

การเปลี่ยนกลุ่มโคสเป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์พิวรัลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไนโอเบียมรองรับด้วย
คาร์บอน/ซิลิกานาโนคอมพอสิต



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2562
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONVERSION OF GLUCOSE INTO 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL USING CARBON/SILICA
NANOCOMPOSITE-SUPPORTED NIOBIUM CATALYSTS



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

Department of Chemical Technology

FACULTY OF SCIENCE

Chulalongkorn University

Academic Year 2019

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเปลี่ยนกลูโคสเป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟิวรัลโดยใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยาไนโอเบียมรองรับด้วยคาร์บอน/ซิลิกานาโน คอมพอสิต
โดย	น.ส. จุฬิฉัตร คุ่มไ้
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

..... คณะบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย)

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.นพิตา ทิณชिरะนันท์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์ ดร.อรรถศักดิ์ จารีย์)

รูจี้ลักษณะ คัมโพ : การเปลี่ยนกลูโคสเป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟิวรัลโดยใช้ตัวเร่ง
 ปฏิกริยาไนโอเบียมรองรับด้วยคาร์บอน/ซิลิกานาโนคอมพอสิต. (CONVERSION OF
 GLUCOSE INTO 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL USING CARBON/SILICA
 NANOCOMPOSITE-SUPPORTED NIOBIUM CATALYSTS) อ.ที่ปรึกษาหลัก : รศ.
 ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย

งานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟิวรัล (HMF) จากกลูโคสในระบบ
 ตัวทำละลาย 2 วัฏภาค (biphasic system) วัฏภาคหนึ่งเป็นน้ำซึ่งอิมตัวด้วยโซเดียมคลอไรด์
 (NaCl) และอีกวัฏภาคคือเตตระไฮโดรฟิวแรน (THF) ซึ่งเป็นตัวทำละลายอินทรีย์ โดยใช้ไนโอเบียม
 รองรับด้วยเฮกซะกอนอลมีโซพอร์ซิลิกา (Nb/HMS) และมีโซพอร์คาร์บอน/ซิลิกานาโนคอมพ
 อสิต (Nb/MCS) เป็นตัวเร่งปฏิกริยา ทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวเร่งปฏิกริยาที่
 เตรียมได้ด้วยเทคนิคต่างๆ จากการศึกษาพบว่า Nb/MCS มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง (ประมาณ 400
 ตารางเมตรต่อกรัม) และมีขนาดรูพรุนน้อยกว่า 2 นาโนเมตร อีกทั้งยังแสดงสมบัติเป็นตัวเร่ง
 ปฏิกริยาของแข็งชนิดกรด Nb/MCS มีสมบัติความเป็นกรดสูงกว่า Nb/HMS เนื่องจากพื้นที่ผิวของ
 ตัวรองรับ MCS มีหมู่ฟังก์ชันของออกซิเจน ได้แก่ หมู่ไฮดรอกซิล (-OH) และหมู่คาร์บอกซิล (-
 COOH) ซึ่งมีสมบัติเป็นกรดบรอนสเตด อีกทั้งการมีคาร์บอนในโครงสร้างของ MCS ส่งผลให้
 Nb/MCS มีความชอบน้ำลดลง และศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการเปลี่ยนของกลูโคสไปเป็น HMF
 ได้แก่ ชนิดของตัวรองรับ, ปริมาณไนโอเบียมบนตัวรองรับ, อุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกริยา
 และปริมาณตัวเร่งปฏิกริยา จากการศึกษาพบว่า Nb/MCS มีสมรรถนะเชิงเร่งดีกว่า Nb/HMS
 เนื่องจาก Nb/MCS มีสภาพกรดที่เหมาะสมกว่า อีกทั้งความไม่ชอบน้ำของตัวรองรับ MCS
 สามารถช่วยยับยั้งการเกิดปฏิกริยารีไฮเดรชันของ HMF เปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้อื่น ๆ
 เช่น ฮิวมิน เป็นต้น และ Nb/MCS ที่มีปริมาณไนโอเบียมบนตัวรองรับร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก (10
 wt% Nb/MCS) เป็นตัวเร่งปฏิกริยาที่เหมาะสมที่สุดในการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส โดยให้การ
 เปลี่ยนของกลูโคสร้อยละ 93.2 โดยโมล และผลได้ของ HMF ร้อยละ 57.5 โดยโมล เมื่อใช้ภาวะที่
 เหมาะสมคือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกริยา 0.018 กรัม, อุณหภูมิในการทำปฏิกริยา 190 องศาเซลเซียส
 และเวลาในการทำปฏิกริยา 1 ชั่วโมง

สาขาวิชา เคมีเทคนิค

ลายมือชื่อนิสิต

ปีการศึกษา 2562

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

6172047123 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORD: Glucose; 5-hydroxymethylfurfural; Solid acid catalyst; Mesoporous carbon/silica nanocomposite; Biphasic solvent system

Rujeeluk Khumho : CONVERSION OF GLUCOSE INTO 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL USING CARBON/SILICA NANOCOMPOSITE-SUPPORTED NIOBIUM CATALYSTS. Advisor: Assoc. Prof. Chawalit Ngamcharussrivichai, Ph.D.

This work studied the synthesis of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) from glucose in biphasic solvent system using water saturated with sodium chloride as aqueous phase and tetrahydrofuran as organic phase by using niobium supported on hexagonal mesoporous silica (Nb/HMS) and mesoporous carbon/silica nanocomposite (Nb/MCS) as catalysts. The catalysts were characterized for their physicochemical properties by using various techniques. The results showed that Nb/MCS had high BET specific surface area around 400 m²/g and BJH pore size less than 2 nm. Moreover, Nb/MCS were solid acid catalysts. The Nb/MCS had acid properties better than Nb/HMS due to the presence of oxygen-functional groups (-COOH and -OH) on the carbon phase of MCS, which contributed some Brønsted acidity. Moreover, the carbon presenting in MCS improved hydrophobicity of catalyst. The effects of support type, Nb loading, reaction temperature, reaction time and catalyst amount on the glucose conversion and the HMF yield were also investigated. The results showed that Nb/MCS had catalytic performance better than Nb/HMS owing to inhibition of inhibited rehydration of HMF to other by products such as humins. Under the optimum reaction conditions, the highest HMF yield of 57.5 % was achieved at 93.2 % glucose conversion over 10 wt% Nb/MCS when the reaction was carried out at 0.018 g catalyst loading, 190 °C and 1 h.

Field of Study: Chemical Technology

Student's Signature

Academic Year: 2019

Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี เนื่องจากได้รับความกรุณาอย่างสูงจากรองศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ได้กรุณาสละเวลาให้ คำปรึกษา คำแนะนำ ข้อคิดเห็น ตลอดจนแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ ที่เกี่ยวเนื่องกับงานวิจัยมาโดยตลอด รวมทั้งมอบความรู้และความเข้าใจด้านวิชาการอย่างดียิ่งตลอดระยะเวลาการศึกษาจนทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จสมบูรณ์ไปได้ด้วยดี รวมถึงขอขอบพระคุณคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิค ที่ให้ความรู้และคำแนะนำต่างๆ

ขอกราบขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.นพิตา วิทยุธีระนันท์ และรองศาสตราจารย์ ดร.อรรถศักดิ์ จารีย์ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำแนะนำในการแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการ ช่างเทคนิค และบุคลากรทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่กรุณาอำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการ และช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ

ขอขอบคุณ ดร.ศักดิ์นันท์ นันตัง นายวายุ จินดาพล นายอดิคุณ โชติรัตน์โชติ นางสาวปรีศนา แสงขำ นายสาธิต อยู่สถิตย์ นายศุภธีร์ เขาวมาลี นายธนภูมิ จิตตะปะสาทะ นายธนัทย์ชัย มีมานะ นางสาวชนิกานต์ แซ่ตั้ง นายชนสิทธิ์ แก้วงาม และนางสาวพิมลพรรณ เล็กสมบูรณ์ สมาชิกห้องปฏิบัติการ Extraction ทุกท่านที่ให้การสนับสนุน ให้คำปรึกษา และชี้แนะแนวทางแก้ไขปัญหาต่างๆ ที่เกิดขึ้นในงานวิจัย และเป็นกำลังใจให้แก่ผู้วิจัยอย่างดีเยี่ยมเสมอมา

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ญาติพี่น้อง และผู้อยู่เบื้องหลัง ที่คอยดูแลช่วยเหลือ ให้คำปรึกษา และเป็นกำลังใจอย่างดีในการสนับสนุนจนสำเร็จการศึกษา

รุจีลักษณ์ คุ่มโห้

สารบัญ

	หน้า
.....	ค
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูปภาพ.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์	4
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	4
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับการวิจัยนี้	4
1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	7
2.1 ชีวมวล	7
2.1.1 องค์ประกอบของชีวมวลประเภทลิกโนเซลลูโลส.....	7
2.1.2 การใช้ประโยชน์จากชีวมวลประเภทลิกโนเซลลูโลส.....	8
2.2 กลูโคส.....	9
2.3 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอรัฟรัล	10
2.4 การสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด.....	11

2.4.1	กระบวนการเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF.....	11
2.4.2	ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด	13
2.4.2.1	ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์.....	13
2.4.2.2	ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์	14
2.4.3	ระบบตัวทำละลาย	14
2.4.3.1	ระบบตัวทำละลาย 1 ภูมิภาค	14
2.4.3.2	ระบบตัวทำละลาย 2 ภูมิภาค	15
2.5	เฮกซะกอนอลมีโซพอร์สซิลิกา.....	16
2.5.1	สมบัติของเฮกซะกอนอลมีโซพอร์สซิลิกา	16
2.5.2	การสังเคราะห์เฮกซะกอนอลมีโซพอร์สซิลิกา.....	16
2.5.3	ประโยชน์ของเฮกซะกอนอลมีโซพอร์สซิลิกา.....	17
2.6	มีโซพอร์สคาร์บอน/ซิลิกานาโนคอมพอสิต	18
2.6.1	สมบัติของมีโซพอร์สคาร์บอน/ซิลิกานาโนคอมพอสิต	18
2.6.2	การสังเคราะห์มีโซพอร์สคาร์บอน/ซิลิกานาโนคอมพอสิต.....	18
2.6.3	ประโยชน์ของมีโซพอร์สคาร์บอน/ซิลิกานาโนคอมพอสิต.....	20
2.7	ไนโอเปียม.....	21
2.7.1	สมบัติของไนโอเปียม.....	21
2.7.2	ประโยชน์ของไนโอเปียม	21
2.7.2.1	ประโยชน์ของไนโอเปียมในด้านตัวเร่งปฏิกิริยา	21
2.7.2.2	ประโยชน์ของไนโอเปียมในด้านอื่นๆ	22
2.7.3	อันตรายของไนโอเปียมต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อม	23
2.8	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	23
บทที่ 3	วิธีการดำเนินการวิจัย	25
3.1	สารเคมี.....	25

3.1.1 สารเคมีในการเตรียมไนโอเปียมรองรับด้วยเฮกซะโกนอลมีโซพอร์สซิลิกา และมีโซพอร์สคาร์บอน/ซิลิกานาโนคอมพอสิต.....	25
3.1.2 สารเคมีในการศึกษาการเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF	25
3.1.3 สารเคมีในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากการเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF.....	25
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้.....	26
3.3 การเตรียมตัวรองรับ	27
3.3.1 การเตรียมเฮกซะโกนอลมีโซพอร์สซิลิกา.....	27
3.3.2 การเตรียมมีโซพอร์สคาร์บอน/ซิลิกานาโนคอมพอสิต	29
3.4 การเตรียมไนโอเปียมรองรับด้วยเฮกซะโกนอลมีโซพอร์สซิลิกา และมีโซพอร์สคาร์บอน/ซิลิกานาโนคอมพอสิต	31
3.5 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมี	32
3.5.1 เทคนิคการวิเคราะห์สมบัติการสลายตัวทางความร้อน: Thermogravimetric/differential thermal analysis (TG/DTA)	32
3.5.2 เทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอ็กซ์: X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).....	33
3.5.3 เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์: X-ray diffraction (XRD)	34
3.5.4 เทคนิคการวัดการดูดซับ-การคายแก๊สไนโตรเจน: N ₂ adsorption-desorption measurement.....	37
3.5.5 เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิวอิมิชชัน: Field emission scanning electron microscopy (FESEM).....	38
3.5.6 เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน: Transmission electron microscopy (TEM)	39
3.5.7 เทคนิคการดูดซับทางเคมี: Chemisorption analysis.....	40
3.6 การศึกษาการเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF	41
3.7 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากการเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF.....	43
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	46

4.1 สมบัติทางกายภาพและเคมีของ HMS, MCS, Nb/HMS และ Nb/MCS.....	46
4.1.1 สมบัติการสลายตัวทางความร้อน.....	46
4.1.2 องค์ประกอบของพื้นผิว.....	48
4.1.3 สมบัติเชิงโครงสร้าง.....	49
4.1.4 สมบัติความพรุน.....	52
4.1.5 สัณฐานวิทยา.....	54
4.1.6 สภาพกรด.....	58
4.2 การสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส.....	60
4.2.1 ผลของชนิดตัวรองรับ.....	60
4.2.2 ผลของปริมาณ Nb บนพื้นผิวของ MCS.....	63
4.2.3 ผลของอุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยา.....	65
4.2.4 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา.....	69
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	71
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	71
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	72
บรรณานุกรม.....	73
ภาคผนวก ก.....	81
ภาคผนวก ข.....	85
ประวัติผู้เขียน.....	91

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 ผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ที่สังเคราะห์ได้จาก HMF [13].....	11
ตารางที่ 2.2 ข้อดีและข้อเสียของวิธี Hard templating และ Soft templating [34-36].....	19
ตารางที่ 3.1 จำนวนโมลของ TEOS, DDA, H ₂ O, THF และ NR ที่ใช้ในการเตรียมตัวรองรับ HMS และ MCS.....	28
ตารางที่ 3.2 ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากการเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF ด้วยเทคนิค HPLC	45
ตารางที่ 4.1 ปริมาณคาร์บอนของ HMS และ MCS ซึ่งวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TG และ DTA.....	47
ตารางที่ 4.2 ขนาดผลึกของ Nb/HMS และ Nb/MCS ซึ่งวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD.....	51
ตารางที่ 4.3 สมบัติความพรุนของ HMS, MCS, Nb/HMS และ Nb/MCS.....	53
ตารางที่ 4.4 สภาพกรดของ HMS, MCS, Nb/HMS และ Nb/MCS วิเคราะห์ด้วยเทคนิค NH ₃ -TPD	59

สารบัญรูปร่างภาพ

	หน้า
รูปที่ 1.1 การผลิตสารเคมีมูลค่าเพิ่มและเชื้อเพลิงเหลวจากชีวมวล [1]	1
รูปที่ 1.2 สารเคมีแพลตฟอร์มต่างๆ (platform chemicals) ที่ได้จาก HMF และการนำไปใช้ ประโยชน์ [3].....	2
รูปที่ 1.3 กระบวนการการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส [4]	3
รูปที่ 2.1 โครงสร้างโมเลกุลของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน [7].....	8
รูปที่ 2.2 การใช้ประโยชน์และศักยภาพของชีวมวลในด้านต่างๆ [9]	9
รูปที่ 2.3 การไฮโดรไลซิสเซลลูโลสไปเป็นกลูโคส [10].....	9
รูปที่ 2.4 สารเคมีมูลค่าเพิ่มชนิดต่างๆ ที่ผลิตได้จากกลูโคส [11].....	10
รูปที่ 2.5 โครงสร้างโมเลกุลของ HMF [12]	10
รูปที่ 2.6 กระบวนการเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF [16].....	12
รูปที่ 2.7 กลไกการเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF ผ่านเส้นทางปฏิกิริยาแบบสองขั้นตอน [18]	13
รูปที่ 2.8 การเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF ในระบบตัวทำละลาย 2 วัฏภาค [27]	15
รูปที่ 2.9 การสังเคราะห์ HMS ด้วยวิธีการโซล-เจล [30].....	17
รูปที่ 2.10 การสังเคราะห์ MCS ผ่านวิธี (A) Hard templating (B) Soft templating [32]	18
รูปที่ 2.11 การสังเคราะห์ MCS ด้วยวิธี Soft templating [32].....	20
รูปที่ 2.12 รูปร่างและลักษณะของ Nb [43].....	21
รูปที่ 2.13 ผลของปริมาณ Nb ต่อการกระจายตัวของ Nb ₂ O ₅ บนตัวรองรับ [45]	22
รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการเตรียม HMS ด้วยวิธีการโซล-เจล	28
รูปที่ 3.2 ขั้นตอนการเตรียม MCS ด้วยวิธีการโซล-เจล และการคาร์บอนไนเซชัน	30
รูปที่ 3.3 ขั้นตอนการเตรียม Nb/HMS และ Nb/MCS ด้วยวิธีการอิมเพรคเนชันแบบเปียกพอดี้.....	31
รูปที่ 3.4 เครื่อง Thermogravimetric/differential thermal analyzer ยี่ห้อ Rigaku Thermo plus รุ่น TG 8120 [51].....	32

รูปที่ 3.5 เครื่อง X-ray Photoelectron spectroscopes ยี่ห้อ Ulvac-Phi รุ่น ESCA 1700R.....	33
รูปที่ 3.6 เครื่อง X-ray diffractometer ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 Discover [52].....	35
รูปที่ 3.7 รูปแบบการตกกระทบและการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในเทคนิค XRD ตามกฎของแบรกก์ [53]	35
รูปที่ 3.8 เครื่อง Surface area and porosity analyzer ยี่ห้อ Micromeritics ASAP 2020 [54]	37
รูปที่ 3.9 เครื่อง Field emission scanning electron microscope ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-7610F [55].....	38
รูปที่ 3.10 เครื่อง Transmission electron microscope ยี่ห้อ JEOL รุ่น JEM-2100 Plus [56].	39
รูปที่ 3.11 เครื่อง Chemisorption analyzer ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น AutoChemII 2920 [57]	41
รูปที่ 3.12 เครื่องปฏิกรณ์ออกโตเคลฟที่อัตราความดัน (ซ้าย) และชุดอุปกรณ์อัตราความดัน (ขวา)	42
รูปที่ 3.13 ระบบเครื่องปฏิกรณ์สำหรับการเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF	43
รูปที่ 3.14 เครื่อง high performance liquid chromatograph ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น LC-10 ADVP [58].....	44
รูปที่ 3.15 การเตรียมและวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากการเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF ด้วยโครมาโทกราฟี ของเหลวสมรรถนะสูง	45
รูปที่ 4.1 โพรไฟล์ TG และ DTA ของ HMS และ MCS.....	47
รูปที่ 4.2 สเปกตรัมของ C1s XPS ของ MCS (การแยกพีคใช้โปรแกรม Origin เวอร์ชัน 8.5).....	48
รูปที่ 4.3 รูปแบบ XRD ของ HMS, MCS, Nb/HMS และ Nb/MCS ซึ่งวิเคราะห์ในช่วง (A) low angle และ (B) high angle.....	50
รูปที่ 4.4 ไอโซเทอร์มการดูดซับ-การคายแก๊สไนโตรเจนของ HMS, MCS, Nb/HMS และ Nb/MCS.	53
รูปที่ 4.5 ภาพถ่าย FE-SEM (กำลังขยาย 50000 เท่า) ของ (A) HMS, (B) 10 wt% Nb/HMS, (C) 20 wt% Nb/HMS และ (D) 30 wt% Nb/HMS	54
รูปที่ 4.6 ภาพถ่าย FE-SEM (กำลังขยาย 50000 เท่า) ของ (A) MCS, (B) 10 wt% Nb/MCS, (C) 20 wt% Nb/MCS และ (D) 30 wt% Nb/MCS.....	55
รูปที่ 4.7 ภาพถ่าย TEM (กำลังขยาย 200000 เท่า) ของ (A) HMS, (B) 10 wt% Nb/HMS, (C) 20 wt% Nb/HMS และ (D) 30 wt% Nb/HMS	56

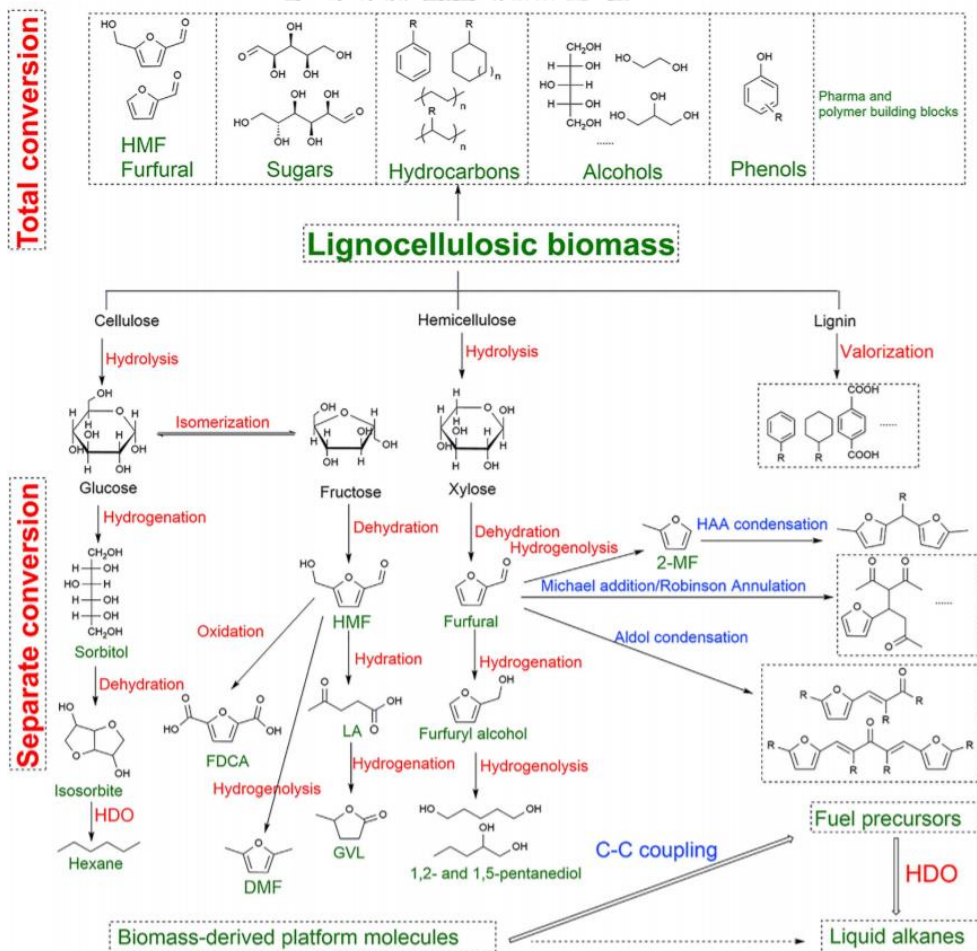
รูปที่ 4.8 ภาพถ่าย TEM (กำลังขยาย 200000 เท่า) ของ (A) MCS, (B) 10 wt% Nb/MCS, (C) 20 wt% Nb/MCS และ (D) 30 wt% Nb/MCS.....	57
รูปที่ 4.9 โพรไฟล์ NH ₃ -TPD ของ HMS, MCS, Nb/HMS และ Nb/MCS (การแยกพีคใช้โปรแกรม Origin เวอร์ชัน 8.5).....	59
รูปที่ 4.10 ผลของชนิดตัวรองรับ HMS และ MCS ต่อการเปลี่ยนของกลูโคสและผลได้ของผลิตภัณฑ์ (ภาวะในการทำปฏิกิริยา: ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัม; ปริมาณกลูโคส 0.36 กรัม; ปริมาณ THF 20 มิลลิลิตร; ปริมาณน้ำอิมตัวด้วยโซเดียมคลอไรด์ 10 มิลลิลิตร; อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส; เวลา 1 ชั่วโมง; ความดันแก๊สไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์).....	62
รูปที่ 4.11 ผลของปริมาณ Nb บนพื้นผิวของ MCS ต่อการเปลี่ยนของกลูโคสและผลได้ของผลิตภัณฑ์ (ภาวะในการทำปฏิกิริยา: ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัม; ปริมาณกลูโคส 0.36 กรัม; ปริมาณ THF 20 มิลลิลิตร; ปริมาณน้ำอิมตัวด้วยโซเดียมคลอไรด์ 10 มิลลิลิตร; อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส; เวลา 1 ชั่วโมง; ความดันแก๊สไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์).....	64
รูปที่ 4.12 ผลของอุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อ (A) การเปลี่ยนของกลูโคส และผลได้ของ (B) ฟรุคโตส (C) HMF (D) เฟอร์ฟิวรัล และ (E) ฮิวมิน โดยใช้ 10 wt% Nb/MCS เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (ภาวะในการทำปฏิกิริยา: ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัม; ปริมาณกลูโคส 0.36 กรัม; ปริมาณ THF 20 มิลลิลิตร; ปริมาณน้ำอิมตัวด้วยโซเดียมคลอไรด์ 10 มิลลิลิตร; ความดันแก๊สไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์).....	68
รูปที่ 4.13 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนของกลูโคสและผลได้ของผลิตภัณฑ์ โดยใช้ 10 wt% Nb/MCS เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (ภาวะในการทำปฏิกิริยา: ปริมาณกลูโคส 0.36 กรัม; ปริมาณ THF 20 มิลลิลิตร; ปริมาณน้ำอิมตัวด้วยโซเดียมคลอไรด์ 10 มิลลิลิตร; อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส; เวลา 1 ชั่วโมง; ความดันแก๊สไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์).....	70

บทที่ 1

บทนำ

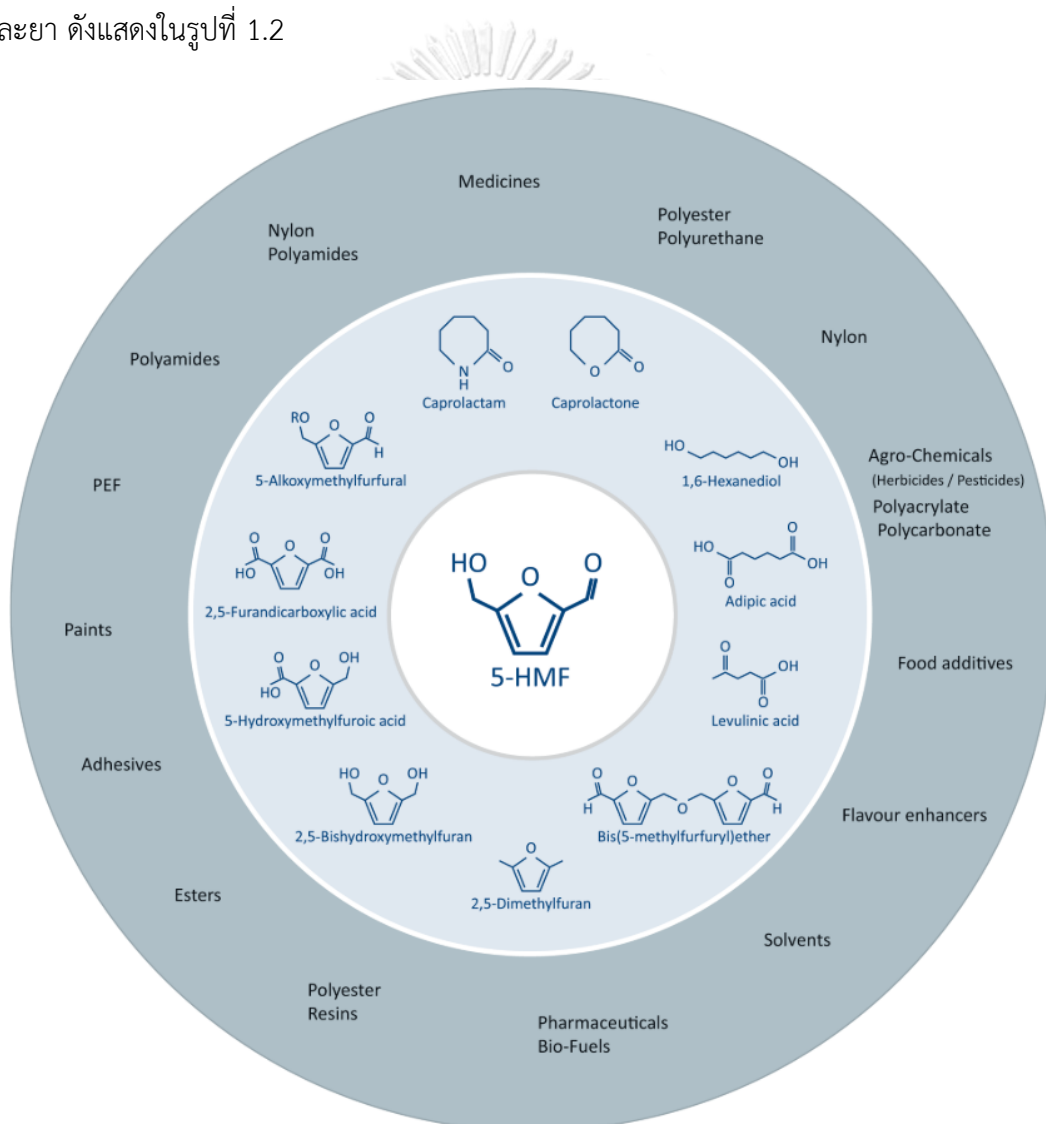
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันโลกกำลังเผชิญกับปัญหาสิ่งแวดล้อมและเศรษฐกิจที่เกี่ยวข้องกับการพึ่งพาแหล่งปิโตรเลียมในการผลิตเชื้อเพลิงและสารเคมี การเผาไหม้เชื้อเพลิงเหล่านี้ปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ก่อให้เกิดภาวะโลกร้อน นอกจากนี้แหล่งปิโตรเลียมยังมีแนวโน้มที่จะหมดไปในอนาคต ด้วยเหตุปัจจัยดังกล่าว จึงก่อให้เกิดความสนใจในการพัฒนาทรัพยากรทางเลือกอื่นที่สามารถหมุนเวียนกลับมาใช้ใหม่ (renewable resources) เพื่อใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ เช่น ใช้เป็นแหล่งพลังงานและเป็นวัตถุดิบตั้งต้นสำหรับอุตสาหกรรมต่อเนื่อง ซึ่งชีวมวลประเภทลิกโนเซลลูโลส (lignocellulosic biomass) เป็นทรัพยากรหมุนเวียนที่น่าสนใจและมีศักยภาพที่จะนำมาใช้ทดแทนแหล่งปิโตรเลียมในการผลิตเชื้อเพลิงและสารเคมี ดังแสดงในรูปที่ 1.1



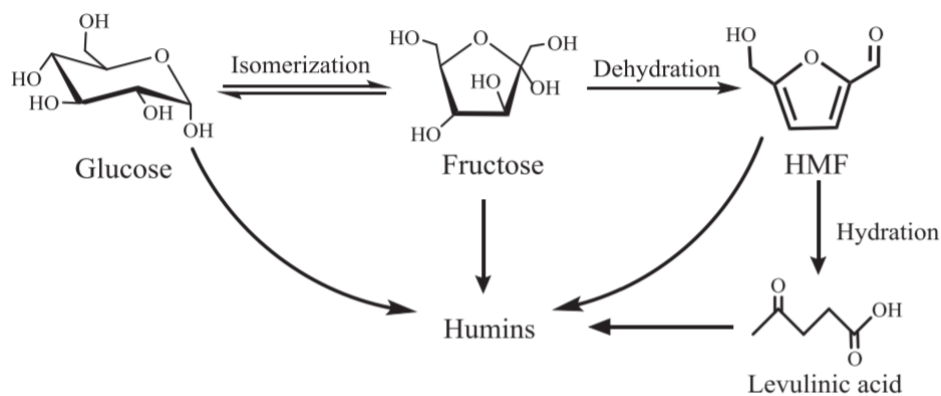
รูปที่ 1.1 การผลิตสารเคมีมูลค่าเพิ่มและเชื้อเพลิงเหลวจากชีวมวล [1]

องค์ประกอบหลักของชีวมวลประเภทลิกโนเซลลูโลสคือ เซลลูโลส ซึ่งคิดเป็นร้อยละ 40-50 โดยน้ำหนัก [2] การไฮโดรไลส์ (hydrolysis) เซลลูโลสจะได้น้ำตาลกลูโคส (glucose) ที่สามารถเปลี่ยนไปเป็นเชื้อเพลิงคุณภาพสูงและสารเคมีมูลค่าเพิ่มได้อีกหลายชนิดผ่านกระบวนการเร่งปฏิกิริยารูปแบบต่างๆ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟิวรัล (5-hydroxymethylfurfural, HMF) เป็นสารเคมีมูลค่าเพิ่มที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมาก โดยได้รับการจัดอันดับเป็น 1 ใน 12 สารเคมีที่มีมูลค่าสูงสุดจากกระทรวงพลังงานของประเทศสหรัฐอเมริกา เนื่องจาก HMF ประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลและหมู่ฟังก์ชันแอลดีไฮด์จึงมีความเหมาะสมที่จะเป็นสารมัธยันตร์ (intermediate) สำหรับการผลิตสารเคมีอีกหลายชนิดในอุตสาหกรรมเคมี เชื้อเพลิง ตัวทำละลาย พอลิเมอร์ อาหาร และยา ดังแสดงในรูปที่ 1.2



รูปที่ 1.2 สารเคมีแพลตฟอร์มต่างๆ (platform chemicals) ที่ได้จาก HMF และการนำไปใช้ประโยชน์ [3]

การสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสเป็นปฏิกิริยาแบบ 2 ขั้นตอน ได้แก่ ขั้นตอนไอโซเมอไรเซชัน (isomerization) ของกลูโคสเป็นฟรุกโตส และดีไฮเดรชัน (dehydration) ของฟรุกโตสเป็น HMF ซึ่งทั้งสองขั้นตอนนี้ต้องการการทำงานร่วมกันระหว่างกรดลิวอิส (Lewis acid) และกรดบรอนสเตด (Brønsted acid) สำหรับขั้นตอนไอโซเมอไรเซชันและดีไฮเดรชัน ตามลำดับ ซึ่งกระบวนการผลิตสารเคมีมูลค่าเพิ่มจากชีวมวล (biofine process) เชิงพาณิชย์นิยมใช้กรดซัลฟิวริกเจือจาง (diluted sulfuric acid) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดกรด (homogeneous acid catalyst) ซึ่งส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมและยังก่อให้เกิดปัญหาการกัดกร่อนเครื่องปฏิกรณ์ต่างๆ เพื่อแก้ไขปัญหาดังกล่าวจึงมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรด (heterogeneous acid catalyst) มาแทนที่ อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรดที่พัฒนาขึ้นในปัจจุบันยังให้ผลได้ (yield) ของ HMF ต่ำ และยังเกิดผลิตภัณฑ์พลอยได้อื่นๆ ที่ไม่ต้องการ เช่น กรดเลวูลินิก (levulinic acid) เฟอร์ฟูรัล (furfural) ฮิวมิน (humins) เป็นต้น ดังแสดงในรูปที่ 1.3 ซึ่งส่งผลให้การเลือกจำเพาะ (selectivity) ต่อ HMF ลดลง โดยผลิตภัณฑ์เหล่านี้เกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีสมบัติความเป็นกรด (acid properties) ที่ไม่เหมาะสม ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรดที่ใช้ในการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสจึงควรได้รับการศึกษาและพัฒนาต่อไป



รูปที่ 1.3 กระบวนการการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส [4]

งานวิจัยนี้เลือกใช้ไนโอเบียม (niobium, Nb) รองรับด้วยคาร์บอน/ซิลิกานาโนคอมพอสิตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ โดยไนโอเบียมเป็นโลหะที่มีสภาพกรดสูง (high acidity) มีความทนทานต่อน้ำ (water resistance) และมีตำแหน่งกรดทั้งชนิดลิวอิสและบรอนสเตดในวัสดุเดียวกัน ส่วนคาร์บอน/ซิลิกานาโนคอมพอสิตมีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนสูง รวมทั้งคาร์บอนแสดงสภาพไม่ชอบน้ำ (hydrophobicity) จึงน่าจะมีความเหมาะสมเป็นตัวรองรับของไนโอเบียมในการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสในวัฏภาคของน้ำ นอกจากนี้บนพื้นผิวของคาร์บอนยังมีหมู่ฟังก์ชันของออกซิเจน (oxygenated functional groups) ได้แก่ หมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl) และหมู่คาร์บอกซิล

(carboxyl) โดยหมู่ฟังก์ชันทั้ง 2 ชนิด แสดงสภาพกรดบรอนสเตดที่มีความสำคัญในขั้นตอน ดีไฮเดรชันของฟรุกโตสเป็น HMF ซึ่งน่าจะส่งผลต่อการเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF ได้อย่างจำเพาะ และให้ผลได้สูงขึ้น

1.2 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาไนโอเปียมรองรับด้วยคาร์บอน/ซิลิกานาโนคอมพอสิต
2. ศึกษาการสังเคราะห์ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟิวรัลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไนโอเปียมรองรับด้วยคาร์บอน/ซิลิกานาโนคอมพอสิตที่เตรียมได้

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

ศึกษาการสังเคราะห์และการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาไนโอเปียมบนตัวรองรับ คาร์บอน/ซิลิกานาโนคอมพอสิต (MCS) การเตรียม MCS ใช้วัสดุซิลิกานาโนคอมพอสิตของยางธรรมชาติ และเฮกซะกอนอลมีโซพอร์ซิลิกา (NR/HMS) เป็นสารตั้งต้น (precursor) ซึ่งสังเคราะห์ด้วยวิธีการ โซล-เจล (sol-gel method) จากนั้นทำคาร์บอนไนเซชัน (carbonization) เพื่อเปลี่ยนยางธรรมชาติ เป็นคาร์บอน การโหลดไนโอเปียมบนตัวรองรับ MCS ใช้วิธีอิมเพรคเนชัน (impregnation) ศึกษาผล ของปริมาณไนโอเปียมในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อสมบัติทางกายภาพและเคมี และสมบัติการเร่งปฏิกิริยา การเปลี่ยนกลูโคสไปเป็น HMF รวมถึงศึกษาหาปัจจัยที่ส่งผลต่อการเปลี่ยนของกลูโคส (glucose conversion) การเลือกจำเพาะและผลได้ของ HMF ได้แก่ ชนิดของตัวรองรับ ปริมาณไนโอเปียมบน ตัวรองรับ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัยนี้

ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาไนโอเปียมรองรับด้วยคาร์บอน/ซิลิกานาโนคอมพอสิตและภาวะที่เหมาะสม ในการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส

1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1. ศึกษาค้นคว้าทฤษฎี งานวิจัย และข้อมูลที่เกี่ยวข้อง
2. จัดหาวัสดุ อุปกรณ์ และสารเคมี
3. สังเคราะห์วัสดุ NR/HMS ด้วยวิธีการโซล-เจล โดยนำแผ่นยางธรรมชาติ (NR) น้ำหนัก 0.5 กรัม แช่ในเตตระเอทิลอโทซิลิเกต (tetraethyl orthosilicate, TEOS) เป็นเวลา 16 ชั่วโมง จากนั้นเติมเตตระไฮโดรฟิวเร็น (tetrahydrofuran, THF), โดเดซิลเอมีน (dodecylamine, DDA), TEOS อีกส่วนหนึ่ง และน้ำกลั่น กวนทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

ณ อุณหภูมิห้อง นำของผสมสีขาวที่ได้ไปบ่ม (aging) ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง หลังจากนั้นเติมเอทานอล 50 มิลลิลิตร และกวนเป็นเวลา 30 นาที ณ อุณหภูมิห้อง นำไปกรองแยกของแข็งออกด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ แล้วนำของแข็งที่ได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 คืน จากนั้นกำจัด DDA ออกจากของแข็งโดยการสกัดด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกในเอทานอลที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง นำไปกรองแยกและอบแห้งของแข็งที่ได้ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 คืน

4. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาไนโอเบียมบนตัวรองรับคาร์บอน/ซิลิกานาโนคอมพอสิต โดยนำวัสดุ NR/HMS ไปทำคาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอน จากนั้นนำคาร์บอน/ซิลิกานาโนคอมพอสิตที่ได้ไปอิมเพรดด้วยสารละลายแอมโมเนียมไนโอเบทออกซาเลตไฮเดรต (ammonium niobite(V) oxalate hydrate) อบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 คืน แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอนเช่นกัน
5. วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาไนโอเบียมรองรับด้วยคาร์บอน/ซิลิกานาโนคอมพอสิตที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้เทคนิควิเคราะห์ต่าง ๆ ดังนี้
 - สมบัติการสลายตัวทางความร้อน: Thermogravimetric/differential thermal analysis
 - องค์ประกอบของพื้นผิว: X-ray Photoelectron spectroscopy
 - สมบัติเชิงโครงสร้าง: X-ray diffraction
 - สัณฐานวิทยา: Field emission scanning electron microscopy และ Transmission electron microscopy
 - พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุน: N_2 adsorption-desorption measurement
 - ปริมาณและความแรงของตำแหน่งกรด: Temperature-programed desorption of NH_3
6. ศึกษาการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส โดยใช้ไนโอเบียมรองรับด้วยคาร์บอน/ซิลิกานาโนคอมพอสิตที่เตรียมได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และระบบตัวทำละลายแบบสองวัฏภาค (biphasic system) ได้แก่ THF ที่ใช้เป็นวัฏภาคตัวทำละลายอินทรีย์และวัฏภาคสารละลายของน้ำที่อิมมัลชันด้วยไฮเดียมคลอไรด์ในอัตราส่วนโดยปริมาตร 2 ต่อ 1

หลังจากสิ้นสุดปฏิกิริยานำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปกรองและปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ ตรวจวิเคราะห์ชนิดและปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค high performance liquid chromatography

7. ศึกษาผลของภาวะดำเนินการต่อการเปลี่ยนของกลูโคส การเลือกจำเพาะและผลได้ของผลิตภัณฑ์ โดยปัจจัยที่ศึกษา ได้แก่ ชนิดของตัวรองรับ ปริมาณไนโอเบียมบนตัวรองรับ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา
8. วิเคราะห์ข้อมูลที่ได้จากการทดลอง สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์



บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ชีวมวล

ชีวมวลประเภทลิกโนเซลลูโลส คือ สารอินทรีย์ที่เป็นแหล่งกักเก็บพลังงานจากธรรมชาติและสามารถนำมาใช้ผลิตพลังงานได้ เนื่องจากในขั้นตอนของการเจริญเติบโตของพืชนั้น พืชใช้คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำแล้วเปลี่ยนพลังงานจากแสงอาทิตย์โดยผ่านกระบวนการสังเคราะห์แสงได้ออกมาเป็นแป้งและน้ำตาลแล้วกักเก็บไว้ตามส่วนต่างๆ ของพืช ดังนั้นเมื่อนำพืชมาเป็นเชื้อเพลิงเราก็จะได้พลังงานออกมา [5] โดยแหล่งที่มาของชีวมวลประเภทลิกโนเซลลูโลส ได้แก่ ไม้จากป่าธรรมชาติและเศษป่าไม้ เศษวัสดุเหลือทิ้งจากการเกษตร ของเสียจากอุตสาหกรรม และของเสียจากกระบวนการแปรรูปอาหาร [6]

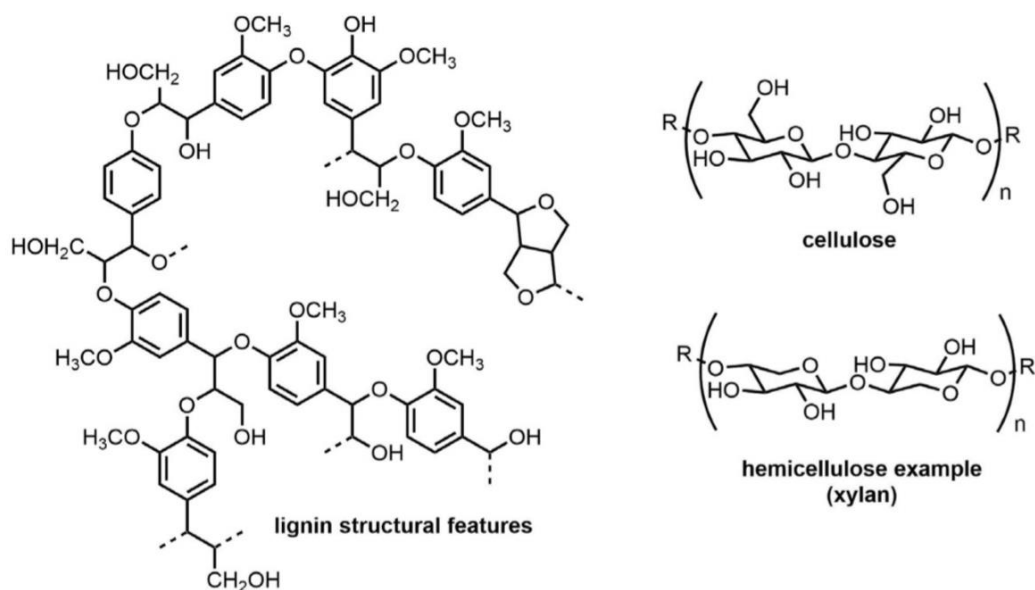
2.1.1 องค์ประกอบของชีวมวลประเภทลิกโนเซลลูโลส

องค์ประกอบของชีวมวลประเภทลิกโนเซลลูโลสประกอบด้วยกัน 3 ส่วน ดังต่อไปนี้ ซึ่งโครงสร้างของแต่ละองค์ประกอบแสดงดังรูปที่ 2.1

1. เซลลูโลส (cellulose) เป็นองค์ประกอบหลักในชีวมวล ซึ่งคิดเป็นร้อยละ 40-50 โดยน้ำหนัก มีโครงสร้างเป็นพอลิแซ็กคาไรด์ของกลูโคสที่เชื่อมโยงกันอย่างสม่ำเสมอด้วยพันธะไกลโคซิดิก (glycosidic bond) มีการจัดเรียงโครงสร้างเป็นแบบเส้นตรง มีสมบัติไม่ละลายน้ำ สูตรโมเลกุลของเซลลูโลสคือ $(C_6H_{12}O_6)_n$ โดยระดับของพอลิเมอไรเซชัน (degree of polymerization) จะระบุโดย n ซึ่งเซลลูโลสประกอบด้วยหน่วยย่อยพื้นฐานกลูโคสมากกว่า 10,000 หน่วย

2. เฮมิเซลลูโลส (hemicellulose) เป็นองค์ประกอบรองในชีวมวล ซึ่งคิดเป็นร้อยละ 25-30 โดยน้ำหนัก มีโครงสร้างเป็นพอลิแซ็กคาไรด์ที่มีหน่วยย่อยพื้นฐานคือน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยว (monosaccharide) ที่มีคาร์บอน 5 อะตอม ได้แก่ ไซโลส (xylose) และอะราบินอส (arabinose) และน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวที่มีคาร์บอน 6 อะตอม ได้แก่ แมนโนส (mannose), กาแลคโทส (galactose) และกลูโคส (glucose)

3. ลิกนิน (lignin) เป็นองค์ประกอบที่มีสัดส่วนน้อยที่สุดในชีวมวล ซึ่งคิดเป็นร้อยละ 15-20 โดยน้ำหนัก มีโครงสร้างเป็นฟีนอลิกพอลิเมอร์และมีการจัดเรียงโครงสร้างเป็นแบบร่างแหที่มีการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุล (cross-linked phenolic polymers) และไม่มีสูตรโมเลกุลที่แม่นยำ ซึ่งลิกนินจะทำหน้าที่เป็นกาวเชื่อมติดส่วนของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสเข้าด้วยกัน [2]



รูปที่ 2.1 โครงสร้างโมเลกุลของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน [7]

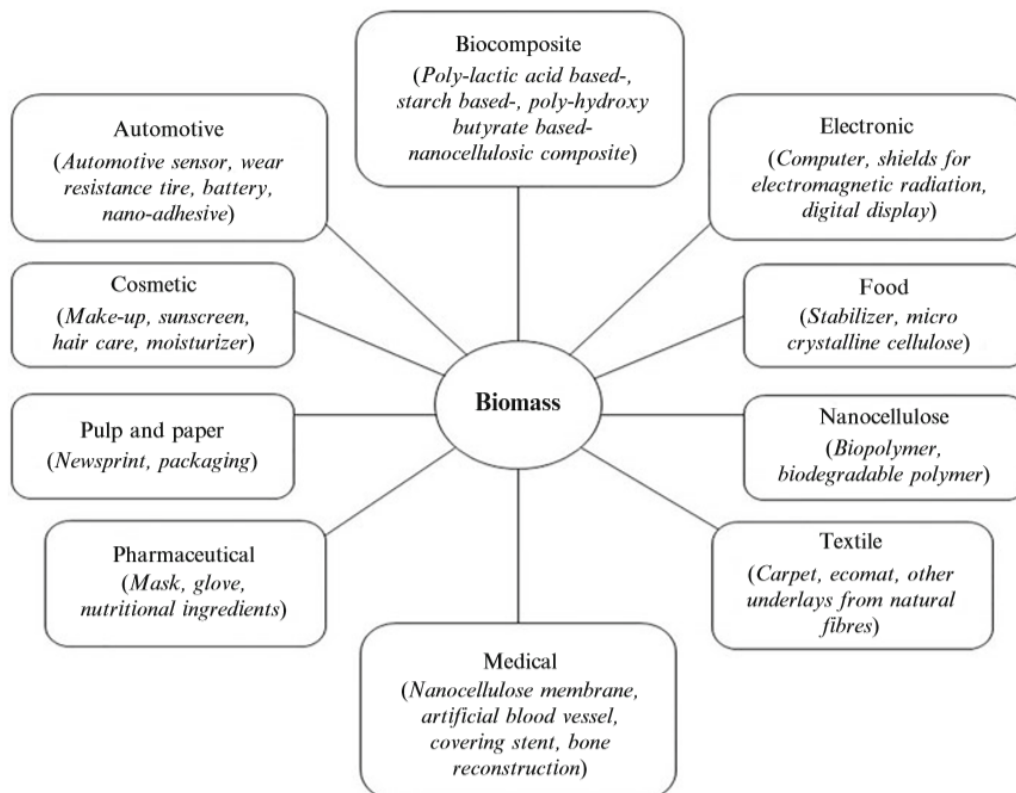
2.1.2 การใช้ประโยชน์จากชีวมวลประเภทลิกโนเซลลูโลส

ชีวมวลประเภทลิกโนเซลลูโลสที่ได้จากแหล่งต่างๆ สามารถนำไปผลิตเชื้อเพลิง พลังงาน และสารเคมี โดยผ่านกระบวนการแปรรูป ซึ่งโดยทั่วไปแล้วกระบวนการแปรรูปดังกล่าวจะประกอบไปด้วย 3 ขั้นตอนหลัก ดังนี้

1. การแยกชีวมวลออกเป็นองค์ประกอบย่อย ได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน โดยอาศัยกระบวนการต่างๆ เช่น การกรอง การใช้ตัวทำละลายสกัด การกลั่น รวมไปถึงการเร่งให้พอลิเมอร์สลายตัว

2. การแปรรูปสารตัวกลางที่ได้จากขั้นแรกไปเป็นสารเคมีที่มีมูลค่าหรือเรียกว่า building block เช่น แอลกอฮอล์ กรดแลวลินิก เป็นต้น โดยใช้กระบวนการต่างๆ เช่น แกซิฟิเคชัน (gasification) การหมัก (fermentation) ไพโรไลซิส (pyrolysis) การเปลี่ยนสถานะจากของแข็งหรือแก๊สเป็นของเหลว (liquefaction) เป็นต้น

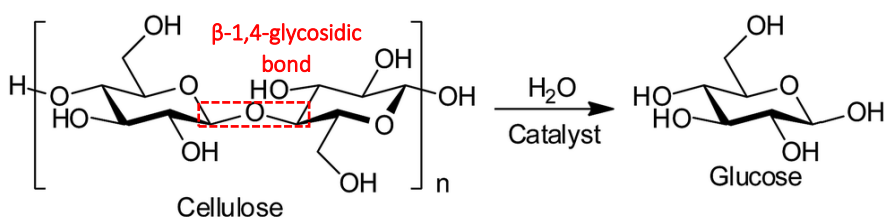
3. การแปรรูปสารเคมีที่ได้ไปเป็นวัสดุหรือสารเคมีมูลค่าเพิ่ม เช่น การแปรรูปกรดแลวลินิกไปเป็นกรดไดฟีนอลิก (diphenolic acid) สำหรับสังเคราะห์พอลิเมอร์ ซึ่งการแปรรูปในขั้นตอนนี้มักจะเกี่ยวข้องกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ไฮโดรจิเนชัน (hydrogenation) ซึ่งวัสดุหรือสารเคมีมูลค่าเพิ่มที่สังเคราะห์ได้จากชีวมวลถูกนำไปใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.2 [8]



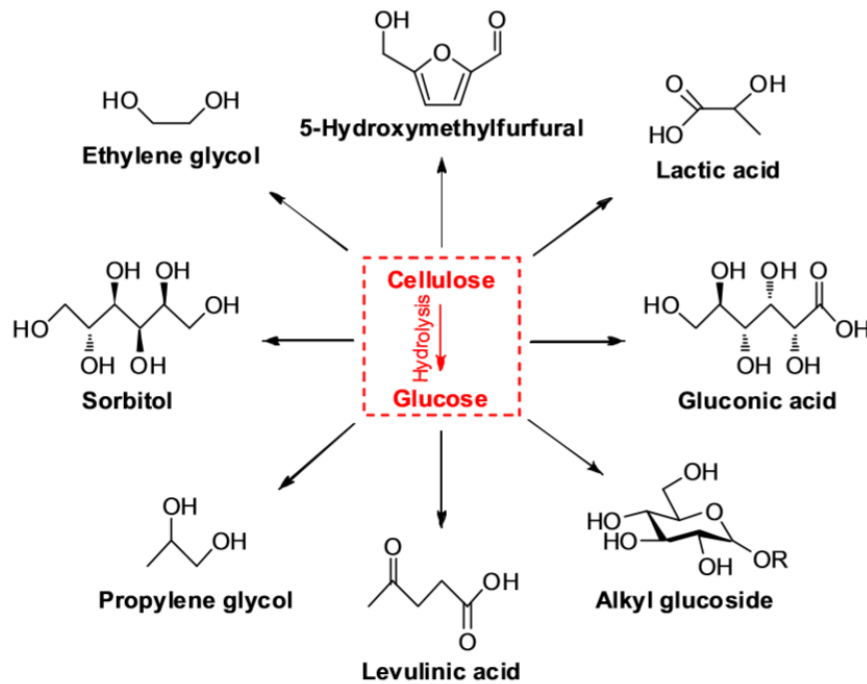
รูปที่ 2.2 การใช้ประโยชน์และศักยภาพของชีวมวลในด้านต่างๆ [9]

2.2 กลูโคส

กลูโคสเป็นคาร์โบไฮเดรตประเภทน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวมีสูตรเคมีคือ $C_6H_{12}O_6$ ลักษณะของกลูโคสเป็นผงสีขาว ไม่มีกลิ่น สามารถละลายน้ำได้ดีมากที่อุณหภูมิห้อง กลูโคสนั้นสามารถได้จากไฮโดรไลซิสของเซลลูโลสโดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยกรดจะไปแตกพันธะเบต้า-1,4-ไกลโคซิดิก (β -1,4-glycosidic bond) ของเซลลูโลสส่งผลทำให้เกิดโมเลกุลน้ำตาลกลูโคสในที่สุด ดังแสดงในรูปที่ 2.3 [10] ซึ่งกลูโคสเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์เชื้อเพลิงและสารเคมีมูลค่าเพิ่มอีกหลายชนิดผ่านกระบวนการเร่งปฏิกิริยารูปแบบต่างๆ โดยตัวอย่างสารเคมีที่ผลิตได้จากกลูโคสแสดงดังรูปที่ 2.4 [11]



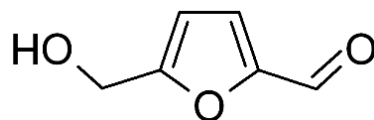
รูปที่ 2.3 การไฮโดรไลซิสเซลลูโลสไปเป็นกลูโคส [10]



รูปที่ 2.4 สารเคมีมูลค่าเพิ่มชนิดต่างๆ ที่ผลิตได้จากกลูโคส [11]



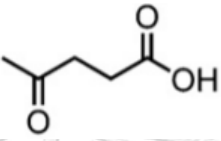
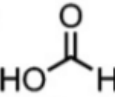
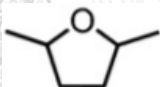
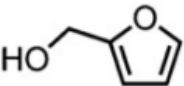

2.3 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล

5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่เกิดจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของน้ำตาลฟรุกโตส โดยมีสูตรเคมีคือ $C_6H_6O_3$ เป็นของแข็งสีขาวที่มีจุดหลอมเหลวต่ำ แต่ HMF ที่มีจำหน่ายเชิงพาณิชย์มักจะมีสีเหลือง สามารถละลายได้ทั้งในน้ำและตัวทำละลายอินทรีย์ โมเลกุลของ HMF ประกอบด้วยวงแหวนฟิวแรน (furan) ซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันแอลดีไฮด์และหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของแอลกอฮอล์ ดังแสดงในรูปที่ 2.5 [12] ซึ่งลักษณะโครงสร้างโมเลกุลเช่นนี้จึงทำให้ HMF เป็นสารมัธยันตร์ที่สำคัญในอุตสาหกรรมไบโอรีไฟเนอรี (biorefinery) ในการผลิตสารเคมีมูลค่าเพิ่มอีกหลายชนิดในอุตสาหกรรมเคมี, เชื้อเพลิง, ตัวทำละลาย และพอลิเมอร์ ตัวอย่างสารเคมีมูลค่าเพิ่มที่สังเคราะห์ได้จาก HMF แสดงในตารางที่ 2.1 [13] นอกจากนี้ HMF ยังได้รับการจัดอันดับจากกระทรวงพลังงานของประเทศสหรัฐอเมริกาว่าเป็น 1 ใน 12 สารเคมีที่มีมูลค่าสูงที่สุดอีกด้วย [14]



รูปที่ 2.5 โครงสร้างโมเลกุลของ HMF [12]

ตารางที่ 2.1 ผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ที่สังเคราะห์ได้จาก HMF [13]

ชื่อ	โครงสร้างโมเลกุล	ประโยชน์
2-เมทิลฟูแรน (2-Methylfuran)		เชื้อเพลิงชีวภาพ
2,5-ไดเมทิลฟูแรน (2,5-Dimethylfuran)		เชื้อเพลิงชีวภาพ
กรดเลวูลินิก (Levulinic acid)		สารตั้งต้นในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพและสารเคมีต่างๆ ในอุตสาหกรรมเคมี เชื้อเพลิง ยา อาหาร พอลิเมอร์ ตัวทำละลาย
กรดฟอร์มิก (Formic acid)		สารเคมี
2,5-ไดเมทิลเตตระไฮโดรฟูแรน (2,5-Dimethyltetrahydrofuran)		ตัวทำละลาย
2-ไฮดรอกซีเมทิลฟูแรน (2-Hydroxymethylfuran)		สารตั้งต้นในการผลิตสารเคมีต่างๆ ในอุตสาหกรรมเคมีและพอลิเมอร์
กรด 2,5-ฟูแรนไดคาร์บอกซิลิก (2,5-Furandicarboxylic acid)		มอนอเมอร์สำหรับการผลิตพอลิเมอร์ชีวภาพต่างๆ

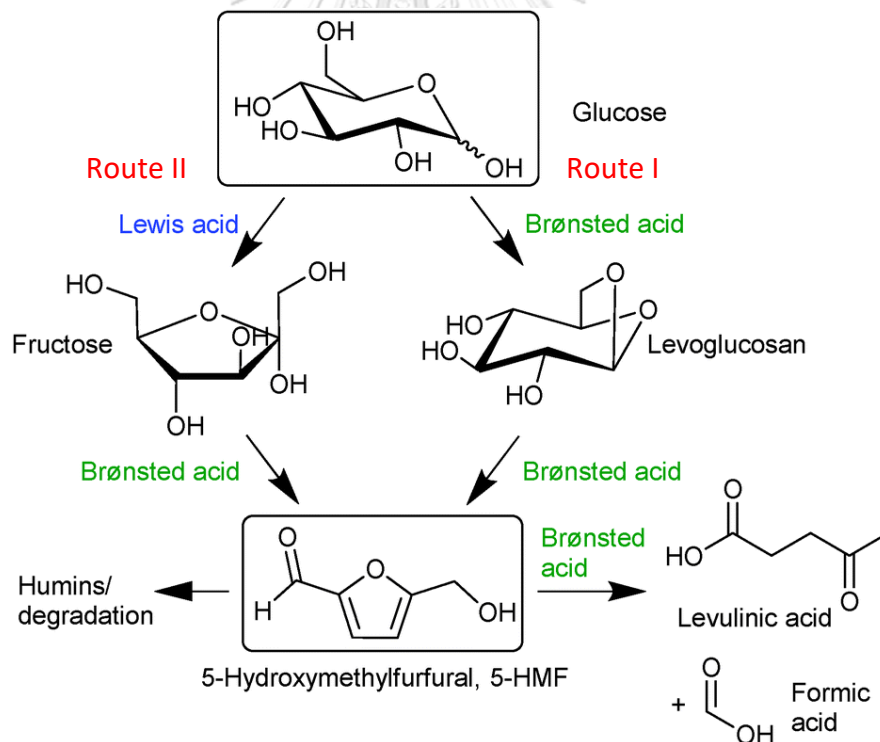
2.4 การสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด

2.4.1 กระบวนการเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF

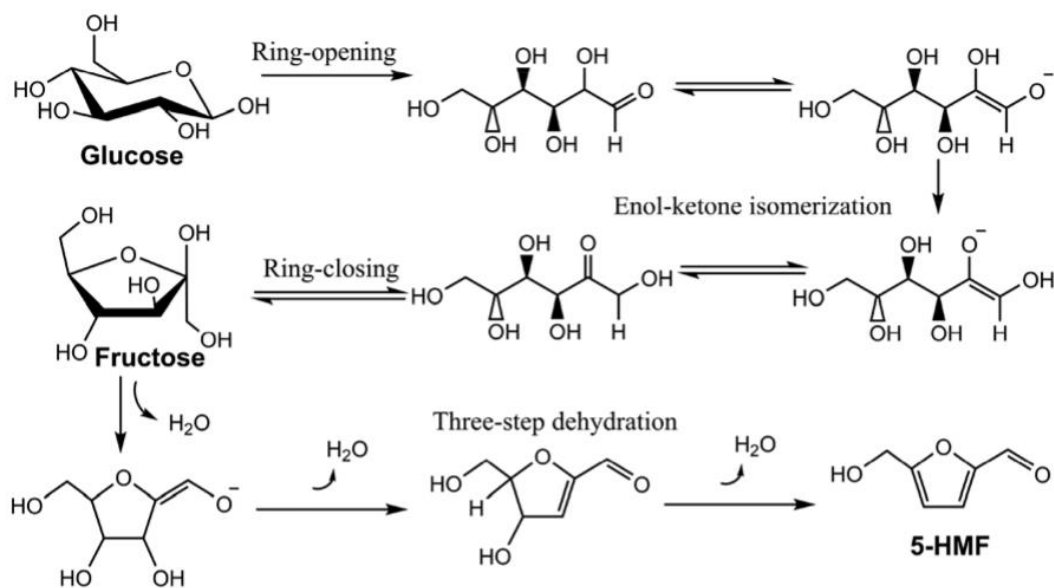
กระบวนการเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF มีด้วยกัน 2 เส้นทาง เส้นทางแรกเป็นกระบวนการแบบขั้นตอนเดียวโดยใช้กรดบรอนสเตดเพียงชนิดเดียวในการเร่งปฏิกิริยา กลูโคสจะถูกเปลี่ยนไปเป็น HMF ซึ่งมีเลโวกลูโคแซน (levoglucosan) เป็นสารมัธยันตร์ แต่เส้นทางนี้จะให้ผลได้ของ HMF ที่ต่ำ และต้องการภาวะที่ค่อนข้างรุนแรงในการทำปฏิกิริยา [15] ส่วนเส้นทางที่ 2 เป็นกระบวนการแบบ 2 ขั้นตอน ซึ่งเป็นปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นเองกัน ขั้นตอนแรกคือปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของกลูโคสไปเป็นฟรุกโตส ซึ่งเร่งปฏิกิริยาได้ด้วยเอนไซม์หรือกรดลิวอิส ส่วนขั้นตอนที่สองคือปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน

ของฟรุกโตสไปเป็น HMF ขั้นตอนนี้เร่งปฏิกิริยาด้วยกรดบรอนสเตด ปริมาณตำแหน่งกรดและสัดส่วนระหว่างกรดลิวอิสและกรดบรอนสเตดของตัวเร่งปฏิกิริยามีความสำคัญอย่างมาก เนื่องจากเป็นปัจจัยที่กำหนดการเปลี่ยนของกลูโคส ผลได้ของ HMF และยังส่งผลต่อการเกิดผลิตภัณฑ์พลอยได้อื่นๆ ที่ไม่ต้องการ เช่น กรดเลวูลินิก กรดฟอร์มิก และฮิวมิน เป็นต้น ดังแสดงในรูปที่ 2.6 นอกจากนี้ภาวะการดำเนินปฏิกิริยา เช่น ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยา และความเข้มข้นของสารละลายกลูโคส ล้วนเป็นปัจจัยที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์ HMF ทั้งสิ้น [4, 16]

กลไกการเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF ผ่านเส้นทางปฏิกิริยาแบบสองขั้นตอนเริ่มต้นจากกรดลิวอิสจะไปเร่งปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของกลูโคสให้เป็นฟรุกโตส โดยกรดลิวอิสช่วยเปิดวงของน้ำตาลกลูโคส หลังจากนั้นจะเกิดการเคลื่อนย้ายไฮโดรเจน (hydride transfer) จนกลายเป็นน้ำตาลฟรุกโตส ส่วนกรดบรอนสเตดนั้นช่วยเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของฟรุกโตสเป็น HMF โดยกรดบรอนสเตดจะให้โปรตอนแก่หมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลบนคาร์บอนตำแหน่งที่ 2,3,4 ของน้ำตาลฟรุกโตส จึงทำให้เกิดการคายน้ำ (dehydration) ออกมา 3 โมเลกุล ทำให้น้ำตาลฟรุกโตสกลายเป็น HMF ดังแสดงในรูปที่ 2.7 [17, 18]



รูปที่ 2.6 กระบวนการเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF [16]



รูปที่ 2.7 กลไกการเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF ผ่านเส้นทางปฏิกิริยาแบบสองขั้นตอน [18]

2.4.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด

2.4.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดกรดที่ใช้ในปฏิกิริยาการเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสภาพกรดลิวอิส เช่น อะลูมิเนียมคลอไรด์ (aluminium chloride) โครเมียมคลอไรด์ (chromium chloride) คอปเปอร์คลอไรด์ (copper chloride) ไอเอิร์นคลอไรด์ (iron chloride) ลิเทียมคลอไรด์ (lithium chloride) ซิงค์คลอไรด์ (zinc chloride) เป็นต้น [19] และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสภาพกรดบรอนสเตด เช่น กรดไตรฟลูออโรมีเทนซัลโฟนิค (trifluoromethanesulfonic acid) กรดมีเทนซัลโฟนิค (methanesulfonic acid) กรดซัลฟิวริก (sulfuric acid) กรดบอริก (boric acid) กรดฟอสฟอริก (phosphoric acid) กรดไฮโดรคลอริก (hydrochloric acid) กรดไนตริก (nitric acid) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide) เป็นต้น [20] โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์จะอยู่ในวัฏภาคเดียวกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ โดยมีการเข้าทำปฏิกิริยาที่แน่นอน จึงสามารถลดข้อจำกัดในการแพร่ของสารตั้งต้น ทำให้สามารถเคลื่อนที่ในสารที่ทำปฏิกิริยาได้รวดเร็ว ส่งผลให้เกิดการชนกัน (collision) กับสารที่ใช้ทำปฏิกิริยาได้มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาวិวิพันธ์ นอกจากนี้สารตั้งต้นจะถูกเร่งปฏิกิริยาได้ทุกทิศทางเป็นผลให้การเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วและไม่จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวนมาก สามารถทำได้ในภาวะที่ไม่รุนแรงมาก โดยมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามข้อเสียของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์คือ การแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ทำได้ยาก เนื่องจากตัวเร่ง

ปฏิกิริยาละลายเป็นเนื้อเดียวกันกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ จึงจำเป็นต้องเพิ่มขึ้นขั้นตอนการแยกตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น การสลายตัวทางเคมี การกลั่น เป็นต้น ซึ่งเสียค่าใช้จ่ายสูงและอาจส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมได้ สำหรับการเลือกใช้เครื่องปฏิกรณ์ที่เป็นโลหะ ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์สามารถกัดกร่อน (corrosion) ที่ท่อหรือเครื่องปฏิกรณ์ได้ ทำให้ต้องใช้วัสดุในการสร้างอุปกรณ์ที่ทนทานมากยิ่งขึ้น ส่งผลให้ค่าใช้จ่ายในการลงทุนเพิ่มสูงขึ้น [21]

2.4.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาวีริฟันธุ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาวีริฟันธุ์ชนิดกรดที่ใช้ในปฏิกิริยาการเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF ได้แก่ ซีโอไลต์ (zeolites) วัสดุซิลิกาที่มีการดัดแปรพื้นผิว (functionalized silica materials) โลหะออกไซด์ (metal oxides) โลหะฟอสเฟต (metal phosphates) เฮเทอโรพอลิแอซิด (heteropolyacids) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยคาร์บอน (Carbon-based catalysts) ตัวเร่งปฏิกิริยาอินทรีย์ (organic catalysts) เป็นต้น [11, 19] โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะแตกต่างจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็ง ส่วนสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สหรือของเหลว ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาวีริฟันธุ์คือ สามารถแยกออกจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ได้ง่ายกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ ช่วยลดปริมาณการใช้สารเคมีและพลังงาน ลดปริมาณของเสียจากกระบวนการผลิต สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้ และทนทานต่อความดันและอุณหภูมิสูง จึงสามารถใช้ในภาวะที่มีอุณหภูมิสูงหรือความดันสูงได้ ตัวเร่งปฏิกิริยามีอายุการใช้งานที่ยาวนานกว่าและยังสามารถเพิ่มผลได้ของผลิตภัณฑ์ และการเลือกเกิดจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ โดยการดัดแปรลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาให้เหมาะสมกับปฏิกิริยาที่ใช้ [21]

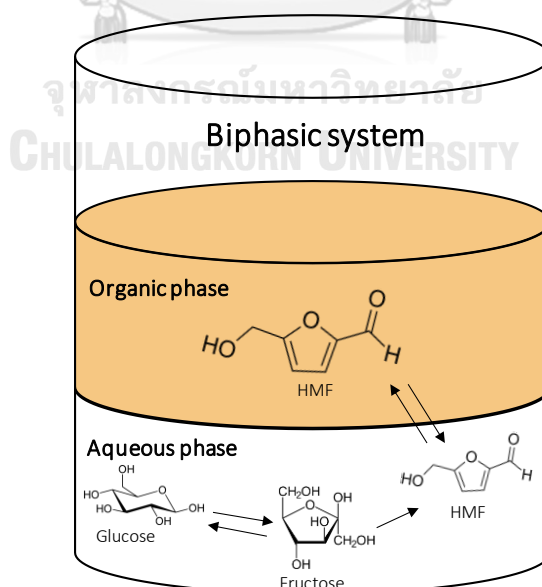
2.4.3 ระบบตัวทำละลาย

2.4.3.1 ระบบตัวทำละลาย 1 วัฏภาค

กระบวนการเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF โดยทั่วไปเกี่ยวข้องกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดในระบบที่มีน้ำหรือตัวทำละลายอินทรีย์เป็นตัวกลาง เช่น ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (dimethyl sulfoxide) ไดเมทิลฟอร์มมาไมด์ (dimethylformamide) ไดเมทิลแอมเฟตามีน (dimethylamphetamine) เมทิลไอโซบิวทิลคีโตน (methyl isobutyl ketone) เตตระไฮโดรฟูแรน (tetrahydrofuran) 1,4-ไดออกเซน (1,4-dioxane) 2-บิวทานอล (2-butanol) และแอซิโตน (acetone) เป็นต้น แต่การใช้ตัวกลางเพียงชนิดเดียวในการทำปฏิกิริยานั้นให้การเปลี่ยนของกลูโคสและผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการที่ต่ำจึงไม่ค่อยเป็นที่นิยมในปัจจุบัน [18, 22]

2.4.3.2 ระบบตัวทำละลาย 2 วัฏภาค

การใช้ระบบตัวกลางที่มีตัวทำละลาย 2 ชนิดที่ต่างกัน หรือระบบตัวทำละลาย 2 วัฏภาค คือ วัฏภาคหนึ่งเป็นน้ำ และอีกวัฏภาคเป็นตัวทำละลายอินทรีย์ ดังแสดงในรูปที่ 2.8 ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1930 วัฏภาคน้ำมักจะถูกเติมด้วยโซเดียมคลอไรด์ (sodium chloride) ซึ่งโซเดียมคลอไรด์ไปเพิ่มสภาพขั้วให้แก่วัฏภาคน้ำ ขณะที่วัฏภาคตัวทำละลายอินทรีย์เป็นสารที่ไม่มีขั้วหรือมีขั้วน้อย ส่งผลให้วัฏภาคน้ำที่อิมิตัวด้วยโซเดียมคลอไรด์และวัฏภาคตัวทำละลายอินทรีย์ละลายร่วมกันได้น้อยลง [23] และเนื่องจาก HMF มีความสามารถในการละลายน้ำที่ต่ำ จึงส่งผลให้ HMF ที่เกิดขึ้นถูกสกัดจากวัฏภาคน้ำไปยังวัฏภาคตัวทำละลายอินทรีย์ ทำให้ในวัฏภาคน้ำมี HMF เหลืออยู่น้อย [24] ประกอบกับตัวทำละลายอินทรีย์นั้นส่งเสริมปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของฟรุกโตสไปเป็น HMF โดยยับยั้งสมดุลไปสู่การเกิดของ HMF ด้วยการแยก HMF ที่เกิดขึ้นในวัฏภาคน้ำขึ้นไปสู่วัฏภาคตัวทำละลายอินทรีย์ทันที ดังนั้นด้วยเหตุผลเหล่านี้จึงสามารถป้องกันการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (rehydration) ของ HMF ที่จะเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้อื่นๆ ที่ไม่ต้องการ เช่น กรดเลวูลินิก กรดฟอร์มิก เป็นต้น และป้องกันการควบแน่น (condensation) ของ HMF ที่จะเปลี่ยนไปเป็นฮิวมิน จึงส่งผลให้ ผลได้ของ HMF สูงขึ้น [25] นอกจากนี้ฮิวมินที่เกิดขึ้นจะถูกสกัดขึ้นสู่วัฏภาคตัวทำละลายอินทรีย์เช่นกัน ซึ่งสังเกตได้จากวัฏภาคน้ำจะเป็นสารละลายสีเหลืองใส ในขณะที่วัฏภาคตัวทำละลายอินทรีย์จะมีสีน้ำตาลเข้ม ส่งผลให้เกิดการยับยั้งการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดจากการสะสมตัวของฮิวมินบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา [26]



รูปที่ 2.8 การเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF ในระบบตัวทำละลาย 2 วัฏภาค [27]

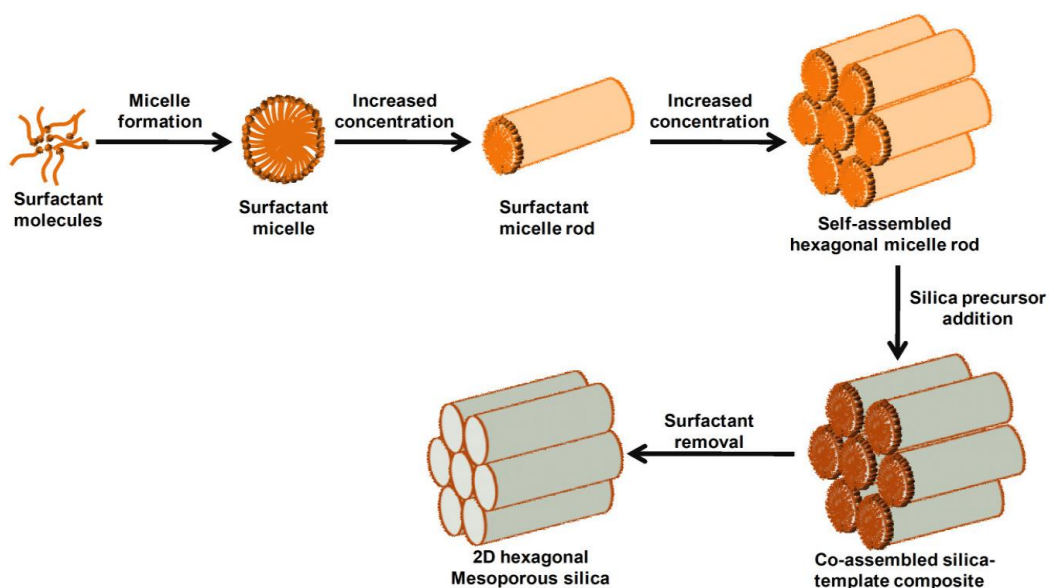
2.5 เฮกซะกอนอลมีโซพอร์สซิลิกา

2.5.1 สมบัติของเฮกซะกอนอลมีโซพอร์สซิลิกา

เฮกซะกอนอลมีโซพอร์สซิลิกา (hexagonal mesoporous silica, HMS) เป็นมีโซพอร์สซิลิกาที่มีการจัดเรียงโครงสร้างรูพรุนแบบเฮกซะโกนอล และรูปร่างรูพรุนคล้ายรูหนอน นอกจากนี้ HMS เป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง มีการกระจายตัวของรูพรุนแคบ และมีสภาพความพรุนขนาดกลาง (mesoporosity) สูง จึงส่งผลให้มันมีช่องทางขนส่งสารเคมีที่ดีกว่าเมื่อเทียบกับวัสดุมีโซพอร์สซิลิกาชนิดอื่นๆ นอกจากนี้ผนังซิลิกาของ HMS ค่อนข้างหนาจึงมีเสถียรภาพทางความร้อนสูง [28]

2.5.2 การสังเคราะห์เฮกซะกอนอลมีโซพอร์สซิลิกา

การสังเคราะห์ HMS ด้วยวิธีการโซล-เจล เริ่มจากการนำ DDA ซึ่งเป็นสารกำหนดโครงสร้าง (structure-directing agent) มาละลายในตัวทำละลายที่มีขั้ว เช่น น้ำหรือเอทานอล จากนั้นส่วนหัว (head group) หรือส่วนที่ชอบน้ำของ DDA จะเกิดอันตรกิริยากับสารละลายที่มีสภาพขั้วผ่านพันธะไฮโดรเจน (hydrogen bonding) ส่งผลให้ก่อตัวเป็นไมเซลล์ (micelle) มีลักษณะแบบเฮกซะโกนอล ผ่านการประกอบตัวเอง (self-assembly) จากนั้นเติม TEOS ที่เป็นสารตั้งต้นซิลิกาซึ่งจะถูกไฮโดรไลซ์ด้วยน้ำกลายเป็นโอลิโกเมอร์ซิลิเกต (silicate oligomers) โดยโอลิโกเมอร์ซิลิเกตจะเกิดอันตรกิริยากับสารกำหนดโครงสร้างที่จัดเรียงเป็นไมเซลล์แล้วผ่านพันธะไฮโดรเจน จากนั้นโอลิโกเมอร์ซิลิเกตจะเกิดการควบแน่นเป็นผนังซิลิกาล้อมรอบไมเซลล์ของ DDA เกิดเป็นมีโซพอร์สซิลิกาซึ่งมีลักษณะคล้ายเจล (gel) เมื่อนำเจลที่ได้ไปอบแห้ง แล้วทำการกำจัด DDA โดยเผาที่อุณหภูมิสูง หรือสกัดออกด้วยเอทานอลโดยการทำรีฟลักซ์ สำหรับ HMS นั้นวิธีการสกัดด้วยเอทานอลจะส่งผลให้ HMS มีสมบัติที่ดีกว่าการเผาที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากการเผาที่อุณหภูมิสูงจะส่งผลให้โครงสร้างของ HMS เกิดการพังทลายไปบางส่วนทำให้ความเป็นระเบียบของโครงสร้างมีค่าลดลง [29]



รูปที่ 2.9 การสังเคราะห์ HMS ด้วยวิธีการโซล-เจล [30]

2.5.3 ประโยชน์ของเฮกซะกอนอลมิโซพอร์ซิลิกา

จากสมบัติที่โดดเด่นของ HMS คือ มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง ลักษณะโครงสร้างของรูพรุนเป็นระเบียบ มีขนาดสม่ำเสมอ สามารถควบคุมขนาดของรูพรุนได้ตามต้องการโดยใช้สารกำหนดโครงสร้าง มีเสถียรภาพทางความร้อน นอกจากนี้พื้นที่ผิวรูพรุนของ HMS นั้นปกคลุมไปด้วยหมู่ไฮดรอกซิล (silanol) จึงสามารถดัดแปรพื้นผิวรูพรุนของ HMS ด้วยหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ได้ง่าย เป็นผลให้สมบัติทางเคมีและกายภาพของวัสดุเปลี่ยนแปลงไป จึงสามารถนำมาประยุกต์ตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวดูดซับ โดยการดัดแปรพื้นผิวของ HMS สามารถทำได้ 2 วิธี ได้แก่ การควบแน่นร่วม (co-condensation) เป็นการผสมซิลเลนที่มีหมู่ฟังก์ชันที่ต้องการพร้อมกับสารตั้งต้นซิลิกาหลักในขั้นตอนเดียว เพื่อให้เกิดการสังเคราะห์และการดัดแปรพื้นผิวพร้อมกัน และอีกวิธีคือการต่อติดเชิงเคมี (chemical grafting) เป็นการนำ HMS ที่สังเคราะห์ได้ไปทำปฏิกิริยาซิลิเลชัน (silylation) กับไตรแอลคอกซีซิลเลน (trialkoxysilanes) หรือแอลคิลคลอโรซิลเลน (alkyl chlorosilanes) ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่ต้องการในภาวะรีฟลักซ์ (reflux conditions) ของตัวทำละลายอินทรีย์ ซึ่งการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ด้วยการต่อติดเชิงเคมีจะให้ HMS ดัดแปรที่มีโครงสร้างเป็นระเบียบมากกว่า และสามารถปรับปริมาณหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวได้ง่าย แต่มีจุดด้อยคือการกระจายของหมู่ฟังก์ชันภายในรูพรุนไม่สม่ำเสมอ กล่าวคือหมู่ฟังก์ชันส่วนใหญ่ถูกต่อติดบริเวณปากรูพรุน ทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะลดต่ำลง และเกิดอันตรกิริยาระหว่างหมู่ฟังก์ชันที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่ที่อยู่ใกล้กัน [21, 28]

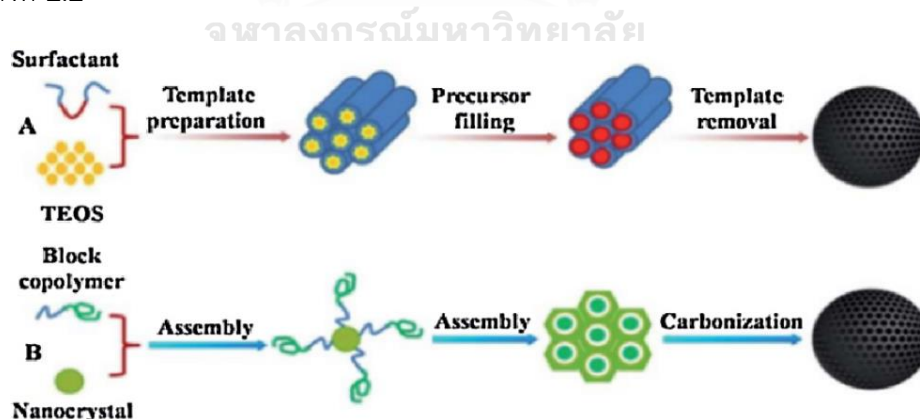
2.6 มีโซพอร์สคาร์บอน/ซิลิกานาโนคอมพอสิต

2.6.1 สมบัติของมีโซพอร์สคาร์บอน/ซิลิกานาโนคอมพอสิต

มีโซพอร์สคาร์บอน/ซิลิกานาโนคอมพอสิต (mesoporous carbon/silica nanocomposite, MCS) เป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนสูง มีการกระจายตัวของรูพรุนขนาดกลาง (เส้นผ่านศูนย์กลาง 2-50 นาโนเมตร) ที่เป็นระเบียบ ซึ่งส่งผลดีต่อการแพร่ของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ภายในรูพรุน นอกจากนี้ MCS ยังมีสมบัติพื้นผิวที่มีสภาพไม่ชอบน้ำ (hydrophobicity) มีความทนทานต่อการกัดกร่อนสูง และมีเสถียรภาพทางความร้อนและเชิงกลที่ดี [31, 32] ที่สำคัญบนพื้นผิวของ MCS มีหมู่ฟังก์ชันของออกซิเจน ได้แก่ หมู่ไฮดรอกซิล (-OH) และหมู่คาร์บอกซิล (-COOH) ซึ่งช่วยเพิ่มการดูดซับและการกระจายตัวของโลหะบนพื้นผิว [33]

2.6.2 การสังเคราะห์มีโซพอร์สคาร์บอน/ซิลิกานาโนคอมพอสิต

แนวทางการสังเคราะห์ MCS มี 2 วิธี ดังแสดงในรูปที่ 2.10 ได้แก่ Hard templating ซึ่งเป็นการเติมแหล่งคาร์บอน เช่น ซูโครส ร่วมกับสารละลายกรดลงในรูพรุนของมีโซพอร์สซิลิกา จากนั้นทำคาร์บอนไนเซชัน เพื่อเปลี่ยนแหล่งคาร์บอนเป็นคาร์บอน และ Soft templating ซึ่งเป็นการรวมกลุ่มกันเอง ระหว่างโคพอลิเมอร์ เช่น Pluronic F127 และ Pluronic P123 เป็นต้น กับแหล่งซิลิกาเกิดเป็นวัฏภาคมีโซ (mesophase) จากนั้นเปลี่ยนแหล่งคาร์บอนให้กลายเป็นคาร์บอน เช่นเดียวกับวิธีแรก [32] ซึ่งข้อดีและข้อเสียของวิธี Hard templating และ Soft templating แสดงในตารางที่ 2.2



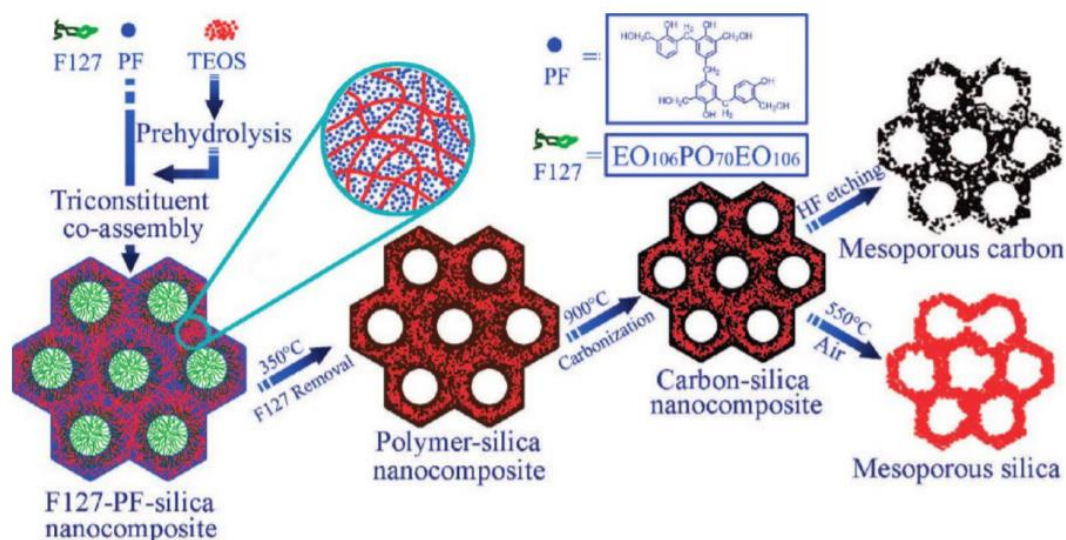
รูปที่ 2.10 การสังเคราะห์ MCS ผ่านวิธี (A) Hard templating (B) Soft templating [32]

ตารางที่ 2.2 ข้อดีและข้อเสียของวิธี Hard templating และ Soft templating [34-36]

	Hard templating	Soft templating
ข้อดี	<ol style="list-style-type: none"> 1. นิยมใช้ในการสังเคราะห์ผลึกออกไซด์ 	<ol style="list-style-type: none"> 1. วิธีการสังเคราะห์ไม่ยุ่งยาก ไม่ต้องการเครื่องมือที่ซับซ้อน ไม่ต้องการภาวะการสังเคราะห์ที่เข้มงวด และสามารถควบคุมปฏิกิริยาได้ดี 2. การกำจัดสารกำหนดโครงสร้างทำได้ง่ายกว่าวิธี Hard templating 3. สามารถควบคุมขนาดของรูพรุนและโครงสร้างได้ 4. นิยมใช้สังเคราะห์วัสดุขนาดต่างๆ
ข้อเสีย	<ol style="list-style-type: none"> 1. การกำจัดสารกำหนดโครงสร้าง (template) ค่อนข้างยาก และส่งผลเสียต่อสิ่งแวดล้อม 2. การกำจัดสารกำหนดโครงสร้างอาจทำลายโครงสร้างของ MCS ที่ได้ 3. สามารถควบคุมขนาดของรูพรุนและโครงสร้างได้เล็กน้อย 4. วิธีการสังเคราะห์ซับซ้อนและมีค่าใช้จ่ายสูง 	<ol style="list-style-type: none"> 1. MCS มีเสถียรภาพทางความร้อนที่ต่ำ 2. รูพรุนของโครงข่ายอาจพังทลายระหว่างการเกิดผลึก (crystallization) และการกำจัดสารกำหนดโครงสร้าง

ตัวอย่างการสังเคราะห์ MCS ด้วยวิธี Soft templating และโครงสร้างของ MCS แสดงดังรูปที่ 2.11 จากรูปเป็นการรวมกลุ่มกันเองของ 3 องค์ประกอบ ได้แก่ ฟีนอลฟอร์มัลดีไฮด์เรซิน (phenol formaldehyde resins) ซึ่งเป็นแหล่งคาร์บอน TEOS ซึ่งเป็นแหล่งซิลิกา และพลูโรนิค เอฟ 127 (Pluronic F127) ซึ่งเป็นสารกำหนดโครงสร้าง โอลิโกเมอร์ซิลิกาและฟีนอลเรซินซึ่งอุดมสมบูรณ์ไปด้วยหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) จะสร้างพันธะไฮโดรเจนกับพอลิเอทิลีนออกไซด์ (polyethylene oxide) ซึ่งเป็นส่วนที่มีความชอบน้ำของไมเซลล์ F127 เกิดเป็นโครงสร้างมีโซ (mesostructure) โดยคอมพอสิตที่ได้มีโครงสร้างคล้ายคอนกรีตเสริมเหล็ก ซึ่งเปรียบซิลิกาเป็นวัสดุเสริมกำลังและเรซินเป็นคอนกรีต สร้างพันธะอย่างอ่อนผ่าน Si-O-C ซึ่งพันธะนี้มีความแข็งแรงน้อยกว่าพันธะที่เกิดจากวัฏภาคซิลิกาเพียงอย่างเดียว Si-O-Si และคาร์บอนเพียงอย่างเดียว C-C จากนั้น

คอมพอสิตที่ได้จะถูกกำจัดสารกำหนดโครงสร้างด้วยสารละลายผสมระหว่างน้ำ เอทานอล และกรดไฮโดรคลอริก หลังจากนั้นนำตัวอย่างที่ได้ไปทำคาร์บอนเซชันเพื่อเปลี่ยนเรซินให้กลายเป็นคาร์บอน ซึ่งจะทำให้ได้มีโซพอร์สคาร์บอน/ซิลิกานาโนคอมพอสิตเป็นผลิตภัณฑ์สุดท้ายในที่สุด [32]



รูปที่ 2.11 การสังเคราะห์ MCS ด้วยวิธี Soft templating [32]

2.6.3 ประโยชน์ของมีโซพอร์สคาร์บอน/ซิลิกานาโนคอมพอสิต

วัสดุ MCS ได้รับความนิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดในการเปลี่ยนชีวมวลเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพและสารเคมีมูลค่าเพิ่มต่างๆ โดยการดัดแปรพื้นผิวของ MCS ด้วยหมู่กรดซัลโฟนิก (sulfonic acid, $-SO_3H$) หรือเติมโลหะที่มีสภาพกรดลงบนพื้นผิว เช่น ดีบุก ไนโอเบียม ไทเทเนียม เซอร์โคเนียม อะลูมิเนียม เป็นต้น MCS ที่ถูกดัดแปรพื้นผิวด้วยหมู่กรดซัลโฟนิกถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (esterification) และทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (transesterification) [32, 37] นอกจากนี้ MCS ยังถูกใช้ในกระบวนการดูดซับ (adsorption) กระบวนการแยก (separation) การผลิตอุปกรณ์เกี่ยวกับสายตา (optics devices) และการผลิตขั้วไฟฟ้า (electrodes) สำหรับอุปกรณ์กักเก็บพลังงาน (energy storage device) อีกด้วย [31, 38]

2.7 ไนโอเบียม

2.7.1 สมบัติของไนโอเบียม

ไนโอเบียม (Nb) ถูกค้นพบในปี 1734 โดย John Winthrop และถูกวิเคราะห์ในปี 1801 โดย Charles Hatchett จากนั้นในปี ค.ศ. 1809 William Hyde Wollaston นักเคมีชาวอังกฤษได้เปรียบเทียบไนโอเบียมกับแทนทาลัม เขาค้นพบว่าธาตุทั้ง 2 มีองค์ประกอบคล้ายกันมากจึงส่งผลให้ไนโอเบียมมีสมบัติทางกายภาพและเคมีคล้ายกับแทนทาลัม [39] Nb เป็นโลหะทรานซิชันที่หายาก มีความอ่อนนุ่มซึ่งสามารถตีเป็นแผ่นบางๆ หรือรูปร่างต่างๆ ได้ มีสีเทาขาว มีโครงสร้างผลึกเป็น body-centered cubic (BCC) และมีความแข็งแรงมากกว่าโลหะชนิดอื่นๆ [40] Nb เป็น 1 ใน 5 โลหะที่ทนไฟและมีเสถียรภาพทางความร้อนสูง โดย Nb มีจุดหลอมเหลวคือ 2,477 องศาเซลเซียส และมีความหนาแน่นต่ำเท่ากับ 8.4 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร [41] นอกจากนี้ Nb ยังเป็นโลหะที่มีสภาพกรดสูงและมีความทนทานต่อน้ำ ซึ่งรูปร่างและลักษณะของไนโอเบียมแสดงดังรูปที่ 2.12 [42]



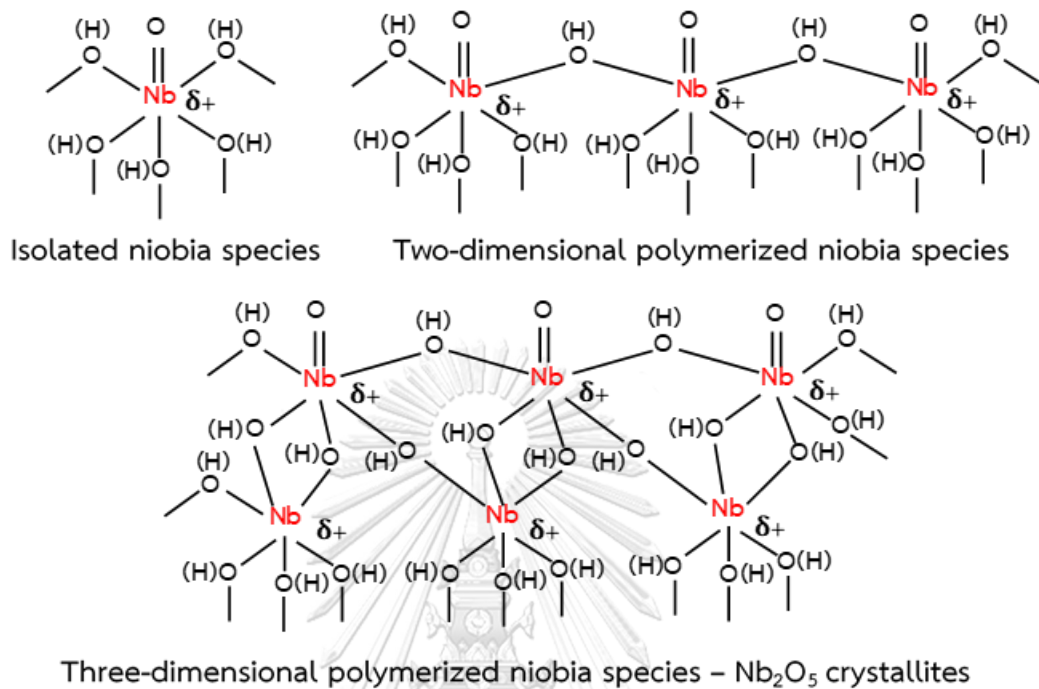
รูปที่ 2.12 รูปร่างและลักษณะของ Nb [43]

2.7.2 ประโยชน์ของไนโอเบียม

2.7.2.1 ประโยชน์ของไนโอเบียมในด้านตัวเร่งปฏิกิริยา

Nb ในรูปของออกไซด์ (Nb_2O_5) มักถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดในหลายปฏิกิริยา เช่น เอสเทอร์ฟิเคชัน ไอโซเมอไรเซชัน ไฮโดรไลซิส ดีไฮเดรชัน เป็นต้น [44] Nb_2O_5 สามารถเป็นได้ทั้งกรดลิวอิสและกรดบรอนสเตดขึ้นอยู่กับพฤติกรรมของมัน ซึ่งสัดส่วนของกรดทั้งสองชนิดขึ้นกับปริมาณ Nb ที่ไหลตกลงบนตัวรองรับดังแสดงในรูปที่ 2.13 เมื่อปริมาณ Nb ต่ำ Nb_2O_5 จะกระจายตัวอยู่บนตัวรองรับแบบเดี่ยว (isolate) โดย Nb ไอออนแสดงสมบัติกรดลิวอิส ส่วน Nb ที่สร้างพันธะกับหมู่ไฮดรอกซิล (Nb-OH) แสดงสมบัติกรดบรอนสเตด แต่เมื่อปริมาณ Nb บนตัวรองรับมากขึ้น Nb_2O_5

จะมีการจัดเรียงตัวแบบ 2 มิติ และ 3 มิติ ทำให้มีปริมาณ Nb-OH มากขึ้น จึงส่งผลให้สัดส่วนของกรดบรอนสเตดเพิ่มขึ้น [45]



รูปที่ 2.13 ผลของปริมาณ Nb ต่อการกระจายตัวของ Nb₂O₅ บนตัวรองรับ [45]

2.7.2.2 ประโยชน์ของไนโอเบียมในด้านอื่นๆ

Nb ถูกใช้สำหรับการผลิตโลหะผสมที่มีเสถียรภาพทางความร้อนสูงและผลิตเหล็กสแตนเลสชนิดพิเศษสำหรับเครื่องปฏิกรณ์นิวเคลียร์ เครื่องยนต์ไอพ่น ซีปนาวุธ เครื่องมือตัด ท่อ ซุปเปอร์แม่เหล็ก และแท่งเชื่อมโลหะ โลหะผสม Nb ถูกใช้ในการผ่าตัดและฝังทางการแพทย์ เพราะ Nb ไม่ทำปฏิกิริยากับเนื้อเยื่อของมนุษย์ ส่วน Nb บริสุทธิ์ถูกใช้เพื่อสร้างแม่เหล็กตัวนำยิ่งยวดสำหรับเครื่องเร่งอนุภาค [40] มากกว่านั้น Nb มีชื่อเสียงในด้านความต้านทานการกัดกร่อนและการเกิดออกซิเดชัน โดยเมื่อ Nb สัมผัสกับอากาศและความชื้น ชั้นของ Nb₂O₅ ที่จับตัวกันแน่นจะเกิดขึ้น ซึ่งชั้นนี้ทำหน้าที่เป็นเกราะป้องกันอากาศและความชื้นและเป็นผลให้ป้องกันการเกิดการกัดกร่อนต่อไป ซึ่งสามารถป้องกันการเกิดการกัดกร่อนแก่เครื่องมือหรืออุปกรณ์ต่างๆ ที่เป็นเหล็กได้ และเนื่องจากความอ่อนตัว ความแข็ง ความทนทานต่อการกัดกร่อน และคุณสมบัติที่ไม่ก่อให้เกิดอาการแพ้ จึงทำให้ไนโอเบียมนิยมถูกนำมาใช้ในการทำเครื่องประดับอีกด้วย [41]

2.7.3 อันตรายของไนโอเบียมต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อม

Nb และสารประกอบของ Nb อาจเป็นพิษ ซึ่งฝุ่น Nb ทำให้เกิดการระคายเคืองต่อดวงตา และผิวหนัง เมื่อสูดดมจะถูกเก็บไว้ในปอดเป็นส่วนใหญ่และในกระดูกเป็นลำดับถัดไป โดยมันจะไปกระตุ้นระบบเอนไซม์ซึ่งส่งผลให้เกิดการรบกวนแคลเซียม และพบว่าในสัตว์ทดลองการสูดดมไนโอเบียมไนไตรด์ (niobium nitride) และไนโอเบียมเพนทอกไซด์ (niobium pentoxide) ที่ระดับ 40 มิลลิกรัมต่อลูกบาศก์เมตร นำไปสู่การทำให้เกิดแผลที่ปอด นอกจากนี้ยังมีรายงานว่าไนโอเบียมไม่มีอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม [40]

2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Zhang และคณะ [46] ศึกษาการสังเคราะห์ HMF จากคาร์โบไฮเดรตต่างๆ ได้แก่ กลูโคส แป้ง เซลโลไบโอส ซูโครส เซลลูโลส และไซโลส โดยใช้ไนโอเบียมฟอสเฟต (NbPO) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบตัวทำละลาย 2 วัฏภาค ที่มี MIBK เป็นตัวทำละลายอินทรีย์ พบว่าถ้าใช้กลูโคสเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ HMF จะทำให้ได้ผลได้ของ HMF สูงที่สุด รองลงมาคือ เซลโลไบโอส แป้ง ซูโครส เซลลูโลส และไซโลส ตามลำดับ ซึ่งการใช้ไซโลสเป็นสารตั้งต้นจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เป็นเฟอร์ฟิวรัล จึงสรุปได้ว่ากลูโคสนั้นมีความน่าสนใจและมีศักยภาพที่จะนำมาใช้ป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ HMF

Nuntang และคณะ [47] ศึกษาการเตรียมนาโนคอมพอสิตของยางธรรมชาติและเฮกซะกอนอลมีโซพอร์ซิลิกา (NR/HMS) ด้วยวิธีการโซล-เจล โดยใช้ TEOS เป็นแหล่งซิลิกา และ DDA เป็นสารกำหนดโครงสร้าง พบว่า NR/HMS ที่ได้มีสมบัติไม่ชอบน้ำ พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนสูง และมีโครงสร้างรูพรุนคล้ายรูหนอน (wormhole-like) ที่มีขนาดในช่วงมีโซพอร์ ทำให้ NR/HMS เป็นวัสดุที่น่าสนใจใช้เป็นตัวดูดซับและตัวเร่งปฏิกิริยา

Saravanan และคณะ [48] ศึกษาการเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดต่าง ๆ ณ ภาวะเดียวกัน พบว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตำแหน่งกรดลิวอิสเพียงอย่างเดียวให้การเปลี่ยนของกลูโคสที่สูง แต่ผลได้ของ HMF ต่ำ ขณะที่การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตำแหน่งกรดบรอนสเตดเพียงอย่างเดียวให้ทั้งการเปลี่ยนของกลูโคสและผลได้ของ HMF ที่ต่ำ นอกจากนี้พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีทั้งตำแหน่งกรดลิวอิสและกรดบรอนสเตดจะให้การเปลี่ยนของกลูโคสที่สูงและผลได้ของ HMF ที่สูงขึ้น จึงสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF ควรมีทั้งกรดลิวอิสและกรดบรอนสเตดจึงจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส

Peng และคณะ [42] ศึกษาการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส โดยใช้ Nb บนตัวรองรับมีโซพอร์สซิลิกา SBA-15 (Nb-SBA-15) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเตรียมด้วยวิธีอิมเพคเนชัน พร้อมทั้งปรับอัตราส่วนโดยโมลของ Si/Nb เท่ากับ 10, 20, 40 และ 80 พบว่า เมื่ออัตราส่วน Si/Nb ลดลงหรือปริมาณ Nb ที่โหลดลงบน SBA-15 มีปริมาณเพิ่มขึ้น อัตราส่วนระหว่างกรดบรอนสเตดและกรดลิวอิสจะมีค่าเพิ่มขึ้นเช่นกัน โดย Nb-SBA-15-40 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้การเปลี่ยนของกลูโคส การเลือกจำเพาะ และผลได้ของ HMF สูงที่สุด จึงสรุปได้ว่าอัตราส่วนระหว่างกรดบรอนสเตดและกรดลิวอิสเป็นปัจจัยสำคัญในการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส

Lin และคณะ [49] ศึกษาการสังเคราะห์ HMF จากฟรุกโตส โดยใช้แกมมาอะลูมินา (γ - Al_2O_3) และ γ - Al_2O_3 ที่ถูกดัดแปรพื้นผิวให้มีหมู่กรดซิลโฟนิคและปริมาณคาร์บอนแตกต่างกัน โดยใช้ไตรเมทอกซีโพรพิลไซเลน (trimethoxy (propyl)silane, $(CH_3O)_3Si(CH_2)_2CH_3$) ออกทิลไตรเมทอกซีไซเลน (trimethoxy (octyl) silane, $(CH_3O)_3Si(CH_2)_7CH_3$) และเฮกซะเดคซิลไตรเมทอกซีไซเลน (trimethoxy (hexadecyl) silane, $(CH_3O)_3Si(CH_2)_{15}CH_3$) เป็นแหล่งคาร์บอน พบว่า เมื่อพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณคาร์บอนเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีสมบัติไม่ชอบน้ำเพิ่มขึ้น และพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคาร์บอนหรือสมบัติไม่ชอบน้ำมากที่สุดนั้นให้การเลือกจำเพาะและผลได้ของ HMF สูงที่สุด จึงสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส ควรมีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ หรือควรมีสมบัติไม่ชอบน้ำ

Li และคณะ [50] ศึกษาผลของตัวทำละลายอินทรีย์สำหรับระบบตัวทำละลาย 2 วัฏภาค ได้แก่ เตตระไฮโดรฟูแรน (tetrahydrofuran, THF) เมทิลไอโซบิวทิลคีโตน (methyl isobutyl ketone, MIBK) 4-เพนตะแลคโตน (4-pentalactone) 1,4-ไดออกเซน (1,4-dioxane) และโทลูอิน (toluene) ในการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส โดยใช้ซิลิกา-อะลูมินา (AlSiO) ที่มีอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 20 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า THF เป็นตัวทำละลายอินทรีย์ที่ให้ผลได้ของ HMF สูงที่สุด และให้ผลได้ของผลิตภัณฑ์พลอยได้อื่นๆ ที่ไม่ต้องการต่ำที่สุด จึงสรุปได้ว่าระบบตัวทำละลาย 2 วัฏภาค ที่มี THF เป็นตัวทำละลายอินทรีย์มีประสิทธิภาพสูงสำหรับการเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF

บทที่ 3

วิธีการดำเนินการวิจัย

3.1 สารเคมี

3.1.1 สารเคมีในการเตรียมไนโอเบียมรองรับด้วยเฮกซะโกนอลมีโซพอร์สซิลิกา และมีโซพอร์สคาร์บอน/ซิลิกานาโนคอมพอลิต

1. ยางธรรมชาติ (natural rubber: styrene-butadiene rubber, commercial grade, Thai Hua Chumporn Natural Rubber Co., Ltd.)
2. เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (tetraethyl orthosilicate: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, AR grade 98 %, Sigma Aldrich)
3. โดเดซิลลามีน (dodecylamine: $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{N}$, AR grade 98 %, Sigma Aldrich)
4. เตตระไฮโดรฟูแรน (tetrahydrofuran: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, AR grade 99.5 %, QRëC)
5. เอทานอล (ethanol: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, AR grade 99.5 %, Merck Millipore)
6. กรดซัลฟิวริก (sulfuric acid: H_2SO_4 , AR grade 98 %, QRëC)
7. น้ำกลั่น (distilled water)
8. แอมโมเนียมไนโอเบตออกซาเลตไฮเดรต (ammonium niobite(V) oxalate hydrate: $\text{C}_4\text{H}_4\text{NNbO}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 99.99 % trace metals basis, Sigma Aldrich)

3.1.2 สารเคมีในการศึกษาการเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF

1. กลูโคส (glucose: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, AR grade, Ajax Finechem)
2. โซเดียมคลอไรด์ (sodium chloride: NaCl , AR grade, J.T.Baker)
3. เตตระไฮโดรฟูแรน (tetrahydrofuran: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, AR grade 99.5 %, QRëC)
4. น้ำกลั่น (distilled water)
5. แก๊สไนโตรเจน (N_2 , 99.99%, Thai Japan Gas Co., Ltd.)

3.1.3 สารเคมีในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากการเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF

1. เอทิลเมทิลคีโตน (ethyl methyl ketone: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, AR grade, QRëC)
2. กรด 2,5-ฟูแรนไดคาร์บอกซิลิก (2,5-furandicarboxylic acid: $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5$, AR grade, 97 %, Sigma Aldrich)

3. เตตระไฮโดรฟูแรน (tetrahydrofuran: C_4H_8O , AR grade 99.5 %, QRëC)
4. กรดซัลฟูริก (sulfuric acid: H_2SO_4 , AR grade 98 %, QRëC)
5. น้ำกลั่น (distilled water)
6. น้ำบริสุทธิ์ (pure water)

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้

1. ปีกเกอร์ (beaker)
2. ขวดแก้วเก็บสาร (laboratory glass bottle)
3. หลอดหยดสารแบบแก้ว (glass dropper) และจุกยาง (rubber bulb)
4. แท่งกวนแม่เหล็ก (magnetic bar)
5. บิวเรตแก้ว (glass burette)
6. กระจกตวง (graduated cylinder)
7. ขวดก้นกลม (round-bottom flask)
8. กระดาษชั่งสาร (weighing paper)
9. กระดาษกรอง (filter paper)
10. กระดาษลิตมัส (litmus paper)
11. คอนเดนเซอร์ไ้กระเปราะ (Ailhn condenser)
12. ขวดลดความดัน (suction flask) และกรวยบุชเนอร์ (Buchner funnel)
13. ช้อนตักสารสแตนเลส (stainless spatula)
14. หลอดฉีดยา (syringe) และตัวกรอง (nylon syringe filter)
15. ออโต้ปิเปต (autopipette) และทิปปิเปต (pipette tip)
16. ขวดสารตัวอย่าง (vial)
17. ขวดวัดปริมาตร (volumetric flask)
18. ถ้วยกระเบื้องทนความร้อน (crucible)
19. อิฐควอตซ์ชนิดทนไฟสูง (quartz block)
20. ภาชนะบรรจุที่ทำจากควอตซ์ (quartz boat)
21. กระจกนาฬิกา (watch glass)
22. คีมคีบ (forceps)
23. อ่างน้ำมันซิลิโคน (silicone oil bath)
24. โถปลอดความชื้น (desiccator)
25. ปั๊มดูดอากาศ (aspirator pump)

26. เครื่องชั่งสาร (analytical balance)
27. เครื่องกวนสารพร้อมให้ความร้อน (hot-plate stirrer) และเทอร์โมคัปเปิล (thermocouple)
28. เครื่องปั่นเหวี่ยง (centrifuge) และหลอดปั่นเหวี่ยง (centrifuge tube)
29. เครื่องคลื่นเสียงความถี่สูง (sonicator)
30. ตู้อบไฟฟ้า (electric oven)
31. เตาเผาความร้อนสูง (muffle furnace)
32. เตาเผาแนวนอนแบบท่อ (horizontal tube furnace)

3.3 การเตรียมตัวรองรับ

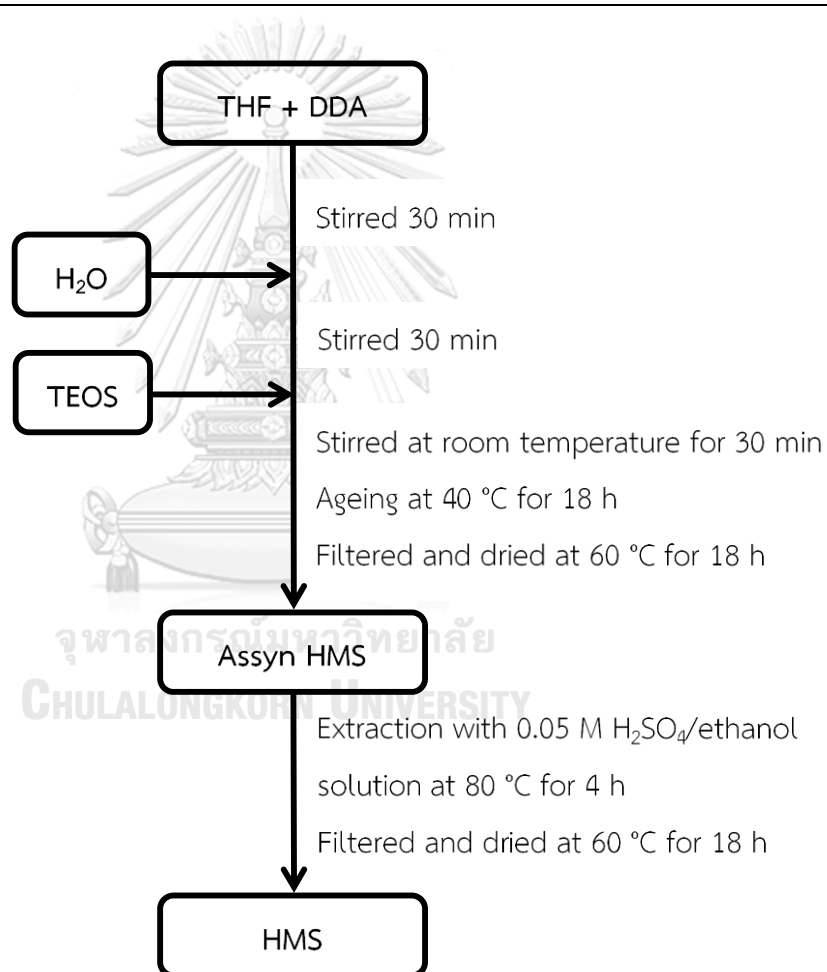
3.3.1 การเตรียมเฮกซะโกนอลมีไซพอร์สซิลิกา

การเตรียม HMS ด้วยวิธีการโซล-เจลแสดงดังรูปที่ 3.1 และจำนวนโมลของ TEOS, DDA, H₂O และ THF แสดงดังตารางที่ 3.1 ซึ่งวิธีการเตรียมมีขั้นตอนดังนี้

- (1) เตรียม THF 13.34 กรัม และ DDA 3.75 กรัม ผสมรวมกันในขวดแก้วเก็บสารขนาด 250 มิลลิลิตร กวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที
- (2) เตรียมน้ำกลั่น 53.05 กรัม ค่อยๆ หยดลงในขวดแก้วเก็บสารที่มีสารผสมที่เตรียมได้ในข้อ (1) กวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที
- (3) เตรียม TEOS 10.5 กรัม ค่อยๆ หยดลงในขวดแก้วเก็บสารที่มีสารผสมที่เตรียมได้ในข้อ (2) กวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที
- (4) นำสารผสมที่เตรียมได้ในข้อ (3) ไปปั่นที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- (5) นำสารผสมที่ได้ในข้อ (4) ไปกรองด้วยชุดกรองพร้อมปั๊มดูดอากาศโดยใช้กระดาษกรองเบอร์ 42 แล้วนำของแข็งที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 18 ชั่วโมง และบดให้ละเอียดจะได้ผงของแข็งสีขาว โดยเขียนแทนด้วย Assyn HMS
- (6) นำ Assyn HMS 3 กรัม ไปสกัดด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก 34 กรัม ในเอทานอล 118.35 กรัม ผสมรวมกันในขวดกันกลม กวนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง
- (7) เมื่อสกัดเสร็จแล้วนำสารผสมที่ได้ในข้อ (6) ไปกรองด้วยชุดกรองพร้อมปั๊มดูดอากาศโดยใช้กระดาษกรองเบอร์ 42 และล้างด้วยเอทานอลเกรดการค้า จนกระทั่งค่ากรด-เบสเป็นกลาง (pH ≈ 7) แล้วนำของแข็งที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 18 ชั่วโมง จากนั้นบดให้ละเอียดจะได้ผงของแข็งสีขาว โดยเขียนแทนด้วย HMS

ตารางที่ 3.1 จำนวนโมลของ TEOS, DDA, H₂O, THF และ NR ที่ใช้ในการเตรียมตัวรองรับ HMS และ MCS

Sample	Mole				
	TEOS	DDA	H ₂ O	THF	NR
Molecular weight (Mw)	208.33	185.35	18.02	72.11	68
HMS	0.0504	0.0203	2.944	0.74	-
MCS	0.0504	0.0203	2.944	0.74	0.0074



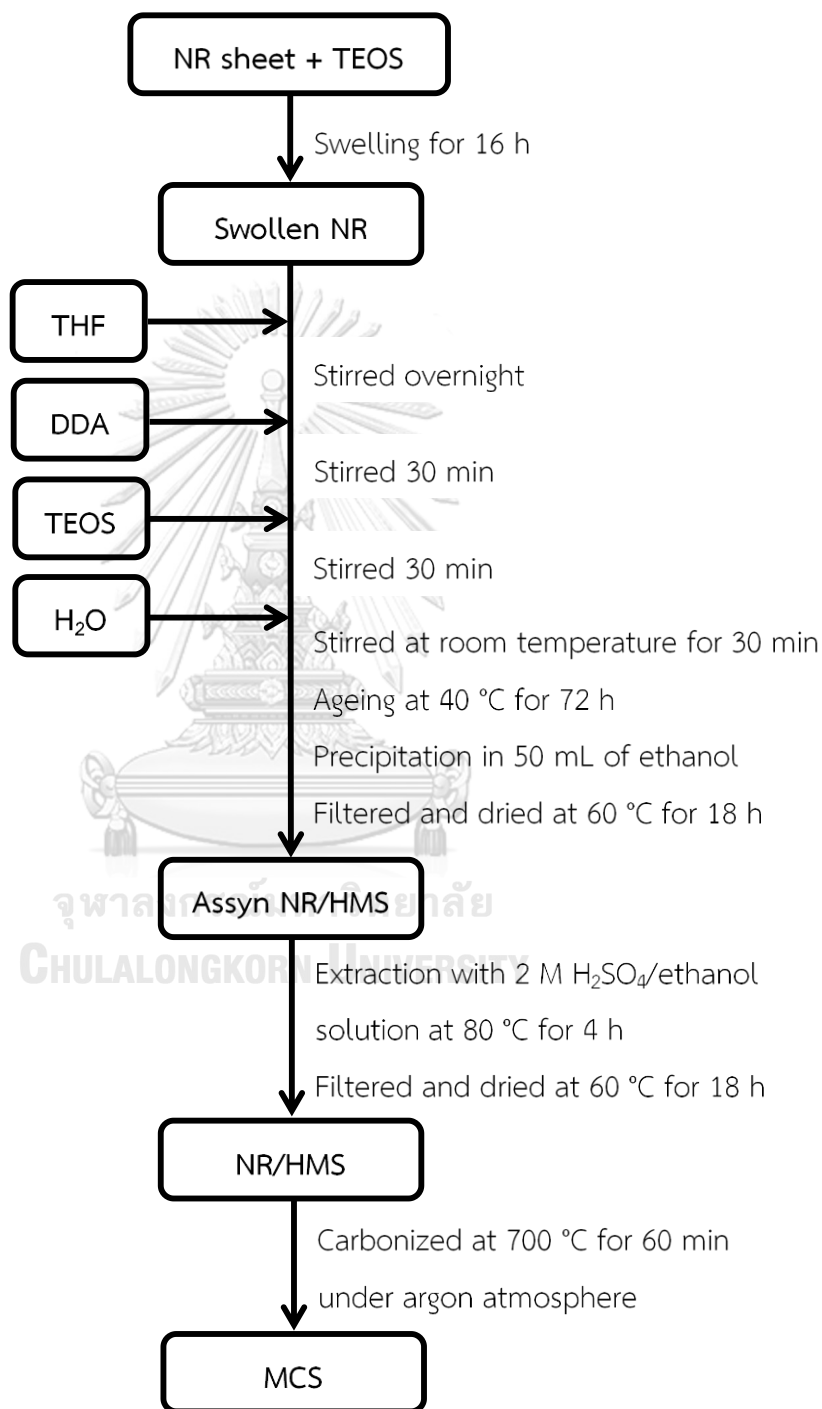
รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการเตรียม HMS ด้วยวิธีการโซล-เจล

3.3.2 การเตรียมมีโซพอร์สคาร์บอน/ซิลิกานาโนคอมพอสิต

การเตรียม MCS ด้วยวิธีการโซล-เจล และการคาร์บอนไนเซชัน แสดงดังรูปที่ 3.2 และจำนวนโมลของ TEOS, DDA, H₂O, THF และ NR แสดงดังตารางที่ 3.1 ซึ่งวิธีการเตรียมมีขั้นตอนดังนี้

- (1) เตรียม NR น้ำหนัก 0.5 กรัม แช่ใน TEOS 7 กรัม ในขวดแก้วเก็บสารขนาด 250 มิลลิลิตร เป็นเวลา 16 ชั่วโมง หลังจากนั้นเท TEOS ออกจากขวดแก้วเก็บสารให้หมด และจัดบันทึกน้ำหนัก TEOS ที่ถูกดูดซึม
- (2) เตรียม THF 13.335 กรัม ค่อยๆ หยดลงในขวดแก้วเก็บสารที่มี NR ที่เตรียมได้ในข้อที่ (1) กวนกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- (3) เตรียม THF เพิ่มอีก 26.67 กรัม ค่อยๆ หยดลงในขวดแก้วเก็บสารที่มีสารผสมที่เตรียมได้ในข้อที่ (2) กวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที
- (4) เตรียม DDA 3.75 กรัม ค่อยๆ หยดลงในขวดแก้วเก็บสารที่มีสารผสมที่เตรียมได้ในข้อที่ (3) กวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที
- (5) เตรียม TEOS โดยมีน้ำหนักเท่ากับ 10.5 กรัม ลบด้วยน้ำหนัก TEOS ที่ถูกดูดซึมในข้อที่ (1) ค่อยๆ หยดลงในขวดแก้วเก็บสารที่มีสารผสมที่เตรียมได้ในข้อที่ (4) กวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที
- (6) เตรียมน้ำกลั่น 53.05 กรัม ค่อยๆ หยดลงในขวดแก้วเก็บสารที่มีสารผสมที่เตรียมได้ในข้อที่ (5) กวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที
- (7) นำสารผสมที่เตรียมได้ในข้อ (6) ไปป้อนที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง
- (8) ทำการตกตะกอน (precipitation) ด้วยการเติมเอทานอล 50 มิลลิลิตร ในขวดแก้วเก็บสารที่มีสารผสมที่เตรียมได้ในข้อที่ (7) กวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที
- (9) นำสารผสมที่ได้ในข้อ (8) ไปกรองด้วยชุดกรองพร้อมปั๊มดูดอากาศโดยใช้กระดาษกรองเบอร์ 42 แล้วนำของแข็งที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 18 ชั่วโมง และบดให้ละเอียดจะได้ผงของแข็งสีขาว โดยเขียนแทนด้วย Assyn NR/HMS
- (10) นำ Assyn NR/HMS ไปสกัดด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก 34 กรัม ในเอทานอล 118.35 กรัม ผสมรวมกันในขวดก้นกลม กวนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง
- (11) นำสารผสมที่ได้ในข้อ (10) ไปกรองด้วยชุดกรองพร้อมปั๊มดูดอากาศโดยใช้กระดาษกรองเบอร์ 42 และนำของแข็งที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 18 ชั่วโมง จากนั้นบดให้ละเอียดจะได้ผงของแข็งสีเหลืองอ่อน โดยเขียนแทนด้วย NR/HMS

- (12) ทำการคาร์บอนไนเซชัน NR/HMS ด้วยเตาเผาแนวอนแบบท่อ ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะบรรยากาศแก๊สอาร์กอน จากนั้นบดให้ละเอียดจะได้ผงของแข็งสีดำ โดยเขียนแทนด้วย MCS

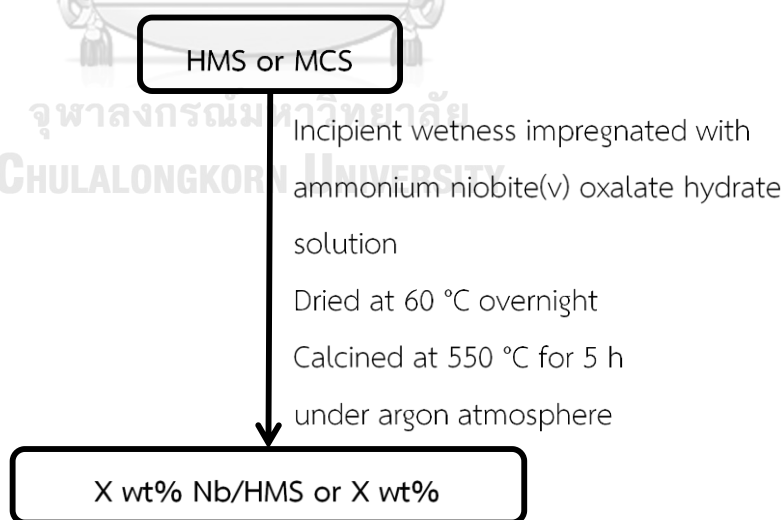


รูปที่ 3.2 ขั้นตอนการเตรียม MCS ด้วยวิธีการโซล-เจล และการคาร์บอนไนเซชัน

3.4 การเตรียมไนโอเบียมรองรับด้วยเฮกซะโกนอลมีโซพอร์สซิลิกา และมีโซพอร์สคาร์บอน/ซิลิกานาโนคอมพอสิต

การเตรียมไนโอเบียมรองรับด้วยเฮกซะโกนอลมีโซพอร์สซิลิกา (Nb/HMS) และมีโซพอร์สคาร์บอน/ซิลิกานาโนคอมพอสิต (Nb/MCS) ด้วยวิธีการอิมเพรคเนชันแบบเปียกพอดิ (incipient wetness impregnation method) โดยมีแอมโมเนียมไนโอเบตออกซาลेटไฮเดรตเป็นแหล่งไนโอเบียม แสดงดังรูปที่ 3.3 มีขั้นตอนดังนี้

- (1) นำตัวรองรับ HMS และ MCS ไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อไล่ความชื้นหรือสิ่งปนเปื้อนบนพื้นผิวออก จากนั้นหาปริมาณน้ำกลั่นที่ทำให้ตัวรองรับทั้ง 2 อิ่มตัว และจดบันทึกปริมาณที่ใช้
- (2) เตรียมสารละลายแอมโมเนียมไนโอเบตออกซาลेटไฮเดรต โดยใช้ปริมาณน้ำกลั่นตามที่ได้ในข้อที่ (1) จากนั้นค่อยๆ หยดสารละลายลงบนตัวรองรับที่ผ่านการอบไล่ความชื้นหรือสิ่งปนเปื้อนบนพื้นผิวมาแล้ว พร้อมกับการกวนผสมให้สารละลายกระจายอย่างทั่วถึง ที่งไว้สักครู่เพื่อให้ตัวรองรับอิ่มตัวด้วยสารละลาย และอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 คืน แล้วนำไปเผาภายใต้สภาวะบรรยากาศแก๊สอาร์กอนที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง สุดท้ายจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาในที่สุด โดยเขียนแทนด้วย X wt% Nb/HMS หรือ X wt% Nb/MCS โดยที่ X แทนร้อยละโดยน้ำหนักของไนโอเบียม ซึ่งได้แก่ ร้อยละ 10, 20 และ 30



รูปที่ 3.3 ขั้นตอนการเตรียม Nb/HMS และ Nb/MCS ด้วยวิธีการอิมเพรคเนชันแบบเปียกพอดิ

3.5 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมี

3.5.1 เทคนิคการวิเคราะห์สมบัติการสลายตัวทางความร้อน: Thermogravimetric/differential thermal analysis (TG/DTA)

การวิเคราะห์สมบัติการสลายตัวทางความร้อนเป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของตัวอย่างเมื่อได้รับความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้เครื่อง TG/DTA ยี่ห้อ Rigaku Thermo plus รุ่น TG 8120 (รูปที่ 3.4) การวิเคราะห์เริ่มจากการชั่งน้ำหนักตัวอย่างประมาณ 10 มิลลิกรัม ใส่ในภาชนะรองรับตัวอย่าง จากนั้นนำไปวางบนแท่นวางตัวอย่างของเครื่อง TG/DTA โดยกำหนดภาวะในการวิเคราะห์ดังนี้ อุณหภูมิที่ใช้ทดสอบในช่วง 50 ถึง 1000 องศาเซลเซียส อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้อากาศที่อัตราการไหล 50 มิลลิลิตรต่อนาที

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้จะแสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่สูญเสียไป (weight loss, TG) และอัตราการสูญเสียน้ำหนัก (differential thermogravimetry, DTG) ของตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงไปในช่วงอุณหภูมิต่างๆ ข้อมูลที่ได้สามารถนำมาหาองค์ประกอบ (composition) และกลไกการสลายตัว (decomposition) ของตัวอย่างได้



รูปที่ 3.4 เครื่อง Thermogravimetric/differential thermal analyzer ยี่ห้อ Rigaku Thermo plus รุ่น TG 8120 [51]

3.5.2 เทคนิคสเปกโทรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอ็กซ์: X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

การวิเคราะห์องค์ประกอบบนพื้นผิวของตัวอย่างใช้เครื่อง X-ray Photoelectron spectroscopes ยี่ห้อ Ulvac-Phi รุ่น ESCA 1700R (รูปที่ 3.5) การวิเคราะห์เริ่มจากการเตรียมตัวอย่างโดยใช้วิธีโรยผงตัวอย่างประมาณ 0.5 ถึง 1 มิลลิกรัม บนเทปคาร์บอนที่ติดบนภาชนะทองเหลืองที่เป็นตัวรองรับ จากนั้นนำไปประกอบบนแท่นวางตัวอย่างของเครื่อง และยิงรังสีเอ็กซ์ชนิด Al K α 1 (1486.8 อิเล็กตรอนโวลต์) ลงบนพื้นผิวของตัวอย่างและตรวจวัดการกระจายพลังงานของอิเล็กตรอนวงในที่หลุดออกมา โดยพลังงานพันธะ (binding energy) สำหรับสเปกตรัม C1s, O1s และ Si2p ถูกปรับเทียบโดยตั้งค่า C1s ที่ 284.6 อิเล็กตรอนโวลต์

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้จะแสดงในรูปสเปกตรัม XPS ระหว่างพลังงานพันธะกับความเข้มของสัญญาณ (intensity) สเปกตรัมที่ได้จากการวิเคราะห์จะสอดคล้องกับชนิดธาตุที่อยู่บนพื้นผิว เนื่องจากแต่ละธาตุมีการจัดเรียงโครงสร้างอิเล็กตรอนและระดับพลังงานเฉพาะตัว นอกจากนี้ยังใช้ตรวจสอบการเกิดพันธะของโมเลกุลบนพื้นผิวจากการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานอิเล็กตรอนชั้นในเมื่อสิ่งแวดล้อมทางเคมีรอบอะตอมนั้นเปลี่ยนไป



รูปที่ 3.5 เครื่อง X-ray Photoelectron spectroscopes ยี่ห้อ Ulvac-Phi รุ่น ESCA 1700R

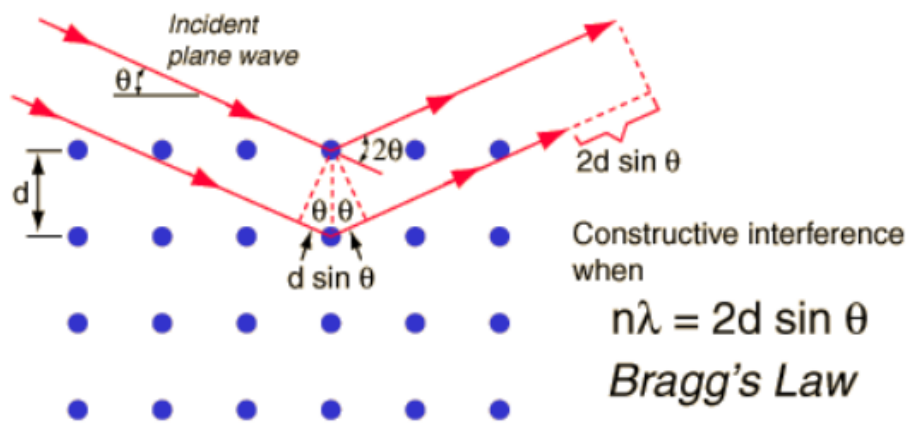
3.5.3 เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์: X-ray diffraction (XRD)

การวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างของตัวอย่างด้วยเทคนิค XRD ใช้เครื่อง X-ray diffractometer ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 Discover (รูปที่ 3.6) โดยอาศัยหลักการของแบรกก์ (Bragg's law) หรือ $2d\sin\theta = n\lambda$ ในการคำนวณค่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ยิงผ่านชั้นผลึกที่อยู่ในตัวอย่าง ดังแสดงในรูปที่ 3.7 โดยจะใช้ดีเทคเตอร์ (detector) รับความเข้มของรังสีเอกซ์ที่เกิดจากการเลี้ยวเบนในมุมต่างๆ ของการทดสอบ โดยในงานวิจัยนี้กำหนดภาวะในการวิเคราะห์ไว้ดังนี้ ความยาวคลื่นรังสีเอกซ์ชนิด Cu K α (ความยาวคลื่นเท่ากับ 1.5406 อังสตรอม) แรงดันไฟฟ้า 40 กิโลโวลต์ กระแสไฟฟ้า 40 มิลลิแอมแปร์ อัตราการสแกน 0.02 องศาต่อวินาที และมุมตกกระทบ (2θ) ในช่วง 0.5 ถึง 10 องศา สำหรับการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่มุมเล็กๆ (low angle analysis) และในช่วง 5 ถึง 80 องศา สำหรับการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่มุมกว้างๆ (high angle analysis) การวิเคราะห์เริ่มจากการเตรียมตัวอย่าง (ประมาณ 1 ถึง 2 กรัม) กดลงบนภาชนะใส่ตัวอย่าง และเกลี่ยให้ผิวหน้าของตัวอย่างเรียบเสมอกับขอบของภาชนะใส่ตัวอย่าง จากนั้นนำไปประกอบบนแท่นวางตัวอย่างของเครื่อง XRD

เทคนิคนี้สามารถใช้วิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาได้ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ ผลการวิเคราะห์ที่ได้จากเทคนิคนี้แสดงเป็นรูปแบบ XRD (XRD pattern) ซึ่งพล็อตระหว่างมุม 2θ และความเข้มของสัญญาณ (intensity) โดยการระบุโครงสร้างหรือภูมิภาคของผลึกในตัวเร่งปฏิกิริยาจากรูปแบบ XRD จะใช้ตำแหน่งและความเข้มของพีคที่ปรากฏขึ้นซึ่งแปรตามระนาบผลึก (crystal plane) และขนาดหรือปริมาณของผลึก ตามลำดับ ขณะที่ความกว้างและรูปร่างของพีคที่เกิดขึ้นแต่ละตำแหน่งจะให้ข้อมูลที่สำคัญอื่นๆ เช่น ความเป็นระเบียบของการจัดเรียงอะตอมหรือโครงสร้างในระนาบนั้นหรือความสมบูรณ์ของผลึก นอกจากนี้สามารถนำผลวิเคราะห์ที่ได้มาคำนวณหาสมบัติเชิงโครงสร้างได้ เช่น ระยะระหว่างระนาบ (d-spacing) ขนาดเซลล์หน่วย (unit cell parameter) และขนาดผลึกเฉลี่ย (average crystallite size) เป็นต้น



รูปที่ 3.6 เครื่อง X-ray diffractometer ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 Discover [52]



รูปที่ 3.7 รูปแบบการตกกระทบและการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในเทคนิค XRD ตามกฎของแบรกก์ [53]

การคำนวณของเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

(1) ระยะห่างระหว่างระนาบ คำนวณได้จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ตามกฎของแบรกก์ ดังแสดงในสมการที่ (3.1)

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

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

(2) ขนาดเซลล์หน่วย คำนวณได้จากข้อมูลระนาบผลึกของวัสดุที่สนใจ ดังแสดงในสมการที่ (3.2)

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

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

(3) ขนาดผลึกเฉลี่ย คำนวณได้จากข้อมูลระนาบผลึกที่สนใจด้วยสมการเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) ดังแสดงในสมการที่ (3.3)

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

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

3.5.4 เทคนิคการวัดการดูดซับ-การคายแก๊สไนโตรเจน: N₂ adsorption-desorption measurement

การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุน ปริมาตรรูพรุน และรูปแบบการกระจายขนาดรูพรุนของตัวอย่างใช้เครื่อง surface area and porosity analyzer ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น ASAP 2020 (รูปที่ 3.8) โดยอาศัยเทคนิคการวัดการดูดซับ-การคายแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส การวิเคราะห์เริ่มจากการเตรียมตัวอย่างประมาณ 0.04 กรัม โดยตัวอย่างจะถูกไล่ความชื้นและสิ่งเจือปนที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวภายใต้สภาวะสุญญากาศด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อตัวอย่างดูดซับแก๊สไนโตรเจน ความดันภายในหลอดจะลดลง จนกระทั่งปริมาณแก๊สไนโตรเจนที่ป้อนเข้าไปและแก๊สที่เหลืออยู่ในพื้นที่ว่างเข้าสู่สมดุล โดยผลต่างของปริมาณแก๊สทั้ง 2 คือปริมาณแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้จะแสดงในรูปของไอโซเทิร์มของการดูดซับและการคาย (adsorption and desorption isotherm) ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณแก๊สที่ถูกดูดซับ (หรือคายออก) และความดันสัมพัทธ์ (relative pressure, P/P_0) ในช่วง $10^{-7} \leq P/P_0 \leq 1$ จากข้อมูลที่ได้สามารถนำมาคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยสมการ Brunauer-Emmett-Teller (BET) ปริมาตรรูพรุนและการกระจายขนาดรูพรุนด้วยสมการ Barret-Joyner-Halenda (BJH pore size distribution)



รูปที่ 3.8 เครื่อง Surface area and porosity analyzer ยี่ห้อ Micromeritics ASAP 2020 [54]

3.5.5 เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิวอิมิชชัน: Field emission scanning electron microscopy (FESEM)

การวิเคราะห์สัณฐานวิทยา (morphology) และขนาดอนุภาคของตัวอย่างด้วยเทคนิค FESEM ใช้เครื่อง field emission scanning electron microscope ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-7610F (รูปที่ 3.9) ซึ่งจะสร้างภาพ 3 มิติ ของพื้นผิวตัวอย่างในบริเวณที่ต้องการ โดยส่องกราดลำอิเล็กตรอนลงบนตัวอย่างด้วยกำลังขยาย (magnification) ตั้งแต่ $\times 25$ ไปจนถึง $\times 1,000,000$ การวิเคราะห์เริ่มจากการเตรียมตัวอย่างโดยการบดให้เป็นผงละเอียด โรยผงตัวอย่างลงบนเทปกาวคาร์บอนที่ติดอยู่ ภาตรองตัวอย่าง จากนั้นเคลือบตัวอย่างด้วยทองคำก่อนนำเข้าเครื่องวิเคราะห์ โดยเครื่องจะยิงลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิ (primary electron) จากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) ไปบนตัวอย่างเพื่อให้ตัวตัวอย่างเกิดการสูญเสียอิเล็กตรอนชั้นนอกเกิดเป็นอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) หลุดออกมา และถูกตรวจจับด้วยดีเทคเตอร์ภายในเครื่อง FESEM เพื่อแปรผลเป็นสัญญาณไฟฟ้าหรือสัญญาณภาพ

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้จะแสดงเป็นรูปภาพ ซึ่งบ่งบอกถึงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวอย่างมีลักษณะอย่างไร มีการรวมตัวหรือเกาะกลุ่มกันในลักษณะอย่างไร และยังสามารถคำนวณหาขนาดอนุภาคได้จากการใช้โปรแกรมอื่นในการคำนวณ เช่น image j เป็นต้น



รูปที่ 3.9 เครื่อง Field emission scanning electron microscope ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-7610F [55]

3.5.6 เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน: Transmission electron microscopy (TEM)

การวิเคราะห์สัณฐานวิทยา (morphology) และขนาดอนุภาคของตัวอย่างที่มีขนาดต่ำกว่า 50 นาโนเมตร ด้วยเทคนิค TEM ใช้เครื่อง transmission electron microscope ยี่ห้อ JEOL รุ่น JEM-2100 Plus (รูปที่ 3.10) เทคนิคนี้ใช้ลำอิเล็กตรอนพลังงานสูง 200 keV ส่องผ่านตัวอย่าง การวิเคราะห์เริ่มจากการเตรียมตัวอย่างโดยนำผงตัวอย่างมาทำให้กระจายตัวในเอทานอล และนำไปเขย่าด้วยคลื่นเสียงความถี่สูง ซึ่งระยะเวลาและระดับความแรงขึ้นกับสมบัติของผงตัวอย่าง หยดตัวอย่างที่อนุภาคกระจายตัวดีแล้วลงบนแผ่นรองรับตัวอย่างและปล่อยให้แห้ง จากนั้นจึงนำไปวิเคราะห์ โดยอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่างได้จะผ่านเข้าเลนส์ที่มีสมบัติเฉพาะเพื่อขยายกำลังให้ได้ภาพที่มีความละเอียดสูงและปรับความคมชัด

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้ให้ภาพ 2 มิติ ซึ่งมีลักษณะแตกต่างกันในรายละเอียดตามโหมดการทำงานที่เลือกใช้ Bright field เป็นโหมดการทำงานปกติในการสร้างภาพของเครื่อง TEM โดยบริเวณของตัวอย่างที่มีความหนาหรือประกอบด้วยธาตุที่มีเลขอะตอมสูง อิเล็กตรอนจะถูกดูดกลืนมาก ทำให้ภาพบริเวณนั้นมีสีมืดหรือมีสีเข้ม ส่วนบริเวณที่ไม่มีตัวอย่างลำอิเล็กตรอนจะทะลุผ่านง่าย เกิดเป็นภาพที่สว่างขึ้น



รูปที่ 3.10 เครื่อง Transmission electron microscope ยี่ห้อ JEOL รุ่น JEM-2100 Plus [56]

3.5.7 เทคนิคการดูดซับทางเคมี: Chemisorption analysis

การวิเคราะห์ปริมาณและความแรงของตำแหน่งกรดของตัวอย่างด้วยเทคนิคการคายแก๊สแอมโมเนียตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (temperature-programmed desorption of ammonia, NH₃-TPD) โดยใช้ chemisorption analyzer ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น AutoChemII 2920 มีดีเทคเตอร์ชนิดวัดการนำความร้อน (thermal conductivity detector, TCD) (รูปที่ 3.11) โดยทำการศึกษาการคายของ NH₃ ในช่วงอุณหภูมิ 50-500 องศาเซลเซียส การวิเคราะห์เริ่มจากชั่งตัวอย่างประมาณ 0.08 กรัม บรรจุในหลอดรูปตัวยู (U-tube) ซึ่งทำจากควอตซ์ จากนั้นนำไปประกอบเข้ากับเตาเผาให้ความร้อนประเภทฝาหอย (clamshell furnace) ในขั้นตอนแรกจะทำการกำจัดความชื้นและสิ่งเจือปนที่ดูดซับบนพื้นผิวของตัวอย่าง (pretreatment) ด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ภายใต้การไหลของแก๊สฮีเลียม (He) ที่อัตราการไหล 50 มิลลิลิตรต่อนาที หลังจากนั้นลดอุณหภูมิเหลือ 50 องศาเซลเซียส และป้อนแก๊ส NH₃ ใน He (10% NH₃ in He) ด้วยอัตราการไหล 10 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นเวลา 30 นาที เมื่อครบเวลาที่กำหนด ป้อน He ด้วยอัตราการไหล 50 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นเวลา 30 นาที เพื่อกำจัด NH₃ ที่ไม่ถูกดูดซับออกจากระบบ เมื่อระบบคงที่จึงเพิ่มอุณหภูมิของตัวอย่างไปจนถึง 500 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 30 นาที NH₃ ที่ถูกดูดซับไว้จะค่อยๆ คายออกจากตำแหน่งกรดและถูกพาเข้าสู่ดีเทคเตอร์ด้วย He

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้แสดงเป็นรูปแบบการคาย NH₃ ตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น (NH₃-TPD profile) ซึ่งเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณของดีเทคเตอร์ (TCD signal) กับอุณหภูมิ ซึ่งสามารถนำไปคำนวณหาปริมาณและความแรงของตำแหน่งกรดได้ โดยหาพื้นที่ใต้พีคด้วยวิธีการแยกพีค (deconvolution) โดยใช้โปรแกรม Origin version 8.5 จากนั้นนำค่าพื้นที่แต่ละพีคไปเทียบกับสารมาตรฐานซีโอไลต์ (zeolite) ชนิด HUSY จะได้ปริมาณตำแหน่งกรดออกมาในรูปแบบ มิลลิโมลกรดต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 3.11 เครื่อง Chemisorption analyzer ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น AutoChemII 2920 [57]

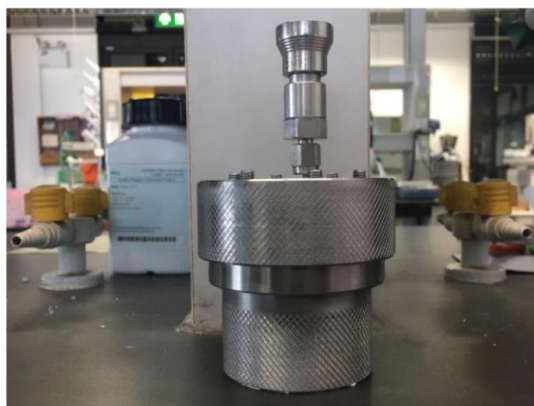
3.6 การศึกษาการเปลี่ยนกลุโคสเป็น HMF

การศึกษาการเปลี่ยนกลุโคสเป็น HMF ทำในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ (batch) โดยใช้ ออโตเคลฟสแตนเลส (stainless-steel autoclave) ที่มีปริมาตร 50 มิลลิลิตร อดความดันได้สูงสุด 64 บาร์ (รูปที่ 3.12) และควบคุมอุณหภูมิของปฏิกิริยาด้วยอ่างน้ำมันซิลิโคนและแท่งกวนแม่เหล็ก ระบบปฏิกิริยาที่ใช้คือ ระบบตัวทำละลาย 2 วัฏภาค โดยมี THF เป็นวัฏภาคตัวทำละลายอินทรีย์ และวัฏภาคน้ำที่อิมตัวด้วยโซเดียมคลอไรด์ ในอัตราส่วนโดยปริมาตร 2 ต่อ 1 โดยปัจจัยที่ศึกษามีดังนี้

- ชนิดตัวรองรับ ได้แก่ HMS และ MCS
- ปริมาณไนโอเบียมบนตัวรองรับ ได้แก่ ร้อยละ 10, 20 และ 30 โดยน้ำหนักเทียบกับ น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา
- อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ได้แก่ 150, 170 และ 190 องศาเซลเซียส
- เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ได้แก่ 0.5, 1, 2, 3 และ 4 ชั่วโมง
- ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ ร้อยละ 5, 10, 20, 30, 40 และ 50 โดยน้ำหนักเทียบกับ น้ำหนักกลุโคสเริ่มต้น

ขั้นตอนการศึกษาการเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF

- (1) ชั่งกลูโคสน้ำหนัก 0.36 กรัม โซเดียมคลอไรด์น้ำหนัก 2 กรัม และน้ำกลั่นน้ำหนัก 9.97 กรัม ลงในเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นกวนให้สารละลายเข้ากัน
- (2) ชั่ง THF น้ำหนัก 17.78 กรัม และตัวเร่งปฏิกิริยาลงในเครื่องปฏิกรณ์ ปิดฝาอย่างแน่น จากนั้นอัดแก๊สไนโตรเจนที่ความดัน 10 บาร์ (รูปที่ 3.12) กวนด้วยแท่งแม่เหล็กพร้อมกับควบคุมอุณหภูมิด้วยอ่างน้ำมันซิลิโคน (รูปที่ 3.13)
- (3) เมื่ออุณหภูมิมีค่าถึงตามที่กำหนด จึงเริ่มจับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา
- (4) เมื่อครบเวลาที่กำหนด หยุดปฏิกิริยาโดยการนำเครื่องปฏิกรณ์มาแช่ในน้ำที่อุณหภูมิต่ำกว่า 10 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที
- (5) แยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ โดยใช้เครื่องปั่นเหวี่ยงที่ความเร็วรอบ 5,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 20 นาที
- (6) เก็บสารผลิตภัณฑ์โดยใช้หลอดฉีดยาดูดผลิตภัณฑ์แล้วกรองด้วยไซริงค์ฟิลเตอร์ ใส่ผลิตภัณฑ์ในขวดสารตัวอย่าง โดยเก็บแยกกันระหว่างวัฏภาคตัวทำละลายอินทรีย์และวัฏภาคน้ำที่อิ่มตัวด้วยโซเดียมคลอไรด์ และเก็บไว้ในตู้แช่เย็น



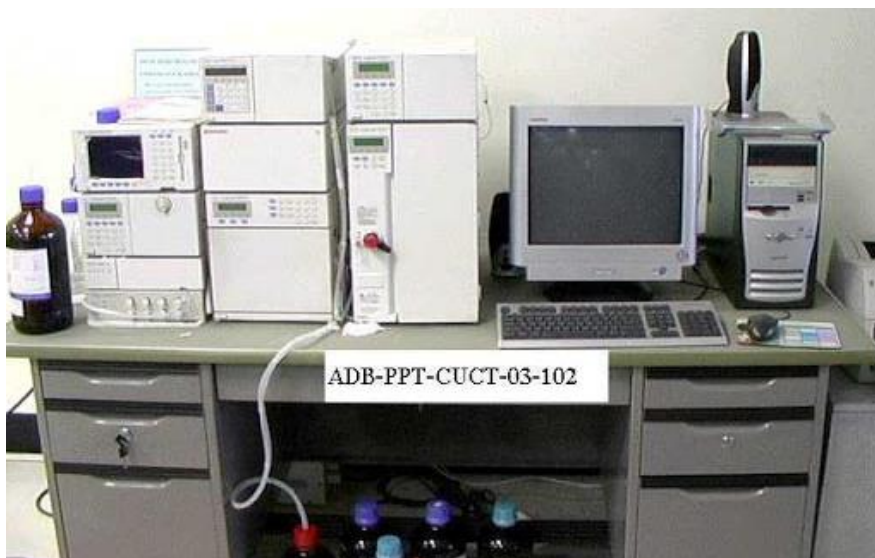
รูปที่ 3.12 เครื่องปฏิกรณ์อโตเคลฟที่อัดความดัน (ซ้าย) และชุดอุปกรณ์อัดความดัน (ขวา)



รูปที่ 3.13 ระบบเครื่องปฏิกรณ์สำหรับการเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF

3.7 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากการเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF

การวิเคราะห์หาองค์ประกอบและปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (high performance liquid chromatography, HPLC) ใช้เครื่อง high performance liquid chromatograph ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น LC-10 ADVP (รูปที่ 3.14) คอลัมน์ที่ใช้ในการวิเคราะห์คือ Bio-Rad Aminex HPX-87H ที่มีขนาด 300 × 7.8 มิลลิเมตร และดีเทคเตอร์ที่ใช้ในการวิเคราะห์มี 2 ชนิด ได้แก่ refractive index detector (RID) และ ultraviolet detector (UV)



รูปที่ 3.14 เครื่อง high performance liquid chromatograph
ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น LC-10 ADVP [58]

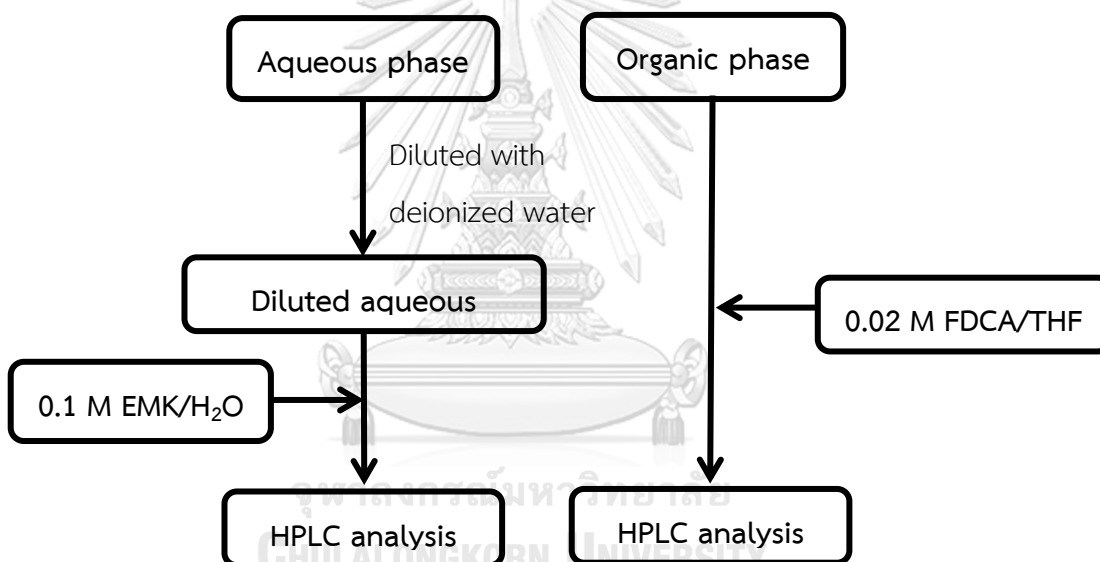
ขั้นตอนการเตรียมและวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากการเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF ด้วยโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง แสดงดังรูปที่ 3.15 มีขั้นตอนดังนี้

- (1) เตรียมสารละลายมาตรฐาน 2,5-ฟิวแรนไดคาร์บอกซิลิก (2,5-furandicarboxylic acid, FDCA) ความเข้มข้น 0.02 โมลต่อลิตร โดยชั่ง FDCA 0.078 กรัม ละลายใน THF เกล่งในขวดวัดปริมาตร จากนั้นเติม THF จนมีปริมาตร 25 มิลลิลิตร และเตรียมสารละลายมาตรฐาน เอทิลเมทิลคีโตน (ethyl methyl ketone, EMK) ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร โดยชั่ง EMK 0.7211 กรัม ละลายในน้ำกลั่น เกล่งในขวดวัดปริมาตร จากนั้นเติมน้ำกลั่นจนมีปริมาตร 100 มิลลิลิตร
- (2) เตรียมวัฏภาคเคลื่อนที่ (mobile phase) สารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 5 มิลลิโมลต่อลิตร โดยชั่งกรดซัลฟิวริก 0.49 กรัม ละลายในน้ำบริสุทธิ์ เกล่งในขวดวัดปริมาตร จากนั้นเติมน้ำบริสุทธิ์จนมีปริมาตร 1 ลิตร และกำจัดฟองอากาศด้วยคลื่นเสียงความถี่สูง
- (3) เจือจางสารผลิตภัณฑ์ในวัฏภาคน้ำที่อิมตัวด้วยโซเดียมคลอไรด์ 10 เท่า โดยเจือจางสารผลิตภัณฑ์ 1 มิลลิลิตร ในน้ำกลั่น 9 มิลลิลิตร
- (4) เติมสารละลายมาตรฐาน FDCA 200 ไมโครลิตร ลงในขวดสารตัวอย่างที่มีสารผลิตภัณฑ์ในวัฏภาคตัวทำละลายอินทรีย์อยู่ 800 ไมโครลิตร และเติมสารละลายมาตรฐาน EMK 200 ไมโครลิตร ลงในขวดสารตัวอย่างที่มีสารผลิตภัณฑ์ในวัฏภาคน้ำที่อิมตัวด้วยโซเดียมคลอไรด์ที่เจือจางแล้วอยู่ 800 ไมโครลิตร

(5) วิเคราะห์ตัวอย่างที่เตรียมได้ของทั้ง 2 ภูมิภาค ตามภาวะที่แสดงดังตารางที่ 3.2 และวิเคราะห์ผลที่ได้โดยเทียบกับกราฟมาตรฐาน

ตารางที่ 3.2 ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากการเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF ด้วยเทคนิค HPLC

Condition	Value	
	Aqueous phase	Organic phase
Oven temperature (°C)	60	60
Mobile phase flow rate (mL/min)	0.7	0.7
Injection volume (μL)	10	10
Detector	RID	UV



รูปที่ 3.15 การเตรียมและวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากการเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF ด้วยโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง

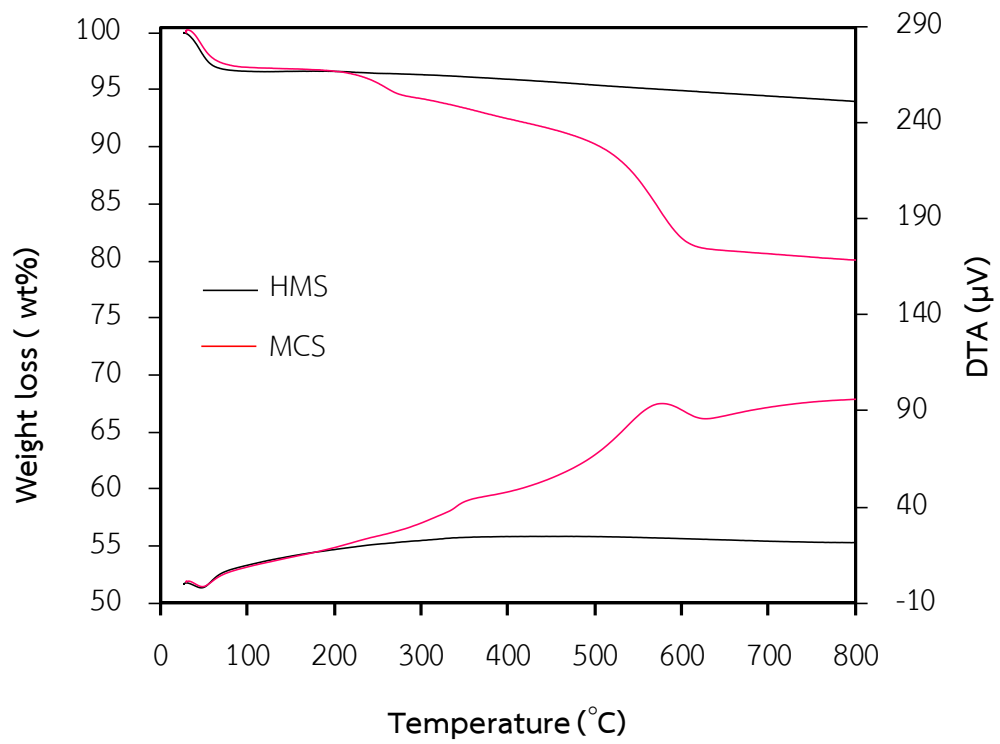
บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 สมบัติทางกายภาพและเคมีของ HMS, MCS, Nb/HMS และ Nb/MCS

4.1.1 สมบัติการสลายตัวทางความร้อน

รูปที่ 4.1 แสดงโปรไฟล์ TG และ DTA ของ HMS และ MCS พบว่า ตัวอย่างทั้งสองให้กราฟที่มีลักษณะแตกต่างกัน จากกราฟ DTA ของ HMS จะเห็นว่า ช่วงอุณหภูมิที่ตัวอย่างเกิดการเปลี่ยนแปลงมีแค่ช่วงเดียวคือ ที่อุณหภูมิประมาณ 30-120 องศาเซลเซียส ซึ่งช่วงอุณหภูมินี้เป็นการระเหยของน้ำหรือความชื้นที่อยู่ภายในตัวอย่าง และจากกราฟ DTA ของ MCS จะเห็นได้ว่า ช่วงอุณหภูมิที่ตัวอย่างเกิดการเปลี่ยนแปลงมี 3 ช่วง คือ ช่วงแรกที่อุณหภูมิประมาณ 30-120 องศาเซลเซียส เหมือนกับ HMS ช่วงสองที่อุณหภูมิประมาณ 200-300 องศาเซลเซียส ซึ่งช่วงอุณหภูมินี้เป็นการสลายตัวของหมู่ฟังก์ชันของออกซิเจนที่อยู่บนพื้นผิวของ MCS ได้แก่ หมู่ไฮดรอกซิล (-OH) และหมู่คาร์บอกซิล (-COOH) และช่วงสุดท้ายที่อุณหภูมิประมาณ 300-650 องศาเซลเซียส ซึ่งช่วงอุณหภูมินี้คาร์บอนเกิดการออกซิเดชัน (oxidation) กับออกซิเจนในอากาศ จึงทำให้คาร์บอนเกิดการสลายตัว [59] โดยกราฟ DTA ที่ได้นี้มีความสอดคล้องกับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TG โดยจากกราฟ TG ของ HMS และ MCS ที่ช่วงอุณหภูมิประมาณ 30-120 องศาเซลเซียส พบว่ามีน้ำหนักของตัวอย่างหายไปร้อยละ 3.4 และ 3.1 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ และจากกราฟ TG ของ MCS ที่ช่วงอุณหภูมิประมาณ 200-300 องศาเซลเซียส และ 300-650 องศาเซลเซียส พบว่ามีน้ำหนักของตัวอย่างหายไปร้อยละ 2.4 และ 13.3 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ และหลังจากอุณหภูมิประมาณ 650 องศาเซลเซียส เป็นต้นไป จะสังเกตเห็นว่าการสูญเสียของน้ำหนักเริ่มคงที่เรื่อยๆ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ซึ่งปริมาณคาร์บอนในตัวอย่างทั้งสอง แสดงดังตารางที่ 4.1



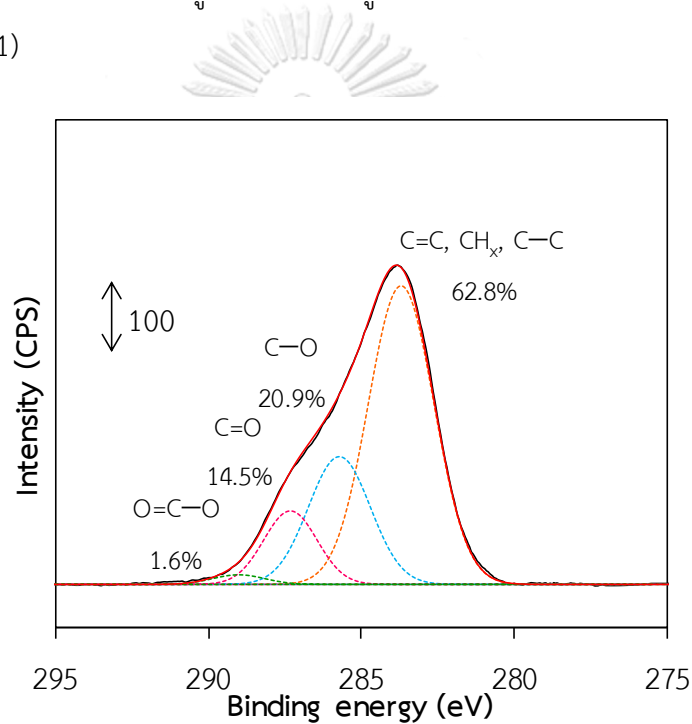
รูปที่ 4.1 โปรไฟล์ TG และ DTA ของ HMS และ MCS

ตารางที่ 4.1 ปริมาณคาร์บอนของ HMS และ MCS ซึ่งวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TG และ DTA

Samples	Carbon content (wt%)
HMS	0
MCS	13.3

4.1.2 องค์ประกอบของพื้นผิว

รูปที่ 4.2 แสดงสเปกตรัม C1s XPS ของ MCS พบว่า สเปกตรัม C1s XPS ของ MCS สามารถแยกออกได้เป็น 4 พีก ซึ่งแต่ละพีกบ่งบอกถึงพันธะของอะตอมคาร์บอนในสิ่งแวดล้อมทางเคมีรอบอะตอมที่แตกต่างกัน ได้แก่ ที่ค่าพลังงานพันธะเท่ากับ 283.7 อิเล็กตรอนโวลต์ แสดงถึงพันธะ C=C, CH_x และ C-C และที่ค่าพลังงานพันธะเท่ากับ 285.7, 287.3 และ 289.0 อิเล็กตรอนโวลต์ แสดงถึงพันธะ C-O, C=O และ O=C-O ตามลำดับ [60, 61] จากผลสเปกตรัม C1s XPS ของ MCS จึงสามารถยืนยันได้ว่า MCS มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ และมีหมู่ฟังก์ชันของออกซิเจน ได้แก่ หมู่ไฮดรอกซิล หมู่คาร์บอนิล และหมู่คาร์บอกซิล อยู่บนพื้นผิวนิวคาร์บอนของ MCS ซึ่งสอดคล้องกับผล TG/DTA (รูปที่ 4.1)

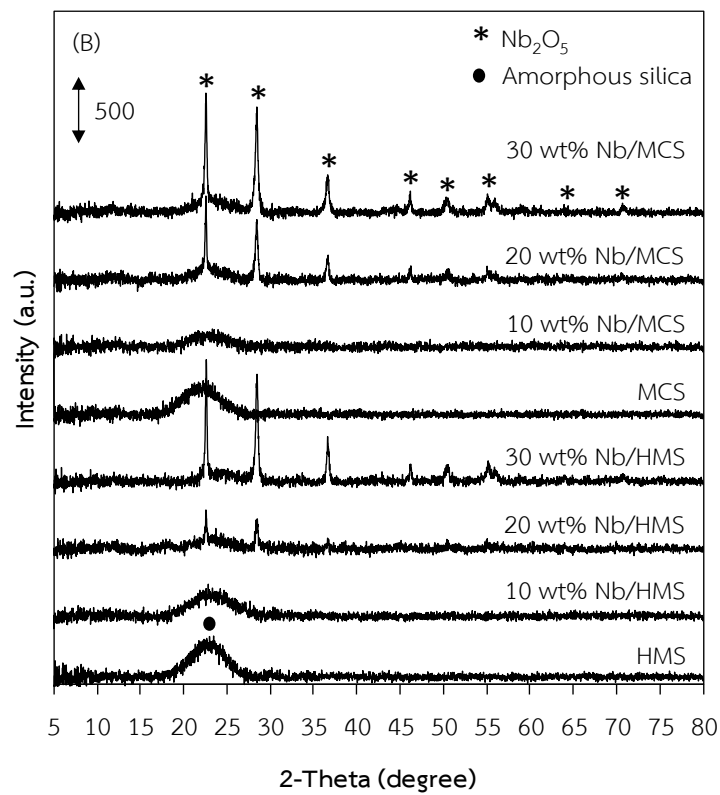
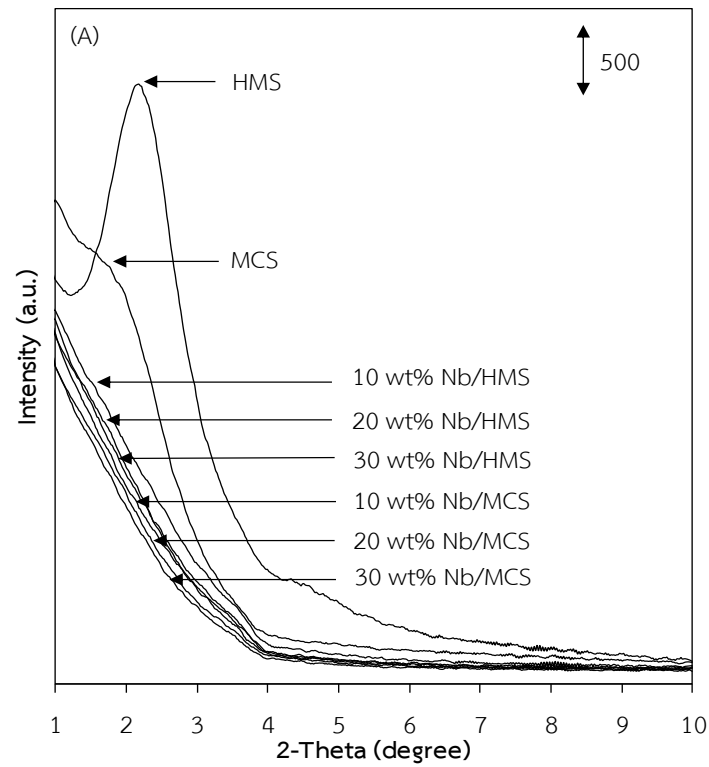


รูปที่ 4.2 สเปกตรัมของ C1s XPS ของ MCS (การแยกพีกใช้โปรแกรม Origin เวอร์ชัน 8.5)

4.1.3 สมบัติเชิงโครงสร้าง

รูปที่ 4.3 (A) แสดงรูปแบบ XRD ของ HMS, MCS, Nb/HMS และ Nb/MCS ที่ได้จากการเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ในช่วง 0.5 ถึง 10 องศา พบว่า HMS และ MCS แสดงพีคที่ 2θ ประมาณ 1 ถึง 3 องศา ซึ่งสัมพันธ์กับระนาบ (100) ในโครงสร้างของมีโซพอร์รัสแบบเฮกซะโกนอลที่มีโครงข่ายซิลิเกตแบบรูหนอน (wormhole-like silicate framework) [62] นอกจากนี้ยังพบว่า MCS มีความเข้มของพีคต่ำกว่า HMS เนื่องจากวัฏภาคคาร์บอนที่กระจายตัวอยู่ในโครงสร้างของ MCS รบกวนการจัดระเบียบโครงสร้างของมีโซพอร์รัส ซึ่งส่งผลให้โครงสร้างของ MCS มีความเป็นระเบียบลดลง นอกจากนั้นการอิมเพรด Nb ร้อยละ 10, 20 และ 30 โดยน้ำหนัก ลงบนพื้นผิวของ HMS และ MCS ส่งผลให้โครงสร้างของ MCS มีความเป็นระเบียบลดลงเช่นกัน

รูปที่ 4.3 (B) แสดงรูปแบบ XRD ของ HMS, MCS, Nb/HMS และ Nb/MCS ที่ได้จากการเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ในช่วง 5 ถึง 80 องศา พบว่า ตัวอย่างทุกตัวแสดงพีคของซิลิกาอสัณฐาน (amorphous silica) ที่ 2θ ช่วง 20 ถึง 25 องศา [63] และการอิมเพรด Nb ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ลงบนพื้นผิวของ HMS และ MCS พบว่า ไม่มีรูปแบบ XRD ของ Nb_2O_5 เกิดขึ้น ซึ่งหมายความว่าผลึกของ Nb_2O_5 มีขนาดเล็กและกระจายตัวดีบนพื้นผิวของ HMS และ MCS นอกจากนี้เมื่อเพิ่มปริมาณ Nb เป็นร้อยละ 20 และ 30 โดยน้ำหนัก พบว่า มีรูปแบบ XRD ของ Nb_2O_5 เกิดขึ้น ซึ่งประกอบด้วยพีคหลักทั้งหมด 8 พีค ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 22.6, 28.5, 36.7, 46.2, 50.5, 55.2, 64.2 และ 70.8 องศา [64] จากรูปพบว่าเมื่อปริมาณ Nb เพิ่มขึ้น ความสูงของพีคทั้งหมดก็จะเพิ่มขึ้น แสดงว่า Nb_2O_5 กระจายตัวไม่ดีบนพื้นผิวของ HMS และ MCS ส่งผลให้ผลึกของ Nb_2O_5 ที่มีขนาดเล็กเกิดการเกาะรวมกลุ่มกัน (agglomeration) กลายเป็น Nb_2O_5 ที่มีขนาดผลึกใหญ่ขึ้น โดยจากงานวิจัยก่อนหน้านี้ Silva และคณะ [65] พบว่า การเพิ่มปริมาณ Nb บนพื้นผิวของตัวรองรับ SBA-15 จากร้อยละ 2 ถึงร้อยละ 32 โดยน้ำหนัก ส่งผลให้ขนาดผลึกของ Nb_2O_5 มีขนาดใหญ่ขึ้น นอกจากนี้ยังพบอีกว่า Nb_2O_5 บนพื้นผิวของ HMS มีขนาดผลึกเล็กกว่าบนพื้นผิวของ MCS สังเกตได้จากรูปแบบ XRD ของ Nb_2O_5 บนพื้นผิวของ HMS นั้นมีความสูงของพีคต่ำกว่าบนพื้นผิวของ MCS คาดว่าเป็นผลจากพื้นที่ผิวจำเพาะ BET โดยจากงานวิจัยก่อนหน้านี้ Przekop และคณะ [66] พบว่า การกระจายตัวของโลหะ Pt บนตัวรองรับ Al_2O_3 เพิ่มขึ้นเมื่อพื้นที่ผิวจำเพาะ BET ของตัวรองรับ Al_2O_3 เพิ่มขึ้น ซึ่งการกระจายตัวที่เพิ่มขึ้นของโลหะบนตัวรองรับส่งผลให้โลหะนั้นมีขนาดผลึกที่เล็ก และคาดว่า HMS น่าจะมีพื้นที่ผิวจำเพาะ BET สูงกว่า MCS ดังนั้น Nb_2O_5 บนพื้นผิวของ HMS จึงมีขนาดผลึกที่เล็กกว่า Nb_2O_5 บนพื้นผิวของ MCS โดยขนาดผลึกของ Nb_2O_5 บนพื้นผิวของตัวรองรับทั้งสองแสดงดังตารางที่ 4.2



รูปที่ 4.3 รูปแบบ XRD ของ HMS, MCS, Nb/HMS และ Nb/MCS ซึ่งวิเคราะห์ในช่วง (A) low angle และ (B) high angle

ตารางที่ 4.2 ขนาดผลึกของ Nb/HMS และ Nb/MCS ซึ่งวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD

Samples	Crystallite size (nm) ^a
10 wt% Nb/HMS	-
20 wt% Nb/HMS	39.7
30 wt% Nb/HMS	47.4
10 wt% Nb/MCS	-
20 wt% Nb/MCS	45.8
30 wt% Nb/MCS	49.0

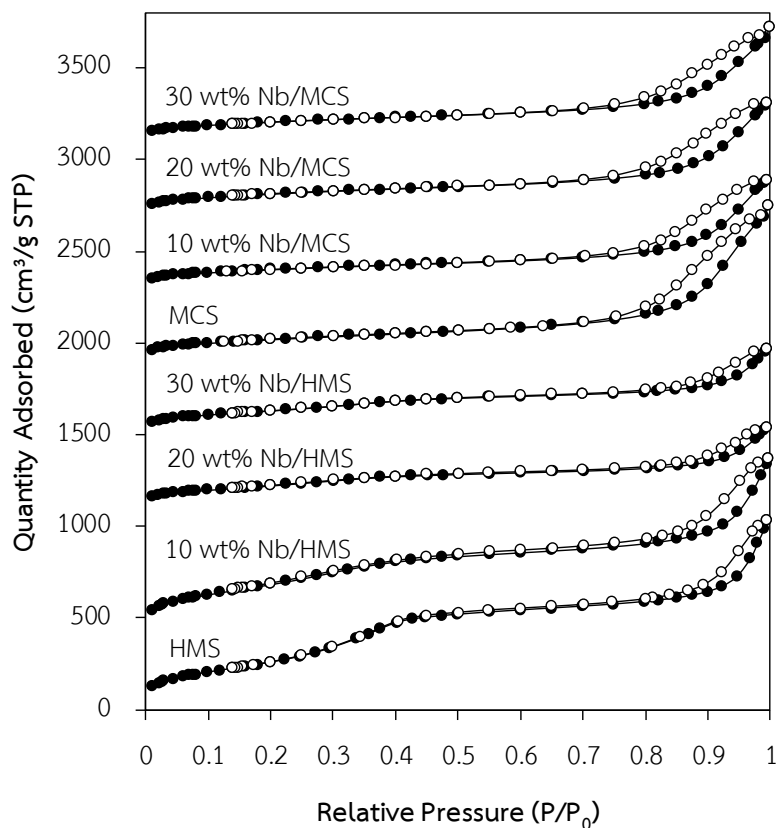
^a Determined by XRD, calculated from the XRD peak at $2\theta = 22.6^\circ$



4.1.4 สมบัติความพรุน

รูปที่ 4.4 แสดงไอโซเทิร์มการดูดซับ-การคายซับแก๊สไนโตรเจนของ HMS, MCS, Nb/HMS และ Nb/MCS พบว่า ตัวอย่างทุกตัวแสดงไอโซเทิร์มของการดูดซับแบบ IV ที่มีวงฮีสเทอรีซิส (hysteresis loop) ตามการแบ่งประเภทของ International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) โดยความดันสัมพัทธ์ (relative pressure, P/P_0) แสดงถึงความดันของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในขณะทำการทดลองต่อความดันอิ่มตัวของแก๊สไนโตรเจน ซึ่งตำแหน่ง P/P_0 ช่วง 0.2-0.4 บ่งบอกถึงลักษณะเฉพาะของวัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลาง (mesopore) จะเห็นว่า HMS แสดง P/P_0 ช่วง 0.2-0.4 ชัดเจนที่สุดเมื่อเทียบกับตัวอย่างอื่น ซึ่งแสดงว่า HMS มีพื้นที่ผิวจำเพาะ BET และปริมาตรรูพรุนทั้งหมดที่สูงที่สุด นอกจากนี้ยังพบวงฮีสเทอรีซิสที่ตำแหน่ง $P/P_0 > 0.8$ แสดงว่าทุกตัวอย่างมีรูพรุนที่เกิดจากการซ้อนทับกันของอนุภาคหรือช่องว่างระหว่างอนุภาค (interparticle void) [28, 47, 62] เมื่อเปรียบเทียบรูปร่างวงฮีสเทอรีซิสของ HMS และ MCS พบว่า ขนาดวงฮีสเทอรีซิสของ MCS ใหญ่กว่า HMS แสดงว่า MCS มีขนาดอนุภาคเล็กกว่า HMS เนื่องจากยางธรรมชาติไปลดการคอนเดนเซชันของซิลิกาทำให้เกิดซิลิกาที่เล็กกว่า และเมื่อเพิ่มปริมาณ Nb ร้อยละ 10, 20 และ 30 โดยน้ำหนัก ลงบน HMS และ MCS วงฮีสเทอรีซิสมีขนาดเล็กลง ซึ่งแสดงถึงขนาดอนุภาคที่ใหญ่ขึ้น เนื่องจากการเกาะรวมกลุ่มกันระหว่าง Nb_2O_5

ตารางที่ 4.3 แสดงพื้นที่ผิวจำเพาะ BET ปริมาตรรูพรุนทั้งหมด และขนาดรูพรุนของ HMS, MCS, Nb/HMS และ Nb/MCS พบว่า HMS มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ BET ปริมาตรรูพรุนทั้งหมด และขนาดรูพรุนสูงกว่า MCS เนื่องจาก MCS มีคาร์บอนไปเติมเต็มรูพรุนจึงส่งผลให้สมบัติเชิงโครงสร้างของ MCS ลดลง นอกจากนี้พื้นที่ผิวจำเพาะ BET ปริมาตรรูพรุนทั้งหมด และขนาดรูพรุนมีแนวโน้มลดลง เมื่อเพิ่มปริมาณ Nb ร้อยละ 10, 20 และ 30 โดยน้ำหนัก ลงบนพื้นผิวของ HMS และ MCS ซึ่งบ่งบอกว่าการเกิดสปีชีส์ Nb_2O_5 กระจายตัวบนพื้นผิวของ HMS และ MCS [67] มากกว่านั้นจากตารางที่ 4.3 จะเห็นว่า การอิมเพรด Nb ลงบนพื้นผิวของ HMS ส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะ BET และปริมาตรรูพรุนทั้งหมดลดลงมากกว่าการอิมเพรด Nb ลงบนพื้นผิวของ MCS แสดงว่า Nb_2O_5 กระจายตัวสม่ำเสมอบนพื้นผิวของ MCS ได้ดีกว่า HMS



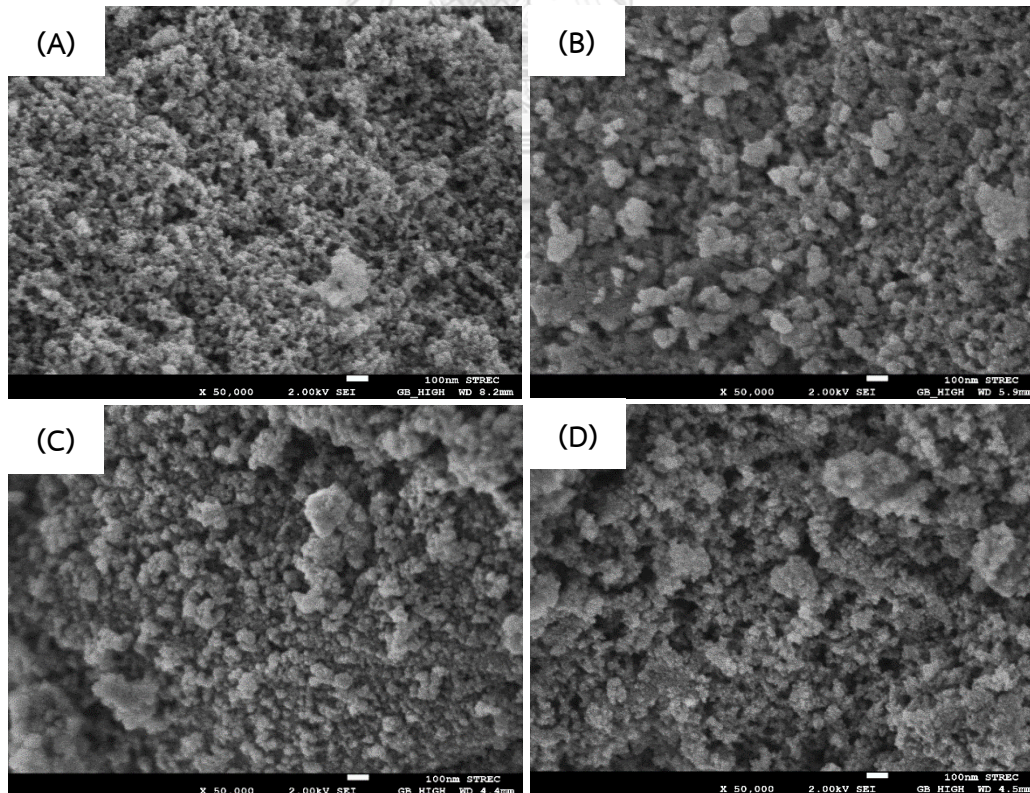
รูปที่ 4.4 ไอโซเทอรัมการดูดซับ-การคายแก๊สไนโตรเจนของ HMS, MCS, Nb/HMS และ Nb/MCS

ตารางที่ 4.3 สมบัติความพรุนของ HMS, MCS, Nb/HMS และ Nb/MCS

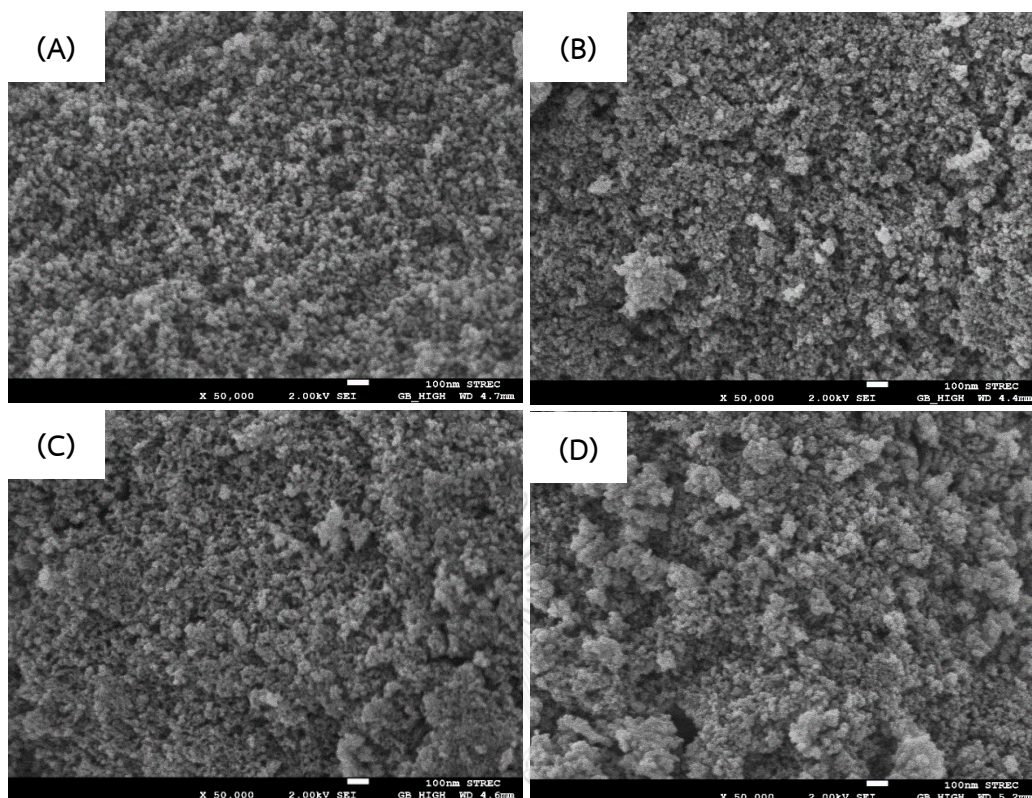
Catalysts	BET surface area (m ² /g)	Total pore volume (cm ³ /g)	BJH pore diameter (nm)
HMS	1066	1.6	2.7
10 wt% Nb/HMS	1052	1.5	2.3
20 wt% Nb/HMS	475	0.7	2.3
30 wt% Nb/HMS	489	0.7	2.5
MCS	413	1.3	2.1
10 wt% Nb/MCS	404	1.1	< 2.0
20 wt% Nb/MCS	407	0.9	< 2.0
30 wt% Nb/MCS	375	1.0	< 2.0

4.1.5 สันฐานวิทยา

รูปที่ 4.5 แสดงภาพถ่าย FE-SEM ของ HMS และ Nb/HMS พบว่า HMS แสดงการเกาะรวมกลุ่มกันเป็นทรงกลมขนาดเล็กของอนุภาคซิลิกา และกระจายตัวเป็นเนื้อเดียวกันในกลุ่มก้อนที่เกิดการเกาะรวมกลุ่มกัน ซึ่งผลที่ได้คล้ายกับงานวิจัยก่อนหน้า Nuntang และคณะ [28] และรูปที่ 4.6 แสดงภาพถ่าย FE-SEM ของ MCS และ Nb/MCS พบว่า MCS มีขนาดของอนุภาคซิลิกาเล็กกว่า HMS เนื่องจากยวกรรมชาติไปลดการคอนเดนเซชันของซิลิกาเกิดจึงทำให้ได้ขนาดอนุภาคซิลิกาที่เล็กกว่า ซึ่งสอดคล้องกับผลการดูดซับ-การคายซับแก๊สไนโตรเจน (รูปที่ 4.4) และการอิมเพรค Nb ลงบนพื้นผิวของ HMS และ MCS ด้วยปริมาณ Nb ที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ Nb_2O_5 กระจายตัวบนพื้นผิวของตัวอย่างลดลงและเกาะรวมกลุ่มกันมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผล XRD (รูปที่ 4.3) และจะเห็นว่าบนพื้นผิวของ HMS อนุภาคซิลิกาเกิดการเกาะรวมกลุ่มกันเป็นก้อนขนาดใหญ่ ซึ่งเป็นผลมาจากความเป็นกรดของสารละลายไนโอเบียมในขั้นตอนการอิมเพรค ในขณะที่บนพื้นผิวของ MCS ไม่ค่อยพบก้อนขนาดใหญ่ของอนุภาคซิลิกา ซึ่งเป็นผลมาจากสภาพไม่ชอบน้ำของ MCS ไปลดการเกาะรวมกลุ่มกันของอนุภาคซิลิกา ด้วยสาเหตุเหล่านี้จึงส่งผลให้ Nb_2O_5 กระจายตัวสม่ำเสมอบนพื้นผิวของ MCS ได้ดีกว่า HMS ซึ่งสอดคล้องกับผลการดูดซับ-การคายซับแก๊สไนโตรเจน (ตารางที่ 4.3)



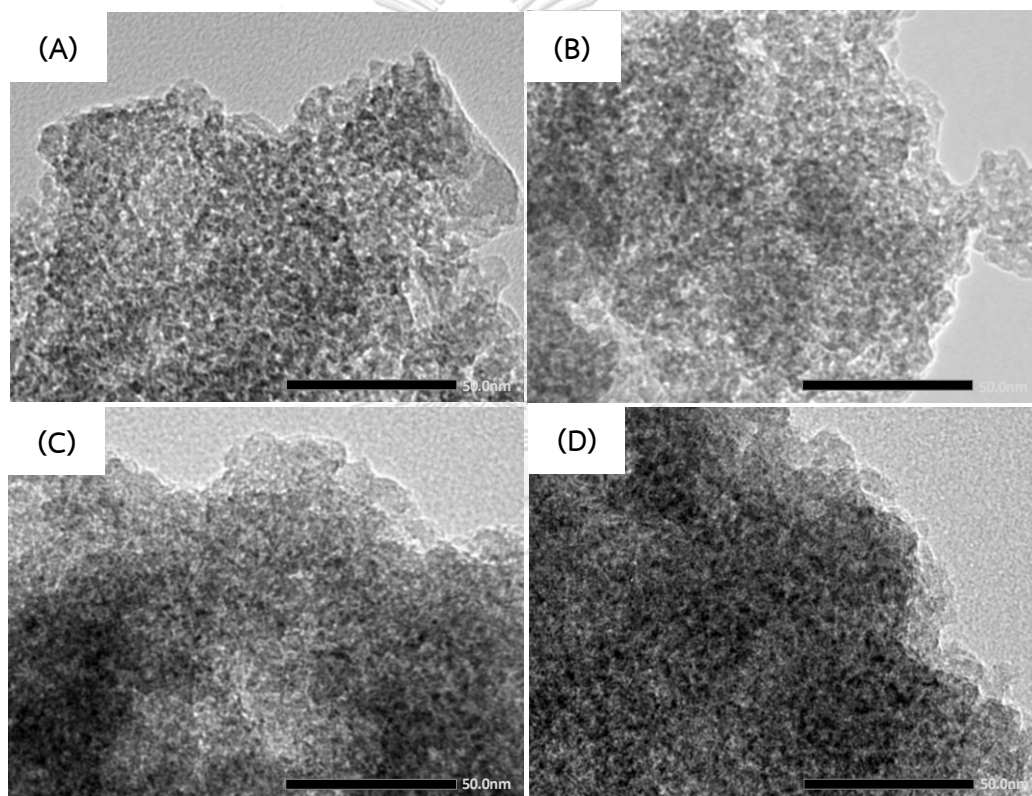
รูปที่ 4.5 ภาพถ่าย FE-SEM (กำลังขยาย 50000 เท่า) ของ (A) HMS, (B) 10 wt% Nb/HMS, (C) 20 wt% Nb/HMS และ (D) 30 wt% Nb/HMS



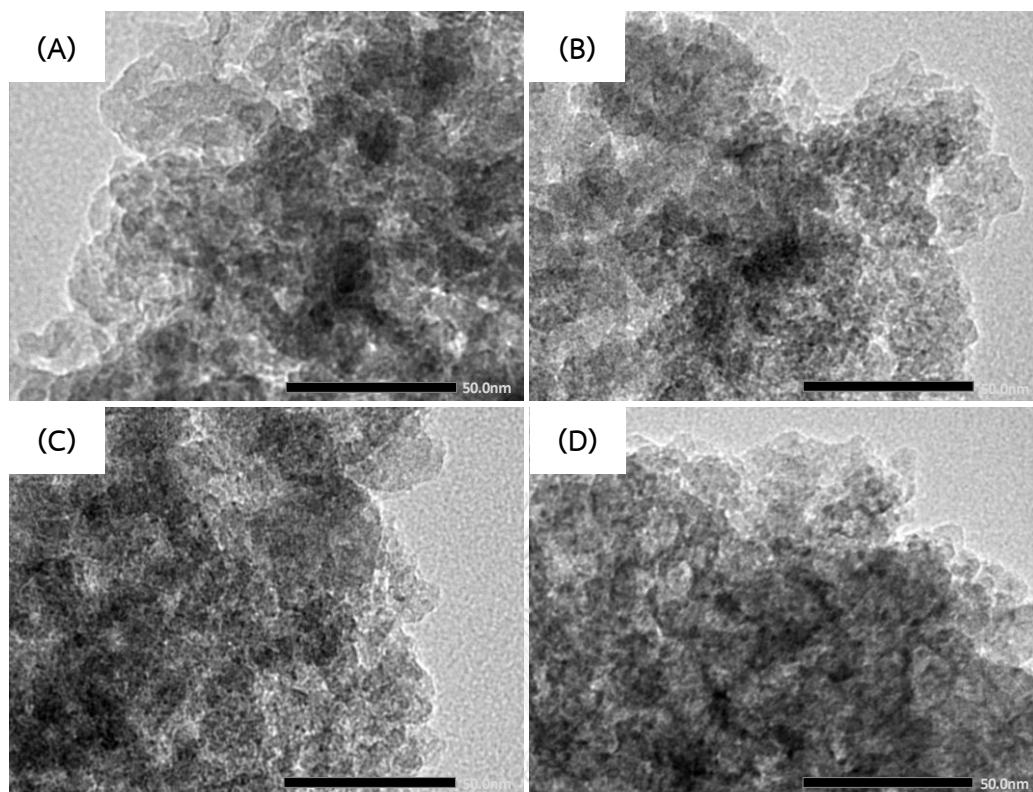
รูปที่ 4.6 ภาพถ่าย FE-SEM (กำลังขยาย 50000 เท่า) ของ (A) MCS, (B) 10 wt% Nb/MCS, (C) 20 wt% Nb/MCS และ (D) 30 wt% Nb/MCS

รูปที่ 4.7 แสดงภาพถ่าย TEM ของ HMS และ Nb/HMS พบว่า HMS แสดงการจัดเรียงตัวของรูพรุนขนาดกลางคล้ายรูหนอน ขณะที่รูปที่ 4.8 แสดงภาพถ่าย TEM ของ MCS และ Nb/MCS พบว่า MCS มีรูหนอนสั้นลงเมื่อเทียบกับ HMS ที่เป็นเช่นนี้เพราะตอนสังเคราะห์ NR/HMS ยางธรรมชาติที่กระจายตัวอยู่ในโครงสร้างของ HMS ไปขัดขวางการจัดเรียงโครงสร้างของรูพรุน และเมื่อนำ NR/HMS ไปเผาจึงส่งผลให้รูหนอนนั้นสั้นลง [28] ด้วยเหตุผลนี้จึงสามารถยืนยันได้ว่า MCS มีคาร์บอนแทรกอยู่ในโครงสร้างของ MCS ซึ่งสอดคล้องกับผล TG/DTA (รูปที่ 4.1 และตารางที่ 4.1) และการอิมเพรค Nb ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ลงบนพื้นผิวของ HMS และ MCS จะเห็นว่า สัดส่วนของรูพรุนลดลง โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อเพิ่มปริมาณ Nb บนพื้นผิวของตัวรองรับทั้งสองเป็นร้อยละ 20 และ 30 โดยน้ำหนัก นอกจากนี้จุดสีเข้มคือตำแหน่ง Nb_2O_5 และบริเวณที่มีสีเข้มคือบริเวณของตัวอย่างที่มีความหนาซึ่งคือบริเวณที่อนุภาคซิลิกาเกิดการเกาะรวมกลุ่มกัน จากภาพถ่าย TEM รูปที่ 4.7 และ 4.8 พบว่า จุดที่มีสีเข้มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณการอิมเพรค Nb บนพื้นผิวของตัวรองรับทั้งสอง และการกระจายตัวของ Nb_2O_5 บนพื้นผิวของ HMS และ MCS ลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณการอิมเพรค Nb เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก เป็นร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก มากกว่านั้น Nb/HMS พบบริเวณ

ที่มีสีเข้มมากกว่า Nb/MCS และจะพบบริเวณที่มีสีเข้มมากขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณการอิมเพรด Nb ซึ่งแสดงถึงการเกาะรวมกลุ่มกันที่มากขึ้นของอนุภาคซิลิกา โดยเป็นผลจากความเป็นกรดของสารละลายไนโอเบียมในขั้นตอนการอิมเพรด ซึ่งเมื่อปริมาณ Nb เพิ่มขึ้น สารละลายไนโอเบียมจะมีความเป็นกรดเพิ่มขึ้น และส่งผลให้อนุภาคซิลิกาเกิดการเกาะรวมกลุ่มกันมากขึ้น จึงทำให้ตัวอย่างมีความหนาเพิ่มขึ้น ขณะที่ภาพถ่าย TEM รูปที่ 4.8 พบว่า บริเวณที่มีสีเข้มบนพื้นผิวของ MCS มีการเปลี่ยนแปลงของความเข้มไม่ต่างกันมากเมื่อเพิ่มปริมาณการอิมเพรด Nb แสดงว่าอนุภาคซิลิกาในโครงสร้างของ MCS เกิดการเกาะรวมกลุ่มกันน้อยกว่า เนื่องจากสภาพไม่ชอบน้ำของ MCS ไปลดการเกาะรวมกลุ่มกันของอนุภาคซิลิกา ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับผลการดูดซับ-การคายซับแก๊สไนโตรเจน (ตารางที่ 4.3) และภาพถ่าย FE-SEM (รูปที่ 4.5 และรูปที่ 4.6)



รูปที่ 4.7 ภาพถ่าย TEM (กำลังขยาย 200000 เท่า) ของ (A) HMS, (B) 10 wt% Nb/HMS, (C) 20 wt% Nb/HMS และ (D) 30 wt% Nb/HMS



รูปที่ 4.8 ภาพถ่าย TEM (กำลังขยาย 200000 เท่า) ของ (A) MCS, (B) 10 wt% Nb/MCS, (C) 20 wt% Nb/MCS และ (D) 30 wt% Nb/MCS

4.1.6 สภาพกรด

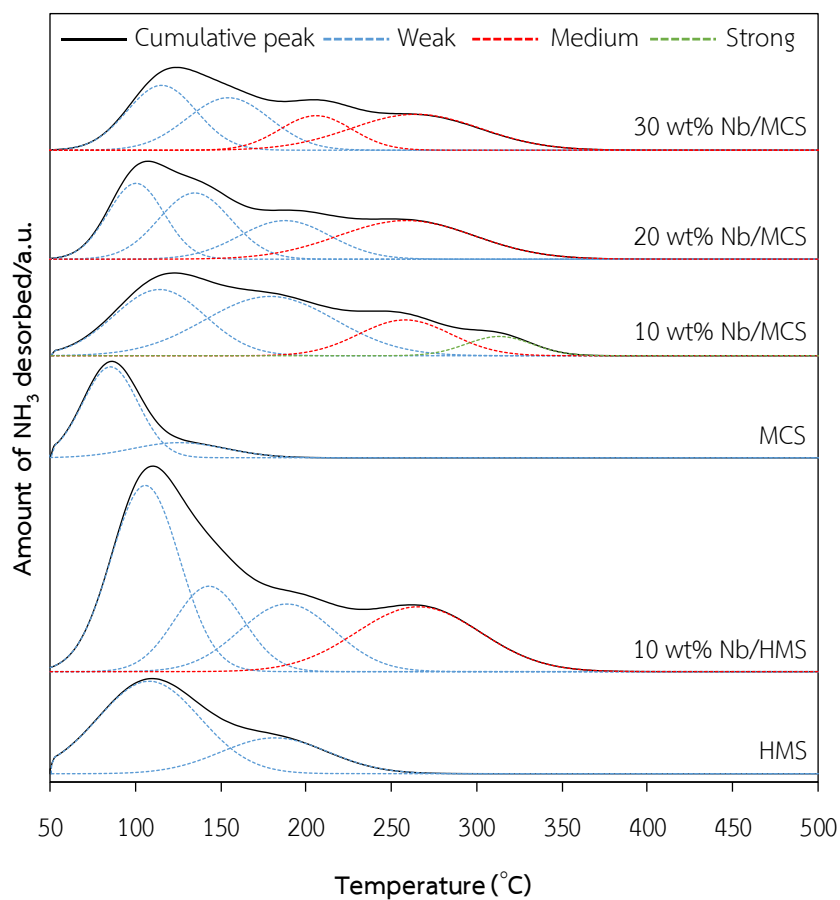
รูปที่ 4.9 แสดงโปรไฟล์ NH_3 -TPD ของ HMS, MCS, Nb/HMS และ Nb/MCS พบว่า ตำแหน่งกรด (acid sites) ที่เกี่ยวข้องจะแสดงพีคการคาย NH_3 ในช่วงอุณหภูมิ 50-500 องศาเซลเซียส เมื่อทำการแยกพีค (deconvolution) ของการคาย NH_3 ด้วยโปรแกรม Origin เวอร์ชัน 8.5 สามารถแบ่งตำแหน่งกรดออกเป็น 3 ชนิดตามช่วงอุณหภูมิ ดังนี้

(1) ช่วงอุณหภูมิ 50-200 องศาเซลเซียส แสดงถึงตำแหน่งกรดอนอ่อน (weak acid sites) เช่น หมู่ซิลานอล (silanol groups, Si-OH) บนพื้นผิวของ HMS และ MCS และหมู่ไฮดรอกไซด์ของ Nb (Nb-OH) เป็นต้น ที่มีการดูดซับ NH_3 ผ่านพันธะไฮโดรเจน (H-bonding)

(2) ช่วงอุณหภูมิ 200-300 องศาเซลเซียส แสดงถึงตำแหน่งกรดปานกลาง (moderate acid sites) เช่น ตำแหน่งกรดแบบลิวอิสของ Nb^{5+} ในผลึกออกไซด์ (Nb-O) เป็นต้น

(3) ช่วงอุณหภูมิมากกว่า 300 องศาเซลเซียส แสดงถึงตำแหน่งกรดแก่ (strong acid sites) เช่น ตำแหน่งกรดแบบลิวอิสของ Nb^{5+} ที่อยู่บริเวณขอบและมุมของผลึกออกไซด์ [21]

ตารางที่ 4.4 แสดงปริมาณตำแหน่งกรดของ HMS, MCS, Nb/HMS และ Nb/MCS ที่คำนวณได้ พบว่า HMS และ MCS มีตำแหน่งกรดอนอ่อนเพียงอย่างเดียว ซึ่งคือ Si-OH บนพื้นผิวของ HMS และ MCS โดย MCS มีตำแหน่งกรดรวม (total acidity) น้อยกว่า HMS เนื่องจาก MCS มีวัฏภาคคาร์บอนในโครงสร้างของมิโซพอร์สมีนจึงไปลดปริมาณของ Si-OH บนพื้นผิว ซึ่งส่งผลให้ปริมาณตำแหน่งกรดรวมลดลง และจะเห็นว่าปริมาณของตำแหน่งกรดรวมมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อมีการอิมเพรด Nb ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ลงบนพื้นผิวของ HMS และ MCS โดย 10 wt% Nb/HMS มีปริมาณตำแหน่งกรดรวมมากกว่า 10 wt% Nb/MCS ที่เป็นเช่นนี้เพราะอันตรกิริยาระหว่างพื้นผิวของซิลิกากับ Nb ไอออน ซึ่งน่าจะมีความแข็งแรงกว่าอันตรกิริยาระหว่างพื้นผิวของคาร์บอนกับ Nb ไอออน จึงทำให้ Nb_2O_5 บนพื้นผิวของ HMS มีขนาดผลึกเล็กกว่า Nb_2O_5 บนพื้นผิวของ MCS โดย Nb_2O_5 ที่มีขนาดผลึกเล็กมีพื้นที่ของตำแหน่งกรดมากกว่า จึงส่งผลให้มีความเป็นกรดที่มากกว่า ซึ่งจากรายงานก่อนหน้า Ruiz และคณะ [68] พบว่า ปริมาณตำแหน่งกรดรวมลดลงเมื่อพาลาเดียม (Pd) รองรับด้วยซีโอไลต์มีขนาดผลึกใหญ่ขึ้น และจะเห็นว่าปริมาณตำแหน่งกรดอนอ่อนลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณ Nb บนพื้นผิวของ MCS เป็นร้อยละ 20 และ 30 โดยน้ำหนัก เนื่องจากการมี Nb_2O_5 ปริมาณมากบนพื้นผิวของ MCS ส่งผลให้ปริมาณของ Si-OH นั้นลดลง นอกจากนี้การเพิ่มปริมาณ Nb บนพื้นผิวของ MCS เป็นการเพิ่มปริมาณตำแหน่งกรดปานกลาง ซึ่งเป็นตำแหน่งกรดแบบลิวอิสของ Nb^{5+} ในผลึกออกไซด์ ในขณะที่ตำแหน่งกรดแก่หายไป เนื่องจาก Nb_2O_5 มีขนาดผลึกที่ใหญ่ขึ้น ซึ่งสังเกตได้จากผล XRD (รูปที่ 4.3), ภาพถ่าย FE-SEM (รูปที่ 4.6) และภาพถ่าย TEM (รูปที่ 4.8)



รูปที่ 4.9 โปรไฟล์ NH_3 -TPD ของ HMS, MCS, Nb/HMS และ Nb/MCS
(การแยกพีคใช้โปรแกรม Origin เวอร์ชัน 8.5)

ตารางที่ 4.4 สภาพกรดของ HMS, MCS, Nb/HMS และ Nb/MCS วิเคราะห์ด้วยเทคนิค NH_3 -TPD

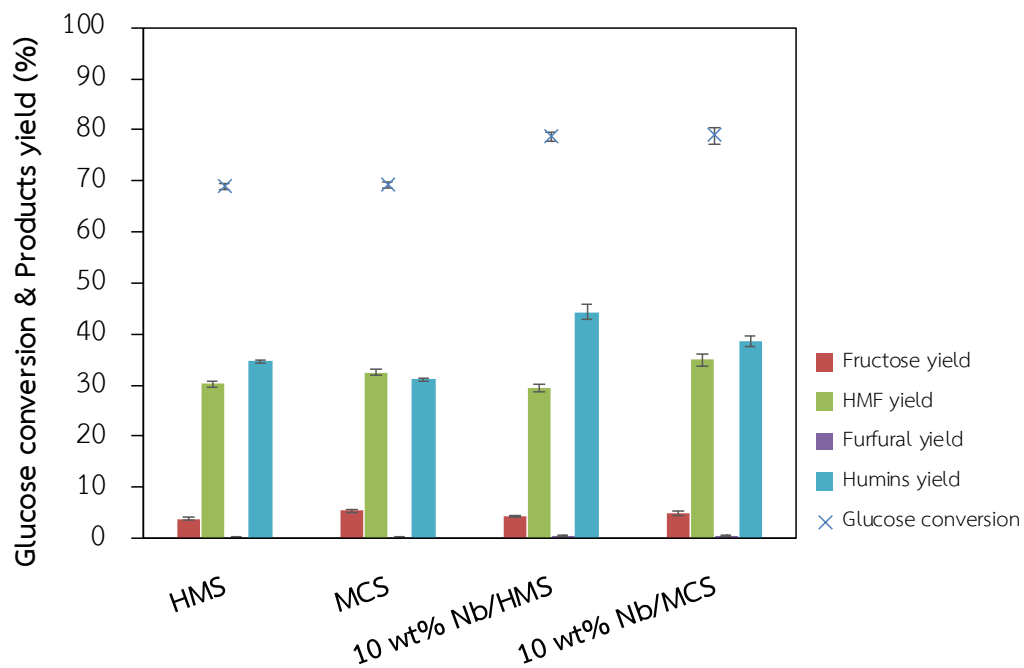
Catalysts	Amount of NH_3 desorbed ($\mu\text{mol/g}$)			Total acidity
	Weak (50-200 °C)	Medium (200-300 °C)	Strong (>300 °C)	
HMS	96.4	-	-	96.4
10 wt% Nb/HMS	185.8	59.8	-	245.6
MCS	47.7	-	-	47.7
10 wt% Nb/MCS	101.5	24.1	9.3	134.9
20 wt% Nb/MCS	93.7	39.6	-	133.3
30 wt% Nb/MCS	66.0	52.6	-	118.6

4.2 การสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส

4.2.1 ผลของชนิดตัวรองรับ

รูปที่ 4.10 แสดงผลของชนิดตัวรองรับ HMS และ MCS ต่อการเปลี่ยนของกลูโคสและผลได้ของผลิตภัณฑ์ จากผลการทดลองพบว่า MCS และ HMS ให้ผลได้ของ HMF เท่ากับร้อยละ 32.5 และ 30.2 โดยโมล ตามลำดับ และมีผลได้ของฮิวมินเท่ากับร้อยละ 31.1 และ 34.6 ตามลำดับ จะเห็นว่า MCS ให้ผลได้ของ HMF สูงกว่าและผลได้ของฮิวมินต่ำกว่า HMS เนื่องจากการมีคาร์บอนใน MCS แสดงสภาพไม่ชอบน้ำ และปฏิกิริยาการเปลี่ยนกลูโคสไปเป็น HMF นั้นเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในวัฏภาคน้ำ ดังนั้นสภาพไม่ชอบน้ำของ MCS จะไปช่วยลดการเกิดพอลิเมอร์ไฮดรอกซีของ HMF กับผลิตภัณฑ์ตัวอื่นๆ ที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะเปลี่ยนไปเป็นฮิวมิน [49] การอิมเพรค Nb ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ลงบนพื้นผิวของตัวรองรับทั้งสองชนิด ส่งผลให้การเปลี่ยนของกลูโคสเพิ่มขึ้นประมาณร้อยละ 10 โดยโมล เนื่องจากการอิมเพรค Nb ลงบนพื้นผิวนั้นไปเพิ่มปริมาณตำแหน่งกรดรวมให้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยาดังแสดงในตารางที่ 4.3 ซึ่งตำแหน่งกรดรวมที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้การเปลี่ยนของกลูโคสนั้นเพิ่มขึ้น โดยจากรายงานก่อนหน้า Peng และคณะ [42] พบว่า การอิมเพรค Nb ลงบนพื้นผิวของ SBA-15 ด้วยปริมาณที่เพิ่มขึ้น ทำให้ปริมาณตำแหน่งกรดรวมมีค่าเพิ่มขึ้น และส่งผลให้การเปลี่ยนของกลูโคสเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่า 10 wt% Nb/MCS และ 10 wt% Nb/HMS ให้ผลได้ของ HMF เท่ากับร้อยละ 35.0 และ 29.4 โดยโมล ตามลำดับ และให้ผลได้ของฮิวมินเท่ากับร้อยละ 38.6 และ 44.3 ตามลำดับ จะเห็นว่าการอิมเพรค Nb ลงบนพื้นผิวของ MCS ทำให้ผลได้ของ HMF เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 32.5 เป็น 35.0 โดยโมล ที่เป็นเช่นนี้เพราะการอิมเพรค Nb ลงบนพื้นผิวของ MCS ไปเพิ่มปริมาณตำแหน่งกรดปานกลางซึ่งเป็นตำแหน่งกรดแบบลิวอิสของ Nb^{5+} ในฟลักออกไซด์ ส่งผลให้ปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของกลูโคสเป็นฟรุกโตสเกิดขึ้นได้ดี ทำให้ระบบปฏิกิริยามีฟรุกโตสมากขึ้น ซึ่งฟรุกโตสเป็นสารตั้งต้นสำหรับปฏิกิริยาดีไฮเดรชันที่จะเปลี่ยนไปเป็น HMF นอกจากนี้การอิมเพรค Nb ยังไปเพิ่มปริมาณตำแหน่งกรดอ่อนซึ่งเป็นหมู่ไฮดรอกไซด์ของ Nb (Nb-OH) ซึ่งมีสภาพกรดบรอนสเตด โดยปริมาณตำแหน่งกรดแบบบรอนสเตดที่เพิ่มขึ้นจะไปเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของฟรุกโตสเป็น HMF จึงส่งผลให้ผลได้ของ HMF เพิ่มขึ้น ขณะที่การอิมเพรค Nb ลงบนพื้นผิวของ HMS กลับให้ผลได้ของ HMF ลดลงจากร้อยละ 30.2 เป็น 29.4 โดยโมล ซึ่งสามารถเป็นไปได้ด้วยกัน 2 สาเหตุ โดยสาเหตุแรกเป็นเพราะ 10 wt% Nb/HMS มีปริมาณตำแหน่งกรดปานกลางสูงกว่า 10 wt% Nb/MCS ดังแสดงในตารางที่ 4.4 ซึ่ง 10 wt% Nb/HMS อาจมีปริมาณตำแหน่งกรดแบบลิวอิสมากเกินไป ซึ่งปริมาณตำแหน่งกรดแบบลิวอิสมากเกินไปสามารถไปเร่งการเกิดฮิวมิน จึงส่งผลให้ผลได้ของ HMF ลดลง [69] โดยจากรายงานก่อนหน้า Li และคณะ [4]

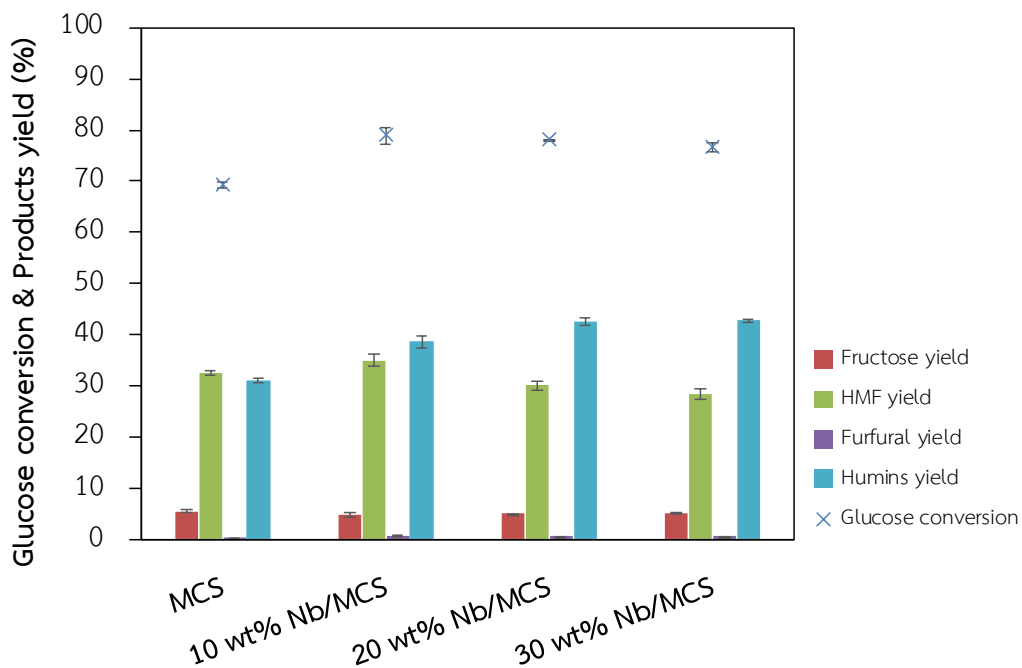
พบว่า การเพิ่มปริมาณ Nb บนพื้นผิวของคาร์บอนทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณตำแหน่งกรดแบบลิวอิสเพิ่มขึ้น ซึ่งผลได้ของฮิวมินลดลงเรื่อยๆ จนถึงปริมาณตำแหน่งกรดแบบลิวอิสค่าๆ หนึ่งที่ทำให้ผลได้ของฮิวมินเพิ่มสูงขึ้น และจากรายงานก่อนหน้า Swift และคณะ [70] พบว่า กรดแบบลิวอิสสามารถเร่งกลูโคส ฟรุกโตส และ HMF ให้เปลี่ยนไปเป็นฮิวมินได้ แต่จะส่งผลให้ฟรุกโตสเปลี่ยนไปเป็นฮิวมินมาก และสาเหตุที่ 2 เป็นเพราะ HMS ไม่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ ซึ่งคาร์บอนจะไปช่วยลดการเกิดพอลิเมอร์ไฮดรอกซีของ HMF กับผลิตภัณฑ์ตัวอื่นๆ จึงส่งผลให้ผลได้ของฮิวมินเพิ่มขึ้น และผลได้ของ HMF ลดลง มากกว่านั้นเมื่อพิจารณาผลได้ของฟรุกโตส พบว่า การใช้ MCS และ 10 wt% Nb/MCS เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาให้ผลได้ของฟรุกโตสมากกว่าการใช้ HMS และ 10 wt% Nb/HMS เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจาก HMS และ 10 wt% Nb/HMS มีปริมาณตำแหน่งกรดอ่อนสูงกว่า MCS และ 10 wt% Nb/MCS ดังแสดงในตารางที่ 4.4 โดยเป็นตำแหน่ง Si-OH บนพื้นผิวของ HMS และ MCS และตำแหน่ง Nb-OH ซึ่งมีสภาพกรดบรอนสเตด โดยปริมาณตำแหน่งกรดแบบบรอนสเตดที่สูงกว่าจะไปเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของฟรุกโตสเป็น HMF ได้ดีกว่า จึงส่งผลให้ผลได้ของฟรุกโตสซึ่งเป็นสารมัธยันต์ลดลงมากกว่า ประกอบกับ 10 wt% Nb/HMS มีปริมาณตำแหน่งกรดแบบลิวอิสที่มากเกินไป จึงไปเร่งการเกิดปฏิกิริยาคอนเดนเซชันของฟรุกโตสเปลี่ยนไปเป็นฮิวมิน จึงส่งผลให้ผลได้ของฟรุกโตสลดลงเช่นกัน และเมื่อพิจารณาผลได้ของเฟอร์ฟิวรัล ซึ่งจากรายงานก่อนหน้า Yu และคณะ [71] พบว่า เฟอร์ฟิวรัลสามารถเกิดจาก HMF ได้โดยผ่านปฏิกิริยาดีคาร์บอนิลเลชัน (decarbonylation) แต่จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวให้ผลได้ของเฟอร์ฟิวรัลที่ต่ำมาก ซึ่งมีค่าต่ำกว่าร้อยละ 1 โดยโมล แสดงว่าการเกิด HMF และเฟอร์ฟิวรัลโดยมีกลูโคสเป็นสารตั้งต้นนั้นเป็นปฏิกิริยาที่เกิดแข่งขันกันมากกว่าที่จะเป็นปฏิกิริยาที่เกิดตามลำดับกัน [72] โดยการเปลี่ยนกลูโคสเป็นเฟอร์ฟิวรัลอาจต้องการตำแหน่งกรดแก่ในการเร่งปฏิกิริยา ซึ่ง HMS, MCS, 10 wt% Nb/HMS ไม่พบตำแหน่งกรดแก่ ขณะที่ 10 wt% Nb/MCS พบตำแหน่งกรดแก่ดังแสดงในตารางที่ 4.4 แต่อาจจะมีความน้อยเกินไปจนไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ ดังนั้นจากผลการทดลองจึงสามารถสรุปได้ว่า MCS เป็นตัวรองรับที่ดีที่สุดในการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส



รูปที่ 4.10 ผลของชนิดตัวรองรับ HMS และ MCS ต่อการเปลี่ยนของกลูโคสและผลได้ของผลิตภัณฑ์ (ภาวะในการทำปฏิกิริยา: ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัม; ปริมาณกลูโคส 0.36 กรัม; ปริมาณ THF 20 มิลลิลิตร; ปริมาณน้ำอิมตัวด้วยโซเดียมคลอไรด์ 10 มิลลิลิตร; อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส; เวลา 1 ชั่วโมง; ความดันแก๊สไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์)

4.2.2 ผลของปริมาณ Nb บนพื้นผิวของ MCS

รูปที่ 4.11 แสดงผลของปริมาณ Nb บนพื้นผิวของ MCS ต่อการเปลี่ยนของกลูโคสและผลได้ของผลิตภัณฑ์ โดยศึกษาผลของการเพิ่มปริมาณ Nb บนพื้นผิวของ MCS ที่ร้อยละ 10, 20 และ 30 โดยน้ำหนัก จากการทดลองพบว่า MCS ให้การเปลี่ยนของกลูโคสเท่ากับร้อยละ 69.2 โดยโมล และ 10 wt% Nb/MCS ให้การเปลี่ยนของกลูโคสเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 78.9 โดยโมล แต่ 20 wt% Nb/MCS และ 30 wt% Nb/MCS ให้การเปลี่ยนของกลูโคสลดลงเป็นร้อยละ 78.1 และ 76.6 โดยโมล ตามลำดับ ที่เป็นเช่นนี้เพราะเมื่อปริมาณ Nb เพิ่มขึ้น ทำให้ Nb_2O_5 กระจายตัวไม่ดีบนพื้นผิวของ MCS และเกิดการเกาะรวมกลุ่มกันของ Nb_2O_5 บนพื้นผิว ส่งผลให้ตำแหน่งกรดรวมลดลงดังแสดงในตารางที่ 4.4 ซึ่งจากรายงานก่อนหน้า Chary และคณะ [73] พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณ Pd บนพื้นผิวของคาร์บอน ส่งผลให้ Pd กระจายตัวบนพื้นผิวของคาร์บอนได้น้อยลง และจากรายงานก่อนหน้า Fang และคณะ [74] พบว่า เมื่อนิกเกิล (Ni) กระจายตัวบนพื้นผิวของ AIMCM-41 ได้น้อยลง ส่งผลให้ปริมาณตำแหน่งกรดรวมลดลง นอกจากนี้จะเห็นว่า MCS ให้ผลได้ของ HMF เท่ากับร้อยละ 32.5 โดยโมล และ 10 wt% Nb/MCS ให้ผลได้ของ HMF เพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 35.0 โดยโมล แต่ 20 wt% Nb/MCS และ 30 wt% Nb/MCS ให้ผลได้ของ HMF ลดลงเป็นร้อยละ 30.0 และ 28.4 โดยโมล ตามลำดับ เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของตำแหน่งกรดปานกลางดังแสดงในตารางที่ 4.4 ซึ่งมาจาก Nb_2O_5 บนพื้นผิวของ MCS ไปเพิ่มสภาพกรดลิวอิสให้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยาดังที่กล่าวไปแล้วในหัวข้อที่ 4.2.1 โดยถ้าตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณตำแหน่งแบบกรดลิวอิสมากเกินไป จะเร่งการเปลี่ยนฟรุกโตสเป็นฮิวมิน ทำให้ฟรุกโตสซึ่งเป็นสารตั้งต้นสำหรับปฏิกิริยาดีไฮเดรชันลดลง จึงส่งผลให้ผลได้ของ HMF ลดลง [69] ซึ่งจะเห็นว่าผลได้ของฮิวมินมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณ Nb เพิ่มขึ้น นอกจากนี้เมื่อปริมาณ Nb เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ปริมาณตำแหน่งกรดอ่อน Nb-OH ซึ่งมีสภาพกรดบรอนสเตดลดลง ดังแสดงในตารางที่ 4.4 เนื่องจาก Nb_2O_5 เกิดการเกาะรวมกลุ่มกันบนพื้นผิวของ MCS โดยปริมาณตำแหน่งกรดแบบบรอนสเตดที่ลดลงจะเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของฟรุกโตสเป็น HMF ได้ไม่ดี จึงส่งผลให้ผลได้ของ HMF ลดลงเช่นกัน ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่า 10 wt% Nb/MCS เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดในการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส

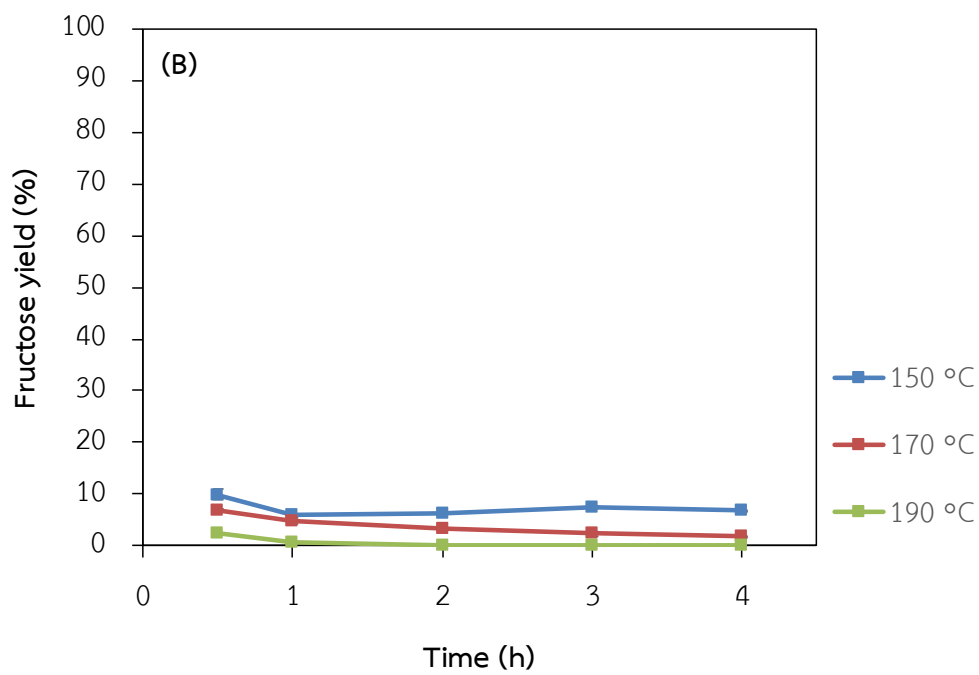
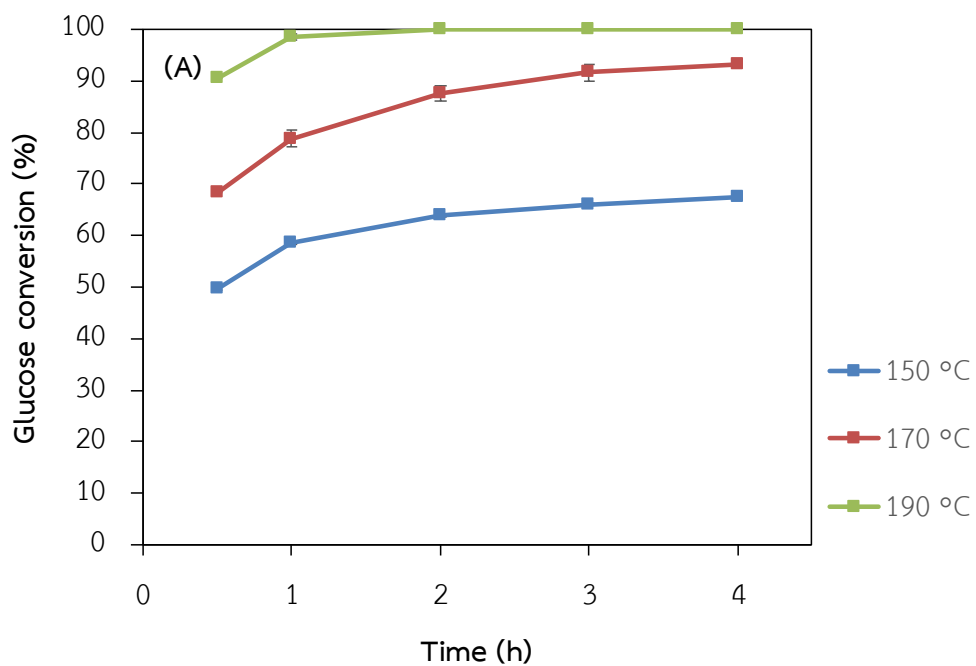


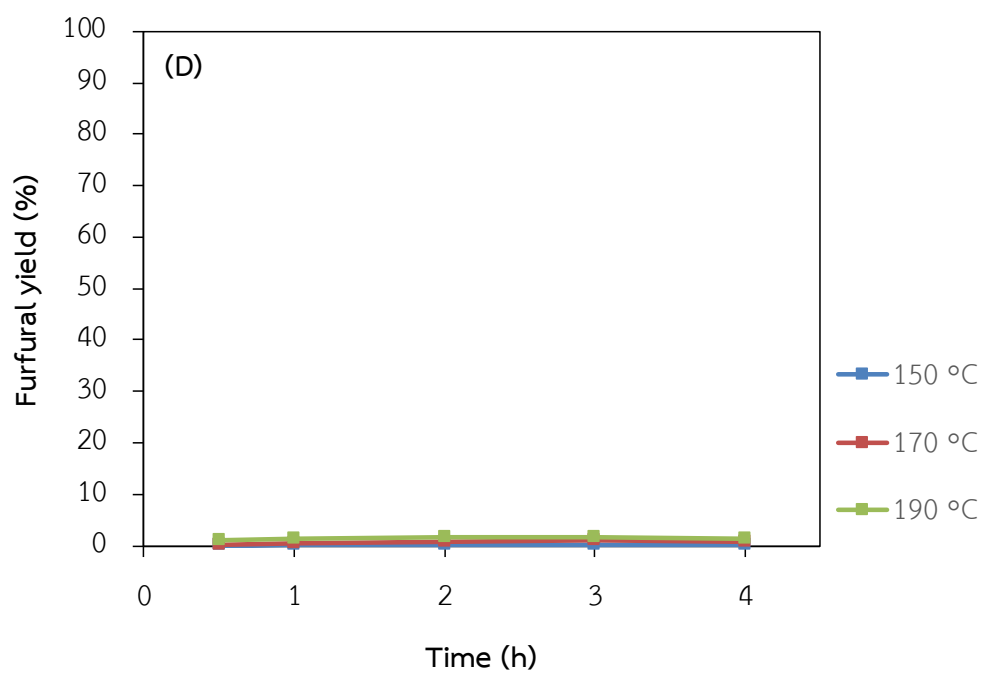
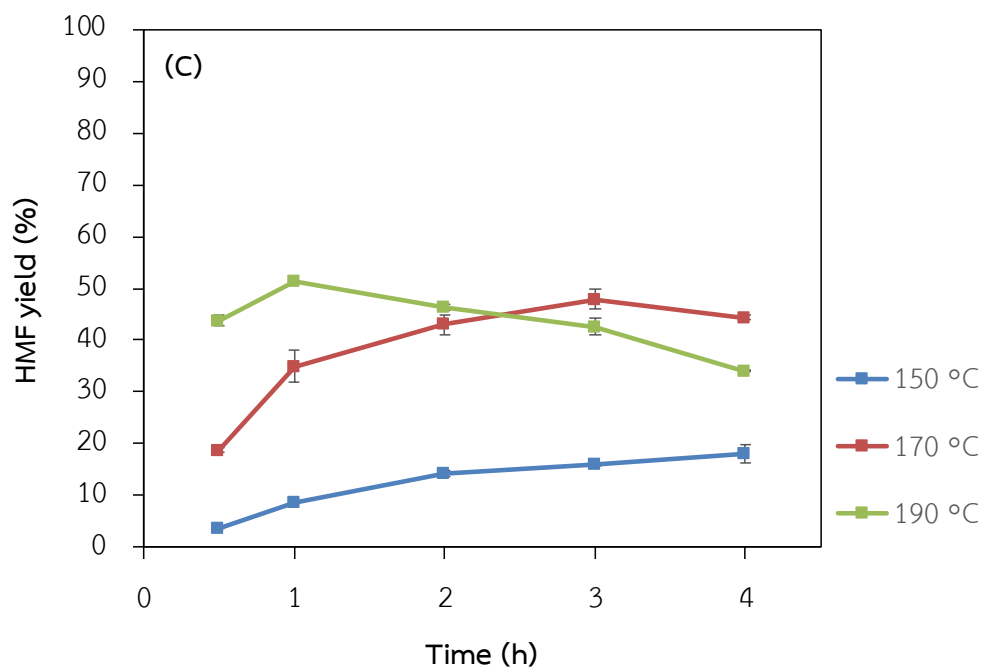
รูปที่ 4.11 ผลของปริมาณ Nb บนพื้นผิวของ MCS ต่อการเปลี่ยนของกลูโคสและผลได้ของผลิตภัณฑ์ (ภาวะในการทำปฏิกิริยา: ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัม; ปริมาณกลูโคส 0.36 กรัม; ปริมาณ THF 20 มิลลิลิตร; ปริมาณน้ำอิมมัตด้วยโซเดียมคลอไรด์ 10 มิลลิลิตร; อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส; เวลา 1 ชั่วโมง; ความดันแก๊สไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์)

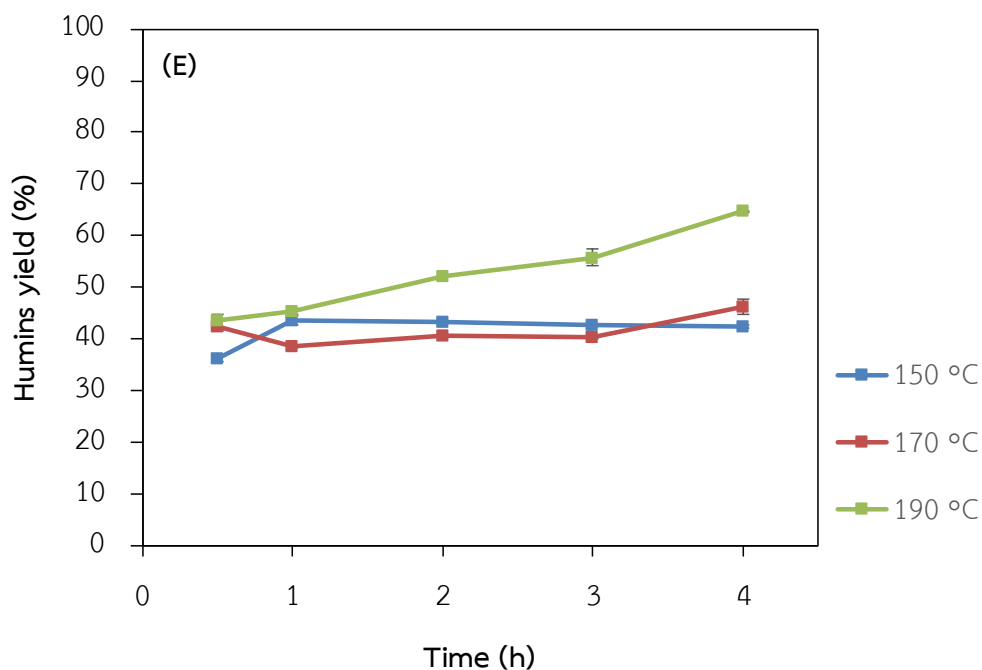
4.2.3 ผลของอุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยา

รูปที่ 4.12 แสดงผลของอุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนของกลูโคสและผลได้ของฟรุกโตส, HMF, เพอร์ฟิวรัล และฮิวมิน โดยใช้ 10 wt% Nb/MCS เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และศึกษาผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 150, 170 และ 190 องศาเซลเซียส และศึกษาผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 0.5, 1, 2, 3 และ 4 ชั่วโมง จากการทดลองพบว่า การเปลี่ยนของกลูโคสเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นดังแสดงในรูปที่ 4.12 (A) เนื่องจากการเปลี่ยนกลูโคสเป็นฟรุกโตสเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน (endothermic reaction) [75] ซึ่งการเพิ่มอุณหภูมิทำให้อุณหภูมิของโมเลกุลกลูโคสเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของกลูโคสเป็นฟรุกโตสเกิดได้ดีขึ้น และการเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาส่งผลให้กลูโคสเกิดปฏิกิริยาได้นานขึ้น จึงทำให้มีกลูโคสเหลือน้อยลงในระบบปฏิกิริยา การเปลี่ยนของกลูโคสจึงเพิ่มขึ้น สำหรับผลได้ของ HMF ในรูปที่ 4.12 (C) พบว่า ที่อุณหภูมิ 150 และ 170 องศาเซลเซียส ผลได้ของ HMF เพิ่มขึ้น เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น แต่ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ผลได้ของ HMF กลับลดลงหลังจากเวลาในการทำปฏิกิริยาผ่านไป 3 ชั่วโมง และที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ผลได้ของ HMF เพิ่มขึ้นถึงค่าสูงสุด โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเพียง 1 ชั่วโมง ซึ่งบ่งบอกว่าเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจะทำให้กลูโคสเปลี่ยนไปเป็น HMF ได้มากขึ้น แต่ในขณะเดียวกันที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงจะเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยน HMF เป็นฮิวมิน [4] ซึ่งสังเกตได้จากรูปที่ 4.12 (E) จะเห็นได้ชัดว่า ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ผลได้ของฮิวมินเพิ่มขึ้น เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ซึ่งผลการทดลองที่ได้สอดคล้องกับรายงานก่อนหน้า Hirano และคณะ [76] จากผลการทดลองจึงสามารถสรุปได้ว่า อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 190 องศาเซลเซียส และเวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง เป็นภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส ซึ่งให้ผลได้ของ HMF ที่สูงที่สุดเท่ากับร้อยละ 51.3 โดยโมล และมีการเปลี่ยนของกลูโคสเท่ากับร้อยละ 98.5 โดยโมล

ในส่วนผลได้ของฟรุกโตสในรูปที่ 4.12 (B) จะเห็นว่าผลได้ของฟรุกโตสลดลง เมื่ออุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เพราะอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่สูงและเวลาในการทำปฏิกิริยาที่นานขึ้นไปช่วยเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของฟรุกโตสไปเป็น HMF นอกจากนี้ยังไปเร่งการเปลี่ยนฟรุกโตสเป็นฮิวมิน จึงส่งผลให้ผลได้ของฟรุกโตสลดลง และผลได้ของเพอร์ฟิวรัลในรูปที่ 4.12 (D) พบว่า ผลได้ของเพอร์ฟิวรัลเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นแต่กลับลดลงเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยามากกว่า 3 ชั่วโมง เนื่องจากเวลาในการทำปฏิกิริยานานเกินไปจนส่งผลให้เพอร์ฟิวรัลเกิดการคอนเดนเซชันและกลายเป็นฮิวมิน



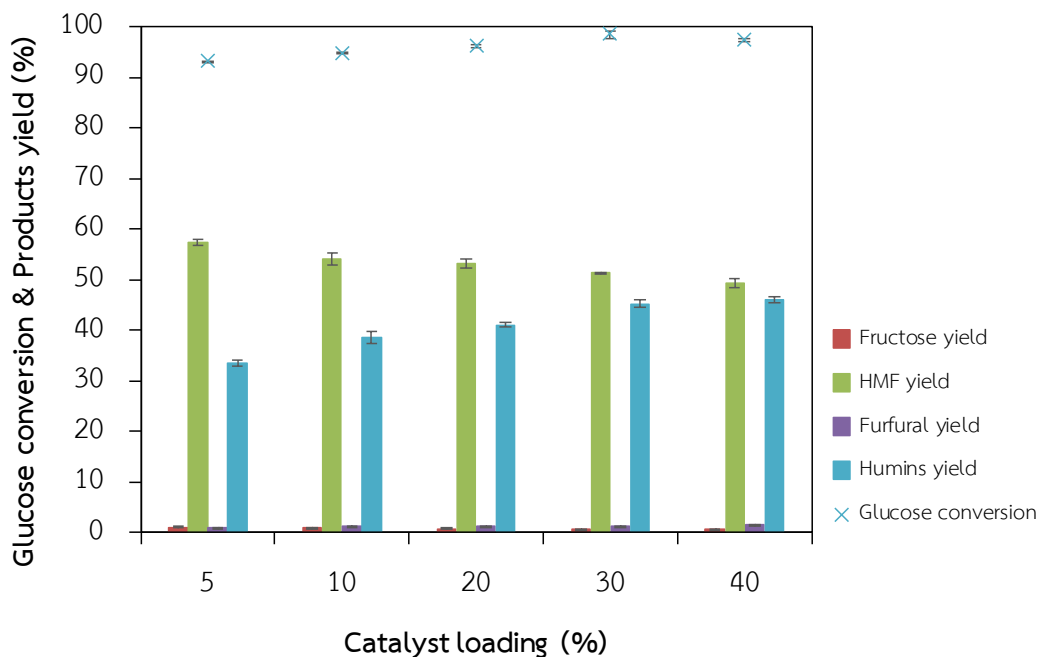




รูปที่ 4.12 ผลของอุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อ (A) การเปลี่ยนของกลูโคส และผลได้ของ (B) ฟรุคโตส (C) HMF (D) เฟอร์ฟิวรัล และ (E) ฮิวมิน โดยใช้ 10 wt% Nb/MCS เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (ภาวะในการทำปฏิกิริยา: ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัม; ปริมาณกลูโคส 0.36 กรัม; ปริมาณ THF 20 มิลลิลิตร; ปริมาณน้ำอิมตัวด้วยโซเดียมคลอไรด์ 10 มิลลิลิตร; ความดันแก๊สไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์)

4.2.4 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

รูปที่ 4.13 แสดงผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนของกลูโคสและผลได้ของผลิตภัณฑ์ โดยใช้ 10 wt% Nb/MCS เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาที่ร้อยละ 5, 10, 20, 30 และ 40 โดยน้ำหนักของกลูโคส จากการทดลองพบว่า การเปลี่ยนของกลูโคสมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นการเพิ่มปริมาณตำแหน่งกรดรวมในระบบของการทำปฏิกิริยา จึงส่งผลทำให้กลูโคสมีตำแหน่งกัมมันต์ (active sites) ที่สามารถเข้าทำปฏิกิริยาได้มากขึ้น นอกจากนี้จะเห็นว่าผลได้ของ HMF มีแนวโน้มลดลง ในขณะที่ผลได้ของฮิวมินมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นการเพิ่มปริมาณตำแหน่งกรดในระบบของการทำปฏิกิริยา ซึ่งทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงเปลี่ยน HMF ไปเป็นฮิวมิน [42, 77] โดยจากรายงานก่อนหน้า Hirano และคณะ [76] พบว่า เมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา Ni รองรับด้วยแกรไฟีนออกไซด์ (Ni/GO) เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ผลได้ของ HMF ลดลง ขณะเดียวกันผลได้ของฮิวมินกลับเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกันอย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสคือร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของกลูโคส ซึ่งให้ผลได้ของ HMF ที่สูงที่สุดเท่ากับร้อยละ 57.5 โดยโมล และมีการเปลี่ยนของกลูโคสเท่ากับร้อยละ 93.2 โดยโมล



รูปที่ 4.13 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนของกลูโคสและผลได้ของผลิตภัณฑ์ โดยใช้ 10 wt% Nb/MCS เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (ภาวะในการทำปฏิกิริยา: ปริมาณกลูโคส 0.36 กรัม; ปริมาณ THF 20 มิลลิลิตร; ปริมาณน้ำอิมิตัวด้วยโซเดียมคลอไรด์ 10 มิลลิลิตร; อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส; เวลา 1 ชั่วโมง; ความดันแก๊สไนโตรเจนเริ่มต้น 10 บาร์)

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์และการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาไนโอเปียมบนตัวรองรับคาร์บอน/ซิลิกาโนคอมพอสิต (Nb/MCS) เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเปลี่ยนกลูโคสไปเป็น HMF จากผลการศึกษาวิจัยสามารถสรุปผลได้ดังนี้

1. การสังเคราะห์ Nb/MCS โดยใช้ NR/HMS เป็นสารตั้งต้น ผ่านการคาร์บอนไนเซชันและการอิมเพรคเนชัน ตามลำดับ ให้พื้นที่ผิวจำเพาะ BET สูง ประมาณ 400 ตารางเมตรต่อกรัม และมีขนาดรูพรุนน้อยกว่า 2 นาโนเมตร อีกทั้งยังแสดงสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งชนิดกรด

2. การสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสโดยใช้ Nb/MCS เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในระบบตัวทำละลาย 2 วัฏภาค มีผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นทั้งหมดดังนี้ ฟรุกโตส, HMF, เพอร์ฟิวรัล และฮิวมิน ซึ่งงานวิจัยนี้มุ่งเน้นในการสังเคราะห์ HMF เป็นผลิตภัณฑ์หลัก

3. MCS เป็นตัวรองรับที่ดีในการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส โดยหมู่ฟังก์ชันของออกซิเจนบนพื้นผิวคาร์บอนของ MCS ได้แก่ หมู่ไฮดรอกซิล และหมู่คาร์บอกซิล ซึ่งมีสภาพกรดบรอนสเตดและอาจมีบทบาทในขั้นตอนดีไฮเดรชันของฟรุกโตสเป็น HMF นอกจากนี้การมีคาร์บอนใน MCS แสดงสภาพไม่ชอบน้ำ ซึ่งทำให้โมเลกุลของ HMF เสถียรและยับยั้งการเกิดปฏิกิริยารีดิวชันของ HMF ที่จะเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้อื่นๆ ที่ไม่ต้องการ ซึ่งข้อดีเหล่านี้สามารถเพิ่มผลได้ของ HMF ได้

4. ตัวเร่งปฏิกิริยา 10 wt% Nb/MCS มีความเหมาะสมที่สุดในการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส เนื่องจากการอิมเพรค Nb ร้อยละ 20 และ 30 โดยน้ำหนัก ลงบนพื้นผิวของ MCS ส่งผลให้ปริมาณตำแหน่งกรดปานกลางเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นตำแหน่งกรดแบบลิวอิสของ Nb^{5+} ในผลึกออกไซด์ โดยปริมาณตำแหน่งกรดแบบลิวอิสที่เพิ่มขึ้นสามารถไปเร่งการเกิดฮิวมิน ผลได้ของ HMF จึงลดลง

5. ภาวะที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส โดยใช้ 10 wt% Nb/MCS เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา คือ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 190 องศาเซลเซียส, เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของกลูโคส ซึ่งการได้ผลได้ของ HMF ปริมาณสูงโดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและเวลาในการทำปฏิกิริยาน้อย แสดงถึงศักยภาพของ 10 wt% Nb/MCS ในการนำไปใช้ในอุตสาหกรรมชีวมวล

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาการนำกลับมาใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา 10 wt% Nb/MCS เนื่องจากเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยามีความสำคัญในแง่เศรษฐศาสตร์ของกระบวนการ และศึกษาการฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยาที่เสื่อมสภาพ เพื่อเพิ่มจำนวนรอบในการนำกลับมาใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา

2. ศึกษาการดูดซับผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา 10 wt% Nb/MCS โดยผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นอาจจะไปทับถมกัน (deposit) บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นสาเหตุของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในระหว่างทำปฏิกิริยา และทำให้ได้ค่าการเปลี่ยนของกลูโคส การเลือกจำเพาะ และผลได้ของผลิตภัณฑ์ต่างๆ คลาดเคลื่อน โดยนำ 10 wt% Nb/MCS ที่ใช้แล้วไปสกัดด้วยตัวทำละลายต่างๆ เช่น เอทานอล เมทานอล THF เป็นต้น



บรรณานุกรม

- [1] Y. Jing, Y. Guo, Q. Xia, X. Liu, Y. Wang, Catalytic production of value-added chemicals and liquid fuels from lignocellulosic biomass, *Chem* 5 (2019) 2520–2546.
- [2] K. Parmar, Biomass - An overview on composition characteristics and properties, *IRA-International Journal of Applied Sciences (ISSN 2455-4499)* 7 (2017) 42–51.
- [3] AVALON, Platform Chemical 5-HMF, 2020. <http://www.avalon-industries.com/web/pages/en/solutions/bio-based-chemistry.php?lang=EN>.
- [4] X. Li, K. Peng, Q. Xia, X. Liu, Y. Wang, Efficient conversion of cellulose into 5-hydroxymethylfurfural over niobia/carbon composites, *Chemical Engineering Journal* 332 (2018) 528–536.
- [5] สหกิจเจริญ, ความหมายของชีวมวล, 2018. <http://www.espthailand.com/%E0%B8%A2%E0%B8%82%E0%B8%AD%E0%B8%A1%E0%B8%A7%E0%B8%A5/>.
- [6] S. Zafar, Biomass as Renewable Energy Resource, 2019. <https://www.bioenergyconsult.com/biomass-resources/>.
- [7] M.Z.H. Kazmi, A. Karmakar, V.K. Michaelis, F.J. Williams, Separation of cellulose/hemicellulose from lignin in white pine sawdust using boron trihalide reagents, *Tetrahedron* 75 (2019) 1465–1470.
- [8] จตุพร วุฒิกนกกาญจน์, การสังเคราะห์และพัฒนาวัสดุพอลิเมอร์ชนิดใหม่ โดยใช้สารเคมีที่มาจากชีวมวลนอกกลุ่มอาหารเป็นวัตถุดิบ 2007.
- [9] M. Alwani, H.P.S. Khalil, M. Asniza, S.S. Suhaily, A.S. Amiranajwa, M. Jawaid, Agricultural biomass raw materials: The current state and future potentialities, 2014, pp. 77–100.
- [10] H. Kobayashi, H. Kaiki, A. Shrotri, K. Techikawara, A. Fukuoka, Hydrolysis of woody biomass by biomass-derived reusable heterogeneous catalyst, *Chemical Science* 7 (2015).
- [11] L. Hu, L. Lin, Z. Wu, S. Zhou, S. Liu, Chemocatalytic hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 174 (2015) 225–243.

- [12] Hefei TNJ Chemical Industry, 5-(Hydroxymethyl)furfural, 2020. http://th.tnjchem.com/5-hydroxymethyl-furfural-cas-67-47-0_p694.html.
- [13] A. Boisen, T.B. Christensen, W. Fu, Y.Y. Gorbaney, T.S. Hansen, J.S. Jensen, S.K. Klitgaard, S. Pedersen, A. Riisager, J.M. Woodley, Process integration for the conversion of glucose to 2,5-furandicarboxylic acid, *Chemical Engineering Research and Design* 87 (2009) 1318–1327.
- [14] N. Candu, M. Fergani, M. Verziu, B. Cojocaru, B. Jurca, N. Apostol, C. Teodorescu, V.I. Parvulescu, S.M. Coman, Efficient glucose dehydration to HMF onto Nb-BEA catalysts, *Catalysis Today* 325 (2019) 109–116.
- [15] M. Li, W. Li, Y. Lu, H. Jameel, H.M. Chang, L. Ma, High conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural using hydrochloric acid as a catalyst and sodium chloride as a promoter in a water/ γ -valerolactone system, *RSC Advances* 7 (2017) 14330–14336.
- [16] A. Herbst, C. Janiak, Selective glucose conversion to 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) instead of levulinic acid with MIL-101Cr MOF-derivatives, *New Journal of Chemistry* 40 (2016).
- [17] S.M. Amsyar, F. Adam, E.P. Ng, Aluminium oxide-silica/carbon composites from rice husk as a bi-functional heterogeneous catalyst for the one-pot sequential reaction in the conversion of glucose, *Surfaces and Interfaces* 9 (2017).
- [18] G. Qiu, C. Huang, X. Sun, B. Chen, Highly active niobium-loaded montmorillonite catalysts for the production of 5-hydroxymethylfurfural from glucose, *Green Chemistry* 21 (2019) 3930–3939.
- [19] G.P. Perez, A. Mukherjee, M.J. Dumont, Insights into HMF catalysis, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 70 (2019).
- [20] H. Xiong, T. Wang, B.H. Shanks, A. Datye, Tuning the location of niobia/carbon composites in a biphasic reaction: Dehydration of D-glucose to 5-hydroxymethylfurfural, *Catalysis Letters* 143 (2019) 509–516.
- [21] นพิตา หิณฐิธีระนันันน์, ขวลิต งามจรัสศรีวิชัย, เทคโนโลยีตัวเร่งปฏิกิริยา, โรงพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย 2556.

- [22] Z. Hong, Y. Xinxin, Y. Rui, L. Xiaohui, G. Yong, W. Yanqin, Direct conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural over zirconium phosphate catalyst in a biphasic system, *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology* 20 (2018) 6–14.
- [23] F. Gomes, L. Pereira, N. Ribeiro, M. Souza, Production of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) via fructose dehydration: Effect of solvent and salting-out, *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 32 (2015) 119–126.
- [24] H. Ma, F. Wang, Y. Yu, L. Wang, X. Li, Autocatalytic production of 5-hydroxymethylfurfural from fructose-based carbohydrates in a biphasic system and its purification, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 54 (2015) 2657–2666.
- [25] G. Yang, C. Wang, G. Lyu, L. Lucia, J. Chen, Catalysis of glucose to 5-hydroxymethylfurfural using Sn-beta zeolites and a brønsted acid in biphasic systems, *BioResources* 10 (2015) 5863–5875.
- [26] V.V. Ordonsky, V.L. Sushkevich, J.C. Schouten, J. Schaaf, T.A. Nijhuis, Glucose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural over phosphate catalysts, *Journal of Catalysis* 300 (2013) 37–46.
- [27] Y.R. Leshkov, J. Chheda, J. Dumesic, Phase modifiers promote efficient production of hydroxymethylfurfural from fructose, *Science* 312 (2006) 1933–1937.
- [28] S. Nuntang, S. Poompradub, S. Butnark, T. Yokoi, T. Tatsumi, C. Ngamcharussrivichai, Novel mesoporous composites based on natural rubber and hexagonal mesoporous silica: Synthesis and characterization, *Materials Chemistry and Physics* 143 (2014) 1199–1208.
- [29] P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, Mesoporous silica molecular sieves prepared by ionic and neutral surfactant templating: A comparison of physical properties, *Chemistry of Materials* 8 (1996) 2068–2079.
- [30] N. Pal, A. Bhaumik, Mesoporous materials: Versatile supports in heterogeneous catalysis for liquid phase catalytic transformations, *RSC Advances* 5 (2015).
- [31] R. Zhong, L. Peng, F. Clippel, C. Gommès, B. Goderis, X. Ke, G.V. Tendeloo, P.A. Jacobs, B.F. Sels, An eco-friendly soft template synthesis of mesostructured silica-carbon nanocomposites for acid catalysis, *ChemCatChem* 7 (2015)

- 3047–3058.
- [32] R. Zhong, B.F. Sels, Sulfonated mesoporous carbon and silica-carbon nano composites for biomass conversion, *Applied Catalysis B: Environmental* 236 (2018) 518–545.
- [33] E. Lam, J. Luong, Carbon materials as catalyst supports and catalysts in the transformation of biomass to fuels and chemicals, *ACS Catalysis* 4 (2014) 3393–3410.
- [34] B. Bonelli, S. Esposito, F. Freyria, *Mesoporous titania: Synthesis, properties and comparison with non-porous titania*, 2017, pp. 119–141.
- [35] Y. Xie, D. Kocaeffe, C. Chen, Y. Kocaeffe, Review of research on template methods in preparation of nanomaterials, *Journal of Nanomaterials* 2016 (2016).
- [36] L. Zhang, L. Jin, B. Liu, J. He, Templated growth of crystalline mesoporous materials: From soft/hard templates to colloidal templates, *Frontiers in Chemistry* 7 (2019).
- [37] R. Zhong, F. Yu, W. Schutyser, Y. Liao, F. de Clippel, L. Peng, B.F. Sels, Acidic mesostructured silica-carbon nanocomposite catalysts for biofuels and chemicals synthesis from sugars in alcoholic solutions, *Applied Catalysis B: Environmental* 206 (2017) 74–88.
- [38] H. Chu, Q. Wu, J. Huang, Rice husk derived silicon/carbon and silica/carbon nanocomposites as anodic materials for lithium-ion batteries, *Colloids and Surfaces A* 558 (2018) 495–503.
- [39] R. Ross, Facts about niobium, 2018. <https://www.livescience.com/34682-niobium.html>.
- [40] Lenntech, Niobium-Nb, 2020. https://www.lenntech.com/periodic/elements/nb.htm?fbclid=IwAR0Lo9Bdo4lA51ZwASBnJWsh_tbz9MwSvJcOoNMibD9Ky2-2nFrm7xVHhQ8.
- [41] Admat, Niobium properties, 2020. <https://www.admatinc.com/niobium/>.
- [42] K. Peng, X. Li, X. Liu, Y. Wang, Hydrothermally stable Nb-SBA-15 catalysts applied in carbohydrate conversion to 5-hydroxymethyl furfural, *Molecular Catalysis* 441 (2017) 72–80.
- [43] Alloys International, Niobium-element, 2019. <https://alloysintl.com/inventory/>

reactive-refractory-metals/attachment/niobium-element/.

- [44] L. Zhu, J. Wang, P. Zhao, F. Song, X. Sun, L. Wang, H. Cui, W. Yi, Preparation of the Nb-P/SBA-15 catalyst and its performance in the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural, *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 45 (2017) 651–659.
- [45] H. Jiao, X. Zhao, C. Lv, Y. Wang, D. Yang, Z. Li, X. Yao, Nb₂O₅- γ -Al₂O₃ nanofibers as heterogeneous catalysts for efficient conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural, *Scientific Reports* 6 (2016).
- [46] Y. Zhang, J. Wang, X. Li, X. Liu, Y. Xia, B. Hu, G. Lu, Y. Wang, Direct conversion of biomass-derived carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural over water-tolerant niobium-based catalysts, *Fuel* 139 (2015) 301–307.
- [47] S. Nuntang, S. Yousatit, S. Chaowamalee, T. Yokoi, T. Tatsumi, C. Ngamcharussrivichai, Mesoporous natural rubber/in situ formed silica nanocomposites: A simple way to prepare mesoporous silica with hydrophobic properties, *Microporous and Mesoporous Materials* 259 (2018) 79–88.
- [48] K. Saravanan, K.S. Park, S. Jeon, J.W. Bae, Aqueous phase synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from glucose over large pore mesoporous zirconium phosphates: Effect of calcination temperature, *ACS Omega* 3 (2018) 808–820.
- [49] F. Lin, K. Wang, L. Gao, X. Guo, Efficient conversion of fructose to 5-hydroxy methylfurfural by functionalized γ -Al₂O₃ beads, *Applied Organometallic Chemistry* 33 (2019).
- [50] X. Li, Q. Xia, V.C. Nguyen, K. Peng, X. Liu, N. Essayem, Y. Wang, High yield production of HMF from carbohydrates over silica–alumina composite catalysts, *Catalysis Science & Technology* 6 (2016) 7586–7596.
- [51] National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Rigaku thermo plus (TG8120), 2020. <https://unit/cnta/equipments/index.html>.
- [52] Science Education Resource Center, X-ray Diffraction instrument, 2020. <https://serc.carleton.edu/details/images/8416.html>.
- [53] Sutori, Crystallography, 2020. <https://www.sutori.com/item/untitled-ed90-0f25>.
- [54] GAT Scientific, ASAP 2020 – Physisorption analyzer, 2011. <http://gatscientific.com/product/asap-2020-physisorption-analyzer/>.

- [55] STREC, Field emission scanning electron microscope and energy dispersive X-ray spectrometer - FESEM-EDS (7610F), 2020. <http://www.strec.chula.ac.th/base/equipments-rates/field-emission-scanning-electron-microscope-and-energy-dispersive-x-ray-spectrometer-fesem-eds-7610f>.
- [56] JEOL, JEM-2100Plus Electron microscope, 2020. <https://www.jeol.co.jp/en/products/detail/JEM-2100Plus.html>.
- [57] ATA Scientific, Micromeritics autochem chemisorption analyser, 2018. <https://www.atascientific.com.au/products/micromeritics-autochem-chemisorption-analyser/>.
- [58] Department of Chemical Technology, High performance liquid chromatography (HPLC), 2020. <http://www.chemtech.sc.chula.ac.th/ct/research/analysis-instruments/high-performance-liquid-chromatography-hplc-2/>.
- [59] M.R. Farani, P.K. Parsi, G. Riazi, M.S. Ardestani, H.S. Rad, Extending the application of a magnetic PEG three-part drug release device on a graphene substrate for the removal of Gram-positive and Gram-negative bacteria and cancerous and pathologic cells, *Drug Design, Development and Therapy* 13 (2019) 1581–1591.
- [60] H. Nie, L. Fu, J. Zhu, W. Yang, D. Li, L. Zhou, Excellent tribological properties of lower reduced graphene oxide content copper composite by using a one-step reduction molecular-level mixing Process, *Materials* 11 (2018).
- [61] Thermo Fisher Scientific, XPS of carbon, 2020. https://xpssimplified.com/elements/carbon.php?fbclid=IwAR3bXSSCzghhxeY8JTpTwjRi3mqDEROUCuYUktZHnOpDZ_LmuHgPH87wAfc.
- [62] S. Nuntang, S. Yousatit, T. Yokoi, C. Ngamcharussrivichai, Tunable mesoporosity and hydrophobicity of natural rubber/hexagonal mesoporous silica nanocomposites, *Microporous and Mesoporous Materials* 275 (2019) 235–243.
- [63] S. Music, N.F. Vincekovic, L. Sekovanic, Precipitation of amorphous SiO₂ particles and their properties, *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 28 (2011) 89–94.
- [64] J. Liu, D. Xue, K. Li, Single-crystalline nanoporous Nb₂O₅ nanotubes, *Nanoscale Research Letters* 6 (2011).
- [65] A. Silva, K. Wilson, A.F. Lee, V.C. Santos, A.C. Bacilla, K.M. Mantovani, S. Nakagaki, Nb₂O₅ / SBA-15 catalyzed propanoic acid esterification, *Applied*

- Catalysis B: Environmental 205 (2017) 498–504.
- [66] R.E. Przekop, P. Kirszensztejn, Highly dispersed Pt on B_2O_3 / Al_2O_3 support: catalytic properties in the total oxidation of 1-butene, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 118 (2016) 325–335.
- [67] S. Mandal, C. Santra, R. Kumar, M. Pramanik, S. Rahman, A. Bhaumik, S. Maity, D. Sen, B. Chowdhury, Niobium doped hexagonal mesoporous silica (HMS-X) catalyst for vapor phase Beckmann rearrangement reaction, *RSC Advances* 4 (2014) 845–854.
- [68] C.F. Ruiz, J. Bedia, J.M. Grau, A.C. Romero, D. Rodriguez, L.M. Sainero, Promoting light hydrocarbons yield by catalytic hydrodechlorination of residual chloromethanes using palladium supported on zeolite catalysts, *Catalysts* 10 (2020).
- [69] S. Denofre, Y. Gushikem, S.C. Castro, Y. Kawano, Stability and surface acidity of niobium(V) oxide gel surface, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 89 (1993) 1057–1061.
- [70] T.D. Swift, H. Nguyen, A. Anderko, V. Nikolakis, D.G. Vlachosa, Tandem lewis/brønsted homogeneous acid catalysis: Conversion of glucose to 5-hydroxy methylfurfural in an aqueous chromium(III) chloride and hydrochloric acid solution, *Green Chemistry* (2015).
- [71] I. Yu, D. Tsang, Conversion of biomass to hydroxymethylfurfural: A review of catalytic systems and underlying mechanisms, *Bioresource Technology* 238 (2017) 716–732.
- [72] W. Li, T. Yang, M. Su, Y. Liu, Catalytic conversion of glucose to 5-hydroxy methylfurfural and furfural by a phosphate-doped SnO_2 Catalyst in γ -Valero lactone-Water System, *Catalysis Letters* (2020).
- [73] K. Chary, D. Naresh, V. Vishwanathan, M. Sadakane, W. Ueda, Vapour phase hydrogenation of phenol over Pd/C catalysts: A relationship between dispersion, metal area and hydrogenation activity, *Catalysis Communications* 8 (2007) 471–477.
- [74] K. Fang, W. Wei, J. Ren, Y. Sun, n-Dodecane hydroconversion over Ni/AlMCM-41 catalysts, *Catalysis Letters* 93 (2004) 235–242.

- [75] Y. Takasaki, Kinetic and equilibrium studies on D-glucose-D-fructose isomerization catalyzed by glucose isomerase from streptomyces sp., *Agricultural and Biological Chemistry* 31 (1967) 309–313.
- [76] Y. Hirano, J.N. Beltramini, A. Mori, M. Nakamura, M.R. Karim, Y. Kim, M. Nakamura, S. Hayami, Microwave-assisted catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural using “three dimensional” graphene oxide hybrid catalysts, *RSC Advances* 10 (2020) 11727–11736.
- [77] J. Zhao, C. Zhou, C. He, Y. Dai, X. Jia, Y. Yang, Efficient dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural oversulfonated carbon sphere solid acid catalysts, *Catalysis Today* (2015).



ภาคผนวก ก

การคำนวณปริมาณสารเคมีสำหรับการเตรียม Nb/HMS และ Nb/MCS

ก1 การเตรียมสารละลายกรดซัลฟิวริกในเอทานอลสำหรับการสกัด HMS และ MCS

ตารางที่ ก1 น้ำหนักโมเลกุลและความหนาแน่นของกรดซัลฟิวริกสำหรับการสกัด HMS และ MCS

Physical property	Value
Molecular weight (g/mol)	98.08
Density (g/mL)	1.84

ตัวอย่างคำนวณการเตรียมสารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมลาร์ ในเอทานอล

1. คำนวณหาความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น

$$\text{โมลาร์} = \frac{\text{ร้อยละของกรด} \times 10 \times \text{ความหนาแน่นของกรด}}{\text{น้ำหนักโมเลกุลของกรด}} = \frac{98 \times 10 \times 1.84 \frac{\text{g}}{\text{mL}}}{98.08 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 18.38 \text{ mol/L}$$

2. คำนวณหาปริมาตรสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นสำหรับการเตรียมสารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมลาร์ ในเอทานอล

$$\text{ปริมาตรสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น} = \frac{\text{ความเข้มข้นกรดที่ต้องการ} \times \text{น้ำหนักโมเลกุลของกรด}}{\text{ความหนาแน่นของกรด}}$$

$$= \frac{2 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 98.08 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{1.84 \frac{\text{g}}{\text{mL}}} = 106.61 \text{ mL/L}$$

แสดงว่าในสารละลายกรดซัลฟิวริกในเอทานอล 1 ลิตร มีสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 106.61 มิลลิลิตร และมีเอทานอลเท่ากับ $1,000 - 106.61 = 893.39$ มิลลิลิตร

กำหนดให้ปริมาตรเอทานอลที่ใช้เท่ากับ 150 มิลลิลิตร ดังนั้นต้องใช้สารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น ปริมาตรเท่ากับ

$$\frac{\text{ปริมาตรสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น}_2}{\text{ปริมาตรเอทานอล}_2} = \frac{\text{ปริมาตรสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น}_1}{\text{ปริมาตรเอทานอล}_1}$$

$$\frac{\text{ปริมาตรสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น}_2}{150 \text{ mL}} = \frac{106.61 \text{ mL}}{893.39 \text{ mL}}$$

$$\text{ปริมาตรสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น}_2 = 17.90 \text{ mL}$$

ซึ่งคิดเป็นโมล = $\frac{\text{ปริมาตรสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น} \times \text{ความหนาแน่นของกรด}}{\text{น้ำหนักโมเลกุลของกรด}}$

$$= \frac{17.90 \text{ mL} \times 1.84 \frac{\text{g}}{\text{mL}}}{98.08 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0.34 \text{ mol}$$

ดังนั้นปริมาตรสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นที่ใช้ในการเตรียมสารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมลาร์ ในเอทานอลมีค่าเท่ากับ

$$\begin{aligned} \text{ปริมาตรสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นที่ใช้} &= \frac{\text{โมลของสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นที่ใช้}}{\text{ความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น}} \\ &= \frac{0.34 \text{ mol} \times 1000 \frac{\text{mL}}{\text{L}}}{18.38 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 18.50 \text{ mL} \end{aligned}$$

ซึ่งคิดเป็นน้ำหนัก = ปริมาตรสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นที่ใช้ × ความหนาแน่นของกรด

$$= 18.50 \text{ mL} \times 1.84 \frac{\text{g}}{\text{mL}} = 34.04 \text{ g}$$

ก2 การคำนวณปริมาณ Nb สำหรับการเตรียม Nb/HMS และ Nb/MCS

กำหนดให้ น้ำหนักรวมระหว่าง Nb และตัวรองรับเท่ากับ 0.5 กรัม

น้ำหนักโมเลกุลของ $C_4H_4NNbO_9 \cdot xH_2O$ เท่ากับ 302.98 กรัม/โมล

น้ำหนักโมเลกุลของ Nb เท่ากับ 92.91 กรัม/โมล

ตัวอย่างคำนวณการเตรียม 10 wt% Nb/MCS

1. คำนวณร้อยละโดยน้ำหนักของ Nb ในสารตั้งต้น $C_4H_4NNbO_9 \cdot xH_2O$

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละโดยน้ำหนักของ Nb} &= \frac{\text{น้ำหนักโมเลกุลของ Nb}}{\text{น้ำหนักโมเลกุลของ } C_4H_4NNbO_9 \cdot xH_2O} \times 100 \\ &= \frac{92.91 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{302.98 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \times 100 = 30.67 \end{aligned}$$

2. คำนวณปริมาณ Nb ที่ใช้สำหรับการเตรียม 10 wt% Nb/MCS

$$\text{ร้อยละโดยน้ำหนักของ Nb ที่ต้องการโหลด} = \frac{\text{น้ำหนักของ Nb}}{\text{น้ำหนักรวมระหว่าง Nb และ MCS}} \times 100$$

$$10 = \frac{\text{น้ำหนักของ Nb}}{0.5 \text{ g}} \times 100$$

$$\text{น้ำหนักของ Nb} = 0.05 \text{ g}$$

$$\text{และ น้ำหนักของตัวรองรับ} = 0.5 - 0.05 = 0.45 \text{ g}$$

ดังนั้นปริมาณสารตั้งต้น $C_4H_4NNbO_9 \cdot xH_2O$ ที่ต้องเตรียมเท่ากับ

$$\begin{aligned} \text{ปริมาณสารตั้งต้น } C_4H_4NNbO_9 \cdot xH_2O \text{ ที่ต้องเตรียม} &= \frac{\text{น้ำหนักของ Nb}}{\text{ร้อยละโดยน้ำหนักของ Nb}} \times 100 \\ &= \frac{0.05 \text{ g}}{30.67} \times 100 = 0.16 \text{ g} \end{aligned}$$

จากการทดสอบการดูดซับน้ำ MCS 0.1 กรัม สามารถดูดซับน้ำได้ 0.18 กรัม
 และจากการคำนวณน้ำหนักของ MCS ที่ใช้มีค่าเท่ากับ 0.45 กรัม
 ดังนั้นปริมาณน้ำที่ใช้ในการอิมเพรดเท่ากับ

$$\text{ปริมาณน้ำที่ใช้ในการอิมเพรด} = \frac{0.45 \text{ g}}{0.1 \text{ g}} \times 0.18 = 0.81 \text{ g}$$

สรุป การเตรียม 10 wt% Nb/MCS ต้องเตรียมสารตั้งต้น $\text{C}_4\text{H}_4\text{NNbO}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 0.16 กรัม, MCS 0.45 กรัม และปริมาณน้ำที่ใช้ในการอิมเพรด 0.81 กรัม

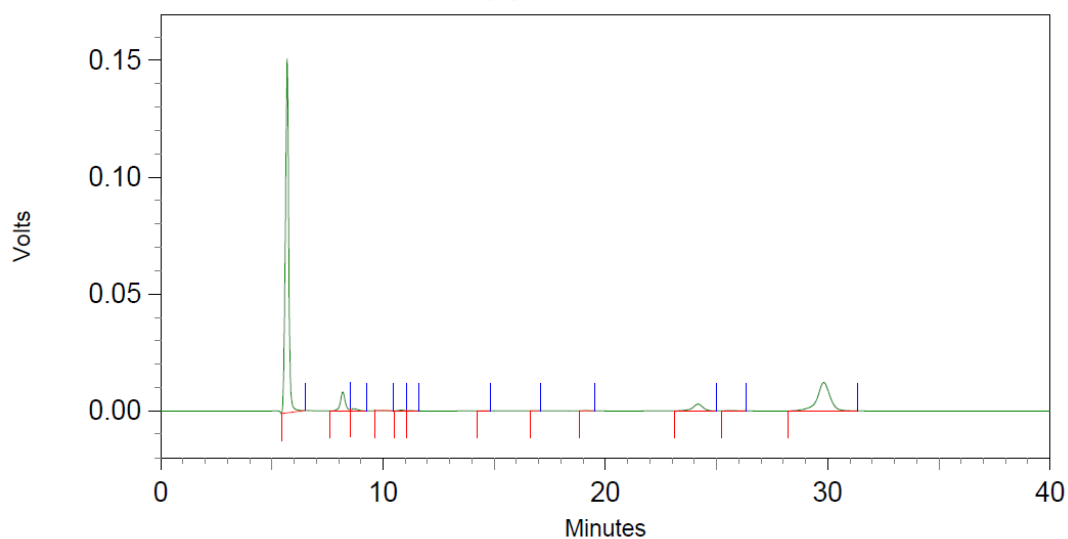


ภาคผนวก ข

การคำนวณการเปลี่ยนของกลูโคส การเลือกเกิดจำเพาะ และผลได้ของผลิตภัณฑ์ต่างๆ

ข1 การคำนวณการเปลี่ยนของกลูโคส

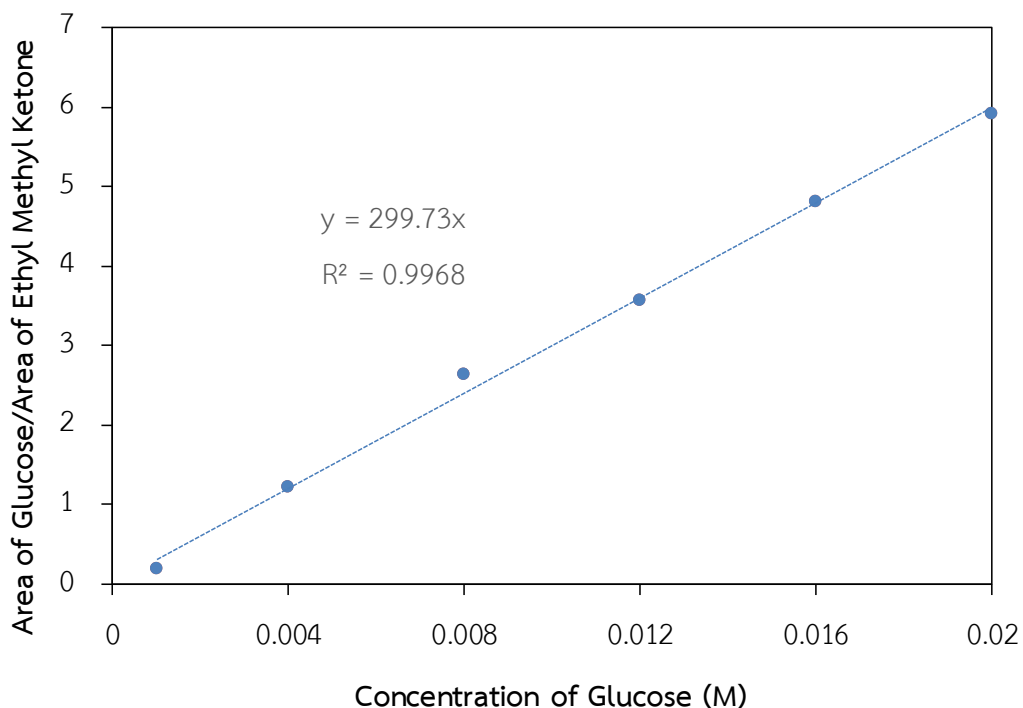
การวิเคราะห์หาปริมาณของกลูโคสใช้วิธีการคำนวณเทียบกับสารมาตรฐาน (internal standard method) โดยคำนวณผ่านเส้นกราฟมาตรฐานของกลูโคส (calibration curve) ซึ่งสารที่นำมาใช้เป็นสารมาตรฐานในงานวิจัยนี้คือ เอทิลเมทิลคีโตน และใช้ตัวทำละลายเป็นน้ำ



รูปที่ ข1 ตัวอย่างโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสในวัฏภาคน้ำ

ตารางที่ ข1 องค์ประกอบและพื้นที่ใต้พีคของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสในวัฏภาคน้ำ

Peak position (min)	Name	Area
8.185	Glucose	119380
8.680	Fructose	16151
24.165	Ethyl Methyl Ketone	89629
25.656	HMF	3986



รูปที่ ข2 เส้นกราฟมาตรฐานของกลูโคส

จากตารางที่ ข1 พื้นที่ใต้พีคของกลูโคสมีค่าเท่ากับ 119380 และพื้นที่ใต้พีคของเอทิลเมทิลคีโตนมีค่าเท่ากับ 89629 ดังนั้น

$$y = \frac{\text{พื้นที่ใต้พีคของกลูโคส}}{\text{พื้นที่ใต้พีคของเอทิลเมทิลคีโตน}} = \frac{119380}{89629} = 1.33$$

เมื่อนำสัดส่วนพื้นที่ใต้พีคที่ได้ไปคำนวณหาความเข้มข้นของกลูโคสที่เหลือ จะได้ว่า

$$x = \frac{y}{299.73} = \frac{1.33}{299.73} = 0.0044 \text{ โมลาร์}$$

เนื่องจากภูมิภาคน้ำมีการเจือจางความเข้มข้น 10 เท่า ดังนั้นความเข้มข้นของกลูโคสที่แท้จริงจึงเท่ากับ $0.0044 \times 10 = 0.0444$ โมลาร์

ร้อยละการเปลี่ยนของกลูโคสสามารถคำนวณได้จาก

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนของกลูโคส} = \frac{\text{ความเข้มข้นกลูโคสตั้งต้น} - \text{ความเข้มข้นกลูโคสที่เหลือ}}{\text{ความเข้มข้นกลูโคสตั้งต้น}} \times 100$$

กำหนดให้ ความเข้มข้นของกลูโคสตั้งต้นเท่ากับ 0.2 โมลาร์

ปริมาตรของวักภาคน้ำที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 10 มิลลิลิตร

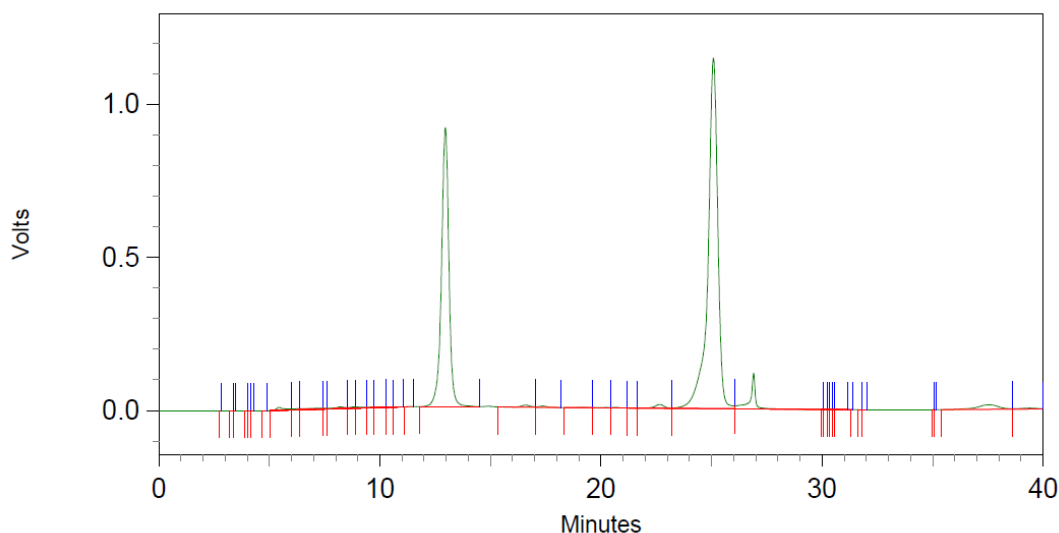
จะได้ว่า

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนของกลูโคส} = \frac{(0.2 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 10 \text{ mL}) - (0.0444 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 10 \text{ mL})}{(0.2 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 10 \text{ mL})} \times 100 = 77.78$$

ข2 การคำนวณการเลือกเกิดจำเพาะและผลได้ของผลิตภัณฑ์ต่างๆ

การวิเคราะห์หาปริมาณของผลิตภัณฑ์ต่างๆ ได้แก่ ฟรุคโตส HMF และเพอร์ฟิวรัล ใช้วิธีการคำนวณเทียบกับสารมาตรฐาน โดยคำนวณผ่านเส้นกราฟมาตรฐานของผลิตภัณฑ์แต่ละชนิด ซึ่งสารที่นำมาใช้เป็นสารมาตรฐานในงานวิจัยนี้คือ เอทิลเมทิลคีโตน โดยใช้ตัวทำละลายเป็นน้ำสำหรับผลิตภัณฑ์ในวักภาคน้ำ และกรด 2,5-ฟิวแรนไดคาร์บอกซิลิก โดยใช้ตัวทำละลายเป็น THF สำหรับผลิตภัณฑ์ในวักภาคตัวทำละลายอินทรีย์

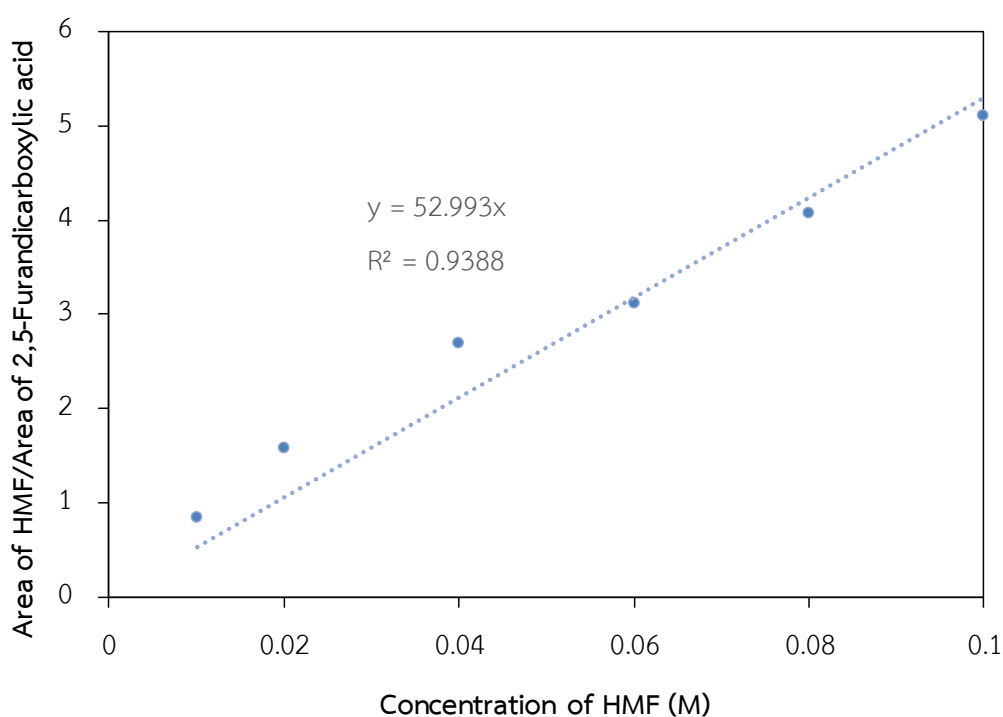
ตัวอย่างการคำนวณการเลือกเกิดจำเพาะและผลได้ของ HMF



รูปที่ ข3 ตัวอย่างโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส
ในวักภาคตัวทำละลายอินทรีย์

ตารางที่ ข2 องค์ประกอบและพื้นที่ใต้พีคของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส ในวัฏภาคตัวทำละลายอินทรีย์

Peak position (min)	Name	Area
12.957	2,5-Furandicarboxylic acid	21309134
25.080	HMF	35647049
37.554	Furfural	981155



รูปที่ ข4 เส้นกราฟมาตรฐานของ HMF สำหรับวัฏภาคตัวทำละลายอินทรีย์

จากตารางที่ ข2 พื้นที่ใต้พีคของ HMF มีค่าเท่ากับ 35647049 และพื้นที่ใต้พีคของกรด 2,5-ฟิวแรนไดคาร์บอกซิลิกมีค่าเท่ากับ 21309134 ดังนั้น

$$y = \frac{\text{พื้นที่ใต้พีคของ HMF}}{\text{พื้นที่ใต้พีคของกรด 2,5-ฟิวแรนไดคาร์บอกซิลิก}} = \frac{35647049}{21309134} = 1.67$$

เมื่อนำสัดส่วนพื้นที่ใต้พีคที่ได้ไปคำนวณหาความเข้มข้นของ HMF จะได้ว่า

$$x = \frac{y}{52.993} = \frac{1.67}{52.993} = 0.0316 \text{ โมลาร์}$$

ร้อยละผลได้ของ HMF สามารถคำนวณได้จาก

$$\text{ร้อยละผลได้ของ HMF} = \frac{\text{ความเข้มข้นของ HMF}}{\text{ความเข้มข้นกลูโคสตั้งต้น}} \times 100$$

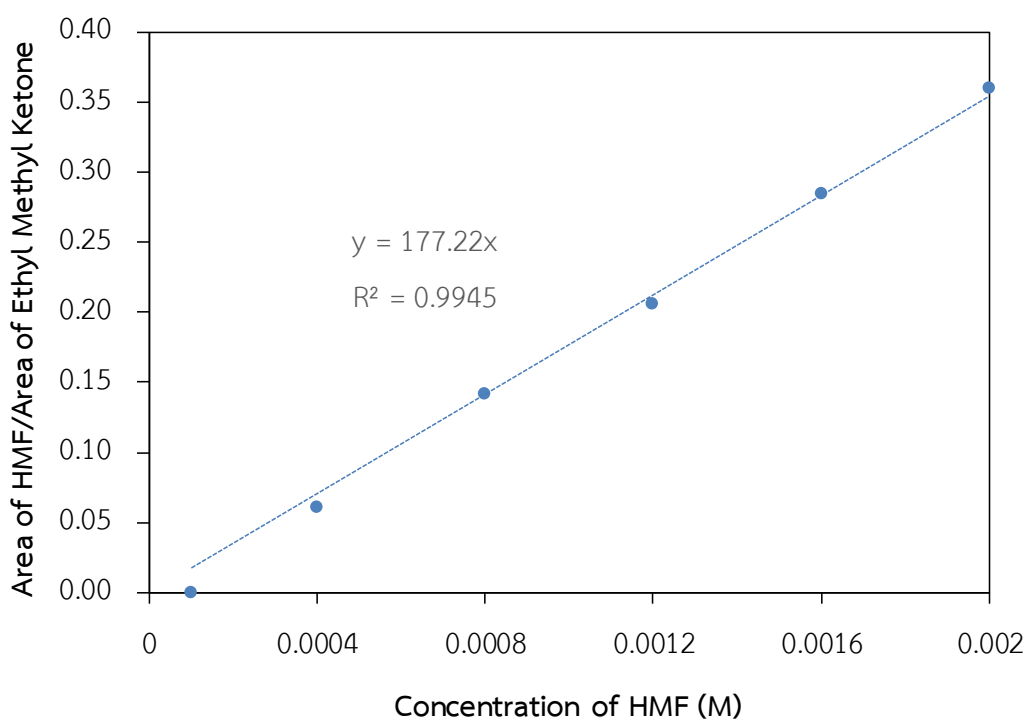
กำหนดให้ ความเข้มข้นของกลูโคสตั้งต้นเท่ากับ 0.2 โมลาร์

ปริมาตรของวัฏภาคน้ำที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 10 มิลลิลิตร

ปริมาตรของวัฏภาคตัวทำละลายอินทรีย์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 20 มิลลิลิตร

จะได้ว่า

$$\text{ร้อยละผลได้ของ HMF} = \frac{0.0316 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 20 \text{ mL}}{0.2 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 10 \text{ mL}} \times 100 = 31.57$$



รูปที่ ข5 เส้นกราฟมาตรฐานของ HMF สำหรับวัฏภาคน้ำ

นอกจากนี้ยังมี HMF ในวัฏภาคน้ำ ซึ่งจากจากตารางที่ ข1 พื้นที่ใต้พีคของ HMF มีค่าเท่ากับ 3986 และพื้นที่ใต้พีคของเอทิลเมทิลคีโตนมีค่าเท่ากับ 89629 ดังนั้น

$$y = \frac{\text{พื้นที่ใต้พีคของ HMF}}{\text{พื้นที่ใต้พีคของเอทิลเมทิลคีโตน}} = \frac{3986}{89629} = 0.0445$$

เมื่อนำสัดส่วนพื้นที่ใต้พีคที่ได้ไปคำนวณหาความเข้มข้นของ HMF จะได้ว่า

$$x = \frac{y}{177.22} = \frac{0.0445}{177.22} = 0.0003 \text{ โมลาร์}$$

เนื่องจากวัฏภาคน้ำมีการเจือจางความเข้มข้น 10 เท่า ดังนั้นความเข้มข้นของ HMF ที่แท้จริงจึงเท่ากับ $0.0003 \times 10 = 0.0025$ โมลาร์ จะได้ว่า

$$\text{ร้อยละผลได้ของ HMF} = \frac{0.0025 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 10 \text{ mL}}{0.2 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 10 \text{ mL}} \times 100 = 1.25$$

ดังนั้นร้อยละผลได้ของ HMF ทั้งในวัฏภาคน้ำและวัฏภาคตัวทำละลายอินทรีย์รวมเท่ากับ 32.82

ร้อยละการเลือกเกิดจำเพาะของ HMF สามารถคำนวณได้จาก

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละการเลือกเกิดจำเพาะของ HMF} &= \frac{\text{ร้อยละผลได้ของ HMF}}{\text{ร้อยละการเปลี่ยนของกลูโคส}} \times 100 \\ &= \frac{32.82}{77.78} \times 100 = 42.20 \end{aligned}$$

ส่วนร้อยละผลได้ของฮิวมินสามารถคำนวณได้จาก

ร้อยละผลได้ของฮิวมิน = ร้อยละการเปลี่ยนของกลูโคสที่เปลี่ยนแปลงไป - ผลรวมของร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ทุกตัวที่เกิดขึ้น

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	นางสาวรุจีลักษณ์ คุ่มโห้
วัน เดือน ปี เกิด	4 กรกฎาคม 2538
สถานที่เกิด	นครปฐม
วุฒิการศึกษา	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ที่อยู่ปัจจุบัน	7 หมู่ที่ 4 ตำบลท่าพระยา อำเภอนครชัยศรี จังหวัดนครปฐม 73120
รางวัลที่ได้รับ	Best Paper Award TICHe 2020 (Track: Catalysis / Reaction Tech) in topic of "Conversion of Glucose into 5-Hydroxymethylfurfural over Niobium Supported on Carbon/Silica Nanocomposite Catalysts".



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY