

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย

ปัจจุบันน้ำมันดิบมีราคาสูงขึ้นและมีแนวโน้มว่ากำลังจะหมดไป จึงมีการรณรงค์ให้ประหยัดน้ำมันและเพิ่มสัดส่วนการใช้ไบโอดีเซลซึ่งเป็นพลังงานทดแทนที่ผลิตได้ในประเทศมากขึ้น ไบโอดีเซลเป็นสารประกอบเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอล ในกรณีที่วัตถุดิบในการผลิตเป็นน้ำมันพืชคุณภาพต่ำที่มีกรดไขมันอิสระและน้ำเจือปนอยู่จะต้องกำจัดกรดไขมันอิสระออกก่อนโดยนำไปทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกับเมทานอล ซึ่งกระบวนการผลิตในปัจจุบันนิยมใช้สารละลายเบสแก่และกรดแก่ในการทำปฏิกิริยา ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันและเอสเทอร์ฟิเคชัน ทำให้ต้องนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปล้างน้ำแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออก จึงมีข้อเสีย คือ กระบวนการมีความยุ่งยาก ไม่สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้ และมีน้ำเสียเกิดขึ้นปริมาณมาก เนื่องจากปริมาณความต้องการใช้ไบโอดีเซลเพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่องจึงจำเป็นต้องพัฒนาเทคโนโลยีที่ไม่ยุ่งยากซับซ้อน เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และมีต้นทุนในการดำเนินงานต่ำ ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันซึ่งทำหน้าที่เปลี่ยนกรดไขมันเป็นเมทิลเอสเทอร์ลดการเกิดสบู่ในกรณีที่สารตั้งต้นที่มีกรดไขมันอิสระและน้ำเจือปนอยู่ปริมาณมาก จึงมีความสำคัญเพราะทำให้สามารถใช้วัตถุดิบที่มีราคาถูกในการผลิตไบโอดีเซลได้ กรดไขมันปาล์ม (Palm Fatty Acid Distillate; PFAD) เป็นผลพลอยได้จากกระบวนการทำน้ำมันปาล์มให้บริสุทธิ์มีปริมาณเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องตามความต้องการของน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ที่นำไปทำไบโอดีเซลจึงจำเป็นต้องหาแนวทางการนำ PFAD ไปใช้ให้เกิดประโยชน์ การนำ PFAD ไปเป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซลโดยตรงเป็นแนวทางหนึ่งที่สามารถตอบสนองความต้องการใช้ไบโอดีเซล ดังนั้นจึงมีความจำเป็นในการพัฒนาเทคโนโลยีการผลิตไบโอดีเซลโดยตรงจาก PFAD

โครงการวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ในการศึกษาและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งที่มีฤทธิ์เป็นกรดเพื่อใช้เร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่าง PFAD และเมทานอลเพื่อผลิตเมทิลเอสเทอร์ โดยเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย (Sulfated Zirconia;  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ) ที่เป็นของแข็งสามารถแยกออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่าย มีความเป็นกรดสูง และมีรายงานว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้สามารถเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการหมู่ฟังก์ชันกรดได้ดี แต่ก็มีข้อเสียคือมีเสถียรภาพต่ำจึงยังไม่ถูกนำไปใช้ในกระบวนการผลิตเชิงพาณิชย์ เนื่องจากสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นกับตัวแปรในขั้นตอนการเตรียม เช่น วิธีเตรียม, ชนิด Precursor, ชนิดสารให้หมู่ซัลเฟต, ปริมาณองค์ประกอบ และชนิดสารเติมแต่ง

โครงการวิจัยนี้จึงทำการทดลองเพื่อหาประสิทธิภาพและสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการเตรียมภายใต้สภาวะต่างๆ เพื่อให้ได้องค์ความรู้ที่เป็นแนวทางในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนียประสิทธิภาพสูงสำหรับการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันปาล์มกับเมทานอล

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

ศึกษาอิทธิพลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟต-เซอร์โคเนียที่มีต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันปาล์มกับเมทานอล

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1.3.1 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟต-เซอร์โคเนียโดยปรับเปลี่ยน ชนิด precursor, สารให้หมู่ซัลเฟต, ปริมาณซัลเฟต และสารเติมแต่ง
- 1.3.2 ทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันปาล์ม (PFAD) กับเมทานอล ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกะทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ  $65^\circ\text{C}$ , สัดส่วนโดยโมลของ PFAD ต่อ  $\text{CH}_3\text{OH}$  เท่ากับ 1:5 น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ PFAD เท่ากับ 0.02 และวิเคราะห์หาองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี (Gas Chromatograph) เพื่อหาร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์

## 1.4 ประโยชน์ของงานวิจัย

- 1.4.1 ทราบแนวทางการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนียที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันปาล์ม (PFAD) กับเมทานอล ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )
- 1.4.2 เป็นการพัฒนาระบบการผลิตไบโอดีเซลที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม

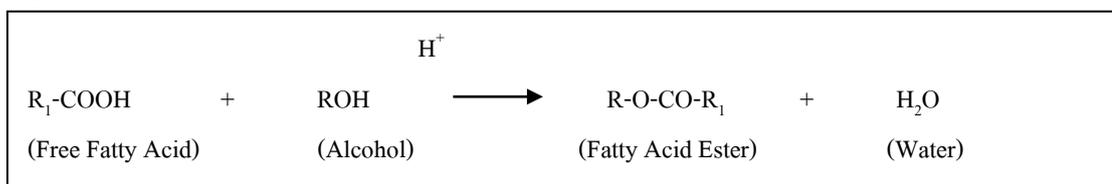
## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

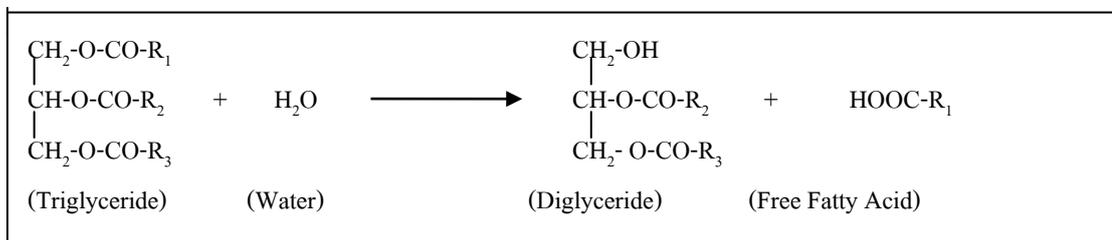
#### 2.1 ปฏิกริยาในกระบวนการสังเคราะห์ไบโอดีเซล

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

ปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน



ปฏิกริยาไฮโดรไลซิส

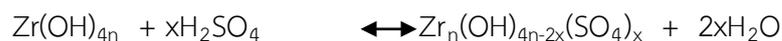


#### 2.2 ตัวเร่งปฏิกริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย (Sulfate Zirconia, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ )

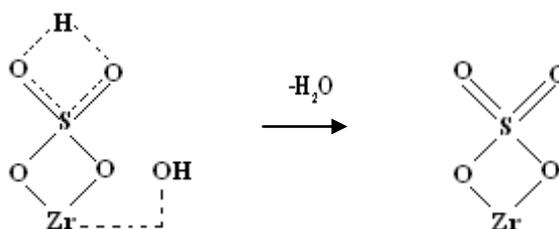
ตัวเร่งปฏิกริยา  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  เป็นตัวเร่งปฏิกริยา  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  มีค่าความเป็นกรดสูง (Superacid Catalyst) จึงเป็นตัวเร่งปฏิกริยาที่อาจนำมาใช้แทนตัวเร่งปฏิกริยาที่เป็นสารละลายกรดแก่ได้ โดยความเป็นกรดเกิดขึ้นจากอันตรกิริยาระหว่างหมู่ซัลเฟตกับโลหะออกไซด์ ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกริยา  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  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

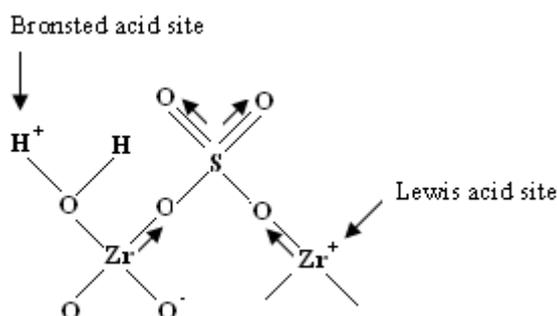


ขั้นตอนที่สองจะเกิดในระหว่างการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาโดยมีการกำจัดโมเลกุลน้ำออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา



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

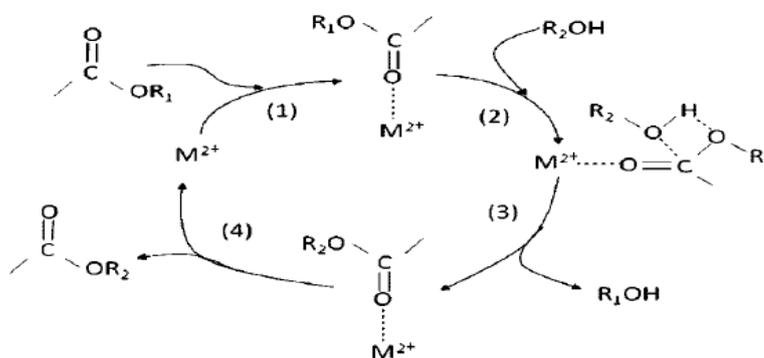


รูปที่ 2.2 ตำแหน่งกรดบรอนสเตดและกรดลิวอิสโดย Arata และ Hino [7]

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



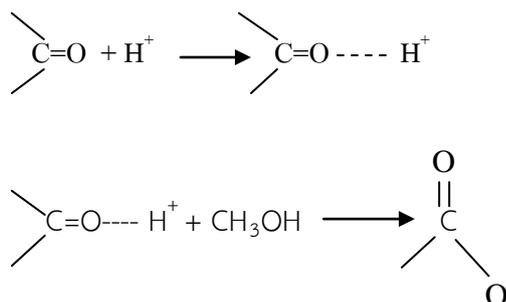
รูปที่ 2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของกรดลิวอิส [4]

กลไกในการเกิดปฏิกิริยาบนตำแหน่งกรดลิวอิส คือ

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

วัฏจักรนี้จะเกิดซ้ำต่อไป แต่ถ้าความแรงของกรดลิวอิสมากเกินไปก็จะไม่เกิดการคายซับของผลิตภัณฑ์สำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันปาล์มจะเกิดน้ำขึ้นทำให้กรดลิวอิสเสื่อมสภาพลงและกรดบรอนสเตดจะมีผลในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันมากกว่ากรดลิวอิสเนื่องจากกรดบรอนสเตดสามารถเร่งปฏิกิริยาที่สารตั้งต้นมีกรดไขมันอิสระสูง และมีน้ำได้ดี โดยสารเหล่านี้จะไม่ไปหน่วงการเร่งปฏิกิริยาของกรดบรอนสเตด

กลไกการเกิดปฏิกิริยาของกรดบรอนสเตดนั้นเริ่มจากการเติมโปรตอนในหมู่คาร์บอนิล ซึ่งจะเพิ่มจำนวนอิเล็กโทรไฟล์ของโมเลกุลคาร์บอนที่มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยากับพวกนิวคลีโอไฟล์ (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 ชนิดของสารประกอบที่ให้หมู่ซัลเฟตที่นำมาใช้ในขั้นตอนของการฝังตัวอุณหภูมิที่ใช้ในการอบและเผาตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  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. $\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{SO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	350	M A	-
			650	M T	-
	Urea	$\text{H}_2\text{SO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	850	M T+M	-
$\text{ZrCl}_4$	Liq. $\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{SO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	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. $\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	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 โดยซัลเฟตไอออนจะไปเกาะบนพื้นที่ผิวของ  $Zr(OH)_4$  โดยในการแช่ในสารละลายซัลเฟต ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังนี้



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



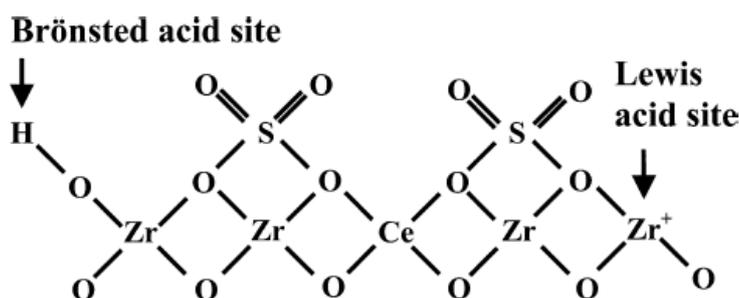
Parera J.M. [2] ได้ศึกษาสารประกอบซัลเฟตที่นำมาใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  ได้แก่  $H_2SO_4$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $H_2S$ ,  $SO_2$  และ  $CS_2$  แต่ที่นิยมนำมาใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  มากที่สุดคือ  $H_2SO_4$  และ  $(NH_4)_2SO_4$  การนำ  $Zr(OH)_4$  มาแช่ในสารประกอบที่ให้ซัลเฟต 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

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 โดยจะมีปริมาณของซัลเฟอร์สูงขึ้น 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 ซึ่งการเพิ่มขึ้นของความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยานี้มาจากปริมาณของอะลูมิเนียมที่เติมเข้าไป 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  $\text{Ce-ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานี้ทำโดยการเพิ่มสารละลายแอมโมเนียลงในสารละลายเซอร์โคเนียมออกซิคลอไรด์ที่อุณหภูมิห้อง โดยควบคุมความเป็นกรดเบสเท่ากับ 8 จะได้ตะกอน  $\text{Zr(OH)}_4$  หลังจากนั้นจะทำการหยด  $(\text{Ce(SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$  ลงไปในไฮดรอกไซด์เซอร์โคเนีย  $\text{Zr(OH)}_4$  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  $500^\circ\text{C}$  โครงสร้างแบบ T ที่อุณหภูมิ  $600-650^\circ\text{C}$  และเป็นโครงสร้างแบบผสมระหว่าง T กับ M ที่อุณหภูมิ  $700-800^\circ\text{C}$  ซึ่งแตกต่างกับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{ZrO}_2$  ที่มีโครงสร้างแบบ A ที่อุณหภูมิ  $300^\circ\text{C}$  โครงสร้างแบบ T ที่อุณหภูมิ  $350^\circ\text{C}$  และมีโครงสร้างแบบผสมระหว่าง T กับ M ที่อุณหภูมิ  $400-800^\circ\text{C}$  จากข้อมูลข้างต้นแสดงให้เห็นว่าการเติม  $\text{Ce(SO}_4)_2$  ส่งผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{ZrO}_2$  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  $\text{ZrO}_2$  พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $5\text{Ce-ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  ที่เผาที่อุณหภูมิ  $650^\circ\text{C}$  มีพื้นที่ผิว  $121.2 \text{ m}^2/\text{g}$  ส่วน  $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  และ  $\text{ZrO}_2$  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 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นประกอบไปด้วยกรดบรอนสเตตและกรดลิวอิส ซึ่งความแข็งแรงของกรดนั้นขึ้นอยู่กับทั้งความเข้มข้นของหมู่ซัลเฟต อุณหภูมิ และพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 2.4 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ce-ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$

Amalia Luz Costa Pereira และคณะ[8] ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Fe-ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานี้ทำโดยการเติมสารละลายแอมโมเนียลงในสารละลายเซอร์โคเนียมออกซิดคลอไรด์ และไอออนไนเตรทที่อุณหภูมิห้อง โดยควบคุมความเป็นกรดเบสเท่ากับ 10 หลังจากนั้นนำไปกวนและกรอง ล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นจนไม่มีคลอไรด์ จากนั้นจะนำไปอบที่อุณหภูมิ  $120^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จะได้  $\text{ZrO}_2$  แล้วนำไปเติม  $\text{H}_2\text{SO}_4$  นำไปอบและเผาต่อไป โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Fe-ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  จะมีอัตราส่วนระหว่าง Fe : Zr เป็น 0.2 0.4 และ 0.8 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะเปรียบเทียบกับนั้นจะประกอบไปด้วย  $\text{ZrO}_2$  (Z),  $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  (Z25) ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Fe-ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  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

### การดำเนินงานวิจัย

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

##### สารเคมี

1.  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Wako Pure Chemical Industries Ltd.)
2.  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Kanto Chemical Co., Inc.)
3.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Conc. 95-98% (J.T. Baker)
4.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (AR Grade, Qrec New Zealand Brightchem Sdn Bhd)
5.  $\text{NH}_4\text{OH}$  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.  $\text{AgNO}_3$  (Gammaco (Thailand) Co., Ltd.)
10.  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (Gammaco (Thailand) Co., Ltd.)

##### อุปกรณ์

1. ปีกเกอร์
2. ซ้อนตักสาร
3. หลอดหยดสาร
4. กระจกบอทดวง
5. บิวเรต
6. กรวยกรอง
7. กระจกกรองตัวเร่งปฏิกิริยา Pore Size 0.2 $\mu\text{m}$ . (Advantec MFS, Inc)
8. เครื่องปั่นกวนและให้ความร้อน (Hot Plate & Stirr) (Yellowline / Yellow MAG HS7)
9. เครื่องวัดความเป็นกรดเบส (Eutech instruments pH510)
10. ปุ่มหยดสาร (Tokyo rikakikai co.ltd / type MP: 100)
11. ชุดเครื่องกรองสุญญากาศ
12. เครื่องชั่ง (Mettler Toledo / AX 205)

##### วิธีทดลอง

เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝัง/ตกตะกอนร่วมโดยใช้  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  หรือ  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  เป็นสารเริ่มต้น (Precursor) ของ  $\text{ZrO}_2$ , ใช้  $\text{H}_2\text{SO}_4$  หรือ  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  เป็นสารให้หมู่ซัลเฟต (Sulfating Agent) และใช้ Al หรือ Ce หรือ Fe เป็นสารเติมแต่ง

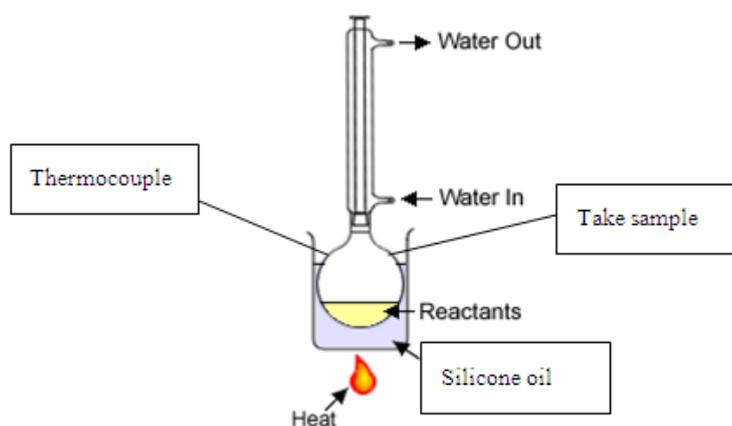
### 3.2 การทดสอบปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

#### สารเคมี

1. กรดไขมันปาล์ม (PFAD)
2. CH<sub>3</sub>OH (J.T. Baker)
3. ซิลิโคนออยล์

#### อุปกรณ์

1. ขวดก้นกลมขนาด 250 ml
2. เครื่องปั่นกวนและให้ความร้อน (Hot Plate & Stir) (Yellowline / Yellow MAG HS7)
3. เทอร์โมมิเตอร์
4. คอนเดนเซอร์ชนิดหัวเกลียว
5. กรวยกรอง
6. หัวกรองตัวเร่งปฏิกิริยา Pore Size 0.45 μm. (Chrom tech, Inc.)



รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทดสอบปฏิกิริยา

#### สภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

PFAD : CH <sub>3</sub> OH	1:5 (Molar ratio)
อุณหภูมิ	65°C
น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา	0.50 กรัม
ความดัน	ความดันบรรยากาศ
เวลา	6 ชั่วโมง

#### วิธีทดลอง

นำ PFAD 27.05 กรัม, CH<sub>3</sub>OH 20.00 มิลลิลิตร และตัวเร่งปฏิกิริยา 0.50 กรัม ใส่ลงในขวดก้นกลมและติดตั้งอุปกรณ์ตามรูปที่ 3.1 ควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ จากนั้นเก็บตัวอย่างหลังการทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 6 ชั่วโมง ไปทำการวิเคราะห์หาร้อยละผลได้ของไบโอดีเซล (Y<sub>FAME</sub>)

### วิธีวิเคราะห์

นำตัวอย่างที่ได้มาวิเคราะห์หาสัดส่วนองค์ประกอบด้วยเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟีแบบ FID (SHIMADZU รุ่น GC-17A) โดยใช้สภาวะดังนี้

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

#### สารเคมี

1. KBr
2. Acetone

#### อุปกรณ์

1. ซ้อนตักสาร
2. ครกบดสาร
3. เครื่องอัดของแข็ง

#### การทดลอง

วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง FTIR (Perkin-Elmer) ทำโดยผสมตัวเร่งปฏิกิริยากับ KBr แล้วบดให้ละเอียด และอัดเป็นแผ่นด้วยเครื่องอัดของแข็ง จากนั้นจึงนำตัวอย่างที่ได้ไปวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันที่ โดยสแกนในช่วง wave number เท่ากับ  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  กำหนด scan of number และ resolution เท่ากับ 20 และ  $4\text{ cm}^{-1}$

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

#### 4.1 วิธีเตรียม

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

รูปที่ 4.1 แสดงสเปกตรัมที่ได้จากการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค FTIR จะเห็นว่าพีคแสดงตำแหน่งกรดทั้งแบบบรอนสเตดที่ 1224, 1132, 1050, 999  $cm^{-1}$  และแบบลิวิสที่ 1404  $cm^{-1}$  [9-10] ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบผงมีความชัดเจนกว่าพีคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม

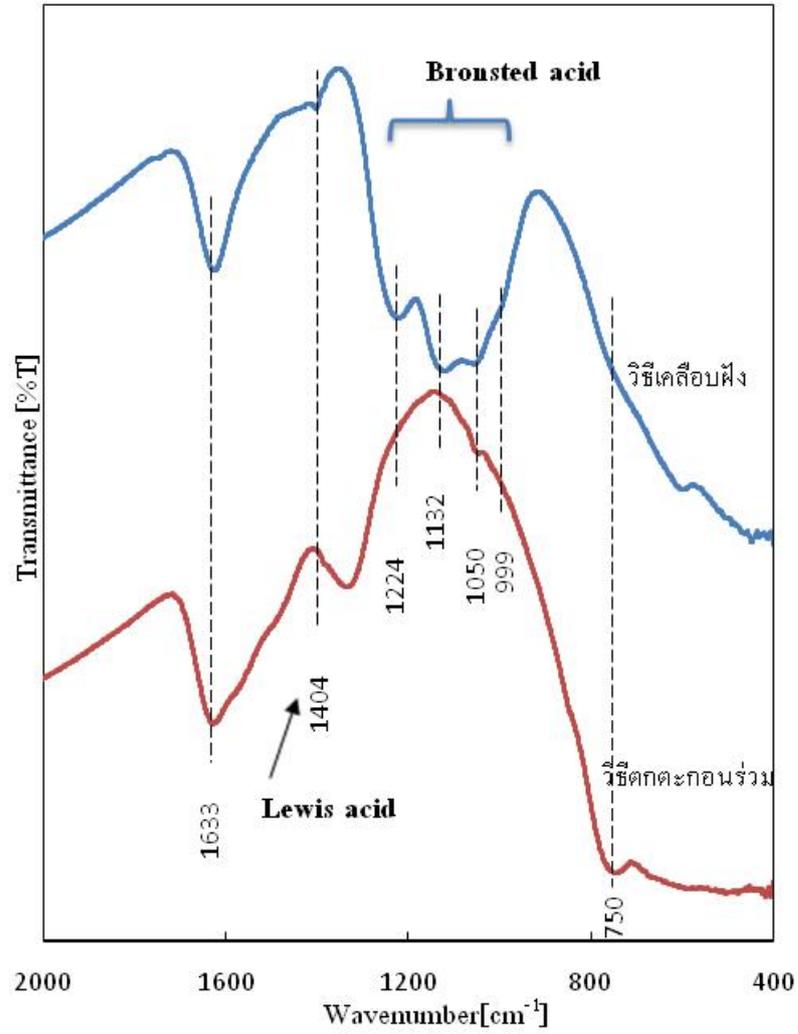
เมื่อพิจารณาผลการทดลองที่ได้ในตารางที่ 4.1 และรูปที่ 4.1 ร่วมกัน จึงสรุปได้ว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบผงจะทำให้ประสิทธิภาพการโหลดติดของหมู่ซัลเฟตบนตัวเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าการเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วมส่งผลให้ร้อยละผลได้ของปฏิกิริยาสูงตามไปด้วย

ตารางที่ 4.1 ร้อยละผลได้โดยเปรียบเทียบวิธีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $SO_4^{2-}/ZrO_2$

วิธีเตรียม	ร้อยละผลได้	Sulfate loading (%)
เคลือบผง	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)	ลิวิส ที่มา [9-10]
1633	O-H (bending vibrations)	ที่มา [9-10]



รูปที่ 4.1 สเปกตรัม FT-IR ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วย วิธีเคลือบผง และ วิธีตกตะกอนร่วม

#### 4.2 ชนิดของสารเริ่มต้น (Precursor)

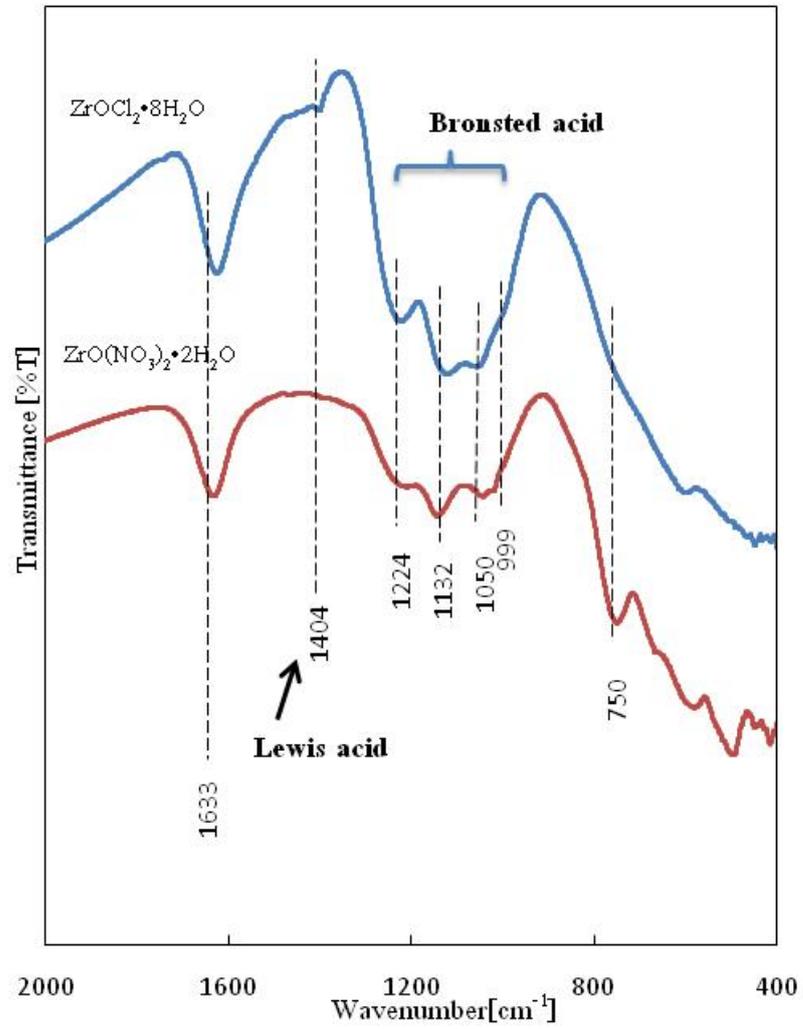
ตารางที่ 4.3 แสดงผลการทดลองในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 25wt%  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  ซึ่งเตรียมด้วยวิธีเคลือบผงและใช้  $\text{H}_2\text{SO}_4$  เป็นสารให้หมู่ซัลเฟต โดยใช้  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  เป็น precursor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

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

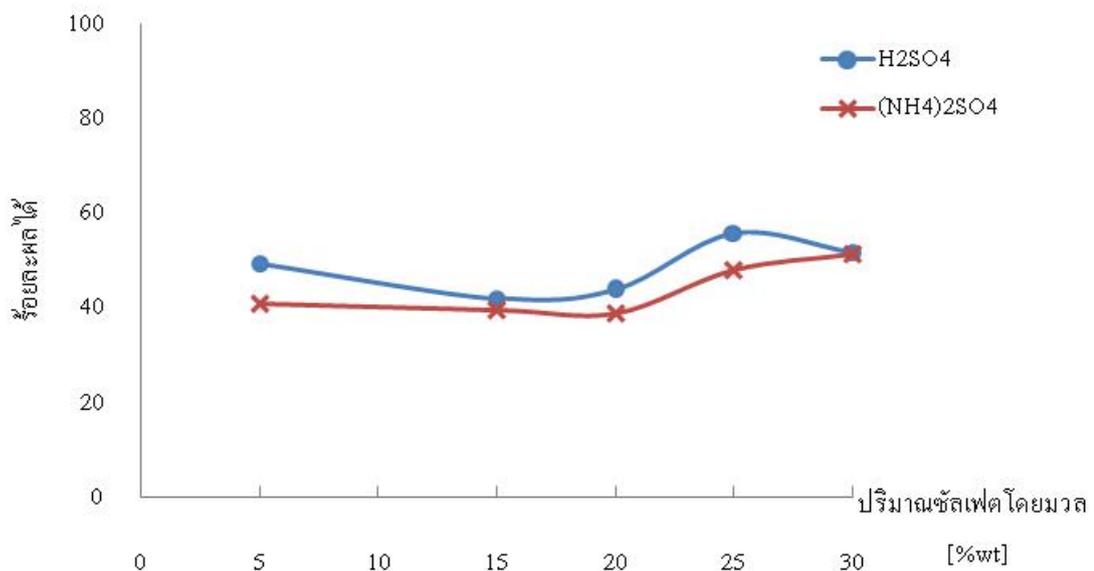


รูปที่ 4.2 สเปกตรัม FT-IR ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  ที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฟุ้ง และใช้เกลือคลอไรด์และเกลือไนเตรตของ Zr เป็น precursor

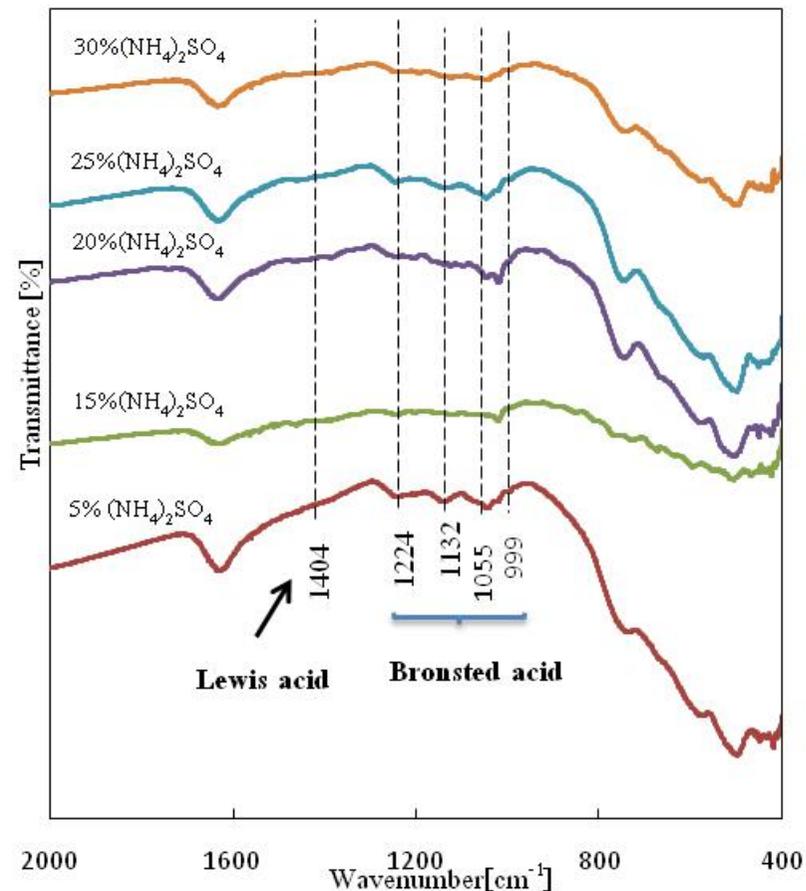
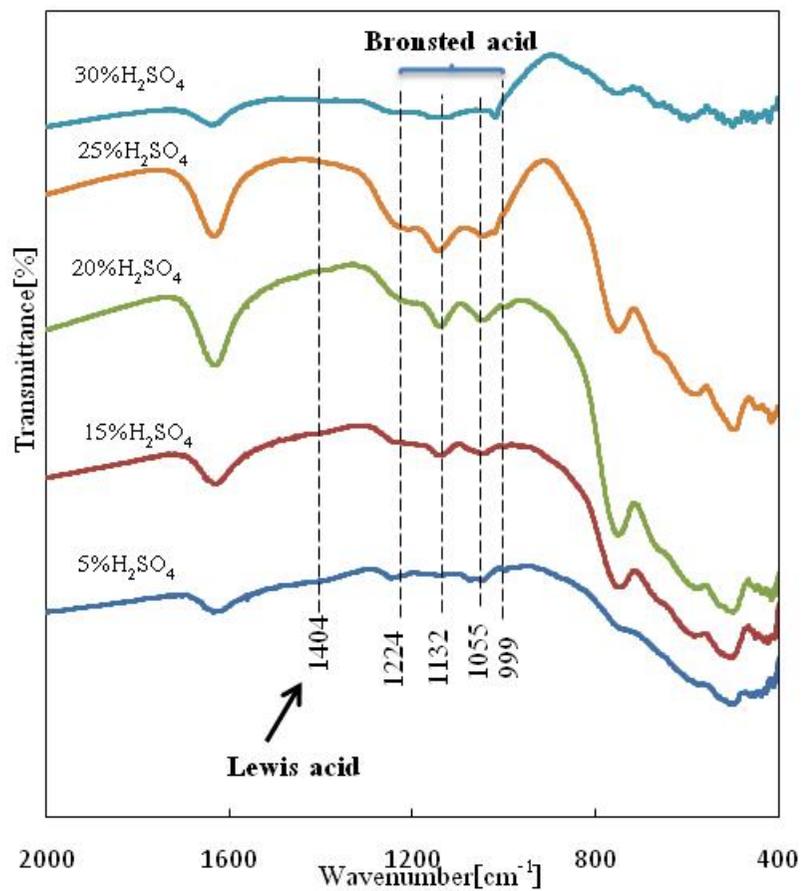
### 4.3 สารให้หมู่ซัลเฟต

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] ที่รายงานว่าการใช้  $H_2SO_4$  เป็นสารให้หมู่ซัลเฟตทำให้ความเข้มข้นของซัลเฟอร์บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้สูงกว่าการใช้สารให้หมู่ซัลเฟตชนิดอื่น ทั้งนี้ Parera J.M. และคณะ [2] ยังได้แสดงผลการทดลองเพิ่มเติมว่าการใช้  $H_2SO_4$  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)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  และ (b)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  เป็นสารให้หมู่ซัลเฟต

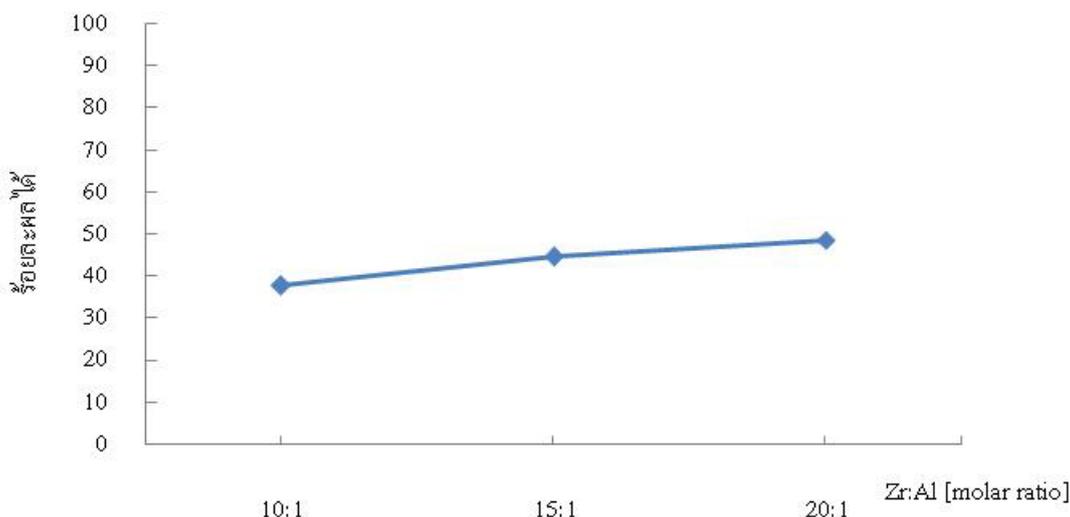
#### 4.4 สารเติมแต่ง

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

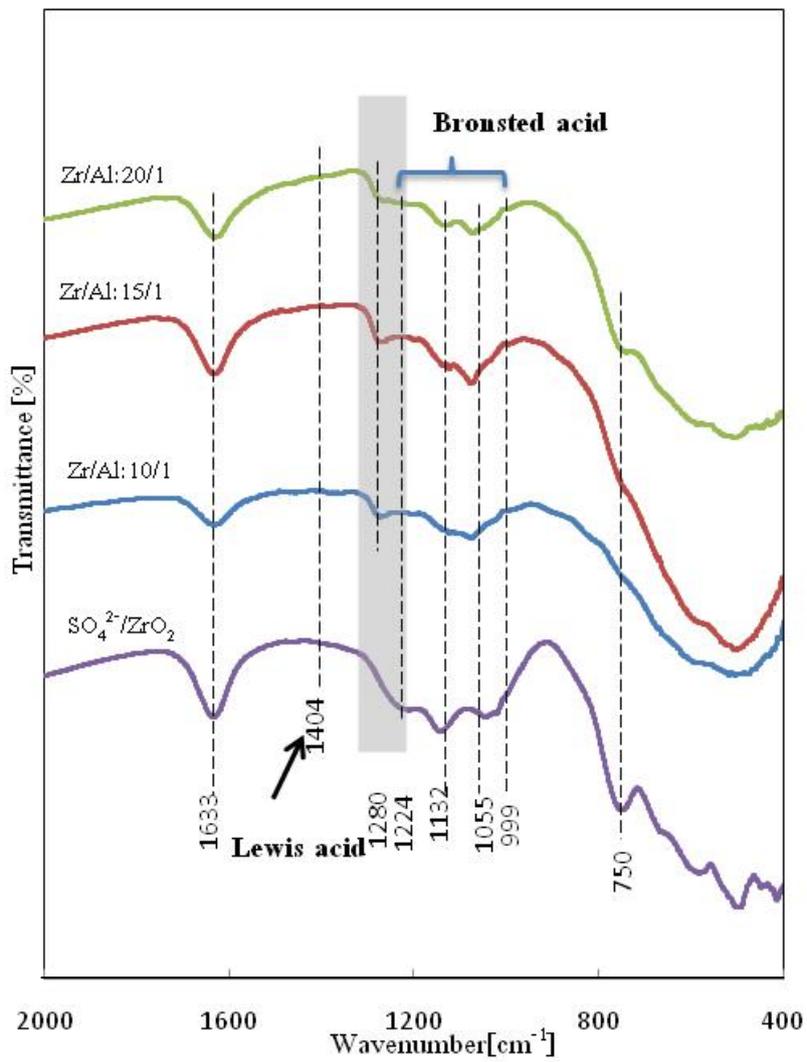
##### 4.4.1 อะลูมิเนียม (Al)

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 จะเห็นว่า การเติม 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)

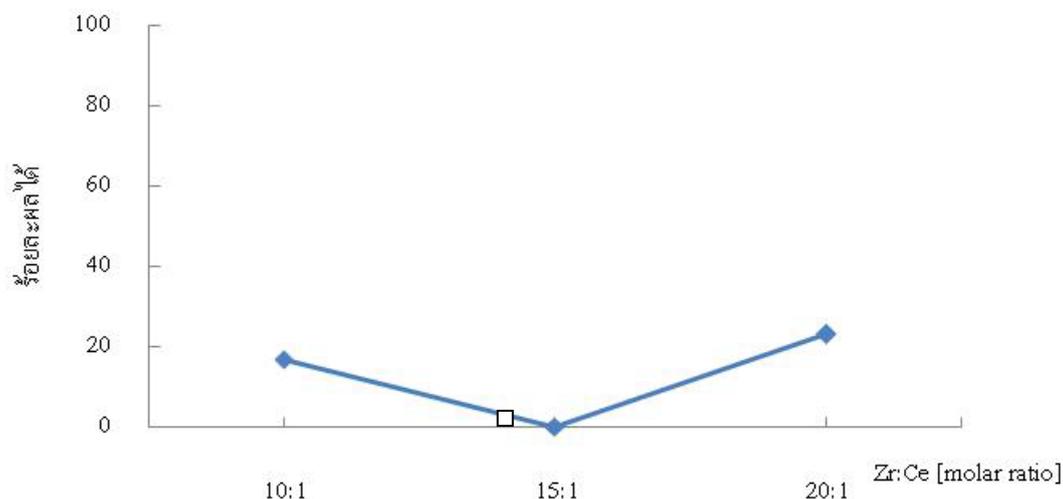


รูปที่ 4.6 สเปกตรัม FT-IR ของตัวเร่งปฏิกิริยา SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> ที่มีการเติม Al ในสัดส่วน Zr:Al = 10:1, 15:1, 20:1 เปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่เติม Al

#### 4.4.2 ซีเรียม (Ce)

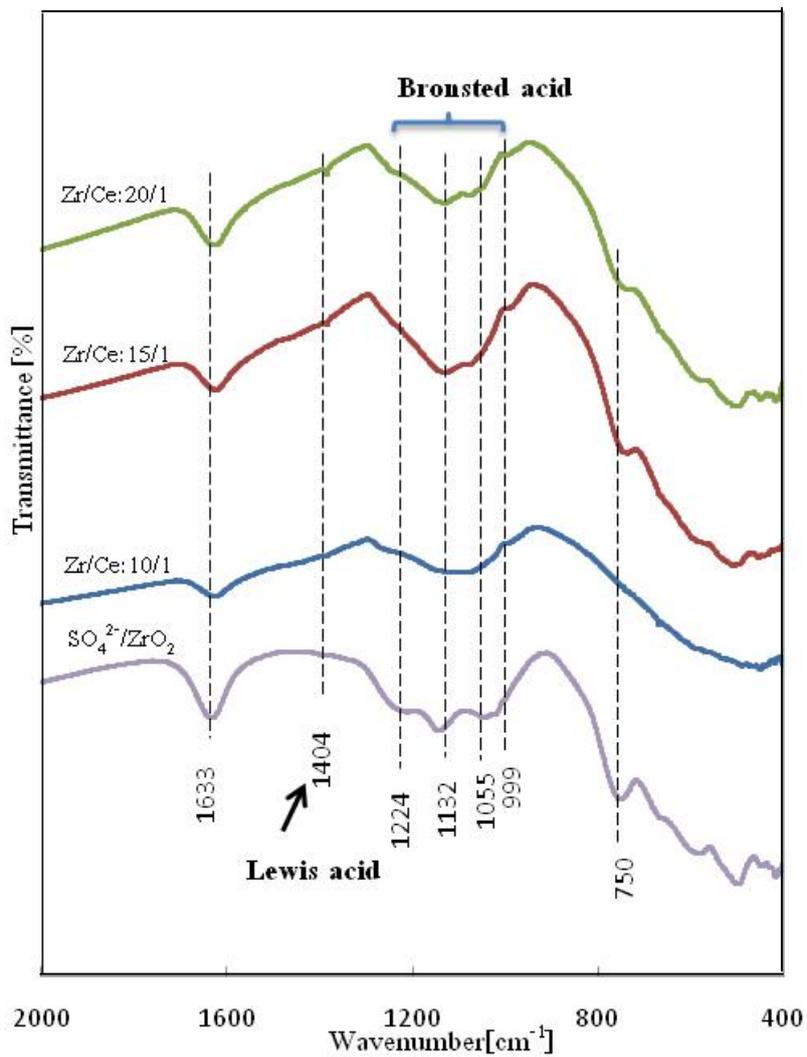
รูปที่ 4.7 แสดง  $Y_{FAME}$  ที่ได้เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติม Ce ในสัดส่วนต่างๆ จากผลการทดลองในรูปจะเห็นว่า การเติม Ce ลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยามีผลให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงอย่างชัดเจน ค่า  $Y_{FAME}$  ที่ได้ต่ำกว่ากรณี  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  ที่ไม่มีการเติมสารเติมแต่งมาก ( $Y_{FAME}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

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



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

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

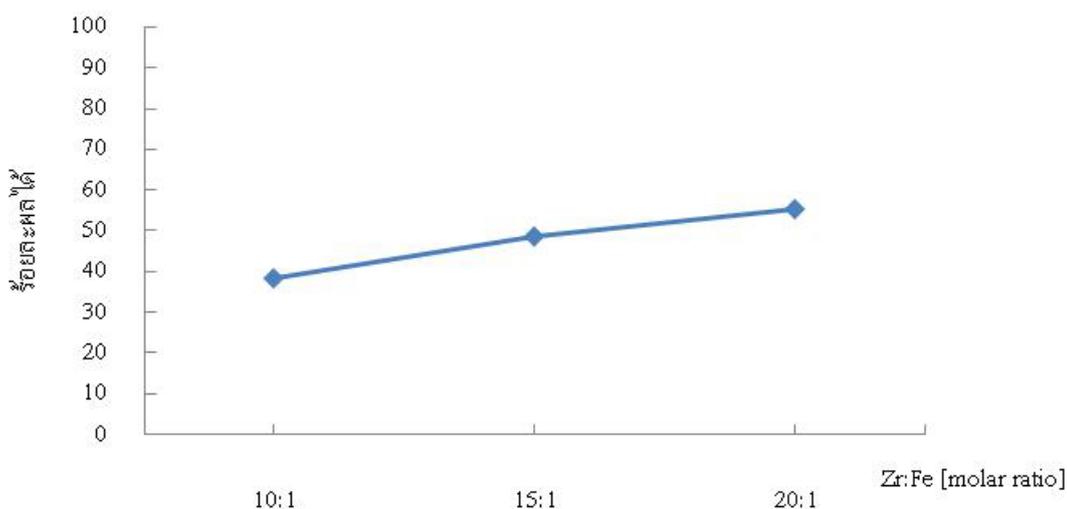


รูปที่ 4.8 สเปกตรัม FT-IR ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  ที่มีการเติม Ce ในสัดส่วน Zr:Ce = 10:1, 15:1, 20:1 เปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่เติม Ce

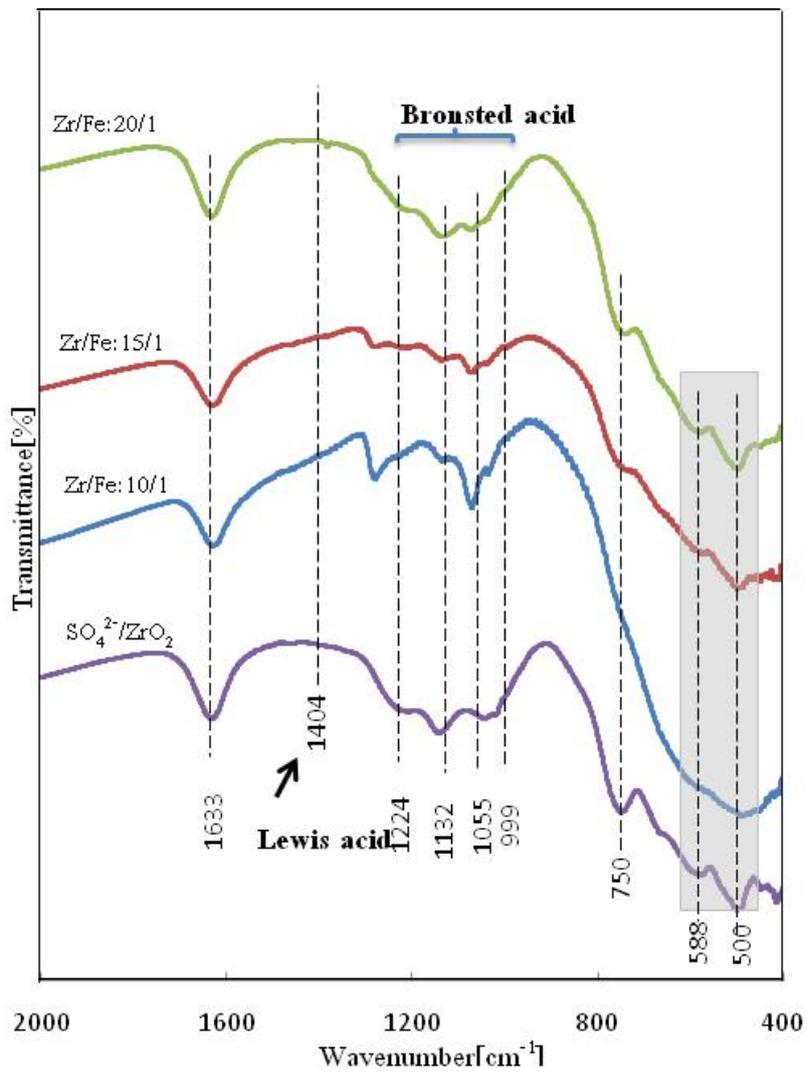
#### 4.4.3 เหล็ก (Fe)

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



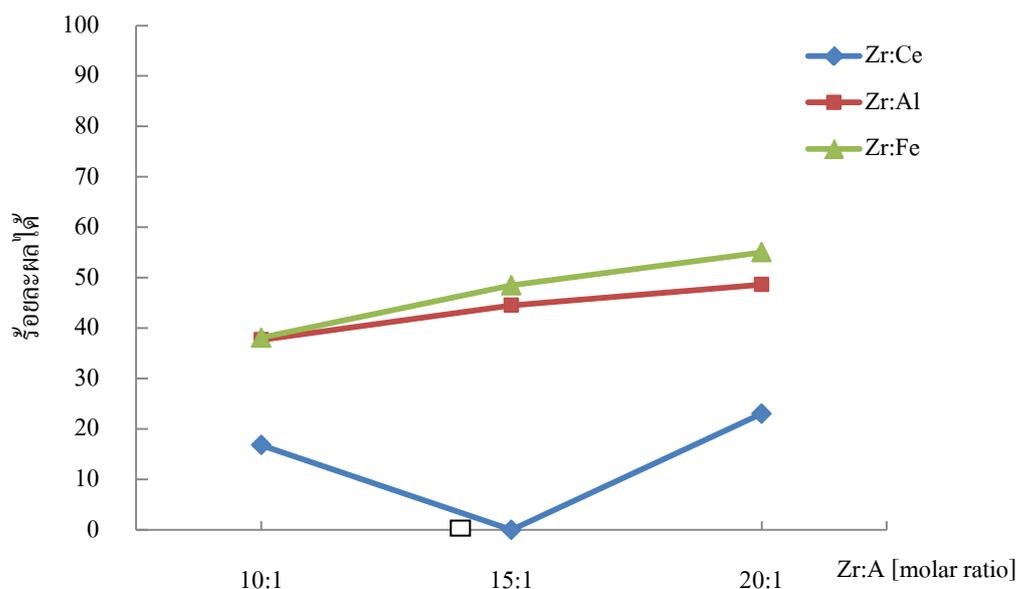
รูปที่ 4.9 ร้อยละผลได้ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  ที่มี Fe เป็นสารเติมแต่ง เมื่อใช้เร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ PFAD กับ MeOH (อุณหภูมิ 60°C; เวลาทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง)



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  $Y_{\text{FAME}}$  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

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  ที่เหมาะสมในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกรดไขมันปาล์ม (PFAD) กับเมทานอล คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  ที่เตรียมโดยวิธีเคลือบผง ใช้  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  เป็นสารเริ่มต้นของ  $\text{ZrO}_2$  และใช้  $\text{H}_2\text{SO}_4$  เป็นสารให้หมู่ซัลเฟต โดยปริมาณซัลเฟตที่เหมาะสม คือ 25wt% ซึ่งให้  $Y_{\text{FAME}} = 55.76$

ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  ที่สังเคราะห์ได้มีตำแหน่งกรดทั้งแบบลิวอิสและแบบบรอนสเตด โดยตำแหน่งกรดที่มีผลในเชิงบวกต่อการเร่งปฏิกิริยา คือ ตำแหน่งกรดแบบบรอนสเตด

การเติมสารเติมแต่ง (Al, Ce และ Fe) ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้สมบัติของหมู่ฟังก์ชันกรดโดยเฉพาะแบบบรอนสเตดเปลี่ยนไปและทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันได้น้อยลง โดยเฉพาะเมื่อใช้ Ce เป็นสารเติมแต่ง และประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาลดลงตามสัดส่วนของปริมาณสารเติมแต่งที่เติมลงไป

#### ข้อเสนอแนะ

เนื่องจากความคงทน (stability) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปัจจัยสำคัญที่ทำให้การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความคุ้มค่าหรือไม่ ดังนั้นจึงควรศึกษาความคงทนระหว่างการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันปาล์มด้วยเมทานอลเพิ่มเติม ซึ่งจะเป็นหัวข้อของงานวิจัยในระยะถัดไป

## เอกสารอ้างอิง

- [1] Ganapati D. Yadav, Jayesh J. Nair. Sulfated zirconia and its modified versions as promising catalysts for Industrial processes. **Microporous and Mesoporous Materials**. 33 (1999) 1-48.
- [2] Parera J.M. Promotion of zirconia acidity by addition of sulfate ion. **Catalysis Today**. 15 (1992) 481-490.
- [3] P.S. Kumbhar. Chemically Modified Oxide Surfaces. Gordon and Breach. (1989) 81.
- [4] Martino Di Serio, Riccardo Tesser, Lu pengmei and Elio Santacesaria. Heterogeneous Catalysts for biodiesel Production. **Energy&Fuels**. 22 (2008) 207-217.
- [5] 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.
- [6] Jung-Hui Wang, Chung-Yuan Mou. Catalytic behavior of nanostructured sulfated zirconia promoted by alumina: Butane isomerization. **Catalysis today**. 131(2008) 162-172.
- [7] Jong Rack Sohn, Si Hoon Lee and Jun Seob Lim. New solid super-acid catalyst prepared by Doping  $ZrO_2$  with Ce and modifying with sulfate and its catalytic activity for acid catalysis. **Catalysis today**. 116 (2006) 143-150.
- [8] Amalia Luz Costa Pereira, Sergio Gustavo Marchetti Alberto Albornoz, 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.
- [9] Camila Martins Garcia, Sergio Teixeira, Leticia Ledo Marciniuk, Ulf Schuchardt. Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia. **Bioresource Technology**. 99 (2008) 6608-6613.
- [10] Xiaoting Hu, Zheng Zhou, Defang Sun, Yuantao Wang, Zhibing Zhang. Esterification Fatty Acid by Zirconic Catalysts. **Catal Lett**. 133 (2009) 90-96.