

การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนียเพื่อเร่ง
ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันปาล์มกับเมทานอล



T119204



เลขหมู่.....**119204**
เลขทะเบียน.....
วัน,เดือน,ปี.....**- 6 S.ค. 2554**

b.....
i.....

ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2553

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**Improving sulfated zirconia for esterification of palm fatty acid
distillate with methanol**

DUANGHATHAI

THAWORNWATTANACHAROEN

TUANGRAT

KOWITWORRAPONG

WEERANUCH

KULJARATPAKORN

THIS THESIS IS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT

OF THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF

BACHELOR IN CHEMICAL ENGINEERING

FACULTY OF ENGINEERING

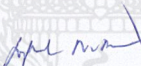
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

ACADEMIC YEAR 2010

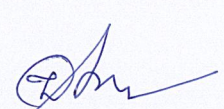
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญานิพนธ์เรื่อง การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนียเพื่อเร่งปฏิกิริยา
เอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันปาล์มกับเมทานอล
โดย นางสาวดวงหทัย ถาวรวัฒนเจริญ
นางสาวดวงรัตน์ โกวิทรวงศ์
นางสาววีรนุช กุลจรัสปรกรณ์
อาจารย์ที่ปรึกษา รศ.ดร.ดวงกมล ณ ระนอง
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปริญญานิพนธ์นี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี
คณะกรรมการตรวจสอบปริญญานิพนธ์


.....ประธานกรรมการ
(รศ.ดร.ดวงกมล ณ ระนอง)


.....กรรมการ
(ดร.พรสวรรค์ อัสวแสงรัตน์)


.....กรรมการ
(ผศ. ดร. อนันต์ นัมคณิสร์ณี)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญานิพนธ์เรื่อง	การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนียเพื่อเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันปาล์มกับเมทานอล
โดย	นางสาวดวงหทัย ถาวรวัฒนเจริญ นางสาวดวงรัตน์ โกวิทวรพงศ์ นางสาววีรนุช กุลจรัสปรกรณ์
อาจารย์ที่ปรึกษา	รศ.ดร.ดวงกมล ณ ระนอง
ปริญญานิพนธ์	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิตสาขาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

โครงการงานวิจัยนี้ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกรดไขมันปาล์ม (PFAD) กับเมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$) ที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝูงและตกตะกอนร่วม และศึกษาอิทธิพลของชนิดสารที่ใช้เตรียมและสัดส่วนองค์ประกอบที่มีต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา โดยทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะอุนหมุนมิกที่ 65°C กำหนดให้สัดส่วนของ PFAD ต่อเมทานอลเท่ากับ 1:5, น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่อน้ำหนัก PFAD เท่ากับ 0.02 และวัดค่าร้อยละผลได้ของ fatty acid methyl ester (Y_{FAME}) ที่เวลา 6 ชม. พบว่า $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝูงให้ Y_{FAME} สูงกว่า $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม 1.7 เท่า $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่เตรียมจาก $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ ให้ Y_{FAME} สูงกว่า $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่เตรียมจาก ZrOCl_2 1.2 เท่า และเมื่อใช้ H_2SO_4 เป็นสารให้หมูซัลเฟตจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีประสิทธิภาพสูงกว่าเมื่อใช้ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ประมาณ 1.1 เท่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดคือ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่มีซัลเฟต 25%wt เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝูงจาก $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ และ H_2SO_4 ซึ่งให้ Y_{FAME} เท่ากับ 55.76% เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยานี้มาศึกษาอิทธิพลของการเติมโลหะ Al, Ce และ Fe พบว่าการเติมโลหะเหล่านี้ในสัดส่วน Zr ต่อ โลหะ 10:1, 15:1 และ 20:1 มีผลทำให้ Y_{FAME} ที่ได้ลดลง และเมื่อปริมาณโลหะเพิ่มขึ้นจะทำให้ Y_{FAME} ยิ่งลดลง การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวด้วย Fourier Transform Infrared Spectroscopy แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ มีตำแหน่งกรดทั้งแบบลิวอิสและบรอนสเตด ส่วนการเติมโลหะลงไปทำให้สัดส่วนของตำแหน่งกรดแบบลิวอิสเพิ่มขึ้นจึงส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพต่ำลง

Report Title Improving sulfated zirconia for esterification of palm fatty acid distillate with methanol

By Miss Duanghathai Thawornwattanacharoen
Miss Tuangrat Kowitworrapong
Miss Weeranuch Kuljaratpakorn

Advisor Assoc. Prof. Dr. Duangkamol Na-Ranong

Report for Bachelor Degree of Engineering (Chemical Engineering)
Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

Abstract

Esterification of palm fatty acid distillate (PFAD) with methanol over sulfated zirconias ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$) prepared by impregnation and co-precipitation methods was investigated. The reaction was performed in an isothermal batch reactor and the yield of fatty acid methyl ester (Y_{FAME}) was measured. Influence of precursor and composition of the catalysts on their activities was investigated. The reaction was test at the condition of $T = 65^\circ\text{C}$, molar ratio of PFAD to methanol = 1:5, weight of catalyst to PFAD = 0.2 and reaction time = 6 h. The results showed that the impregnated $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ gave the Y_{FAME} higher than the co-precipitated one of 1.7 times. The $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ prepared from $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ gave the Y_{FAME} higher than the one from ZrOCl_2 of 1.2 times. The catalysts sulfated by H_2SO_4 gave the Y_{FAME} higher than the one sulfated by $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ of 1.1 times. The most active $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ in this study, the one prepared by impregnation from $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ and H_2SO_4 with the amount of sulfate loading = 25%wt, gave the $Y_{\text{FAME}} = 55.76\%$. Effect of secondary metal (Al, Ce and Fe) loading on the activity of the $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ was further investigated for various molar ratios of Zr to metal (10:1, 15:1 and 20:1). The results showed that the addition of Al, Ce and Fe reduced the Y_{FAME} and the Y_{FAME} decreased with increasing of metal content. The results form Fourier Transform Infrared Spectroscopy observation revealed that all the prepared $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ had both Lewis- and Bronsted-acid sites. The addition of Al, Ce and Fe resulted in increasing the portion of Lewis acid sites and hence lowering the catalytic activity.

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณรศ.ดร.ดวงกมล ณ ระนอง อาจารย์ที่ปรึกษาปริญญาโทที่กรุณาให้แนวคิดและคำแนะนำในการดำเนินงานวิจัยตลอดจนแนวทางในการแก้ปัญหาที่เกิดขึ้นระหว่างการดำเนินงานวิจัย และขอขอบคุณคณะกรรมการสอบปริญญาโท ซึ่งประกอบด้วย ดร.พรสวรรค์ อัสวแสงรัตน์ และ ผศ.ดร.อภิรักษ์ นัมคณิสร์ ที่ตรวจสอบและช่วยให้คำแนะนำในการศึกษางานวิจัยครั้งนี้ ทำให้ปริญญาโทมีความสมบูรณ์ขึ้น

ขอขอบคุณคุณพิสันต์ ผลโพธิ์ ที่ให้ความช่วยเหลือในการจัดหาอุปกรณ์และเครื่องมือต่างๆ ในการทำการทดลอง

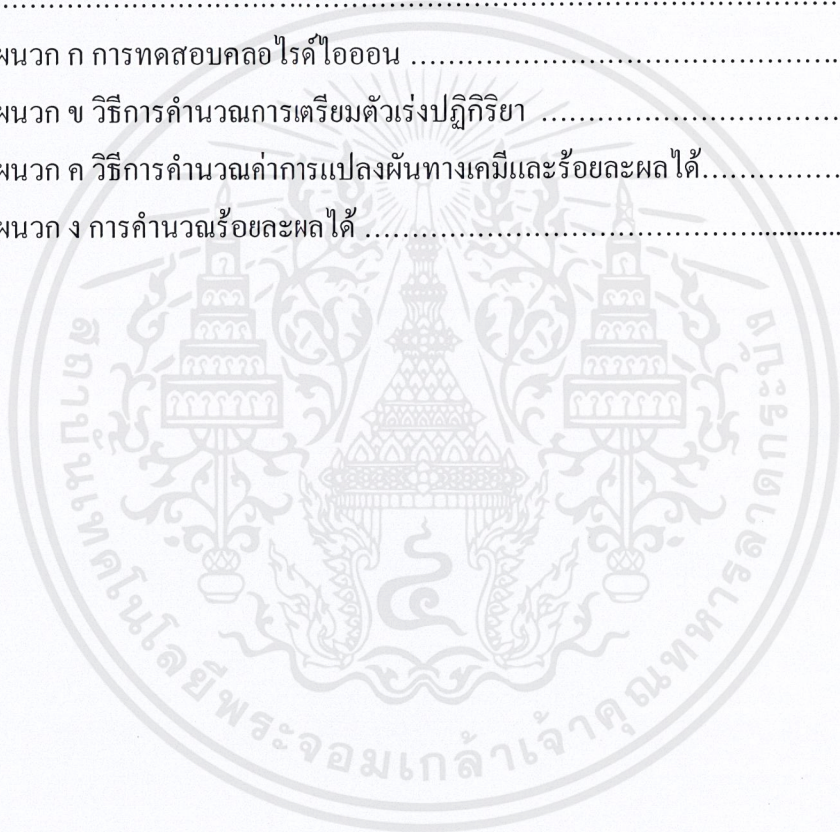
ดวงหทัย ถาวรวัฒนเจริญ
ดวงรัตน์ โกวิทวพงศ์
วีรณัฐ กุลจรัสปรกรณ์

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	i
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ii
กิตติกรรมประกาศ	iii
สารบัญ	iv
สารบัญรูป	vi
สารบัญตาราง	vii
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของโครงการ	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ขอบเขตของโครงการ	2
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	3
2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา	3
2.2 ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา	3
2.3 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา	4
2.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	4
2.5 การเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา	5
2.6 ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย	6
2.7 การเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล	9
2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	10
บทที่ 3 วิธีการทดลอง	15
3.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย	15
3.2 การทดสอบปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันปาล์ม (PFAD)	17
3.3 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา	19
บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล	20
4.1 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	20

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.2 ชนิดของ precursor	22
4.3 สารให้หมู่ซัลเฟต	24
4.4 ชนิดของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย	26
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	33
เอกสารอ้างอิง	34
ภาคผนวก	36
ภาคผนวก ก การทดสอบคลอรีนไดออกไซด์	37
ภาคผนวก ข วิธีการคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	38
ภาคผนวก ค วิธีการคำนวณค่าการแปลงผันทางเคมีและร้อยละผลได้	41
ภาคผนวก ง การคำนวณร้อยละผลได้	44



สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์	6
2.2 กลไกการเกิด เกิด $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ โดย Kumbhar และคณะ [5]	7
2.3 ตำแหน่งกรดบรอนสเตดและกรดลิวอิสโดย Arata และ Hino [6]	8
2.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของกรดลิวอิส.....	8
2.5 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ce-ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$	13
3.1 การทดสอบปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ PFAD กับ CH_3OH	17
4.1 ผลการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่สังเคราะห์โดยวิธีเคลือบฝังและวิธี ตกตะกอนร่วม	21
4.2 ผลการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่สังเคราะห์โดยวิธีเคลือบฝังและวิธี ตกตะกอนร่วม	23
4.3 ร้อยละผลได้เปรียบเทียบสารที่ให้หมู่ซัลเฟตในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$	24
4.4 ผลการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่สังเคราะห์โดยใช้ (a) H_2SO_4 เป็นสารให้ หมู่ซัลเฟต (b) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ เป็นสารให้หมู่ซัลเฟต.....	25
4.5 ร้อยละผลได้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่เติมโลหะ Al	26
4.6 ผลการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al-ZrO}_2$ เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่ง ปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$	27
4.7 ร้อยละผลได้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่เติมโลหะ Ce	28
4.8 ผลการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ce-ZrO}_2$ เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่ง ปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$	29
4.9 ร้อยละผลได้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่เติมโลหะ Fe	30
4.10 ผลการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe-ZrO}_2$ เมื่อเปรียบเทียบกับ ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$	31
4.11 ร้อยละผลได้โดยเปรียบเทียบชนิดของสารเติมแต่ง (Al, Ce, Fe) บนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$	32

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 แสดงสมบัติของ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$	10
2.2 องค์ประกอบทางเคมีต่างๆของตัวเร่งปฏิกิริยา	14
4.1 ร้อยละผลได้โดยเปรียบเทียบวิธีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$	21
4.2 ร้อยละผลได้โดยเปรียบเทียบ precursor ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$	22
ข.1 ปริมาณ Sulfate loading (%) กรณีสังเคราะห์ด้วยวิธีเคลือบผงและตกตะกอนร่วม.....	38
ข.2 ปริมาณ Sulfate loading (%) กรณีใช้ $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ เป็น precursor	39
ข.3 ปริมาณ Sulfate loading (%) กรณีใช้ H_2SO_4 เป็นสารให้หมู่ซัลเฟต	39
ข.4 ปริมาณ Sulfate loading (%) กรณีใช้ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ เป็นสารให้หมู่ซัลเฟต	39
ข.5 ปริมาณ Sulfate loading (%) กรณีเติม Al	40
ข.6 ปริมาณ Sulfate loading (%) กรณีเติม Ce	40
ข.7 ปริมาณ Sulfate loading (%) กรณีเติม Fe	40
ค.1 องค์ประกอบของโครมาโตแกรมที่ได้จากการทดสอบปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ใช้ H_2SO_4 ในปริมาณ 5% โดยมวล	42
ค.2 น้ำหนักของเมทิลเอสเทอร์ที่เกิดขึ้น	43
ง.1 องค์ประกอบของโครมาโตแกรมที่ได้จากการทดสอบด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบผงและตกตะกอนร่วม.....	44
ง.2 องค์ประกอบของโครมาโตแกรมที่ได้จากการทดสอบด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจาก precursor ต่างกัน	45
ง.3 องค์ประกอบของโครมาโตแกรมที่ได้จากการทดสอบด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ H_2SO_4 เป็นสารให้หมู่ซัลเฟต เติมปริมาณซัลเฟตร้อยละ 5, 15, 20, 25 และ 30 โดยมวล.....	46

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
ง.4 องค์ประกอบของโครมาโตแกรมที่ได้จากการทดสอบด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ เป็นสารให้หมู่ซัลเฟต เดิมซัลเฟตปริมาณร้อยละ 5, 15, 20, 25 และ 30 โดยมวล.....	47
ง.5 องค์ประกอบของโครมาโตแกรมที่ได้จากการทดสอบด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมโลหะ Al ในอัตราส่วน Zr:Al เท่ากับ 10:1, 15:1 และ 20:1 โดยโมล	48
ง.6 องค์ประกอบที่ได้จากโครมาโตแกรมที่ได้จากการทดสอบด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิ เคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมโลหะ Ce ในอัตราส่วน Zr:Ce เท่ากับ 10:1, 15:1 และ 20:1 โดยโมล	49
ง.7 องค์ประกอบที่ได้จากโครมาโตแกรมที่ได้จากการทดสอบด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิ เคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมโลหะ Fe ในอัตราส่วน Zr:Fe เท่ากับ 10:1, 15:1 และ 20:1 โดยโมล	50

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของโครงการ

ปัจจุบันนี้ น้ำมันมีราคาสูงขึ้น จึงมีการรณรงค์ให้ประหยัดน้ำมันหรือหันมาใช้เชื้อเพลิงทดแทนเพิ่มมากขึ้น เช่น การใช้ น้ำมัน ไบโอดีเซล เป็นต้น ปัจจุบันนี้การผลิตน้ำมัน ไบโอดีเซลที่เป็นสารประกอบเมทิลเอสเทอร์ส่วนใหญ่ทำโดยใช้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอลและมีโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีสมบัติเป็นเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งกระบวนการนี้ต้องแยกผลิตภัณฑ์ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาค่อยๆขุ่นๆ ไม่สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยาคลับมาใช้ใหม่ได้ เกิดน้ำเสียขึ้นจากขั้นตอนการล้างผลิตภัณฑ์ให้เป็นกลาง นอกจากนี้การใช้วัตถุดิบคุณภาพต่ำซึ่งมีกรดไขมันอิสระและน้ำปนอยู่ในปริมาณมากยังทำให้เกิดสบู่ ส่งผลให้ร้อยละผลได้ของน้ำมัน ไบโอดีเซลลดลง การผลิตน้ำมัน ไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นกระบวนการที่ใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเปลี่ยนกรดไขมันเป็นเมทิลเอสเทอร์ ไม่ทำให้เกิดสบู่ และสามารถใส่สารตั้งต้นที่มีน้ำปนเปื้อนได้ จึงสามารถใช้วัตถุดิบราคาถูก และลดค่าใช้จ่ายในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลลงได้

โครงการวิจัยนี้ทำการศึกษาและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็ง สำหรับใช้เร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเพื่อเปลี่ยนกรดไขมันอิสระในกรดไขมันปาล์ม (PFAD) เป็นเมทิลเอสเทอร์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เลือกศึกษา คือ ซัลเฟตเซอร์โคเนีย (Sulfated Zirconia) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดสูง เร่งปฏิกิริยาที่เร่งด้วยหมู่ฟังก์ชันกรดได้ดี และเป็นของแข็งจึงสามารถแยกออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่าย อย่างไรก็ตามสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ขึ้นกับตัวแปรในขั้นตอนการเตรียมซึ่งได้แก่ วิธีเตรียม, ชนิด Precursor, ชนิดสารให้หมู่ซัลเฟต, ปริมาณองค์ประกอบ และชนิดสารเติมแต่ง โครงการวิจัยนี้จึงจัดทำขึ้นเพื่อศึกษาอิทธิพลของปัจจัยเหล่านี้ที่มีต่อประสิทธิภาพและสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้เพื่อเป็นแนวทางในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนียที่มีประสิทธิภาพสูงในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันปาล์มกับเมทานอล

1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนียเพื่อใช้เร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันปาล์มกับเมทานอล

1.2.2 หาแนวทางในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนียที่มีประสิทธิภาพสูงโดยปรับเปลี่ยน วิธีเตรียม สารที่ใช้ในการเตรียม สัดส่วนองค์ประกอบ และการเติมสารเติมแต่งโลหะลงในตัวเร่งปฏิกิริยา

1.2.3 วิเคราะห์สมบัติทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยหาหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนียที่ได้จากการเตรียมภายใต้สภาวะต่างๆ

1.3 ขอบเขตของโครงการ

1.3.1 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนียด้วยวิธีเคลือบฝังและวิธีตกตะกอนร่วมโดยใช้ $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ และ $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ เป็นสาร precursor, H_2SO_4 และ $(NH_4)_2SO_4$ เป็นสารให้หมู่ซัลเฟต และปรับเปลี่ยนปริมาณซัลเฟตในตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วง 5-30 %wt. เพื่อหาวิธีเตรียมและสัดส่วนองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันดีที่สุด

1.3.2 ปรับปรุงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้โดยเติมโลหะ Al, Ce และ Fe ลงในสัดส่วน Zr ต่อ โลหะ เท่ากับ 10:1, 15:1 และ 20:1 โดยโมล

1.3.3 ทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันปาล์ม (PFAD) กับเมทานอล (CH_3OH) ของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนียที่ได้ โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ปฏิบัติงานที่อุณหภูมิคงที่ $65^\circ C$ กำหนดให้สัดส่วน โดยโมลของ PFAD ต่อ CH_3OH เท่ากับ 1:5 น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ PFAD เท่ากับ 0.02 เวลาในการทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง วิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (Gas Chromatograph) เพื่อหาร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์

1.3.4 ตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนียด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ

1.4.1 ทราบแนวทางการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนียที่เหมาะสมกับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันปาล์ม (PFAD) กับเมทานอล (CH_3OH)

1.4.2 เพิ่มทางเลือกในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) คือสารที่เติมลงไปในปฏิกิริยาแล้ว ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น หรือทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจจะมีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยาด้วยหรือไม่ก็ได้ แต่เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้จะต้องมีปริมาณเท่าเดิมและมีสมบัติเหมือนเดิม การที่ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยลดพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาให้ต่ำลง จึงทำให้มีโมเลกุลที่มีพลังงานสูงกว่าหรือเท่ากับพลังงานก่อกัมมันต์จำนวนมากขึ้น ปฏิกิริยาเคมีจึงเกิดได้เร็วขึ้น แต่จะไม่ทำให้พลังงานของปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไป ความหมายที่ยอมรับโดยทั่วไปของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ “A substance that increases the rate at which a chemical system approaches equilibrium, without being consumed in the process” หรือ “สารที่เพิ่มอัตราการวิ่งเข้าหาจุดสมดุลของปฏิกิริยาเคมี โดยที่ตัวมันเองไม่ได้ถูกใช้ในกระบวนการ”[1]

2.2 ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา (Type of Catalyst) [2]

การแบ่งประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา จะพิจารณาวัฏภาค (Phase) ของตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นว่าอยู่ในวัฏภาคเดียวกันหรือไม่ การใช้เกณฑ์นี้จะสามารถแบ่งประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาออกได้เป็น 2 กลุ่ม คือ

- ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogenous Catalyst) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในวัฏภาคเดียวกับสารตั้งต้น โดยทุกโมเลกุลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมเข้าไปในระบบ จะมีลักษณะที่เหมือนกัน ดังนั้น รูปแบบการทำปฏิกิริยาจึงเหมือนกันด้วย
- ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogenous Catalyst) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่คนละวัฏภาคกับสารตั้งต้น โดยส่วนมากตัวเร่งปฏิกิริยามักเป็นของแข็ง ในส่วนของโครงสร้างที่อยู่บนพื้นผิวเท่านั้นที่มีการทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้น อะตอม ไอออน หรือหมู่โครงสร้างที่อยู่ตำแหน่งต่างๆของโครงสร้างผลึก เช่น ที่มุม ขอบ หรือบริเวณตอนกลาง จะมีสมบัติในการทำปฏิกิริยาที่ไม่เหมือนกัน จึงทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้ง่าย

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์จะให้ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยา (Selectivity) ที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มีเสถียรภาพ (Stability) ที่ต่ำกว่าเพราะโครงสร้างอาจเกิดการสลายตัวได้ที่อุณหภูมิสูง ทำให้ไม่สามารถนำไปใช้งานที่อุณหภูมิสูงซึ่งเป็นช่วงที่ปฏิกิริยาเกิดได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รวดเร็ว และก่อให้เกิดปัญหาในการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ ในบางครั้งยังมีปัญหาในการเพิ่มความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากข้อจำกัดทางด้านความสามารถในการละลาย ดังนั้น การใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ในอุตสาหกรรมเคมี การกลั่นน้ำมันและปิโตรเคมี จึงอยู่ในวงเล็บกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

2.3 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Component) [3]

ตัวเร่งปฏิกิริยาจะประกอบด้วยองค์ประกอบ 3 องค์ประกอบ คือ

2.3.1 สารที่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยา (Active Species) ซึ่งเป็นสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่แท้จริง ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจประกอบด้วยสารที่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยา แต่ถ้าสารที่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยาเป็นสารที่มีราคาแพงหรือมีพื้นที่ผิวต่ำ จะนิยมใช้วิธีเคลือบสารที่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยาลงบนตัวรองรับเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวและเป็นการลดต้นทุนในการผลิต

2.3.2 ตัวรองรับ (Support) มักเป็นสารที่มีราคาถูกและมีพื้นที่ผิวสูง หน้าที่หลักของตัวรองรับ คือ การเพิ่มพื้นที่ผิวให้แก่สารที่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยา นอกจากนี้ในบางกรณีจะมีอันตรกิริยา (Interaction) ระหว่างตัวรองรับและสารที่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยา ซึ่งทำให้สารที่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยามีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น โดยทั่วไปจะเลือกใช้ตัวรองรับที่เฉื่อยและไม่ทำปฏิกิริยา แต่ในบางกรณีตัวรองรับจะมีส่วนช่วยในการทำปฏิกิริยาด้วย เช่น ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นทั้งตัวรองรับและตัวที่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยา (Bi-Functional Catalyst)

2.3.3 ตัวส่งเสริม (Promoter) เป็นสารที่ไม่ได้ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาโดยตรง แต่ช่วยให้ความว่องไว (Activity) หรือการเลือกเกิด (Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาคีขึ้น ปริมาณของตัวส่งเสริมจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับปริมาณของสารที่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยา

2.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Preparation) [3-4]

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเตรียมได้หลายวิธี โดยวิธีที่นิยมคือ

2.4.1 วิธีตกตะกอน (Precipitation)

วิธีนี้จะนำวัฏภาคที่มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ตัวส่งเสริม และตัวรองรับ นำมาผสมกันในรูปของสารละลาย จากนั้นจะทำการระเหยเอาตัวทำละลายออกเพื่อให้ของผสมตกตะกอนออกมา โดยข้อดีของวิธีการนี้ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะมีการกระจายตัวของสารที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยาอย่างสม่ำเสมอในระดับ โมเลกุล แต่จะมีสารบางส่วนฝังตัวอยู่ภายในเนื้อของตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่สามารถร่วมทำปฏิกิริยาได้ ดังนั้นวิธีนี้จึงไม่เหมาะกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้โลหะที่มีราคาแพง นอกจากนี้ถ้าหากตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยสารที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยาตั้งแต่สอง

ชนิดขึ้นไป อัตราเร็วในการตกตะกอนของเกลือของโลหะแต่ละชนิดอาจแตกต่างกัน ซึ่งจะส่งผลต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาได้

2.4.2 วิธีการเคลือบฝัง (Impregnation)

วิธีนี้เป็นวิธีในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ง่าย โดยวิธีนี้จะนำเอาตัวรองรับซึ่งเป็นวัสดุที่มีรูพรุนมาสัมผัสกับสารละลายที่มีสารที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยาละลายอยู่ ซึ่งวิธีนี้แบ่งออกเป็น 2 วิธี คือการเคลือบฝังชนิดเปียก (Wet Impregnation) และการเคลือบฝังชนิดแห้ง (Dry Impregnation) วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเปียกนั้นจะนำตัวรองรับแช่ลงในสารละลายที่มีสารที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยาละลายอยู่ ซึ่งโดยทั่วไปมักจะเป็นสารละลายของน้ำ จากนั้นจะทำการระเหยตัวทำละลายออกจนหมด เพื่อให้สารที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยาตกค้างอยู่บนตัวรองรับ ในระหว่างการระเหย อาจมีการควบคุมอุณหภูมิ หรือปรับค่าความเป็นกรดเบส (pH) ของสารละลายไปพร้อมกัน ข้อดีของวิธีการเคลือบฝังชนิดเปียก คือ ตัวรองรับแต่ละตัวจะได้รับสารที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยาสม่ำเสมอ แต่อาจมีปัญหาเกี่ยวกับปริมาณของสารว่องไวบนตัวรองรับจะแตกต่างกันไปจากสัดส่วนความเข้มข้นในสารละลาย

วิธีการเตรียมแบบแห้ง วิธีนี้จะมีการพ่นสารละลายที่มีความเข้มข้นของสารที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา ในปริมาณที่พอเหมาะลงไปบนตัวรองรับ ปริมาณของสารละลายที่ใช้จะเท่ากับปริมาตรของรูพรุนหรือน้อยกว่าเล็กน้อย โดยการเตรียมจะต้องมีการผสมกันอย่างสม่ำเสมอ เพื่อให้ทุกอนุภาคได้สัมผัสกับสารละลายอย่างดี จากนั้นก็จะปล่อยให้แห้งเพื่อให้สารละลายที่พ่นเข้าไปมีเวลาเพียงพอที่จะซึมเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับ วิธีนี้สามารถควบคุมการกระจายตัวของสารที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยาบนตัวรองรับได้ ตัวอย่างเช่น ในปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเร็วมากจนสารตั้งต้นไม่สามารถแพร่เข้าไปได้ถึงตอนกลางของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ กรณีนี้บริเวณตอนกลางของอนุภาคไม่จำเป็นต้องมีสารที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยาอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานี้ การเลือกช่วงเวลาที่เหมาะสมสามารถควบคุมให้สารที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยาตกค้างอยู่เพียงแค่ปากทางเข้ารูพรุนได้

2.5 การเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา [2-3]

การเกิดปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็งในปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ มีกฎเกณฑ์ที่สำคัญคือ สารตั้งต้นอย่างน้อยหนึ่งตัวจะต้องถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนแล้วจึงทำปฏิกิริยาไปเป็นผลิตภัณฑ์

การเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์สามารถแบ่งออกได้เป็น 7 ขั้นตอนคือ

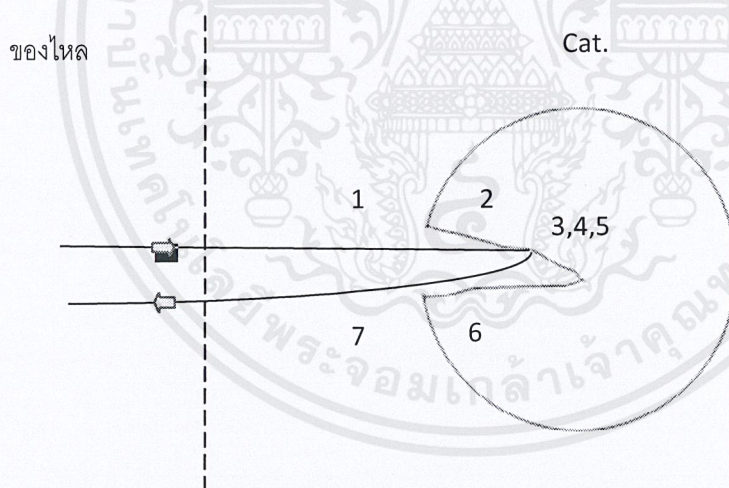
1. สารตั้งต้นจะเกิดการแพร่จากของไหลภายนอกไหลผ่านชั้นฟิล์มมายังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. สารตั้งต้นจะแพร่จากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปในรูพรุน
3. สารตั้งต้นจะดูดซับบนตำแหน่งกัมมันต์ (Active Site) ภายในอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา
4. การเกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตั้งต้น ไปเป็นผลิตภัณฑ์บนตำแหน่งกัมมันต์
5. เกิดการคายซับของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นออกจากตำแหน่งกัมมันต์
6. ผลิตภัณฑ์จะแพร่ออกจากรูพรุนมายังพื้นผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา
7. ผลิตภัณฑ์จะแพร่จากพื้นผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านชั้นฟิล์มกลับไปยังของไหลภายนอก

ขั้นตอนที่ 3, 4 และ 5 เป็นขั้นตอนที่มีการเกิดปฏิกิริยาเคมี โดยถ้าขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเคมีนี้เกิดช้ากว่าขั้นตอนการแพร่ของสารปฏิกิริยาเคมีนั้นจะถูกควบคุมโดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี โดยปฏิกิริยาเคมีจะเกิดช้า

ขั้นตอนที่ 1, 2, 6 และ 7 นั้นเป็นขั้นตอนที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมี แต่เป็นขั้นตอนการแพร่ของสาร เมื่อขั้นตอนการแพร่ของสารนี้ช้ากว่าขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเคมี ปฏิกิริยาเคมีนั้นจะถูกควบคุมโดยกระบวนการแพร่ ซึ่งหมายความว่า ตัวเร่งปฏิกิริยายังไม่ถูกใช้งานเต็มประสิทธิภาพ



รูปที่ 2.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

2.6 ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย (Sulfate Zirconia, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$)

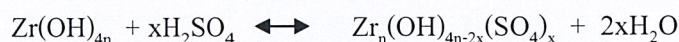
ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ เป็นการนำ ZrO_2 มาปรับปรุงด้วยการเติมหมู่ซัลเฟต ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ มีค่าความเป็นกรดสูง (Superacid Catalyst) เนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างหมู่ซัลเฟตกับโลหะออกไซด์ ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาและเพิ่มการเลือกเกิดปฏิกิริยา ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ มีสมบัติดีขึ้น และนิยมนำไปใช้ใน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

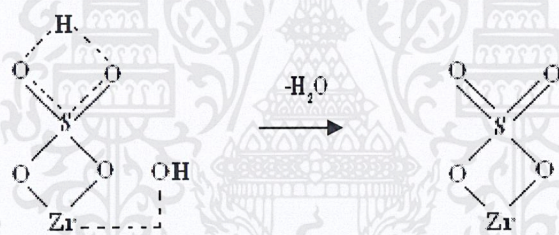
อุตสาหกรรมปิโตรเคมี เช่น ในปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน แอลคิลีนของสารไฮโดรคาร์บอน นอกจากนี้ยังนำไปใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลอีกด้วย

โครงสร้างของซัลเฟตเซอร์โคเนีย ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$) [9]

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

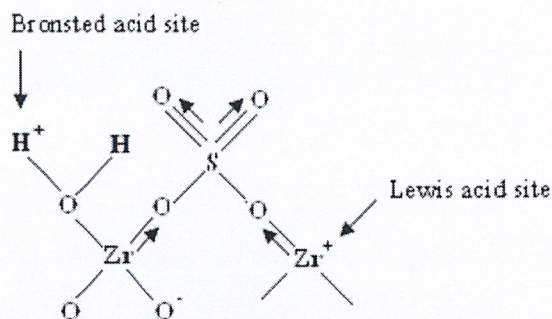


ขั้นตอนที่สองจะเกิดในระหว่างการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาโดยมีการกำจัดโมเลกุลน้ำออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 2.2 กลไกการเกิด $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ โดย Kumbhar และคณะ [5]

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



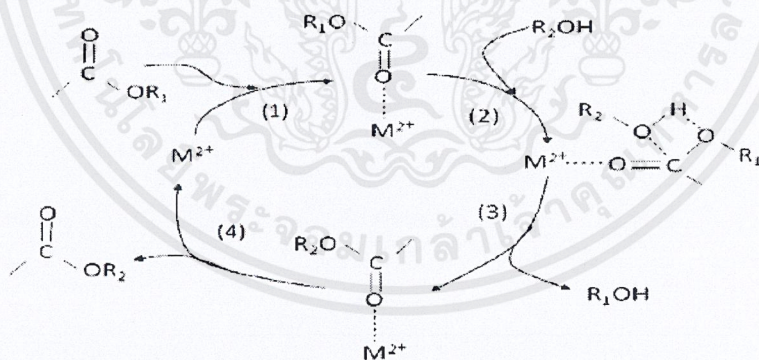
รูปที่ 2.3 ตำแหน่งกรดบรอนสเตดและกรดลิวอิสโดย Arata และ Hino [7]

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

2.4



รูปที่ 2.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของกรดลิวอิส [12]

กลไกในการเกิดปฏิกิริยาบนตำแหน่งกรดลิวอิสคือ

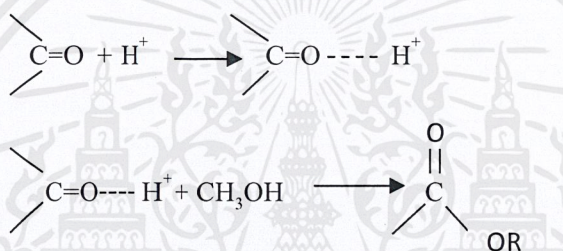
- (1) เกิดสารเชิงซ้อนของลิวอิสโดยจะทำให้เกิดอิเล็กโทรไฟล์ (Electrophiles) จำนวนมากในขั้นตอนแรกของการเกิดปฏิกิริยา
- (2) สารเชิงซ้อนของลิวอิสเกิดพันธะกับนิวคลีโอไฟล์ของแอลกอฮอล์
- (3) มีเอสเทอร์ใหม่เกิดขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(4) เอสเทอร์ที่เกิดขึ้นนี้จะคายซับออกจากตำแหน่งกรดลิวอิส

วัฏจักรเหล่านี้จะเกิดซ้ำต่อไป แต่ถ้าความแรงของกรดลิวอิสมากเกินไปก็จะไม่เกิดการคายซับของผลิตภัณฑ์ สำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันปาล์มจะเกิดน้ำขึ้นทำให้กรดลิวอิสเสื่อมสภาพลงและกรดบรอนสเตดจะมีผลในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันมากกว่ากรดลิวอิส เนื่องจากกรดบรอนสเตดสามารถเร่งปฏิกิริยาที่สารตั้งต้นมีกรดไขมันอิสระสูง และมีน้ำได้ดี โดยสารเหล่านี้จะไม่ไปหน่วงการเร่งปฏิกิริยาของกรดบรอนสเตด

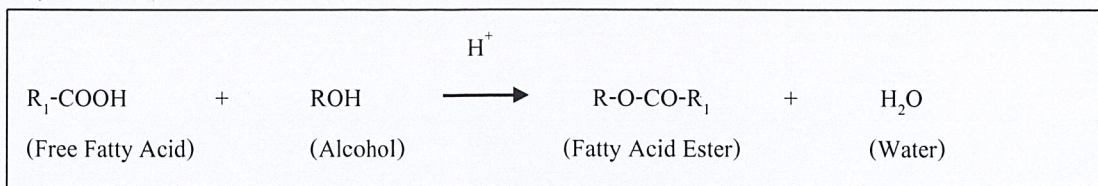
กลไกการเกิดปฏิกิริยาของกรดบรอนสเตดนั้นเริ่มจากการเติมโปรตอนในหมู่คาร์บอนิล ซึ่งจะเป็นการเพิ่มจำนวนอิเล็กโตรไฟล์ของโมเลกุลคาร์บอนที่มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยากับพวกนิวคลีโอไฟล์ (Nucleophile) ของแอลกอฮอล์ เกิดเป็นสารเอสเทอร์ขึ้นดังสมการ



2.7 การเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

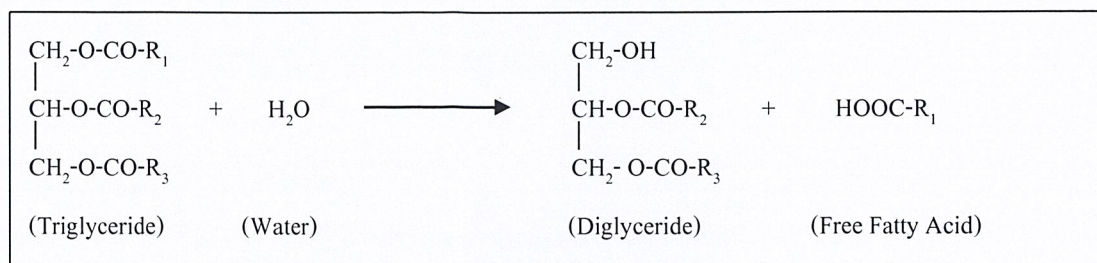
ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันและปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ซึ่งเกิดเป็นปฏิกิริยาสองขั้นตอน โดยสารตั้งต้นของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันคือ น้ำมันพืช หรือ ไขมันสัตว์ ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ เช่น เมทานอล หรือ เอทานอล แต่น้ำมันพืช หรือ ไขมันสัตว์ที่ใช้มีกรดไขมันอิสระในปริมาณมาก และมีน้ำปนอยู่ โดยน้ำที่ปนอยู่ในน้ำมันจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับไตรกลีเซอไรด์ได้เป็นกรดไขมันอิสระ และจะเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกับแอลกอฮอล์ต่อไป ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังนี้

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส



2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Yadav. G และคณะ [9] 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 ชนิดของสารประกอบที่ให้หมู่ซัลเฟตที่นำมาใช้ในขั้นตอนของการฝังตัว อุณหภูมิที่ใช้ในการอบและเผาตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 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 ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
ZrOCl ₂ ·8H ₂ O OR ZrO(NO ₃) ₂	Liq. NH ₃	H ₂ SO ₄ /(NH ₄) ₂ SO ₄	350	M A	-
			650	M T	-
	Urea	H ₂ SO ₄ /(NH ₄) ₂ SO ₄	850	M T+M	-
ZrCl ₄	Liq. NH ₃	H ₂ SO ₄ /(NH ₄) ₂ SO ₄	200	A A	241-249
			400	M A+C	115-159
		SO ₂ , SO ₃ , CS ₂	600	M+C A+C	19.6-97
ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	Liq. NH ₃	H ₂ SO ₄	650	T	34

*A: amorphous M: monoclinic C: cubic T: tetragonal

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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 สารก่อตะกอนที่นำมาทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับเซอร์โคเนีย ได้แก่ ยูเรีย และสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ โดยพบว่าชนิดของสารก่อตะกอนจะมีผลต่อพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา 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 $Zr(OH)_4$ โดยในการเข้ในสารละลายซัลเฟต ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังนี้



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



Parera J.M. [10] 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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

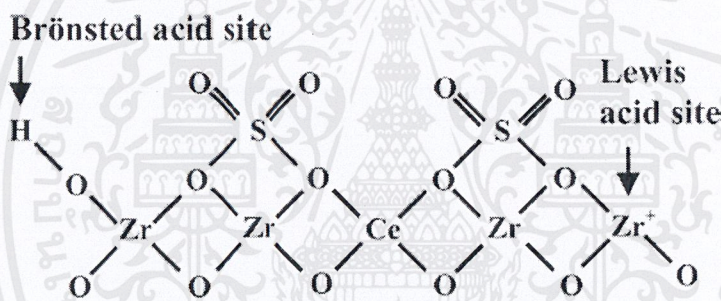
Manish K Mishra และคณะ [11] ได้ทำการสังเคราะห์ Nano Crystalline Sulfated Zirconia ให้มีขนาดเล็กกว่า 20 nm โดยทำการสังเคราะห์แบบชั้นตอนเดียว (การเติมหมู่ซัลเฟตพร้อมกับการไฮโดรไลซิส) และแบบสองชั้นตอน (ทำการไฮโดรไลซิสก่อนแล้วจึงตามด้วยชั้นตอนการเติมหมู่ซัลเฟต) ด้วยเทคนิค Sol-Gel สำหรับเฟส T ของตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้รับการเผาที่อุณหภูมิ 600°C ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จะนำมาทดสอบในปฏิกิริยาเบนซินเนชันของโทลูอิน พบว่าการสังเคราะห์แบบชั้นตอนเดียวนั้นจะได้ร้อยละการแปลงผันทางเคมี 33-41 ซึ่งสูงกว่าการเตรียมแบบสองชั้นตอนที่ได้อัตราการแปลงผันทางเคมี 26-28 สำหรับการเตรียมแบบชั้นตอนเดียวนั้นจะเติมหมู่ซัลเฟตพร้อมกับการไฮโดรไลซิส ซึ่งจะช่วยให้ปรับปรุงคุณสมบัติทางโครงสร้างและทางกายภาพให้ดีขึ้น โดยจะมีปริมาณของซัลเฟอร์สูงขึ้น ขนาดผลึกเล็กลง มีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น เส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ยและร้อยละการแปลงผันทางเคมีของปฏิกิริยาสูงขึ้น

Jung-Hui Wang และคณะ [13] ได้ศึกษาเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Al-ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ (ASZ) การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานี้ทำโดยวิธีเคลือบผงด้วย MCM-41 กับ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ และเมื่อได้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{S-ZrO}_2/\text{MCM-41}$ แล้วจึงนำมาเติมอะลูมิเนียมด้วยวิธีเคลือบผงเช่นกัน 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 $\text{Al-ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ มีค่าสูงกว่าปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$

Jong Rack Sohn และคณะ [14] ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่เป็นของแข็ง คือ $\text{Ce-ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานี้ทำโดยการเพิ่มสารละลายแอมโมเนียลงไปในการละลายเซอร์โคเนียมออกซิดคลอไรด์ที่อุณหภูมิห้อง โดยควบคุมความเป็นกรดเบสเท่ากับ 8 จะได้ตะกอน Zr(OH)_4 หลังจากนั้นจะทำการหยด $(\text{Ce(SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ ลงไปในไฮดรอกไซด์ของ Zr(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°C และเป็นโครงสร้างแบบผสมระหว่าง T กับ M ที่อุณหภูมิ 700-800°C ซึ่งแตกต่างกับตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO_2 ที่มี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงสร้างแบบ A ที่อุณหภูมิ 300°C โครงสร้างแบบ T ที่อุณหภูมิ 350°C และมีโครงสร้างแบบผสมระหว่าง T กับ M ที่อุณหภูมิ 400-800°C จากข้อมูลข้างต้นแสดงให้เห็นว่าการเติม $Ce(SO_4)_2$ ส่งผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO_2 โดยจะไปขัดขวางการเปลี่ยนเฟสจากโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบมาเป็นโครงสร้างแบบ T พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา $5Ce-ZrO_2/SO_4^{2-}$ จะมีความแตกต่างกันเมื่อเผาที่อุณหภูมิต่างกัน คือ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 650-700°C จะมีพื้นที่ผิวสูงกว่าการเผาที่อุณหภูมิ 400-600°C และเมื่อเปรียบเทียบพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา $5Ce-ZrO_2/SO_4^{2-}$, ZrO_2/SO_4^{2-} และ ZrO_2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $5Ce-ZrO_2/SO_4^{2-}$ ที่เผาที่อุณหภูมิ 650°C มีพื้นที่ผิว 121.2 m^2/g ส่วน ZrO_2/SO_4^{2-} และ ZrO_2 มีพื้นที่ผิว 56 และ 38 m^2/g ตามลำดับ จากข้อมูลข้างต้นการที่ตัวเร่งปฏิกิริยา $Ce-ZrO_2/SO_4^{2-}$ มีพื้นที่ผิวสูงนั้นเนื่องมาจากผลของการเติม Ce ซึ่งจะส่งผลให้ SO_4^{2-}/ZrO_2 นั้นมีเสถียรภาพมากขึ้นในเฟส T พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นประกอบไปด้วยกรดบรอนสเตดและกรดลิวอิส ซึ่งความแข็งแรงของกรดนั้นขึ้นอยู่กับทั้งความเข้มข้นของหมู่ซัลเฟต อุณหภูมิ และพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 2.5 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา $Ce-ZrO_2/SO_4^{2-}$

Amalia Luz Costa Pereira และคณะ[15] ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา $Fe-ZrO_2/SO_4^{2-}$ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานี้ทำโดยการเติมสารละลายแอมโมเนียลงไปในสารละลายเซอร์โคเนียมออกซิดคลอไรด์และไอออนไนเตรทที่อุณหภูมิห้อง โดยควบคุมความเป็นกรดเบสเท่ากับ 10 หลังจากนั้นนำไปกวนและกรอง ล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นจนไม่มีคลอไรด์ จากนั้นจะนำไปอบที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จะได้ ZrO_2 แล้วนำไปเติม H_2SO_4 นำไปอบและเผาต่อไป โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยา $Fe-ZrO_2/SO_4^{2-}$ จะมีอัตราส่วนระหว่าง Fe : Zr เป็น 0.2 0.4 และ 0.8 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะเปรียบเทียบบันนั้นจะประกอบไปด้วย $ZrO_2(Z)$, $ZrO_2/SO_4^{2-}(Z25)$ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา $Fe-ZrO_2/SO_4^{2-}$ 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

บทที่ 3

การทดลอง

งานวิจัยนี้แบ่งการทดลองเป็น 3 ส่วน โดยส่วนที่ 1 เป็นการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$) ส่วนที่ 2 เป็นการทดสอบปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันปาล์ม (PFAD) และส่วนที่ 3 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

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

อุปกรณ์และสารเคมี

สารเคมี

1. $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Conc. 99% (Wako Pure Chemical Industries Ltd.)
2. $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Conc. 99% (Kanto Chemical Co.,Inc.)
3. H_2SO_4 Conc. 95-98% (J.T. Baker)
4. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Grade AR (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. ปีกเกอร์
2. ช้อนตักสาร
3. หลอดหยดสาร
4. กระบอกตวง
5. บิวเรต
6. กรวยกรอง
7. ทรายกรองตัวเร่งปฏิกิริยา Pore Size 0.2 μm . (Advantec MFS, Inc)
8. เครื่องปั่นกวนและให้ความร้อน (Hot Plate & Stir) (Yellowline / Yellow MAG HS7)
9. เครื่องวัดความเป็นกรดเบส (Eutech instruments pH510)
10. ปุ่มหยดสาร (Tokyo rikakikai co.ltd / type MP : 100)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

11. ชุดเครื่องกรองสูญญากาศ
12. เครื่องชั่ง (Mettler Toledo / AX 205)

วิธีการทดลอง

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$) สารเริ่มต้นในการเตรียมคือ $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 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 หรือ Fe ในอัตราส่วนเซอร์โคเนียต่อโลหะ 10:1, 15:1 และ 20:1 โดยโมล

1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ด้วยวิธีเคลือบฝัง

1.1 เตรียมสารละลายแอมโมเนีย pH=10 ในบีกเกอร์ ตั้งบนเครื่องปั่นกวน และเตรียมสารละลายแอมโมเนียใส่ในบิวเรตเพื่อใช้ปรับค่า pH ของสารละลาย

1.2 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 ชั่วโมงกรณีเติมโลหะให้เตรียม $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ หรือ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ หรือ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ในอัตราส่วนเซอร์โคเนียต่อโลหะ 10:1, 15:1 และ 20:1 โดยโมล นำไปผสมในสารละลาย $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

1.3 นำตะกอนที่ได้มากรองแล้วล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่น จากนั้นอบที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้ $\text{Zr}(\text{OH})_4$

1.4 นำ $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ที่ได้มาคั่วให้ละเอียดแล้วแช่ใน 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 ในขั้นตอนการระเหยน้ำนั้นจะทำการตรวจสอบหาปริมาณซัลเฟตที่หลุดออกมา โดยนำไอระเหยที่ควบแน่นได้ไปทดสอบหาซัลเฟตด้วยสารละลาย $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ หากมีซัลเฟตหลุดออกมาจะเกิดตะกอนของ $\text{Ba}(\text{SO}_4)$ (ภาคผนวก ข)

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

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

2.1 เตรียมสารละลายแอมโมเนีย pH=10 ในบีกเกอร์ ตั้งบนเครื่องปั่นกวน และเตรียมสารละลายแอมโมเนียใส่ในบิวเรตเพื่อใช้ปรับค่า pH ของสารละลาย

2.2 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

2.3 เตรียม H_2SO_4 หรือ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ที่มีปริมาณซัลเฟตร้อยละ 5, 10, 15, 20, 25 และ 30 โดย

มวล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4 นำสารละลาย $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ หรือ $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ผสมกับ H_2SO_4 หรือ $(NH_4)_2SO_4$ ที่มีปริมาณซัลเฟตร้อยละ 5, 10, 15, 20, 25 และ 30 โดยน้ำหนัก ใช้ปั๊มหยดสารละลาย ลงในสารละลายแอมโมเนียที่ควบคุมค่า pH=10 ปั่นกวนทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง

2.5 นำตะกอนที่ได้มากรอง แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ $110^\circ C$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ในขั้นตอนนี้ จะทำการตรวจสอบปริมาณซัลเฟตที่หลุดออกมา โดยนำน้ำที่กรองได้ไปทดสอบหาซัลเฟตด้วยสารละลาย $Ba(NO_3)_2$ หากมีซัลเฟตหลุดออกมาจะเกิดตะกอนของ $Ba(SO_4)$ (ภาคผนวก ก)

2.6 นำตะกอนที่ผ่านการอบไปเผาที่อุณหภูมิ $650^\circ C$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา SO_4^{2-}/ZrO_2 ที่มีลักษณะเป็นผลึกสีขาว

3.2 การทดสอบปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันปาล์ม (PFAD)

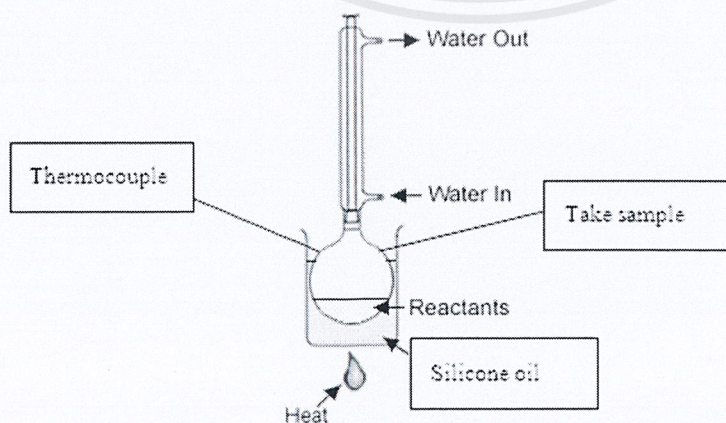
สารเคมีและอุปกรณ์

สารเคมี

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

อุปกรณ์

1. ขวดกั่นกลมขนาด 250 ml
2. เครื่องปั่นกวนและให้ความร้อน (Hot Plate & Stir) (Yellowline / Yellow MAG HS7)
3. เทอร์โมมิเตอร์
4. คอนเดนเซอร์ชนิดหัวกลีขิว
5. กรวยกรอง
6. หัวกรองตัวเร่งปฏิกิริยา Pore Size $0.45 \mu m$. (Chrom tech, Inc.)



รูปที่ 3.1 การทดสอบปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ PFAD กับ CH_3OH

ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่สังเคราะห์ได้จะนำมาทดสอบด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ด้วยกรดไขมันปาล์ม (PFAD) และเมทานอล (CH_3OH)

สภาวะที่ใช้ในการทดลองปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน:

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

ขั้นตอนการทดลอง

ใส่ PFAD 27.05 กรัม CH_3OH 20.00 มิลลิลิตร และตัวเร่งปฏิกิริยา 0.50 กรัมลงในชุดอุปกรณ์รูปที่ 3.1 ควบคุมอุณหภูมิ 65°C เก็บตัวอย่างมาวิเคราะห์ที่เวลา 6 ชั่วโมง หลังจากทำปฏิกิริยา

การวิเคราะห์สมบัติทางเคมี

ตัวอย่างที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน จะวิเคราะห์สมบัติทางเคมีด้วยเครื่อง Gas Chromatography (SHIMADZU รุ่น GC-17A) เพื่อหาร้อยละผลได้ (%Yield)

Chromatogram Analysis:

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

สารเคมีและอุปกรณ์

สารเคมี

1.KBr

2.Acetone

อุปกรณ์

1.ช้อนตักสาร

2.กรกบดสาร

3.เครื่องอัดของแข็ง

การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน

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

บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

ในงานวิจัยนี้จะแบ่งผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลเป็น 2 ส่วน ได้แก่

ส่วนที่ 1 ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย

4.1 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

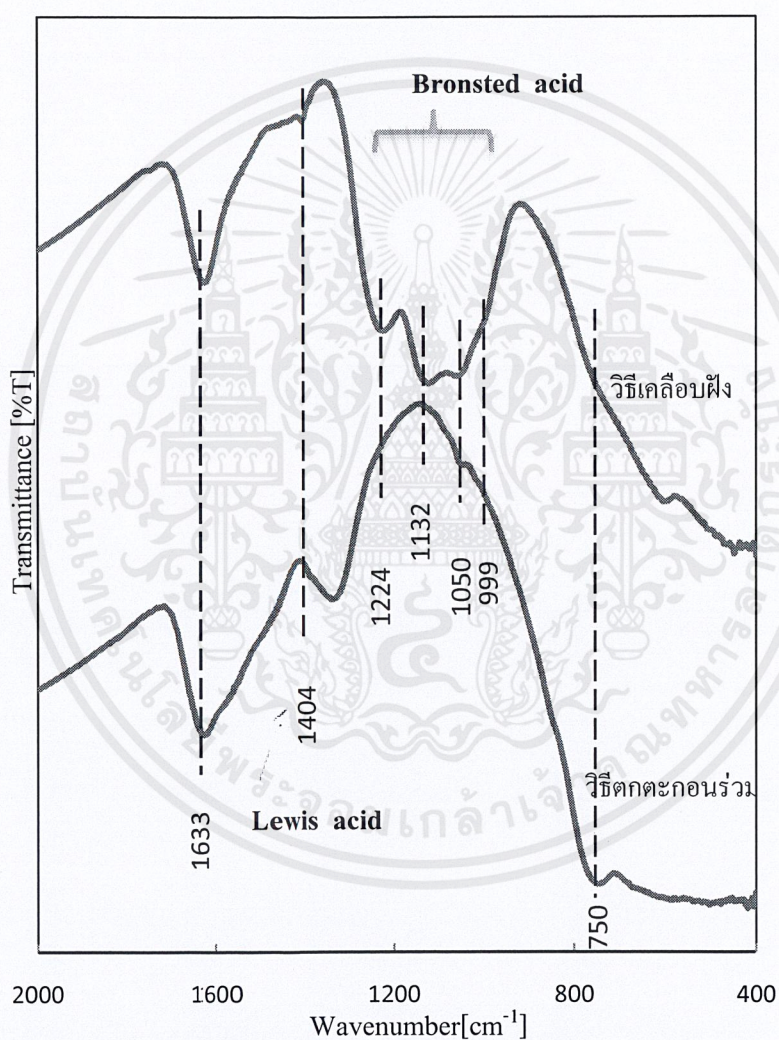
จากการทดสอบปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ PFAD กับ CH_3OH ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝูงและตกตะกอนร่วม โดยเติมซัลเฟตลงปรี้อยละ 10 โดยมวล พบว่า วิธีเคลือบฝูงจะให้ร้อยละผลได้เท่ากับ 40.67 ซึ่งมีค่าสูงกว่าวิธีตกตะกอนร่วมที่มีร้อยละผลได้เท่ากับ 23.85 เนื่องจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมจะมี sulfate loading 3.12%ทำให้ปริมาณซัลเฟตบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วมน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝูงโดยถ้าความเข้มข้นของซัลเฟตมากจะทำให้ความเป็นกรดของตำแหน่งกรดบรอนสเตดเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผล FTIR รูปที่ 4.3 แสดงผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่อง FTIR ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$

Wavenumber (cm^{-1})	พันธะ	หมายเหตุ
750	Zr-O	ที่มา [19]
1224, 1132, 1055 และ 999	S-O (stretching vibrations)	ที่มา [19]
1404	S=O (stretching vibrations)	ที่มา [19]
1633	O-H (bending vibrations)	ที่มา [19]

จากรูป 4.1 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝูงจะเห็นตำแหน่งกรดบรอนสเตดที่ชัดเจนมากกว่าการเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม ส่งผลให้ร้อยละผลได้ของการเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝูงสูงกว่าการเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม 1.7 เท่า

ตารางที่ 4.1 ร้อยละผลได้โดยเปรียบเทียบวิธีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$

วิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	ร้อยละผลได้	Sulfate loading (%)
เคลือบฝิ่ง	40.67	10.00
ตกตะกอนร่วม	23.85	3.12



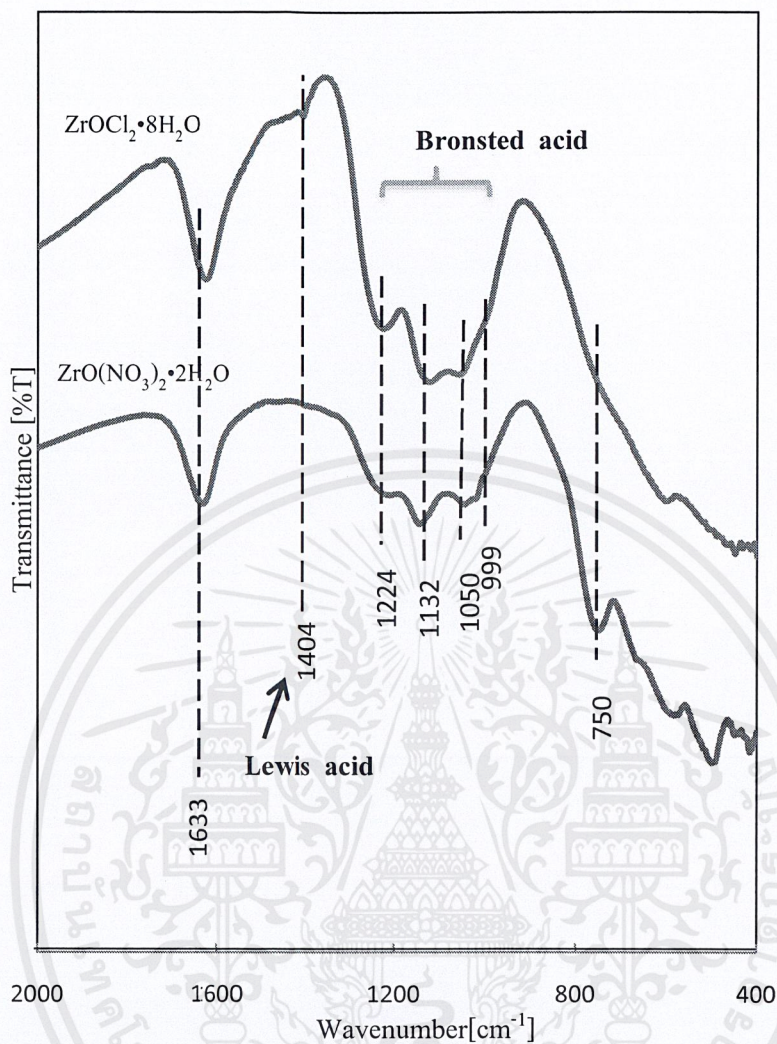
รูปที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่สังเคราะห์โดยวิธีเคลือบฝิ่งและวิธีตกตะกอนร่วม

4.2 ชนิดของ Precursor

ชนิดของ Precursor ที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ คือ $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ซึ่งเตรียมโดยวิธีเคลือบฝั่งและใช้ H_2SO_4 เป็นสารให้หมู่ซัลเฟตในปริมาณร้อยละ 25 โดยมวล นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มาทดสอบด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ PFAD กับ CH_3OH พบว่าการใช้ $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เป็น precursor จะให้ร้อยละผลได้เท่ากับ 55.76 ซึ่งมีค่าสูงกว่าการใช้ $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ที่มีร้อยละผลได้เท่ากับ 44.75 ซึ่งสอดคล้องกับผล FTIR ในรูปที่ 4.2 โดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ เป็น precursor จะเห็นตำแหน่งกรดลิวอิสชัดเจนกว่าการเตรียมด้วย $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ซึ่งตำแหน่งกรดลิวอิสจะส่งผลต่อการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง

ตารางที่ 4.2 ร้อยละผลได้โดยเปรียบเทียบ precursor ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$

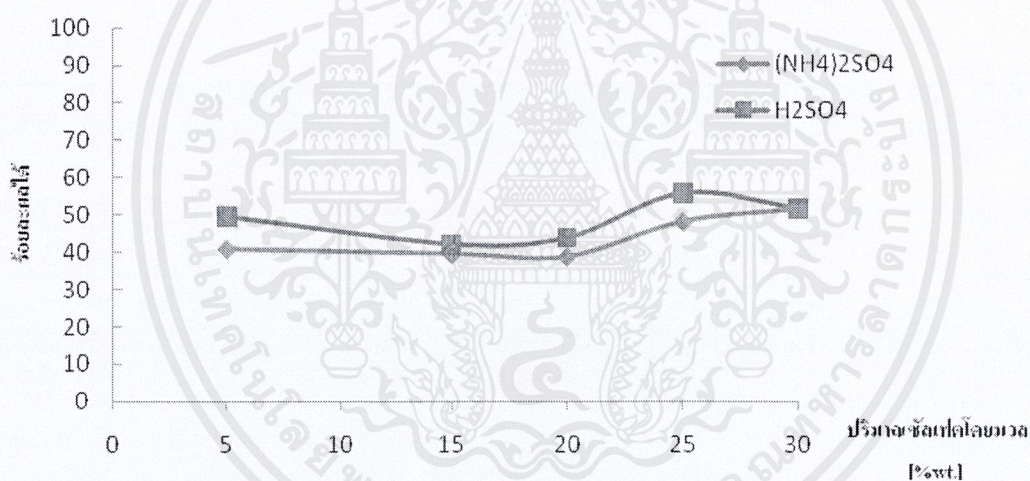
Precursor	ร้อยละผลได้
$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	55.76
$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	44.75



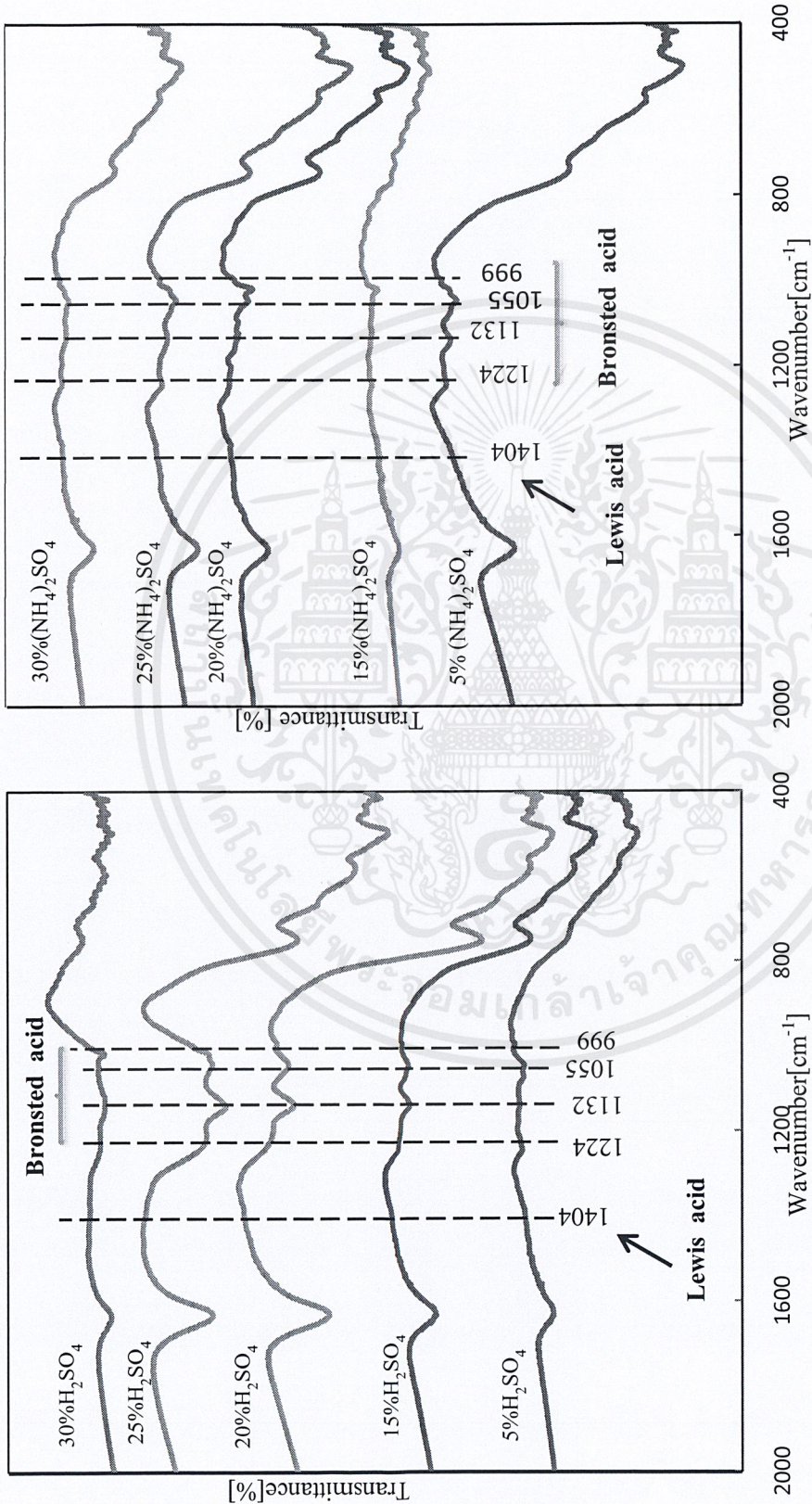
รูปที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่สังเคราะห์โดยวิธีเคลือบฝิ่งและวิธีตกตะกอนร่วม

4.3 สารให้หมู่ซัลเฟต

เปรียบเทียบสารให้หมู่ซัลเฟตในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ H_2SO_4 และ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ซึ่งปรับปริมาณซัลเฟตที่เติมลงในตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นร้อยละ 5, 10, 15, 20, 25 และ 30 โดยมวล เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังด้วยวิธีเคลือบฝัง และเลือกใช้ $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เป็น precursor ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาดังด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเพื่อคำนวณร้อยละผลได้ พบว่า H_2SO_4 เป็นสารให้หมู่ซัลเฟตที่ดีกว่า $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ซึ่งการเติมซัลเฟตร้อยละ 25 โดยมวล จะให้ร้อยละผลได้สูงสุด เท่ากับ 55.76 ซึ่งสอดคล้องกับผล FTIR รูปที่ 4.4 พบว่าการใช้ H_2SO_4 จะเห็นตำแหน่งกรดบรอนสเตดชัดเจนกว่า การใช้ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ เป็นสารเป็นหมู่ซัลเฟต และจากการทดลองของ Parera J.M. [11] พบว่าการใช้ H_2SO_4 เป็นสารให้หมู่ซัลเฟตจะทำให้ความเข้มข้นของซัลเฟอร์บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาสูง และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะมีพื้นที่ผิวสูงกว่าการใช้สารให้ซัลเฟตชนิดอื่น ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองที่ได้



รูปที่ 4.3 ร้อยละผลได้เปรียบเทียบสารที่ให้หมู่ซัลเฟตในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (ทดสอบด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่อุณหภูมิ 65°C เก็บตัวอย่างที่เวลา 6 ชั่วโมง)



รูปที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์หาฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา SO₄²⁻/ZrO₂ (a) H₂SO₄ เป็นสารให้หมู่ซัลเฟต (b) (NH₄)₂SO₄ เป็นสารให้หมู่ซัลเฟต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ส่วนที่ 2 ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนียที่เติมโลหะ (Al, Ce และ Fe)

นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ร้อยละผลได้สูงสุดจากผลการทดลองในส่วนที่ 1 มาศึกษาการเติมโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลการทดลองที่ 1 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ร้อยละผลได้สูงสุดนั้นเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝั่งที่ใช้ $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ เป็น Precursor และใช้ H_2SO_4 เป็นสารให้หมู่ซัลเฟต ร้อยละ 25 โดยมวล นำมาเติมโลหะในสัดส่วนของ Zr ต่อ โลหะ 10:1, 15:1 และ 20:1

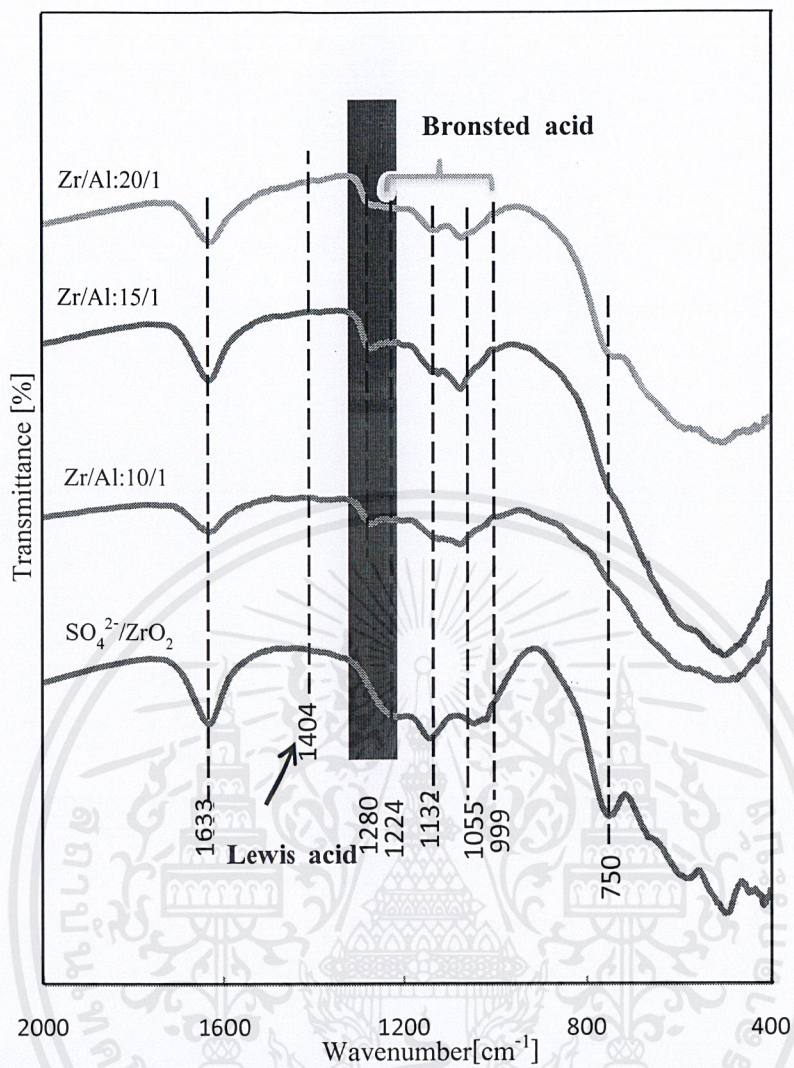
4.4 ชนิดของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย

- เติมโลหะ Al

จากการเติมโลหะ Al บนตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าการเติมโลหะ Al ในสัดส่วน 20:1 จะทำให้อัตราผลได้มีค่าสูงสุดเท่ากับ 48.65 ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากเครื่องของ FTIR รูปที่ 4.7 พบว่าพีคที่ตำแหน่ง 1224 cm^{-1} จะเกิดการเลื่อนไปยังตำแหน่ง 1280 cm^{-1} แสดงว่าโลหะ Al จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนียมีความเป็นกรดลิวอิสมากขึ้นส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพต่ำลง



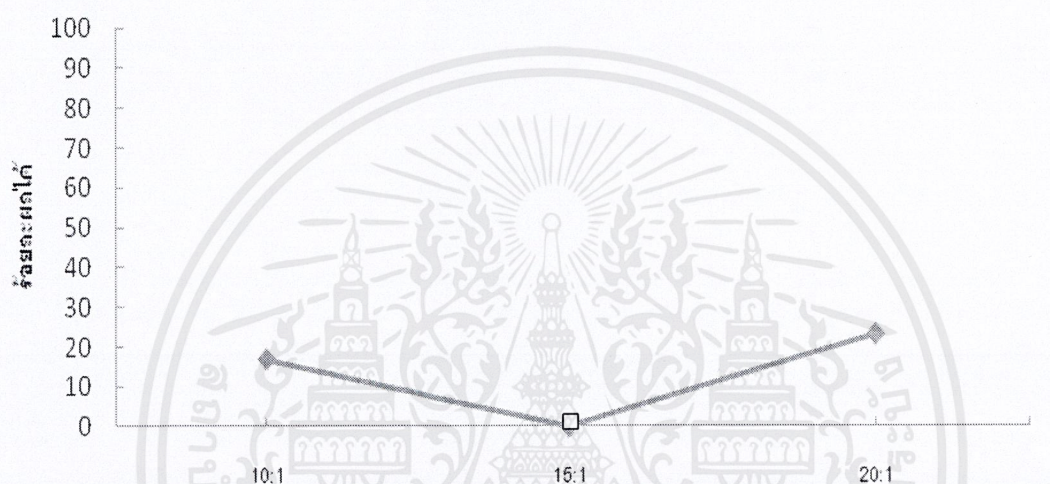
รูปที่ 4.5 ร้อยละผลได้ตัวเร่งปฏิกิริยา SO_4^{2-}/ZrO_2 ที่เติมโลหะ Al (ทดสอบด้วยปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชันที่อุณหภูมิ 60°C เก็บตัวอย่างที่ เวลา 6 ชั่วโมง)



รูปที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา SO₄²⁻/Al-ZrO₂ เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา SO₄²⁻/ZrO₂

- เติมโลหะ Ce

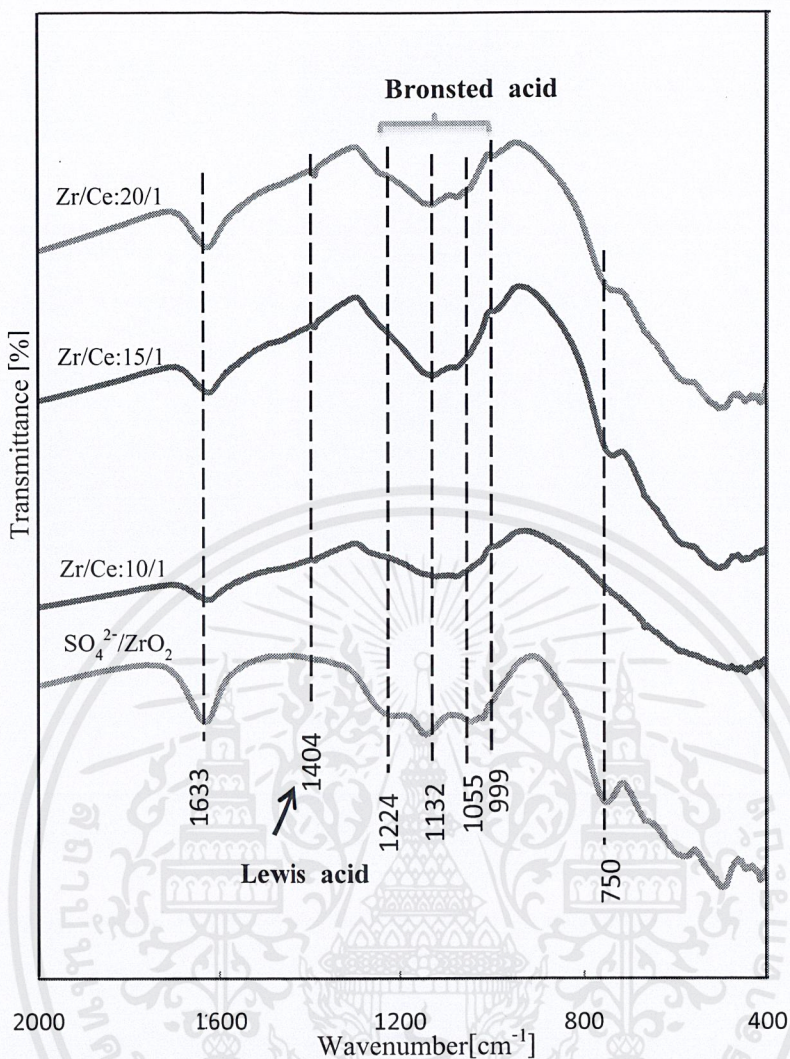
จากการเติมโลหะ Ce บนตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีร้อยละผลได้ก่อนข้างต่ำ โดยพิจารณาจากกราฟ FTIR พบว่าการเติมโลหะ Ce จะทำให้ตำแหน่งกรดลิวอิสต่อกรดบรอนสเตดมากขึ้นส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพต่ำลง Jong Rack Sohn [14] กล่าวว่า การเติมโลหะ Ce ลงในตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนียจะขัดขวางการเกิดเฟส T ซึ่งเป็นเฟสที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา โดยสอดคล้องกับผลการทดลองที่ได้



หมายเหตุ ที่สัดส่วน Zr:Ce เท่ากับ 15:1 ไม่สามารถวิเคราะห์ผลได้เนื่องจากตัวอย่างเป็นไข

Zr:Ce [molar ratio]

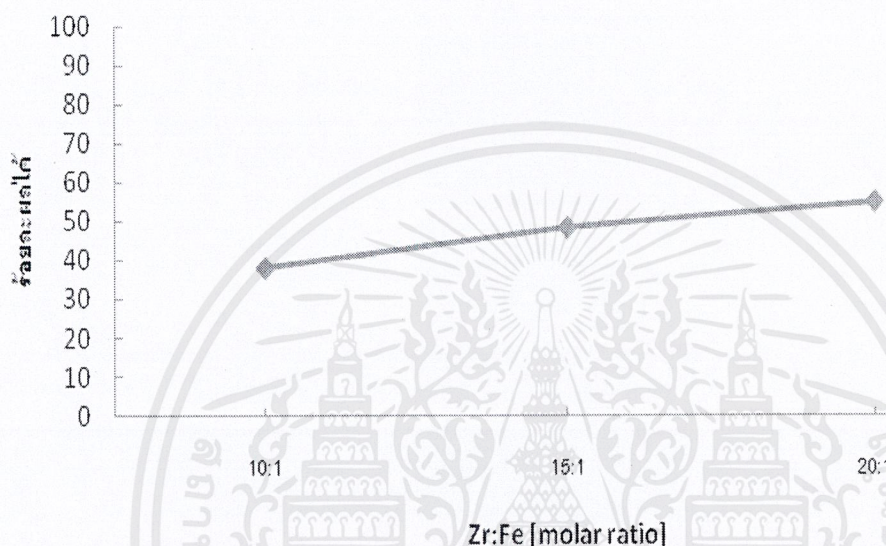
รูปที่ 4.7 ร้อยละผลได้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่เติมโลหะ Ce (ทดสอบด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่อุณหภูมิ 60°C เก็บตัวอย่างที่ เวลา 6 ชั่วโมง)



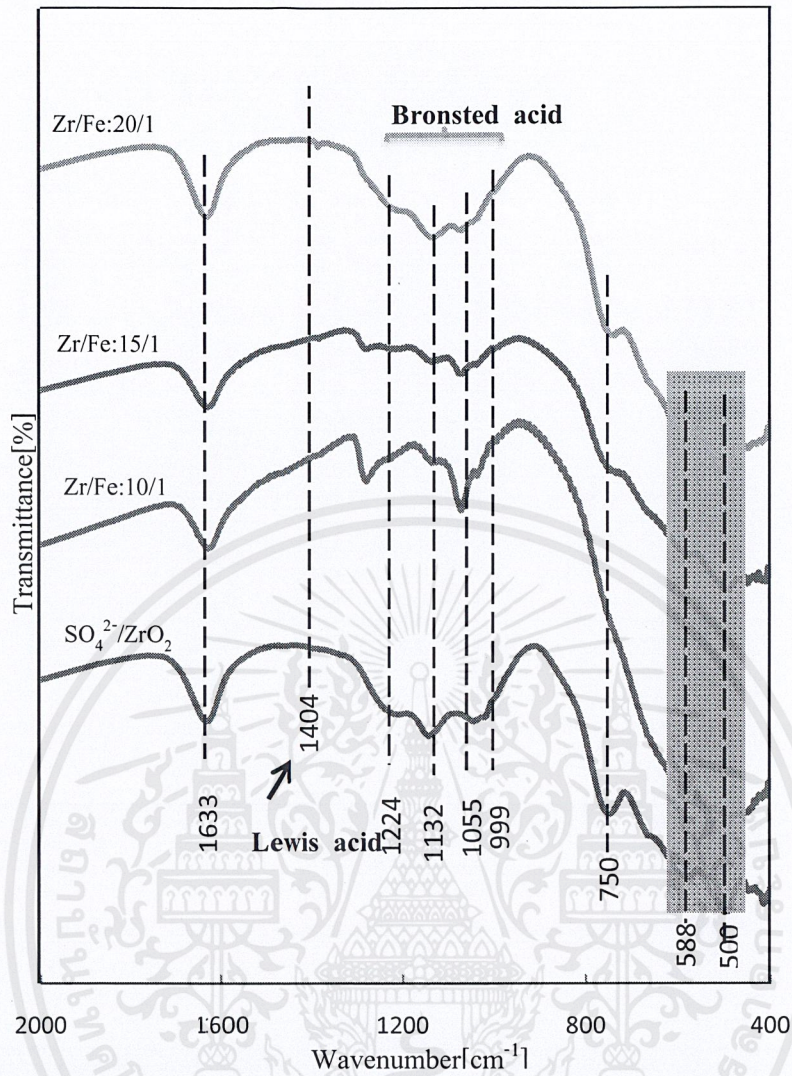
รูปที่ 4.8 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ce-ZrO}_2$ เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$

- เติมโลหะ Fe

จากการเติมโลหะ Fe ลงในตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย พบว่าที่สัดส่วน Zr:Fe เท่ากับ 20:1 ทำให้ร้อยละผลได้มีค่าสูงสุดเท่ากับ 55.04 โดยจากกราฟ FTIR พบว่าจะเกิดพันธะของ Fe-O ที่ wavenumber 500 และ 588 cm^{-1} นอกจากนี้การเติมโลหะ Fe ลงไปทำให้สัดส่วนของกรดลิวอิสต่อกรดบรอนสเตดเพิ่มขึ้น

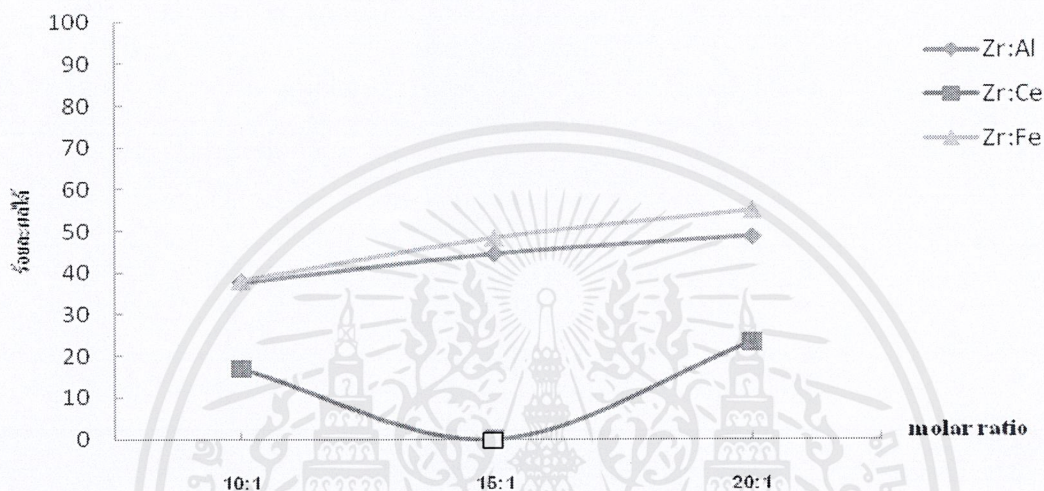


รูปที่ 4.9 ร้อยละผลได้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่เติมโลหะ Fe (ทดสอบด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่อุณหภูมิ 60°C เก็บตัวอย่างที่ เวลา 6 ชั่วโมง)



รูปที่ 4.10 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา SO₄²⁻/Fe-ZrO₂ เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา SO₄²⁻/ZrO₂

จากการเติมโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ พบว่าโลหะ Fe ให้ร้อยละผลได้สูงสุดที่ สัดส่วนของ Zr : Fe เท่ากับ 20:1 โดยให้ค่าร้อยละผลได้ 55.04 และจากกราฟ FTIR พบว่าการเติม โลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนียจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นตำแหน่งกรดลิวอิสที่ชัดเจนกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้เติมโลหะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพต่ำลง



หมายเหตุ ที่สัดส่วน Zr:Ce เท่ากับ 15:1 ไม่สามารถวิเคราะห์ผลได้จากตัวอย่าง

รูปที่ 4.11 ร้อยละผลได้โดยเปรียบเทียบชนิดของสารเติมแต่ง (Al, Ce, Fe) บนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (ทดสอบด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่อุณหภูมิ 60°C เก็บตัวอย่างที่ เวลา 6 ชั่วโมง)

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

จากการทดลองสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ และหาสมบัติทางเคมีโดยการทดสอบด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ทุกตัวมีหมู่ซัลเฟตติดอยู่บนพื้นผิว และมีตำแหน่งกรดทั้งแบบลิวอิสและแบบบรอนสเตดจึงสามารถเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันปาล์มกับเมทานอลได้ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังจาก $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ H_2SO_4 ที่มีหมู่ซัลเฟตร้อยละ 25 โดยมวล สามารถเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวได้ดีที่สุดโดยให้ค่าร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์เท่ากับ 55.76

การเติมโลหะ (Al, Ce และ Fe) ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมบัติทางเคมีที่ดีที่สุดทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง และลดลงมากยิ่งขึ้นเมื่อปริมาณ โลหะที่เติมเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเติมโลหะทำให้สัดส่วนของตำแหน่งกรดแบบลิวอิสเพิ่มขึ้นจึงมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันต่ำลง

ข้อเสนอแนะ

ควรวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนียที่สังเคราะห์ได้เพิ่มเติม เช่น การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง BET Surface Area และหาปริมาณซัลเฟตที่ติดอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง Elemental Analyzer (C H N O S Analysis) เป็นต้น และศึกษาการเติมสารเติมแต่งชนิดอื่นลงในตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีความเหมาะสมกับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

เอกสารอ้างอิง

- [1] วิทยา เรืองพรวิสุทธิ. คະตะไลซิสแบบเฮเทอโรจีเนียสหลักทฤษฎี และการประยุกต์. กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 2534.
- [2] สมชัย อัครทิวา. ความรู้พื้นฐานทางวิศวกรรมของปฏิกิริยาเชิงเร่ง. สำนักพิมพ์ท็อป. กรุงเทพฯ: 2546.
- [3] ดวงกมล ณ ระนอง. เอกสารประกอบการสอนวิชา Catalysis. สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [4] นางสาวจุฑารัตน์ อาชวรัตน์ถาวร. กระบวนการโซลเจล (Sol – Gel Technology). กลุ่มเทคโนโลยีโลหะวิทยา สำนักอุตสาหกรรมพื้นฐาน (June-July 2004).
- [5] P.S. Kumbhar. Chemically Modified Oxide Surfaces. Gordon and Breach. (1989) 81.
- [6] Mabish K.Mishra, Beena Tygi, Raksh V.Jasra. Synthesis and characterization of nanocrystalline sulfated zirconia by sol-gel method. **Journal of Molecular Catalysis A:Chemical** 223 (2004) 61-65
- [7] K.Arata, M. Hino. **Appl.Catal.**59 (1990) 197.
- [8] S.Jaenicke, G.K.Chuah, V.Raju and Y.T.Nie. Structural and Morphological Control in the Preparation Of High Surface Area Zirconia. **Catalysis Surveys form Asia.** 12 (2008) 153-169.
- [9] 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.
- [10] Ganapati D. Yadav, Jayesh J. Nair. Sulfatedmzirconia and its modified versions as promising catalysts for Industrial processes. **Microporous and Mesoporous Materials.** 33 (1999) 1-48.
- [11] Parera J.M. Promotion of zirconia acidity by addition of sulfate ion. **Catalysis Today.** 15 (1992) 481-490.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [12] Martino Di Serio, Riccardo Tesser, Lu pengmei and Elio Santacesaria. Heterogeneous Catalysts for biodiesel Production. **Energy&Fuels**. 22 (2008) 207-217.
- [13] Jung-Hui Wang, Chung-Yuan Mou. Catalytic behavior of nanostructured sulfated zirconia promoted by alumina. **Butane isomerization. Catalysis today**. 131(2008) 162-172.
- [14] Jong Rack Sohn, Si Hoon Lee and Jun Seob Lim. New solid super-acid catalyst prepared by Doping ZrO₂ with Ce and modifying with sulfate and its catalytic activity for acid catalysis. **Catalysis today**. 116 (2006) 143-150.
- [15] Amalia Luz Costa Pereira, Sergio Gustavo Marchetti Alberto Alborno, 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.
- [16] Suthat Turapan, Cattareya Yotkamchornkun, and Kamchai Nuithitikul. Esterification of Free Fatty Acids in Crude Palm Oil with Sulfated Zirconia: Effect of Calcination Temperature. **World Academy of Science Engineering and Technology**. 65 (2010) 520-524.
- [17] Ryo Nakamura. The esterification of glycerine with lauric acid catalyzed by multi-valent metal salts. Selective formation of mono- and dilaurins. **Catalysis Communication**. 9 (2008) 511-515.
- [18] Camila Martins Garcia, Sergio Teixeira, Leticia Ledo Marciniuk, Ulf Schuchardt. Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia. **Bioresource Technology**. 99 (2008) 6608-6613.
- [19] Xiaoting Hu, Zheng Zhou, Defang Sun, Yuantao Wang, Zhibing Zhang. Esterification Fatty Acid by Zirconic Catalysts. **Catal Lett**. 133 (2009) 90-96.



ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก
การทดสอบคลอไรด์ไอออน

เนื่องจากการใช้ $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ เป็นสารเริ่มต้นในการเตรียม ZrO_2 จะต้องล้างคลอไรด์ไอออนในขั้นตอนการกรองตะกอนให้หมด จึงใช้ $AgNO_3$ ตรวจสอบไอออนของคลอไรด์

วิธีการตรวจสอบ

1. ละลาย $AgNO_3$ ให้มีความเข้มข้น 0.1 M
2. หยดสารละลาย $AgNO_3$ ลงในน้ำล้างตะกอน ถ้ามีคลอไรด์ไอออนจะมีตะกอนของ $AgCl$ เกิดขึ้นตะกอนเป็นสีขาว ถ้าพบตะกอนขาวดังกล่าวให้ล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่น จนกว่าคลอไรด์ไอออนจนหมด



ภาคผนวก ข

วิธีการคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวอย่างการคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนียที่ใช้ $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ เป็นสารเริ่มต้นในการเตรียม ZrO_2

- การเตรียม ZrO_2 ปริมาณ 2 กรัม จาก $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$

$$\frac{ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O}{ZrO_2} = \frac{267.26}{123} = \frac{x}{2}$$

$$x = 4.3456 \text{ กรัม}$$

ดังนั้นต้องเตรียม $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ปริมาณ 4.3456 กรัม

- การเติมซัลเฟต

$$\text{คำนวณจาก } \%wt. = \frac{SO_4^{2-}}{SO_4^{2-}/ZrO_2} \cdot 100$$

เช่น ต้องการเติมซัลเฟต 10 %wt. ใน ZrO_2 ปริมาณ 2 กรัมจะคำนวณปริมาณซัลเฟตที่ต้องเติมได้จาก

$$10\%wt. = \frac{SO_4^{2-}}{SO_4^{2-} + 2} \cdot 100$$

$$\therefore SO_4^{2-} = 0.222 \text{ กรัม}$$

- การตรวจหาปริมาณ Sulfate loading (%) โดยใช้ $Ba(NO_3)_2$ ดังแสดงในตาราง ตารางที่ ข.1 ปริมาณ Sulfate loading (%) กรณีสังเคราะห์ด้วยวิธีเคลือบฟุ้งและตกตะกอนร่วม

วิธีการสังเคราะห์	ZrO_2	SO_4^{2-} ที่เติม(g)	SO_4^{2-} ที่หลุด(g)	SO_4^{2-} ที่เข้าไปได้(g)	Sulfate loading (%)
Impregnation	2.0	0.2222	0	0.2222	10.00
co-precipitation	2.0	0.2294	0.165	0.0644	3.12

ตารางที่ ข.2 ปริมาณ Sulfate loading (%) กรณีใช้ $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ และ $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ เป็น

precursor

ชนิดของ precursor	ZrO ₂	SO ₄ ²⁻ ที่เติม (g)	SO ₄ ²⁻ ที่หลุด (g)	SO ₄ ²⁻ ที่เข้าไป ได้ (g)	Sulfate loading (%)
ZrO(NO ₃) ₂ · 2H ₂ O	2.0090	0.6697	0	0.6697	25
ZrOCl ₂ · 8H ₂ O	2.0387	0.6796	0	0.6796	25

ตารางที่ ข.3 ปริมาณ Sulfate loading (%) กรณีใช้ H₂SO₄ เป็นสารให้หมู่ซัลเฟต

ปริมาณซัลเฟตที่เติม (%)	ZrO ₂	SO ₄ ²⁻ ที่เติม (g)	SO ₄ ²⁻ ที่หลุด (g)	SO ₄ ²⁻ ที่เข้าไป ได้ (g)	Sulfate loading (%)
5	2.0090	0.1057	0	0.1057	5
15	2.0070	0.3542	0	0.3542	15
20	2.0092	0.5023	0	0.5023	20
25	2.0090	0.6697	0	0.6697	25
30	2.0368	0.8729	0	0.8729	30

ตารางที่ ข.4 ปริมาณ Sulfate loading (%) กรณีใช้ (NH₄)₂SO₄ เป็นสารให้หมู่ซัลเฟต

ปริมาณซัลเฟตที่เติม (%)	ZrO ₂	SO ₄ ²⁻ ที่เติม (g)	SO ₄ ²⁻ ที่หลุด (g)	SO ₄ ²⁻ ที่เข้าไป ได้ (g)	Sulfate loading (%)
5	2.0000	0.1053	0	0.1053	5
15	2.0000	0.3529	0.0019	0.3510	14.9300
20	2.0000	0.5000	0.0017	0.4983	19.9500
25	2.0000	0.6667	0.0038	0.6629	24.8900
30	2.0000	0.8571	0.0039	0.8532	29.9000

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ส่วนกรณีที่มีการเติมตัวส่งเสริมลงไปซัลเฟตที่เติมสามารถเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยาได้ทั้งหมด

ตารางที่ ข.5 ปริมาณ Sulfate loading (%) กรณีเติม Al

อัตราส่วน Zr : Al	Al-ZrO ₂	SO ₄ ²⁻ ที่ เติม(g)	SO ₄ ²⁻ ที่ หลุด(g)	SO ₄ ²⁻ ที่เข้า ไปได้(g)	Sulfate loading (%)
10	2.7504	0.9238	0	0.9238	25
15	2.0091	0.6697	0	0.6697	25
20	2.7714	0.9171	0	0.9171	25

ตารางที่ ข.6 ปริมาณ Sulfate loading (%) กรณีเติม Ce

อัตราส่วน Zr : Ce	Ce-ZrO ₂	SO ₄ ²⁻ ที่ เติม(g)	SO ₄ ²⁻ ที่ หลุด(g)	SO ₄ ²⁻ ที่เข้า ไปได้(g)	Sulfate loading (%)
10	3.0491	1.0160	0	1.0160	25
15	2.9278	0.9962	0	0.9962	25
20	2.4196	0.8065	0	0.8065	25

ตารางที่ ข.7 ปริมาณ Sulfate loading (%) กรณีเติม Fe

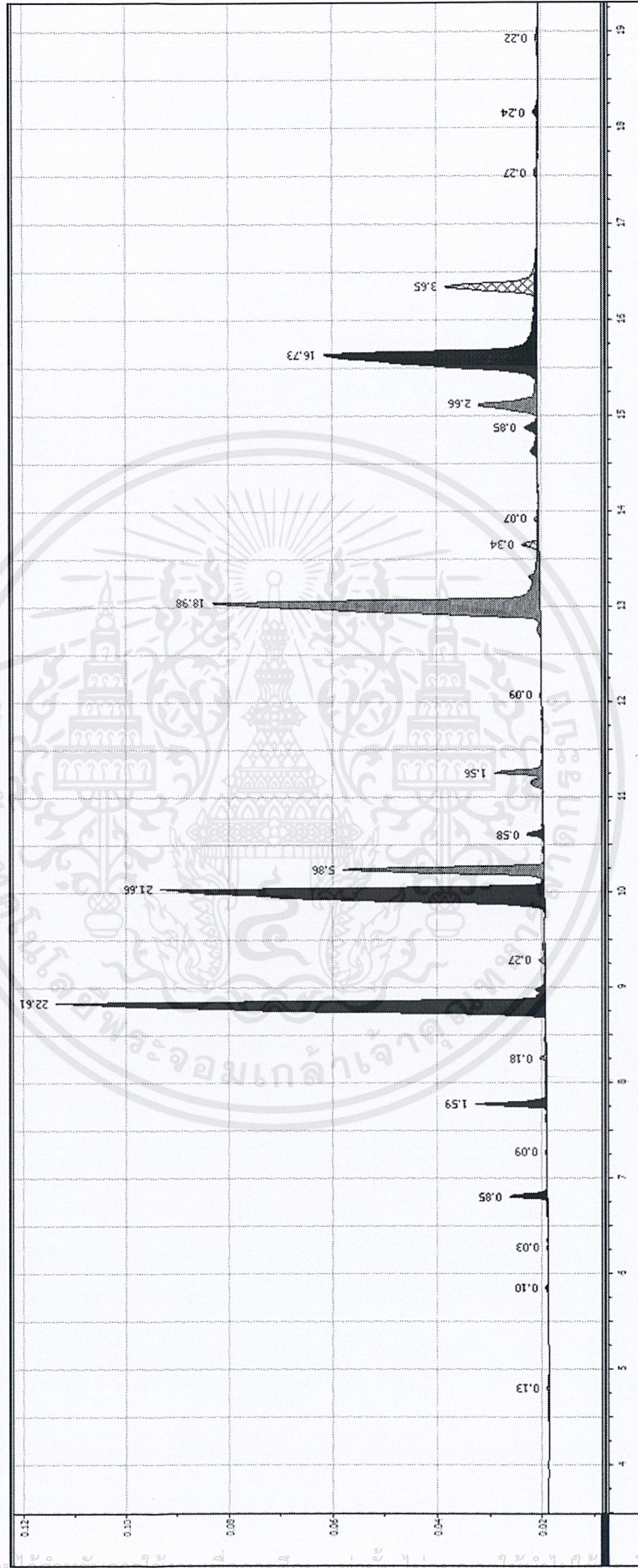
อัตราส่วน Zr : Fe	Fe-ZrO ₂	SO ₄ ²⁻ ที่ เติม(g)	SO ₄ ²⁻ ที่ หลุด(g)	SO ₄ ²⁻ ที่เข้า ไปได้(g)	Sulfate loading (%)
10	2.8100	0.9370	0	0.9370	25
15	2.5144	0.8380	0	0.8380	25
20	2.3309	0.9370	0	0.9370	25

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

วิธีการคำนวณค่าการแปลงผันทางเคมีและร้อยละผลได้

ตัวอย่างการคำนวณค่าร้อยละผลได้ จากตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนียมที่ใช้ H_2SO_4 เป็นสารให้หมู่ซัลเฟตในปริมาณ 25%wt. ทดสอบปฏิกิริยาเอสเทอร์ที่
เค้นของกรดไขมันปาล์มกับเมทานอลโดยใช้กรดไขมันปาล์ม (PFAD) 27.05 กรัม เมทานอล 20.00 มิลลิลิตร โครมาโตแกรมที่ได้จาก GC ดังรูปข้างล่าง



ตารางที่ ค.1 องค์ประกอบของโครมาโตแกรมที่ได้จากการทดสอบปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันด้วย

ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ใช้ H_2SO_4 ในปริมาณ 5% โดยมวล

Component	มวลโมเลกุล	% ของกรดไขมัน	น้ำหนักของกรดไขมันในน้ำมันปาล์ม (กรัม)	%wt. of components
Methyl Myristate	242.39	-	-	1.59
Methyl Palmitate	270.45	-	-	22.61
Methyl Stearate	298.51	-	-	21.66
Methyl Oleate	296.49	-	-	
Methyl Linoleate	294.47	-	-	5.86
Myristic Acid	228.37	1.95	0.53	1.56
Palmitic Acid	256.42	41.60	11.25	18.98
Stearic Acid	284.48	6.48	1.75	2.66
Oleic Acid	282.46	35.92	9.72	16.73
Linoleic acid	280.45	7.99	2.16	3.65
Other		6.06	1.64	4.70
Total Area		100	27.05	100

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

น้ำหนักโมเลกุลของกรดไขมันปาล์ม = 287

- หาร้อยละการแปลงผันทางเคมี จากสูตร

$$\text{ร้อยละการแปลงผันทางเคมี} = \left[\frac{100 - \text{wt\% reactant in product}}{100} \right] \times 100$$

$$= \frac{100 - 43.58}{100} \times 100$$

$$= 56.42$$

- หาน้ำหนักของกรดไขมัน (Fatty Acid) ในกรดไขมันปาล์ม จากสูตร

$$\text{น้ำหนักของกรดไขมัน} = \frac{\% \text{wt. of components}}{100} \times \text{น้ำหนักของกรดไขมันปาล์ม}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เช่น น้ำหนักของ Myristic Acid จากกรดไขมันปาล์ม 27.05 กรัม

$$\begin{aligned} \text{น้ำหนักของ Myristic acid} &= \frac{1.95}{100} \times 27.05 \\ &= 0.53 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

น้ำหนักกรดไขมันในน้ำมันปาล์มแสดงในตารางที่ ค.1

- น้ำหนักของเมทิลเอสเทอร์ที่เกิดขึ้น

$$\frac{\%conversion}{100} \cdot \frac{FFA(g)}{MW \text{ of FFA}} = \frac{Methyl \ ester(g)}{MW \text{ of methyl ester}}$$

$$\begin{aligned} \text{น้ำหนักของ Methyl Myristate} &= \frac{56.42}{100} \times \frac{0.53}{228.37} \times 242.39 \\ &= 0.31 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

ตารางที่ ค.2 น้ำหนักของเมทิลเอสเทอร์ที่เกิดขึ้น

เมทิลเอสเทอร์	น้ำหนักของเมทิลเอสเทอร์ที่เกิดขึ้น (กรัม)
Methyl Myristate	0.31
Methyl Palmitate	6.70
Methyl Stearate	1.04
Methyl Oleate	5.75
Methyl Linoleate	1.28
รวม	15.08

- ร้อยละผลได้

$$\text{ร้อยละผลได้} = \frac{\text{น้ำหนักของเมทิลเอสเทอร์}}{\text{น้ำหนักของกรดไขมันปาล์ม}} \times 100$$

$$= \left[\frac{15.08}{27.05} \right] \times 100$$

$$= 55.76$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ง

ข้อมูลการคำนวณร้อยละผลได้

1. เปรียบเทียบการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝังและตกตะกอนร่วม โดยใช้ $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ เป็น Precursor และใช้ H_2SO_4 เป็นสารให้หมู่ซัลเฟตในปริมาณ 10 %wt. แล้วทดสอบด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน โดยใช้ PFAD 27.05 กรัม และ CH_3OH 20.00 มิลลิลิตร

ตาราง ง.1 องค์ประกอบของโครมาโตแกรมที่ได้จากการทดสอบด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังและตกตะกอนร่วม

Compounds	% wt. of components	
	วิธีเคลือบฝัง	วิธีตกตะกอนร่วม
Methyl Myristate	0.85	0.22
Methyl Palmitate	17.2	3.92
Methyl Stearate	18.01	5.00
Methyl Oleate		
Methyl linoleate	4.19	1.31
Myristic acid	0.32	0.48
Palmitic acid	25.2	36.46
Stearic acid	1.12	1.05
Oleic acid	32.09	39.25
Linoleic acid	0.56	1.28
ร้อยละผลได้	40.68	23.86

2. เปรียบเทียบชนิดของ Precursor คือ $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ และ $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ โดยใช้ H_2SO_4 เป็นสารให้หมู่ซัลเฟตในปริมาณ 25 %wt. สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝัง แล้วทดสอบด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน โดยใช้ PFAD 27.05 กรัม และ CH_3OH 20.00 มิลลิลิตร

ตารางที่ ง.2 องค์ประกอบของโครมาโตแกรมที่ได้จากการทดสอบด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจาก Precursor ต่างกัน

Components	% wt. of components	
	$ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$
Methyl Myristate	1.59	1.30
Methyl Palmitate	22.61	17.47
Methyl Stearate	21.66	17.60
Methyl Oleate		
Methyl linoleate	5.86	4.89
Myristic acid	1.56	1.67
Palmitic acid	18.98	22.48
Stearic acid	2.66	4.27
Oleic acid	16.73	21.48
Linoleic acid	3.65	4.80
ร้อยละผลได้	55.76	44.75

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. เปรียบเทียบสารให้หมู่ซัลเฟตคือ H_2SO_4 และ $(NH_4)_2SO_4$ ใช้ $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ เป็น Precursor โดย ปริมาณซัลเฟตที่เติมลงในตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นร้อยละ 5, 15, 20, 25 และ 30 โดยมวล แล้วทดสอบด้วย ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน โดยใช้ PFAD 27.05 กรัม และ CH_3OH 20.00 มิลลิลิตร

ตารางที่ 3 องค์ประกอบของโครมาโตแกรมที่ได้จากการทดสอบด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ H_2SO_4 เป็นสารให้หมู่ซัลเฟต เติมปริมาณซัลเฟตร้อยละ 5, 15, 20, 25 และ 30 โดยมวล

Components	% wt. of components				
	5%	15%	20%	25%	30%
Methyl Myristate	1.34	1.3	1.24	1.59	1.39
Methyl Palmitate	19.31	16.21	17.23	22.61	20.26
Methyl Stearate	19.49	16.07	16.87	21.66	20.23
Methyl Oleate					
Methyl linoleate	5.16	4.3	4.46	5.86	5.57
Myristic acid	1.66	1.72	1.72	1.56	1.6
Palmitic acid	23.03	26.02	24.36	18.98	20.27
Stearic acid	3.08	3.58	3.52	2.66	3
Oleic acid	18.47	21.47	21.34	16.73	18.64
Linoleic acid	3.72	4.67	4.74	3.65	4.19
ร้อยละผลได้	49.46	42.04	43.80	55.76	51.71

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตาราง ง.4 องค์ประกอบของโครมาโตแกรมที่ได้จากการทดสอบด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ เป็นสารให้หมู่ซัลเฟต เติมซัลเฟตปริมาณร้อยละ 5, 15, 20, 25 และ 30 โดยมวล

Components	% wt. of components				
	5%	15%	20%	25%	30%
Methyl Myristate	1.24	1.12	1.12	1.33	1.40
Methyl Palmitate	17.50	15.41	15.23	18.79	20.74
Methyl Stearate	17.49	15.04	14.88	19.00	19.96
Methyl Oleate					
Methyl linoleate	4.60	4.05	3.94	5.13	5.44
Myristic acid	1.50	1.75	1.73	1.60	1.53
Palmitic acid	24.75	25.92	26.94	22.01	21.01
Stearic acid	3.48	3.69	3.80	3.17	3.08
Oleic acid	20.47	23.28	23.01	20.19	18.29
Linoleic acid	4.23	5.29	5.20	4.32	4.02
ร้อยละผลได้	40.86	39.60	38.86	48.14	51.46

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. เปรียบเทียบชนิดของสารเติมแต่ง คือ Al, Ce และ Fe ใช้ $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ เป็น Precursor โดยเติมซัลเฟตในตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณร้อยละ 25 โดยมวล ทดสอบด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ PFAD 27.05 กรัม และ CH_3OH 20.00 มิลลิลิตร

ตารางที่ ๓.5 องค์ประกอบของโครมาโตแกรมที่ได้จากการทดสอบด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมสารเติมแต่ง Al ในอัตราส่วน Zr:Al เท่ากับ 10:1, 15:1 และ 20:1 โดยโมล

Components	% wt. of components		
	10:1	15:1	20:1
Methyl Myristate	1.18	1.34	1.33
Methyl Palmitate	14.02	16.86	17.97
Methyl Stearate	14.48	17.68	18.29
Methyl Oleate			
Methyl linoleate	3.92	4.92	5.24
Myristic acid	1.72	1.71	1.69
Palmitic acid	25.84	22.41	21.13
Stearic acid	4.52	4.24	3.43
Oleic acid	24.26	21.79	19.96
Linoleic acid	5.53	4.78	4.56
ร้อยละผลได้	37.69	44.54	48.66

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ๖.๖ องค์ประกอบที่ได้จากโครมาโตแกรมที่ได้จากการทดสอบด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิ
 เกชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมสารเติมแต่ง Ce ในอัตราส่วน Zr:Ce เท่ากับ 10:1, 15:1
 และ 20:1 โดยโมล

Components	% wt. of components		
	10:1	15:1	20:1
Methyl Myristate	0.65	-	0.24
Methyl Palmitate	4.87	-	8.00
Methyl Stearate	5.52	-	8.23
Methyl Oleate			
Methyl linoleate	1.27	-	2.03
Myristic acid	2.27	-	2.23
Palmitic acid	33.96	-	33.38
Stearic acid	5.79	-	5.03
Oleic acid	33.13	-	29.58
Linoleic acid	7.85	-	6.48
ร้อยละผลได้	16.80	-	23.03

หมายเหตุ ที่อัตราส่วน Zr:Ce เท่ากับ 15:1 ไม่สามารถวิเคราะห์ได้เนื่องจากสารตัวอย่างที่เก็บได้มี
 ลักษณะเป็นไข

ตารางที่ ง.7 องค์ประกอบที่ได้จาก โครมาโตแกรมที่ได้จากการทดสอบด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิ
เลขชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมสารเติมแต่ง Fe ในอัตราส่วน Zr:Fe เท่ากับ 10:1, 15:1
และ 20:1 โดยโมล

Components	% wt. of components		
	10:1	15:1	20:1
Methyl Myristate	1.18	1.63	1.63
Methyl Palmitate	13.70	18.34	21.16
Methyl Stearate	15.51	19.61	22.63
Methyl Oleate			
Methyl linoleate	4.22	5.28	6.19
Myristic acid	1.78	1.70	1.62
Palmitic acid	25.26	21.64	19.15
Stearic acid	4.35	3.59	3.10
Oleic acid	24.37	19.73	16.77
Linoleic acid	5.67	4.28	3.67
ร้อยละผลได้	38.12	48.50	55.05

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้