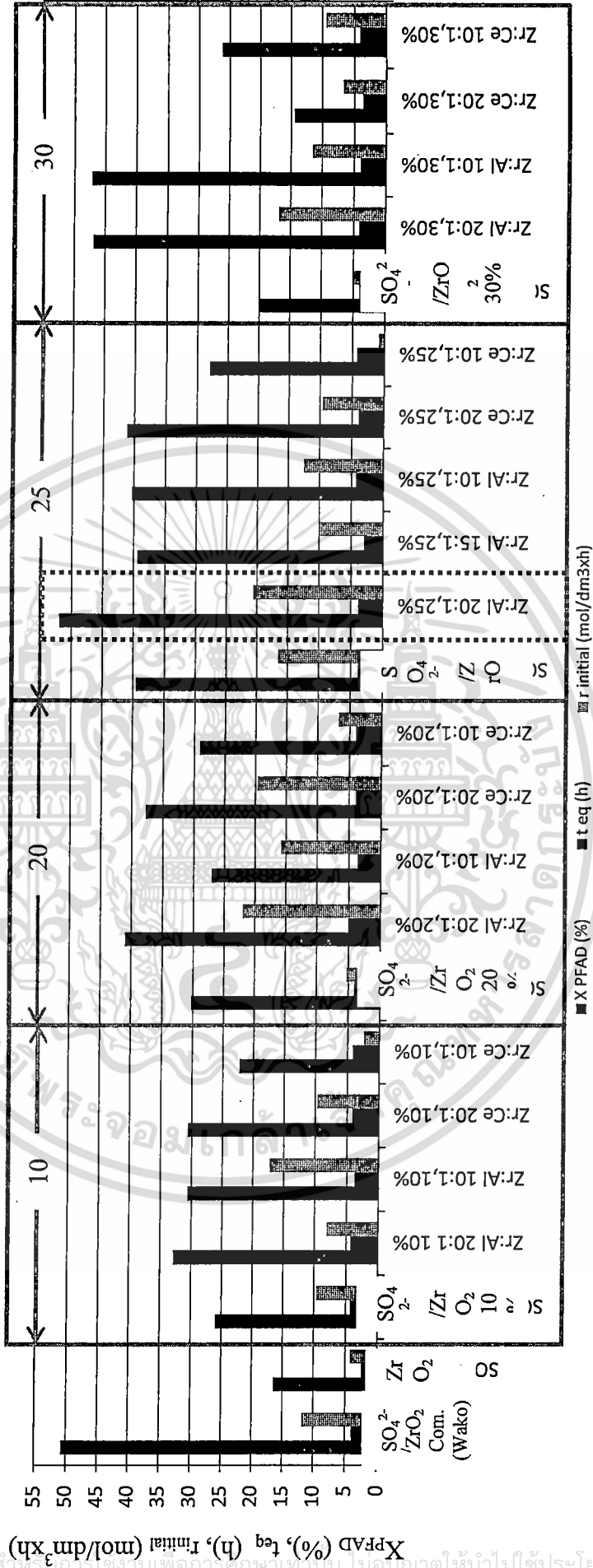
นำตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่มีการเติมซัลเฟตร้อยละ 25 โดยมวล มาศึกษาเติมปริมาณสารเติมแต่งในสัดส่วนของ Zr:Al เท่ากับ 10:1, 15:1 และ 20:1 พบว่าการเติมสารเติมแต่งสัดส่วน 20:1 เป็นปริมาณที่เหมาะสมที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพสูงสุด ผลการทดลองดังรูปที่ 4.10



รูปที่ 4.10 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี 25 % Sulfate loading โดยปรับเปลี่ยนปริมาณของ Al เพื่อเปรียบเทียบกับ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ เกรดการค้า ภายใต้สภาวะมาตรฐานที่อุณหภูมิ 80 °C ความดันบรรยากาศ โดย PFAD:C₂H₅OH = 1:6, ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 %wt PFAD

4.2.6 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการทดสอบปฏิกิริยาเอสเตอร์ที่เข้มข้นของกรดไขมันปาล์มกับเอทานอลเพื่อประเมินประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงสุด พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เลือกและมีประสิทธิภาพสูงที่สุดคือตัวเร่งปฏิกิริยา 20Al-ZrO₂/25SO₄²⁻ ผลการทดลองดังรูปที่ 4.11

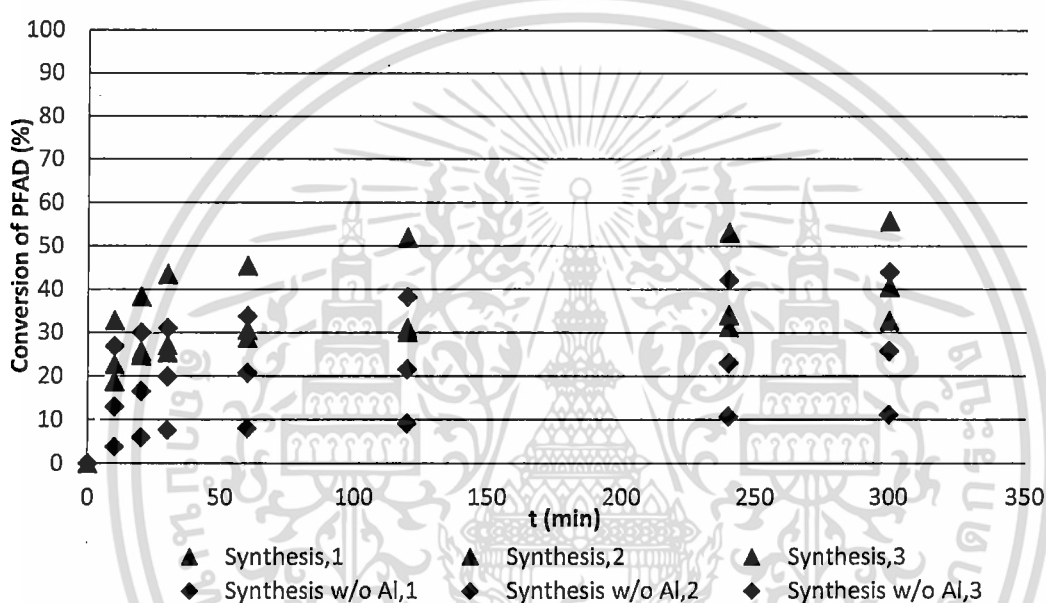


รูปที่ 4.11 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเปรียบเทียบอัตราส่วน Zr:Al-Additive, %sulfate loading ตามลำดับ เปรียบเทียบกับ SO₄²⁻/ZrO₂ เกรตการค่า ภายใต้สภาวะมาตรฐาน T= 80 °C, ความดันบรรยากาศ, PFAD:C₂H₅OH 1:6, W_{cat} = 0.5 %wt PFAD

4.3 การทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 20Al- ZrO₂/25SO₄²⁻

4.3.1 เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO₂/25SO₄²⁻

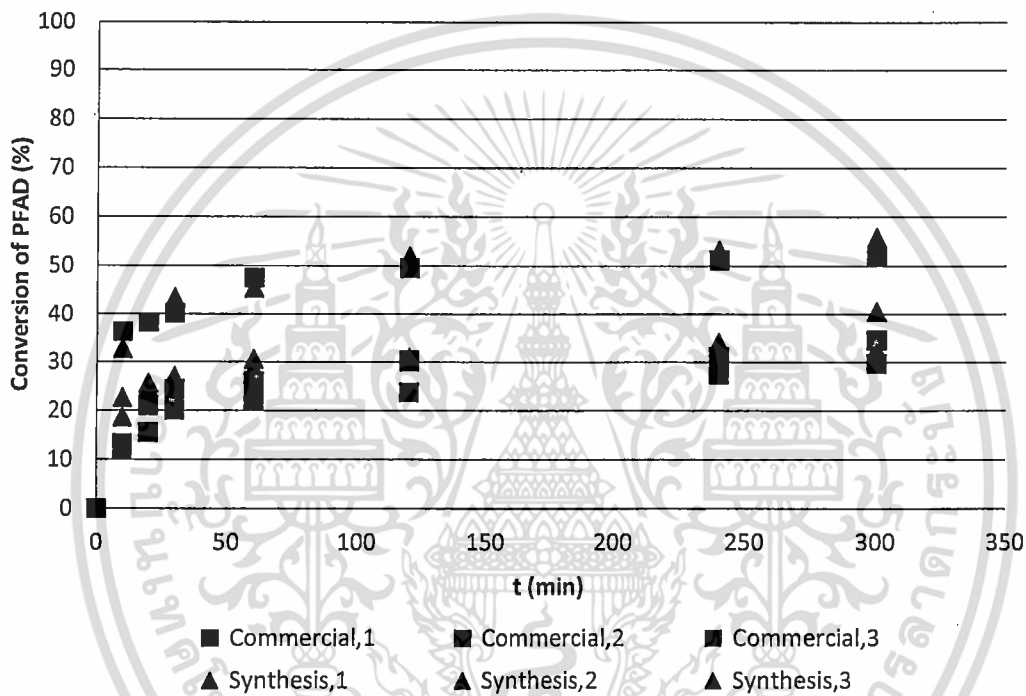
นำตัวเร่งปฏิกิริยา 20Al- ZrO₂/25SO₄²⁻ ซึ่งมีประสิทธิภาพสูงที่สุดในงานวิจัยนี้มาทดสอบเสถียรภาพ โดยเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา SO₄²⁻/ZrO₂ ที่ไม่มีการเติม Al (ZrO₂/25SO₄²⁻) พบว่าเมื่อเติม Al จะช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้นและมีเสถียรภาพดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา SO₄²⁻/ZrO₂ ที่ไม่มีการเติม Al ผลการทดลองดังรูปที่ 4.12



รูปที่ 4.12 เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 20Al- ZrO₂/25SO₄²⁻ เปรียบเทียบกับ ZrO₂/25SO₄²⁻ ภายใต้สภาวะมาตรฐานที่อุณหภูมิ 80 °C ความดันบรรยากาศ โดยที่ PFAD:C₂H₅OH 1:6 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 %wt PFAD (1, 2 และ 3 คือจำนวนครั้งในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา)

4.3.2 เปรียบเทียบเสถียรภาพกับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ เกรดการค้า

เมื่อพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $20\text{Al}-\text{ZrO}_2/25\text{SO}_4^{2-}$ มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและเสถียรภาพดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มี การเติม Al จึงนำตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมาทดสอบประสิทธิภาพและเสถียรภาพเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ เกรดการค้า พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $20\text{Al}-\text{ZrO}_2/25\text{SO}_4^{2-}$ มีประสิทธิภาพและเสถียรภาพใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ เกรดการค้า ผลการทดลองดังรูปที่ 4.13



รูปที่ 4.13 เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา $20\text{Al}-\text{ZrO}_2/25\text{SO}_4^{2-}$ เปรียบเทียบกับ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ เกรดการค้า ภายใต้สภาวะมาตรฐานที่อุณหภูมิ $80\text{ }^\circ\text{C}$ ความดันบรรยากาศ โดยที่ $\text{PFAD}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1:6 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 %wt PFAD (1, 2 และ 3 คือจำนวนครั้งในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา)

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย

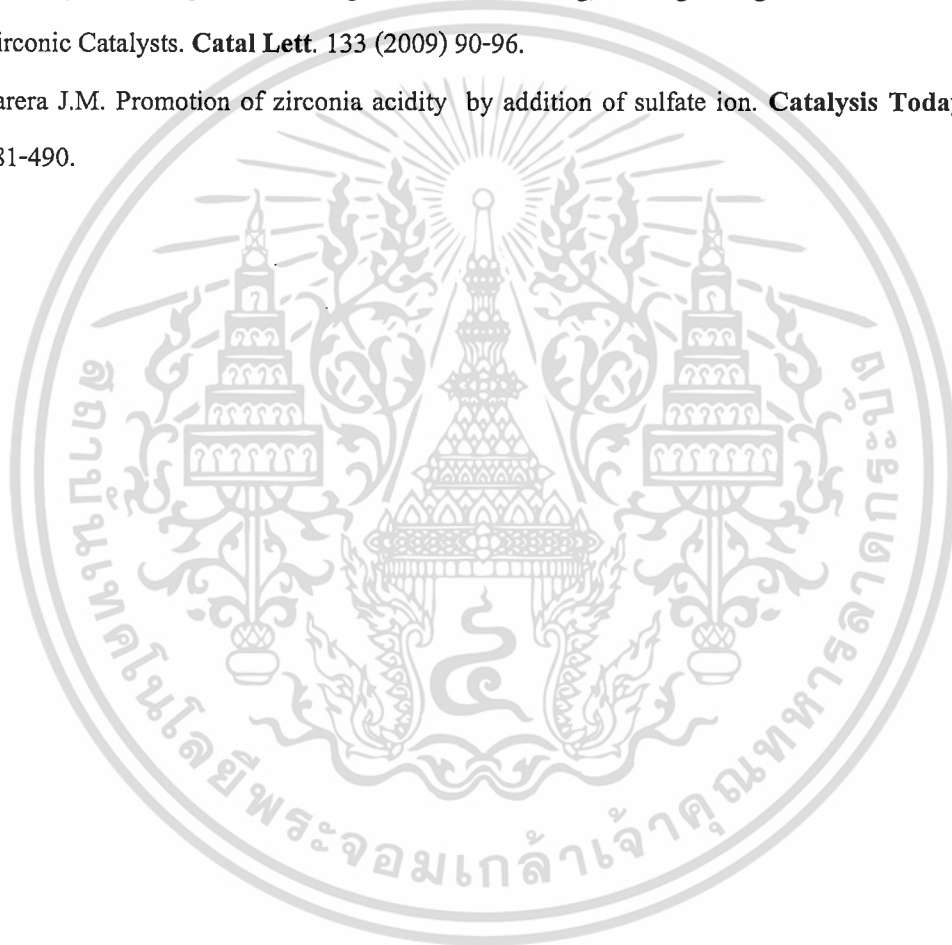
ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบผงมีหมู่ซัลเฟตติดอยู่บนพื้นผิว โดยตำแหน่งกรดที่เกิดขึ้นมีทั้งแบบลิวอิสและแบบบรอนสเตด การทดสอบปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันปาล์มกับเอทานอลเพื่อประเมินประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงสุด คือ $20\text{Al}-\text{ZrO}_2/25\text{SO}_4^{2-}$ และตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีประสิทธิภาพดีใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยากรดการค้า และพบว่าการเติมสารเติมแต่ง Al ช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพและเสถียรภาพดีขึ้น



เอกสารอ้างอิง

- [1] สถาบันวิจัยและพัฒนาพลังงานมหาวิทยาลัยเชียงใหม่ร่วมกับสำนักนโยบายและแผนยุทธศาสตร์ สำนักปลัดกระทรวงพลังงาน. 2550 “ไบโอดีเซล” โครงการการจัดทำระบบฐานข้อมูลพลังงานเพื่อการวิเคราะห์และวางแผนยุทธศาสตร์พลังงานของประเทศ : 1-2
- [2] สมชัย อัครทิวา. ความรู้พื้นฐานทางวิศวกรรมของปฏิกิริยาเชิงเร่ง. สำนักพิมพ์ท็อป. กรุงเทพฯ:2546.
- [3] ดวงกมล ณ ระนอง. พื้นฐานวิศวกรรมปฏิกิริยาและการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์เคมี. สำนักพิมพ์อักษรสยามการพิมพ์. กรุงเทพฯ:2550.
- [4] Martino Di Serio, Riccardo Tesser, Lu Pengmei. Elio Santacesaria Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. 22 (2008) 207-217
- [5] Yadav. Sulfated zirconia and its modified versions as promising catalysts for Industrial processes Microporous and Mesoporous Materials. 33 (1999) 1-48
- [6] Arata, K. and Hino, M. FSolid catalyst treated with anion: XVIII. Benzoylation of toluene with benzoyl chloride and benzoic anhydride catalysed by solid superacidsulfate-supported alumina. Applied Catalysis A: General. 59 (1990) 197-204.
- [7] Parera J.M. Promotion of zirconia acidity by addition of sulfate ion. Catalysis Today, 15 (1992) 481-490.
- [8] S.Chongkhong, C.Tongurai, P.Chetpattananondh Continuous esterification for biodiesel production from palm fatty acid distillate using economical process. 34 (2009) 1059-1063
- [9] Patcharin Worathanakul, Dusadee Trisuwan, Amarin Phatruk , Paisan Kongkachaichay. Effect of sol-gel synthesis parameters and Cu loading on the physicochemical properties of a new SUZ-4 zeolite. 337(2011) 187-194
- [10] Amit C. Gujar, Amol A. Moya, Phillip A. Coghill, Dale C. Teeters, Kenneth P. Roberts, Geoffrey L. Price. Raman investigation of the SUZ-4 zeolite. 78(2005) 131-137
- [11] Xiaoting Hu. Zheng Zhou. Defang Sun. Yuantao Wang. Zhibing Zhang. Esterification of Fatty Acid by Zirconic Catalysts. 133(2009) 90-96
- [12] Jung-Hui Wang, Chung-Yuan Mou. Catalytic behavior of nanostructured sulfated zirconia Promoted by alumina: Butaneisomerization. Catalysis today. 131(2008) 162-172.

- [13] Jong Rack Sohn, Si Hoon Lee and Jun Seob Lim. New solid super-acid catalyst prepared by Doping ZrO_2 with Ce and modifying with sulfate and its catalytic activity for acid catalysis. *Catalysis today*. 116 (2006) 143-150.
- [14] Camila Martins Garcia, Sergio Teixeira, Leticia Ledo Marciniuk, Ulf Schuchardt. Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia. *Bioresource Technology*. 99 (2008) 6608-6613.
- [15] Xiaoting Hu, Zheng Zhou, Defang Sun, Yuantao Wang, Zhibing Zhang. Esterification Fatty Acid by Zirconic Catalysts. *Catal Lett*. 133 (2009) 90-96.
- [16] Parera J.M. Promotion of zirconia acidity by addition of sulfate ion. *Catalysis Today*. 15 (1992) 481-490.



ภาคผนวก



ต้นฉบับบทความวิจัย:

ตีพิมพ์ในวารสารลาดกระบัง ปีที่ 29 ฉบับที่ 3 กันยายน 2555



การเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกรดไขมันปาล์มกับเอทานอล

โดยซัลเฟต-เซอร์โคเนียที่ผ่านการปรับสมบัติ

Esterification of Palm Fatty Acid Distillate with Ethanol

Over Modified Sulfate-Zirconia

รัตนากร ยวงสวัสดิ์¹

¹สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ

Email address: ratanaporn.y@rmutk.ac.th

ชยกร บวรธนยศ², สุรางคณา ฉายขวงษ์², สุภาวรรณ นิยะ², ดวงกมล ณ ระนอง²

²สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

Email address: knduangk@kmitl.ac.th

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกรดไขมันปาล์มกับเอทานอลของซัลเฟต-เซอร์โคเนียที่ผ่านการปรับสมบัติด้วยการเติม Al หรือ Ce การทดสอบปฏิกิริยาทำในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะอุณหภูมิคงที่ 80 °C สัดส่วนจำนวน โมลของสารตั้งต้นกรดไขมันปาล์มต่อเอทานอลเป็น 1:6 ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาพิจารณาจากค่าการแปลงผันทางเคมีที่สมดุล (X_{eq}), เวลาเข้าสู่สมดุล (t_{eq}) และอัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้น (r_{im}) พบว่าการเติมหมู่ซัลเฟต 25 wt% ทำให้ซัลเฟต-เซอร์โคเนีย ((25)S-ZrO₂) มีประสิทธิภาพสูงสุด และการเติม Al ในสัดส่วน Zr:Al = 20:1 โดยโมล ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ (Al-(25)S-(20)ZrO₂) มีประสิทธิภาพสูงสุดและมีเสถียรภาพสูงกว่า (25)S-ZrO₂ ทั้งนี้การเติม Ce มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเล็กน้อย และไม่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพโดยรวมดีกว่า (25)S-ZrO₂

คำสำคัญ : เอสเทอร์ฟิเคชัน, กรดไขมันปาล์ม, เอทานอล, ซัลเฟต-เซอร์โคเนีย

Abstract

Catalytic performance of sulfate-zirconia modified with Al or Ce towards esterification of palm fatty acid distillate (PFAD) with ethanol was investigated in this study. The reaction test was carried out in an isothermal batch reactor at 80 °C with PFAD:Ethanol molar ratio of 1:6. Catalytic performance was evaluated according to conversion at equilibrium (X_{eq}), time required to reach equilibrium (t_{eq}) and initial rate of reaction (r_{im}). Experimental results revealed that sulfate-zirconia containing 25 wt% of sulfate, (25)S-ZrO₂, had the best overall performance and addition of Al into the (25)S-ZrO₂ with the molar ratio of Zr:Al = 20:1 improved the performance of the obtained catalyst, Al-(25)S-(20)ZrO₂. The Al-(25)S-(20)ZrO₂ showed the best performance among the catalyst synthesized in this study and it had stability higher than (25)S-ZrO₂. Although the addition of Ce slightly affected the catalytic performance of the modified sulfate-zirconia, the overall catalytic performance was not improved better than (25)S-ZrO₂.

Keywords : Esterification, Palm Fatty Acid Distillate, Ethanol, Sulfate-Zirconia

1. บทนำ

กระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบดั้งเดิมมักใช้น้ำมันพืชที่มีความบริสุทธิ์สูงเป็นวัตถุดิบและใช้สารละลายเบสแก่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีต้นทุนสูงและมีน้ำเสียที่ต้องบำบัดเกิดขึ้นปริมาณมาก ต่อมามีการนำวัตถุดิบราคาถูก เช่น น้ำมันพืชใช้แล้ว, กรดไขมันปาล์ม (Palm Fatty Acid Distillate, PFAD) มาใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตระดับอุตสาหกรรม [1-4] และมีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งขึ้นเพื่อลดการใช้สารตั้งต้นในการล้างตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ยังไม่มีการนำมาใช้ในระดับอุตสาหกรรม เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งส่วนใหญ่มีความว่องไวต่ำและมีอายุการใช้งานไม่นานพอที่จะทำให้ผู้ประกอบการตัดสินใจลงทุนเปลี่ยนแปลงกระบวนการผลิต

ปฏิกิริยาสำคัญในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล คือ ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ และปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมัน ซัลเฟต-เซอร์โคเนียเป็นของแข็งที่มีสมบัติเป็น super acid จึงถูกนำมาใช้ทดแทนสารละลายกรดในการเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการตำแหน่งกรด Jitputti และคณะ [5] สังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ (FAME) จากน้ำมันเมล็ดในปาล์มดิบ (CPKO) และน้ำมันมะพร้าวดิบ (CCO) กับเมทานอล ที่ 200 °C โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งหลายชนิดทั้งที่มีฤทธิ์เป็นกรดและเป็นเบส (ZrO_2 , ZnO , SO_4^{2-}/SnO_2 , SO_4^{2-}/ZrO_2 , KNO_3/KL , KNO_3/ZrO_2) พบว่า SO_4^{2-}/ZrO_2 เร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุด ให้ผลิตภัณฑ์ที่มี FAME > 90 wt% เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 wt% แต่เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้ซ้ำจะได้ yield ของ FAME ต่ำลง (< 30% ของครั้งแรกที่ใช้ทำปฏิกิริยา) การปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาใช้แล้วด้วยกรด H_2SO_4 ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยากลับมามีประสิทธิภาพสูงเทียบเท่ากับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมใหม่ Mongkolbovorn-kij และคณะ [6] ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกรดไขมันปาล์มกับเมทานอล โดยใช้ ZrO_2 ที่เติม SO_4 , WO_3 หรือ TiO_2 ในสัดส่วนต่างๆ พบว่าการเติม SO_4 1.8 %wt และ WO_3 20 %wt ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพสูง เมื่อทำปฏิกิริยาที่ 80 °C, ใช้ methanol : PFAD = 6:1, เวลา 2 ชั่วโมง จะได้ผลได้ของ FAME (Y_{FAME}) เป็น 93.7% และ 84.9% ตามลำดับ

Encinar และคณะ [7] ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลที่เป็นสารประกอบเอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (fatty acid ethyl ester; FAEE) จากน้ำมันใช้แล้วกับเอทานอลโดยใช้ NaOH, KOH, CH_3ONa , CH_3OK เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าได้ไบโอดีเซลที่มีสมบัติดีที่สุดเมื่อทำปฏิกิริยาโดยใช้ KOH 1% เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา, ethanol:oil = 12:1, $T = 78$ °C และการแบ่งทำปฏิกิริยาเป็นสองขั้นตอนจะทำให้ได้ yield ของ FAEE สูงกว่าการทำปฏิกิริยาขั้นตอนเดียว โดยไบโอดีเซลที่ได้มีสมบัติเทียบเท่ากับน้ำมันดีเซลเบอร์ 2 (no. 2 diesel) งานวิจัยอื่นที่ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้เอทานอลเป็นสารตั้งปฏิกิริยา [8-10] โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งพวก immobilized lipase, solid resin แสดงถึงความเป็นไปได้ในการใช้เอทานอลทดแทนเมทานอล แต่เอทานอลเกิดปฏิกิริยาช้ากว่าเมทานอล

ผลงานวิจัยข้างต้นชี้ให้เห็นว่าซัลเฟต-เซอร์โคเนียเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีศักยภาพในการผลิตไบโอดีเซลจากกรดไขมันปาล์มและเอทานอลได้ แต่ต้องหาแนวทางในการสังเคราะห์ให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวและเสถียรภาพสูง และต้องพัฒนาแนวทางในลดต้นทุนด้านพลังงานในการทำปฏิกิริยาด้วย จึงจะคุ้มค่าเชิงพาณิชย์

Reddy และคณะ [11] เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $SO_4^{2-}/Ce_xZr_{1-x}O_2$ โดยทำ 2 ขั้นตอน คือ เตรียม $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ขึ้นก่อนโดยวิธี co-precipitation และนำไปเติมหมู่ซัลเฟตด้วยการทำ impregnation พบว่าหมู่ซัลเฟตเกิดอันตรกิริยาอย่างแรงเฉพาะกับส่วน Zr ทำให้มีความเป็นกรดสูงและมีความคงทนแม้ที่อุณหภูมิสูงถึง 640 °C Sohn และคณะ [12] เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $Ce-ZrO_2/SO_4^{2-}$ โดยเติม Ce พร้อมกับหมู่ซัลเฟต พบว่าการเติม Ce มีผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง (121.2 m^2/g) และสูงกว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของ ZrO_2/SO_4^{2-} (56.0 m^2/g) และการเติม Ce ยังช่วยให้เซอร์โคเนียคงเฟส tetragonal ที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยาได้ดีเมื่อผ่านการกระตุ้นที่อุณหภูมิสูง ผลการวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงว่าการเติม Ce ทำให้เกิดสารละลายของแข็ง Ce-ZrO₂ และกลุ่มซัลเฟตเข้ามาเกาะที่บริเวณนี้ด้วยแรงที่สูงและคงทนมากกว่ากรณีที่ไม่เติม Ce และทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณตำแหน่งกรดมากขึ้น

Yang และคณะ [13] ศึกษาอิทธิพลของการเติม Al ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา $PVSO_4 \cdot 2/ZrO_2$ ที่มีคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า Al ทำให้เฟส tetragonal ใน ZrO_2 มีความเสถียรมากขึ้น และการเติมหมู่ซัลเฟตเพียงเล็กน้อยทำให้ n-heptane เกิดปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันดีขึ้นและมีการเลือกทำปฏิกิริยาที่จำเพาะเจาะจงขึ้น การศึกษาบทบาทของ Al ในโครงสร้างของซัลเฟต-เซอร์โคเนียของ Dan และคณะ [14] ก็ให้ผลในทำนองเดียวกับ Yang และคณะ [13] คือ Al ทำให้โครงสร้าง ZrO_2 ในซัลเฟต-เซอร์โคเนียมีความเสถียรมากขึ้น

จากผลงานวิจัยข้างต้นที่แสดงว่าการเติม Ce หรือ Al ในซัลเฟต-เซอร์โคเนีย มีผลทำให้โครงสร้าง ตลอดจนสมบัติด้านการเร่งปฏิกิริยา ความเป็นกรด และความคงทนของซัลเฟต-เซอร์โคเนียเปลี่ยนแปลง งานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์ที่จะนำซัลเฟต-เซอร์โคเนียที่เติม Al หรือ Ce ในปริมาณต่างๆ มาทดสอบประสิทธิภาพและความคงทนในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ PFAD กับเอทานอล เพื่อหาสัดส่วนองค์ประกอบที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาดังกล่าว

2. การทดลอง

2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งเป็น 2 ขั้นตอน คือ ขั้นการตกตะกอนสารประกอบออกไซด์ และขั้นการเติมหมู่ซัลเฟต ขั้นที่ 1 หดสารละลายแอมโมเนียลงในบีกเกอร์ที่มีสารละลายของเกลือ $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ อยู่ เพื่อสร้างตะกอน $Zr(OH)_4$ โดยควบคุมอัตราการหยดสารละลายแอมโมเนียให้ค่า pH ในบีกเกอร์มีค่าคงที่ = 10 จากนั้นกรองตะกอนออกและนำไปอบแห้ง ขั้นที่ 2 เติมหมู่ซัลเฟตด้วยวิธี impregnation โดยนำผงของแข็งที่ได้จากขั้นที่ 1 มาจุ่มแช่ในสารละลาย $(NH_4)_2SO_4$ พร้อมปั่นกวนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นระเหยน้ำออกและนำของแข็งที่ได้ไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $600^\circ C$ นาน 4 ชั่วโมง

การเติม Al หรือ Ce ทำโดยผสม $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ หรือ $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ในสารละลายของ $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ เพื่อให้เกิดการตกตะกอนร่วมในขั้นที่ 1 แล้วจึงนำของแข็งที่ได้ไปเติมหมู่ซัลเฟตในขั้นที่ 2

งานวิจัยนี้ทำการปรับเปลี่ยนปริมาณของหมู่ซัลเฟตในช่วง 5 – 30 wt% และปริมาณ Al หรือ Ce โดยมี Zr:Al (หรือ Ce) = 20:1, 15:1, 10:1 โดยโมล ในการอภิปรายผลจะใช้สัญลักษณ์ $A-(xx)S-(yy)ZrO_2$ แทนตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้น โดยกำหนดให้

A คือ ชนิดสารเติมแต่ง (Al หรือ Ce)

xx คือ ร้อยละโดยมวลของซัลเฟต

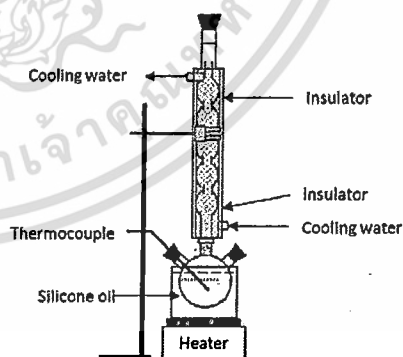
yy คือ สัดส่วนโดยโมลของ Zr ต่อสารเติมแต่ง (A)

สำหรับซัลเฟต-เซอร์โคเนียเกรดการค้าของบริษัท Wako Ltd. ที่นำมาใช้เปรียบเทียบจะแทนด้วย $(S-ZrO_2)_{com}$

2.2 การทดสอบปฏิกิริยา

รูปที่ 1 แสดงเครื่องปฏิกรณ์แบบกะอุณหภูมิคงที่ที่ใช้ในการทดสอบปฏิกิริยา การทดลองทำโดยใส่สารตั้งต้นทั้งสองชนิดและตัวเร่งปฏิกิริยาลงในขวดก้นกลมปล่อยให้เกิดปฏิกิริยา แล้วจึงเก็บตัวอย่างที่เวลา 10, 20, 30, 60, 120, 240, 300 นาที นำตัวอย่างที่ได้ไปวิเคราะห์หาค่า Acid Value (AV) ด้วยวิธีตามมาตรฐาน ASTM D 974-11 และนำค่า AV ที่ได้มาคำนวณค่าร้อยละการแปลงผันทางเคมี (X) ตามสมการที่ (1)

$$X_t = \frac{AV_{int} - AV_0}{AV_{int}} \quad (1)$$



รูปที่ 1 ชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบกะอุณหภูมิคงที่ที่ใช้ทดสอบปฏิกิริยา

สภาวะมาตรฐานที่ใช้ทดสอบปฏิกิริยา คือ อุณหภูมิ $80^\circ C$, ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 wt% เทียบกับกรดไขมันปาล์ม และสัดส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น (PFAD:EtOH) = 1:6

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3 การประเมินประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาประเมินจากร้อยละการแปลงผันทางเคมีที่สมดุล (X_{eq}), เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาจนเข้าสู่สมดุล (t_{eq}) และอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เวลาเริ่มต้น (r_{int}) โดยในงานวิจัยนี้ถือว่าปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลทางเคมีเมื่อค่าการแปลงผันทางเคมีมีการเปลี่ยนแปลงไม่เกิน 5% ของค่าที่วัดได้ ณ เวลา 1 ชั่วโมงก่อน ($X_1 - X_{t-1} < 0.05 X_{t-1}$)

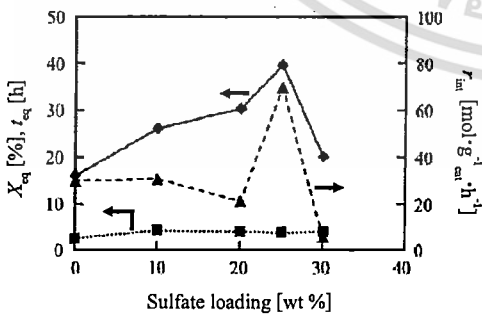
2.4 เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทำโดยนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ทำปฏิกิริยาดังวิธีเดียวกับที่อธิบายในหัวข้อ 2.2 จากนั้นหยุดปฏิกิริยาและนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วมาล้างด้วยเฮกเซนและอะซิโตน แล้วจึงนำไปทำปฏิกิริยาตามวิธีในหัวข้อ 2.2

3. ผลการทดลองและอภิปราย

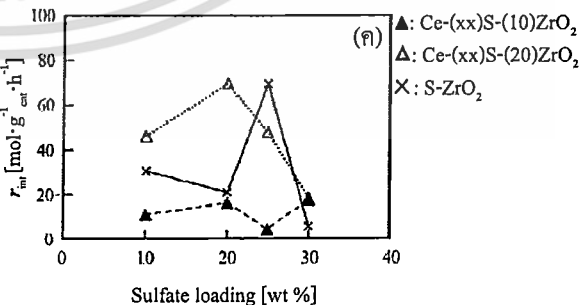
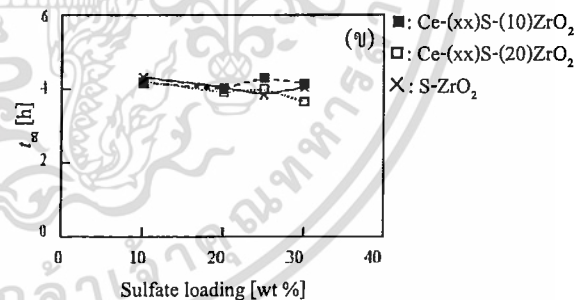
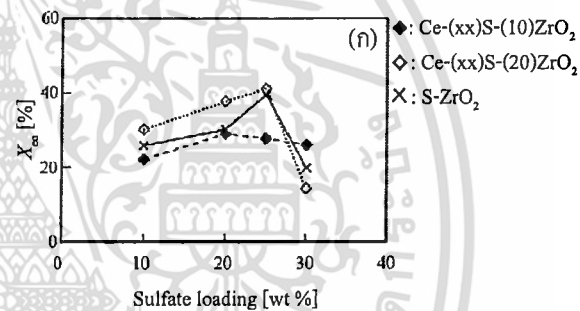
3.1 สัดส่วนองค์ประกอบที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยา

รูปที่ 2 แสดงให้เห็นว่าปริมาณหมู่ซัลเฟตมีผลต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของซัลเฟต-เซอร์โคเนียที่เตรียมขึ้น โดย ZrO_2 ที่ไม่มีหมู่ซัลเฟตสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ แต่มีประสิทธิภาพต่ำกว่า $(xx)S-ZrO_2$ โดยเมื่อปริมาณหมู่ซัลเฟตเพิ่มขึ้นทำให้ X_{eq} เพิ่มขึ้น จนมีค่าสูงที่สุดเมื่อเติมหมู่ซัลเฟต 25 wt% และลดลงเมื่อเติมหมู่ซัลเฟตเพิ่มเป็น 30 wt% การเติมหมู่ซัลเฟตในปริมาณ 10 - 20 wt% มีผลให้ r_{int} ลดลงเล็กน้อย และ r_{int} จะเพิ่มขึ้นอย่างเด่นชัดเมื่อมีปริมาณที่เหมาะสม คือ 25 wt% นอกจากนี้การเติมซัลเฟตมีผลทำให้ t_{eq} เพิ่มขึ้นเล็กน้อย



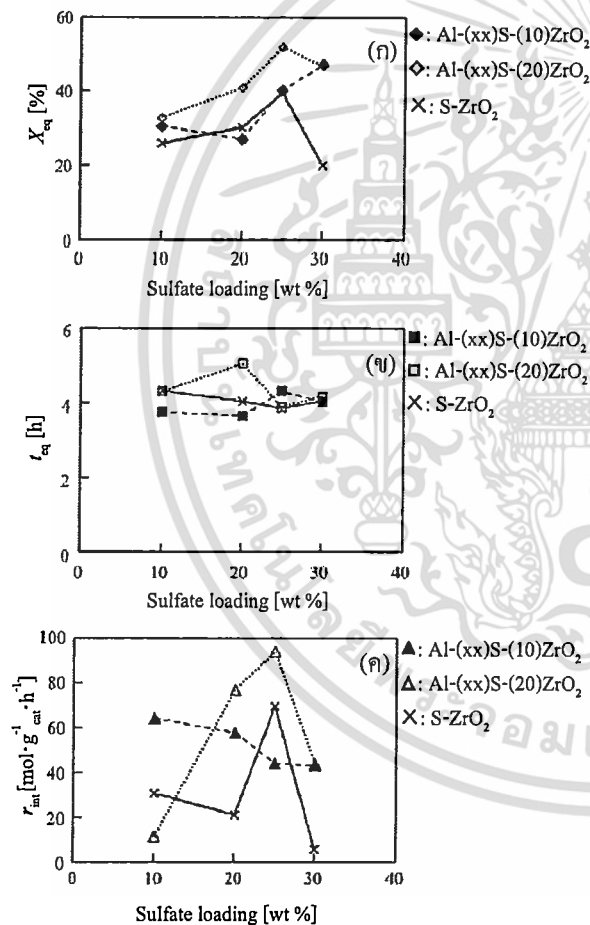
รูปที่ 2 อิทธิพลของปริมาณหมู่ซัลเฟตที่มีต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา $S-ZrO_2$; (●) X_{eq} , (■) t_{eq} , (▲) r_{int} (ทดสอบปฏิกิริยาที่ $T = 80^\circ C$, PFAD:EtOH = 1:6)

รูปที่ 3 (ก) - (ค) แสดงค่า X_{eq} , t_{eq} และ r_{int} ของ $Ce-(xx)S-(10)ZrO_2$ และ $Ce-(xx)S-(20)ZrO_2$ เทียบกับค่าของ $(xx)S-ZrO_2$ เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีหมู่ซัลเฟตหรือ (xx) เท่ากันจะเห็นว่า Ce ปริมาณน้อย (สัดส่วน $Zr:Ce = 20:1$) ส่งผลดีต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทำให้ X_{eq} และ r_{int} สูงขึ้น แต่เมื่อมี Ce มากขึ้น ($Zr:Ce = 10:1$) จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มี X_{eq} และ r_{int} ลดลง โดยปริมาณ Ce ที่เติมมีผลต่อ t_{eq} น้อยมาก สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีหมู่ซัลเฟต 30 wt% การเติม Ce ในสัดส่วน $Zr:Ce = 10:1$ ส่งผลดีเล็กน้อย แต่เมื่อพิจารณาประสิทธิภาพโดยรวมของทุกสัดส่วนองค์ประกอบพบว่า $(25)S-ZrO_2$ มีประสิทธิภาพโดยรวมสูงที่สุด จึงกล่าวได้ว่า Ce ไม่เหมาะสมที่จะนำมาปรับปรุงสมบัติของซัลเฟต-เซอร์โคเนียให้ดีขึ้น



รูปที่ 3 อิทธิพลของปริมาณ Ce ที่มีต่อ (ก) X_{eq} , (ข) t_{eq} และ (ค) r_{int} ของตัวเร่งปฏิกิริยา โดย xx มีค่า 10, 20, 25 และ 30

รูปที่ 4 (ก) - (ค) แสดงค่า X_{eq} , t_{eq} และ r_{int} ของ Al-(xx)S-(10)ZrO₂ และ Al-(xx)S-(20)ZrO₂ เทียบกับค่าของ (xx)S-ZrO₂ จะเห็นว่า Al ปริมาณน้อย (สัดส่วน Zr:Al = 20:1) มีผลทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้น คือ มีค่า X_{eq} และ r_{int} สูงขึ้น เมื่อพิจารณาประสิทธิภาพโดยรวมของทุกสัดส่วนองค์ประกอบแล้วพบว่า Al-(25)S-(20)ZrO₂ มีประสิทธิภาพสูงที่สุด ให้ค่า $X_{eq} = 51.99\%$, $t_{eq} = 3.90$ h, $r_{int} = 93.95 \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cat}\cdot\text{h}^{-1}$ ซึ่งดีกว่า (25)S-ZrO₂ จึงกล่าวได้ว่าการเติม Al สามารถปรับปรุงสมบัติของซัลเฟต-เซอร์โคเนียได้ โดยพบว่าสัดส่วนองค์ประกอบที่เหมาะสมที่สุด คือ Al-(25)S-(20)ZrO₂



รูปที่ 4 อธิบายผลของปริมาณ Al ที่มีต่อ (ก) X_{eq} , (ข) t_{eq} และ (ค) r_{int} ของตัวเร่งปฏิกิริยา โดย xx มีค่า 10, 20, 25 และ 30

เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้นในงานวิจัยนี้ทั้งหมด พบว่า Al-(25)S-(20)ZrO₂ มีประสิทธิภาพโดยรวมสูงที่สุด ซึ่งใกล้เคียงกับ

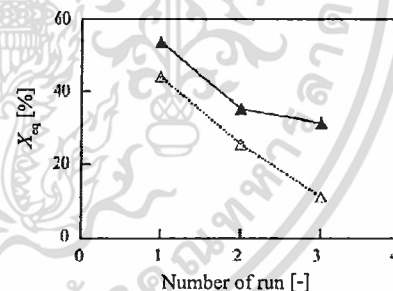
ซัลเฟต-เซอร์โคเนียเกรดการค้า (S-ZrO₂)_{com} ดังแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ประสิทธิภาพของ Al-(25)S-(20)ZrO₂ และ (S-ZrO₂)_{com} ในการเร่งปฏิกิริยาที่สภาวะมาตรฐาน

	X_{eq} [%]	t_{eq} [h]	r_{int} [$\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cat}\cdot\text{h}^{-1}$]
(S-ZrO ₂) _{com}	50.79	4.0	100.93
Ce-(25)S-(20)ZrO ₂	41.20	4.0	48.10
Al-(25)S-(20)ZrO ₂	51.99	3.9	93.95

3.2 เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

รูปที่ 5 แสดงการเปลี่ยนแปลงของ X_{eq} เมื่อใช้ Al-(25)S-(20)ZrO₂ ทำปฏิกิริยาซ้ำรวม 3 ครั้ง เปรียบเทียบกับเมื่อใช้ (25)S-ZrO₂ จะเห็นว่าค่า X_{eq} ของ (25)S-ZrO₂ มีค่าลดลงทุกครั้งเมื่อนำมาใช้งานซ้ำ แต่ค่า X_{eq} ของ Al-(25)S-(20)ZrO₂ มีค่าลดลงเมื่อนำมาใช้งานซ้ำเป็นครั้งที่ 2 แต่จะลดลงน้อยมากเมื่อถูกนำมาใช้งานในครั้งถัดไป จึงสรุปว่าการเติม Al ในซัลเฟต-เซอร์โคเนีย สามารถเพิ่มเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อใช้เร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันได้



รูปที่ 5 เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อนำมาใช้ซ้ำ (▲) 20Al-(25)S-ZrO₂; (△) (25)S-ZrO₂ ทดสอบปฏิกิริยาที่ 80 °C, PFAD:EtOH = 1:6, ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 wt%

4. สรุป

การสังเคราะห์ซัลเฟต-เซอร์โคเนียที่มีประสิทธิภาพและความคงทนสูงสำหรับการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันปาล์มกับเอทานอล สามารถทำได้โดยใช้ Al เป็นสารเติมแต่ง และเตรียมแบบ 2 ชั้นคอน คือ เริ่มจาก

40 การประกอบออกไซด์ผสมของ Al กับ Zr จากนั้นจึงนำเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไปเติมหมู่ซัลเฟตในขั้นถัดไปด้วยการทำ impregnation ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี $Zr:Al = 20:1$ โดยโมล และมีซัลเฟต 25 wt % ($Al-(25)S-(20)ZrO_2$) มีประสิทธิภาพโดยรวมสูงสุด ให้ค่า $X_{eq} = 51.99\%$, $t_{eq} = 3.90$ h, $r_{int} = 93.95 \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ และมีเสถียรภาพสูงกว่ากรณีไม่เติม Al และมีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับซัลเฟต-เซอร์โคเนียเกรดการค้า

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.) ประจำปี 2555 และสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

6. รายการสัญลักษณ์

AV_{int}	Acid Value ที่เวลาเริ่มทำปฏิกิริยา	$[\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{sample}}]$
AV_t	Acid Value ที่ชั่วโมง t	$[\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{sample}}]$
r_{int}	อัตราการทำปฏิกิริยาที่เวลาเริ่มต้น	$[\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}]$
X_t	ค่าการแปลงพันธะเคมีของ PFAD ที่ t	$[\%]$
X_{t-1}	ค่าการแปลงพันธะเคมีของ PFAD ที่ $t-1$	$[\%]$
X_{eq}	ค่าการแปลงพันธะเคมีของ PFAD ที่สมดุล	$[\%]$
t_{eq}	เวลาในการทำปฏิกิริยาจนเข้าสู่สมดุล	$[\text{h}]$

7. เอกสารอ้างอิง

- [1] D. Y. C. Leung, X. Wu and M. K. H. Leung, "A review on biodiesel production using catalyzed transesterification", *Applied Energy*, vol.87, pp.1083-1095, 2010.
- [2] S. Chongkhong, C. Tongurai, P. Chetpattananondh, C. Bunyakan, "Biodiesel production by esterification of palm fatty acid distillate" *Biomass and Bioenergy*, vol.31, pp.563-568, 2007.
- [3] Z. Helwani, M.R. Othman, N. Aziz, W. J. N. Fernando, J. Kim, "Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review", *Fuel Processing Technology*, vol.90, pp.1502-1514, 2009.
- [4] M. K. Lam, K. T. Lee, A. R. Mohamed, "Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review", *Biotechnology Advances*, vol.28, pp.500-518, 2010.
- [5] J. Jitputti, B. Kitiyanan, P. Rangsunvigit, K. Bunyakiat, L. Attanatho, P. Jenvanitpanjakul, "Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts", *Chemical Engineering Journal*, vol.116, pp.61-66, 2006.
- [6] P. Mongkolbovornkij, V. Champreda, W. Suthisripok, N. Laosiripojana, "Esterification of industrial-grade palm fatty acid distillate over modified ZrO_2 with (WO_3 , SO_4 and TiO_2): Effects of co-solvent adding and water removal", *Fuel Processing Technology*, vol.91, pp.1510-1516, 2010.
- [7] J. M. Encinar, J. F. Gonzalez, A. Rodriguez-Reinares, "Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization", *Fuel Processing Technology*, vol.88, pp.513-522, 2007.
- [8] M. Raita, V. Champreda, N. Laosiripojana, "Biocatalytic ethanolysis of palm oil for biodiesel production using microcrystalline lipase in *tert*-butanol system", *Process Biochemistry*, vol.45, pp.829-834, 2010.
- [9] R. C. Rodrigues, G. Volpato, M. A. Z. Ayub, K. Wada, "Lipase-catalyzed ethanolysis of soybean oil in a solvent-free system using central composite design and response surface methodology", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol.83, pp.849-854, 2008.
- [10] J. M. Marchetti, A. F. Errazu, "Biodiesel production from acid oils and ethanol using a solid basic resin as catalyst" *Biomass and Bioenergy*, vol.34, pp.272-277, 2010.
- [11] B. M. Reddy, P. M. Sreekanth, P. Lakshmanan, A. Khan, "Synthesis, characterization and activity study of $SO_4^{2-}/Ce_xZr_{1-x}O_2$ solid superacid catalyst", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol.244, pp.1-7, 2006.
- [12] J. R. Sohn, S. H. Lee, J. S. Lim, "New solid superacid catalysts prepared by doping ZrO_2 with Ce and modifying with sulfate and its catalytic activity for acid catalysis", *Catalysis Today*, vol.116, pp.143-150, 2006.
- [13] Y.-C. Yang, H.-S. Weng, "Al-promoted $Pt/SO_4^{2-}/ZrO_2$ with low sulfate content for n-heptane isomerization", *Applied Catalysis A: General*, vol.384, pp.94-100, 2010.
- [14] Y. M. Dan, Y. Zh. Mi, D. T. Tian, "Preparation and application of $S_2O_8^{2-}/ZrO_2-Al_2O_3$ solid superacid catalysts", *Chinese Journal of Applied Chemistry*, vol.18, pp.840, 2001.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ต้นฉบับบทความ (ฉบับย่อ):

ส่งนำเสนอในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ (RSCE2013)

Esterification of palm fatty acid distillate (PFAD) with ethanol over sulfate-zirconia ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$) prepared by impregnation method was investigated in this study. Composition of the catalyst was varied as follows. Sulfate contents were 10, 20, 25 and 30 %wt. Additive was Al or Ce with the molar ratios of Zr to additive were 20:1, 15:1 and 10:1. The reaction test was performed using an isothermal batch reactor operated at 80°C , PFAD : ethanol = 1:6, catalyst amount = 0.5 %wt. The results showed that the additives, Al or Ce, increased the fraction of Lewis type acid site and had negative effects on the performance of the catalysts. Addition of Al with appropriate amount slightly enhanced performance of the catalysts. The catalyst with sulfate content of 25 %wt and Zr:Al of 20:1 ($20\text{Al-ZrO}_2/25\text{SO}_4^{2-}$) showed the highest performance amongst the prepared catalyst used in this study. Its performance and stability were nearly equal to the commercial one.

ข้อมูลประวัติคณะผู้วิจัย

ประวัติส่วนตัว

ชื่อ-สกุล ดร.ดวงกมล ณ ระนอง

ตำแหน่งปัจจุบัน รองศาสตราจารย์

ประวัติการศึกษา

ชื่อปริญญา	สาขา	สถาบันที่จบ	ปีที่จบ
วศ.บ.	วิศวกรรมเคมี	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	2537
M. Eng.	Chemical Engineering	Tokyo Institute of Technology	2541
D. Eng.	Chemical Engineering	Tokyo Institute of Technology	2545

สาขาวิจัยที่มีความชำนาญพิเศษ

Heterogeneous Catalytic Reaction Engineering, Catalytic Reactor Design

รางวัลด้านวิชาการ/ด้านวิจัย/งานสร้างสรรค์ (ด้านศิลปะ หรืออื่นๆ) ที่ได้รับ

ปี พ.ศ.	ชื่อรางวัล	สถาบันที่ให้
2542	การเสนอผลงานดีเด่นในงานประชุมวิชาการของสมาคมวิศวกรรมเคมีสาขา คัดค้านโต	สมาคมวิศวกรรมเคมีประเทศญี่ปุ่น (สาขา คัดค้านโต)

ทุนการศึกษาและทุนวิจัยที่เคยได้รับ

ปี พ.ศ.	ทุนการศึกษาและทุนวิจัย	สถาบันที่ให้
2537	ทุนศึกษาต่อระดับปริญญาโทและเอก โครงการพัฒนาอาจารย์	ทบวงมหาวิทยาลัย
2547	Hitachi Research Scholarship	The Hitachi Scholarship Foundation
2548-2549	JSPS Postdoctoral Fellowship	Japan Society for the Promotion of Science

ผลงานวิจัย/งานสร้างสรรค์

ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์เผยแพร่ (ระดับนานาชาติ)

1. Yoshikawa, T., Na-Ranong, D., Tago, T., Masuda, T. "Oxidative Cracking of Aromatic Compounds Related to Lignin Constituents with Steam Using ZrO₂-Al₂O₃-FeO_x Catalyst" Journal of the Japan Petroleum Institute, 53 (2010) 178-183. (IMF = 0.541)

การเสนอผลงานวิชาการ (ระดับนานาชาติ)

1. Ratiporn Chantayapaibool, Pasinee Saeng-arayakul, Nuntaporn Trisinsomboon, Ratanaporn Yuangsawad and Duangkamol Na-Ranong "Synthesis of CeO_2ZrO_2 Nanofibers by Electrospinning Technique" *the 22nd International Symposium on Chemical Reaction Engineering (ISCRE 22)*, Maastricht, the Netherlands, Sep, 2012
2. D. Na-Ranong, P. Kitchaiya and R. Yuangsawad "Removal of steryl glucosides in palm oil based biodiesel by adsorption on an acid treated resin" *the anniversary 20th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2012 and the 15th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction PRES 2012*, Prague, Czech Republic, Aug, 2012
3. D. Na-Ranong, R. Yuangsawad, "Removal of phosphate in wastewater using an oyster shell derived CaO" *the anniversary 20th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2012 and the 15th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction PRES 2012*, Prague, Czech Republic, Aug, 2012
4. Preeyaporn Puangkamlai, Ratanaporn Yuangsawad, Duangkamol Na-Ranong, "Preparation of CaO Catalysts from Oyster Shell Waste for Transesterification of Palm Oil with Methanol" *The 17th Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE)*, Thailand, 2010

ผลงานสิทธิบัตร/สิ่งประดิษฐ์/งานสร้างสรรค์ (ศิลปะ หรือ อื่นๆ)

1. สิ่งประดิษฐ์ "เครื่องแยกและนำกลับโพลีเมอร์ที่ไวต่อความร้อนแบบต่อเนื่อง"
เลขที่คำขอ 0901000967
ผู้ร่วมประดิษฐ์ สุรพิชญ ลอยกุลนันท์, นวีวรรณ กงแก้ว, ดวงกมล ณ ระนอง, ชัยวุฒิ สายแสงธรรม
2. สิ่งประดิษฐ์ "กระบวนการนำกลับสารกลุ่มสเตอรอลกลูโคไซด์จากน้ำมันชีวภาพ"
เลขที่คำขอ 1201004932
ผู้ร่วมประดิษฐ์ ดวงกมล ณ ระนอง, กษมาวรรณ เตารัตน์, ประกอบ กิจไชยา, รัตนากร ยวงสวัสดิ์