

การเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกรดไขมันปาล์มกับเอทานอล

โดยซัลเฟต-เซอร์โคเนียที่ผ่านการปรับสมบัติ

Esterification of Palm Fatty Acid Distillate with Ethanol

Over Modified Sulfate-Zirconia

รัตนากร ขวงสวัสดิ์¹

¹สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ

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

ชยกร บวรธนยศ², สุรางคณา นายชูวงษ์², ศุภวรรณ นิสะ², ดวงกมล ณ ระนอง²

²สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

Email address: knduangk@kmitl.ac.th

บทคัดย่อ

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

คำสำคัญ : เอสเทอร์ฟิเคชัน, กรดไขมันปาล์ม, เอทานอล, ซัลเฟต-เซอร์โคเนีย

Abstract

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

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. บทนำ

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

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

ผลงานวิจัยข้างต้นชี้ให้เห็นว่าซัลเฟต-เซอร์โคเนียเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีศักยภาพในการผลิตไบโอดีเซลจากกรดไขมันปาล์มและเอทานอลได้ แต่ต้องหาแนวทางในการสังเคราะห์ให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวและเสถียรภาพสูง และต้องพัฒนาแนวทางในลดต้นทุนด้านพลังงานในการทำปฏิกิริยาด้วย จึงจะคุ้มค่าเชิงพาณิชย์

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

Yang และคณะ [13] ศึกษาอิทธิพลของการเติม Al ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่มีต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า Al ทำให้เฟส tetragonal ใน ZrO_2 มีความเสถียรมากขึ้น และการเติมหมู่ซัลเฟตเพียงเล็กน้อยทำให้ n-heptane เกิดปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันดีขึ้นและมีการเลือกทำปฏิกิริยาที่จำเพาะเจาะจงขึ้น การศึกษาบทบาทของ Al ในโครงสร้างของซัลเฟต-เซอร์โคเนียของ Dan และคณะ [14] ก็ให้ผลในทำนองเดียวกับ Yang และคณะ [13] คือ Al ทำให้โครงสร้าง ZrO_2 ในซัลเฟต-เซอร์โคเนียมีความเสถียรมากขึ้น

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

2. การทดลอง

2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งเป็น 2 ขั้นตอน คือ ขั้นการตกตะกอนสารประกอบออกไซด์ และขั้นการเติมหมู่ซัลเฟต ขั้นที่ 1 หยดสารละลายแอมโมเนียลงในบีกเกอร์ที่มีสารละลายของเกลือ $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ อยู่ เพื่อสร้างตะกอน $\text{Zr}(\text{OH})_4$ โดยควบคุมอัตราการหยดสารละลายแอมโมเนียให้ค่า pH ในบีกเกอร์มีค่าคงที่ = 10 จากนั้นกรองตะกอนออกและนำไปอบแห้ง ขั้นที่ 2 เติมหมู่ซัลเฟตด้วยวิธี impregnation โดยนำผงของแข็งที่ได้จากขั้นที่ 1 มาจุ่มแช่ในสารละลาย $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ พร้อมปั่นกวนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นระเหยน้ำออกและนำของแข็งที่ได้ไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C นาน 4 ชั่วโมง

การเติม Al หรือ Ce ทำโดยผสม $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ หรือ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ในสารละลายของ $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ เพื่อให้เกิดการตกตะกอนร่วมในขั้นที่ 1 แล้วจึงนำของแข็งที่ได้ไปเติมหมู่ซัลเฟตในขั้นที่ 2

งานวิจัยนี้ทำการปรับเปลี่ยนปริมาณของหมู่ซัลเฟตในช่วง 5 – 30 wt% และปริมาณ Al หรือ Ce โดยมี Zr:Al (หรือ Ce) = 20:1, 15:1, 10:1 โดยโมล ในการอภิปรายผลจะใช้สัญลักษณ์ $\text{A}-(xx)\text{S}-(yy)\text{ZrO}_2$ แทนตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้น โดยกำหนดให้

A คือ ชนิดสารเติมแต่ง (Al หรือ Ce)

xx คือ ร้อยละโดยมวลของซัลเฟต

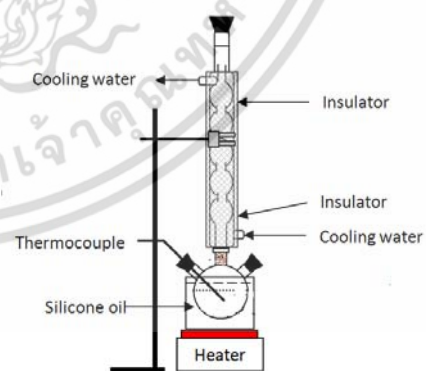
yy คือ สัดส่วนโดยโมลของ Zr ต่อสารเติมแต่ง (A)

สำหรับซัลเฟต-เซอร์โคเนียเกรดการค้าของบริษัท Wako Ltd. ที่นำมาใช้เปรียบเทียบจะแทนด้วย $(\text{S}-\text{ZrO}_2)_{\text{com}}$

2.2 การทดสอบปฏิกิริยา

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

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



รูปที่ 1 ชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบกะอุนหมุมิกที่ใช้ทดสอบปฏิกิริยา

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาคือเท่านั้น เมื่อผู้ใดเห็นใบนี้โดยไม่ได้รับอนุญาตห้ามทำซ้ำไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3 การประเมินประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

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

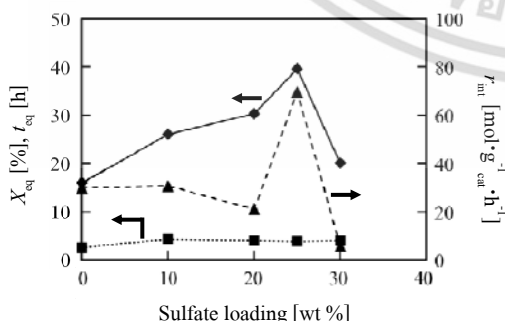
2.4 เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทำโดยนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ทำปฏิกิริยาค่อยๆ ด้วยวิธีเดียวกับที่อธิบายในหัวข้อ 2.2 จากนั้นหยุดปฏิกิริยาและนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วมาล้างด้วยเฮกเซนและอะซิโตน แล้วจึงนำไปทำปฏิกิริยาตามวิธีในหัวข้อ 2.2

3. ผลการทดลองและอภิปราย

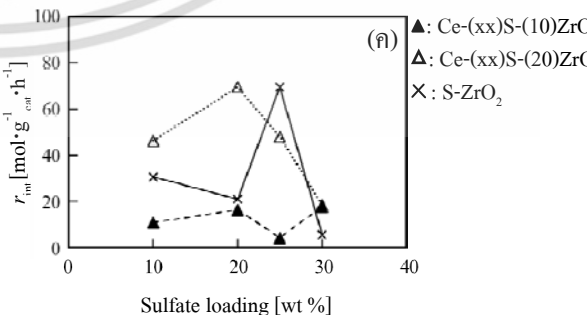
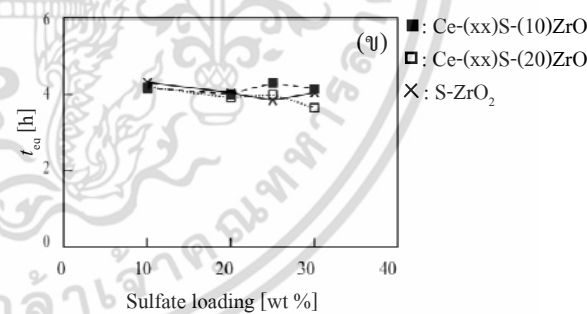
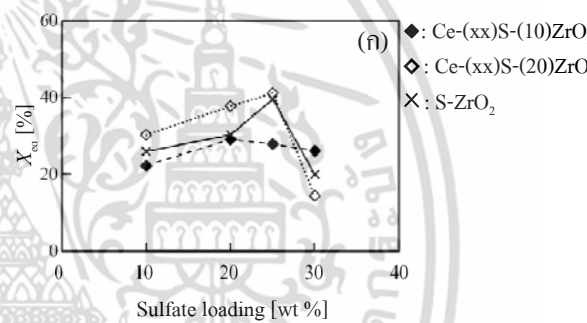
3.1 สัดส่วนองค์ประกอบที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยา

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



รูปที่ 2 อิทธิพลของปริมาณหมู่ซัลเฟตที่มีต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา S-ZrO₂; (◆) X_{eq} , (■) t_{eq} , (▲) r_{int} (ทดสอบปฏิกิริยาที่ T = 80 °C, PFAD:EtOH = 1:6)

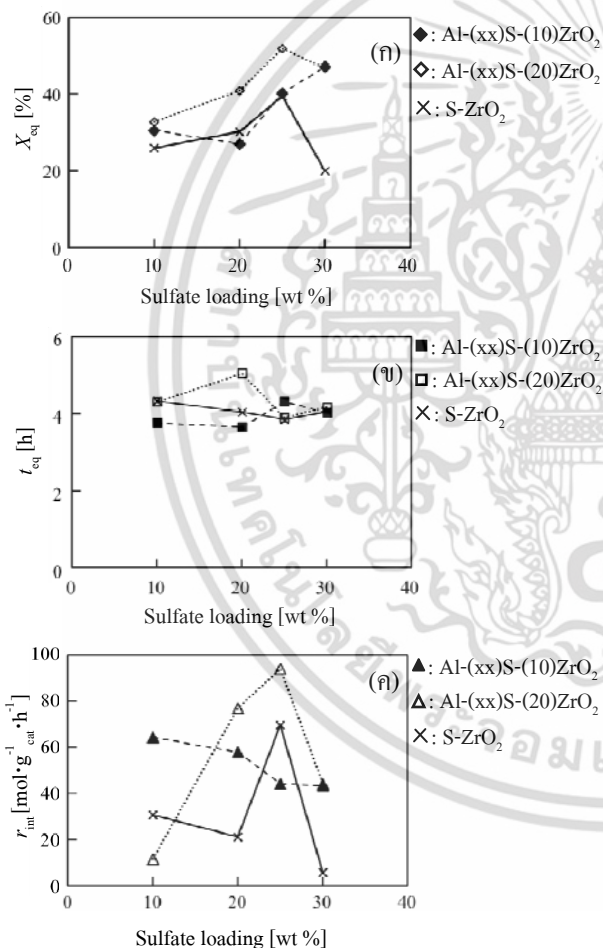
รูปที่ 3 (ก) - (ค) แสดงค่า X_{eq} , t_{eq} , และ r_{int} ของ Ce-(xx)S-(10)ZrO₂ และ Ce-(xx)S-(20)ZrO₂ เทียบกับค่าของ (xx)S-ZrO₂ เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีหมู่ซัลเฟตหรือ (xx) เท่ากันจะเห็นว่า Ce ปริมาณน้อย (สัดส่วน Zr:Ce = 20:1) ส่งผลดีต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทำให้ X_{eq} และ r_{int} สูงขึ้น แต่เมื่อมี Ce มากขึ้น (Zr:Ce = 10:1) จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มี X_{eq} และ r_{int} ลดลง โดยปริมาณ Ce ที่เติมมีผลต่อ t_{eq} น้อยมาก สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีหมู่ซัลเฟต 30 wt% การเติม Ce ในสัดส่วน Zr:Ce = 10:1 ส่งผลดีเล็กน้อย แต่เมื่อพิจารณาประสิทธิภาพโดยรวมของทุกสัดส่วนองค์ประกอบพบว่า (25)S-ZrO₂ มีประสิทธิภาพโดยรวมสูงที่สุด จึงกล่าวได้ว่า Ce ไม่เหมาะสมที่จะนำมาปรับปรุงสมบัติของซัลเฟต-เซอร์โคเนียให้ดีขึ้น



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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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



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

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

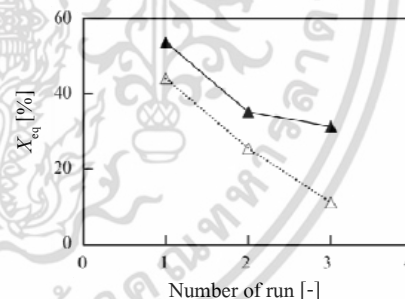
ซัลเฟต-เซอร์โคเนียเกรดการค้า (S-ZrO₂)_{com} ดังแสดงในตารางที่ 1

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

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

3.2 เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

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



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

4. สรุป

การสังเคราะห์ซัลเฟต-เซอร์โคเนียที่มีประสิทธิภาพและความคงทนสูงสำหรับการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันปาล์มกับเอทานอล สามารถทำได้โดยใช้ Al เป็นสารเติมแต่ง และเตรียมแบบ 2 ขั้นตอน คือ เริ่มจากดกตะกอนร่วมสารละลายของเกลือ Al และ Zr ให้ได้เป็นสารประกอบออกไซด์ผสมของ Al กับ Zr จากนั้นจึงนำ

ไปเติมหมู่ซัลเฟตในขั้นถัดไปด้วยการทำ impregnation ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี Zr:Al = 20:1 โดยโมล และมีซัลเฟต 25 wt % (Al-(25)S-(20)ZrO₂) มีประสิทธิภาพโดยรวมสูงสุด ให้ค่า $X_{eq} = 51.99\%$, $t_{cq} = 3.90$ h, $r_{int} = 93.95$ mol·g⁻¹·h⁻¹ และมีเสถียรภาพสูงกว่ากรณีไม่เติม Al และมีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับซัลเฟต-เซอร์โคเนียเกรดการค้า

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.) ประจำปี 2555 และสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

6. รายการสัญลักษณ์

AV_{int}	Acid Value ที่เวลาเริ่มทำปฏิกิริยา	[mg _{KOH} /g _{sample}]
AV_t	Acid Value ที่ชั่วโมง t	[mg _{KOH} /g _{sample}]
r_{int}	อัตราการทำปฏิกิริยาที่เวลาเริ่มต้น	[mol·g ⁻¹ ·h ⁻¹]
X_t	ค่าการแปลงผันทางเคมีของ PFAD ที่ t	[%]
X_{t-1}	ค่าการแปลงผันทางเคมีของ PFAD ที่ $t-1$	[%]
X_{eq}	ค่าการแปลงผันทางเคมีของ PFAD ที่สมดุล	[%]
t_{cq}	เวลาในการทำปฏิกิริยาจนเข้าสู่สมดุล	[h]

7. เอกสารอ้างอิง

- [1] D. Y. C. Leung, X. Wu and M. K. H. Leung, "A review on biodiesel production using catalyzed transesterification", *Applied Energy*, vol.87, pp.1083-1095, 2010.
- [2] S. Chongkhong, C. Tongurai, P. Chetpattananondh, C. Bunyakan, "Biodiesel production by esterification of palm fatty acid distillate" *Biomass and Bioenergy*, vol.31, pp.563-568, 2007.
- [3] Z. Helwani, M.R. Othman, N. Aziz, W. J. N. Fernando, J. Kim, "Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review", *Fuel Processing Technology*, vol.90, pp.1502-1514, 2009.
- [4] M. K. Lam, K. T. Lee, A. R. Mohamed, "Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review", *Biotechnology Advances*, vol.28, pp.500-518, 2010.
- [5] J. Jitputti, B. Kitiyanan, P. Rangsunvigit, K. Bunyakiat, L. Attanatho, P. Jenvanitpanjakul, "Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts", *Chemical Engineering Journal*, vol.116, pp.61-66, 2006.
- [6] P. Mongkolbovornkij, V. Champreda, W. Sutthisripok, N. Laosiripojana, "Esterification of industrial-grade palm fatty acid distillate over modified ZrO₂ with (WO₃, SO₄ and TiO₂): Effects of co-solvent adding and water removal", *Fuel Processing Technology*, vol.91, pp.1510-1516, 2010.
- [7] J. M. Encinar, J. F. Gonzalez, A. Rodriguez-Reinares, "Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization", *Fuel Processing Technology*, vol.88, pp.513-522, 2007.
- [8] M. Raita, V. Champreda, N. Laosiripojana, "Biocatalytic ethanolysis of palm oil for biodiesel production using microcrystalline lipase in *tert*-butanol system", *Process Biochemistry*, vol.45, pp.829-834, 2010.
- [9] R. C. Rodrigues, G. Volpato, M. A. Z. Ayub, K. Wada, "Lipase-catalyzed ethanolysis of soybean oil in a solvent-free system using central composite design and response surface methodology", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol.83, pp.849-854, 2008.
- [10] J. M. Marchetti, A. F. Errazu, "Biodiesel production from acid oils and ethanol using a solid basic resin as catalyst" *Biomass and Bioenergy*, vol.34, pp.272-277, 2010.
- [11] B. M. Reddy, P. M. Sreekanth, P. Lakshmanan, A. Khan, "Synthesis, characterization and activity study of SO₄²⁻/Ce_xZr_{1-x}O₂ solid superacid catalyst", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol.244, pp.1-7, 2006.
- [12] J. R. Sohn, S. H. Lee, J. S. Lim, "New solid superacid catalysts prepared by doping ZrO₂ with Ce and modifying with sulfate and its catalytic activity for acid catalysis", *Catalysis Today*, vol.116, pp.143-150, 2006.
- [13] Y.-C. Yang, H.-S. Weng, "Al-promoted Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ with low sulfate content for n-heptane isomerization", *Applied Catalysis A: General*, vol.384, pp.94-100, 2010.
- [14] Y. M. Dan, Y. Zh. Mi, D. T. Tian, "Preparation and application of S₂O₈²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ solid superacid catalysts", *Chinese Journal of Applied Chemistry*, vol.18, pp.840, 2001.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้