



บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

4.1 วิธีเตรียม

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

รูปที่ 4:1 แสดงสเปกตรัมที่ได้จากการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค FTIR จะเห็นว่าพีกแสดงตำแหน่งกรดทั้งแบบบรอนสเตดที่ 1224, 1132, 1050, 999 cm^{-1} และแบบลิวอิสที่ 1404 cm^{-1} [9-10] ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังมีความชัดเจนกว่าพีกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม

เมื่อพิจารณาผลการทดลองที่ได้ในตารางที่ 4.1 และรูปที่ 4.1 ร่วมกัน จึงสรุปได้ว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝังจะทำให้ประสิทธิภาพการโหลดติดของหมู่ซัลเฟตบนตัวเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าการเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วมส่งผลให้ร้อยละผลได้ของปฏิกิริยาสูงตามไปด้วย

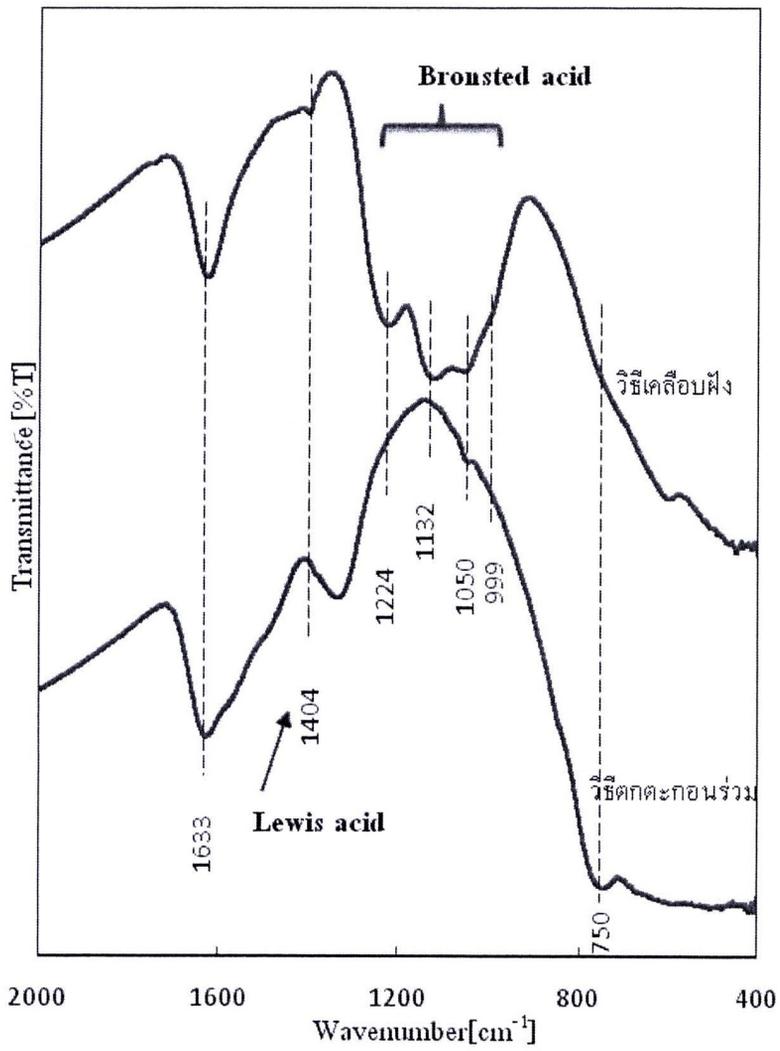
ตารางที่ 4.1 ร้อยละผลได้โดยเปรียบเทียบวิธีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา SO_4^{2-}/ZrO_2

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

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

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





รูปที่ 4.1 สเปกตรัม FT-IR ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วย วิธีเคลือบฝัง และ วิธีตกตะกอนร่วม

4.2 ชนิดของสารเริ่มต้น (Precursor)

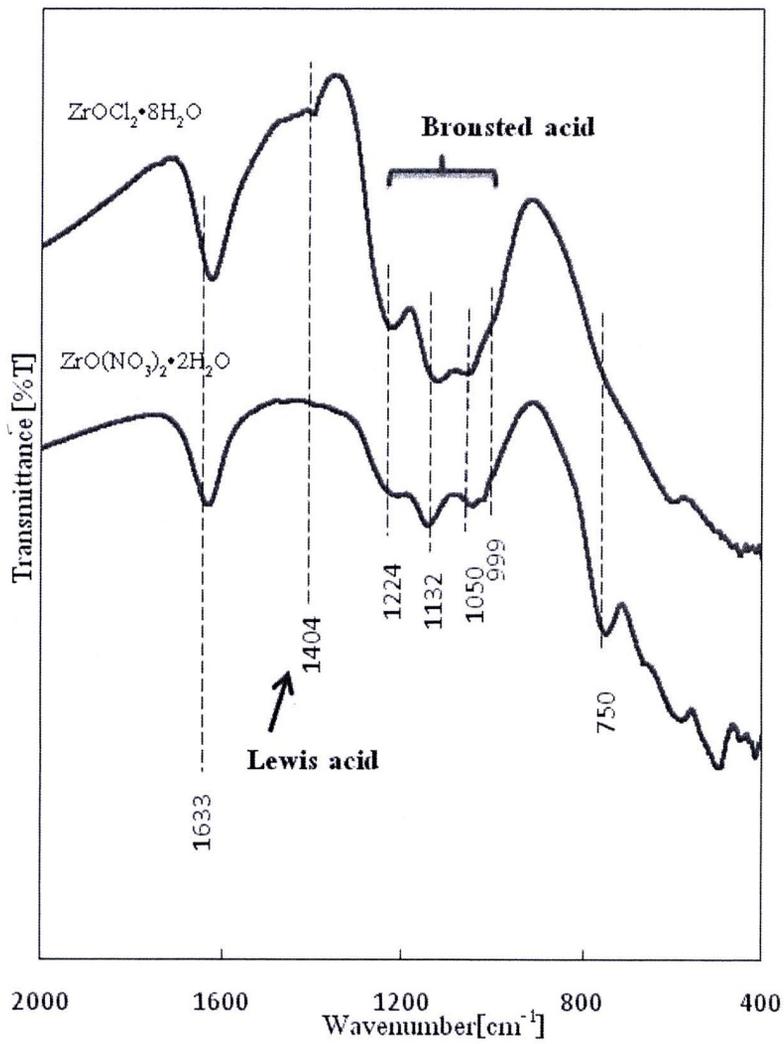
ตารางที่ 4.3 แสดงผลการทดลองในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 25wt% $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ซึ่งเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝั่งและใช้ H_2SO_4 เป็นสารให้หมู่ซัลเฟต โดยใช้ $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เป็น precursor ของ ZrO_2 จากตารางจะเห็นว่าเมื่อใช้เกลือไนเตรตเป็น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

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

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

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

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

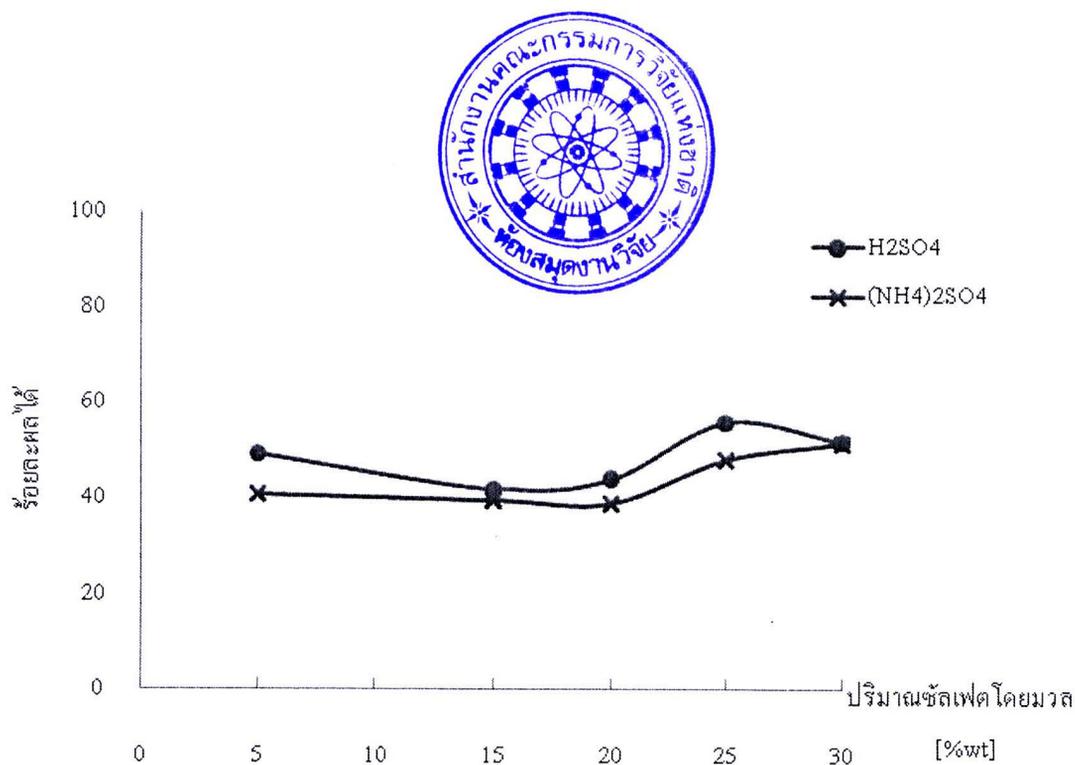


รูปที่ 4.2 สเปกตรัม FT-IR ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝัง และใช้เกลือคลอไรด์และเกลือไนเตรตของ Zr เป็น precursor

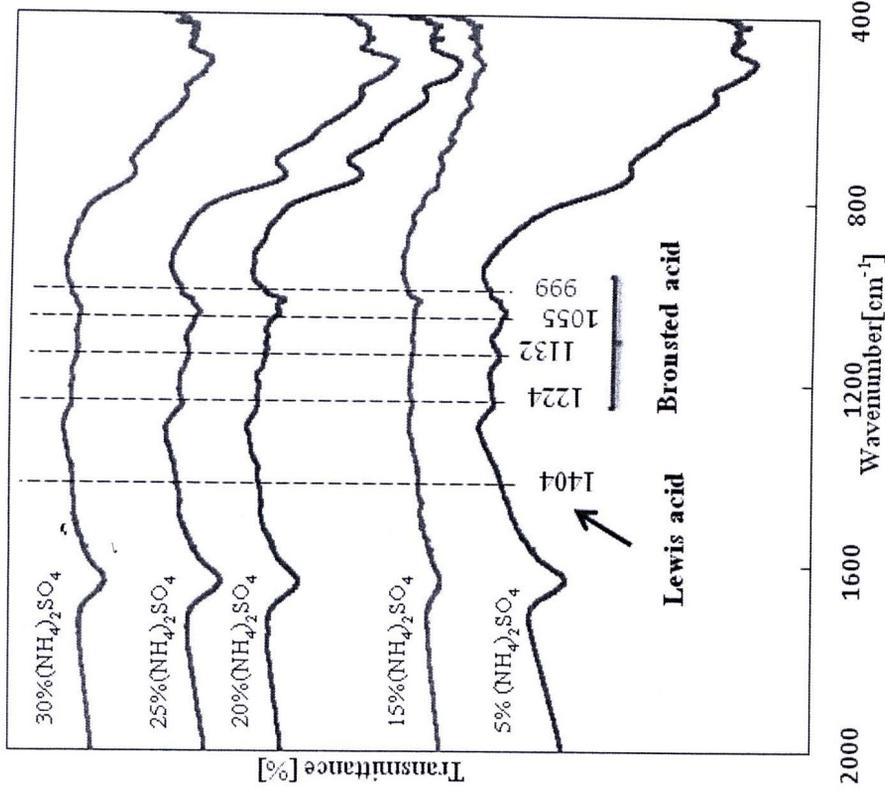
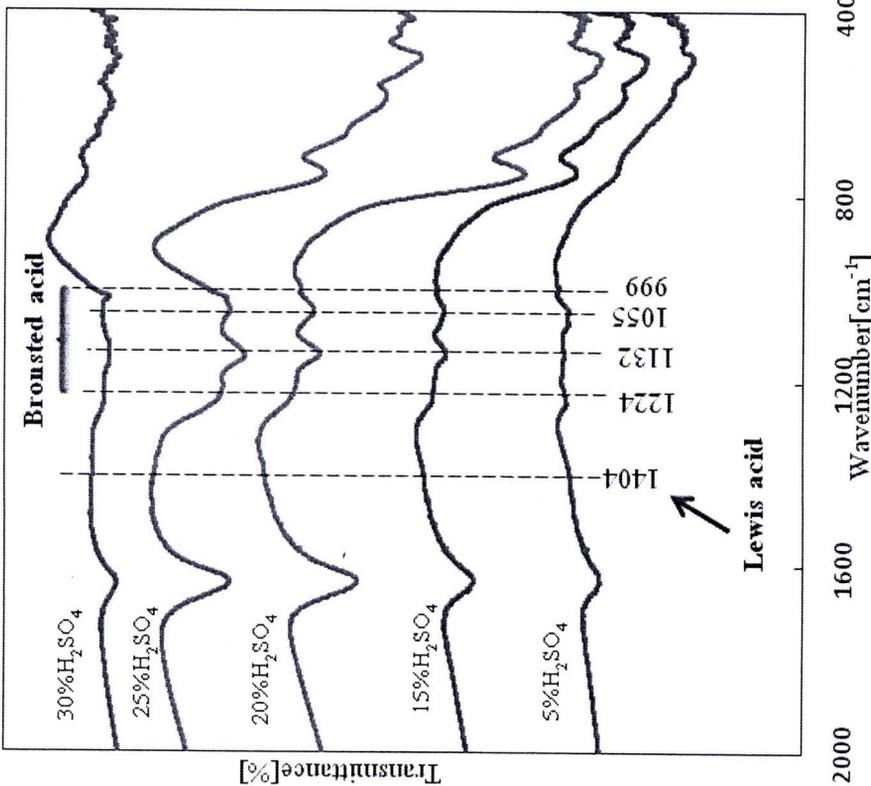
4.3 สารให้หมู่ซัลเฟต

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

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



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



รูปที่ 4.4 สเปกตรัม FT-IR ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่มี (a) H_2SO_4 และ (b) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ เป็นสารเติมชุดเฟด

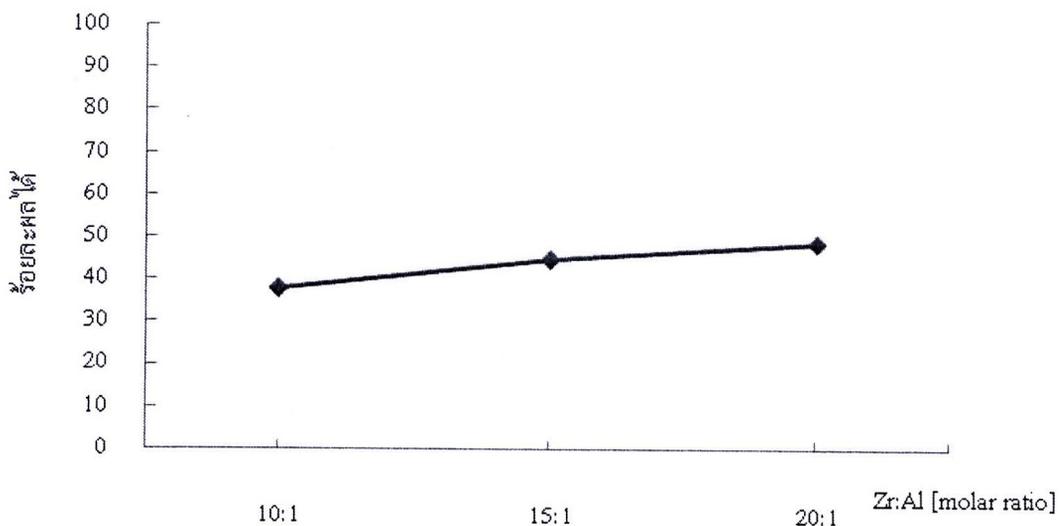
4.4 สารเติมแต่ง

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

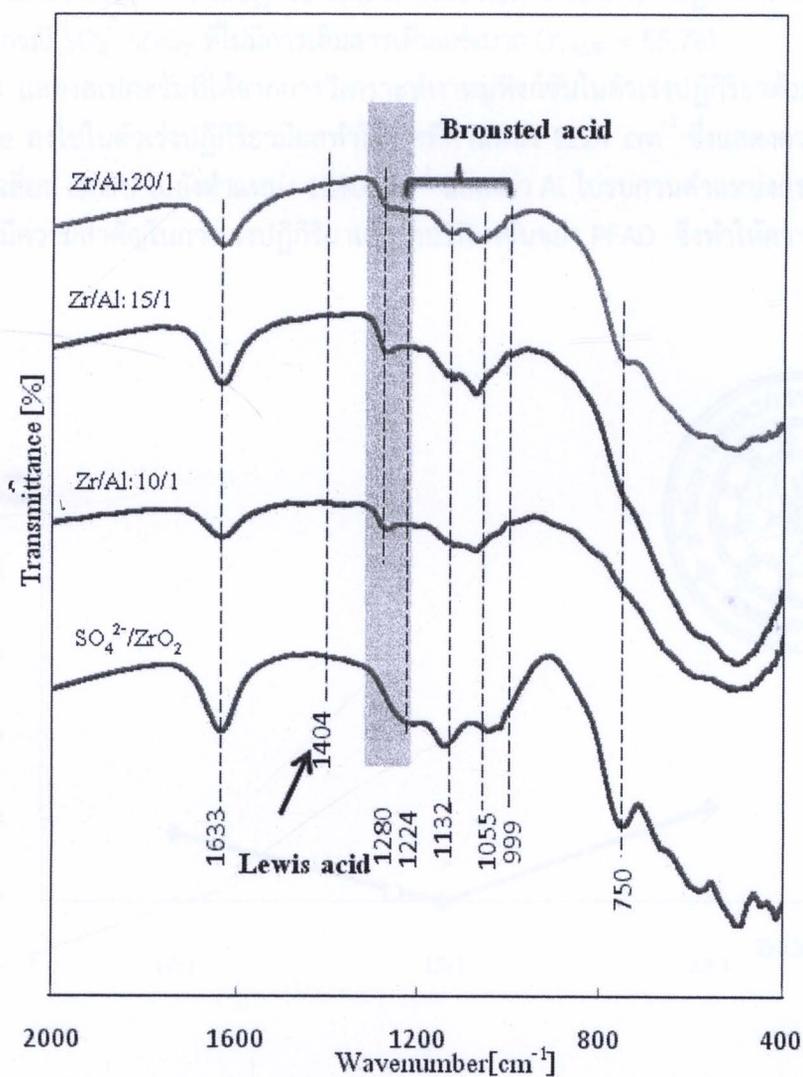
4.4.1 อะลูมิเนียม (Al)

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

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



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

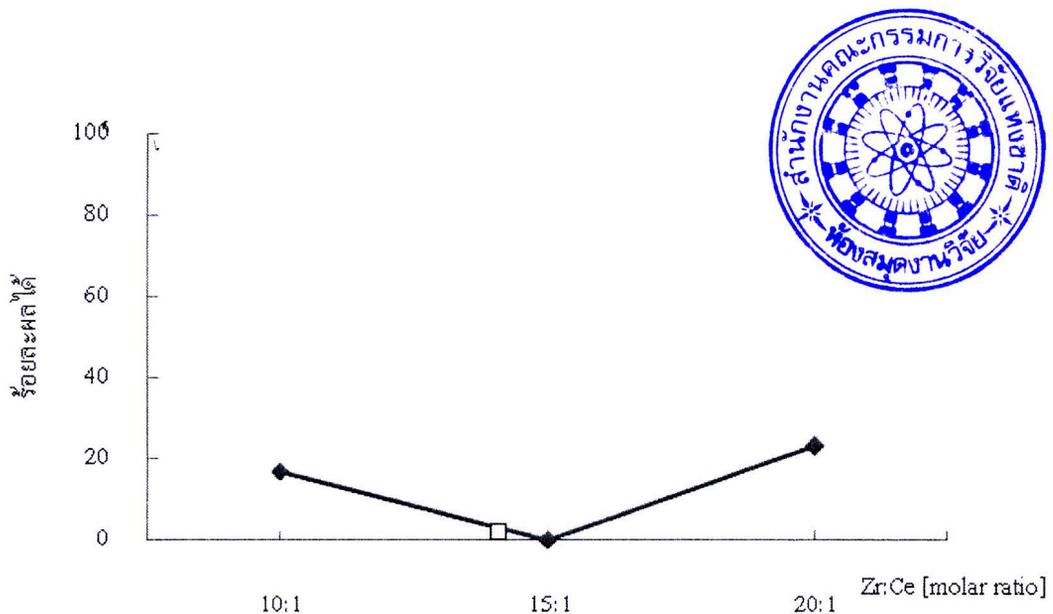


รูปที่ 4.6 สเปคตรัม FT-IR ของตัวเร่งปฏิกิริยา SO₄²⁻/ZrO₂ ที่มีการเติม Al ในสัดส่วน Zr:Al = 10:1, 15:1, 20:1 เปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่เติม Al

4.4.2 ซีเรียม (Ce)

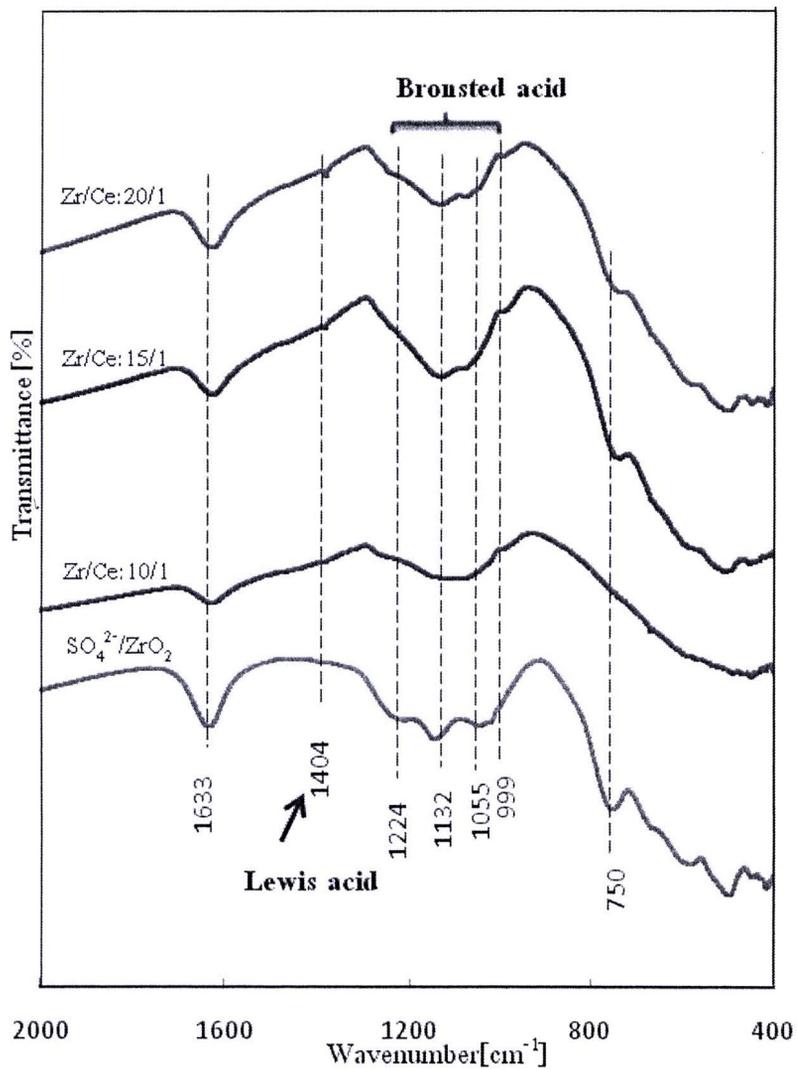
รูปที่ 4.7 แสดง Y_{FAME} ที่ได้เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติม Ce ในสัดส่วนต่างๆ จากผลการทดลองในรูปจะเห็นว่า การเติม Ce ลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยามีผลให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงอย่างชัดเจน ค่า Y_{FAME} ที่ได้ต่ำกว่ากรณี SO_4^{2-}/ZrO_2 ที่ไม่มีการเติมสารเติมแต่งมาก ($Y_{FAME} = 55.76$)

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



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

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

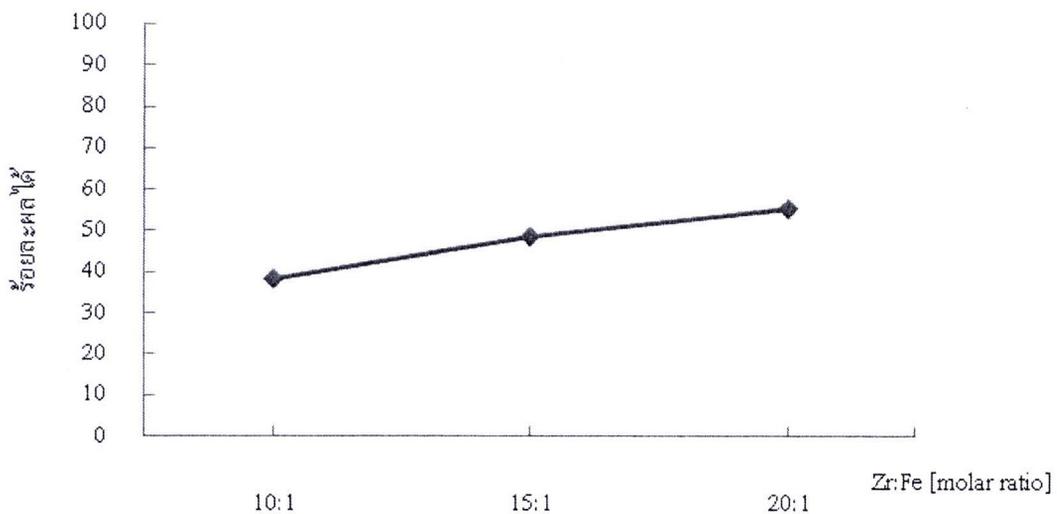


รูปที่ 4.8 สเปกตรัม FT-IR ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่มีการเติม Ce ในสัดส่วน Zr:Ce = 10:1, 15:1, 20:1 เปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่เติม Ce

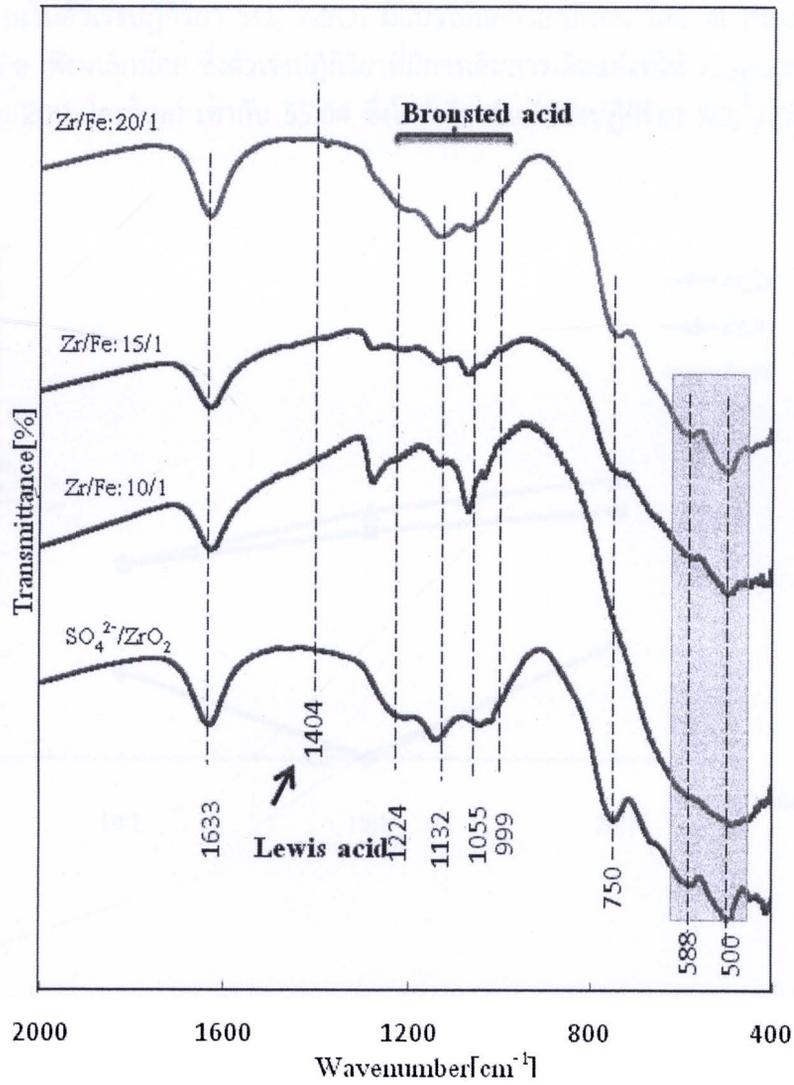
4.4.3 เหล็ก (Fe)

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

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



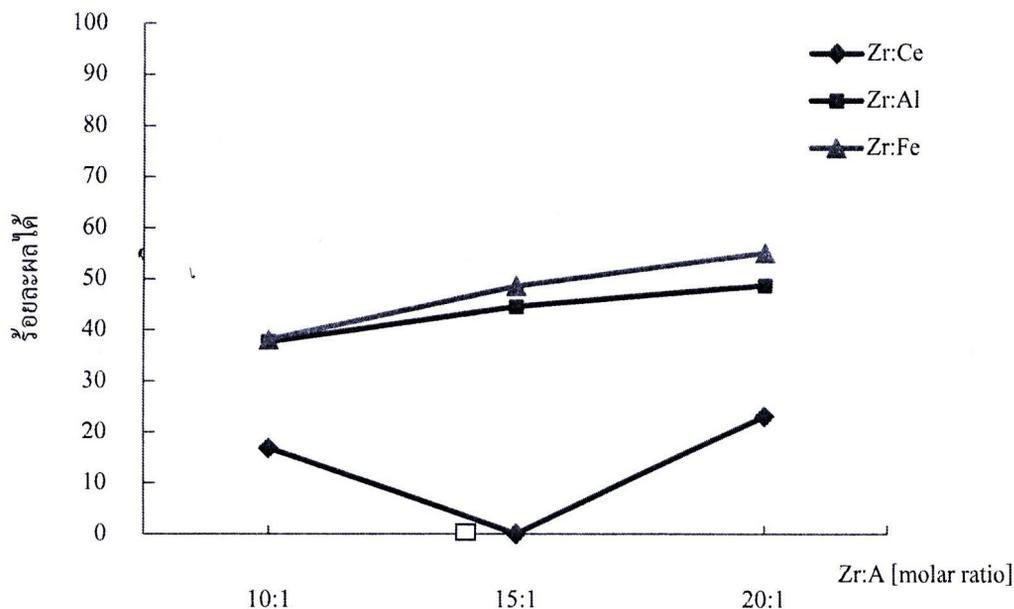
รูปที่ 4.9 ร้อยละผลได้ของตัวเร่งปฏิกิริยา SO_4^{2-}/ZrO_2 ที่มี Fe เป็นสารเติมแต่ง เมื่อใช้เร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ PFAD กับ MeOH (อุณหภูมิ 60°C; เวลาทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง)



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

4.4.4 สารเติมแต่ง Al, Ce และ Fe

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



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