

รายงานการวิจัย
เรื่อง

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟต-เซอร์โคเนีย
สำหรับการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ

รศ.ดร.ดวงกมล ณ ระนอง

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากงบประมาณเงินรายได้ประจำปีงบประมาณ 2554
คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังที่ได้ให้ทุนสนับสนุนงานวิจัยบางส่วน

ขอขอบคุณ บริษัทน้ำมันพีชปทุม (จำกัด) ที่อนุเคราะห์กรดไขมันปาล์มที่ใช้ในงานวิจัย

คณะผู้วิจัย
กันยายน 2554

บทสรุปย่อโครงการ

ชื่อโครงการวิจัย (ภาษาไทย) การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟต-เซอร์โคเนียสำหรับการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ

ชื่อโครงการวิจัย (ภาษาอังกฤษ) Synthesis of sulfated zirconia catalysts for biodiesel production

แหล่งเงินทุน งบประมาณเงินรายได้คณะวิศวกรรมศาสตร์ประจำปีงบประมาณ 2554

จำนวนเงิน 64,900 บาท

ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2553 – 30 กันยายน 2554

หัวหน้าโครงการ พร้อมระบุหน่วยงานต้นสังกัดและอีเมล

ชื่อ-สกุล (ภาษาไทย) นางสาว ดวงกมล ณ ระนอง

ชื่อ-สกุล (ภาษาอังกฤษ) Ms. Duangkamol Na-Ranong

สัดส่วนการวิจัย 100 เปอร์เซ็นต์

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์

โทรศัพท์ 02-3298360-3 ต่อ 169

โทรสาร 02-3298360-3 กต 4

อีเมล knduangk@kmitl.ac.th

ผู้ช่วยวิจัย นักศึกษาระดับปริญญาตรี หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

1. น.ส.ดวงหทัย ถาวรวัฒนเจริญ

2. น.ส.ดวงรัตน์ โกวิทวรพงศ์

3. น.ส.วีรณัฐ กุลจรัสปรกรณ์

ผลงาน:

1. ปริญญานิพนธ์ หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ประจำปีการศึกษา 2554 เรื่อง การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนียเพื่อเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันปาล์มกับเมทานอล
2. ต้นฉบับบทความวิจัยเพื่อตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับประเทศ (วิศวกรรมลาดกระบัง)

คำสำคัญ: ซัลเฟต-เซอร์โคเนีย, ไบโอดีเซล, เมทิลเอสเทอร์, เอสเทอร์ฟิเคชัน, กรดไขมันปาล์ม

Keywords: sulphate-zirconia, biodiesel, methyl ester, esterification, palm fatty acid distillate

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันปาล์ม (PFAD) กับเมทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$) ที่เตรียมโดยใช้ ZrOCl_2 และ $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ เป็น precursor และใช้ H_2SO_4 และ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ เป็นสารที่ให้หมู่ซัลเฟต และมีการเติมสารเติมแต่ง (Al, Ce หรือ Fe) ในสัดส่วนต่างๆ สภาวะมาตรฐานที่ใช้ทดสอบปฏิกิริยา คือ อุณหภูมิ 65°C , สัดส่วน PFAD ต่อเมทานอล = 1:5 โดยโมล, น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่อน้ำหนัก PFAD = 0.02 เมื่อนำค่าร้อยละผลได้ของ fatty acid methyl ester (Y_{FAME}) ที่ได้หลังทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะนาน 6 ชม. มาเปรียบเทียบกับพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่เตรียมจาก $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ ให้ Y_{FAME} สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่เตรียมจาก ZrOCl_2 ประมาณ 1.2 เท่า และเมื่อใช้ H_2SO_4 เป็นสารให้หมู่ซัลเฟตจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีประสิทธิภาพสูงกว่าเมื่อใช้ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ประมาณ 1.1 เท่า ในงานวิจัยนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่มีซัลเฟต 25%wt ให้ค่า Y_{FAME} สูงที่สุดเท่ากับ 55.76% นอกจากนี้พบว่าการเติม Al, Ce หรือ Fe ลงไป ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาต่ำลงเป็นสัดส่วนกับปริมาณสารเติมแต่งที่เติมลงไป การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) แสดงให้เห็นว่าบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ มีตำแหน่งกรดทั้งแบบลิวอิสและแบบบรอนสเตด และสารเติมแต่งที่เติมมีผลให้สมบัติของตำแหน่งกรดแบบบรอนสเตดเปลี่ยนแปลงและเป็นสาเหตุให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง

Abstract

Catalytic activity of sulphated zirconia towards esterification of palm fatty acid distillate (PFAD) with methanol has been investigated. The catalysts were prepared using ZrOCl_2 or $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ as a precursor and using H_2SO_4 and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ as a sulphating agent. Al, Ce and Fe with various amounts were added into the prepared catalysts. The catalytic activity was measured using a batch reactor operated at the standard condition; reaction temperature = 65°C , molar ratio of PFAD and MeOH = 1:5, weight ratio of the catalyst and PFAD = 0.02, reaction time = 6 h. The results showed that the $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ prepared from $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ gave the yield of FAME (Y_{FAME}) 1.2 times higher than the one from ZrOCl_2 . The $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ prepared using H_2SO_4 as sulphating agent gave Y_{FAME} c.a. 1.1 times higher than the one using $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Among the catalysts prepared in this study, the $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ with SO_4^{2-} loading of 25 wt% gave the highest $Y_{\text{FAME}} = 55.76\%$. Furthermore, the addition of Al, Ce or Fe resulted in reducing catalytic activity of the catalysts. Functional group analysis using FT-IR technique revealed that the acid sites existing on the surface of the catalysts consisted of both Lewis and Bronsted types. The additives mainly affected the properties of the Bronsted acid sites and caused the reduction of the catalytic activity.

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	II
บทสรุปย่อโครงการ	III
บทคัดย่อ	IV
Abstract	IV
สารบัญ	V
สารบัญรูป	VI
สารบัญตาราง	VII
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ของงานวิจัย	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	3
2.1 ปฏิกริยาในกระบวนการสังเคราะห์ไปโอติเซล	3
2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย (Sulfate Zirconia, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$)	3
2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	6
บทที่ 3 การดำเนินงานวิจัย	10
3.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย	10
3.2 การทดสอบปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน	11
3.3 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา	12
บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง	13
4.1 วิธีเตรียม	13
4.2 ชนิดของสารเริ่มต้น	15
4.3 สารให้หมู่ซัลเฟต	17
4.4 สารเติมแต่ง	19
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	26
5.1 สรุปผลการวิจัย	26
5.2 ข้อเสนอแนะ	26
เอกสารอ้างอิง	27

สารบัญรูป

	หน้า	
รูปที่ 2-1	กลไกการเกิด $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ โดย Kumbhar และคณะ	4
รูปที่ 2-2	ตำแหน่งกรดบรอนสเตดและกรดลิวอิสโดย Arata และ Hino Microscope	4
รูปที่ 2-3	กลไกการเกิดปฏิกิริยาของกรดลิวอิส	5
รูปที่ 2-4	โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ce-ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$	9
รูปที่ 3-1	เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทดสอบปฏิกิริยา	11
รูปที่ 4-1	สเปกตรัม FT-IR ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วย วิธีเคลือบฝัง และ วิธีตกตะกอนร่วม	14
รูปที่ 4-2	สเปกตรัม FT-IR ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝัง และใช้เกลือคลอไรด์และเกลือไนเตรตของ Zr เป็น precursor	16
รูปที่ 4-3	ร้อยละผลได้ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ สำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ PFAD กับ MeOH (อุณหภูมิ 65°C; เวลาทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง) เปรียบเทียบกรณีที่ใช้ H_2SO_4 และ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ เป็นสารให้หมู่ซัลเฟต	17
รูปที่ 4-4	สเปกตรัม FT-IR ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่มี (a) H_2SO_4 และ (b) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ เป็นสารให้หมู่ซัลเฟต	18
รูปที่ 4-5	ร้อยละผลได้ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่มี Al เป็นสารเติมแต่ง เมื่อใช้เร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ PFAD กับ MeOH (อุณหภูมิ 60°C; เวลาทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง)	19
รูปที่ 4-6	สเปกตรัม FT-IR ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่มีการเติม Al ในสัดส่วน Zr:Al = 10:1, 15:1, 20:1 เปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่เติม Al	20
รูปที่ 4-7	ร้อยละผลได้ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่มี Ce เป็นสารเติมแต่ง เมื่อใช้เร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ PFAD กับ MeOH (อุณหภูมิ 60°C; เวลาทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง)	21
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	22
รูปที่ 4-9	ร้อยละผลได้ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่มี Fe เป็นสารเติมแต่ง เมื่อใช้เร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ PFAD กับ MeOH (อุณหภูมิ 60°C; เวลาทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง)	23
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	24
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)	25

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2-1 แสดงสมบัติของ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$	6
ตารางที่ 2-2 องค์ประกอบทางเคมีต่างๆของตัวเร่งปฏิกิริยา	9
ตารางที่ 4-1 ร้อยละผลได้โดยเปรียบเทียบวิธีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$	13
ตารางที่ 4-2 ตำแหน่งสเปคตรัม FTIR ของหมู่ฟังก์ชันในตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$	13
ตารางที่ 4-3 ร้อยละผลได้โดยเปรียบเทียบ Precursor ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$	15