

ดีคาร์บอกซีเลชันของกรดไขมันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะของเหลวไอออนิก



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2565

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

DECARBOXYLATION OF FATTY ACIDS USING METAL/IONIC LIQUID CATALYSTS



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Petrochemistry and Polymer Science
Field of Study of Petrochemistry and Polymer Science

FACULTY OF SCIENCE

Chulalongkorn University

Academic Year 2022

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ดีคาร์บออกซิเลชันของกรดไขมันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะของเหลวไอออนิก
โดย	น.ส.ดวงกมล เตียรณ์ภัทรติก
สาขาวิชา	ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ศาสตราจารย์ ดร.ธีรยุทธ วิไลวัลย์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ดวงกมล ตุงคะสมิต

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสุทธี)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ศาสตราจารย์ ดร.ธีรยุทธ วิไลวัลย์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ดวงกมล ตุงคะสมิต)

..... กรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร.สัมพันธ์ วัชรสินธุ์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์ ดร.ปรียานุช แสงไทรรัตน์นุกูล)

ดวงกมล เตียรณ์ภัทรติก : ดีคาร์บอกซิเลชันของกรดไขมันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะของเหลวไอออนิก. (DECARBOXYLATION OF FATTY ACIDS USING METAL/IONIC LIQUID CATALYSTS) อ.ที่ปรึกษาหลัก : ศ. ดร.ธีรยุทธ วิไลวัลย์, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ผศ. ดร.ดวงกมล ตุงคะสมิต

การลดลงของทรัพยากรปิโตรเลียมและความกังวลเกี่ยวกับปัญหาสิ่งแวดล้อมที่เกิดจากการใช้พลังงานมากเกินไปกระตุ้นให้เกิดการค้นหาแหล่งพลังงานทางเลือกอื่น แนวทางแก้ปัญหาหนึ่งคือชีวมวลที่สามารถพบได้ทั่วไปในซากพืชและสัตว์ กรดไขมันเป็นส่วนประกอบของชีวมวลที่เป็นตัวเลือกที่น่าสนใจในฐานะแหล่งพลังงานหมุนเวียนเนื่องจากสามารถเปลี่ยนโครงสร้างให้กลายเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายยาวได้ผ่านปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน อย่างไรก็ตาม ดีคาร์บอกซิเลชันของกรดไขมันไปเป็นแอลเคนต้องใช้พลังงานสูง และมีปัญหาเรื่องประสิทธิภาพและความเลือกจำเพาะต่ำ ในงานวิจัยนี้มุ่งพัฒนาระบบตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่เพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดไขมันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมร่วมกับของเหลวไอออนิก (Pd/IL) โดยได้ศึกษาการเปลี่ยนกรดสเตียริกไปเป็นเอ็น-เฮปตะเดเคนที่เร่งด้วยแพลเลเดียมในกรณีที่ไม่มีหรือมีของเหลวไอออนิก โดยใช้อัตราส่วนของกรดสเตียริก:แพลเลเดียม:ของเหลวไอออนิก เท่ากับ 100:1:100 โดยมีผลเป็นแบบจำลอง พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมในรูปแบบต่างๆ เพียงอย่างเดียวจะทำให้เกิดปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันได้ไม่เต็มที่อุณหภูมิ 300 °C ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี-เฟลมไอออไนซ์เซนซิงแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd(OAc)₂ สามารถเปลี่ยนกรดสเตียริกได้เพียง 68.3% และให้ความเลือกจำเพาะต่อการเกิดเฮปตะเดเคนเพียง 2.3% และเมื่อมีของเหลวไอออนิก [BMIM]PF₆ อยู่ด้วย โดยค่าการเปลี่ยนเพิ่มขึ้นอย่างมากเป็น 92.7% อีกทั้งความเลือกจำเพาะเพิ่มเป็น 89.5% ภายใต้ภาวะที่เหมาะสม การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมในรูปแบบอื่น ๆ ร่วมกับของเหลวไอออนิก [BMIM]PF₆ หรือการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd(OAc)₂ ร่วมกับของเหลวไอออนิกชนิดอื่นๆ พบว่ายังให้ผลลัพธ์ที่ไม่ค่อยดีนัก แต่ในทุกกรณีก็ยังคงให้ค่าการเปลี่ยนและความเลือกจำเพาะที่ดีกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมเพียงอย่างเดียว ระบบนี้ไม่จำเป็นต้องทำภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนหรือใช้ตัวทำละลายอื่น ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมร่วมกับของเหลวไอออนิกจึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ที่มีศักยภาพสำหรับการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดไขมันที่มีประสิทธิภาพสูง

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิ ลายมือชื่อนิสิต

เมอร์

ปีการศึกษา 2565 ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม

6270178523 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORD: Decarboxylation, fatty acid, long-chain hydrocarbons, Pd catalyst, ionic liquid
 Duangkamol Tiarpattaradilok : DECARBOXYLATION OF FATTY ACIDS USING METAL/IONIC
 LIQUID CATALYSTS. Advisor: Prof. TIRAYUT VILAIVAN, Ph.D. Co-advisor: Asst. Prof.
 Duangamol Tungasmita, Ph.D.

The decline of petroleum resources and concerns about environmental issues caused by excessive energy consumption have motivated the search for alternative energy sources. A potential solution for this problem is biomass, which can be found in plant and animal remains. Fatty acids are a component of biomass that is an attractive choice of renewable energy sources because they can be converted to long-chain hydrocarbons *via* the decarboxylation reaction. However, the decarboxylation of fatty acid to alkanes is energy-intensive and suffers efficiency and selectivity issues. In this research, we aimed to develop new catalysts that can improve the fatty acid decarboxylation efficiency by using the combination of palladium/ionic liquid (Pd/IL) as catalysts. The palladium-catalyzed thermal decarboxylation of stearic acid (SA) to n-heptadecane in the absence or presence of ionic liquid was used as a model reaction at the ratio of SA: Pd: IL = 100:1:100 w/w. In the presence of only the Pd catalysts in various forms, the decarboxylation proceeded poorly at 300 °C. The results from Gas Chromatography-Flame Ionization Detector (GC-FID) analysis demonstrated that the use of Pd(OAc)₂ catalyst alone gave only 68.3% conversion of stearic acid with 2.3% selectivity for heptadecane. In the presence of [BMIM]PF₆, the conversion substantially increased to 92.7% with 89.5% selectivity under optimized conditions. The combination of other Pd catalysts with [BMIM]PF₆ or Pd(OAc)₂ with other ionic liquids gave poor results, although in all cases the conversion and selectivity were still better than using the Pd catalyst alone. No H₂ atmosphere nor solvents were necessary. Consequently, the Pd-ionic liquid combination is a promising new catalyst system for the decarboxylation of fatty acids with high efficiency.

Field of Study:	Petrochemistry and Polymer Science	Student's Signature
Academic Year:	2022	Advisor's Signature
		Co-advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เรื่องดีคาร์บอกซิเลชันของกรดไขมันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะของเหลวไอออนิก สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความช่วยเหลือจากศาสตราจารย์ ดร. ชีรยุทธ วิไลวัลย์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ดวงกมล ตุงคะสมิต อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่ได้กรุณาให้ความช่วยเหลือให้คำปรึกษาเป็นอย่างดีตลอดระยะเวลาที่ทำการวิจัย ตั้งแต่ถ่ายทอดประสบการณ์ต่างๆ ให้ความอนุเคราะห์สถานที่ห้องปฏิบัติการ พร้อมทั้งเครื่องมือและสารเคมีในการทำวิจัยเป็นอย่างดี รวมทั้งให้ความช่วยเหลือในการเขียนรายงานฉบับนี้จนเสร็จสมบูรณ์ ผู้วิจัยจึงขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูง มา ณ ที่นี้

ขอขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสุทธิ ศาสตราจารย์ ดร. สัมฤทธิ์ วัชรสินธุ์และรองศาสตราจารย์ ดร. ปรียานุช แสงไตรรัตน์นุกูล ที่กรุณาสละเวลาอันมีค่าให้เกียรติเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ครั้งนี้ ตลอดจนกรุณาให้คำแนะนำและตรวจสอบแก้ไขรายงานฉบับนี้ให้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านที่ประสิทธิ์ประสาทวิชา ให้ความรู้และประสบการณ์ต่างๆ ตลอดจนหลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ และภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่สนับสนุนการใช้ห้องปฏิบัติการและเครื่องมือวิจัยต่างๆ

ขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชภูติ กุลสิงห์ ดร.ภุชงค์ ศรีอ่วม นางสาวกชกร ศุภวรร สติตย์ นางโชติมา วิไลวัลย์ นายเกรียงศักดิ์ ฝ่ายเครือ นายพนมศักดิ์ อยู่เขตร์ นายสันติกร ชัยมณี นางสาวโสมลวิณย์ ทิพย์ขุนทอง นางสาวเมตตา น้อยคำ นางสาวดวงกมล จิราโรจน์ นางสาวสาวิตรี เพ็ง บุญ และนางสาวณัฐณี ตั้งกิจอนันต์สิน ที่คอยให้คำแนะนำตลอดจนให้ความช่วยเหลือในทุกขั้นตอนของการทำวิจัย ขอขอบคุณทุกกำลังใจจากพ่อ แม่ เพื่อนๆ นายพุฒิพงศ์ ไปนา และความช่วยเหลือจากเจ้าหน้าที่หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ทุกท่าน

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณหลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้การสนับสนุนในการดำเนินงานวิจัยครั้งนี้ ผู้วิจัยขอน้อมรำลึกในความกรุณาของทุกท่านที่ได้กล่าวมาข้างต้น และบุคคลที่ไม่ได้เอ่ยนามไว้ ณ ที่นี้

ดวงกมล เตียรธภัทรติก

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ฌ
สารบัญรูป.....	ญ
สัญลักษณ์และคำย่อ.....	ณ
1. บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจในการนำเสนอโครงการ.....	1
1.2 ทฤษฎีที่สำคัญและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	2
1.2.1 ปฏิกริยาไดออกซิเจนชั้นของกรดไขมัน.....	2
1.2.2 ของเหลวไอออนิก (ionic liquid).....	9
1.3 วัตถุประสงค์และขอบเขตของงานวิจัย.....	12
2. บทที่ 2 การทดลอง.....	13
2.1 รายการเครื่องมือ อุปกรณ์ และสารเคมี.....	13
2.2 วิธีการทดลอง.....	15
2.2.1 การสังเคราะห์ พิสจูน์เอกลักษณ์ของของเหลวไอออนิกในกลุ่มอิมิดาโซเลียม.....	15
2.2.1.1 การสังเคราะห์ 1-butyl-3-methylimidazolium chloride, [BMIM]Cl.....	15
2.2.1.2 การสังเคราะห์ 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, [BMIM]PF ₆	15
2.2.1.3 การสังเคราะห์ 1-butyl-3-methylimidazolium bromide, [BMIM]Br.....	16

2.2.1.4 การสังเคราะห์ 1-methylimidazolium-3-propylsulfonate, $MIMC_3SO_3$	16
2.2.1.5 การสังเคราะห์ 1,1'-(ethane-1,2-diyl)bis(3-methyl-1H-imidazol-3-ium) dibromide, $[MIMC_2MIM]Br$, 1,1'-(propane-1,2-diyl)bis(3-methyl-1H-imidazol-3-ium) dibromide, $[MIMC_3MIM]Br$ และ 1,1'-(butane-1,2-diyl)bis(3-methyl-1H-imidazol-3-ium) dibromide, $[MIMC_4MIM]Br$.	17
2.2.2. การสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-MCM-41	18
2.2.3. การหาภาวะที่เหมาะสมในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ-ของเหลวไอออนิกในปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดสเตียริก	19
2.2.3.1 การสร้างกราฟมาตรฐาน	19
2.2.3.1.1 กราฟมาตรฐานของ n-heptadecane	19
2.2.3.1.2 กราฟมาตรฐานของ stearic acid	19
2.2.3.2 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดไขมัน	19
2.2.3.2.1 การศึกษาผลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม	19
2.2.3.2.2 การทดสอบประสิทธิภาพของของเหลวไอออนิกในการทำงานร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม	21
2.2.3.2.3 การหาปริมาณของของเหลวไอออนิกที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา	21
2.2.3.2.4 การหาระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม	21
2.2.3.2.5 การทดสอบอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา	21
2.2.3.2.6 การทดสอบชนิดของแหล่งกำเนิดไฮโดรเจน	22
3. บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	23
3.1 การสังเคราะห์ พิสูจน์เอกลักษณ์ของของเหลวไอออนิกในกลุ่มอิมิดาโซเลียม	23
3.1.1. การสังเคราะห์ 1-butyl-3-methylimidazolium chloride, $[BMIM]Cl$	24
3.2 การสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา	27

3.3 การหาภาวะที่เหมาะสมในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ-ของเหลวไอออนิกในปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดสเตียริก.....	28
3.3.1 การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของการเกิดปฏิกิริยา	28
3.3.2 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดไขมัน.....	30
3.3.3 อิทธิพลของชนิดของของเหลวไอออนิกในการทำงานร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา	36
3.3.4 ปริมาณของของเหลวไอออนิกที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา	37
3.3.5 การหาระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม	39
3.3.6 การหาอุณหภูมิของการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม	41
3.3.7 การทดสอบชนิดของแหล่งกำเนิดไฮโดรเจน.....	42
3.4 วิจารณ์ผลการทดลองและแนวทางพัฒนาต่อไปในอนาคต	44
4. บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง	47
ภาคผนวก.....	49
บรรณานุกรม.....	68
ประวัติผู้เขียน.....	76

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 แสดงการสังเคราะห์ของเหลวไอออนิกกลุ่มบิสอิมิดาโซเลียม.....	18
ตารางที่ 3.1 แสดงข้อมูลของของเหลวไอออนิกชนิดต่าง ๆ ที่สังเคราะห์ได้.....	26
ตารางที่ 3.2 การเปรียบเทียบผลกับงานวิจัยอื่น	45



สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 1.1 แผนภาพการเกิดปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid ได้ผลิตภัณฑ์เป็น heptadecane.....	2
รูปที่ 1.2 ปฏิกิริยาดีออกซีจีเนชัน.....	3
รูปที่ 1.3 รูปแบบปฏิกิริยาดีออกซีจีเนชันของกรดสเตียริก.....	4
รูปที่ 1.4 ตัวอย่างโครงสร้างของ ก. กรดไขมันอิ่มตัว (stearic acid) ข. กรดไขมันไม่อิ่มตัว (oleic acid) ค. ไตรกลีเซอไรด์ที่มีกรดไขมันเป็น stearic acid ทั้ง 3 ตัว (tristearin).....	5
รูปที่ 1.5 แผนภาพกลไกในการทำปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชันของกรดโอเลอิก.....	6
รูปที่ 1.6 แผนภาพกลไกในการเกิดปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของอะลิฟาติกเอสเทอร์.....	7
รูปที่ 1.7 แผนภาพปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน-ตัวที่เรชันของกรดคาร์บอกซิลิกภายใต้ภาวะไฮโดรเทอร์มอล.....	8
รูปที่ 1.8 โครงสร้างไอออนบวกและไอออนลบที่ใช้เป็นส่วนประกอบของของเหลวไอออนิก.....	10
รูปที่ 1.9 แผนภาพปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดอินโดลคาร์บอกซิลิกภายใต้รังสีไมโครเวฟ	11
รูปที่ 2.1 แผนภาพการสังเคราะห์ 1-butyl-3-methylimidazolium chloride, [BMIM]Cl	15
รูปที่ 2.2 แผนภาพการสังเคราะห์ 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, [BMIM]PF ₆	15
รูปที่ 2.3 แผนภาพการสังเคราะห์ 1-butyl-3-methylimidazolium bromide, [BMIM]Br.....	16
รูปที่ 2.4 แผนภาพการสังเคราะห์ 1-methylimidazolium-3-propylsulfonate, MIMC ₃ SO ₃	16
รูปที่ 2.5 แผนภาพการสังเคราะห์ [MIMC ₂ MIM]Br, [MIMC ₃ MIM]Br และ [MIMC ₄ MIM]Br	17
รูปที่ 3.1 โครงสร้างของหมู่เอมีนมิติไซเลียมที่เป็นส่วนประกอบหลักของของเหลวไอออนิก	23
รูปที่ 3.2 ก. โครงสร้างของ 1-Butyl-3-methyl imidazolium cation, [BMIM] ⁺ ข. โครงสร้างของของเหลวไอออนิกที่ใช้ในงานวิจัยนี้.....	24
รูปที่ 3.3 ¹ H NMR ของ 1-butyl-3-methylimidazolium chloride, [BMIM]Cl (500 MHz, DMSO-d ₆).....	25

รูปที่ 3.4 ^{19}F NMR ของ 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, [BMIM]PF ₆ (376 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆).....	25
รูปที่ 3.5 กราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากการสังเคราะห์ MCM-41.....	27
รูปที่ 3.6 กราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากการสังเคราะห์ Pd-MCM-41 (สีแดง) และ MCM-41 (สีน้ำเงิน) ที่สังเคราะห์.....	28
รูปที่ 3.7 กราฟมาตรฐานของ n-heptadecane (C ₁₇) แสดงอัตราส่วนพื้นที่ใต้พีคต่ออัตราส่วนโดยมวลเมื่อเทียบกับสารมาตรฐาน n-decane (IS).....	30
รูปที่ 3.8 กราฟมาตรฐานของ stearic acid แสดงอัตราส่วนพื้นที่ใต้พีคต่ออัตราส่วนโดยมวลเมื่อเทียบกับสารมาตรฐาน n-decane (IS).....	30
รูปที่ 3.9 สเปกตรัม ^1H NMR ของการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd(OAc) ₂ เพียงอย่างเดียว.....	32
รูปที่ 3.10 สเปกตรัม ^1H NMR ของการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd(OAc) ₂ ร่วมกับของเหลวไอออนิก [BMIM]PF ₆	32
รูปที่ 3.11 โครมาโตแกรมจากเทคนิค GC-MS ของการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd(OAc) ₂ ร่วมกับของเหลวไอออนิก [BMIM]PF ₆	33
รูปที่ 3.12 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid ภายใต้ภาวะที่ไม่มีหรือมีของเหลวไอออนิก ก. ค่า conversion ของ stearic acid ข. ค่า selectivity ของ heptadecane.....	35
รูปที่ 3.13 โครมาโตแกรมของการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd(OAc) ₂ ก. ปราศจากของเหลวไอออนิก [BMIM]PF ₆ ข. มีของเหลวไอออนิก [BMIM]PF ₆	36
รูปที่ 3.14 การทดสอบชนิดของเหลวไอออนิกในการทำงานร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะชนิด Pd(OAc) ₂ ก. ค่า conversion ของ stearic acid ข. ค่า selectivity ของ heptadecane.....	37
รูปที่ 3.15 การศึกษาปริมาณของของเหลวไอออนิกที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd(OAc) ₂ ร่วมกับ [BMIM]PF ₆ ก. ค่า conversion ของ stearic acid จากเทคนิค ^1H NMR ข. ค่า conversion ของ stearic acid จากเทคนิค GC-FID ค. ค่า selectivity ของ heptadecane จากเทคนิค GC-FID.....	39

รูปที่ 3.16 การทดสอบระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd(OAc) ₂ ร่วมกับ [BMIM]PF ₆ ก. ค่า conversion ของ stearic acid ข. ค่า selectivity ของ heptadecane.....	41
รูปที่ 3.17 การหาอุณหภูมิของการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd(OAc) ₂ ร่วมกับ [BMIM]PF ₆ ก. ค่า conversion ของ stearic acid ข. ค่า selectivity ของ heptadecane	42
รูปที่ 3.18 การทดสอบชนิดของแหล่งกำเนิดไฮโดรเจนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd(OAc) ₂ ร่วมกับ [BMIM]PF ₆ ก. ค่า conversion ของ stearic acid ข. ค่า selectivity ของ heptadecane	43
รูปที่ ผ-1 MALDI-TOF mass spectrum ของของเหลวไอออนิก [BMIM]Cl.....	49
รูปที่ ผ-2 MALDI-TOF mass spectrum ของของเหลวไอออนิก [BMIM]Br.....	49
รูปที่ ผ-3 MALDI-TOF mass spectrum ของของเหลวไอออนิก [BMIM]PF ₆	50
รูปที่ ผ-4 MALDI-TOF mass spectrum ของของเหลวไอออนิก MIMC ₃ SO ₃	50
รูปที่ ผ-5 MALDI-TOF mass spectrum ของของเหลวไอออนิก [MIMC ₂ MIM]Br	51
รูปที่ ผ-6 MALDI-TOF mass spectrum ของของเหลวไอออนิก [MIMC ₃ MIM]Br	51
รูปที่ ผ-7 MALDI-TOF mass spectrum ของของเหลวไอออนิก [MIMC ₄ MIM]Br	52
รูปที่ ผ-8 ¹ H NMR สเปกตรัมของ 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, [BMIM]PF ₆ (500 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆).....	52
รูปที่ ผ-9 ¹ H NMR สเปกตรัม ของ 1-butyl-3-methylimidazolium bromide, [BMIM]Br (500 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆).....	53
รูปที่ ผ-10 ¹ H NMR สเปกตรัม ของ 1-methylimidazolium-3-propylsulfonate, MIMC ₃ SO ₃ (500 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆).....	53
รูปที่ ผ-11 ¹ H NMR สเปกตรัม ของ 1,1'-(ethane-1,2-diyl)bis(3-methyl-1H-imidazol-3-ium) dibromide, [MIMC ₂ MIM]Br (500 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆).....	54
รูปที่ ผ-12 ¹ H NMR สเปกตรัม ของ 1,1'-(propane-1,2-diyl)bis(3-methyl-1H-imidazol-3-ium) dibromide, [MIMC ₃ MIM]Br (500 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆).....	54
รูปที่ ผ-13 ¹ H NMR สเปกตรัม ของ 1,1'-(butane-1,2-diyl)bis(3-methyl-1H-imidazol-3-ium) dibromide, [MIMC ₄ MIM]Br (500 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆).....	55

- รูปที่ ผ-25** โครมาโตแกรมของการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd(OAc)₂ ร่วมกับของเหลวไอออนิก [BMIM]Cl 100 mg ในอุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 61
- รูปที่ ผ-26** โครมาโตแกรมของการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd(OAc)₂ ร่วมกับของเหลวไอออนิก MIMC₃SO₃ 100 mg ในอุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 61
- รูปที่ ผ-27** โครมาโตแกรมของการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd(OAc)₂ ร่วมกับของเหลวไอออนิก [MIMC₂MIM]Br 100 mg ในอุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง 62
- รูปที่ ผ-28** โครมาโตแกรมของการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd(OAc)₂ ร่วมกับของเหลวไอออนิก [MIMC₃MIM]Br 100 mg ในอุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง 62
- รูปที่ ผ-29** โครมาโตแกรมของการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd(OAc)₂ ร่วมกับของเหลวไอออนิก [MIMC₄MIM]Br 100 mg ในอุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง 63
- รูปที่ ผ-30** โครมาโตแกรมของการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd(OAc)₂ ร่วมกับของเหลวไอออนิก [BMIM]PF₆ 1 mg ในอุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 63
- รูปที่ ผ-31** โครมาโตแกรมของการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd(OAc)₂ ร่วมกับของเหลวไอออนิก [BMIM]PF₆ 50 mg ในอุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 64
- รูปที่ ผ-32** โครมาโตแกรมของการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd(OAc)₂ ร่วมกับของเหลวไอออนิก [BMIM]PF₆ 75 mg ในอุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 64
- รูปที่ ผ-33** โครมาโตแกรมของการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd(OAc)₂ ร่วมกับของเหลวไอออนิก [BMIM]PF₆ 75 mg ในอุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 30 นาที..... 65

- รูปที่ ผ-34** โครมาโตแกรมของการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd(OAc)₂ ร่วมกับของเหลวไอออนิก [BMIM]PF₆ 75 mg ในอุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 60 นาที..... 65
- รูปที่ ผ-35** โครมาโตแกรมของการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd(OAc)₂ ร่วมกับของเหลวไอออนิก [BMIM]PF₆ 75 mg ในอุณหภูมิ 250 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 66
- รูปที่ ผ-36** โครมาโตแกรมของการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd(OAc)₂ ร่วมกับของเหลวไอออนิก [BMIM]PF₆ 75 mg ในอุณหภูมิ 350 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 66
- รูปที่ ผ-37** โครมาโตแกรมของการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd(OAc)₂ ร่วมกับของเหลวไอออนิก [BMIM]PF₆ 75 mg และไซโคลเฮกซีน ในอุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง 67
- รูปที่ ผ-38** โครมาโตแกรมของการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd(OAc)₂ ร่วมกับของเหลวไอออนิก [BMIM]PF₆ 75 mg และแอมโมเนียมฟอร์มเมท ในอุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 67

สัญลักษณ์และคำย่อ

μL	microliter
μm	micrometer
BCG	bio-circular-green economy
CCA	α -cyano-4-hydroxycinnamic acid
CDCl_3	deuterated chloroform
cm	centimeter
CTAB	cetyltrimethylammonium bromide
d	doublet
D_2O	deuterium oxide
DMF	<i>N,N</i> -dimethylformamide
DMSO-	deuterated dimethyl sulfoxide
EtOAc	ethyl acetate
GC-FID	gas chromatography – flame ionization detector
GC-MS	gas chromatography – mass spectrometry
h	hour
Hz	hertz
LED	light emitting diode
m	multiplet
m/z	mass/charge ratio

MALDI-TOF MS	matrix-assisted laser desorption ionization-time of flight mass spectrometry
mg	milligram
MHz	megahertz
min	minute
mL	milliliter
mm	millimeter
mmol	millimole
NaOH	sodium hydroxide
nm	nanometer
nM	nanomolar
NMR	nuclear magnetic resonance
OA	oleic Acid
°C	degree Celcius
PA	palmitic Acid
RT	room temperature
SA	stearic Acid
s	singlet
t	triplet
TEOS	tetraethyloxysilane
TOFA	tall oil fatty acid

w/w	weight by weight
XRD	x-ray diffraction
θ	theta



บทที่ 1

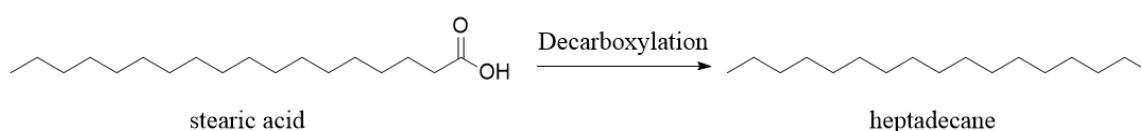
บทนำ

1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจในการนำเสนอโครงการ

ปัจจุบันได้มีความตระหนักถึงปัญหาการขาดแคลนทรัพยากรธรรมชาติที่เป็นแหล่งของปิโตรเลียมที่มีอย่างจำกัด เนื่องจากหลายทศวรรษที่ผ่านมาได้มีการนำทรัพยากรเหล่านี้มาใช้เพื่อความสะดวกสบายของมนุษย์ที่เพิ่มมากขึ้นสวนทางกับปริมาณปิโตรเลียมที่มีอยู่ นอกจากนี้การผลิตและการใช้ปิโตรเลียมยังส่งผลเสียต่อสิ่งแวดล้อม เช่น การผลิตแก๊สเรือนกระจกและมลภาวะอื่นๆ ดังนั้นการแสวงหาแหล่งพลังงานทดแทนเชื้อเพลิงปิโตรเลียมจึงได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก โดยเฉพาะพลังงานชีวมวลที่เป็นพลังงานหมุนเวียนที่สามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้อย่างไม่สิ้นสุด กรดไขมันถือเป็นแหล่งพลังงานหมุนเวียนที่สำคัญ งานวิจัยในอดีตมีการนำมาทำเป็นไบโอดีเซล (biodiesel) โดยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (transesterification) ด้วยเมทานอล แต่กระบวนการนี้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบเอสเทอร์ที่มีสัดส่วนของออกซิเจนเป็นองค์ประกอบสูง ซึ่งส่งผลให้เกิดสมบัติที่ไม่พึงปรารถนา เช่น มีความหนืดสูง ไม่เสถียรต่อความร้อน และมีสมบัติกัดกร่อน ประกอบกับเกิดของเสียจากกระบวนการผลิต เช่น เมทานอล กลีเซอรอล และสารละลายเบสในปริมาณมาก¹ อีกแนวทางหนึ่งคือการเปลี่ยนไขมันหรือกรดไขมันให้เป็นไฮโดรคาร์บอนสายยาวที่สามารถนำไปใช้เป็นสารหล่อลื่น เชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ เช่น แก๊สโซลีน (gasoline) ดีเซล (diesel) น้ำมันเจ็ท (jet fuel) เป็นต้น^{2, 3, 4} กระบวนการดังกล่าวจำเป็นต้องกำจัดออกซิเจนออก โดยใช้วิธีดีออกซิจีเนชัน (deoxygenation) ตัวอย่างของปฏิกิริยาที่พบบ่อยคือ ปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน (hydrodeoxygenation) ซึ่งจะให้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนร่วมกับน้ำ และคาร์บอนมอนอกไซด์ แต่จำเป็นต้องใช้แก๊สไฮโดรเจนร่วมด้วย และการเกิดน้ำทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง⁵ อีกปฏิกิริยาหนึ่งคือปฏิกิริยา ดีคาร์บอกซิเลชัน (decarboxylation) ซึ่งเป็นปฏิกิริยากำจัดหมู่คาร์บอกซิล (carboxyl group, -COOH) เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่เป็นไฮโดรคาร์บอนสายยาวและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) โดยปฏิกิริยานี้ต้องการไฮโดรเจนน้อยกว่าปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันและไม่เกิดน้ำปนเปื้อนในผลิตภัณฑ์^{3, 4, 6} โดยตัวเร่งปฏิกิริยาของปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันสำหรับกรดไขมันที่นิยมใช้ปัจจุบันมักประกอบด้วยโลหะ เช่น นิกเกิล แพลทินัม แพลเลเดียม หรือคอปเปอร์ เป็นต้น ซึ่งพบว่าโลหะแพลเลเดียมมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันมากที่สุด^{3, 4, 7} แต่ยังมี

มีข้อจำกัดที่จะต้องทำในสภาวะที่รุนแรง⁸ ใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยานาน⁹ และต้องการสารเติมแต่ง (เช่น กรด)¹⁰ ซึ่งนอกจากจะสิ้นเปลืองพลังงานแล้วยังทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ มีอายุใช้งานที่จำกัด ในงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าของเหลวไอออนิกสามารถช่วยทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะมีความเสถียรมากขึ้นและไม่สูญเสียประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะหลายชนิด รวมถึงโลหะแพลเลเดียมสำหรับปฏิกิริยาต่างๆ เช่น ปฏิกิริยา Suzuki cross-coupling¹¹ และปฏิกิริยาอื่นๆ อีกมากมาย¹¹

งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเลือกใช้โลหะร่วมกับของเหลวไอออนิกซึ่งเป็นระบบตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใหม่ในการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดไขมัน โดยของเหลวไอออนิกจะช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลเลเดียมมีความเสถียรมากขึ้นในการเร่งปฏิกิริยา และสามารถเร่งปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid ให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็น n-heptadecane ดังรูปที่ 1.1 พร้อมทั้งทดสอบประสิทธิภาพของการเร่งปฏิกิริยาและวิเคราะห์ปริมาณและสัดส่วนของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น โดยผู้วิจัยคาดว่าจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงในการเปลี่ยน กรดไขมันซึ่งเป็นทรัพยากรชีวภาพหมุนเวียนให้กลายเป็นไฮโดรคาร์บอนซึ่งสามารถทดแทนน้ำมันเชื้อเพลิงอันจะเป็นแนวทางที่สอดคล้องและสนับสนุนการพัฒนาเศรษฐกิจของประเทศภายใต้แนวคิด Bio-Circular-Green Economy (BCG) ต่อไป



รูปที่ 1.1 แผนภาพการเกิดปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid ได้ผลิตภัณฑ์เป็น heptadecane

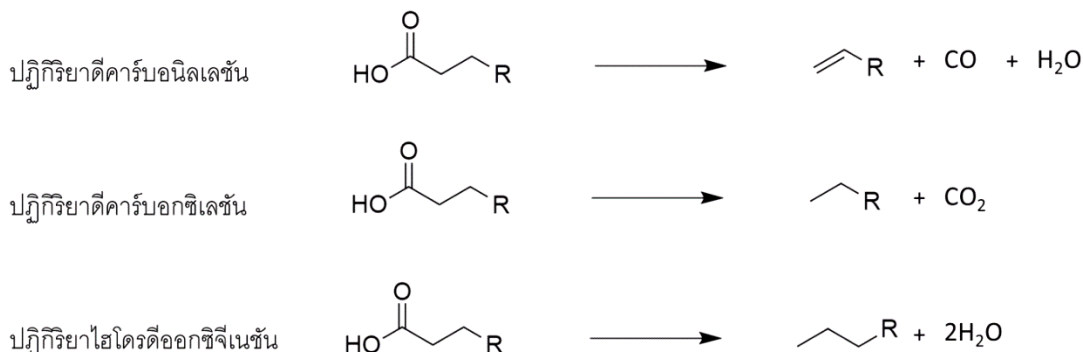
1.2 ทฤษฎีที่สำคัญและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1.2.1 ปฏิกิริยาดีออกซิเจนชันของกรดไขมัน

ปฏิกิริยาดีออกซิเจนชัน (deoxygenation)¹² เป็นคำเรียกรวมๆ ของปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการกำจัดอะตอมของออกซิเจนอย่างน้อย 1 อะตอมออกจากโมเลกุลของสารอินทรีย์ ซึ่งแบ่งออกเป็นปฏิกิริยา ดีคาร์บอนิลเลชัน ปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน และปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชัน

ดังรูปที่ 1.2

ปฏิกิริยาดีออกซิจีเนชัน

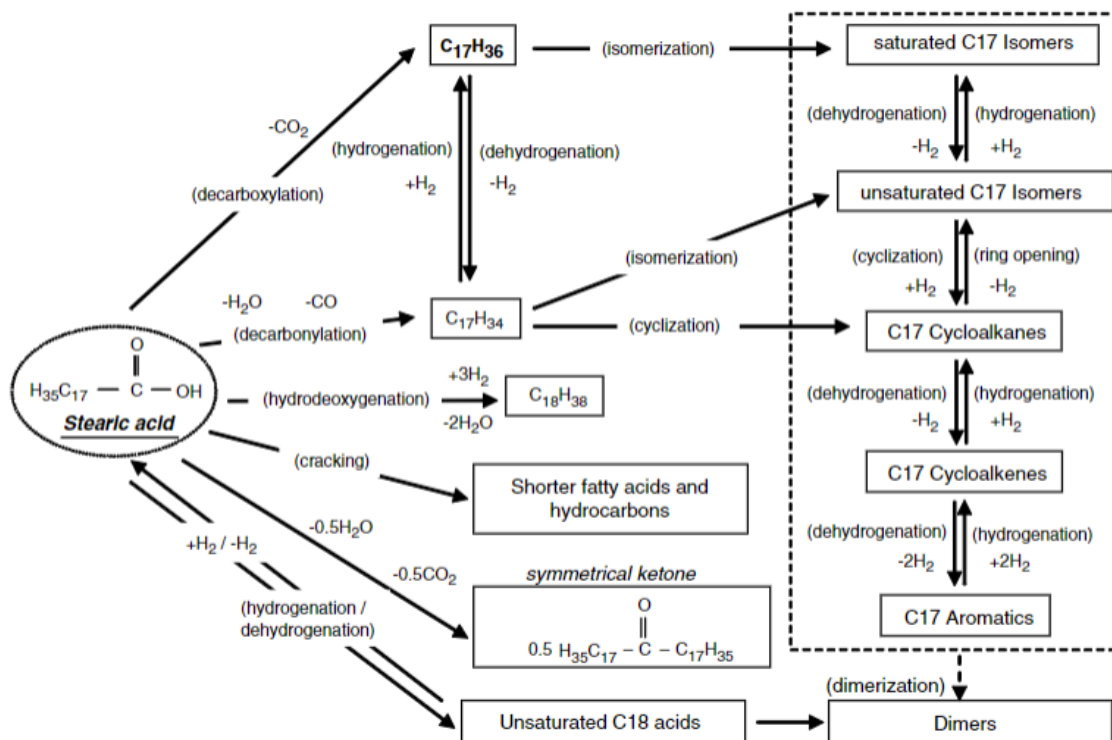


รูปที่ 1.2 ปฏิกิริยาดีออกซิจีเนชัน

ปฏิกิริยาดีคาร์บอนิลเลชัน (decarbonylation) เป็นปฏิกิริยากำจัดหมู่คาร์บอนิล (carbonyl group) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแอลคีนสายยาว คาร์บอนมอนอกไซด์ และน้ำ ส่วนปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน (hydrodeoxygenation) นั้นเป็นการเติมไฮโดรเจนเพื่อกำจัดออกซิเจนออก ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นแอลเคนสายยาวและน้ำ จะเห็นได้ว่า ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากทั้ง 2 ปฏิกิริยา จะมีน้ำเกิดขึ้นด้วย ซึ่งการเกิดน้ำทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง

ส่วนปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน เป็นปฏิกิริยากำจัดหมู่คาร์บอกซิล (carboxyl group, COO⁻) โดยที่พันธะคาร์บอน - คาร์บอนถูกทำลายโดยการให้ความร้อน เกิดเป็นสารไฮโดรคาร์บอนสายยาวที่มีจำนวนคาร์บอนลดลง 1 อะตอมร่วมกับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยไม่มีน้ำเกิดขึ้นในผลิตภัณฑ์ด้วย

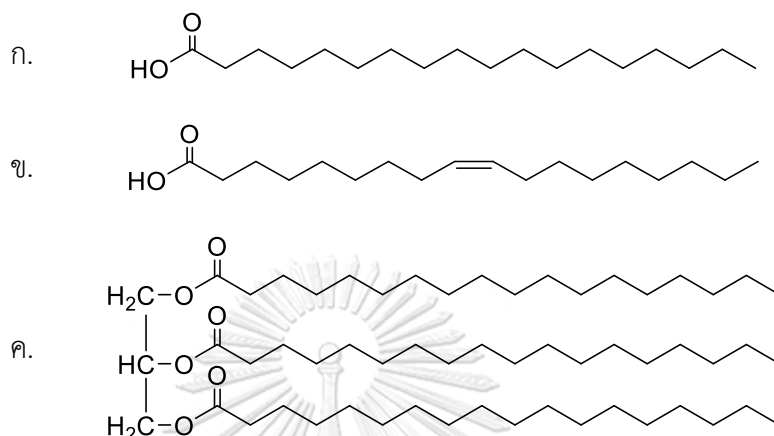
Berenblyum และคณะ¹³ ได้เปรียบเทียบระหว่างปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันและปฏิกิริยาดีคาร์บอนิลเลชัน พบว่าปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในทางเทอร์โมไดนามิกส์ ส่วนปฏิกิริยาดีคาร์บอนิลเลชันมักจะเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในทางไคนेटิกส์ เมื่อในระบบมีความดันของแก๊สไฮโดรเจนที่ต่ำ ปฏิกิริยาดีออกซิจีเนชันจะเกิดผ่านปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน และเมื่อมีความดันของแก๊สไฮโดรเจนสูง ปฏิกิริยาจะเกิดผ่านปฏิกิริยาดีคาร์บอนิลเลชัน โดยสามารถเปรียบเทียบปฏิกิริยาต่างๆในการทำปฏิกิริยาของกรดสเตียริกดังรูปที่ 1.3



รูปที่ 1.3 รูปแบบปฏิกิริยาดีออกซิเจนเนชันของกรดสเตียริก¹⁴ (Reprinted (adapted) with permission from Snåre, M.; Kubičková, I.; Mäki-Arvela, P.; Eränen, K.; Murzin, D. Y. Heterogeneous Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid for Production of Biodiesel. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006**, 45 (16), 5708-5715. Copyright (2006) American Chemical Society.)

กรดไขมันเป็นสารอินทรีย์ประเภทกรดคาร์บอกซิลิก ที่มีโครงสร้างเป็นสายโซ่ไฮโดรคาร์บอน และมีหมู่คาร์บอกซิลต่ออยู่ที่ปลายด้านหนึ่ง โดยมีทั้งกรดไขมันอิ่มตัว (saturated fatty acid) ที่ประกอบด้วยพันธะเดี่ยวทั้งหมดในส่วนที่เป็นสายโซ่ไฮโดรคาร์บอน เช่น กรดสเตียริก (stearic acid) เป็นต้น และกรดไขมันไม่อิ่มตัว (unsaturated fatty acid) ประกอบไปด้วยพันธะคู่อย่างน้อยหนึ่งตำแหน่งในส่วนที่เป็นไฮโดรคาร์บอน เช่น กรดโอเลอิก (oleic acid) เป็นต้น กรดไขมันที่พบในธรรมชาติมักจะมีพันธะคู่อยู่ในรูปแบบ cis และถ้ามีหลายพันธะคู่ มักจะถูกแยกกันด้วยอะตอมของคาร์บอนที่มีไฮบริดเซชันแบบ sp^3 (ไม่เกิดการคอนจูเกต) และกรดไขมันที่พบในธรรมชาติจะมีจำนวนอะตอมของคาร์บอนเป็นเลขคู่ เนื่องจากเกิดผ่านกระบวนการชีวสังเคราะห์จากหน่วยคาร์บอน 2 อะตอม ที่เรียกว่าอะเซทิล โค-เอ (Acetyl Co-A) กรดไขมันที่พบในธรรมชาติจะอยู่ในรูปของ

ไตรกลีเซอไรด์ ซึ่งเป็นเอสเทอร์ที่ประกอบด้วยกรดไขมันสามโมเลกุลกับกลีเซอรอลหนึ่งโมเลกุล โดยกรดไขมันทั้งสามอาจจะเหมือนหรือแตกต่างกันก็ได้ และสามารถแยกส่วนที่เป็นกรดไขมันออกจากไตรกลีเซอไรด์โดยปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส

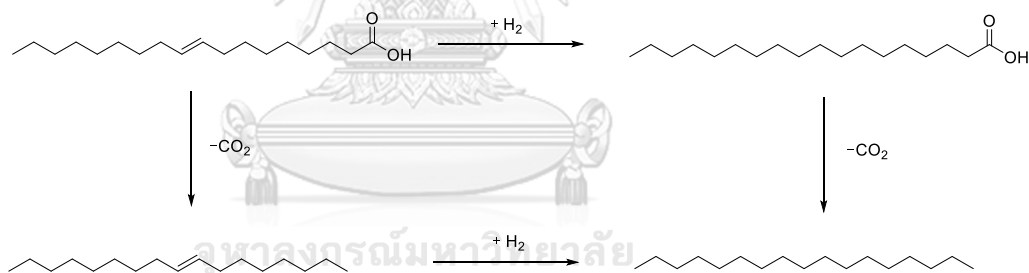


รูปที่ 1.4 ตัวอย่างโครงสร้างของ ก. กรดไขมันอิ่มตัว (stearic acid) ข. กรดไขมันไม่อิ่มตัว (oleic acid) ค. ไตรกลีเซอไรด์ที่มีกรดไขมันเป็น stearic acid ทั้ง 3 ตัว (tristearin)

ได้มีผู้ศึกษาปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดไขมันเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไฮโดรคาร์บอนสายยาวมาอย่างกว้างขวาง เป็นที่ทราบกันมานานว่าเมื่อนำกรดคาร์บอกซิลิกมาให้ความร้อนกับเบสแก่จะเกิดปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันได้เป็นไฮโดรคาร์บอนและคาร์บอนไดออกไซด์ แต่วิธีการดังกล่าวต้องใช้เบสแก่เช่น NaOH ในปริมาณมาก และต้องใช้อุณหภูมิสูงถึง $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ¹⁵ อีกทั้งยังได้ผลิตภัณฑ์เป็นของผสมของไฮโดรคาร์บอนหลายชนิด ในระยะต่อมามีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะทรานซิชันมาช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน โดยมีทั้งแบบตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (homogeneous catalyst) และแบบวิวิธพันธ์ (heterogeneous catalyst) ตัวอย่างเช่น ในปี 1976 Foglia และ Barr¹⁶ ได้ศึกษาปฏิกิริยาดีคาร์บอนิเลชัน-ดีไฮเดรชัน (decarboxylation-dehydration) ของกรดไขมัน ซึ่งงานวิจัยนี้แสดงให้เห็นการเปลี่ยนจากกรดไขมันให้กลายเป็นแอลคีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์ที่เป็นสารประกอบเชิงซ้อนของแพลเลเดียมและสารประกอบเชิงซ้อนของโรเดียม ช่วงของอุณหภูมิที่ใช้คือ $280\text{-}285\text{ }^{\circ}\text{C}$ และต้องใช้เวลานานถึง 3 ชั่วโมง โดยเกิด conversion ของ stearic acid ได้อย่างสมบูรณ์ แต่ไม่ได้มีการรายงาน selectivity ของ heptadecene

ในปี 2006 Snåre และคณะ³ ได้ศึกษาปฏิกิริยาดีออกซิจีเนชันของ stearic acid ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารไฮโดรคาร์บอนสายยาวที่คล้ายกับสารไฮโดรคาร์บอนที่ได้จากปิโตรเลียม โดยเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธุ์ที่เป็นโลหะทรานซิชันชนิดต่างๆ ได้แก่ Pd, Pt, Ru, Mo, Ni, Rh, Ir และ Os บนตัวรองรับ (support) ต่างๆ โดยพบว่า โลหะ Pd ที่อยู่บนตัวรองรับที่เป็นคาร์บอนมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูงสุดสำหรับปฏิกิริยาดีออกซิจีเนชันที่อุณหภูมิ 300 °C ความดัน 6 บรรยากาศ ในตัวทำละลาย n-dodecane ซึ่งให้ n-heptadecane ที่ >98% selectivity และเกิด conversion ของ stearic acid ได้อย่างสมบูรณ์ และยังพบอีกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะเพียงชนิดเดียวมีประสิทธิภาพลดลงตามลำดับต่อไปนี้ Pd > Pt > Ni > Rh > Ir > Ru > Os

ในปี 2011 Arend และคณะ¹⁷ ได้ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของกรดโอเลอิกโดยใช้แพลเลเดียมรองรับบนคาร์บอนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 380 °C แก๊สไฮโดรเจนที่ความดัน 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยมี selectivity เฉลี่ยเท่ากับ 24.3% และ conversion เฉลี่ยเท่ากับ 85.7% สำหรับการเกิด heptadecane และ heptadecene



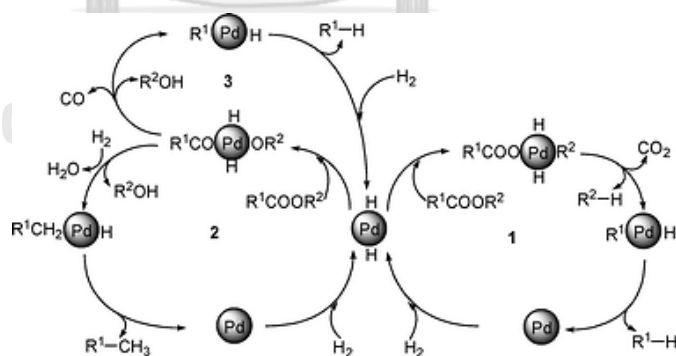
รูปที่ 1.5 แผนภาพกลไกในการทำปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของกรดโอเลอิก¹⁷

ในปี 2011 Rozmyslowicz และคณะ¹⁸ ได้ศึกษาผลของไฮโดรเจนต่อการเร่งปฏิกิริยาดีออกซิจีเนชันของกรดไขมันและอนุพันธ์ด้วยแพลเลเดียมบนวัสดุรองรับคาร์บอน ภายใต้บรรยากาศเฉื่อยและไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ความดัน 20 บรรยากาศเมื่อวิเคราะห์องค์ประกอบในเฟสของเหลวและแก๊สพบว่าความแตกต่างของผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับปริมาณของแก๊สไฮโดรเจน โดยเมื่อมีแก๊สไฮโดรเจนจะเกิดปฏิกิริยาดีออกซิจีเนชันของกรดไขมันให้กลายเป็นแอลดีไฮด์และแอลกอฮอล์จากนั้นกำจัดหมู่คาร์บอนออกจึงกลายเป็นไฮโดรคาร์บอน แต่

เมื่อไม่มีแก๊สไฮโดรเจน การเปลี่ยนกรดไขมันจะเกิดผ่านปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันได้เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน

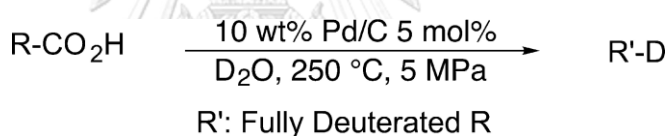
ในปี 2012 Ford และคณะ¹⁹ ได้ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาของปฏิกิริยาดีออกซิจีเนชันของกรดไขมันอิ่มตัวที่มีจำนวนคาร์บอน 10, 12 และ 18 อะตอม ด้วย Pd/C, Pd/SiO₂ และ Pd/Al₂O₃ ที่อุณหภูมิ 300 °C ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน 5% ที่ความดัน 15 บรรยากาศ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C สามารถเร่งปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดไขมันที่มีสายโซ่ยาวได้ดีที่สุด โดยมี selectivity ของการเกิด CO₂ เท่ากับ 95.2% และมี yield ของ heptadecane 100% เป็นผลมาจากตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C นั้นมีการดูดซับจากวัสดุรองรับคาร์บอนที่มากกว่าวัสดุรองรับอื่นๆ

ในปี 2010 Han และคณะ²⁰ ได้ศึกษาปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของอะลิฟาติกเอสเทอร์ (aliphatic ester) ได้แก่ methyl stearate ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารไฮโดรคาร์บอนสายยาว เพื่อเป็นแบบจำลองของการทำดีคาร์บอกซิเลชันของไตรกลีเซอไรด์โดยไม่ต้องแยกกรดไขมันออกมาก่อน โดยได้เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ ได้แก่ Pd/SrSO₄ Pd/BaCO₃ Pd/CaCO₃ Pd/C Pd/MWCNTs และ Pd/BaSO₄ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดคือ Pd/BaSO₄ ที่อุณหภูมิ 270 °C ภายใต้ความดันไฮโดรเจน 16 บรรยากาศ เป็นเวลา 3.5 ชั่วโมง และมี hexane เป็นตัวทำละลาย ได้ conversion 99.5% และ yield ของ n-heptadecane เป็น 96.6% โดยผู้วิจัยได้เสนอกลไกของการเกิดปฏิกิริยาดังแสดงในรูปที่ 1.6



รูปที่ 1.6 แผนภาพกลไกในการเกิดปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของอะลิฟาติกเอสเทอร์²⁰ (Used with permission of Royal Society of Chemistry, from Palladium-catalyzed decarboxylation of higher aliphatic esters: Towards a new protocol to the second generation biodiesel production, Han, J.; Sun, H.; Ding, Y.; Lou, H.; Zheng, X, *Green Chem.* **2010**, *12* (3), 463-467.; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.)

ในปฏิกิริยาที่กล่าวถึงข้างต้นจำเป็นต้องใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ และ/หรือบรรยากาศของไฮโดรเจน ได้มีบางงานวิจัยที่หลีกเลี่ยงข้อจำกัดนี้โดยการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันภายใต้ภาวะไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) กล่าวคือทำปฏิกิริยาในน้ำภายใต้อุณหภูมิและความดันสูง ซึ่งน้ำจะอยู่ในสภาพกึ่งวิกฤต (sub-critical) หรือวิกฤต (critical) และจะทำตัวเป็นแหล่งกำเนิดแก๊สไฮโดรเจนสำหรับปฏิกิริยาได้ ในปี 2004 Matsubara และคณะ²¹ ได้ศึกษาปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันและปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดคาร์บอกซิลิก (carboxylic acid) และดีออกซิจีนชันของหมู่ฟังก์ชันอื่นเช่น แอลดีไฮด์ (aldehyde) และเอไมด์ (amide) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนวัสดุรองรับคาร์บอน ในสภาวะที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายที่อุณหภูมิ 250 °C และความดัน 39.5 บรรยากาศ ซึ่งพบว่าในภาวะดังกล่าวสามารถเกิดปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดคาร์บอกซิลิกได้ดี เช่น 1,2-(4-hydroxyphenyl)-propanoic acid เมื่อทำปฏิกิริยาในสภาวะดังกล่าว พบว่าสามารถเกิดผลิตภัณฑ์เป็น 4-hydroxyphenylethane โดยให้ปริมาณผลผลิตสูงถึง 89%



รูปที่ 1.7 แผนภาพปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน-ดีวที่เรียมของกรดคาร์บอกซิลิกภายใต้ภาวะไฮโดรเทอร์มอล²¹

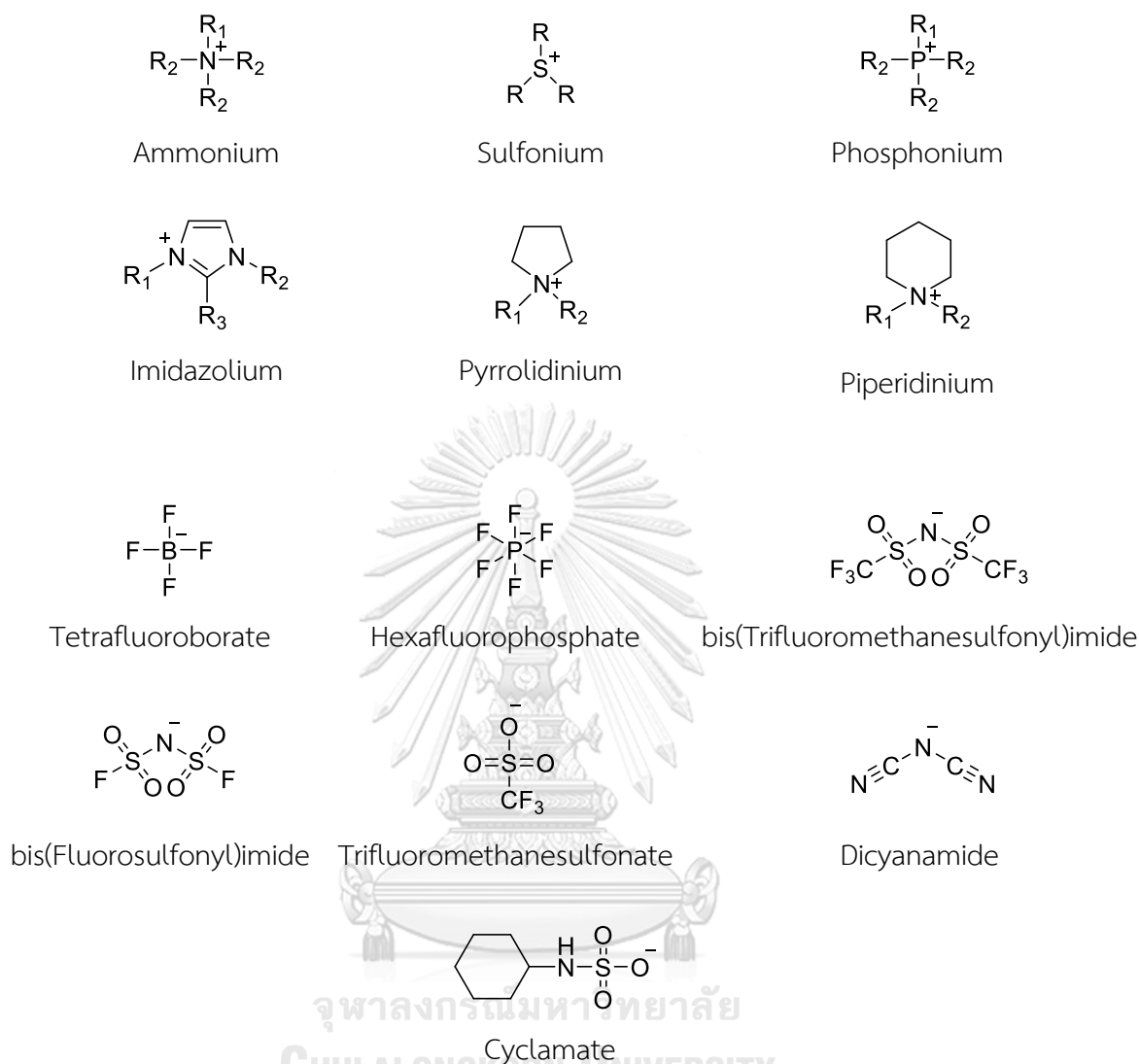
ในงานวิจัยเดียวกันยังพบว่า หากเปลี่ยนตัวทำละลายจากน้ำเป็น D₂O จะทำให้เกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนหมู่คาร์บอกซิลด้วยดีวที่เรียม นอกจากนี้ภายใต้ภาวะดังกล่าวจะทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนดีวที่เรียมกับตำแหน่งอื่นๆ ในโมเลกุลได้อีกด้วย อย่างไรก็ตาม ปฏิกิริยานี้ใช้เวลาค่อนข้างนาน และให้ปริมาณผลผลิตต่ำสำหรับสับสเตรตที่เป็นอะลิฟาติก

สำหรับปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดไขมันสายโซ่ยาวภายใต้ภาวะไฮโดรเทอร์มอลได้มีรายงานอยู่ในงานวิจัยหลายชิ้น ซึ่งพบว่าสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโดยไม่ต้องใช้ตัวทำละลายอินทรีย์และบรรยากาศของไฮโดรเจน โดยส่วนใหญ่พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นแพลตินัมจะให้ผลที่ดีที่สุด²² นอกจากนี้ ภายใต้ภาวะดังกล่าว เอสเทอร์และไตรกลีเซอไรด์จะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส ทำให้ได้กรดไขมันที่สามารถเกิดปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันได้โดยตรง²³

นอกจากนี้เพื่อหลีกเลี่ยงการใช้งานโลหะมีค่าเช่นแพลเลเดียมหรือแพลทินัม ยังได้มีความพยายามพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้โลหะชนิดอื่นที่มีราคาถูกกว่า เช่น Ni, Co, Cu โดยเฉพาะอย่างยิ่ง Ni เป็นตัวเร่งที่ได้รับการศึกษามากที่สุด แต่มักจะต้องมีการใช้ร่วมกับโลหะชนิดอื่นเพื่อให้ได้ประสิทธิภาพสูงสุด^{24, 25}

1.2.2 ของเหลวไอออนิก (ionic liquid)

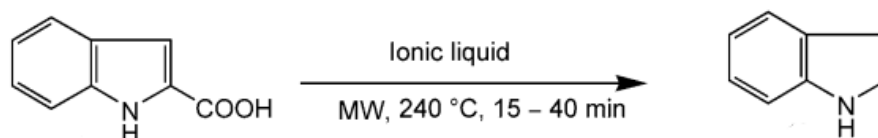
ของเหลวไอออนิกเป็นสารประกอบที่ประกอบด้วยไอออนบวก (cation) ที่มักเป็นสารอินทรีย์ และ ไอออนลบ (anion) ดังรูปที่ 1.8 จึงแสดงสมบัติความเป็นไอออนิก แต่เนื่องจากไอออนจะถูกออกแบบให้มีลักษณะไม่สมมาตรหรือมีความเกะกะ ทำให้ไม่สามารถจัดเรียงตัวในโครงสร้างผลึกได้ตึ๊ง มันจึงอยู่ในสภาพที่เป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้อง โดยของเหลวไอออนิกที่ได้รับความนิยมมากที่สุดคือกลุ่มที่มีไอออนบวกเป็นหมู่อิมิดาโซเลียม (imidazolium-based ionic liquid) สมบัติที่โดดเด่นของของเหลวไอออนิกคือมีความเสถียรทางเคมี, ไม่เป็นพิษ, ไม่ติดไฟ, มีความดันไอต่ำ, ทนต่อความร้อนได้ดี และสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้ มักนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหรือตัวกลางในปฏิกิริยาทางอุตสาหกรรมปิโตรเคมีที่หลากหลาย เช่น การใช้ของเหลวไอออนิกเพื่อทำให้แก๊สธรรมชาติมีความบริสุทธิ์²⁶ การทำปฏิกิริยาไฮโดรฟอร์มมิเลชัน (hydroformylation) โดยใช้ของเหลวไอออนิกเพื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้²⁷ เป็นต้น



รูปที่ 1.8 โครงสร้างไอออนบวกและไอออนลบที่ใช้เป็นส่วนประกอบของของเหลวไอออนิก²⁸

ของเหลวไอออนิกถูกใช้เป็นตัวทำละลายและตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสำหรับปฏิกิริยาเคมีที่สะอาด ทดแทนตัวทำละลายอินทรีย์ที่ระเหยง่าย สารอะโรมาติกที่ไม่มีขั้ว (เช่น DMF, DMSO) และตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่เป็นของแข็ง ได้มีผู้นำของเหลวไอออนิกมาประยุกต์ใช้กับปฏิกิริยาที่หลากหลาย รวมถึงปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน ตัวอย่างเช่น ในปี 2008 Sharma และคณะ²⁹ ได้ใช้ของเหลวไอออนิกคือ 1-hexyl-3-methylimidazolium bromide ([HMIM]Br) และ 1-methylimidazolium p-toluenesulfonate ([HMIM]PTSA) เพื่อเป็นตัวกลางสำหรับทำปฏิกิริยา

ดีคาร์บอกซีเลชันของกรดคาร์บอกซิลิกที่เป็นอะโรมาติกและเฮเทอโรไซคลิกที่หลากหลาย ภายใต้ภาวะที่กระตุ้นด้วยรังสีไมโครเวฟที่อุณหภูมิ 140-240 °C โดยไม่จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นเช่น โลหะหรือควิโนลีน



รูปที่ 1.9 แผนภาพปฏิกิริยาดีคาร์บอกซีเลชันของกรดอินโดลคาร์บอกซิลิกภายใต้รังสีไมโครเวฟ²⁷

ในส่วนของการใช้สารประกอบของโลหะแพลเลเดียมร่วมกับของเหลวไอออนิกในการเร่งปฏิกิริยามิทั้งที่ใช้ในรูปแบบที่เป็นแบบเอกพันธ์^{30, 31} และวิวิธพันธ์^{32, 33, 34} โดยปฏิกิริยาที่ศึกษากันส่วนมากได้แก่ Suzuki-Miyaura cross-coupling,^{31, 33, 35} Heck reaction,^{34, 36} reduction of nitro compound³⁷ เป็นต้น โดยในปี 2008 Singh¹¹ และคณะ ได้รวบรวมงานวิจัยเกี่ยวกับการนำของเหลวไอออนิกในมาใช้ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมสำหรับปฏิกิริยาการสร้างพันธะคาร์บอน-คาร์บอน เช่น ปฏิกิริยา Heck, Suzuki, Stille, Negishi, Sonogashira coupling ไว้ด้วยกันซึ่งพบว่าของเหลวไอออนิกสามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้

ตัวอย่างหลังจากนั้นเช่น ในปี 2010 Prechtl และคณะ³⁸ ได้ศึกษาปฏิกิริยา Carbon-Carbon Cross Coupling โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคนาโนของแพลเลเดียมร่วมกับของเหลวไอออนิก พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดี และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ โดยสามารถใช้ได้กับปฏิกิริยา coupling ของ olefins ด้วย aryl chlorides และการเกิดปฏิกิริยา Suzuki cross-coupling พบว่าให้ yield ที่ค่อนข้างดี (78-95% yield) และพบว่าของเหลวไอออนิกนั้นช่วยทำให้อนุภาคนาโนแพลเลเดียมเสถียรขึ้น โดยสารประกอบที่มีหมู่อิมิดาโซเลียมสามารถถูกดีโปรโตนที่ตำแหน่ง C(2)H เกิดเป็นสารประกอบเฮเทอโรไซคลิกคาร์บีน ที่สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะที่หลากหลาย รวมทั้งแพลเลเดียม โดยมีตัวอย่างของสารประกอบเชิงซ้อนแพลเลเดียม-คาร์บีนเป็นจำนวนมาก³⁹ รวมทั้งกับคาร์บีนที่มาจากของเหลวไอออนิกชนิด [BMIM]BF₄ ด้วยซึ่งได้รับการยืนยันโครงสร้างโดยเทคนิค x-ray crystallography⁴⁰ อีกทั้งยังมีการศึกษาประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบเชิงซ้อนแพลเลเดียม-คาร์บีนอยู่พอสมควร

ดังเช่นในปี 2016 Zong และคณะ⁴¹ ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนระหว่างของเหลว ไอออนิกในกลุ่มอิมิดาโซเลียม-แพลเลเดียม เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาซุซุกิ (Suzuki reaction) ในตัวกลางที่เป็นน้ำ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดี มีความเสถียร และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ถึง 6 ครั้ง โดยที่ไม่สูญเสียความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา

1.3 วัตถุประสงค์และขอบเขตของงานวิจัย

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ที่จะพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม-ของเหลวไอออนิกสำหรับการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดไขมันเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน โดยผู้วิจัยมีสมมติฐานว่าการใช้ของเหลวไอออนิกร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลเลเดียมจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดไขมัน โดยคาดว่าของเหลวไอออนิกจะเข้าไปช่วยในการเพิ่มความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมดังที่ได้กล่าวไปแล้วข้างต้น

ในงานวิจัยนี้จะได้ศึกษาปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดสเตียริก (stearic acid) ไปเป็นเฮปตะเดคเคน (n-heptadecane) เป็นกรณีศึกษา โดยตัวแปรที่สนใจคือการเปลี่ยนไปของสารตั้งต้น (conversion) และการเลือกจำเพาะของการเกิดผลิตภัณฑ์ (selectivity) และตัวแปรต้นที่จะศึกษาได้แก่ ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิดของของเหลวไอออนิก สัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา ระยะเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา และสารเติมแต่งที่จะเป็นแหล่งกำเนิดของไฮโดรเจน โดยคาดหวังว่าจะได้ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดไขมันที่มีประสิทธิภาพสูงภายใต้ภาวะที่ไม่รุนแรง

บทที่ 2

การทดลอง

2.1 รายการเครื่องมือ อุปกรณ์ และสารเคมี

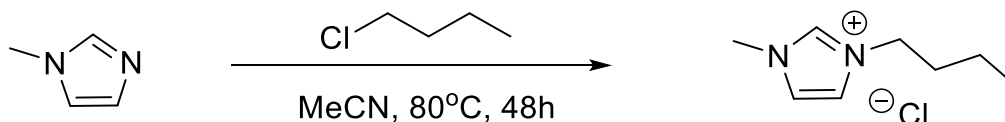
สารเคมีและตัวทำละลายที่ใช้สำหรับสังเคราะห์ของเหลวไอออนิก ได้แก่ 1-Methylimidazole (>99.0%, TCI), 1-chlorobutane (>99.0%, TCI), potassium hexafluorophosphate (>95.0%, TCI), 1-bromobutane (>98.0%, TCI), 1,3-propane sultone (>99.0%, TCI), 1,2-dibromoethane (เกรดสำหรับการสังเคราะห์, Sigma-Aldrich), 1,3-dibromopropane (>98.0%, TCI), 1,4-dibromobutane (>98.0%, TCI), acetonitrile (เกรดวิเคราะห์, RCI Labscan), ethyl acetate (เกรดวิเคราะห์, RCI Labscan), ether (เกรดวิเคราะห์, RCI Labscan), น้ำที่ปราศจากไอออน, dichloromethane (เกรดวิเคราะห์, RCI Labscan), magnesium sulfate anhydrous (เกรดวิเคราะห์, RCI Labscan) และ DMSO- d_6 (D, 99.8%, CIL) สารเคมีสำหรับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-MCM-41 ได้แก่ cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) (เกรดวิเคราะห์, Fluka), tetraethyloxysilane (TEOS) (>98.0%, Fluka), Pd(NO₃)₂·2H₂O (Aldrich), สารละลาย ammonium 25% (Merch) และ ethanol (เกรดวิเคราะห์, RCI Labscan) สารเคมีสำหรับการศึกษาปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดไขมัน ได้แก่ stearic acid (>98.0%, TCI), palladium on carbon (Pd/C) (10% Pd บนวัสดุคาร์บอน (wetted with ca. 55% Water), TCI), palladium(II) chloride (PdCl₂) (99%, Aldrich), palladium(II) acetate (Pd(OAc)₂) (47.5% Pd, Acros organics), terakis(triphenylphosphine)palladium(0) (Pd(PPh₃)₄) (99%, Aldrich), cyclohexene (เกรดวิเคราะห์, RCI Labscan), ammonium formate (>97%, Fluka) และ n-pentane (เกรดวิเคราะห์, RCI Labscan) สำหรับการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลให้กลายเป็นเอสเทอร์ สารเคมีและตัวทำละลายสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี ได้แก่ n-decane (เกรดสำหรับการสังเคราะห์, merck), n-heptadecane (>99.0%, TCI), ethyl acetate (เกรดวิเคราะห์, RCI Labscan), methanol (เกรดวิเคราะห์, RCI Labscan), acetone (เกรดวิเคราะห์, RCI Labscan) และ trimethylsilyldiazomethane (10% ใน hexane, 0.6 mol/L)

สำหรับการพิสูจน์เอกลักษณ์ของของเหลวไอออนิก ใช้เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (Nuclear magnetic resonance, NMR) ใช้เครื่อง JEOL JNM-ECZ500R/S1 NMR spectrometer ทำงานที่ความถี่ 500 MHz สำหรับ ^1H โดยใช้ตัวทำละลายเป็น CDCl_3 (D, 99.8%, CIL) หรือ $\text{DMSO-}d_6$ (D, 99.8%, CIL) และการวัดมวลโมเลกุลใช้เครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์ชนิด Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization (MALDI-TOF Mass Spectrometer) รุ่น Microflex (Bruker Daltonics) โดยใช้ α -cyano-4-hydroxycinnamic acid (CCA, 99%, Sigma Aldrich) เป็น matrix การพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุน ใช้เทคนิคเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน หรือ เทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffraction, XRD) ใช้เครื่อง Rigaku, Dmax 2200/Ultima⁺ แหล่งกำเนิดรังสีเอกซเรย์ $\text{Cu K}\alpha$ 40kV และ 30 mA การระบุชนิดและปริมาณของผลิตภัณฑ์ ใช้เทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี (Gas Chromatography – Mass Spectrometry, GC-MS) ใช้เครื่อง GC ยี่ห้อ Agilent Technologies 7890A ใช้เครื่อง MS ยี่ห้อ Agilent Technologies 7000 และเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี-เฟลมไอออนไนซ์เซชัน (Gas Chromatography-Flame Ionization Detector, GC-FID) ใช้เครื่อง Varian CP 3800 โดยใช้คอลัมน์ชนิด CP-sil-8 ความยาว 29.13 m เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 0.25 mm ความหนาของฟิล์ม 0.25 μm การตั้งปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน กระทำในเครื่องปฏิกรณ์ที่ประกอบเอง โดยใช้ท่อสแตนเลส ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.952 cm หนา 0.124 cm ยาว 6 cm และจุกปิดพร้อมเฟอร์รูล ยี่ห้อ Swagelok ใช้เตาเผาอุณหภูมิสูง digital electric melting furnace 1400W 2000F ยี่ห้อ Toauto การชั่งน้ำหนักสาร ใช้เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่งของ DKSH รุ่น AND GR-200 การปิเปตสาร ปริมาณน้อยใช้ไมโครปิเปต ยี่ห้อ Optipette ขนาด 0.1-2 μL , ยี่ห้อ RAININ Pipet-Lite XLS ขนาด 0.5-10 μL , 2-20 μL , 20-200 μL และ ยี่ห้อ BOECO Germany ขนาด 100-1000 μL สำหรับสาร ปริมาณมาก (> 1 mL) ใช้ graduate pipette ชนิดแก้ว ยี่ห้อ HBG ประเทศเยอรมนี และการทำให้ สารแห้ง ใช้เครื่องปั๊มสุญญากาศ (diaphragm vacuum pump) รุ่น JK-DVP-0.5A (JKI) และเตาเผา ความร้อนสูง (muffle furnace) โดยใช้เครื่องยี่ห้อ carbolite รุ่น CWF

2.2 วิธีการทดลอง

2.2.1. การสังเคราะห์ พิสัจน์เอกลักษณ์ของของเหลวไอออนิกในกลุ่มอิมิดาโซเลียม

2.2.1.1 การสังเคราะห์ 1-butyl-3-methylimidazolium chloride, [BMIM]Cl

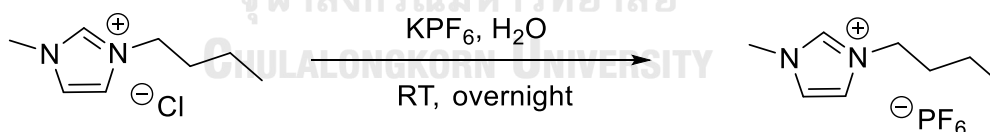


รูปที่ 2.1 แผนภาพการสังเคราะห์ 1-butyl-3-methylimidazolium chloride, [BMIM]Cl

ใช้วิธีการตามเอกสารอ้างอิง⁴² กล่าวคือนำสารละลายผสมของ 1-methylimidazole (3.2 mL, 40 mmol) และ 1-chlorobutane (5.4 mL, 52 mmol) ในตัวทำละลาย acetonitrile (4 mL) มาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 °C ภายใต้บรรยากาศที่มีแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 48 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดเวลาดังกล่าวพบว่าของผสมแยกเป็น 2 ชั้น จากนั้นทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง แล้วนำของผสมที่ได้มาระเหยตัวทำละลายภายใต้สุญญากาศก่อนนำมาล้างด้วย ethyl acetate (5 mL) 3 ครั้ง รินชั้น ethyl acetate ออก ล้างตามด้วย ether และทำให้แห้งภายใต้สุญญากาศ พบว่าได้ของเหลวใสสีเหลืองอ่อน น้ำหนัก 6.2 กรัม (ร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่ได้ = 96%) พิสัจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค ¹H NMR ในตัวทำละลาย DMSO-*d*₆ และ MALDI-TOF MS (ดูรายละเอียดในบทที่ 3 หัวข้อ 3.1.1)

2.2.1.2 การสังเคราะห์ 1-butyl-3-methylimidazolium

hexafluorophosphate, [BMIM]PF₆

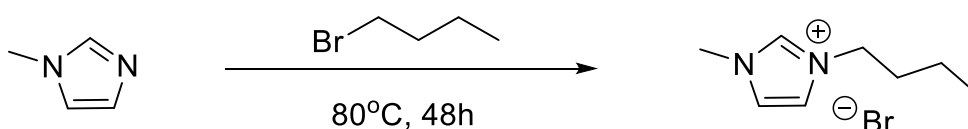


รูปที่ 2.2 แผนภาพการสังเคราะห์ 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, [BMIM]PF₆

ใช้วิธีการตามเอกสารอ้างอิง⁴² โดยผสม 1-butyl-3-methylimidazolium chloride (5.0 g, 28.7 mmol) (หัวข้อ 2.2.1.1) และ potassium hexafluorophosphate (5.3 g, 28.7 mmol) ในน้ำ (40 mL) คนสารละลายที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 12 ชั่วโมง สกัดของผสมที่ได้ด้วย dichloromethane (5 mL) และล้าง ด้วยน้ำกลั่น (5 mL) 3 ครั้ง นำชั้นของสารอินทรีย์มาทำให้ปราศจากน้ำด้วย anhydrous magnesium sulfate กรอง และทำสารที่กรองได้ให้แห้งภายใต้สุญญากาศพบว่าได้

ของเหลวสีเหลืองหนัก 7.7 กรัม (ร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่ได้ = 95%) พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค ^1H NMR ในตัวทำละลาย DMSO- d_6 และ MALDI-TOF MS (ดูรายละเอียดในบทที่ 3 หัวข้อ 3.1.1)

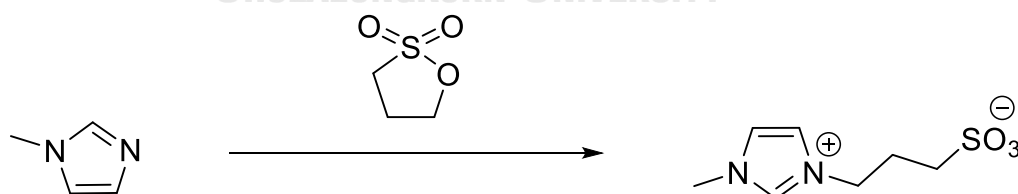
2.2.1.3 การสังเคราะห์ 1-butyl-3-methylimidazolium bromide, [BMIM]Br



รูปที่ 2.3 แผนภาพการสังเคราะห์ 1-butyl-3-methylimidazolium bromide, [BMIM]Br

ใช้วิธีการตามเอกสารอ้างอิง⁴³ โดยนำสารละลายผสมของ 1-methylimidazole (1.6 mL, 20 mmol) และ 1-bromobutane (2.6 mL, 24 mmol) มาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 °C ภายใต้บรรยากาศที่มีแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 48 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดเวลาดังกล่าวพบว่าของผสมแยกเป็น 2 ชั้น จากนั้นทำให้เย็นลงถึงอุณหภูมิห้อง แล้วนำของผสมที่ได้มาระเหยตัวทำละลายภายใต้สุญญากาศก่อนนำมาล้างด้วย ethyl acetate (5 mL) 3 ครั้ง รินชั้น ethyl acetate ออก ตามด้วย ether ระเหยตัวทำละลายออก และทำให้แห้งภายใต้สุญญากาศ พบว่าได้ของเหลวสีเหลืองอ่อนน้ำหนัก 4.5 กรัม (ร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่ได้ = 97%) พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค ^1H NMR ในตัวทำละลาย DMSO- d_6 และ MALDI-TOF MS (ดูรายละเอียดในบทที่ 3 หัวข้อ 3.1.1)

2.2.1.4 การสังเคราะห์ 1-methylimidazolium-3-propylsulfonate, MIMC₃SO₃

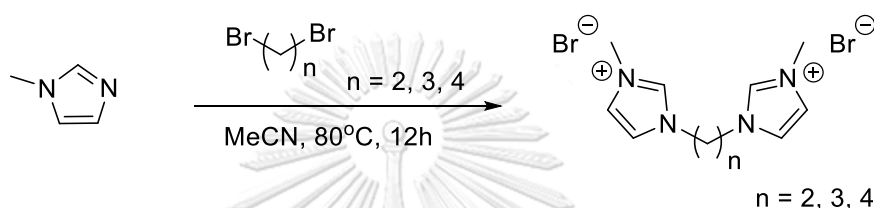


รูปที่ 2.4 แผนภาพการสังเคราะห์ 1-methylimidazolium-3-propylsulfonate, MIMC₃SO₃

ใช้วิธีการตามเอกสารอ้างอิง⁴⁴ โดยนำสารละลายผสมของ 1-methylimidazole (1.18 mL, 15 mmol) และ 1,3-propane sultone (1.32 mL, 15 mmol) มาผสมกันในอุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดเวลาดังกล่าว นำของผสมที่ได้มาล้างด้วย ethyl acetate (5 mL) 3 ครั้ง

ริน ethyl acetate ออก อบที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าได้ของแข็งใสไม่มีสี น้ำหนัก 2.8 กรัม (ร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่ได้ = 91%) พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค ^1H NMR ใน ตัวทำละลาย DMSO- d_6 และ MALDI-TOF MS (ดูรายละเอียดในบทที่ 3 หัวข้อ 3.1.1)

2.2.1.5 การสังเคราะห์ 1,1'-(ethane-1,2-diyl)bis(3-methyl-1H-imidazol-3-ium) dibromide, [MIMC₂MIM]Br, 1,1'-(propane-1,2-diyl)bis(3-methyl-1H-imidazol-3-ium) dibromide, [MIMC₃MIM]Br และ 1,1'-(butane-1,2-diyl)bis(3-methyl-1H-imidazol-3-ium) dibromide, [MIMC₄MIM]Br



รูปที่ 2.5 แผนภาพการสังเคราะห์ [MIMC₂MIM]Br, [MIMC₃MIM]Br และ [MIMC₄MIM]Br

นำสารละลายผสมของ 1-methylimidazole (1.16 mL, 14.7 mmol) และ 1,2-dibromoethane (0.60 mL, 7 mmol) ในตัวทำละลาย acetonitrile (1.5 mL) มาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศที่มีแก๊สไนโตรเจน จนกระทั่งของผสมแยกเป็น 2 ชั้น จากนั้นทำให้เย็นลงถึงอุณหภูมิห้อง แล้วนำของผสมที่ได้มาระเหยตัวทำละลายภายใต้สุญญากาศก่อนนำมาล้างด้วย ethyl acetate (5 mL) 3 ครั้ง รินชั้น ethyl acetate ออก ล้างตามด้วย ether และทำให้แห้งภายใต้สุญญากาศ พบว่าได้ของเหลวใสไม่มีสี น้ำหนัก 2.52 กรัม (ร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่ได้ = 102%) วิเคราะห์โครงสร้างสารประกอบด้วยเทคนิค NMR ในระบบ ^1H NMR ในตัวทำละลาย DMSO- d_6 และ MALDI-TOF MS (ดูรายละเอียดในบทที่ 3 หัวข้อ 3.1.1)

สำหรับของเหลวไอออนิกชนิดบิสอิมิดาโซเลียมอื่นสามารถสังเคราะห์ได้ในทำนองเดียวกัน

ข้อมูลการสังเคราะห์แสดงดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 แสดงการสังเคราะห์ของเหลวไอออนิกกลุ่มบิสอิมิดาโซเลียม

ของเหลวไอออนิก	1- methylimidazole	dibromoethane หรือ dibromopropane หรือdibromobutane	acetonitrile	น้ำหนัก	% yield
[MIMC ₂ MIM]Br	1.16 mL, 14.7 mmol	0.60 mL, 7 mmol	1.5 mL	2.52 g	quantitative
[MIMC ₃ MIM]Br	0.83 mL, 10.5 mmol	0.51 mL, 5 mmol	1.0 mL	1.84 g	quantitative
[MIMC ₄ MIM]Br	1.16 mL, 14.7 mmol	0.83 mL, 7 mmol	1.5 mL	2.70 g	quantitative

2.2.2. การสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-MCM-41

สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-MCM-41 ตามวิธีการในเอกสารอ้างอิง⁴⁵ โดยละลาย cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) ปริมาณ 2.4 กรัม ด้วยน้ำที่ปราศจากไอออนปริมาณ 120 กรัม ในขวดก้นกลม และกวนโดยใช้เครื่องกวน จนกระทั่งสารละลายผสมที่ได้มีลักษณะใส เติมสารละลายแอมโมเนียความเข้มข้น 25% ปริมาตร 10.24 มิลลิลิตร กวนต่อที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 นาที จากนั้นเติม tetraethyloxysilane (TEOS) ปริมาตร 10 มิลลิลิตร โดยค่อยๆ หยดอย่างช้า แล้วกวนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 1 คืน จะได้ของผสมที่มีลักษณะเป็นสารแขวนลอย นำสารแขวนลอยที่ได้มากรองและล้างด้วยน้ำที่ปราศจากไอออนและ ethanol อัตราส่วน 4:1 จนกระทั่งได้สารละลายที่เป็นกลาง (pH 7) ทำตะกอนที่ได้ให้แห้งด้วยการอบที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ตามด้วยการเผาที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง พบว่า MCM-41 ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นผงสีขาว พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD (ดูรายละเอียดในบทที่ 3 หัวข้อ 3.2)

จากนั้นจึงเตรียม Pd-MCM-41 โดยแบ่ง MCM-41 ที่สังเคราะห์ได้มา 1.00 กรัม ผสมกับ Pd(NO₃)₂·2H₂O ปริมาณ 0.25 กรัม ในน้ำที่ปราศจากไอออน ปริมาตร 2 mL เพื่อให้ได้ของผสมที่มีสัดส่วนของ Pd เป็น 10% w/w กวนต่อที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง นำมาอบที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และเผาที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าได้ผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะเป็นผงสีเทา 1.07 กรัม พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD (ดูรายละเอียดในบทที่ 3 หัวข้อ 3.2)

2.2.3. การหาภาวะที่เหมาะสมในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ-ของเหลวไอออนิกในปฏิกิริยา ดีคาร์บอกซิเลชันของกรดสเตียริก

2.2.3.1 การสร้างกราฟมาตรฐาน

2.2.3.1.1 กราฟมาตรฐานของ n-heptadecane

เตรียมตัวอย่างของ n-heptadecane ที่ช่วงความเข้มข้นครอบคลุมผลิตภัณฑ์ที่จะเกิดขึ้นใน การทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน 5 ความเข้มข้น คือ 0.5, 2.0, 5.0, 10.0 และ 15.0 mg/mL ในตัว ทำละลาย ethyl acetate และเติม n-decane เพื่อเป็นสารมาตรฐานภายใน (internal standard) ที่ความเข้มข้น 2.5 mg/mL ผสมกัน โดยให้มีปริมาตรรวม 200 μ L แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC-FID จากนั้นจึงนำอัตราส่วนของพื้นที่ใต้พีคของ n-heptadecane: n-decane มาพล็อตเป็น ฟังก์ชันของอัตราส่วนโดยมวลของ n-heptadecane: n-decane หาสมการเส้นตรงของ ตัวแปรทั้งสอง เพื่อสร้างสมการเส้นตรงโดยวิธี linear regression

2.2.3.1.2 กราฟมาตรฐานของ stearic acid

เนื่องจากการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันนั้นอาจมี stearic acid เหลืออยู่จากการทำ ปฏิกิริยา โดยสารนี้มีจุดเดือดสูงถึง 361 $^{\circ}$ C ซึ่งไม่สามารถวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีได้ โดยตรงเนื่องจากอุณหภูมิของเครื่องที่ตั้งไว้ไม่สูงพอ ดังนั้นจึงต้องทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาให้เปลี่ยนจากหมู่คาร์บอกซิลของ stearic acid ให้เป็นหมู่เอสเทอร์ แทน เพื่อให้มีจุดเดือดที่ต่ำลง โดยการแบ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้มาประมาณ 10 mg ละลายใน 20% เมทานอล-อะซิโตน 175 μ L และ trimethylsilyldiazomethane เข้มข้น 0.6 M ปริมาตร 175 μ L ผสมให้เข้ากัน จากนั้นทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 20 นาที แล้วเป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน

สร้างกราฟมาตรฐานของ stearic acid โดยเลือกใช้ความเข้มข้นของ stearic acid 4 ความ เข้มข้นคือ 1, 5, 15 และ 25 mg/mL และเติม n-decane เป็นสารมาตรฐานภายใน ความเข้มข้น 2.5 mg/mL ผสมกัน โดยให้มีปริมาตรรวม 200 μ L ด้วยเทคนิค GC-FID

2.2.3.2 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรด ไขมัน

2.2.3.2.1 การศึกษาผลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม

ในงานวิจัยนี้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาตระกูลแพลเลเดียมต่างๆ ได้แก่ Pd/C, PdCl₂, Pd(OAc)₂, Pd(PPh₃)₄ และ Pd-MCM-41 ที่สังเคราะห์ได้จาก **หัวข้อ 2.2.2** มาทดสอบการเร่งปฏิกิริยา ดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยแบ่งการทดลองออกเป็น 2 ชุดการทดลอง ได้แก่ ในกรณีที่ไม่ มีของเหลวไอออนิก และในกรณีที่มีของเหลวไอออนิก ปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันทั้งหมดกระทำใน

เครื่องปฏิกรณ์สเตนเลสแบบปิดผนึก โดยผสม stearic acid 100 mg (0.35 mmol) กับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมต่างๆ ช่างตัน (ให้มีสัดส่วนของ Pd เท่ากับ 1% โดยน้ำหนักหรือ 2.67 mol% ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd เมื่อเทียบกับ stearic acid) ในกรณีที่มีของเหลวไอออนิกจะเติมของเหลวไอออนิกชนิด [BMIM]PF₆ ปริมาณ 100 mg (0.35 mmol) ลงในเครื่องปฏิกรณ์ และนำมาให้ความร้อนในเตาไฟฟ้าแบบดิจิทัลที่ปรับอุณหภูมิไว้ที่ 300 °C และให้ความร้อนแก่เครื่องปฏิกรณ์ที่อุณหภูมิเดียวกันเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนด ทำเครื่องปฏิกรณ์ให้เย็นลงจนถึงอุณหภูมิห้อง และเปิดออกอย่างระมัดระวัง จากนั้นถ่ายเทสารจากเครื่องปฏิกรณ์ไปยังหลอดเอพเพนดอร์ฟ (eppendorf tube) โดยชะสารออกมาด้วย n-pentane และกรองเอาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งออกโดยใช้ตัวกรองชนิด syringe filter ขนาด 0.45 µm เส้นผ่านศูนย์กลาง 13 mm ยี่ห้อ GVS จากนั้นกำจัดของเหลวไอออนิกออกโดยการล้างด้วยน้ำ ทำชั้นตัวทำละลายอินทรีย์ให้ปราศจากน้ำด้วย magnesium sulfate กรองและทำให้แห้งโดยการเป่าด้วยก๊าซไนโตรเจน จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเพื่อเปลี่ยนจากหมู่คาร์บอกซิลของ stearic acid ให้เป็นหมู่เอสเทอร์แทน ตามวิธีการในหัวข้อ 2.2.3.1.2

วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยวิธี GC-MS โดยเลือกการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd(OAc)₂ ร่วมกับของเหลวไอออนิก [BMIM]PF₆ เพื่อพิสูจน์การเกิดผลิตภัณฑ์หลักโดยเทคนิคนี้สามารถบอกชนิดของผลิตภัณฑ์ต่างๆโดยใช้แมสในการวิเคราะห์เทียบกับค่าอ้างอิงที่มีข้อมูลในระบบในการเตรียมตัวอย่างมาฉัด ประกอบไปด้วยผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา 2 mg ตัวทำละลาย ethyl acetate ปริมาตร 100 µL

ในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค GC-FID เตรียมตัวอย่างที่จะนำมาฉัด ซึ่งประกอบด้วยผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาความเข้มข้น 20 mg/mL ปริมาตร 150 µL สารมาตรฐานภายใน n-decane ความเข้มข้น 20 mg/mL ปริมาตร 25 µL และเติมตัวทำละลาย ethyl acetate ปริมาตร 25 µL เพื่อให้ได้ปริมาตรรวม 200 µL และมีความเข้มข้นสุดท้ายของสารตัวอย่างเป็น 15 mg/mL และ n-decane เป็น 2.5 mg/mL โดยตั้งภาวะในการฉัด GC ดังนี้ ปริมาณสารที่ฉัดเท่ากับ 1 µL, split 50:1, อุณหภูมิ detector 280 °C, ขนาด syringe 10 µL, อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 1 mL/min และตั้งโปรแกรมอุณหภูมิ ดังนี้ อุณหภูมิ 100 °C 5 นาที เพิ่มอุณหภูมิ 5 °C/min จนถึง 170 °C ค้างไว้ 10 นาที จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิ 10 °C/min จนถึง 260 °C ค้างไว้เป็นเวลา 17 นาที รวม 55 นาที

2.2.3.2.2 การทดสอบประสิทธิภาพของของเหลวไอออนิกในการทำงานร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม

ทำการทดลองเช่นเดียวกับการทดลองในหัวข้อ 2.2.3.2.1 โดยใช้ stearic acid 100 mg (0.35 mmol) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 2.1 mg (คิดเป็น 1% Pd w/w เมื่อเทียบกับ stearic acid) โดยของเหลวไอออนิกที่นำมาใช้ในการเปรียบเทียบคือ [BMIM]Cl, [BMIM]Br, MIMC_3SO_3 , [MIMC₂MIM]Br, [MIMC₃MIM]Br และ [MIMC₄MIM]Br โดยควบคุมน้ำหนักของของเหลวไอออนิกแต่ละชนิดเท่ากันคือ 100 mg แล้วนำไปให้ความร้อนในเครื่องปฏิกรณ์สแตนเลสแบบปิดผนึกที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ก่อนจะนำผลิตภัณฑ์มาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC-FID

2.2.3.2.3 การหาปริมาณของของเหลวไอออนิกที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา

ทำการทดลองเช่นเดียวกับการทดลองข้อที่ 2.2.3.2.1 โดยใช้ stearic acid 100 mg (0.35 mmol) ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 2.1 mg (คิดเป็น 1% Pd w/w เมื่อเทียบกับ stearic acid) และของเหลวไอออนิก [BMIM]PF₆ ที่ปริมาณต่างๆ ได้แก่ 1, 50 และ 75 mg แล้วนำไปให้ความร้อนในเครื่องปฏิกรณ์สแตนเลสแบบปิดผนึกที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ก่อนจะนำผลิตภัณฑ์มาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC-FID

2.2.3.2.4 การหาระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม

ทำการทดลองเช่นเดียวกับการทดลองข้อที่ 2.2.3.2.1 โดยใช้ stearic acid 100 mg (0.35 mmol) ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 2.1 mg (คิดเป็น 1% Pd w/w เมื่อเทียบกับ stearic acid) และของเหลวไอออนิก [BMIM]PF₆ ปริมาณ 75 mg แล้วนำไปให้ความร้อนในเครื่องปฏิกรณ์สแตนเลสแบบปิดผนึกที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 30 นาที และ 60 นาที ก่อนจะนำผลิตภัณฑ์มาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC-FID

2.2.3.2.5 การทดสอบอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

ทำการทดลองเช่นเดียวกับการทดลองข้อที่ 2.2.3.2.1 โดยใช้ stearic acid 100 mg (0.35 mmol) ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 2.1 mg (คิดเป็น 1% Pd w/w เมื่อเทียบกับ stearic acid) และของเหลวไอออนิก [BMIM]PF₆ ปริมาณ 75 mg แล้วนำไปให้ความร้อนในเครื่องปฏิกรณ์สแตนเลสแบบปิดผนึกที่อุณหภูมิ 250 °C และ 350 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ก่อนจะนำผลิตภัณฑ์มาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC-FID

2.2.3.2.6 การทดสอบชนิดของแหล่งกำเนิดไฮโดรเจน

ทำการทดลองเช่นเดียวกับการทดลองข้อที่ 2.2.3.2.1 โดยใช้ stearic acid 100 mg (0.35 mmol) ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 2.1 mg (คิดเป็น 1% Pd w/w เมื่อเทียบกับ stearic acid) ของเหลวไอออนิก $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ ปริมาณ 75 mg และแหล่งกำเนิดไฮโดรเจนชนิดต่างๆ ได้แก่ cyclohexene ปริมาตร 50 μL (0.47 mmol) หรือ ammonium formate ปริมาณ 41.2 mg (0.65 mmol) แล้วนำไปให้ความร้อนในเครื่องปฏิกรณ์สแตนเลสแบบปิดผนึกที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

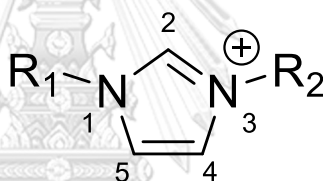


บทที่ 3

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

3.1 การสังเคราะห์ พิสัจน์เอกลักษณ์ของของเหลวไอออนิกในกลุ่มอิมิดาโซเลียม

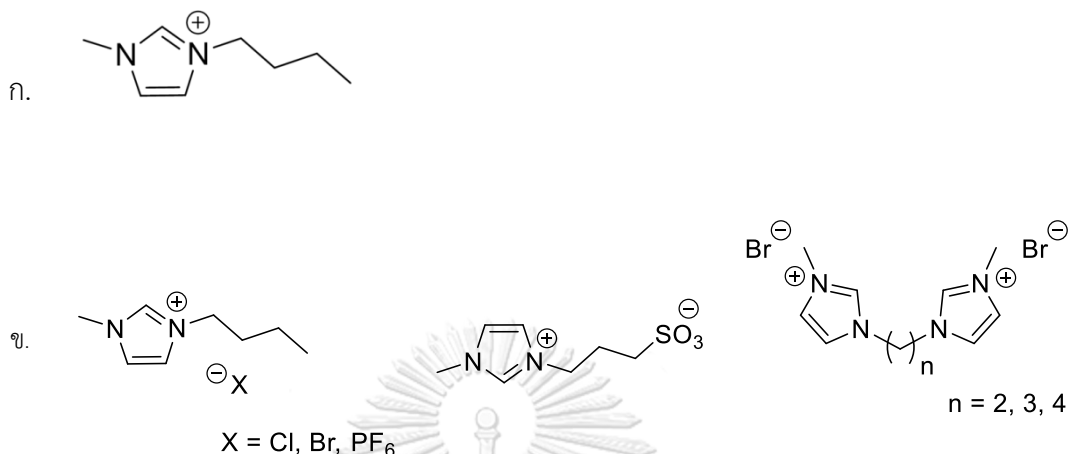
ในงานวิจัยนี้มุ่งเน้นศึกษาของเหลวไอออนิกในกลุ่มอิมิดาโซเลียม ซึ่งประกอบด้วยวงแหวนเฮเทอโรไซคลิกแคทไอออน (heterocyclic cations) ที่มีประจุบวก นิยมนำมาใช้มากในอุตสาหกรรมเนื่องจากทนต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน, มีความหนืดต่ำและสังเคราะห์ได้ง่าย และสะดวกต่อการดัดแปลงโครงสร้างเพื่อพัฒนาให้มีสมบัติต่างๆ เสนอกลไก และอธิบายบทบาทของของเหลวไอออนิกที่ดีขึ้นโดยเปลี่ยนหมู่แทนที่บนตำแหน่งที่ 1, 2 หรือ 3 ของวงอิมิดาโซเลียม ดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 โครงสร้างของหมู่อิมิดาโซเลียมที่เป็นส่วนประกอบหลักของของเหลวไอออนิก

1-Butyl-3-methyl imidazolium cation หรือ [BMIM]⁺ ดังรูปที่ 3.2 (ก) เป็นหนึ่งในของเหลวไอออนิกที่เป็นอนุพันธ์ของอิมิดาโซเลียมแคทไอออนที่นิยมใช้อย่างแพร่หลาย เนื่องจากสามารถใช้ร่วมกับโลหะทรานซิชันหลากหลายชนิดและยังเพิ่มความว่องไว ในขณะที่เดียวกันก็ยังคงให้ความจำเพาะสูงภายใต้สภาวะที่ไม่รุนแรงอย่างเช่น การทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของแอลโคई⁴⁶ เป็นต้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งมีรายงานการเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาที่เร่งด้วยแพลเลเดียมหลายปฏิกิริยาโดยของเหลวไอออนิกชนิดอิมิดาโซเลียม^{11, 35, 38} ซึ่งผู้วิจัยมีสมมติฐานว่าอิมิดาโซเลียมแคทไอออนสามารถเกิดการดีโปรโตนेट ได้เป็นคาร์บินซึ่งเป็นลิแกนด์ที่ดีของแพลเลเดียม⁴⁰ และได้เคยมีงานวิจัยที่พิสูจน์มาแล้วว่าแพลเลเดียมสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับของเหลวไอออนิกได้⁴⁰ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้เริ่มจากการสังเคราะห์ของเหลวไอออนิกที่มีโครงสร้างหลักเป็น 1-butyl-3-methylimidazolium cation, [BMIM]⁺ ที่มีไอออนลบของ halide หรือ hexafluorophosphate

หรือ sulfonate และของเหลวไอออนิกชนิดบิสอิมิดาโซเลียมที่มีสายโซ่คาร์บอนที่เชื่อมระหว่างวงอิมิดาโซเลียมที่มีความยาวแตกต่างกัน (C2-C4) ดังรูปที่ 3.2 (ข)



รูปที่ 3.2 ก. โครงสร้างของ 1-Butyl-3-methyl imidazolium cation, [BMIM]⁺ ข. โครงสร้างของของเหลวไอออนิกที่ใช้ในงานวิจัยนี้

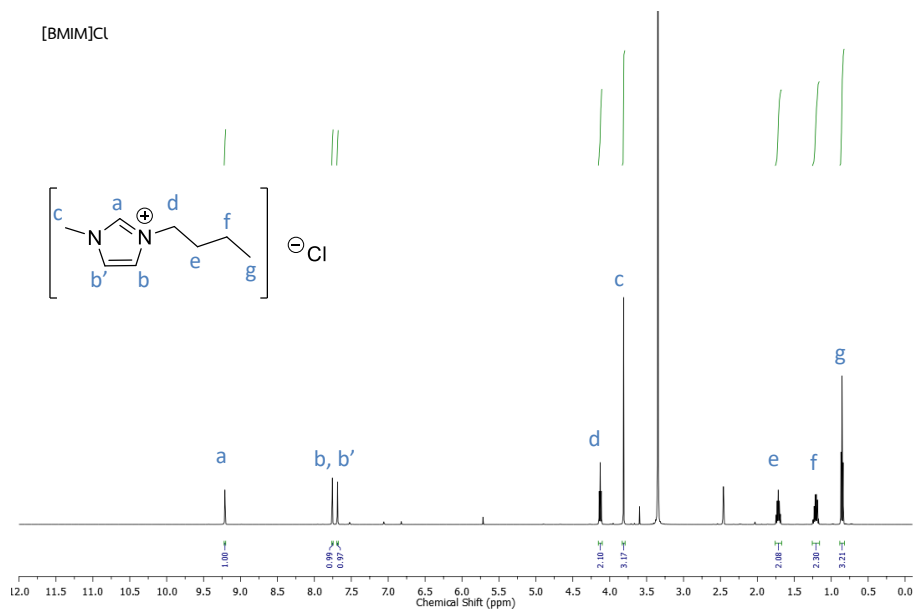
3.1.1. การสังเคราะห์ 1-butyl-3-methylimidazolium chloride, [BMIM]Cl

การสังเคราะห์ [BMIM]Cl จากปฏิกิริยาระหว่าง N-methylimidazole กับ n-butyl chloride ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของเหลวใสสีเหลืองอ่อน น้ำหนัก 6.2 กรัม คิดเป็นร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่ได้ = 96% สามารถพิสูจน์เอกลักษณ์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเทคนิค MALDI-TOF MS พบสัญญาณของผลิตภัณฑ์ที่ $m/z = 138.2$ ซึ่งสอดคล้องกับผลการคำนวณ m/z ของ $C_8H_{15}N_2^+ = 139.1$ ([M-Cl]⁺) และจากการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, δ, ppm) พบสัญญาณดังนี้ 9.20 (s, 1H), 7.78 (d *J* = 1.4 Hz, 1H), 7.71 (d *J* = 1.1 Hz, 1H), 4.16 (t *J* = 7.2 Hz, 2H), 3.85 (s, 3H), 1.81 – 1.69 (m, 2H), 1.32 – 1.18 (m, 2H), 0.90 (t *J* = 7.4 Hz, 3H) ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างของผลิตภัณฑ์ และยืนยันได้ว่าสามารถสังเคราะห์ [BMIM]Cl ได้จริงดังรูปที่

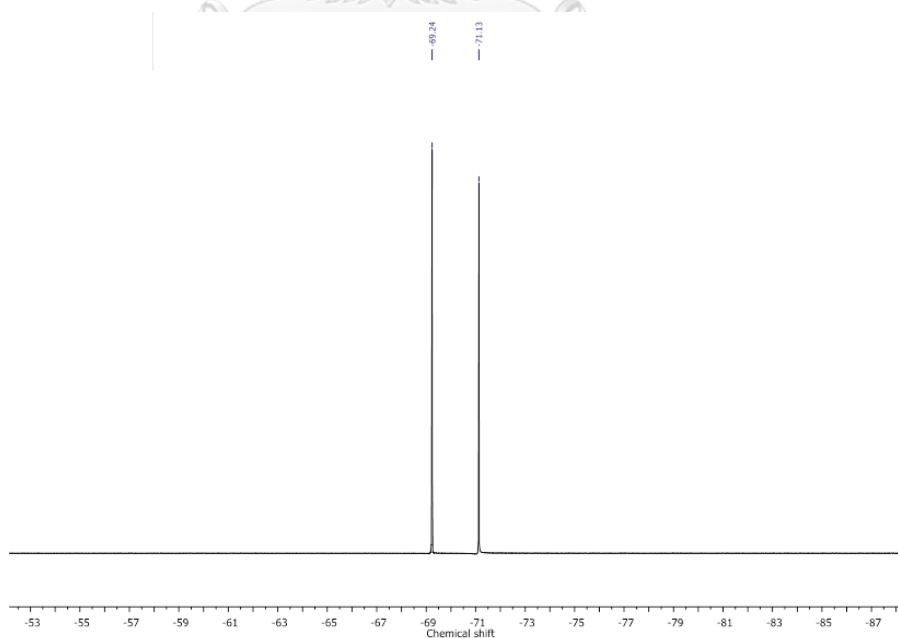
3.3

จากนั้นจึงได้แลกเปลี่ยนแอนไอออนจาก Cl⁻ เป็น PF₆⁻ โดยใช้ KPF₆ ได้ผลิตภัณฑ์ [BMIM]PF₆ เป็นของเหลวสีเหลืองหนัก 7.7 กรัม คิดเป็นร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่ได้ = 95% สามารถพิสูจน์เอกลักษณ์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเทคนิค MALDI-TOF MS พบสัญญาณของผลิตภัณฑ์ที่ $m/z = 138.1$ ซึ่งสอดคล้องกับผลการคำนวณ m/z ของ $C_8H_{15}N_2^+ = 139.2$ ([M-PF₆]⁺) ยืนยันโครงสร้าง

ด้วยเทคนิค ^{19}F NMR (376 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ , ppm) ซึ่งพบสัญญาณที่ -70.18 (d, $^1J_{\text{FP}} = 711.3$ Hz) ซึ่งพิสูจน์ได้ว่าการแลกเปลี่ยนไอออนเป็น PF_6^- ได้ และยืนยันได้ว่าสามารถสังเคราะห์ $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ ได้จริงดังรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.3 ^1H NMR ของ 1-butyl-3-methylimidazolium chloride, $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$)



รูปที่ 3.4 ^{19}F NMR ของ 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ (376 MHz, $\text{DMSO-}d_6$)

สำหรับของเหลวไอออนิกชนิดอื่นสามารถสังเคราะห์ได้ในทำนองเดียวกัน ข้อมูลการสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 3.1

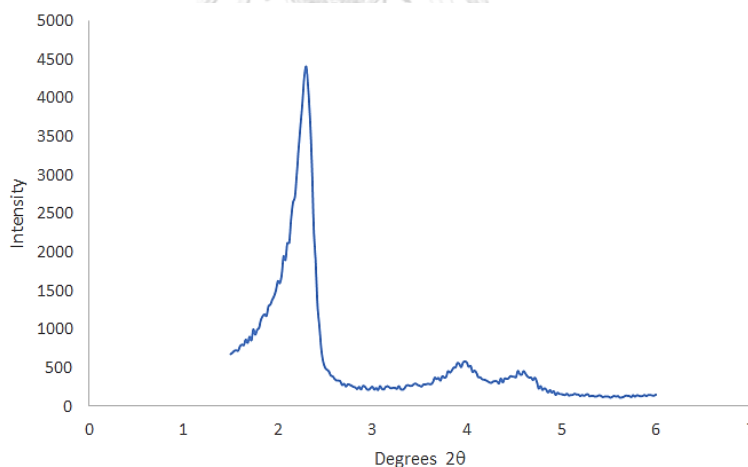
ตารางที่ 3.1 แสดงข้อมูลของของเหลวไอออนิกชนิดต่าง ๆ ที่สังเคราะห์ได้

ชื่อย่อ	ชื่อ	ร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่ได้ (%yield)	มวลต่อประจุ (m/z)		¹ H NMR
			MALDI-TOF MS	จากการคำนวณ	
[BMIM]Cl	1-butyl-3-methylimidazolium chloride	96	138.2	139.1	9.20 (s, 1H), 7.78 (d <i>J</i> = 1.4 Hz, 1H), 7.71 (d <i>J</i> = 1.1 Hz, 1H), 4.16 (t <i>J</i> = 7.2 Hz, 2H), 3.85 (s, 3H), 1.81 – 1.69 (m, 2H), 1.32 – 1.18 (m, 2H), 0.90 (t <i>J</i> = 7.4 Hz, 3H)
[BMIM]PF ₆	1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate	95	138.1	139.1	9.07 (s, 1H), 7.73 (d <i>J</i> = 1.7 Hz, 1H), 7.66 (d <i>J</i> = 1.6 Hz, 1H), 4.15 (t <i>J</i> = 7.2 Hz, 2H), 3.84 (s, 3H), 1.82 – 1.70 (m, 2H), 1.33 – 1.19 (m, 2H), 0.90 (t <i>J</i> = 7.4 Hz, 3H)
[BMIM]Br	1-butyl-3-methylimidazolium bromide	97	138.1	139.1	9.09 (s, 1H), 7.73 (d <i>J</i> = 1.8 Hz, 1H), 7.67 (d <i>J</i> = 1.7 Hz, 1H), 4.12 (t <i>J</i> = 7.2 Hz, 2H), 3.81 (s, 3H), 1.76 – 1.68 (m, 2H), 1.26 – 1.17 (m, 2H), 0.86 (t <i>J</i> = 7.4 Hz, 3H)
MIMC ₃ SO ₃	1-methylimidazolium-3-propylsulfonate	91	204.3	204.0	9.08 (s, 1H), 7.77 (t <i>J</i> = 1.8 Hz, 1H), 7.68 (t <i>J</i> = 1.7 Hz, 1H), 4.29 (t <i>J</i> = 6.9 Hz, 2H), 3.84 (s, 3H), 2.40 (t <i>J</i> = 7.2 Hz, 2H), 2.12 – 2.03 (m, 2H)
[MIMC ₂ MIM]Br	1,1'-(ethane-1,2-diy)bis(3-methyl-1 <i>H</i> -imidazol-3-ium) dibromide	quantitative	190.3	192.1	9.03 (s, 2H), 7.72 (t <i>J</i> = 1.7 Hz, 2H), 7.60 (d <i>J</i> = 1.4 Hz, 2H), 4.67 (s, 4H), 3.84 (s, 6H)
[MIMC ₃ MIM]Br	1,1'-(propane-1,2-diy)bis(3-methyl-1 <i>H</i> -imidazol-3-ium) dibromide	quantitative	204.4	206.1	9.10 (s, 2H), 7.73 (t <i>J</i> = 1.7 Hz, 2H), 7.70 (d <i>J</i> = 1.7 Hz, 2H), 4.19 (s, 4H), 3.83 (s, 6H), 2.37-2.30 (m, 2H)
[MIMC ₄ MIM]Br	1,1'-(butane-1,2-diy)bis(3-methyl-1 <i>H</i> -imidazol-3-ium) dibromide	quantitative	218.4	220.2	9.08 (s, 2H), 7.72 (t <i>J</i> = 1.7 Hz, 2H), 7.68 (d <i>J</i> = 1.7 Hz, 2H), 4.16 (t <i>J</i> = 5.9 Hz, 4H), 3.81 (s, 6H), 1.73 (t, <i>J</i> = 3.0 Hz, 4H)

3.2 การสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดไขมันในงานวิจัยนี้ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมแบบต่างๆ 5 ชนิด ได้แก่ แพลเลเดียมที่รองรับบนวัสดุคาร์บอน (Pd/C), แพลเลเดียมบนตัวรองรับ MCM-41 (Pd-MCM-41), แพลเลเดียม(II) คลอไรด์ (PdCl_2), แพลเลเดียม(II) อะซิเตต ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$) และ เตตระคิส(ไดรฟีนิลฟอสฟิน)แพลเลเดียม(0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) โดยตัวเร่งแพลเลเดียมทั้งหมดหาซื้อได้ ยกเว้น ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-MCM-41 ที่จำเป็นต้องสังเคราะห์ขึ้นมรดังรายละเอียดในหัวข้อ 2.2.2

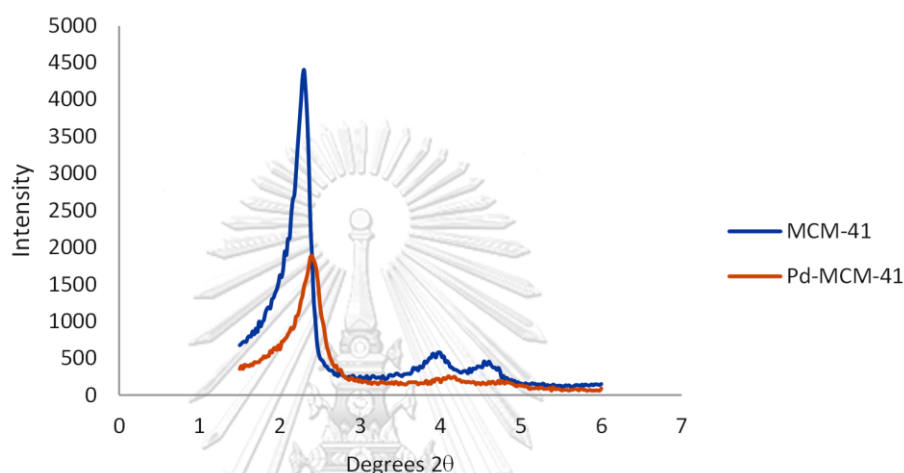
ในการสังเคราะห์วัสดุรองรับ MCM-41 พบว่า MCM-41 ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นผงสีขาว พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD ดังรูปที่ 3.5 โดยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากการสังเคราะห์ MCM-41 พบพิกที่มีการเลี้ยวเบนอย่างมากที่มุม $2\theta = 2.3^\circ$ สำหรับระนาบ d_{100} และพบจุดสูงสุดสองจุดที่มีการเลี้ยวเบนที่มีความสูงของพิกที่ต่ำที่ $2\theta = 3.98^\circ$ และ 4.54° สำหรับระนาบ d_{110} และ d_{200} ตามลำดับ ซึ่งเมื่อเทียบกับกราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ MCM-41 จากงานวิจัยอ้างอิง⁴⁷ พบว่ามีความสอดคล้องกัน จึงยืนยันได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้คือ MCM-41 จริง



รูปที่ 3.5 กราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากการสังเคราะห์ MCM-41

จากนั้นจึงนำ MCM-41 ที่สังเคราะห์ได้ข้างต้นมาเตรียม Pd-MCM-41 โดยควบคุมปริมาณของแพลเลเดียมไว้ที่ 9.1% w/w (0.85 mmol/g) พบว่าได้ผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะเป็นผงสีเทาเมื่อนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD ดังรูปที่ 3.6 (สีแดง) และเปรียบเทียบกับสัญญาณ XRD ของ MCM-41 ข้างต้น ดังรูปที่ 3.6 (สีน้ำเงิน) พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของ Pd-MCM-41 แสดงการสะท้อนที่มุม $2\theta = 2.4^\circ$, 4.1° และ 4.72° สำหรับ d_{100} , d_{110} , d_{200} ตามลำดับ สัญญาณ XRD ที่

ลดลงและลักษณะสัญญาณที่กว้างขึ้น ยืนยันว่ามีการดัดแปลง MCM-41 ทำให้โครงสร้างรูพรุนเปลี่ยนไปจากเดิม กล่าวคือ การจัดเรียงตัวในระนาบ 2 มิติของซิลิกาที่มีความเป็นระเบียบลดลง นอกจากนี้ การเปลี่ยนแปลงมุมการหักเหของระนาบ (100) ไปยังมุม 2θ ที่สูงขึ้น แสดงถึงการลดลงของช่องว่างระหว่างผลึก ซึ่งเกิดจากการแทรกตัวของอะตอม Pd เข้าไปในวัสดุรูพรุน MCM-41 และเปรียบเทียบกับงานวิจัยอ้างอิง⁴⁷ สามารถยืนยันได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ Pd-MCM-41



รูปที่ 3.6 กราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากการสังเคราะห์ Pd-MCM-41 (สีแดง) และ MCM-41 (สีน้ำเงิน) ที่สังเคราะห์

3.3 การหาภาวะที่เหมาะสมในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ-ของเหลวไอออนิกในปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดสเตียริก

ในการทดลองได้เลือก stearic acid เป็นกรณีศึกษา เนื่องจาก stearic acid เป็นกรดไขมันหลักที่พบในไขมันในธรรมชาติอย่างแพร่หลาย และไม่มีหมู่ฟังก์ชันอื่นที่อาจจะรบกวนการเกิดปฏิกิริยาและการแปลผล อีกทั้งยังมีข้อมูลให้เปรียบเทียบในเอกสารอ้างอิงเป็นจำนวนมาก

3.3.1 การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของการเกิดปฏิกิริยา

การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาดังกล่าวอาศัยเทคนิค Gas Chromatography - Flame Photometric Detector (GC-FID) ซึ่งจะสามารถตรวจสอบได้ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ โดยการหาค่าการเลือกจำเพาะของผลิตภัณฑ์ (selectivity) และค่าการเปลี่ยนไปของสารตั้งต้น (conversion) ซึ่งคำนวณได้จากสูตรต่อไปนี้²⁵

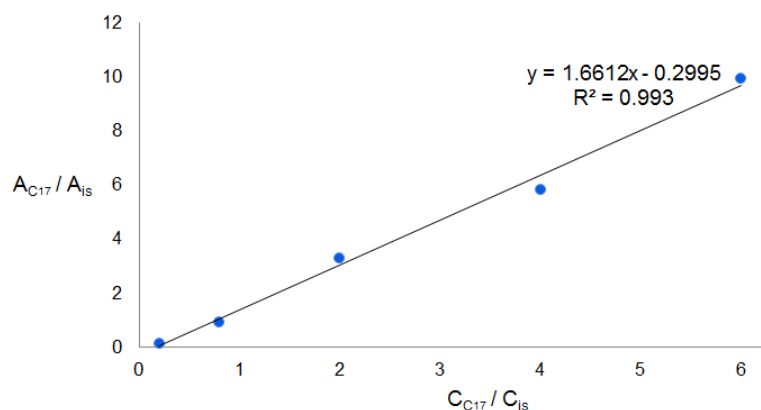
$$\%Selectivity = \frac{Peak\ area\ of\ C_{17}\ product}{Peak\ area\ of\ all\ products} \times 100$$

สมการที่ 3.1 สมการในการคำนวณค่าการเลือกจำเพาะของผลิตภัณฑ์ (selectivity)

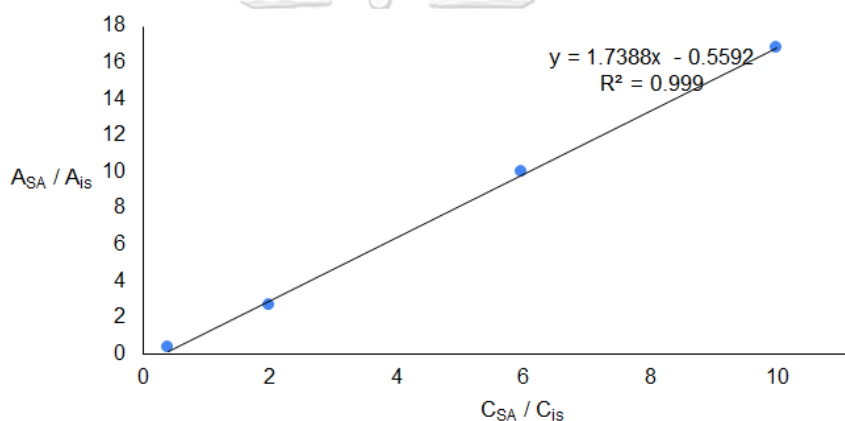
$$\%SA\ Conversion = \frac{Mol\ of\ starting\ SA - Mol\ of\ SA\ after\ complete\ reaction}{Mol\ of\ starting\ SA} \times 100$$

สมการที่ 3.2 สมการในการคำนวณค่าการเปลี่ยนไปของสารตั้งต้น (conversion)

เนื่องจากสารต่างชนิดกันจะแสดงการตอบสนองต่อการตรวจวัดไม่เท่ากัน ดังนั้นจึงจำเป็นต้องอาศัยสารมาตรฐานเป็นตัวอ้างอิง ในงานวิจัยนี้ได้สร้างกราฟมาตรฐาน (calibration curve) ด้วยวิธีสารมาตรฐานภายใน (internal standard method) โดยใช้ n-decane เป็นสารมาตรฐานภายใน (internal standard, IS) เปรียบเทียบกับสารตั้งต้น (stearic acid) และผลิตภัณฑ์ (n-heptadecane) ที่อัตราส่วนต่างๆ กัน โดยให้ปริมาณสารมาตรฐานคงที่ที่ 2.5 mg/mL ซึ่งเป็นการจำลองสภาพการวิเคราะห์จริง จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC-FID พบว่า สารมาตรฐาน n-decane แสดงพีคที่มี retention time (t_R) ประมาณ 8.0 นาที ในขณะที่ผลิตภัณฑ์ n-heptadecane พบพีคที่ t_R ประมาณ 20.6 นาที เมื่อนำอัตราส่วนพื้นที่ใต้พีคของ n-heptadecane ต่อพื้นที่ใต้พีคของ n-decane (ได้จาก GC-FID) มาพล็อตกับอัตราส่วนโดยมวลของ n-heptadecane: n-decane ได้กราฟมาตรฐานที่อธิบายได้ด้วยสมการเส้นตรง $y = 1.6612x - 0.2995$ และ $R^2 = 0.993$ ดังรูปที่ 3.7 ส่วนสารตั้งต้นได้แก่ stearic acid ให้พีคที่ t_R ประมาณ 34.6 นาที และแสดงพีคของสารเจือปนเล็กน้อยที่ t_R ประมาณ 37.1 นาที ได้กราฟมาตรฐานที่อธิบายได้ด้วยสมการเส้นตรง $y = 1.7388x - 0.5592$ และ $R^2 = 0.999$ ดังรูปที่ 3.8



รูปที่ 3.7 กราฟมาตรฐานของ n-heptadecane (C_{17}) แสดงอัตราส่วนพื้นที่ใต้พีคต่ออัตราส่วนโดยมวลเมื่อเทียบกับสารมาตรฐาน n-decane (IS)



รูปที่ 3.8 กราฟมาตรฐานของ stearic acid แสดงอัตราส่วนพื้นที่ใต้พีคต่ออัตราส่วนโดยมวลเมื่อเทียบกับสารมาตรฐาน n-decane (IS)

3.3.2 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดไขมัน

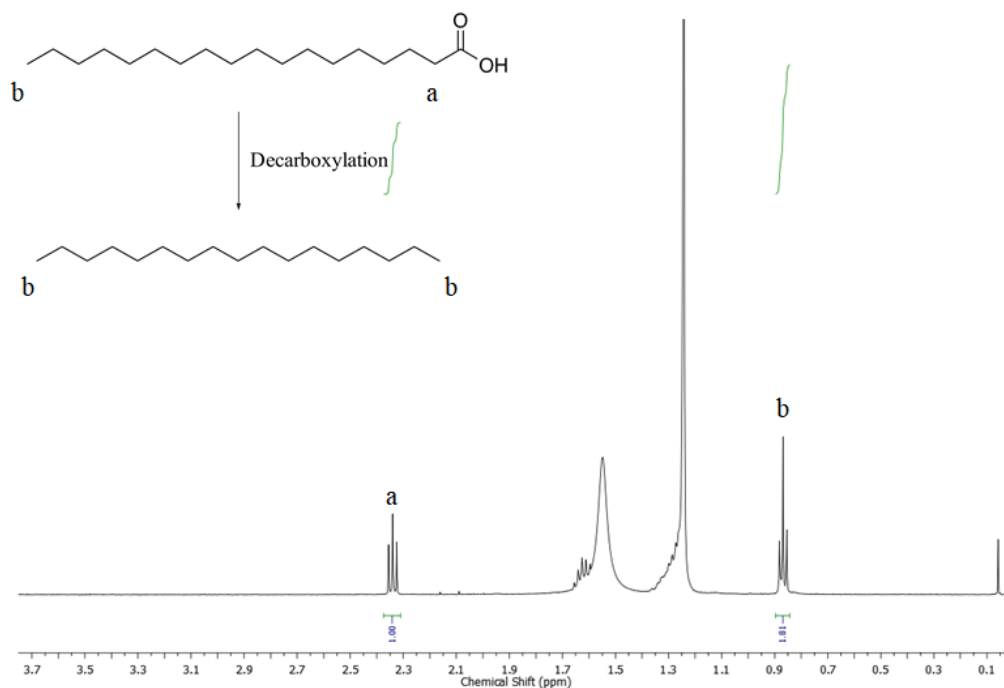
ในการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้นำ stearic acid มาทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันโดยการให้ความร้อนกับตัวเร่งปฏิกิริยาตระกูลแพลเลเดียมต่างๆ ได้แก่ Pd/C, PdCl₂, Pd(OAc)₂, Pd(PPh₃)₄ และ Pd-MCM-41 โดยเริ่มต้นจากการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งเป็นภาวะมาตรฐานที่มีผู้ทดสอบมาก่อนหน้านี้ โดยมีสองชุดการทดลอง ได้แก่ ปฏิกิริยาที่ไม่มีของเหลวไอออนิก และแบบที่มีของเหลวไอออนิกชนิด [BMIM]PF₆ โดยใช้อัตราส่วนของ stearic acid: Pd: [BMIM]PF₆ = 100: 1: 100 โดยน้ำหนัก โดยน้ำหนักของ Pd คิดเฉพาะตัว Pd ในรูปโลหะอิสระ ยังไม่รวมน้ำหนักของตัว support อื่นๆ เพื่อให้สามารถเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกันที่ปริมาณ Pd เท่ากัน ดังนั้นน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จริงจะมากกว่าตัวเลขที่แสดง

ในเบื้องต้นได้ทดสอบการเกิดปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd(OAc)₂ ในภาวะที่มีและไม่มีของเหลวไอออนิก [BMIM]PF₆ โดยใช้เทคนิค ¹H NMR โดยพิจารณาจากสัญญาณของ CH₂COOH ของ stearic acid ที่ 2.33 ppm และสัญญาณ CH₃ ของ n-heptadecane และ stearic acid ที่ 0.86 ppm ซึ่งเปอร์เซ็นต์ของการเปลี่ยนไปของสารตั้งต้นคำนวณโดยใช้สมการ ดังนี้:

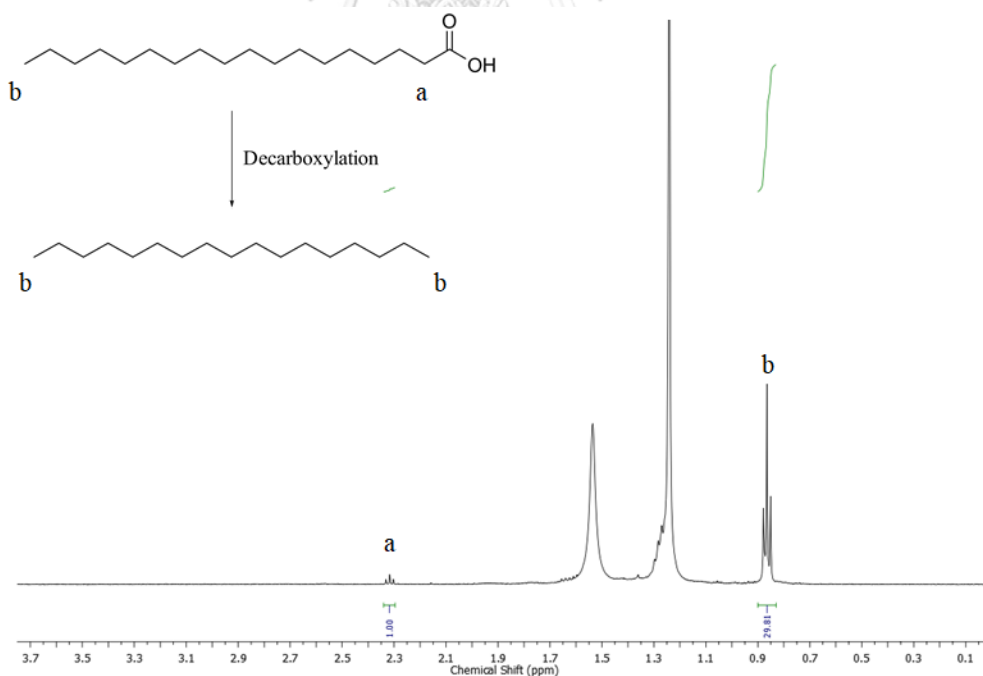
$$\text{Percent Conversion} = \frac{\text{heptadecane}}{\text{heptadecane} + \text{SA}} = \frac{0.167 \times (b - 1.5a)}{0.167 \times (b - 1.5a) + 0.5a}$$

สมการที่ 3.3 การคำนวณเปอร์เซ็นต์ของการเปลี่ยนไปของสารตั้งต้นจากสัญญาณ ¹H NMR

โดยที่ a และ b แทน อินทิเกรทของสัญญาณโปรตอนตำแหน่ง 2.33 และ 0.86 ppm ซึ่ง a คือสัญญาณโปรตอนของ CH₂ (2H) ซึ่งเป็นตำแหน่งที่อยู่ติดกับกลุ่มฟังก์ชันคาร์บอกซิลของ stearic acid และ b คือสัญญาณโปรตอน ของ CH₃ จากทั้งผลิตภัณฑ์ heptadecane (6H) และสารตั้งต้น (3H) การคำนวณนี้มีสมมติฐานว่า stearic acid เปลี่ยนไปเป็น heptadecane โดยไม่เกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงอื่น จากผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 3.9 และ รูปที่ 3.10 ซึ่งเป็น ¹H NMR สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาที่ไม่มีของเหลวไอออนิก และแบบที่มีของเหลวไอออนิก ชนิด [BMIM]PF₆ ตามลำดับ จากการคำนวณตามสมการที่ 3.3 พบว่าเปอร์เซ็นต์ของการเปลี่ยนไปของสารตั้งต้นจากปฏิกิริยาที่ไม่มีของเหลวไอออนิก มีค่า 9.4% แต่เมื่อมีของเหลวไอออนิกจะมีค่าที่เพิ่มขึ้นเป็น 90.4% จึงยืนยันได้ว่าเมื่อมีของเหลวไอออนิกจะช่วยทำให้การเกิดปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น



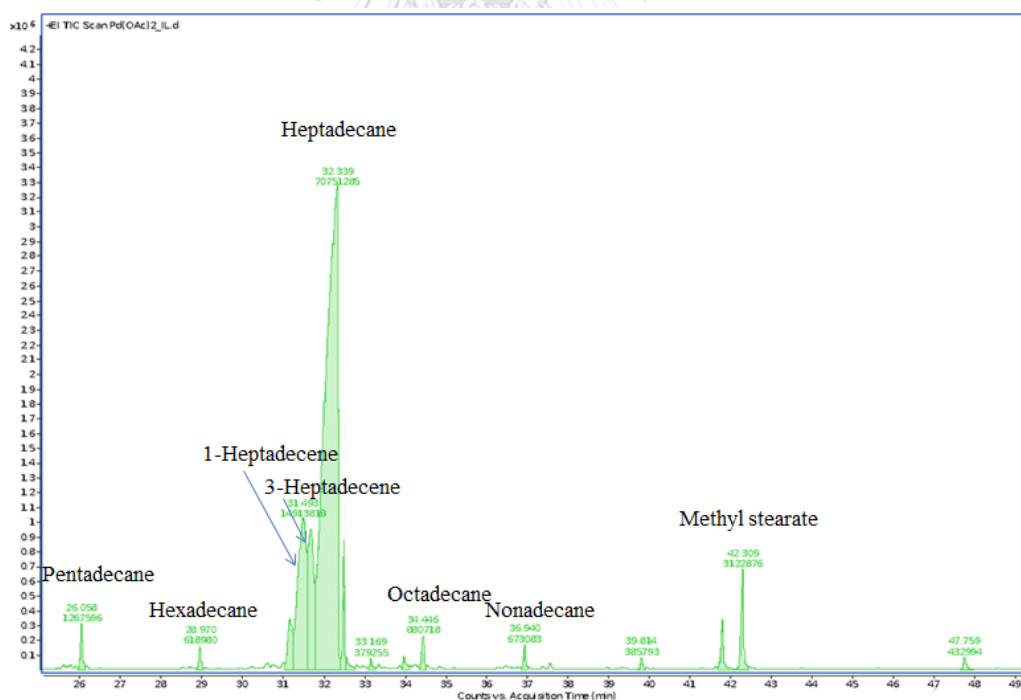
รูปที่ 3.9 สเปกตรัม ¹H NMR ของการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd(OAc)₂ เพียงอย่างเดียว



รูปที่ 3.10 สเปกตรัม ¹H NMR ของการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd(OAc)₂ ร่วมกับของเหลวไอออนิก [BMIM]PF₆

ในทางปฏิบัติ ผลที่ได้จากวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ^1H NMR จะไม่ให้ค่าที่แม่นยำนัก เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid นั้นไม่ได้เกิดเป็น n-heptadecane 100% ดังนั้นการคำนวณตามสมการ 3.3 จึงมีข้อจำกัด สามารถใช้เป็นการประมาณคร่าว ๆ เท่านั้น การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีจะแสดงพีคของผลิตภัณฑ์ที่ได้ทุกตัวจึงสามารถคำนวณและวิเคราะห์ได้อย่างแม่นยำกว่า อย่างไรก็ตาม ก็ยังมีข้อจำกัดจากการที่ไม่ได้เก็บผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สไปวิเคราะห์ด้วย

ในการยืนยันผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน สามารถทำได้โดยใช้เทคนิค Gas Chromatography – Mass Spectrometry (GC-MS) โดยเลือกการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ร่วมกับของเหลวไอออนิก $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ มีโครมาโตแกรมดังรูปที่ 3.11 ซึ่งพบว่าผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดขึ้น คือ heptadecane พบพีคที่ t_R ประมาณ 32.3 นาที และพบพีคของ methyl stearate ซึ่งมาจากสารตั้งต้นที่ผ่านการ derivatize เป็นเมทิลเอสเทอร์ด้วย trimethylsilyl diazomethane เพื่อให้วิเคราะห์ได้ง่ายขึ้นที่ t_R ประมาณ 42.3 นาที

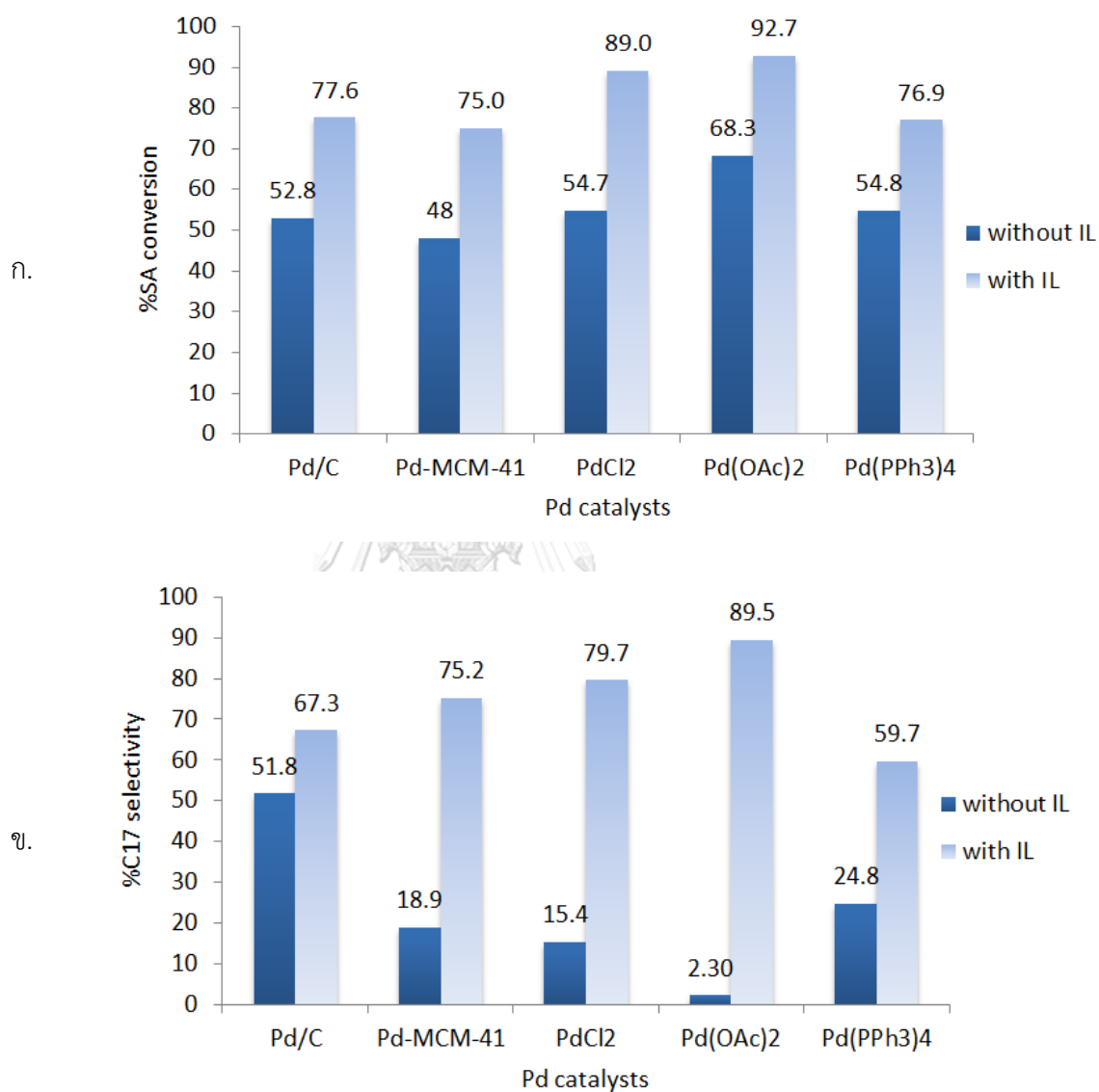


รูปที่ 3.11 โครมาโตแกรมจากเทคนิค GC-MS ของการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ร่วมกับของเหลวไอออนิก $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$

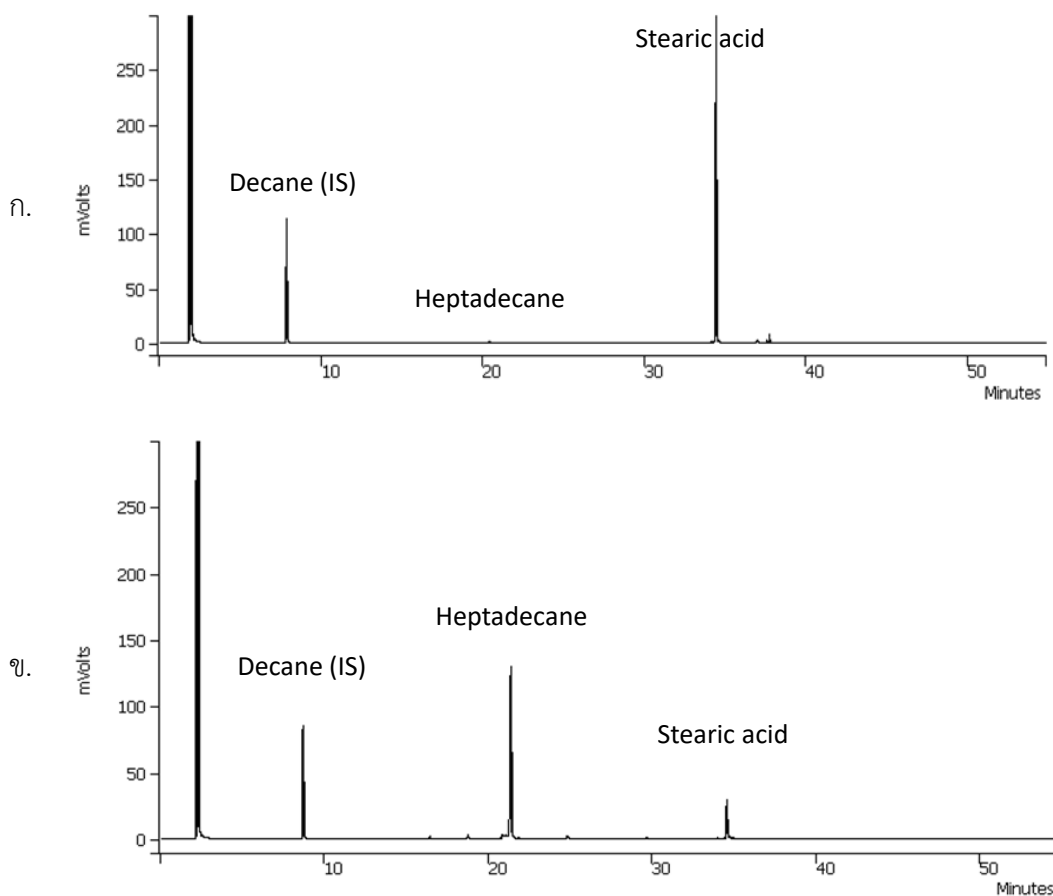
จากการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเทคนิค GC-FID สามารถนำมาคำนวณหาค่า selectivity และ conversion (สมการที่ 3.1 และ 3.2) โดยใช้สมการจากกราฟมาตรฐานที่เทียบกับ n-decane เพื่อปรับแก้การตอบสนองที่แตกต่างกันของ stearic acid และ n-heptadecane ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 3.12 (ก) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมทุกชนิดที่นำมาทดสอบแสดงความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาที่ต่ำ โดยที่เมื่อยังมีของเหลวไอออนิกอยู่ในปฏิกิริยา ซึ่งสามารถยืนยันได้จากค่า conversion ของ stearic acid โดยเมื่อไม่มีของเหลวไอออนิก ที่อยู่ในช่วง 48.0-68.3% โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ conversion สูงที่สุดคือ Pd(OAc)₂ และต่ำที่สุดคือ Pd-MCM-41 ตัวเลขนี้ให้ผลที่แตกต่างจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ¹H NMR เนื่องจากในกรณีของ NMR มีสมมติฐานว่า stearic acid ทั้งหมดเปลี่ยนเป็น n-heptadecane โดยไม่เกิดผลิตภัณฑ์อื่นข้างเคียง แต่ในความเป็นจริง อาจเกิดผลิตภัณฑ์อื่นอีก จึงไม่สามารถตรวจวัดได้ด้วยวิธีการที่ใช้ อย่างไรก็ตาม เมื่อมีของเหลวไอออนิก [BMIM]PF₆ อยู่ด้วย พบว่าค่า conversion จะดีขึ้นอยู่ในช่วง 75.0-92.7% โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Pd(OAc)₂ เมื่อร่วมกับของเหลวไอออนิก [BMIM]PF₆ จะให้ conversion ที่ดีที่สุดที่ 92.7%

ในแง่ของ selectivity เมื่อไม่มีของเหลวไอออนิก [BMIM]PF₆ อยู่ด้วยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd(OAc)₂ ให้ตัวเลขต่ำที่สุด อยู่ที่ 2.3% ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้เกิด selectivity ของผลิตภัณฑ์ที่ใกล้เคียงกันคือ Pd-MCM-41 และ PdCl₂ มีค่า selectivity ของ heptadecane อยู่ที่ 15.4% และ 18.9% ตามลำดับ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ค่า selectivity ค่อนข้างสูงคือ Pd(PPh₃)₄ และ Pd/C อยู่ที่ 24.8% และ 51.8% ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นได้ว่าการทำปฏิกิริยาในภาวะดังกล่าวโดยไม่มีของเหลวไอออนิกร่วมด้วย ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นนั้นมี selectivity ในการเกิด heptadecane ที่ค่อนข้างต่ำ แสดงว่า stearic acid ที่เกิดปฏิกิริยาไปไม่ได้เปลี่ยนไปเป็น heptadecane ทั้งหมด แต่เมื่อทำการทดลองในสภาวะที่มีของเหลวไอออนิก [BMIM]PF₆ อยู่ด้วย พบว่า selectivity มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน โดยมีค่า selectivity ของ heptadecane เรียงจากน้อยไปมากดังนี้ Pd(PPh₃)₄ (59.7%), Pd/C (67.3%), Pd-MCM-41 (75.2%), PdCl₂ (79.7%) และ Pd(OAc)₂ (89.5%) ตามลำดับดังแสดงในรูปที่ 3.12 (ข) ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดที่สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาที่ได้ผลิตภัณฑ์ที่มี selectivity ของ n-heptadecane สูงสุด และมี conversion ของ stearic acid สูงที่สุดคือ Pd(OAc)₂ ที่ใช้ร่วมกับ [BMIM]PF₆ ซึ่งแตกต่างจาก Pd(OAc)₂ ที่ไม่มี [BMIM]PF₆ อยู่ด้วยอย่างมาก

จึงเป็นการแสดงให้เห็นถึงอิทธิพลของของเหลวไอออนิกอย่างชัดเจน โดยตัวอย่างของโครมาโตแกรมของระบบดังกล่าวแสดงดังรูปที่ 3.13



รูปที่ 3.12 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid ภายใต้ภาวะที่ไม่มีหรือมีของเหลวไอออนิก ก. ค่า conversion ของ stearic acid ข. ค่า selectivity ของ heptadecane

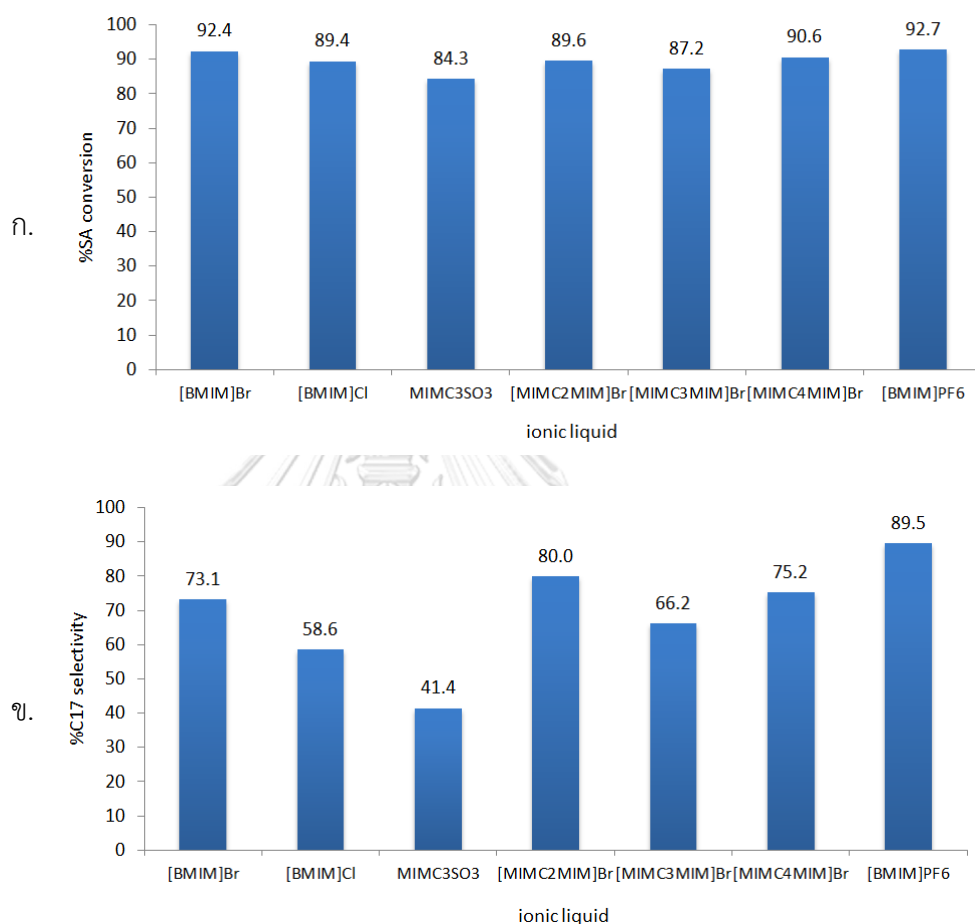


รูปที่ 3.13 โครมาโตแกรมของการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ก. ปราศจากของเหลวไอออนิก [BMIM]PF₆ ข. มีของเหลวไอออนิก [BMIM]PF₆

3.3.3 อิทธิพลของชนิดของของเหลวไอออนิกในการทำงานร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการหาชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดในการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid ข้างต้นพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดคือ $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ที่ใช้ร่วมกับของเหลวไอออนิก [BMIM]PF₆ ซึ่งให้ conversion ของ stearic acid สูงถึง 92.7% และ selectivity ของ n-heptadecane สูงถึง 89.5% เพื่อศึกษาอิทธิพลของชนิดของของเหลวไอออนิกต่อการเกิดปฏิกิริยา ในการทดลองต่อมาจึงได้ทดสอบปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ร่วมกับของเหลวไอออนิกชนิดอื่น ได้แก่ [BMIM]Cl, [BMIM]Br, MIMC₃SO₃, [MIMC₂MIM]Br, [MIMC₃MIM]Br และ [MIMC₄MIM]Br ภายใต้ภาวะเดียวกัน ผลการทดสอบเป็นดังแสดงรูปที่ 3.14 โดยพบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ทำงานร่วมกับของเหลวไอออนิกชนิดต่างๆ ให้ค่า conversion ของ stearic acid อยู่ในช่วง 84.3%-92.7% ซึ่งอยู่ในเกณฑ์ดีและมีค่าใกล้เคียงกันทั้งหมด และแตกต่างกัน

จาก $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ที่ไม่มีของเหลวไอออนิกอยู่ด้วยอย่างชัดเจน อีกทั้งยังให้ค่า selectivity ของ n-heptadecane ที่ดีอยู่ในช่วง 41.4%-89.5% อย่างไรก็ตาม ของเหลวไอออนิกทั้ง 6 ชนิดที่ทดสอบเพิ่มเติมให้ค่า selectivity ของผลิตภัณฑ์ต่ำกว่า $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ ดังนั้นจึงเลือก $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ร่วมกับของเหลวไอออนิก $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการนำไปศึกษาในขั้นตอนต่อไป

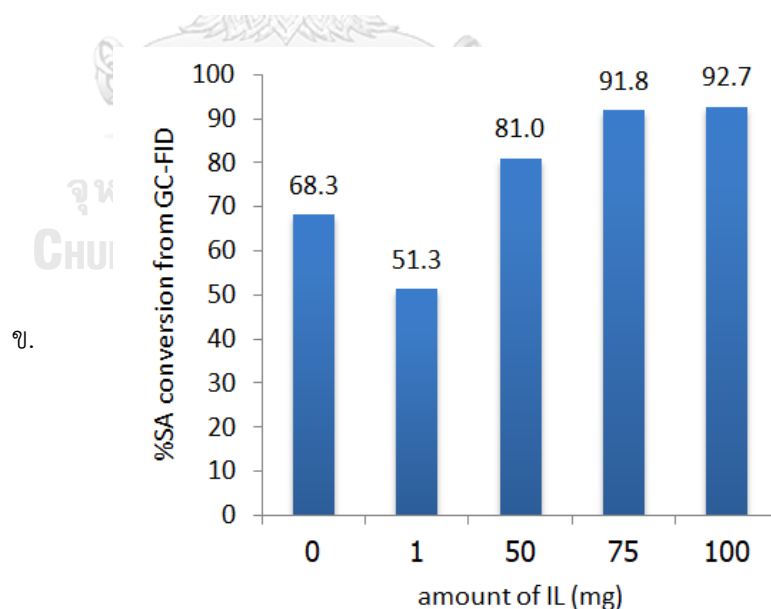
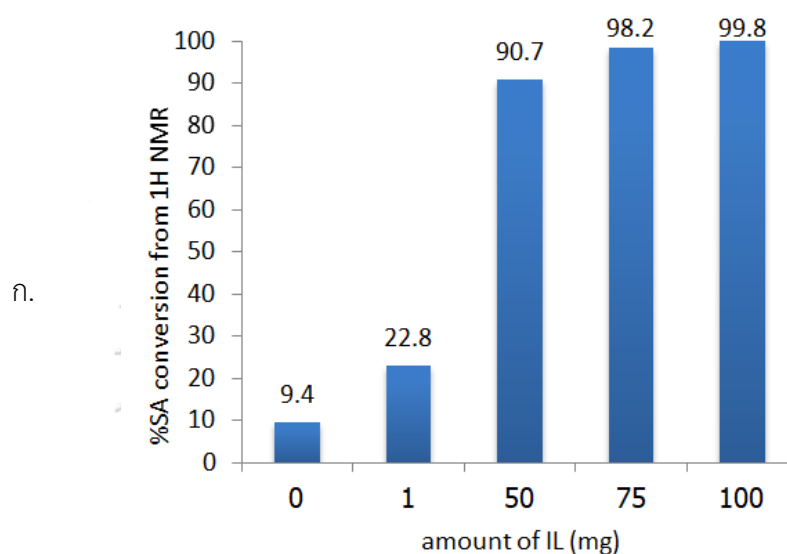


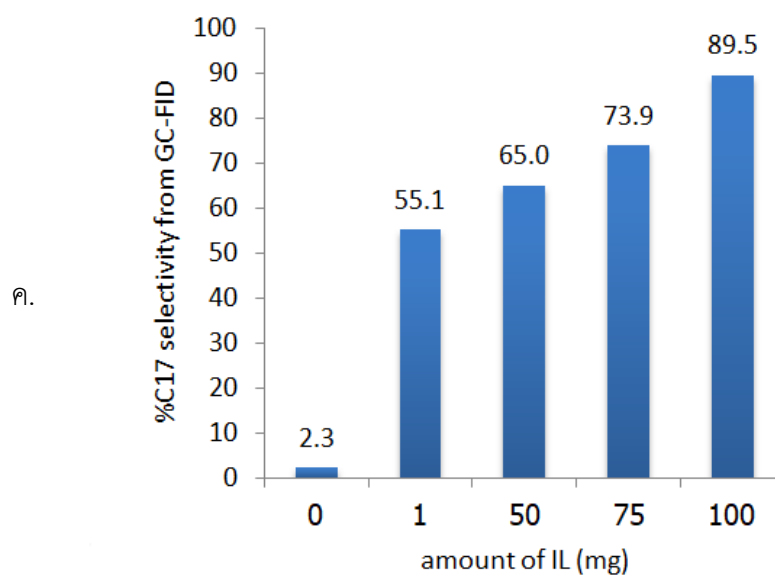
รูปที่ 3.14 การทดสอบชนิดของเหลวไอออนิกในการทำงานร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะชนิด $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ก. ค่า conversion ของ stearic acid ข. ค่า selectivity ของ heptadecane

3.3.4 ปริมาณของของเหลวไอออนิกที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา

จากการทดสอบชนิดของเหลวไอออนิกในการทำงานร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ในหัวข้อที่ผ่านมา พบว่าของเหลวไอออนิกที่ให้ประสิทธิภาพสูงสุด คือ $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ จากนั้นจึงได้ศึกษาปริมาณของของเหลวไอออนิกชนิดนี้ที่เหมาะสมกับการทำปฏิกิริยา โดยได้ทดสอบโดยใช้ของเหลวไอออนิก $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ ในปริมาณ 1, 50 และ 75 mg ดังรูปที่ 3.15 ซึ่งเทียบกับปริมาณที่ได้ทดสอบใน

ข้อ 3.3.1 และข้อ 3.3.2 ที่ใช้ของเหลวไอออนิก [BMIM]PF₆ ปริมาณ 100 mg พบว่าเมื่อลดปริมาณของของเหลวไอออนิกลง ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันทั้ง conversion และ selectivity แย่ลงไปด้วย ซึ่งจากผลทดลองปริมาณที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาโดยใช้ของของเหลวไอออนิกคือ 100 mg เป็นที่น่าสนใจว่าการเติมของเหลวไอออนิกลงไปแม้เพียงปริมาณเล็กน้อย (1 mg) จะช่วยเพิ่ม selectivity ขึ้นอย่างมากเมื่อเทียบกับไม่ได้เติม





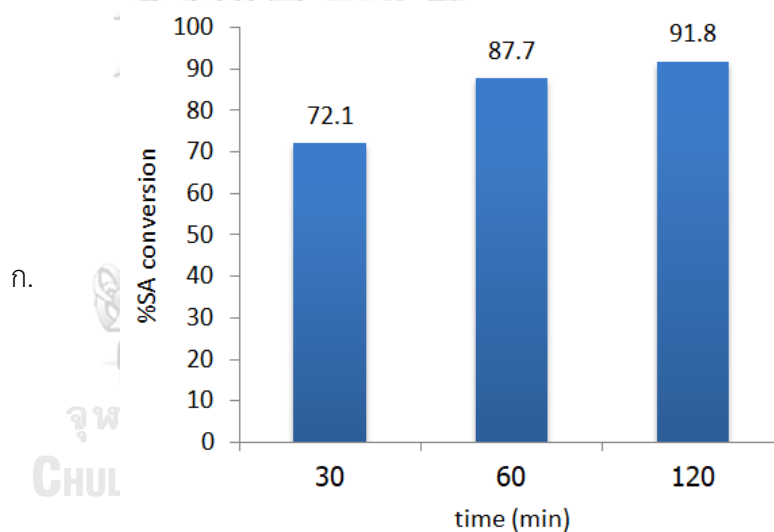
รูปที่ 3.15 การศึกษาปริมาณของของเหลวไอออนิกที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ร่วมกับ $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ ก. ค่า conversion ของ stearic acid จากเทคนิค ^1H NMR ข. ค่า conversion ของ stearic acid จากเทคนิค GC-FID ค. ค่า selectivity ของ heptadecane จากเทคนิค GC-FID

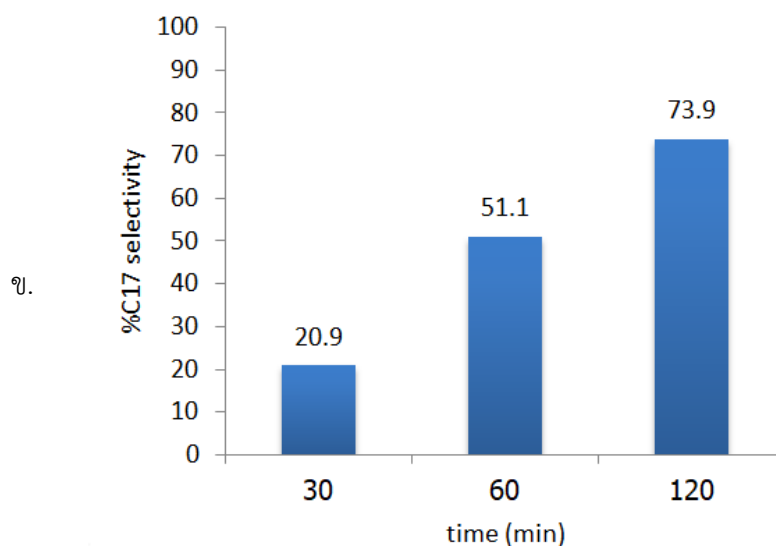
นอกจากนี้ ผู้วิจัยยังได้ตรวจสอบการเกิดผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค ^1H NMR โดยพิจารณาจากสัญญาณของ CH_2COOH ของ stearic acid ที่ 2.33 ppm และสัญญาณ CH_3 ของ n-heptadecane และ stearic acid ที่ 0.86 ppm ตาม**สมการ 3.3** ซึ่งพบว่าจะได้ตัวเลขที่แตกต่างกันเมื่อเทียบกับการวิเคราะห์โดยเทคนิค GC-FID ซึ่งได้อภิปรายไว้ก่อนหน้านี้อแล้วในหัวข้อ 3.3.2 อย่างไรก็ตาม แนวโน้มที่ได้เป็นไปในทางเดียวกัน กล่าวคือเมื่อเพิ่มปริมาณของเหลวไอออนิก %conversion ของ stearic acid จะเพิ่มขึ้น และที่ 100 mg จะให้ค่าสูงสุด แต่ไม่ได้ทำการทดลองต่อที่ปริมาณของของเหลวไอออนิกสูงกว่านี้เนื่องจากต้นทุนที่เพิ่มขึ้น ประกอบกับค่า conversion ที่ได้ก็ถือว่าเป็นที่น่าพอใจ

3.3.5 การหาระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม

จากการทดสอบที่ผ่านมาพบว่าภาวะที่ใช้ $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ร่วมกับของเหลวไอออนิก $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ ปริมาณ 100 mg ที่ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง (120 นาที) ที่อุณหภูมิ 300°C ให้ผลการทดลองที่ดีที่สุด การทดสอบถัดไปคือการนำเปรียบเทียบระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม โดยได้ทดลองลดเวลาในการทำปฏิกิริยาลง และได้ลดปริมาณของของเหลวไอออนิกลงจาก 100 mg เป็น

75 mg ด้วยเหตุผลด้านต้นทุน ประกอบกับผลที่ได้จากหัวข้อ 3.3.4 พบว่าการใช้ของเหลวไอออนิกที่ ปริมาณ 100 mg และ 75 mg ให้ผลไม่แตกต่างกันมากนัก ผลที่ได้เป็นดังแสดงในรูปที่ 3.16 พบว่าที่ ระยะเวลา 30 นาที การเกิดปฏิกิริยายังไม่สมบูรณ์ มีการเกิดผลิตภัณฑ์น้อย โดยมี conversion ของ stearic acid เป็น 72.1% และ selectivity ของ heptadecane เพียง 20.9% การที่เกิด conversion ค่อนข้างสูงแต่ selectivity ที่ต่ำอาจเกิดจากการที่มี intermediate ที่ยังถูกดูดซับอยู่บนตัวเร่ง ปฏิกิริยา ส่วนการทำปฏิกิริยาที่ใช้เวลา 60 นาที มี conversion และ selectivity เพิ่มขึ้น แต่ก็ยัง ค่อนข้างต่างจากการทำปฏิกิริยาที่ใช้เวลา 120 นาทีมาก ดังนั้นจึงสรุปว่าระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา ที่เหมาะสมคือ 120 นาที โดยไม่ได้ทดสอบที่ระยะเวลานานกว่านี้เนื่องจากต้นทุนที่เพิ่มขึ้นและจะใช้ เวลารานานเกินไป ประกอบกับค่า conversion และ selectivity ที่ได้ที่เวลา 120 นาทีก็ถือว่าเป็นที่ น่าพอใจแล้ว

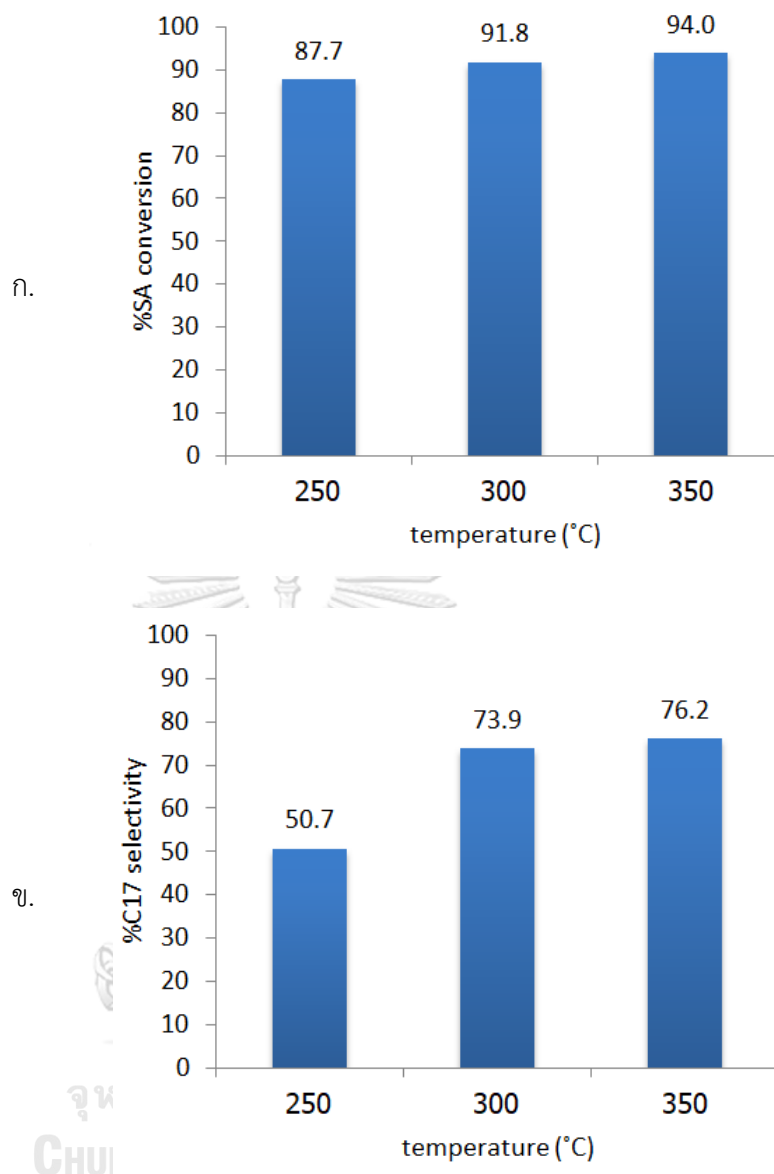




รูปที่ 3.16 การทดสอบระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ร่วมกับ $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ ก. ค่า conversion ของ stearic acid ข. ค่า selectivity ของ heptadecane

3.3.6 การหาอุณหภูมิของการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม

เมื่อเลือกเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาได้แล้วเป็น 120 นาที จึงนำภาวะดังกล่าวมาศึกษาหาอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการทำปฏิกิริยา ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 3.17 โดยพบว่าเมื่อลดอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาลงมาที่อุณหภูมิ $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ จะได้ conversion ของ stearic acid ที่ค่อนข้างสูงคือ 87.7% แต่ selectivity ของ heptadecane จะต่ำลงอยู่ที่ 50.7% และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ จะมี conversion และ selectivity เป็น 94.0 และ 76.2% ซึ่งมีค่าสูงขึ้นเล็กน้อยเมื่อเทียบกับที่ $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ แต่เนื่องจากความแตกต่างไม่มากนัก จึงเลือกใช้อุณหภูมิ $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ในการทำปฏิกิริยาต่อไป

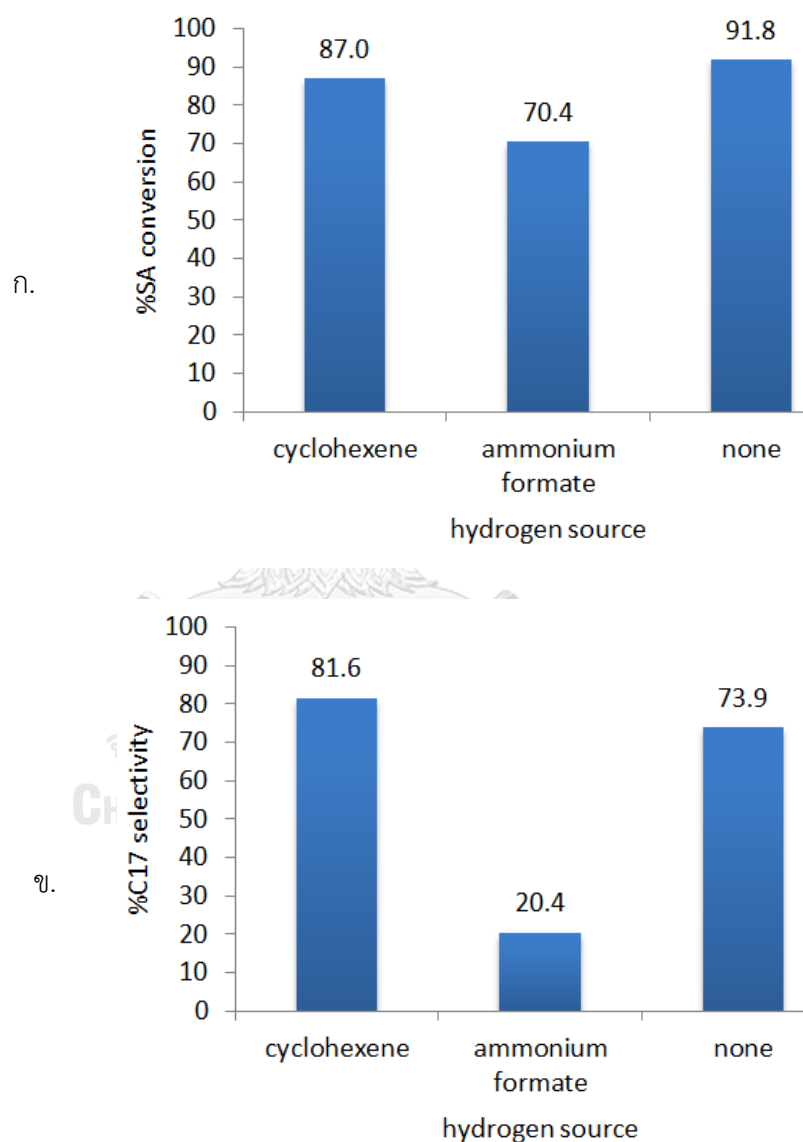


รูปที่ 3.17 การหาอุณหภูมิของการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ร่วมกับ $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ ก. ค่า conversion ของ stearic acid ข. ค่า selectivity ของ heptadecane

3.3.7 การทดสอบชนิดของแหล่งกำเนิดไฮโดรเจน

ในรายงานก่อนหน้านี้มีการศึกษาอิทธิพลของแก๊สไฮโดรเจนหรือแหล่งกำเนิดไฮโดรเจนที่สามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของการเกิดปฏิกิริยาได้⁴⁸ ซึ่งจะไปช่วยในการกระตุ้น Pd site เพื่อให้เกิดการเร่งปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน ได้ดีขึ้น โดยในงานวิจัยนี้ได้ทดลองเติมสารที่เป็นแหล่งกำเนิดไฮโดรเจน 2 ตัว คือ ไซโคลเฮกซีน (cyclohexene) และ แอมโมเนียมฟอร์มเมต (ammonium

formate) ดังรูปที่ 3.18 พบว่าไซโคลเฮกซีนช่วยให้ selectivity ของการเกิดผลิตภัณฑ์มากขึ้น มีค่า 81.6% แต่การเปลี่ยนไปของสารตั้งต้นนั้นมีค่าลดลงเล็กน้อย อยู่ที่ 87.0% ซึ่งจากตัวเลขที่ได้ยังไม่เห็นความแตกต่างอย่างชัดเจนนัก อาจจะต้องเพิ่มปริมาณของไซโคลเฮกซีนเข้าไปอีก ส่วนการเติมแอมโมเนียมฟอร์มเมตลงไปในนั้น ทำให้ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาคาร์บอกซิเลชันลดลงอย่างมากทั้งในแง่ของ conversion และ selectivity จึงไม่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาในภาวะนี้



รูปที่ 3.18 การทดสอบชนิดของแหล่งกำเนิดไฮโดรเจนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ร่วมกับ $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ ก. ค่า conversion ของ stearic acid ข. ค่า selectivity ของ heptadecane

3.4 วิจารณ์ผลการทดลองและแนวทางพัฒนาต่อไปในอนาคต

จากผลการทดลองทั้งหมดยืนยันได้ว่าการใช้ของเหลวไอออนิกร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมสามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดไขมันไปเป็นแอลเคน โดยการใช้ของเหลวไอออนิกช่วยส่งเสริมให้การทำปฏิกิริยานี้เกิดได้ดีขึ้นทั้งในแง่ของ conversion และ selectivity เมื่อเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมเพียงชนิดเดียว ซึ่งเป็นไปตามสมมติฐานของผู้วิจัยว่าของเหลวไอออนิกชนิดอิมมิดาโซเลียมสามารถช่วยเพิ่มเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ โดยที่ผ่านมาพบว่ายังไม่มีรายงานการใช้ของเหลวไอออนิกในการช่วยในการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดไขมันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ จึงถือว่าการพัฒนาระบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใหม่ เมื่อเปรียบเทียบกับประสิทธิภาพกับงานวิจัยที่ผ่านมา ดังตารางที่ 3.2 ในแง่ของ conversion และ selectivity พบว่าอยู่ในช่วงที่ยอมรับได้ แต่มีข้อดีเพิ่มเติมคือไม่จำเป็นต้องใช้ ตัวทำละลาย^{3, 10, 19, 20, 48, 49} ไม่ต้องทำภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน^{19, 20, 48, 49} หรือฮีเลียม^{3, 19} และไม่จำเป็นต้องใช้แหล่งกำเนิดไฮโดรเจนอื่นๆ เช่น กรดฟอร์มิก¹⁰ และไม่จำเป็นต้องอาศัยสารตั้งต้นที่มีพันธะคูในตำแหน่งที่จำเพาะ (เช่น oleic acid)²⁵ หรือต้องใช้แสงร่วมด้วย⁴⁹ อีกทั้งเมื่อเทียบกับงานวิจัยหลายชิ้นก่อนหน้านี้ยังพบว่าสามารถทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิที่ต่ำกว่า^{10, 25} และใช้ระยะเวลาที่น้อยกว่า^{3, 19, 20, 48}

ตารางที่ 3.2 การเปรียบเทียบผลกับงานวิจัยอื่น

Catalyst	Substrate	Metal Loading (%wt)	Solvent	Additive	Atmosphere	T (°C)	T (h)	Conv. (%)	Selectivity (%)	Reference
Pd/C	TOFA	0.9	water	2.5% formic acid	ambient	326	2	100	91	Konwar et al. ¹⁰
Ni-FSM-16	OA	1.0	-	-	ambient	350	0.5	85.7	82.5	Jiraroj et al. ²⁵
Pd/h-ZSM-5	SA, OA and PA	0.8	dodecane	-	H ₂ , 6 bar	250	3	60–85	>90	Arroyo et al. ⁴⁸
Pd/C	methyl stearate	2.7	hexane	-	H ₂ , 1.6 MPa	270	3.5	60.2 (yield)	100	Han et al. ²⁰
Pt-TiO ₂	SA	0.7	MeCN	LED (365 nm, 18 W)	H ₂ , 0.1 MPa (1 atm)	30	2	96	92	Huang et al. ⁴⁹
Pd/C	SA	1.0	dodecane	-	5% H ₂ in He, 15 bar	300	4	100 (yield)	95.2	Ford et al. ¹⁹
Pd/C	SA	1.1	dodecane	-	He, 600 kPa	300	6	100	99	Snåre et al. ³
Pd(OAc) ₂	SA	1.0	-	-	ambient	300	2	68.3	2.3	this work
Pd(OAc) ₂	SA	1.0	-	-	ambient	300	2	92.7	89.5	this work
[BMIM]PF ₆										

หมายเหตุ TOFA คือ Tall Oil Fatty Acid, OA คือ Oleic Acid, SA คือ Stearic Acid และ PA คือ Palmitic Acid

ในอนาคตคาดว่าจะสามารถพัฒนาระบบตัวเร่งปฏิกิริยานี้ให้มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่มากขึ้นได้อีก โดยการศึกษาภาวะอื่นๆ เพิ่มเติมต่อไป แนวทางพัฒนาคืออาจเปลี่ยนชนิดของของเหลวไอออนิกให้มีความหลากหลายมากขึ้น หรือเปลี่ยนทั้งของเหลวไอออนิกและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ โดยหาตัวที่จะเหมาะสมในการส่งเสริมการทำงานของกันและกัน นอกจากนี้ยังอาจทดลองปรับเปลี่ยนชนิดและปริมาณของสารเติมแต่งอื่นๆ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพ และทดสอบการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดไขมันชนิดอื่นๆ เช่น กรดโอเลอิก กรดปาล์มิติก กรดไมริสติก รวมถึงเอสเทอร์ของกรดไขมันและไตรกลีเซอไรด์ สุดท้ายควรจะทดสอบความสามารถในการนำตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมและของเหลวไอออนิกซึ่งมีราคาแพงกลับมาใช้ซ้ำด้วย



บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

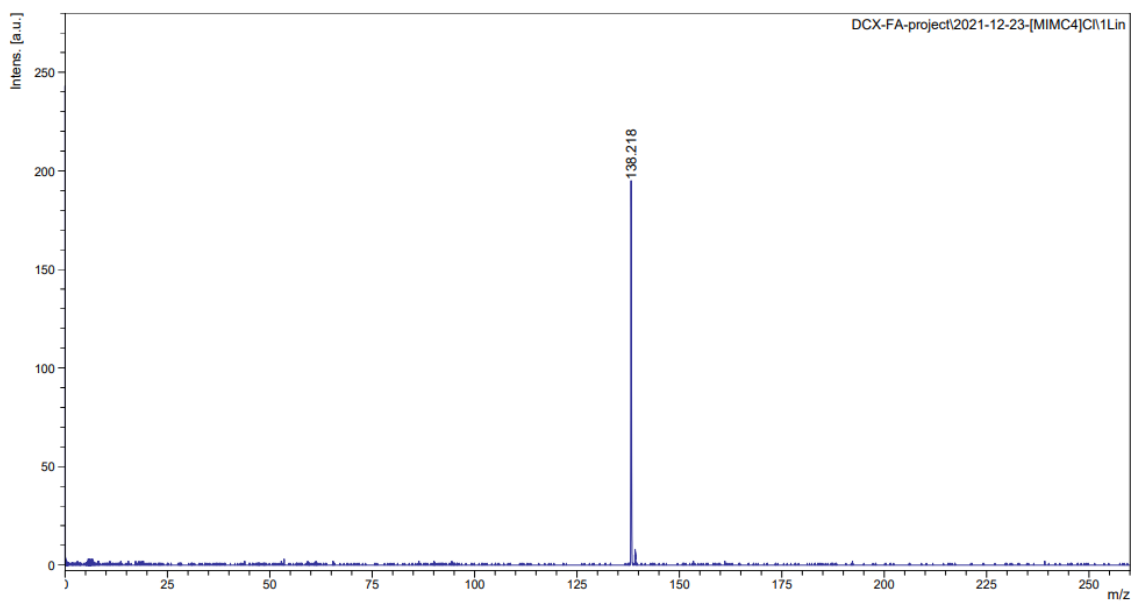
ในงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม-ของเหลวไอออนิกสำหรับการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดไขมันเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน โดยผู้วิจัยได้สังเคราะห์ของเหลวไอออนิก (IL) ในกลุ่มอิมิดาโซเลียมและบิสอิมิดาโซเลียมทั้งหมด 6 ชนิด ได้แก่ 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([BMIM]Cl), 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([BMIM]PF₆), 1-butyl-3-methylimidazolium bromide ([BMIM]Br), 1-methylimidazolium-3-propylsulfonate (MIMC₃SO₃) และบิสอิมิดาโซเลียม ได้แก่ 1,1'-(ethane-1,2-diyl)bis(3-methyl-1H-imidazol-3-ium) dibromide ([MIMC₂MIM]Br), 1,1'-(propane-1,2-diyl)bis(3-methyl-1H-imidazol-3-ium) dibromide ([MIMC₃MIM]Br) และ 1,1'-(butane-1,2-diyl)bis(3-methyl-1H-imidazol-3-ium) dibromide, ([MIMC₄MIM]Br) โดยได้ยืนยันโครงสร้างของของเหลวไอออนิกที่สังเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิค ¹H NMR และ MALDI-TOF MS

ในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมที่ใช้ในการทดลองนี้มี 5 ชนิด ได้แก่ Pd/C, PdCl₂, Pd(OAc)₂, Pd(PPh₃)₄ และ Pd-MCM-41 โดยผู้วิจัยได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-MCM-41 ขึ้นเองโดยวิธีการตามเอกสารอ้างอิง และได้ยืนยันโครงสร้างโดยใช้เทคนิค XRD

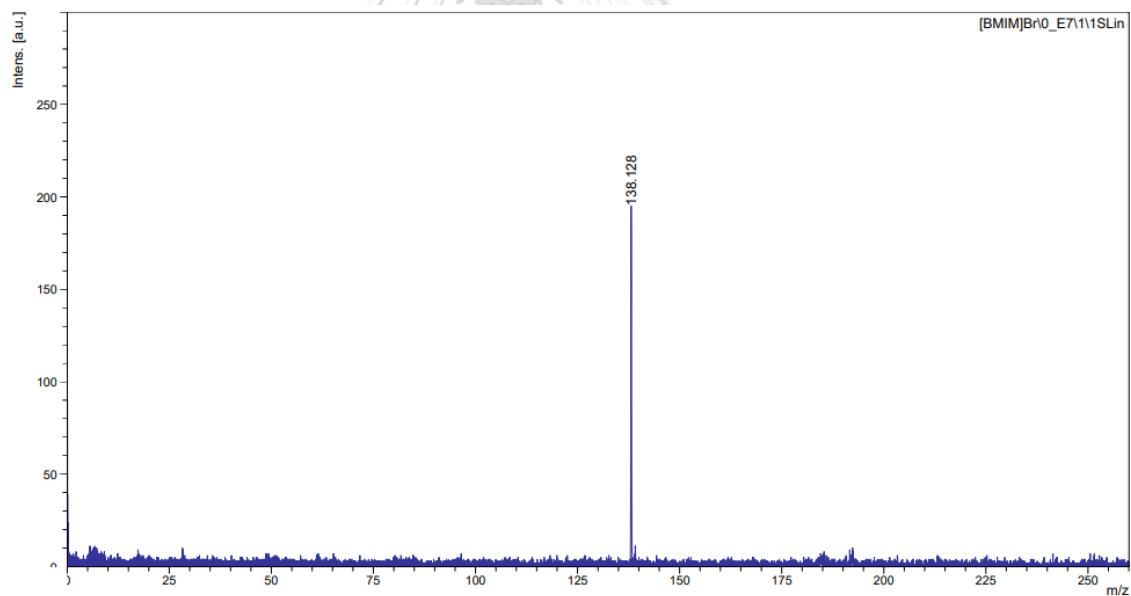
จากนั้นจึงศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ-ของเหลวไอออนิกในปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid (SA) ไปเป็น n-heptadecane โดยวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเทคนิค ¹H NMR และ GC-FID และประเมินประสิทธิภาพของการเร่งปฏิกิริยาจาก conversion และ selectivity โดยเริ่มต้นศึกษาชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 5 ชนิด ได้แก่ Pd/C, PdCl₂, Pd(OAc)₂, Pd(PPh₃)₄ และ Pd-MCM-41 ในสถานะที่ไม่มีของเหลวไอออนิกและมีของเหลวไอออนิกชนิด [BMIM]PF₆ ที่อัตราส่วน SA:Pd:IL = 100:1:100 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมที่ดีที่สุดในการทดลองนี้คือ Pd(OAc)₂ เมื่อใช้ร่วมกับของเหลวไอออนิก [BMIM]PF₆ โดยเมื่อมีของเหลวไอออนิกจะทำให้ค่า conversion ของ stearic acid เพิ่มขึ้นจาก 68.3% เป็น 92.7% และ selectivity ของการเกิด n-heptadecane เพิ่มขึ้นจาก 2.3% เป็น 89.5%

ตามลำดับ จากนั้นจึงเลือก Pd(OAc)₂ มาเพื่อทดสอบหาชนิดของของเหลวไอออนิกที่เหมาะสม โดยเปรียบของเหลวไอออนิกทั้ง 6 ชนิดที่สังเคราะห์ได้ พบว่า [BMIM]PF₆ ยังคงเป็นของเหลวไอออนิกที่มีประสิทธิภาพสูงที่สุด และเมื่อหาปริมาณของของเหลวไอออนิก ชนิดนี้ที่เหมาะสม พบว่าสามารถลดปริมาณของเหลวไอออนิกจาก 100 mg เหลือ 75 mg โดยทำให้ conversion และ selectivity ลดลงเพียงเล็กน้อย จากนั้นจึงนำภาวะดังกล่าวมาศึกษาผลของเวลาและอุณหภูมิ พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิและเวลาจะทำให้การเกิดปฏิกิริยาดีขึ้น โดยเวลาที่เหมาะสมคือ 2 ชั่วโมง และอุณหภูมิที่เหมาะสมคือ 300 °C นอกจากนี้ยังได้ศึกษาผลของการเติมแหล่งของไฮโดรเจนลงไปเพื่อช่วยเพิ่มการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอกซิเลชัน โดยพบว่าเมื่อเติมไซโคลเฮกซีนลงไป ค่า selectivity ของ heptadecane เพิ่มขึ้นเล็กน้อย ส่วนค่า conversion ของ stearic acid นั้นไม่ได้แตกต่างจากเดิมมากนัก แต่เมื่อเติมแอมโมเนียมฟอร์มเมตลงไปพบว่ามีการ conversion ของ stearic acid ที่ลดลง จึงสรุปได้ว่าแหล่งของไฮโดรเจนไม่มีผลกระทบต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าของเหลวไอออนิกช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมสำหรับปฏิกิริยาคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยให้ค่า conversion สูงสุดถึง 92.7% และ selectivity สูงสุดถึง 89.5% โดยไม่ต้องใช้ตัวทำละลายหรือสารเติมแต่งอื่น

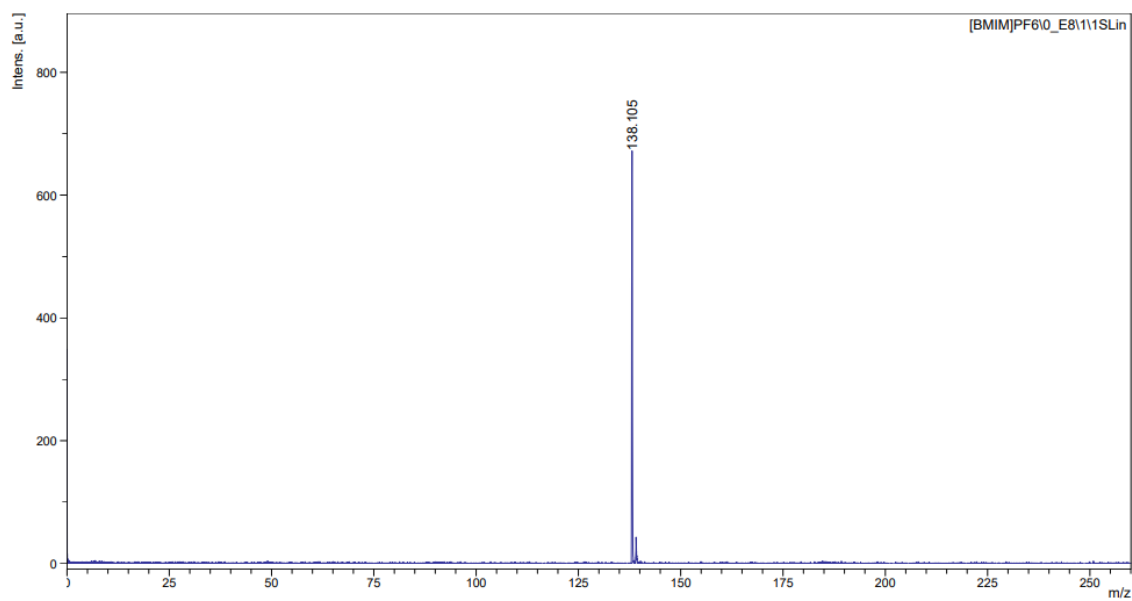
ภาคผนวก



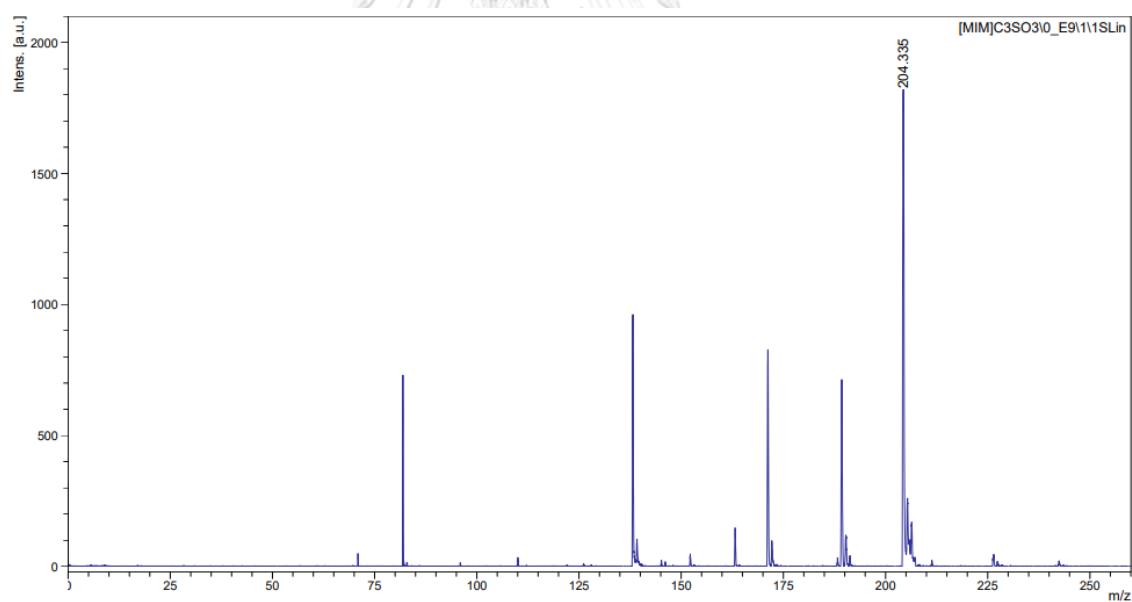
รูปที่ ผ-1 MALDI-TOF mass spectrum ของของเหลวไอออนิก [BMIM]Cl



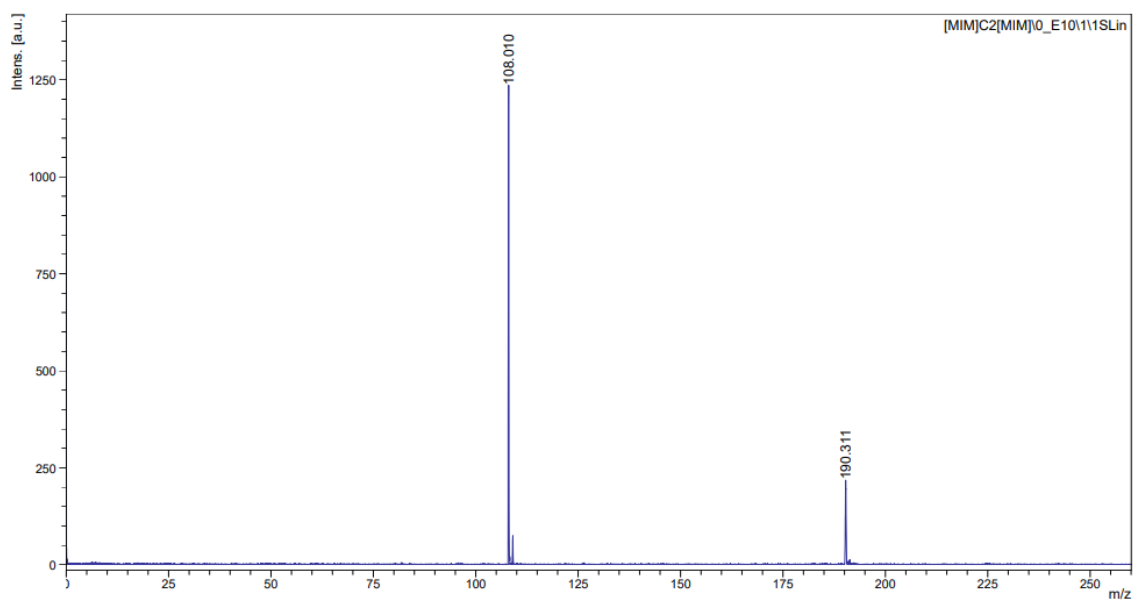
รูปที่ ผ-2 MALDI-TOF mass spectrum ของของเหลวไอออนิก [BMIM]Br



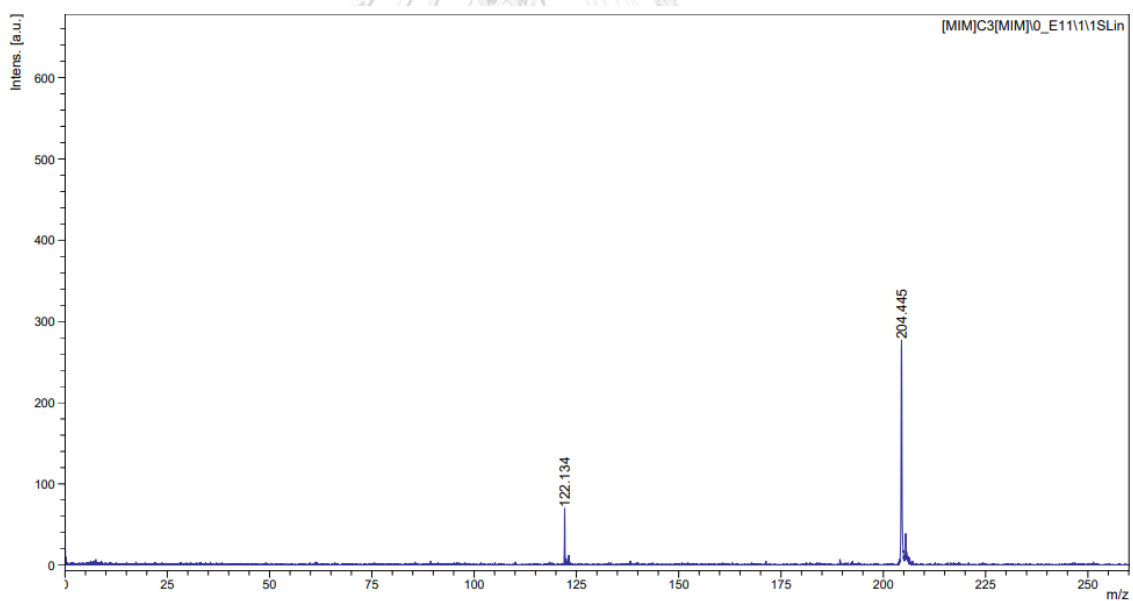
รูปที่ ผ-3 MALDI-TOF mass spectrum ของของเหลวไอออนิก [BMIM]PF₆



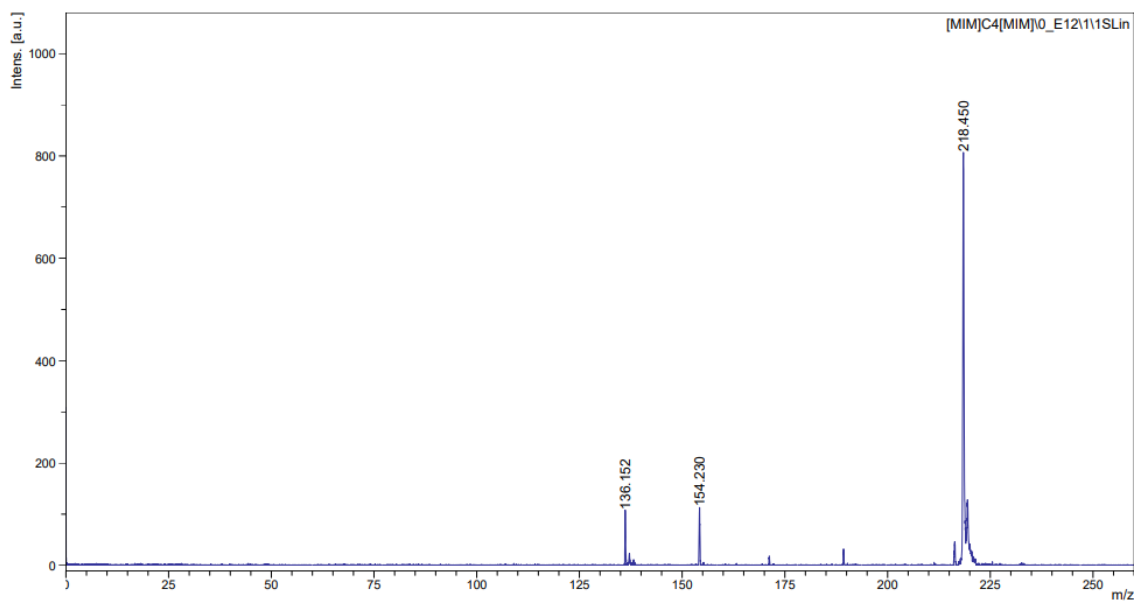
รูปที่ ผ-4 MALDI-TOF mass spectrum ของของเหลวไอออนิก MIMC₃SO₃



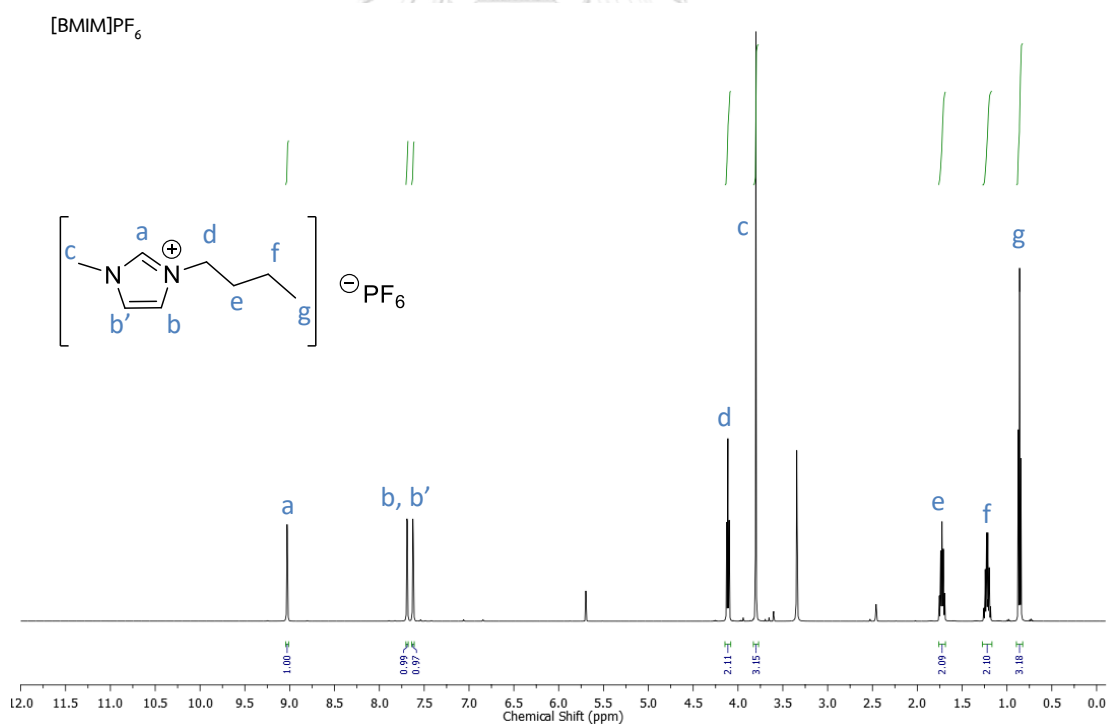
รูปที่ ผ-5 MALDI-TOF mass spectrum ของของเหลวไอออนิก [MIMC₂MIM]Br



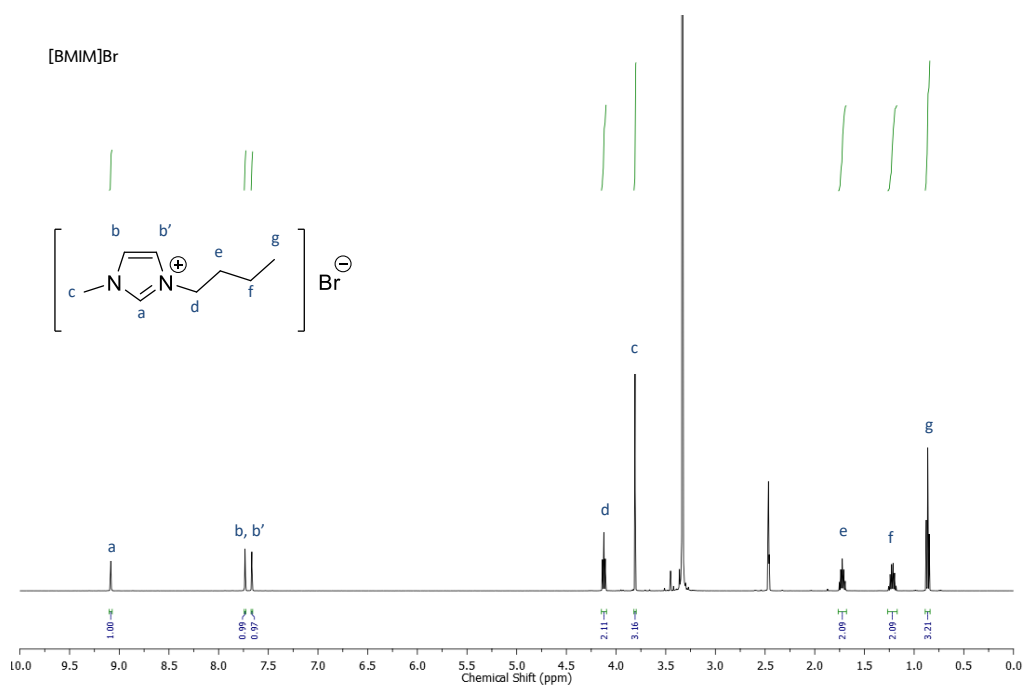
รูปที่ ผ-6 MALDI-TOF mass spectrum ของของเหลวไอออนิก [MIMC₃MIM]Br



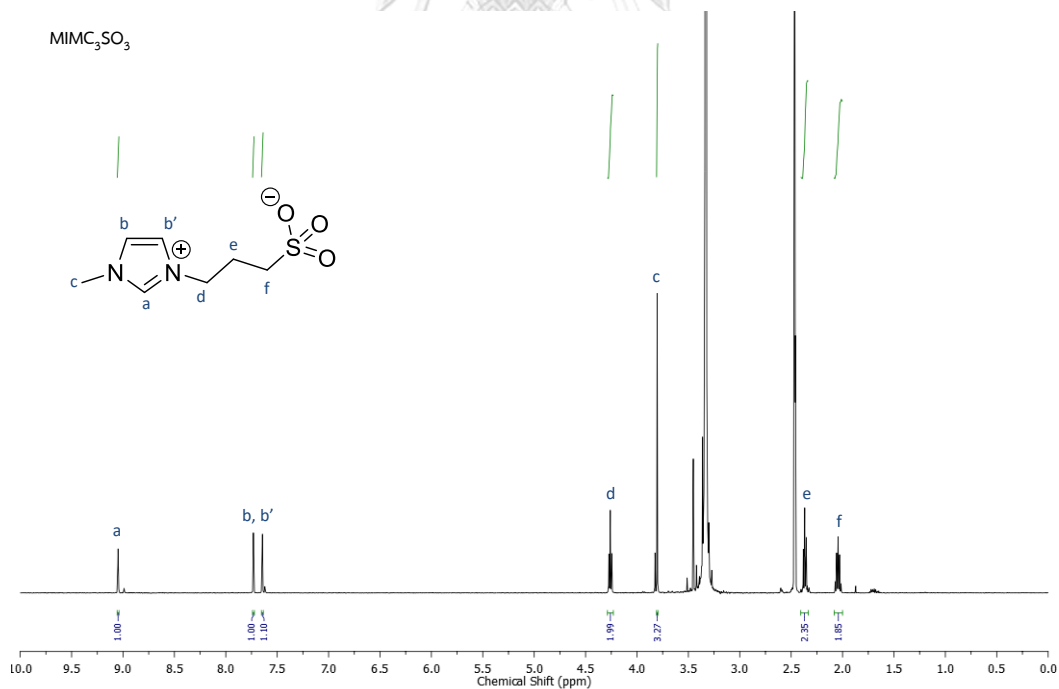
รูปที่ ๗-7 MALDI-TOF mass spectrum ของของเหลวไอออนิก [MIMC₄MIM]Br



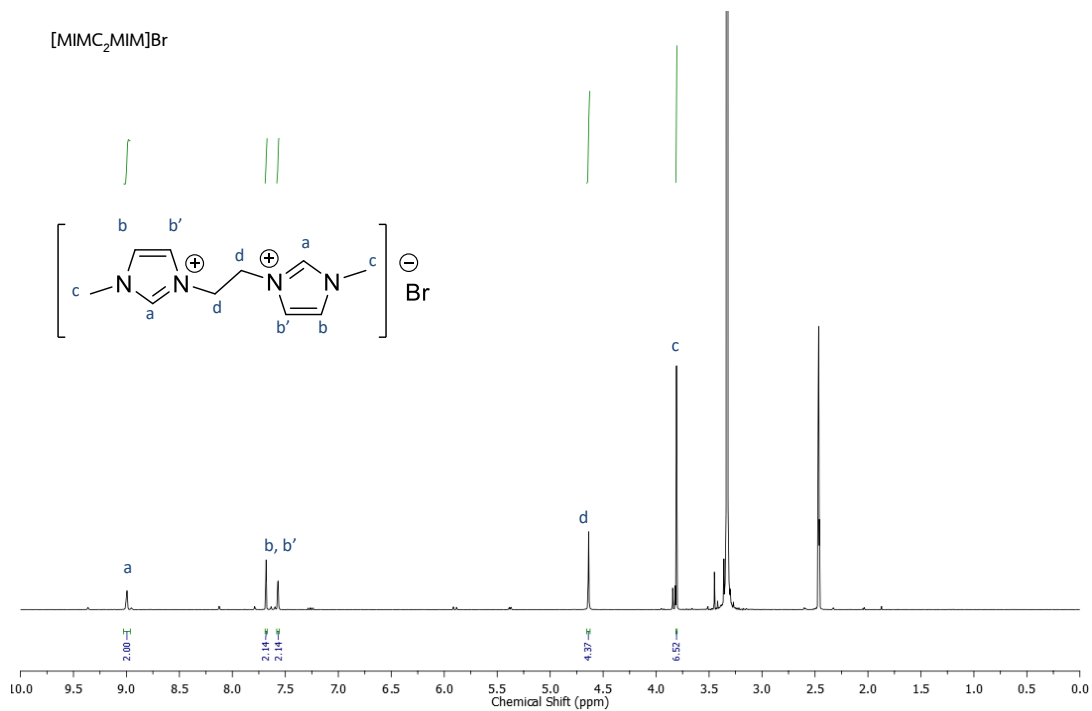
รูปที่ ๗-8 ¹H NMR สเปกตรัมของ 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, [BMIM]PF₆ (500 MHz, DMSO-d₆)



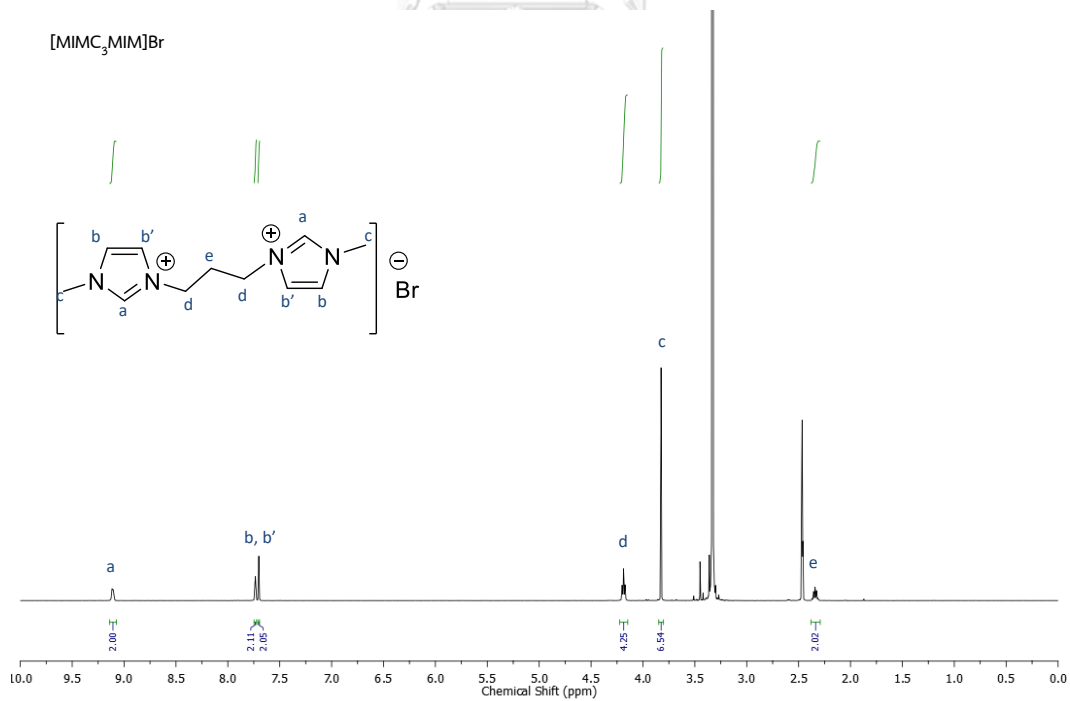
รูปที่ ๙-9 ¹H NMR สเปกตรัม ของ 1-butyl-3-methylimidazolium bromide, [BMIM]Br (500 MHz, DMSO-*d*₆)



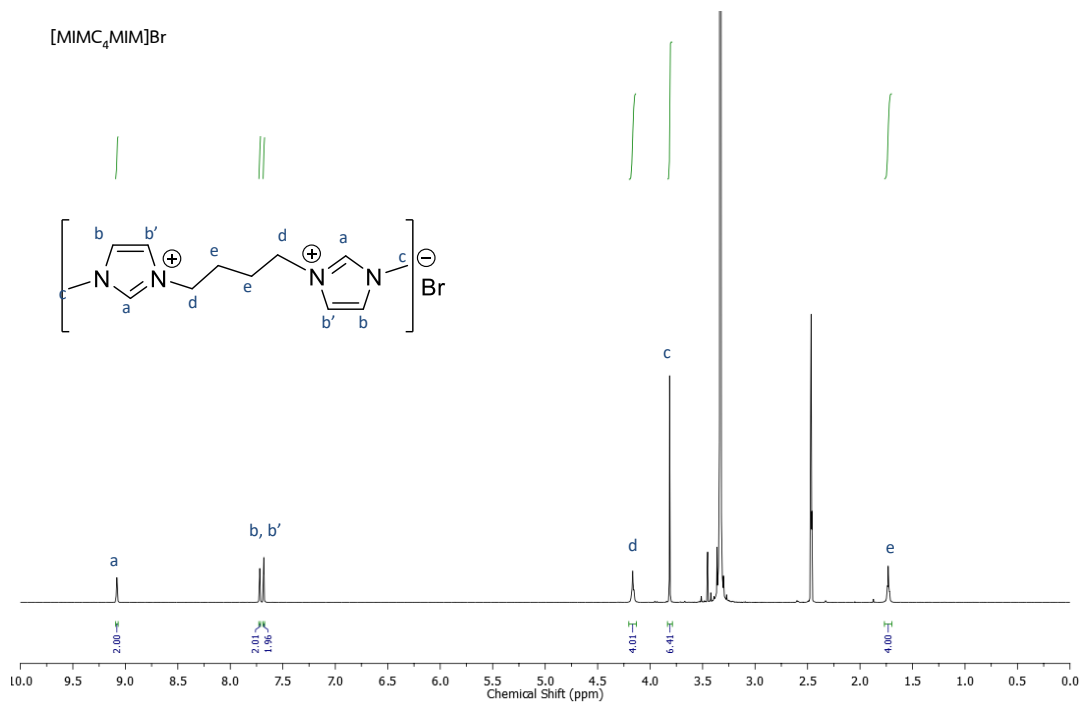
รูปที่ ๙-10 ¹H NMR สเปกตรัม ของ 1-methylimidazolium-3-propylsulfonate, MIMC₃SO₃ (500 MHz, DMSO-*d*₆)



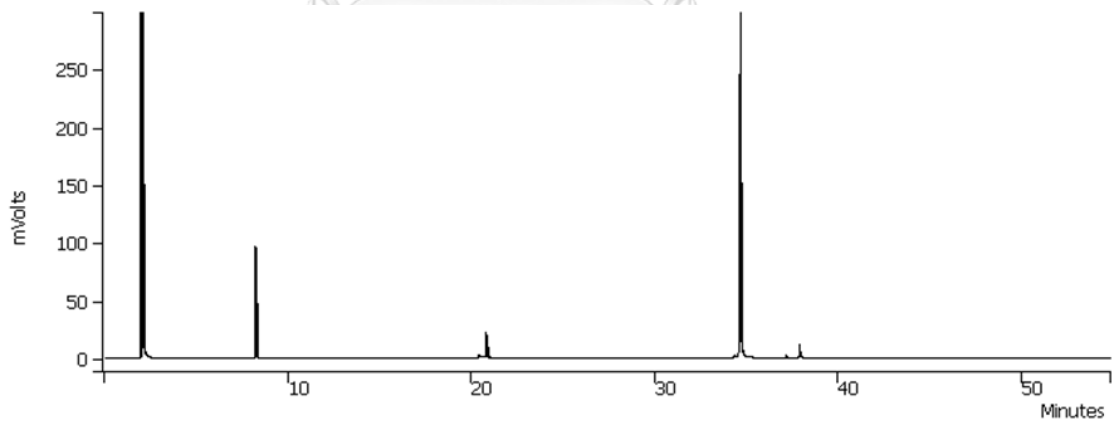
รูปที่ ๙-11 ¹H NMR สเปกตรัม ของ 1,1'-(ethane-1,2-diyl)bis(3-methyl-1H-imidazol-3-ium) dibromide, [MIMC₂MIM]Br (500 MHz, DMSO-d₆)



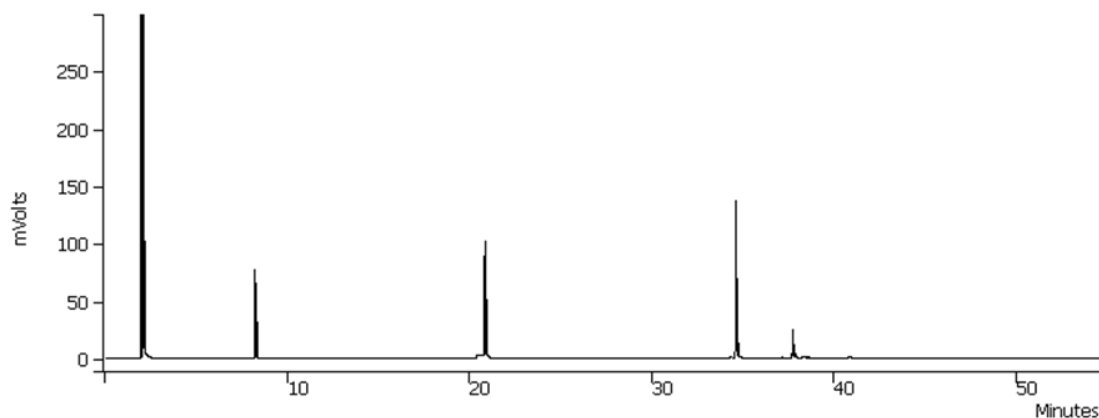
รูปที่ ๙-12 ¹H NMR สเปกตรัม ของ 1,1'-(propane-1,2-diyl)bis(3-methyl-1H-imidazol-3-ium) dibromide, [MIMC₃MIM]Br (500 MHz, DMSO-d₆)



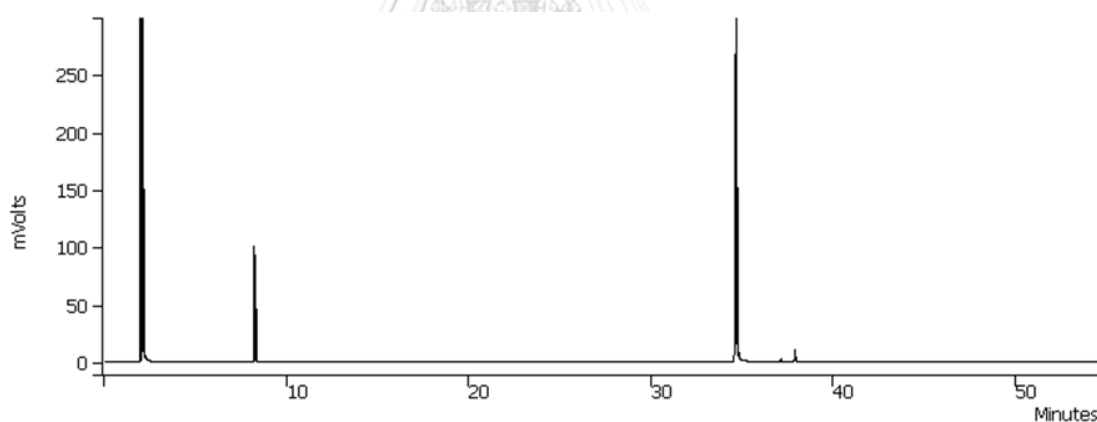
รูปที่ ๙-13 ¹H NMR สเปกตรัม ของ 1,1'-(butane-1,2-diy)bis(3-methyl-1H-imidazol-3-ium) dibromide, [MIMC₄MIM]Br (500 MHz, DMSO-*d*₆)



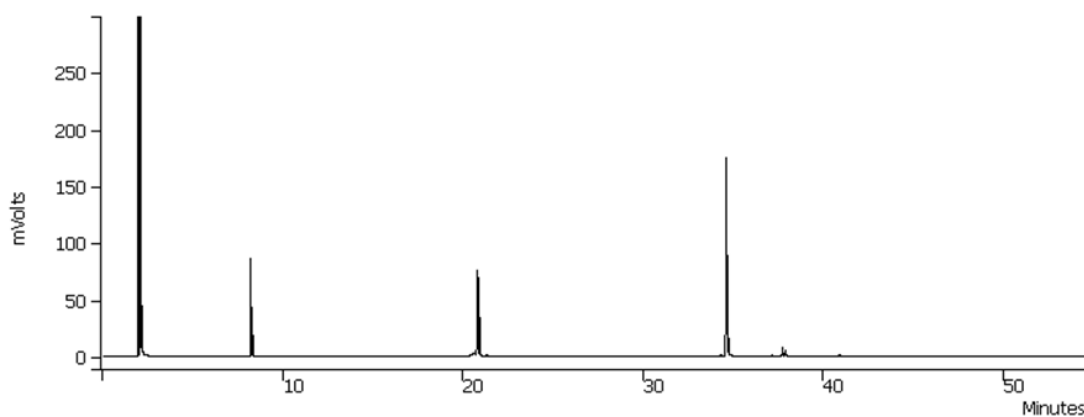
รูปที่ ๙-14 โครมาโตแกรมของการทำปฏิกิริยาคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C ในอุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



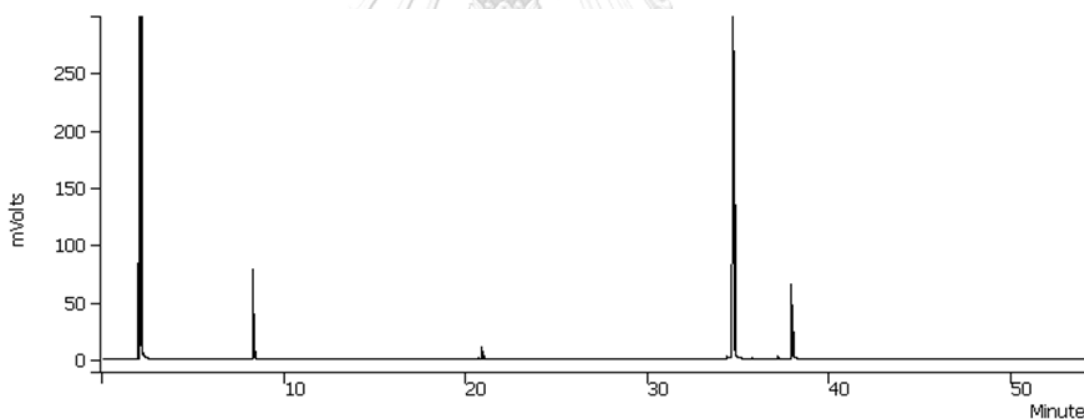
รูปที่ ผ-15 โครมาโตแกรมของการทำปฏิกิริยาคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C ร่วมกับของเหลวไอออนิก [BMIM]PF₆ 100 mg ในอุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



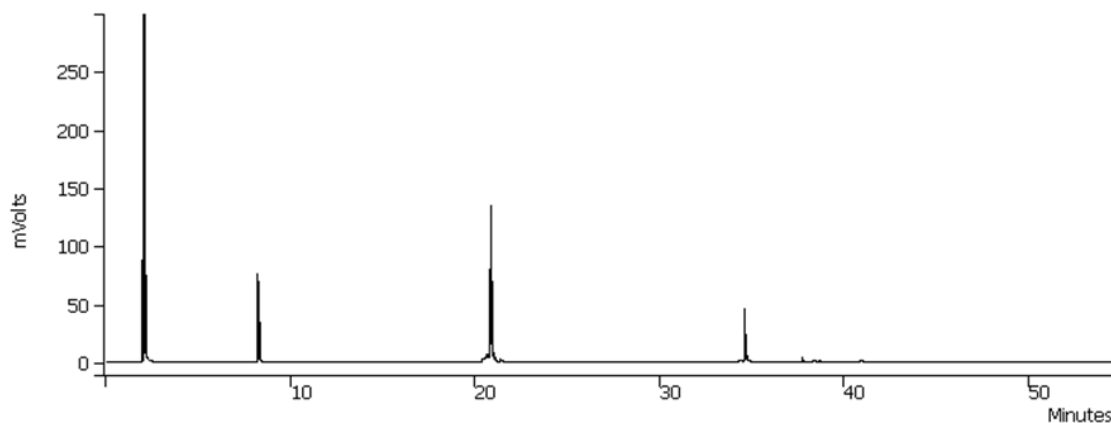
รูปที่ ผ-16 โครมาโตแกรมของการทำปฏิกิริยาคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-MCM-41 ในอุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



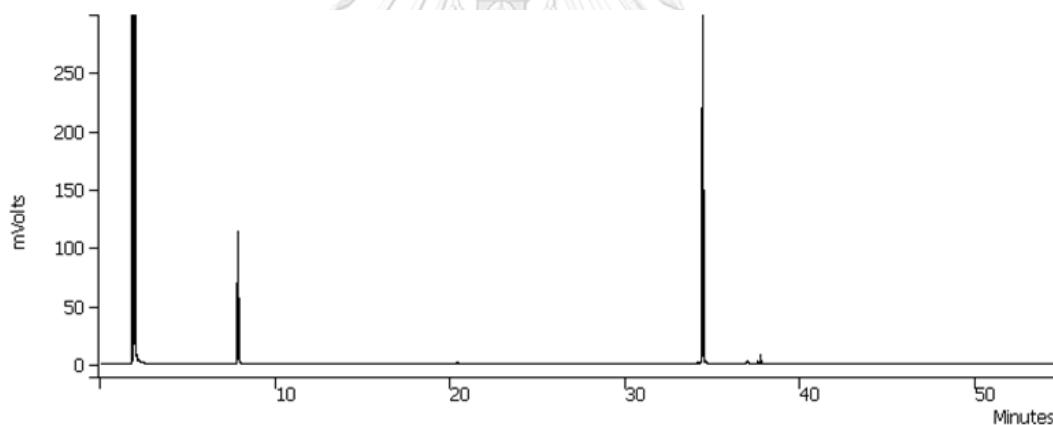
รูปที่ ผ-17 โครมาโตแกรมของการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-MCM-41 ร่วมกับของเหลวไอออนิก [BMIM]PF₆ 100 mg ในอุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



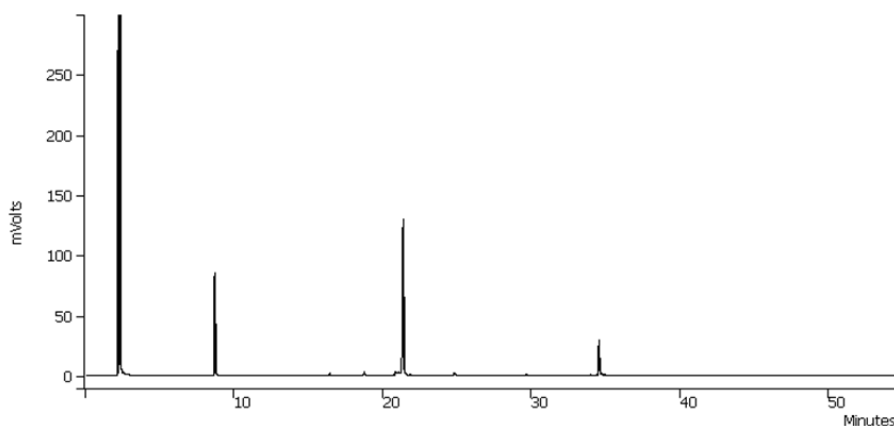
รูปที่ ผ-18 โครมาโตแกรมของการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา PdCl₂ ในอุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



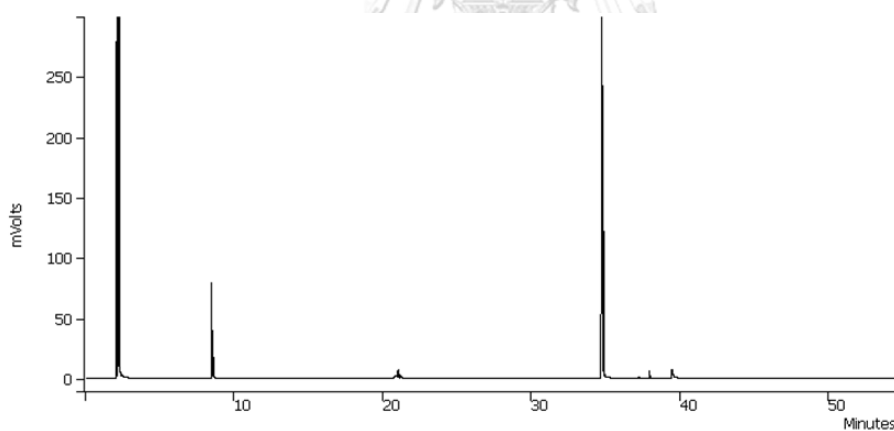
รูปที่ ผ-19 โครมาโตแกรมของการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา PdCl_2 ร่วมกับของเหลวไอออนิก $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ 100 mg ในอุณหภูมิ $300\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



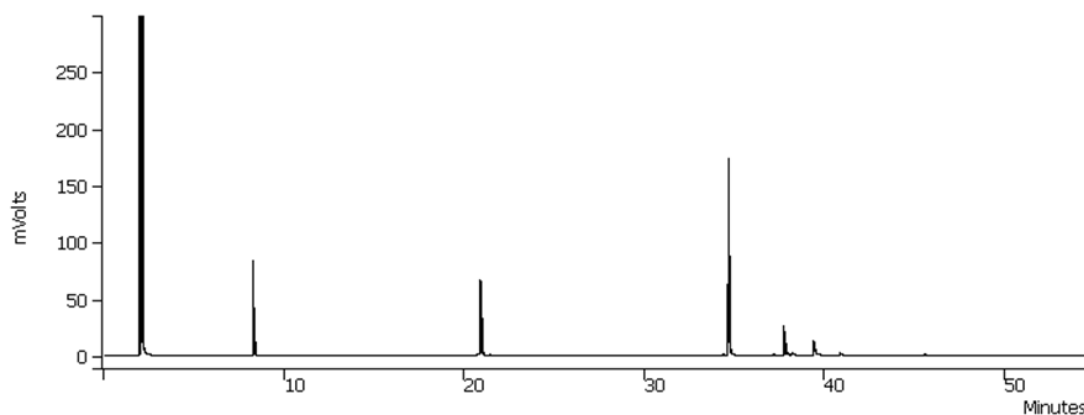
รูปที่ ผ-20 โครมาโตแกรมของการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ในอุณหภูมิ $300\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



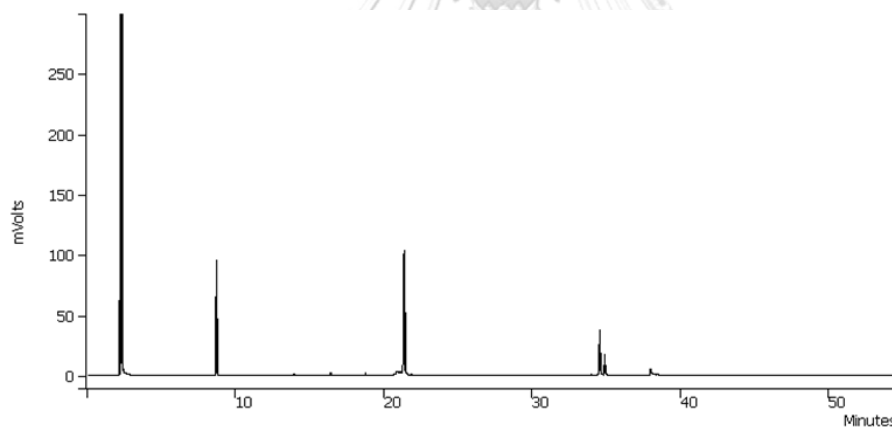
รูปที่ ผ-21 โครมาโตแกรมของการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ร่วมกับของเหลวไอออนิก $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ 100 mg ในอุณหภูมิ $300\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



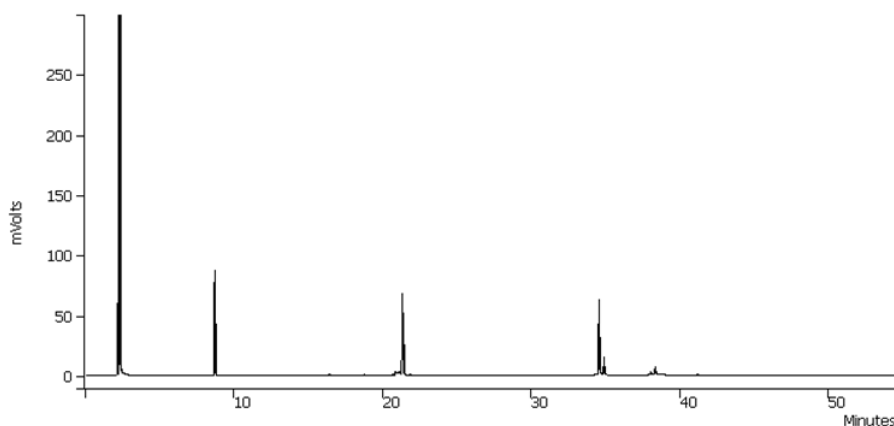
รูปที่ ผ-22 โครมาโตแกรมของการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ในอุณหภูมิ $300\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



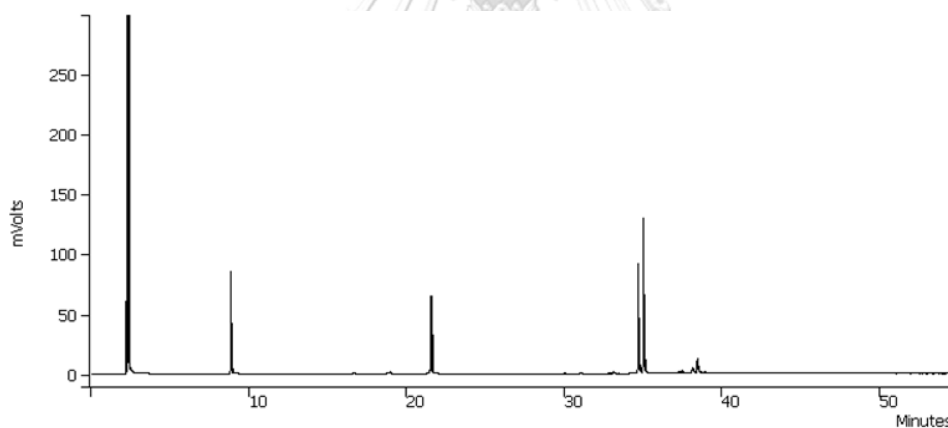
รูปที่ ผ-23 โครมาโตแกรมของการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ร่วมกับของเหลวไอออนิก $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ 100 mg ในอุณหภูมิ $300\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



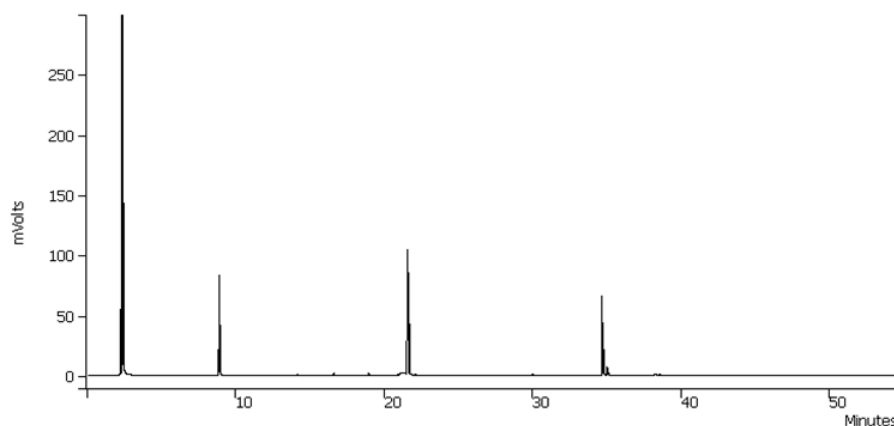
รูปที่ ผ-24 โครมาโตแกรมของการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ร่วมกับของเหลวไอออนิก $[\text{BMIM}]\text{Br}$ 100 mg ในอุณหภูมิ $300\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



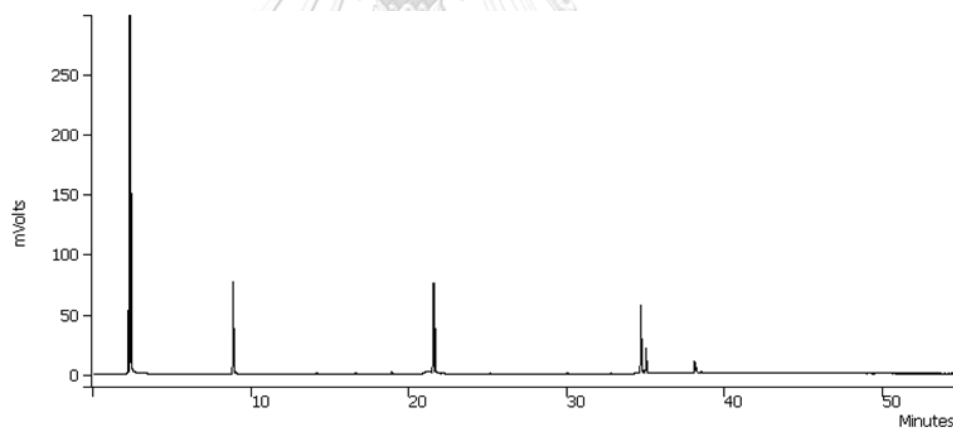
รูปที่ ผ-25 โครมาโตแกรมของการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ร่วมกับของเหลวไอออนิก $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ 100 mg ในอุณหภูมิ $300\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



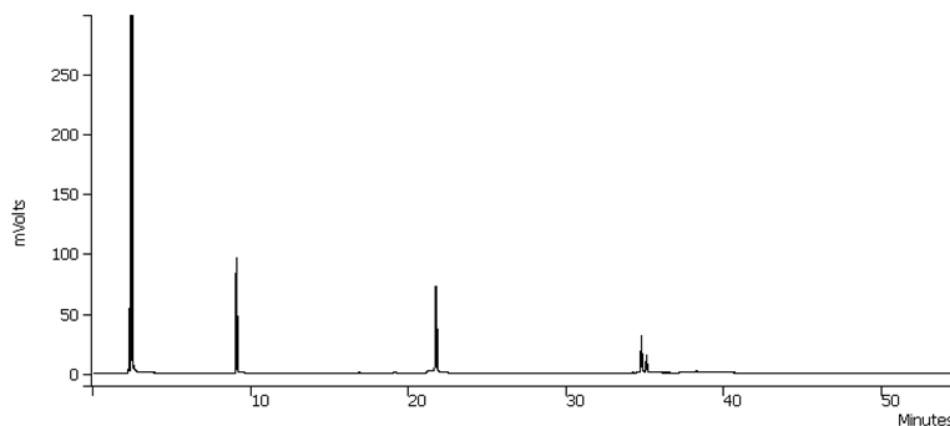
รูปที่ ผ-26 โครมาโตแกรมของการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ร่วมกับของเหลวไอออนิก MIMC_3SO_3 100 mg ในอุณหภูมิ $300\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



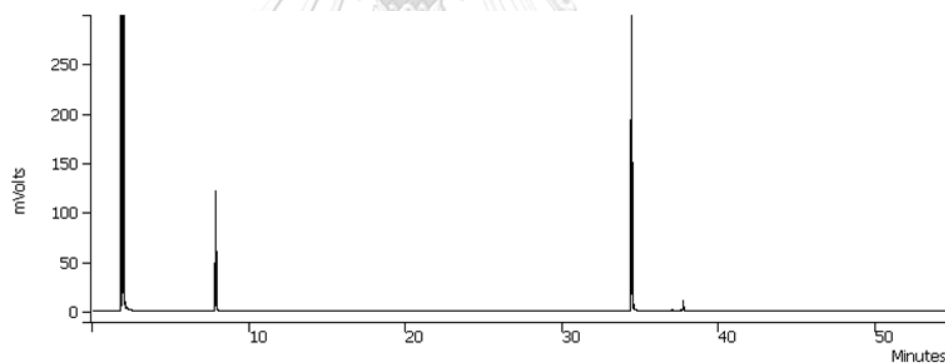
รูปที่ ผ-27 โครมาโตแกรมของการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ร่วมกับของเหลวไอออนิก $[\text{MIMC}_2\text{MIM}]\text{Br}$ 100 mg ในอุณหภูมิ $300\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



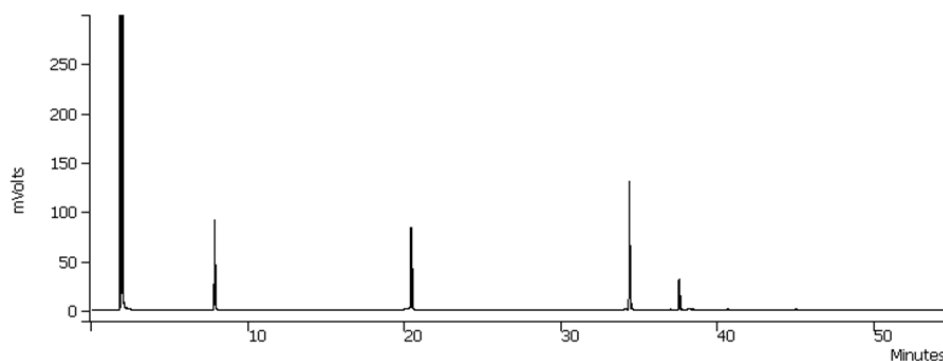
รูปที่ ผ-28 โครมาโตแกรมของการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ร่วมกับของเหลวไอออนิก $[\text{MIMC}_3\text{MIM}]\text{Br}$ 100 mg ในอุณหภูมิ $300\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



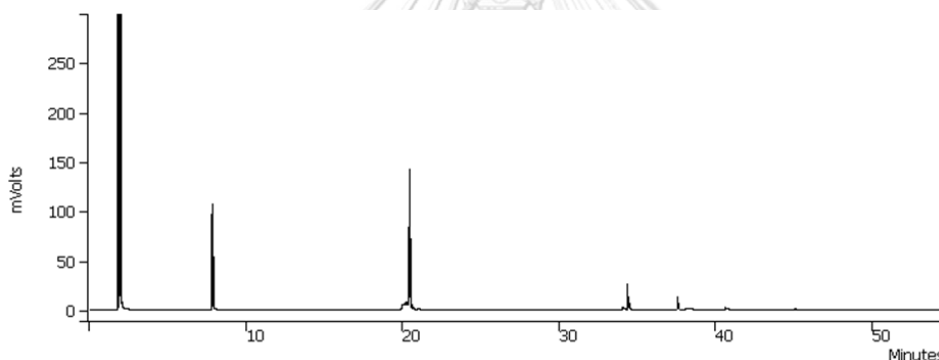
รูปที่ ผ-29 โครมาโตแกรมของการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ร่วมกับของเหลวไอออนิก $[\text{MIMC}_4\text{MIM}]\text{Br}$ 100 mg ในอุณหภูมิ $300\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



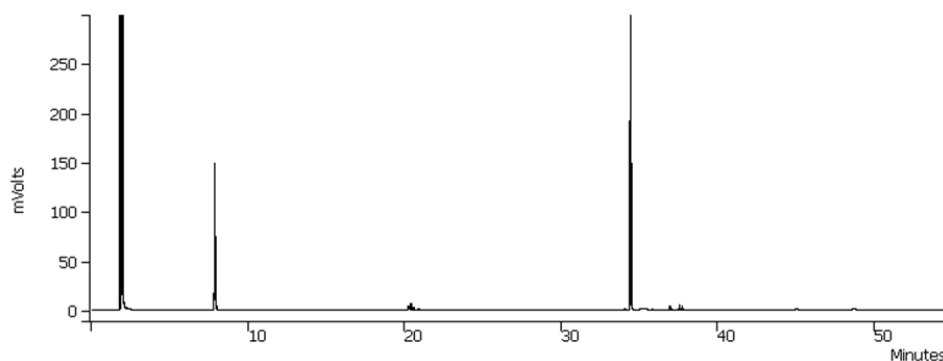
รูปที่ ผ-30 โครมาโตแกรมของการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ร่วมกับของเหลวไอออนิก $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ 1 mg ในอุณหภูมิ $300\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



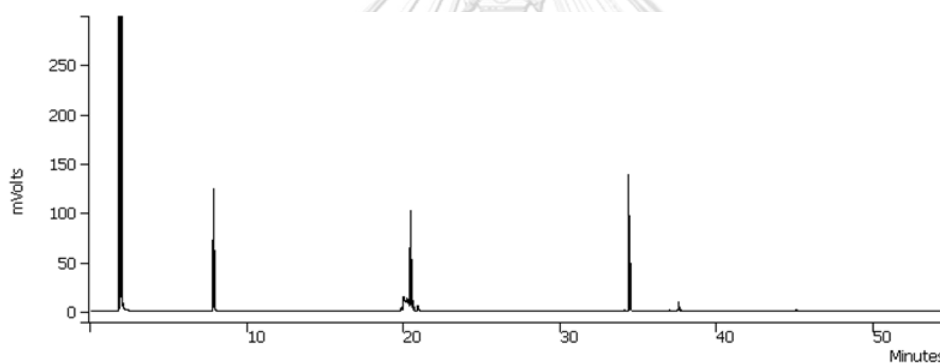
รูปที่ ผ-31 โครมาโตแกรมของการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ร่วมกับของเหลวไอออนิก $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ 50 mg ในอุณหภูมิ $300\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



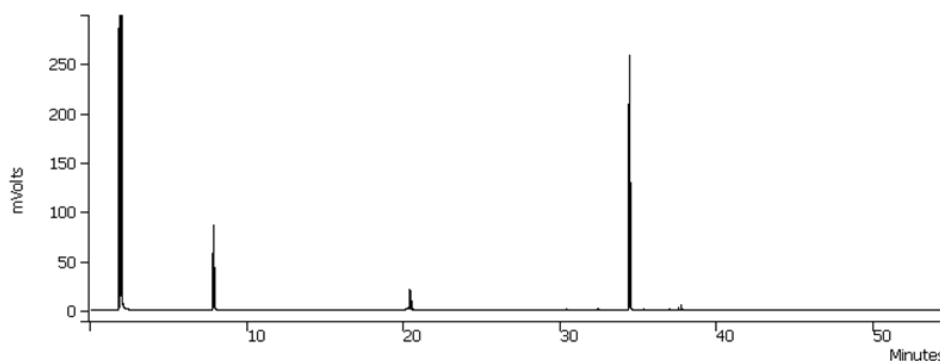
รูปที่ ผ-32 โครมาโตแกรมของการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ร่วมกับของเหลวไอออนิก $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ 75 mg ในอุณหภูมิ $300\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



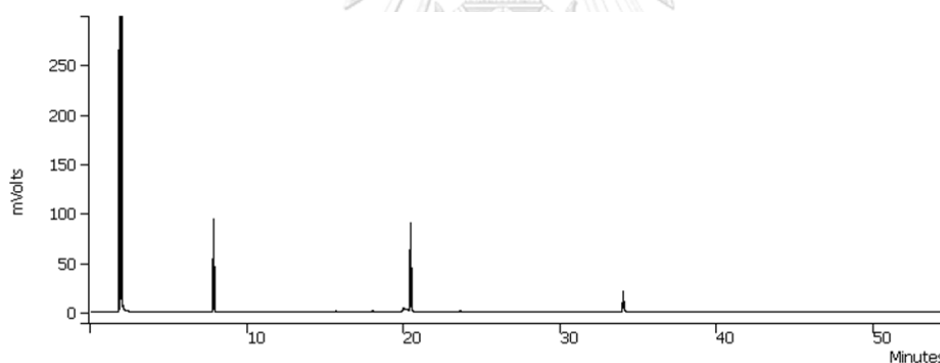
รูปที่ ผ-33 โครมาโตแกรมของการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ร่วมกับของเหลวไอออนิก $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ 75 mg ในอุณหภูมิ $300\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 30 นาที



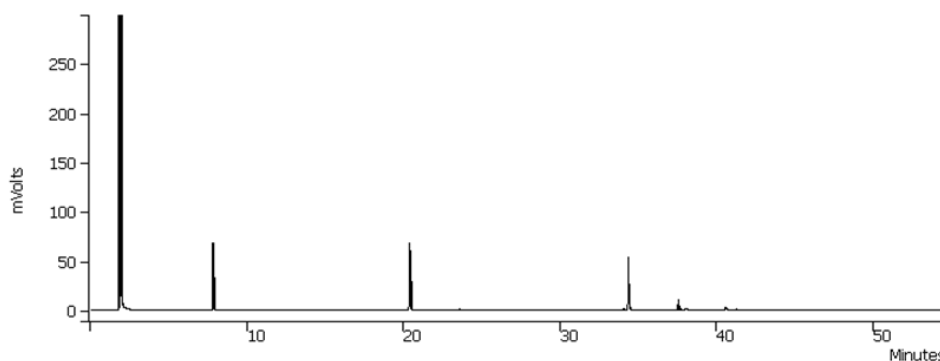
รูปที่ ผ-34 โครมาโตแกรมของการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ร่วมกับของเหลวไอออนิก $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ 75 mg ในอุณหภูมิ $300\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 60 นาที



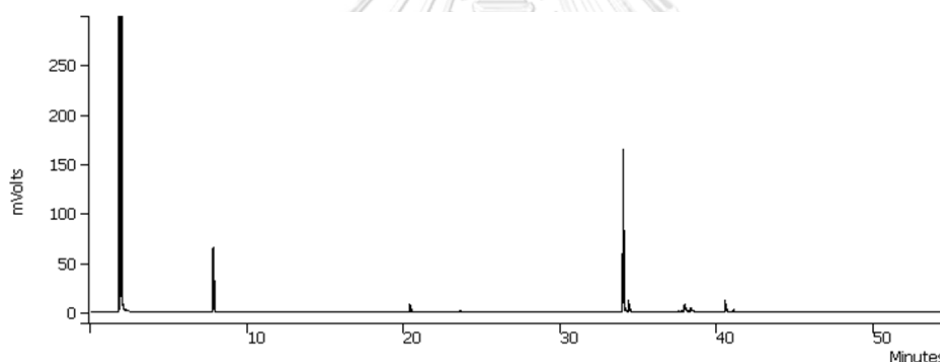
รูปที่ ผ-35 โครมาโตแกรมของการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ร่วมกับของเหลวไอออนิก $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ 75 mg ในอุณหภูมิ 250 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ ผ-36 โครมาโตแกรมของการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ร่วมกับของเหลวไอออนิก $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ 75 mg ในอุณหภูมิ 350 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ ผ-37 โครมาโตแกรมของการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ร่วมกับของเหลวไอออนิก $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ 75 mg และไซโคลเฮกซีน ในอุณหภูมิ $300\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ ผ-38 โครมาโตแกรมของการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ stearic acid โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ร่วมกับของเหลวไอออนิก $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ 75 mg และแอมโมเนียมฟอร์มเมท ในอุณหภูมิ $300\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

บรรณานุกรม

- (1) Bezergianni, S.; Dimitriadis, A.; Sfetsas, T.; Kalogianni, A. Hydrotreating of waste cooking oil for biodiesel production. Part II: Effect of temperature on hydrocarbon composition. *Bioresour. Technol.* 2010, 101 (19), 7658-7660. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.04.043>.
- (2) Kubičková, I.; Snåre, M.; Eränen, K.; Mäki-Arvela, P.; Murzin, D. Y. Hydrocarbons for diesel fuel via decarboxylation of vegetable oils. *Catal. Today* 2005, 106 (1), 197-200. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.188>. Roberts, W. L.; Lamb, H. H.; Stikeleather, L. F.; Turner, T. L. Process for conversion of biomass to fuel. U.S. patent US 8350103B2 January 8, 2013.
- (3) Snåre, M.; Kubičková, I.; Mäki-Arvela, P.; Eränen, K.; Murzin, D. Y. Heterogeneous catalytic deoxygenation of stearic acid for production of biodiesel. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45 (16), 5708-5715. DOI: 10.1021/ie060334i.
- (4) Immer, J. G.; Kelly, M. J.; Lamb, H. H. Catalytic reaction pathways in liquid-phase deoxygenation of C18 free fatty acids. *Appl. Catal. A: Gen* 2010, 375 (1), 134-139. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.12.028>.
- (5) Gosselink, R. W.; Hollak, S. A. W.; Chang, S.-W.; van Haveren, J.; de Jong, K. P.; Bitter, J. H.; van Es, D. S. Reaction pathways for the deoxygenation of vegetable oils and related model compounds. *ChemSusChem* 2013, 6 (9), 1576-1594. DOI: <https://doi.org/10.1002/cssc.201300370>. Al Alwan, B.; Salley, S. O.; Ng, K. Y. S. Biofuels production from hydrothermal decarboxylation of oleic acid and soybean oil over Ni-based transition metal carbides supported on Al-SBA-15. *Appl. Catal. A: Gen* 2015, 498, 32-40. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.03.012>. Roh, H.-S.; Eum, I.-H.; Jeong, D.-W.; Yi, B. E.; Na, J.-G.; Ko, C. H. The effect of calcination temperature on the performance of Ni/MgO–Al₂O₃ catalysts for decarboxylation of oleic acid. *Catal. Today* 2011, 164 (1), 457-460. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.10.048>.
- (6) Na, J.-G.; Han, J. K.; Oh, Y.-K.; Park, J.-H.; Jung, T. S.; Han, S. S.; Yoon, H. C.; Chung, S. H.; Kim, J.-N.; Ko, C. H. Decarboxylation of microalgal oil without hydrogen into hydrocarbon

for the production of transportation fuel. *Catal. Today* 2012, 185 (1), 313-317. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.08.009>.

(7) Ford, J. P.; Thapaliya, N.; Kelly, M. J.; Roberts, W. L.; Lamb, H. H. Semi-batch deoxygenation of canola- and lard-derived fatty acids to diesel-range hydrocarbons. *Energy Fuels* 2013, 27 (12), 7489-7496. DOI: 10.1021/ef4016763.

(8) Falabella Sousa-Aguiar, E.; Zanon Costa, C.; Peixoto Gimenes Couto, M. A.; de Almeida Azevedo, D.; Filho, J. F. S. d. C. Conversion of residual palm oil into green diesel and biokerosene fuels under sub- and supercritical conditions employing Raney nickel as catalyst. *Catalysts* 2021, 11 (8), 995. Fu, J.; Lu, X.; Savage, P. E. Catalytic hydrothermal deoxygenation of palmitic acid. *Energy Environ. Sci.* 2010, 3 (3), 311-317. DOI: 10.1039/B923198F. Fu, J.; Shi, F.; Thompson, L. T., Jr.; Lu, X.; Savage, P. E. Activated carbons for hydrothermal decarboxylation of fatty acids. *ACS Catal.* 2011, 1 (3), 227-231. DOI: 10.1021/cs1001306.

(9) Doll, K. M.; Moser, B. R.; Knothe, G. Decarboxylation of oleic acid using iridium catalysis to form products of increased aromatic content compared to ruthenium systems. *Int. J. Sustain. Eng.* 2021, 14 (6), 2018-2024. DOI: 10.1080/19397038.2021.1978589. Mao, J.; Jiang, D.; Fang, Z.; Wu, X.; Ni, J.; Li, X. Efficient hydrothermal hydrodeoxygenation of triglycerides with in situ generated hydrogen for production of diesel-like hydrocarbons. *Catal. Commun.* 2017, 90, 47-50. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.11.017>.

(10) Konwar, L. J.; Oliani, B.; Samikannu, A.; Canu, P.; Mikkola, J.-P. Efficient hydrothermal deoxygenation of tall oil fatty acids into n-paraffinic hydrocarbons and alcohols in the presence of aqueous formic acid. *Biomass Convers. Biorefinery* 2022, 12 (1), 51-62. DOI: 10.1007/s13399-020-01103-3.

(11) Singh, R.; Sharma, M.; Mangain, R.; Rawat, D. Ionic liquids: A versatile medium for palladium-catalyzed reactions. *J. Braz. Chem. Soc.* 2008, 19. DOI: 10.1590/S0103-50532008000300002.

(12) Hermida, L.; Abdullah, A. Z.; Mohamed, A. R. Deoxygenation of fatty acid to produce diesel-like hydrocarbons: A review of process conditions, reaction kinetics and mechanism. *Renew. Sustain. Energy Rev* 2015, 42, 1223-1233. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.099>.

- (13) Berenblyum, A. S.; Podoplelova, T. A.; Shamsiev, R. S.; Katsman, E. A.; Danyushevsky, V. Y. On the mechanism of catalytic conversion of fatty acids into hydrocarbons in the presence of palladium catalysts on alumina. *Petroleum Chemistry* 2011, 51 (5), 336. DOI: 10.1134/S0965544111050069.
- (14) Snåre, M.; Kubičková, I.; Mäki-Arvela, P.; Eränen, K.; Murzin, D. Y. Heterogeneous Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid for Production of Biodiesel. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2006, 45 (16), 5708-5715. DOI: 10.1021/ie060334i.
- (15) Perígolo, D. M.; de Paula, F. G. F.; Rosmaninho, M. G.; de Souza, P. P.; Lago, R. M.; Araujo, M. H. Conversion of fatty acids into hydrocarbon fuels based on a sodium carboxylate intermediate. *Catal. Today* 2017, 279, 260-266. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.04.035>.
- (16) Foglia, T. A.; Barr, P. A. Decarbonylation dehydration of fatty acids to alkenes in the presence of transition metal complexes. *J. Am. Oil Chem. Soc* 1976, 53 (12), 737-741. (accessed 2022/11/10).
- (17) Arend, M.; Nonnen, T.; Hoelderich, W. F.; Fischer, J.; Groos, J. Catalytic deoxygenation of oleic acid in continuous gas flow for the production of diesel-like hydrocarbons. *Appl. Catal. A: Gen* 2011, 399 (1), 198-204. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.04.004>.
- (18) Rozmystowicz, B.; Mäki-Arvela, P.; Tokarev, A.; Leino, A.-R.; Eränen, K.; Murzin, D. Y. Influence of hydrogen in catalytic deoxygenation of fatty acids and their derivatives over Pd/C. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012, 51 (26), 8922-8927. DOI: 10.1021/ie202421x.
- (19) Ford, J. P.; Immer, J. G.; Lamb, H. H. Palladium catalysts for fatty acid deoxygenation: influence of the support and fatty acid chain length on decarboxylation kinetics. *Top. Catal* 2012, 55 (3), 175-184. DOI: 10.1007/s11244-012-9786-2.
- (20) Han, J.; Sun, H.; Ding, Y.; Lou, H.; Zheng, X. Palladium-catalyzed decarboxylation of higher aliphatic esters: Towards a new protocol to the second generation biodiesel production. *Green Chem.* 2010, 12 (3), 463-467, 10.1039/B917690J. DOI: 10.1039/B917690J.
- (21) Matsubara, S.; Yokota, Y.; Oshima, K. Palladium-catalyzed decarboxylation and decarbonylation under hydrothermal conditions: decarboxylative deuteration. *Org. Lett.* 2004, 6 (12), 2071-2073. DOI: 10.1021/ol0492602.

- (22) Edeh, I.; Overton, T.; Bowra, S. Renewable diesel production by hydrothermal decarboxylation of fatty acids over platinum on carbon catalyst. *Biofuels* 2021, 12 (8), 945-952. DOI: 10.1080/17597269.2018.1560554. Cai, X.; Zhang, Z.; Ye, Y.; Wang, D.; Li, S.; Wang, D.; Zheng, Z. Conversion of higher fatty acids or higher fatty acid esters to long-chain alkanes by acid added metal catalyst under mild hydrothermal conditions. *Biomass Bioenergy* 2022, 156, 106328. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106328>. Fu, J.; Lu, X.; Savage, P. E. Hydrothermal decarboxylation and hydrogenation of fatty acids over Pt/C. *ChemSusChem* 2011, 4 (4), 481-486. (accessed 2022/11/10).
- (23) Zanon Costa, C.; Falabella Sousa-Aguiar, E.; Peixoto Gimenes Couto, M. A.; Souza de Carvalho Filho, J. F. Hydrothermal treatment of vegetable oils and fats aiming at yielding hydrocarbons: a review. In *Catalysts*, 2020; Vol. 10. Vardon, D. R.; Sharma, B. K.; Jaramillo, H.; Kim, D.; Choe, J. K.; Ciesielski, P. N.; Strathmann, T. J. Hydrothermal catalytic processing of saturated and unsaturated fatty acids to hydrocarbons with glycerol for in situ hydrogen production. *Green Chem.* 2014, 16 (3), 1507-1520.
- (24) Wu, J.; Shi, J.; Fu, J.; Leidl, J. A.; Hou, Z.; Lu, X. Catalytic decarboxylation of fatty acids to aviation fuels over nickel supported on activated carbon. *Sci. Rep.* 2016, 6 (1), 27820. DOI: 10.1038/srep27820. Kiméné, A.; Wojcieszak, R.; Paul, S.; Dumeignil, F. Catalytic decarboxylation of fatty acids to hydrocarbons over non-noble metal catalysts: the state of the art. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2019, 94 (3), 658-669. (accessed 2022/11/10).
- (25) Jiraroj, D.; Jirattanapochai, O.; Anutrasakda, W.; Samec, J. S. M.; Tungasmita, D. N. Selective decarboxylation of biobased fatty acids using a Ni-FSM-16 catalyst. *Appl. Catal. B: Environ* 2021, 291, 120050. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120050>.
- (26) Chinn, D.; Vu, D.; Driver, M.; Boudreau, L. CO₂ removal from gas using ionic liquid absorbents. U.S. patent US 20050129598A1 June 16, 2005.
- (27) Magna, L.; Olivier-Bourbigou, H.; Saussine, L.; Kruger-Tissot, V. Hydroformylation process employing a cobalt-based catalyst in a non-aqueous liquid with improved catalyst recycling. U.S. patent US 7223374B2 May 29, 2007.
- (28) Béguin, F.; Frackowiak, E. *Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications*; John Wiley & Sons, Ltd, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1002/9783527646661>.

- (29) Sharma, A.; Kumar, R.; Sharma, N.; Kumar, V.; Sinha, A. K. Unique versatility of ionic liquids as clean decarboxylation catalyst cum solvent: a metal- and quinoline-free paradigm towards synthesis of indoles, styrenes, stilbenes and arene derivatives under microwave irradiation in aqueous conditions. *Adv. Synth. Catal.* 2008, 350 (18), 2910-2920. (accessed 2022/11/10).
- (30) Paulose, T. A. P.; Olson, J. A.; Wilson Quail, J.; Foley, S. R. Non-symmetrically substituted di-N-heterocyclic carbene palladium(II) complexes: Synthesis, structure and catalytic activity. *J. Organomet. Chem.* 2008, 693 (21), 3405-3410. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2008.07.040>.
- (31) Godoy, F.; Segarra, C.; Poyatos, M.; Peris, E. Palladium catalysts with sulfonate-functionalized-NHC ligands for Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions in water. *Organometallics*. 2011, 30 (4), 684-688. DOI: 10.1021/om100960t.
- (32) Bartlewicz, O.; Dąbek, I.; Szymańska, A.; Maciejewski, H. Heterogeneous catalysis with the participation of ionic liquids. *Catalysts* 2020, 10 (11), 1227. Li, J.; Shi, X.-Y.; Bi, Y.-Y.; Wei, J.-F.; Chen, Z.-G. Pd nanoparticles in ionic liquid brush: a highly active and reusable heterogeneous catalytic assembly for solvent-free or on-water hydrogenation of nitroarene under mild conditions. *ACS Catal.* 2011, 1 (6), 657-664. DOI: 10.1021/cs200105u. Wittmann, S.; Schätz, A.; Grass, R. N.; Stark, W. J.; Reiser, O. A recyclable nanoparticle-supported palladium catalyst for the hydroxycarbonylation of aryl halides in water. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2010, 49 (10), 1867-1870. (accessed 2022/11/10).
- (33) Kusumawati, E. N.; Sasaki, T. Highly active and stable supported Pd catalysts on ionic liquid-functionalized SBA-15 for Suzuki–Miyaura cross-coupling and transfer hydrogenation reactions. *Green Energy Environ.* 2019, 4 (2), 180-189. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gee.2019.02.003>.
- (34) Azad, M.; Rostamizadeh, S.; Estiri, H.; Nouri, F. Ultra-small and highly dispersed Pd nanoparticles inside the pores of ZIF-8: Sustainable approach to waste-minimized Mizoroki–Heck cross-coupling reaction based on reusable heterogeneous catalyst. *Appl. Organomet. Chem.* 2019, 33 (7), 4952. (accessed 2022/11/10). Shi, X.; Han, X.; Ma, W.; Fan, J.; Wei, J. A PdCl₂-ionic liquid brush assembly: an efficient and reusable catalyst for

Mizoroki–Heck reaction in neat water. *Appl. Organomet. Chem.* 2012, 26 (1), 16-20. (accessed 2022/11/10).

(35) McLachlan, F.; Mathews, C. J.; Smith, P. J.; Welton, T. Palladium-catalyzed Suzuki cross-coupling reactions in ambient temperature ionic liquids: evidence for the importance of palladium imidazolylidene complexes. *Organometallics*. 2003, 22 (25), 5350-5357. DOI: 10.1021/om034075y. Mathews, C. J.; Smith, P. J.; Welton, T. Palladium catalysed Suzuki cross-coupling reactions in ambient temperature ionic liquids. *Chem. Commun.* 2000, (14), 1249-1250.

(36) Cassol, C. C.; Umpierre, A. P.; Machado, G.; Wolke, S. I.; Dupont, J. The role of Pd nanoparticles in ionic liquid in the Heck reaction. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127 (10), 3298-3299. DOI: 10.1021/ja0430043.

(37) Sadjadi, S.; Koohestani, F. Pd on imidazolium ionic liquid modified halloysite: A potent catalyst for the hydrogenation of nitro-compounds under mild reaction condition. *Inorg. Chem. Commun.* 2022, 137, 109205. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109205>.

(38) Pechtl, M. H. G.; Scholten, J. D.; Dupont, J. Carbon-carbon cross coupling reactions in ionic liquids catalysed by palladium metal nanoparticles. *Molecules*. 2010, 15 (5), 3441-3461. DOI: 10.3390/molecules15053441.

(39) Ahrens, S.; Zeller, A.; Taige, M.; Strassner, T. Extension of the alkane bridge in bisNHC–palladium–chloride complexes. synthesis, structure, and catalytic activity. *Organometallics*. 2006, 25 (22), 5409-5415. DOI: 10.1021/om060577a. Huynh, H. V.; Jothibasur, R. Syntheses and catalytic activities of Pd(II) dicarbene and hetero-dicarbene complexes. *J. Organomet. Chem.* 2011, 696 (21), 3369-3375. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2011.07.018>.

(40) Mathews, C. J.; Smith, P. J.; Welton, T.; White, A. J. P.; Williams, D. J. In situ formation of mixed phosphine–imidazolylidene palladium complexes in room-temperature ionic liquids. *Organometallics*. 2001, 20 (18), 3848-3850. DOI: 10.1021/om0105223.

(41) Zong, Y.; Wang, J.; He, Y.; Yue, G.; Wang, X.; Pan, Y. An imidazolium ionic compound-supported palladium complex as an efficient catalyst for Suzuki–Miyaura reactions in aqueous media. *RSC Adv.* 2016, 6 (92), 89621-89626.

- (42) Wei, G.-T.; Yang, Z.; Chen, C.-J. Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions. *Anal. Chim. Acta* 2003, 488 (2), 183-192. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(03\)00660-3](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(03)00660-3).
- (43) Sen, N.; Singh, K. K.; S.Mukhopadhyay; Shenoy, K.; S.K.Ghosh. Continuous, solvent free, high temperature synthesis of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bromide in a microreactor. *BARC Newsletter* 2013, 334, 20-23.
- (44) Liu, X.-M.; Zhao, J.-n.; Liu, Q.-S.; Sun, L.-x.; Tan, Z.-C.; Welz-Biermann, U. Heat capacity and thermodynamic properties of sulfonate-containing zwitterions. *J. Chem. Eng. Data* 2010, 55 (10), 4260-4266. DOI: 10.1021/je100423n.
- (45) Yan, K.; Wu, G.; Lafleur, T.; Jarvis, C. Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals. *Renew. Sustain. Energy Rev* 2014, 38, 663-676. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.003>.
- (46) Konnerth, H.; Prechtl, M. H. Selective partial hydrogenation of alkynes to (Z)-alkenes with ionic liquid-doped nickel nanocatalysts at near ambient conditions. *Chem Commun (Camb)* 2016, 52 (58), 9129-9132. DOI: 10.1039/c6cc00499g From NLM. Konnerth, H.; Prechtl, M. H. G. Selective hydrogenation of N-heterocyclic compounds using Ru nanocatalysts in ionic liquids. *Green Chem.* 2017, 19 (12), 2762-2767. S, C.; P, U.; de, S.; Dupont, J.; Suarez, Z. Selective hydrogenation of 1,3-butadiene by transition metal compounds immobilized in 1-butyl-3-methyl imidazolium room temperature ionic liquids. *J. Braz. Chem. Soc.* 2003, 14. DOI: 10.1590/S0103-50532003000300010.
- (47) Nejat, R.; Mahjoub, A. R.; Hekmatian, Z.; Azadbakht, T. Pd-functionalized MCM-41 nanoporous silica as an efficient and reusable catalyst for promoting organic reactions. *RSC Adv.* 2015, 5 (21), 16029-16035.
- (48) Arroyo, M.; Briones, L.; Hernando, H.; Escola, J. M.; Serrano, D. P. Selective decarboxylation of fatty acids catalyzed by Pd-supported hierarchical ZSM-5 zeolite. *Energy Fuels* 2021, 35 (21), 17167-17181. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.1c01373.
- (49) Huang, Z.; Zhao, Z.; Zhang, C.; Lu, J.; Liu, H.; Luo, N.; Zhang, J.; Wang, F. Enhanced photocatalytic alkane production from fatty acid decarboxylation via inhibition of radical oligomerization. *Nat. Catal.* 2020, 3, 170-178. DOI: 10.1038/s41929-020-0423-3.



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	ดวงกมล เตียรณ์ภัทรติก
วัน เดือน ปี เกิด	10 กุมภาพันธ์ 2540
สถานที่เกิด	ลำปาง
วุฒิการศึกษา	วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี ปีการศึกษา 2561
ที่อยู่ปัจจุบัน	112/1 ตำบลพระบาท อำเภอเมืองลำปาง จังหวัดลำปาง รหัสไปรษณีย์ 52000



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY