ไชยอนันต์ พันธุ์ศักดานนท์ : การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มและการเติมไฮโดรเจนของเมทิลเลวูลิเนตไปเป็นแกมมาวาเลโรแลกโทน (DEVELOPMENT OF CATALYSTS FOR TRANSESTERIFICATION OF PALM OIL AND HYDROGENATION OF METHYL LEVULINATE TO GAMMA-VALEROLACTONE) อาจารย์ที่ปรึกษา : ศาสตราจารย์ ดร.จตุพร วิทยาคุณ, 78 หน้า

คำสำคัญ: โพแทสเซียม/ ซีโอไลต์/ ตัวเร่งปฏิกิริยา/ ความเป็นผลึก/ ทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน/ น้ำมันปาล์ม/ เมทิลเลวูลิเนต/ วาเลโรแลกโทน/ นิกเกิล/ คอปเปอร์/ ไฮโดรจีเนชัน

จากการที่ความต้องการพลังงานทั่วโลกที่เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง สวนทางกับการลดลงของเชื้อเพลิงจากฟอสซิล ทำให้การใช้พลังงานจากชีวมวลเป็นทางเลือกที่น่าสนใจอย่างมาก วิทยานิพนธ์ฉบับนี้จึงมุ่งเน้นเกี่ยวกับการศึกษาและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อใช้เปลี่ยนชีวมวลไปเป็นเชื้อเพลิงทางเลือกและสารเคมีมูลค่าสูง เช่น ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มและแกมมาวาเลโรแลกโทนจากเมทิลเลวูลิเนต ตามลำดับ

ส่วนแรกของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นการศึกษาถึงอิทธิพลจากความเป็นผลึกของซีโอไลต์ NaX ที่ใช้เป็นวัสดุรองรับในตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมที่รองรับบนซีโอไลต์ NaX ซึ่งใช้ในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มและเมทานอลเพื่อสังเคราะห์ไบโอดีเซล โดยใช้วิธีการปรับเปลี่ยนเวลาในการไฮโดรเทอร์มอลตั้งแต่ 0, 4, 8, 12, และ 24 ชั่วโมง ในการเตรียมซีโอไลต์ NaX ให้มีความเป็นผลึกแตกต่างกัน และใช้วิธีการเอิบชุ่มด้วยสารตั้งต้นจากบัฟเฟอร์โพแทสเซียมอะซิเตตร่วมกับวิธีอัลตราซาวด์ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลการศึกษาพบว่า เมื่อเพิ่มเวลาไฮโดรเทอร์มอล จะส่งผลให้ความเป็นผลึกของซีโอไลต์ NaX เพิ่มมากขึ้น โดยซีโอไลต์ NaX จะเริ่มมีโครงสร้างผลึกที่สมบูรณ์เมื่อเวลาไฮโดรเทอร์มอลตั้งแต่ 8 ชั่วโมงเป็นต้นไป และเมื่อใช้ซีโอไลต์ NaX มาเตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าความเป็นผลึกที่มากขึ้นยังส่งผลต่อความเป็นเบสที่มากขึ้นของตัวเร่งปฏิกิริยา และส่งผลโดยตรงต่อการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มและเมทานอล โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ซีโอไลต์ NaX ที่มีความเป็นผลึกมาก จะให้ผลิตภัณฑ์เป็นไบโอดีเซลที่มากด้วยเช่นกัน

ส่วนที่สองของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ เป็นการศึกษาพฤติกรรมการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (Ni) และทองแดง (Cu) ในรูปของโลหะเดี่ยวและโลหะผสม (NiCu) เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของเมทิลเลวูลิเนตไปเป็นแกมมาวาเลโรแลกโทน ผลการศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง Ni และ NiCu นั้นดีสำหรับการเติมไฮโดรเจนของเมทิลเลวูลิเนตไปเป็นสารมัธยันตร์ (แกมมาไฮดรอกซีเพนทาโนเอต) แต่มีเพียง NiCu เท่านั้นที่มีแนวโน้มที่จะเร่งการแปลงแกมมาไฮดรอก

ซีเพนทาโนเอตไปเป็นแกมมาวาเลโรแลกโทนผ่านกระบวนการการเกิดปฏิกิริยาเป็นวงแหวนได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni และยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiCu ให้ประสิทธิภาพที่ดีแม้ที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยาต่ำกว่า 140 องศาเซลเซียส ซึ่งให้ผลได้แกมมาวาเลโรแลกโทนมากถึงร้อยละ 75 เมื่อใช้เวลาการเกิดปฏิกิริยาที่ 6 ชั่วโมง ในทางตรงกันข้าม ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni แสดงประสิทธิภาพเชิงเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา NiCu ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เท่านั้น แต่ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni ให้ผลได้แกมมาวาเลโรแลกโทนเพียงร้อยละ 28 และไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำกว่านี้ได้ เมื่อใช้ผลการทดลองนี้ไปคำนวณหาค่าพลังงานกระตุ้น พบว่า ที่กระบวนการเกิดปฏิกิริยาเป็นวงแหวน เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น Ni นั้น มีค่าพลังงานกระตุ้นมากกว่าของตัวเร่งปฏิกิริยา NiCu ประมาณสองเท่า (ค่า E_a^{K2} คือ 121.7 และ 56.0 kJ·mol·K^{-1} สำหรับ Ni และ NiCu ตามลำดับ) การศึกษานี้ให้หลักฐานที่ชัดเจนถึงความเหนือกว่าของตัวเร่งปฏิกิริยา NiCu ในการผลิตแกมมาวาเลโรแลกโทน

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สาขาวิชาเคมี
ปีการศึกษา 2566

ลายมือชื่อนักศึกษา _____
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา _____

CHAIANUN PANSAKDANON : DEVELOPMENT OF CATALYSTS FOR TRANSESTERIFICATION OF PALM OIL AND HYDROGENATION OF METHYL LEVULINATE TO GAMMA-VALEROLACTONE. THESIS ADVISOR : PROF. JATUPORN WITTAYAKUN, Ph.D. 78 PP.

Keyword: Potassium/ Zeolite/ Catalyst/ Crystallinity/ Transesterification/ Palm oil/ Methly levulinate/ Gamma-valerolactone/ Nickel/ Copper/ Hydrogenation

Given the continuous increase in global energy demand and the decreasing availability of fossil fuels, there is a growing interest in utilizing energy derived from biomass as an alternative source. This thesis therefore focuses on studying and developing catalysts for converting biomass into alternative fuels and high-value chemicals, such as biodiesel from palm oil and gamma-valerolactone from methyl levulinate, respectively.

The first part of this thesis investigates the influence of crystallinity of zeolite NaX in potassium-supported zeolite NaX catalysts and employs it in the transesterification reaction of palm oil and methanol to synthesize biodiesel. In this study, zeolite NaX samples were synthesized with varying hydrothermal treatment times of 0, 4, 8, 12, and 24 hours to achieve zeolite NaX with different degrees of crystallinity. Ultrasound-assisted impregnation with potassium acetate buffer was then employed to prepare the catalysts. The findings revealed that increasing the hydrothermal treatment time resulted in higher crystallinity of zeolite NaX, with complete crystallization observed at hydrothermal times of 8 hours or longer. The utilization of zeolite NaX with higher crystallinity as a catalyst support resulted in stronger basicity of the catalysts, directly enhancing the transesterification efficiency of palm oil to biodiesel.

In the second part of this thesis, the catalytic behavior of nickel (Ni) and copper (Cu) mono-and bimetallic (NiCu) catalysts was investigated for the hydrogenation of methyl levulinate to gamma-valerolactone. The study revealed that both Ni and NiCu catalysts are effective for the hydrogenation of methyl levulinate to gamma-hydroxypentanoate. However, NiCu has a better tendency to accelerate the conversion

of gamma-hydroxypentanoate to gamma-valerolactone through cyclization process more efficiently than the Ni catalyst. Additionally, it was found that the NiCu catalyst exhibited superior performance even at temperatures below 140 °C, yielding up to 75% gamma-valerolactone within 6 hours. In contrast, the Ni catalyst demonstrated comparable efficiency only at 200 °C, yielding 28% gamma-valerolactone at 160 °C and showing no catalytic activity below this temperature. Furthermore, activation energy from experimental study of cyclization step over Ni is about two times larger than that of NiCu (E_a^{K2} values are 121.7 and 56.0 kJ·mol·K^{-1} for Ni and NiCu, respectively). This study provides clear evidence of the superior performance of NiCu catalysts in gamma-valerolactone production.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

School of Chemistry
Academic Year 2023

Student's Signature _____
Advisor's Signature _____