

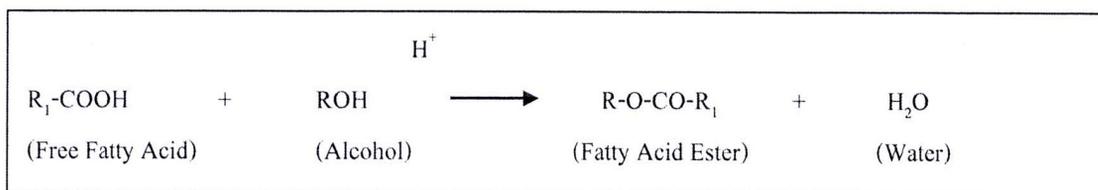
บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

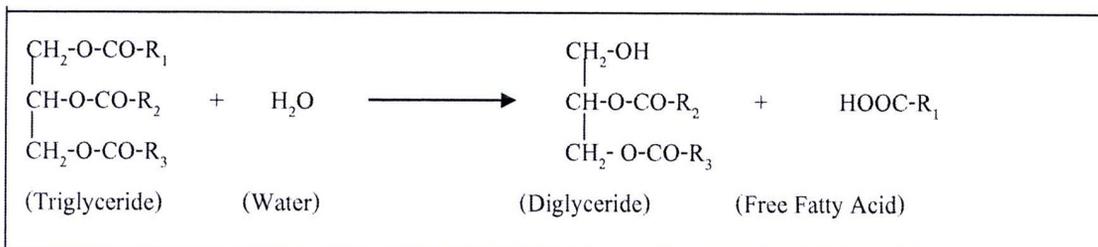
2.1 ปฏิกริยาในกระบวนการสังเคราะห์ไบโอดีเซล

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

ปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน



ปฏิกริยาไฮโดรไลซิส



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

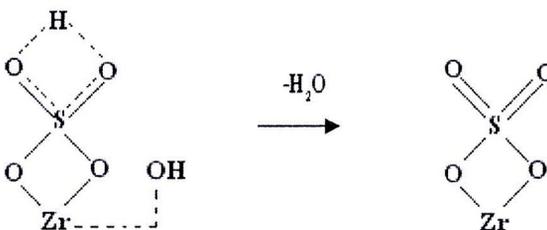
ตัวเร่งปฏิกริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ มีค่าความเป็นกรดสูง (Superacid Catalyst) จึงเป็นตัวเร่งปฏิกริยาที่อาจนำมาใช้แทนตัวเร่งปฏิกริยาที่เป็นสารละลายกรดแก่ได้ โดยความเป็นกรดเกิดขึ้นจากอันตรกิริยาระหว่างหมู่ซัลเฟตกับโลหะออกไซด์ ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ มีความว่องไวในการทำปฏิกริยา นิยมนำไปใช้ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี เช่น ในปฏิกริยาไอโซเมอไรเซชัน แอลคิลเลชัน ของสารไฮโดรคาร์บอน นอกจากนี้ยังนำไปใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลอีกด้วย

โครงสร้างของซัลเฟตเซอร์โคเนีย ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$) [1-2]

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

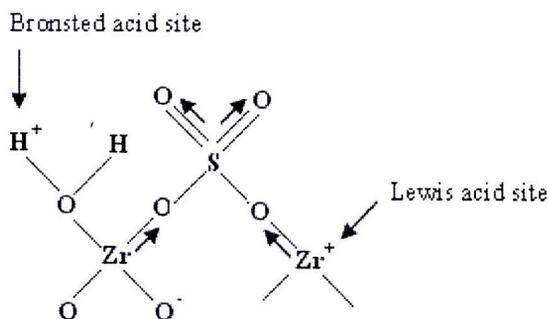


ขั้นตอนที่สองจะเกิดในระหว่างการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาโดยมีการกำจัดโมเลกุลน้ำออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา



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

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

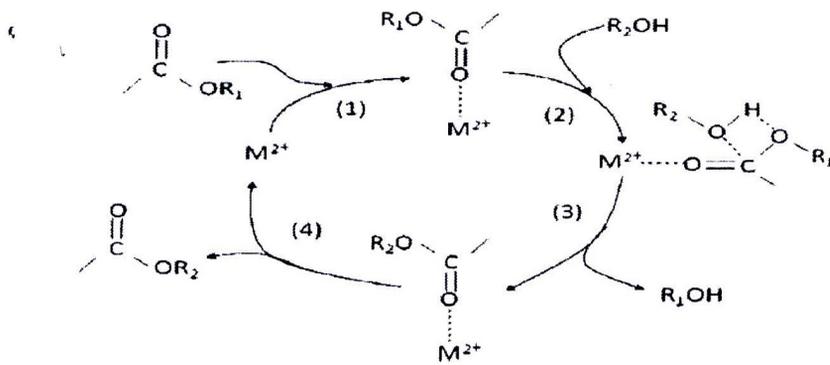


รูปที่ 2.2 ตำแหน่งกรดบรอนสเตดและกรดลิวอิสโดย Arata และ Hino [7]

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

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

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



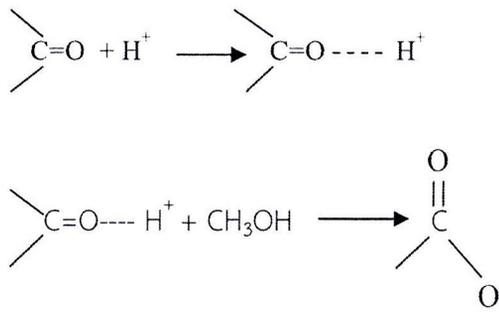
รูปที่ 2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของกรดลิวอิส [4]

กลไกในการเกิดปฏิกิริยาบนตำแหน่งกรดลิวอิส คือ

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

วัฏจักรนี้จะเกิดซ้ำต่อไป แต่ถ้าความแรงของกรดลิวอิสมากเกินไปก็จะไม่เกิดการคายซับของผลิตภัณฑ์สำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันปาล์มจะเกิดน้ำขึ้นทำให้กรดลิวอิสเสื่อมสภาพลงและกรดบรอนสเตดจะมีผลในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันมากกว่ากรดลิวอิสเนื่องจากกรดบรอนสเตดสามารถเร่งปฏิกิริยาที่สารตั้งต้นมีกรดไขมันอิสระสูง และมีน้ำได้ดี โดยสารเหล่านี้จะไม่ไปหน่วงการเร่งปฏิกิริยาของกรดบรอนสเตด

กลไกการเกิดปฏิกิริยาของกรดบรอนสเตดนั้นเริ่มจากการเติมโปรตอนในหมู่คาร์บอนิล ซึ่งจะเป็นการเพิ่มจำนวนอิเล็กโทรไฟล์ของโมเลกุลคาร์บอนที่มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยากับพวกนิวคลีโอไฟล์ (Nucleophile) ของแอลกอฮอล์ เกิดเป็นสารเอสเทอร์ขึ้นดังสมการ



2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

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

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

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

*A: amorphous M: monoclinic C: cubic

T: tetragonal

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 ยูเรียและสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 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 โดยซัลเฟตไอออนจะไปเกาะบนพื้นผิวของ $Zr(OH)_4$ โดยในการแช่ในสารละลายซัลเฟต ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังนี้



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



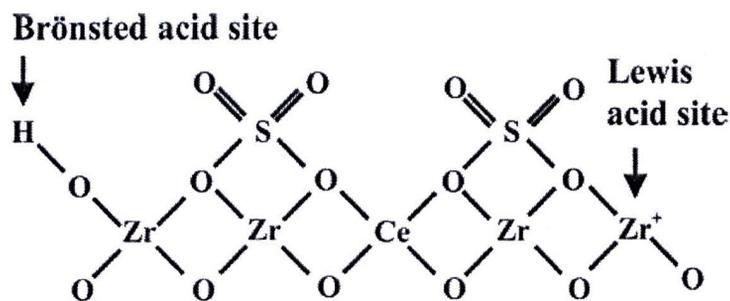
Parera J.M. [2] ได้ศึกษาสารประกอบซัลเฟตที่นำมาใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา SO_4^{2-}/ZrO_2 ได้แก่ H_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$, H_2S , SO_2 และ CS_2 แต่ที่นิยมนำมาใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา SO_4^{2-}/ZrO_2 มากที่สุดคือ H_2SO_4 และ $(NH_4)_2SO_4$ การนำ $Zr(OH)_4$ มาแช่ในสารประกอบที่ให้ซัลเฟต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

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

สองขั้นตอนที่ได้ร้อยละการแปลงผันทางเคมี 26-28 สำหรับการเตรียมแบบขั้นตอนเดียวนั้นจะเติมหมู่ซัลเฟตพร้อมกับการไฮโดรไลซิส ซึ่งจะช่วยให้ปรับปรุงคุณสมบัติทางโครงสร้างและทางกายภาพให้ดีขึ้น โดยจะมีปริมาณของซัลเฟตสูงขึ้น ขนาดผลึกเล็กลง มีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น เส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ย และร้อยละการแปลงผันทางเคมีของปฏิกิริยาสูงขึ้น

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

Jong Rack Sohn และคณะ [7] ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่เป็นของแข็ง คือ $\text{Ce-ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานี้ทำโดยการเพิ่มสารละลายแอมโมเนียลงไปในการละลายเซอร์โคเนียมออกซิคลอไรด์ที่อุณหภูมิห้อง โดยควบคุมความเป็นกรดเบสเท่ากับ 8 จะได้ตะกอน $\text{Zr}(\text{OH})_4$ หลังจากนั้นจะทำการหยด $(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ ลงไปในไฮดรอกไซด์เซอร์โคเนีย $\text{Zr}(\text{OH})_4$ แล้วนำไปอบและเผาที่อุณหภูมิสูงเป็น เวลา 2 ชั่วโมงในอากาศ ก็จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ce-ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ เมื่อวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ce-ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ce-ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ มีโครงสร้างแบบ A ที่อุณหภูมิต่ำไม่เกิน 500°C โครงสร้างแบบ T ที่อุณหภูมิ $600-650^\circ\text{C}$ และเป็นโครงสร้างแบบผสมระหว่าง T กับ M ที่อุณหภูมิ $700-800^\circ\text{C}$ ซึ่งแตกต่างกับตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO_2 ที่มีโครงสร้างแบบ A ที่อุณหภูมิ 300°C โครงสร้างแบบ T ที่อุณหภูมิ 350°C และมีโครงสร้างแบบผสมระหว่าง T กับ M ที่อุณหภูมิ $400-800^\circ\text{C}$ จากข้อมูลข้างต้นแสดงให้เห็นว่าการเติม $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ส่งผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO_2 โดยจะไปขัดขวางการเปลี่ยนเฟสจากโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบมาเป็นโครงสร้างแบบ T พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา $5\text{Ce-ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ จะมีความแตกต่างกันเมื่อเผาที่อุณหภูมิต่างกัน คือ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ $650-700^\circ\text{C}$ จะมีพื้นที่ผิวสูงกว่าการเผาที่อุณหภูมิ $400-600^\circ\text{C}$ และเมื่อเปรียบเทียบพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา $5\text{Ce-ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$, $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ และ ZrO_2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $5\text{Ce-ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ ที่เผาที่อุณหภูมิ 650°C มีพื้นที่ผิว $121.2 \text{ m}^2/\text{g}$ ส่วน $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ และ ZrO_2 มีพื้นที่ผิว 56 และ $38 \text{ m}^2/\text{g}$ ตามลำดับ จากข้อมูลข้างต้นการที่ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ce-ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ มีพื้นที่ผิวสูงนั้นเนื่องมาจากผลของการเติม Ce ซึ่งจะส่งผลให้ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ นั้นมีเสถียรภาพมากขึ้นในเฟส T พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นประกอบไปด้วยกรดบรอนสเตดและกรดลิวิส ซึ่งความแข็งแรงของกรดนั้นขึ้นอยู่กับทั้งความเข้มข้นของหมู่ซัลเฟต อุณหภูมิ และพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 2.4 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา Ce-ZrO₂/SO₄²⁻

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

ตารางที่ 2.2 องค์ประกอบทางเคมีต่างๆของตัวเร่งปฏิกิริยา

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

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