

สตรอนเทียมไททาเนตเจือด้วยแลนทานัมสำหรับทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มเป็น
เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน



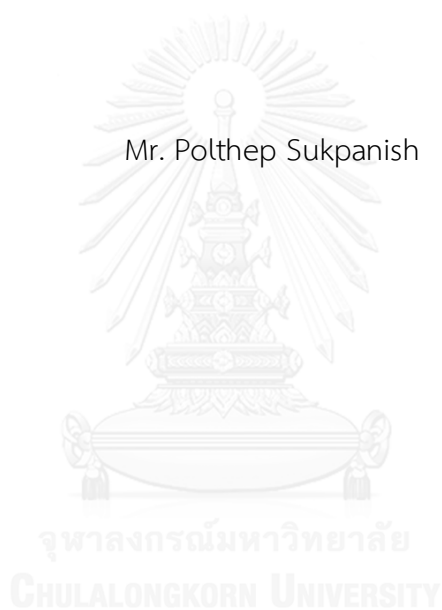
บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the University Graduate School.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2558
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LANTHANUM-DOPED STRONTIUM TITANATE FOR TRANSESTERIFICATION OF PALM OIL
TO FATTY ACID METHYL ESTERS

Mr. Polthep Sukpanish



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Chemical Technology

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2015

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

สตรอนเทียมไททาเนตเจือด้วยแลนทานัมสำหรับทรานส์เอ
สเทอริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มเป็นเมทิลเอสเทอร์ของกรด
ไขมัน

โดย

นายพลเทพ ศักดิ์พาณิชย์

สาขาวิชา

เคมีเทคนิค

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

รองศาสตราจารย์ ดร. ขวลิต งามจรัสศรีวิชัย

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(รองศาสตราจารย์ ดร. พลกฤษณ์ แสงวงนิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร. ขวลิต งามจรัสศรีวิชัย)

..... กรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร. อนวรรตน์ เกตุคง)

พลเทพ ศักดิ์พาณิชย์ : สตรอนเทียมไททาเนตเจือด้วยแลนทานัมสำหรับทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันปาล์มเป็นเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (LANTHANUM-DOPED STRONTIUM TITANATE FOR TRANSESTERIFICATION OF PALM OIL TO FATTY ACID METHYL ESTERS) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร. ขวลิต งามจรัสศรีวิชัย, 111 หน้า.

ในงานวิจัยนี้สตรอนเทียมไททาเนตเจือด้วยแลนทานัมที่มีโครงสร้างแบบมีโซ (LMSTs) ถูกสังเคราะห์ผ่านวิธีการเผาไหม้โซลเจล โดยใช้โคพอลิเมอร์แบบบล็อกชนิดไร้ประจุ (Pluronic P123) เป็นสารก่อโครงสร้าง กรดซิตริกถูกเติมในของผสมสังเคราะห์เพื่อเพิ่มอันตรกิริยาของไอออนโลหะและส่งเสริมการเกิดวัฏภาคสตรอนเทียมไททาเนต (SrTiO_3) ฐานเพอรอฟสไกต์ที่มีความบริสุทธิ์และความเป็นผลึกสูง ทำการศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของแลนทานัมต่อสตรอนเทียม (La/Sr) และอุณหภูมิในการเผาต่อสมบัติทางเคมีกายภาพของ LMSTs โดยใช้เทคนิควิเคราะห์ต่างๆ จากผลการทดลองพบว่าการแทนที่ของ La^{3+} กับ Sr^{2+} ในโครงสร้างของ SrTiO_3 ทำให้เกิดวัฏภาค $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ แบบเพอรอฟสไกต์ทรงลูกบาศก์ที่อุณหภูมิในการเผาเท่ากับ 600 องศาเซลเซียส โครงสร้างแบบมีโซและสมบัติความพรุนของ LMSTs สามารถควบคุมโดยปรับปริมาณแลนทานัมที่ใช้ LMSTs ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของ La/Sr เท่ากับ 1 (LMST-1) มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงที่สุด (37.3 ตารางเมตร กรัม^{-1}) และความพรุนแบบมีโซที่สูง สมรรถนะเชิงเร่งปฏิกิริยาของ LMSTs ถูกตรวจสอบในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอลเพื่อสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (FAME) LMST-1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดเนื่องจากสภาพเบสสูง ดังยืนยันได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Hammett indicator และการคายตามอุณหภูมิที่โปรแกรมของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ภายใต้ภาวะในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม (อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 20 ต่อ 1 น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อุณหภูมิเท่ากับ 170 องศาเซลเซียส และเวลาเท่ากับ 3 ชั่วโมง) LMST-1 ให้ผลได้ของ FAME สูงสุด >96 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันได้อย่างน้อย 3 ครั้ง

ภาควิชา เคมีเทคนิค

ลายมือชื่อนิสิต

สาขาวิชา เคมีเทคนิค

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

ปีการศึกษา 2558

5672033523 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS: STRONTIUM TITANATE / MESOPOROUS MIXED OXIDES / LANTHANUM DOPING / SOL-GEL COMBUSTION / HETEROGENEOUS CATALYSTS / TRANSESTERIFICATION

POLTHEP SUKPANISH: LANTHANUM-DOPED STRONTIUM TITANATE FOR TRANSESTERIFICATION OF PALM OIL TO FATTY ACID METHYL ESTERS. ADVISOR: ASSOC. PROF. CHAWALIT NGAMCHARUSSRIVICHAI, Ph.D., 111 pp.

In the present work, a series of lanthanum-doped mesostructured strontium titanate materials (LMSTs) was synthesized via sol-gel combustion method in the presence of non-ionic triblock copolymer (Pluronic P123) as a structure-directing agent. Citric acid was added into synthesis mixture to enhance metal ions interaction, and to promote formation of high purity and crystallinity perovskite-based strontium titanate (SrTiO_3) phases. In addition, the effects of La/Sr molar ratios and calcination temperature on the physicochemical properties of the LMSTs were investigated by using various characterization techniques. The results showed that the substitution of La^{3+} for Sr^{2+} into the SrTiO_3 lattice generated cubic perovskite $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ at calcination temperature of 600 °C. The mesostructures and textural properties of LMSTs can be manipulated by varying the La doping amount. The LMST with La/Sr molar ratio of 1 (LMST-1) had the highest BET surface area ($37.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and high mesoporosity. The catalytic performance of LMSTs was tested in transesterification of palm oil with methanol to produce fatty acid methyl esters (FAME). LMST-1 was the suitable catalyst due to its high basicity as evidenced by Hammett indicator and temperature-programed desorption of carbon dioxide (CO_2). Under the suitable reaction conditions (methanol to oil molar ratio of 20:1, catalyst amount of 10 wt.%, temperature of 170 °C and time of 3 h), the highest FAME yield of >96 wt.% was achieved over LMST-1. Moreover, LMST-1 can be reused in the transesterification at least 3 cycles.

Department: Chemical Technology Student's Signature

Field of Study: Chemical Technology Advisor's Signature

Academic Year: 2015

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลงได้ด้วยดี เนื่องจากได้รับความกรุณาอย่างสูงจาก รองศาสตราจารย์ ดร. ขวลิต งามจรัสศรีวิชัย อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ได้กรุณาสละเวลาให้คำปรึกษา คำแนะนำ และข้อคิดเห็นต่างๆที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย รวมทั้งมอบความรู้ ความเข้าใจด้านวิชาการอย่างดียิ่งตลอดระยะเวลาการศึกษาจนทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี และขอขอบพระคุณคณาจารย์ในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่าน ที่ให้การอบรมสั่งสอนด้านวิชาการตลอดมา

งานวิจัยฉบับนี้ได้รับการสนับสนุนเงินทุนวิจัยจากศูนย์ความเป็นเลิศด้านปิโตรเคมีและวัสดุ (Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, PETROMAT) และเงินทุนอุดหนุนการศึกษาระดับบัณฑิตศึกษาจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เพื่อเฉลิมฉลองในวโรกาสที่พระบาทสมเด็จพระเจ้าอยู่หัวทรงเจริญพระชนมายุครบ 72 พรรษา

งานวิจัยนี้ได้รับความอนุเคราะห์ตัวอย่างน้ำมันปาล์มกลั่นบริสุทธิ์จากบริษัท ชุมพรอุตสาหกรรมน้ำมันปาล์ม จำกัด (มหาชน)

กราบขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์ และ ดร. อนรรตน์ เกตุคง กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณารับเชิญเป็นกรรมการสอบ ตลอดจนให้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะ และความคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ต่อวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณบุคลากรภายในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้กรุณาอำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการและให้ความช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ และขอขอบคุณสมาชิกทุกคนของห้องปฏิบัติการ Extraction ที่ให้การสนับสนุน และเป็นกำลังใจให้แก่ผู้วิจัยด้วยดีเสมอมา

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา รวมถึงผู้มีพระคุณทุกท่านที่สั่งสอน ให้คำแนะนำ และให้การสนับสนุนด้านต่างๆจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฎ
สารบัญรูปภาพ.....	ฏ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	3
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับการวิจัยนี้.....	4
1.5 วิธีดำเนินการวิจัย.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	6
2.1 แนวเหตุผลและทฤษฎีที่สำคัญ.....	6
2.2 เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (FAME).....	7
2.3 ทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันเชิงเร่งปฏิกิริยา (Catalytic transesterification).....	9
2.3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดกรดและเบส (Homogeneous catalyst).....	10
2.3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalyst).....	11
2.4 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์.....	14
2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดโลหะออกไซด์.....	16
2.6 การเร่งทรานส์เอสเทอร์ิเคชันโดยใช้โลหะออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบส.....	17
2.6.1 แอลคาไลน์เอิร์ทออกไซด์ (Alkaline earth oxide).....	18

2.6.2 ออกไซด์ผสมของแอลคาไลน์เอิร์ท (Mixed alkaline earth oxides).....	20
2.6.3 แลนทานัมออกไซด์ (Lanthanum oxide).....	21
2.7 สตรอนเทียมไททาเนต (Strontium titanate).....	22
2.7.1 โครงสร้างของสตรอนเทียมไททาเนต.....	22
2.7.2 การสังเคราะห์สตรอนเทียมไททาเนตด้วยเทคนิคต่างๆ.....	23
2.7.2.1 ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction).....	23
2.7.2.2 วิธีโซล-เจล (Sol-gel method).....	24
2.7.2.3 การเผาไหม้โซล-เจล (Sol-gel combustion).....	27
2.8 วัสดุเมโซพอร์รัส (Mesoporous materials).....	30
2.8.1 ความเป็นมาของวัสดุเมโซพอร์รัส.....	30
2.8.2 การสังเคราะห์วัสดุเมโซพอร์รัส.....	32
2.9 สารลดแรงตึงผิวไร้ประจุชนิดบล็อกโคพอลิเมอร์.....	33
2.10 การสังเคราะห์วัสดุเมโซพอร์รัสด้วยสารลดแรงตึงผิวไร้ประจุ.....	35
2.11 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	37
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	40
3.1 สารเคมีที่ใช้.....	40
3.1.1 สารเคมีในการสังเคราะห์สตรอนเทียมไททาเนตเจือด้วยแลนทานัม.....	40
3.1.2 สารเคมีในการศึกษาสภาพเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Hammett indicator.....	40
3.1.3 สารเคมีในการศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	41
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้.....	41
3.3 การเตรียมสตรอนเทียมไททาเนตเจือด้วยแลนทานัม.....	42
3.4 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของ MST และ LMSTs.....	43

3.4.1 เครื่องวิเคราะห์ทางความร้อนระบบร่วม: Simultaneous thermal analyzer (STA).....	43
3.4.2 เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์: X-ray diffractometer (XRD).....	44
3.4.3 เครื่องเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปีแบบกระจายความยาวคลื่น: Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry (WDX).....	46
3.4.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดฟิลด์เอมิชชัน: Field emission scanning electron microscope (FE-SEM).....	47
3.4.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน: Transmission electron microscope (TEM).....	48
3.4.6 เครื่องวัดพื้นที่ผิวและความพรุน: Surface area and porosity analyzer.....	51
3.4.7 เครื่องวัดการคายแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตามอุณหภูมิที่โปรแกรม: Temperature-programmed desorption of CO ₂ (CO ₂ -TPD).....	52
3.4.8 การวัดความแรงและปริมาณเบสด้วยเทคนิค Hammett indicator	53
3.5 การศึกษาการสังเคราะห์ FAME ผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน.....	54
3.5.1 การสังเคราะห์ FAME โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ออตเคลฟ.....	54
3.5.2 การศึกษาความสามารถในการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน.....	56
3.6 การวิเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี.....	57
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	59
4.1 สมบัติทางกายภาพและเคมีของ MST และ LMSTs.....	59
4.1.1 ลักษณะของ MST และ LMSTs ที่สังเกตด้วยตาเปล่า.....	59
4.1.2 การสลายตัวทางความร้อนของ MST และ LMSTs ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค STA.....	59
4.1.3 โครงสร้างผลึกของ MST และ LMSTs ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD.....	63
4.1.3.1 ผลของการเติมกรดซิติริก.....	63

4.1.3.2 ผลของอุณหภูมิในการเผา.....	64
4.1.3.3 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ La/Sr.....	66
4.1.4 องค์ประกอบธาตุของ MST และ LMSTs ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค WDX.....	68
4.1.5 สัณฐานของ MST และ LMSTs ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM.....	70
4.1.6 สัณฐานวิทยาของ MST และ LMSTs ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM.....	72
4.1.7 พื้นที่ผิวและความพรุนของ MST และ LMSTs ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค N ₂ physisorption	75
4.1.8 การวัดความแรงและปริมาณเบสของ MST และ LMST ด้วยเทคนิค Hammett indicator.....	79
4.1.9 การวิเคราะห์ความแรงและปริมาณเบสของ MST และ LMSTs ด้วยเทคนิค CO ₂ - TPD	80
4.2 การสังเคราะห์ FAME ผ่านทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันโดยใช้ MST และ LMSTs เป็นตัวเร่ง ปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบส.....	83
4.2.1 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ La/Sr.....	83
4.2.2 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน	84
4.2.3 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา.....	85
4.2.4 ผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา.....	86
4.3 การศึกษาความสามารถในการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา LMST-1 ในทรานส์เอสเทอร์ิฟิเค ชัน	87
4.3.1 การสังเคราะห์ FAME โดยใช้ LMST-1 ที่ผ่านการใช้งานแล้ว.....	87
4.3.2 สมบัติทางกายภาพและเคมีของ LMST-1 ที่ผ่านการใช้งานแล้ว.....	88
4.4 การฟื้นฟูสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา LMST-1 ที่ผ่านการใช้งานแล้วด้วยการเผา	92
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	95
5.1 สรุปผลการวิจัย	95

5.2 ข้อเสนอแนะ	96
รายการอ้างอิง.....	97
ภาคผนวก.....	103
ภาคผนวก ก.....	104
ภาคผนวก ข.....	105
ภาคผนวก ค.....	106
ภาคผนวก ง.....	108
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	111



สารบัญตาราง

ตารางที่ 2.1 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์และวิวิธพันธ์สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน	12
ตารางที่ 2.2 ค่าอิเล็กโทรเนกาติวิตีของไอออนโลหะแอลคาไลน์เอิร์ทและออกซิเจน	18
ตารางที่ 2.3 การเร่งทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืชและเมทานอลโดยใช้แอลคาไลน์เอิร์ทออกไซด์ชนิดต่างๆ.....	19
ตารางที่ 2.4 การเร่งทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืชและเมทานอลโดยใช้ออกไซด์ผสมของแอลคาไลน์เอิร์ทชนิดต่างๆ.....	20
ตารางที่ 2.5 การเร่งทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืชและเมทานอลโดยใช้แลนทานัมออกไซด์กับโลหะออกไซด์ชนิดต่างๆ.....	21
ตารางที่ 2.6 การเปรียบเทียบจุดเด่นและจุดด้อยของวิธีการสังเคราะห์ SrTiO ₃	29
ตารางที่ 2.7 ตัวอย่างโลหะออกไซด์ที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบมิโซพอร์ส โดยใช้พลูโรนิก พี123 เป็นสารก่อโครงสร้าง.....	34
ตารางที่ 3.1 จำนวนโมลของ Sr(NO ₃) ₂ และ La(NO ₃) ₃ .6H ₂ O ที่ใช้ในการเตรียม MST และ LMSTs.....	42
ตารางที่ 3.2 ช่วงการเปลี่ยนสีและค่าคงที่การแตกตัวในรูปกรดของอินดิเคเตอร์ที่ใช้ในการวิเคราะห์ความแรงเบส.....	53
ตารางที่ 3.3 ปัจจัยที่ที่ศึกษาสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล.....	54
ตารางที่ 3.4 ภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟสำหรับการวิเคราะห์ FAME ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล.....	58
ตารางที่ 4.1 ช่วงอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนและการสูญเสียน้ำหนักของ MST และ LMSTs เตรียมโดยเติมกรดซิตริก และยังไม่ผ่านการเผา ซึ่งวิเคราะห์ด้วยเทคนิค STA.....	62

ตารางที่ 4.2 สมบัติเชิงโครงสร้างของ MST และ LMSTs ที่เตรียมโดยเติมกรดซिटริก และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ซึ่งวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD.....	68
ตารางที่ 4.3 การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของ MST และ LMSTs ที่เตรียมโดยเติมกรดซिटริก และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ซึ่งวิเคราะห์ด้วยเทคนิค WDX	69
ตารางที่ 4.4 ระยะระหว่างระนาบของ MST และ LMSTs ที่เตรียมโดยเติมกรดซिटริก และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ซึ่งวิเคราะห์ด้วย SADP เทียบกับข้อมูลจาก XRD	75
ตารางที่ 4.5 สมบัติความพรุนของ MST และ LMSTs ที่เตรียมโดยเติมกรดซिटริก และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ซึ่งได้จากการวัดการดูดซับและการคายของแก๊สไนโตรเจน..	76
ตารางที่ 4.6 ความแรงและปริมาณเบสของ MST และ LMST ที่เตรียมโดยเติมกรดซिटริก และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ซึ่งวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Hammett indicator.....	80
ตารางที่ 4.7 ปริมาณเบสของ MST และ LMSTs ที่เตรียมโดยเติมกรดซिटริก และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ซึ่งวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CO ₂ -TPD.....	81
ตารางที่ 4.8 การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของ LMST-1 ที่ผ่านการใช้งานแล้ว ซึ่งวิเคราะห์ด้วยเทคนิค WDX.....	89
ตารางที่ 4.9 ช่วงอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนและการสูญเสียน้ำหนักของ LMST-1 ที่ผ่านการใช้ซ้ำจำนวน 1 และ 4 ครั้ง ซึ่งวิเคราะห์ด้วยเทคนิค STA.....	92
ตารางที่ 4.10 ปริมาณเบสวัดด้วยเทคนิค Hammett titration และผลได้ของ FAME จากปฏิกิริยา ทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มและเมทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา LMST-1 ที่ผ่านการใช้ซ้ำจำนวน 4 ครั้ง และผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ	94
ตารางที่ ก1 มวลโมเลกุลของสารตั้งต้นโลหะสำหรับการเตรียม LMSTs.....	104
ตารางที่ ค1 องค์ประกอบของน้ำมันปาล์มกลั่นบริสุทธิ์.....	106
ตารางที่ ง1 องค์ประกอบของและพื้นที่ใต้พีคของ FAME.....	109

สารบัญรูปภาพ

รูปที่ 1.1	ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์.....	1
รูปที่ 1.2	โครงสร้างผลึกของสตรอนเทียมไททาเนตที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์.....	2
รูปที่ 2.1	โครงสร้างทางเคมีทั่วไปของ FAME.....	7
รูปที่ 2.2	ตัวอย่างโอเลโอเคมีคอลที่ผลิตได้จากน้ำมันปาล์มและน้ำมันเมล็ดในปาล์ม.....	8
รูปที่ 2.3	ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ FAME ผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของของไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอล.....	9
รูปที่ 2.4	กระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดเบส.....	10
รูปที่ 2.5	กระบวนการ Esterfip-H ซึ่งพัฒนาขึ้นโดย Institut Français du Pétrole (IFP).....	12
รูปที่ 2.6	ภาพจำลองขั้นตอนต่างๆ ในการเร่งปฏิกิริยาแบบปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์.....	14
รูปที่ 2.7	ตำหนิแลตทิซบนระนาบผลึกโลหะออกไซด์.....	16
รูปที่ 2.8	ตำแหน่งเบสบนโครงสร้างของแอลคาไลน์เอิร์ทออกไซด์.....	17
รูปที่ 2.9	โมเดลตำแหน่งเบสและตำหนิแลตทิซบนพื้นผิวของแมกนีเซียมออกไซด์.....	17
รูปที่ 2.10	ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ FAME ผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอลโดยใช้โลหะออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบส.....	18
รูปที่ 2.11	โครงสร้างเพอโรฟสไกต์และการจัดเรียงอะตอมของ SrTiO_3 ในระนาบ (100) (110) และ (111).....	23
รูปที่ 2.12	ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ SrTiO_3 ผ่านปฏิกิริยาสถานะของแข็ง.....	23
รูปที่ 2.13	ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของโลหะแอลคอกไซด์กับน้ำ.....	25
รูปที่ 2.14	ปฏิกิริยาการควบแน่นของน้ำในขั้นตอนการเกิดเจล.....	26
รูปที่ 2.15	ปฏิกิริยาการควบแน่นของแอลกอฮอล์ในขั้นตอนการเกิดเจล.....	26
รูปที่ 2.16	การเกิดสารเชิงซ้อนระหว่างกรดซिटริกกับไอออนโลหะ.....	28
รูปที่ 2.17	ปฏิกิริยาการสังเคราะห์โลหะออกไซด์ผสม SrTiO_3 ผ่านการเผาไหม้โซลเจล.....	28

รูปที่ 2.18 การจำแนกประเภทของวัสดุที่มีรูพรุนตามมาตรฐาน IUPAC.....	30
รูปที่ 2.19 กลไกการสังเคราะห์วัสดุมีโซพอร์รัสซิลิกาชนิด MCM-41.....	32
รูปที่ 2.20 การประกอบตัวเองของพลูโรนิก พี123 ในสารละลายที่มีขี้ว.....	34
รูปที่ 2.21 รูปแบบการประกอบตัวเองของไมเซลล์ขึ้นกับความเข้มข้นวิกฤติ	35
รูปที่ 2.22 การเกิดอันตรกิริยาระหว่างเจลกับส่วนหัวของไมเซลล์ผ่านพันธะไฮโดรเจน.....	36
รูปที่ 2.23 การก่อตัวของโครงสร้างรูพรุนของวัสดุมีโซพอร์รัส	37
รูปที่ 3.1 เครื่อง Simultaneous thermal analyzer (STA) ยี่ห้อ NETZSCH รุ่น STA 449 F3.....	43
รูปที่ 3.2 เครื่อง X-ray diffractometer ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 Discover	44
รูปที่ 3.3 เครื่อง Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometer	46
รูปที่ 3.4 เครื่อง Field emission scanning electron microscope ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-6301F.....	47
รูปที่ 3.5 เครื่อง Transmission electron microscopy ยี่ห้อ JEOL รุ่น JEM-2010.....	48
รูปที่ 3.6 รูปแบบการเลี้ยวเบนแบบเลือกพื้นที่ (SADP)	49
รูปที่ 3.7 การวัดการกระจายขนาดรูพรุน และระยะห่างระหว่างระนาบ.....	49
รูปที่ 3.8 รูปแบบการเลี้ยวเบนของลำแสงอิเล็กตรอน.....	50
รูปที่ 3.9 เครื่อง Surface area and porosity analyzer ยี่ห้อ BEL Japan รุ่น Belsorp Mini	51
รูปที่ 3.10 เครื่อง Chemisorption analyzer ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น AutoChem II 292052	
รูปที่ 3.11 เครื่องปฏิกรณ์ออกโตเคลฟ.....	55
รูปที่ 3.12 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล ...	56
รูปที่ 3.13 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟียี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC 14A สำหรับวิเคราะห์ FAME ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล	57

รูปที่ 4.1 ลักษณะของ (A) MST (B) LMST-0.1 (C) LMST0.43 และ (D) LMST-1 ที่เตรียมโดย
 เดิมกรดซिटริก และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง..... 59

รูปที่ 4.2 โปรไฟล์การสลายตัวทางความร้อน ของ (A) MST (B) LMST-0.1 (C) LMST-0.25
 (D) LMST-0.43 (E) LMST-0.67 และ (F) LMST-1 ที่เตรียมโดยเดิมกรดซिटริก และยังไม่ผ่านการ
 เผา..... 61

รูปที่ 4.3 รูปแบบ XRD ของ (A) MST และ (B) LMST-1 ที่เตรียมโดย (a) เดิมกรดซिटริก และ
 (b) ไม่เดิมกรดซिटริก และยังไม่ผ่านการเผา..... 63

รูปที่ 4.4 รูปแบบ XRD ของ (A) MST และ (B) LMST-1 ที่เตรียมโดย (a) เดิมกรดซिटริก และ
 (b) ไม่เดิมกรดซिटริก และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง..... 64

รูปที่ 4.5 รูปแบบ XRD ของ (A) MST และ (B) LMST-1 ที่เตรียมโดยเดิมกรดซिटริก และผ่านการ
 เผาที่อุณหภูมิ (a) 400 (b) 500 (c) 600 และ (d) 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง..... 65

รูปที่ 4.6 รูปแบบ XRD ของ (a) MST (b) LMST-0.1 (c) LMST-0.25 (d) LMST-0.43
 (e) LMST-0.67 และ (f) LMST-1 ที่เตรียมโดยเดิมกรดซिटริก และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600
 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง..... 66

รูปที่ 4.7 รูปแบบ XRD ของ (A) LMST-3 และ (B) MLT ที่เตรียมโดยเดิมกรดซिटริก และผ่านการ
 เผาที่อุณหภูมิ (a) 600 และ (b) 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง..... 67

รูปที่ 4.8 ภาพถ่าย FE-SEM (กำลังขยาย 150000 เท่า) ของ (A) MST (B) LMST-0.1 (C) LMST-
 0.25 (D) LMST-0.43 (E) LMST-0.67 และ (F) LMST-1 ที่เตรียมโดยเดิมกรดซिटริก และผ่าน
 การเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง..... 71

รูปที่ 4.9 ภาพถ่าย TEM (กำลังขยาย 150000 เท่า) ของ (A) MST (B) LMST-0.1 (C) LMST-
 0.43 และ (D) LMST-1 ที่เตรียมโดยเดิมกรดซिटริก และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศา
 เซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง..... 72

รูปที่ 4.10 ภาพถ่ายริ้วแลตทิซ (lattice fringe) ระนาบ (110) (กำลังขยาย 300000 เท่า) ของ
 (A) MST (B) LMST-0.1 (C) LMST-0.43 และ (D) LMST-1 ที่เตรียมโดยเดิมกรดซिटริก และผ่าน
 การเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง..... 73

รูปที่ 4.11 รูปแบบ SADP ของ (A) MST (B) LMST-0.1 (C) LMST-0.43 และ (D) LMST-1 ที่
 เตรียมโดยเดิมกรดซिटริก และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง.... 74

- รูปที่ 4.12** ไอโซเทิร์มการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนของ (A) MST (B) LMST-0.1 (C) LMST-0.25 (D) LMST-0.43 (E) LMST-0.67 และ (F) LMST-1 ที่เตรียมโดยเติมกรดซิตริก และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง..... 77
- รูปที่ 4.13** การกระจายขนาดรูพรุน (BJH pore size distribution) ของ (A) MST (B) LMST-0.1 (C) LMST-0.25 (D) LMST-0.43 (E) LMST-0.67 และ (F) LMST-1 ที่เตรียมโดยเติมกรดซิตริก และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง..... 78
- รูปที่ 4.14** โพรไฟล์ CO₂-TPD ของ (A) MST (B) LMST-0.1 (C) LMST-0.25 (D) LMST-0.43 (E) LMST-0.67 และ (F) LMST-1 ที่เตรียมโดยเติมกรดซิตริก และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง (การแยกพีค (deconvolution) ใช้โปรแกรม Origin เวอร์ชัน 8.5 โดยแบ่งเป็น Weak (W) Moderate (M) และ Strong (S))..... 82
- รูปที่ 4.15** ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณเบสที่วัดด้วยเทคนิค Hammett titration ผลได้ของ FAME จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน และอัตราการเกิดปฏิกิริยา (ตัวเลขในแท่งกราฟ) โดยใช้ MST และ LMSTs เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวีริฟิกันซ์ ภาวะในการทำปฏิกิริยา: อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลและน้ำมัน 20:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เวลา 3 ชั่วโมง และอุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส 84
- รูปที่ 4.16** ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันต่อผลได้ของ FAME โดยใช้ LMST-1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวีริฟิกันซ์ ภาวะในการทำปฏิกิริยา: อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 12:1 ถึง 20:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เวลา 3 ชั่วโมง และอุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส 85
- รูปที่ 4.17** ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อผลได้ของ FAME โดยใช้ LMST-1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวีริฟิกันซ์ชนิดเบส ภาวะในการทำปฏิกิริยา: อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 20:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ถึง 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เวลา 3 ชั่วโมง และอุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส 86
- รูปที่ 4.18** ผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่อผลได้ของ FAME โดยใช้ LMST-1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวีริฟิกันซ์ ภาวะในการทำปฏิกิริยา: อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 20:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เวลา 1 ถึง 3 ชั่วโมง และอุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส 87
- รูปที่ 4.19** ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณเบสวัดด้วยเทคนิค Hammett titration และผลได้ FAME จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน โดยใช้ LMST-1 ที่ผ่านการใช้ซ้ำจำนวน 5 ครั้ง ภาวะ

ในการทำปฏิกิริยา: อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 20:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เวลา 3 ชั่วโมง และอุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส 88

รูปที่ 4.20 รูปแบบ XRD ของ (a) LMST-1 ที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน และ LMST-1 ที่ผ่านการใช้ซ้ำจำนวน (b) 1 (c) 2 (d) 3 (e) 4 และ (f) 5 ครั้ง..... 90

รูปที่ 4.21 ภาพถ่าย FE-SEM (กำลังขยาย 150000 เท่า) ของตัวเร่งปฏิกิริยา LMST-1 ที่ผ่านการใช้ซ้ำจำนวน (A) 1 ครั้ง และ (B) 4 ครั้ง และผ่านการล้างด้วยเมทานอล 91

รูปที่ 4.22 โพรไฟล์การสลายตัวทางความร้อนของ LMST-1 ที่ผ่านการใช้ซ้ำจำนวน (A) 1 ครั้ง และ (B) 4 ครั้ง..... 92

รูปที่ 4.23 รูปแบบ XRD ของ (a) LMST-1 ที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน และ LMST-1 ที่ผ่านการใช้ซ้ำจำนวน 4 ครั้ง โดย (b) ยังไม่ผ่านการเผา และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ (c) 350 (d) 450 และ (e) 600 องศาเซลเซียส..... 94

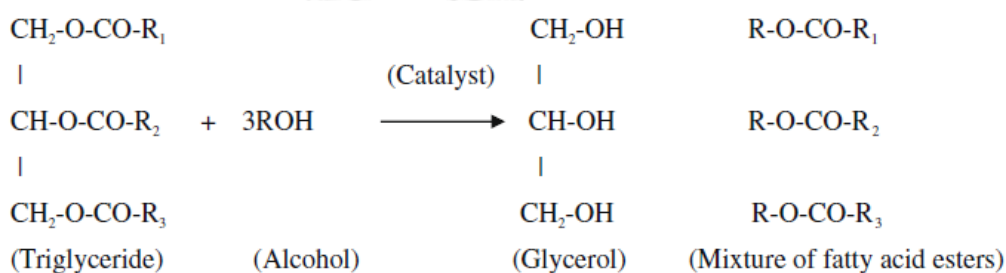
รูปที่ ง1 ตัวอย่างโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ FAME ที่วิเคราะห์ได้จากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC 14A.....108

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและสำคัญของปัญหา

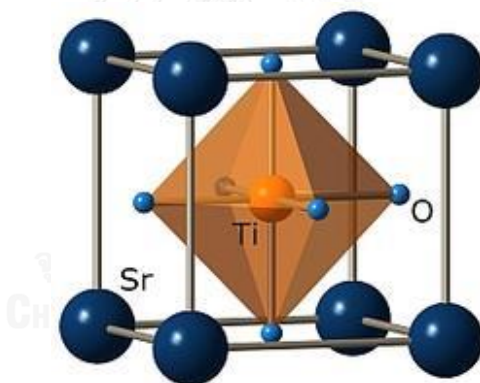
ในปัจจุบันเทคโนโลยีการผลิตเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (fatty acid methyl ester, FAME) หรือไบโอดีเซล เป็นการเปลี่ยนโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน (transesterification) กับแอลกอฮอล์โมเลกุลขนาดเล็ก ได้แก่ เมทานอล หรือ เอทานอล หรือเรียกว่าปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ไลซิส (alcoholysis) และเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียง (by-product) คือ กลีเซอรอล เป็นผลพลอยได้จากการผลิต ซึ่งสามารถนำไปใช้ประโยชน์ทางด้านอื่นๆได้อีก ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันแสดงดังรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์ [1, 2]

การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดเบส (homogeneous catalyst) เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) โซเดียมเมทอกไซด์ (NaOCH₃) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ได้รับความนิยมและเป็นที่ยอมรับในกระบวนการผลิตเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นอยู่ในวัฏภาคเดียวกัน ส่งผลให้การเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นในอัตราเร็วที่สูง [1, 2] อย่างไรก็ตามข้อเสียของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาละลายเป็นเนื้อเดียวกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ เมื่อเสร็จสิ้นปฏิกิริยาจึงจำเป็นต้องเพิ่มขั้นตอนการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาและขั้นตอนการเพิ่มความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาออกเป็นกระบวนการที่นิยม แต่ทำให้เกิดน้ำเสียปริมาณมาก ซึ่งส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม จากข้อเสียดังกล่าวจึงทำให้มีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalyst) มาใช้แทนตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ เพื่อลดขั้นตอนการแยกตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์สูง [3, 4]

สตรอนเทียมออกไซด์ (strontium oxide, SrO) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบส ที่มีกัมมันตภาพ (activity) ในการเร่งปฏิกิริยาสูง แต่ด้วยข้อจำกัดด้านการเตรียมจำเป็นต้องผ่านการกระตุ้นที่อุณหภูมิสูง อีกทั้งเกิดการชะละลาย (leaching) ของตำแหน่งกัมมันต์ (active site) ในขณะดำเนินปฏิกิริยา [5] ดังนั้นจึงมีแนวคิดเพิ่มเสถียรภาพของ SrO โดยนำมาเตรียมเป็นออกไซด์ผสมระหว่างสตรอนเทียมและไทเทเนียมที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (perovskite) หรือสตรอนเทียมไททานเตต (strontium titanate, SrTiO₃) ดังแสดงในรูปที่ 1.2 การเตรียม SrTiO₃ ทำได้หลายวิธี การเผาไหม้โซลเจล (sol-gel combustion) เป็นเทคนิคหนึ่งที่ได้รับการพัฒนาจากเทคนิคโซลเจลในระบบปกติ โดยใช้กรดอินทรีย์ เช่น กรดซิตริก (citric acid) เป็นสารเชิงซ้อน (complexing agent) เพื่อควบคุมไฮโดรไลซิส และการควบแน่น (condensation) ของไอออนโลหะ [6, 7] นอกจากนั้นยังทำหน้าที่เป็นเชื้อเพลิงและรีดักแทนซ์ (reductant) โดยทำปฏิกิริยากับไอออนไนเตรตซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวออกซิแดนต์ (oxidant) [8, 9] จึงได้วัสดุที่มีความบริสุทธิ์สูง อนุภาคขนาดเล็กสม่ำเสมอ และใช้อุณหภูมิในการกระตุ้นไม่สูงมากเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการเตรียมดั้งเดิม จึงช่วยลดพลังงานในการสังเคราะห์



รูปที่ 1.2 โครงสร้างผลึกของสตรอนเทียมไททานเตตที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์

จุดเด่นของ SrTiO₃ คือ เสถียรภาพที่ดีทั้งด้านโครงสร้างเคมี และความร้อน อย่างไรก็ตาม ออกไซด์ผสมดังกล่าวมีพื้นที่ผิวจำเพาะต่ำ ส่งผลต่อปริมาณตำแหน่งกัมมันต์ในการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นจึงมีการพัฒนา SrTiO₃ ให้มีโครงสร้างแบบมีโซ (mesostructure) โดยการเติมสารก่อโครงสร้าง (structure-directing agent) เพื่อช่วยในการกำหนดขนาดและโครงสร้างรูพรุน ส่งผลให้ได้วัสดุที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงและรูพรุนขนาดกลางที่มีการกระจายตัวสม่ำเสมอ [10]

ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะออกไซด์ผสมมีจุดเด่นที่สำคัญคือสภาพเบส (basicity) ที่สามารถปรับแต่งได้ โดยจับคู่ชนิดและใช้ปริมาณโลหะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ จากการศึกษาพบว่า

แลนทานัม (lanthanum, La^{3+}) ซึ่งเป็นโลหะหายาก (rare earth metal) ถูกนำมาใช้เป็นวัฏภาคกัมมันต์ (active phase) หรือตัวสนับสนุน (promoter) เพื่อเพิ่มสมบัติเชิงเร่งปฏิกิริยาให้กับโลหะออกไซด์หลายชนิด เนื่องจากมีปริมาณและความแรงเบสที่สูงเมื่อเปรียบเทียบกับกลุ่มโลหะหายากชนิดอื่นๆ [11] อีกทั้งยังมีเสถียรภาพทางความร้อนที่สูง [12] ดังนั้นทางผู้วิจัยมีความสนใจเลือก La^{3+} มาเพิ่มสมบัติเชิงเร่งปฏิกิริยาให้กับ SrTiO_3 โดยอาศัยหลักการแบบผลเสริมกัน (synergetic effect) ของการใช้ La^{3+} และ Sr^{2+} ที่มีสภาพเป็นเบสแตกต่างกัน เมื่อโลหะทั้งสองเกิดพันธะกันจะเกิดการเสริมกันตรงบริเวณตำแหน่งกัมมันต์ ส่งผลให้โลหะออกไซด์ผสมมีสภาพเบสที่มากขึ้น นอกจากนี้การที่ La^{3+} และ Sr^{2+} ที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอน (valence electron) ต่างกัน แทนที่ในผลึกของโลหะออกไซด์จะ ส่งผลให้เกิดความไม่สมบูรณ์หรือเกิดตำหนิแลตทิซ (lattice defect) ในโครงสร้างของ SrTiO_3 ซึ่งบริเวณที่มีพันธะขาดหายไปบางส่วนจะเป็นตำแหน่งที่มีสภาพเบสสูงสุดเมื่อเปรียบเทียบกับบริเวณอื่น [13]

วัตถุประสงค์หลักของงานวิจัยนี้คือ ศึกษาการสังเคราะห์สตรอนเทียมไททานเตจือด้วยแลนทานัมที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบมีโซด้วยวิธีเผาไหม้โซลเจล พร้อมทั้งศึกษาผลของสมบัติเชิงกายภาพและเคมีต่อสมบัติเชิงเร่งปฏิกิริยาในการทำทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกลั่นบริสุทธิ์กับเมทานอลเพื่อสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน

1.2 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาการสังเคราะห์สตรอนเทียมไททานเตจือด้วยแลนทานัมด้วยวิธีการเผาไหม้โซลเจล
2. ศึกษาการเร่งทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอลเพื่อสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันโดยใช้สตรอนเทียมไททานเตจือด้วยแลนทานัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

สังเคราะห์สตรอนเทียมไททานเตจือด้วยแลนทานัมด้วยวิธีการเผาไหม้โซลเจล และวิเคราะห์สมบัติเชิงกายภาพและเคมีด้วยเทคนิควิเคราะห์ต่าง ๆ หลังจากนั้นหาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกลั่นบริสุทธิ์ (refined bleached deodorized palm oil) กับเมทานอลในเครื่องปฏิกรณ์อโตเคลฟ (autoclave reactor)

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัยนี้

ได้สตรอนเทียมไททาเนตเจือด้วยแลนทานัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสสำหรับการสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกลั่นบริสุทธิ์กับเมทานอล

1.5 วิธีดำเนินการวิจัย

1. ศึกษาเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
2. ศึกษาการสังเคราะห์สตรอนเทียมไททาเนตเจือด้วยแลนทานัมด้วยวิธีการเผาไหม้โซลเจล การสังเคราะห์ทำในสารละลายกรด โดยใช้โคพอลิเมอร์แบบบล็อก (block copolymer) ชนิด Pluronic P123 เป็นสารก่อโครงสร้าง และกรดซिटริกเป็นสารเชิงซ้อน
3. ศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สตรอนเทียมไททาเนตเจือด้วยแลนทานัมโดยปรับเปลี่ยนตัวแปรต่างๆ ได้แก่
 - อัตราส่วนโดยโมลของแลนทานัมต่อสตรอนเทียมในช่วง 0.1 ถึง 1
 - อัตราส่วนโดยโมลของกรดซิทริกต่อโลหะรวมเท่ากับ 0.8
 - อุณหภูมิในการเผา ในช่วง 400 ถึง 800 องศาเซลเซียส
4. วิเคราะห์สมบัติของสตรอนเทียมไททาเนตเจือด้วยแลนทานัมด้วยเทคนิคต่าง ๆ ได้แก่
 - ศึกษาสมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค Simultaneous thermal analysis (STA)
 - ศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD)
 - ศึกษาองค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิค Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry (WDX)
 - ศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) และ Transmission electron microscopy (TEM)
 - ศึกษาสมบัติความพรุนด้วยเทคนิค N₂ physisorption
 - ศึกษาสภาพเบสด้วยเทคนิค Temperature-programmed desorption of CO₂ (TPD-CO₂)
5. ศึกษาสมบัติเชิงเร่งปฏิกิริยาของสตรอนเทียมไททาเนตเจือด้วยแลนทานัมที่เตรียมได้ในทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกลั่นบริสุทธิ์กับเมทานอลเพื่อสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันในเครื่องปฏิกรณ์อโตเคลฟ

6. ศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน โดยปัจจัยที่ศึกษาได้แก่
- ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา ในช่วง 3 ถึง 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก
 - อัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อไขมัน ในช่วง 12:1 ถึง 20:1
 - อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ในช่วง 150 ถึง 170 องศาเซลเซียส
 - เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา ในช่วง 1 ถึง 3 ชั่วโมง
7. วิเคราะห์ สรุปผลการทดลอง และเขียนวิทยานิพนธ์



บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

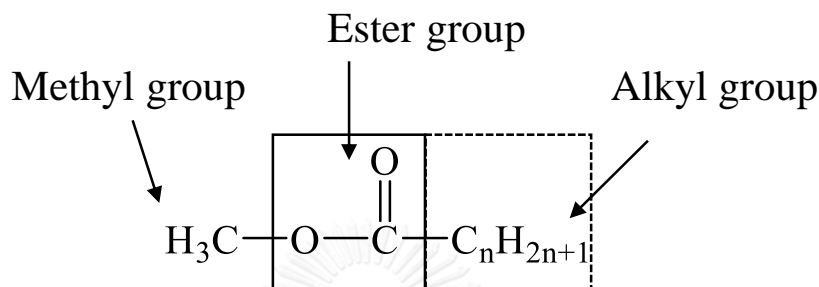
2.1 แนวเหตุผลและทฤษฎีที่สำคัญ

ในปัจจุบันเทคโนโลยีการผลิตเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (fatty acid methyl ester, FAME) หรือไบโอดีเซล เป็นการเปลี่ยนโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ ผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (transesterification) กับแอลกอฮอล์โมเลกุลขนาดเล็ก และเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงคือ กลีเซอรอล การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดเบส (homogeneous catalyst) ได้รับความนิยมและเป็นที่แพร่หลายในกระบวนการผลิต FAME เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นอยู่ในวัฏภาคเดียวกัน ส่งผลให้การเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นในอัตราเร็วที่สูง อย่างไรก็ตามเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาจำเป็นต้องเพิ่มขึ้นขั้นตอนการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาและขั้นตอนการเพิ่มความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์ การใช้น้ำล้างตัวเร่งปฏิกิริยาออกเป็นกระบวนการที่นิยม แต่ทำให้เกิดน้ำเสียปริมาณมากซึ่งส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม จากข้อเสียดังกล่าวจึงทำให้มีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalyst) มาใช้แทนตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ เพื่อลดขั้นตอนการแยกตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์สูง

วัตถุประสงค์หลักของงานวิจัยนี้คือ การสังเคราะห์ออกไซด์ผสมระหว่างสตรอนเทียมและไทเทเนียม หรือสตรอนเทียมไททานेट (SrTiO_3) ที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (perovskite) เตรียมโดยวิธีเผาไหม้โซลเจล (sol-gel combustion) จุดเด่นของ SrTiO_3 คือ เสถียรภาพที่ดีทั้งด้านโครงสร้างเคมี และความร้อน อย่างไรก็ตามจุดด้อยของ SrTiO_3 คือ พื้นที่ผิวจำเพาะต่ำ ดังนั้นจึงมีการพัฒนา SrTiO_3 ที่มีโครงสร้างแบบมีโซ (mesostructure) โดยการเติมสารก่อโครงสร้าง (structure-directing agent) เพื่อช่วยในการกำหนดขนาดและโครงสร้างรูพรุน ส่งผลให้ได้วัสดุที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงและรูพรุนขนาดกลางที่มีการกระจายตัวสม่ำเสมอ นอกจากนี้ยังมีการนำแลนทานัมซึ่งเป็นโลหะหายากเจือลงบนโครงสร้างของ SrTiO_3 เพื่อปรับแต่งสภาพเบสและนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอลเพื่อสังเคราะห์ FAME

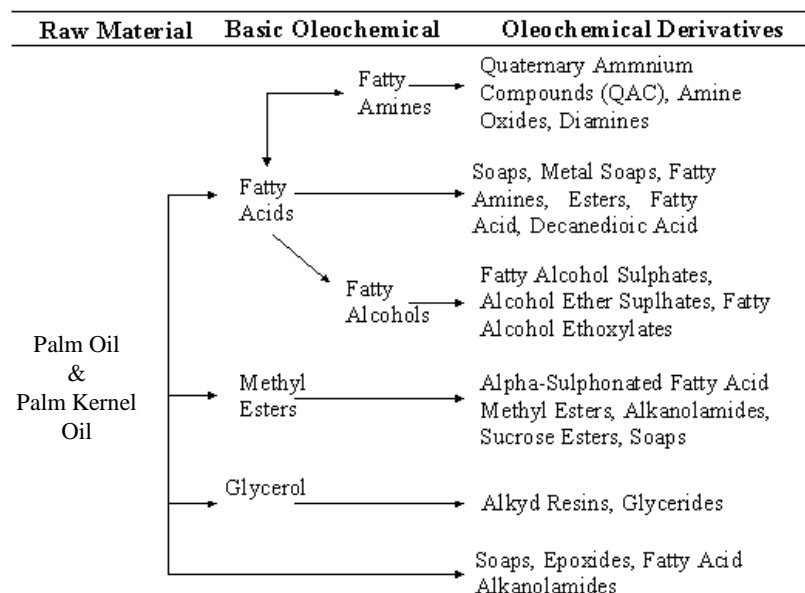
2.2 เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (FAME)

เมทิลเอสเทอร์เป็นสารอินทรีย์ประเภทเอสเทอร์ที่มีสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนยาว โดยมีโครงสร้างทางเคมีทั่วไปแสดงดังรูปที่ 2.1 และสูตรเคมีทั่วไป คือ $\text{CH}_3\text{OOC}_n\text{H}_{2n+1}$ เมื่อ n คือ จำนวนเต็มใดๆ



รูปที่ 2.1 โครงสร้างทางเคมีทั่วไปของ FAME [1, 2]

เมทิลเอสเทอร์เป็นโอเลโอเคมีคอล (oleochemicals) ชนิดหนึ่งที่ได้จากการเปลี่ยนโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (transesterification) และเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงคือ กลีเซอรอล เป็นผลพลอยได้จากการผลิต [1,2] ในปัจจุบันสารโอเลโอเคมีและผลิตภัณฑ์จากอุตสาหกรรมโอเลโอเคมีคอลได้ถูกนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตโอเลโอเคมีคอลประเภทอื่น ๆ ที่มีมูลค่าสูงในอุตสาหกรรมต่อเนื่องต่างๆ เช่น อุตสาหกรรมการผลิตน้ำมันหล่อลื่นชีวภาพ (biolubricants) อิมัลซิไฟเออร์ในอาหาร (food emulsifiers) สารซักล้างที่ย่อยสลายได้ (biodegradable detergent) สารเสริมสภาพพลาสติก (plasticizers) และส่วนประกอบที่สำคัญในเครื่องสำอางและยา (pharmaceuticals) [14] รูปที่ 2.2 แสดงตัวอย่างโอเลโอเคมีคอลที่ผลิตได้จากน้ำมันปาล์มและน้ำมันเมล็ดในปาล์ม

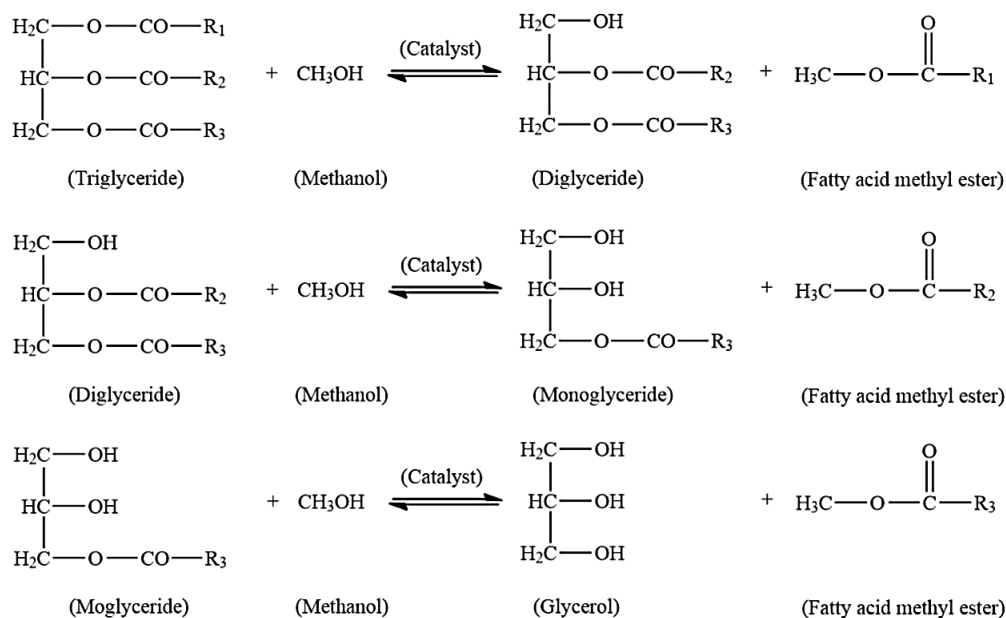


รูปที่ 2.2 ตัวอย่างโอเลโอเคมีคอลที่ผลิตได้จากน้ำมันปาล์มและน้ำมันเมล็ดในปาล์ม [14]

ไบโอดีเซลจัดเป็นเชื้อเพลิงทางเลือกชนิดหนึ่ง ที่ผลิตได้จากแหล่งทรัพยากรหมุนเวียน เช่น น้ำมันพืช ไขมันสัตว์ ตลอดจนน้ำมันที่ใช้แล้ว ข้อดีของเชื้อเพลิงไบโอดีเซลมีหลายอย่าง เช่น เป็นเชื้อเพลิงที่มีประสิทธิภาพเทียบเท่าเชื้อเพลิงที่ได้จากฟอสซิล และสามารถนำมาใช้ทดแทนเชื้อเพลิงดีเซลได้เป็นอย่างดี อีกทั้งยังสามารถย่อยสลายได้เองตามกระบวนการทางชีวภาพ และเป็นมิตรต่อสภาพแวดล้อม นอกจากนี้การใช้เชื้อเพลิงไบโอดีเซลบริสุทธิ์ (B100) สามารถเกิดการเผาไหม้ได้สมบูรณ์ เนื่องจากไบโอดีเซลมีออกซิเจนผสมอยู่มากกว่าน้ำมันดีเซล จึงทำให้มีการปลดปล่อยไอเสียที่สะอาดกว่าการใช้น้ำมันดีเซล อีกทั้งยังไม่ก่อให้เกิดก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ เนื่องจากในไบโอดีเซลไม่มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบ จึงช่วยลดการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกที่ทำให้เกิดภาวะโลกร้อน [1, 2]

การผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันเป็นวิธีที่ได้รับความนิยมและยอมรับอย่างกว้างขวาง เนื่องจากสามารถสังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิไม่สูงมากนักและมีความเลือกจำเพาะ (selectivity) สูงกว่าการสลายโมเลกุลด้วยความร้อน อีกทั้งผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่มากกว่าการสังเคราะห์ FAME จากวิธีอื่นๆ และมีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลปิโตรเลียม ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันเป็นการเปลี่ยนน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ซึ่งเป็นสารประเภทไตรกลีเซอไรด์ให้เป็นสารประกอบเอสเทอร์ โดยนิยมทำปฏิกิริยากับเมทานอลซึ่งเป็นแอลกอฮอล์ที่มีโมเลกุลขนาดเล็ก เรียกว่าปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ไลซิส (alcoholysis) อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาแบบย้อนกลับได้ (reversible reaction) โดยตามทฤษฎีจำเป็นต้องใช้เมทานอล 3 โมล ต่อไตรกลีเซอไรด์ 1 โมล แต่ในความเป็นจริง อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันควรสูงกว่าทฤษฎี เพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าได้มากขึ้น นอกจากนี้ในปัจจุบันตัวเร่งปฏิกิริยาถูกนำมาใช้เพิ่มอัตรา

การเกิดปฏิกิริยาให้ระบบเข้าสู่สมดุลได้เร็วขึ้น โดยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดการเปลี่ยนจากไตรกลีเซอไรด์ไปเป็นไดกลีเซอไรด์ และมอนอกลิเซอไรด์ ตามลำดับ ซึ่งในแต่ละขั้นตอนจะเกิดเมทิลเอสเทอร์ 1 โมเลกุล และสุดท้ายได้เมทิลเอสเทอร์ 3 โมเลกุล และกลีเซอรอล 1 โมเลกุล ตามลำดับ (รูปที่ 2.3)



รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ FAME ผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของของไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอล [2]

2.3 ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเชิงเร่งปฏิกิริยา (Catalytic transesterification)

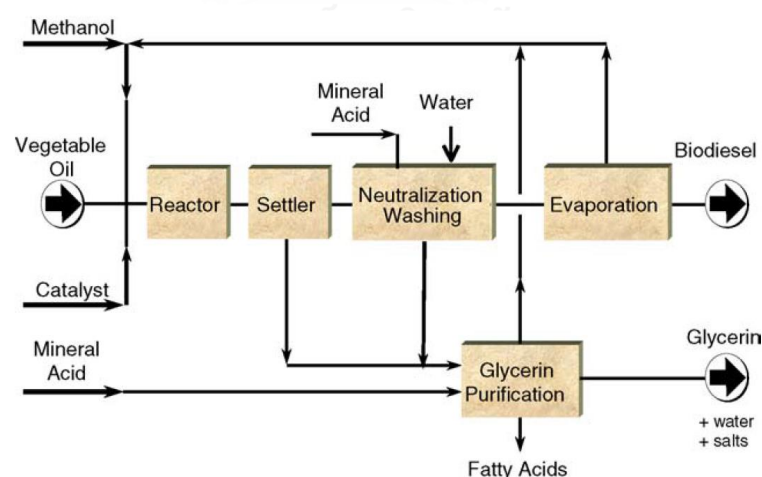
สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกนำมาใช้เพื่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาและผลได้ของ FAME ดังนั้นประเภทและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีความสำคัญในการกำหนดภาวะในการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ ซึ่งสามารถจำแนกประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดังนี้

- ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดกรดและเบส
- ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ในกลุ่มโลหะออกไซด์ชนิดกรดและเบส

2.3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ชนิดกรดและเบส (Homogeneous catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ชนิดกรดและเบสที่นิยมในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ได้แก่ กรดซัลฟิวริก กรดไฮโดรคลอริก โพลแทสเซียม และโซเดียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งเป็นสารประกอบโลหะอินทรีย์ที่มีลิแกนด์ชนิดไม่อิ่มตัว โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์มีตำแหน่งการเร่งปฏิกิริยาชัดเจน ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ในวัฏภาคเดียวกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ จึงมีส่วนช่วยลดข้อจำกัดในการแพร่ของสารตั้งต้น ดังนั้นสารตั้งต้นจึงสามารถเข้าถึงตำแหน่งกัมมันต์ที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาได้ทุกทิศทาง เป็นผลให้การเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นในอัตราเร็วที่สูงและปฏิกิริยาเกิดได้อย่างรวดเร็ว อย่างไรก็ตาม วัฏภาคนี้อาจทำให้เกิดการปนเปื้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาในผลิตภัณฑ์ได้ ซึ่งจำเป็นต้องใช้กระบวนการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ ซึ่งกระบวนการนี้มักใช้การสกัดด้วยตัวทำละลายที่เหมาะสม ซึ่งกระบวนการนี้มักใช้ตัวทำละลายที่เหมาะสม ซึ่งกระบวนการนี้มักใช้ตัวทำละลายที่เหมาะสม

อย่างไรก็ตามข้อเสียหลักของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ชนิดเบสคือ การแยกตัวเร่งปฏิกิริยาทำได้ยาก เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาละลายเป็นเนื้อเดียวกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ [2, 3] จึงจำเป็นต้องเพิ่มขั้นตอนการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาและขั้นตอนการเพิ่มความบริสุทธิ์ของ FAME การใช้น้ำล้างตัวเร่งปฏิกิริยาออกเป็นกระบวนการที่นิยม แต่ทำให้เกิดน้ำเสียปริมาณมากและเสียค่าใช้จ่ายสูงในการบำบัด (รูปที่ 2.4) ซึ่งส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่จึงทำได้ยาก และยังส่งผลให้อายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง [3]



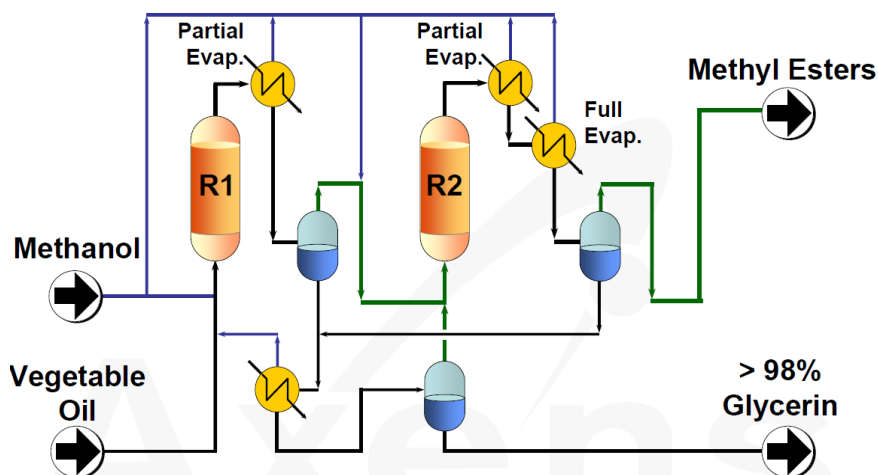
รูปที่ 2.4 กระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ชนิดเบส [3]

2.3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์เป็นกลุ่มโลหะออกไซด์ชนิดกรดและเบสถูกนำมาใช้แทนตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ เพื่อลดขั้นตอนการแยกตัวเร่งปฏิกิริยา ข้อดีของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันคือ เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากมีความแข็งแรงเชิงกลที่สูง และทนทานต่อความดันและอุณหภูมิสูง อีกทั้งสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้ ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีอายุการใช้งานที่ยาวนานกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ [3, 4] นอกจากนี้ยังสามารถเพิ่มผลได้และการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ โดยการดัดแปรลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาให้เหมาะสมกับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน ซึ่งความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์สามารถแปรเปลี่ยนตามชนิดของโลหะที่ใช้เป็นวัฏภาคกัมมันต์ [4]

อย่างไรก็ดีข้อเสียของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันคือ ข้อจำกัดด้านการแพร่โมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์และเมทานอลมายังตำแหน่งกัมมันต์ที่อยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นจึงจำเป็นต้องใช้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าในระบบเอกพันธุ์ เพื่อให้ทำให้เพิ่มอัตราการแพร่ของสารตั้งต้นและอัตราการเกิดปฏิกิริยา และการเปลี่ยนของไตรกลีเซอไรด์และผลได้ของ FAME สูงขึ้น การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์และวิวิธพันธุ์สำหรับทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันแสดงดังตารางที่ 2.1

ในปัจจุบันเทคโนโลยีการผลิตเชื้อเพลิงไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่ได้รับการยอมรับในระดับอุตสาหกรรม คือกระบวนการ Esterfip-H ถูกพัฒนาโดยสถาบันวิจัยปิโตรเลียมของประเทศฝรั่งเศส (Institut Français du Pétrole, IFP) เป็นกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงไบโอดีเซลเชิงพาณิชย์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์เป็นที่แรก และมีกำลังการผลิตไบโอดีเซลสูงสุดอยู่ที่ 160,000 ตันต่อปี สำหรับกระบวนการผลิตประกอบด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (fixed bed reactor) จำนวน 2 เครื่อง ซึ่งภายในบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด $ZnAl_2O_4$ (zinc aluminate) ที่มีโครงสร้างแบบสปินเนล (spinel) พร้อมกับการใช้อุณหภูมิและอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันสูงกว่ากระบวนการเร่งแบบเอกพันธุ์ทั่วไป เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้มีการติดตั้งระบบระเหยเมทานอลส่วนเกินและแยกกลีเซอรอลจากผลิตภัณฑ์หลัก เป็นผลให้ผลได้และความบริสุทธิ์ของ FAME มีค่ามากกว่า 99 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งระบบนี้ไม่มีกระบวนการล้างจึงไม่มีน้ำเสียเกิดขึ้นจากกระบวนการผลิต (รูปที่ 2.5) ในปัจจุบันมีงานวิจัยจำนวนมากนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสในกลุ่มออกไซด์ของโลหะหมู่ 2 หรือแอลคาไลน์เอิร์ทออกไซด์ เช่น สตรอนเทียมออกไซด์ (SrO) แคลเซียมออกไซด์ (CaO) และแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) เนื่องจากมีสภาพเบสสูง [15]



รูปที่ 2.5 กระบวนการ Esterif-H ซึ่งพัฒนาขึ้นโดย Institut Français du Pétrole (IFP) [3]

ตารางที่ 2.1 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์และวิวิธพันธุ์สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

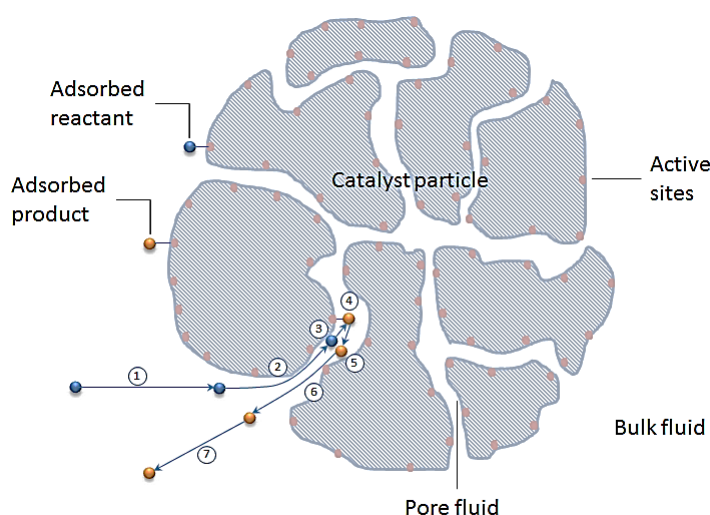
ปัจจัย	ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	
	เอกพันธ์	วิวิธพันธุ์
ด้านประสิทธิภาพ		
กัมมันตภาพ (Activity)	สูง	สามารถกำหนดได้
การเลือกจำเพาะ (Selectivity)	สูง	สามารถกำหนดได้
ตำแหน่งกัมมันต์ (Active site)	เท่ากับจำนวนโมลที่ใช้	บนพื้นผิวเท่านั้น
ความเข้มข้นที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา	ต่ำ	สูง
ปัญหาการแพร่ (Diffusion)	ต่ำ	สูง
อัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้น (Initial reaction rate)	เร็ว	สามารถกำหนดได้
ภาวะของปฏิกิริยา (Condition of reaction)	ไม่รุนแรง (50–150 องศาเซลเซียส)	รุนแรง (60–230 องศาเซลเซียส)

ตารางที่ 2.1 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์และวิวิธพันธ์สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน (ต่อ)

ปัจจัย	ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	
	เอกพันธ์	วิวิธพันธ์
ด้านประสิทธิภาพ (ต่อ)		
เสถียรภาพต่อความดัน (Pressure stability)	สูง	ต่ำ
เสถียรภาพต่อความร้อน (Thermal stability)	ต่ำ	สูง
การประยุกต์ในอุตสาหกรรม	แพร่หลาย	มีข้อจำกัด
อายุการใช้งาน	ต่ำ	สูง
ราคา (Cost)	ต่ำ	สูง
ด้านการแยกตัวเร่งปฏิกิริยา		
การแยก (Separation)	การล้างด้วยน้ำ	การปั่นเหวี่ยงหรือการกรอง
การนำกลับมาใช้ซ้ำ (Recycling)	ไม่สามารถทำได้	นำกลับมาใช้ซ้ำได้

2.4 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ส่วนใหญ่ประกอบไปด้วยวัสดุภาคโลหะที่ใช้เป็นตำแหน่งกัมมันต์กระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของตัวรองรับซึ่งเป็นของแข็งรูพรุน ดังนั้นการเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์จึงประกอบไปด้วยขั้นตอนทางเคมีและกายภาพ การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์เกิดขึ้นบนผิวสัมผัส (interface) ระหว่างสารตั้งต้นที่เป็นแก๊สหรือของเหลวกับตำแหน่งกัมมันต์บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ จากนั้นสารตั้งต้นจะเกิดการแพร่เข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดกระบวนการดูดซับ (adsorption) โดยทั่วไปกลไกการเกิดปฏิกิริยาและการแพร่ (diffusion) บนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์สามารถแบ่งได้เป็น 7 ขั้นตอน (รูปที่ 2.6) ดังนี้ [16]



รูปที่ 2.6 ภาพจำลองขั้นตอนต่างๆ ในการเร่งปฏิกิริยาแบบปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ [17]

1) การแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้น (external diffusion)

เป็นการแพร่สารตั้งต้นจากของไหลภายนอกไปยังผิวสัมผัสระหว่างของไหลและของแข็ง (พื้นผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา) โดยอาศัยความแตกต่างของความเข้มข้นเป็นแรงขับเคลื่อน (driving force) การแพร่ในขั้นตอนนี้ยังไม่มีเปลี่ยนแปลงทางเคมี

2) การแพร่ของสารตั้งต้นภายในรูพรุน (internal pore diffusion)

เป็นการแพร่ของสารตั้งต้นที่บริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าสู่รูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ในกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะเป็นรูพรุน สารตั้งต้นจะแพร่เข้าสู่ภายในอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา (intraparticle diffusion) โดยอาศัยความแตกต่างของความเข้มข้นเช่นเดียวกับขั้นตอนที่ 1

3) การดูดซับ (adsorption)

เป็นการแพร่ของสารตั้งต้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ในขั้นตอนนี้โมเลกุลของสารตั้งต้นแพร่ไปถึงตำแหน่งกัมมันต์ซึ่งอยู่ภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วเกิดการดูดซับซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมี โดยการสร้างพันธะเคมี หรือการดูดซับทางเคมี (chemisorption) ซึ่งจะเกิดขึ้นแบบชั้นเดียว (monolayer)

4) ปฏิกิริยาพื้นผิว (surface reaction)

หลังจากเกิดการดูดซับแล้ว สารตั้งต้นจะเกิดปฏิกิริยาบนตำแหน่งกัมมันต์บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ การดูดซับของสารตั้งต้นต้องไม่แข็งแรงจนเกินไป เพราะถ้าการดูดซับที่แข็งแรงมาก การเคลื่อนที่ของสารจะเกิดได้ยาก ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลง โดยทั่วไปขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนที่ควบคุมอัตราเร็วของปฏิกิริยารวม

5) การคาย (desorption)

การคายเป็นการหลุดออกของผลิตภัณฑ์จากตำแหน่งกัมมันต์หลังจากสิ้นสุดปฏิกิริยา ซึ่งขั้นตอนนี้เกิดขึ้นเมื่อปฏิกิริยาของสารตั้งต้นที่ถูกดูดซับไว้อยู่ในภาวะสมดุลแล้ว สารผลิตภัณฑ์จะถูกปล่อยออกจากตำแหน่งกัมมันต์ ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมีในขั้นสุดท้าย

6) การแพร่ของผลิตภัณฑ์ออกจากรูพรุน

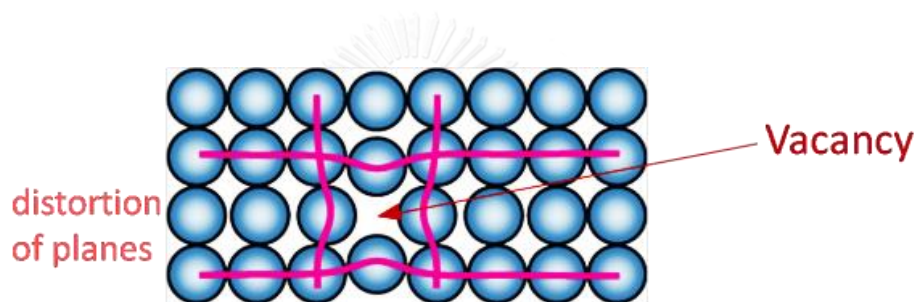
การแพร่ของผลิตภัณฑ์จากตำแหน่งกัมมันต์ผ่านรูพรุนออกสู่พื้นผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยภายในรูพรุนจะมีความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์สูงกว่าพื้นผิวด้านนอกของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นการแพร่จึงเกิดขึ้นได้เอง อย่างไรก็ตามถ้าปฏิกิริยาเกิดไม่สมบูรณ์ก็จะมีสารตั้งต้นแพร่ออกมาด้วยเช่นกัน

7) การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์ออกสู่พื้นผิวด้านนอก

การแพร่ของผลิตภัณฑ์มายังด้านนอกของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านชั้นฟิล์มที่ปกคลุมตัวเร่งปฏิกิริยาไปยังของไหลภายนอก โดยอาศัยความแตกต่างของความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์

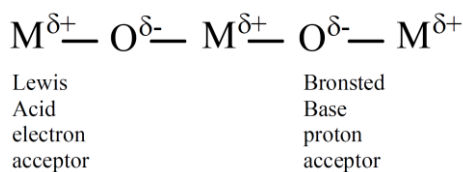
2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดโลหะออกไซด์

โดยทั่วไปโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ในกลุ่มโลหะออกไซด์จะมีการจัดเรียงตัวของอนุภาคหรืออะตอมที่มีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ แต่อย่างไรก็ตามโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้อาจมีตำหนิแลตทิซ (lattice defect) เกิดขึ้นบนตำแหน่งระนาบผลึก ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มโลหะออกไซด์ผสม ตำแหน่งดังกล่าวเกิดจากการแทนที่หรือเคลื่อนย้าย (interstitial substitution) ของอะตอมโลหะ 2 ชนิด ที่มีขนาดรัศมีอะตอม (ionic radius) หรือวาเลนซ์อิเล็กตรอน (valence electron) แตกต่างกัน ส่งผลทำให้โครงสร้างผลึกเกิดช่องว่าง (vacancy) หรืออะตอมที่อยู่ใกล้เคียงเกิดการบิดเบี้ยว (distortion) ไปจากเดิม เป็นผลให้เกิดความไม่สมบูรณ์ของผลึกในโครงสร้าง และทำให้พันธะในแต่ละระนาบผลึกขาดหายไปบางส่วน (รูปที่ 2.7)

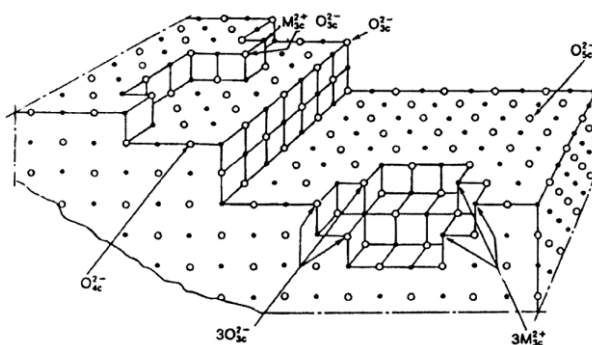


รูปที่ 2.7 ตำหนิแลตทิซบนระนาบผลึกโลหะออกไซด์ [18]

ยกตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ประเภทแอลคาไลน์เอิร์ทออกไซด์ ที่มีตำแหน่งเบสชนิดลิวอิส (Lewis basic site) เกิดขึ้นบริเวณอะตอมออกซิเจน (รูปที่ 2.8) ซึ่งเกิดจากการจับคู่ไอออนของโลหะ (M^{2+}) และออกซิเจน (O^{2-}) ที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (electronegativity) ที่แตกต่างกัน [15] นอกจากนี้ลักษณะของตำแหน่งเบสที่เกิดขึ้น สามารถอธิบายได้จากโมเดลของตำแหน่งเบสบนพื้นผิวของโลหะออกไซด์ (รูปที่ 2.9) ซึ่งแสดงการจัดเรียงตัวระหว่างพันธะของแมกนีเซียมและออกซิเจนที่อยู่ภายในโครงผลึก จากการสังเกตจะเห็นว่ารูปแบบการจัดเรียงตัวของอะตอมมีความแตกต่างกันในแต่ละระนาบผลึก โดยคู่ไอออนของแมกนีเซียมและออกซิเจนบริเวณมุมและขอบของโครงสร้างผลึกจะมีพันธะขาดหายไปบางส่วน ซึ่งเป็นตำแหน่งที่มีสภาพเบสแรงที่สุดเมื่อเทียบกับตำแหน่งอื่นๆ [13]



รูปที่ 2.8 ตำแหน่งเบสบนโครงสร้างของแอลคาไลน์เอิร์ทออกไซด์ [15]

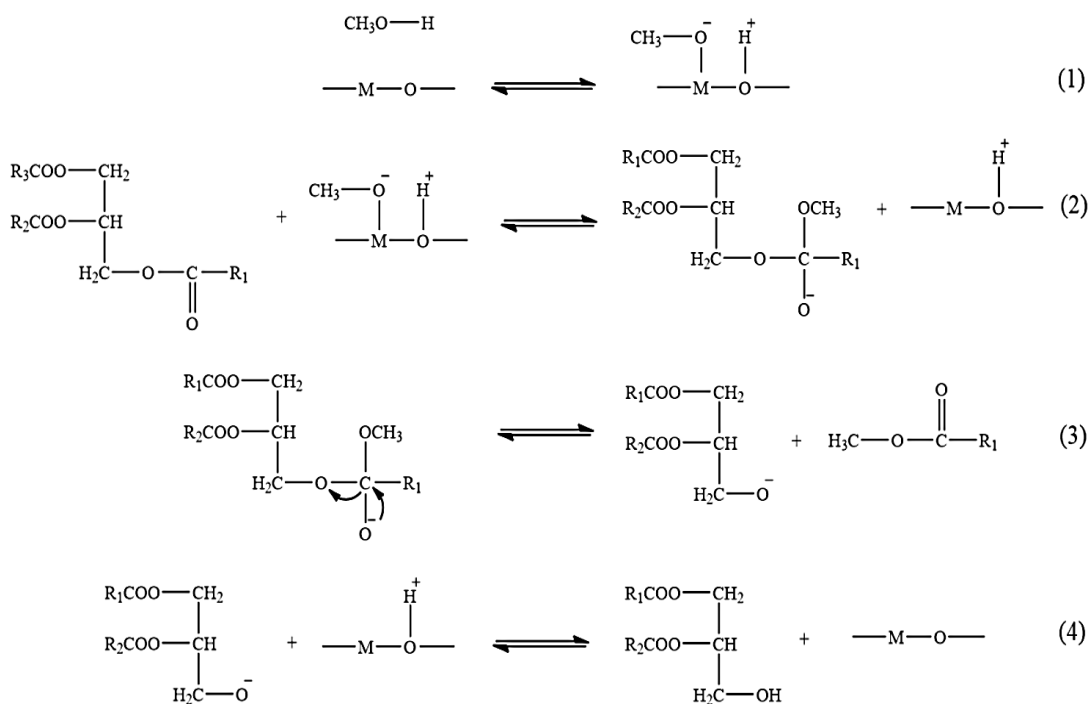


รูปที่ 2.9 โมเดลตำแหน่งเบสและตำแหน่งแลตทิซบนพื้นผิวของแมกนีเซียมออกไซด์ [13]

2.6 การเร่งทรานส์เอสเทอริเคชันโดยใช้โลหะออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบส

กลไกของการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริเคชันโดยใช้โลหะออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสสามารถ แบ่งเป็น 4 ขั้นตอน (รูปที่ 2.10) ดังนี้

- (1) ผสมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสในกลุ่มโลหะออกไซด์แอลคาไลน์เอิร์ทกับเมทานอล เกิดเป็นเมทอกไซด์ไอออน (CH_3O^-) และโลหะที่ถูกโปรโตเนตด้วยไฮโดรเจนซึ่งทำหน้าที่เป็นสารมัธยันต์ในการทำปฏิกิริยา
- (2) แอลคอกไซด์ไอออนเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอนิลของโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์ เกิดเป็นสารตัวกลางทรงสี่หน้า (tetrahedral intermediate)
- (3) การจัดเรียงโมเลกุลของสารตัวกลางได้ผลิตภัณฑ์เป็น FAME และแอลคอกไซด์ไอออนชนิดใหม่
- (4) แอลคอกไซด์ไอออนถูกโปรโตเนตด้วยไฮโดรเจนไอออนเกิดเป็นไตรกลีเซอไรด์ โดยไตรกลีเซอไรด์และมอนอกลิเซอไรด์จะทำปฏิกิริยาด้วยกลไกเดียวกันนี้ได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็น FAME และกลีเซอรอลตามลำดับ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์จะกลับคืนสู่สภาพเดิมและพร้อมทำปฏิกิริยากับโมเลกุลเมทานอลต่อไป



รูปที่ 2.10 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ FAME ผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอลโดยใช้โลหะออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบส [4]

2.6.1 แอลคาไลน์เอิร์ทออกไซด์ (Alkaline earth oxide)

แอลคาไลน์เอิร์ทออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีศักยภาพสำหรับใช้ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ เนื่องจากมีความแรงและปริมาณเบสสูง จึงส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของอัตราการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นเมื่อนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถสังเคราะห์ FAME ได้ในระยะเวลาอันสั้น และใช้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่ไม่สูงมาก ซึ่งความแรงของแอลคาไลน์เอิร์ทออกไซด์เรียงตามลำดับได้ดังนี้ $\text{MgO} < \text{CaO} < \text{SrO} < \text{BaO}$ ตามลำดับ สอดคล้องกับการลดลงของค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของโลหะแอลคาไลน์เอิร์ท (ตารางที่ 2.2) ปัจจุบันมีงานวิจัยจำนวนมากทำการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยใช้แอลคาไลน์เอิร์ทออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบส ดังแสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.2 ค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของไอออนโลหะแอลคาไลน์เอิร์ทและออกซิเจน [15]

Element	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	O ²⁻
Electronegativity (Pauling scale)	0.89	0.95	1	1.31	3.44

ตารางที่ 2.3 การเร่งทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันพืชและเมทานอลโดยใช้แอลคาไลน์เอิร์ทออกไซด์ชนิดต่างๆ

Catalyst	Feedstock	Suitable reaction condition	FAME Yield (%)	Ref.
SrO	Soybean oil	Catalyst amount=3 wt.%, MeOH:Oil=12:1, Temperature=65 °C, Time=0.5 h	95	[19]
CaO	Vegetable oil	Catalyst amount=7 wt.%, MeOH:Oil=6:1, Temperature=80 °C, Time=5.5 h	91	[20]
CaO	Soybean oil	Catalyst amount=1 wt.%, MeOH:Oil=13:1, Temperature=60 °C, Time=1.5 h	94	[21]
CaO	Soybean oil	Catalyst amount=8 wt.%, MeOH:Oil=12:1, Temperature=65 °C, Time=0.5 h	95	[22]
MgO	Vegetable oil	Catalyst amount=10 wt.%, MeOH:Oil=25:1, Temperature=60 °C, Time=1 h	90	[23]

อย่างไรก็ตามจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าปัญหาหลักของการใช้แอลคาไลน์เอิร์ทออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ คือการชะละลาย (leaching) ของวัฏภาคกัมมันต์ในขณะทำปฏิกิริยา เป็นผลให้ตำแหน่งโลหะกัมมันต์บางส่วนเกิดการละลายในสารละลายเมทานอลที่เป็นสารตั้งต้นและกลีเซอรอลที่เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง [15] ซึ่งกลไกการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวคล้ายคลึงกับระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นอยู่ในวัฏภาคเดียวกันส่งผลให้การแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ทำได้ยากขึ้น และทำให้เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าลดลง ยิ่งไปกว่านั้นตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มนี้ยังอ่อนไหวต่อการดูดซับความชื้น แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และออกซิเจนในอากาศ เกิดเป็นสารประกอบคาร์บอเนต (carbonate) และไฮดรอกซิล (hydroxyl) ปกคลุมบริเวณตำแหน่งกัมมันต์ [15] ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องนำมาเผาที่อุณหภูมิสูงเพื่อกำจัดสิ่งปนเปื้อนที่ดูดซับบนพื้นผิวบริเวณตำแหน่งเบสกัมมันต์

2.6.2 ออกไซด์ผสมของแอลคาไลน์เอิร์ท (Mixed alkaline earth oxides)

การเพิ่มสมบัติเชิงเร่งปฏิกิริยาเป็นปัจจัยที่สำคัญในการออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม ซึ่งสามารถทำได้หลากหลายวิธี ไม่ว่าจะเป็นการจับคู่ชนิดและปริมาณโลหะที่นำมาใช้ในการสังเคราะห์โลหะออกไซด์ผสม เพื่อให้เกิดภาวะเสริมกัน (synergetic effect) ของการใช้โลหะที่มีค่าความเป็นเบสที่ต่างกัน เมื่อโลหะที่ใช้เป็นวัฏภาคกัมมันต์ทั้ง 2 ชนิดเกิดการสร้างพันธะกันจะช่วยให้เกิดการเสริมกันตรงบริเวณตำแหน่งกัมมันต์ ส่งผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีสภาพเบสและสมรรถนะเชิงเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มสูงขึ้นเมื่อเทียบโลหะออกไซด์ ปัจจุบันมีงานวิจัยจำนวนมากทำการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ออกไซด์ผสมของแอลคาไลน์เอิร์ทเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม ดังแสดงในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 การเร่งทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืชและเมทานอลโดยใช้ออกไซด์ผสมของแอลคาไลน์เอิร์ทชนิดต่างๆ

Catalyst	Feedstock	Suitable reaction condition	FAME Yield (%)	Ref.
SrO-MgO	Jatropha oil	Catalyst amount=5 wt.%, MeOH:Oil=9:1, Temperature=65 °C, Time=0.5 h	94	[24]
SrO-MgO	Palm oil	Catalyst amount=3 wt.%, MeOH:Oil=12:1, Temperature=60 °C, Time=1.5 h	97	[25]
SrO-CaO	Cotton seed oil	Catalyst amount=3.5 wt.%, MeOH:Oil=12:1, Temperature=60 °C, Time=2 h	97	[26]
CaO-MgO	Jatropha oil	Catalyst amount=3 wt.%, MeOH:Oil=25:1, Temperature=120 °C, Time=3 h	90	[27]
CaO-MgO	Sunflower oil	Catalyst amount=2.5 wt.%, MeOH:Oil=12:1, Temperature=100 °C, Time=1 h	92	[28]

นอกจากนี้เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยายังเป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญในกระบวนการอุตสาหกรรม เนื่องจากเป็นปัจจัยที่กำหนดระยะเวลาในการใช้งาน และความสามารถในการฟื้นฟูสภาพเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ ซึ่งการเพิ่มเสถียรภาพสามารถทำได้โดยการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปแบบของโลหะออกไซด์ผสม เพื่อเพิ่มความแข็งแรงของพันธะโลหะภายในโครงสร้างผลึก ส่งผลทำให้

ตัวเร่งปฏิกิริยามีความแข็งแรงเชิงกลที่สูง ทนทานต่อความดันและอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา อีกทั้งยังช่วยป้องกันการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอันเนื่องมาจากการชะละลายของตำแหน่งกัมมันต์ในขณะการทำปฏิกิริยา จึงสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำได้ และช่วยลดขั้นตอนและค่าใช้จ่ายในกระบวนการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์

2.6.3 แลนทานัมออกไซด์ (Lanthanum oxide)

แลนทานัมออกไซด์ (lanthanum oxide) ถูกนำมาใช้เป็นวัสดุภาคกัมมันต์หรือตัวสนับสนุน เพื่อเพิ่มสมรรถนะเชิงเร่งปฏิกิริยาให้กับโลหะออกไซด์หลายชนิด เนื่องจากมีปริมาณและความแรงเบสมากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับกลุ่มโลหะหายากชนิดอื่นๆ [11] อีกทั้งยังมีเสถียรภาพทางความร้อนที่สูง [12] นอกจากนี้แลนทานัมยังมีค่าอิเล็กโทรเนกาติวิตี (1.1 พอลิงสเกล) ที่ใกล้เคียงกับโลหะแอลคาไลน์เอิร์ท (ตารางที่ 2.2) ปัจจุบันมีงานวิจัยที่ทำการศึกษากการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันโดยใช้แลนทานัมออกไซด์เป็นวัสดุภาคกัมมันต์หรือตัวสนับสนุนให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ในกลุ่มโลหะออกไซด์สำหรับทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน ดังแสดงในตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 การเร่งทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันพืชและเมทานอลโดยใช้แลนทานัมออกไซด์กับโลหะออกไซด์ชนิดต่างๆ

Catalyst	Feedstock	Suitable reaction condition	FAME	Ref.
			Yield (%)	
La ₂ O ₃ -MgO	Cotton seed oil	Catalyst amount=5 wt.%, MeOH:Oil=54:1, Temperature=65 °C, Time=0.3 h	96	[29]
La ₂ O ₃ -CaO	Jatropha oil	Catalyst amount=3 wt.%, MeOH:Oil=25:1, Temperature=160 °C, Time=3 h	98	[30]
La ₂ O ₃ -ZnO	Soybean oil	Catalyst amount=3 wt.%, MeOH:Oil=30:1, Temperature=170 °C, Time=1 h	97	[31]
La ₂ O ₃ -ZrO ₂	Sunflower oil	Catalyst amount=5 wt.%, MeOH:Oil=30:1, Temperature=120 °C, Time=5 h	85	[32]

ตารางที่ 2.5 การเร่งทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันพืชและเมทานอลโดยใช้โลหะออกไซด์ชนิดต่างๆกับแลนทานัมออกไซด์ (ต่อ)

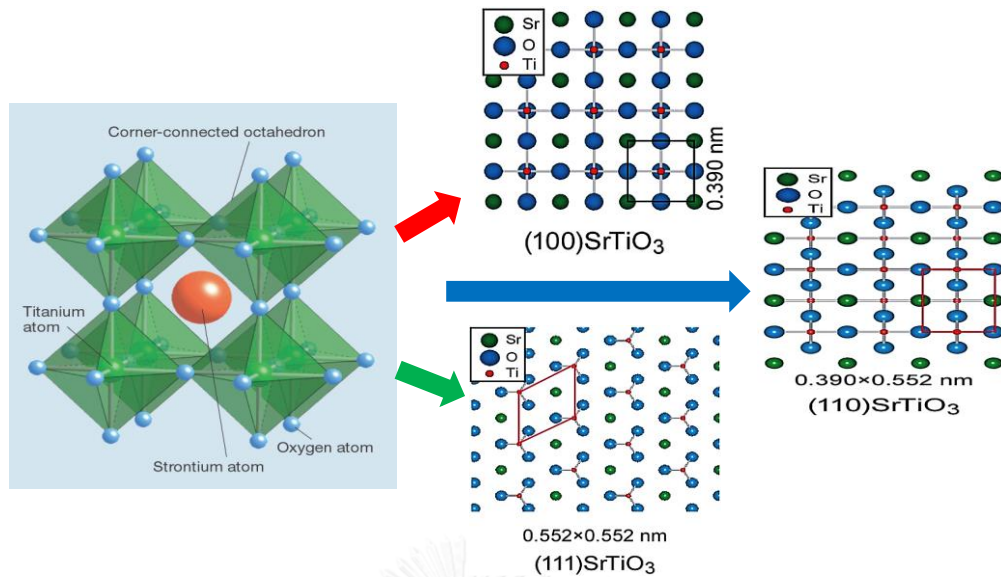
Catalyst	Feedstock	Suitable reaction condition	Yield (%)	Ref.
$\text{La}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$	Jatropha oil	Catalyst amount=2 wt.%, MeOH:Oil=15:1, Temperature=150 °C, Time=4 h	93	[33]
$\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnAl}_2\text{O}_4$	Soybean oil	Catalyst amount=5 wt.%, MeOH:Oil=24:1, Temperature=180 °C, Time=1 h	98	[34]

2.7 สตรอนเทียมไททาเนต (Strontium titanate)

2.7.1 โครงสร้างของสตรอนเทียมไททาเนต

สตรอนเทียมไททาเนต (SrTiO_3) เป็นโลหะออกไซด์ผสมที่มีสูตรโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ทรงลูกบาศก์ (cubic perovskite) ซึ่งมีสูตรทั่วไปคือ ABO_3 เมื่อ A และ B คือ แคตไอออน (cation) ของสตรอนเทียม (Sr^{2+}) และไทเทเนียม (Ti^{4+}) ตามลำดับ และ O^{2-} เป็นออกซิเจนแอนไอออน (anion) โดยลักษณะการจัดเรียงตัวภายในโครงสร้างมีการใช้มุมร่วมกันของอะตอมไทเทเนียมที่ถูกล้อมรอบด้วยออกซิเจน 6 อะตอม ในรูปของ TiO_6 ออกตระฮีดรอล (octahedral) โดยออกซิเจนหนึ่งอะตอมจะอยู่ที่ตรงกลางหรือบริเวณมุมของแต่ละออกตระฮีดรอล ในขณะที่แต่ละอะตอมของ Sr^{2+} ถูกล้อมรอบด้วย TiO_6 ออกตระฮีดรอล ทั้งหมด 4 อะตอม (รูปที่ 2.11)

โดยทั่วไปลักษณะการจัดเรียงอะตอมบนระนาบต่างๆของผลึก SrTiO_3 แบ่งได้ 2 ลักษณะคือ SrO และ TiO_2 [35] ซึ่งประกอบด้วยระนาบที่สำคัญได้แก่ (100) (110) และ (111) ตามลำดับ โดยในระนาบ (100) เป็นระนาบพื้นผิว และมีการจัดเรียงอะตอมระหว่าง Sr^{2+} และ O^{2-} ในรูปของ Sr-O-Sr บริเวณมุมและขอบของผลึกลูกบาศก์ ถัดมาเป็นระนาบ (110) เป็นระนาบที่ลึกลงไปในโครงสร้างเดียวกันรองจากระนาบ (100) จะมีการจัดเรียงตัวของอะตอมในรูปของ Sr-O-Sr และ Ti-O-Ti ตามลำดับ สุดท้ายในระนาบ (111) เป็นระนาบที่ลึกที่สุดในโครงสร้าง ซึ่งการจัดเรียงตัวของอะตอมในระนาบนี้จะอุดมไปด้วย Ti-O-Ti มากที่สุด [36] นอกจากนี้รูปแบบการจัดเรียงอะตอมที่แตกต่างกันในแต่ละระนาบจะมีผลต่อความสามารถในการดูดซับโมเลกุลของสารตั้งต้นและสภาพเบสที่แตกต่างกัน



รูปที่ 2.11 โครงสร้างเพอรอฟสไกต์และการจัดเรียงอะตอมของ SrTiO₃ ในระนาบ (100) (110) และ (111) [36]

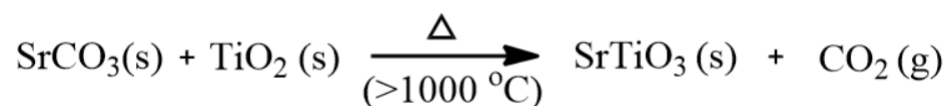
2.7.2 การสังเคราะห์สตรอนเทียมไททานเนตด้วยเทคนิคต่างๆ

สมบัติเชิงเร่งปฏิกิริยาขึ้นกับสมบัติทางกายภาพและเคมีของวัสดุ ซึ่งกำหนดโดยกรรมวิธีการเตรียม ในการสังเคราะห์แต่ละครั้งควรคำนึงถึงสมบัติทางกายภาพที่สำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ พื้นที่ผิว เสถียรภาพ และความทนทาน จากผลการศึกษาพบว่า SrTiO₃ ถูกเตรียมได้หลายเทคนิค ดังนี้

- ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction)
- วิธีโซล-เจล (sol-gel method)
- การเผาไหม้โซลเจล (sol-gel combustion)

2.7.2.1 ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction)

การเตรียมวัสดุจากปฏิกิริยาสถานะของแข็ง เป็นวิธีการที่นิยมมากที่สุด โดยอาศัยการเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารตั้งต้นที่มีสถานะของแข็ง เช่น สารประกอบโลหะคาร์บอเนต ($-\text{CO}_3^{2-}$) ไนเตรต ($-\text{NO}_3$) ซัลไฟด์ ($-\text{SO}_4^{2-}$) แอซิเตท (CH_3COO^-) และออกซาลेट ($-\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) เป็นต้น [37] สำหรับการสังเคราะห์ SrTiO₃ สามารถทำได้จากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสตรอนเทียมคาร์บอเนต (SrCO₃) และไทเทเนียมออกไซด์ (TiO₂) ดังรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ SrTiO₃ ผ่านปฏิกิริยาสถานะของแข็ง [37]

ขั้นตอนการสังเคราะห์เริ่มจากการบดผสม SrCO_3 และ TiO_2 ด้วยลูกบดแบบบดเปียก (wet ball milling) และอบแห้งเพื่อไล่ความชื้นที่ดูดซับอยู่ในโครงสร้างของผสม จากนั้นนำไปเผาด้วยความร้อนสูงมากกว่า 1000 องศาเซลเซียส เพื่อให้คาร์บอนเกิดการสลายตัวและเกิดปฏิกิริยากันระหว่างสารตั้งต้น ได้ SrTiO_3 เกิดขึ้นเป็นผลิตภัณฑ์

ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ได้แก่ ธรรมชาติทางเคมีของสารตั้งต้น ขนาดอนุภาค การกระจายขนาดอนุภาค อุณหภูมิและระยะเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ถ้าอนุภาคของสารตั้งต้นโลหะมีขนาดใหญ่ จะทำให้อัตราการแพร่และอัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลง เนื่องจากระยะทางในการแพร่ของสารที่เพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้วิวัฒนาการของโลหะผสมที่ได้ไม่เป็นเนื้อเดียวกันและมีสมบัติไม่เป็นไปตามที่ต้องการ

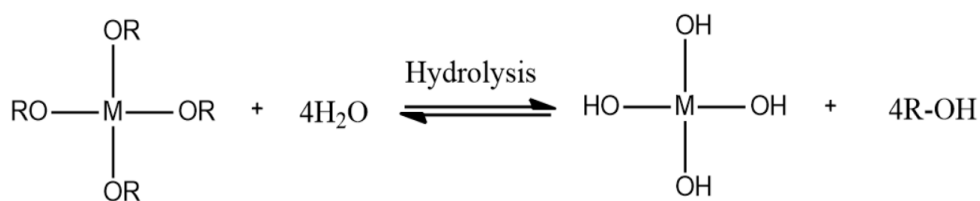
จุดเด่นของการเตรียมวัสดุด้วยเทคนิคนี้ คือ ขั้นตอนไม่ยุ่งยาก และเสียค่าใช้จ่ายน้อย อย่างไรก็ตามวัสดุที่เตรียมได้ มักจะมีปัญหาเรื่องการเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ (agglomeration) ทำให้ต้องมีการบดย่อยเพื่อลดขนาดอนุภาคสารอยู่เสมอ เนื่องจากการบดย่อยจำเป็นต้องมีการใช้ลูกบด (media ball mill) จึงมีโอกาสนำให้วัสดุที่เตรียมได้มีสารเจือปนแปลกปลอมปะปนมาด้วย และเมื่อนำไปใช้งานอาจทำให้เกิดวิวัฒนาการของผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการเกิดขึ้นได้

2.7.2.2 วิธีโซล-เจล (Sol-gel method)

วิธีโซล-เจลเป็นวิธีการสังเคราะห์ทางเคมีแบบเปียก (wet process) ที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากสำหรับการสังเคราะห์ SrTiO_3 เนื่องจากทำให้ได้วัสดุที่มีขนาดเล็กและพื้นที่ผิวสูง สามารถควบคุมความเป็นผลึกของโครงสร้าง และองค์ประกอบของวัสดุได้ง่าย [38] อย่างไรก็ตามการปรับภาวะในการเตรียมด้วยวิธีโซล-เจล เช่น ชนิดของกรด ความเข้มข้นของกรด อุณหภูมิในการเผา วิธีโซล-เจล ประกอบด้วย 2 ปฏิกิริยาหลัก ได้แก่ ไฮโดรไลซิส (hydrolysis) และการควบแน่น (condensation) ซึ่งกระบวนการสังเคราะห์แบ่งออกเป็น 5 ขั้นตอนดังนี้ [16]

1) การเตรียมโซลหรือสารละลายของเกลือโลหะ

เริ่มจากเตรียมสารละลายเกลือโลหะที่อยู่ในรูป $M-X$ (X คือ ไอออนลบของ Cl^- , NO_3^- หรือ SO_4^{2-}) โดยใช้ น้ำเป็นตัวทำละลาย เพื่อเปลี่ยนเกลือโลหะให้อยู่ในรูปของโลหะไฮดรอกไซด์ หรือ $M-OH$ (รูปที่ 2.13) ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส โดยในกระบวนการสังเคราะห์อาจจะใช้กรดหรือเบสอินทรีย์ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาให้สูงขึ้น



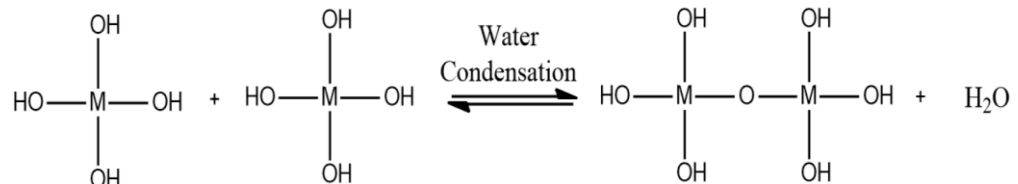
รูปที่ 2.13 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของโลหะแอลคอกไซด์กับน้ำ [39]

2) การตกตะกอนและการควบคุมการตกตะกอน

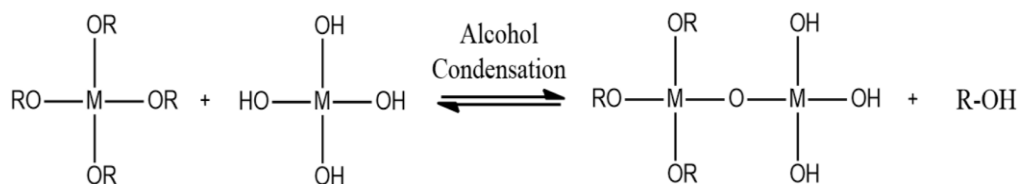
ขั้นตอนการตกตะกอนและการควบคุมการตกตะกอน เป็นขั้นตอนการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวที่เรียกว่า โซล ให้อยู่ในรูปสารคอลลอยด์ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคประมาณ 0.1-1 ไมครอน ลักษณะของโซลคือ ไม่นอนกั้น กรองยาก และไม่สามารถมองเห็นด้วยตาเปล่า ซึ่งการตกตะกอนในช่วงแรกนำไปสู่การเกิดโครงสร้างรูพรุนของวัสดุ แต่หากการตกตะกอนเกิดขึ้นเร็วเกินไปจะทำให้ได้อนุภาคขนาดใหญ่และมีพื้นที่ผิวต่ำ การตกตะกอนสามารถแบ่งได้ 3 ขั้นตอน ดังนี้ คือ การอิ่มตัวยิ่งยวด (supersaturation) การเกิดนิวคลีเอชัน (nucleation) และการเพิ่มขนาดอนุภาคหรือผลึก (growth) การทำให้สารละลายอิ่มตัวยิ่งยวดสามารถทำได้โดยการลดอุณหภูมิและปรับค่าความเป็นกรด-เบส (pH) หรือการทำให้ตัวทำละลายระเหยออกไป การปรับค่าความเป็นกรด-เบส ทำได้โดยการเติมสารตกตะกอนชนิดเบสจำพวกสารประกอบไฮดรอกไซด์ คาร์บอเนต และไบคาร์บอเนต เพื่อให้ไฮดรอกไซด์เกิดการตกตะกอน นอกจากนี้การเพิ่มขนาดอนุภาคหรือผลึก ยังขึ้นกับ อุณหภูมิ ความเข้มข้น และสมบัติความเป็นกรด-เบส ถ้ากระบวนการเกิดนิวคลีเอชันเกิดได้เร็ว จะได้อนุภาคขนาดเล็กและมีการกระจายขนาดอนุภาคในช่วงแคบ แต่ถ้าการเพิ่มขนาดอนุภาคหรือผลึกเกิดขึ้นเร็วจะได้อนุภาคที่มีขนาดใหญ่ แต่มีค่าการกระจายตัวที่ต่ำ

3) การควบแน่นและการเกิดเจล (Condensation and gelation)

กระบวนการควบแน่นของโซลเป็นการจับตัวกันเป็นก้อนขนาดใหญ่ขึ้น เนื่องจากภายในระบบพยายามลดค่าพลังงานของผิวหน้า (surface energy) ที่มีค่าสูง ซึ่งการรวมมวลแบบไฮโดรเจล (hydrogels) เป็นการจับกันอย่างหลวมๆ แบบ 3 มิติ โดยอนุภาคขนาดเล็กสร้างพันธะกันเกิดเป็นโครงสร้างที่เป็นระเบียบผ่านพันธะไฮโดรเจนของน้ำที่อยู่ในช่องว่างของโซล หากอนุภาคโซลมีการกระจายตัวที่ดี ความเป็นระเบียบภายในโครงสร้างจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น โดยอนุภาคโซลมีการเคลื่อนที่และเกิดการชนกันของอนุภาค ทำให้อนุภาคขยายตัวภายในโครงสร้าง และเกาะกันเป็นร่างแหอย่างไม่เป็นระเบียบเรียกว่า เจล (gel) ซึ่งการควบแน่นในขั้นตอนนี้ แบ่งได้ 2 แบบ คือ การควบแน่นของน้ำ (water condensation) และการควบแน่นของแอลกอฮอล์ (alcohol condensation) ดังแสดงในรูปที่ 2.14 และ 2.15 ตามลำดับ



รูปที่ 2.14 ปฏิกริยาการควบแน่นของน้ำในขั้นตอนการเกิดเจล [39]



รูปที่ 2.15 ปฏิกริยาการควบแน่นของแอลกอฮอล์ในขั้นตอนการเกิดเจล [39]

4) การอบแห้งไล่ความชื้น

น้ำที่มีอยู่มากในเจลถูกกำจัดได้ด้วยวิธีการอบแห้ง ซึ่งผลของการอบแห้งอาจทำให้โครงสร้างยุบตัวลง (collapse) ดังนั้นจึงจำเป็นต้องควบคุมภาวะที่เหมาะสมในการให้ความร้อนเพื่อให้ได้ขนาดของรูพรุนตามความต้องการ อัตราเร็วของการกำจัดน้ำขึ้นกับปัจจัยหลายอย่าง เช่น อุณหภูมิ ความชื้นสัมพัทธ์ อัตราการให้ความร้อนของผิวหน้า และขนาดตะกอน จากกระบวนการนี้ปริมาณของน้ำจะลดลงประมาณ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ทำให้เกิดการหดตัวของโครงสร้างเมื่อสูญเสียน้ำออกไป โดยวัสดุที่ได้ในขั้นตอนนี้เรียกว่าซีโรเจล (xerogel)

หลังจากนั้นอัตราการระเหยของน้ำจะลดลงเรื่อยๆ การระเหยในขั้นนี้ถูกควบคุมด้วยแรงคาпилลารี (capillary force) ทำให้การระเหยของน้ำซึ่งอยู่ในรูพรุนขนาดเล็กเกิดขึ้นได้ช้า การอบแห้งที่อุณหภูมิต่ำ มักจะไม่ทำลายพื้นที่ผิวของวัสดุและทำให้ได้ออกไซด์ที่มีพื้นที่ผิวสูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับ การอบแห้งที่อุณหภูมิสูง อย่างไรก็ตามวัสดุที่ผ่านการอบแห้งยังคงมีน้ำอยู่ภายในโครงสร้าง 25-30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

5) การเผากระตุ้นด้วยความร้อน

ขั้นตอนสุดท้าย เป็นขั้นตอนการเผาที่อุณหภูมิสูง เพื่อกำจัดน้ำภายในโครงสร้างที่เกิดจากการดูดซับด้วยพันธะเคมีที่แข็งแรง และสลายแอนไอออนต่างๆจากสารตั้งต้นโลหะ ซึ่งขั้นตอนนี้ยังส่งผลให้การกระจายขนาดรูพรุนของวัสดุเกิดการเปลี่ยนแปลง พร้อมกับการเกิดวัฏภาคกัมมันต์บนพื้นผิวสารประกอบโลหะเปลี่ยนเป็นโลหะออกไซด์ได้มากขึ้น และช่วยเพิ่มความแข็งแรงเชิงกลและเสถียรภาพเชิงความร้อนแก่วัสดุ

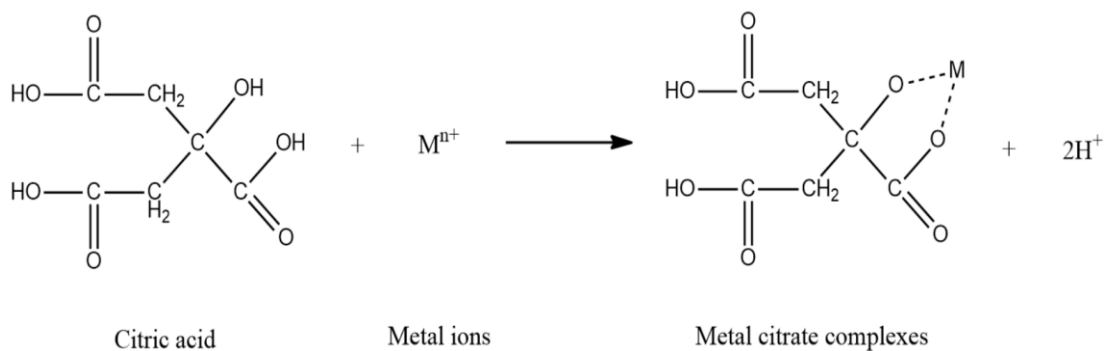
อย่างไรก็ตามปัจจัยที่ต้องควบคุมในการสังเคราะห์วัสดุด้วยเทคนิคโซล-เจล ได้แก่ สมบัติความเป็นกรด-เบส อุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา และอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อโลหะ เนื่องจากโลหะแต่ละชนิดจะมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและควบแน่นที่แตกต่างกัน ซึ่งอาจส่งผลทำให้วัฏภาคกัมมันต์ของวัสดุปฏิกิริยาไม่เป็นเนื้อเดียวกัน การกระจายของโลหะกัมมันต์บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาไม่สม่ำเสมอ และโครงสร้างรูพรุนเกิดการยุบตัว [38]



2.7.2.3 การเผาไหม้โซล-เจล (Sol-gel combustion)

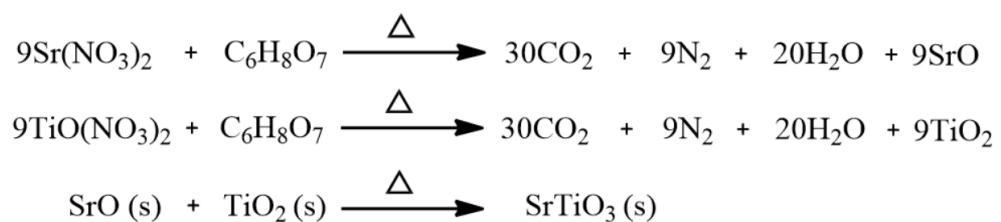
การเผาไหม้โซล-เจล เป็นเทคนิคที่ได้รับการพัฒนาจากวิธีโซล-เจลในระบบปกติ เนื่องจากปัญหาของระบบการเตรียมแบบโซล-เจล จำเป็นต้องมีการควบคุมปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและควบแน่นของสารตั้งต้นโลหะ เนื่องจากสารตั้งต้นโลหะแต่ละชนิดมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน ทำให้วัสดุที่สังเคราะห์ได้ไม่เป็นเนื้อเดียวกันและมีความบริสุทธิ์ต่ำ ดังนั้นการเตรียมวัสดุที่มีความบริสุทธิ์สูงด้วยการเผาไหม้โซล-เจล สามารถทำได้โดยการเติมสารเชิงซ้อน (complexing agent) ที่มีหมู่ทำหน้าที่ชนิดกรดอินทรีย์ (organic acid) ทำหน้าที่ควบคุมอัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและควบแน่นของสารตั้งต้นโลหะ [7-9] กรดซิตริก (citric acid) เป็นกรดอินทรีย์ประเภทหนึ่งที่ได้รับคามนิยมเป็นอย่างมาก เนื่องจากสามารถควบคุมความเป็นผลึกและองค์ประกอบของวัสดุได้ง่าย ผ่านการเกิดอันตรกิริยากับไอออนโลหะบริเวณหมู่คาร์บอกซิล (carboxyl) และไฮดรอกซิล (hydroxy) ในรูปของโลหะ

ซิเตรตเชิงซ้อน (metal citrate complexes) (รูปที่ 2.16) ซึ่งการเกิดขึ้นของโมเลกุลลักษณะดังกล่าว ช่วยลดโอกาสที่สารตั้งต้นโลหะจะเกิดอันตรกิริยากับแอนไอออนชนิดอื่นๆ ในสารผสม จุดเด่นของการเตรียมวัสดุโดยการเผาไหม้โซล-เจล คือ วัสดุที่ได้มีความบริสุทธิ์สูง อนุภาคขนาดเล็กและเป็นเนื้อเดียวกัน อีกทั้งยังใช้อุณหภูมิในการเผาที่ไม่สูงมากเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการเตรียมวัสดุด้วยเทคนิคอื่น



รูปที่ 2.16 การเกิดสารเชิงซ้อนระหว่างกรดซิตริกกับไอออนโลหะ [40]

โดยทั่วไปกลไกการสังเคราะห์โลหะออกไซด์ผสมจะเกิดผ่านปฏิกิริยาการเผาไหม้อัตโนมัติ (auto-combustion) ซึ่งกรดซิตริกทำหน้าที่เป็นเชื้อเพลิง (fuel) และสารรีดักแทนซ์ (reductant) ทำปฏิกิริยากับไอออนไนเตรตซึ่งทำหน้าที่เป็นสารออกซิแดนซ์ (oxidant) [8, 9] รูปที่ 2.17 แสดงปฏิกิริยาการสังเคราะห์โลหะออกไซด์ผสม SrTiO_3 ผ่านการเผาไหม้โซลเจล โดยใช้สตรอนเทียมไนเตรตและไทเทเนียมไนเตรตเป็นสารตั้งต้นโลหะ ทำปฏิกิริยาเผาไหม้กับกรดซิตริก ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสตรอนเทียมออกไซด์ และไทเทเนียมออกไซด์ จากนั้นโลหะออกไซด์ทั้งสองชนิดรวมตัวกันเป็นออกไซด์ผสมผ่านปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็น SrTiO_3



รูปที่ 2.17 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์โลหะออกไซด์ผสม SrTiO_3 ผ่านการเผาไหม้โซลเจล [8]

จากที่กล่าวมาทั้งหมด สามารถสรุปจุดเด่นและจุดด้อยของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 2.6

ตารางที่ 2.6 การเปรียบเทียบจุดเด่นและจุดด้อยของวิธีการสังเคราะห์ SrTiO₃

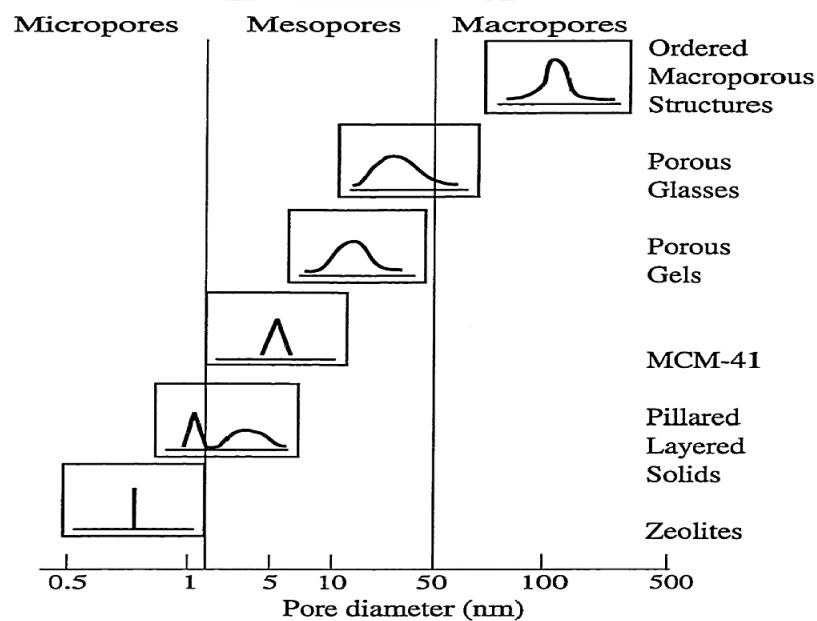
เทคนิค	จุดเด่น	จุดด้อย
ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	ขั้นตอนในการสังเคราะห์ไม่ยุ่งยาก และเสียค่าใช้จ่ายในการผลิตน้อย	วัสดุที่เตรียมได้ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน และมีสารเจือปน
วิธีโซล-เจล	ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีความบริสุทธิ์สูง อนุภาคขนาดเล็กและเป็นเนื้อเดียวกัน	การสังเคราะห์เพื่อให้ได้ออกไซด์ของโลหะผสมที่มีความบริสุทธิ์สูงทำได้ยาก เนื่องจากสารตั้งต้นโลหะแต่ละชนิดเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง เช่นเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส และการควบแน่นได้ง่าย
การเผาไหม้โซล-เจล	สามารถลดอัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและการควบแน่นของสารตั้งต้นโลหะโดยการเติมกรดอินทรีย์เป็นสารเชิงซ้อน ทำให้วัสดุที่สังเคราะห์ได้มีความบริสุทธิ์สูง อนุภาคขนาดเล็กและเป็นเนื้อเดียวกัน	การใช้กรดซिटริกจำเป็นต้องใช้ในสัดส่วนที่พอดีกับปริมาณโลหะที่ใช้ เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้โดยอาศัยออกซิเจนซึ่งมีการปลดปล่อยความร้อนออกมาส่งผลต่อการยุบตัวของรูพรุนภายในโครงสร้าง

2.8 วัสดุเมโซพอร์รัส (Mesoporous materials)

2.8.1 ความเป็นมาของวัสดุเมโซพอร์รัส

ในปัจจุบันตัวเร่งปฏิกิริยาถูกพัฒนาในรูปของวัสดุที่มีรูพรุนขนาดเล็กระดับนาโนเมตร (nanoporous materials) เนื่องจากวัสดุดังกล่าวสามารถนำไปประยุกต์ใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย อาทิเช่น การดูดซับ (adsorption) สารคัดขนาดระดับโมเลกุล (molecular sieves) ตัวกักเก็บสารชีวโมเลกุลที่สำคัญ (biomolecules encapsulation) และเป็นตัวรองรับ (support) เพื่อเพิ่มเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น นอกจากนี้จุดเด่นที่สำคัญของวัสดุชนิดนี้คือพื้นที่ผิวจำเพาะสูง จึงมีส่วนสำคัญที่ช่วยเพิ่มการกระจายตัวของตำแหน่งกัมมันต์บนตัวรองรับ และเพิ่มโอกาสการดูดซับ และการคายระหว่างสารตั้งต้นกับตำแหน่งกัมมันต์บริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้เพิ่มสมรรถนะเชิงเร่งปฏิกิริยา (catalytic performance) และสมบัติการเลือกจำเพาะ (selectivity) ได้ดีกว่าวัสดุที่ไม่มีรูพรุน (nonporous material) โดยทั่วไปการจำแนกขนาดรูพรุนตามมาตรฐาน IUPAC สามารถแบ่งออกเป็น 3 กลุ่มใหญ่ (รูปที่ 2.18) ดังนี้

- รูพรุนขนาดเล็ก (micropores) คือวัสดุที่มีขนาดรูพรุนน้อยกว่า 2 นาโนเมตร
- รูพรุนขนาดกลาง (mesopores) คือวัสดุที่มีขนาดรูพรุนระหว่าง 2 ถึง 50 นาโนเมตร
- รูพรุนขนาดใหญ่ (macropores) คือวัสดุที่มีขนาดรูพรุนมากกว่า 50 นาโนเมตร

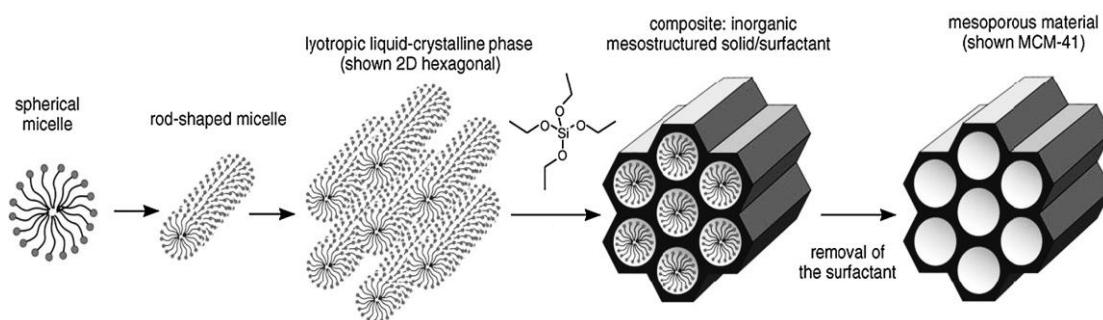


รูปที่ 2.18 การจำแนกประเภทของวัสดุที่มีรูพรุนตามมาตรฐาน IUPAC [41]

วัสดุที่มีรูพรุนขนาดเล็กและเป็นที่รู้จักกันอย่างแพร่หลาย คือ ซีโอไลต์ (zeolite) หรืออะลูมิโนซิลิเกต (aluminosilicate) ซึ่งประกอบด้วยซิลิกอน อะลูมิเนียม และออกซิเจนจัดเรียงตัวกันเป็นโครงข่าย 3 มิติ และมีพื้นที่ผิวสูงกว่า 500-800 ตารางเมตรต่อกรัม ขนาดรูพรุนประมาณ 0.4-0.8 นาโนเมตร [41] การกระจายรูพรุนอยู่ในช่วงแคบและเป็นระเบียบ ซีโอไลต์นิยมนำไปใช้เป็นตัวดูดซับ เนื่องจากมีสมบัติในการเลือกทำปฏิกิริยาตามรูปร่างของรูพรุน และสามารถเลือกให้มีการดูดซับเฉพาะบางโมเลกุลได้ ซึ่งเหมาะกับการใช้งานที่ต้องการสมบัติการเลือกจำเพาะเจาะจงต่อผลิตภัณฑ์สูง นอกจากนี้ซีโอไลต์ยังสามารถนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่สำคัญในระดับอุตสาหกรรมปิโตรเคมี อย่างไรก็ตามข้อจำกัดของการใช้วัสดุชนิดนี้คือสามารถดูดซับเฉพาะสารโมเลกุลขนาดเล็กที่สามารถแพร่ผ่านเข้าไปในรูพรุนของวัสดุได้ เนื่องจากขนาดรูพรุนมีขนาดเล็ก เป็นผลทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นในระดับจำกัด จึงเหมาะสำหรับการสังเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ที่มีโมเลกุลขนาดเล็กเท่านั้น

ดังนั้นจึงมีงานวิจัยจำนวนมากพยายามศึกษาวิธีการสังเคราะห์วัสดุที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ขึ้น เพื่อลดข้อจำกัดด้านการเร่งปฏิกิริยา โดยวัสดุชนิดใหม่ที่ถูกคิดค้นและพัฒนาต่อมาอย่างกว้างขวางคือ วัสดุเมโซพอร์ซิลิกา เช่น MCM-41 และ SBA-15 ซึ่งมีขนาดรูพรุนอยู่ในช่วง 2-50 นาโนเมตร พื้นที่ผิวจำเพาะสูงถึง 700-1,500 ตารางเมตรต่อกรัม ปริมาตรรูพรุนในช่วง 0.8-1.2 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม [41] และการจัดเรียงตัวของรูพรุนมีความเป็นระเบียบสูง จึงนิยมนำมาใช้เป็นตัวดูดซับในอุตสาหกรรมปิโตรเลียมและตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการผลิตสารประกอบไฮโดรคาร์บอนและเชื้อเพลิงทดแทน อาทิเช่น น้ำมันดีเซลสังเคราะห์และน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพ เป็นต้น

การสังเคราะห์วัสดุเมโซพอร์ซิลิกาสามารถทำได้โดยการเติมสารก่อโครงสร้าง (structure-directing agent, SDA) เพื่อช่วยในการกำหนดขนาดและโครงสร้างรูพรุน โดยการสังเคราะห์จำเป็นต้องทำในภาวะที่เหมาะสม เริ่มจากการเติมสารก่อโครงสร้างให้เกินจุดความเข้มข้นวิกฤติ (critical micelle) เพื่อให้เกิดเกาะกลุ่มกันก่อตัวเป็นรูปร่างของไมเซลล์ (micelle) ส่วนแหล่งซิลิกาจะถูกไฮโดรไลซ์ด้วยน้ำเกิดเป็นไฮโดรไลส์ซิลิเกต (hydrolyzed silicate) และเข้าไปล้อมรอบบริเวณส่วนหัวของไมเซลล์พร้อมกับเกิดอันตรกิริยากันผ่านพันธะไฮโดรเจน (hydrogen bond) หรือแรงประจุทางไฟฟ้า (electrostatic) จากนั้นไฮโดรไลส์ซิลิเกตจะเกิดการควบแน่นเป็นผนังซิลิกาล้อมรอบไมเซลล์ เมื่อนำวัสดุที่ได้ไปเผา สารก่อโครงสร้างจะสลายตัวเกิดเป็นโครงสร้างรูพรุนแบบเปิดเกิดขึ้น เป็นผลทำให้ได้วัสดุที่มีรูพรุนขนาดใหญ่และพื้นที่ผิวเพิ่มสูงขึ้น (รูปที่ 2.19)



รูปที่ 2.19 กลไกการสังเคราะห์วัสดุเมโซพอร์รัสซิลิกาชนิด MCM-41 [41]

2.8.2 การสังเคราะห์วัสดุเมโซพอร์รัส

การสังเคราะห์วัสดุเมโซพอร์รัสมีส่วนประกอบที่สำคัญ ดังนี้

1) สารตั้งต้นโลหะ/สารอนินทรีย์ (metal precursor/inorganic) เป็นโครงสร้างและองค์ประกอบหลักที่สำคัญสำหรับการสังเคราะห์วัสดุเมโซพอร์รัส โดยทั่วไปจะใช้สารตั้งต้นเป็นเกลือโลหะในรูปของสารประกอบซัลเฟต คลอไรด์ และไนเตรต เป็นต้น ส่วนสารตั้งต้นโลหะสำหรับสังเคราะห์วัสดุเมโซพอร์รัสซิลิกานิยมใช้ โซเดียมซิลิเกต (sodium silicate) และเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (tetraethyl orthosilicate) เป็นต้น

2) ตัวทำละลาย (solvent) ใช้เป็นตัวทำละลายสารตั้งต้นโลหะและสารลดแรงตึงผิว ซึ่งนิยมใช้น้ำและเอทานอล เนื่องจากความมีขั้วภายในโครงสร้างที่สูง (high polarity) ในบางงานวิจัยที่ต้องการสังเคราะห์ในสถานะที่ไม่ใช้น้ำ (non-aqueous synthesis) เพื่อลดอัตราการเกิดไฮโดรไลซิสและการควบแน่นของสารตั้งต้นโลหะ

3) กรดหรือเบส (acid or base) ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและการควบแน่นของสารตั้งต้นโลหะ และทำหน้าที่ดุลประจุระหว่างโมเลกุลของสารก่อโครงสร้างและสารตั้งต้นโลหะ เพื่อให้เกิดการก่อโครงสร้างรูพรุนตามแบบที่ต้องการ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดและเบสที่ได้รับความนิยมเพื่อนำมาใช้ในเตรียมวัสดุเมโซพอร์รัส ได้แก่ กรดไฮโดรคลอริก และ โซเดียมไฮดรอกไซด์

4) สารก่อโครงสร้าง (structure-directing agent) เป็นสารลดแรงตึงผิว (surfactant) ซึ่งมีส่วนช่วยในการกำหนดขนาดและโครงสร้างรูพรุนของวัสดุที่สังเคราะห์ได้ โดยทั่วไปสารลดแรงตึงผิวเชิงพหุขั้วสามารถแบ่งออกเป็น 3 ประเภท ได้แก่

4.1) สารลดแรงตึงผิวประจุบวก (cationic surfactant) เป็นสารลดแรงตึงผิวที่แตกตัวในน้ำจะให้ไอออนประจุบวกเกิดขึ้น เช่น ซิทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (cetyltrimethyl ammonium bromide) และ ซิทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ (cetyltrimethyl ammonium chloride) จุดเด่นของสารลดแรงตึงผิวชนิดนี้ คือ สมบัติ

การละลายที่ดี อุณหภูมิวิกฤติของไมเซลล์ (critical micelle temperature) สูง และสามารถนำไปใช้ร่วมกับตัวทำละลาย หรือสารละลายที่เป็นกรดและเบสได้อย่างดี อย่างไรก็ตามข้อเสียของการใช้สารลดแรงตึงผิวประเภทนี้ คือ มีราคาแพง และมีความเป็นพิษสูง จึงจำเป็นต้องมีการควบคุมปริมาณสัดส่วนระหว่างสารตั้งต้นโลหะต่อสารลดแรงตึงผิวในภาวะที่เหมาะสม

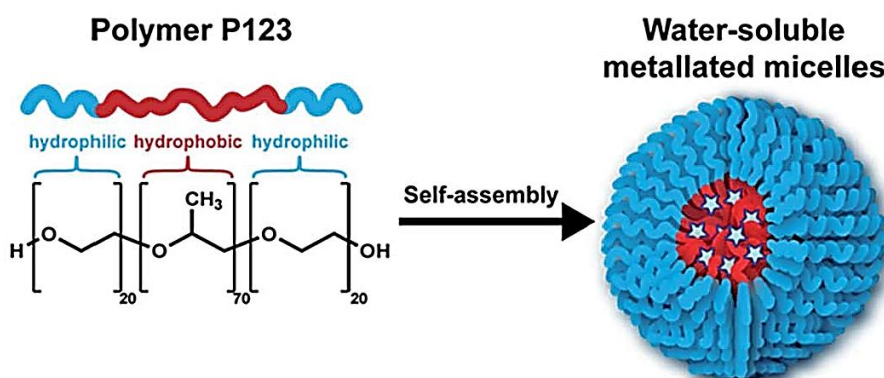
4.2) สารลดแรงตึงผิวประจุลบ (anionic surfactant) เป็นสารลดแรงตึงผิวที่แตกตัวในน้ำจะให้ไอออนประจุลบเกิดขึ้น เช่น โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (sodium dodecyl sulphate) โซเดียมโดเดซิลซัลโฟเนต (sodium dodecyl sulfonate) อย่างไรก็ตามสารลดแรงตึงผิวประจุลบไม่นิยมนำมาใช้เป็นสารก่อโครงสร้างเนื่องจากอันตรกิริยาที่ไม่แข็งแรงระหว่างสารลดแรงตึงผิวกับสารอนินทรีย์ ส่วนใหญ่ถูกนำมาใช้ร่วมกับสารลดแรงตึงผิวประจুবวกชนิดอื่นๆ (costructure-directing agent) เพื่อเพิ่มความแข็งแรงของโครงสร้างรูพรุนและขนาดรูพรุนของวัสดุมีโซพอร์ส

4.3) สารลดแรงตึงผิวไร้ประจุ (nonionic surfactant) เป็นสารลดแรงตึงผิวที่แตกตัวในน้ำจะไม่มีประจุเกิดขึ้น สารลดแรงตึงผิวชนิดนี้ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายในระดับอุตสาหกรรม เนื่องจาก ราคาถูก ไม่เป็นพิษสิ่งแวดล้อม ย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ และอุณหภูมิวิกฤติของไมเซลล์ที่ไม่สูงมากเมื่อเทียบกับสารลดแรงตึงผิวชนิดอื่นๆ ตัวอย่างสารลดแรงตึงผิวในกลุ่มนี้ที่ได้รับความนิยมเลือกใช้เป็นแม่แบบประเภทบล็อกโคพอลิเมอร์ เช่น พลูโรนิค พี123 (Pluronic P123)

2.9 สารลดแรงตึงผิวไร้ประจุชนิดบล็อกโคพอลิเมอร์

พลูโรนิค พี123 (Pluronic P123) เป็นไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ (triblock copolymer) ที่ประกอบไปด้วยหน่วยซ้ำกัน (repeating unit) ของพอลิโพรพิลีนออกไซด์ (polypropylene oxide, PPO) และ พอลิเอทิลีนออกไซด์ (polyethylene oxide, PEO) ซึ่งสามารถเขียนสูตรทั่วไปแทนโครงสร้างทางเคมีได้ดังนี้ $PEO_{20}-b-PPO_{70}-b-PEO_{20}$ จุดเด่นของบล็อกโคพอลิเมอร์ชนิดนี้คือ มีมวลโมเลกุลสูง และอุณหภูมิวิกฤติของการก่อตัวเป็นไมเซลล์ต่ำ เมื่อนำมาใช้เป็นสารก่อโครงสร้างจะทำให้ได้วัสดุที่มีขนาดรูพรุนใหญ่ขึ้น (4-20 นาโนเมตร) เมื่อเทียบกับบล็อกโคพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ [10, 42] นอกจากนี้ภายในโครงสร้างของพลูโรนิค พี123 ยังประกอบด้วยส่วนที่ชอบน้ำ (hydrophilic) และไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) เมื่อนำมาละลายในสารละลายที่มีขั้วจำพวกน้ำหรือเอทานอล ส่วนหัว (head group) หรือส่วนที่ชอบน้ำของไมเซลล์จะเกิดอันตรกิริยาอย่างอ่อนกับสารละลายที่มีสภาพขั้วผ่านพันธะไฮโดรเจน และโมเลกุลส่วนที่ชอบน้ำจะเกาะกันล้อมรอบโมเลกุลที่ไม่ชอบน้ำ [42] ส่งผลให้

เกิดก่อตัวเป็นรูปร่างของไมเซลล์ผ่านการประกอบตัวเองของแม่แบบกลาง (neutral template self-assembly) ซึ่งสามารถเกาะกลุ่มกันเป็นรูปทรงกลม หรือกลมรี ขึ้นกับความเข้มข้นของสารก่อโครงสร้างหรือสารลดแรงตึงผิวในตัวทำละลาย (รูปที่ 2.20)



รูปที่ 2.20 การประกอบตัวเองของพลูโรนิค พี123 ในสารละลายที่มีขี้ [43]

ในปัจจุบันพลูโรนิค พี123 เป็นที่รู้จักอย่างกว้างขวางและถูกเลือกนำมาใช้เป็นแม่แบบอย่างอ่อน (soft template) เพื่อเพิ่มขนาดรูพรุนและพื้นที่ผิวของโลหะออกไซด์หลายชนิด (ตารางที่ 2.7)

ตารางที่ 2.7 ตัวอย่างโลหะออกไซด์ที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบมิโซพอร์ส โดยใช้พลูโรนิค พี123 เป็นสารก่อโครงสร้าง [44]

Oxide	Inorganic precursor	Wall structure	Pore size (nm)	BET Surface area (m ² g ⁻¹)
Al ₂ O ₃	AlCl ₃	amorphous	14	300
Nb ₂ O ₅	NbCl ₅	Nb ₂ O ₅	5	196
SiO ₂	SiCl ₄	amorphous	12	810
Ta ₂ O ₅	TaCl ₅	Ta ₂ O ₅	3.5	165
TiO ₂	TiCl ₄	anatase	6.5	205
WO ₃	WCl ₆	WO ₃	12.1	36
ZrO ₂	ZrCl ₄	ZrO ₂	5.8	150
SrTiO ₃	SrCl ₄ /TiCl ₄	amorphous	5	495

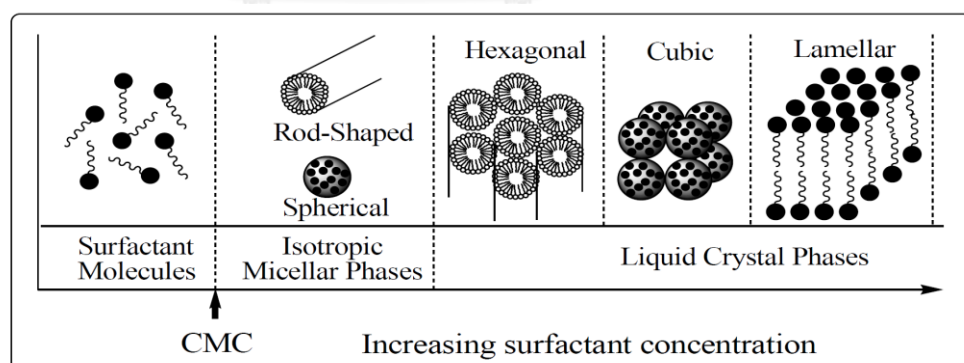
2.10 การสังเคราะห์วัสดุไฮพอร์สด้วยสารลดแรงตึงผิวไร้ประจุ

กระบวนการในการสังเคราะห์วัสดุไฮพอร์สโดยใช้สารลดแรงตึงผิวไร้ประจุประกอบด้วย 3 ขั้นตอน ดังนี้

- เคมีไมเซลล์ (micelle chemistry)
- กระบวนการโซล-เจล (sol-gel process)
- การอบแห้ง และการเผาที่อุณหภูมิสูง (drying and calcination)

1) เคมีไมเซลล์ (Micelle chemistry)

เริ่มจากการนำสารก่อโครงสร้างชนิดโคพอลิเมอร์แบบบล็อกมาละลายในตัวทำละลายที่มีขั้ว เช่น น้ำหรือเอทานอล จากนั้นบริเวณส่วนหัวของไมเซลล์ซึ่งมีสภาพชอบน้ำจะเกาะกันเป็นกลุ่มในสารละลายตัวกลาง พร้อมเกิดอันตรกิริยากับสารละลายที่มีสภาพขั้วด้วยพันธะไฮโดรเจนส่งผลให้เกิดก่อตัวเป็นรูปร่างของไมเซลล์ผ่านการประกอบตัวเองของแม่แบบที่เป็นกลาง ซึ่งลักษณะการก่อตัวเป็นรูปร่างของไมเซลล์ ขึ้นกับความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวในตัวทำละลายที่ใช้ในการสังเคราะห์ (รูปที่ 2.21) นอกจากนี้ลักษณะการจัดเรียงตัวของไมเซลล์ยังขึ้นกับสภาวะที่ใช้ในการทดลอง อาทิเช่น สภาพกรด-เบส อุณหภูมิ และธรรมชาติของสารก่อโครงสร้างที่ใช้ในการสังเคราะห์

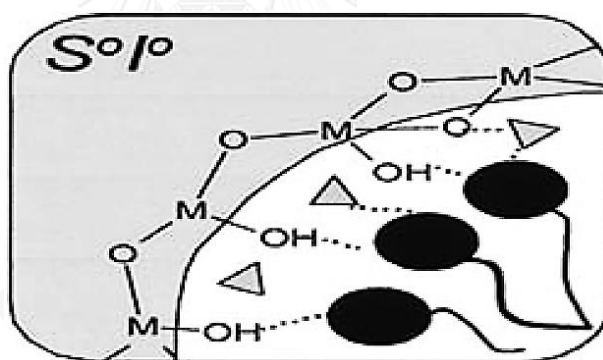


รูปที่ 2.21 รูปแบบการประกอบตัวเองของไมเซลล์ขึ้นกับความเข้มข้นวิกฤติ [41]

2) กระบวนการโซล-เจล (Sol-gel process)

ในขั้นตอนของกระบวนการโซล-เจล เริ่มจากสารตั้งต้นโลหะจะถูกไฮโดรไลซ์ด้วยน้ำ ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ได้อนุภาคของเหลวขนาดเล็กที่เรียกว่า โซล และเมื่อความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวและภาวะอื่นๆเหมาะสม (กรด-เบส อุณหภูมิ และสัดส่วนของสารลดแรงตึงผิวต่อสารตั้งต้นโลหะ) สารลดแรงตึงผิวและโซลจะรวมตัวกันเป็นมีโซเฟส (mesophase) โดยโซลจะอยู่รอบล้อมส่วนที่มีสภาพผิวของสารลดแรงตึงผิวผ่านพันธะไฮโดรเจน จากนั้นโซล จะเกิดการรวมตัวกันเป็นเจลที่มีลักษณะเป็นโครงข่ายร่างแห พร้อมกับเกิดการขยายตัว ภายในโครงสร้าง ผ่านกลไกการควบแน่น (condensation polymerization) ซึ่งเป็นวัฏภาค ที่มีสมบัติระหว่างของแข็งกับของเหลว โดยในกระบวนการสังเคราะห์ในขั้นตอนนี้อาจใช้กรด หรือเบสอินทรีย์ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาให้สูงขึ้น

จากรูปที่ 2.22 แสดงตัวอย่างการเกิดอันตรกิริยาระหว่างเจลกับส่วนที่มีสภาพผิวของสารลดแรงตึงผิวไร้ประจุผ่านพันธะไฮโดรเจน สามารถเขียนสัญลักษณ์แทนด้วย S°/I° โดย S° คือ สารลดแรงตึงผิวไร้ประจุ ส่วน I° คือ สารตั้งต้นโลหะอินทรีย์ไร้ประจุ



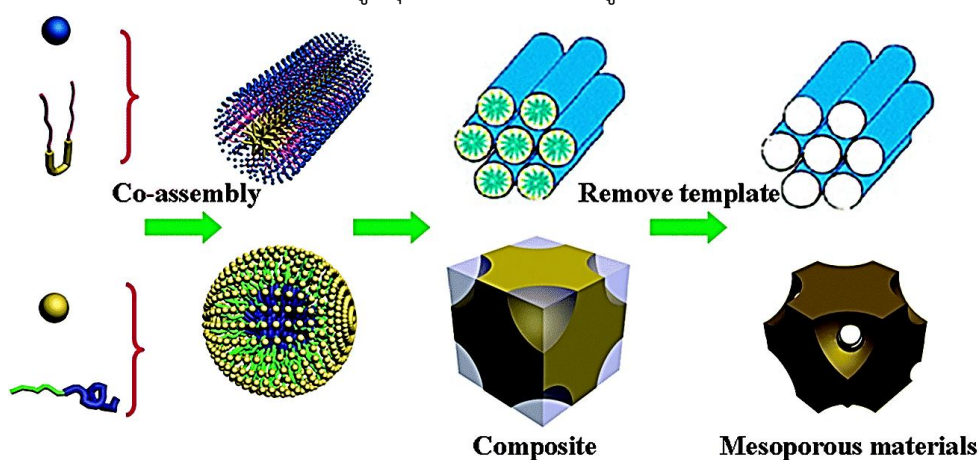
รูปที่ 2.22 การเกิดอันตรกิริยาระหว่างเจลกับส่วนหัวของไมเซลล์ผ่านพันธะไฮโดรเจน [41]

3) การอบแห้ง และการเผาที่อุณหภูมิสูง (Drying and calcination)

ขั้นตอนต่อมาเป็นการกำจัดน้ำหรือเอทานอลที่อยู่ระหว่างชั้นเจลและไมเซลล์ด้วยการอบให้ความร้อนในภาวะที่เหมาะสม เมื่อตัวทำละลายที่อยู่ในโครงข่ายถูกระเหยไปทำให้สารก่อโครงข่ายมีความเข้มข้นสูงขึ้น พร้อมกับเกิดการประกอบตัวเองเป็นแม่แบบ โครงสร้างมีโซและวัฏภาคผลึกเหลว (liquid-crystal phase) ในสารอินทรีย์ ทำให้ได้วัสดุ โครงสร้างรูพรุนแบบมีโซพอร์สที่มีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ [10]

ขั้นตอนสุดท้าย เป็นขั้นตอนการเผาให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูง ซึ่งความร้อนจากการเผามีส่วนช่วยกำจัดสารก่อโครงข่าย รวมทั้งไอออนบวกและไอออนลบที่ไม่เสถียร ส่งผลให้

ได้วัสดุที่มีรูพรุนแบบเปิดจำนวนมากภายในโครงสร้าง พร้อมกับแปรสภาพของอสังฐานโลหะเป็นผลึกโลหะออกไซด์ ซึ่งช่วยเพิ่มความแข็งแรงเชิงกลและเสถียรภาพเชิงความร้อนให้กับโลหะออกไซด์ที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบมีโซพอร์ส (รูปที่ 2.23)



รูปที่ 2.23 การก่อตัวของโครงสร้างรูพรุนของวัสดุมีโซพอร์ส [10]

2.11 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Xuewen และคณะ [38] ศึกษาการสังเคราะห์ SrTiO_3 โดยวิธีการเตรียมแบบวิธีโซล-เจล และศึกษาผลของปริมาณกรดแอซิดิก (CH_3COOH) ผู้วิจัยเลือกใช้ไทเทเนียมบิวทอกไซด์ ($\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_4)_4$) และสตรอนเทียมไนเตรต (SrNO_3) เป็นสารตั้งต้นโลหะในปฏิกิริยา กำหนดภาวะการทดลองดังนี้ อัตราส่วนโดยโมลของ Sr ต่อ Ti เท่ากับ 1:1 และอัตราส่วนโดยโมลของ Sr ต่อ CH_3COOH เท่ากับ 1:10 และ 1:15 จากการทดลองพบว่า อัตราส่วนโดยโมลของ Sr ต่อ CH_3COOH เท่ากับ 1:10 ปรากฏวัฏภาคของ SrTiO_3 ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ cubic perovskite และปรากฏสารประกอบ SrCO_3 เป็นวัฏภาคเจือปนเกิดขึ้นจำนวนมาก เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของ Sr ต่อ CH_3COOH เท่ากับ 1:15 พบว่าความเข้มพิกของวัฏภาค SrTiO_3 สูงขึ้น พร้อมกับการลดลงของวัฏภาค SrCO_3 นอกจากนี้การเพิ่มอุณหภูมิในการเผา 900 องศาเซลเซียส ส่งผลให้ความเข้มพิกของวัฏภาค SrTiO_3 เพิ่มสูงขึ้น ชี้ให้เห็นถึงระดับความเป็นผลึกที่เพิ่มมากขึ้น รวมทั้งสารประกอบ SrCO_3 ที่เป็นวัฏภาคเจือปนหายไป

Klaytae และคณะ [9] ศึกษาการสังเคราะห์ SrTiO_3 โดยวิธีการเตรียมแบบการเผาไหม้โซล-เจล และศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของกรดซिटริกต่อโลหะรวม (Sr+Ti) เท่ากับ 1:1 และ 3:1 ที่ส่งผลต่อสมบัติเชิงโครงสร้างของวัสดุที่สังเคราะห์ได้ จากผลการทดลองพบว่า อัตราส่วนโดยโมลของกรดซิทริกต่อโลหะรวม เท่ากับ 3:1 ส่งผลให้ความเข้มพิกของวัฏภาค SrTiO_3 ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ cubic perovskite เพิ่มสูงขึ้น และปรากฏสารประกอบ SrCO_3 เป็นวัฏภาคเจือปนเกิดขึ้น

เล็กน้อย การกำจัดวัฏภาคเจือปนโดยนำมาล้างด้วยกรดไนตริก และน้ำกลั่น จากนั้นนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส พบว่าวัฏภาคของ SrCO_3 ลดลงอย่างเห็นได้ชัด

Lee และคณะ [45] ศึกษาการสังเคราะห์ไทเทเนียมออกไซด์ (TiO_2) และไนโอเบียมออกไซด์ (Nb_2O_5) ที่มีรูพรุนแบบมีโซพอร์ส ซึ่งถูกเตรียมด้วยวิธีโซล-เจลแบบระบบไม่ใช้น้ำ (non-hydrolytic sol-gel) ร่วมกับเคมีรวมตัวของแม่แบบอย่างอ่อนและแข็ง (combined assembly by soft and hard chemistries) โดยการเติมไดบลิคพอลิเมอร์ชนิดพอลิไอโซพรีน-เอทิลีนออกไซด์ (PI-*b*-PEO) ทำหน้าที่เป็นสารก่อโครงสร้าง เมื่อนำเจลของสารผสมที่ได้จากการสังเคราะห์ไปเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ภายใต้ภาวะแก๊สอาร์กอน โดย PEO ซึ่งเป็นส่วนที่มีขี้จะเกิดการสลายตัวพร้อมกับเกิดการก่อตัวของฟลิกโลหะออกไซด์ ในขณะเดียวกันส่วนที่ไม่มีขี้หรือ PI ที่มีองค์ประกอบของคาร์บอนเป็นจำนวนมากจะเกิดการแปรสภาพให้อยู่ในรูปของคาร์บอนอสัณฐาน (amorphous carbon) เนื่องมาจากการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ ซึ่งลักษณะคาร์บอนที่เกิดขึ้นทำหน้าที่เป็นตัวรองรับชนิดแข็ง (rigid support) เสมือนทำหน้าที่เป็นแม่แบบอย่างแข็ง เพื่อรักษาและป้องกันการยุบตัวของรูพรุนในระหว่างการเผาให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูง

Rashtizadeh และคณะ [46] ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองโดยใช้ SrTiO_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบส ซึ่งเตรียมโดยวิธีโซล-เจล ศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Sr ต่อ Ti เท่ากับ 0.4:1 ถึง 1:1 โดยภาวะที่เหมาะสมสำหรับทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน คือ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 15:1 อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาเท่ากับ 60 องศาเซลเซียส เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาเท่ากับ 15 นาที จากการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของ Sr ต่อ Ti เท่ากับ 0.8:1 ผลได้ FAME มีค่าสูงสุดเท่ากับ 98 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เมื่ออัตราส่วนโดยโมลของ Sr ต่อ Ti เท่ากับ 0.8:1 ซึ่งเป็นผลจากการเพิ่มปริมาณ Sr^{2+} ที่ทำหน้าที่เป็นวัฏภาคกัมมันต์ อย่างไรก็ตามออกไซด์ผสม Sr และ Ti มีพื้นที่ผิวต่ำเท่ากับ 1.329 ตารางเมตรต่อกรัม

Lee และคณะ [30] ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันสบู่ดำโดยใช้ออกไซด์ผสมแคลเซียมและแลนทานัม ($\text{CaO-La}_2\text{O}_3$) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ ซึ่งถูกเตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วม (co-precipitation) โดย CaO ทำหน้าที่เป็นวัฏภาคกัมมันต์ ส่วน La_2O_3 ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวสนับสนุนของตัวเร่งปฏิกิริยากำหนดภาวะในการทดลอง ใช้อัตราส่วนโดยโมล Ca ต่อ La เท่ากับ 0.5:1 ถึง 10:1 สำหรับภาวะที่เหมาะสมสำหรับทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน คือ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 25:1 อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาเท่ากับ 160 องศาเซลเซียส เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาเท่ากับ 3 ชั่วโมง จากผลการทดลองพบว่าการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อแลนทานัมเท่ากับ 0.8 ส่งผลให้สภาพเบสของ $\text{CaO-La}_2\text{O}_3$ เท่ากับ 3198 ไมโครโมลต่อกรัม อีกทั้ง

ผลได้ของ FAME มีค่าสูงสุดเท่ากับ 98 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักซึ่งเป็นผลจากการเพิ่มปริมาณ Ca^{2+} ที่ทำหน้าที่เป็นวัฏภาคกัมมันต์ จึงส่งผลทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมรรถนะเชิงเร่งที่ดีขึ้น

Yan และคณะ [31] ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันปรุงอาหารใช้แล้ว(waste cooking oil) โดยใช้ออกไซด์ผสมซิงก์และแลนทานัม ($\text{ZnO-La}_2\text{O}_3$) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ ซึ่งถูกเตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วม กำหนดภาวะในการทดลองใช้อัตราส่วนโดยโมล Zn ต่อ La เท่ากับ 1:0, 1:1, 3:1, 9:1 และ 0:1 อุณหภูมิในการเผาเท่ากับ 450 องศาเซลเซียส และภาวะที่เหมาะสมสำหรับทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน คือ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 36:1 อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาเท่ากับ 170 องศาเซลเซียส เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาเท่ากับ 1 ชั่วโมง จากการทดลองพบว่าที่อัตราส่วนโดยโมลของ Zn และ La เท่ากับ 3:1 ซึ่งเป็นภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและให้ผลได้ของ FAME สูงสุด เท่ากับ 95 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

Sun และคณะ [32] ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันสุบุด้าโดยใช้ออกไซด์ผสมเซอร์โคเนียมและแลนทานัม ($\text{ZrO-La}_2\text{O}_3$) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ ซึ่งถูกเตรียมโดยวิธีอิมเพกเนชันแบบเปียกพอดิ (incipient wetness impregnation) โดย ZrO ทำหน้าที่เป็นตัวรองรับ ส่วน La_2O_3 ซึ่งทำหน้าที่เป็นวัฏภาคกัมมันต์ กำหนดปริมาณของ La^{3+} เท่ากับ 7 ถึง 28 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก สำหรับภาวะที่เหมาะสมสำหรับทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน คือ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 30:1 อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาเท่ากับ 200 องศาเซลเซียส เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาเท่ากับ 3 ชั่วโมง พบว่าเมื่อปริมาณ La เพิ่มขึ้นเท่ากับ 28 เปอร์เซ็นต์ส่งผลให้ผลได้ของ FAME มีค่าสูงสุด 84.9 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งเป็นผลจากการเพิ่มปริมาณ La^{3+} ที่ทำหน้าที่เป็นวัฏภาคกัมมันต์ จึงส่งผลให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมรรถนะเชิงเร่งปฏิกิริยาที่ดีขึ้น

Liu และคณะ [34] ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลือง (soybean oil) โดยใช้ออกไซด์ผสมซิงก์อะลูมินาต (zinc aluminate, ZnAl_2O_4) ที่ถูกเติมด้วย La เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกเตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วม เพื่อศึกษาผลของปริมาณแลนทานัมที่เติมลงบนออกไซด์ผสมซิงก์อะลูมินาต (ZnAl_2O_4) กำหนดปริมาณของ La เท่ากับ 1.5 ถึง 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อุณหภูมิในการเผาเท่ากับ 700 องศาเซลเซียส จากการทดลองพบว่าการเพิ่มปริมาณ La ที่เติมลงบนโครงสร้างของ ZnAl_2O_4 เท่ากับ 18.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ส่งผลให้สภาพเบสของ ZnAl_2O_4 มีค่าเท่ากับ 140.5 ไมโครโมลต่อกรัม อีกทั้งผลได้ของ FAME มีค่าสูงสุดเท่ากับ 97.88 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก นอกจากนี้การเพิ่มปริมาณ La^{3+} ที่เติมลงบนโครงสร้าง ZnAl_2O_4 ส่งผลทำให้เกิดความไม่สมบูรณ์ในโครงสร้างผลึกของซิงก์อะลูมินาต หรือเป็นบริเวณที่มีปริมาณตำแหน่งกัมมันต์สูงสุด เมื่อเปรียบเทียบกับบริเวณอื่นบนโครงสร้างผลึก

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 สารเคมีที่ใช้

3.1.1 สารเคมีในการสังเคราะห์สตรอนเทียมไททาเนตเจือด้วยแลนทานัม

1. แลนทานัมไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (Lanthanum nitrate hexahydrate: $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AR grade, 99%, Fluka)
2. สตรอนเทียมไนเตรต (Strontium nitrate: $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, AR grade, 99%, Aldrich)
3. ไทเทเนียมบิวทอกไซด์ (Titanium butoxide: $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, AR grade, 97% Aldrich)
4. กรดซิตริก (Citric acid : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ AR grade, 99%, Ajax Finechem)
5. พลูโรนิค พี123 (Pluronic P123, AR grade, Aldrich)
6. เอทานอล (Ethanol: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, AR grade, 99.5%, Merck)
7. กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid: HCl, AR grade, 37%, Merck)
8. น้ำกลั่น (DI water)

3.1.2 สารเคมีในการศึกษาสภาพเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Hammett indicator

1. เมทิลเรด (Methyl red)
2. นิวทรอลเรด (Neutral red)
3. โบรโมไทมอลบลู (Bromothymol blue)
4. ฟีนอล์ฟทาลีน (Phenolphthalein)
5. 2,4-ไดไนโตรอะนิลีน (2,4-Dinitroaniline)
6. 4-ไนโตรอะนิลีน (4-Nitroaniline)
7. กรดเบนโซอิก (Benzoic acid: $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$, AR grade, 99%, Aldrich)
8. เมทานอล (Methanol: CH_3OH , AR grade, 99%, Merck)

3.1.3 สารเคมีในการศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน

1. น้ำมันปาล์มกลั่นบริสุทธิ์ (Refined bleached deodorized palm oil, Chumporn Palm Oil Industries Co., Ltd.)
2. เมทานอล (Methanol: CH_3OH , Commercial grade, 99.8%, Zen point)
3. โซเดียมซัลเฟต (Sodium sulfate: Na_2SO_4 , AR grade, 99%, Aldrich)
4. เมทิลเฮปตะเดคาโนเอต (Methyl heptadecanoate: $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$, Standard grade, 99.5%, Fluka)
5. นอร์มัลเฮปเทน (n-Heptane: C_7H_{16} , AR grade, 99.9%, Merck)

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้

1. ปีกเกอร์ ขนาด 50 150 และ 250 มิลลิลิตร
2. ขวดรูปชมพู่ ขนาด 250 มิลลิลิตร
3. ขวดก้านกลม ขนาด 250 มิลลิลิตร
4. กระบอกตวง ขนาด 10 และ 25 มิลลิลิตร
5. หลอดหยด
6. แท่งกวนแม่เหล็ก
7. แท่งคนสาร
8. กรวยกรอง
9. กระดาษกรองเบอร์ 42
10. เครื่องปฏิกรณ์อโตคลอว์ (autoclave reactor)
11. โถดูดความชื้น (desiccator)
12. อ่างน้ำมันซิลิโคน (silicone oil bath)
13. ถ้วยกระเบื้องทนความร้อน (crucible)
14. เครื่องกวนแม่เหล็ก (magnetic stirrer)
15. เทอร์โมคัปเปิลสำหรับวัดอุณหภูมิ (thermocouple)
16. เครื่องปั่นเหวี่ยง (centrifuge)
17. เครื่องระเหยแบบหมุน (rotary evaporator)
18. ตู้อบไฟฟ้า (electric oven)
19. เตาเผาความร้อนสูง (muffle furnace)

3.3 การเตรียมสตรอนเทียมไททานเตเจ็ด้วยแลนทานัม

(1) ชั่ง $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ปริมาณ 3.4 กรัม และ HCl ปริมาณ 1.6 กรัม ผสมรวมกันในขวดรูปชมพู่ ขนาด 250 มิลลิลิตร กวนที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 1 ชั่วโมง สารผสมที่ได้มีสีเหลืองใส

(2) ชั่ง Pluronic P123 ปริมาณ 1 กรัม ละลายในเอทานอล ปริมาณ 12 กรัม ในบีกเกอร์ ขนาด 250 มิลลิลิตร กวนที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ได้สารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน

(3) เตรียมสารละลายโลหะผสมระหว่าง $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ กับ $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ในอัตราส่วนโดยโมล ที่คำนวณได้ในตารางที่ 3.2 ผสมกับกรดซิตริก ปริมาณ 3.4 กรัม นำไปละลายในน้ำกลั่น (12 กรัม) กวนที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ของผสมที่ได้มีลักษณะใสไม่มีสี

ตารางที่ 3.1 จำนวนโมลของ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ และ $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ที่ใช้ในการเตรียม MST และ LMSTs

Material	Mole	
	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
MST	0	1
LMST-0.1	0.1	0.9
LMST-0.25	0.2	0.8
LMST-0.43	0.3	0.7
LMST-0.67	0.4	0.6
LMST-1	0.5	0.5
LMST-3	0.75	0.25
LT	1	0

(4) เทสารละลายในข้อ (2) ลงในขวดรูปชมพู่ที่มีสารผสมไทเทเนียมที่เตรียมได้จากข้อ (1) กวนที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

(5) เทสารละลายในข้อ (3) ลงในสารผสมในข้อ (4) กวนที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

(6) นำของผสมที่เตรียมได้ไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมงเพื่อกำจัดน้ำและเอทานอล ตัวอย่างที่ได้มีลักษณะเป็นเจลของแข็งสีเหลือง

(7) นำเจลของแข็งที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ในภาวะอากาศ โลหะออกไซด์ผสมที่ผ่านการเผา เขียนแทนด้วย LMST-x โดยที่ x คือ อัตราส่วนโดยโมลของ

La^{3+} ต่อ Sr^{2+} ส่วนการสังเคราะห์ตัวอย่างที่ไม่เติม $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เขียนแทนด้วย MST และตัวอย่างที่ไม่เติม $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ เขียนแทนด้วย LT

3.4 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของ MST และ LMSTs

3.4.1 เครื่องวิเคราะห์ทางความร้อนระบบรวม: Simultaneous thermal analyzer (STA)

การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนเป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักและความเสถียรของวัสดุเมื่อได้รับความร้อน เครื่อง STA ที่ใช้วิเคราะห์ในงานวิจัยนี้ ยี่ห้อ NETZSCH รุ่น STA 449 F3 (รูปที่ 3.1) โดยชั่งตัวอย่างประมาณ 25 มิลลิกรัม บนภาชนะรองรับตัวอย่าง ซึ่งเชื่อมต่อกับเครื่องชั่งละเอียดที่มีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงสูง กำหนดภาวะในการวิเคราะห์ไว้ดังนี้ อุณหภูมิที่ใช้ทดสอบ ในช่วง 25 ถึง 1000 องศาเซลเซียส อัตราการเพิ่มอุณหภูมิเท่ากับ 8 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้ภาวะอากาศที่อัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่อนาที

ผลการวิเคราะห์แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง น้ำหนักที่สูญหายไป (weight loss, TG) และ อัตราการสูญเสียน้ำหนักของวัสดุที่เปลี่ยนแปลงไปในช่วงอุณหภูมิต่างๆ สำหรับงานวิจัยนี้ข้อมูลที่ได้สามารถนำไปวิเคราะห์กลไกการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพและเคมีของวัสดุ ซึ่งเกี่ยวข้องกับ กระบวนการดูด (endothermic) และการคายพลังงาน (exothermic) เช่น อุณหภูมิในการสลายตัว (decomposition) และอุณหภูมิการเกิดผลึก (crystallization) เป็นต้น

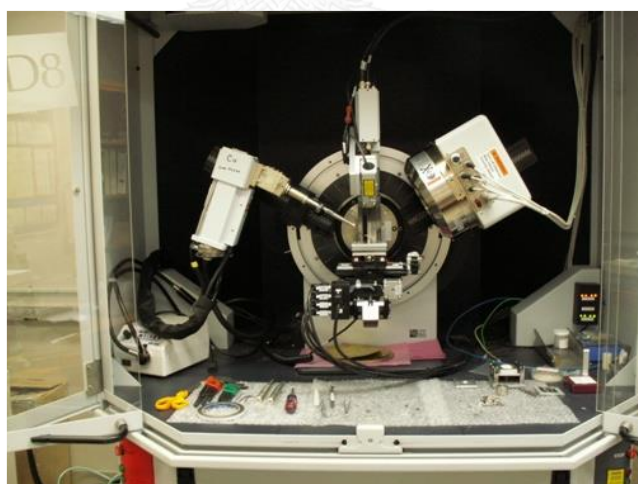


รูปที่ 3.1 เครื่อง Simultaneous thermal analyzer (STA) ยี่ห้อ NETZSCH รุ่น STA 449 F3

3.4.2 เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์: X-ray diffractometer (XRD)

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ หรือ X-ray diffraction เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างหรือวิฤภาคผลึกของวัสดุแบบไม่ทำลายชิ้นงานตัวอย่าง เครื่อง XRD ที่ใช้วิเคราะห์ในงานวิจัยนี้ ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 Discover (รูปที่ 3.2) กำหนดภาวะในการวิเคราะห์ไว้ดังนี้ ความยาวคลื่นรังสีเอกซ์ (Cu K α) เท่ากับ 1.5406 อังสตรอม แรงดันไฟฟ้าเท่ากับ 40 กิโลโวลต์ กระแสไฟฟ้าเท่ากับ 40 มิลลิแอมแปร์ อัตราการสแกนเท่ากับ 0.02 ดีกรีต่อวินาที และมุมตกกระทบ (2θ) ในช่วง 5 ถึง 80 ดีกรี การวิเคราะห์เริ่มจากการเตรียมตัวอย่าง (ประมาณ 1 ถึง 2 กรัม) บนภาชนะรองรับตัวอย่าง (sample holder) โดยเกลี่ยให้ผิวของตัวอย่างเรียบเสมอกับขอบของภาชนะรองรับตัวอย่าง จากนั้นนำไปประกอบบนแท่นวางตัวอย่างของเครื่อง

ผลการวิเคราะห์แสดงเป็นรูปแบบ XRD (XRD pattern) ซึ่งพล็อตระหว่างมุม 2θ และสัญญาณการตรวจนับ (count per second, cps) สำหรับงานวิจัยนี้ข้อมูลที่ได้สามารถระบุระดับความเป็นผลึก (crystallinity) โครงสร้างผลึก (crystal structure) และองค์ประกอบวิฤภาคของตัวอย่างโดยเทียบจากฐานข้อมูล (library patterns) นอกจากนี้ยังให้ข้อมูลเกี่ยวกับระยะระหว่างระนาบ (d-spacing) ขนาดเซลล์หน่วย (unit cell parameter) และขนาดผลึกเฉลี่ย (average crystallite size) ของวัสดุ MST และ LMSTs



รูปที่ 3.2 เครื่อง X-ray diffractometer ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 Discover

(1) ระยะระหว่างระนาบ สามารถคำนวณได้จากเงื่อนไขการเลี้ยวเบนของรังสี (รูปที่ 3.2) ตามสมการของแบรจจ์ (Bragg's Equation) ดังแสดงในสมการที่ 3.1

$$d \sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

- เมื่อ d คือ ระยะระหว่างระนาบ, อังสตรอม (interplanar spacing, Å)
 λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์, อังสตรอม (wavelength, Å)
 θ คือ มุมตกกระทบของรังสีเอกซ์กับระนาบผลึก, ดีกรี (angle between the X-Ray and lattice plane, degree)
 n คือ จำนวนเต็มแทนอันดับการเลี้ยวเบน ($n=1$)

(2) ขนาดเซลล์หน่วย สามารถคำนวณได้จากการเลือกระนาบผลึก (crystal plane) ของวัสดุที่สนใจ สำหรับงานวิจัยนี้เลือกคำนวณจากระนาบผลึก (110) ของวัสดุ SrTiO₃ ที่มีเซลล์หน่วยแบบลูกบาศก์ จึงคำนวณได้จากสมการที่ 3.2

$$a_0 = d_{hkl} \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3.2)$$

- เมื่อ a_0 คือ ขนาดเซลล์หน่วย, อังสตรอม (unit cell parameter, Å)
 d_{hkl} คือ ระยะระหว่างระนาบ, อังสตรอม (interplanar spacing, Å)
 hkl คือ ดัชนีระนาบผลึก

(3) ขนาดผลึกเฉลี่ย สามารถคำนวณได้จากการเลือกระนาบผลึก (110) ที่เป็นตัวแทนของวัสดุ SrTiO₃ ตามสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation)

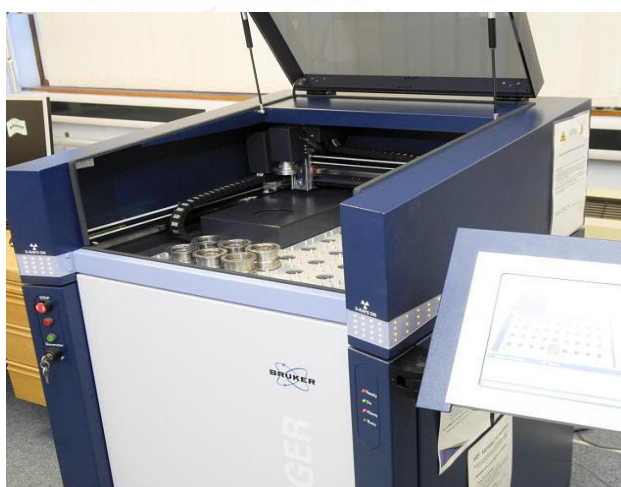
$$D_p = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.3)$$

- เมื่อ D_p คือ ขนาดผลึกเฉลี่ย, อังสตรอม (crystallite size, Å)
 K คือ แฟกเตอร์รูปทรง (shape factor) ในกรณีผลึกทรงลูกบาศก์ มีค่าเท่ากับ 0.94
 β คือ ความกว้างที่ความสูงครึ่งหนึ่งของพีค, เรเดียน (full width at half maximum, radian)

3.4.3 เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปีแบบกระจายความยาวคลื่น: Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry (WDX)

เทคนิค X-ray fluorescence spectrometry แบบระบบกระจายความยาวคลื่น (Wavelength dispersion system) เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์องค์ประกอบธาตุในเชิงคุณภาพและปริมาณ สามารถวิเคราะห์ตัวอย่างที่มีสถานะของแข็งและของเหลวแบบไม่ทำลายตัวอย่าง เครื่อง WDX ที่ใช้วิเคราะห์ในงานวิจัยนี้ ยี่ห้อ Bruker รุ่น S8 Tiger (รูปที่ 3.3) การวิเคราะห์เริ่มจากผสมตัวอย่างกับกรดบอริก (boric acid) ที่อัตราส่วน 1 ต่อ 1 นำไปอัดเป็นแผ่น โดยให้ผิวของตัวอย่างเรียบเสมอกับขอบของภาชนะรองรับ จากนั้นตัวอย่างที่เตรียมได้นำไปประกอบบนแท่นวางตัวอย่างของเครื่อง ภายใต้ภาวะสุญญากาศ

ผลการวิเคราะห์แสดงในรูปของความยาวคลื่นหรือปริมาณของรังสีเอกซ์ที่วัดได้จากลักษณะเฉพาะตัวของแต่ละธาตุหรือองค์ประกอบที่มีในสารตัวอย่าง ซึ่งปริมาณความเข้มของรังสีที่วัดได้แสดงผลเป็นสัญญาณการตรวจนับเทียบจากฐานข้อมูล โดยความเข้มข้นของรังสีขึ้นกับปริมาณธาตุที่วิเคราะห์ สำหรับงานวิจัยนี้ข้อมูลที่ได้นำไปวิเคราะห์องค์ประกอบโลหะที่กระจายตัวบนพื้นผิว และอัตราส่วนของปริมาณโลหะที่เปลี่ยนแปลงไปของวัสดุ MST และ LMSTs นอกจากนี้สำหรับการนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา การวิเคราะห์องค์ประกอบยังเป็นตัวกำหนดปริมาณตำแหน่งกัมมันต์ที่อยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา อีกทั้งยังสามารถใช้อธิบายการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากผ่านการใช้งาน



รูปที่ 3.3 เครื่อง Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometer
ยี่ห้อ Bruker รุ่น S8 Tiger

3.4.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดฟิลด์อีมิชัน: Field emission scanning electron microscope (FE-SEM)

เทคนิค Field emission scanning electron microscopy เป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาสัณฐานวิทยา (morphology) เพื่อพิสูจน์ทราบลักษณะรูปร่าง ขนาดอนุภาค รวมทั้งให้ข้อมูลเกี่ยวกับลักษณะพื้นผิวของวัสดุ อาทิเช่น การจัดเรียงตัวและการกระจายตัวของอนุภาคผลึก เครื่อง FE-SEM ที่ใช้วิเคราะห์ในงานวิจัยนี้ ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-6301F (รูปที่ 3.4) มีการติดตั้งแหล่งกำเนิดพลังงานแบบ cold field emission electron แรงดันไฟฟ้าเท่ากับ 30 กิโลโวลต์ และมีกำลังขยายสูงถึง 300000 เท่า การวิเคราะห์เริ่มจากการเตรียมตัวอย่าง (ประมาณ 0.5 ถึง 1 มิลลิกรัม) โรยบนภาชนะทองเหลืองที่มีคาร์บอนเป็นตัวรองรับ โดยไม่ผ่านการเคลือบผิว จากนั้นนำไปประกอบบนแท่นวางตัวอย่างของเครื่อง

ผลการวิเคราะห์แสดงในรูปของภาพสามมิติของพื้นผิวตัวอย่างในบริเวณที่ต้องการในช่วงกำลังขยาย 50000 ถึง 300000 เท่า สำหรับงานวิจัยนี้ข้อมูลที่ได้สามารถระบุขนาด รูปร่างของอนุภาค และการกระจายขนาดอนุภาคบนพื้นผิววัสดุ MST และ LMSTs อีกทั้งยังสามารถพิสูจน์ลักษณะการจัดเรียงตัวและความสมบูรณ์ของโครงสร้างผลึก นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้ยังสามารถนำมาใช้อธิบายสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยปริมาณตำแหน่งกัมมันต์บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะแปรผกผันกับขนาดอนุภาค ยกตัวอย่างเช่น อนุภาคผลึกที่มีขนาดเล็กจะมีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาณตำแหน่งกัมมันต์บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอนุภาคขนาดใหญ่



รูปที่ 3.4 เครื่อง Field emission scanning electron microscope ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-6301F

3.4.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน: Transmission electron microscope (TEM)

เทคนิค Field emission scanning electron microscopy เป็นเทคนิคสำหรับการวิเคราะห์สัณฐาน โครงสร้างผลึก และโครงสร้างรูพรุนของวัสดุ เครื่อง TEM ที่ใช้วิเคราะห์ในงานวิจัยนี้ ยี่ห้อ JEOL รุ่น JEM-2010 (รูปที่ 3.5) มีการติดตั้งแหล่งกำเนิดพลังงานสูงจากขดลวดทั้งสแตนด์ที่มีความเข้มของลำแสงอิเล็กตรอนเท่ากับ 200 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ ภายใต้ภาวะสุญญากาศ และมีกำลังขยายสูงถึง 100000 เท่า การวิเคราะห์เริ่มจากการเตรียมตัวอย่าง (ประมาณ 0.5 ถึง 1 มิลลิกรัม) ผสมลงในเอทานอลที่ใช้เป็นตัวกลางของเหลวและสั่นด้วยคลื่นความถี่สูง (ultrasonication) เพื่อเพิ่มการกระจายตัวของอนุภาค จากนั้นเตรียมตัวอย่างบนภาชนะทองเหลืองที่มีคาร์บอนเป็นตัวรองรับ โดยผ่านการเคลือบผิวตัวอย่างด้วยวัสดุนำไฟฟ้า จากนั้นนำไปประกอบบนแท่นวางตัวอย่างของเครื่อง

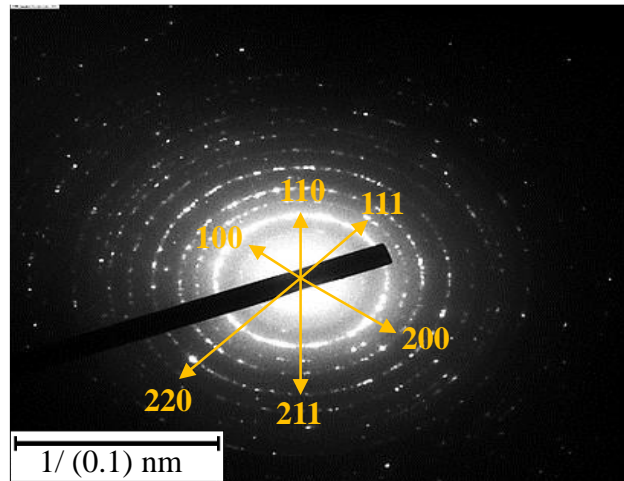
ผลการวิเคราะห์แสดงภาพสองมิติของพื้นผิวตัวอย่างในบริเวณที่ต้องการในช่วงกำลังขยาย 50000 ถึง 300000 เท่า สำหรับงานวิจัยนี้ข้อมูลที่ได้สามารถระบุ ลักษณะการจัดเรียงตัวของอนุภาค การกระจายขนาดรูพรุน และช่องว่างระหว่างอนุภาค (interparticle voids) นอกจากนี้การปรากฏริ้วระนาบแลตทิซ (lattice fringe) ที่เกิดขึ้นบริเวณรอบรูพรุนของวัสดุยังสามารถใช้พิสูจน์ความเป็นผลึกของวัสดุ และสามารถนำมาคำนวณหาระยะห่างระหว่างระนาบผลึกได้



รูปที่ 3.5 เครื่อง Transmission electron microscope ยี่ห้อ JEOL รุ่น JEM-2010

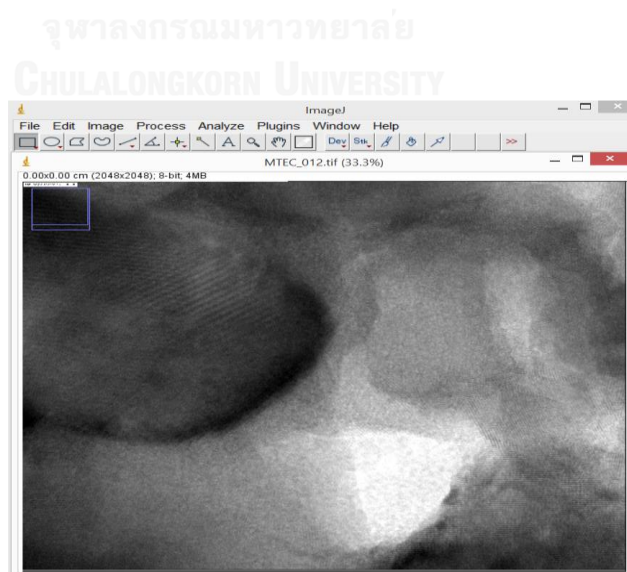
รูปแบบการเลี้ยวเบนแบบเลือกพื้นที่ (selected area diffraction pattern, SADP) เป็นโหมดการวิเคราะห์อีกประเภทหนึ่งที่ได้จากเครื่อง TEM ข้อมูลที่ได้สามารถระบุระดับความสมบูรณ์ของผลึก และลักษณะการจัดเรียงตัวของอะตอมบนระนาบต่างๆของผลึก SrTiO_3 (รูปที่ 3.6)

นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้สามารถนำไปคำนวณหาระยะห่างระหว่างระนาบของวัสดุ SrTiO_3 ได้ เช่นเดียวกับการคำนวณจากรีแวงแบบเลตทิซ



รูปที่ 3.6 รูปแบบการเลี้ยวเบนแบบเลือกพื้นที่ (SADP)

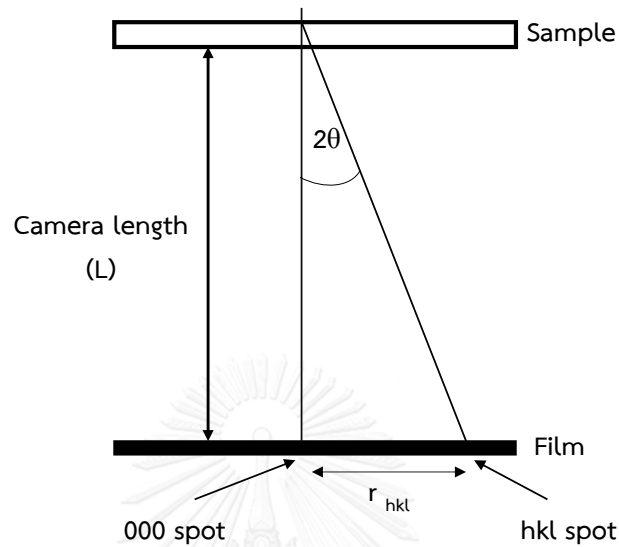
สำหรับการวิเคราะห์การกระจายขนาดรูพรุนและระยะห่างระหว่างระนาบ ในงานวิจัยนี้เลือกใช้โปรแกรม ImageJ เวอร์ชัน 1.49 (รูปที่ 3.7) ซึ่งเป็นโปรแกรมวิเคราะห์ภาพถ่ายที่ได้รับความนิยม เนื่องจากใช้งานง่าย และความสามารถในการคำนวณพื้นที่และพิกเซล (pixel) ของภาพโดยการกำหนดจากผู้ใช้ และยังสามารถวัดระยะห่างระหว่างระนาบ



รูปที่ 3.7 การวัดการกระจายขนาดรูพรุน และระยะห่างระหว่างระนาบ

ด้วยโปรแกรม ImageJ

ระยะระหว่างระนาบ สามารถคำนวณได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนแบบเลือกพื้นที่ (รูปที่ 3.8) ดังแสดงในสมการที่ 3.4



รูปที่ 3.8 รูปแบบการเลี้ยวเบนของลำแสงอิเล็กตรอน

จากรูปที่ 3.8 จะได้

$$r_{hkl} / L = \tan\theta \quad (3.4)$$

จากเงื่อนไขของ Bragg's equation

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta \quad (3.5)$$

ปกติ θ จะมีค่าน้อยมาก สำหรับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

ดังนั้น $\tan 2\theta \approx 2\theta$ และ $\sin\theta \approx \theta$ และจากสมการที่ 3.4 และ 3.5 จะได้ความสัมพันธ์ดังสมการที่ 3.6

$$d_{hkl} r_{hkl} = \lambda L \quad (3.6)$$

เมื่อ d_{hkl} = ระยะห่างระหว่างระนาบ, อังสตรอม (interplanar spacing, Å)

r_{hkl} = รัศมีของรูปแบบการกระจายจุดเลี้ยวเบน, เซนติเมตร (radius of scattering pattern, cm) (วัดด้วยโปรแกรม ImageJ)

λ = ความยาวคลื่นของลำอิเล็กตรอน, อังสตรอม (wavelength, Å) (กำหนดให้มีค่าเท่ากับ 0.0273 อังสตรอม)

L = ระยะเสมือนในแนวตั้งจากชิ้นงานจนถึงแนวรับภาพ, เซนติเมตร (camera length, cm) (กำหนดให้มีค่าเท่ากับ 30 เซนติเมตร)

3.4.6 เครื่องวัดพื้นที่ผิวและความพรุน: Surface area and porosity analyzer

การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะ สมบัติความพรุน และการกระจายขนาดรูพรุนของวัสดุ สามารถวิเคราะห์ได้จากเครื่อง Surface area and porosity analyzer โดยอาศัยเทคนิคการแทนที่พื้นที่ผิวหรือรูพรุนด้วยแก๊สไนโตรเจน (N_2 adsorption-desorption measurement) ที่อุณหภูมิเท่ากับ -196 องศาเซลเซียส เครื่อง Surface area and porosity analyzer ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ยี่ห้อ BEL Japan รุ่น Belsorp Mini (รูปที่ 3.9) การวิเคราะห์เริ่มจากเตรียมพื้นที่ผิวตัวอย่าง โดยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อกำจัดความชื้นและสิ่งปนเปื้อนที่ดูดซับบนพื้นผิวตัวอย่างออกไป ป้อนแก๊สไนโตรเจนด้วยอัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่อนาที ทำการวัดปริมาณแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับและความดันย่อยที่เปลี่ยนแปลงไป ผลการวิเคราะห์แสดงในรูปของไอโซเทิร์มการดูดซับและการคาย (adsorption and desorption isotherm) ในช่วงความดันสัมพัทธ์ (relative pressure, P/P_0) 10^{-7} ถึง 1 ข้อมูลที่ได้สามารถนำมาคำนวณพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยวิธีของ Brunauer-Emmett-Teller (BET) ปริมาตรรูพรุนและกระจายตัวของขนาดรูพรุนด้วยวิธีของ Barret-Joyner-Halenda (BJH pore size distribution)



รูปที่ 3.9 เครื่อง Surface area and porosity analyzer ยี่ห้อ BEL Japan รุ่น Belsorp Mini

3.4.7 เครื่องวัดการคายแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตามอุณหภูมิที่โปรแกรม:

Temperature-programmed desorption of CO₂ (CO₂-TPD)

เทคนิค temperature-programmed desorption เป็นเทคนิคสำหรับการวิเคราะห์สภาวะของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอาศัยเทคนิคการคายแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงอุณหภูมิที่ได้โปรแกรมไว้ เครื่อง Chemisorption analyzer ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น AutoChem II 2920 (รูปที่ 3.10) การวิเคราะห์เริ่มจากการชั่งตัวเร่งปฏิกิริยา ประมาณ 0.3 กรัม บรรจุในหลอดรูปตัวยู (U-tube) จากนั้นนำไปประกอบบนแท่นวางตัวอย่างของเครื่อง ทำการกำจัดความชื้นและสิ่งปนเปื้อนที่ดูดซับบนพื้นผิวตัวอย่าง โดยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ภายใต้ภาวะแก๊สฮีเลียม จากนั้นลดอุณหภูมิลงเท่ากับ 50 องศาเซลเซียส พร้อมกับป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สฮีเลียม (10% CO₂ in He) ด้วยอัตราการไหล 10 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นเวลา 30 นาที เมื่อครบเวลาที่กำหนด ป้อนแก๊สฮีเลียมด้วยอัตราการไหล 50 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นเวลา 30 นาที เพื่อกำจัดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ไม่ถูกดูดซับหรือดูดซับด้วยแรงกายภาพ เมื่อระบบเข้าสู่สมดุล จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิภายในระบบด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเท่ากับ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที จนถึงอุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ผลการวิเคราะห์แสดงเป็นโปรไฟล์ TPD (TPD profile) ซึ่งพล็อตระหว่างอุณหภูมิ และ สัญญาณการวัด (signal) ตรวจจับแก๊สที่คายจากตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ดีเทคเตอร์ ชนิด TCD ปริมาณแก๊สที่ถูกคายออกมาในแต่ละช่วงอุณหภูมิสามารถวิเคราะห์จากพื้นที่ใต้พีค ซึ่งจะแปรผันตรงกับปริมาณเบสบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับงานวิจัยนี้ข้อมูลที่ได้สามารถระบุ ช่วงของความแรงเบส และปริมาณของตำแหน่งเบสกัมมันต์บนพื้นผิวของวัสดุ MST และ LMSTs



รูปที่ 3.10 เครื่อง Chemisorption analyzer ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น AutoChem II 2920

3.4.8 การวัดความแรงและปริมาณเบสด้วยเทคนิค Hammett indicator

การวัดความแรงเบส (basic strength) ของ MST และ LMSTs โดยอาศัยการเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์หากมีการเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์ แสดงว่าตัวอย่างทดสอบมีความแรงเบสมากกว่าอินดิเคเตอร์ชนิดนั้นๆ ซึ่งสัมพันธ์กับความแรงเบสของตัวอย่างทดสอบ โดยชนิด การเปลี่ยนสี และค่าคงที่การแตกตัวในรูปกรด (pK_a) ของอินดิเคเตอร์ที่ใช้ในงานวิจัย แสดงดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 ช่วงการเปลี่ยนสีและค่าคงที่การแตกตัวในรูปกรดของอินดิเคเตอร์ที่ใช้ในการวิเคราะห์ความแรงเบส

อินดิเคเตอร์	การเปลี่ยนสี	pK_a
เมทิลเรด	เหลือง-แดง	4.8
นิวทอลเรด	เหลือง-แดง	6.8
โบรโมไทมอลบลู	เหลือง-น้ำเงิน	7.2
ฟีนอล์ฟทาลีน	ขาว-ชมพู	9.8
2,4-ไดไนโตรอะนิลีน	เหลือง-แดง	15.0
4-ไนโตรอะนิลีน	เหลือง-แดง	18.4

1) การทดสอบหาความแรงเบส

(1) ชั่งอินดิเคเตอร์ปริมาณ 1 กรัม นำไปละลายกับเมทานอลแอนไฮดรัส 20 กรัม ในระบบปิด กวนที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 30 นาที

(2) ชั่ง MST และ LMSTs ที่ผ่านการเผาปริมาณ 0.05 กรัมใส่ในหลอดทดลอง จากนั้นเติมสารละลายอินดิเคเตอร์ ปริมาณ 2-3 มิลลิลิตร เขย่าทิ้งไว้ 5-10 นาที สังเกตช่วงการเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์แต่ละชนิดที่ใช้ในการทดสอบ

2) การทดสอบหาปริมาณเบส

(1) ชั่งกรดเบนโซอิก ปริมาณ 0.3 กรัม ละลายกับเมทานอลแอนไฮดรัสในขวดปรับปริมาตรขนาด 250 มิลลิลิตร เขย่าให้สารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน

(2) ชั่ง MST และ LMSTs ที่ผ่านการเผา ปริมาณ 0.1 กรัม ใส่ในขวดรูปชมพู่ปริมาตร 250 มิลลิลิตร เติมสารละลายฟีนอล์ฟทาลีนในเมทานอล 5 มิลลิลิตร กวนทิ้งไว้เป็นเวลาครึ่งชั่วโมง

(3) ทดสอบหาปริมาณเบสโดยการไทเทรตกับสารละลายกรดเบนโซอิก สังเกตสีของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนจากสีชมพูเป็นสีขาว จากนั้นบันทึกปริมาตรสารละลายกรดเบนโซอิกที่ใช้เพื่อนำไปคำนวณเป็นจำนวนโมลของปริมาณเบส

3.5 การศึกษาการสังเคราะห์ FAME ผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน

3.5.1 การสังเคราะห์ FAME โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์อโตเคลฟ

การสังเคราะห์ FAME ผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกลั่นบริสุทธิ์กับเมทานอล ทำในเครื่องปฏิกรณ์อโตเคลฟปริมาตร 80 มิลลิลิตร ที่มีแท่งกวนแม่เหล็ก ควบคุมอุณหภูมิของปฏิกิริยาด้วยอ่างน้ำมันซิลิโคน โดยปัจจัยที่ศึกษาได้แก่ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม และเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา (ตารางที่ 3.3) โดยใช้ MST และ LMSTs เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 3.3 ปัจจัยที่ศึกษาสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล

Reaction time (h)	Methanol : oil	Catalyst loading (wt. %)
3	12:1	10
3	15:1	10
3	20:1	10
3	20:1	3
3	20:1	6
1	20:1	10
2	20:1	10

ขั้นตอนในการสังเคราะห์ FAME มีดังนี้

(1) ผสมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผา (3 ถึง 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเทียบกับน้ำมัน) กับเมทานอล (อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันในช่วง 12 ถึง 20) ในเครื่องปฏิกรณ์อโตเคลฟ (รูปที่ 3.11) กวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 15 นาที

(2) เติมน้ำมันปาล์มกลั่นบริสุทธิ์ลงไป ในเครื่องปฏิกรณ์อโตเคลฟ กวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 15 นาที ปิดฝาเครื่องปฏิกรณ์อโตเคลฟให้แน่น

(3) ปรับอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 170 องศาเซลเซียส ควบคุมอุณหภูมิของปฏิกิริยาด้วยอ่างน้ำมันซิลิโคน จับเวลาในการทำปฏิกิริยาในช่วง 1 ถึง 3 ชั่วโมง

(4) เมื่อครบเวลาที่กำหนด หยุดปฏิกิริยาโดยการแช่เครื่องปฏิกรณ์อัตโนมัติในน้ำแข็งที่อุณหภูมิต่ำกว่า 10 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที

(5) แยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ ด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยงที่ความเร็วรอบ 8000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 30 นาที ผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 3.12

(6) นำผลิตภัณฑ์ไประเหยเมทานอลส่วนเกินออกด้วยเครื่องระเหยแบบหมุน จากนั้นกรองผลิตภัณฑ์ด้วยกระดาษกรองเบอร์ 42

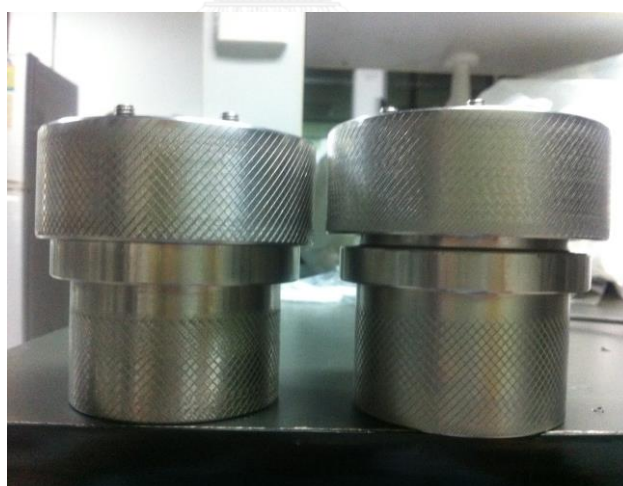
(7) เทผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการแยกเมทานอลใส่หลอดปั่นเหวี่ยง เพื่อแยก FAME และกลีเซอรอล จากนั้นเก็บ FAME ซึ่งอยู่ชั้นบนออกจากกลีเซอรอลซึ่งอยู่ชั้นล่าง

(8) ล้าง FAME ด้วยน้ำกลั่นปริมาณ 20 กรัม ในหลอดปั่นเหวี่ยง เขย่าให้เข้ากัน

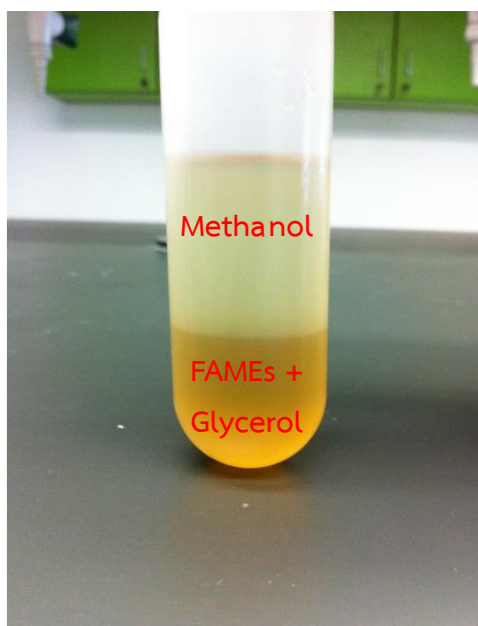
(9) แยกชั้น FAME ออกจากน้ำกลั่นด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยง จากนั้นเก็บ FAME ซึ่งอยู่ชั้นบนออกจากน้ำกลั่นซึ่งอยู่ชั้นล่าง

(10) กำจัดน้ำที่ยังเหลือใน FAME ด้วย Na_2SO_4 ปริมาณ 1 กรัม และกรองออกโดยใช้กระดาษกรองเบอร์ 42

(11) วิเคราะห์องค์ประกอบ FAME ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี



รูปที่ 3.11 เครื่องปฏิกรณ์อัตโนมัติ



รูปที่ 3.12 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล

3.5.2 การศึกษาความสามารถในการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน

(1) สังเคราะห์ FAME ผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอลในเครื่องปฏิกรณ์อัตโนมัติ ตามขั้นตอนในข้อ 3.5.1 โดยแบ่งการทดลองเป็น 5 ส่วนภายใต้ภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา

(2) เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการแยกด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยงผสมกับเมทานอล ปริมาตร 50 มิลลิลิตร กวนที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 30 นาที เพื่อชะล้างสารอินทรีย์ที่หลงเหลือบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

(3) แยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากเมทานอลด้วยกระดาษกรองเบอร์ 42

(4) นำกระดาษกรองที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพื่อกำจัดเมทานอลที่ตกค้างอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา

(4) เก็บตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการล้างด้วยเมทานอลในโถดูดความชื้นเพื่อป้องกันการสัมผัสอากาศ ก่อนที่นำมาใช้งานในครั้งต่อไป

(5) นำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้ในการสังเคราะห์ FAME โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์อัตโนมัติตามขั้นตอนในข้อ 3.5.1 และวิเคราะห์องค์ประกอบ FAME ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

(6) วิเคราะห์สภาพเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้ซ้ำ ด้วยเทคนิค Hammett indicator

3.6 การวิเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี เป็นเทคนิคการวิเคราะห์หาองค์ประกอบและปริมาณของ FAME ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีที่ใช้วิเคราะห์ในงานวิจัยนี้ ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC 14A (รูปที่ 3.13) ประกอบด้วยดีเทคเตอร์ชนิด flame ionization detector (FID) คอลัมน์ที่ใช้วิเคราะห์คือ INNO-Wax ความยาว 30 เมตร การเตรียมตัวอย่างสำหรับวิเคราะห์ เริ่มจากการชั่ง FAME และสารมาตรฐานเมทิลเฮปเตเดคาโนเอต อย่างละ 0.025 กรัมลงในขวดตัวอย่าง (vial) ขนาด 1.5 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยเฮปแทน ผลการวิเคราะห์แสดงออกมาเป็นโครมาโทแกรม (chromatogram) ซึ่งสารแต่ละชนิดจะมีระยะเวลาที่อยู่ในคอลัมน์ (retention time, RT) เฉพาะตัว ในการวิเคราะห์ผลจะนำพื้นที่ใต้พีคของแต่ละสารมาคำนวณผลเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานเมทิลเฮปเตเดคาโนเอต ซึ่งเป็นวิธีการวิเคราะห์ปริมาณ FAME ตามมาตรฐาน EN 14103 โดยภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์สรุปไว้ในตารางที่ 3.4



รูปที่ 3.13 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟียี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC 14A สำหรับวิเคราะห์ FAME ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล

ตารางที่ 3.4 ภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟสำหรับการวิเคราะห์ FAME ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล

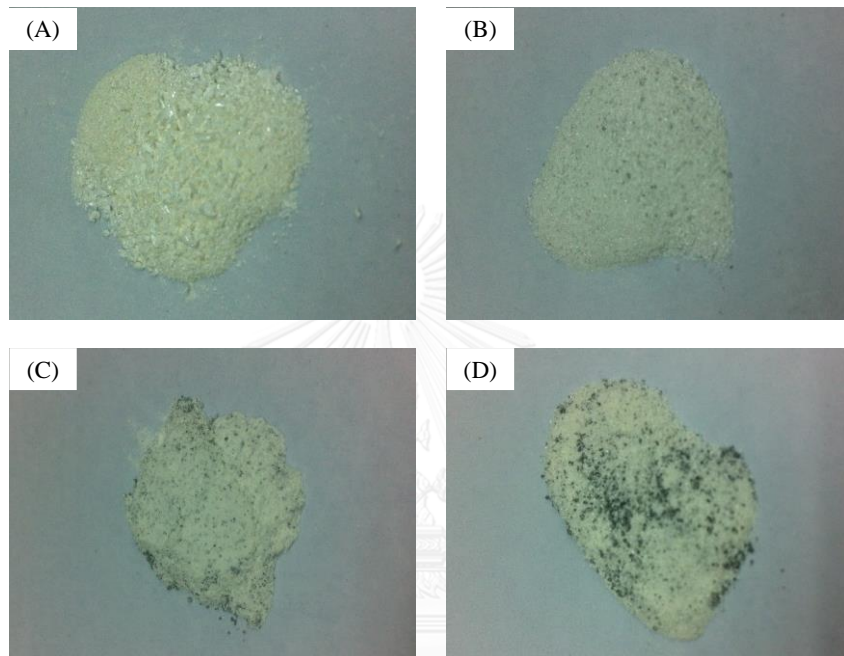
Condition	Value
Carrier gas (He) flow rate	100 kPa
Make up gas (He) pressure	20 kPa
Hydrogen pressure (for FID)	50 kPa
Air pressure (for FID)	30 kPa
Detector temperature	250 °C
Split ratio	1 : 20
Injection port temperature	250 °C
Inject volume	0.2 μ L
Initial column temperature	170 °C
Ramp rate	10 °C /min
Final column temperature	230 °C

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 สมบัติทางกายภาพและเคมีของ MST และ LMSTs

4.1.1 ลักษณะของ MST และ LMSTs ที่สังเกตด้วยตาเปล่า



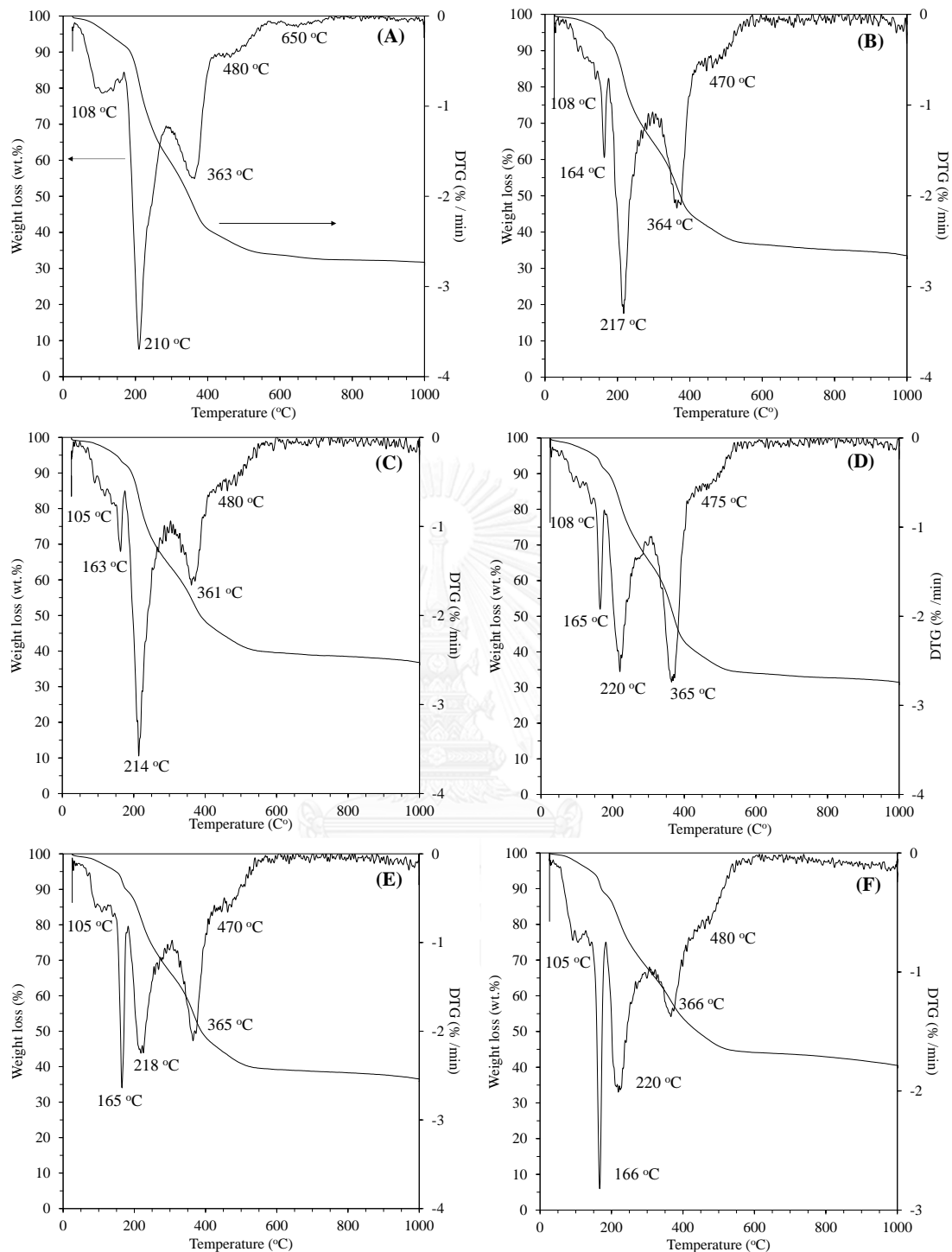
รูปที่ 4.1 ลักษณะของ (A) MST (B) LMST-0.1 (C) LMST0.43 และ (D) LMST-1 ที่เตรียมโดยเติมกรดซिटริก และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

รูปที่ 4.1 แสดงลักษณะทางกายภาพของ MST และ LMSTs ที่สังเกตด้วยตาเปล่า MST ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นผงของแข็งสีขาว ไม่จับตัวเป็นก้อน แต่ในกรณีของ LMSTs ปรากฏผงสีดำขนาดเล็กปนรวมกับผงของแข็งสีขาว ซึ่งผงสีดำดังกล่าวมีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้นตามอัตราส่วนโดยโมลของ La/Sr ซึ่งอาจเกิดจากการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ของสารก่อโครงสร้างและเกิดการแปรสภาพให้อยู่ในรูปของกากคาร์บอน (carbon residue) ในระหว่างการเผา

4.1.2 การสลายตัวทางความร้อนของ MST และ LMSTs ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค STA

รูปที่ 4.2 แสดงโปรไฟล์การสลายตัวทางความร้อนของ MST และ LMSTs ที่อัตราส่วนโดยโมลของ La/Sr ในช่วง 0.1 ถึง 1 เตรียมโดยเติมกรดซिटริก และไม่ผ่านการเผา จากผลการทดลอง แสดงช่วงการสลายตัวของ MST และ LMSTs สามารถแบ่งได้เป็น 7 ขั้นตอน (ตารางที่ 4.1) ดังนี้ (1)

การสูญเสียน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 50-150 องศาเซลเซียส เป็นการระเหยของความชื้นที่ดูดซับบนพื้นผิวของวัสดุ (2) ส่วนกรณีของ LMSTs (รูปที่ 4.2B-4.2F) แสดงการสูญเสียน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 160-170 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของน้ำในรูปของ $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [47] ซึ่งพบว่าการสูญเสียน้ำหนักมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของ La/Sr (3) การสูญเสียน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 200-300 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของกรดซิตริกในรูปของโลหะซิทเรตเชิงซ้อนผ่านปฏิกิริยาเผาไหม้อัตโนมติ [7, 8] ทำให้ได้อนุภาคนาโน (nanoparticles) ของโลหะออกไซด์อสัณฐาน (amorphous metal oxide) (4) การสูญเสียน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 350-400 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของ Pluronic P123 ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารก่อโครงสร้าง [48] อย่างไรก็ตาม การเผาไหม้ของซิตริกในช่วงอุณหภูมิ 200-300 องศาเซลเซียส มีการปลดปล่อยความร้อนออกมาเป็นจำนวนมาก อีกทั้งยังทำให้ปริมาณออกซิเจนในภาวะบรรยากาศลดน้อยลง ส่งผลให้เกิดการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ของสารก่อโครงสร้างแปรสภาพเป็นกากคาร์บอน (carbon residue) ผ่านกระบวนการคาร์บอนไนเซชัน (carbonization) สังเกตได้จากสีของ MST และ LMSTs มีสีดำเข้มคล้ายถ่านคาร์บอนเกิดขึ้นในระหว่างการเผาที่ช่วงอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ซึ่งกากคาร์บอนที่เกิดขึ้นจะทำหน้าที่เป็นตัวรองรับชนิดแข็งเกร็ง (rigid support) เสมือนเป็นแม่แบบอย่างแข็ง (hard template) เพื่อรักษาและป้องกันการยุบตัวของรูพรุนในระหว่างการเกิดผลึก cubic perovskite ที่อุณหภูมิสูง [45] (5) การสูญเสียน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของกากคาร์บอน เกิดเป็นโครงสร้างรูพรุนแบบเปิดจำนวนมากภายในโครงสร้าง พร้อมกับ (6) การเริ่มสร้างผลึกของวัสดุโลหะออกไซด์อสัณฐานแปรสภาพเป็นผลึกในรูปของ SrTiO_3 และ $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ที่มีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ ผ่านปฏิกิริยาสถานะของแข็ง [7, 8] (7) การสูญเสียน้ำหนักในช่วงสุดท้ายที่อุณหภูมิ 600-750 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของวัฏภาคเจือปน (impurity) พร้อมกับการสร้างผลึกที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.2 โพรไฟล์การสลายตัวทางความร้อน ของ (A) MST (B) LMST-0.1 (C) LMST-0.25 (D) LMST-0.43 (E) LMST-0.67 และ (F) LMST-1 ที่เตรียมโดยเติมกรดซัลฟริก และยังไม่ผ่านการเผา

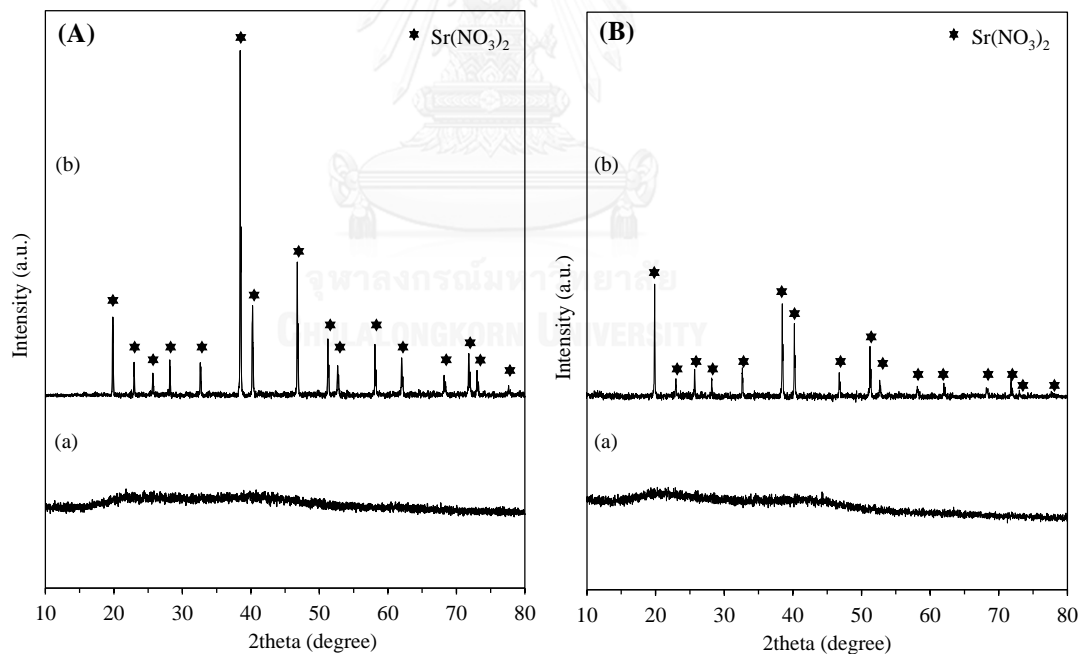
ตารางที่ 4.1 ช่วงอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนและการสูญเสียน้ำหนักของ MST และ LMSTs เปรียบโดยเติมกรดซิตริก และยังไม่ผ่านการเผา ซึ่งวิเคราะห์ด้วยเทคนิค STA

Temperature (°C)	Assignment	Weight loss (wt.%)					
		MST	LMST-0.1	LMST-0.25	LMST-0.43	LMST-0.67	LMST-1
Stage 1 : 50–150	Moisture evaporation	9.2	4.1	5.0	5.1	4.3	4.8
Stage 2 : 160–170	Loss of water from $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.0	4.9	6.7	7.2	7.9	9.1
Stage 3 : 200–300	Auto-combustion of citrate complexes	27.6	26.3	23.1	23.2	22.4	22.1
Stage 4 : 350–400	Combustion of Pluronic P123	21.8	20.1	18.3	20.7	17.0	13.9
Stage 5 : 400–500	Decomposition of carbon residue	6.1	6.0	6.3	6.8	8.8	9.0
Stage 6 : 550–600	Crystallization of SrTiO_3 and $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$	3.3	3.7	3.1	3.4	3.3	3.2
Stage 7 : 600–750	Decomposition of metal salt (SrCl_2)	2.2	2.1	2.0	1.8	1.0	1.0
Total		70.2	67.2	64.5	68.2	64.7	63.1

4.1.3 โครงสร้างผลึกของ MST และ LMSTs ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD

4.1.3.1 ผลของการเติมกรดซิตริก

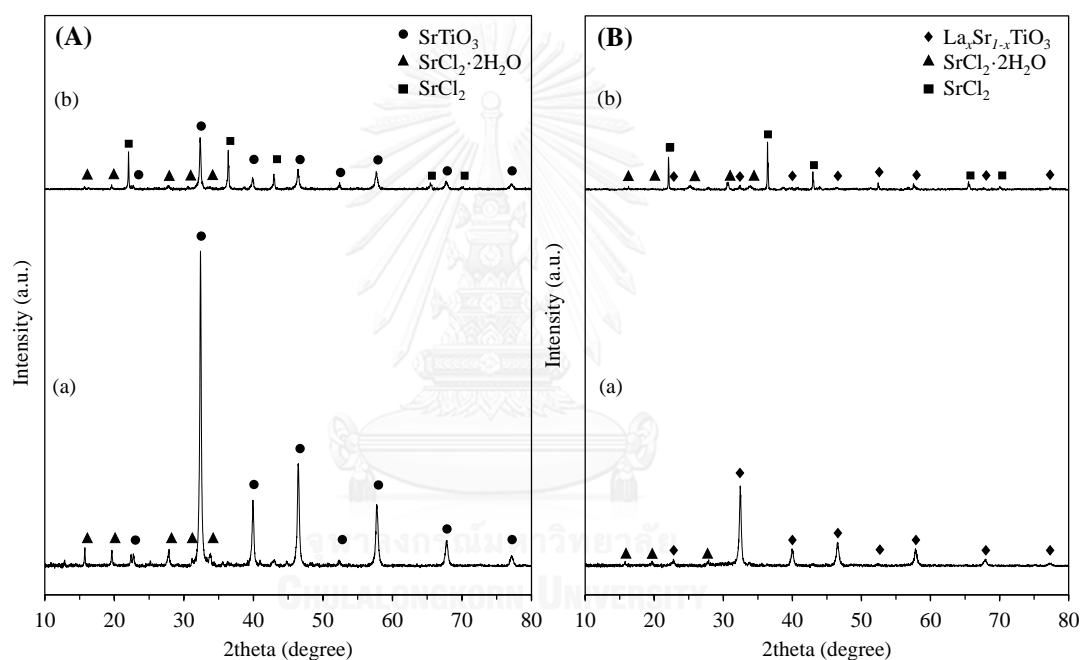
รูปที่ 4.3 แสดงรูปแบบ XRD ของ MST และ LMST-1 ที่เตรียมโดยเติมและไม่เติมกรดซิตริก และไม่ผ่านการเผา สำหรับกรณีไม่เติมกรดซิตริก พบว่าวัสดุทั้งสองปรากฏวัฏภาคหลักคือ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ เนื่องจากสตรอนเทียมไอออน (Sr^{2+}) ไม่เกิดอันตรกิริยาระหว่างพันธะกับไทเทเนียมไอออน (Ti^{4+}) แสดงให้เห็นถึงความไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (inhomogeneity) ขององค์ประกอบโลหะในของผสม ส่วนกรณีที่เติมกรดซิตริก รูปแบบของ XRD แสดงวัฏภาคอสังฐาน ซึ่งไม่พบผลึกของสารประกอบโลหะใดๆเกิดขึ้น จากผลการวิเคราะห์ชี้ให้เห็นว่าการเติมกรดซิตริกช่วยเพิ่มการกระจายตัวและความเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneity) ของวัฏภาคโลหะผ่านอันตรกิริยา (interaction) ของไอออนโลหะกับกรดซิตริกในรูปของโลหะซิเตรตเชิงซ้อน ซึ่งช่วยควบคุมปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและการควบแน่นของสารตั้งต้นโลหะ [6, 7]



รูปที่ 4.3 รูปแบบ XRD ของ (A) MST และ (B) LMST-1 ที่เตรียมโดย (a) เติมกรดซิตริก และ (b) ไม่เติมกรดซิตริก และยังไม่ผ่านการเผา

รูปที่ 4.4 แสดงรูปแบบ XRD ของ MST และ LMST-1 ที่เตรียมโดยเติมและไม่เติมกรดซิตริก และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ในกรณีไม่เติม

กรดซिटริก พบว่าทั้ง MST และ LMST-1 เกิดสารประกอบ SrCl_2 เป็นวัฏภาคเจือปนเกิดขึ้นเป็นจำนวนมาก เนื่องจากความว่องไวของ Sr^{2+} ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นโลหะเกิดอันตรกิริยาได้ง่ายกับ Cl^- [49] ส่วนกรณีของการเติมกรดซिटริก รูปแบบ XRD ของ MST และ LMST-1 แสดงผลึก SrTiO_3 (JCPDS file No. 00-035-0734) และ $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (JCPDS file No. 00-055-0926) ที่มีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์แบบลูกบาศก์ (cubic perovskite) เป็นวัฏภาคหลักตามลำดับ และพบ SrCl_2 เป็นวัฏภาคเจือปนเพียงเล็กน้อย จึงสรุปได้ว่าการเติมกรดซिटริกช่วยเพิ่มความบริสุทธิ์ของวัสดุและอันตรกิริยากันระหว่างโลหะในของผสมในรูปของโลหะซิทเรตเชิงซ้อน เป็นผลให้กระบวนการสร้างผลึกของ cubic perovskite เกิดได้ง่ายขึ้น

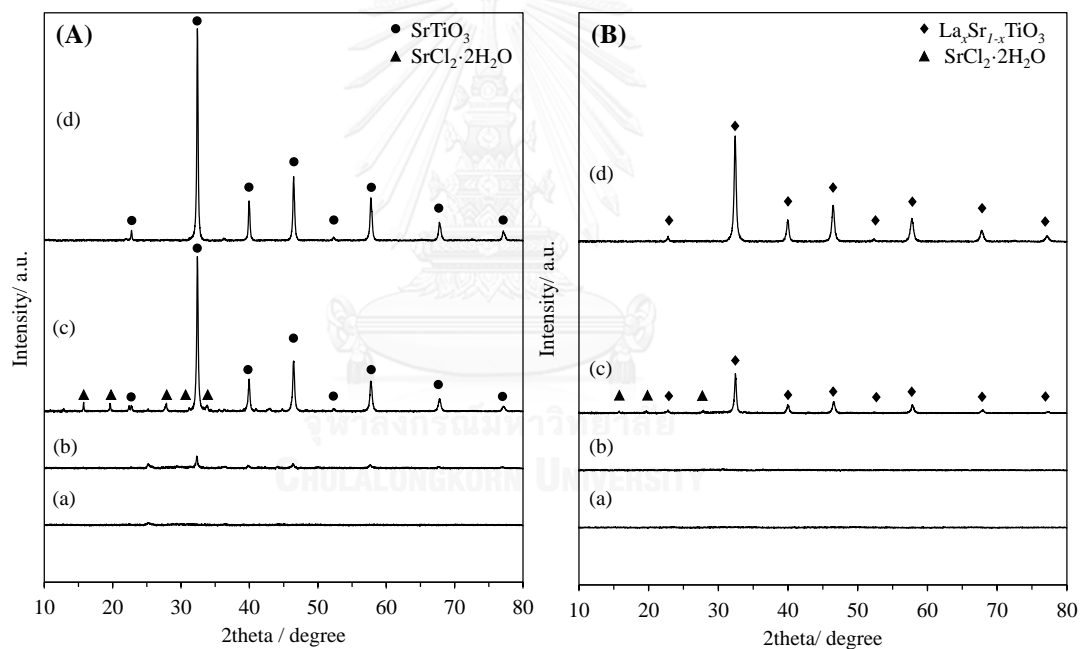


รูปที่ 4.4 รูปแบบ XRD ของ (A) MST และ (B) LMST-1 ที่เตรียมโดย (a) เติมกรดซिटริก และ (b) ไม่เติมกรดซिटริก และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

4.1.3.2 ผลของอุณหภูมิในการเผา

รูปที่ 4.5 แสดงรูปแบบ XRD ของ MST และ LMST-1 ที่เตรียมโดยเติมกรดซिटริก และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 400-800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าการเกิดวัฏภาค SrTiO_3 แบบ cubic perovskite เริ่มปรากฏที่อุณหภูมิในการเผาเท่ากับ 500 องศาเซลเซียส ส่วนกรณีของ LMST-1 พบว่าการเกิดวัฏภาค $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ แบบ cubic perovskite เริ่มปรากฏที่อุณหภูมิในการเผาเท่ากับ 600 องศาเซลเซียส จากผลการวิเคราะห์รูปแบบ XRD ของวัสดุทั้งสองชนิด พบว่าสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์การสลายตัวทาง

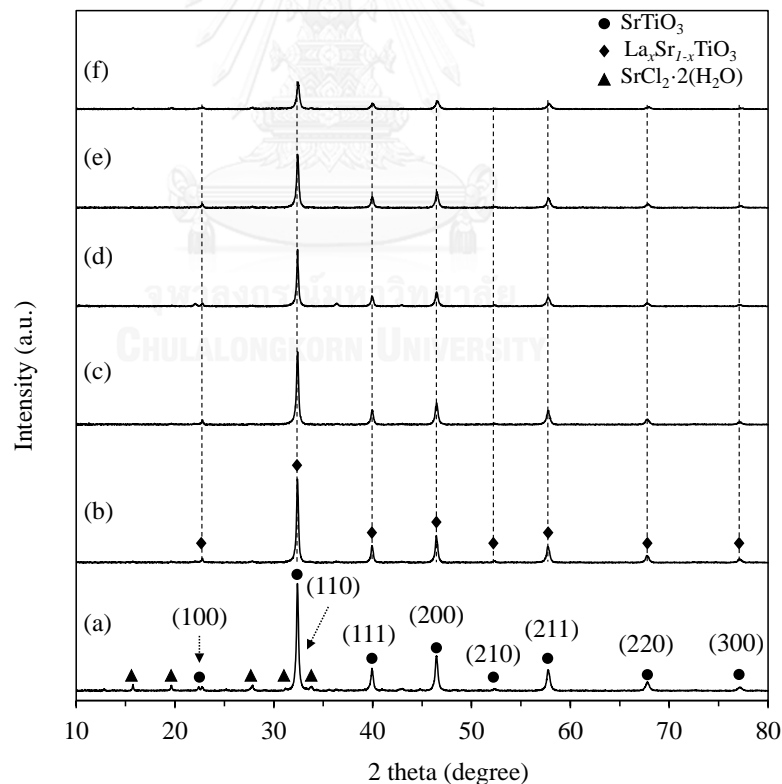
ความร้อน (รูปที่ 4.2) ซึ่งแสดงช่วงอุณหภูมิในการเริ่มเกิดผลึกของ SrTiO_3 และ $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ที่ใกล้เคียงกัน นอกจากนี้การเพิ่มอุณหภูมิในการเผาเป็น 800 องศาเซลเซียส ส่งผลให้ความเข้มพีคของผลึก cubic perovskite เพิ่มขึ้น ซึ่งให้เห็นถึงระดับความเป็นผลึกที่เพิ่มมากขึ้น รวมทั้งสารประกอบ SrCl_2 ที่เป็นวัฏภาคเจือปนหายไป เนื่องจากการสลายตัวทางความร้อน ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วย STA (รูปที่ 4.2) จึงสรุปได้ว่าการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาช่วยให้กระบวนการเกิดผลึก cubic perovskite สมบูรณ์มากขึ้น อย่างไรก็ตามจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าการเผาที่อุณหภูมิสูง ส่งผลต่อการเกิดซินเทอริง (sintering) ของวัสดุ เนื่องจากความร้อนจากการเผาทำให้โครงสร้างรูพรุนเกิดการเสียรูปหรือยุบตัวลง (pore collapses) [50] ดังนั้นในงานวิจัยนี้เลือกศึกษาอุณหภูมิในการเผาเท่ากับ 600 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เพียงพอต่อการเกิดผลึก SrTiO_3 และ $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ แบบ cubic perovskite



รูปที่ 4.5 รูปแบบ XRD ของ (A) MST และ (B) LMST-1 ที่เตรียมโดยเติมกรดซิดริก และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ (a) 400 (b) 500 (c) 600 และ (d) 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

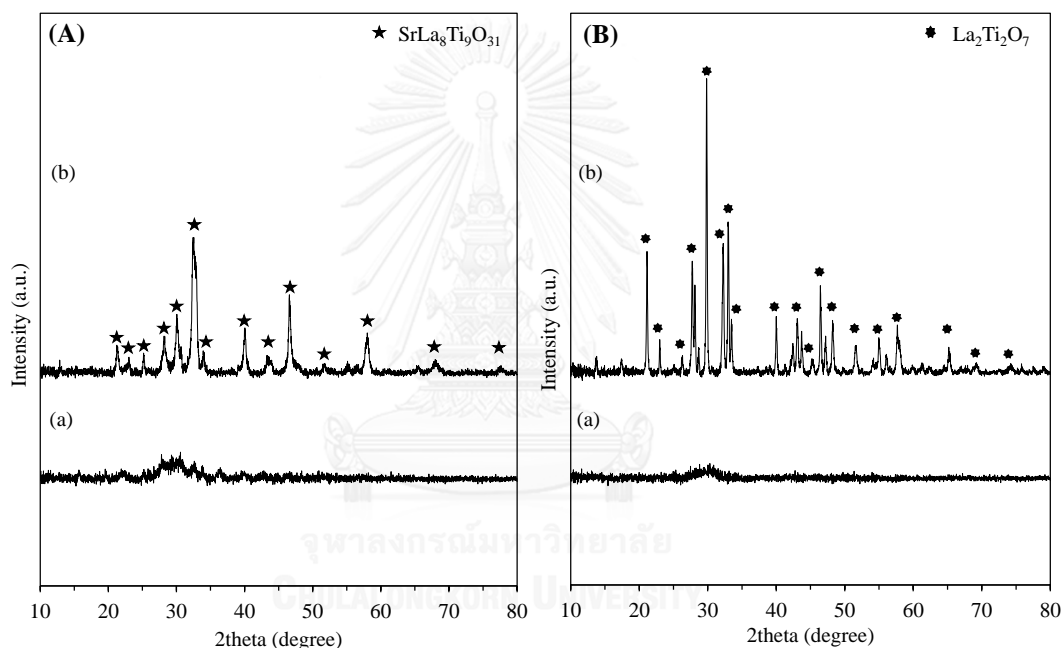
4.1.3.3 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ La/Sr

รูปที่ 4.6 แสดงรูปแบบ XRD ของ MST และ LMSTs ที่อัตราส่วนโดยโมลของ La/Sr ในช่วง 0.1 ถึง 1 เตรียมโดยเติมกรดซिटริก และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ในกรณีของ MST พบว่าเกิดวัฏภาคหลัก SrTiO₃ แบบ cubic perovskite ส่วนกรณีของ LMSTs ที่กำหนดอัตราส่วนโดยโมลของ La/Sr ในช่วง 0.1 ถึง 1 ทำให้เกิดวัฏภาค La_xSr_{1-x}TiO₃ แบบ cubic perovskite เป็นวัฏภาคหลัก และไม่ปรากฏวัฏภาคของแลนทานัมในรูปสารประกอบชนิดอื่น เช่น ออกไซด์, ไฮดรอกไซด์ และ คาร์บอเนต แสดงให้เห็นว่า La³⁺ ที่เติมลงไปมีการกระจายตัวในผลึก SrTiO₃ ได้เป็นอย่างดี นอกจากนี้ การเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของ La/Sr ส่งผลให้ความเข้มพีก XRD ลดลงเป็นลำดับ แสดงว่าการแทนที่ La³⁺ ในผลึก SrTiO₃ ส่งผลให้ความเป็นผลึกของวัฏภาค cubic perovskite ลดลง พร้อมกับการเลื่อนตำแหน่งของพีก La_xSr_{1-x}TiO₃ ในระนาบ (100) (110) และ (111) ไปยังตำแหน่ง 2theta ที่สูงขึ้น



รูปที่ 4.6 รูปแบบ XRD ของ (a) MST (b) LMST-0.1 (c) LMST-0.25 (d) LMST-0.43 (e) LMST-0.67 และ (f) LMST-1 ที่เตรียมโดยเติมกรดซิทริก และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

รูปที่ 4.7 แสดงขีดจำกัดการละลาย (solubility limit) ของ La^{3+} ในผลึก SrTiO_3 พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของ La/Sr เป็น 3 ทำให้เกิดวัฏภาค $\text{SrLa}_8\text{Ti}_9\text{O}_{31}$ (JCPDS file No. 00-049-0235) แบบ orthorhombic ส่วนกรณีที่ไม่เติม $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ จะแสดงวัฏภาค $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (JCPDS file No. 01-081-1066) แบบ monoclinic อย่างไรก็ตามการที่จะเกิดวัฏภาคเหล่านี้ได้จำเป็นต้องใช้อุณหภูมิในการเผาเท่ากับ 800 องศาเซลเซียส จึงสรุปได้ว่าการเพิ่มสัดส่วนของ La/Sr ที่มากเกินไป ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของวัฏภาคและโครงสร้างผลึก อีกทั้งยังลดโอกาสการเกิดผลึก $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ แบบ cubic perovskite ดังนั้นในงานวิจัยนี้เลือกศึกษาอัตราส่วนโดยโมลของ La/Sr ในช่วง 0.1 ถึง 1 ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์วัสดุ $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ แบบ cubic perovskite



รูปที่ 4.7 รูปแบบ XRD ของ (A) LMST-3 และ (B) MLT ที่เตรียมโดยเติมกรดซิตริก และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ (a) 600 และ (b) 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.2 แสดงสมบัติเชิงโครงสร้างทางกายภาพของ MST ที่เตรียมโดยเติมกรดซิตริก และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าขนาดเซลล์หน่วย (unit cell parameter) มีค่าเท่ากับ 3.805 อังสตรอม ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับผลึก SrTiO_3 ที่รายงานไว้ในงานวิจัยที่ผ่านมา [51] การเพิ่มสัดส่วนโดยโมลของ La/Sr ส่งผลให้ระยะระหว่างระนาบ ขนาดเซลล์หน่วย และขนาดผลึกเฉลี่ยของ $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (คำนวณจากระนาบ (110)) มีแนวโน้มลดลง เนื่องจากการแทนที่ของ La^{3+} (1.03 อังสตรอม) ที่มีขนาดรัศมีไอออน (ionic radii) เล็กกว่า Sr^{2+} (1.18 อังสตรอม) ในผลึก SrTiO_3 อย่างไรก็ตามพบว่า

การเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของ La/Sr มากกว่า 0.25 ระยะระหว่างระนาบที่คำนวณได้จาก ตำแหน่งระนาบผลึก (100) มีค่าเพิ่มมากขึ้น ขณะที่ระยะระหว่างระนาบ (110) และ (111) แนวนอนลดลงตามลำดับ ซึ่งอาจเกิดจากขีดจำกัดการละลายในระนาบ (100) ของผลึก $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ แบบ cubic perovskite

ตารางที่ 4.2 สมบัติเชิงโครงสร้างของ MST และ LMSTs ที่เตรียมโดยเติมกรดซิดริก และผ่านการเผา ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ซึ่งวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD

Material	d-spacing (d_{100}) (Å)	d-spacing (d_{110}) (Å)	d-spacing (d_{111}) (Å)	Unit cell parameter (Å) ^a	Crystallite size (nm) ^b
MST	3.9042	2.7611	2.2551	3.905	34.5
LMST-0.1	3.9029	2.7610	2.2549	3.905	34.5
LMST-0.25	3.9012	2.7608	2.2546	3.904	33.1
LMST-0.43	3.9022	2.7605	2.2541	3.904	33.1
LMST-0.67	3.9027	2.7593	2.2537	3.902	30.6
LMST-1	3.9025	2.7559	2.2519	3.900	26.7

^a Unit cell parameter (a_0), calculated from (110) plane

^b Crystallite size (D_p), calculated from (110) plane using the Debye–Scherrer equation

4.1.4 องค์ประกอบธาตุของ MST และ LMSTs ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค WDX

ตารางที่ 4.3 แสดงองค์ประกอบธาตุพื้นผิวของวัสดุ MST และ LMSTs ที่อัตราส่วนโดยโมลของ La/Sr ในช่วง 0.1 ถึง 1 เตรียมโดยเติมกรดซิดริก และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากผลการทดลองพบว่าอัตราส่วนโดยโมลของ Sr/Ti ของ MST มีค่าน้อยกว่าอัตราส่วนโดยโมลตามทฤษฎี โดยทั่วไปการจัดเรียงโครงสร้างผลึก SrTiO_3 ประกอบด้วยระนาบที่สำคัญ 2 ลักษณะคือ SrO และ TiO_2 [35] จึงสรุปได้ว่าผลึก SrTiO_3 ที่สังเคราะห์ได้แสดงลักษณะพื้นผิวที่อุดมไปด้วยวัฏภาคไทเทเนียมเป็นหลัก (titanium rich)

เมื่ออัตราส่วนโดยโมลของ La/Sr เพิ่มมากขึ้น พบว่าอัตราส่วนโดยโมลของ Sr/Ti มีแนวโน้มใกล้เคียงกับอัตราส่วนตามทฤษฎีมากขึ้น เนื่องจากการแทนที่ของ La^{3+} กับ Sr^{2+} ในผลึก SrTiO_3 ซึ่งเป็นการแทนที่ของโลหะสองชนิดที่มีประจุแตกต่างกัน (aliovalent) ส่งผลให้เกิดการชดเชยที่ว่างในตำแหน่งของสตรอนเทียม (strontium vacancy compensation) เพื่อรักษาสมดุลของประจุรวม (electroneutrality) ในรูปของโครงสร้าง $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$ โดยที่ δ คือปริมาณ

ออกซิเจนส่วนเกิน (oxygen excess) หรือเขียนใหม่ในรูป $\delta\text{SrO}\cdot\text{La}_x(\text{Sr}_{1-x}\delta)\text{TiO}_3$ ซึ่งแสดงการเกิด SrO เป็นวัฏภาคใหม่บนพื้นผิวของผลึก cubic perovskite [52] ดังนั้นอัตราส่วนโดยโมลของ Sr/Ti บนพื้นผิวของวัสดุจึงมีแนวโน้มใกล้เคียงกับทฤษฎีมากขึ้น อย่างไรก็ตาม SrO ที่เกิดขึ้นไม่สามารถตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD (รูปที่ 4.6) ซึ่งน่าจะเป็นผลจากขนาดผลึกของ SrO ที่ได้มีขนาดเล็ก

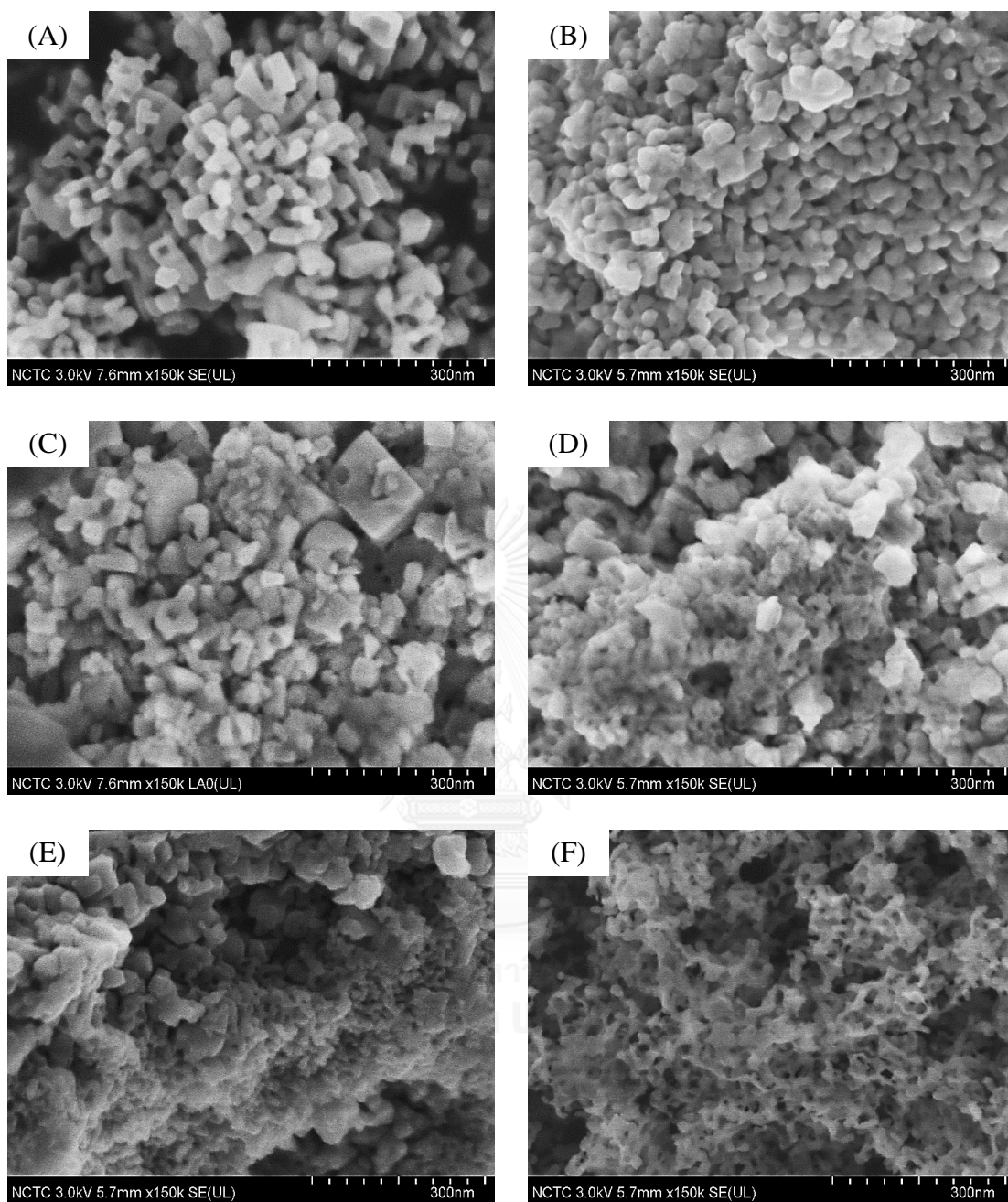
วัสดุ LMSTs ทุกตัวอย่างมีอัตราส่วนโดยโมลของ La/Ti ที่ใกล้เคียงกับอัตราส่วนโดยโมลตามทฤษฎี ซึ่งแสดงให้เห็นว่า La^{3+} ที่เติมลงไปมีการกระจายตัวในผลึก SrTiO_3 ได้เป็นอย่างดี อย่างไรก็ตามเมื่ออัตราส่วนโดยโมลของ La/Sr เพิ่มมากขึ้น พบว่าอัตราส่วนโดยโมลของ La/Sr ที่วิเคราะห์ได้ มีค่าสูงกว่าอัตราส่วนโดยโมลตามทฤษฎี จึงมีความเป็นไปได้ที่จะเป็นผลของ $\text{SrLa}_8\text{Ti}_9\text{O}_{31}$ ที่เป็นวัฏภาคใหม่บนพื้นผิวผลึก $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (รูปที่ 4.7A) อย่างไรก็ตาม $\text{SrLa}_8\text{Ti}_9\text{O}_{31}$ ไม่สามารถตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD (รูปที่ 4.6) เนื่องจากความเป็นออสัณฐานที่อุณหภูมิในการเผาเท่ากับ 600 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.3 การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของ MST และ LMSTs ที่เตรียมโดยเติมกรดซิตริก และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ซึ่งวิเคราะห์ด้วยเทคนิค WDX

Material	Sr/Ti		La/Ti		La/Sr	
	Theoretical	Actual	Theoretical	Actual	Theoretical	Actual
MST	1.00	0.91	0.00	0.00	0.00	0.00
LMST-0.1	0.90	0.81	0.10	0.10	0.10	0.12
LMST-0.25	0.80	0.73	0.20	0.20	0.25	0.27
LMST-0.43	0.70	0.65	0.30	0.30	0.43	0.46
LMST-0.67	0.60	0.55	0.40	0.40	0.67	0.72
LMST-1	0.50	0.47	0.50	0.49	1.00	1.05

4.1.5 สัณฐานของ MST และ LMSTs ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM

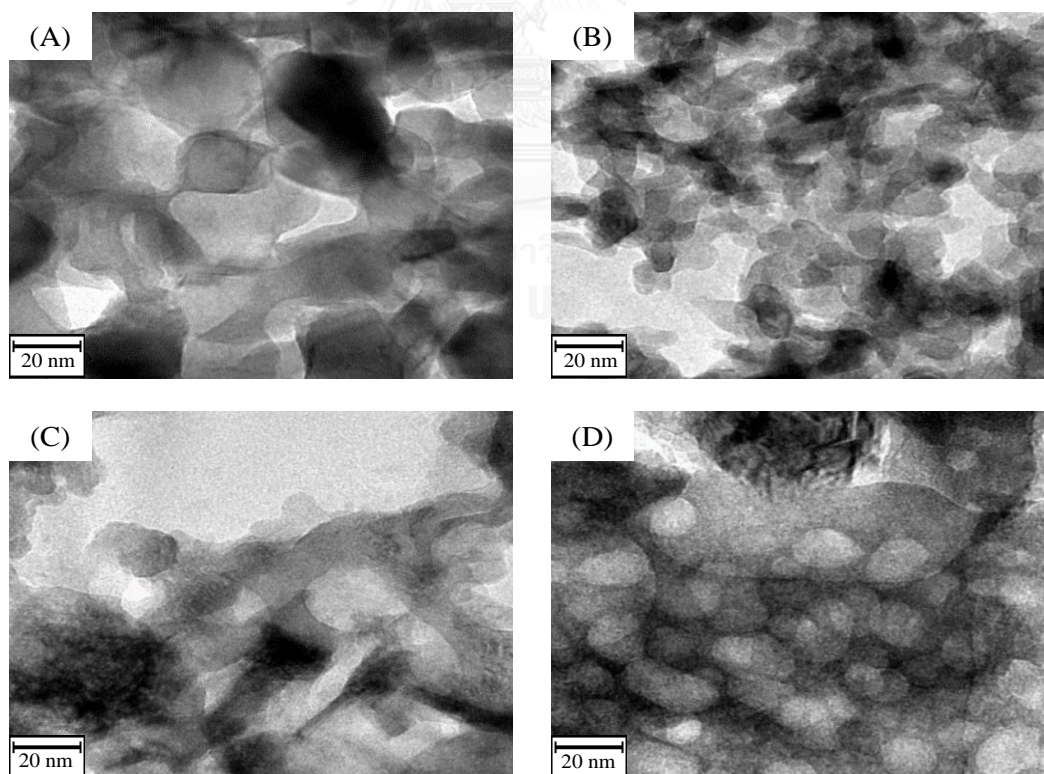
รูปที่ 4.8A แสดงสัณฐานของวัสดุ MST ที่มีรูปร่างผลึกคล้ายลูกบาศก์ (cubic) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะตัวของโครงสร้างผลึก cubic perovskite และมีขนาดผลึกอยู่ในช่วง 34-36 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับขนาดผลึกที่คำนวณได้จากข้อมูล XRD (ตารางที่ 4.2) รูปที่ 4.9B-4.9F แสดงสัณฐานของวัสดุ LMSTs ที่อัตราส่วนโดยโมลของ La/Sr ในช่วง 0.1 ถึง 1 พบว่าการเพิ่มขึ้นของอัตราส่วนโดยโมลของ La/Sr มากกว่า 0.1 ส่งผลให้รูปร่างและขนาดผลึก cubic perovskite บิดเบี้ยวและมีขนาดเล็กลง เนื่องจากการแทนที่ของ La^{3+} (1.03 อังสตรอม) ที่มีขนาดรัศมีไอออน เล็กกว่า Sr^{2+} (1.18 อังสตรอม) ในผลึก SrTiO_3 นอกจากนี้พบว่าการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของ La/Sr มากกว่า 0.25 จะพบอนุภาคใหม่ที่มีขนาดผลึกในช่วง 15-20 นาโนเมตร เกิดขึ้นบนพื้นผิวของวัสดุ ซึ่งอนุภาคเหล่านี้มีการกระจายตัวมากขึ้นเมื่ออัตราส่วนโดยโมล La/Sr เป็น 1 จึงมีความเป็นไปได้ว่า วัฏภาคชนิดใหม่เกิดจากขีดจำกัดการละลายของ La^{3+} ในผลึก SrTiO_3 อย่างไรก็ตามวัฏภาคที่เกิดขึ้นไม่สามารถตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD (รูปที่ 4.6) เนื่องจากความเป็นอัญฐานที่อุณหภูมิจนถึงการเผาเท่ากับ 600 องศาเซลเซียส จึงมีความเป็นไปได้ที่จะเป็นวัฏภาคใหม่ในรูปของ $\text{La}_8\text{SrTi}_9\text{O}_{31}$ หรือเขียนใหม่ในรูป $4\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\cdot\text{SrTiO}_3$ (รูปที่ 4.7)



รูปที่ 4.8 ภาพถ่าย FE-SEM (กำลังขยาย 150000 เท่า) ของ (A) MST (B) LMST-0.1 (C) LMST-0.25 (D) LMST-0.43 (E) LMST-0.67 และ (F) LMST-1 ที่เตรียมโดยเติมกรดซัลฟิวริก และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

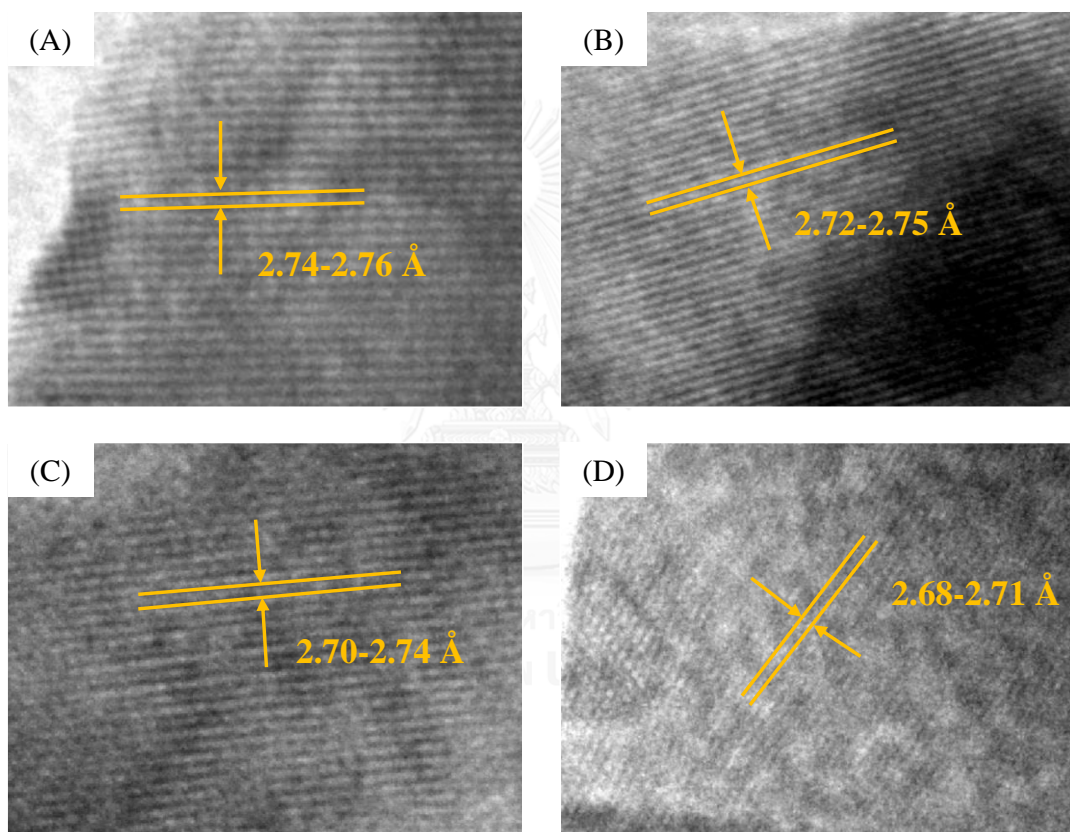
4.1.6 สันฐานวิทยาของ MST และ LMSTs ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM

รูปที่ 4.9A แสดงสันฐานของ MST พบว่าการรวมกลุ่มกันของผลึก cubic perovskite ส่งผลให้เกิดเป็นช่องว่างระหว่างอนุภาค (interparticle void) ซึ่งมีการกระจายขนาดรูพรุนในช่วงกว้าง (15-30 นาโนเมตร) รูปที่ 4.9B-4.9D แสดงสันฐานของ LMSTs ที่อัตราส่วนโดยโมลของ La/Sr เท่ากับ 0.1 0.43 และ 1 พบว่าการเพิ่มขึ้นของอัตราส่วนโดยโมลของ La/Sr ส่งผลให้รูปร่างและความสมบูรณ์ของผลึก cubic perovskite ลดลง นอกจากนี้การเพิ่มปริมาณสัดส่วนโดยโมลของ La/Sr เท่ากับ 1 พบว่าการกระจายขนาดรูพรุนแคบลง (12-15 นาโนเมตร) ซึ่งการรวมกลุ่มกันของผลึก cubic perovskite ที่มีอนุภาคขนาดเล็ก ส่งผลให้เกิดเป็นช่องว่างระหว่างอนุภาคมีขนาดแคบหรือเล็กกว่าเดิม นอกจากนี้ลักษณะรูพรุนของ LMST-1 ที่วิเคราะห์ได้ อาจเกิดจากการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ของสารก่อโครงสร้างและเกิดการแปรสภาพให้อยู่ในรูปของกากคาร์บอนผ่านกระบวนการคาร์บอนไนเซชันในระหว่างการเผา เนื่องจากกากคาร์บอนมีเสถียรภาพทางความร้อนสูงจึงทำหน้าที่เป็นแม่แบบอย่างแข็งที่ป้องกันการยุบตัวของรูพรุนในระหว่างการเกิดผลึกที่อุณหภูมิสูง ซึ่งสอดคล้องกับลักษณะของ LMST-1 ที่สังเกตด้วยตาเปล่า ที่ปรากฏผงสีดำของคาร์บอนจำนวนมากปนรวมกับผงผลึกของแข็งสีขาว (รูปที่ 4.1)



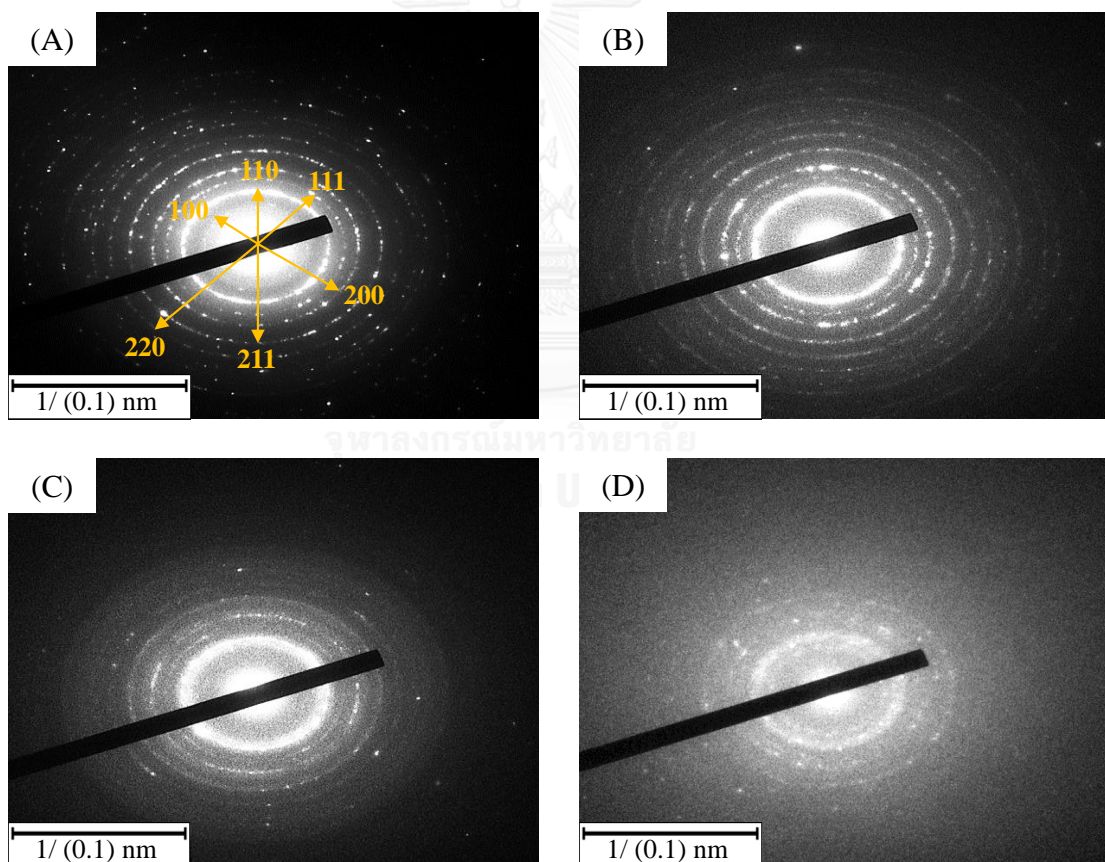
รูปที่ 4.9 ภาพถ่าย TEM (กำลังขยาย 150000 เท่า) ของ (A) MST (B) LMST-0.1 (C) LMST-0.43 และ (D) LMST-1 ที่เตรียมโดยเติมกรดซิตริก และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

รูปที่ 4.10 แสดงภาพถ่ายริ้วแลตทิซ (lattice fringe) ของ MST และ LMSTs ที่ปรากฏอยู่บริเวณรอบรูพรุนและบางตำแหน่งบนผิวของวัสดุ ซึ่งการปรากฏของริ้วแลตทิซสามารถระบุถึงสมบัติความเป็นผลึกในโครงสร้าง cubic perovskite นอกจากนี้ภาพถ่ายริ้วแลตทิซสามารถนำมาวัดหาระยะระหว่างระนาบด้วยโปรแกรม ImageJ ซึ่งพบว่ามีความใกล้เคียงกับระยะระหว่างระนาบ (110) ที่คำนวณได้จากข้อมูล XRD (ตารางที่ 4.2) อย่างไรก็ตามการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของ La/Sr ยังส่งผลให้ระยะระหว่างระนาบของผลึก $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ มีแนวโน้มลดลงเป็นลำดับ



รูปที่ 4.10 ภาพถ่ายริ้วแลตทิซ (lattice fringe) ระนาบ (110) (กำลังขยาย 300000 เท่า) ของ (A) MST (B) LMST-0.1 (C) LMST-0.43 และ (D) LMST-1 ที่เตรียมโดยเทคนิคการสังเคราะห์แบบไฮดรอลิก และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

รูปที่ 4.11 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนแบบเลือกพื้นที่ (selected area diffraction pattern, SADP) ซึ่งเป็นโหมดการวิเคราะห์อีกประเภทหนึ่งที่ได้จากเครื่อง TEM จากผลการวิเคราะห์พบว่าวัสดุ MST แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนแบบวงแหวนที่บ่งชี้ว่าอนุภาคมีการจัดเรียงตัวแบบพหุผลึก (multicrystalline) ซึ่งความคมชัดของวงแหวนเลี้ยวเบนสามารถระบุถึงระดับความสมบูรณ์ของผลึก และความเป็นระเบียบในการจัดเรียงอะตอมในระนาบต่างๆ นอกจากนี้ผลการวิเคราะห์รูปแบบ SADP ของ LMSTs พบว่าการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของ La/Sr ส่งผลให้การจัดเรียงตัวของระนาบผลึกที่ไม่เป็นระเบียบ และมีแนวโน้มเข้าใกล้ความเป็นออสถุฐานมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์สมบัติความเป็นผลึกของวัสดุ MST และ LMSTs ด้วยเทคนิค XRD (รูปที่ 4.6) นอกจากนี้ระยะระหว่างระนาบที่วัดได้จากผลการวิเคราะห์ SADP (ตารางที่ 4.4) ด้วยโปรแกรม ImageJ พบว่ามีแนวโน้มลดลงเป็นลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับระยะระหว่างระนาบที่คำนวณจากข้อมูล XRD (ตารางที่ 4.2)



รูปที่ 4.11 รูปแบบ SADP ของ (A) MST (B) LMST-0.1 (C) LMST-0.43 และ (D) LMST-1 ที่เตรียมโดยเติมกรดซัลฟิวริก และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.4 ระยะระหว่างระนาบของ MST และ LMSTs ที่เตรียมโดยเติมกรดซิตริก และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ซึ่งวิเคราะห์ด้วย SADP เทียบกับข้อมูลจาก XRD

hkl	d spacing							
	MST		LMST-0.1		LMST-0.43		LMST-1	
	SADP ^a	XRD	SADP ^a	XRD	SADP ^a	XRD	SADP ^a	XRD
110	2.7805	2.7611	2.776	2.761	2.7759	2.7608	2.776	2.7605
111	2.268	2.2551	2.2678	2.2549	2.2639	2.2546	2.2637	2.2541
200	1.9411	1.9529	1.9335	1.9529	1.9328	1.9526	1.9324	1.9522
211	1.5953	1.5947	1.5947	1.5952	1.5902	1.595	1.5894	1.5947
220	1.3832	1.3811	1.3829	1.3817	1.3808	1.3815	1.378	1.3813

^a d-spacing (d_{hkl}), calculated from equation 3.6 (see in chapter 3)

4.1.7 พื้นที่ผิวและความพรุนของ MST และ LMSTs ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค N₂ physisorption

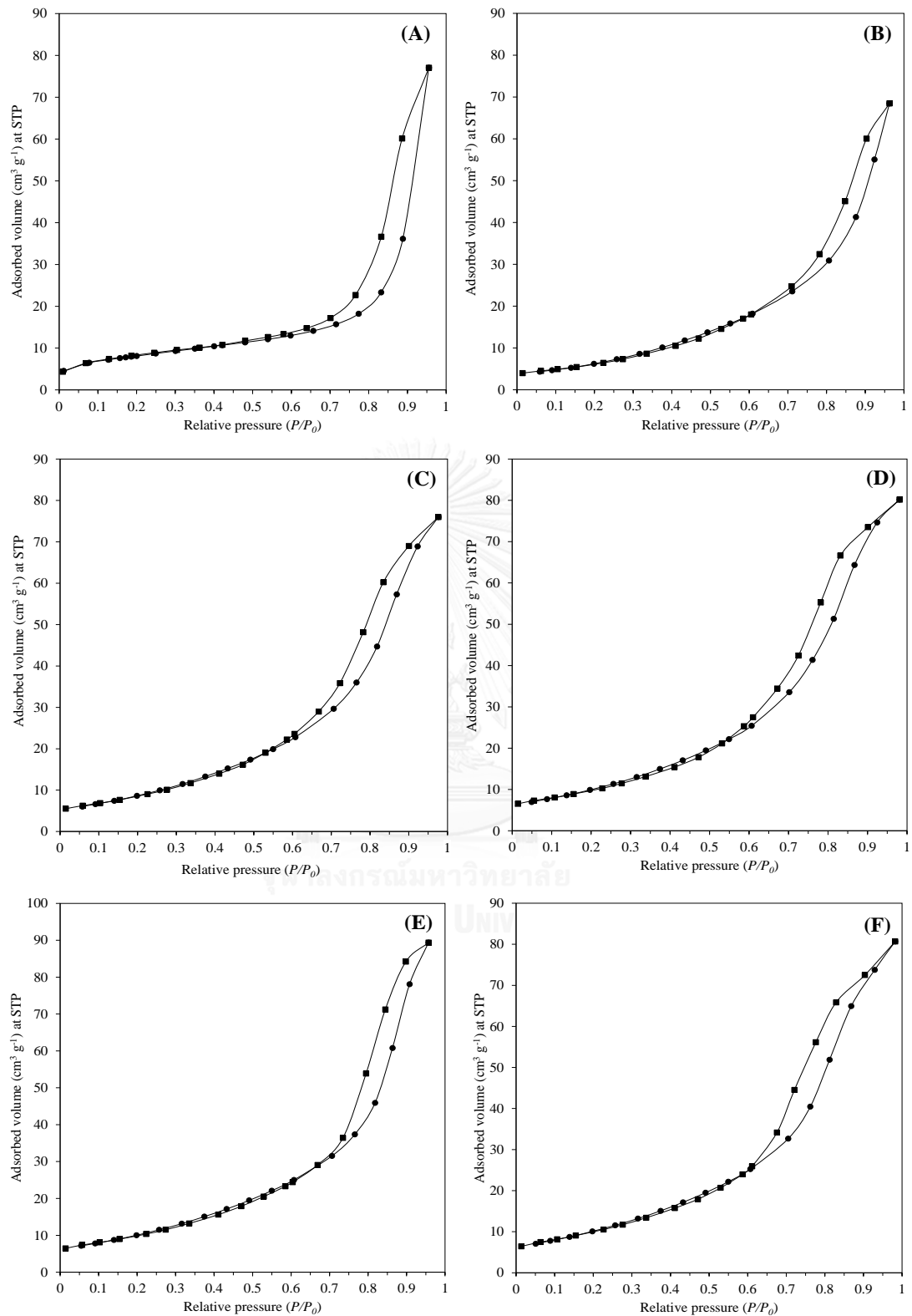
รูปที่ 4.12 แสดงไอโซเทิร์มการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนของ MST และ LMSTs ที่อัตราส่วนโดยโมลของ La/Sr ในช่วง 0.1 ถึง 1 เตรียมโดยเติมกรดซิตริก และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าทั้ง MST และ LMSTs แสดงไอโซเทิร์มการดูดซับแบบที่ IV ที่มีวงฮีสเทอรีซิส (hysteresis loop) ตามการแบ่งประเภทของ IUPAC ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของวัสดุที่มีรูพรุนแบบมีโซ (mesopores) นอกจากนี้ตำแหน่งของวงฮีสเทอรีซิส ที่ความดันสัมพัทธ์ (relative pressure, P/P₀) มากกว่า 0.6 ชี้ให้เห็นถึงรูพรุนขนาดกลางที่มีขนาดใหญ่ [42]

รูปที่ 4.13A แสดงการกระจายขนาดรูพรุนของ MST ที่คำนวณได้จาก BJH pore size distribution พบว่ามีขนาดของรูพรุนในช่วง 15-35 นาโนเมตร สอดคล้องกับขนาดรูพรุนที่ได้จากภาพถ่าย TEM (รูปที่ 4.9) โดยรูพรุนเหล่านี้เกิดจากการรวมกลุ่มกันของอนุภาคออกไซด์ผสมที่ล้อมรอบสารก่อโครงสร้างที่จัดเรียงตัวเป็นรูปร่างไมเซลล์ นอกจากนี้การเปลี่ยนแปลงของโลหะออกไซด์ออสฐานเป็นผลึกที่มีความหนาแน่นสูงขึ้นในระหว่างการเผา [53] เป็นผลทำให้เกิดเป็นช่องว่างระหว่างผลึก (free space) ประมาณ 2-3 นาโนเมตร ส่วนกรณี LMSTs (รูปที่ 4.13B-4.13F) พบว่าการกระจายขนาดรูพรุนมีแนวโน้มที่แคบลงจากเดิม โดย LMST-1 มีการกระจายขนาดรูพรุนแคบที่สุด (12-15 นาโนเมตร) สอดคล้องกับขนาดรูพรุนที่ได้จากภาพถ่าย TEM (รูปที่ 4.9)

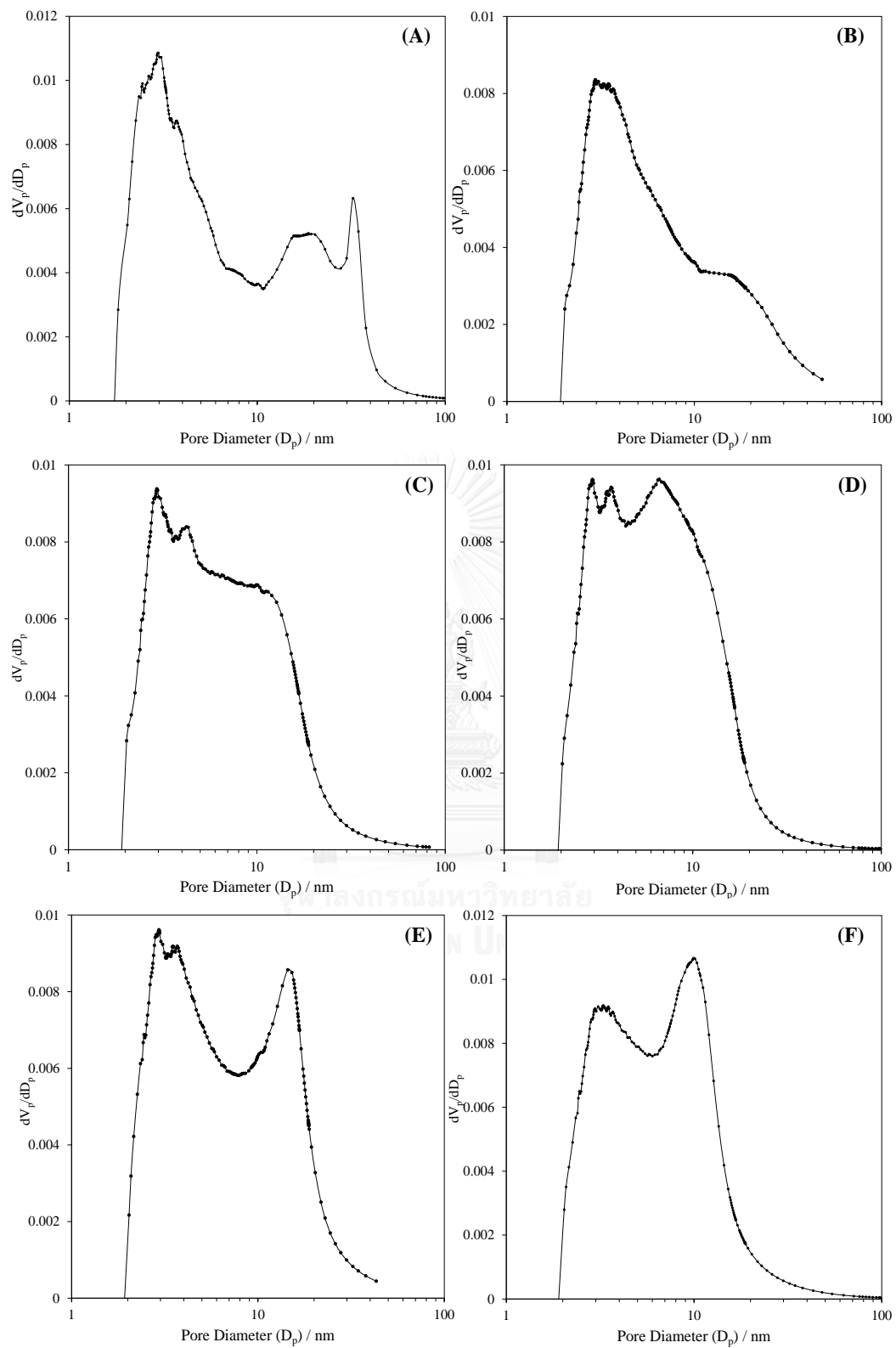
สมบัติความพรุนของ MST และ LMSTs ที่คำนวณได้จากการวัดการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนแสดงในตารางที่ 4.5 จากผลการวิเคราะห์สามารถสรุปได้ว่า การเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของ La/Sr ไม่เพียงแต่ส่งผลให้พื้นที่ผิว (surface area) มีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้นจาก 24.9 เป็น 37.3 (ตารางเมตร กรัม⁻¹) แต่ยังคงส่งผลให้ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (average pore size diameter) ลดลงจาก 18.44 เป็น 13.37 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับการลดลงของขนาดผลึกและการกระจายขนาดรูพรุนที่วัดได้จากภาพถ่าย FE-SEM (รูปที่ 4.8) และ TEM (รูปที่ 4.9) ตามลำดับ

ตารางที่ 4.5 สมบัติความพรุนของ MST และ LMSTs ที่เตรียมโดยเติมกรดซิตริก และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ซึ่งได้จากการวัดการดูดซับและการคายของแก๊สไนโตรเจน

Material	Surface area (m ² g ⁻¹)	Average pore diameter (nm)	Total pore volume (cm ³ g ⁻¹)
MST	24.9	18.44	0.12
LMST-0.1	23.4	18.14	0.11
LMST-0.25	32.3	14.54	0.12
LMST-0.43	36.5	13.60	0.12
LMST-0.67	37.1	14.91	0.14
LMST-1	37.3	13.37	0.12



รูปที่ 4.12 ไอโซเทอริมการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนของ (A) MST (B) LMST-0.1 (C) LMST-0.25 (D) LMST-0.43 (E) LMST-0.67 และ (F) LMST-1 ที่เตรียมโดยเติมกรดซिटริก และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง



รูปที่ 4.13 การกระจายขนาดรูพรุน (BJH pore size distribution) ของ (A) MST (B) LMST-0.1 (C) LMST-0.25 (D) LMST-0.43 (E) LMST-0.67 และ (F) LMST-1 ที่เตรียมโดยเติมกรดซิตริก และผ่านการที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

4.1.8 การวัดความแรงและปริมาณเบสของ MST และ LMST ด้วยเทคนิค Hammett indicator

ตารางที่ 4.6 แสดงความแรงและปริมาณเบสของ MST และ LMSTs ที่อัตราส่วนโดยโมลของ La/Sr ในช่วง 0.1 ถึง 1 เติร์มโดยเติมกรดซิตริก และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยความแรงเบสสามารถวัดด้วยเทคนิค Hammett indicator พบว่าทั้ง MST และ LMSTs มีการเปลี่ยนสีจากขาวเป็นชมพูเมื่อทดสอบด้วยฟีนอล์ฟทาลีน ($H_- = 9.8$) และไม่เกิดการเปลี่ยนสีบนผิววัสดุเมื่อทดสอบด้วย 2,4-ไดไนโตรอะนิลีน ($H_- = 15$) จึงสรุปได้ว่าความแรงเบสของ MST และ LMSTs อยู่ในช่วง 9 ถึง 15 ($9.8 < H_- < 15$)

ปริมาณเบสของ MST และ LMSTs ที่คำนวณได้จากเทคนิค Hammett indicator พบว่าการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของ La/Sr จาก 0 ถึง 1 ส่งผลให้ปริมาณเบสมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจาก 0.19 เป็น 0.59 (มิลลิโมล กรัม⁻¹) ซึ่งน่าจะเป็นผลจากการลดลงของขนาดผลึก (ตารางที่ 4.2) และการเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิวจำเพาะ (ตารางที่ 4.5) ที่มีส่วนช่วยเพิ่มการกระจายตำแหน่งกัมมันต์บนผลึก cubic perovskite อย่างไรก็ตามการแทนที่ของ La^{3+} กับ Sr^{2+} ในผลึก $SrTiO_3$ ส่งผลให้เกิดความไม่สมบูรณ์หรือเกิดตำหนิแลตทิซในโครงสร้างผลึก ซึ่งบริเวณขอบและมุมด้านนอกของผลึกที่มีพันธะขาดหายไปจะเป็นตำแหน่งที่มีสภาพเบสสูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับบริเวณอื่น [13] ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ที่ตำแหน่งเบสบนพื้นผิวของผลึก cubic perovskite จะถูกดูดซับด้วยโมเลกุลของสารละลายกรดเบนโซอิกได้มากขึ้น จึงส่งผลให้ปริมาณที่วัดได้มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น

อย่างไรก็ดี เมื่อพิจารณาความแรงเบสของ MST และ LMSTs พบว่าอยู่ในช่วงเดียวกัน ($9.8 < H_- < 15$) แตกต่างจากปริมาณเบสที่มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัด แสดงว่าตำแหน่งเบสที่เกิดขึ้นบนโครงสร้าง cubic perovskite มีความคล้ายคลึงกัน ซึ่งน่าจะเกิดจากวิฤภาคของ $SrTiO_3$ และ $La_xSr_{1-x}TiO_3$ เป็นหลัก เนื่องจากรูปแบบ XRD ไม่แสดงวิฤภาคชนิดใหม่ของ La^{3+} ในรูปสารประกอบชนิดอื่นๆ (รูปที่ 4.6)

ตารางที่ 4.6 ความแรงและปริมาณเบสของ MST และ LMST ที่เตรียมโดยเติมกรดซิตริก และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ซึ่งวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Hammett indicator

Material	Basic strength (H_-)	Total basicity (mmol g^{-1})
MST	$9.8 < H_- < 15$	0.19
LMST-0.1	$9.8 < H_- < 15$	0.23
LMST-0.25	$9.8 < H_- < 15$	0.38
LMST-0.43	$9.8 < H_- < 15$	0.51
LMST-0.67	$9.8 < H_- < 15$	0.55
LMST-1	$9.8 < H_- < 15$	0.59

4.1.9 การวิเคราะห์ความแรงและปริมาณเบสของ MST และ LMSTs ด้วยเทคนิค CO₂-TPD

รูปที่ 4.14 โพรไฟล์ CO₂-TPD ของ MST และ LMSTs ที่อัตราส่วนโดยโมลของ La/Sr ในช่วง 0.1 ถึง 1 เตรียมโดยเติมกรดซิตริก และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง วัสดุ MST และ LMSTs แสดงช่วงการคาย CO₂ เป็น 3 ช่วง ซึ่งแสดงถึงตำแหน่งเบสที่มีความแรงต่างกัน 3 แบบ ได้แก่ (1) ช่วงอุณหภูมิประมาณ 50-150 องศาเซลเซียส เป็นตำแหน่งเบสอ่อน (weak basic site) ที่มีการดูดซับ CO₂ แบบไบคาร์บอเนต (bicarbonate) เกิดขึ้นบนหมู่ไฮดรอกซิล (OH⁻) (2) ช่วงอุณหภูมิประมาณ 150-300 องศาเซลเซียส เป็นตำแหน่งเบสปานกลาง (moderate basic site) ที่มีการดูดซับ CO₂ แบบไบเดนเตตคาร์บอเนต (bidentate carbonate) เกิดขึ้นบนตำแหน่งคู่อโลหะออกไซด์ผสมของ Sr-O-Sr และ Sr-O-Ti ในโครงสร้างผลึก cubic perovskite (3) ช่วงอุณหภูมิประมาณ 300-500 องศาเซลเซียส เป็นตำแหน่งเบสแก่ (strong basic site) ที่มีการดูดซับ CO₂ แบบยูนิเดนเตตคาร์บอเนต (unidentate carbonate) เกิดขึ้นบนตำแหน่งของออกไซด์ (O²⁻) ในรูปของ Sr-O และ Sr-O-Sr ที่อยู่บริเวณพื้นผิวบริเวณขอบและมุมด้านนอกของผลึก cubic perovskite จากผลการวิเคราะห์พบว่า MST แสดงการคาย CO₂ ในช่วงอุณหภูมิ 50-400 องศาเซลเซียส กรณีของ LMSTs พบว่าช่วงอุณหภูมิการคาย CO₂ เลื่อนมาทางอุณหภูมิสูงขึ้น (>400 องศาเซลเซียส) จึงสรุปได้ว่าการเติม La³⁺ ลงในโครงสร้างผลึก SrTiO₃ ส่งผลให้ความแรงของตำแหน่งเบสเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากเกิดตำหนิแลตทิซในโครงสร้างผลึก cubic perovskite

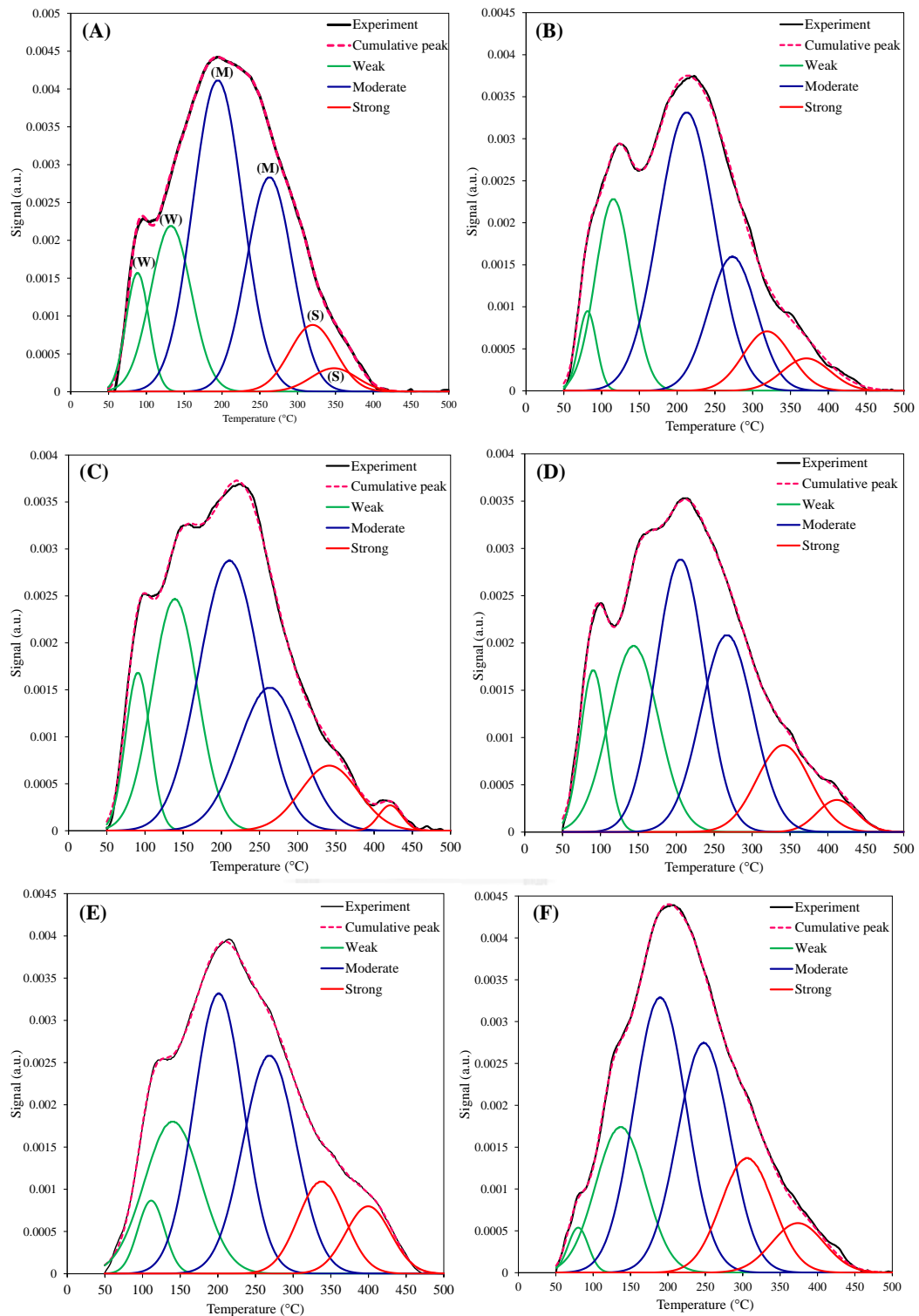
ตารางที่ 4.7 แสดงปริมาณเบสของ MST และ LMSTs ที่เกิดขึ้นในแต่ละช่วงอุณหภูมิโดยเทียบกับสารมาตรฐาน พบว่าการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของ La/Sr จาก 0 ถึง 1 ส่งผลให้ปริมาณเบสแก่ชนิดออกซิเจนไอออน (O²⁻) มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัดจาก 23 เป็น 52 ไมโครโมลต่อกรัม

ส่วนปริมาณเบสปานกลางชนิดคูโลหะออกไซด์ลดลงจาก 153 เป็น 130 ไมโครโมลต่อกรัม เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของ La/Sr เป็น 0.1 เนื่องจากการแทนที่ La^{3+} กับ Sr^{2+} ในผลึก SrTiO_3 ทำให้เกิดตำแหน่งเบสกลางชนิดใหม่ ซึ่งน่าจะอยู่ในรูป La-O-Sr และ/หรือ La-O-Ti ตามลำดับ อย่างไรก็ตามการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของ La/Sr มากกว่า 0.1 พบว่าปริมาณเบสปานกลางมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น ซึ่งอาจเกิดจากการเปลี่ยนแปลงของตำแหน่งเบสปานกลางที่อยู่ในรูป La-O-Ti เป็น La-O-La มากขึ้น สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ห้วงค์ประกอบธาตุพื้นผิวของ LMSTs ที่แสดงการเพิ่มขึ้นของปริมาณแลนทานัมบนพื้นผิวผลึก cubic perovskite (ตารางที่ 4.3) ขณะที่ปริมาณตำแหน่งเบสอ่อนมีแนวโน้มลดลง อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาผลรวมปริมาณตำแหน่งเบส (total basicity) ทั้ง 3 ชนิด (ตารางที่ 4.7) พบว่าปริมาณเบสไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งแตกต่างกับผลรวมปริมาณเบสที่วัดได้ด้วยเทคนิค Hammett indicator (ตารางที่ 4.6) เนื่องจากการใช้สารละลายกรดเบนโซอิกที่มีสมบัติเป็นกรดอ่อน (weak acid) จะเกิดการดูดซับบนตำแหน่งเบสแก่ชนิดออกซิเจนไอออน ได้ง่ายกว่าบริเวณตำแหน่งเบสอ่อนและปานกลาง ส่วนการใช้ CO_2 ซึ่งเป็นแก๊สกรดที่มีโมเลกุลขนาดเล็กจะสามารถเกิดการดูดซับบนตำแหน่งเบสทุกตำแหน่งบนพื้นผิวและภายในรูพรุนของวัสดุ จึงทำให้ผลรวมของปริมาณเบสที่วิเคราะห์ได้ไม่สอดคล้องกับกับเทคนิค Hammett indicator

อย่างไรก็ตามการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของ La/Sr มีส่วนสำคัญในการเพิ่มปริมาณเบสแก่ชนิดออกซิเจนไอออน ซึ่งเป็นตำแหน่งกัมมันต์ที่สำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์และเมทานอลเพื่อสังเคราะห์ FAME

ตารางที่ 4.7 ปริมาณเบสของ MST และ LMSTs ที่เตรียมโดยเติมกรดซิตริก และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ซึ่งวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CO_2 -TPD

Material	Basic amount ($\mu\text{mol g}^{-1}$)			Total Basicity
	Weak (50-150 °C)	Moderate (150-300 °C)	Strong (>300 °C)	
MST	62	153	23	239
LMST-0.1	75	130	26	231
LMST-0.25	72	132	28	232
LMST-0.43	68	136	31	234
LMST-0.67	49	137	43	229
LMST-1	48	147	52	247



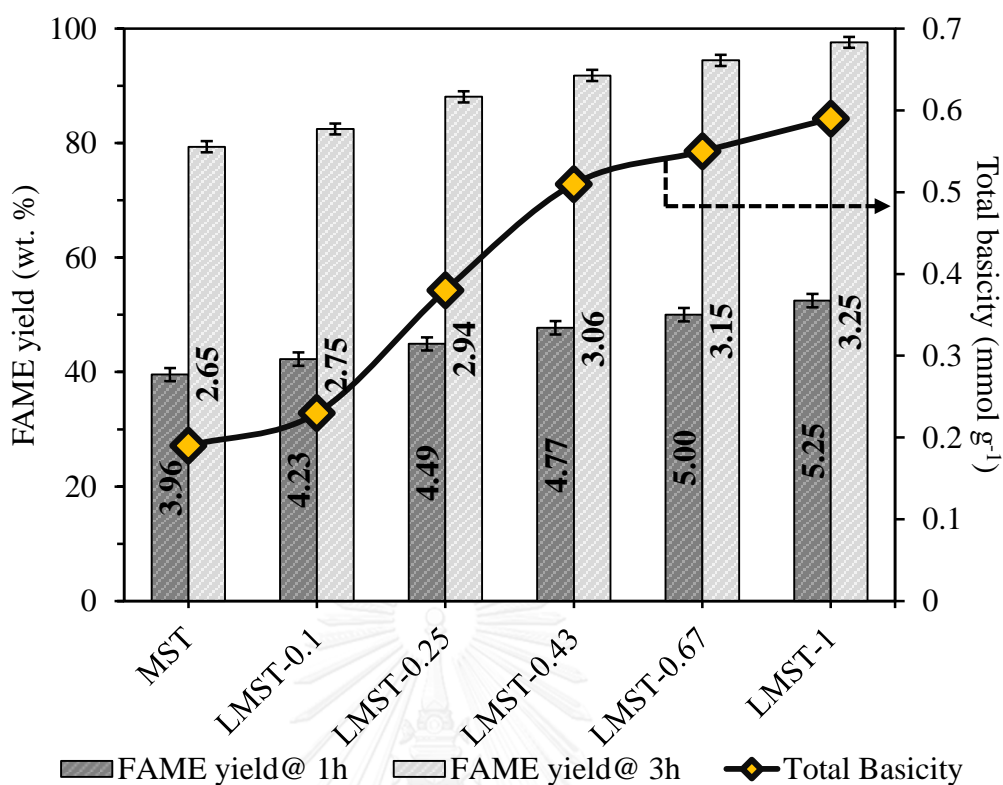
รูปที่ 4.14 โปรไฟล์ CO_2 -TPD ของ (A) MST (B) LMST-0.1 (C) LMST-0.25 (D) LMST-0.43 (E) LMST-0.67 และ (F) LMST-1 ที่เตรียมโดยเติมกรดซิดริก และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง (การแยกพิก (deconvolution) ใช้โปรแกรม Origin เวอร์ชัน 8.5 โดยแบ่งเป็น Weak (W) Moderate (M) และ Strong (S))

4.2 การสังเคราะห์ FAME ผ่านทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ MST และ LMSTs เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบส

4.2.1 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ La/Sr

รูปที่ 4.15 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณเบสที่วัดด้วยเทคนิค Hammett titration และผลได้ของ FAME จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล โดยใช้ MST และ LMSTs เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบส โดยกำหนดภาวะในการทำปฏิกิริยาครั้งนี้ อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 20:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 และ 3 ชั่วโมง และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 170 องศาเซลเซียส จากผลการทดลองพบว่า การเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของ La/Sr ในช่วงจาก 0 ถึง 1 ส่งผลให้ผลได้ของ FAME มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นอย่างชัดเจนทั้งที่เวลา 1 และ 3 ชั่วโมง โดยที่เวลา 1 ชั่วโมง พบว่าผลได้ของ FAME มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจาก 39.6 เป็น 52.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แต่เมื่อเพิ่มเวลาเป็น 3 ชั่วโมง พบว่าผลได้ของ FAME มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นจาก 79.4 เป็น 97.6 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งสอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของปริมาณเบสแก่ชนิดออกซิเจนไอออนที่วัดด้วยเทคนิค CO₂-TPD (ตารางที่ 4.6) เนื่องจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันจะเกิดขึ้นได้สืบตำแหน่งเบสแก่ชนิดออกซิเจนไอออน หากตำแหน่งออกซิเจนไอออนมีมากจะช่วยเพิ่มโอกาสติดซับกับเมทานอล เกิดเป็นเมทอกไซด์ไอออน (CH₃O⁻) ซึ่งเป็นนิวคลีโอไฟล์ที่สามารถเข้าไปทำปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรด์เพื่อเปลี่ยนเป็น FAME ได้มากยิ่งขึ้นเช่นกัน

จากผลการทดลองในส่วนนี้สรุปได้ว่าการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของ La/Sr ส่งผลให้ผลได้ของ FAME เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน ซึ่งแปรผันตรงกับการเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาณเบสชนิดออกซิเจนไอออน (O²⁻) โดย LMST-1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม เนื่องจากให้ผลได้ของ FAME สูงที่สุดเท่ากับ 97.6 เปอร์เซ็นต์โดย อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มผลได้ของ FAME มาคำนวณอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เวลา 1 ชั่วโมง พบว่า LMST-1 มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้น (initial rate of reaction) มากที่สุด (5.25 กรัม_{FAME} กรัม⁻¹_{catalyst} ชั่วโมง⁻¹) จึงช่วยขับเคลื่อนปฏิกิริยาไปข้างหน้าเกิดเป็น FAME ได้รวดเร็วขึ้น อย่างไรก็ตาม เมื่อเพิ่มเวลาเป็น 3 ชั่วโมง อัตราการเกิดปฏิกิริยาของทั้ง MST และ LMSTs ลดลงเนื่องจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันมีแนวโน้มเข้าสู่สมดุลมากขึ้น

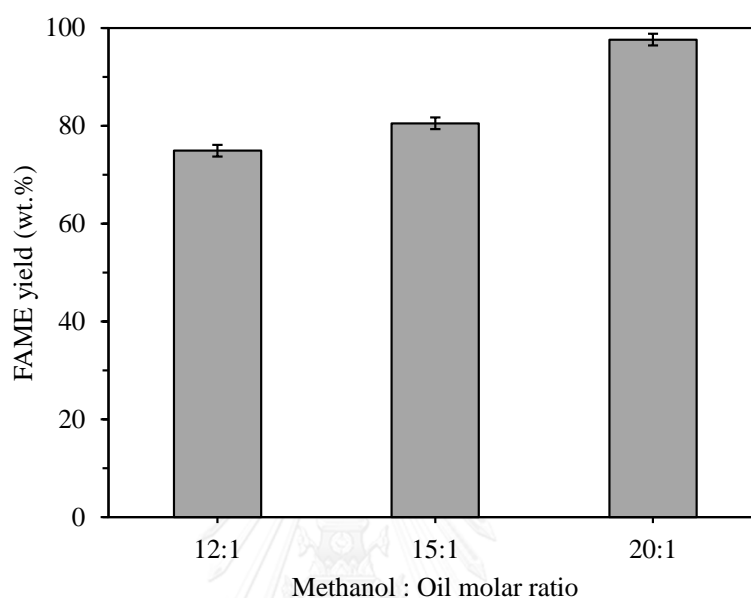


รูปที่ 4.15 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณเบสที่วัดด้วยเทคนิค Hammett titration ผลได้ของ FAME จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน และอัตราการเกิดปฏิกิริยา (ตัวเลขในแท่งกราฟ) โดยใช้ MST และ LMSTs เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ ภาวะในการทำปฏิกิริยา: อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอล และน้ำมัน 20:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เวลา 3 ชั่วโมง และอุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส

4.2.2 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์และเมทานอลเพื่อสังเคราะห์ FAME เป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ ตามทฤษฎีจำเป็นต้องใช้เมทานอล 3 โมล ต่อไตรกลีเซอไรด์ 1 โมล แต่ในความเป็นจริง อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันควรสูงกว่าทฤษฎีเพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าได้มากขึ้น รูปที่ 4.16 แสดงผลของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันต่อผลได้ของ FAME โดยใช้ LMST-1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ เนื่องจากมีพื้นที่ผิวและสภาพเบสสูงที่สุด ซึ่งพบว่า เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มจาก 12:1 จนถึง 20:1 ผลได้ของ FAME มีแนวโน้มสูงขึ้นจาก 74.9 เป็น 97.6 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แม้การเพิ่มปริมาณเมทานอลให้สูงขึ้นอีก อาจส่งผลให้ผลได้ของ FAME เพิ่มขึ้น การใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 20:1 ถือว่าเป็นภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาแล้ว เนื่องจากผลได้ของ FAME ผ่านข้อกำหนดคุณภาพ

ของไบโอดีเซล (>96.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) อีกทั้งเป็นการลดเวลาและค่าใช้จ่ายในขั้นตอนการแยกเมทานอลจากผลิตภัณฑ์ นอกจากนี้การใช้ปริมาณเมทานอลที่มากเกินไป ทำให้ FAME เมทานอล และกลีเซอรอล รวมเป็นวัฏภาคเดียวกันส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับได้ [54]

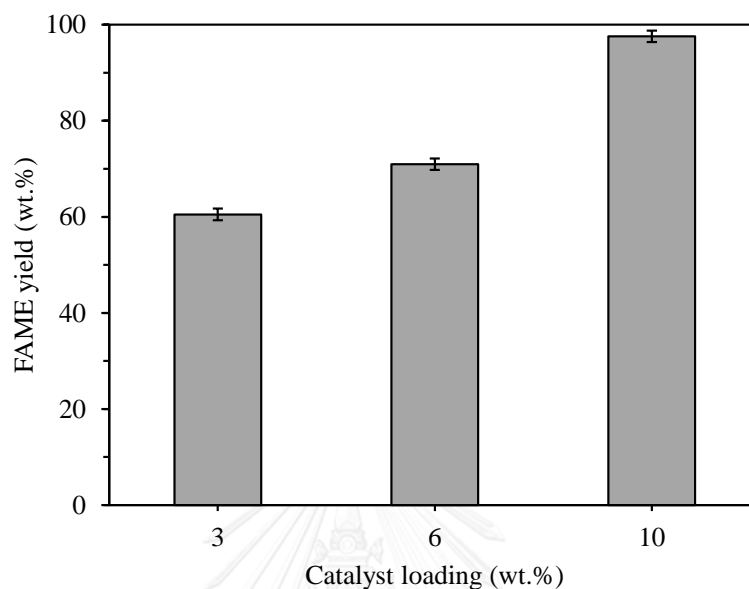


รูปที่ 4.16 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันต่อผลได้ของ FAME โดยใช้ LMST-1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ ภาวะในการทำปฏิกิริยา: อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 12:1 ถึง 20:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เวลา 3 ชั่วโมง และอุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส

4.2.3 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารที่ช่วยเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาและทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลได้เร็วขึ้น สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน การเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เพียงมีส่วนช่วยเพิ่มปริมาณตำแหน่งกัมมันต์ที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยา แต่ยังช่วยเพิ่มโอกาสพื้นที่ผิวในการดูดซับไตรกลีเซอไรด์และเมทานอลได้มากขึ้น ซึ่งปกติแล้วสารตั้งต้นทั้งสองไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน รูปที่ 4.17 แสดงผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อผลได้ของ FAME โดยใช้ LMST-1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 3 เป็น 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ส่งผลให้ผลได้ของ FAME มีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้นจาก 60.5 เป็น 97.6 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งเป็นปริมาณ FAME ที่ผ่านข้อกำหนดมาตรฐานไบโอดีเซล ดังนั้นการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาให้สูงกว่า 10 เปอร์เซ็นต์จึงไม่จำเป็น นอกจากนี้งานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าการใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์มากกว่า 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ส่งผลให้การกระจายตัวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาในสารตั้งต้นลดลง เนื่องจาก

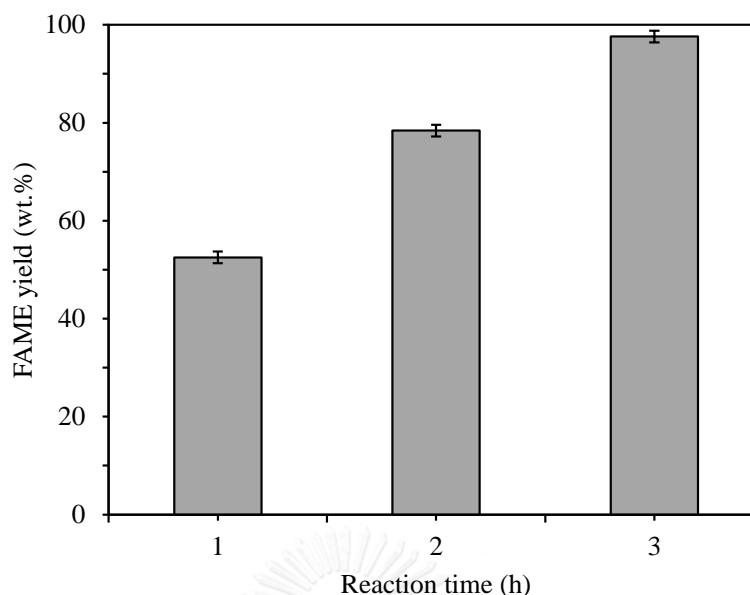
เกิดการเกาะกลุ่มกันของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นผลให้ตำแหน่งกัมมันต์บนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาถูกบดบัง และความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลง [55]



รูปที่ 4.17 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อผลได้ของ FAME โดยใช้ LMST-1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา วิวิธพันธุ์ชนิดเบส ภาวะในการทำปฏิกิริยา: อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 20:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ถึง 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เวลา 3 ชั่วโมง และอุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส

4.2.4 ผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

ปัจจัยสุดท้ายที่ทำการศึกษาคือเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในระบบตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ การเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นบนผิวสัมผัสระหว่างสารตั้งต้นกับตำแหน่งกัมมันต์บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจำเป็นต้องมีระยะเวลาในการแพร่ผ่านของสารตั้งต้นเข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดการดูดซับบนตำแหน่งกัมมันต์ นอกจากนี้การเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยา ยังมีส่วนช่วยเพิ่มความสามารถในการเปลี่ยนโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันปาล์มเป็นผลิตภัณฑ์ FAME ได้มากยิ่งขึ้น รูปที่ 4.18 แสดงผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่อผลได้ของ FAME โดยใช้ LMST-1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ พบว่าเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาจาก 1 เป็น 3 ชั่วโมง ผลได้ของ FAME มีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้นจาก 52.5 เป็น 97.6 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อย่างไรก็ตาม จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะมีค่าสูงในระยะเวลาดังแรกและมีแนวโน้มคงที่เมื่อระยะเวลาผ่านไป เนื่องจากระบบมีแนวโน้มเข้าสู่สมดุลมากขึ้น [56]



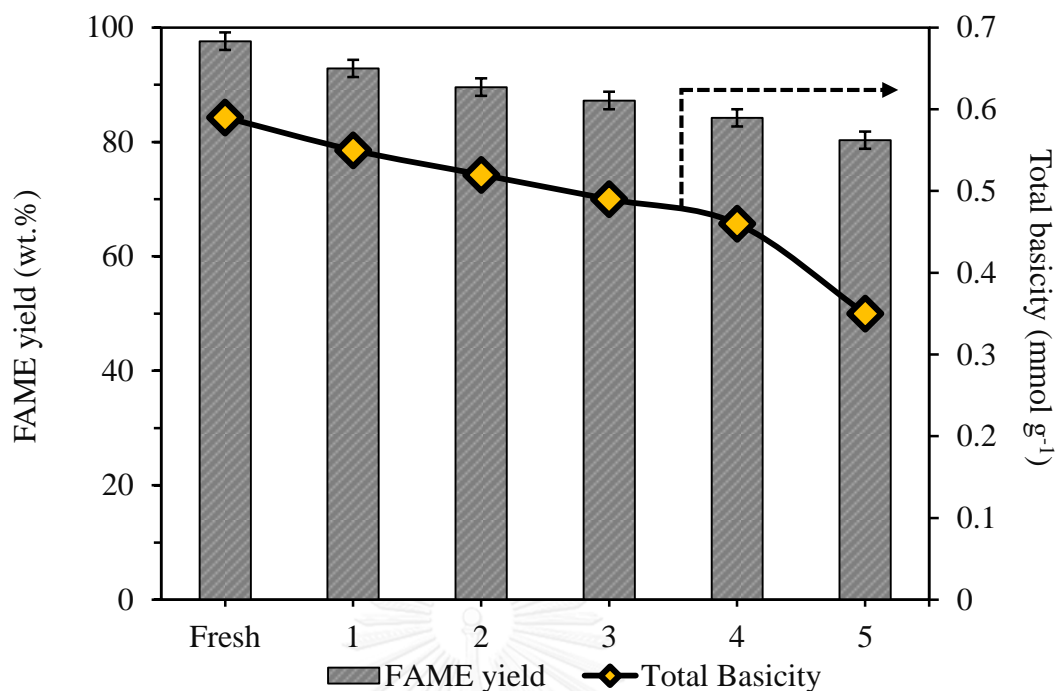
รูปที่ 4.18 ผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่อผลได้ของ FAME โดยใช้ LMST-1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ ภาวะในการทำปฏิกิริยา: อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 20:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เวลา 1 ถึง 3 ชั่วโมง และอุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส

4.3 การศึกษาความสามารถในการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา LMST-1 ในทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน

4.3.1 การสังเคราะห์ FAME โดยใช้ LMST-1 ที่ผ่านการใช้งานแล้ว

รูปที่ 4.19 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณเบสที่วัดด้วยเทคนิค Hammett titration และผลได้ของ FAME จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันปาล์มและเมทานอล โดยใช้ LMST-1 ที่ผ่านการใช้ซ้ำจำนวน 5 ครั้ง พบว่าผลได้ของ FAME มีแนวโน้มลดลงจาก 97.6 เป็น 80.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยผลได้ของ FAME ลดลงมากที่สุดจาก 97.6 เป็น 92.9 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (4.8 เปอร์เซ็นต์) หลังจากผ่านการใช้ซ้ำในครั้งแรก และผลได้ของ FAME เริ่มมีแนวโน้มลดลงในอัตราที่คงที่ (ประมาณ 3.0 เปอร์เซ็นต์) ในการใช้ซ้ำครั้งถัดไป จากการวิเคราะห์หาปริมาณเบสของ LMST-1 ที่ผ่านการใช้งานแล้วในแต่ละครั้ง พบว่ามีแนวโน้มลดลงจาก 0.59 เป็น 0.35 มิลลิโมลต่อกรัม ซึ่งการลดลงของปริมาณเบสแสดงถึงการลดลงของตำแหน่งกัมมันต์ที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยา และโอกาสในการทำปฏิกิริยากับเมทานอลเกิดเป็นเมทอกไซด์ไอออน ดังนั้นจึงเป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้ผลได้ของ FAME ลดลง หลังจากผ่านการใช้งานซ้ำในแต่ละครั้ง

อย่างไรก็ตาม ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์สามารถเสื่อมสภาพได้จากหลายสาเหตุ จึงจำเป็นต้องนำ LMST-1 ที่ผ่านการใช้งานแล้วไปวิเคราะห์หาสาเหตุของการเสื่อมสภาพด้วยเทคนิควิเคราะห์ต่างๆ



รูปที่ 4.19 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณเบสวัดด้วยเทคนิค Hammett titration และผลได้ FAME จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน โดยใช้ LMST-1 ที่ผ่านการใช้ซ้ำจำนวน 5 ครั้ง ภาวะในการทำปฏิกิริยา: อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 20:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เวลา 3 ชั่วโมง และอุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส

4.3.2 สมบัติทางกายภาพและเคมีของ LMST-1 ที่ผ่านการใช้งานแล้ว

เมื่อวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา LMST-1 ที่ผ่านการใช้งานแล้วด้วยเทคนิค XRD (รูปที่ 4.20) พบว่ารูปแบบ XRD แสดงวัฏภาคหลักของ $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ แบบ cubic perovskite และไม่ปรากฏการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างหรือการเกิดวัฏภาคใหม่ในรูปสารประกอบชนิดอื่น แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา LMST-1 ไม่เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (side reaction) กับสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์ ในขณะที่ดำเนินปฏิกิริยา อย่างไรก็ตาม พบว่าความเข้มพีกของวัฏภาค $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ลดลงหลังจากผ่านการใช้งานในครั้งแรก รวมทั้งการหายไปของสารประกอบ SrCl_2 ที่เป็นวัฏภาคเจือปน ซึ่งชี้ให้เห็นถึงระดับความเป็นผลึกและความสมบูรณ์ของโครงสร้างผลึกที่ลดลงจากเดิม

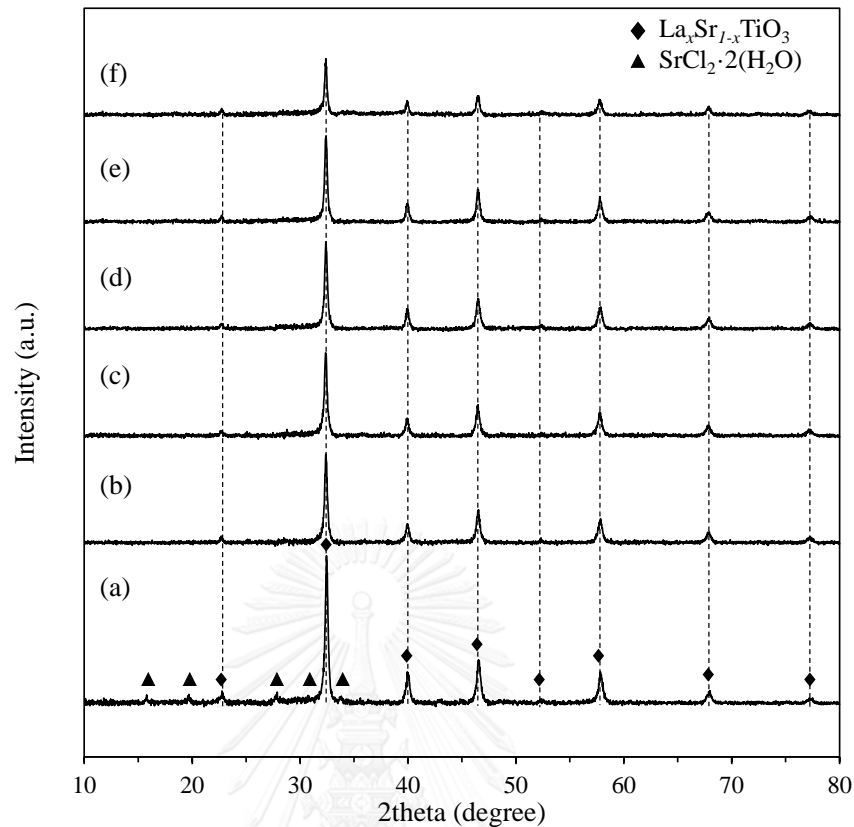
นอกจากนี้เมื่อพิจารณาองค์ประกอบธาตุพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา LMST-1 ที่ผ่านการใช้งานแล้วในแต่ละครั้ง ด้วยเทคนิค WDX (ตารางที่ 4.8) พบว่าอัตราส่วนโดยโมลของ Sr/Ti บนพื้นผิวมีแนวโน้มลดลงค่อนข้างมากหลังจากผ่านการใช้งานในครั้งแรก ซึ่งน่าจะเกิดจากการชะละลายออกบางส่วนของ Sr^{2+} จากโครงสร้าง Sr-O และ Sr-O-Sr ซึ่งเป็นตำแหน่งเบสแก่ชนิดออกซิเจนไอออนที่อยู่บนพื้นผิวบริเวณขอบและมุมด้านนอกของผลึกและเป็นตำแหน่งกัมมันต์ที่สำคัญในการเร่ง

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ดังนั้นจึงเป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้ปริมาณเบสและผลได้ของ FAME ลดลงหลังจากผ่านการใช้งานแล้วในครั้งแรก นอกจากนี้เมื่อพิจารณาถึงการลดลงอัตราส่วนโดยโมลของ Sr/Ti หลังจากผ่านการใช้งานในครั้งแรก พบว่าสอดคล้องกับการหายไปของ SrCl_2 ที่เป็นวัฏภาคเจือปน ซึ่งอาจจะเกิดจากการชะละลายในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน และ/หรือในขณะล้างด้วยเมทานอล

อย่างไรก็ดี LMST-1 ที่ผ่านการใช้งานในครั้งถัดไป มีอัตราส่วนโดยโมลของ Sr/Ti บนพื้นผิวที่ลดลงเพียงเล็กน้อย ซึ่งเป็นไปได้ว่า Sr^{2+} ที่อยู่ภายในผลึกมีการยึดเหนี่ยวอย่างแข็งแรงในวัฏภาคของ $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ แบบ cubic perovskite และเมื่อพิจารณาอัตราส่วนโดยโมลของ La/Ti บนพื้นผิวของ LMST-1 ที่ผ่านการใช้งานในแต่ละครั้ง พบว่ามีแนวโน้มคงที่ แสดงว่า La^{3+} มีการยึดเหนี่ยวของพันธะอย่างแข็งแรงในโครงสร้างของ $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ดังนั้นอัตราส่วนโดยโมลของ La/Sr บนพื้นผิวจึงเพิ่มสูงขึ้น

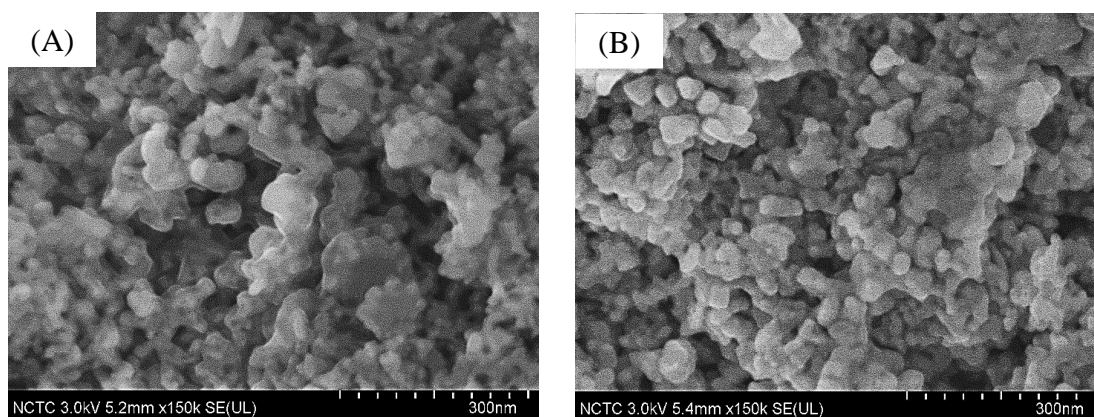
ตารางที่ 4.8 การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของ LMST-1 ที่ผ่านการใช้งานแล้ว ซึ่งวิเคราะห์ด้วยเทคนิค WDX

Number of run	Sr/Ti		La/Ti		La/Sr	
	Theoretical	Synthesis	Theoretical	Synthesis	Theoretical	Synthesis
Fresh	0.50	0.47	0.50	0.49	1.00	1.05
1	0.50	0.34	0.50	0.50	1.00	1.46
2	0.50	0.34	0.50	0.51	1.00	1.49
3	0.50	0.35	0.50	0.49	1.00	1.42
4	0.50	0.32	0.50	0.49	1.00	1.56



รูปที่ 4.20 รูปแบบ XRD ของ (a) LMST-1 ที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน และ LMST-1 ที่ผ่านการใช้ซ้ำจำนวน (b) 1 (c) 2 (d) 3 (e) 4 และ (f) 5 ครั้ง

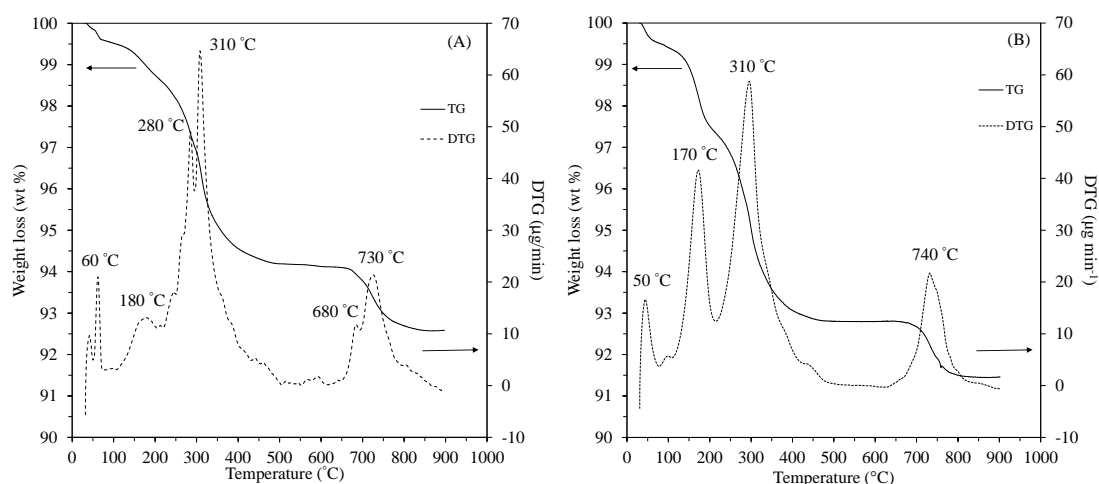
รูปที่ 4.21 แสดงลักษณะสัณฐานของผลึก LMST-1 ที่ผ่านการใช้ซ้ำจำนวน 1 และ 4 ครั้ง ซึ่งวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM พบว่า LMST-1 ที่ใช้งานซ้ำจำนวน 1 ครั้ง (รูปที่ 4.21A) ปรากฏอนุภาคที่มีขนาดผลึกในช่วง 25-50 นาโนเมตร ซึ่งอนุภาคที่วัดได้มีขนาดใหญ่กว่า LMST-1 ที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน (15-20 นาโนเมตร) (รูปที่ 4.8F) สำหรับ LMST-1 ที่ผ่านการใช้งานจำนวน 4 ครั้ง (รูปที่ 4.21B) พบว่าอนุภาคมีการเกาะกลุ่มกันเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้ขนาดผลึกที่วัดได้มีค่าในช่วง 30-60 นาโนเมตร ซึ่งน่าจะเกิดจากการสะสมโมเลกุลของสารตั้งต้นและ/หรือผลิตภัณฑ์ที่ไม่สามารถล้างออกได้หมดด้วยเมทานอล สารอินทรีย์ที่ปกคลุมพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้เกิดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาค ดังนั้นผู้วิจัยจึงนำ LMST-1 ที่ผ่านการใช้งานแล้วไปวิเคราะห์หาชนิดและปริมาณของสารอินทรีย์ที่ปกคลุมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เทคนิค STA



รูปที่ 4.21 ภาพถ่าย FE-SEM (กำลังขยาย 150000 เท่า) ของตัวเร่งปฏิกิริยา LMST-1 ที่ผ่านการใช้ซ้ำจำนวน (A) 1 ครั้ง และ (B) 4 ครั้ง และผ่านการล้างด้วยเมทานอล

รูปที่ 4.22 แสดงโปรไฟล์การสลายตัวทางความร้อนของ LMST-1 ที่ใช้ซ้ำจำนวน 1 และ 4 ครั้ง รูปแบบการสูญเสียน้ำหนักที่เกิดขึ้นสามารถแบ่งได้เป็น 4 ขั้นตอน (ตารางที่ 4.9) ดังนี้ (1) การสูญเสียน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 50-150 องศาเซลเซียส เป็นการระเหยของความชื้นที่ดูดซับบนพื้นผิวของวัสดุ (2) การสูญเสียน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 170-190 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของกลีเซอรอล โดยการสูญเสียน้ำหนักช่วงนี้มีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้น เมื่อเพิ่มจำนวนครั้งในการใช้ซ้ำจาก 1 เป็น 4 ครั้ง (1.0 เป็น 2.2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ) (3) การสูญเสียน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 290-450 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของ FAME (C16-C18) บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (4) การสูญเสียน้ำหนักในช่วงสุดท้ายที่อุณหภูมิ 680-740 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของสารประกอบไฮดรอกซิล (dehydroxylation) และคาร์บอน (decarbonation) ซึ่งเกิดจากการดูดซับน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ได้จากการสลายตัวของสารอินทรีย์ [54]

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM และ STA สรุปได้ว่า การสะสมของกลีเซอรอลและ FAME ที่ปกคลุมบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ตำแหน่งกัมมันต์ที่ถูกปกคลุมด้วยสารอินทรีย์นั้นใช้เร่งปฏิกิริยาต่อไม่ได้ และยังขัดขวางการแพร่ของไตรกลีเซอไรด์และเมทานอลที่จะเข้าทำปฏิกิริยากับตำแหน่งกัมมันต์ ดังนั้นจึงเป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้ปริมาณเบสและผลได้ของ FAME ลดลงหลังจากเพิ่มจำนวนครั้งในการใช้งานจาก 1 เป็น 4 ครั้ง



รูปที่ 4.22 โปรไฟล์การสลายตัวทางความร้อนของ LMST-1 ที่ผ่านการใช้ซ้ำจำนวน (A) 1 ครั้ง และ (B) 4 ครั้ง

ตารางที่ 4.9 ช่วงอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนและการสูญเสียน้ำหนักของ LMST-1 ที่ผ่านการใช้ซ้ำจำนวน 1 และ 4 ครั้ง ซึ่งวิเคราะห์ด้วยเทคนิค STA

Temperature (°C)	Assignment	Weight loss (wt.%)	
		1 st run	4 th run
Stage 1: 50-150	Moisture evaporation	0.5	0.6
Stage 2: 170-190	Decomposition of glycerol	1.0	2.2
Stage 3: 270-410	Decomposition of FAME	4.4	4.5
Stage 4: 680-740	Dehydroxylation & decarbonation	1.6	1.4

4.4 การฟื้นฟูสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา LMST-1 ที่ผ่านการใช้งานแล้วด้วยการเผา

จากการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา LMST-1 ที่ผ่านการใช้ซ้ำจำนวน 1 และ 4 ครั้ง (รูปที่ 4.22) ทำให้ทราบว่ามีการเกิดกลีเซอรอลและ FAME ตกค้างอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาดังนั้นผู้วิจัยจึงมีแนวคิดที่จะฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา LMST-1 ที่ผ่านการใช้ซ้ำจำนวน 4 ครั้ง ด้วยวิธีการเผาเพื่อกำจัดสารอินทรีย์ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา ตารางที่ 4.10 แสดงปริมาณเบสที่วัดด้วยเทคนิค Hammett indicator และผลได้ของ FAME จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา LMST-1 ที่ผ่านการใช้ซ้ำจำนวน 4 ครั้ง และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 350 450 และ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ซึ่งอุณหภูมิในช่วงนี้สอดคล้องกับการสลายตัวของกลีเซอรอล

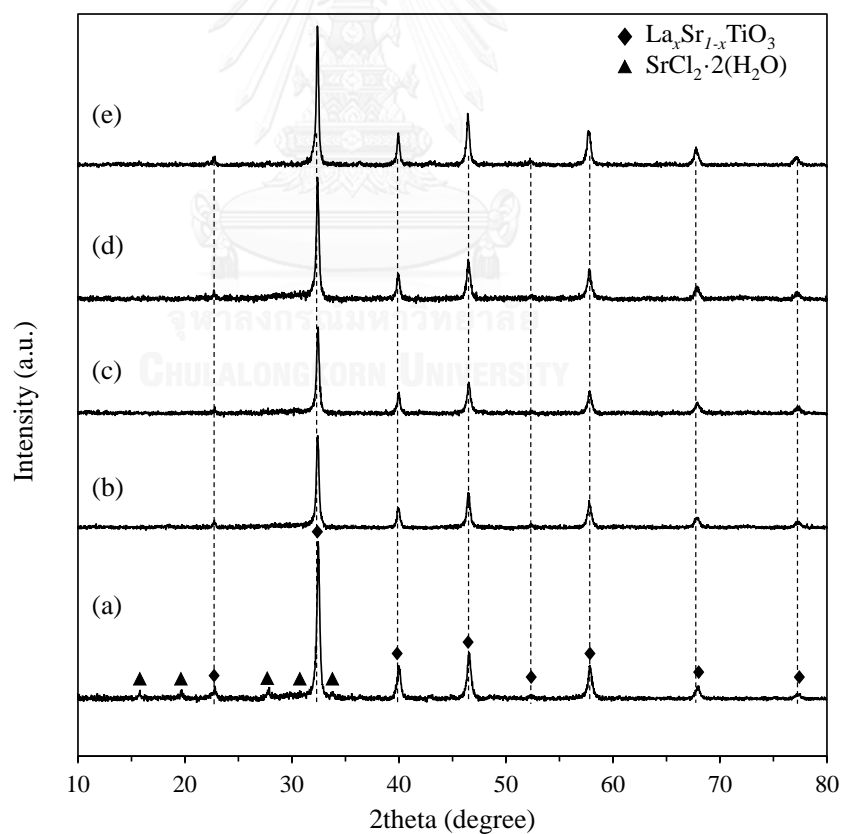
และ FAME ตามลำดับ จากผลการวิเคราะห์ปริมาณเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา LMST-1 ที่อุณหภูมิในการเผาเป็น 350 และ 450 องศาเซลเซียส พบว่ามีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเป็น 0.48 และ 0.52 มิลลิโมลต่อกรัม ตามลำดับ ขณะที่ผลได้ของ FAME มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยจาก 84.2 เป็น 85.6 และ 88.7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักตามลำดับ ดังนั้นผู้วิจัยจึงเลือกอุณหภูมิในการเผาที่สูงขึ้นเป็น 600 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิเดียวกับการเกิดผลึกของ $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ เพื่อป้องกันการแปรสภาพของผลึก $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ไปเป็นวัฏภาคอื่น จากผลการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาเป็น 600 องศาเซลเซียส ผลได้ของ FAME มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเป็น 90.1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และปริมาณเบสที่เพิ่มขึ้นเป็น 0.54 มิลลิโมลต่อกรัม นอกจากนี้เมื่อพิจารณาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา LMST-1 ที่ผ่านการใช้ซ้ำจำนวน 4 ครั้ง และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 350 450 และ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ซึ่งวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD (รูปที่ 4.23) พบว่าความเข้มพีกของวัฏภาค $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาเท่ากับ 600 องศาเซลเซียส ซึ่งชี้ให้เห็นถึงระดับความเป็นผลึกที่เพิ่มสูงขึ้น ดังนั้นการเพิ่มขึ้นของปริมาณเบสและผลได้ของ FAME เป็นข้อพิสูจน์ได้ว่ากลีเซอรอลและ FAME ที่ปกคลุมพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเกิดการสลายตัวและหลุดออกจากตำแหน่งกัมมันต์

การเพิ่มขึ้นของผลได้ของ FAME ยังถือว่าไม่มากนัก เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา LMST-1 ที่ไม่ผ่านการใช้งาน เนื่องจากการเผาที่อุณหภูมิมากกว่า 350 องศาเซลเซียสในภาวะอากาศ ส่งผลเพียงทำให้กลีเซอรอลและ FAME สลายตัวไปเท่านั้น แต่ยังคงปรากฏสารประกอบไฮดรอกซิลและคาร์บอนेटที่ดูดซับเชิงเคมีบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ ซึ่งเกิดจากการดูดซับน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดจากการเผาไหม้ของสารประกอบอินทรีย์ โดยทั่วไปการกำจัดสารประกอบโลหะคาร์บอนेट จำเป็นต้องเผาที่อุณหภูมิสูงมากกว่า 600 องศาเซลเซียสในภาวะอากาศ ซึ่งการเผาที่อุณหภูมิสูงจะทำให้เกิดซินเทอริงของวัฏภาคโลหะกัมมันต์ และทำให้โครงสร้างรูพรุนแบบมีโซเกิดการเสีรูหรือยุบตัวลง ดังนั้นการควบคุมการเผาไหม้โดยการเผาในภาวะที่มีการป้อนอากาศให้ไหลอย่างต่อเนื่อง เพื่อให้กลีเซอรอลและ FAME ที่ตกค้างบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการสลายตัวแบบค่อยเป็นค่อยไป อีกทั้งช่วยป้องกันการเกิดสารประกอบไฮดรอกซิลและคาร์บอนेटในขณะการเผาได้

ตารางที่ 4.10 ปริมาณเบสวัดด้วยเทคนิค Hammett titration และผลได้ของ FAME จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มและเมทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา LMST-1 ที่ผ่านการใช้ซ้ำจำนวน 4 ครั้ง และผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ

Catalyst	Total basicity (mmol g ⁻¹)	FAME yield (wt. %)
Fresh LMST-1	0.59	97.6
Spent LMST-1 ^a (without calcination)	0.46	84.2
Spent LMST-1 ^a (calcination at 350°C)	0.48	85.6
Spent LMST-1 ^a (calcination at 450°C)	0.52	88.7
Spent LMST-1 ^a (calcination at 600°C)	0.54	90.1

^a LMST-1 catalyst reused 4 times



รูปที่ 4.23 รูปแบบ XRD ของ (a) LMST-1 ที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน และ LMST-1 ที่ผ่านการใช้ซ้ำจำนวน 4 ครั้ง โดย (b) ยังไม่ผ่านการเผา และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ (c) 350 (d) 450 และ (e) 600 องศาเซลเซียส

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์สตรอนเทียมไททาเนตเจือด้วยแลนทานัมที่มีโครงสร้างแบบมีโซ (LMSTs) ด้วยวิธีเผาไหม้โซลเจล โดยการใช้กรดซिटริกทำหน้าที่เป็นสารเชิงซ้อน และ Pluronic P123 ทำหน้าที่เป็นสารก่อโครงสร้าง จากนั้นประยุกต์วัสดุ MST และ LMSTs เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสในการสังเคราะห์ FAME ผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล จากผลการศึกษาวิจัยสามารถสรุปผลได้ดังนี้

1. การเติมกรดซिटริกช่วยเพิ่มการกระจายตัวและความเป็นเนื้อเดียวกันของวัฏภาคโลหะผ่านอันตรกิริยาของไอออนโลหะกับกรดซिटริกในรูปของโลหะซิทเรตเชิงซ้อน ซึ่งช่วยควบคุมปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและการควบแน่นของสารตั้งต้นโลหะ อีกทั้งยังมีส่วนสำคัญในการเพิ่มความบริสุทธิ์และสมบัติความเป็นผลึกของวัฏภาค SrTiO_3 และ $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ในวัสดุ MST และ LMSTs ตามลำดับ
2. การแทนที่ของ La^{3+} กับ Sr^{2+} ในผลึก SrTiO_3 ทำให้เกิดวัฏภาค $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ แบบ cubic perovskite และไม่ปรากฏวัฏภาคของแลนทานัมในรูปสารประกอบชนิดอื่น แสดงให้เห็นว่าแลนทานัมที่เติมลงไปกระจายตัวในผลึก SrTiO_3 ได้เป็นอย่างดี อย่างไรก็ตามการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของ La/Sr ส่งผลให้ความเป็นผลึก ระยะระหว่างระนาบ ขนาดเซลล์หน่วย และขนาดผลึกมีแนวโน้มลดลง
3. MST และ LMSTs เป็นวัสดุที่มีรูพรุนแบบมีโซ (mesoporous materials) ซึ่งเป็นผลจากการเติม Pluronic P123 ที่แปรสภาพเป็นกากคาร์บอนผ่านกระบวนการคาร์บอนเซชันในขั้นตอนการเผา เนื่องจากกากคาร์บอนมีเสถียรภาพทางความร้อนสูงจึงทำหน้าที่เป็นแม่แบบอย่างแข็งที่สามารถป้องกันการยุบตัวของรูพรุนในระหว่างการเกิดผลึก cubic perovskite ที่อุณหภูมิสูง นอกจากนี้การเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของ La/Sr ส่งผลให้พื้นที่ผิวเพิ่มมากขึ้น แต่ขนาดรูพรุนเฉลี่ยมีแนวโน้มลดลง
4. การวิเคราะห์สภาพเบสของวัสดุ MST และ LMSTs ด้วยเทคนิค CO_2 -TPD พบว่าการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของ La/Sr จาก 0 ถึง 1 ส่งผลให้ปริมาณเบสแก่ชนิดออกซิเจนไอออน (O^{2-}) เพิ่มสูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัด ขณะที่ปริมาณตำแหน่งเบสอ่อนมีแนวโน้มลดลง ซึ่งเบสแก่ชนิดออกซิเจนไอออน (O^{2-}) เป็นตำแหน่งกัมมันต์ที่สำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสในการทำทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์และแอลกอฮอล์

5. การสังเคราะห์ FAME ผ่านทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล โดยใช้ MST และ LMSTs เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบส พบว่าการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของ La/Sr ส่งผลให้ผลได้ของ FAME เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน ซึ่งแปรผันตรงกับการเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาณเบสชนิดออกซิเจนไอออน (O^{2-}) LMST-1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมโดยให้ผลได้ของ FAME สูงที่สุดเท่ากับ 97.6 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ภายใต้ภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ FAME คือ อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 20:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 170 องศาเซลเซียส
6. ตัวเร่งปฏิกิริยา LMST-1 ที่ผ่านการใช้งานแล้ว มีปริมาณเบสที่วัดด้วยเทคนิค Hammett indicator และให้ผลได้ของ FAME ต่ำลง เมื่อใช้ซ้ำในทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล การใช้ซ้ำของ LMST-1 มีขีดจำกัดจำนวน 3 ครั้ง เนื่องจากผลได้ของ FAME ลดลงมากกว่า 10 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งสาเหตุของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา LMST-1 สามารถสรุปได้ 2 สาเหตุ ดังนี้ (1) การชะละลายออกบางส่วนของ Sr^{2+} ที่อยู่ในรูป Sr-O และ Sr-O-Sr ซึ่งเป็นตำแหน่งกัมมันต์ จึงส่งผลให้ปริมาณตำแหน่งกัมมันต์ลดลง และ (2) การสะสมของกลีเซอรอลและ FAME บนพื้นผิวและภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งขัดขวางการแพร่ของสารตั้งต้นที่จะเข้าทำปฏิกิริยาบนตำแหน่งกัมมันต์

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของกรดซิทริกต่อโลหะรวมที่มีต่อความเป็นผลึกและความบริสุทธิ์ของวัสดุ LMSTs ที่สังเคราะห์ได้
2. ศึกษาสภาพกรดของวัสดุ LMST-1 เนื่องจากภายในโครงสร้างผลึกประกอบด้วย TiO_2 ที่มีสภาพกรดแบบลิวอิส (Lewis acidity) ซึ่งอาจทำให้ MST และ LMSTs มีสมบัติทั้งกรดและเบส จึงสามารถเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันและเอสเทอร์ฟิเคชันพร้อมกัน นอกจากนี้ยังอาจนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ในการสังเคราะห์ FAME จากวัตถุดิบน้ำมันที่มีกรดไขมันอิสระสูง (free fatty acid)
3. ศึกษาการฟื้นฟูสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา LMST-1 โดยการเผาในภาวะที่มีการป้อนอากาศอย่างต่อเนื่อง เพื่อให้กลีเซอรอลและ FAME ที่ตกค้างบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการสลายตัวแบบค่อยเป็นค่อยไป และลดการแปรสภาพของโครงสร้างผลึก cubic perovskite ไปเป็นวัฏภาคอื่น เช่น โลหะไฮดรอกไซด์และคาร์บอเนต ซึ่งส่งผลให้กัมมันตภาพในการเร่งปฏิกิริยาลดลง

รายการอ้างอิง

1. Leung, D. Y. C.; Wu, X.; Leung, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy* **2010**, *87*, 1083–1095.
2. Avhad, M. R.; Marchetti, J. M. A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, *50*, 696–718.
3. Bournay, L.; Casanave, D.; Delfort, B.; Hillion, G.; Chodorge, J. A. New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. *Catalysis Today* **2005**, *106*, 190–192.
4. Semwal, S.; Arora, A. K.; Badoni, R. P.; Tuli, D. K. Biodiesel production using heterogeneous catalysts. *Bioresource Technology* **2011**, *102*, 2151-2161.
5. Yoo, S. J.; Lee, H. S.; Veriansyah, B.; Kim, J.; Kim, J. D.; Lee, Y. W. Synthesis of biodiesel from rapeseed oil using supercritical methanol with metal oxide catalysts. *Bioresource Technology* **2010**, *101*, 8686-8689.
6. Yin, H.; Wada, Y.; Kitamura, T.; Sumida, T.; Hasegawa, Y.; Yanagida, S. Novel synthesis of phase-pure nano-particulate anatase and rutile TiO₂ using TiCl₄ aqueous solutions. *Journal of Materials Chemistry* **2002**, *12*, 378–383.
7. Lertpanyapornchai, B.; Yokoi, T.; Ngamcharussrivichai, C. Citric acid as complexing agent in synthesis of mesoporous strontium titanate via neutral-templated self-assembly sol–gel combustion method. *Microporous and Mesoporous Materials* **2016**, *226*, 505–509.
8. Liu, S.; Xiu, Z.; Liu, J. a.; Xu, F.; Yu, W.; Yu, J.; Feng, G. Combustion synthesis and characterization of perovskite SrTiO₃ nanopowders. *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, *457*, L12–L14.
9. Klaytae, T.; Panthong, P.; Thountom, S. Preparation of nanocrystalline SrTiO₃ powder by sol–gel combustion method. *Ceramics International* **2013**, *39*, S405–S408.
10. Gu, D.; Schuth, F. Synthesis of non-siliceous mesoporous oxides. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43* (1), 313-44.

11. Sato, S.; Takahashi, R.; Kobune, M.; Gotoh, H. Basic properties of rare earth oxides. *Applied Catalysis A: General* **2009**, *356*, 57–63.
12. Russbueltdt, B. M. E.; Hoelderich, W. F. New rare earth oxide catalysts for the transesterification of triglycerides with methanol resulting in biodiesel and pure glycerol. *Journal of Catalysis* **2010**, *271*, 290–304.
13. Hattori, H. Solid base catalysts: fundamentals and their applications in organic reactions. *Applied Catalysis A: General* **2015**, *504*, 103–109.
14. Rupilius, W.; Ahmad, S. Palm oil and palm kernel oil as raw materials for basic oleochemicals and biodiesel. *European Journal of Lipid Science and Technology* **2007**, *109*, 433–439.
15. Kouzu, M.; Hidaka, J.-s. Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: A review. *Fuel* **2012**, *93*, 1–12.
16. วิทยาคุณ, จ. การเร่งปฏิกิริยา: พื้นฐานและการประยุกต์. โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, **2004**.
17. Fontes, E. Modeling approaches in heterogeneous catalysis. <https://www.comsol.com/blogs/modeling-approaches-in-heterogeneous-catalysis> (accessed 3 February 2015).
18. Agrawal, D. Crystallography defects. <http://www.slideshare.net/deveshkumar9849/cystallography-defects> (accessed 28 April 2014).
19. Liu, X.; He, H.; Wang, Y.; Zhu, S. Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst. *Catalysis Communications* **2007**, *8*, 1107–1111.
20. Verziu, M.; Coman, S. M.; Richards, R.; Parvulescu, V. I. Transesterification of vegetable oils over CaO catalysts. *Catalysis Today* **2011**, *167*, 64–70.
21. Kouzu, M.; Kasuno, T.; Tajika, M.; Sugimoto, Y.; Yamanaka, S.; Hidaka, J. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. *Fuel* **2008**, *87*, 2798–2806.
22. Liu, X.; He, H.; Wang, Y.; Zhu, S.; Piao, X. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. *Fuel* **2008**, *87*, 216–221.

23. Xu, C.; Enache, D. I.; Lloyd, R.; Knight, D. W.; Bartley, J. K.; Hutchings, G. J. MgO catalysed triglyceride transesterification for biodiesel synthesis. *Catalysis Letters* **2010**, *138*, 1–7.
24. Dias, A. P. S.; Bernardo, J.; Felizardo, P.; Correia, M. J. N. Biodiesel production by soybean oil methanolysis over SrO/MgO catalysts. *Fuel Processing Technology* **2012**, *102*, 146–155.
25. Faungnawakij, K.; Yoosuk, B.; Namuangruk, S.; Krasae, P.; Viriya-empikul, N.; Puttasawat, B. Sr-Mg mixed oxides as biodiesel production catalysts. *ChemCatChem* **2012**, *4*, 209–216.
26. Anastopoulos, G.; Dodos, G. S.; Kalligeros, S.; Zannikos, F. CaO loaded with Sr(NO₃)₂ as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from cottonseed oil and waste frying oil. *Biomass Conversion and Biorefinery* **2013**, *3*, 169–177.
27. Taufiq-Yap, Y. H.; Lee, H. V.; Yunus, R.; Juan, J. C. Transesterification of non-edible *Jatropha curcas* oil to biodiesel using binary Ca–Mg mixed oxide catalyst: Effect of stoichiometric composition. *Chemical Engineering Journal* **2011**, *178*, 342–347.
28. Albuquerque, M. C. G.; Santamaría-González, J.; Mérida-Robles, J. M.; Moreno-Tost, R.; Rodríguez-Castellón, E.; Jiménez-López, A.; Azevedo, D. C. S.; Cavalcante, C. L.; Maireles-Torres, P. MgM (M=Al and Ca) oxides as basic catalysts in transesterification processes. *Applied Catalysis A: General* **2008**, *347*, 162–168.
29. Mutreja, V.; Singh, S.; Ali, A. Potassium impregnated nanocrystalline mixed oxides of La and Mg as heterogeneous catalysts for transesterification. *Renewable Energy* **2014**, *62*, 226–233.
30. Lee, H. V.; Juan, J. C.; Taufiq-Yap, Y. H. Preparation and application of binary acid–base CaO–La₂O₃ catalyst for biodiesel production. *Renewable Energy* **2015**, *74*, 124–132.
31. Yan, S.; Salley, S. O.; Simon Ng, K. Y. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO–La₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2009**, *353*, 203–212.
32. Sun, H.; Ding, Y.; Duan, J.; Zhang, Q.; Wang, Z.; Lou, H.; Zheng, X. Transesterification of sunflower oil to biodiesel on ZrO₂ supported La₂O₃ catalyst. *Bioresource Technology* **2010**, *101*, 953–958.

33. Rabiah Nizah, M. F.; Taufiq-Yap, Y. H.; Rashid, U.; Teo, S. H.; Shajaratun Nur, Z. A.; Islam, A. Production of biodiesel from non-edible *Jatropha curcas* oil via transesterification using $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ catalyst. *Energy Conversion and Management* **2014**, *88*, 1257–1262.
34. Liu, Q.; Wang, L.; Wang, C.; Qu, W.; Tian, Z.; Ma, H.; Wang, D.; Wang, B.; Xu, Z. The effect of lanthanum doping on activity of Zn-Al spinel for transesterification. *Applied Catalysis B: Environmental* **2013**, *136–137*, 210–217.
35. Erdman, N.; Poepelmeier, K. R.; Asta, M.; Warschkow, O.; Ellis, D. E.; Marks, L. D. The structure and chemistry of the TiO_2 -rich surface of SrTiO_3 (001). *Nature* **2002**, *419*, 55–58.
36. Shibata, T.; Takano, H.; Ebina, Y.; Kim, D. S.; Ozawa, T. C.; Akatsuka, K.; Ohnishi, T.; Takada, K.; Kogure, T.; Sasaki, T. Versatile van der Waals epitaxy-like growth of crystal films using two-dimensional nanosheets as a seed layer: orientation tuning of SrTiO_3 films along three important axes on glass substrates. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2*, 441–449.
37. Berbenni, V.; Marini, A.; Bruni, G. Effect of mechanical activation on the preparation of SrTiO_3 and Sr_2TiO_4 ceramics from the solid state system $\text{SrCO}_3\text{-TiO}_2$. *Journal of Alloys and Compounds* **2001**, *329*, 230–238.
38. Xuewen, W.; Zhiyong, Z.; Shuixian, Z. Preparation of nano-crystalline SrTiO_3 powder in sol-gel process. *Materials Science and Engineering: B* **2001**, *86*, 29–33.
39. Debecker, D. P.; Hulea, V.; Mutin, P. H. Mesoporous mixed oxide catalysts via non-hydrolytic sol-gel: A review. *Applied Catalysis A: General* **2013**, *451*, 192–206.
40. Liu, G.; Liu, Y.; Yang, G.; Li, S.; Zu, Y.; Zhang, W.; Jia, M. Preparation of titania-silica mixed oxides by a sol-gel route in the presence of citric acid. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 9345–9351.
41. Allothman, Z. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials* **2012**, *5*, 2874–2902.
42. Deng, Y.; Wei, J.; Sun, Z.; Zhao, D. Large-pore ordered mesoporous materials templated from non-Pluronic amphiphilic block copolymers. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 4054–4070.

43. Barry, N. P.; Pitto-Barry, A.; Romero-Canelon, I.; Tran, J.; Soldevila-Barreda, J. J.; Hands-Portman, I.; Smith, C. J.; Kirby, N.; Dove, A. P.; O'Reilly, R. K.; Sadler, P. J. Precious metal carborane polymer nanoparticles: characterisation of micellar formulations and anticancer activity. *Faraday Discussions* **2014**, *175*, 229–240.
44. Yang, P.; Zhao, D.; Margolese, D. I.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. Block copolymer templating syntheses of mesoporous metal oxides with large ordering lengths and semicrystalline framework. *Chemistry of Materials* **1999**, *11*, 2813–2826.
45. Lee, J.; Orilall, M. C.; Warren, S. C.; Kamperman, M.; DiSalvo, F. J.; Wiesner, U. Direct access to thermally stable and highly crystalline mesoporous transition-metal oxides with uniform pores. *Nature Materials* **2008**, *7*, 222–228.
46. Rashtizadeh, E.; Farzaneh, F. Transesterification of soybean oil catalyzed by Sr–Ti mixed oxides nanocomposite. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2013**, *44*, 917–923.
47. Todorovsky, D. S.; Getsova, M. M.; Vasileva, M. A. Thermal decomposition of lanthanum-titanium citric complexes prepared from ethylene glycol medium. *Journal of Materials Science* **2002**, *37*, 4029–4039.
48. Guo, L.; Ida, S.; Hagiwara, H.; Daio, T.; Ishihara, T. Direct soft-templating route to crystalline mesoporous transition-metal oxides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2014**, *451*, 136–143.
49. Dong, W.; Brooks, S. C. Determination of the formation constants of ternary complexes of uranyl and carbonate with alkaline earth metals (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , and Ba^{2+}) using anion exchange method. *Environmental Science & Technology* **2006**, *40*, 4689–4695.
50. Mori, M.; Wang, Z. Pore formation during sintering process of $(Sr_{0.9}La_{0.1})_{1-x}Ti_{1-y}O_{3+\delta}$ perovskites ($x,y=0,0.04$) synthesized by the citric acid method. *Electrochemistry* **2010**, *78*, 896–899.
51. Wang, Z.; Mori, M. Sintering characteristics and electrical conductivity of $(Sr_{1-x}La_x)TiO_3$ synthesized by the citric acid method. *Journal of Fuel Cell Science and Technology* **2011**, *8*, 051018.

52. Li, X.; Zhao, H.; Zhou, X.; Xu, N.; Xie, Z.; Chen, N. Electrical conductivity and structural stability of La-doped SrTiO₃ with A-site deficiency as anode materials for solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 7913–7918.
53. Kondo, J. N.; Domen, K. Crystallization of mesoporous metal oxides. *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 835–847.
54. Limmanee, S.; Naree, T.; Bunyakiat, K.; Ngamcharussrivichai, C. Mixed oxides of Ca, Mg and Zn as heterogeneous base catalysts for the synthesis of palm kernel oil methyl esters. *Chemical Engineering Journal* **2013**, *225*, 616–624.
55. Ngamcharussrivichai, C.; Totarat, P.; Bunyakiat, K. Ca and Zn mixed oxide as a heterogeneous base catalyst for transesterification of palm kernel oil. *Applied Catalysis A: General* **2008**, *341*, 77–85.
56. Jindapon, W.; Jaiyen, S.; Ngamcharussrivichai, C. Al₂O₃-supported mixed Ca and Zn compounds prepared from waste seashells for synthesis of palm fatty acid methyl esters. *Chemical Engineering Communications* **2014**, *202*, 1591–1599.
57. Alba-Rubio, A. C.; Santamaría-González, J.; Mérida-Robles, J. M.; Moreno-Tost, R.; Martín-Alonso, D.; Jiménez-López, A.; Maireles-Torres, P. Heterogeneous transesterification processes by using CaO supported on zinc oxide as basic catalysts. *Catalysis Today* **2010**, *149*, 281–287.



ภาคผนวก ก

การคำนวณปริมาณสารเคมีสำหรับเตรียมสตรอนเทียมไททานเตจือด้วยแลนทานัม

ก1 การคำนวณน้ำหนักสารตั้งต้นโลหะสำหรับเตรียมสตรอนเทียมไททานเตจือด้วยแลนทานัม (LMSTs)

ตารางที่ ก1 มวลโมเลกุลของสารตั้งต้นโลหะสำหรับการเตรียม LMSTs

Chemical	Molecular weight (g mol ⁻¹)
Sr(NO ₃) ₂	211.63
Ti(OC ₄ H ₉) ₄	340.32
La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	433.01

ตัวอย่างการเตรียมวัสดุ LMSTs ที่อัตราส่วนโดยโมลของ La/Sr เท่ากับ 1

กำหนดอัตราส่วนโดยโมลของ (La+Sr)/Ti เท่ากับ (0.5+0.5) ต่อ 1

ถ้าต้องการ Ti⁴⁺ เท่ากับ 1 โมล ต้องใช้ Ti(OC₄H₉)₄ เท่ากับ 1 โมล

ดังนั้นต้องการ Ti⁴⁺ 0.01 โมล ต้องใช้ Ti(OC₄H₉)₄ 0.01 โมล

โดยที่ Ti(OC₄H₉)₄ 0.01 โมล คิดเป็น 0.01 × 340.32 มีค่าเท่ากับ 3.4032 กรัม

ถ้าต้องการ Sr²⁺ เท่ากับ 0.5 โมล ต้องใช้ Sr(NO₃)₂ เท่ากับ 0.5 โมล

ดังนั้นต้องการ Sr²⁺ 0.005 โมล ต้องใช้ Sr(NO₃)₂ 0.005 โมล

โดยที่ Sr(NO₃)₂ 0.005 โมล คิดเป็น 0.005 × 211.63 มีค่าเท่ากับ 1.0582 กรัม

ถ้าต้องการ La³⁺ เท่ากับ 0.5 โมล ต้องใช้ La(NO₃)₃·6H₂O เท่ากับ 0.5 โมล

ดังนั้นต้องการ La³⁺ 0.005 โมล ต้องใช้ La(NO₃)₃·6H₂O 0.005 โมล

โดยที่ La(NO₃)₃·6H₂O 0.005 โมล คิดเป็น 0.005 × 433.01 มีค่าเท่ากับ 2.1651 กรัม

ภาคผนวก ข

การคำนวณปริมาณกรดเบนโซอิกสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณเบสของ LMSTs ด้วย เทคนิค Hammett indicator

ข.1. การคำนวณน้ำหนักกรดเบนโซอิก

ตัวอย่างการเตรียมสารละลายกรดเบนโซอิกในเมทานอลที่มีความเข้มข้นเท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร

กำหนดให้ มวลโมเลกุลของกรดเบนโซอิก เท่ากับ 122.12 กรัมต่อโมล

ถ้าสารละลายปริมาตร เท่ากับ 1000 มิลลิลิตร มีกรดเบนโซอิกเท่ากับ 0.01 โมล

ต้องการเตรียมสารละลายปริมาตร เท่ากับ 250 มิลลิลิตร มีกรดเบนโซอิก เท่ากับ
0.0025 โมล

ดังนั้นกรดเบนโซอิก 0.025 โมล คิดเป็น 0.025×122.12 เท่ากับ 0.3053 กรัม

ดังนั้นการเตรียมสารละลายกรดเบนโซอิกในเมทานอลที่มีความเข้มข้นเท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร สามารถทำได้โดยชั่งกรดเบนโซอิก ปริมาณ 0.3053 กรัม ละลายกับเมทานอลแอนไฮดรัส ในขวดปรับปริมาตรขนาด 250 มิลลิลิตร เขย่าให้สารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน

ข.2 การคำนวณปริมาณเบสของ LMSTs

ทดสอบหาปริมาณเบสโดยการไทเทรตกับสารละลายกรดเบนโซอิก สังเกตสีของ LMSTs เปลี่ยนจากสีชมพูเป็นสีขาว ซึ่งแสดงว่าเป็นจุดสะเทิน บันทึกปริมาตรสารละลายกรดเบนโซอิกที่ใช้

ยกตัวอย่างปริมาตรสารละลายกรดเบนโซอิกที่ใช้ เท่ากับ 6.0 มิลลิลิตร

สารละลายกรดเบนโซอิก 250 มิลลิลิตร มีกรดเบนโซอิก เท่ากับ 0.0025 โมล

ใช้สารละลายกรดเบนโซอิก 6.0 มิลลิลิตร มีกรดเบนโซอิกเท่ากับ 6.0×10^{-5} โมล

กำหนดให้ปริมาณ LMSTs ที่ใช้ทดสอบ เท่ากับ 0.1 กรัม

ปริมาณ LMSTs ที่ใช้ทดสอบ เท่ากับ 0.1 กรัม ใช้กรดเบนโซอิก เท่ากับ 6.0×10^{-5} โมล

ถ้าปริมาณ LMSTs ที่ใช้ทดสอบ เท่ากับ 1 กรัม ใช้กรดเบนโซอิก เท่ากับ 6.0×10^{-4} โมล

ดังนั้นปริมาณกรดเบนโซอิกที่ใช้แปรผันตรงกับปริมาณเบสของ LMSTs ดังนั้นปริมาณเบสของ LMSTs เท่ากับ 6.0×10^{-4} โมลต่อกรัม หรือ 0.6 มิลลิโมลต่อกรัม

ภาคผนวก ค

การคำนวณปริมาณสารเคมีสำหรับการสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน

ตารางที่ ค1 องค์ประกอบของน้ำมันปาล์มกลั่นบริสุทธิ์

Composition	Fatty composition (wt. %)	Molecular weight (g mol ⁻¹)
Lauric acid (C12:0)	0.3	200.32
Myristic acid (C14:0)	1.0	228.37
Palmitic acid (C16:0)	40.0	256.42
Stearic acid (C18:0)	4.0	284.48
Oleic acid (C18:1)	44.1	282.46
Linoleic acid (C18:2)	10.6	280.45
Total	100	854.37

ค1. การคำนวณอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม

กำหนดให้ น้ำหนักโมเลกุลของน้ำมันปาล์มกลั่นบริสุทธิ์ เท่ากับ 854.37 กรัมต่อโมล
 น้ำหนักโมเลกุลของเมทานอล เท่ากับ 32.04 กรัมต่อโมล

ยกตัวอย่างอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน เท่ากับ 20 ต่อ 1

ถ้าน้ำหนักของน้ำมัน 854.37 กรัม คิดเป็นจำนวนโมล เท่ากับ 1 โมล

ดังนั้นน้ำหนักของน้ำมัน เท่ากับ 10 กรัม คิดเป็นจำนวนโมล เท่ากับ 0.0117 โมล

จากนั้นนำจำนวนโมลของน้ำมันมาคำนวณจำนวนโมลและน้ำหนักของเมทานอลที่ใช้

ถ้าจำนวนโมลของน้ำมัน เท่ากับ 1 โมล ต้องใช้เมทานอล เท่ากับ 20 โมล

ดังนั้นจำนวนโมลของน้ำมัน เท่ากับ 0.0117 โมล ต้องใช้เมทานอล เท่ากับ 0.234 โมล

น้ำหนักเมทานอลที่ใช้ในการทดสอบ คิดเป็น 0.234×32.04 มีค่าเท่ากับ 7.50 กรัม

ค.2 การคำนวณปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

ยกตัวอย่างปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของน้ำมัน

ถ้าน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม เท่ากับ 100 กรัม คิดเป็น น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 10 กรัม

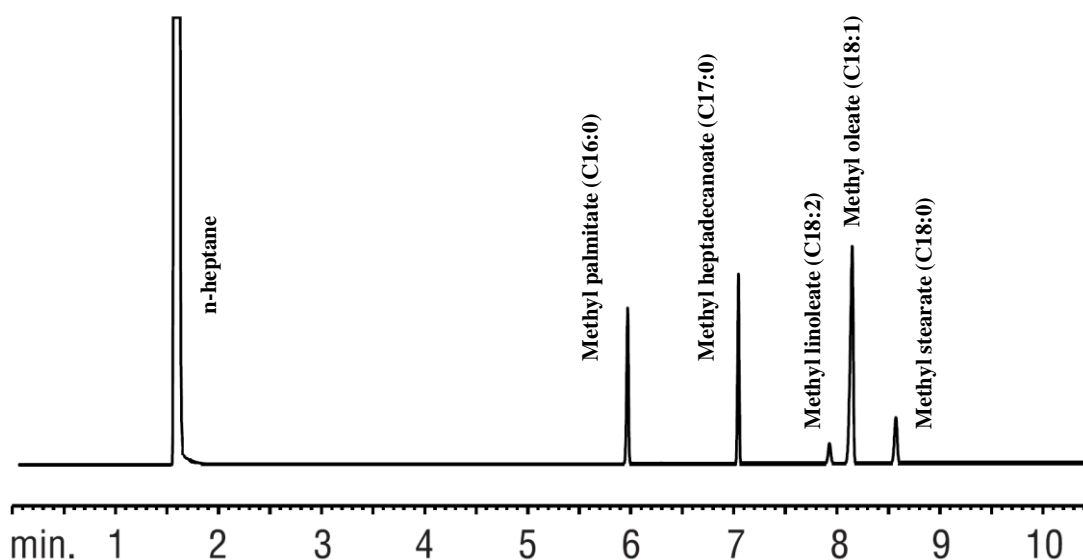
ดังนั้นน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม เท่ากับ 10 กรัม คิดเป็น น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 1 กรัม



ภาคผนวก ง

การคำนวณผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน

ง1 โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ FAME



รูปที่ ง1 ตัวอย่างโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ FAME ที่วิเคราะห์ได้จากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟียี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC 14A

การวิเคราะห์องค์ประกอบและปริมาณของ FAME ใช้วิธีการคำนวณเทียบกับสารมาตรฐาน (internal standard method) ซึ่งสารที่นำมาใช้เป็นสารมาตรฐานในงานวิจัยนี้คือ เมทิลเฮปตะเดคาโนเอต และใช้ตัวทำละลายเป็นนอร์มัลเฮปเทน ตามมาตรฐาน EN 14103

โดยทั่วไปร้อยละผลได้ของ FAME สามารถคำนวณได้จากปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจริง เทียบกับปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นตามทฤษฎี แต่จากการศึกษาวิจัยที่ผ่านมาพบว่าการเปลี่ยนของไตรกลีเซอไรด์ (Triglyceride conversion) มีค่ามากกว่า 30 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งมีความเป็นไปได้ว่าปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น จะมีค่าเทียบเท่ากับการเปลี่ยนของไตรกลีเซอไรด์ที่เกิดปฏิกิริยาดังนั้นร้อยละผลได้ของ FAME จึงมีค่าใกล้เคียงหรือเทียบเท่ากับปริมาณ FAME (FAME content)

[57]

ง2 การคำนวณผลได้ของ FAME

ตารางที่ ง1 องค์ประกอบของและพื้นที่ใต้พีคของ FAME

Composition	Area
Methyl palmitate (C16)	238508
Methyl heptadecanoate (C17:0)	574310
Methyl linoleate (C18:2)	19410
Methyl oleate (C18:1)	212170
Methyl stearate (C18:0)	59821

ผลได้ของ FAME สามารถคำนวณได้จากสมการดังนี้

$$\text{ผลได้ของ FAME} = \frac{\text{ผลรวมพื้นที่ใต้พีคของ FAME} \times \text{น้ำหนักเมทิลเฮปตะเดคาโนเอต}}{\text{พื้นที่ใต้พีคของเมทิลเฮปตะเดคาโนเอต} \times \text{น้ำหนักของผลิตภัณฑ์ตัวอย่าง}} \times 100$$

ผลรวมพื้นที่ใต้พีคของ FAME คิดเป็น 238508 + 19410 + 212170 + 59821 เท่ากับ

529909

ผลรวมพื้นที่ใต้พีคของเมทิลเฮปตะเดคาโนเอต เท่ากับ 574310

น้ำหนักของผลิตภัณฑ์ตัวอย่าง เท่ากับ 0.0248 กรัม

น้ำหนักของเมทิลเฮปตะเดคาโนเอต เท่ากับ 0.0263 กรัม

$$\text{ผลได้ของ FAME} = \frac{529909 \times 0.0263}{574310 \times 0.0248} \times 100 = 97.6 \text{ เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก}$$

ง3 การคำนวณอัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน

อัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน สามารถคำนวณได้จากสมการดังนี้

$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} = \frac{\text{น้ำหนักของ FAME}}{\text{น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา} \times \text{เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา}}$$

น้ำหนักของ FAME สามารถคำนวณจาก

กำหนดให้ ผลได้ของ FAME เท่ากับ 52.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

น้ำหนักของน้ำมันปาล์มหรือไตรกลีเซอไรด์ เท่ากับ 10 กรัม

น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 1 กรัม

เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา เท่ากับ 1 ชั่วโมง

ถ้าไตรกลีเซอไรด์ 100 กรัม ถูกเปลี่ยนเป็น FAME เท่ากับ 52.50 กรัม
 ดังนั้นไตรกลีเซอไรด์ 10 กรัม ถูกเปลี่ยนเป็น FAME เท่ากับ 5.25 กรัม

$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} = \frac{5.25}{1 \times 1} = 5.25 \text{ กรัม}_{\text{FAME}} \text{ กรัม}^{-1}_{\text{catalyst}} \text{ ชั่วโมง}^{-1}$$

ง4 การคำนวณอัตราการลดลงของผลได้ FAME ผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริเคชัน

อัตราการลดลงของผลได้ FAME สามารถคำนวณได้จากสมการดังนี้

$$\text{อัตราการลดลงของผลได้ FAME} = \frac{\text{ผลได้ FAME เริ่มต้น} - \text{ผลได้ FAME ที่เปลี่ยนไป}}{\text{ผลได้ของ FAME เริ่มต้น}} \times 100$$

กำหนดให้ ผลได้ของ FAME เริ่มต้นเท่ากับ 97.6 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก
 ผลได้ของ FAME ที่เปลี่ยนไปเท่ากับ 92.9 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

$$\text{อัตราการลดลงของผลได้ FAME} = \frac{97.6 - 92.9}{97.6} \times 100 = 4.8 \text{ เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก}$$

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายพลเทพ ศักดิ์พาณิชย์ เกิดวันที่ 22 ธันวาคม พ.ศ. 2531 ที่จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีหลักสูตรวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม จากคณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ปีการศึกษา 2553 และสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาโทหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค จากคณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2558 และได้มีโอกาสนำเสนอผลงานวิชาการที่งานประชุมวิชาการระดับนานาชาติทั้งหมด 2 งาน ได้แก่

(1) Alternative Energy in Developing Countries and Emerging Economies 2015 (AEDCEE2015) วันที่ 28-29 พฤษภาคม พ.ศ. 2558 ชื่อผลงานที่นำเสนอคือ Lanthanum doped strontium titanates for transesterification of palm oil to fatty acid methyl esters

(2) Pure and Applied Chemistry International Conference 2016 (PACCON2016) วันที่ 9-11 กุมภาพันธ์ 2559 ชื่อผลงานที่นำเสนอคือ Lanthanum-doped mesostructured strontium titanates synthesized via sol-gel combustion route using citric acid as complexing agent

นอกจากนี้ ผลงานวิจัยยังได้รับการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ Materials Chemistry and Physics ชื่อผลงานวิจัยคือ Lanthanum-doped mesostructured strontium titanates synthesized via sol-gel combustion route using citric acid as complexing agent