

ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของเมทิลโอเลตเป็นเมทิลสเตียเรต
ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ซิงค์ออกไซด์

Hydrogenation of Methyl Oleate into Methyl Stearate
Over Cobalt Supported Zinc Aluminate Catalysts

วิชุดา ชนะคำ¹ ตะวัน สุขน้อย² และ อาทิตย์ อัสวสุชี^{1*}

Vichuda Chanakha¹ Tawan Sooknoi² and Artit Ausavasukhi^{1*}

¹สาขาวิชาเคมีประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์และศิลปศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน นครราชสีมา 30000

²ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง กรุงเทพฯ 10520

¹Department of Applied Chemistry, Faculty of Sciences and Liberal Arts,
Rajamangala University of Technology Isan, Nakhon Ratchasima 30000

²Department of Chemistry, Faculty of Science,
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, 10520

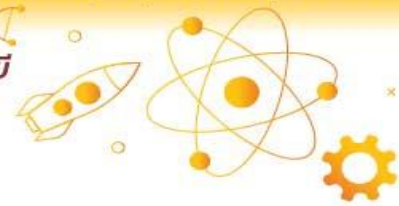
*Corresponding author E-mail: artit.au@rmu.ac.th

Received 30 March 2023, Accepted 21 June 2023, Published 26 June 2023

บทคัดย่อ

การศึกษานี้ประเมินประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของเมทิลโอเลตที่ความดัน 8 เมกะพาสคาล และอุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียสด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธุ์ของโมโนเมทัลลิกโคบอลต์ที่เตรียมด้วยวิธีการฝังตัวบนวัสดุรองรับซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการโซลโวเทอร์มอลแบบขั้นตอนเดียวอย่างง่ายโดยใช้ตัวทำละลายผสมแอลกอฮอล์/น้ำชนิดต่างๆ (เมทานอล/น้ำ เอทานอล/น้ำ นอร์มัล-โพรพานอล/น้ำ และไอโซโพรพานอล/น้ำ) ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกวิเคราะห์คุณสมบัติโดยใช้เทคนิคต่างๆ (การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ การวิเคราะห์การดูดซับแก๊ส และเทคนิคดีฟิวส์รีเฟล็กแทนส์-อัลตราไวโอเลตวิสิเบิล-สเปกโทรสโกปี) ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของเมทิลโอเลตด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานี้ให้ผลิตภัณฑ์เป็นของผสม ได้แก่ เมทิลสเตียเรต สเตียริลแอลกอฮอล์ ไฮโดรคาร์บอน โอเลิลแอลกอฮอล์ และกรดโอเลอิก ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนวัสดุรองรับซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ในตัวทำละลายเอทานอล/น้ำ และตัวทำละลายไอโซโพรพานอล/น้ำแสดงการเลือกสรรผลิตภัณฑ์ที่ดีสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของเมทิลโอเลตเป็นเมทิลสเตียเรต

คำสำคัญ: ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน เมทิลสเตียเรต โคบอลต์ ซิงค์ออกไซด์ เมทิลโอเลต



ABSTRACT

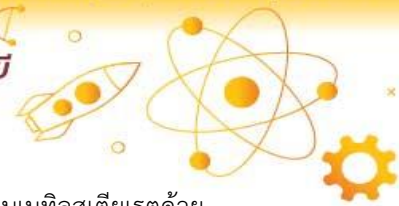
This study evaluated the hydrogenation of methyl oleate at 8 MPa and 270 °C with monometallic cobalt heterogeneous catalyst supported by impregnation on zinc aluminate synthesized by a simple one-step solvothermal route using different types of alcohol/water (methanol/water, ethanol/water, *n*-propanol/water and isopropanol/water) mixture solvents. The catalysts were characterized by different techniques (X-ray powder diffraction, gas adsorption analysis and diffuse reflectance ultraviolet-visible spectroscopy). Hydrogenation of methyl oleate with this catalyst produced a mixture of methyl stearate, stearyl alcohol, hydrocarbons, oleyl alcohol and oleic acid. The supported cobalt catalyst on the zinc aluminate synthesized in ethanol/water and isopropanol/water solvent exhibited good selectivity for hydrogenation of methyl oleate to methyl stearate.

Keywords: Hydrogenation, Methyl Stearate, Cobalt, Zinc Aluminate, Methyl Oleate

บทนำ

ในการประชุมเอเปค 2565 ซึ่งจัดขึ้นในประเทศไทย ได้มีการเสนอแนวคิดหลัก คือ “เปิดกว้าง สร้างสัมพันธ์ เชื่อมโยงกัน สู่สมดุล” โดยประเทศไทยได้นำเสนอโมเดลเศรษฐกิจชีวภาพ เศรษฐกิจหมุนเวียน และเศรษฐกิจสีเขียว หรือบีซีจี เป็นหัวข้อหลักในการประชุมและจัดทำข้อเสนอไปยังผู้นำเขตเศรษฐกิจ (APEC, 2022) เพื่อให้เกิดการพัฒนาทางเศรษฐกิจควบคู่ไปกับการพัฒนาสังคมและสิ่งแวดล้อมอย่างสมดุล โดยประเทศไทยได้ใช้ข้อได้เปรียบจากการที่ประเทศไทยมีความหลากหลายทางชีวภาพมาเปลี่ยนเป็นความสามารถในการแข่งขันด้วยการใช้เทคโนโลยีและนวัตกรรมเพื่อให้เกิดความมั่นคง มั่งคั่ง และยั่งยืน แนวทางหนึ่งของการขับเคลื่อนเศรษฐกิจบีซีจี คือ การเปลี่ยนสารชีวมวลที่ประเทศไทยมีศักยภาพในการผลิตให้เป็นเชื้อเพลิงชีวภาพ (Biofuel) และเคมีชีวภาพ (Biochemical) หนึ่งในสารชีวมวลที่สำคัญ คือ น้ำมันปาล์ม ซึ่งจากรายงานพบว่าน้ำมันปาล์มเป็นแหล่งวัตถุดิบที่มีศักยภาพในการผลิตเป็นไบโอดีเซลมากที่สุด เมื่อพิจารณาองค์ประกอบของกรดไขมันอิ่มตัวและกรดไขมันไม่อิ่มตัว (Fatty acid methyl ester; FAME) ในน้ำมันไบโอดีเซลพบว่าส่วนใหญ่เป็นเมทิลโอเลอเอต (Methyl oleate) ซึ่งเป็นสารประกอบเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างเมทานอลกับกรดโอเลอิกซึ่งมีจำนวนคาร์บอน 18 อะตอม และมีพันธะคู่จำนวน 1 พันธะ

ในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันเพื่อเปลี่ยนเมทิลโอเลอเอตเป็นเมทิลสเตียเรต (Methyl stearate) ซึ่งเป็นสารเคมีที่มีมูลค่าเพิ่ม และถูกนำไปใช้เป็นสารลดแรงตึงผิว อิมัลซิไฟเออร์ เครื่องสำอาง สารทำให้ผิวขาว สบู่ สารหล่อลื่น และพลาสติกชีวภาพ (Kaika et al., 2019) นอกจากนี้ยังสามารถนำไปใช้เป็นวัสดุเปลี่ยนสถานะ (Phase change material) (Wei et al., 2021; Xu et al., 2014) จากการศึกษาวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันเพื่อเปลี่ยนเมทิลโอเลอเอตเป็นเมทิลสเตียเรต พบว่ามีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนซิงค์ออกไซด์ (Oliveira et al., 2001) โคบอลต์บนอลูมินา (Pouilloux et al., 1998; Pouilloux et al., 2000) รูทีเนียมบนอลูมินา (Narasimhan et al., 1989; Sanchez et al., 2013; Sanchez et al., 2015) โรเดียมบนอลูมินา (Benitez et al., 2019) แม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยารูทีเนียม และโรเดียมสามารถเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของเมทิลโอเลอเอตเป็นเมทิลสเตียเรตได้ แต่โลหะเหล่านี้มีราคาที่สูงเกินไป ในขณะที่การศึกษการใช้โคบอลต์บนซิงค์ออกไซด์ และอลูมินามีการศึกษากว้างขวาง จากการศึกษาวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่ายังไม่มีการใช้ซิงค์ออกไซด์



(Zinc aluminate; ZnAl_2O_4) เป็นวัสดุรองรับเพื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการเปลี่ยนเมทิลโอเลตเป็นเมทิลสเตียเรตด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน โดยซิงค์อลูมิเนียมถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายในการเป็นวัสดุรองรับ (Battiston et al., 2014; Mierczynski et al., 2014; Serdechnova et al., 2021) และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน (Wrzyszc et al., 2002; Song et al., 2023) เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีเสถียรภาพทางความร้อน และทางเคมี รวมถึงมีพื้นที่ผิวสัมผัสสูง

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะศึกษาประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมทิลโอเลตเป็นเมทิลสเตียเรตด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนวัสดุรองรับซิงค์อลูมิเนียม ($\text{Co/ZnAl}_2\text{O}_4$) ซึ่งถูกเตรียมโดยใช้สารละลายผสมระหว่างน้ำและแอลกอฮอล์ต่างชนิดกัน ได้แก่ เมทานอล เอทานอล นอร์มัล-โพรพานอล และไอโซโพรพานอล โดยศึกษาการทำปฏิกิริยาในถังปฏิกรณ์ความดันสูง (High pressure reactor) และวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี และศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เทคนิคดีฟิวส์รีเฟล็กทีวิตี-อัลตราไวโอเล็ตวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (Diffused reflectance ultraviolet-visible spectroscopy; DR-UV) เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-Ray powder diffraction; XRD) และเทคนิคการดูดซับแก๊ส (Gas adsorption analysis)

วิธีการวิจัย

1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1.1 การสังเคราะห์วัสดุรองรับซิงค์อลูมิเนียม

นำเมทานอล (หรือเอทานอล หรือนอร์มัล-โพรพานอล หรือไอโซโพรพานอล) ผสมกับน้ำปราศจากไอออนในอัตราส่วนโดยปริมาตร 1:1 ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ ทำการปั่นกวนของผสมให้เข้ากัน เติมน้ำซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (Zinc nitrate hexahydrate) จำนวน 2.2312 กรัม ทำการปั่นกวนของผสมให้เข้ากัน แล้วจึงเติมอลูมิเนียมไนเตรดโนเนไฮเดรต (Aluminum nitrate nonahydrate) จำนวน 5.625 กรัม ทำการปั่นกวนของผสมให้เข้ากัน หลังจากนั้นเติมยูเรีย (Urea) จำนวน 9 กรัม และทำการปั่นกวนของผสมให้เข้ากัน นำของผสมที่ได้มาใส่ลงในภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง และให้ความร้อน 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง นำซิงค์อลูมิเนียมที่เตรียมได้มาทำการปั่นเหวี่ยงและล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนจนได้พีเอชเท่ากับ 7 จากนั้นนำมาล้างด้วยเอทานอลแล้วนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จะได้วัสดุรองรับที่ใช้สัญลักษณ์เป็น ZA-M (สำหรับการเตรียมโดยใช้เอทานอล หรือนอร์มัล-โพรพานอล หรือไอโซโพรพานอล ซิงค์อลูมิเนียมที่เตรียมได้จะใช้สัญลักษณ์ ZA-E, ZA-N และ ZA-I ตามลำดับ) (Fan et al., 2011)

1.2 การเติมแต่งโลหะโคบอลต์บนวัสดุรองรับซิงค์อลูมิเนียมด้วยวิธีการฝังตัว

เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์จำนวน 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักบนซิงค์อลูมิเนียม โดยใช้ซิงค์โคบอลต์(II) คลอไรด์เฮกซะไฮเดรต (Cobalt(II) chloride hexahydrate) จำนวน 0.0403 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์และเติมน้ำปราศจากไอออนจำนวน 3 มิลลิลิตร คนจนโลหะละลายหมด จากนั้นเทสารละลายโคบอลต์ลงบนซิงค์อลูมิเนียม จำนวน 1 กรัม ผสมสารละลายที่เตรียมได้ทั้งหมดกับซิงค์อลูมิเนียม โดยให้โคบอลต์กระจายตัวบนซิงค์อลูมิเนียมให้มากที่สุด จากนั้นทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง นำของผสมที่เตรียมได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส แล้วนำมารีดิซ์ด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์จำนวน 0.22 กรัม เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำตะกอนที่ได้มาล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนจนได้พีเอชเท่ากับ 7 แล้วล้างด้วยเมทานอล 2 ครั้ง แล้วนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยารีดิซ์ด้วยไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จะใช้แทนด้วยสัญลักษณ์ 1 CoBH/ZA-X หมายถึงตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนซิงค์อลูมิเนียมที่มีการเติมแต่งโคบอลต์จำนวน 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักบนซิงค์อลูมิเนียมที่เตรียมจากสารละลาย



แอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ (เมทานอล เอทานอล นอร์มัล-โพรพานอล และไอโซโพรพานอล) และนำมาผ่านการรีดักชันด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์และไฮโดรเจน

2. การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวอย่างที่เตรียมได้จะถูกนำมาวิเคราะห์ความเป็นผลึกด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 advance) วิเคราะห์พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนด้วยเครื่องวิเคราะห์การดูดซับแก๊ส (เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิว และรูพรุน ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น 3Flex) วิเคราะห์สเปกตรัมของตำแหน่งที่วางไวในการเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องดีฟฟิวส์รีเฟล็กแทนส์-อัลตราไวโอเลตวิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (เครื่องวัดการดูดกลืนแสงของสารชนิดลำแสงคู่ ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น UV-2450)

สารเคมี : ยูเรีย (UREA, AR ACS บริษัท KEMAUS), ซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (Zinc nitrate hexahydrate, Extra Pure บริษัท Daejung), อลูมิเนียมไนเตรตโนนไฮเดรต (Aluminum nitrate nonahydrate, 98 เปอร์เซ็นต์ Extra Pure บริษัท Loba Chemie), เมทานอล (Methanol, Extra Pure บริษัท ACI scan), ไอโซโพรพานอล (Isopropanol, บริษัท ไอ.ซี.พี.), นอร์มัล-โพรพานอล (*n*-propanol, Analytical reagent (AR) บริษัท ACI scan), เอทานอล (Ethanol, Extra Pure บริษัท ACI scan), โคบอลต์(II) คลอไรด์เฮกซะไฮเดรต (Cobalt(II) chloride hexahydrate, บริษัทศึกษาภัณฑ์พาณิชย์), โซเดียมโบโรไฮไดรด์ (Sodium borohydride, LR บริษัท Lab valley)

3. การทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของเมทิลโอเลตเป็นเมทิลสเตียเรต

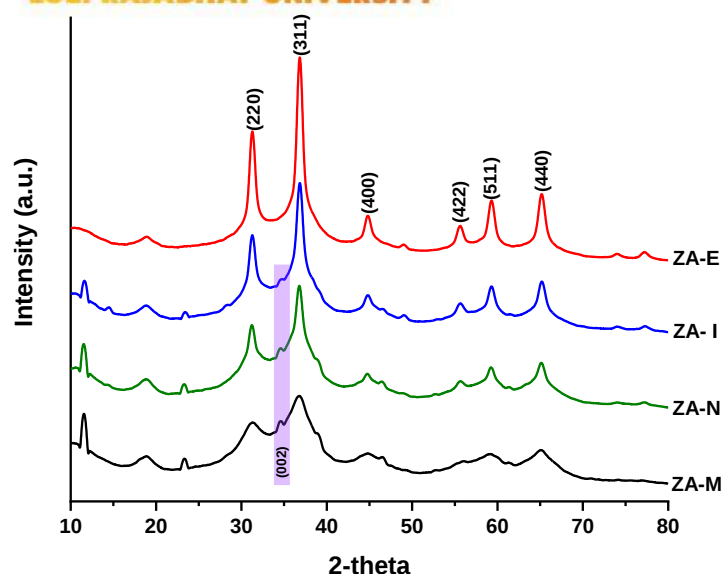
ทดสอบการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของเมทิลโอเลตโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง ยี่ห้อ Parr 4560 top reactor ขนาดความจุ 100 มิลลิลิตร โดยเติมสารตั้งต้นเมทิลโอเลตจำนวน 4 มิลลิลิตร และโตเดเคน 40 มิลลิลิตร และตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 กรัม ในเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง จากนั้นไล่แก๊สคงข้างในเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูงด้วยแก๊สไนโตรเจน จำนวน 3 ครั้ง พร้อมปั่นกววนอย่างต่อเนื่อง จากนั้นค่อยๆ เพิ่มอุณหภูมิเป็น 270 องศาเซลเซียส ที่ความดันแก๊สคงที่ 5 เมกะพาสคาล จากนั้นแก๊สไนโตรเจนถูกแทนที่ด้วยแก๊สไฮโดรเจน และเพิ่มความดันขึ้นเป็น 8 เมกะพาสคาล เพื่อใช้ในการทำปฏิกิริยา เมื่อครบกำหนดเวลาทั้งให้อุณหภูมิต่ำลงจนถึง 70 องศาเซลเซียส และลดความดันแก๊สออกจากเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง จากนั้นทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของเมทิลโอเลตด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

ผลการวิจัย และวิจารณ์ผลการวิจัย

1. การวิเคราะห์คุณลักษณะ

จากการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดของรูพรุนด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊ส พบว่าวัสดุรองรับซึ่งคืออลูมินา ZA-M, ZA-E, ZA-N และ ZA-I มีพื้นที่ผิวอยู่ในช่วง 231-297 ตารางเมตรต่อกรัม มีปริมาตรของรูพรุนอยู่ในช่วง 0.0713-0.1598 ลูกบาศก์เซ็นต์เมตรต่อกรัม และมีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของรูพรุนอยู่ในช่วง 2.02-2.71 นาโนเมตร ซึ่งแสดงให้เห็นว่าวัสดุซึ่งคืออลูมินาที่เตรียมได้เป็นวัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลาง (Mesoporous material) และมีพื้นที่ผิวสูง

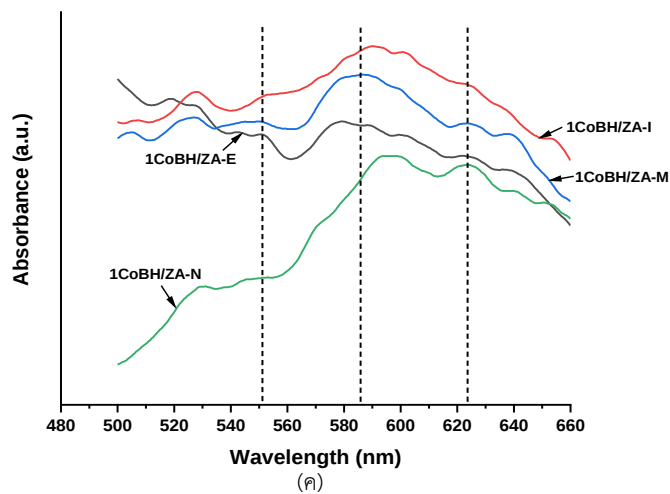
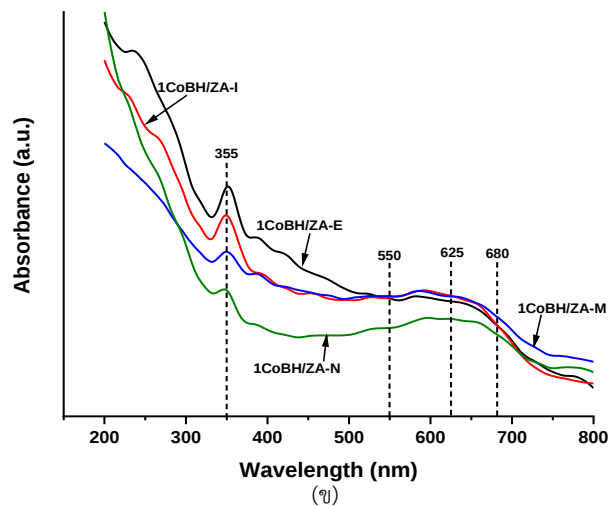
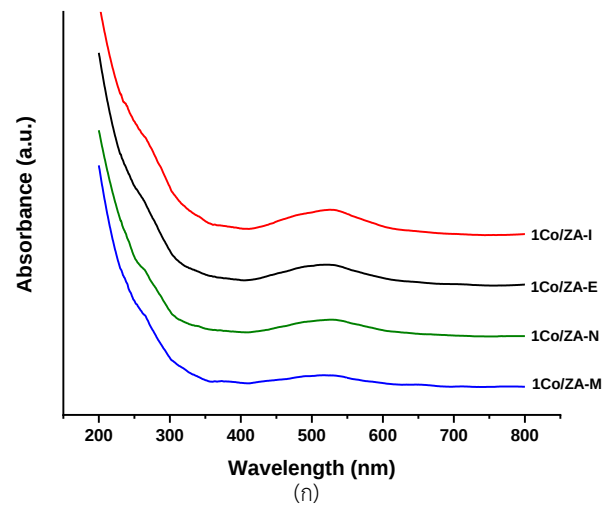
เมื่อนำวัสดุรองรับซึ่งคืออลูมินา ZA-M, ZA-E, ZA-N และ ZA-I ไปวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ให้ผลการทดลองดังภาพที่ 1



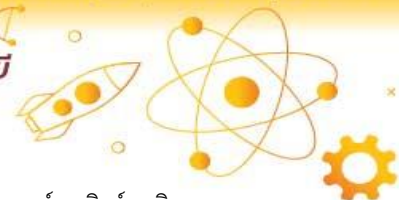
ภาพที่ 1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุรองรับซิงค์ออกไซด์

จากภาพที่ 1 พบว่าซิงค์ออกไซด์ปรากฏที่มุม 2-Theta (2θ) ที่ 31.2, 36.75, 44.7, 55.6, 59.3 และ 65.3 องศา ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระนาบ (220), (311), (400), (422), (511) และ (440) (JCPDS No.05-0669) ซึ่งแสดงคุณลักษณะเฉพาะของผลึกแบบสปีเนลของซิงค์ออกไซด์ (Fan et al., 2011) โดยการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ในระบบของผสมระหว่างแอลกอฮอล์กับน้ำ ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของตัวทำละลายเปลี่ยนแปลงส่งผลให้มีความสมบูรณ์ของโครงสร้างที่แตกต่างกัน โดยเมื่อพิจารณาจากค่าความเข้มของสัญญาณ พบว่าวัสดุรองรับ ZA-E มีความเข้มของสัญญาณซึ่งแสดงโครงสร้างสปีเนลของซิงค์ออกไซด์สูงที่สุด ซึ่งแสดงว่ามีปริมาณซิงค์ออกไซด์สูง ในขณะที่วัสดุรองรับ ZA-M มีความเข้มของสัญญาณต่ำที่สุด ซึ่งแสดงว่ามีปริมาณซิงค์ออกไซด์ต่ำ นอกจากนี้ยังพบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระนาบ (002) ที่มุม 2-Theta 34.45 องศา (JCPDS No.036-1451) ในตัวอย่าง ZA-M, ZA-N และ ZA-I ซึ่งแสดงคุณลักษณะเฉพาะของผลึกซิงค์ออกไซด์ (Emil et al., 2018) ซึ่งแสดงให้เห็นถึงความไม่สมบูรณ์ของซิงค์ออกไซด์ในตัวอย่างโดยเฉพาะอย่างยิ่งในตัวอย่าง ZA-M และความไม่สมบูรณ์ของผลึกนี้อาจส่งผลต่อการเกิดขึ้นของสปีชีส์โคบอลต์ซึ่งเป็นตำแหน่งที่ว่างไว้ในโครงข่ายผลึก

เมื่อนำวัสดุรองรับมาเติมแต่งโคบอลต์ และนำไปรีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจนโบรไมด์และไฮโดรเจนด้วยเทคนิคไฟฟ้าสรีเฟล็กแทนส์-อัลตราไวโอเลตวิลิเบิลสเปกโทรสโกปีให้ผลการทดลองดังภาพที่ 2(ก) และ 2(ข) ตามลำดับ



ภาพที่ 2 สเปกตรัมดิฟฟิวส์รีเฟล็กแทนส์-อัลตราไวโอเลตวิสิเบิลของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) ที่ยังไม่ผ่านการรีดิวซ์ (ข) ที่ผ่านการรีดิวซ์ และ (ค) ที่ผ่านการรีดิวซ์ในช่วงความยาวคลื่น 530-660 นาโนเมตร



จากภาพที่ 2(ก) พบว่าสเปกตรัมดิฟฟิวส์เฟล็กแทนส์-อัลตราไวโอเลตวิสิเบิลของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนซิงค์ออกไซด์ที่ยังไม่ผ่านการรีดิวซ์ให้แถบของการดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่นประมาณ 525 นาโนเมตร ซึ่งแสดงคุณลักษณะเฉพาะของโคบอลต์(II) ออกตะฮีดรอล (Octahedral Co(II) species) ซึ่งมีคอนฟิกูเรชันแบบ $3d^7$ (Sadek et al., 2022) และเมื่อทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนซิงค์ออกไซด์ด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ และไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสพบว่าจะปรากฏแถบการดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่นประมาณ 220-250 นาโนเมตรซึ่งแสดงการถ่ายโอนประจุของโคบอลต์-ออกซิเจนในเตตระฮีดรอลโคบอลต์(II) ในเฟรมเวิร์ค (Co-O band in tetrahedral Co(II) in the framework) และที่มีความยาวคลื่น 355 นาโนเมตร (รูปที่ 2(ข)) ซึ่งแสดงคุณลักษณะเฉพาะของโคบอลต์ในไตรโกนอลโคออร์ดิเนชัน (Trigonal Coordination) (Neatu et al., 2014) นอกจากนี้ยังพบแถบการดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่นในช่วง 550-625 นาโนเมตรซึ่งแสดงคุณลักษณะเฉพาะของโคบอลต์ออกไซด์ ($CoAl_2O_4$) (Hu et al., 2017) และแถบการดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่นในช่วง 625-680 นาโนเมตรซึ่งแสดงคุณลักษณะเฉพาะของ Co_3O_4 (Solsona et al., 2008) ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าโคบอลต์(II) ไอออนสามารถถูกรีดิวซ์เป็นโคบอลต์สปีชีส์ต่างๆ เมื่อพิจารณาจากค่าความเข้มของสัญญาณที่แถบการดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่นประมาณ 355 นาโนเมตร พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1CoBH/ZA-E และ 1CoBH/ZA-I ให้ความเข้มของสัญญาณสูง แสดงให้เห็นว่ามีโคบอลต์ในไตรโกนอลโคออร์ดิเนชันเกิดขึ้นในปริมาณมาก และการเกิดขึ้นนี้อาจส่งผลต่อการประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมทิลโอเลอเอต และการเลือกสรรผลิตภัณฑ์เป็นเมทิลสเตียเรต

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการรีดิวซ์แล้วไปทดสอบการเร่งปฏิกิริยาไฮโดจิเนชันของเมทิลโอเลอเอตเป็นเมทิลสเตียเรต ให้ผลการทดลองดังตารางที่ 1

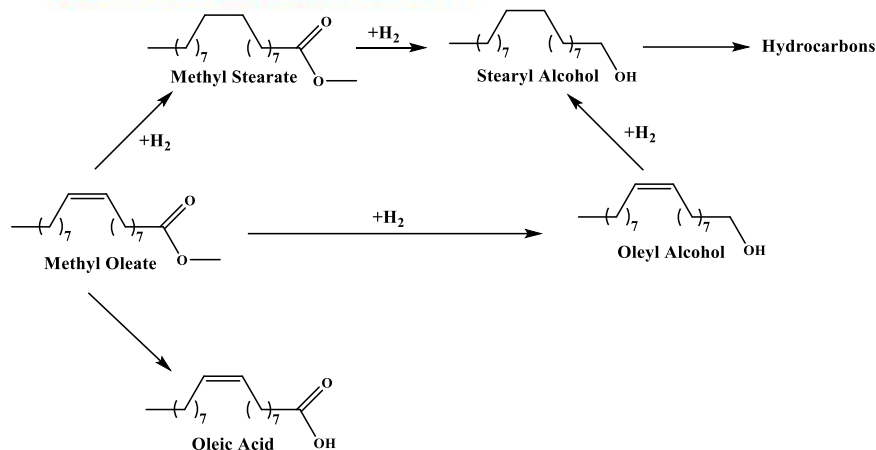
2. การเร่งปฏิกิริยาไฮโดจิเนชันของเมทิลโอเลอเอตเป็นเมทิลสเตียเรต

จากการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาไฮโดจิเนชันของเมทิลโอเลอเอตเป็นเมทิลสเตียเรต โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมแต่งโลหะโคบอลต์บนซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ ให้ผลการทดลองดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ปฏิกิริยาไฮโดจิเนชันของเมทิลโอเลอเอตบนตัวเร่งปฏิกิริยา 1Co2SnBH บนวัสดุรองรับต่างๆ

Catalyst	%X	% Selectivity				
		H/Cs	Oleyl alcohol	Stearyl alcohol	Methyl stearate	Oleic acid
1CoBH/ZA-M	37.93	6.60	24.21	8.12	54.12	6.95
1CoBH/ZA-E	26.82	4.93	0.51	8.07	78.47	8.01
1CoBH/ZA-I	35.35	3.39	3.06	10.73	72.49	10.32
1CoBH/ZA-N	51.70	8.36	0.00	15.13	36.17	40.33

สภาวะการทดลอง : เมทิลโอเลอเอต = 4 มิลลิลิตร, ตัวเร่งปฏิกิริยา = 0.50 กรัม, อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 270 องศาเซลเซียส, เวลาในการทำปฏิกิริยา = 4 ชั่วโมง, ภายใต้สภาวะของแก๊สไฮโดรเจน = 8 เมกะปาสกาล



ภาพที่ 3 ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของเมทิลโอเลอเตเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ (Pouilloux et al., 1998)

จากตารางที่ 1 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1Co2SnBH บนวัสดุรองรับชนิดต่างๆ ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์หลายชนิด ได้แก่ เมทิลสเตียเรต สเตียริลแอลกอฮอล์ ไฮโดรคาร์บอน โอเลิลแอลกอฮอล์ และกรดโอเลอิก และจากภาพที่ 3 พบว่าเมทิลโอเลอเตสามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันที่ตำแหน่งพันธะคู่ของคาร์บอน-คาร์บอน ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเมทิลสเตียเรต โดยเมทิลสเตียเรตสามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันที่หมู่คาร์บอนิล (พันธะคู่ของคาร์บอน-ออกซิเจน) และปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิส (Hydrogenolysis) ให้ผลิตภัณฑ์เป็นสเตียริลแอลกอฮอล์ และสเตียริลแอลกอฮอล์สามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจิเนชัน (Hydrodeoxygenation) ให้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน นอกจากนี้เมทิลโอเลอเตยังสามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันที่หมู่คาร์บอนิลให้ผลิตภัณฑ์เป็นโอเลิลแอลกอฮอล์ โดยโอเลิลแอลกอฮอล์ยังสามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันต่อไปให้ผลิตภัณฑ์เป็นสเตียริลแอลกอฮอล์เช่นกัน (Oliveira et al., 2001) มากไปกว่านั้นเมทิลโอเลอเตยังสามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสให้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดโอเลอิกได้อีกด้วย (Pouilloux et al., 2000)

เมื่อพิจารณาผลของตัวเร่งปฏิกิริยากับการเลือกสรรสารผลิตภัณฑ์ในตารางที่ 1 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1CoBH/ZA-E และ 1CoBH/ZA-I สามารถให้การเลือกสรรผลิตภัณฑ์เป็นเมทิลสเตียเรตสูง สอดคล้องกับค่าความเข้มของสัญญาณที่แถบการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นประมาณ 350 นาโนเมตร ซึ่งแสดงให้เห็นว่าโคบอลต์สปีชีส์ดังกล่าวน่าจะส่งผลต่อการเลือกสรรการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมทิลโอเลอเตเป็นเมทิลสเตียเรต โดยในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา 1CoBH/ZA-M สามารถให้การเลือกสรรผลิตภัณฑ์เป็นโอเลิลแอลกอฮอล์สูงขึ้น ทั้งนี้อาจมีสาเหตุเนื่องมาจากตัวเร่งปฏิกิริยา 1CoBH/ZA-M มีโคบอลต์สปีชีส์ซึ่งเป็นโคบอลต์อัลูมินेट (CoAl₂O₄) ในปริมาณสูง ซึ่งสอดคล้องกับการพบแถบการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 551, 586 และ 623 นาโนเมตร (Hu et al., 2017) (ภาพที่ 2(ค)) และการเกิดขึ้นของโคบอลต์อัลูมินेटมีผลต่อการเลือกสรรการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแบบเลือกสรร (Selective hydrogenation) เป็นโอเลิลแอลกอฮอล์ ผลการทดลองนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ (Stepanova et al., 2022) ซึ่งแสดงให้เห็นว่า CoAlO_x เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพในการเลือกสรรการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของเฟอร์ฟูรอล (Furfural) เป็นเฟอร์ฟูริล แอลกอฮอล์ (Furfuryl alcohol) ส่วนในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา 1CoBH/ZA-N ให้การเลือกสรรผลิตภัณฑ์เป็นกรดโอเลอิกในปริมาณสูง คาดว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1CoBH/ZA-N มีตำแหน่งกรดลิวอิสที่เกิดขึ้นจากพื้นผิวของซิงค์อัลูมินेट (Flura et al., 2012)

สรุปผลการวิจัย

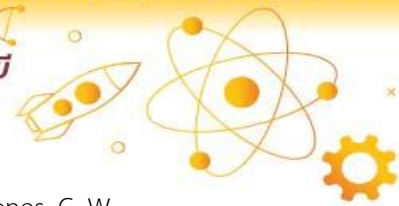
วัสดุรองรับซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยของผสมระหว่างแอลกอฮอล์กับน้ำเป็นวัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลาง มีพื้นที่ผิว และปริมาตรรูพรุนสูง มีความเป็นผลึกแตกต่างกันขึ้นกับชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้เตรียม เมื่อนำมาเตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเติมแต่งโคบอลต์และนำมารีดิวซ์ด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์และไฮโดรเจน พบว่าสามารถเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของเมทิลโอเลอเอตเกิดเป็นผลิตภัณฑ์หลายชนิด ได้แก่ เมทิลสเตียเรต สเตียริลแอลกอฮอล์ ไฮโดรคาร์บอน โอเลิลแอลกอฮอล์ และกรดโอเลอิก โดยตัวเร่งปฏิกิริยา 1CoBH/ZA-E และ 1CoBH/ZA-I ให้การเลือกสรรผลิตภัณฑ์เป็นเมทิลสเตียเรตสูง ตัวเร่งปฏิกิริยา 1CoBH/ZA-M ให้การเลือกสรรผลิตภัณฑ์เป็นโอเลิลแอลกอฮอล์สูงขึ้น ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 1CoBH/ZA-N ให้การเลือกสรรผลิตภัณฑ์เป็นกรดโอเลอิกสูงที่สุด คาดว่าประสิทธิภาพการเลือกสรรผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นกับสปีชีส์ของโคบอลต์ที่อยู่บนวัสดุรองรับซิงค์ออกไซด์ซึ่งแสดงความแตกต่างได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคดีฟิวส์รีเฟล็กแทนส์-อัลตราไวโอเลตวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณสำนักงานการวิจัยแห่งชาติ (วช.) ที่ได้ให้ทุนอุดหนุนการวิจัยและนวัตกรรม (ทุนส่งเสริมกลุ่มวิจัย) ประจำปีงบประมาณ 2563 เลขที่ วช.อว.(อ)(กบง)/810/2563

เอกสารอ้างอิง

- APEC. (2022). **Open. Connect. Balance.** หรือ “เปิดกว้างสร้างสัมพันธ์ เชื่อมโยงกัน สู่สมดุล” Retrieved from <https://www.apec2022.go.th/th/what-is-apec-th/>.
- Battistona, S., Rigoa, Caroline., Severoa, E. D. C., Mazuttia, M. A., Kuhna, R. C., Gündelb, A., and Foletto, E. L. (2014). Synthesis of Zinc Aluminate (ZnAl_2O_4) Spinel and Its Application as Photocatalyst. **Materials Research**, 17(3), 734-738. doi: 10.1590/S1516-14392014005000073
- Benítez, C. A. F., Mazziari, V. A., Sánchez, M. A., Benitez, V. M., and Pieck, C. L. (2019). Selective hydrogenation of oleic acid to fatty alcohols on Rh-Sn-B/ Al_2O_3 catalysts. Influence of Sn content. **Applied Catalysis A, General**, 584, 117149-117153. doi: 10.1016/j.apcata.2019.117149
- Emil, E., Alkan, G., Gurmen, S., Rudolf, R., Jenko, D., and Friedrich, B. (2018). Tuning the Morphology of ZnO Nanostructures with the Ultrasonic Spray Pyrolysis Process. **Metals**, 8, 569-579. doi: 10.3390/6/met8080569.
- Fan, G., Wang, J., and Li, F. (2011). Synthesis of high-surface-area micro/mesoporous ZnAl_2O_4 catalyst support and application in selective hydrogenation of o-chloronitrobenzene. **Catal. Commun.**, 15, 113-117. doi: 10.1016/j.catcom.2011.08.024
- Flura, A., Can, F., Courtois, X., Royer, S., and Duprez, D. (2012). High-surface-area zinc aluminate supported silver catalysts for low-temperature SCR of NO with ethanol. **Applied Catalysis B: Environmental**, 126, 275-289. doi: 10.1016/j.apcatb.2012.07.006



- Hu, B., W. G., Sulmonetti T. P., Sarazen, M. L., Tan, S., So, J., Liu, Y., Dixit, R. S., Nair, S., and Jones, C. W., (2017). Mesoporous CoAl_2O_4 Spinel Catalyst for Non-Oxidative Propane Dehydrogenation. **ChemCat-Chem**, 9(17). doi: 10.1002/cctc.201700647
- Kaika, N., Panopoulou, C., Anagnostopoulou, E., Fakas, C., Lilas, P., Stavroulaki, D., and Papadogianakis, G. (2019). Novel Full Hydrogenation Reaction of Methyl Esters of Palm Kernel and Sunflower Oils Into Methyl Stearate Catalyzed by Rhodium, Ruthenium and Nickel Complexes of Bidentate Hexasulfonated *o*-Phenylendiphosphite Ligands. **Catalysis Letters**, 149, 580–590. doi: 10.1007/s10562-018-2642-7.
- Mierczynski, P., Vasilev, K., Mierczynska, Agnieszka., Maniukiewicz, W., Manieck, T. P. (2014). Highly selective Pd-Cu/ ZnAl_2O_4 catalyst for hydrogen production. **Applied Catalysis A: General**, 479, 26–34. doi: 10.1016/j.apcata.2014.04.011
- Narasimhan, C. S., Deshpande, V. M., and Ramnarayan, K. (1989). Selective hydrogenation of methyl oleate to oleyl alcohol on mixed ruthenium-tin boride catalysts. **Applied Catalysis**, 48, LL-L6. doi: 10.1016/S0166-9834(00)80260-2
- Neatu, S., Puche, M., Fornes, V., and Garcia, H. (2014). Cobalt-containing layered or zeolitic silicates as photocatalysts for hydrogen generation. **Chemical Communications**, 50(93), 14643-14646. doi: 10.1039/C4CC05931J
- Oliveira, K. D., Pouilloux, Y., and Barrault, J. (2001). Selective Hydrogenation of Methyl Oleate into Unsaturated Alcohols in the Presence of Cobalt-Tin Supported over Zinc Oxide Catalysts. **Journal of Catalysis**, 204, 230–237. doi: 10.1006/jcat.2001.3- 378
- Pouilloux, Y., Autin, F., and Barrault, J. (2000). Selective hydrogenation of methyl oleate into unsaturated alcohols: Relationships between catalytic properties and composition of cobalt-tin catalysts. **Catalysis Today**, 63, 87–100. doi: 10.1016/S0920-5861(00)00448-X
- Pouilloux, Y., Autin, F., Piccirilli, A., Guimon, C., and Barrault, J. (1998). Preparation of oleyl alcohol from the hydrogenation of methyl oleate in the presence of cobalt-tin catalysts. **Appl. Catal. A: Gen**, 169, 65-75. doi: 10.1016/S0926-860X(97)00344-X
- Sánchez, M. A., Mazzieri, V. A., Oportus, M., Reyes, P., and Pieck, C. L. (2013). Influence of Ge content on the activity of Ru-Ge-B/ Al_2O_3 catalysts for selective hydrogenation of methyl oleate to oleyl alcohol. **Catal. Today**, 213, 81-86. doi: 10.1016/j.cattod.2013.02.028
- Sanchez, M. A., Mazzieri, V. A., Vicerich, M. A., Vera, C. R., and Pieck, C. L. (2015). Influence of the Support Material on the Activity and Selectivity of Ru-Sn-B Catalysts for the Selective Hydrogenation of Methyl Oleate. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 54, 6845–6854. doi: 10.1021/acsiecr.5b01038.
- Sadek, R., Karolina C. S., Krafft J. M., Yannick., M., Valentin, L., Casale, S., Gurgul, J., and Dzwigaj, S. (2022). The Synthesis of Different Series of Cobalt BEA Zeolite Catalysts by Post-Synthesis Methods and Their Characterization. **Catalysts**, 12, 1644-1664. doi: 10.3390/catal12121644

- Serdechnova, M., Blawert, C., Karpushenkov, S., Karpushenkava, L., Shulha, T., Karlova, P., Vasilić, R., Stojadinovic, S., Stojanovic, S., Damjanovic-Vasilic, Lj., Heitmann, V., Rabchynski, S. M., and Zheludkevich, M.L. (2021). Properties of ZnO/ZnAl₂O₄ composite PEO coatings on zinc alloy Z1. **Surface & Coatings Technology**, 410, 126948-126964. doi: 10.1016/j.surfcoat.2021.126948
- Solsona, B., Davies, T. E., Garcia, T., Vazquez, I., Dejoz, Ana., and Taylor, S. H. (2008). Total oxidation of propane using nanocrystalline cobalt oxide and supported cobalt oxide catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, 84, 176–184. doi: 10.1016/j.apcatb.2008.03.021
- Song, L., Wang, H., Wang, S., Qu, Z. (2023). Dual-site activation of H₂ over Cu/ZnAl₂O₄ boosting CO₂ hydrogenation to methanol. **Applied Catalysis B: Environmental**, 322, 122137-122147. doi: 10.1016/j.apcatb.2022.122137
- Stepanova, L. N., Mironenko, R. M., Kobzar, E. O., Leont'eva, N. N., Gulyaeva, T. I., Vasilevich, A. V., and Serkova, A. N. (2022). Synthesis of CuAl-, CoAl-, and CuCoAl-Catalysts from Layered Hydroxides for Furfural Hydrogenation. **Eng**, 3(4), 400-411. doi: 10.3390/eng3040029.33
- Wei, Z., Fu, X., Wu, B., Jiang, L., Wang, Y., Yuan, A., Xu, H., and Lei, J. (2021). Paraffin/methyl stearate/multi-walled carbon nanotubes composite phase change materials with wide service temperature and high latent heat. **Energy Research**, 45(9), 1–10. doi: 10.1002/er.6693
- Wrzyszc, J., Zawadzki, M., Trzeciak, A. M., and Ziółkowski, J. J. (2002). Rhodium complexes supported on zinc aluminate spinel as catalysts for hydroformylation and hydrogenation: preparation and activity. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 189, 203–210. doi: 10.1016/S1381-1169(02)00073-0.
- Xu, S., Zou, L., Ling, X., Wei, Y., and Zhang, S. (2014). Preparation and thermal reliability of methyl palmitate/methyl stearate mixture as a novel composite phase change material. **Energy and Buildings**, 68, 372–375. doi: 10.1016/j.enbuild.2013.09.038