

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เป็นกรด เพื่อใช้ในปฏิกิริยา esterification ของกรดไขมันอิสระที่อยู่ในน้ำมันปาล์มดิบและน้ำมันใช้แล้ว ซึ่งเป็นวัตถุดิบที่มีศักยภาพสำหรับกระบวนการผลิตไบโอดีเซลของไทย โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์และใช้ในงานวิจัยนี้ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา sulfated zirconia ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$) และ sulfated tin oxide ($\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ทั้งสองจะนำมาทดสอบปฏิกิริยา esterification ในเครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนอย่างง่าย ที่สภาวะในการทำปฏิกิริยาต่างๆ และเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริก นอกจากนี้ยังศึกษาอิทธิพลของการเปลี่ยนแปลงสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา sulfated zirconia และ sulfated tin oxide ต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้จะนำมาทดสอบคุณสมบัติทางกายภาพ ทางเคมี และจุลภาค

ผลการศึกษาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ และ $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ ที่สังเคราะห์ได้มีคุณสมบัติในการเร่งปฏิกิริยา esterification ของกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบและน้ำมันใช้แล้วได้ดี ที่สภาวะการทำปฏิกิริยาที่ไม่รุนแรง (อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาไม่เกิน 80°C ภายใต้ความดันบรรยากาศ) โดยตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ มีประสิทธิภาพสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ทั้งปฏิกิริยา esterification ของกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบและน้ำมันใช้แล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดไม่สามารถเร่งปฏิกิริยา transesterification ของ triglyceride ได้ภายใต้สภาวะที่ทำการศึกษา

อัตราการกวนผสมที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา esterification คือ มากกว่า 250 rpm การเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและเมทานอลจะช่วยให้ปฏิกิริยา esterification เกิดได้ดีขึ้น แต่จะมีขีดจำกัดอยู่ การเพิ่มอุณหภูมิทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้น การเพิ่มความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกที่ใช้ในการแช่ ZrO_2 และ SnO_2 ในกระบวนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ และ $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ ช่วยให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย

สำหรับคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ และ $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ ที่สังเคราะห์ได้ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่สังเคราะห์ได้มีพื้นที่ผิวจำเพาะในช่วง $72\text{--}96\text{ m}^2/\text{g}$ ปริมาตรโพรง $0.19\text{--}0.21\text{ cm}^3/\text{g}$ มีโครงสร้างผลึกเป็น Tetragonal ZrO_2 และมีหมู่ซัลเฟต ($-\text{SO}_3$) ที่พื้นผิว และสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ ที่สังเคราะห์ได้มีพื้นที่ผิวจำเพาะในช่วง $116\text{--}132\text{ m}^2/\text{g}$ ปริมาตรโพรง $0.13\text{--}0.14\text{ cm}^3/\text{g}$ มีโครงสร้างผลึกเป็น Tetragonal SnO_2 และมีหมู่ซัลเฟต ($-\text{SO}_3$) ที่พื้นผิวเช่นเดียวกัน

This research studied and developed solid heterogeneous catalysts for esterification reaction of free fatty acids in crude palm oil and used oil. These oils are potential raw materials for biodiesel production in Thailand. The catalysts synthesised and used for this research were sulfated zirconia ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$) and sulfated tin oxide ($\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$). Both catalysts were employed for esterification in a simple stirred-tank reactor under various reaction conditions. Activities of both catalysts were compared with that of sulfuric acid. Variation in the synthetic conditions of both catalysts was also carried out and the influence of this variation on the catalyst activity was observed. Finally physical, chemical and microscopic properties of the synthesised sulfated zirconia and sulfated tin oxide were evaluated.

The results showed that the synthesized $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ and $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ well catalysed esterification of free fatty acids in both crude palm oil and used oil under mild reaction conditions (temperature was not over 80°C at atmospheric pressure). $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ catalyst had higher activity than $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ catalyst for esterification of free fatty acids in both crude palm oil and used oil. However both catalysts could not catalyse transesterification of triglyceride under the studied conditions.

The appropriate stirring speed for esterification was over 250 rpm. Increased amounts of catalyst and methanol improved esterification but the optimum conditions were established. An increase in reaction temperature also enhanced the reaction rate. When the concentrations of sulfuric acid used for immersing ZrO_2 and SnO_2 during the synthesis of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ and $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ catalysts were increased, slight improvement in the reaction rates was observed.

The measurement of properties of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ and $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ catalysts indicated that $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ catalysts had specific surface area and pore volume of $72\text{--}96\text{ m}^2/\text{g}$ and $0.19\text{--}0.21\text{ cm}^3/\text{g}$ respectively. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ catalysts exhibited tetragonal ZrO_2 structure and sulfate group ($-\text{SO}_3$) on their surface. Meanwhile $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ catalysts had specific surface area and pore volume of $72\text{--}96\text{ m}^2/\text{g}$ and $0.19\text{--}0.21\text{ cm}^3/\text{g}$ respectively. Similar to $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ catalysts, $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ catalysts had tetragonal structure and sulfate group ($-\text{SO}_3$) on their surface.