

รายงานการวิจัย
เรื่อง

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟต-เซอร์โคเนีย
สำหรับการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ



ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากงบประมาณเงินรายได้ประจำปีงบประมาณ 2554
คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังที่ได้ให้ทุนสนับสนุนงานวิจัย

ขอขอบคุณ บริษัทน้ำมันพีชปทุม (จำกัด) ที่อนุเคราะห์กรดไขมันปาล์มที่ใช้ในงานวิจัย

คณะผู้วิจัย
กันยายน 2554



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทสรุปย่อโครงการ

ชื่อโครงการวิจัย (ภาษาไทย) การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟต-เซอร์โคเนียสำหรับการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ

ชื่อโครงการวิจัย (ภาษาอังกฤษ) Synthesis of sulfated zirconia catalysts for biodiesel production

แหล่งเงินทุน งบประมาณเงินรายได้คณะวิศวกรรมศาสตร์ประจำปีงบประมาณ 2554

จำนวนเงิน 64,900 บาท

ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2553 – 30 กันยายน 2554

หัวหน้าโครงการ พร้อมระบุหน่วยงานต้นสังกัดและอีเมล

ชื่อ-สกุล (ภาษาไทย) นางสาว ดวงกมล ณ ระนอง

ชื่อ-สกุล (ภาษาอังกฤษ) Ms. Duangkamol Na-Ranong

สัดส่วนการวิจัย 100 เปอร์เซ็นต์

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์

โทรศัพท์ 02-3298360-3 ต่อ 169

โทรสาร 02-3298360-3 กต 4

อีเมล knduangk@kmitl.ac.th

ผู้ช่วยวิจัย นักศึกษาระดับปริญญาตรี หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

1. น.ส.ดวงหทัย ถาวรวัฒนเจริญ
2. น.ส.ดวงรัตน์ ไกวิทวรพงศ์
3. น.ส.วีรณัฐ กุลจรัสปรกรณ์

ผลงาน:

1. ปริญญานิพนธ์ หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ประจำปีการศึกษา 2554 เรื่อง การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนียเพื่อเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันปาล์มกับเมทานอล
2. ต้นฉบับบทความวิจัยเพื่อตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับประเทศ (วิศวกรรมลาดกระบัง)

คำสำคัญ: ซัลเฟต-เซอร์โคเนีย, ไบโอดีเซล, เมทิลเอสเทอร์, เอสเทอร์ฟิเคชัน, กรดไขมันปาล์ม

Keywords: sulphate-zirconia, biodiesel, methyl ester, esterification, palm fatty acid distillate

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันปาล์ม (PFAD) กับเมทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$) ที่เตรียมโดยใช้ ZrOCl_2 และ $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ เป็น precursor และใช้ H_2SO_4 และ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ เป็นสารที่ให้หมู่ซัลเฟต และมีการเติมสารเติมแต่ง (Al, Ce หรือ Fe) ในสัดส่วนต่างๆ สภาวะมาตรฐานที่ใช้ทดสอบปฏิกิริยา คือ อุณหภูมิ 65°C , สัดส่วน PFAD ต่อเมทานอล = 1:5 โดยโมล, น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่อน้ำหนัก PFAD = 0.02 เมื่อนำค่าร้อยละผลได้ของ fatty acid methyl ester (Y_{FAME}) ที่ได้หลังทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะนาน 6 ชม. มาเปรียบเทียบกับพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่เตรียมจาก $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ ให้ Y_{FAME} สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่เตรียมจาก ZrOCl_2 ประมาณ 1.2 เท่า และเมื่อใช้ H_2SO_4 เป็นสารให้หมู่ซัลเฟตจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีประสิทธิภาพสูงกว่าเมื่อใช้ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ประมาณ 1.1 เท่า ในงานวิจัยนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่มีซัลเฟต 25%wt ให้ค่า Y_{FAME} สูงที่สุดเท่ากับ 55.76% นอกจากนี้พบว่า การเติม Al, Ce หรือ Fe ลงไป ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาต่ำลงเป็นสัดส่วนกับปริมาณสารเติมแต่งที่เติมลงไป การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) แสดงให้เห็นว่าบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ มีตำแหน่งกรดทั้งแบบลิวอิสและแบบบรอนสเตด และสารเติมแต่งที่เติมมีผลให้สมบัติของตำแหน่งกรดแบบบรอนสเตดเปลี่ยนแปลงและเป็นสาเหตุให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง

Abstract

Catalytic activity of sulphated zirconia towards esterification of palm fatty acid distillate (PFAD) with methanol has been investigated. The catalysts were prepared using ZrOCl_2 or $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ as a precursor and using H_2SO_4 and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ as a sulphating agent. Al, Ce and Fe with various amounts were added into the prepared catalysts. The catalytic activity was measured using a batch reactor operated at the standard condition; reaction temperature = 65°C , molar ratio of PFAD and MeOH = 1:5, weight ratio of the catalyst and PFAD = 0.02, reaction time = 6 h. The results showed that the $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ prepared from $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ gave the yield of FAME (Y_{FAME}) 1.2 times higher than the one from ZrOCl_2 . The $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ prepared using H_2SO_4 as sulphating agent gave Y_{FAME} c.a. 1.1 times higher than the one using $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Among the catalysts prepared in this study, the $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ with SO_4^{2-} loading of 25 wt% gave the highest $Y_{\text{FAME}} = 55.76\%$. Furthermore, the addition of Al, Ce or Fe resulted in reducing catalytic activity of the catalysts. Functional group analysis using FT-IR technique revealed that the acid sites existing on the surface of the catalysts consisted of both Lewis and Brønsted types. The additives mainly affected the properties of the Brønsted acid sites and caused the reduction of the catalytic activity.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	II
บทสรุปย่อโครงการ	III
บทคัดย่อ	IV
Abstract	IV
สารบัญ	V
สารบัญรูป	VI
สารบัญตาราง	VII
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ของงานวิจัย	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	3
2.1 ปฏิกริยาในกระบวนการสังเคราะห์ไบโอดีเซล	3
2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย (Sulfate Zirconia, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$)	3
2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	6
บทที่ 3 การดำเนินงานวิจัย	10
3.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย	10
3.2 การทดสอบปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน	11
3.3 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา	12
บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง	13
4.1 วิธีเตรียม	13
4.2 ชนิดของสารเริ่มต้น	15
4.3 สารให้หมู่ซัลเฟต	17
4.4 สารเติมแต่ง	19
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	26
5.1 สรุปผลการวิจัย	26
5.2 ข้อเสนอแนะ	26
เอกสารอ้างอิง	27

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

	หน้า	
รูปที่ 2-1	กลไกการเกิด $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ โดย Kumbhar และคณะ	4
รูปที่ 2-2	ตำแหน่งกรดบรอนสเตดและกรดลิวอิสโดย Arata และ Hino Microscope	4
รูปที่ 2-3	กลไกการเกิดปฏิกิริยาของกรดลิวอิส	5
รูปที่ 2-4	โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ce-ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$	9
รูปที่ 3-1	เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทดสอบปฏิกิริยา	11
รูปที่ 4-1	สเปกตรัม FT-IR ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วย วิธีเคลือบฝัง และ วิธีตกตะกอนร่วม	14
รูปที่ 4-2	สเปกตรัม FT-IR ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝัง และใช้เกลือคลอไรด์และเกลือไนเตรตของ Zr เป็น precursor	16
รูปที่ 4-3	ร้อยละผลได้ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ สำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ PFAD กับ MeOH (อุณหภูมิ 65°C; เวลาทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง) เปรียบเทียบกรณีที่ใช้ H_2SO_4 และ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ เป็นสารให้หมู่ซัลเฟต	17
รูปที่ 4-4	สเปกตรัม FT-IR ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่มี (a) H_2SO_4 และ (b) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ เป็นสารให้หมู่ซัลเฟต	18
รูปที่ 4-5	ร้อยละผลได้ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่มี Al เป็นสารเติมแต่ง เมื่อใช้เร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ PFAD กับ MeOH (อุณหภูมิ 60°C; เวลาทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง)	19
รูปที่ 4-6	สเปกตรัม FT-IR ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่มีการเติม Al ในสัดส่วน Zr:Al = 10:1, 15:1, 20:1 เปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่เติม Al	20
รูปที่ 4-7	ร้อยละผลได้ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่มี Ce เป็นสารเติมแต่ง เมื่อใช้เร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ PFAD กับ MeOH (อุณหภูมิ 60°C; เวลาทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง)	21
รูปที่ 4-8	สเปกตรัม FT-IR ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่มีการเติม Ce ในสัดส่วน Zr:Ce = 10:1, 15:1, 20:1 เปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่เติม Ce	22
รูปที่ 4-9	ร้อยละผลได้ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่มี Fe เป็นสารเติมแต่ง เมื่อใช้เร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ PFAD กับ MeOH (อุณหภูมิ 60°C; เวลาทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง)	23
รูปที่ 4-10	สเปกตรัม FT-IR ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่มีการเติม Fe ในสัดส่วน Zr:Fe = 10:1, 15:1, 20:1 เปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่เติม Fe	24
รูปที่ 4-11	ร้อยละผลได้ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่มีสารเติมแต่ง (A) ชนิด Al, Ce และ Fe เมื่อใช้เร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ PFAD กับ MeOH (อุณหภูมิ 60°C; เวลาทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง)	25

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2-1 แสดงสมบัติของ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$	6
ตารางที่ 2-2 องค์ประกอบทางเคมีต่างๆของตัวเร่งปฏิกิริยา	9
ตารางที่ 4-1 ร้อยละผลได้โดยเปรียบเทียบวิธีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$	13
ตารางที่ 4-2 ตำแหน่งสเปกตรัม FTIR ของหมู่ฟังก์ชันในตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$	13
ตารางที่ 4-3 ร้อยละผลได้โดยเปรียบเทียบ Precursor ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$	15



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย

ปัจจุบันน้ำมันดิบมีราคาสูงขึ้นและมีแนวโน้มว่ากำลังจะหมดไป จึงมีการรณรงค์ให้ประหยัดน้ำมันและเพิ่มสัดส่วนการใช้ไบโอดีเซลซึ่งเป็นพลังงานทดแทนที่ผลิตได้ในประเทศมากขึ้น ไบโอดีเซลเป็นสารประกอบเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอล ในกรณีที่วัตถุดิบในการผลิตเป็นน้ำมันพืชคุณภาพต่ำที่มีกรดไขมันอิสระและน้ำเจือปนอยู่จะต้องกำจัดกรดไขมันอิสระออกก่อนโดยนำไปทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกับเมทานอล ซึ่งกระบวนการผลิตในปัจจุบันนิยมใช้สารละลายเบสแก่และกรดแก่ในการทำปฏิกิริยา ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันและเอสเทอร์ฟิเคชัน ทำให้ต้องนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปล้างน้ำแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออก จึงมีข้อเสีย คือ กระบวนการมีความยุ่งยาก ไม่สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้ และมีน้ำเสียเกิดขึ้นปริมาณมาก เนื่องจากปริมาณความต้องการใช้ไบโอดีเซลเพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่องจึงจำเป็นต้องพัฒนาเทคโนโลยีที่ไม่ยุ่งยากซับซ้อน เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และมีต้นทุนในการดำเนินงานต่ำ ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันซึ่งทำหน้าที่เปลี่ยนกรดไขมันเป็นเมทิลเอสเทอร์ลดการเกิดสบู่ในกรณีที่สารตั้งต้นที่มีกรดไขมันอิสระและน้ำเจือปนอยู่ปริมาณมาก จึงมีความสำคัญเพราะทำให้สามารถใช้วัตถุดิบที่มีราคาถูกในการผลิตไบโอดีเซลได้ กรดไขมันปาล์ม (Palm Fatty Acid Distillate; PFAD) เป็นผลพลอยได้จากกระบวนการทำน้ำมันปาล์มให้บริสุทธิ์ที่มีปริมาณเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องตามความต้องการของน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ที่นำไปทำไบโอดีเซลจึงจำเป็นต้องหาแนวทางการนำ PFAD ไปใช้ให้เกิดประโยชน์ การนำ PFAD ไปเป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซลโดยตรงเป็นแนวทางหนึ่งที่สามารถตอบสนองความต้องการใช้ไบโอดีเซล ดังนั้นจึงมีความจำเป็นในการพัฒนาเทคโนโลยีการผลิตไบโอดีเซลโดยตรงจาก PFAD

โครงการวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ในการศึกษาและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งที่มีฤทธิ์เป็นกรดเพื่อใช้เร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่าง PFAD และเมทานอลเพื่อผลิตเมทิลเอสเทอร์ โดยเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย (Sulfated Zirconia; $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$) ที่เป็นของแข็งสามารถแยกออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่าย มีความเป็นกรดสูง และมีรายงานว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้สามารถเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการหมู่ฟังก์ชันกรดได้ดี แต่ก็มีข้อเสียคือมีเสถียรภาพต่ำจึงยังไม่ถูกนำไปใช้ในกระบวนการผลิตเชิงพาณิชย์ เนื่องจากสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นกับตัวแปรในขั้นตอนการเตรียม เช่น วิธีเตรียม, ชนิด Precursor, ชนิดสารให้หมู่ซัลเฟต, ปริมาณองค์ประกอบ และชนิดสารเติมแต่ง

โครงการวิจัยนี้จึงทำการทดลองเพื่อหาประสิทธิภาพและสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการเตรียมภายใต้สภาวะต่างๆ เพื่อให้ได้องค์ความรู้ที่เป็นแนวทางในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนียประสิทธิภาพสูงสำหรับการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันปาล์มกับเมทานอล

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

ศึกษาอิทธิพลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟต-เซอร์โคเนียที่มีต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันปาล์มกับเมทานอล

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1.3.1 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟต-เซอร์โคเนียโดยปรับเปลี่ยน ชนิด precursor, สารให้หมู่ซัลเฟต, ปริมาณซัลเฟต และสารเติมแต่ง
- 1.3.2 ทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันปาล์ม (PFAD) กับเมทานอล (CH_3OH) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกะทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 65°C , สัดส่วนโดยโมลของ PFAD ต่อ CH_3OH เท่ากับ 1:5 น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ PFAD เท่ากับ 0.02 และวิเคราะห์หาองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี (Gas Chromatograph) เพื่อหาร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์

1.4 ประโยชน์ของงานวิจัย

- 1.4.1 ทราบแนวทางการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนียที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันปาล์ม (PFAD) กับเมทานอล (CH_3OH)
- 1.4.2 เป็นการพัฒนากระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม

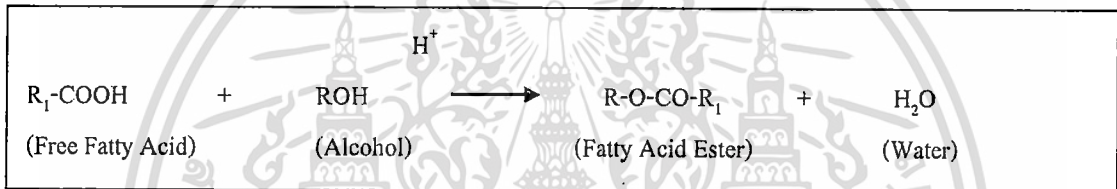
บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

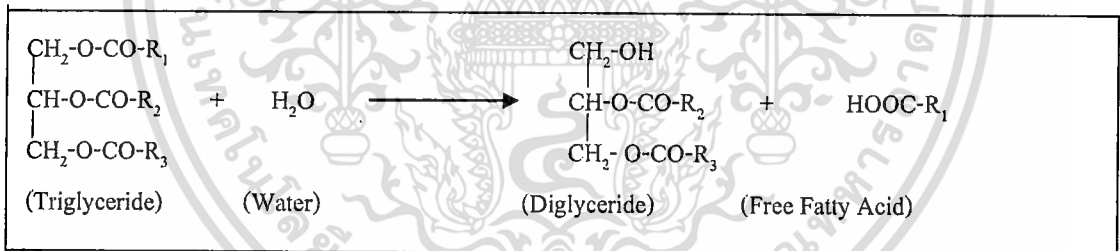
2.1 ปฏิกริยาในกระบวนการสังเคราะห์ไบโอดีเซล

ปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชันและปฏิกริยาไฮโดรไลซิส ซึ่งเกิดเป็นปฏิกริยาสองขั้นตอน โดยสารตั้งต้นของปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชันคือ น้ำมันพืช หรือไขมันสัตว์ ทำปฏิกริยากับแอลกอฮอล์ เช่น เมทานอล หรือ เอทานอล แต่น้ำมันพืช หรือไขมันสัตว์ที่ใช้มีกรดไขมันอิสระในปริมาณมาก และมีน้ำปนอยู่ โดยน้ำที่ปนอยู่ในน้ำมันจะเกิดปฏิกริยาไฮโดรไลซิสกับไตรกลีเซอไรด์ได้เป็นกรดไขมันอิสระ และจะเกิดปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกับแอลกอฮอล์ต่อไป ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังนี้

ปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน



ปฏิกริยาไฮโดรไลซิส



2.2 ตัวเร่งปฏิกริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย (Sulfate Zirconia, SO_4^{2-}/ZrO_2)

ตัวเร่งปฏิกริยา SO_4^{2-}/ZrO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกริยา SO_4^{2-}/ZrO_2 มีค่าความเป็นกรดสูง (Superacid Catalyst) จึงเป็นตัวเร่งปฏิกริยาที่อาจนำมาใช้แทนตัวเร่งปฏิกริยาที่เป็นสารละลายกรดแก่ได้ โดยความเป็นกรดเกิดขึ้นจากอันตรกิริยาระหว่างหมู่ซัลเฟตกับโลหะออกไซด์ ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกริยา SO_4^{2-}/ZrO_2 มีความว่องไวในการทำปฏิกริยา นิยมนำไปใช้ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี เช่น ในปฏิกริยาไอโซเมอไรเซชัน แอลคิลเลชัน ของสารไฮโดรคาร์บอน นอกจากนี้ยังนำไปใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลอีกด้วย

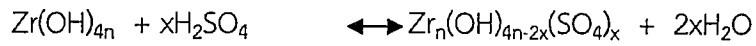
โครงสร้างของซัลเฟตเซอร์โคเนีย (SO_4^{2-}/ZrO_2) [1-2]

กลไกในการเกิด SO_4^{2-}/ZrO_2 มี 2 ขั้นตอนคือ ขั้นแรกจะเกิดในระหว่างการเติมหมู่ซัลเฟต

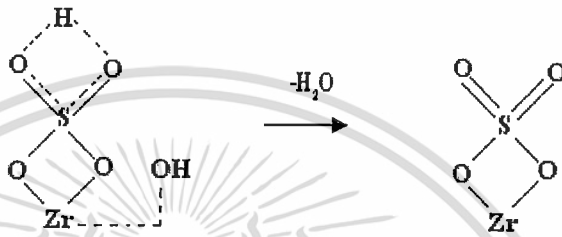
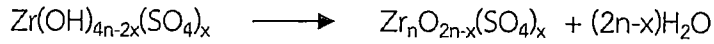
ด้วยวิธีเคลือบฝังโดยจะเกิดปฏิกริยาเคมีระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลและซัลเฟตไอออน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

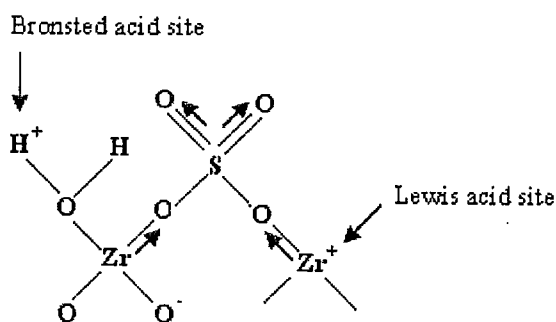


ขั้นตอนที่สองจะเกิดในระหว่างการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาโดยมีการกำจัดโมเลกุลน้ำออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 2.1 กลไกการเกิด $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ โดย Kumbhar และคณะ [3]

โครงสร้างนี้จะเป็นโครงสร้างที่สำคัญในการเร่งปฏิกิริยา โดยหมู่ซัลเฟตที่เติมลงไปจะไปเกาะบนพื้นผิวของเซอร์โคเนียอย่างไม่สม่ำเสมอ ปริมาณตำแหน่งของกรดลิวอิสและกรดบรอนสเตดที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ จะขึ้นกับความเข้มข้นของซัลเฟต คือ ปริมาณของตำแหน่งกรดบรอนสเตดมาก เมื่อความเข้มข้นของซัลเฟตบริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาสูง และที่บริเวณพื้นผิวที่มีความเข้มข้นของซัลเฟตน้อย จะมีแต่ตำแหน่งของกรดลิวอิส ไม่พบตำแหน่งของกรดบรอนสเตด ตำแหน่งของกรดลิวอิสสามารถรับอิเล็กตรอนจากโมเลกุลอื่นได้ ซึ่งทำให้เกิดตำแหน่งที่เป็นกรดส่วนการเกิดตำแหน่งกรดบรอนสเตดนั้นขึ้นอยู่กับอันตรกิริยาของโมเลกุลของน้ำกับซัลเฟตไอออน นอกจากนี้ตำแหน่งกรดบรอนสเตดยังขึ้นกับปริมาณน้ำที่ตกค้างในตัวเร่งปฏิกิริยาโดยถ้ามีการดึงน้ำออกจากตัวเร่งปฏิกิริยามาก จะทำให้ตำแหน่งกรดบรอนสเตดน้อย ตำแหน่งกรดบรอนสเตดและตำแหน่งกรดลิวอิสแสดงดังรูปที่ 2.2



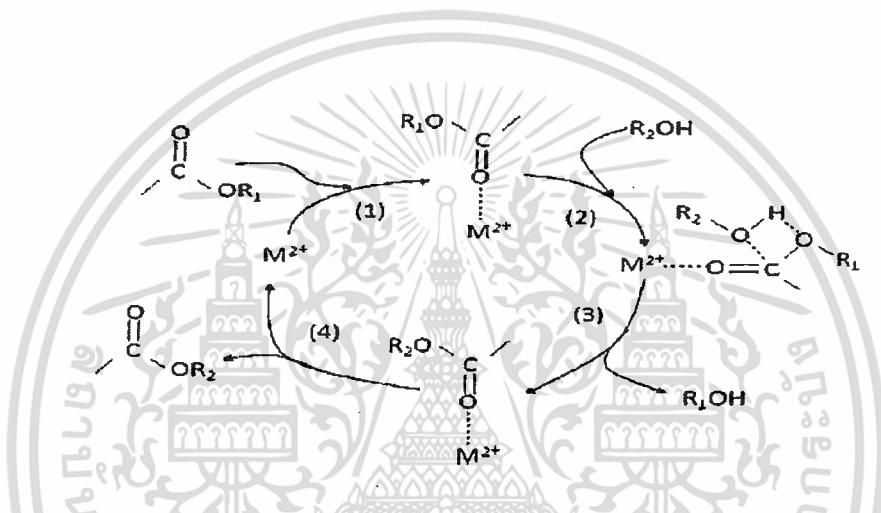
รูปที่ 2.2 ตำแหน่งกรดบรอนสเตดและกรดลิวอิสโดย Arata และ Hino [7]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ทั้งการรับสงวนลิขสิทธิ์และการเผยแพร่ เมื่อผู้รู้ ผู้เห็น หรือผู้เขียนมีอำนาจการดำเนินการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ มีความเป็นกรดสูงเนื่องจากมีทั้งกรดลิวอิสและกรดบรอนสเตดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาของตำแหน่งกรดบรอนสเตดและตำแหน่งกรดลิวอิสนั้นจะขึ้นอยู่กับชนิดของปฏิกิริยา กล่าวคือ ตำแหน่งกรดบรอนสเตดจะมีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันส่วนตำแหน่งกรดลิวอิสจะมีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันมากกว่า

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

เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ มีทั้งกรดบรอนสเตดและกรดลิวอิสดังนั้นกลไกในการเกิดปฏิกิริยาจึงเกิดโดยกรดบรอนสเตดและกรดลิวอิส การเร่งปฏิกิริยาของกรดลิวอิสแสดงดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของกรดลิวอิส [4]

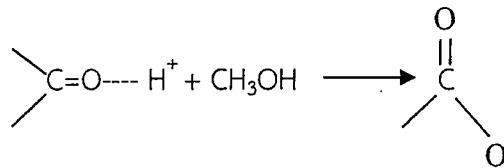
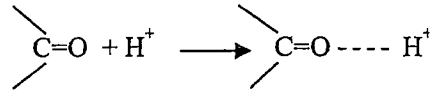
กลไกในการเกิดปฏิกิริยาบนตำแหน่งกรดลิวอิส คือ

- (1) เกิดสารเชิงซ้อนของลิวอิสโดยจะทำให้เกิดอิเล็กโทรไฟล์ (Electrophiles) จำนวนมากในขั้นตอนแรกของการเกิดปฏิกิริยา
- (2) สารเชิงซ้อนของลิวอิสเกิดพันธะกับนิวคลีโอไฟล์ของแอลกอฮอล์
- (3) มีเอสเทอร์ใหม่เกิดขึ้น
- (4) เอสเทอร์ที่เกิดขึ้นนี้จะคายซับออกจากตำแหน่งกรดลิวอิส

วัฏจักรนี้จะเกิดซ้ำต่อไป แต่ถ้าความแรงของกรดลิวอิสมากเกินไปก็จะไม่เกิดการคายซับของผลิตภัณฑ์สำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันปาล์มจะเกิดน้ำขึ้นทำให้กรดลิวอิสเสื่อมสภาพลงและกรดบรอนสเตดจะมีผลในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันมากกว่ากรดลิวอิสเนื่องจากกรดบรอนสเตดสามารถเร่งปฏิกิริยาที่สารตั้งต้นมีกรดไขมันอิสระสูง และมีน้ำได้ดี โดยสารเหล่านี้จะไม่ไปหน่วงการเร่งปฏิกิริยาของกรดบรอนสเตด

กลไกการเกิดปฏิกิริยาของกรดบรอนสเตดนั้นเริ่มจากการเติมโปรตอนในหมู่คาร์บอนิล ซึ่งจะเพิ่มจำนวนอิเล็กโทรไฟล์ของโมเลกุลคาร์บอนที่มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยากับพวกนิวคลีโอไฟล์ (Nucleophile) ของแอลกอฮอล์ เกิดเป็นสารเอสเทอร์ขึ้นดังสมการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Yadav. G และคณะ [1] ทำการสังเคราะห์ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ โดยวิธีการตกตะกอนทำได้โดยการนำสารตั้งต้น (Precursor) มาทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับเบส (แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์หรือยูเรีย) ทำให้ได้สารประกอบเซอร์โคเนียมไฮดรอกไซด์ ($\text{Zr}(\text{OH})_4$) จากนั้นนำสารประกอบ $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ที่ได้ไปแช่ด้วยสารประกอบที่ให้หมู่ซัลเฟต (Sulfating Agent) แล้วนำสารประกอบ $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ที่ผ่านการแช่ซัลเฟตไปอบและเผาตามลำดับ ก็จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ตัวแปรหลักที่มีผลต่อคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ คือ ชนิดของสารเริ่มต้นในการเตรียม (Precursor) และสารก่อตะกอน (Precipitating Agent) ที่นำมาใช้ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับ Precursor ชนิดของสารประกอบที่ให้หมู่ซัลเฟตที่นำมาใช้ในขั้นตอนของการฝังตัวอุณหภูมิที่ใช้ในการอบและเผาตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 แสดงสมบัติของ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$

Starting material (Precursor)	Precipitating agent	Sulfating agent	Calcination temperature (°C)	Nature of phases*	Surface- area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ OR $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$	Liq. NH_3	$\text{H}_2\text{SO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	350	M A	-
			650	M T	-
	Urea	$\text{H}_2\text{SO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	850	M T+M	-
ZrCl_4	Liq. NH_3	$\text{H}_2\text{SO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	200	A A	241-249
			400	M A+C	115-159
		$\text{SO}_2, \text{SO}_3, \text{CS}_2$	600	M+C A+C	19.6-97
$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Liq. NH_3	H_2SO_4	650	T	34

*A: amorphous M: monoclinic C: cubic

T: tetragonal

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารตั้งต้นที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ $ZrO(NO_3)_2$, $ZrCl_4$, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $Zr(OC_3H_7)_4$ จากงานวิจัยพบว่าชนิดของเซอร์โคเนีย ที่นำมาใช้ในการสังเคราะห์ จะมีผลต่อลักษณะโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา SO_4^{2-}/ZrO_2 ซึ่งอาจเป็นแบบ A, M, C และ T ดังแสดงในตารางที่ 2.1 สารก่อก่อนที่นำมาทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับเซอร์โคเนีย ได้แก่ ยูเรียและสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ โดยพบว่าชนิดของสารก่อก่อนจะมีผลต่อพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา SO_4^{2-}/ZrO_2 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา SO_4^{2-}/ZrO_2 ที่สังเคราะห์โดยใช้สารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์จะมีพื้นที่ผิวมากกว่าการใช้สารละลายยูเรียและได้ศึกษาการพอร์มตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา SO_4^{2-}/ZrO_2 ที่เกิดขึ้นในขั้นตอนการสังเคราะห์ มี 2 ขั้นตอน คือ

ขั้นตอนที่ 1 การเกิดปฏิกิริยาระหว่างหมู่ไฮดรอกไซด์กับซัลเฟตไอออน โดยซัลเฟตไอออนจะไปเกาะบนพื้นที่ผิวของ $Zr(OH)_4$ โดยในการแช่ในสารละลายซัลเฟต ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังนี้



ขั้นตอนที่ 2 ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นในขั้นตอนการเผา ขั้นตอนนี้จะมีผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา SO_4^{2-}/ZrO_2 มีพื้นที่ผิวมากขึ้น ผลึกที่ได้มีขนาดเล็กและพบว่าผลึกที่เกิดขึ้นมีความเสถียรอยู่ในรูปของ Tetragonal ซึ่งเป็นผลจากการเติมหมู่ซัลเฟตลงไป ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังนี้



Parera J.M. [2] ได้ศึกษาสารประกอบซัลเฟตที่นำมาใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา SO_4^{2-}/ZrO_2 ได้แก่ H_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$, H_2S , SO_2 และ CS_2 แต่ที่นิยมนำมาใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา SO_4^{2-}/ZrO_2 มากที่สุดคือ H_2SO_4 และ $(NH_4)_2SO_4$ การนำ $Zr(OH)_4$ มาแช่ในสารประกอบที่ให้ซัลเฟต จะทำให้หมู่ซัลเฟตไปเกาะกับพื้นที่ผิวของ $Zr(OH)_4$ เมื่อนำไปเผาจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา SO_4^{2-}/ZrO_2 ที่มีลักษณะผลึกเป็นแบบ T เพิ่มมากขึ้น พบว่าถ้าใช้ H_2SO_4 เป็นสารที่ให้ซัลเฟตจะทำให้ความเข้มข้นของซัลเฟตและพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา SO_4^{2-}/ZrO_2 สูงกว่าการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ $(NH_4)_2SO_4$ เป็นสารให้ซัลเฟต จากการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ทราบว่าหมู่ซัลเฟตที่เติมลงไปจะไปเกาะบนพื้นที่ผิวของ ZrO_2 อย่างไม่สม่ำเสมอ โดยปริมาณตำแหน่งของกรดลิวอิส และกรดบรอนสเตดที่เกิดขึ้นบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา SO_4^{2-}/ZrO_2 จะขึ้นกับความเข้มข้นของซัลเฟต กล่าวคือ บริเวณพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา SO_4^{2-}/ZrO_2 ที่มีความเข้มข้นของซัลเฟตมากจะมีปริมาณตำแหน่งของกรดบรอนสเตดมาก และที่บริเวณพื้นที่ผิวที่มีความเข้มข้นของซัลเฟตน้อย จะมีแต่ตำแหน่งของกรดลิวอิส ไม่พบตำแหน่งของกรดบรอนสเตด

Manish K Mishra และคณะ [5] ได้ทำการสังเคราะห์ Nano Crystalline Sulfated Zirconia ให้มีขนาดเล็กกว่า 20 nm โดยทำการสังเคราะห์แบบขั้นตอนเดียว (การเติมหมู่ซัลเฟตพร้อมกับการไฮโดรไลซิส) และแบบสองขั้นตอน (ทำการไฮโดรไลซิสก่อนแล้วจึงตามด้วยขั้นตอนการเติมหมู่ซัลเฟต) ด้วยเทคนิค Sol-Gel สำหรับเฟส T ของตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้ออกมาจากการเผาที่อุณหภูมิ $600^\circ C$ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จะนำมาทดสอบในปฏิกิริยาเบนซินเนชันของโทลูอีน พบว่าการสังเคราะห์แบบขั้นตอนเดียวนั้นจะได้ร้อยละการแปลงผันทางเคมี 33-41 ซึ่งสูงกว่าการเตรียมแบบ

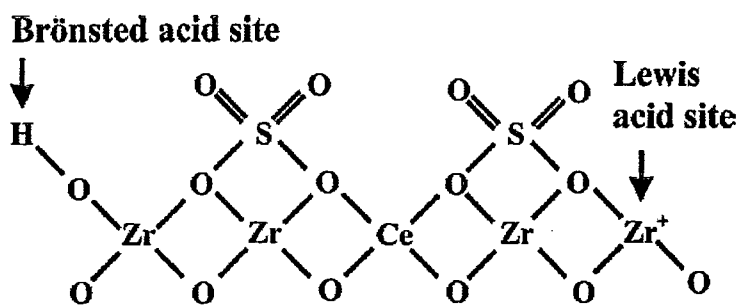
เอกสารที่มีขนาดเล็กกว่า 20 nm โดยทำการสังเคราะห์แบบขั้นตอนเดียว (การเติมหมู่ซัลเฟตพร้อมกับการไฮโดรไลซิส) และแบบสองขั้นตอน (ทำการไฮโดรไลซิสก่อนแล้วจึงตามด้วยขั้นตอนการเติมหมู่ซัลเฟต) ด้วยเทคนิค Sol-Gel สำหรับเฟส T ของตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้ออกมาจากการเผาที่อุณหภูมิ $600^\circ C$ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จะนำมาทดสอบในปฏิกิริยาเบนซินเนชันของโทลูอีน พบว่าการสังเคราะห์แบบขั้นตอนเดียวนั้นจะได้ร้อยละการแปลงผันทางเคมี 33-41 ซึ่งสูงกว่าการเตรียมแบบ

สองขั้นตอนที่ได้ร้อยละการแปลงผันทางเคมี 26-28 สำหรับการเตรียมแบบขั้นตอนเดียวนั้นจะเติมหมู่ซัลเฟตพร้อมกับการไฮโดรไลซิส ซึ่งจะช่วยปรับปรุงคุณสมบัติทางโครงสร้างและทางกายภาพให้ดีขึ้น โดยจะมีปริมาณของซัลเฟอร์สูงขึ้น ขนาดผลึกเล็กกลง มีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น เส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ย และร้อยละการแปลงผันทางเคมีของปฏิกิริยาสูงขึ้น

Jung-Hui Wang และคณะ [6] ได้ศึกษาเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Al-ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ (ASZ) การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานี้ทำโดยวิธีเคลือบฝังด้วย MCM-41 กับ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ และเมื่อได้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{S-ZrO}_2/\text{MCM-41}$ แล้วจึงนำมาเติมอะลูมิเนียมด้วยวิธีเคลือบฝังเช่นกัน การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Al-ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ นี้เป็นการปรับปรุงความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการ n-butane isomerization ซึ่งการเพิ่มขึ้นของความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยานั้นมาจากปริมาณของอะลูมิเนียมที่เติมเข้าไป และอุณหภูมิในการเผา โดยความโดดเด่นและความมีเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอะลูมิเนียมเป็นตัวส่งเสริมจะมาจากการที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าความเป็นกรดสูง การเติมอะลูมิเนียมนั้นจะเป็นการเพิ่มความมีเสถียรภาพในเฟส T ซึ่งเฟส T เป็นเฟสที่มีการเกิดปฏิกิริยาได้ดีและยังเป็นการป้องกันการเปลี่ยนแปลงเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยาจากเฟส T ไปเป็นเฟส M นอกจากนี้ยังพบว่าค่าการแปลงผันทางเคมีของปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น $\text{Al-ZrO}_2/\text{SO}_4$ มีค่าสูงกว่าปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$

Jong Rack Sohn และคณะ [7] ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่เป็นของแข็ง คือ $\text{Ce-ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานี้ทำโดยการเพิ่มสารละลายแอมโมเนียลงไปในการละลายเซอร์โคเนียมออกซิคลอไรด์ที่อุณหภูมิห้อง โดยควบคุมความเป็นกรดเบสเท่ากับ 8 จะได้ตะกอน $\text{Zr}(\text{OH})_4$ หลังจากนั้นจะทำการหยด $(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ ลงไปในไฮดรอกไซด์เซอร์โคเนีย $\text{Zr}(\text{OH})_4$ แล้วนำไปอบและเผาที่อุณหภูมิสูงเป็น เวลา 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 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ส่งผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO_2 โดยจะไปขัดขวางการเปลี่ยนเฟสจากโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบมาเป็นโครงสร้างแบบ 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 $38 \text{ m}^2/\text{g}$ ตามลำดับ จากข้อมูลข้างต้นการที่ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ce-ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ มีพื้นที่ผิวสูงนั้นเนื่องมาจากผลของการเติม Ce ซึ่งจะส่งผลให้ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ นั้นมีเสถียรภาพมากขึ้นในเฟส T พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นประกอบไปด้วยกรดบรอนสเตดและกรดลิวิส ซึ่งความแข็งแรงของกรดนั้นขึ้นอยู่กับทั้งความเข้มข้นของหมู่ซัลเฟต อุณหภูมิ และพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.4 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา Ce-ZrO₂/SO₄²⁻

Amalia Luz Costa Pereira และคณะ[8] ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-ZrO₂/SO₄²⁻ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานี้ทำโดยการเติมสารละลายแอมโมเนียลงในสารละลายเซอร์โคเนียออกซิคลอไรด์ และไอออนไนเตรทที่อุณหภูมิห้อง โดยควบคุมความเป็นกรดเบสเท่ากับ 10 หลังจากนั้นนำไปกวนและกรอง ล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นจนไม่มีคลอไรด์ จากนั้นจะนำไปอบที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จะได้ ZrO₂ แล้วนำไปเติม H₂SO₄ นำไปอบและเผาต่อไป โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-ZrO₂/SO₄²⁻ จะมีอัตราส่วนระหว่าง Fe : Zr เป็น 0.2 0.4 และ 0.8 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะเปรียบเทียบกับนั้นจะประกอบไปด้วย ZrO₂(Z), ZrO₂/SO₄²⁻(Z25) ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-ZrO₂/SO₄²⁻ จะมี 3 ตัว 2FZ25, 4FZ25 และ 8FZ25

ตารางที่ 2.2 องค์ประกอบทางเคมีต่างๆของตัวเร่งปฏิกิริยา

Sample	Fe/Zr (molar)	%S	S/Zr (molar)	S/Fe (molar)	S/(Zr+Fe) (molar)
Z25	-	5.38	0.040	-	0.040
2FZ	0.19	-	-	-	-
2FZ25	0.18	6.25	0.050	0.72	0.047
4FZ	0.37	-	-	-	-
4FZ25	0.38	5.21	0.040	0.30	0.035
8FZ	0.80	-	-	-	-
8FZ25	0.75	5.21	0.050	0.18	0.039
F25	-	2.57	-	0.02	0.020

จากตารางที่ 2.2 จะเห็นได้ว่าองค์ประกอบซัลเฟตในซัลเฟตเซอร์โคเนียจะมีค่าสูงกว่าซัลเฟตเซอร์โคเนียที่มีการเพิ่มเหล็กเข้าไปยกเว้น 2FZ25 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเซอร์โคเนียสามารถเข้ากันได้ดีกับหมู่ซัลเฟตมากกว่าเหล็ก และจากการวิเคราะห์ด้วยวิธีอื่น ๆ นั้น พบว่า ถ้าอัตราส่วนระหว่างเหล็กกับเซอร์โคเนียไม่เกิน 0.4 โลหะทั้งหมดนั้นจะสามารถเข้าไปรวมอยู่ในเซอร์โคเนียได้ ส่วนอัตราส่วนระหว่างเหล็กกับเซอร์โคเนียเกิน 0.8 จะเกิดการแยกตัวระหว่างโลหะกับเซอร์โคเนีย

เอกสารฉบับนี้จัดทำขึ้นเพื่อใช้ในการศึกษาวิจัยเท่านั้น ไม่สามารถนำข้อมูลไปใช้เพื่อวัตถุประสงค์อื่นใดได้โดยไม่ได้รับอนุญาตจากเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

การดำเนินงานวิจัย

3.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$)

สารเคมี

1. $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Wako Pure Chemical Industries Ltd.)
2. $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Kanto Chemical Co.,Inc.)
3. H_2SO_4 Conc. 95-98% (J.T. Baker)
4. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (AR Grade, Qrec New Zealand Brightchem Sdn Bhd)
5. NH_4OH Conc.25% (RFCL limited)
6. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ Conc. 98% (Kanto Chemical Co.,Inc.)
7. $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Conc. 99% (Sigma-aldrich,Inc.)
8. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ Conc.99% (Kanto Chemical Co.,Inc.)
9. AgNO_3 (Gammaco (Thailand) Co.,Ltd.)
10. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Gammaco (Thailand) Co.,Ltd.)

อุปกรณ์

1. บีกเกอร์
2. ข้อนตักสาร
3. หลอดหยดสาร
4. กระบอกตวง
5. บิวเรต
6. กรวยกรอง
7. กระจาดกรองตัวเร่งปฏิกิริยา Pore Size 0.2 μm . (Advantec MFS, Inc)
8. เครื่องปั่นกวนและให้ความร้อน (Hot Plate & Stir) (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)

วิธีทดลอง

เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝัง/ตกตะกอนร่วมโดยใช้ $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ หรือ $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารเริ่มต้น (Precursor) ของ ZrO_2 , ใช้ H_2SO_4 หรือ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ เป็นสารให้หมู่ซัลเฟต (Sulfating Agent) และใช้ Al หรือ Ce หรือ Fe เป็นสารเติมแต่ง

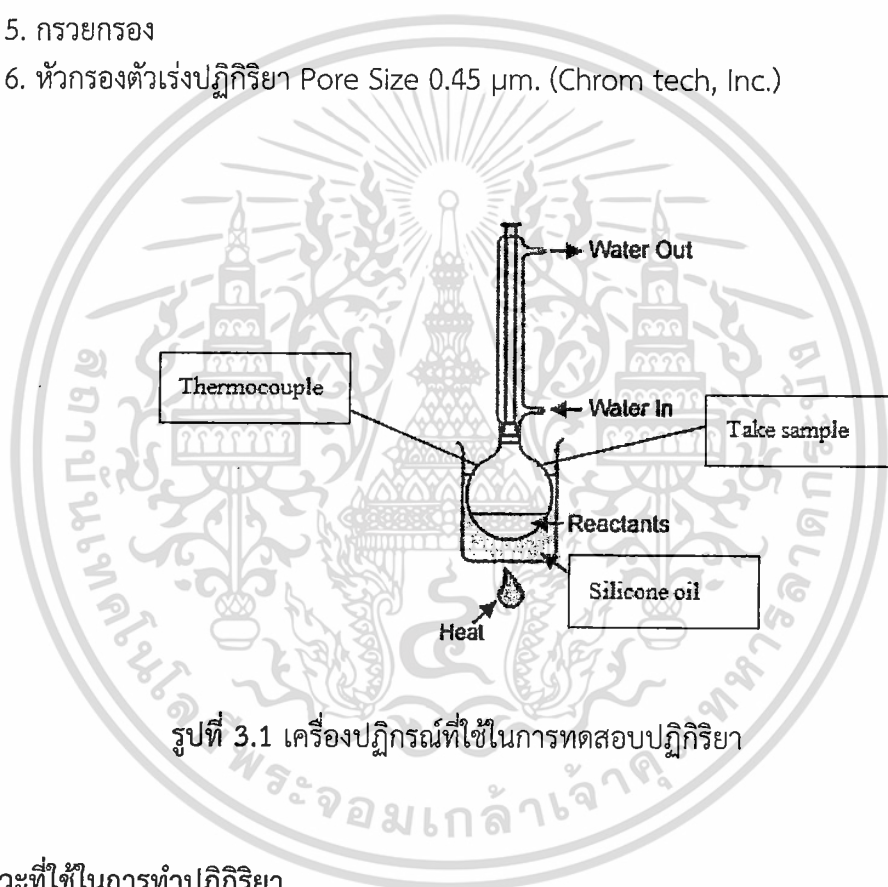
3.2 การทดสอบปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

สารเคมี

1. กรดไขมันปาล์ม (PFAD)
2. CH_3OH (J.T. Baker)
3. ซิลิโคนออยล์

อุปกรณ์

1. ขวดก้นกลมขนาด 250 ml
2. เครื่องปั่นกวนและให้ความร้อน (Hot Plate & Stirr) (Yellowline / Yellow MAG HS7)
3. เทอร์โมมิเตอร์
4. คอนเดนเซอร์ชนิดหัวเกลียว
5. กรวยกรอง
6. หัวกรองตัวเร่งปฏิกิริยา Pore Size $0.45 \mu\text{m}$. (Chrom tech, Inc.)



รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทดสอบปฏิกิริยา

สภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

PFAD : CH_3OH	1:5 (Molar ratio)
อุณหภูมิ	65°C
น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา	0.50 กรัม
ความดัน	ความดันบรรยากาศ
เวลา	6 ชั่วโมง

วิธีทดลอง

นำ PFAD 27.05 กรัม, CH_3OH 20.00 มิลลิลิตร และตัวเร่งปฏิกิริยา 0.50 กรัม ใส่ลงในขวดก้นกลมและติดตั้งอุปกรณ์ตามรูปที่ 3.1 ควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ จากนั้นเก็บตัวอย่างหลังการทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 6 ชั่วโมง ไปทำการวิเคราะห์หาร้อยละผลได้ของไบโอดีเซล (Y_{FAME})

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วิธีวิเคราะห์

นำตัวอย่างที่ได้มาวิเคราะห์หาสัดส่วนองค์ประกอบด้วยเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟแบบ FID (SHIMADZU รุ่น GC-17A) โดยใช้สภาวะดังนี้

Column: DB-WAX

Injector Temp.: 250°C

Detector Temp.: 250°C

Column Temp.: 50°C Hold 1 min , 25°C/min to 200°C , 5°C/min to 230°C

Solvent: Toluene

3.3 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

สารเคมี

1. KBr
2. Acetone

อุปกรณ์

1. ซ้อนตักสาร
2. ครกบดสาร
3. เครื่องอัดของแข็ง

การทดลอง

วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง FTIR (Perkin-Elmer) ทำโดยผสมตัวเร่งปฏิกิริยากับ KBr แล้วบดให้ละเอียด และอัดเป็นแผ่นด้วยเครื่องอัดของแข็ง จากนั้นจึงนำตัวอย่างที่ได้ไปวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันที่ โดยสแกนในช่วง wave number เท่ากับ $400-4000\text{ cm}^{-1}$ กำหนด scan of number และ resolution เท่ากับ 20 และ 4 cm^{-1}

บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

4.1 วิธีเตรียม

ตารางที่ 4.1 แสดงผลการทดลองเปรียบเทียบในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังและวิธีตกตะกอนร่วม เมื่อใช้ $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ และ H_2SO_4 เป็นสารเริ่มต้นและคิดปริมาณการเติมหมู่ SO_4^{2-} เท่ากับ 10 wt% จากตารางจะเห็นว่าหมู่ SO_4^{2-} ที่โหลดติดบนตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นกับวิธีการเตรียม โดยการเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังมีประสิทธิภาพในการโหลดติดประมาณ 100% สูงกว่าวิธีตกตะกอนร่วมที่มีการโหลดติดเพียง 31.2% นอกจากนี้จะเห็นว่าร้อยละผลได้ของปฏิกิริยาที่ทำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝัง ($Y_{FAME, impreg} = 40.67\%$) มีค่าสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วมถึงประมาณ 1.7 เท่า ($Y_{FAME, co-precip} = 23.85\%$)

รูปที่ 4.1 แสดงสเปกตรัมที่ได้จากการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค FTIR จะเห็นว่าพีกแสดงตำแหน่งกรดทั้งแบบบรอนสเตดที่ 1224, 1132, 1050, 999 cm^{-1} และแบบลิวอิสที่ 1404 cm^{-1} [9-10] ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังมีความชัดเจนกว่าพีกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม

เมื่อพิจารณาผลการทดลองที่ได้ในตารางที่ 4.1 และรูปที่ 4.1 ร่วมกัน จึงสรุปได้ว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝังจะทำให้ประสิทธิภาพการโหลดติดของหมู่ซัลเฟตบนตัวเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าการเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วมส่งผลให้ร้อยละผลได้ของปฏิกิริยาสูงตามไปด้วย

ตารางที่ 4.1 ร้อยละผลได้โดยเปรียบเทียบวิธีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา SO_4^{2-}/ZrO_2

วิธีเตรียม	ร้อยละผลได้	Sulfate loading (%)
เคลือบฝัง	40.67	10.00
ตกตะกอนร่วม	23.85	3.12

ตารางที่ 4.2 ตำแหน่งสเปกตรัม FTIR ของหมู่ฟังก์ชันในตัวเร่งปฏิกิริยา SO_4^{2-}/ZrO_2

Wavenumber (cm^{-1})	พันธะ	หมายเหตุ
750	Zr-O	ที่มา [9-10]
1224, 1132, 1055 และ 999	S-O (stretching vibrations)	บรอนสเตด ที่มา [9-10]
1404	S=O (stretching vibrations)	ลิวอิส ที่มา [9-10]
1633	O-H (bending vibrations)	ที่มา [9-10]

4.2 ชนิดของสารเริ่มต้น (Precursor)

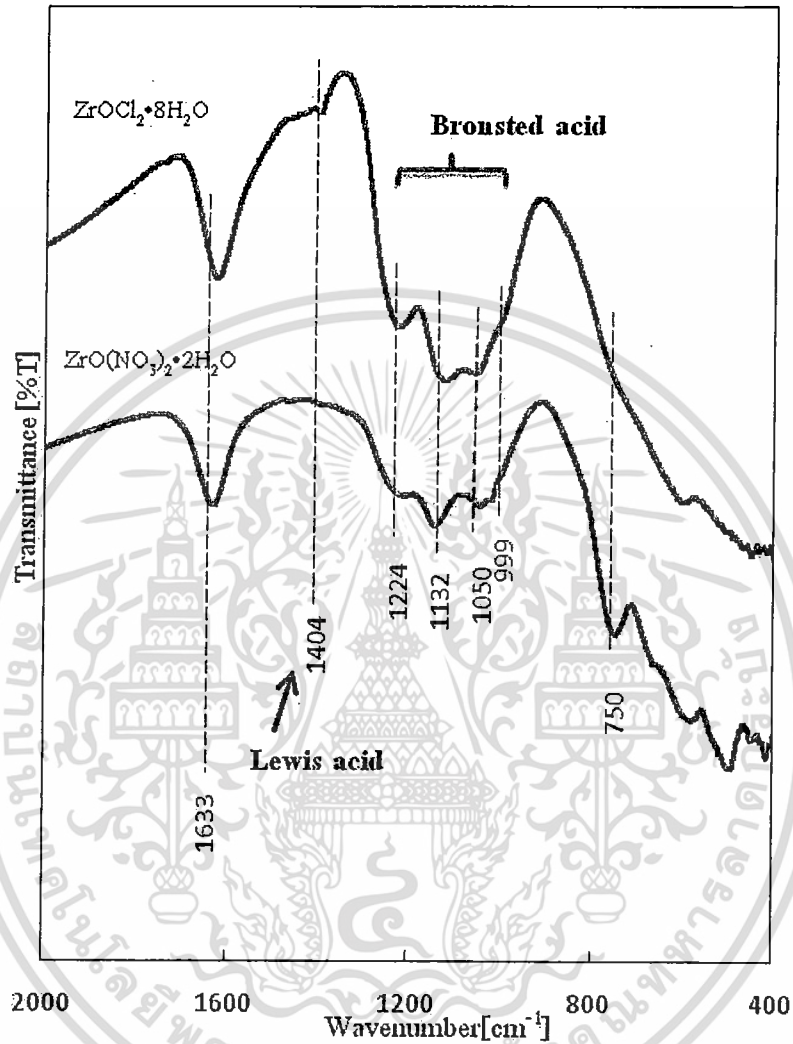
ตารางที่ 4.3 แสดงผลการทดลองในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 25wt% $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ซึ่งเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังและใช้ H_2SO_4 เป็นสารให้หมู่ซัลเฟต โดยใช้ $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เป็น precursor ของ ZrO_2 จากตารางจะเห็นว่าเมื่อใช้เกลือไนเตรตเป็น precursor ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะมีประสิทธิภาพสูงกว่าเมื่อใช้เกลือคลอไรด์เป็น precursor ประมาณ 1.25 เท่า

รูปที่ 4.2 แสดงสเปกตรัมที่ได้จากการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค FTIR จะเห็นว่าพีกแสดงตำแหน่งกรดแบบลิวอิสที่ 1404 cm^{-1} [9-10] ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้เกลือคลอไรด์ชัดเจนกว่าเมื่อใช้เกลือไนเตรตเป็น precursor แต่พีกแสดงตำแหน่งกรดแบบบรอนสเตดที่ $1224, 1132, 1050$ และ 999 cm^{-1} มีความชัดเจนไม่แตกต่างกัน

เมื่อพิจารณาผลการทดลองที่ได้ในตารางที่ 4.3 และรูปที่ 4.2 ร่วมกันจึงสรุปได้ว่าการเตรียมโดยใช้ $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีความเป็นกรดแบบลิวอิสสูงกว่าการเตรียมโดยใช้ $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และสันนิษฐานได้ว่าตำแหน่งกรดแบบบรอนสเตดทำหน้าที่หลักในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน และการมีอยู่ของตำแหน่งกรดแบบลิวอิสส่งผลเสียต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

ตารางที่ 4.3 ร้อยละผลได้โดยเปรียบเทียบ Precursor ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$

Precursor	ร้อยละผลได้
$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	55.76
$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	44.75



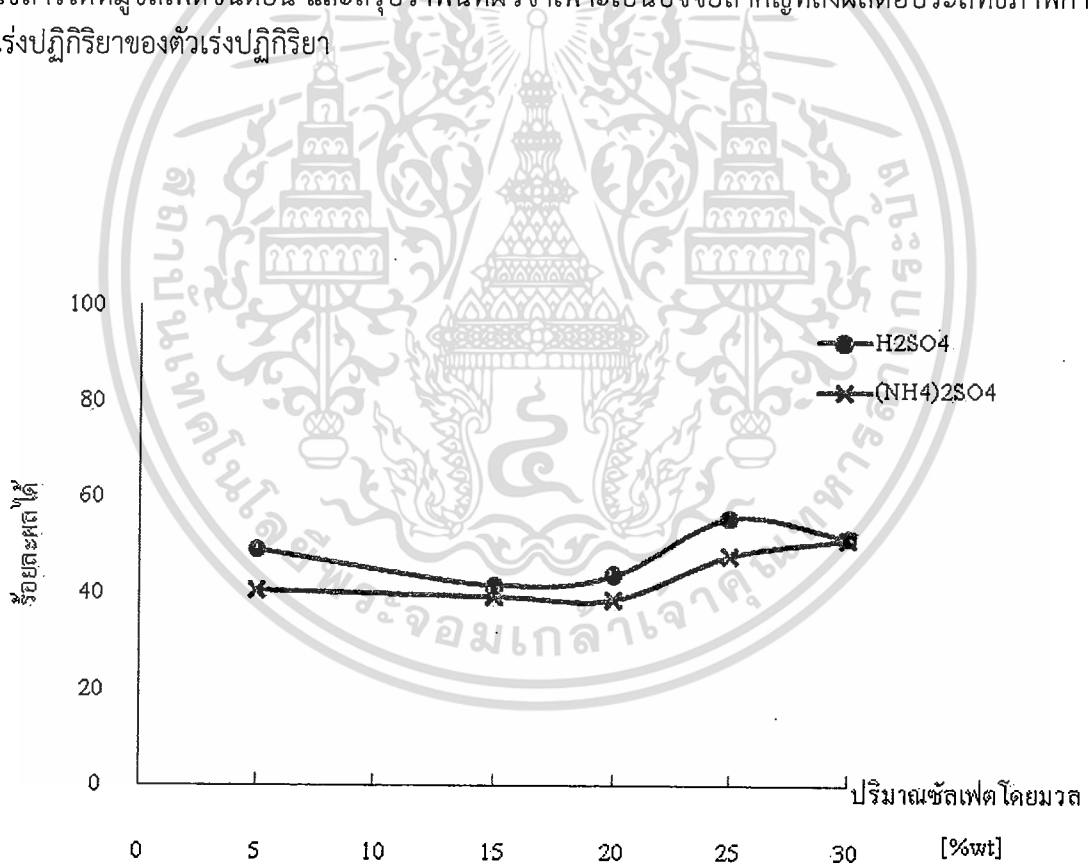
รูปที่ 4.2 สเปกตรัม FT-IR ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝัง และใช้เกลือคลอไรด์และเกลือไนเตรตของ Zr เป็น precursor

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

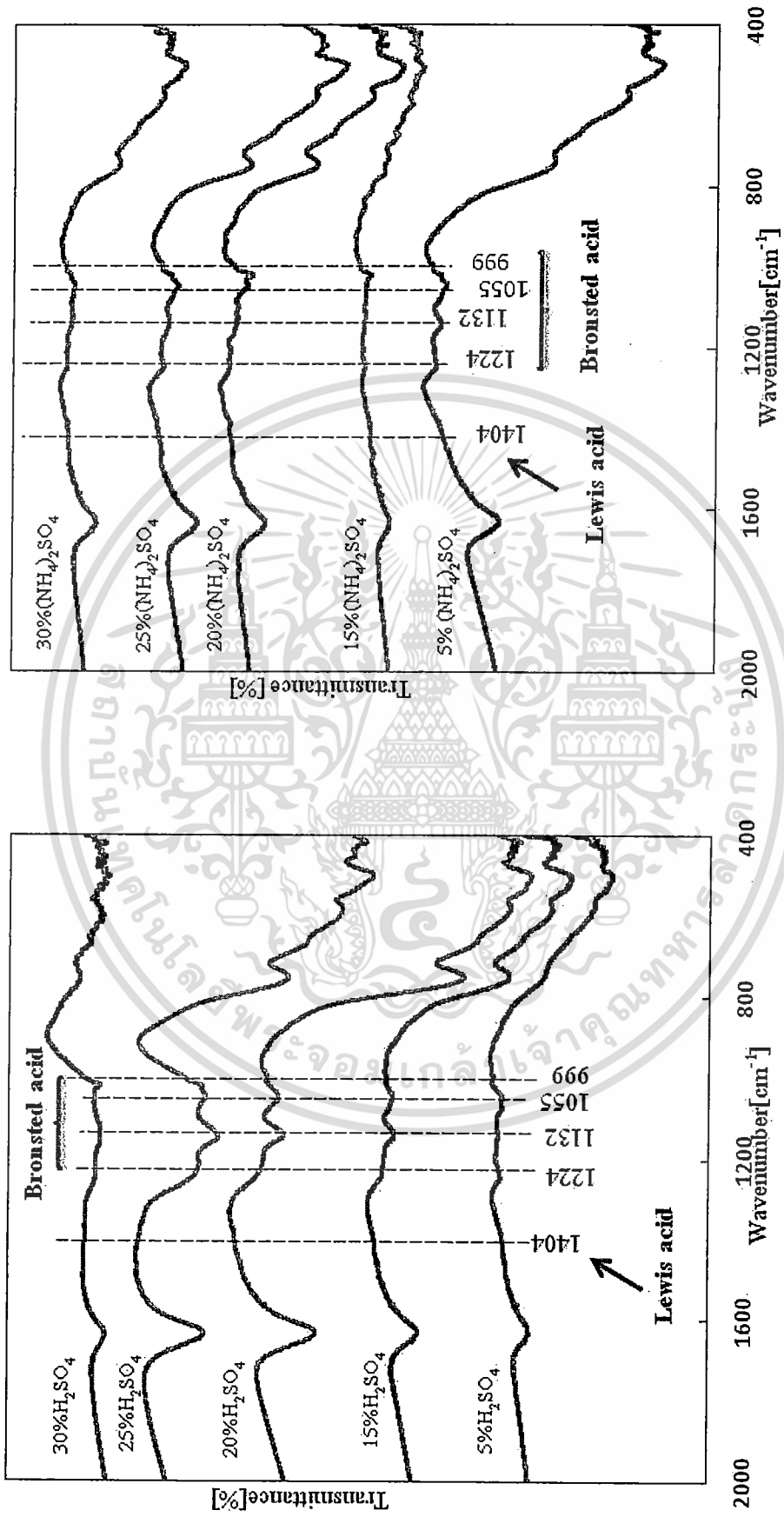
4.3 สารให้หมู่ซัลเฟต

รูปที่ 4.3 แสดงประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบผง ใช้ $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ เป็น precursor และมีปริมาณซัลเฟตในช่วง 5 - 30 wt% แต่ใช้สารให้หมู่ซัลเฟตต่างกัน คือ H_2SO_4 และ $(NH_4)_2SO_4$ ผลการทดลองในรูปแสดงว่า H_2SO_4 เป็นสารให้หมู่ซัลเฟตที่ดีกว่า $(NH_4)_2SO_4$ และปริมาณซัลเฟตที่เหมาะสม คือ 25 wt% ซึ่งจะให้ Y_{FAME} สูงสุด เท่ากับ 55.76

รูปที่ 4.4 แสดงสเปกตรัมที่ได้จากการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค FTIR จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้ H_2SO_4 แสดงพีคตรงตำแหน่งกรดแบบบรอนสเตดชัดเจนกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้ $(NH_4)_2SO_4$ ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวสนับสนุนผลการทดลองที่ได้ในหัวข้อ 4.2 และสอดคล้องกับผลการทดลองของ Parera J.M. และคณะ [2] ที่รายงานว่าการใช้ H_2SO_4 เป็นสารให้หมู่ซัลเฟตทำให้ความเข้มข้นของซัลเฟอร์บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้สูงกว่าการใช้สารให้หมู่ซัลเฟตชนิดอื่น ทั้งนี้ Parera J.M. และคณะ [2] ยังได้แสดงผลการทดลองเพิ่มเติมว่าการใช้ H_2SO_4 เป็นสารให้หมู่ซัลเฟต ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงกว่าการใช้สารให้หมู่ซัลเฟตชนิดอื่น และสรุปว่าพื้นที่ผิวจำเพาะเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 4.3 ร้อยละผลได้ของตัวเร่งปฏิกิริยา SO_4^{2-}/ZrO_2 สำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ PFAD กับ MeOH (อุณหภูมิ 65°C; เวลาทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง) เปรียบเทียบกรณีที่ใช้ H_2SO_4 และ $(NH_4)_2SO_4$ เป็นสารให้หมู่ซัลเฟต



รูปที่ 4.4 สเปกตรัม FT-IR ของตัวเร่งปฏิกิริยา SO₄²⁻/ZrO₂ ที่มี (a) H₂SO₄ และ (b) (NH₄)₂SO₄ เป็นสารเติมหมู่ซัลเฟต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

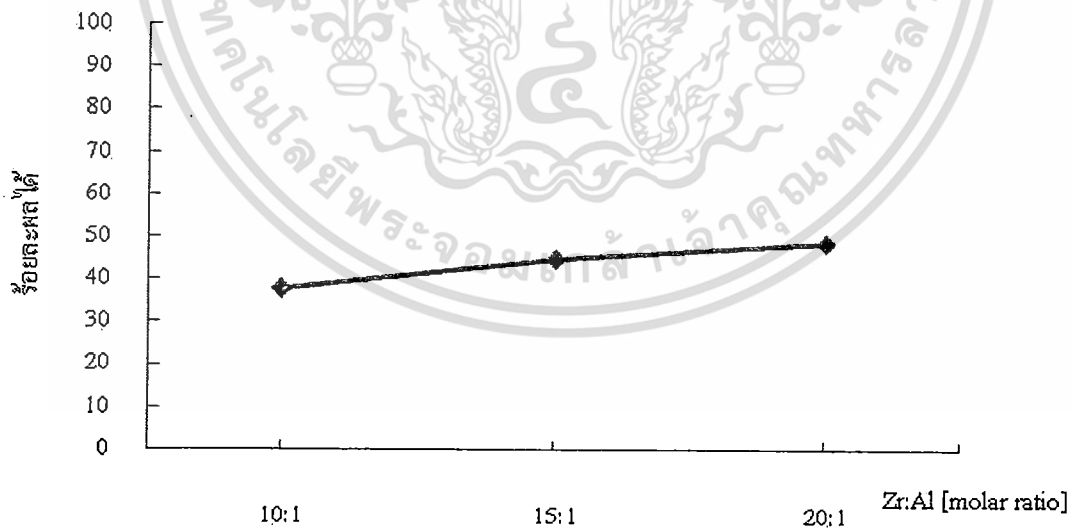
4.4 สารเติมแต่ง

เนื่องจากผลการทดลองในหัวข้อที่ 4.1-4.3 แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟต-เซอร์โคเนียที่มีซัลเฟต 25wt% เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝัง ใช้ $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ เป็น Precursor และ H_2SO_4 เป็นสารให้หมู่ซัลเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ Y_{FAME} สูงสุด การศึกษาอิทธิพลของสารเติมแต่งที่มีต่อการเร่งปฏิกิริยาในหัวข้อ 4.4 จึงพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว โดยนำมาเติมสารเติมแต่ง (Additive) สามชนิด คือ Al, Ce, Fe ในสัดส่วน Zr:A เท่ากับ 10:1, 15:1 และ 20:1 โดยโมล

4.4.1 อะลูมิเนียม (Al)

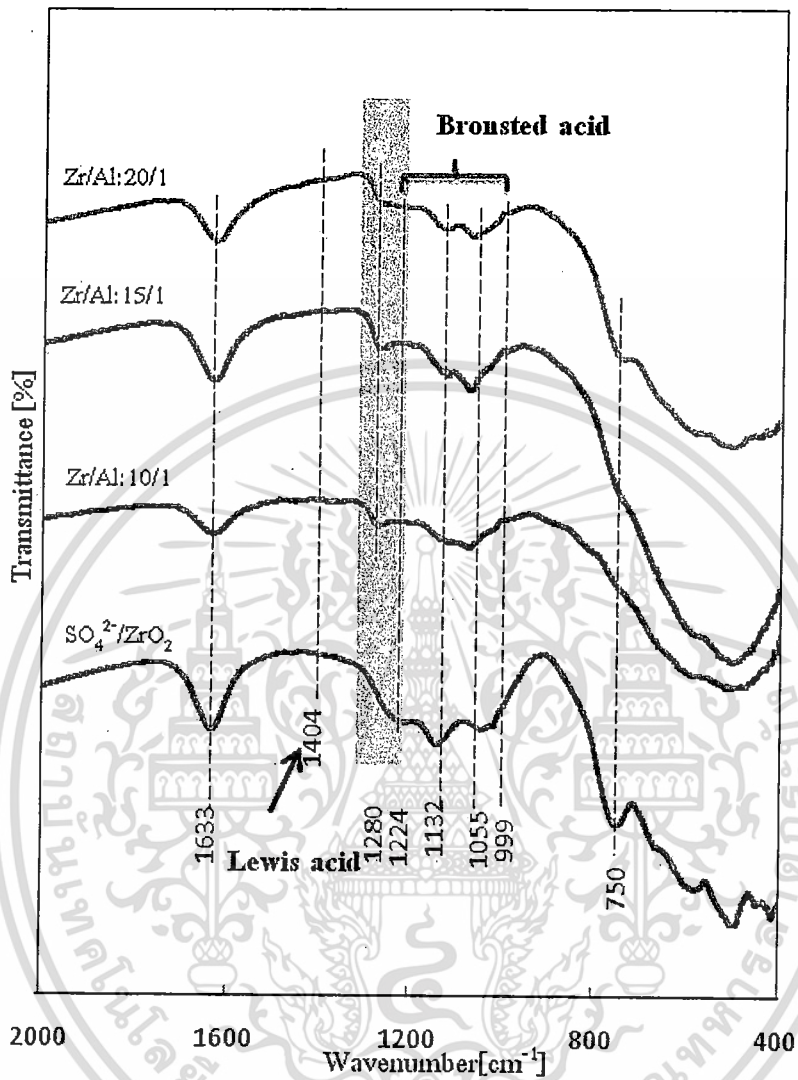
รูปที่ 4.5 แสดง Y_{FAME} ที่ได้เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติม Al ในสัดส่วนต่างๆ จากผลการทดลองในรูปจะเห็นว่าปริมาณของ Al ที่เติมลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยามีผลให้ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้น้อยลง ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสัดส่วน Zr:Al เท่ากับ 20:1 โดยโมล ให้ค่า Y_{FAME} สูงที่สุด มีค่าเท่ากับ 48.65 ซึ่งต่ำกว่ากรณี SO_4^{2-}/ZrO_2 ที่ไม่มีการเติมสารเติมแต่ง ($Y_{FAME} = 55.76$)

รูปที่ 4.6 แสดงสเปกตรัมที่ได้จากการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค FTIR จะเห็นว่า การเติม Al ลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยามีผลทำให้ความคมชัด (sharpness) ของพีคที่ตำแหน่ง 1224, 1132, 1050 และ 999 cm^{-1} ซึ่งแสดงความเป็นกรดแบบบรอนสเตดลดลง นอกจากนี้พีคที่ตำแหน่ง 1224 cm^{-1} เกิดการเลื่อน (shift) ไปยังตำแหน่ง 1280 cm^{-1} แต่ไม่ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างเด่นชัดต่อพีคตรงตำแหน่ง 1404 cm^{-1} แสดงว่า Al ที่เติมลงไปมีผลรบกวนตำแหน่งกรดแบบบรอนสเตดซึ่งเป็นตำแหน่งที่มีความสำคัญในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ PFAD จึงทำให้ความไวในการเร่งปฏิกิริยาลดต่ำลง



รูปที่ 4.5 ร้อยละผลได้ของตัวเร่งปฏิกิริยา SO_4^{2-}/ZrO_2 ที่มี Al เป็นสารเติมแต่ง เมื่อใช้เร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ PFAD กับ MeOH (อุณหภูมิ 60°C; เวลาทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.6 สเปกตรัม FT-IR ของตัวเร่งปฏิกิริยา SO₄²⁻/ZrO₂ ที่มีการเติม Al ในสัดส่วน Zr:Al = 10:1, 15:1, 20:1 เปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่เติม Al

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.4.2 ซีเรียม (Ce)

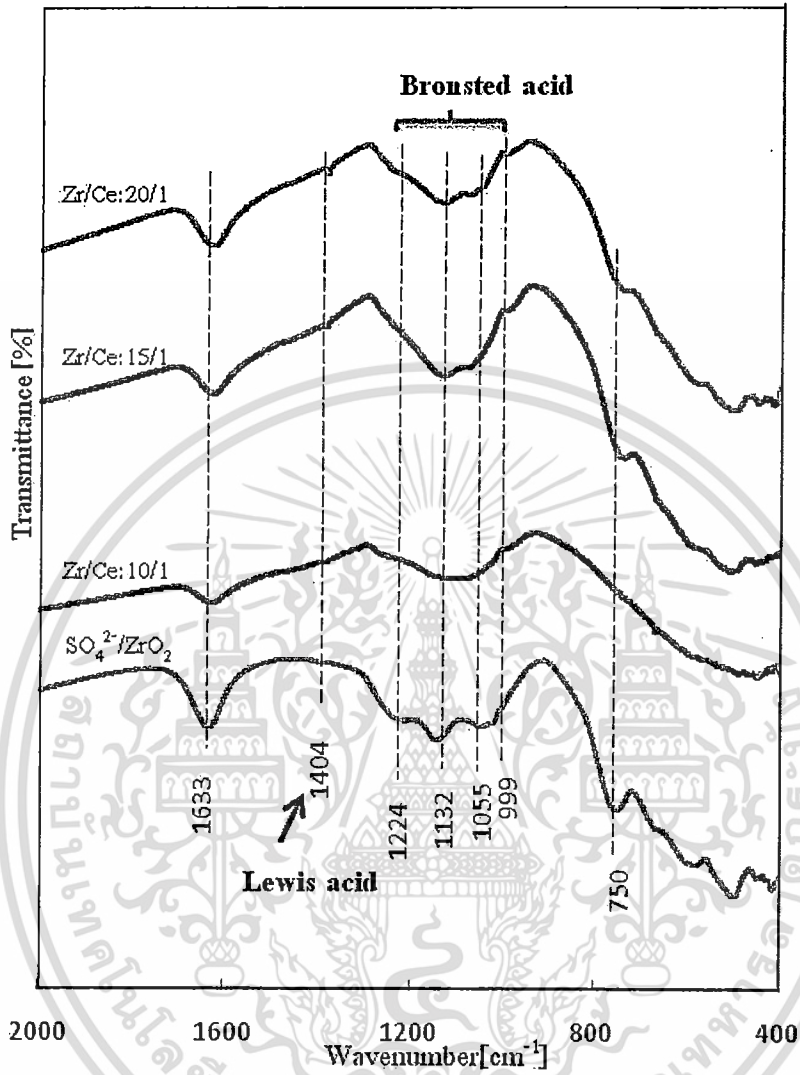
รูปที่ 4.7 แสดง Y_{FAME} ที่ได้เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติม Ce ในสัดส่วนต่างๆ จากผลการทดลองในรูปจะเห็นว่า การเติม Ce ลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยามีผลให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงอย่างชัดเจน ค่า Y_{FAME} ที่ได้ต่ำกว่ากรณี SO_4^{2-}/ZrO_2 ที่ไม่มีการเติมสารเติมแต่งมาก ($Y_{FAME} = 55.76$)

รูปที่ 4.8 แสดงสเปกตรัมที่ได้จากการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค FTIR จะเห็นว่า การเติม Ce ลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยามีผลทำให้พีคที่ตำแหน่ง 1224 cm^{-1} ซึ่งแสดงความเป็นกรดแบบบรอนสเตดเกิดการเลื่อน (shift) ไปยังตำแหน่ง 1280 cm^{-1} แสดงว่า Al ไปรบกวนตำแหน่งกรดแบบบรอนสเตด ซึ่งเป็นตำแหน่งที่มีความสำคัญในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ PFAD จึงทำให้ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาลดต่ำลง



รูปที่ 4.7 ร้อยละผลได้ของตัวเร่งปฏิกิริยา SO_4^{2-}/ZrO_2 ที่มี Ce เป็นสารเติมแต่ง เมื่อใช้เร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ PFAD กับ MeOH (อุณหภูมิ 60°C ; เวลาทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง)

หมายเหตุ: ตัวอย่างที่ได้ในกรณีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี Zr:Ce = 15:1 มี PFAD เมื่อตั้งทิ้งไว้จะเป็นไข ไม่สามารถนำมาวิเคราะห์ได้



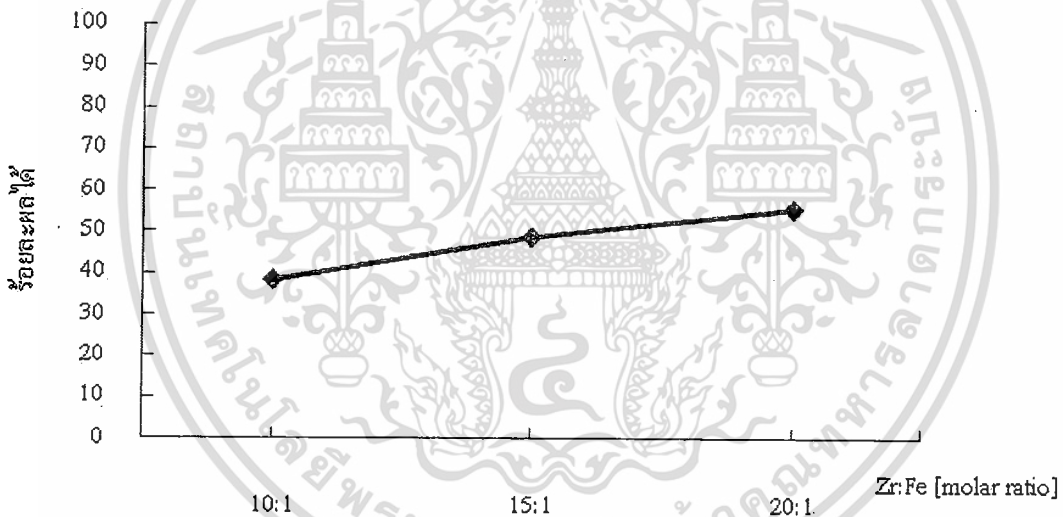
รูปที่ 4.8 สเปคตรัม FT-IR ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่มีการเติม Ce ในสัดส่วน Zr:Ce = 10:1, 15:1, 20:1 เปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่เติม Ce

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

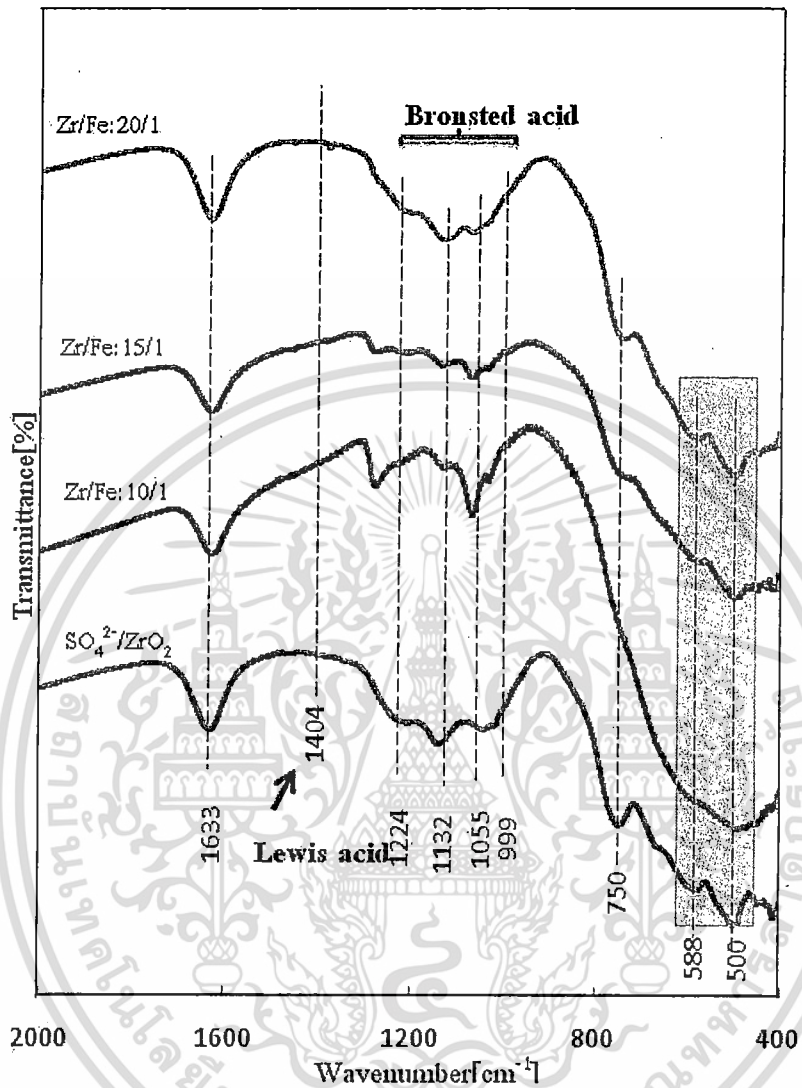
4.4.3 เหล็ก (Fe)

รูปที่ 4.9 แสดง Y_{FAME} ที่ได้เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติม Fe ในสัดส่วนต่างๆ จากผลการทดลองในรูปจะเห็นว่าปริมาณของ Fe ที่เติมลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยามีผลให้ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ลดลง ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสัดส่วน Zr:Fe เท่ากับ 20:1 โดยโมล ให้ค่า Y_{FAME} สูงที่สุด มีค่าเท่ากับ 55.04 ซึ่งใกล้เคียงกับกรณี SO_4^{2-}/ZrO_2 ที่ไม่มีการเติมสารเติมแต่ง ($Y_{FAME} = 55.76$)

รูปที่ 4.10 แสดงสเปกตรัมที่ได้จากการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค FTIR จะเห็นว่าเมื่อสัดส่วนของ Fe ในตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้น จะทำให้พีคที่ตำแหน่ง 1224, 1132, 1050 และ 999 cm^{-1} ซึ่งแสดงความเป็นกรดแบบบรอนสเตดเปลี่ยนไปอย่างชัดเจน นอกจากนี้พีคที่ตำแหน่ง 1224 cm^{-1} เกิดการเลื่อน (shift) ไปยังตำแหน่ง 1280 cm^{-1} แต่ไม่ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างเด่นชัดต่อพีคตรงตำแหน่ง 1404 cm^{-1} แสดงว่า Fe ที่เติมลงไปมีผลรบกวนตำแหน่งกรดแบบบรอนสเตดซึ่งเป็นตำแหน่งที่มีความสำคัญในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ PFAD จึงทำให้ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาลดต่ำลง อย่างไรก็ตามการเติม Fe ปริมาณเล็กน้อยไม่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพเปลี่ยนไปมากเท่ากับการเติมสาร Al และ Ce



รูปที่ 4.9 ร้อยละผลได้ของตัวเร่งปฏิกิริยา SO_4^{2-}/ZrO_2 ที่มี Fe เป็นสารเติมแต่ง เมื่อใช้เร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ PFAD กับ MeOH (อุณหภูมิ 60°C; เวลาทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง)

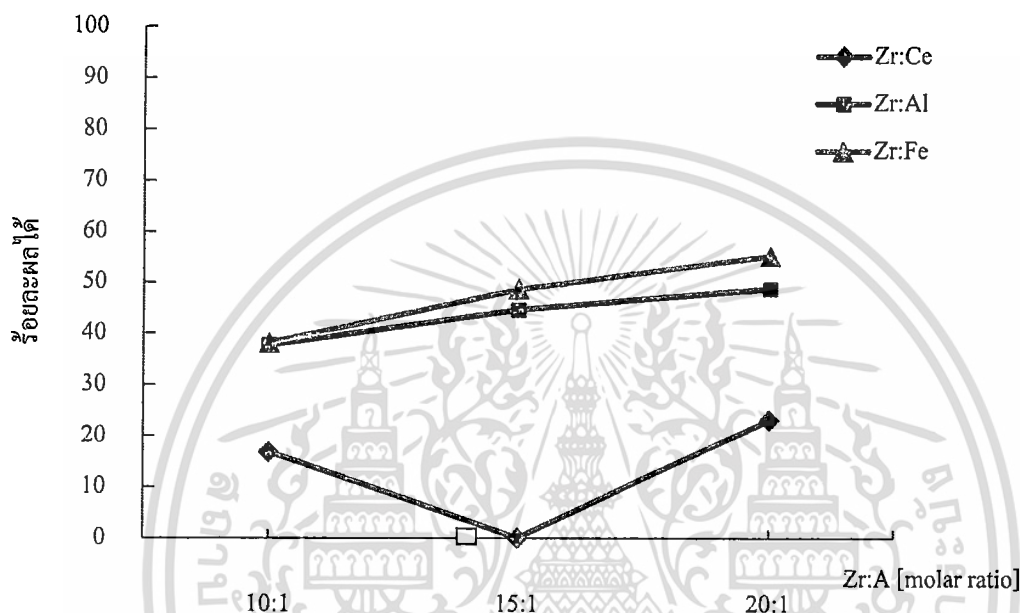


รูปที่ 4.10 สเปกตรัม FT-IR ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่มีการเติม Fe ในสัดส่วน Zr:Fe = 10:1, 15:1, 20:1 เปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่เติม Fe

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.4.4 สารเติมแต่ง Al, Ce และ Fe

เมื่อนำผลการทดลองที่แสดงมาแล้วในหัวข้อ 4.4.1-4.4.3 มาเขียนกราฟเปรียบเทียบกัน พบว่าการเติม Al และ Fe ลงในตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ มีแนวโน้มคล้ายคลึงกัน โดย Al ส่งผลในเชิงลบต่อตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า Fe เพียงเล็กน้อย ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมสารเติมแต่งที่ให้ Y_{FAME} สูงที่สุด คือ $\text{Fe-SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ($\text{Zr} : \text{Fe} = 20:1$ โดยโมล) เท่ากับ 55.04 ซึ่งใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ซึ่งให้ $Y_{\text{FAME}} = 55.76$



รูปที่ 4.11 ร้อยละผลได้ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่มีสารเติมแต่ง (A) ชนิด Al, Ce และ Fe เมื่อใช้เร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ PFAD กับ MeOH (อุณหภูมิ 60°C; เวลาทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง)
หมายเหตุ: ตัวอย่างที่ได้ในกรณีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี $\text{Zr:Ce} = 15:1$ มี PFAD เมื่อตั้งทิ้งไว้จะเป็นไขไม่สามารถนำมาวิเคราะห์ได้

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่เหมาะสมในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกรดไขมันปาล์ม (PFAD) กับเมทานอล คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่เตรียมโดยวิธีเคลือบฝัง ใช้ $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารเริ่มต้นของ ZrO_2 และใช้ H_2SO_4 เป็นสารให้หมู่ซัลเฟต โดยปริมาณซัลเฟตที่เหมาะสม คือ 25wt% ซึ่งให้ $Y_{\text{FAME}} = 55.76$

ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่สังเคราะห์ได้มีตำแหน่งกรดทั้งแบบลิวอิสและแบบบรอนสเตด โดยตำแหน่งกรดที่มีผลในเชิงบวกต่อการเร่งปฏิกิริยา คือ ตำแหน่งกรดแบบบรอนสเตด

การเติมสารเติมแต่ง (Al, Ce และ Fe) ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้สมบัติของหมู่ฟังก์ชันกรดโดยเฉพาะแบบบรอนสเตดเปลี่ยนไปและทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันได้น้อยลง โดยเฉพาะเมื่อใช้ Ce เป็นสารเติมแต่ง และประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาลดลงตามสัดส่วนของปริมาณสารเติมแต่งที่เติมลงไป

ข้อเสนอแนะ

เนื่องจากความคงทน (stability) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปัจจัยสำคัญที่ทำให้การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความคุ้มค่าหรือไม่ ดังนั้นจึงควรศึกษาความคงทนระหว่างการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันปาล์มด้วยเมทานอลเพิ่มเติม ซึ่งจะเป็นหัวข้อของงานวิจัยในระยะถัดไป

เอกสารอ้างอิง

- [1] Ganapati D. Yadav, Jayesh J. Nair. Sulfated zirconia and its modified versions as promising catalysts for Industrial processes. **Microporous and Mesoporous Materials**. 33 (1999) 1-48.
- [2] Parera J.M. Promotion of zirconia acidity by addition of sulfate ion. **Catalysis Today**. 15 (1992) 481-490.
- [3] P.S. Kumbhar. Chemically Modified Oxide Surfaces. Gordon and Breach. (1989) 81.
- [4] Martino Di Serio, Riccardo Tesser, Lu pengmei and Elio Santacesaria. Heterogeneous Catalysts for biodiesel Production. **Energy&Fuels**. 22 (2008) 207-217.
- [5] Manish. K. Mishra, Beena Tyagi, and Raksh. V. Jasra. Effect of Synthetic Parameters on Structural Textural and Catalytic Properties of Nanocrystalline Sulfated Zirconia Prepared by Sol-Gel Technique. **Industrial&Engineering Chemistry Research**. 42 (2003) 5727-5736.
- [6] Jung-Hui Wang, Chung-Yuan Mou. Catalytic behavior of nanostructured sulfated zirconia promoted by alumina: Butane isomerization. **Catalysis today**. 131(2008) 162-172.
- [7] 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.
- [8] Amalia Luz Costa Pereira, Sergio Gustavo Marchetti Alberto Albornoz, Patricio Reyes, Marcelo Oportus and Maria do Carmo Rangel. Effect of iron on the properties of sulfated zirconia. **Applied catalysis A : General**. 334 (2008) 187-198.
- [9] Camila Martins Garcia, Sergio Teixeira, Leticia Ledo Marciniuk, Ulf Schuchardt. Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia. **Bioresource Technology**. 99 (2008) 6608-6613.
- [10] Xiaoting Hu, Zheng Zhou, Defang Sun, Yuantao Wang, Zhibing Zhang. Esterification Fatty Acid by Zirconic Catalysts. **Catal Lett**. 133 (2009) 90-96.