



โครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

เรื่อง


การสังเคราะห์ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลจากกลูโคสโดยใช้เทคโนโลยีตัวเร่งปฏิกิริยา
(Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from glucose using catalyst technology)

เสนอ

รองศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย

จัดทำโดย

นายชยพล ปานอารมณ์ 5932912923
นางสาวรัชกร โชคชัยวรรรัตน์ 5932953623


18 พ.ค. ๒๕๖๓

โครงการการเรียนการสอนเพื่อประสบการณ์ ปีการศึกษา 2562
ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หัวข้องานวิจัย การสังเคราะห์ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลจากกลูโคสโดยใช้เทคโนโลยีตัวเร่งปฏิกิริยา

ชื่อผู้ทำวิจัย นายชยพล ปานอารมณ์
นางสาวรัชกร โชคชัยวรรตน์

อาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย

ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2562

บทคัดย่อ

5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล (5-hydroxymethylfurfural, HMF) เป็นอนุพันธ์ของน้ำตาลกลูโคส (glucose) อีกทั้งยังเป็นหนึ่งในสารตั้งต้นที่สำคัญในการผลิตสารเคมีมูลค่าเพิ่มและเชื้อเพลิงชีวภาพ การเปลี่ยนกลูโคส (glucose) เป็น HMF โดยตรงประกอบด้วยปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของกลูโคสไปเป็นฟรุกโตส (fructose) และปฏิกิริยาการกำจัดน้ำของฟรุกโตส ซึ่งปฏิกิริยาทั้งสองสามารถเกิดขึ้นได้ในสภาวะที่มีกรดลิวอิส (Lewis acid) และกรดบรอนสเตด (Bronsted acid) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตามลำดับ นอกจากนี้ยังเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง เช่น ปฏิกิริยาไฮเดรชันของ HMF เกิดเป็นกรดเลวูลินิก (levulinic acid) ซึ่งเร่งด้วยกรดบรอนสเตด และปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของ HMF เกิดเป็นฮิวมิน (humins) ซึ่งเร่งด้วยกรดลิวอิส นอกจากนี้ปริมาณของกรดและสัดส่วนของกรดลิวอิสต่อกรดบรอนสเตดที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปัจจัยหลักในการกำหนดอัตราการแปลงกลูโคสและผลได้ของ HMF งานวิจัยนี้จะใช้เลเยอร์ดับเบิลออกไซด์ (layer-double oxide, LDO) ซึ่งมีสมบัติกรดบรอนสเตดเป็น support-phase และใช้อิออนของโลหะชนิดต่างๆ ซึ่งมีสมบัติกรดลิวอิสเป็น active-phase สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ โดยการปฏิกิริยาจะเกิดขึ้น ณ อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดัน 10 บาร์เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และมีเปอร์เซ็นต์ผลได้ของ HMF อยู่ที่ 1 ถึง 2 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งเป็นผลมาจากสัดส่วนของกรดลิวอิสและบรอนสเตดที่ไม่เหมาะสม ฉะนั้นงานวิจัยนี้จะแสดงให้เห็นถึงการนำไอออนของโลหะชนิดต่างๆ มาอิมเพิร์กลงบน LDO เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์สำหรับปฏิกิริยาการเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF

คำสำคัญ: 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล, เลเยอร์ดับเบิลออกไซด์, ไทเทเนียม(II) ออกไซด์, กรดนีโอบิก, เหล็ก(III) ไนเตรต

ภาควิชา เคมีเทคนิค

ลายมือชื่อนิสิต..... *Chayapol Panaphorn*.....

สาขาวิชา เทคโนโลยีเชื้อเพลิง

ลายมือชื่อนิสิต..... *Ratthakorn Chokchaiwarat*.....

ภาควิชา เคมีเทคนิค

สาขาวิชา เคมีวิศวกรรม

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... *[Signature]*.....

Title Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from glucose using catalyst technology

Student name Mr. Chayapol Panaphorn
Ms. Ratchakorn Chokchaiworarat

Advisor Assoc. Prof. Dr. Chawalit Ngamcharussrivichai

**Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University,
Academic Year 2019**

ABSTRACT

5-hydroxymethylfurfural (HMF), derived from glucose, is one of the most important building blocks to produce the high value-added chemicals and biofuels. The direct conversion of glucose to HMF combines of isomerization of glucose with subsequent dehydration of fructose to HMF, promoted by Lewis acid and Bronsted acid, respectively. Moreover, side reactions, such as the hydration of HMF to levulinic acid is promoted by Bronsted acid and polymerization of HMF to humins is promoted by Lewis acid, may accompany. Consequently, amounts of acid site and appropriate Lewis/Bronsted acid ratio of catalyst are important to determine the rate of glucose conversion and HMF yield. In this research, layered-double oxides (LDO), which has Bronsted acidity, is used as support-phase and ion of metals, which has Lewis acidity, are used as active-phase for heterogeneous catalyst. The reaction is held at 150°C, 10 bar for 3 hours and gives out HMF yield for 1 to 2 percent. This may be the result from inappropriate ratio of Lewis acidity and Bronsted acidity. Therefore, this research anticipates using of metal ions impregnated on LDO to study the potential of the heterogeneous catalyst for the glucose-to-HMF conversion.

Keywords: 5-hydroxymethylfurfural, Layered-double oxides, Titanium(II) oxide, Niobic acid, Iron(III) nitrate

Department of Chemical Technology
Major: Fuel Technology
Department of Chemical Technology
Major: Chemical Engineering

Student's signature..... *Chayapol Panaphorn*.....

Student's signature..... *Ratchakorn Chokchaiworarat*.....

Advisor's signature..... *Chawalit Ngamcharussrivichai*.....

กิตติกรรมประกาศ

โครงการนี้เป็นส่วนหนึ่งของการเรียนการสอนระดับปริญญาตรี เพื่อสร้างเสริมประสบการณ์ประจำปี การศึกษา 2562 ของภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย การดำเนินการวิจัยในโครงการ “การสังเคราะห์ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์พิวรัลจากกลูโคสโดยใช้เทคโนโลยีตัวเร่งปฏิกิริยา”

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย อาจารย์ที่ปรึกษา ที่คอยให้ความรู้ คำแนะนำ ข้อคิดเห็นต่าง ๆ ในการวิจัย เสียสละเวลาอันมีค่าให้ความช่วยเหลือ ตลอดจนแก้ไขข้อบกพร่อง ตลอดทั้งโครงการ

ขอขอบคุณคณาจารย์และเจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีเทคนิค ที่อำนวยความสะดวกในการใช้ ห้องปฏิบัติการพร้อมทั้งคำแนะนำต่าง ๆ ในการใช้เครื่องมืออย่างปลอดภัย

ขอขอบคุณรุ่นพี่ปริญญาโทและปริญญาเอกที่ให้ความช่วยเหลือต่าง ๆ ทั้งการให้ความรู้ทางทฤษฎีและ ในทางปฏิบัติ อีกทั้งยังให้คำปรึกษาและคำแนะนำต่าง ๆ ทำให้การดำเนินการทดลองผ่านลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบพระคุณบิดา มารดา และผู้ที่เกี่ยวข้องที่คอยให้กำลังใจและสนับสนุนในด้านต่าง ๆ เสมอมา

โครงการนี้ได้รับเงินสนับสนุนจากโครงการการเรียนการสอนเพื่อสร้างเสริมประสบการณ์ คณะ วิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2562

สารบัญ

เรื่อง	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	1
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	2
กิตติกรรมประกาศ	3
สารบัญ	
สารบัญตาราง	
สารบัญรูปภาพ	
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ	4
1.2 วัตถุประสงค์งานวิจัย	5
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	5
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
2.1 กลูโคส	6
2.2 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอริฟิวรัล	7
2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส	8
2.4 ระบบตัวทำละลายสองวัฏภาค	10
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	12
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	
3.1 อุปกรณ์และสารเคมี	13
3.2 รายละเอียดวิธีการทดลอง	14
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	
4.1 ร้อยละผลได้ของ HMF จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ	17
4.2 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบจากด้วยเครื่องโครมาโทกราฟีชนิดของเหลวประสิทธิภาพสูง	24
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะในงานวิจัย	
5.1 สรุปผลการทดลอง	28
5.2 ข้อเสนอแนะในงานวิจัย	28
ภาคผนวก ก.	29
บรรณานุกรม	38

ตารางสารบัญ

ตาราง	หน้า
ตารางที่ 3.1	15
ตารางที่ ก.1	29
ตารางที่ ก.2	29
ตารางที่ ก.3	29
ตารางที่ ก.4	29
ตารางที่ ก.5	30
ตารางที่ ก.6	30
ตารางที่ ก.7	30
ตารางที่ ก.8	30
ตารางที่ ก.9	30
ตารางที่ ก.10	30
ตารางที่ ก.11	31
ตารางที่ ก.12	31
ตารางที่ ก.13	31
ตารางที่ ก.14	31
ตารางที่ ก.15	31

สารบัญรูปลูกภาพ

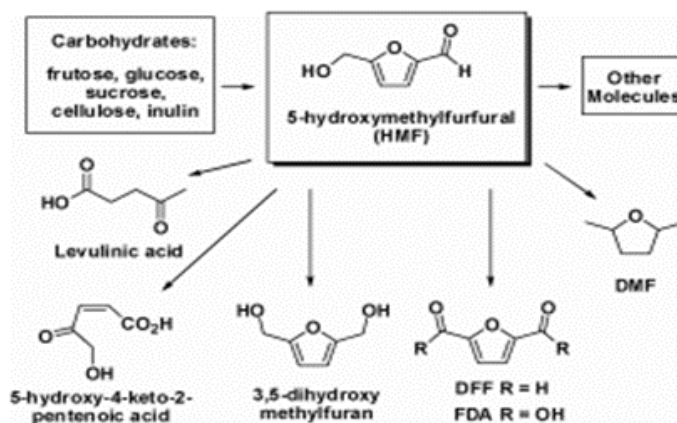
รูปลูกภาพ	หน้า
รูปที่ 1 ผลิตภัณฑ์มูลค่าเพิ่มจาก HMF	4
รูปที่ 2 ปฏิกริยาการเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF	6
รูปที่ 3 อนุพันธ์ของกลูโคส	7
รูปที่ 4 การเตรียม LDO จาก LDH ผ่านกระบวนการเผา (calcination)	8
รูปที่ 5 กระบวนการเตรียม TiO_2 จาก $Ti(OBu)_4$	9
รูปที่ 6 โครงสร้างโมเลกุลของซัลโฟเนเตดคาร์บอน	10
รูปที่ 7 ขั้นตอนการเร่งปฏิกริยาบนผิวเร่งปฏิกริยาวิวิธพันธ์	10
รูปที่ 8 การทำงานของระบบตัวทำละลายสองวัฏภาคในปฏิกริยาการแปลงกลูโคสเป็น HMF	11
รูปที่ 9 แผนภูมิเปรียบเทียบความสัมพันธ์ของร้อยละการเปลี่ยนของกลูโคส และผลได้ของ HMF จากตัวเร่งปฏิกริยา Ti/LDO ตามสัดส่วนต่าง ๆ	17
รูปที่ 10 แผนภูมิเปรียบเทียบความสัมพันธ์ของร้อยละการเปลี่ยนของกลูโคส และผลได้ของ HMF จากตัวเร่งปฏิกริยา Ti/LDO 5wt% ที่อุณหภูมิต่าง ๆ	18
รูปที่ 11 การจัดเรียงโมเลกุลของโครงสร้างแบบรูโพร (a) และโครงสร้างแบบอนาเทส (b) ของ TiO_2	19
รูปที่ 12 แผนภูมิเปรียบเทียบความสัมพันธ์ของร้อยละการเปลี่ยนของกลูโคส และผลได้ของ HMF จากตัวเร่งปฏิกริยา Nb/LDO 5wt% ที่อุณหภูมิต่าง ๆ	20
รูปที่ 13 แผนภูมิเปรียบเทียบความสัมพันธ์ของร้อยละการเปลี่ยนของกลูโคส และผลได้ของ HMF จากตัวเร่งปฏิกริยา Fe/LDO 5wt% ที่อุณหภูมิต่าง ๆ	21
รูปที่ 14 แผนภูมิเปรียบเทียบความสัมพันธ์ของร้อยละการเปลี่ยนของกลูโคส และผลได้ของ HMF จากตัวเร่งปฏิกริยาทั้งหมด	22
รูปที่ 15 Calibration curve ของผลิตภัณฑ์ในชั้นวัฏภาคน้ำ	25
รูปที่ 16 Calibration curve ของผลิตภัณฑ์ในชั้นวัฏภาคอินทรีย์	25
รูปที่ 17 โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากชั้นวัฏภาคน้ำและชั้นวัฏภาคอินทรีย์ เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกริยา Ti/LDO 5wt%	26-27
รูปที่ ก.1 โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากชั้นวัฏภาคน้ำของ Ti/LDO 3wt%	32
รูปที่ ก.2 โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากชั้นวัฏภาคอินทรีย์ของ Ti/LDO 3wt%	33
รูปที่ ก.3 โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากชั้นวัฏภาคน้ำของ Ti/LDO 5wt%	34
รูปที่ ก.4 โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากชั้นวัฏภาคอินทรีย์ของ Ti/LDO 5wt%	35
รูปที่ ก.5 โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากชั้นวัฏภาคน้ำของ Ti/LDO 7.5wt%	36
รูปที่ ก.6 โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากชั้นวัฏภาคอินทรีย์ของ Ti/LDO 7.5wt%	37

บทที่ 1 บทนำ

1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ

กลูโคส (glucose)[1] เป็นน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวหรือที่เรียกว่า มอนอแซคคาไรด์ (monosaccharide) สูตรโมเลกุลคือ $C_6H_{12}O_6$ ด้านโครงสร้างทางเคมี กลูโคสถูกจัดเป็นน้ำตาล C_6 ซึ่งมีโครงสร้างที่เหมาะสมแก่การนำไปเป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารเคมีอื่นๆ มากมาย อีกทั้งกลูโคสยังจัดเป็นแหล่งพลังงานที่สำคัญแก่เซลล์ของสิ่งมีชีวิตเกือบทุกชนิด กลูโคสสามารถพบได้มากในผลองุ่นสุก น้ำผึ้ง และผลไม้ที่มีรสหวาน นอกจากนี้ประโยชน์ด้านชีววิทยาแล้วกลูโคสยังสามารถนำไปสังเคราะห์เป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอรัล (5-hydroxymethylfurfural, HMF) ซึ่งสามารถนำไปเป็นสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมหลากหลายประเภท เช่น อุตสาหกรรมพอลิเมอร์และอุตสาหกรรมเชื้อเพลิงชีวภาพ เป็นต้น

HMF[2] เป็นสารชีวโมเลกุลซึ่งมีโครงสร้างประกอบด้วยวงฟิวแรน (furan) และหมู่ฟังก์ชันแอลดีไฮด์ (aldehyde) และแอลกอฮอล์ (alcohol) ซึ่งจากลักษณะทางโครงสร้างของ HMF ทำให้ HMF สามารถนำไปต่อยอดเป็นอนุพันธ์ได้หลากหลายดังแสดงในรูปที่ 1 เช่น การสังเคราะห์กรด 2,5-ฟิวแรนไดคาร์บอกซิลิก (2,5-furandicarboxylic acid, FDA) ในอุตสาหกรรมผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ หรือ การสังเคราะห์ 2,5-ไดเมทิลฟิวแรน (2,5-dimethylfuran, DMF) ในอุตสาหกรรมเชื้อเพลิงชีวภาพ ซึ่ง DMF สามารถนำไปผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพที่ให้พลังงานมากกว่าไบโอเอทานอล (bioethanol) นอกจากนี้การสังเคราะห์ HMF ที่มีประสิทธิภาพควรใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้จะไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกับสารละลาย ทำให้ง่ายต่อการแยกออกจากผลิตภัณฑ์ ซึ่งสามารถลดค่าใช้จ่ายได้เป็นจำนวนมากในระดับอุตสาหกรรม ดังนั้นผู้วิจัยจึงมีแนวคิดที่จะศึกษากระบวนการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดต่าง ๆ เพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาและสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการสังเคราะห์ HMF นั้นเอง



รูปที่ 1: ผลิตภัณฑ์มูลค่าเพิ่มจาก HMF

1.2 วัตถุประสงค์งานวิจัย

ศึกษาการเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดต่างๆ

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่เหมาะสมสำหรับการเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF

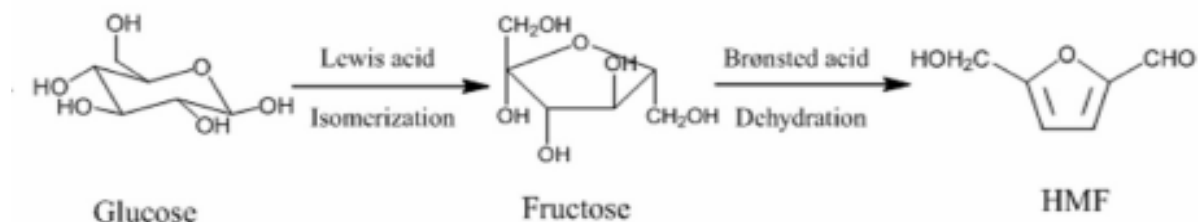
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 กลูโคส (Glucose)

กลูโคสเป็นน้ำตาลประเภทมอนอแซคคาไรด์ (monosaccharide) ที่มีความสำคัญที่สุดในกลุ่มคาร์โบไฮเดรตด้วยกัน เซลล์ของสิ่งมีชีวิตทุกชนิดใช้กลูโคสเป็นแหล่งพลังงาน กลูโคสเป็นหนึ่งในผลผลิตหลักของการกระบวนการสังเคราะห์แสง (photosynthesis)[3] และเป็นแหล่งพลังงานสำหรับกระบวนการหายใจระดับเซลล์ (cellular respiration) โครงสร้างโมเลกุลตามธรรมชาติที่พบมากของกลูโคส จะอยู่ในรูปของ D-glucose หรือเรียกอีกอย่างได้กโตรส (dextrose) ซึ่งประกอบด้วยวงคาร์บอนหกเหลี่ยม หมู่แอลดีไฮด์ (aldehyde) และหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group)

2.1.1 Glucose-to-HMF conversion

อย่างที่ได้อธิบายไปข้างต้นว่ากลูโคสสามารถใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ HMF[4] ได้ซึ่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ HMF จะเรียกว่า ปฏิกิริยาการเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF (glucose-to-HMF conversion) ซึ่งปฏิกิริยานี้จะประกอบด้วยสองขั้นตอนย่อยคือ ปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของกลูโคสเกิดเป็นฟรุกโตส และปฏิกิริยาการคายน้ำของฟรุกโตสเกิดเป็น HMF ซึ่งทั้งสองปฏิกิริยานี้จะเกิดขึ้นได้ดีในสภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่สมบัติของกรดลิวอิส (Lewis acid) และกรดบรอนสเตด (Bronsted acid)[5] ตามลำดับ

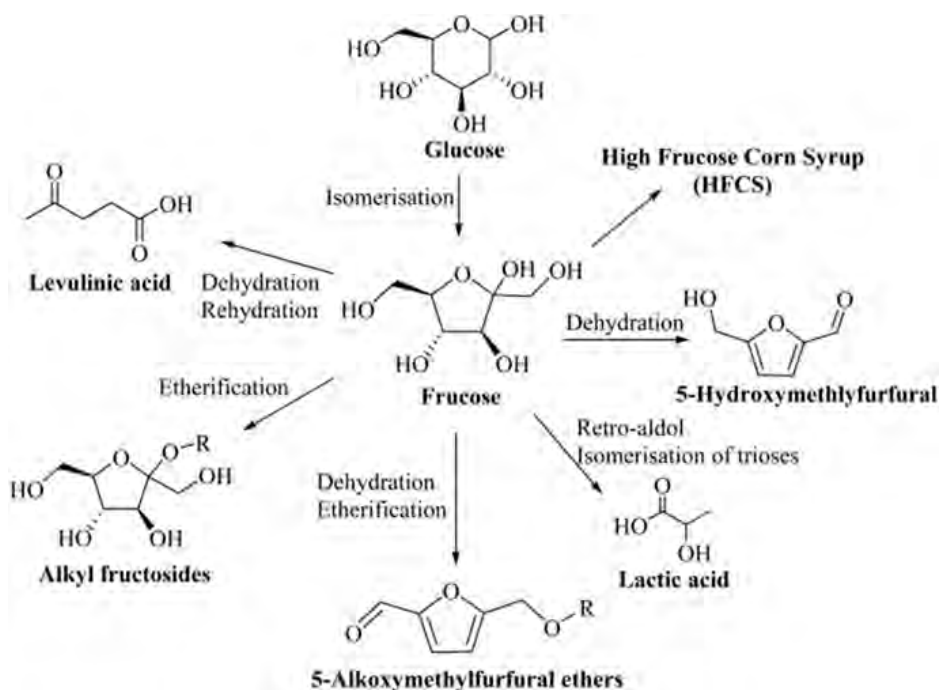


รูปที่ 2 : ปฏิกิริยาการเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF

จากรูปที่ 2 จะแสดงให้เห็นถึงขั้นตอนการแปลงกลูโคสเป็น HMF ฉะนั้นเพื่อให้ปฏิกิริยาการเปลี่ยนเกิดขึ้นได้อย่างสะดวกและมีประสิทธิภาพ จะต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์แบบสองหน้าที่ (bifunctional heterogeneous catalyst) ที่ประกอบด้วยสมบัติกรดลิวอิสและกรดบรอนสเตดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา[6]

2.2 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟิวรัล (5-hydroxymethylfurfural, HMF)

ในปัจจุบันการเสาะแสวงหาทรัพยากรจากชีวมวลเพื่อทดแทนอุตสาหกรรมปิโตรเลียม[8] กำลังได้รับความนิยมนำขึ้นอย่างต่อเนื่อง อันเนื่องด้วยความกังวลทางเศรษฐกิจและสิ่งแวดล้อม หนึ่งในสารเคมีที่เป็นที่น่าสนใจก็คือ HMF นั่นก็เป็นเพราะว่า HMF เป็นสารมัธยันตร์ (intermediate) ที่สังเคราะห์ได้จากกลูโคสและสามารถนำไปต่อยอดได้ในหลากหลายอุตสาหกรรม อาทิเช่น อุตสาหกรรมยา อุตสาหกรรมพลาสติก และอุตสาหกรรมเชื้อเพลิงชีวภาพ เหตุที่ HMF สามารถนำไปต่อยอดได้ในอุตสาหกรรมอื่นๆ ได้มากมายนั้นก็เพราะโครงสร้างทางเคมีของตัวมันที่ประกอบด้วยวงแหวน furan หมู่เมทิล (methyl group) และหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group) อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสนั้นมีความยุ่งยากเพราะขั้นกำหนดปฏิกิริยา (rate determining step) ของกระบวนการนี้จะอยู่ที่การอินอลไลเซชัน (enolization) ของกลูโคส [9] ซึ่งเป็นหนึ่งในขั้นตอนการไอโซเมอไรเซชันของกลูโคสเพื่อให้ได้ฟรุกโตส และตัวฟรุกโตสเองยังสามารถเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงเป็นผลิตภัณฑ์อื่นๆ ได้อีกมากดังแสดงในรูปที่ 3 ฉะนั้นการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมจึงเปรียบเสมือนหัวใจหลักของการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส



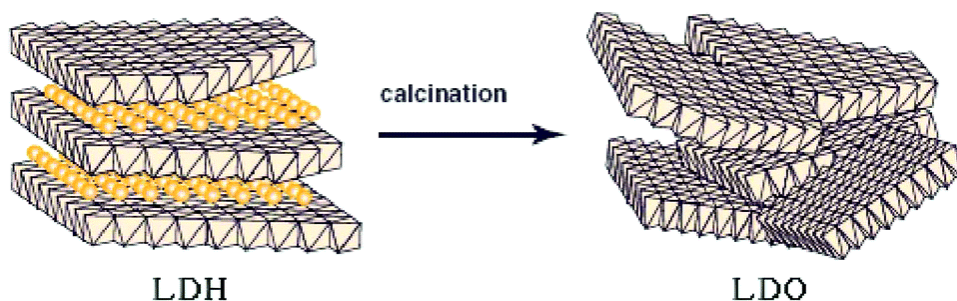
รูปที่ 3 : อนุพันธ์ของกลูโคส

2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส

ในงานวิจัยนี้มุ่งเน้นที่จะศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเหมาะสมในการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส และอย่างที่กล่าวไปในข้างต้นว่ากระบวนการนี้จะเกิดขึ้นได้ดีเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์แบบสองหน้าที่ เนื่องจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์แบบสองหน้าที่จะช่วยลดโอกาสการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (side reaction) เช่น ปฏิกิริยาการเกิดฮิวมิน (humins-formation) อีกทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์จะช่วยให้เกิดความสะดวกในการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ ฉะนั้นหลักเกณฑ์ในการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้จะต้องมีทั้งสมบัติกรดลิวอิสและกรดบรอนสเตด และไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกันกับสารละลาย (immiscible)[10]

2.3.1 เลเยอดับเบิลออกไซด์ (Layer-double oxides, LDO)

LDO เป็นสารเคมีที่มีลักษณะทางกายภาพเป็นผงสีขาวและมีสมบัติของกรดบรอนสเตดอยู่มาก โดยสารเคมีชนิดนี้สามารถเตรียมได้จากการแคลซิเนชัน (calcination) ของเลเยอดับเบิลไฮดรอกไซด์ (layer-double hydroxides, LDH) ดังแสดงในรูปที่ 4 ซึ่งการแคลซิเนชันจะช่วยให้ไฮดรอกไซด์ที่เกาะอยู่หลุดออกจากพื้นผิวของ LDH และทำให้โครงสร้างโมเลกุลของ LDH มีระเบียบมากขึ้น ทั้งนี้การที่โครงสร้างของ LDO มีระเบียบมากกว่า LDH จะทำให้ LDO สามารถดูดซับของเหลวไปเก็บไว้ในช่องว่างระหว่างโมเลกุล (intermolecular space) ได้ดียิ่งขึ้น ด้วยเหตุนี้เอง LDO จึงมีความน่าจะเป็นที่จะสามารถนำมาใช้เป็น support-phase ให้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์สำหรับปฏิกิริยาการเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF ได้



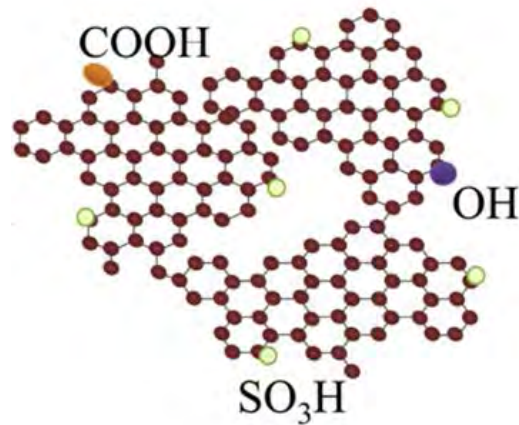
รูปที่ 4: การเตรียม LDO จาก LDH ผ่านกระบวนการเผา (calcination)

2.3.2 ไอออนของไทเทเนียม(IV) (Titanium(IV) ion, Ti^{4+})

ไอออนของไทเทเนียม(IV)[12] จะมีสมบัติของกรดลิวอิสอยู่จึงมีความเหมาะสมที่จะนำมาใช้เป็น active-phase ให้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์สำหรับปฏิกิริยาการเปลี่ยนกลูโคส ซึ่งโดยปกติไอออนของไทเทเนียม(IV) จะมีความไวต่อปฏิกิริยา (reactivity) สูงมาก นั้นจึงทำให้วิธีการเตรียมไอออนของไทเทเนียม(IV) ที่ง่ายที่สุดคือการเตรียมในรูปของไทเทเนียม(IV) ออกไซด์ (titanium(IV) dioxide, TiO_2) ซึ่งมีลักษณะทางกายภาพเป็นของเหลวสีเหลืองอ่อน โดยการเตรียม TiO_2 นั้นสามารถเตรียมได้โดยใช้ precursor เป็นไทเทเนียม(IV) บิวท็อกไซด์ (titanium(IV) butoxide, $Ti(OBu)_4$) และนำไปผ่านปฏิกิริยาไฮดรอลิซิส (hydrolysis) และปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชัน (polycondensation) ดังแสดงในรูปที่ 5

2.3.6 ซัลโฟเนเตดคาร์บอน (Sulfonated carbon)

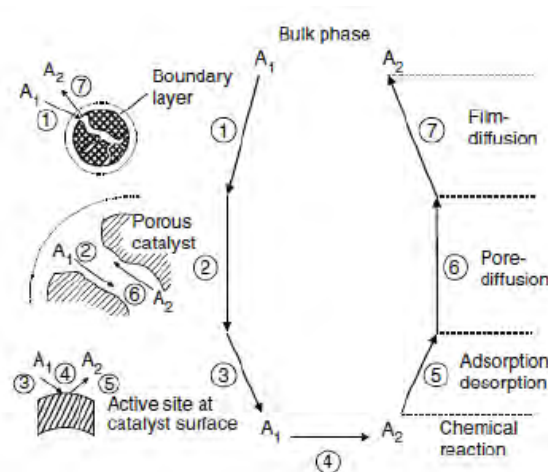
ซัลโฟเนเตดคาร์บอน หรือคาร์บอนชนิดกรด เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีหมู่กรดซัลโฟนิก (sulfonic acid group, $-\text{SO}_3\text{H}$) ดังแสดงในรูปที่ 6 อีกทั้งยังมีเสถียรภาพและไม่ละลายในภาวะตัวทำละลายกรดและเบส อีกทั้งตัวเร่งปฏิกิริยานี้ยังมีคุณสมบัติของกรดลิวอิสอยู่ด้วย[16] ได้ ฉะนั้นการนำตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มาใช้ในปฏิกิริยาการเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF ก็นับว่ามีความน่าสนใจ



รูปที่ 6 : โครงสร้างโมเลกุลของซัลโฟเนเตดคาร์บอน

2.3.7 ซัลโฟเนเตดคาร์บอน (Sulfonated carbon)

ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีวิวัฒนาการที่แตกต่างจากสารที่เข้าทำปฏิกิริยา โดยปกติตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นของแข็งอยู่ในสารเข้าทำปฏิกิริยาซึ่งเป็นวิวัฒนาการของเหลวหรือวิวัฒนาการแก๊ส การเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นเมื่อโมเลกุลของสารที่เข้าทำปฏิกิริยาสัมผัสกับตำแหน่งกัมมันต์ (active site) ซึ่งอยู่ภายในพอร์หรือรูพรุน (pore) ของตัวเร่งปฏิกิริยา ในปฏิกิริยาเฮเทอโรจีเนียส การเร่งปฏิกิริยาจะเกิดบริเวณตำแหน่งกรดที่อยู่บนพื้นที่ผิวภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา กลไกการเร่งปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทวิวิธพันธุ์ 7 ขั้นตอน ดังรูปที่ 7

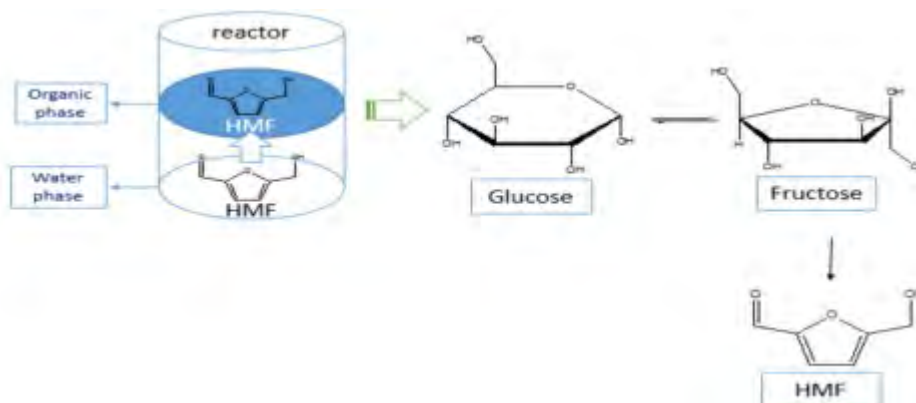


รูปที่ 7: ขั้นตอนการเร่งปฏิกิริยาบนผิวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์[17]

- ขั้นตอนที่ 1 โมเลกุลของสารเข้าทำปฏิกิริยาจากวัฏภาคของของผสม (bulk phase) แพร่ผ่านชั้นฟิล์มระหว่างวัฏภาคของสารที่เข้าทำปฏิกิริยาและตัวเร่งปฏิกิริยาไปยังผิวชั้นนอกของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา
- ขั้นตอนที่ 2 โมเลกุลของสารเข้าทำปฏิกิริยาแพร่จากปากพอร์ผ่านพอร์ภายในตัวเร่งปฏิกิริยาไปยังพื้นที่ผิวภายในตัวเร่ง ณ จุดซึ่งจะเกิดปฏิกิริยา
- ขั้นตอนที่ 3 โมเลกุลของสารเข้าทำปฏิกิริยาถูกดูดซับบนตำแหน่งกรดที่อยู่บนพื้นที่ผิวและรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา
- ขั้นตอนที่ 4 โมเลกุลของสารเข้าทำปฏิกิริยาเกิดปฏิกิริยาบนตำแหน่งกรดและได้ผลิตภัณฑ์
- ขั้นตอนที่ 5 โมเลกุลของผลิตภัณฑ์คายออกจากตำแหน่งกรด
- ขั้นตอนที่ 6 โมเลกุลของผลิตภัณฑ์ภายในตัวเร่งปฏิกิริยาแพร่ไปยังปากพอร์ของผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา
- ขั้นตอนที่ 7 โมเลกุลของผลิตภัณฑ์แพร่จากพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านชั้นฟิล์มระหว่างวัฏภาคของสารที่เข้าทำปฏิกิริยาและตัวเร่งปฏิกิริยาไปยังวัฏภาคของของผสม

2.4 ระบบตัวทำละลายสองวัฏภาค (Biphasic solvent system)

อย่างที่ได้อธิบายไปแล้วว่าปฏิกิริยาการเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF อาจเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงอันจะเป็นการทำให้ผลได้ของ HMF ลดลง ฉะนั้นหนึ่งวิธีที่สามารถป้องกันการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงของ HMF ได้นั้นก็คือการใช้ระบบตัวทำละลายสองวัฏภาคดังแสดงในรูปที่ 8 โดยหลักการของระบบนี้คือ จะให้กลูโคสซึ่งมีคุณสมบัติที่สามารถละลายน้ำได้เนื่องจากมีขั้วสูงจะเกิดปฏิกิริยาการแปลงในชั้นของวัฏภาคน้ำ (aqueous phase) และเมื่อได้ผลิตภัณฑ์เป็น HMF ซึ่งมีขั้วต่ำแล้ว HMF จะถูกสกัดไปยังชั้นวัฏภาคอินทรีย์ (organic phase) โดยอาศัยหลักการของสารมีขั้วและไม่มีขั้ว ซึ่งการสกัด HMF ที่เกิดขึ้นไปยังวัฏภาคอินทรีย์นี้ จะช่วยป้องกันการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงและเป็นการเพิ่มผลได้ของ HMF นั้นเอง



รูปที่ 8: การทำงานของระบบตัวทำละลายสองวัฏภาคในปฏิกิริยาการแปลงกลูโคสเป็น HMF

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Xiangcheng Li.^[20] และคณะ ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบคอมโพสิตของนิโอเบียมบนวัสดุคาร์บอน (Nb/C) ถูกสังเคราะห์ขึ้นโดยวิธีการไฮโดรเทอร์มอลและการคาร์บอนไนซ์ของนิโอเบียมทาทเรต (niobium tatrte) กรดพาราโทลูอินซัลโฟนิก (p-toluenesulphonic acid) กรดซิตริก (citric acid) และกลูโคสเพื่อ และมีการใช้ปริมาณนิโอเบียมเพนทอกไซด์ที่แตกต่างกัน (20%, 35%, 50% และ 65% โดยน้ำหนัก) ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนกลูโคสและเซลลูโลสเป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล (HMF) จากผลการวิเคราะห์ Nb/C พบว่ามีการเกาะรวมกันของอนุภาคนิโอเบียมทำให้วัสดุมีความแรงของกรดอยู่ในช่วงกรดอ่อนถึงกรดปานกลาง และมีอัตราส่วนของกรดบรอนสเตด (Brønsted) ต่อกรดลิวอิส (Lewis) ที่เหมาะสมเมื่อใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและดีไฮเดรชันของเซลลูโลสเพื่อเปลี่ยนไปเป็น HMF พบว่า Nb/C-50 ให้ผลได้ (HMF yield) 53.3% เมื่อใช้กลูโคสปริมาณ 24.5% โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 8 ชั่วโมง ในสภาวะดังกล่าวตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่ดี นอกจากนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยายังสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ถึง 8 ครั้ง

งานวิจัยของ Syed M. Al-Amsyar^[21] และคณะ ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมออกไซด์ซิลิกา/คาร์บอนคอมโพสิต โดยงานวิจัยจะกล่าวถึงกรรมวิธีอย่างง่ายในการเตรียมคอมโพสิตของอะลูมิเนียมออกไซด์ซิลิกา/คาร์บอน (Al-SiO₂/C) จากแคลบ โดย Al-SiO₂/C จะถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์แบบสองหน้าที่ซึ่งมีสมบัติทั้งกรดลิวอิส (Lewis acidity) และกรดบรอนสเตด (Bronsted acidity) สำหรับการเปลี่ยนกลูโคสเป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลฟูฟูรัล (5-hydroxymethylfufural, HMF) การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยานี้ พบว่าภาพถ่ายแบบ Scanning electron microscopy (SEM) แสดงให้เห็นถึงการมีอยู่ของอนุภาค Al-SiO₂/C ที่มีขนาดระดับนาโนเมตรและบรรจุอย่างแน่นหนาบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ข้อมูลจาก X-ray diffraction (XRD) ยืนยันว่าตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีโครงสร้างแบบออสถุอน ไอโซเทิร์มของการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนบ่งบอกว่าอะลูมิเนียมไม่มีผลต่อสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา และการศึกษาการดูดซับพิริดีน (Pyridine) ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) สามารถตรวจสอบสมบัติของกรดลิวอิสและกรดบรอนสเตด ตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีผลได้ของ HMF เท่ากับ 52 เปอร์เซ็นต์เมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสและใช้ N-methylpyrrolidone (NMP) เป็นตัวทำละลาย อีกทั้งตัวเร่งปฏิกิริยานี้ยังมีเสถียรภาพโดยไม่แสดงการสูญเสียของเปอร์เซ็นต์ผลได้อย่างมีนัยสำคัญแม้จะถูกนำกลับมาใช้ใหม่ในปฏิกิริยาหลายครั้ง

บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 อุปกรณ์และสารเคมี

3.1.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้

- ปีกเกอร์ (beaker)
- กระดาษลิตมัส (litmus paper)
- หลอดฉีดยา (syringe) และตัวกรอง (nylon)
- ขวดสารตัวอย่าง (vial)
- เครื่องชั่งสาร (analytical balance)
- เครื่องกวนสารพร้อมเตาให้ความร้อน (hot-plate stirrer)
- เครื่องปฏิกรณ์อโตเคลฟ 30 มิลลิลิตร (stainless-steel autoclave 30 mL)
- เครื่องโครมาโทกราฟีชนิดของเหลวประสิทธิภาพสูง (high performance liquid chromatography: HPLC) ยี่ห้อ ABIX
- เตาหลุมให้ความร้อน (heating Mantle)
- ตู้อบไฟฟ้า (electric oven)
- เตาเผาความร้อนสูง (muffle furnace)
- เครื่องปั่นเหวี่ยง (Centrifuge)
- แท่งแม่เหล็ก (magnetic bar) ขนาด 25*8 mm

3.1.2 วัตถุดิบและสารเคมี

- กลูโคส (glucose)
- กรดซัลฟูริก (sulfuric acid)
- กรดซิตริก (citric acid)
- เททระไฮโดรฟิวแรน (tetrahydrofuran, THF)
- สารละลายกรดไฮโดรคลอริก (hydrochloric acid, HCl) ความเข้มข้น 37 vol%
- ไทเทเนียม(IV) บิวทอกไซด์ (titanium(IV) butoxide, $Ti(OBu)_4$)
- สารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (ammonium hydroxide, NH_4OH) ความเข้มข้น 30 vol%
- น้ำกลั่น (Distilled water)
- โซเดียมคลอไรด์ (Sodium chloride)
- เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์เกรดเชิงพาณิชย์ (commercial-graded layered double hydroxide, LDH)
- เหล็ก(III) ไนเตรต (iron(III) nitrate)
- แอมโมเนียมนियोเบตออกซาเลตไฮเดรต (ammonium niobate oxalate hydrate)

- ซัลโฟเนตเตดคาร์บอน (sulfonated carbon)
- แอมเบอร์ลิสต์-15 (amberlyst-15)
- แก๊สไนโตรเจน (nitrogen gas)

3.2 รายละเอียดวิธีการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาปฏิกิริยาการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส โดยเริ่มจากการเปลี่ยนกลูโคสไปเป็นฟรักโทสและจากฟรักโทสไปเป็น HMF พบว่าในแต่ละขั้นของปฏิกิริยาจะเหมาะสมกับตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2.1 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

3.2.1.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Ti/LDO) และ โดยใช้วิธีอิมเพรเกชันแบบเปียกพอดิ (incipient wetness impregnation method)

- (1) นำตัวรองรับ LDH ที่เป็นเกรดการค้ำไปซึ่งน้ำหนัก จากนั้นนำสารไปเผาที่ 450 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 ชั่วโมง เพื่อให้เป็น LDO
- (2) เตรียมสารละลายไทเทเนียมด้วย $Ti(OBu)_4$ และ HCl จากนั้นหยดสารทั้งสองลงในบีกเกอร์ และกวนทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง 5 นาที เพื่อให้สารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน
- (3) เตรียมสารละลาย citric acid ด้วยน้ำกลั่น และ citric acid และกวนทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง 5 นาที เพื่อให้สารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน
- (4) นำสารละลายไทเทเนียม กับ สารละลาย citric acid มาผสมกันและกวนทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง 30 นาที
- (5) นำสารละลายที่เตรียมได้จากข้อ (4) มาทำให้เป็นกลางโดยใช้ ammonium hydroxide (NH_4OH) ความเข้มข้น 30 vol% จนมี pH เท่ากับ 7
- (6) นำสารละลายที่เป็นกลางแล้วค่อย ๆ หยดบนตัวรองรับ LDO จากข้อ (1) พร้อมกับการกวนผสมให้สารละลายอย่างทั่วถึง ทิ้งไว้สักครู่เพื่อให้ตัวรองรับอิมตัวด้วยสารละลาย
- (7) นำสารที่เตรียมได้จากข้อ (6) ไปอบที่ 60 องศาเซลเซียสเพื่อไล่ความชื้นออก เป็นเวลา 1 วัน จากนั้นนำสารที่ผ่านการอบไล่ความชื้นแล้วไปเผาเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ตามอุณหภูมิที่ต้องการศึกษา

3.2.1.2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ Nb/LDO และ Fe/LDO โดยใช้วิธีอิมเพรเกชันแบบเปียกพอดิ (Incipient wetness impregnation method)

- (1) ละลายสารแอมโมเนียมไนโอเบตออกซาลेटไฮดรอตด้วยน้ำสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Nb/LDO
- (2) ละลายสารไอออนไนเตรตด้วยน้ำสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Fe/LDO
- (3) หยดสารละลายที่เตรียมได้จาก (1) หรือ (2) บนตัวรองรับ LDO พร้อมกับการกวนผสมให้สารละลายอย่างทั่วถึง ทิ้งไว้สักครู่เพื่อให้ตัวรองรับอิมตัวด้วยสารละลาย

- (4) นำสารที่เตรียมได้จากข้อ (3) ไปอบที่ 60 องศาเซลเซียสเพื่อไล่ความชื้นออก เป็นเวลา 1 วัน จากนั้นนำสารที่ผ่านการอบไล่ความชื้นแล้วไปเผาเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ตามอุณหภูมิที่ต้องการศึกษา

3.2.2 ศึกษาปฏิกิริยาจากตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่สังเคราะห์ได้

- (1) เตรียมสารที่ต้องการนำไปทำปฏิกิริยาโดยการนำกลูโคส 0.25 กรัม และโซเดียมคลอไรด์ 1.40 กรัม ไปผสมกับน้ำ 7.07 กรัม ใน Autoclave จากนั้นเติมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่ผ่านการอบไล่ความชื้นและการเผาแล้ว 0.07 กรัม และ THF 12.47 กรัม ตามลงไป และกวนสารละลายให้เข้ากัน จากนั้นใส่แท่งแม่เหล็กลงไป หลังจากเตรียมสารเสร็จให้รีบประกอบอุปกรณ์สำหรับชุด Autoclave ให้เรียบร้อยเพื่อป้องกันสารระเหย
- (2) เติมแก๊สไนโตรเจนความดัน 10 bar เพื่อเพิ่มจุดเดือดสารภายใน Autoclave
- (3) นำ Autoclave ที่ผ่านการอัดแก๊สแล้วไปตั้งบนเครื่องให้ความร้อน จากนั้นปรับอุณหภูมิที่ต้องการศึกษา และตั้งทิ้งไว้เวลา 3 ชั่วโมง เมื่อครบเวลาที่ต้องการแล้ว นำ Autoclave ไปตั้งในน้ำเย็นเพื่อปรับอุณหภูมิให้ลดลง จากนั้นนำสารละลายเทใส่ปิกเกอร์และนำไปกวนที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 5 นาที
- (4) เทสารละลายที่ผ่านการกวนแล้วใส่หลอดเซนติฟิวจ์ 2 หลอดให้ได้น้ำหนักใกล้เคียงกัน
- (5) นำหลอดเซนติฟิวจ์ไปปั่นเหวี่ยงที่ความเร็ว 5500 rpm เป็นเวลา 20 นาที
- (6) นำสารละลายหลังการปั่นเหวี่ยงเทใส่ปิกเกอร์ จากนั้นปิเปตสารในชั้นวัฏภาคน้ำ และชั้นวัฏภาคอินทรีย์ด้วยหลอดฉีดยาแยกใส่ขวดใส่สาร โดยสารในชั้นวัฏภาคอินทรีย์ให้พันด้วยพาราฟินฟิล์มเพื่อป้องกันสารระเหย
- (7) นำขวดใส่สารเก็บในตู้เย็นเก็บสารเพื่อรอการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง HPLC

3.2.3 วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้โดยใช้เทคนิค high performance liquid chromatography (HPLC)

โดยจะแบ่งการวิเคราะห์เป็น 2 เฟส คือ ชั้นวัฏภาคน้ำที่เจือจางแล้ว 10 เท่าโดยใช้ internal standard เป็น 2-บิวทานอน (2-butanone) ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ซึ่งในการวิเคราะห์จะใช้สัดส่วนสารตัวอย่างต่อ internal standard เป็น 8 ต่อ 2 สำหรับชั้นวัฏภาคอินทรีย์ จะใช้ กรด 2,5-ฟิวแรนไดคาร์บอกซิลิก (2,5-furandicarboxylic acid, FDCA) 0.02 โมลาร์ เป็น internal standard และใช้สัดส่วนสารตัวอย่างและ internal standard เป็น 8 ต่อ 2 เช่นเดียวกัน จากนั้นเตรียมใส่ขวดสารตัวอย่างเพื่อเตรียมนำไปฉีดวิเคราะห์

ตารางที่ 3.1 ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ค่าหาความเข้มข้นของ HMF

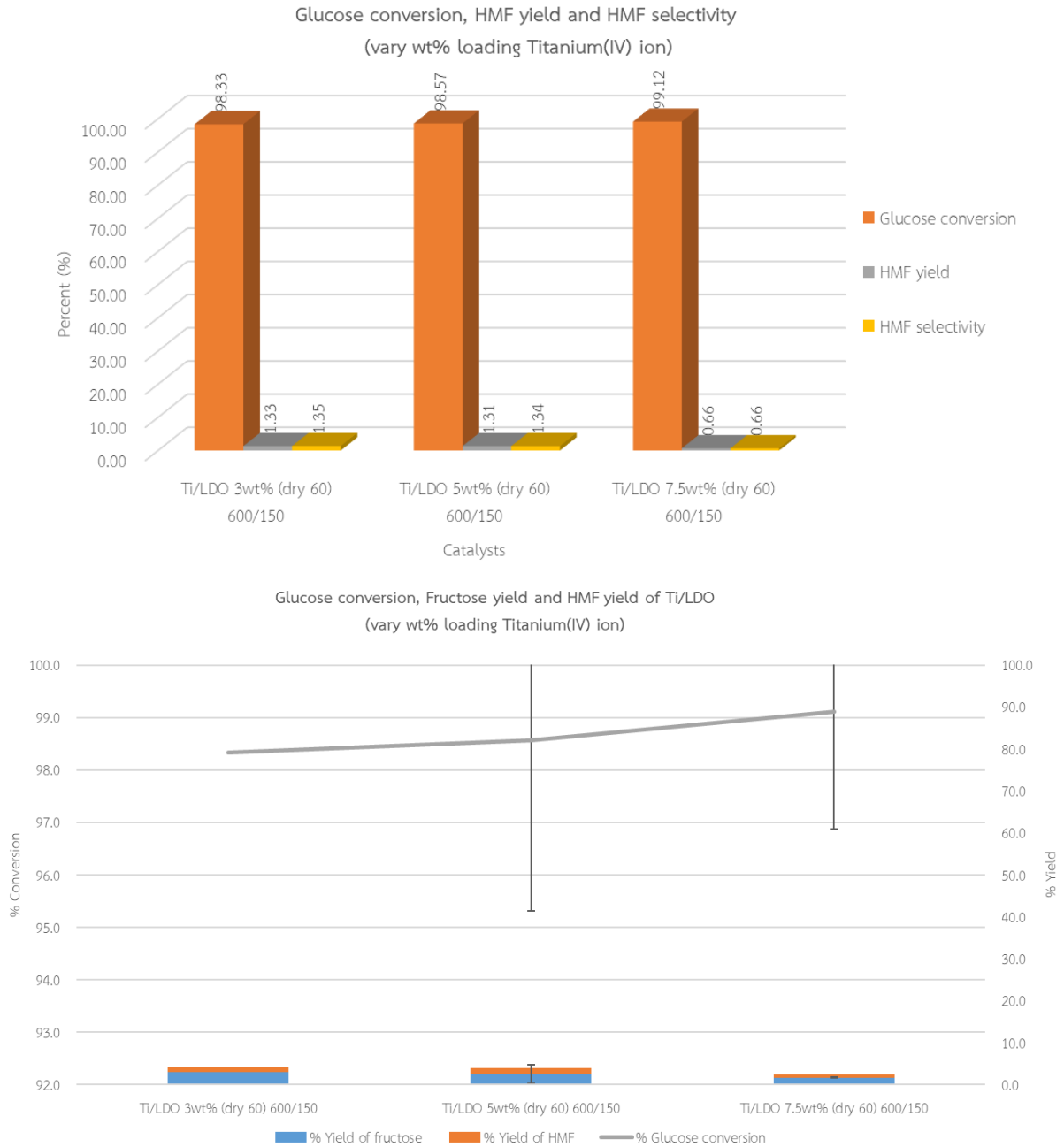
ภาวะ	ค่า
Mobile phase	Sulfuric acid 0.005 M
Stationary phase (column)	Aminex HPX-87H
Flow rate	0.7
Temperature oven	60 °C
pressure	0.7 bar

3.2.4 วิธีการคำนวณปริมาณกลูโคสที่เปลี่ยนแปลง, ปริมาณฟรุกโตสที่เกิดขึ้น และปริมาณ HMF ที่เกิดขึ้น

$$\begin{aligned} \text{ปริมาณกลูโคสที่เปลี่ยนแปลง} &= \frac{\text{ปริมาณกลูโคสที่เปลี่ยนแปลงไป}}{\text{ปริมาณกลูโคสแรกเริ่ม}} \\ \text{ปริมาณฟรุกโตสที่เกิดขึ้น} &= \frac{\text{จำนวนโมลของฟรุกโตสที่เกิดขึ้น}}{\text{จำนวนโมลหน่วยของเฮกโซสแรกเริ่มในฟรุกโตส}} \\ \text{ปริมาณ HMF ที่เกิดขึ้น} &= \frac{\text{จำนวนโมลของ HMF ที่เกิดขึ้น}}{\text{จำนวนโมลหน่วยของเฮกโซสแรกเริ่มในกลูโคส}} \end{aligned}$$

บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 ร้อยละผลได้ของ HMF จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ

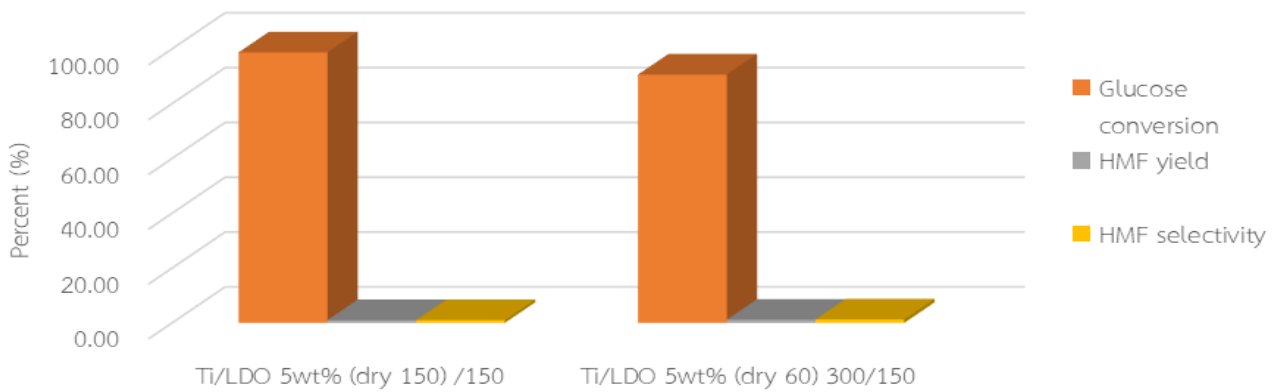


รูปที่ 9: แผนภูมิเปรียบเทียบความสัมพันธ์ของร้อยละการเปลี่ยนของกลูโคส และผลได้ของ HMF จากตัวเร่งปฏิกิริยา Ti/LDO ตามสัดส่วนต่าง ๆ

จากรูปที่ 9 จะเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ Ti^{4+} ที่ใช้ในการอิมเพิร์กเนชันลงบน LDO จะมีแนวโน้มให้ค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของกลูโคสมากขึ้นเล็กน้อย ในขณะที่เปอร์เซ็นต์ผลได้ของ HMF กลับต่ำลง ซึ่งอาจเป็นผลมาจากปริมาณกรดลิวอิสในตัวเร่งปฏิกิริยาที่สูงเกินไป จนทำให้อัตราการเกิดของ HMF ไม่สามารถเอาชนะอัตราการเกิดของปฏิกิริยาข้างเคียงได้ ซึ่งจะเห็นได้จากเกิดพบบยอดของกรดลิวอลินิกและเฟอร์ฟูรัล (furfural) ในโครมาโตแกรม [รูป ก.1-ก.6] ดังนั้นในการทดลองต่อไปจะเลือกใช้การปริมาณ TiO_2 5wt% loading ซึ่งคาดว่าจะมีปริมาณของกรดลิวอิสอยู่ในระดับที่เหมาะสม

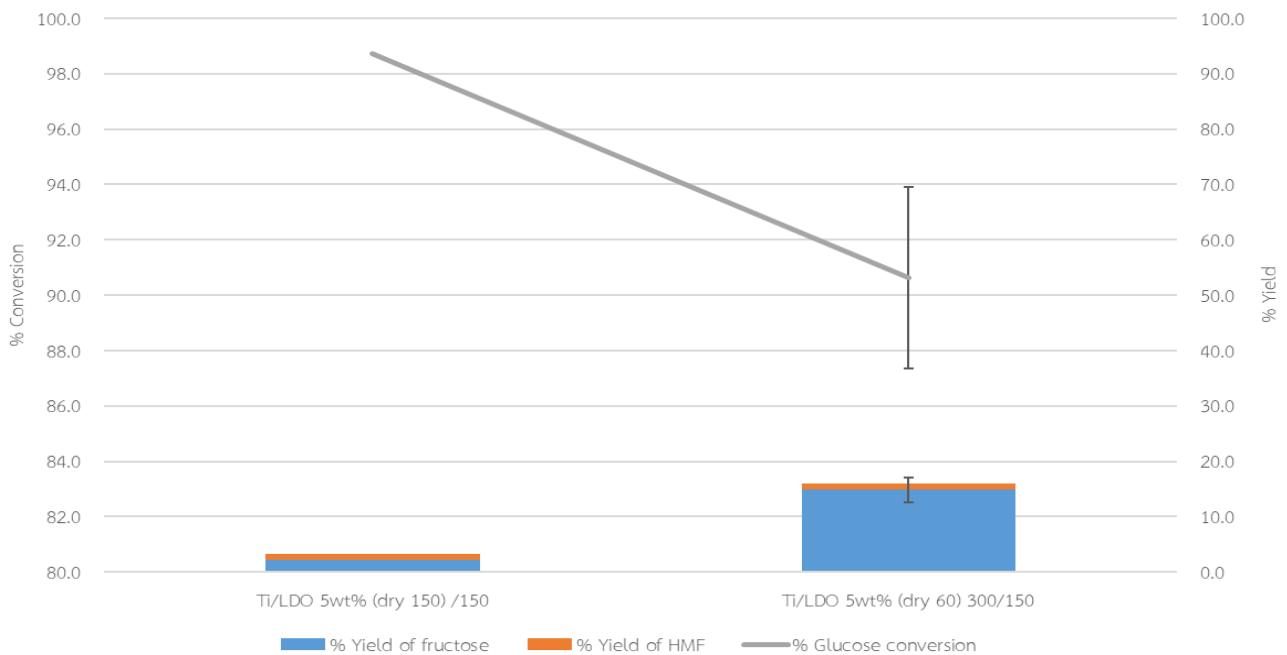
อนึ่งการที่เลือกใช้ 3wt% 5wt% และ 7.5wt% loading นั้นเป็นเพราะ LDO นั้นสามารถดูดซึมน้ำได้เพียง 80-90% ต่อน้ำหนักของตัวเองและด้วยเหตุที่น้ำที่สามารถใช้ในการละลาย $Ti(OBu)_4$ นั้นมีอยู่อย่างจำกัดจึงทำให้ปริมาณสูงสุดที่สามารถนำมาอิมเพิร์กบน LDO ได้คือประมาณ 7.5wt% เท่านั้น

Glucose conversion, HMF yield and HMF selectivity of Ti/LDO 5wt% catalyst



Catalysts

Glucose conversion, Fructose yield and HMF yield of Ti/LDO 5wt% in different conditions

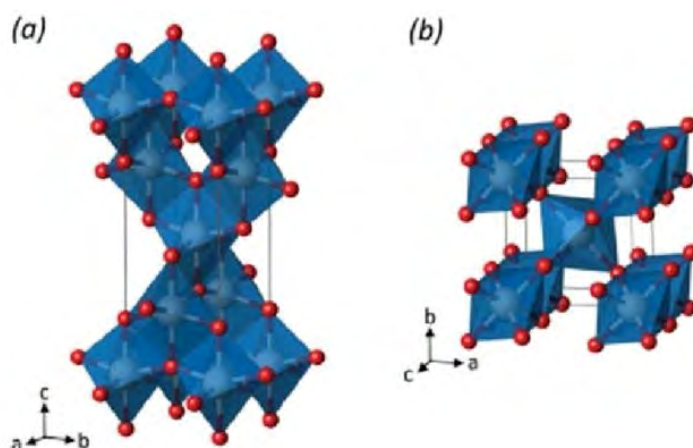


รูปที่ 10: แผนภูมิเปรียบเทียบความสัมพันธ์ของร้อยละการเปลี่ยนของกลูโคส และผลได้ของ HMF จากตัวเร่งปฏิกิริยา Ti/LDO 5wt% ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

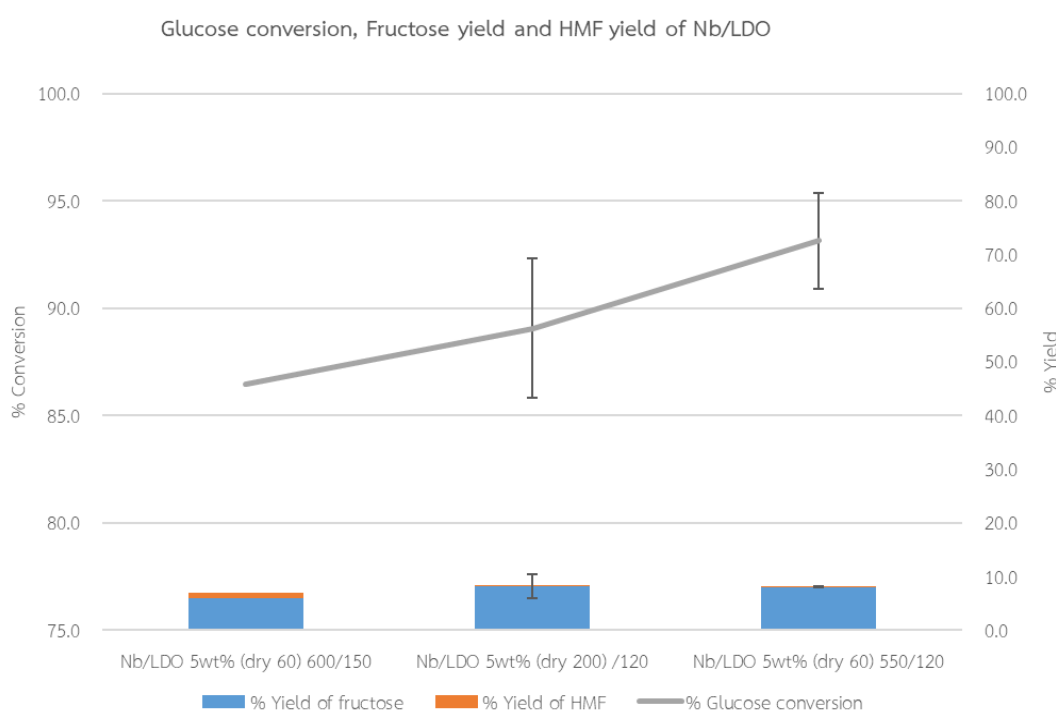
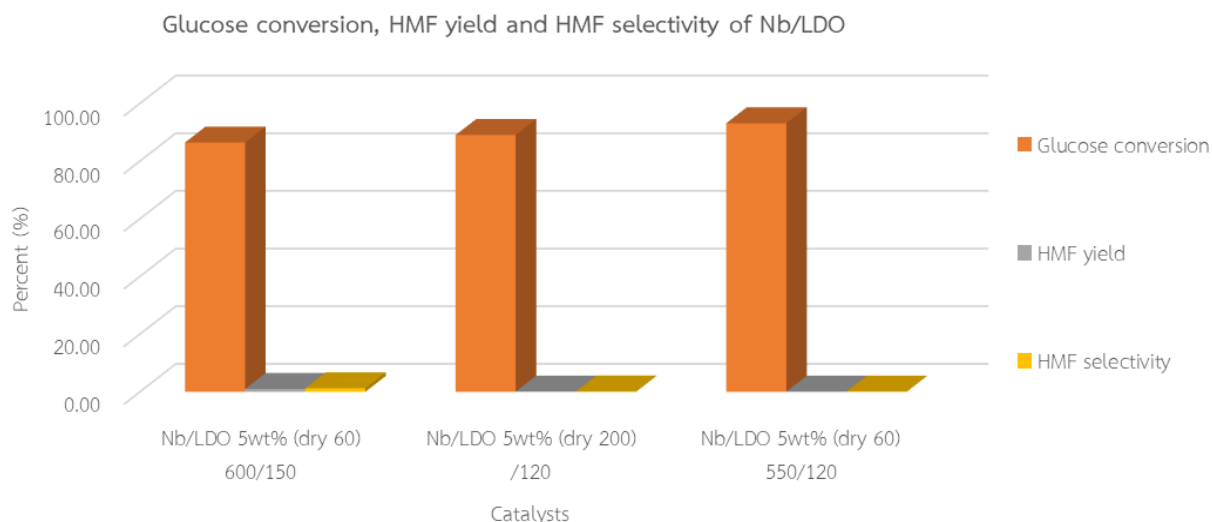
จากรูปที่ 10 จะแสดงให้เห็นถึงการเปรียบเทียบระหว่างกรณี Ti/LDO ที่นำไปอบที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียสเท่านั้น กับกรณีที่นำไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสและเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ซึ่งการเปรียบเทียบนี้มีจุดประสงค์คือการศึกษาโครงสร้างของ TiO_2 เมื่ออยู่ในสภาพรูไทล์ (rutile) จากการเตรียมที่สภาวะต่างกัน จะส่งผลต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนกลูโคสและเปอร์เซ็นต์ผลได้ของ HMF อย่างไร ซึ่ง

จากการผลลัพธ์ของการทดลองในรูปที่ 10 จะพบว่า การนำไปอบที่ 150 องศาเซลเซียสอย่างเดียวจะทำให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนกลูโคสที่สูงมาก แต่จะพบเปอร์เซ็นต์ผลได้ของฟรุกโตสและ HMF ที่ต่ำมาก ในขณะที่เมื่อนำไปอบที่ 60 องศาเซลเซียสและเผาต่อที่ 300 องศาเซลเซียสจะพบว่ามีการเปลี่ยนกลูโคสต่ำลงแต่เปอร์เซ็นต์ผลได้ของฟรุกโตสเพิ่มขึ้น จะอนุมานได้ว่าการนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปเผาหลังการอิมเพร็กเนชันนั้นจะช่วยทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสภาพพร้อมใช้งานมากขึ้น

นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่นำไปเผาที่ 600 องศาเซลเซียสซึ่งเป็นอุณหภูมิที่สามารถเปลี่ยน TiO_2 ให้มีโครงสร้างแบบอนาเทส (anatase) ซึ่งควรจะให้เปอร์เซ็นต์ผลได้ HMF สูงขึ้นแต่จากการทดลองกลับพบว่าค่าที่ได้นั้นกลับไม่มีความแตกต่าง ซึ่งสาเหตุอาจมาจากการที่ปริมาณ TiO_2 ที่อิมเพร็กลงบน LDO นั้นน้อยเกินไปเมื่อเทียบกับปริมาณของ LDO แล้วจึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาการพอลิเมอไรเซชันของกลูโคสจนเกิดเป็นฟรุกโตสให้ได้สัดส่วนที่เหมาะสมกับกรดบรอนสเตด อนึ่งกรณีที่โครงสร้างแบบอนาเทสควรจะให้เปอร์เซ็นต์ผลได้มากกว่าโครงสร้างแบบรูไทล์นั้นก็เพราะว่าโครงสร้างแบบอนาเทสจะมีความเป็นระเบียบในการจัดเรียงโมเลกุลมากกว่าทำให้มีพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่าดังแสดงในรูปที่ 11

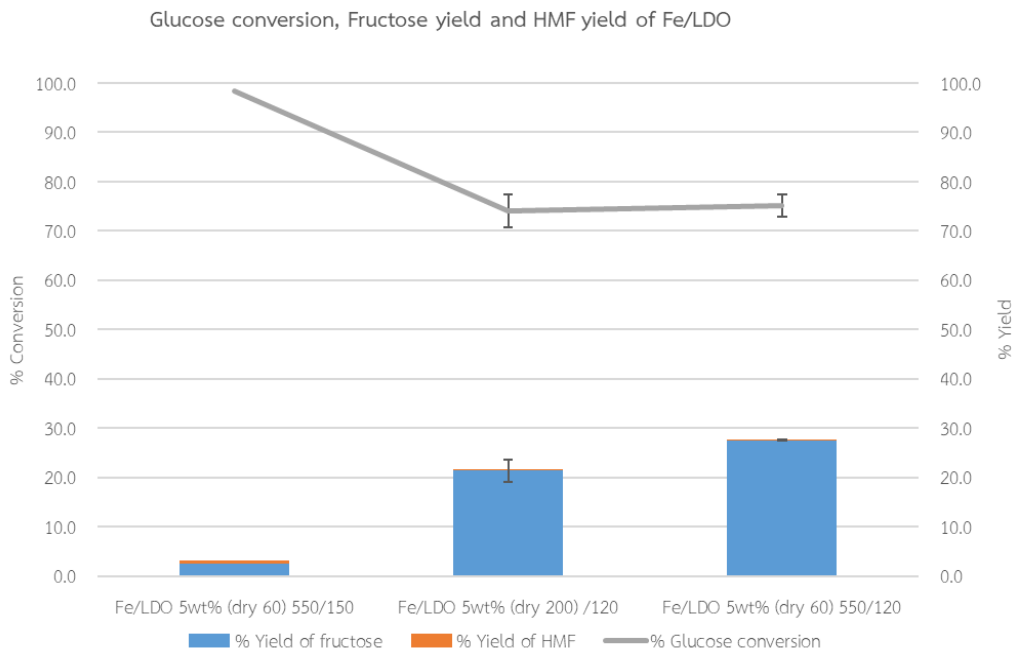
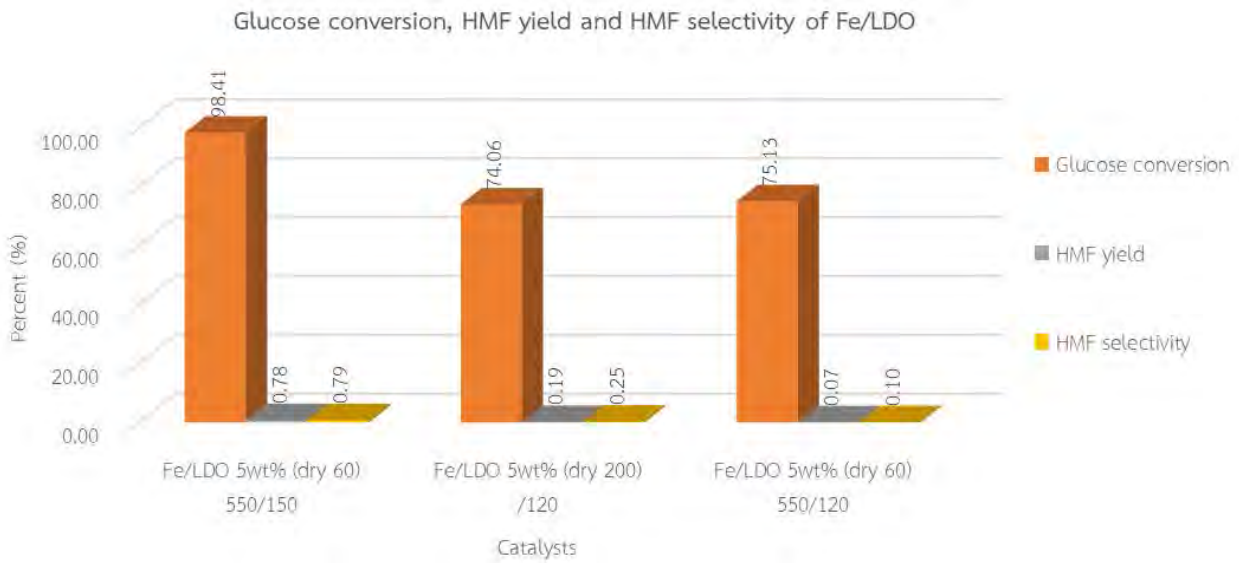


รูปที่ 11: การจัดเรียงโมเลกุลของโครงสร้างแบบรูไทล์ (a) และโครงสร้างแบบอนาเทส (b) ของ TiO_2



รูปที่ 12: แผนภูมิเปรียบเทียบความสัมพันธ์ของร้อยละการเปลี่ยนของกลูโคส และผลได้ของ HMF จากตัวเร่งปฏิกิริยา Nb/LDO 5wt% ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

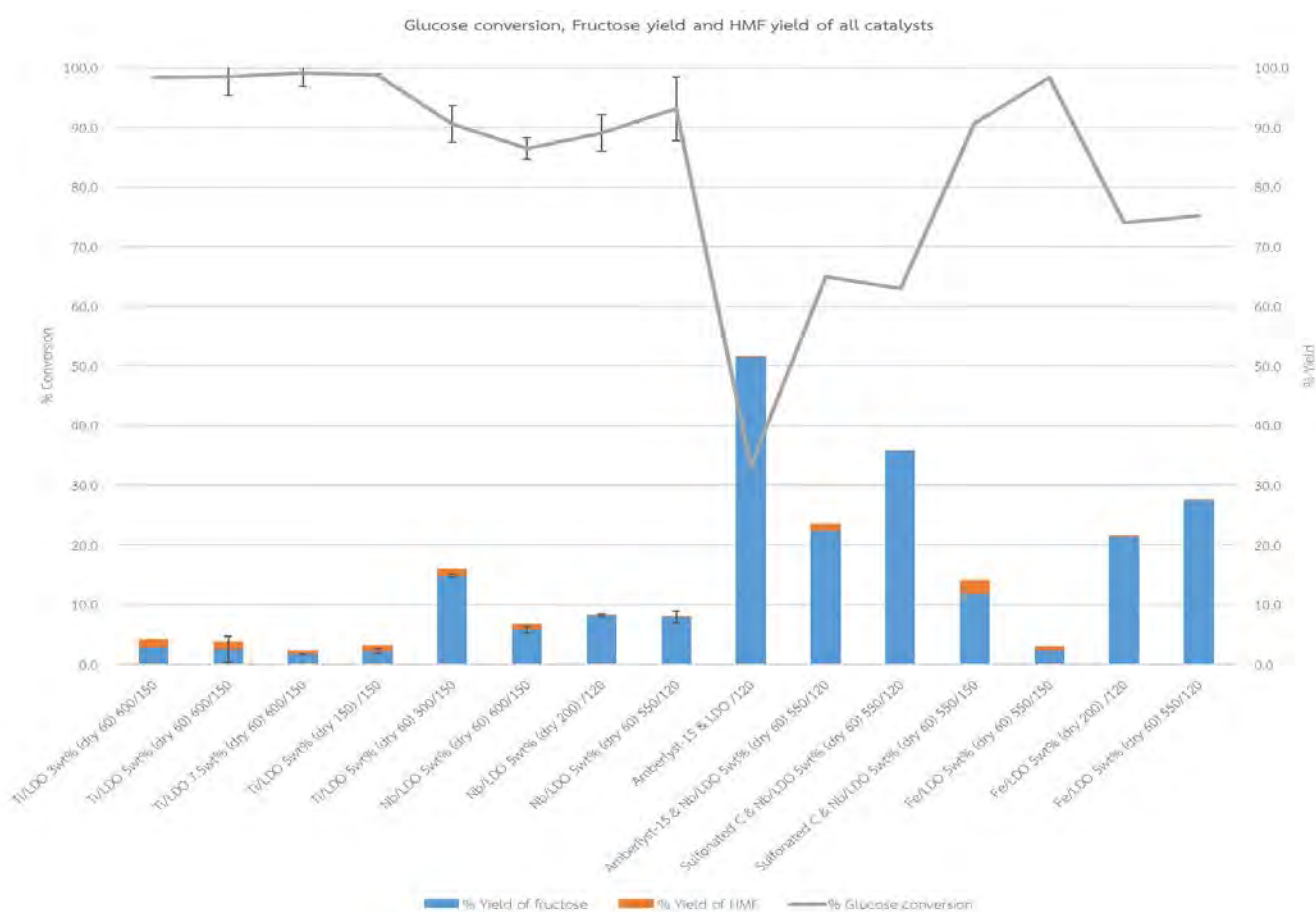
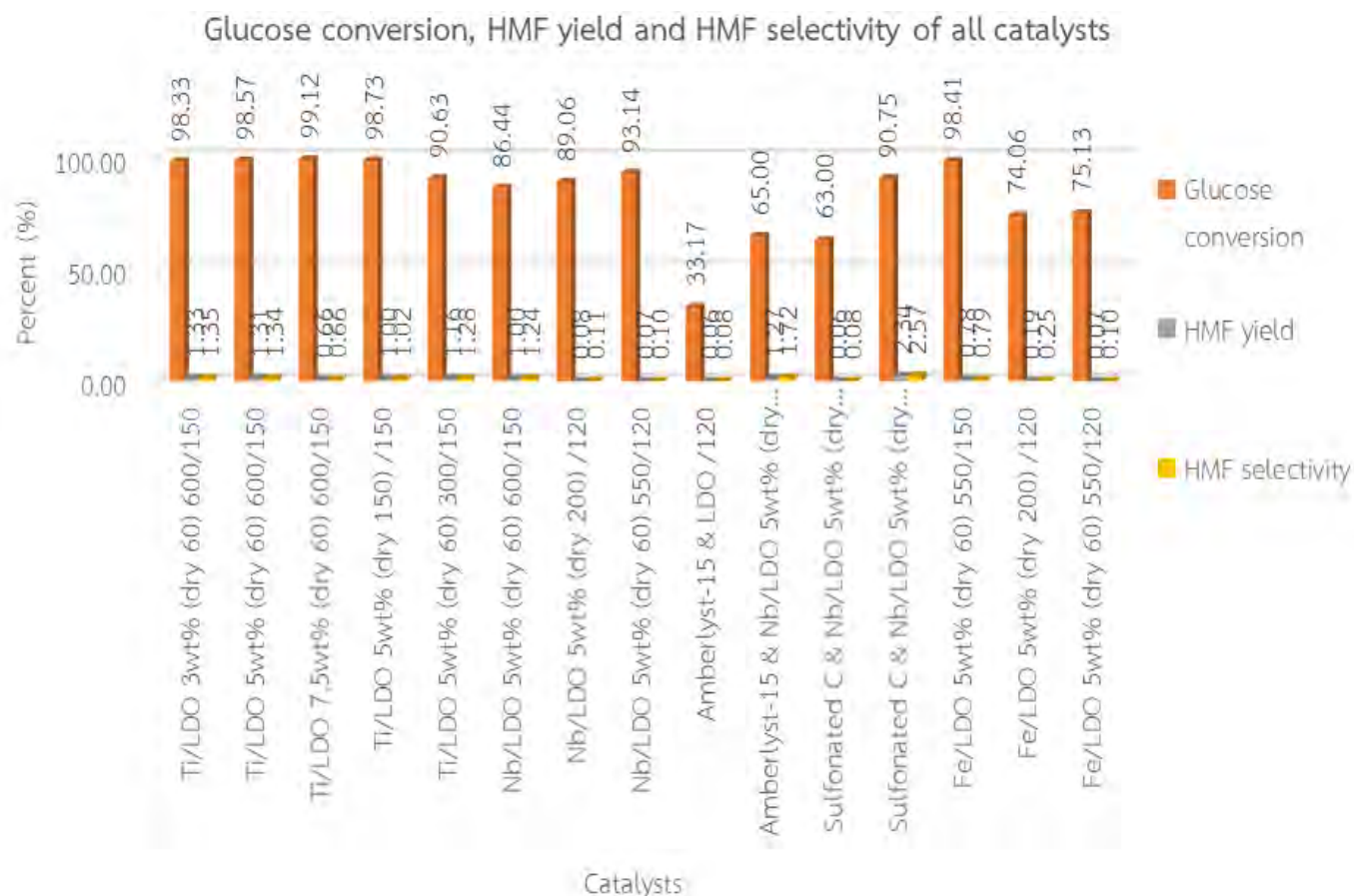
จากรูปที่ 12 จะแสดงให้เห็นการเปรียบเทียบการใช้ Nb^{5+} ที่ผ่านการกรรมวิธีการเตรียมที่แตกต่างกัน ซึ่งสาเหตุที่เลือกใช้ Nb^{5+} เป็น active-phase ให้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยามีวิวัฒนาการนั้นก็เพราะว่า Nb^{5+} จะมีความสามารถในการรับอิเล็กตรอน 5 ตัวซึ่งมากกว่า Ti^{4+} นั้นหมายความว่า Nb^{5+} จะมีสมบัติการดลิวอิสที่สูงกว่า Ti^{4+} นั้นเอง แลกจากผลทางทดลองจะพบว่าเปอร์เซ็นต์ผลได้ของ HMF ยังไม่มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอันไหน ในขณะที่เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนกลูโคสยังคงสูงอยู่เหมือนเดิม ดังนั้นอาจจะกล่าวได้ว่าสาเหตุที่เปอร์เซ็นต์ผลได้ของ HMF มีค่าน้อยนั้นอาจมาจากการที่ปริมาณการดูดซึมน้ำของ LDO มีไม่มากพอทำให้การอิมเพกเนชันไอออนของโลหะลงไปนั้นถูกจำกัด หรืออาจจะมาจากการที่ปริมาณกรดลิวอิสที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีค่าสูงเกินไป จนทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงอย่างปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของ HMF เกิดเป็นฮิวมินส์มากเกินนั่นเอง



รูปที่ 13: แผนภูมิเปรียบเทียบความสัมพันธ์ของร้อยละการเปลี่ยนของกลูโคส และผลได้ของ HMF จากตัวเร่งปฏิกิริยา Fe/LDO 5wt% ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

จากผลการทดลองในรูปที่ 13 จะพบว่ากรณีการใช้ Fe^{3+} ที่ผ่านการอบที่ 60 องศาเซลเซียสและการเผาที่ 550 องศาเซลเซียสจะให้ผลลัพธ์ที่ไม่แตกต่างจากกรณีก่อนหน้านี้ทั้งหมด จุดที่น่าสนใจของการใช้ Fe^{3+} คือกรณีที่ใช้ Fe^{3+} ที่ผ่านการอบที่ 200 องศาเซลเซียสเท่านั้น และกรณีที่ใช้ Fe^{3+} ที่ผ่านการอบที่ 60 องศาเซลเซียส และการเผาที่ 550 องศาเซลเซียส ซึ่งทั้งสองกรณีใช้อุณหภูมิในการทดลองเป็น 120 องศาเซลเซียส พบว่าทั้งสองกรณีจะให้เปอร์เซ็นต์การแปลงกลูโคสน้อยลง เปอร์เซ็นต์ผลได้ของฟรุกโตสสูงขึ้น และแถบไม่มีเปอร์เซ็นต์ผลได้ของ HMF ซึ่งจากทั้งสองกรณีจะช่วยยืนยันได้ว่าปริมาณกรดลิวอิสในตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์นั้นไม่เพียงพอต่อการเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของกลูโคส เพราะถึงแม้การอบที่ 200 องศาเซลเซียสอาจทำให้ Fe^{3+} ไม่อยู่ในสภาพที่พร้อมใช้งาน แต่หากพิจารณากรณีที่นำไปเผาที่ 550 องศาเซลเซียสซึ่งน่าจะทำให้ Fe^{3+} อยู่ในสภาพพร้อมใช้งานได้แล้ว พบว่าผลการทดลองแถบไม่แตกต่างกันเลย นั้นหมายความว่าไม่ว่า Fe^{3+} จะอยู่ในสภาพไหนก็ได้ส่งผลกระทบต่อการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์เลย หรือก็คือตัวเร่งที่ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาการแปลงกลูโคสนี้มีเพียง LDO ซึ่งมีสมบัติของกรดบรอนสเตดเท่านั้น

นอกจากนี้จากรูปที่ 13 ยังช่วยบอกได้ว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำการทดลองคือ 120 องศาเซลเซียสเพราะเป็นอุณหภูมิที่อัตราการเกิดของฟรุกโตสอยู่ในอัตราที่พอเหมาะ แต่ตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณกรดลิวอิสไม่สอดคล้องกับปริมาณกรดบรอนสเตดภายในตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเอง



รูปที่ 14: แผนภูมิเปรียบเทียบความสัมพันธ์ของร้อยละการเปลี่ยนของกลูโคส และผลได้ของ HMF จากตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด

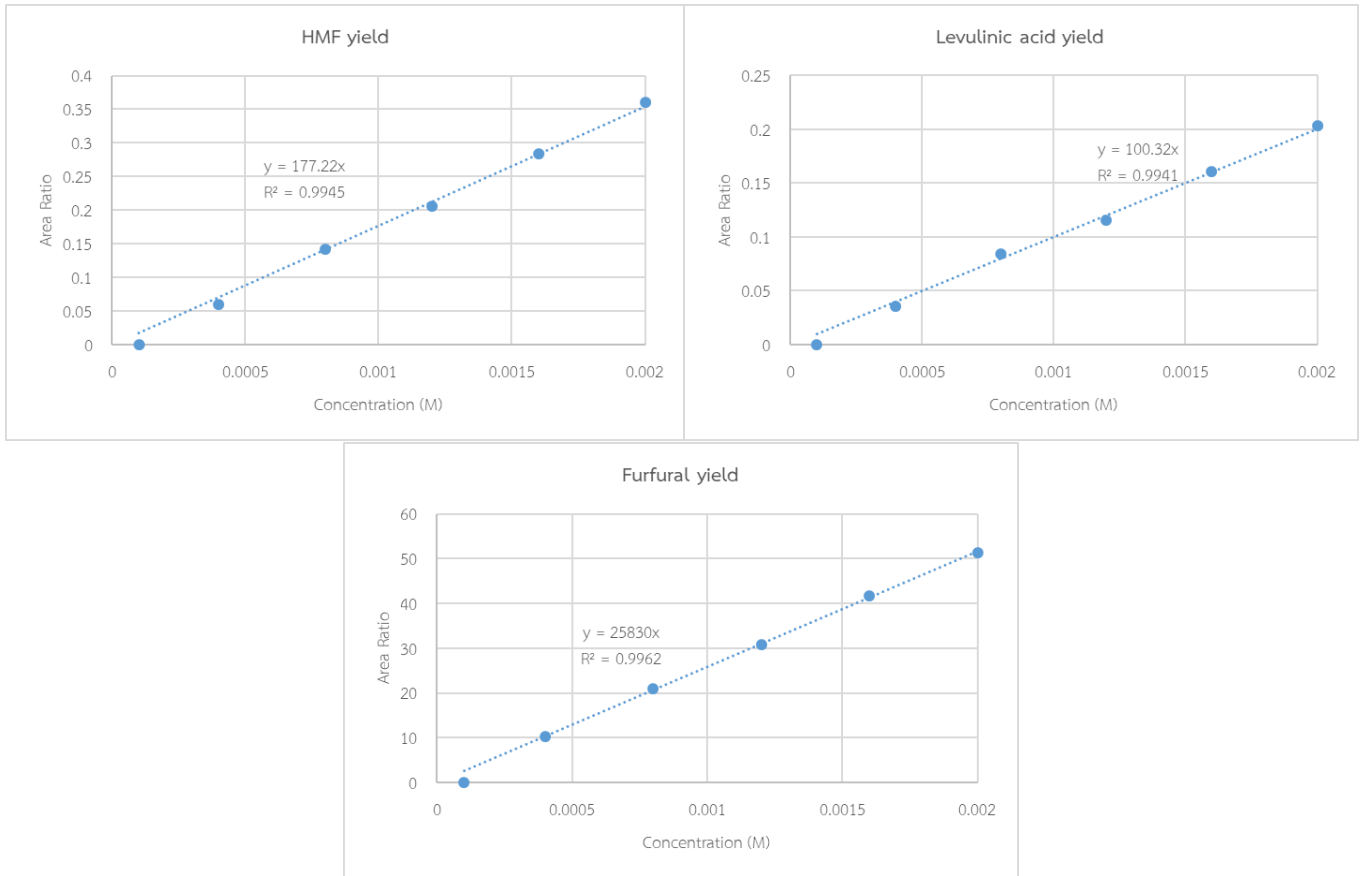
จากรูปที่ 14 จะแสดงให้เห็นถึงการเปรียบเทียบผลลัพธ์จากตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดในงานวิจัย ซึ่งจากที่กล่าวไปในส่วนก่อนหน้าว่าตัวเร่งปฏิกิริยารวบรวมนี้ยังพร้อมในส่วนของสมบัติกรดลิวอิส ฉะนั้นจึงมีการใช้ Amberlyst-15 และ Sulfonated carbon เพิ่มเข้ามาเนื่องจาก Amberlyst-15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมบัติของกรดลิวอิสอยู่ ในขณะที่ Sulfonated carbon มีความสามารถช่วยเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของกลูโคสได้ โดยจากผลการทดลองพบว่ากรณีที่ใช้ Amberlyst-15 และ LDO ผสมกันและทำการทดลองที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสจะให้ค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนกลูโคสที่ต่ำลงอย่างมาก รวมไปถึงเปอร์เซ็นต์ผลได้ของ HMF ก็ลดลงอย่างมาก ซึ่งการที่ผลลัพธ์เป็นอย่างนี้อาจอธิบายด้วยเหตุที่ว่าปริมาณ LDO ที่ใช้ลดลงทำให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนกลูโคสลดลงแต่ในขณะเดียวกันปริมาณกรดลิวอิสจาก Amberlyst-15 ก็ไม่เพียงพอต่อปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของกลูโคส หรืออาจเกิดจากปริมาณกรดลิวอิสภายใน Amberlyst-15 สูงมากเกินไป สูงมากเกินไปและทำให้ปฏิกิริยาข้างเคียงเกิดขึ้นได้ดีกว่า เช่น ปฏิกิริยาการเกิด Humins เป็นต้น

ในกรณีที่ใช้ Amberlyst-15 ควบคู่กับ Nb/LDO พบว่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของกลูโคสสูงขึ้น ซึ่งอาจเป็นสาเหตุมาจากการที่โครงสร้างของ LDO มีอนุภาคของน้ำไอออนเข้าไปถึงเกาะติดทำให้โครงสร้างมีความเสถียรขึ้นและสามารถเร่งปฏิกิริยาการคายน้ำของฟรุกโตสได้ดีขึ้น ส่วนเปอร์เซ็นต์ผลได้ของฟรุกโตสที่ลดลงก็เป็นเพราะเมื่อมี Nb^{5+} ที่มีสมบัติกรดลิวอิส ยิ่งทำให้สมบัติกรดลิวอิสของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้นจากเดิมที่มีเพียงส่วนของ Amberlyst-15 ทำให้ฟรุกโตสที่เกิดขึ้นเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้ดียิ่งขึ้น

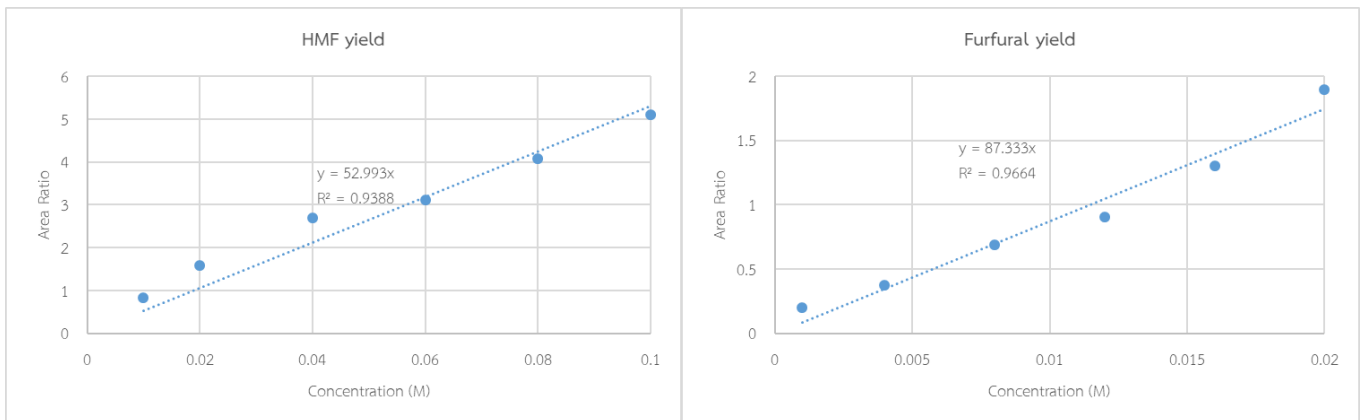
และกรณีสุดท้ายคือการใช้ Sulfonated carbon ควบคู่กับ Nb/LDO ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 120 และ 150 องศาเซลเซียสพบว่าที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียสจะได้เปอร์เซ็นต์ผลได้ของ HMF มากกว่าซึ่งอาจอนุมานได้ว่า Sulfonated carbon สามารถเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของกลูโคสได้ดีเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น อย่างไรก็ตามที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสจะพบว่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนกลูโคสลดลงและเปอร์เซ็นต์ผลได้ของฟรุกโตสสูงขึ้นนั้นก็เพราะสาเหตุที่ได้กล่าวไปในส่วนก่อนหน้าว่า LDO จะเร่งปฏิกิริยาการคายน้ำของฟรุกโตสได้มีประสิทธิภาพที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส โดยจะให้อัตราการเกิดและสลายฟรุกโตสที่พอเหมาะ ฉะนั้นจากการทดลองทั้งสองกรณีจะสามารถอนุมานได้ว่า Sulfonated carbon ไม่เหมาะที่จะใช้งานร่วมกับ LDO เพราะมีอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเร่งปฏิกิริยาต่างกันนั่นเอง

4.2 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบจากด้วยเครื่องโครมาโทกราฟชนิดของเหลวประสิทธิภาพสูง (high- performance liquid chromatography, HPLC)

การวิเคราะห์องค์ประกอบของตัวอย่างผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาการเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF ด้วยเครื่องโครมาโทกราฟชนิดของเหลวประสิทธิภาพสูง (HPLC) จากการทำ calibration curve ของสารในแต่ละชั้นพบว่าองค์ประกอบในวัฏภาคน้ำ [รูปที่ 13] มี retention time ที่แตกต่างกัน คือ กลูโคส มี retention time 8.1 นาที, ฟรุกโตส มี retention time 8.8 นาที, กรดเลวูลินิก มี retention time 13.8 นาที, HMF มี retention time 25.6 นาที, เฟอร์ฟิวรัล มี retention time 38 นาที และ 2-บิวทานอน มี retention time 24.2 นาที โดยวิเคราะห์จากเครื่องตรวจจับแบบ Refractive Index (RID) ในขณะที่ องค์ประกอบในวัฏภาคอินทรีย์ [รูปที่ 14] มี retention time ดังนี้ HMF มี retention time 25.2 นาที, เฟอร์ฟิวรัล มี retention time 37.6 นาที และ FDCA มี retention time 12.8 นาที โดยวิเคราะห์จากเครื่องตรวจจับแบบ Ultra violet (UV)



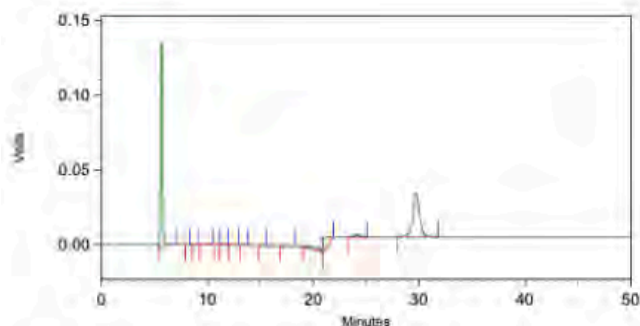
รูปที่ 15: Calibration curve ของผลิตภัณฑ์ในวัฏภาคน้ำ



รูปที่ 16: Calibration curve ของผลิตภัณฑ์ในวัฏภาคอินทรีย์

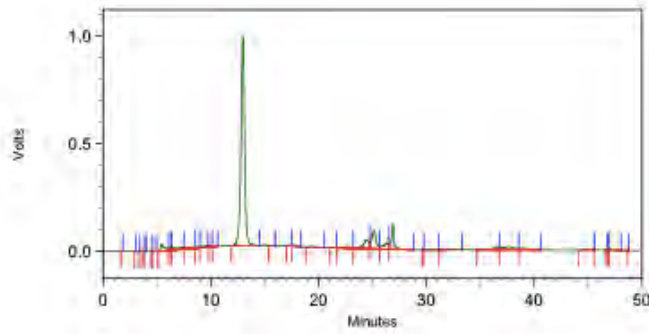
4.2.1 ตัวอย่างโครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์จากวัฏภาคน้ำและวัฏภาคอินทรีย์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ti/LDO 3wt%

AIR2 MCS 150 C 3 h-ju



Detector B

Pk #	Name	Retention Time	Area	Area Percent
1		5.675	1479595	44.75
2		8.170	843	0.03
3	Glucose →	8.767	1471	0.04
4	Fructose →	9.817	21580	0.65
5		10.912	4890	0.15
6		11.341	6129	0.19
7		12.299	4091	0.12
8	Levulinic acid →	13.354	3513	0.11
9		15.088	3733	0.11
10		17.197	9725	0.29
11		19.366	150982	4.57
12		21.842	290890	8.80
13	2-Butanone →	24.139	53955	1.63
14		29.673	1275090	38.56
Totals			3306488	100.00



Detector A - 1
(240nm)

Pk #	Name	Retention Time	Area	Area Percent
1		1.746	74	0.00
2		2.964	29	0.00
3		3.348	60	0.00
4		3.675	77	0.00
5		3.915	109	0.00
6		4.492	31	0.00
7		4.808	380	0.00
8		5.423	881218	2.52
9		6.299	130997	0.37
10		7.340	594970	1.70
11		8.392	419599	1.20
12		8.780	157557	0.45
13		9.499	223665	0.64
14		9.983	64373	0.18
15		10.314	57952	0.17
16	FDCA (STD)	12.963	22879809	65.39
17		15.623	39625	0.11
18		17.400	78242	0.22
19		17.665	177262	0.51
20		19.328	142586	0.41
21		21.333	18045	0.05
22		22.628	259626	0.74
23		24.459	1478912	4.23
24	HMF	25.114	2402530	6.87
25		26.326	1003678	2.87
26		26.903	1823457	5.21
27		29.633	33	0.00
28		30.438	24938	0.07
29		32.485	55341	0.16
30		36.428	431057	1.23
31	Furfural	37.589	1121382	3.20
32		39.098	459897	1.31
33		45.107	34632	0.10
34		45.575	230	0.00
35		46.750	902	0.00
36		46.883	2647	0.01
37		46.990	26319	0.08
38		48.731	37	0.00
Totals			34992276	100.00

รูปที่ 17: โครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์จากวัตถุดิบน้ำและวัตถุดิบอินทรีย์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น Ti/LDO 3wt%

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะในงานวิจัย

การทดลองเพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์แบบสองหน้าที่สำหรับการสังเคราะห์ HMF จากปฏิกิริยาการเปลี่ยนกลูโคส โดยการใช้ LDO เป็น support-phase ที่มีสมบัติกรดบรอนสเตด และใช้การอิมเพิร์กเนชันด้วยไอออนของโลหะชนิดต่างๆ เป็น active-phase เพื่อเพิ่มสมบัติกรดลิวอิส จะพบว่าเปอร์เซ็นต์ผลได้ของ HMF นั้นมีค่าน้อยมากและแถบไม่มีความแตกต่างใน active-phase ที่แตกต่างกัน ซึ่งจะได้ข้อสรุปว่าสาเหตุของผลลัพธ์ที่ไม่แตกต่างนี้มาจากการที่ LDO สามารถดูดซึมน้ำได้น้อย ซึ่งทำให้การอิมเพิร์กเนชันไอออนของโลหะต่างๆ ลงไปนั้นมีข้อจำกัด ส่งผลให้สัดส่วนสมบัติของกรดลิวอิสในตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่ได้นั้นไม่เหมาะสมกับสมบัติกรดบรอนสเตดของตัวเร่งปฏิกิริยา

นอกจากนี้จากการทดลองยังสรุปได้ว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการใช้ LDO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะอยู่ที่ 120 องศาเซลเซียส เพราะเป็นอุณหภูมิที่อัตราการเกิดและสลายฟรุกโตสสูง ซึ่งเหมาะสำหรับการเกิดปฏิกิริยาการคายน้ำเพื่อให้เกิด HMF ต่อไป ฉะนั้นในการใช้ LDO เป็นตัวให้สมบัติกรดบรอนสเตดหลักแก่ตัวเร่งปฏิกิริยาควรจะทำที่อุณหภูมินี้เอง

ข้อเสนอแนะในงานวิจัย

1. ควรศึกษาตัวแปรในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เช่น ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ เช่น 10% 30% และ 50% โดยน้ำหนักของกลูโคสเป็นต้น รวมไปถึงระยะเวลาในการทำทดลอง เพื่อเปรียบเทียบร้อยละผลได้ของ HMF ที่ได้จากการปรับค่าตัวแปรต่าง ๆ ว่าตัวแปรใดส่งผลต่อเปอร์เซ็นต์ผลได้ของผลิตภัณฑ์มากที่สุด และ เพื่อศึกษาผลของการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มเติม ในแง่ของความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์ผลได้ของผลิตภัณฑ์กับตัวแปรที่ศึกษา
2. ศึกษาสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาข้างเคียงเนื่องจากผลการทดลอง ณ ปัจจุบันที่ได้นั้นมีการเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเหล่านี้เป็นจำนวนมาก
3. วิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มเติม เช่น โครงสร้างต่าง ๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยา สมบัติกรดลิวอิส กรดบรอนสเตด และการกระจายตัวของอนุภาค active-phase บน support-phase เพื่อเป็นประโยชน์ในการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยา และการวิเคราะห์หาวิธีการประยุกต์ใช้ LDO ให้เกิดประสิทธิภาพต่อไปในอนาคต

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

ผลการทดลอง

ตารางที่ ก.1 ร้อยละการเปลี่ยนของกลูโคส และผลได้ของ HMF โดยใช้ 3wt% Ti/LDO
 เผาที่ 600 องศาเซลเซียส เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส

ครั้งในการทำปฏิกิริยา	ร้อยละของกลูโคสที่เปลี่ยนแปลง	ร้อยละผลได้ของ HMF
1	98.88	1.98
2	98.87	1.94
3	96.73	0.82
4	98.85	0.57

ตารางที่ ก.2 ร้อยละการเปลี่ยนของกลูโคส และผลได้ของ HMF โดยใช้ 5wt% Ti/LDO
 เผาที่ 600 องศาเซลเซียส เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส

ครั้งในการทำปฏิกิริยา	ร้อยละของกลูโคสที่เปลี่ยนแปลง	ร้อยละผลได้ของ HMF
1	99.74	0.69
2	96.94	1.94
3	99.04	1.76
4	98.54	0.87

ตารางที่ ก.3 ร้อยละการเปลี่ยนของกลูโคส และผลได้ของ HMF โดยใช้ 7.5wt% Ti/LDO
 เผาที่ 600 องศาเซลเซียส เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส

ครั้งในการทำปฏิกิริยา	ร้อยละของกลูโคสที่เปลี่ยนแปลง	ร้อยละผลได้ของ HMF
1	98.95	0.54
2	98.85	0.39
3	99.61	0.57
4	98.06	1.12

ตารางที่ ก.4 ร้อยละการเปลี่ยนของกลูโคส และผลได้ของ HMF โดยใช้ 5wt% Ti/LDO
 เผาที่ 150 องศาเซลเซียส เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส

ครั้งในการทำปฏิกิริยา	ร้อยละของกลูโคสที่เปลี่ยนแปลง	ร้อยละผลได้ของ HMF
1	98.08	1.55
2	99.38	0.46

ตารางที่ ก.5 ร้อยละการเปลี่ยนของกลูโคส และผลได้ของ HMF โดยใช้ 5wt% TiO₂/LDO
 เเผที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส

ครั้งในการทำปฏิกิริยา	ร้อยละของกลูโคสที่เปลี่ยนแปลง	ร้อยละผลได้ของ HMF
1	90.63	1.16

ตารางที่ ก.6 ร้อยละการเปลี่ยนของกลูโคส และผลได้ของ HMF โดยใช้ 5wt% Nb/LDO
 เเผที่ 550 องศาเซลเซียส เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส

ครั้งในการทำปฏิกิริยา	ร้อยละของกลูโคสที่เปลี่ยนแปลง	ร้อยละผลได้ของ HMF
1	99.49	0.67
2	73.38	1.32

ตารางที่ ก.7 ร้อยละการเปลี่ยนของกลูโคส และผลได้ของ HMF โดยใช้ 5wt% Fe/LDO
 เเผที่ 550 องศาเซลเซียส เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส

ครั้งในการทำปฏิกิริยา	ร้อยละของกลูโคสที่เปลี่ยนแปลง	ร้อยละผลได้ของ HMF
1	98.41	0.78

ตารางที่ ก.8 ร้อยละการเปลี่ยนของกลูโคส และผลได้ของ HMF โดยใช้ 5wt% Fe/LDO
 เเผที่ 200 องศาเซลเซียส เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส

ครั้งในการทำปฏิกิริยา	ร้อยละของกลูโคสที่เปลี่ยนแปลง	ร้อยละผลได้ของ HMF
1	74.06	0.19

ตารางที่ ก.9 ร้อยละการเปลี่ยนของกลูโคส และผลได้ของ HMF โดยใช้ 5wt% Fe/LDO
 เเผที่ 550 องศาเซลเซียส เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส

ครั้งในการทำปฏิกิริยา	ร้อยละของกลูโคสที่เปลี่ยนแปลง	ร้อยละผลได้ของ HMF
1	75.13	0.07

ตารางที่ ก.10 ร้อยละการเปลี่ยนของกลูโคส และผลได้ของ HMF โดยใช้ 5wt% Nb/LDO
 เเผที่ 220 องศาเซลเซียส เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส

ครั้งในการทำปฏิกิริยา	ร้อยละของกลูโคสที่เปลี่ยนแปลง	ร้อยละผลได้ของ HMF
1	89.06	0.08

ตารางที่ ก.11 ร้อยละการเปลี่ยนของกลูโคส และผลได้ของ HMF โดยใช้ 5wt% Nb/LDO
 เผาที่ 550 องศาเซลเซียส เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส

ครั้งในการทำปฏิกิริยา	ร้อยละของกลูโคสที่เปลี่ยนแปลง	ร้อยละผลได้ของ HMF
1	93.14	0.07

ตารางที่ ก.12 ร้อยละการเปลี่ยนของกลูโคส และผลได้ของ HMF โดยใช้ Amberlyst-15 และ LDO
 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และทำปฏิกิริยาที่ 120 องศาเซลเซียส

ครั้งในการทำปฏิกิริยา	ร้อยละของกลูโคสที่เปลี่ยนแปลง	ร้อยละผลได้ของ HMF
1	33.17	0.06

ตารางที่ ก.13 ร้อยละการเปลี่ยนของกลูโคส และผลได้ของ HMF โดยใช้ 5wt% Nb/LDO และ
 Amberlyst-15 เผาที่ 550 องศาเซลเซียส เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส

ครั้งในการทำปฏิกิริยา	ร้อยละของกลูโคสที่เปลี่ยนแปลง	ร้อยละผลได้ของ HMF
1	65	1.27

ตารางที่ ก.14 ร้อยละการเปลี่ยนของกลูโคส และผลได้ของ HMF โดยใช้ Sulfonated carbon และ
 Nb/LDO 5wt% เผาที่ 550 องศาเซลเซียส เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และทำปฏิกิริยาที่ 120 องศาเซลเซียส

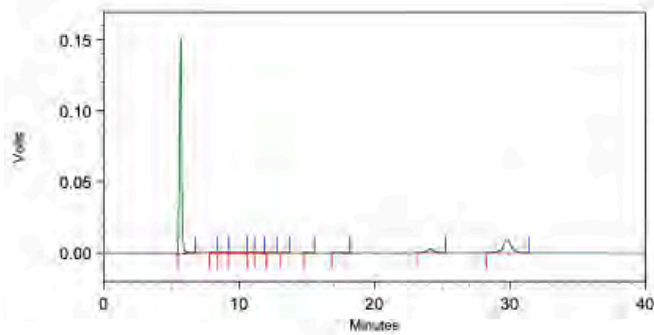
ครั้งในการทำปฏิกิริยา	ร้อยละของกลูโคสที่เปลี่ยนแปลง	ร้อยละผลได้ของ HMF
1	63	0.06

ตารางที่ ก.15 ร้อยละการเปลี่ยนของกลูโคส และผลได้ของ HMF โดยใช้ Sulfonated carbon และ
 Nb/LDO 5wt% เผาที่ 550 องศาเซลเซียส เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และทำปฏิกิริยาที่ 150 องศาเซลเซียส

ครั้งในการทำปฏิกิริยา	ร้อยละของกลูโคสที่เปลี่ยนแปลง	ร้อยละผลได้ของ HMF
1	90.75	2.34

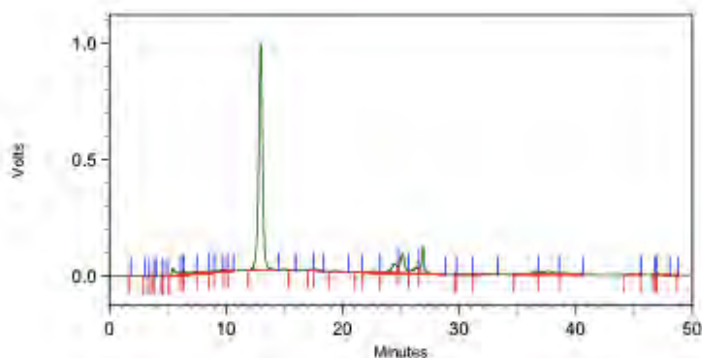
ผลวิเคราะห์องค์ประกอบของผลผลิตที่ได้

AIR1 MCS 150 C 3 h-2



Detector B					
Pk #	Name	Retention Time	Area	Area Percent	
1		5.682	1643188	74.86	
2		8.176	5869	0.27	
3		8.783	10674	0.49	
4		9.861	25618	1.17	
5		10.915	4356	0.20	
6		11.343	5932	0.27	
7		12.302	3683	0.17	
8		13.358	3068	0.14	
9		15.096	3833	0.17	
10		17.210	10748	0.49	
11		24.131	87347	3.98	
12		29.790	390627	17.80	
Totals			2194944	100.00	

รูปที่ ก.1: โครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์จากวัฏภาคน้ำของ Ti/LDO 3wt%



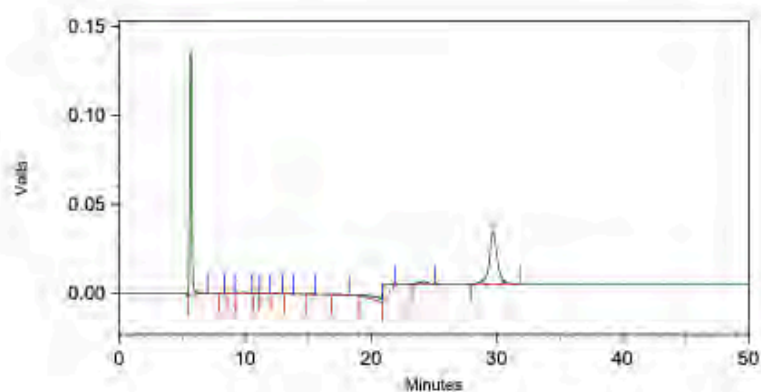
Detector A - 1
(240nm)

Pk #	Name	Retention Time	Area	Area Percent
1		1.746	74	0.00
2		2.964	29	0.00
3		3.348	60	0.00
4		3.675	77	0.00
5		3.915	109	0.00
6		4.492	31	0.00
7		4.808	380	0.00
8		5.423	881218	2.52
9		6.299	130997	0.37
10		7.340	594970	1.70
11		8.392	419599	1.20
12		8.780	157557	0.45
13		9.499	223665	0.64
14		9.983	64373	0.18
15		10.314	57952	0.17
16		12.963	22879809	65.39
17		15.623	39625	0.11
18		17.400	78242	0.22
19		17.665	177262	0.51
20		19.328	142586	0.41
21		21.333	18045	0.05
22		22.628	259626	0.74
23		24.459	1478912	4.23
24		25.114	2402530	6.87
25		26.326	1003678	2.87
26		26.903	1823457	5.21
27		29.633	33	0.00
28		30.438	24938	0.07
29		32.485	55341	0.16
30		36.428	431057	1.23
31		37.589	1121382	3.20
32		39.098	459897	1.31
33		45.107	34632	0.10
34		45.575	230	0.00
35		46.750	902	0.00
36		46.883	2647	0.01
37		46.990	26319	0.08
38		48.731	37	0.00

Totals			34992276	100.00
--------	--	--	----------	--------

รูปที่ ก.2: โครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์จากวัฏภาคอินทรีย์ของ Ti/LDO 3wt%

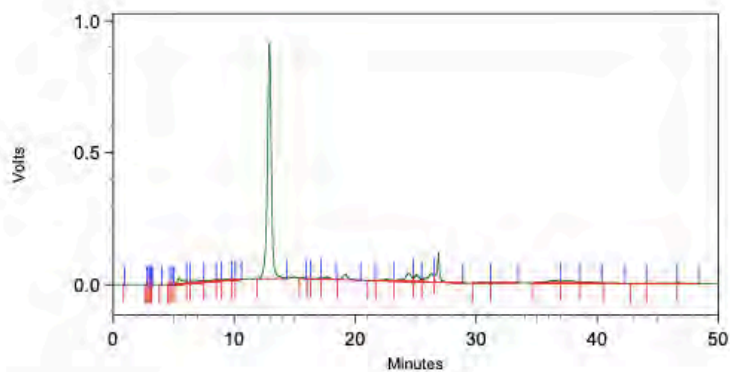
A1R2 MCS 150 C 3 h-ju



Detector B

Pk #	Name	Retention Time	Area	Area Percent
1		5.675	1479595	44.75
2		8.170	843	0.03
3		8.767	1471	0.04
4		9.817	21580	0.65
5		10.912	4890	0.15
6		11.341	6129	0.19
7		12.299	4091	0.12
8		13.354	3513	0.11
9		15.088	3733	0.11
10		17.197	9725	0.29
11		19.366	150982	4.57
12		21.842	290890	8.80
13		24.139	53955	1.63
14		29.673	1275090	38.56
Totals			3306488	100.00

รูปที่ ก.3: โครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์จากวัฏภาคน้ำของ Ti/LDO 5wt%



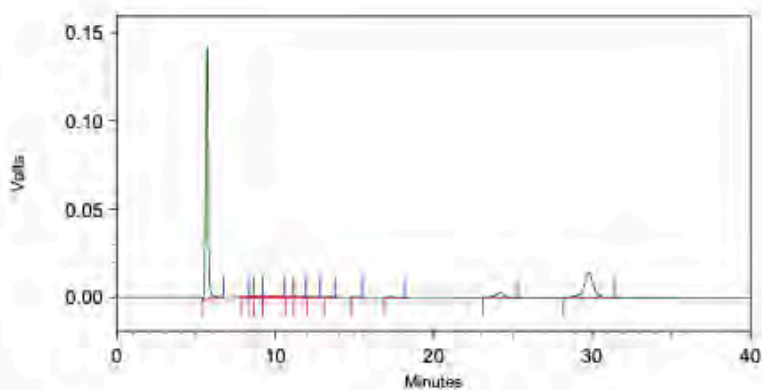
Detector A - 1
(240nm)

Pk #	Name	Retention Time	Area	Area Percent
4		3.000	33	0.00
5		3.094	84	0.00
6		3.197	47	0.00
7		3.901	103	0.00
8		4.633	70	0.00
9		4.787	210	0.00
10		4.900	92	0.00
11		5.421	668582	2.17
12		6.275	125353	0.41
13		7.333	475815	1.54
14		8.374	346843	1.12
15		8.779	129688	0.42
16		9.505	200585	0.65
17		9.999	44978	0.15
18		10.323	42584	0.14
19		12.918	20496422	66.40
20		15.634	52870	0.17
21		16.226	4740	0.02
22		17.033	110545	0.36
23		17.682	298021	0.97
24		19.164	559784	1.81
25		21.316	21952	0.07
26		22.630	299126	0.97
27		24.426	1228021	3.98
28		25.111	754749	2.45
29		26.307	1237692	4.01
30		26.890	1694297	5.49
31		30.486	37612	0.12
32		32.445	77802	0.25
33		36.357	619446	2.01
34		37.584	625641	2.03
35		38.862	277907	0.90
36		41.029	35422	0.11
37		43.618	30751	0.10
38		45.898	246543	0.80
39		46.987	122530	0.40

Totals			30867138	100.00
--------	--	--	----------	--------

รูปที่ ก.4: โครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์จากวัฏภาคอินทรีย์ของ Ti/LDO 5wt%

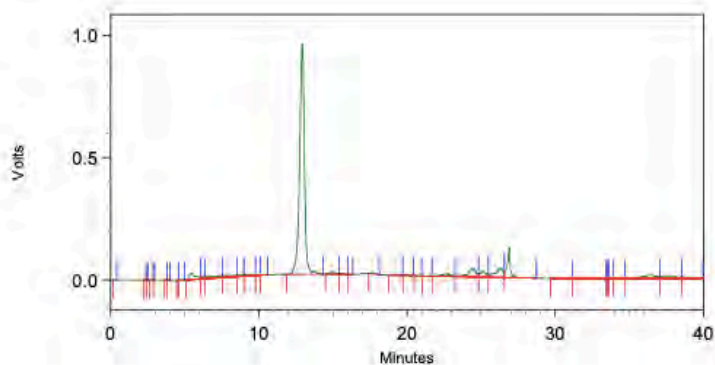
A1R3 MCS 150 C 3 h-ju



Detector B

Pk #	Name	Retention Time	Area	Area Percent
1		5.678	1485969	67.14
2		8.176	1218	0.06
3		8.450	1068	0.05
4		8.779	3053	0.14
5		9.787	24201	1.09
6		10.918	5189	0.23
7		11.350	6410	0.29
8		12.307	4166	0.19
9		13.366	3584	0.16
10		15.104	3871	0.17
11		17.219	10378	0.47
12		24.146	91300	4.13
13		29.778	572795	25.88
Totals			2213201	100.00

รูปที่ ก.5: โครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์จากวัฏภาคน้ำของ Ti/LDO 7.5wt%



Detector A - 1
(240nm)

Pk #	Name	Retention Time	Area	Area Percent
1		0.199	130	0.00
2		2.332	82	0.00
3		2.441	45	0.00
4		2.760	117	0.00
5		2.924	51	0.00
6		3.675	78	0.00
7		3.837	222	0.00
8		4.517	19	0.00
9		4.775	504	0.00
10		5.419	721299	2.31
11		6.300	133889	0.43
12		7.342	528743	1.69
13		8.388	362849	1.16
14		8.783	143421	0.46
15		9.510	207538	0.66
16		10.013	42792	0.14
17		10.342	36668	0.12
18		12.924	21295542	68.14
19		14.989	192677	0.62
20		15.648	83548	0.27
21		16.217	1417	0.00
22		17.693	106232	0.34
23		19.369	124853	0.40
24		19.768	59261	0.19
25		20.591	6219	0.02
26		21.327	23947	0.08
27		22.648	397649	1.27
28		24.431	1281741	4.10
29		25.118	613951	1.96
30		26.308	1377769	4.41
31		26.881	1747278	5.59
32		30.511	51874	0.17
33		32.482	140873	0.45
34		33.442	2750	0.01
35		33.550	3158	0.01
36		33.642	8624	0.03
37		33.983	12730	0.04
38		36.373	783039	2.51
39		37.626	520918	1.67
40		38.889	237344	0.76

Totals			31251842	100.00
--------	--	--	----------	--------

รูปที่ ก.6: โครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์จากวัฏภาคอินทรีย์ของ Ti/LDO 7.5wt%

บรรณานุกรม

- [1] M. Yabushita, H. Kobayashi, A. Fukuoka, Catalytic transformation of cellulose into platform chemicals, *Appl. Catal. B.* 145 (2014) 1–9.
- [2] A.A. Rosatella, S.P. Simeonov, R.F.M. Frade, C.A.M. Afonso, 5- Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: biological properties, synthesis and synthetic applications, *Green Chem.* 13 (2011) 754–793.
- [3] I. Delidovich, K. Leonhard, R. Palkovits, Cellulose and hemicellulose valorisation: an integrated challenge of catalysis and reaction engineering, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 2803–2830.
- [5] M. Ohara, A. Takagaki, S. Nishimura, K. Ebitani, Syntheses of 5-hydroxymethylfurfural and levoglucosan by selective dehydration of glucose using solid acid and base catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 383 (2010) 149–155.
- [6] E. Nikolla, Y. Román-Leshkov, M. Moliner, M.E. Davis, One-pot synthesis of 5-(hydroxymethyl)furfural from carbohydrates using tin-beta zeolite, *ACS Catal* 1 (2011) 408–410.
- [7] Y. Román-Leshkov, C.J. Barrett, Z.Y. Liu, J.a. Dumesic, Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates, *Nature* 447 (2007) 982–985.
- [8] H.A. Currie, C.C. Perry, Silica in plants: Biological, biochemical and chemical studies, *Ann. Bot.* 100 (2007) 1383–1389.
- [9] L. Wang, X. Wang, B. Zou, X. Ma, Y. Qu, C. Rong, Y. Li, Y. Su, Z. Wang, Preparation of carbon black from rice husk by hydrolysis, carbonization and pyrolysis, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 8220–8224.
- [10] F.K. Kazi, A.D. Patel, J.C. Serrano-Ruiz, J.A. Dumesic, R.P. Anex, Techno-economic analysis of dimethylfuran (DMF) and hydroxymethylfurfural (HMF) production from pure fructose in catalytic processes, *Chem. Eng. J.* 169 (2011) 329–338.
- [11] S. Komarneni, A. Lakzian, A. Fotovat, R. Khorasani, W.Huang, J. Ma, Y. Wang Evaluation of Zn-Al-SO₄ layered double hydroxide for the removal of arsenite and arsenate from a simulated soil solution: isotherms and kinetics *Appl. Clay Sci.*, 95 (2014), pp. 119-125
- [12] A.O. Mosleh, A.V. Mikhaylovskaya, A.D. Kotov, J.S. Kwame, S.A. Aksenov Superplasticity of Ti-6Al-4V Titanium Alloy: Microstructure Evolution and Constitutive Modelling *Materials (Basel)*, 12 (2019), p. 1756
- [13] W. Fan, Q. Zhang, W. Deng, Y. Wang Niobic acid nanosheets synthesized by a simple hydrothermal method as efficient brønsted acid catalysts *Chem. Mater.*, 25 (2013), pp. 3277-3287

- [14] D. Shi, Y. Xu, B.M. Hopkinson, F.M.M. Morel Effect of ocean acidification on iron availability to marine phytoplankton *Science*, 327 (2010), pp. 676-679
- [15] N. Boz, N. Degirmenbasi, D.M. Kalyon Esterification and transesterification of waste cooking oil over Amberlyst 15 and modified Amberlyst 15 catalysts *Appl. Catal. B Environ.*, 165 (2015), pp. 723-730
- [16] X. Gao, C. Ding, A. Zhu, Y. Tian Carbon-dot-based ratiometric fluorescent probe for imaging and biosensing of superoxide anion in live cells *Anal. Chem.*, 86 (2014), pp. 7071-7078
- [17] E. Sari, M. Kim, S.O. Salley, K.Y.S. Ng, A highly active nanocomposite silica-carbon supported palladium catalyst for decarboxylation of free fatty acids for green diesel production: Correlation of activity and catalyst properties, *Appl. Catal. A Gen.* 467 (2013) 261–269.
- [18] R.J. Madon, M. Boudart, Experimental criterion for the absence of artifacts in the measurement of rates of heterogeneous catalytic reactions, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 21 (1982) 438–447.
- [19] A. Mittal, S.K. Black, T.B. Vinzant, M. O'Brien, M.P. Tucker, D.K. Johnson Production of furfural from process-relevant biomass-derived pentoses in a biphasic reaction system *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 5 (2017), pp. 5694-5701
- [20] X. Li, K. Peng, Q. Xia, X. Liu, Y. Wang, Efficient conversion of cellulose into 5 - hydroxymethylfurfural over niobia/carbon composites: *Chem. Eng. J.* 332 (2018) 528–536.
- [21] R.J. Madon, M. Boudart, Experimental criterion for the absence of artifacts in the measurement of rates of heterogeneous catalytic reactions, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 21 (1982) 438–447.