

การสังเคราะห์พาราฟินโซ่กิ่งจากเฟอร์พิวรัลและ 2-บิวทานอนผ่านแอลคอลลอนเดนเซชันและไฮโดร  
ไอโซเมอไรเซชัน



บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)  
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)  
are the thesis authors' files submitted through the University Graduate School.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค  
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
ปีการศึกษา 2559  
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SYNTHESIS OF BRANCHED PARAFFINS FROM FURFURAL AND 2-BUTANONE VIA ALDOL  
CONDENSATION AND HYDROISOMERIZATION

Mr. Atikhun Chotirattanachote



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

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2016

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การสังเคราะห์พาราฟินโซ่กิ่งจากเฟอร์พิวรัลและ 2-บิวทา  
โนนผ่านแอลดอลคอนเดนเซชันและไฮโดรไอโซเมอไรเซ  
ชัน

โดย

นายอดิคุณ โชติรัตน์โชติ

สาขาวิชา

เทคโนโลยีเชื้อเพลิง

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

รองศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง  
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(รองศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวงนิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รองศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย)

..... กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.นพิตา ทิพย์ชिरะนันท์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ดร.อนรรตน์ เกตุคง)

อดิคุณ โชติรัตน์โชติ : การสังเคราะห์พาราฟินโซ่กิ่งจากเฟอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทานอนผ่านแอลดอลคอนเดนเซชันและไฮโดรไอโซเมอไรเซชัน (SYNTHESIS OF BRANCHED PARAFFINS FROM FURFURAL AND 2-BUTANONE VIA ALDOL CONDENSATION AND HYDROISOMERIZATION) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย, 98 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์พาราฟินโซ่กิ่งจากเฟอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทานอนผ่านแอลดอลคอนเดนเซชันและไฮโดรไอโซเมอไรเซชัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในแอลดอลคอนเดนเซชันเป็นโลหะออกไซด์ผสมที่ได้จากแมกนีเซียม (Mg) และอะลูมิเนียม (Al) เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ (LDHs) ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของ Mg : Al แตกต่างกัน ซึ่งเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมหรือวิธีเยียว จากนั้นนำมาผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากการศึกษาสมบัติกายภาพและเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคต่างๆ พบว่า โลหะออกไซด์ผสมที่มีอัตราส่วนโดยโมลของ Mg : Al เท่ากับ 3 ซึ่งเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม (LDO3C) มีพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงและมีปริมาณตำแหน่งเบสรวมมากที่สุด แอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทานอนเพื่อสังเคราะห์สารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวโซ่กิ่งทำในเครื่องปฏิกรณ์อโตเคลฟภายใต้ความดันไนโตรเจน (10 บาร์) เมื่อวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรสโกปี (GC-MS) พบว่า ผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดขึ้นเป็นสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวที่มีโครงสร้างแบบโซ่ตรง (4-(furan-2-yl)-3-methylbut-3-en-2-one (C9S)) และ โซ่ กิ่ง (1-(furan-2-yl)pent-1-en-3-one (C9B)) LDO3C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม โดยให้การเปลี่ยนเฟอร์ฟิวรัลที่สูง (62%) และการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์โซ่กิ่งรวมที่มากที่สุด (77%) เมื่อใช้ภาวะที่เหมาะสม คือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5% โดยน้ำหนัก อัตราส่วนโดยโมลของเฟอร์ฟิวรัลต่อ 2-บิวทานอน 1:5 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 120 องศาเซลเซียส และเวลาในการทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง สำหรับการทำให้ไฮโดรไอโซเมอไรเซชันใช้ผลิตภัณฑ์แอลดอลคอนเดนเซชันที่ได้จากภาวะที่เหมาะสมเป็นสารตั้งต้นและ 1% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าเกิดเฟอร์ฟิวรัลแอลกอฮอล์เป็นผลิตภัณฑ์หลัก

ภาควิชา เคมีเทคนิค ลายมือชื่อนิสิต .....  
 สาขาวิชา เทคโนโลยีเชื้อเพลิง ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก .....  
 ปีการศึกษา 2559

# # 5772203023 : MAJOR FUEL TECHNOLOGY

KEYWORDS: ALDOLCONDENSATION / FURFURAL / LAYERED DOUBLE HYDROXIDE / MIXED METAL OXIDES

ATIKHUN CHOTIRATTANACHOTE: SYNTHESIS OF BRANCHED PARAFFINS FROM FURFURAL AND 2-BUTANONE VIA ALDOL CONDENSATION AND HYDROISOMERIZATION. ADVISOR: ASSOC. PROF.CHAWALIT NGAMCHARUSSRIVICHAI, Ph.D., 98 pp.

This work studied the synthesis of branched paraffins from furfural and 2-butanone via aldol condensation and hydroisomerization. The catalysts used in the aldol condensation step were mixed metal oxides derived from magnesium (Mg) and aluminum (Al) layered double hydroxides (LDHs) with different Mg : Al molar ratios, which were prepared by co-precipitation or urea method, followed by calcination at 500 °C for 5 h. By studying the physicochemical properties of the catalysts using various techniques, it indicated that the calcined LDH (Mg : Al = 3) prepared by co-precipitation (LDO3C) had a high surface area and the highest amount of total basic sites. Liquid-phase aldol condensation of furfural and 2-butanone was carried out in an autoclave reactor under nitrogen pressure (10 bar) to synthesize  $\alpha,\beta$ -unsaturated branched carbonyl compounds. When analyzing the reaction products using gas chromatography with mass spectrometry (GC-MS), the major products obtained were the unsaturated carbonyl C9 compounds been branched (1-(furan-2-yl)pent-1-en-3-one (C9B)) and straight (4-(furan-2-yl)-3-methylbut-3-en-2-one (C9S)) structures. LDO3C was the suitable catalyst, giving high furfural conversion (62%) and high selectivity to C9B (77%), when using the suitable conditions (catalyst loading of 5 %wt., furfural : 2-butanone molar ratio of 1:5, reaction temperature of 120 °C and reaction time of 8 h). The hydroisomerization of aldol condensation product obtained from the suitable condition was carried out over 1% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, giving furfuryl alcohol as the main product.

Department: Chemical Technology      Student's Signature .....

Field of Study: Fuel Technology      Advisor's Signature .....

Academic Year: 2016

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงลงได้ด้วยดี เนื่องจากได้รับความกรุณาอย่างสูงจาก รองศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย ที่เป็นอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ได้กรุณาสละเวลาให้ คำปรึกษา คำแนะนำ ข้อคิดเห็น ตลอดจนแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ ที่เกี่ยวเนื่องกับงานวิจัยมา โดยตลอด รวมทั้งมอบความรู้ ความเข้าใจ ด้านวิชาการอย่างดียิ่งตลอดระยะเวลาการศึกษาจนทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จสมบูรณ์ไปได้ด้วยดี และขอขอบพระคุณคณาจารย์ในภาคเคมีเทคนิคทุกท่าน ที่ได้ให้การอบรมสั่งสอนด้านวิชาการตลอดมา

กราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.นพิตา ทิพย์ธีระนันท์ และ ดร.อนวรรณ เกตุคง กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณารับเชิญเป็นกรรมการสอบ ตลอดจนให้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะ และความคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ต่อวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณบุคลากรภายในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้มอบความกรุณาและอนุเคราะห์ในเรื่องเอกสารต่าง การใช้ห้องปฏิบัติการและให้ความช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือต่างๆ ภายในภาควิชา

ขอขอบคุณ ดร.ศักดิ์นันท์ นันตัง ดร.บุญทิวี เลิศปัญญาพรชัย นายนิธิ นิธิวัฒน์เลิศ นายวายุ จินดาพล นางสาวสาวิณี วุฒิสกุลวงศ์ นายพลเทพ ศักดิ์พาณิชย์ นายสรกานต์ สุทินโน นายศุภธีร์ เขาวมาลี นายจิระพงศ์ ญาณอัมพร และนางสาวปริศนา แสงขำ สมาชิกห้องปฏิบัติการ Extraction ทุกท่านที่ให้การสนับสนุน ให้คำปรึกษาและชี้แนะแนวทางแก้ไขปัญหาต่างๆ ที่เกิดขึ้นในงานวิจัย และเป็นกำลังใจให้แก่ผู้วิจัยอย่างดีเยี่ยมเสมอมา

สุดท้ายนี้ขอกราบพระคุณบิดา มารดา รวมถึงผู้มีพระคุณทุกท่านที่สั่งสอน ให้คำแนะนำ และให้การสนับสนุนด้านต่างๆ จนสำเร็จการศึกษา

## สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฎ
สารบัญรูป.....	ฏ
บทที่ 1 บทนำ .....	1
1.1 ความเป็นมาและสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ .....	5
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	6
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับการวิจัยนี้ .....	6
1.5 วิธีดำเนินการวิจัย.....	6
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	8
2.1 ชีวมวล .....	8
2.2 เฟอร์พิวรัล.....	10
2.2.1 การสังเคราะห์เฟอร์พิวรัล .....	12
2.2.2 การใช้ประโยชน์จากเฟอร์พิวรัล.....	13
2.3 2-บิวทาโนน.....	16
2.3.1. การสังเคราะห์ 2-บิวทาโนน.....	17
2.3.2 การใช้ประโยชน์จาก 2-บิวทาโนน.....	18
2.4 แอลดอลคอนเดนเซชัน .....	19
2.4.1 การเร่งแอลดอลคอนเดนเซชัน.....	20

2.4.2 แอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์พิวรัลสำหรับการสังเคราะห์เชื้อเพลิง.....	23
2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับแอลดอลคอนเดนเซชัน .....	25
2.5.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดกรดและเบส.....	25
2.5.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ .....	26
2.6 เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์.....	28
2.6.1 แมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์.....	30
2.6.2 ประโยชน์ของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์.....	31
2.6.3 การใช้โลหะออกไซด์ผสมของแมกนีเซียมและอะลูมิเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แอลดอลคอนเดนเซชัน .....	32
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	35
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	37
3.1 สารเคมี.....	37
3.1.1 สารเคมีในการสังเคราะห์แมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์.....	37
3.1.2 สารเคมีในการศึกษาแอลดอลคอนเดนเซชัน .....	37
3.1.3 สารเคมีในการศึกษาไฮโดรไอโซเมโรเซชัน .....	37
3.1.4 สารเคมีในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากแอลดอลคอนเดนเซชัน .....	37
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ .....	38
3.3 การเตรียมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์.....	39
3.3.1 การเตรียม MgAl LDH ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม .....	39
3.3.2 การเตรียม MgAl LDH ด้วยวิธียูเรีย.....	40
3.4 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของ MgAl LDH และออกไซด์ผสม.....	42
3.4.1 เทคนิคเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปีแบบกระจายความยาวคลื่น: wavelength dispersive X-ray fluorescence spectroscopy (WDX).....	42
3.4.2 เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์: X-ray diffraction (XRD).....	43



3.4.3 เทคนิคการวัดการดูดซับ-การคายด้วยแก๊สไนโตรเจน: N <sub>2</sub> adsorption-desorption measurement .....	45
3.4.4 เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด: scanning electron microscopy (SEM).....	46
3.4.5 เทคนิคการดูดซับทางเคมี: chemisorption .....	47
3.5 การศึกษาแอลดอลคอนเดนเซชันและไฮโดรไอโซเมอไรเซชัน .....	49
3.5.1 การศึกษาแอลดอลคอนเดนเซชัน (aldol condensation).....	49
3.5.2 การศึกษาไฮโดรไอโซเมอไรเซชัน (hydroisomerization).....	50
3.6 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี: gas chromatography (GC)...	51
3.7 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรมิเตอร์: gas chromatography mass spectrometry (GC-MS).....	54
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง .....	56
4.1 สมบัติทางกายภาพและเคมีโลหะผสมออกไซด์ของ Mg-Al.....	56
4.1.1 โครงสร้างผลึกของ LDH และ LDO .....	56
4.1.1.1 ผลของวิธีการเตรียม LDH .....	56
4.1.1.2 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Mg และ Al.....	57
4.1.1.3 ผลของการเผา LDH.....	58
4.1.2 องค์ประกอบธาตุของ LDH และ LDO.....	60
4.1.3 สัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยา LDO .....	61
4.1.4 พื้นที่ผิวและความพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา LDO .....	62
4.1.5 สมบัติความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา LDO .....	64
4.1.6 สมบัติความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา LDO.....	66
4.2 การสังเคราะห์สารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวผ่านแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ริวาล์และ 2-บิวทาโนน.....	68

4.2.1 การวิเคราะห์หาโครงสร้างและการศึกษาเส้นทางการเกิดผลิตภัณฑ์.....	68
4.2.2 แอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟิวรัลแล 2-บิวทานอนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา LDO.....	72
4.2.2.1 ผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	72
4.2.2.2 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Mg และ Al.....	73
4.2.3 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเฟอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทานอน.....	76
4.2.4 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา.....	77
4.2.5 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา.....	78
4.2.6 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยา.....	79
4.2.7 กลไกการแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทานอนบนตัวเร่ง ปฏิกิริยา LDO.....	80
4.3 ไฮโดรไอโซเมอไรเซชันของผลิตภัณฑ์จากแอลดอลคอนเดนเซชันโดยใช้ Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> เป็น ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	82
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	86
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	86
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	87
รายการอ้างอิง.....	88
ภาคผนวก.....	93
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	98

## สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของเฟอร์ริฟิวรัล.....	11
ตารางที่ 2.2 การผลิตและการใช้ประโยชน์ของสารเคมีที่ผลิตได้จากเฟอร์ริฟิวรัล .....	15
ตารางที่ 2.3 สมบัติทางกายภาพของ 2-บิวทานอน.....	16
ตารางที่ 2.4 ชื่อและสูตรโครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์.....	29
ตารางที่ 2.5 ตัวอย่างปฏิกิริยาที่ใช้โลหะผสมออกไซด์ของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	32
ตารางที่ 3.1 จำนวนโมลของ $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ และ $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ที่ใช้ในการเตรียม MgAl LDH ที่มีอัตราส่วนโดยโมล Mg : Al ต่างๆกัน.....	39
ตารางที่ 3.2 ปริมาณสารตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี .....	52
ตารางที่ 3.3 ภาวะเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากแอลดอลคอนเดนเซชันและไฮโดรไอโซเมอไรเซชัน .....	53
ตารางที่ 3.4 ภาวะเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรมิเตอร์ในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากแอลดอลคอนเดนเซชันและปฏิกิริยาไฮโดรไอโซเมอไรเซชัน.....	55
ตารางที่ 4.1 ตำแหน่งพีก XRD และระยะระหว่างระนาบ (d-spacing) ที่สำคัญของ LDH .....	58
ตารางที่ 4.2 องค์ประกอบของ LDH และ LDO ซึ่งวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค WDX.....	60
ตารางที่ 4.3 สมบัติความพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา LDO ที่ได้จากการเผา LDHxC และ LDH3U ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง.....	63
ตารางที่ 4.4 ปริมาณเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา LDO ที่ได้จากการเผา LDHxC และ LDH3U ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ซึ่งวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค $CO_2$ -TPD .....	65
ตารางที่ 4.5 ปริมาณกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา LDO ที่ได้จากการเผา LDHxC และ LDH3U ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง.....	67
ตารางที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์หาชนิดของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นโดยใช้เทคนิค GC-MS.....	70
ตารางที่ 4.7 สมบัติกายภาพและเคมี และสมบัติเชิงเร่งปฏิกิริยาของ LDO ที่ในแอลดอลคอนเดนเซชัน .....	75

## สารบัญรูป

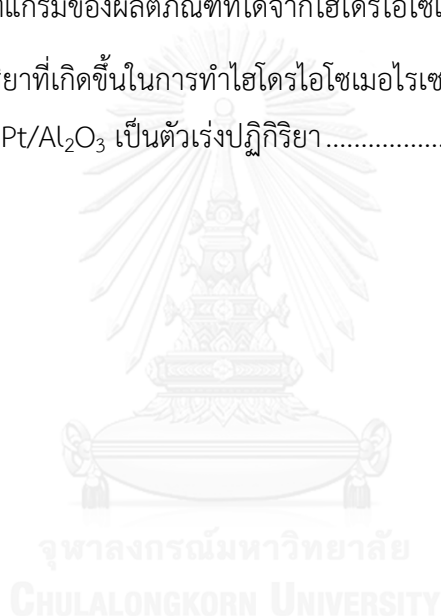
หน้า

รูปที่ 1.1 การสังเคราะห์นอร์มัลพาราฟินผ่านแอลดอลคอนเดนเซชันและไฮโดรจิเนชันของเฟอร์พิวรัลและแอสีโตน	2
รูปที่ 1.2 การสังเคราะห์พาราฟินโซ่กิ่งจากเฟอร์พิวรัลและ 2-บิวทาโนนผ่านแอลดอลคอนเดนเซชันและไฮโดรไอโซเมอไรเซชัน	3
รูปที่ 1.3 (ก) โครงสร้างของ MgAl LDH และ (ข) การยึดเหนี่ยวภายในช่องว่างระหว่างชั้นโดยโมเลกุลน้ำ	4
รูปที่ 1.4 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ LDH เป็นโลหะผสมออกไซด์ผ่านการเผา	5
รูปที่ 2.1 ซีมวลประเภทต่างๆ	8
รูปที่ 2.2 องค์ประกอบของซีมวล	10
รูปที่ 2.3 โครงสร้างทางเคมีของเฟอร์พิวรัล	11
รูปที่ 2.4 การสังเคราะห์เฟอร์พิวรัลจากเฮมิเซลลูโลสปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและดีไฮเดรชันของเฮมิเซลลูโลส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด	12
รูปที่ 2.5 ตัวอย่างการเปลี่ยนเฟอร์พิวรัลเป็นสารเคมีเพิ่มมูลค่า	14
รูปที่ 2.6 โครงสร้างของ 2-บิวทาโนน	16
รูปที่ 2.7 การสังเคราะห์ 2-บิวทาโนนจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ 2-บิวทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงและซิงก์	17
รูปที่ 2.8 การสังเคราะห์ 2-บิวทาโนนจากการหมักด้วยจุลินทรีย์และปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน	18
รูปที่ 2.9 ตัวอย่างแอลดอลคอนเดนเซชันของสารประกอบแอลดีไฮด์และคีโตน	19
รูปที่ 2.10 การเร่งแอลดอลคอนเดนชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส	21
รูปที่ 2.11 การเร่งแอลดอลคอนเดนชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด	22
รูปที่ 2.12 การสังเคราะห์เชื้อเพลิงคุณภาพสูงจากเฟอร์พิวรัลและแอสีโตนผ่านปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันและไฮโดรจิเนชัน	24
รูปที่ 2.13 ภาพจำลองขั้นตอนต่างๆ ในการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์	27

รูปที่ 2.14 (ก) โครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ และ (ข) การยึดเหนี่ยวภายในช่องว่างระหว่างชั้นโดยโมเลกุลน้ำเกิดพันธะไฮโดรเจนกับหมู่คาร์บอเนต .....	28
รูปที่ 2.15 โครงสร้างของบรูไซต์และไฮโดรทัลไซต์.....	30
รูปที่ 2.16 ปฏิกิริยาการจํารูปของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์.....	31
รูปที่ 2.17 ปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ริวรีลและแอซีไตนบนโลหะออกไซด์ผสม.	34
รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการสังเคราะห์ LDHxC ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม .....	40
รูปที่ 3.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์ LDH3U ด้วยวิธียูเรีย.....	41
รูปที่ 3.3 เครื่อง Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometer ยี่ห้อ Bruker รุ่น S8 Tiger.....	42
รูปที่ 3.4 เครื่อง X-ray diffractometer ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 Discover.....	43
รูปที่ 3.5 เครื่อง Surface area and porosity analyzer ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น ASAP 2020 .....	45
รูปที่ 3.6 เครื่อง scanning electron microscope ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-6610LV.....	46
รูปที่ 3.7 เครื่อง Chemisorption analyzer ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น AutoChem II 2920 ..	48
รูปที่ 3.8 (ซ้าย) เครื่องปฏิกรณ์อโตเคลฟที่อัดความดันและ (ขวา) ชุดอุปกรณ์อัดความดัน.....	50
รูปที่ 3.9 เครื่อง gas chromatograph ยี่ห้อ Agilent รุ่น 7890 A .....	51
รูปที่ 3.10 โปรแกรมอุณหภูมิของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากแอลดอลคอนเดนเซชันและปฏิกิริยาไฮโดรไอโซเมอไรเซชัน .....	53
รูปที่ 3.11 เครื่อง gas chromatograph-mass spectrometer ยี่ห้อ Agilent รุ่น 7890 B....	54
รูปที่ 3.12 โปรแกรมอุณหภูมิของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปคโตรมิเตอร์ในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันและปฏิกิริยาไฮโดรไอโซเมอไรเซชัน.....	55
รูปที่ 4.1 รูปแบบ XRD ของ LDH ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (LDHxC) และวิธีการยูเรีย (LDH3U).....	57
รูปที่ 4.2 ระนาบผลึกต่างๆ ในโครงสร้างของ MgAl LDH .....	58

- รูปที่ 4.3** รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา LDO ที่ได้จากการเผา LDHxC และ LDH3U ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง.....59
- รูปที่ 4.4** ภาพถ่าย SEM (กำลังขยาย 10,000 เท่า) ของ (A) LDO2C, (B) LDO3C, (C) LDO4C และ (D) LDO3U ที่ได้จากการเผา LDH ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง .....61
- รูปที่ 4.5** ไอโซเทิร์มการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา LDO ที่ได้จากการเผา LDHxC และ LDH3U ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง .....63
- รูปที่ 4.6** โพรไฟล์ CO<sub>2</sub>-TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา (A) LDO2C (B) LDO3C (C) LDO4C และ (D) LDO3U ที่ได้จากการเผา LDHxC และ LDH3U ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง (การแยกพีคใช้โปรแกรม Origin เวอร์ชัน 8.5).....65
- รูปที่ 4.7** โพรไฟล์ NH<sub>3</sub>-TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา (A) LDO2C (B) LDO3C (C) LDO4C และ (D) LDO3U ที่ได้จากการเผา LDHxC และ LDH3U ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง (การแยกพีคใช้โปรแกรม Origin เวอร์ชัน 8.5).....67
- รูปที่ 4.8** โครมาโทกราฟีของแอลกอฮอล์คอนเดนเซชันของเฟอร์ริวรัลและ 2-บิวทาโนน.....69
- รูปที่ 4.9** เส้นทางการเกิดผลิตภัณฑ์แต่ละชนิดผ่านแอลกอฮอล์คอนเดนเซชันของเฟอร์ริวรัลและ 2-บิวทาโนน ..... 71
- รูปที่ 4.10** ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา LDO ที่มีผลต่อแอลกอฮอล์คอนเดนเซชัน ของภาวะในการทำปฏิกิริยา: อัตราส่วนโดยโมลของเฟอร์ริวรัลต่อ 2-บิวทาโนน 1:2 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5% โดยน้ำหนัก; เวลา 8 ชั่วโมง; อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส; ความดันไนโตรเจน 10 บาร์.....74
- รูปที่ 4.11** ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเฟอร์ริวรัลต่อ 2-บิวทาโนนในแอลกอฮอล์คอนเดนเซชันของ LDO3C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ภาวะในการทำปฏิกิริยา: ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5% โดยน้ำหนัก; เวลา 8 ชั่วโมง; อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส; ความดันไนโตรเจน 10 บาร์.....76
- รูปที่ 4.12** ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในแอลกอฮอล์คอนเดนเซชันของ LDO3C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ภาวะในการทำปฏิกิริยา: อัตราส่วนโดยโมลของเฟอร์ริวรัลต่อ 2-บิวทาโนน 1:5; เวลา 8 ชั่วโมง; อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส; ความดันไนโตรเจน 10 บาร์.....77
- รูปที่ 4.13** ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่อแอลกอฮอล์คอนเดนเซชัน โดยใช้ LDO3C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ภาวะในการทำปฏิกิริยา: อัตราส่วนโดยโมลของเฟอร์ริวรัลต่อ 2-บิวทาโนน 1:5; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5% โดยน้ำหนัก; เวลา 8 ชั่วโมง; ความดันไนโตรเจน 10 บาร์ .....78

- รูปที่ 4.14** ผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่อแอลดอลคอนเดนเซชัน โดยใช้ LDO3C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาภาวะในการทำปฏิกิริยา: อัตราส่วนโดยโมลของเฟอร์ฟิวรัลต่อ 2-บิวทาโนน 1:5; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5% โดยน้ำหนัก; อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส; ความดันไนโตรเจน 10 บาร์ .....79
- รูปที่ 4.15** กลไกการเกิดแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟิวรัลกับ 2-บิวทาโนนบนตัวเร่งเร่งปฏิกิริยา LDO เพื่อสังเคราะห์สารประกอบคาร์บอนไม้อิมตัว (A) โซกึ่งและ (B) โซตรง.....81
- รูปที่ 4.16** (A) โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทาโนน (B) โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากไฮโดรไอโซเมอไรเซชัน .....84
- รูปที่ 4.17** ตัวอย่างปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในการทำไฮโดรไอโซเมอไรเซชันของผลิตภัณฑ์จากแอลดอลคอนเดนเซชันโดยใช้ 1% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา .....85



# บทที่ 1

## บทนำ

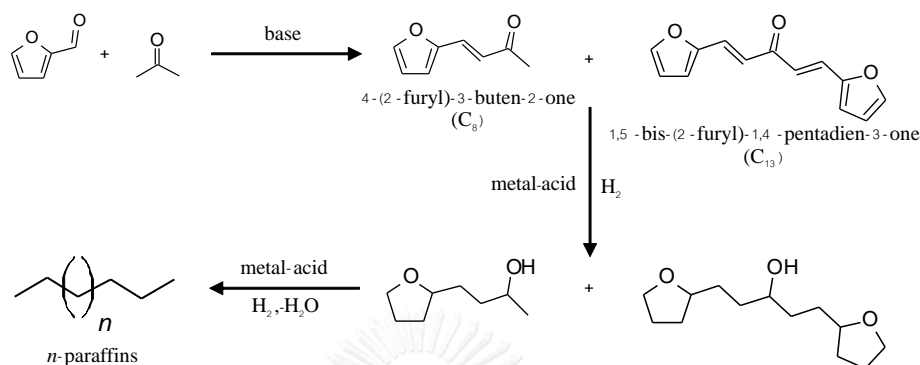
### 1.1 ความเป็นมาและสำคัญของปัญหา

ชีวมวล (biomass) เป็นแหล่งพลังงานหมุนเวียนที่มีศักยภาพในการใช้ทดแทนเชื้อเพลิงฟอสซิล (fossil fuel) และตอบสนองความต้องการด้านวัสดุสีเขียวได้ในอนาคต ชีวมวล คือ สารอินทรีย์ที่กักเก็บพลังงานจากธรรมชาติและนำมาใช้ผลิตพลังงานได้ เช่น วัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร องค์ประกอบขั้นต้นของชีวมวล ได้แก่ เซลลูโลส (cellulose) มีลักษณะเป็นเส้นใย ประกอบด้วยน้ำตาลกลูโคส (glucose) สะสมในพืชเฮมิเซลลูโลส (hemicellulose) ซึ่งประกอบด้วยน้ำตาลหลายชนิด (heteropolysaccharide) เช่น น้ำตาลกลูโคส น้ำตาลมอลโทส (maltose) และน้ำตาลเพนโทส (pentose) เป็นต้น และลิกนิน (lignin) ซึ่งมีโครงสร้างโมเลกุลเป็นที่มีขนาดใหญ่ ประกอบด้วยโมเลกุลของออกซิเจนเตตไฮดรอฟีน (oxygenated phenyl propane) [1] ในปัจจุบัน การใช้ประโยชน์จากชีวมวลยังไม่เต็มประสิทธิภาพ แต่ต้นทุนในการผลิตเชื้อเพลิงจากชีวมวลยังสูงกว่าการผลิตเชื้อเพลิงจากฟอสซิล จึงเกิดแนวคิดในการใช้ประโยชน์จากชีวมวลเพื่อใช้เป็นแหล่งพลังงานหมุนเวียนในการผลิตเชื้อเพลิงและเคมีภัณฑ์อื่น เนื่องจากชีวมวลมีองค์ประกอบทางเคมีที่หลากหลาย เป็นแหล่งพลังงานที่สร้างขึ้นใหม่ได้ ใช้เวลาสั้น และมีหลายชนิด การใช้เชื้อเพลิงที่ผลิตจากชีวมวลช่วยควบคุมการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สู่ชั้นบรรยากาศ [2] เรียกกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงจากชีวมวลนี้ว่า โรงกลั่นชีวภาพ (biorefinery) ที่ผลิตเชื้อเพลิงและเคมีภัณฑ์ เช่น เชื้อเพลิงเหลว ตัวทำละลาย พอลิเมอร์ และสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมเคมี จากชีวมวลด้วยกรรมวิธีหลากหลายขั้นตอน ตั้งแต่กระบวนการการสังเคราะห์ การกลั่น การแยก และการทำให้บริสุทธิ์

เมื่อหมักเฮมิเซลลูโลสด้วยแบคทีเรีย น้ำตาลเพนโทสในเฮมิเซลลูโลสจะถูกย่อยสลายได้เฟอร์ฟูรัล (furfural) [3] เฟอร์ฟูรัลเป็นสารเคมีที่สำคัญในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี เนื่องจากใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารเคมีและเชื้อเพลิงชีวภาพอื่นได้ หนึ่งในนั้นคือการทำปฏิกิริยาระหว่างเฟอร์ฟูรัลกับแอซีโตน (acetone) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดหรือเบส ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัว ( $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl compound) เรียกปฏิกิริยานี้ว่า แอลดอลคอนเดนเซชัน (aldol condensation) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาการควบแน่นของสารอินทรีย์เพื่อผลิตสารที่มีโมเลกุลใหญ่ขึ้น แอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟูรัลและแอซีโตนได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวที่มีจำนวนคาร์บอน 8 อะตอม (4-(2-furyl)-3-buten-2-one) ซึ่งผลิตภัณฑ์ดังกล่าวสามารถเกิดแอลดอลคอนเดนเซชันกับเฟอร์ฟูรัลอีกโมเลกุลได้อีก ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีขนาดโมเลกุลใหญ่ขึ้นเป็นสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวที่มีจำนวนคาร์บอน 13 อะตอม (1,5-bis-(2-furyl)-1,4-pentadien-3-one) [4] หากนำผลิตภัณฑ์ทั้งสองมาผ่านกระบวนการ



ไฮโดรจิเนชัน (hydrogenation) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับชนิดกรดที่อุณหภูมิและความดันที่เหมาะสม จะได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็นนอร์มัลพาราฟิน (*n*-paraffins) ดังแสดงในรูปที่ 1.1



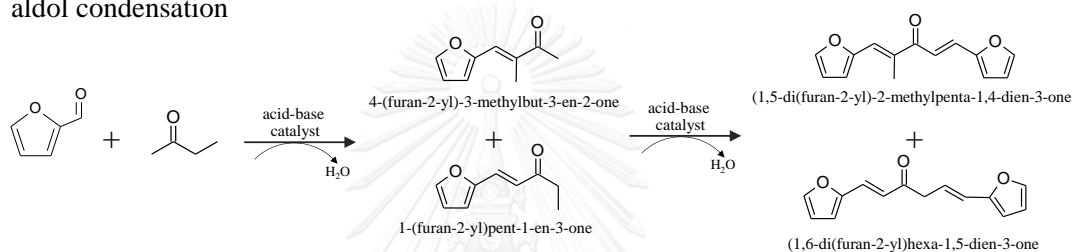
รูปที่ 1.1 การสังเคราะห์นอร์มัลพาราฟินผ่านแอลดอลคอนเดนเซชันและไฮโดรจิเนชันของเฟอร์ฟิวรัลและแอซีโตน [5]

2-บิวทานอน (2-butanone) หรือเมทิลเอทิลคีโตน (methyl ethyl ketone, MEK) เป็นสารเคมีฐานชีวภาพ (bio-based chemical) ที่ผลิตได้จากเซลลูโลส บิวทานอนที่ผลิตด้วยวิธีทางชีวภาพมี 2 ขั้นตอนหลัก คือ นำชีวมวลไปหมักกับแบคทีเรียหรือยีสต์ ซึ่งแบคทีเรียจะย่อยสลายน้ำตาลกลูโคสให้กลายเป็น 2,3-บิวเทนไดออล (2,3-butanediol) จากนั้น ทำปฏิกิริยาขจัดน้ำ (dehydration) บนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด ได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็น 2-บิวทานอน [6] ซึ่งสารประกอบคีโตนนี้มีสมบัติเป็นของเหลวสีมึนคล้ายแอซีโตนแต่มีจุดเดือดสูงกว่า นิยมใช้เป็นตัวทำละลายในอุตสาหกรรมผลิตสารเคลือบ สารขจัดไขมัน แลคเกอร์ และในอุตสาหกรรมทั่วไป

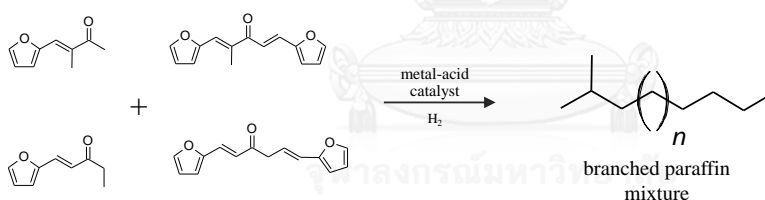
งานวิจัยนี้สนใจที่จะใช้ 2-บิวทานอนเป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยากับเฟอร์ฟิวรัลผ่านแอลดอลคอนเดนเซชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถสังเคราะห์สารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวที่มีจำนวนคาร์บอน 9 อะตอม อย่างน้อย 2 ชนิด ได้แก่ โครงสร้างโซ่ตรง (1-(furan-2-yl)pent-1-en-3-one) และโครงสร้างโซ่กิ่ง (4-(furan-2-yl)-3-methylbut-3-en-2-one) เนื่องจาก 2-บิวทานอนมีไฮโดรเจนที่ตำแหน่งแอลฟาคาร์บอน ( $\alpha$ -carbon) 2 ตำแหน่ง ผลิตภัณฑ์เหล่านี้สามารถเกิดแอลดอลคอนเดนเซชันกับเฟอร์ฟิวรัลอีกหนึ่งโมเลกุล เนื่องจากยังมีแอลฟาไฮโดรเจนเหลืออยู่ ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีจำนวนคาร์บอน 14 อะตอม อย่างน้อย 2 ชนิด ได้แก่ โครงสร้างโซ่ตรง (1,6-di(furan-2-yl)hexa-1,5-dien-3-one) และโครงสร้างโซ่กิ่ง (1,5-di(furan-2-yl)-2-methylpenta-1,4-dien-3-one) ดังแสดงในรูปที่ 1.2

เมื่อนำสารประกอบคาร์บอนไม่อิ่มตัวที่ได้จากการแอลดอลคอนเดนเซชันไปผ่านไฮโดรไอโซเมอไรเซชัน (hydroisomerization) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัม (platinum) บนตัวรองรับชนิดกรด เช่น ซีโอไลต์ชนิด Y (HUSY) และอะลูมินา ( $Al_2O_3$ ) ที่ภาวะอุณหภูมิและความดันแก๊สไฮโดรเจนที่เหมาะสม (branched paraffins) จะเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน (dehydrogenation), ไอโซเมอไรเซชัน (isomerization) และไฮโดรจิเนชัน (hydrogenation) เพื่อผลิตพาราฟินโซ่กิ่ง ดังแสดงในรูปที่ 1.2 ซึ่งผลิตภัณฑ์นี้มีจำนวนคาร์บอนอยู่ในช่วงแกโซลีน ทำให้สามารถใช้เป็นตัวทำละลายและสารเติมแต่ง (fuel additive) เพื่อเพิ่มเลขออกเทน (octane number) สำหรับเชื้อเพลิงแกโซลีน

#### aldol condensation



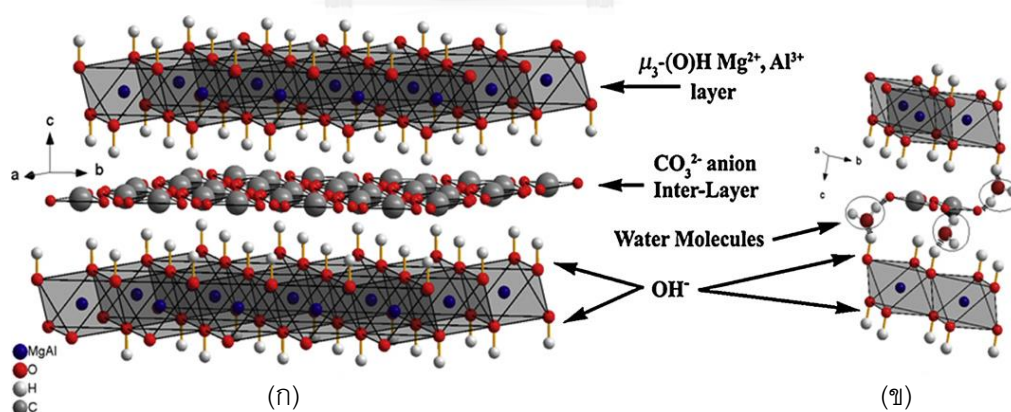
#### hydroisomerization



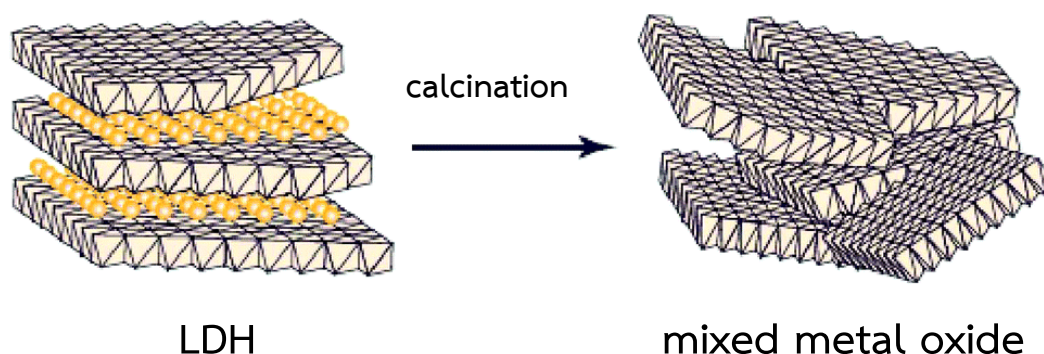
รูปที่ 1.2 การสังเคราะห์พาราฟินโซ่กิ่งจากเฟอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทาโนนผ่านแอลดอลคอนเดนเซชันและไฮโดรไอโซเมอไรเซชัน

ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับแอลดอลคอนเดนเซชันส่วนใหญ่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดเบส (homogeneous base catalyst) เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) แต่มีข้อเสียอยู่หลายประการ เช่น เกิดการกัดกร่อนภายในท่อหรือเครื่องปฏิกรณ์ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในวัฏภาคเดียวกันกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ทำให้การแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกทำได้ยาก และต้องเพิ่มขั้นตอนทำให้ผลิตภัณฑ์บริสุทธิ์ด้วยการล้าง จึงทำให้เกิดน้ำเสียที่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม จากข้อเสียดังกล่าวจึงทำให้มีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบส (heterogeneous base catalyst) มาใช้แทนตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ เพื่อลดขั้นตอนการแยกตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์สูงขึ้น [7]

แมกนีเซียมและอะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ (Mg and Al layered double hydroxides, MgAl LDHs) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสที่ใช้ในแอลดอลคอนเดนเซชัน มีสูตรโครงสร้างทั่วไป  $Mg_{1-x}Al_x(CO_3)_{x/2}(OH)_2 \cdot nH_2O$  โครงสร้างคล้ายบรูไซต์ (brucite) ที่ประกอบด้วย  $Mg(OH)_2$  มีลักษณะเป็นทรงแปดหน้าประกบกันและมีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่บนพื้นผิว สำหรับ MgAl LDH ตำแหน่ง  $Mg^{2+}$  บางตำแหน่งถูกแทนที่ด้วย  $Al^{3+}$  ส่งผลให้ชั้นโลหะไฮดรอกไซด์มีประจุบวกเพิ่มขึ้นและต้องมีประจุลบ เช่น  $CO_3^{2-}$  ทำหน้าที่ดุลประจุภายในช่องว่างระหว่างชั้น (interlayer) ดังแสดงในรูปที่ 1.3 แต่ MgAl LDH ไม่สามารถเร่งแอลดอลคอนเดนเซชันได้เนื่องจากตำแหน่งเบสของวัสดุชนิดนี้มีความแข็งแรงไม่เพียงพอหรือเป็นตำแหน่งเบสอ่อน การเผา (calcination) MgAl LDH ที่อุณหภูมิประมาณ 450 ถึง 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ถึง 8 ชั่วโมง [8] จะส่งผลให้โครงสร้างแบบเลเยอร์พังทลาย (collapse) เกิดเป็นวัสดุออกไซด์ผสม (mixed metal oxide) ของแมกนีเซียมอะลูมิเนียมออกไซด์ ( $Mg(Al)O$ ) (รูปที่ 1.4) การเปลี่ยนแปลงนี้ส่งผลให้ วัสดุมีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นรวมทั้งปริมาณและความแข็งแรงของตำแหน่งเบสเพิ่มขึ้น งานวิจัยนี้สนใจเลือกใช้โลหะผสมออกไซด์ที่เตรียมจาก MgAl LDH เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทานอน เนื่องจากสังเคราะห์ได้ง่าย มีพื้นที่ผิวและปริมาณรูพรุนสูง สมบัติกรด-เบส (acid-base properties) ที่เหมาะสม นอกจากนี้ ยังช่วยลดความยุ่งยากในการเร่งปฏิกิริยาทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์สูงขึ้น



รูปที่ 1.3 (ก) โครงสร้างของ MgAl LDH และ (ข) การยัดเหนี่ยวภายในช่องว่างระหว่างชั้นโดยโมเลกุลน้ำ [8]



รูปที่ 1.4 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ LDH เป็นโลหะผสมออกไซด์ผ่านการเผา [9]

MgAl LDH ในงานวิจัยนี้ถูกเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (co-precipitation method) และวิธียูเรีย (urea method) และนำ MgAl LDH ที่เตรียมได้มาผ่านการเผาให้อยู่ในรูปโลหะผสมออกไซด์สำหรับใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทานอนเพื่อสังเคราะห์สารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวไซกิงที่มีจำนวนคาร์บอน 9 อะตอม จากนั้นไปทำการไฮโดรไอโซเมโรเซชันในบรรยากาศแก๊สไฮโดรเจน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เพื่อผลิตพาราฟินไซกิง

## 1.2 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาการสังเคราะห์ Mg และ Al เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ (MgAl LDH) และโลหะออกไซด์ (Mg(Al)O) ที่ได้จากการเผา
2. ศึกษาการแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทานอน โดยใช้ (Mg(Al)O) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
3. ศึกษาไฮโดรไอโซเมโรเซชันของผลิตภัณฑ์แอลดอลคอนเดนเซชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม

### 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

สังเคราะห์ MgAl LDH ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและวิธีเย็บ เตรียม Mg(Al)O ด้วยการเผา MgAl LDH ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส วิเคราะห์สมบัติเชิงกายภาพและเคมีของ MgAl LDH และ Mg(Al)O ด้วยเทคนิควิเคราะห์ต่างๆ ศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวไซ้กึ่งผ่านแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์พิวรัลกับ 2-บิวทาโนน และทำไฮโดรไอโซเมอไรเซชันของสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวที่ได้จากภาวะที่เหมาะสมเพื่อสังเคราะห์พาราฟินไซ้กึ่งโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ภายใต้ความดันของแก๊สไฮโดรเจน

### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัยนี้

ได้ตัวเร่งปฏิกิริยา Mg(Al)O และภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวผ่านแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์พิวรัลและ 2-บิวทาโนน และแนวทางการผลิตพาราฟินไซ้กึ่งผ่านกระบวนการไฮโดรไอโซเมอไรเซชัน

### 1.5 วิธีดำเนินการวิจัย

1. ศึกษาเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
2. ศึกษาการสังเคราะห์ MgAl LDH ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและวิธีเย็บ
3. ศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ MgAl LDH ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยปรับอัตราส่วนโดยโมลของแมกนีเซียมต่ออะลูมิเนียมในช่วง 2 ถึง 4 และด้วยวิธีการเย็บ โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของแมกนีเซียมต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 3 จากนั้น MgAl LDHs ที่สังเคราะห์ได้จะถูกเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง เพื่อให้อยู่ในรูปของโลหะผสมออกไซด์ Mg(Al)O
4. ศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่างๆ ได้แก่
  - ศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างด้วยเทคนิค X-ray diffraction
  - ศึกษาสภาพกรดและสภาพเบสด้วยเทคนิค Temperature-programmed desorption of NH<sub>3</sub> และ CO<sub>2</sub> ตามลำดับ
  - ศึกษาสมบัติความพรุนด้วยเทคนิค N<sub>2</sub> adsorption-desorption measurement

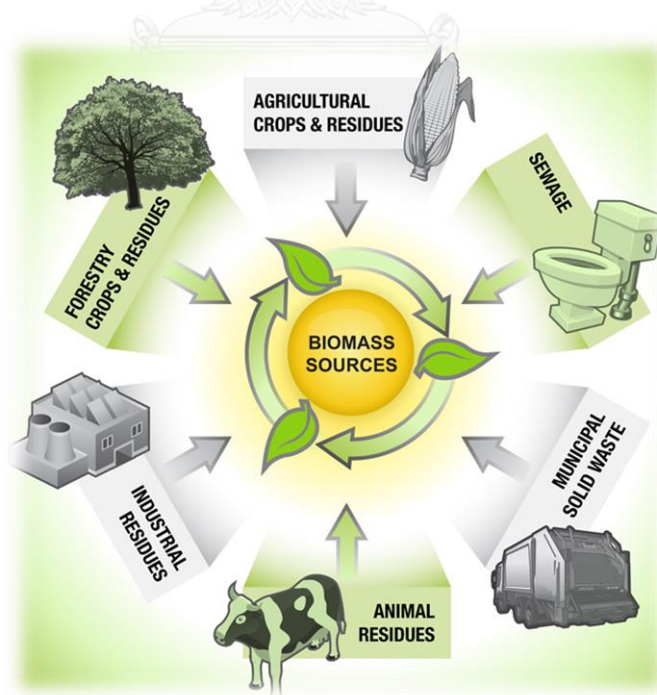
- ศึกษาสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy
  - ศึกษาองค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิค Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry
5. ศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวผ่านแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ริวรัลและ 2-บิวทานอน โดยใช้  $Mg(Al)O$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์อโต้เคลฟ (autoclave reactor) ภายใต้ความดันแก๊สไนโตรเจน และวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเทคนิค gas chromatography และ gas chromatography-mass spectrometry
  6. ศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัว โดยปรับเปลี่ยนตัวแปรต่อไปนี้
    - ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วง 5% ถึง 10% โดยน้ำหนัก
    - อัตราส่วนโดยโมลของเฟอร์ริวรัลต่อ 2-บิวทานอน เท่ากับ 1:1 ถึง 1:5
    - เวลาในการทำปฏิกิริยา ในช่วง 1 ถึง 24 ชั่วโมง
    - อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ในช่วง 40-160 องศาเซลเซียส
  7. ศึกษาการสังเคราะห์พาราฟินโซ่กิ่งจากสารประกอบคาร์บอนิลโซ่กิ่งไม่อิ่มตัวที่ได้จากขั้นตอนที่ 6 ผ่านไฮโดรไอโซเมอไรเซชันภายใต้ความดันแก๊สไฮโดรเจน โดยใช้ 1%  $Pt/Al_2O_3$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% โดยน้ำหนัก ภาวะความดันไฮโดรเจน 50 บาร์ ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
  8. วิเคราะห์ สรุปผลการทดลอง และเขียนวิทยานิพนธ์

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 ชีวมวล

ชีวมวล (biomass) เป็นสารอินทรีย์ที่กักเก็บพลังงานธรรมชาติซึ่งที่ได้จากพืชทั้งทางตรงและทางอ้อมซึ่งชีวมวลเป็นแหล่งพลังงานหมุนเวียนที่มีศักยภาพในการใช้ทดแทนเชื้อเพลิงซอสฟิส และตอบสนองความต้องการด้านพลังงานได้ในอนาคตชีวมวลจำแนกได้หลายประเภท (รูปที่ 2.1) ชีวมวลที่ได้จากการเพาะปลูกเพื่อใช้เป็นแหล่งพลังงานโดยเฉพาะคือ พืชพลังงาน เช่น ปาล์มน้ำมัน ถั่วเหลือง ข้าวโพด ข้าว ข้าวฟ่าง มันสำปะหลัง อ้อย ของเหลือจากการเกษตร เป็นต้น และชีวมวลยังรวมถึงของเสียจากการเกษตร เช่น ฟางข้าวและเปลือกข้าว ของเสียจากป่าไม้ เช่น เศษไม้ เปลือกไม้ ขี้เลื่อยจากโรงแยกไม้ ของเสียอื่นๆ เช่น สิ่งปฏิกูล มูลสัตว์ เป็นต้น ประเทศไทยมีแหล่งทรัพยากรชีวมวลอยู่มาก หากนำมาใช้ได้อย่างเกิดประสิทธิภาพ ก็สามารถลดการใช้พลังงานจากถ่านหิน แก๊สธรรมชาติ และน้ำมันดิบ ซึ่งจะช่วยลดการใช้พลังงานที่มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม และช่วยลดต้นทุนของประเทศในการนำเข้าเชื้อเพลิง ดังนั้นการคิดค้นและพัฒนาเทคโนโลยีการเปลี่ยนชีวมวลเป็นพลังงานทดแทน จึงเป็นการแนวทางการผลิตพลังงานที่ยั่งยืนในอนาคต



รูปที่ 2.1 ชีวมวลประเภทต่างๆ

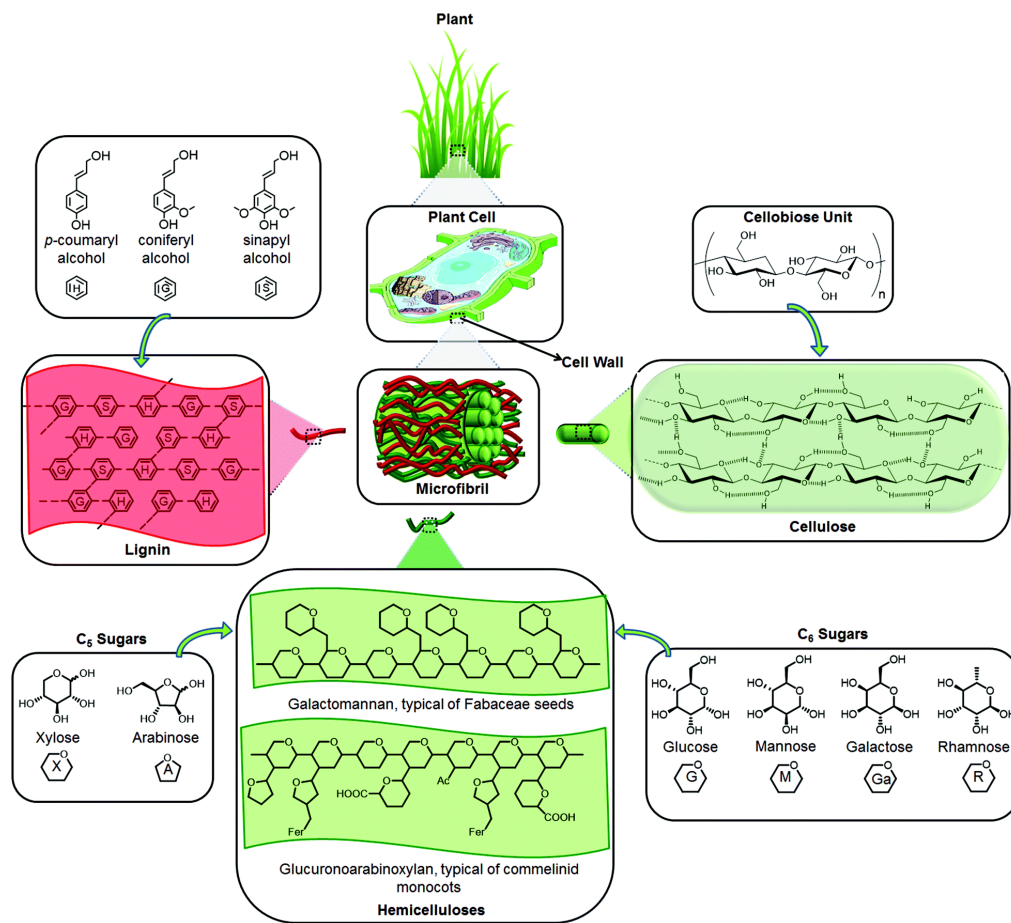
องค์ประกอบขั้นต้นของชีวมวลจำพวกพืชแบ่งได้ 3 ชนิด ได้แก่ เซลลูโลส (cellulose) เฮมิเซลลูโลส (hemicellulose) และลิกนิน (lignin) ดังแสดงในรูปที่ 2.2

1. เซลลูโลส เป็นโพลิเมอร์โฮโมจีเนียสพอลิแซ็กคาไรด์ (homogeneous polysaccharides) ที่เกิดจากน้ำตาลกลูโคส (glucose) เพียงชนิดเดียวเชื่อมต่อกันเป็นสายยาวด้วยพันธะไกลโคไซด์ (glycosidic bond) ทำให้มีลักษณะเป็นเส้นใย มีสูตรโมเลกุลทั่วไปเป็น  $(C_6H_{12}O_6)_n$  เมื่อ  $n$  คือดีกรีของพอลิเมอร์โซ่ซึ่งมีค่าได้ตั้งแต่หลายพันจนถึงหลายหมื่น เซลลูโลสจะสะสมในเซลล์พืชแต่ไม่พบในเซลล์สัตว์ และเป็นโครงสร้างหลักของผนังเซลล์พืช เซลลูโลสไม่ละลายน้ำและร่างกายของมนุษย์ไม่สามารถย่อยสลายได้ แต่สามารถถูกไฮโดรไลซิส (hydrolysis) ภายใต้อุณหภูมิและความดันที่เหมาะสมโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดกลายเป็นน้ำตาลกลูโคสได้ [10]

2. เฮมิเซลลูโลส เป็นพอลิแซ็กคาไรด์ที่เป็นเฮเทอโรจีเนียสพอลิแซ็กคาไรด์ (heterogeneous polysaccharides) ที่ประกอบด้วยน้ำตาลห้าเหลี่ยมและหกเหลี่ยม (เพนโทส (pentose) และเฮกโซส (hexose) ตามลำดับ) โดยมีน้ำตาลไซโลส (xylose) ที่เป็นน้ำตาลที่มีจำนวนคาร์บอน 5 อะตอมเชื่อมต่อกันด้วยพันธะไกลโคไซด์เป็นสายโซ่หลัก และอาจมีน้ำตาลแมนโนส (mannose) กาแล็กโทส (galactose) หรือกลูโคสที่เป็นน้ำตาลที่มีจำนวนคาร์บอน 6 อะตอม เชื่อมต่อเป็นกิ่งอยู่บนโซ่หลัก นอกจากนี้ อาจมีน้ำตาลชนิดอื่นมาต่อกันเป็นโซ่สาขาหรือโซ่แขนง ได้แก่ น้ำตาลอะราบินโนส (arabinose) กรดกลูคูโรนิก (glucuronic acid) เป็นต้น ซึ่งเฮมิเซลลูโลสเป็นองค์ประกอบในผนังเซลล์ของพืชร่วมกับเซลลูโลส ปริมาณเฮมิเซลลูโลสนี้จะแตกต่างกันตามชนิดของพืช เช่น พางข้าวสาลี จะพบประมาณ 32% เปลือกเมล็ดทานตะวัน 23% ชานอ้อย 22% และซังข้าวโพด 37% เป็นต้น [10]

3. ลิกนิน เป็นพอลิแซ็กคาไรด์ที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ ประกอบด้วยสายโซ่โมเลกุลของออกซิเจนเนตฟีนิลโพรเพน (oxygenated phenyl propane) เกิดจากการรวมตัวกันระหว่างอนุพันธ์ของแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ ได้แก่ คูมาริล (coumaryl) โคนิเฟอริล (coniferyl) และไซนาปิล (sinapyl) เป็นต้น [10] ลิกนินไม่ละลายน้ำ ไม่มีสมบัติทางการยืดหยุ่น ดังนั้นจึงทำให้พืชที่มีปริมาณลิกนินสูงมีความแข็งแรงทนทาน ซึ่งลิกนินเป็นส่วนประกอบสำคัญของผนังเซลล์ ทำให้ผนังเซลล์พืชแข็งแรง โดยปรกติลิกนินจะเป็นส่วนประกอบหลักของเปลือก ชัง หรือส่วนที่เป็นเยื่อใยของราก ลำต้น และจะถูกสร้างจากส่วนโคนต้นไปสู่ยอด เมื่อพืชมีอายุมากขึ้น ปริมาณลิกนินจะเพิ่มมากขึ้น

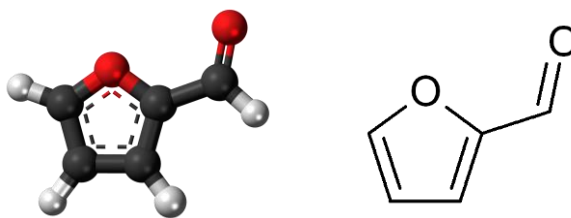




รูปที่ 2.2 องค์ประกอบของชีวมวล [10]

## 2.2 เฟอร์ฟิวรัล

เฟอร์ฟิวรัล (furfural) ถูกค้นพบครั้งแรกในปี ค.ศ. 1821 (ประกาศอย่างเป็นทางการในปี ค.ศ. 1832) โดยนักเคมีชาวเยอรมัน Johann Wolfgang Döbereiner ซึ่งพบเฟอร์ฟิวรัลจากการสังเคราะห์กรดฟอร์มิก (formic acid) จากแมลง ต่อมาในปี ค.ศ. 1840 นักเคมีชาวสกอตแลนด์ John Stenhouse ค้นพบสารชนิดนี้จากการนำชีวมวลมาผ่านกระบวนการทางเคมี



รูปที่ 2.3 โครงสร้างทางเคมีของเฟอร์ฟิวรัล

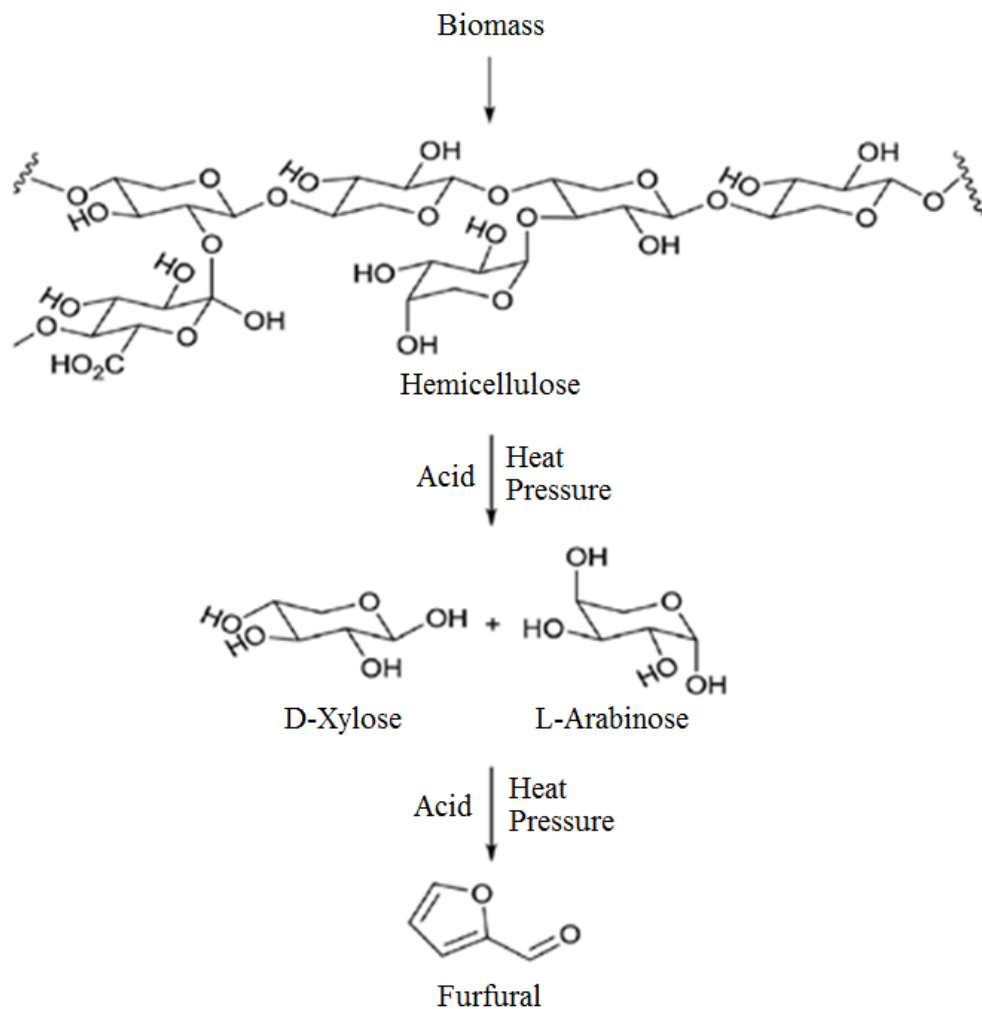
เฟอร์ฟิวรัล หรือ 2-เฟอร์รัลดีไฮด์ (2-furaldehyde) เป็นสารอินทรีย์ที่ผลิตจากพืชประเภท แป้งหรือของเหลือจากการเกษตร เช่น ชั่งข้าวโพด เหง้ามันสำปะหลัง รำข้าว หรือขี้เลื่อย เฟอร์ฟิวรัล มีสูตรเคมี  $C_5H_4O_2$  แสดงโครงสร้างดังรูปที่ 2.3 มีสมบัติดังตารางที่ 2.1 กล่าวคือ มีลักษณะสีเหลืองใส มีกลิ่นคล้ายอัลมอนด์ โครงสร้างมีลักษณะเป็นวงห้าเหลี่ยมประกอบด้วยหมู่แอลดีไฮด์หรือเฮเทอโรไซคลิกแอลดีไฮด์ (heterocyclic aldehyde) เนื่องจากโมเลกุลของเฟอร์ฟิวรัลมีทั้งหมู่แอลดีไฮด์ (CHO) และพันธะคู่ (C=C) จำนวน 2 พันธะ ทำให้เฟอร์ฟิวรัลว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาอย่างมาก อีกทั้งเฟอร์ฟิวรัลเป็นสารเคมีฐานชีวภาพ (bio-based chemical) ที่สามารถผลิตจากชีวมวล จึงเหมาะที่จะใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารเคมีและผลิตภัณฑ์อื่นๆ

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของเฟอร์ฟิวรัล

Chemical formula	$C_5H_4O_2$
Molar mass	96.09 g/mol
Appearance	Colorless oil
Odor	Almond-like
Density	1.16 g/mL (20 °C)
Melting point	-37 °C (-35 °F; 236 K)
Boiling point	162 °C (324 °F; 435 K)
Solubility in water	83 g/L
Vapor pressure	2 mmHg (20°C)
Magnetic susceptibility ( $\chi$ )	$-47.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$

### 2.2.1 การสังเคราะห์เฟอร์ฟิวรัล

เฟอร์ฟิวรัลสังเคราะห์ได้จากชีวมวล เมื่อเฮมิเซลลูโลสที่เป็นองค์ประกอบในชีวมวลถูกไฮโดรไลซิสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด เช่น กรดซัลฟิวริก (sulfuric acid) ภายใต้อุณหภูมิและความดันที่เหมาะสม เฮมิเซลลูโลสจะถูกย่อยสลายได้น้ำตาลที่มีจำนวนคาร์บอน 5 อะตอม เช่น ไซโรล อราบินโนส จากนั้น น้ำตาลดังกล่าวจะเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (dehydration) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเฟอร์ฟิวรัลและน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง (by-product) [11] ดังแสดงในรูปที่ 2.4

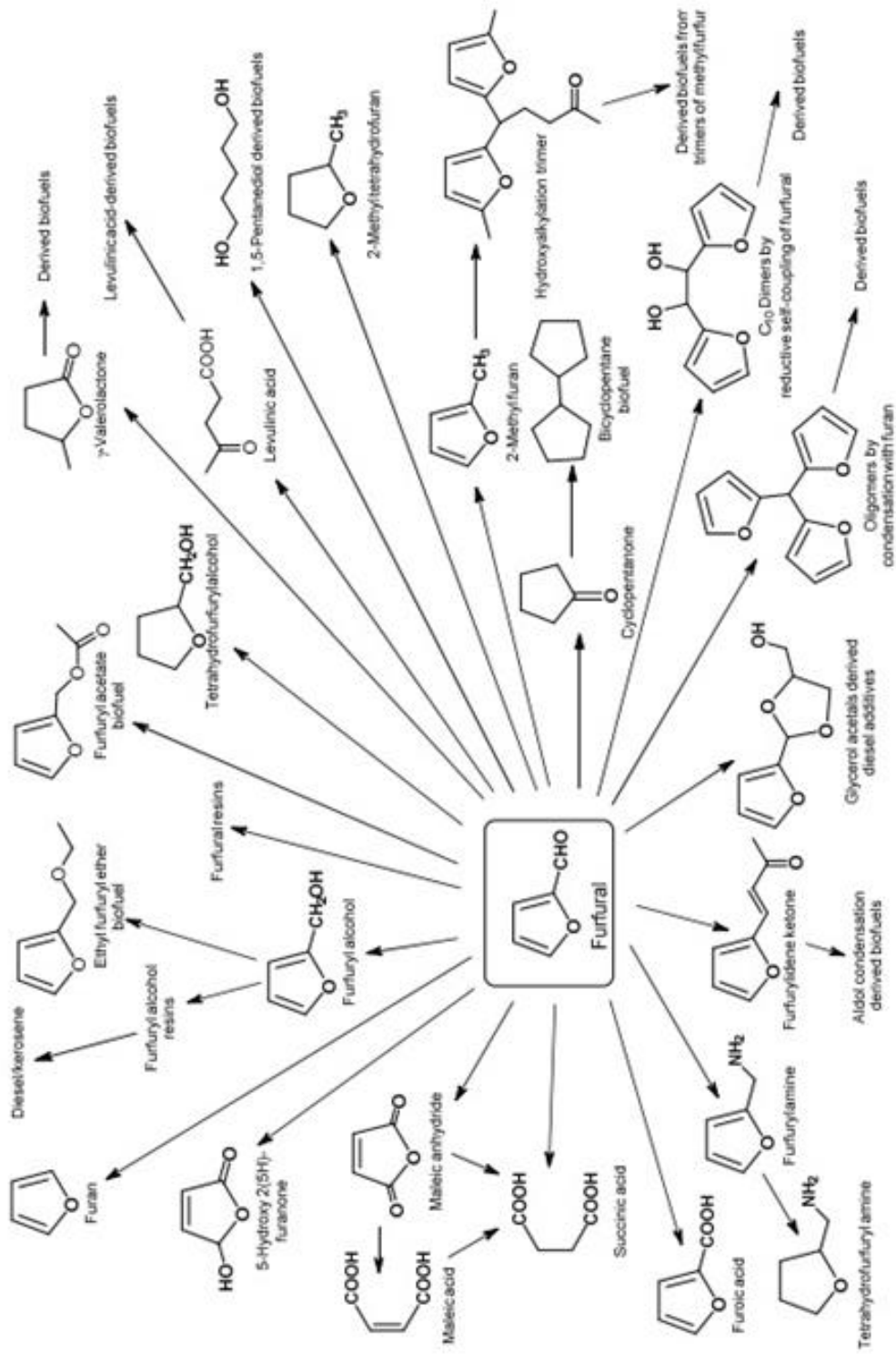


**รูปที่ 2.4** การสังเคราะห์เฟอร์ฟิวรัลจากเฮมิเซลลูโลสปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและดีไฮเดรชันของเฮมิเซลลูโลส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด [12]

## 2.2.2 การใช้ประโยชน์จากเฟอร์ฟิวรัล

เฟอร์ฟิวรัลมักถูกใช้เป็นตัวทำละลายในการสกัดผลิตภัณฑ์จากกระบวนการกลั่นปิโตรเลียม เนื่องจากเฟอร์ฟิวรัลมีความสามารถในการละลายสารประกอบแอโรมาติกและโอเลฟินไม่อิ่มตัวในกระบวนการกลั่นปิโตรเลียมได้ และสามารถแยกสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนคาร์บอน 4 และ 5 อะตอม เฟอร์ฟิวรัลเป็นตัวทำละลายที่นิยมในอุตสาหกรรมกาวยาง เรซิน และสีย้อม อีกทั้งมีกลิ่นที่มีความคล้ายกับกลิ่นอัลมอนด์ ทำให้เฟอร์ฟิวรัลเมื่อผ่านการไฮโดรจิเนจะถูกใช้เป็นสารแต่งกลิ่นในอาหารและเครื่องดื่ม หากใช้เฟอร์ฟิวรัลที่ความเข้มข้นสูงจะสามารถเป็นยากำจัดศัตรูพืชและเชื้อราในทางการเกษตรได้อีกด้วย

การใช้เฟอร์ฟิวรัลเป็นสารตั้งต้นในปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์สารเคมีเพิ่มมูลค่า (value-added chemical) ชนิดอื่นๆ ตัวอย่างสารเคมีเพิ่มมูลค่าที่สังเคราะห์ได้จากเฟอร์ฟิวรัลดังแสดงในรูปที่ 2.5 เช่น เฟอร์ฟูริลแอลกอฮอล์ (furfuryl alcohol) สังเคราะห์จากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของเฟอร์ฟิวรัล ซึ่งเฟอร์ฟูริลแอลกอฮอล์สามารถนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ฟิวแรนเรซิน (furan resin) และใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับจรวด (hypergoric fuel), เตตระไฮโดรฟูแรน (tetrahydrofuran (THF)) สังเคราะห์จากปฏิกิริยาดีคาร์บอนิเลชัน (decarbonylation) และปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของเฟอร์ฟิวรัล ซึ่ง THF เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์พอลิเตตระเมทิลีนอีเทอร์ไกลคอล (poly(tetra methylene ether) glycol (PTMEG)) และเป็นตัวทำละลายในอุตสาหกรรมพลาสติก, กรดเลวูลินิก (levulinic acid) สังเคราะห์จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเฟอร์ฟิวรัลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด ซึ่งกรดเลวูลินิกเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารเคมีที่ใช้ในด้านเภสัชกรรม พลาสติก และน้ำมันหล่อลื่น, กรดซักซินิก (succinic acid) สังเคราะห์จากกระบวนการหมักเฟอร์ฟิวรัลโดยใช้ยีสต์ ซึ่งกรดซักซินิกเป็นสารตั้งต้นในการผลิตพอลิเมอร์เรซิน และสารให้รสเปรี้ยว และเฟอร์ฟูริดีนคีโตน (furfurylidene ketone) สังเคราะห์จากปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟิวรัลกับสารประกอบคีโตนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดหรือเบส ซึ่งเฟอร์ฟูริดีนคีโตนใช้เป็นเชื้อเพลิงชีวภาพ (biofuel) หรือสารปรับปรุงคุณภาพเชื้อเพลิงได้ เป็นต้น [3] ตารางที่ 2.2 แสดงตัวอย่างการผลิตและการใช้ประโยชน์ของสารเคมีที่ผลิตได้จากเฟอร์ฟิวรัล



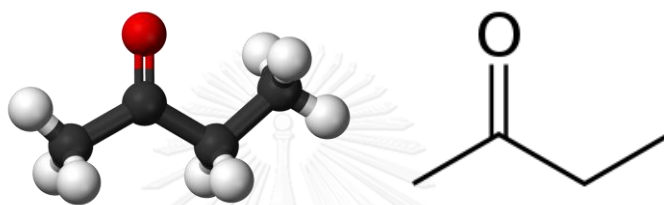
รูปที่ 2.5 ตัวอย่างการเปลี่ยนเฟอรัลเป็นสารเคมีเพิ่มมูลค่า

ตารางที่ 2.2 การผลิตและการใช้ประโยชน์ของสารเคมีที่ผลิตได้จากเพอร์ฟิวรัล

derivatives	production	utilization
furfuryl alcohol	furfural catalytic hydrogenation	production of resins and tetrahydrofurfuryl alcohol, intermediate in fragrances production, lysine and vitamin C
furan	furfural catalytic decarbonylation	production of tetrahydrofuran and acetylfuran
2-Methylfuran	furfural and 5-methyl-furfural decarbonylation	solvent and monomer
tetrahydrofuran	furan hydrogenation	industrial solvent, polymers fabrication, adhesives, pharmaceuticals products
furfurylamine	furfural reductive amination	production of substances with pharmacological and pesticide activities
furoic acid	furfural oxidation	synthesis of medication and perfumes
levulinic acid	acid hydrolysis of furfuryl alcohol, hydrolysis of acetyl succinateeste	production of succinic acid and $\delta$ -aminolevulinic acid
succinic acid	fermentation	food additives and synthesis of pharmaceuticals products

### 2.3 2-บิวทานอน

2-บิวทานอน (2-butanone) หรือ เมทิลเอทิลคีโตน (methyl ethyl ketone (MEK)) เป็นสารอินทรีย์ ที่มีสูตรเคมีเป็น  $C_4H_8O$  โครงสร้างของ 2-บิวทานอนแสดงในรูปที่ 2.6 มีลักษณะใสไม่มีสี คล้ายกับแอซีโตน (acetone) มีกลิ่นคล้ายใบไม้ (ใบสะระแหน่) สามารถพบได้ในธรรมชาติและผลิตได้ในระดับอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ [6] นิยมนำไปใช้เป็นตัวทำละลายในอุตสาหกรรมผลิตสารเคลือบ สารขจัดไขมัน แลคเกอร์ และอุตสาหกรรมการเกษตร



รูปที่ 2.6 โครงสร้างของ 2-บิวทานอน

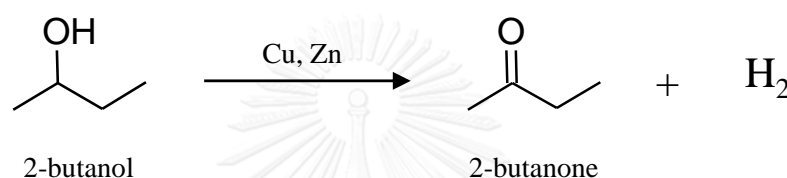
ตารางที่ 2.3 สมบัติทางกายภาพของ 2-บิวทานอน

Chemical formula	$C_4H_8O$
Molar mass	72.11 g/mol
Appearance	Colorless liquid
Odor	mint or acetone-like
Density	0.8050 g/mL
Melting point	$-86\text{ }^{\circ}\text{C}$ ( $-123\text{ }^{\circ}\text{F}$ ; 187 K)
Boiling point	$79.64\text{ }^{\circ}\text{C}$ ( $175.35\text{ }^{\circ}\text{F}$ ; 352.79 K)
Solubility in water	27.5 g/100 mL
Vapor pressure	78 mmHg ( $20^{\circ}\text{C}$ )
Acidity ( $pK_a$ )	14.7
Magnetic susceptibility ( $\chi$ )	$-45.58 \times 10^{-6}\text{ cm}^3/\text{mol}$

### 2.3.1. การสังเคราะห์ 2-บิวทานอน

การสังเคราะห์ 2-บิวทานอนมี 2 วิธี ได้แก่

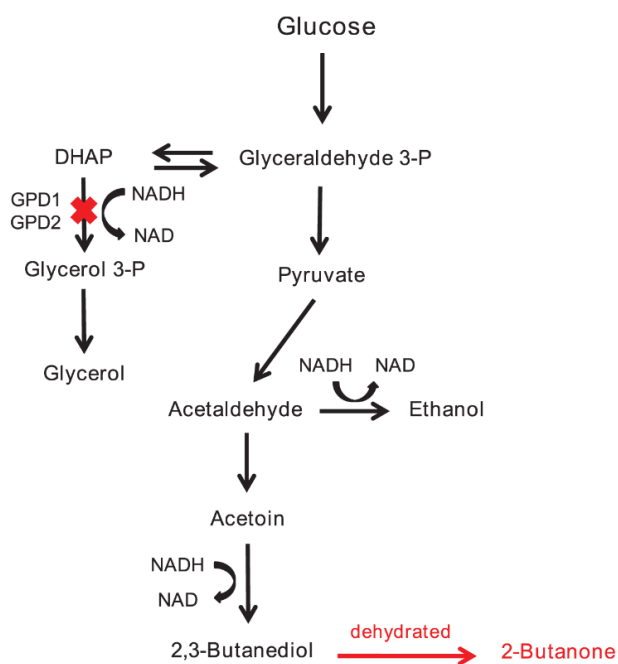
1. ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) ของ 2-บิวทานอล (2-butanol) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง (copper) ซิงก์ (zinc) ดังแสดงในรูปที่ 2.7 ซึ่งการสังเคราะห์ 2-บิวทานอนมีหลายวิธี เช่น การหมักชีวมวลที่เป็นพืชประเภทแป้ง เช่น อ้อย มันสำปะหลัง เป็นต้น โดยใช้แบคทีเรียหรือเอนไซม์ เช่น แบคทีเรียกลุ่มคลอสทริเดียม (*Clostridium* spp.) เอนไซม์อไมเลส (amylase enzyme) เป็นต้น [13]



**รูปที่ 2.7** การสังเคราะห์ 2-บิวทานอนจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ 2-บิวทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงและซิงก์

2. วิธีการหมักชีวมวล ดังแสดงขั้นตอนในรูปที่ 2.8 เริ่มต้นจากหมักน้ำตาลกลูโคสที่อยู่ในชีวมวลด้วยจุลินทรีย์หรือแบคทีเรีย ซึ่งจุลินทรีย์ที่ใช้สามารถใช้ได้หลายสายพันธุ์ เช่น *Saccharomyces cerevisiae*, *Klebsiella-oxytoca ME-UD-3* และ *Kebsiella oxytoca atcc* เป็นต้น ซึ่งกลูโคสจะถูกลดสลายตามกลไกทางชีวเคมีกลายเป็น 2,3-บิวเทนไดออล (2,3-butanediol) จากนั้น 2,3-บิวเทนไดออลถูกนำไปผ่านปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (dehydration) ภายใต้ภาวะอุณหภูมิและความดันที่เหมาะสม โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดหรือเบสจะได้ 2-บิวทานอนเป็นผลิตภัณฑ์ ซึ่งการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดจะสังเคราะห์ 2-บิวทานอนที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส จึงนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด เช่น กรดซัลฟิวริก (sulfuric acid) ซิลิกา-อะลูมินา (silica-alumina) และซีโอไลต์ (zeolites) เป็นต้น





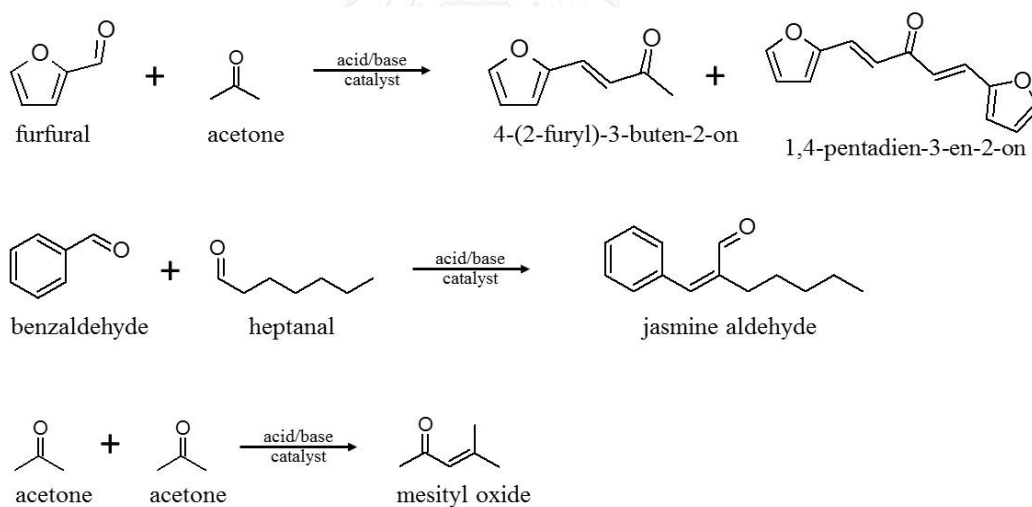
รูปที่ 2.8 การสังเคราะห์ 2-บิวทานโนนจากการหมักด้วยจุลินทรีย์และปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน [13]

### 2.3.2 การใช้ประโยชน์จาก 2-บิวทานโนน

การใช้ประโยชน์ 2-บิวทานโนนจะคล้ายคลึงกับแอซีโตน คือทำหน้าที่เป็นตัวทำละลายในอุตสาหกรรมผลิตยาง เส้นใย สีพ่นหรือสีเคลือบ แลคเกอร์ เนื่องจาก 2-บิวทานโนนมีสมบัติที่คล้ายแอซีโตน แต่มีมวลโมเลกุลมากกว่าแอซีโตน ทำให้จุดเดือดสูงกว่าและใช้ระยะเวลาในการระเหยต่ำกว่าแอซีโตน จึงนิยมใช้ 2-บิวทานโนนเป็นตัวทำละลายในการผลิตน้ำยาลบคำผิด (correcting fluid) นอกจากนี้ ยังใช้เป็นกาวเชื่อมพลาสติก โดยใช้ 2-บิวทานโนนละลายพอลิสไตรีน (polystyrene)

## 2.4 แอลดอลคอนเดนเซชัน

แอลดอลคอนเดนเซชันเป็นปฏิกิริยาควบแน่นของสารอินทรีย์ประเภทแอลดีไฮด์ (aldehyde) กับคีโตน (ketone) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดหรือเบสเพื่อผลิตสารโมเลกุลใหญ่ขึ้น ปฏิกิริยานี้ถูกค้นพบโดยนักเคมีชาวฝรั่งเศส Charles-Adolphe Wurtz ในปี ค.ศ. 1872 เป็นปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบคาร์บอนิลเพื่อสังเคราะห์สารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัว ( $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl compound) ซึ่งมีโครงสร้างหลายแบบขึ้นกับสารประกอบคาร์บอนิลเริ่มต้น ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยานี้สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลายด้านซึ่งขึ้นกับลักษณะโมเลกุลของเป็นตัวกำหนดการนำไปใช้ประโยชน์ เช่น ในทางการแพทย์เพื่อผลิตแคปซูลยา ในทางเชื้อเพลิงหรือสารเพื่อปรับปรุงคุณภาพเชื้อเพลิง และยังสามารถเป็นสารตั้งต้นสำหรับผลิตสารเคมีอื่นได้ ได้แก่ สารแต่งกลิ่นหลายชนิด เช่น กลิ่นมะลิ (jasmine aldehyde) [14] สารเพนตะอีรีทริทอล (pentaerythritol) [15] หรือผลิตยารักษาโรคไขมันในเส้นเลือดลิพิทอร์ (lipitor) [16] เป็นต้น ดังแสดงในรูปที่ 2.9 แสดงตัวอย่างของแอลดอลคอนเดนเซชัน



รูปที่ 2.9 ตัวอย่างแอลดอลคอนเดนเซชันของสารประกอบแอลดีไฮด์และคีโตน

### 2.4.1 การเร่งแอลดอลคอนเดนเซชัน

กลไกการเกิดแอลดอลคอนเดนเซชันสามารถแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนปฏิกิริยาแอลดอล (aldol reaction) เป็นขั้นตอนที่จะควบแน่นกับระหว่างสารประกอบคาร์บอนิลกลายเป็นสารมัธยฐาน (intermediate) เรียกว่า สารประกอบคีโตนแอลกอฮอล์ (ketone alcohol compound) และขั้นตอนปฏิกิริยาดิไฮเดรชัน (dehydration) เป็นขั้นตอนจะเปลี่ยนสารประกอบคีโตนแอลกอฮอล์เป็นสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวโดยการดึงน้ำออก การเร่งแอลดอลคอนเดนเซชันสามารถใช้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดและเบส ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสทำให้เกิดปฏิกิริยาแอลดอลได้ดีกว่า ทำให้การเปลี่ยนของสารตั้งต้นที่สูง แต่ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นสารประกอบคีโตนแอลกอฮอล์มากกว่าสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัว แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดจะเกิดปฏิกิริยาดิไฮเดรชันได้ดีกว่าเบส ทำให้มีการเลือกจำเพาะสูงต่อของสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวสูง แต่ให้การเปลี่ยนของสารตั้งต้นที่ต่ำกว่า [17]

การเร่งแอลดอลคอนเดนเซชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสดังแสดงในรูปที่ 2.10 แบ่งออกเป็น 4 ขั้นตอน

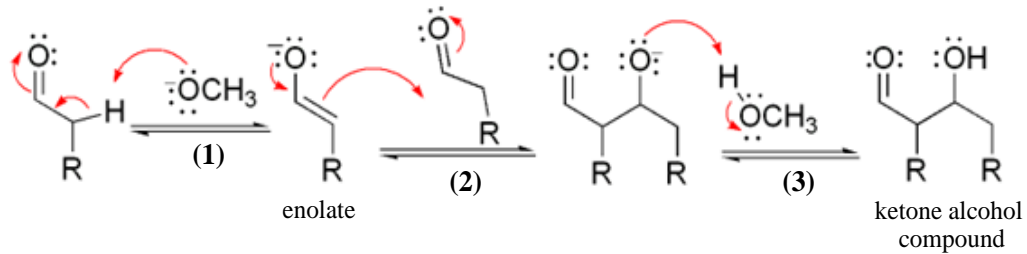
ขั้นตอนที่ 1 การเร่งปฏิกิริยาเริ่มจากตัวเร่งปฏิกิริยาเบสจะดึงแอลฟาไฮโดรเจนของสารประกอบแอลดีไฮด์หรือคีโตนเกิดเป็นอีโนเลตไอออน (enolate ion)

ขั้นตอนที่ 2 อีโนเลตไอออนเข้าทำปฏิกิริยาที่หมู่คาร์บอนิลของสารแอลดีไฮด์หรือคีโตนอีกโมเลกุล

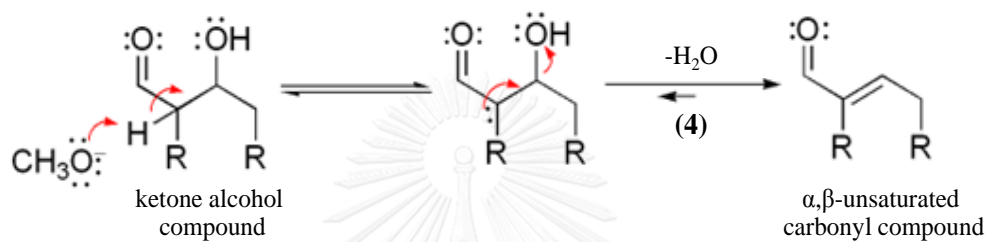
ขั้นตอนที่ 3 ตัวเร่งปฏิกิริยาเบสจะคืนไฮโดรเจน (deprotonation) จากขั้นตอนที่ 1 เกิดการจัดเรียงโมเลกุลใหม่เป็นสารประกอบคีโตนแอลกอฮอล์

ขั้นตอนที่ 4 เกิดปฏิกิริยาดิไฮเดรชัน โดยสารประกอบคีโตนแอลกอฮอล์จะถูกเบสเป็นดึงแอลฟาไฮโดรเจนเป็นอีโนเลตไอออน จัดเรียงโครงสร้างโมเลกุลเกิดการคายน้ำได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัว

## Base catalyzed aldol reaction



## Base catalyzed dehydration



รูปที่ 2.10 การเร่งแอลดอลคอนเดนชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส [18]

การเร่งแอลดอลคอนเดนชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดดังแสดงในรูปที่ 2.11 แบ่งออกเป็น 4 ขั้นตอน

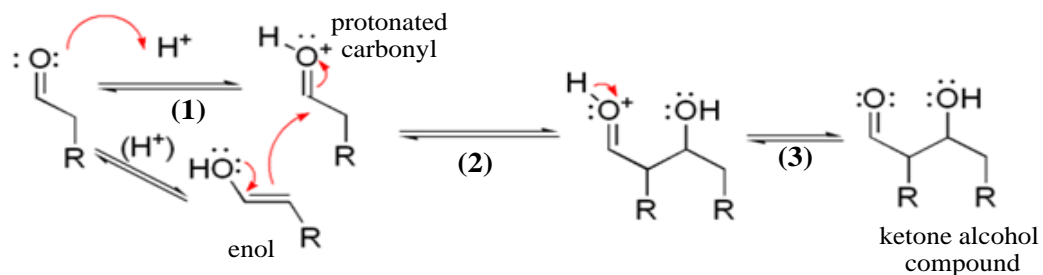
ขั้นตอนที่ 1 สารประกอบแอลดีไฮด์หรือคีโตนเกิดโปรโตเนชัน (protonation) ที่หมู่คาร์บอนิลได้ สารคาร์บอนิลที่ถูกโปรโตเนต (protonated carbonyl) หรือเกิดเป็นอินอลไอออน (enol ion) ก่อนค่อยเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นสารประกอบคาร์บอนิลที่ถูกโปรโตเนต

ขั้นตอนที่ 2 สารคาร์บอนิลที่ถูกโปรโตเนตทำปฏิกิริยาที่หมู่คาร์บอนิลของสารแอลดีไฮด์หรือคีโตนอีกโมเลกุล

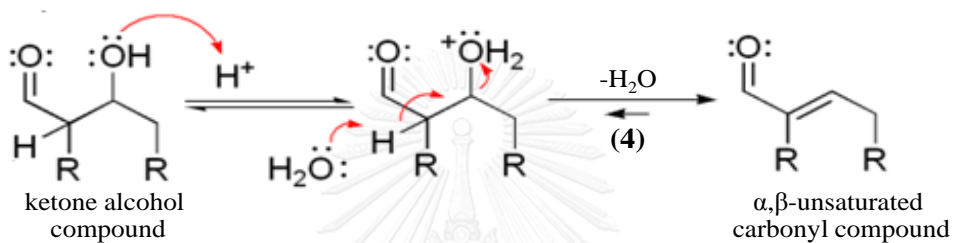
ขั้นตอนที่ 3 หลังจากการควบแน่นเกิดคีโตนโปรโตเนชัน (deprotonation) โดยการคืนโปรตอนแก่ตัวเร่งปฏิกิริยา ได้สารประกอบคีโตนแอลกอฮอล์

ขั้นตอนที่ 4 เกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยากรดให้โปรตอนแก่สารประกอบคีโตนแอลกอฮอล์ จัดเรียงโครงสร้างใหม่ เกิดการคายน้ำได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัว

### Acid catalyzed aldol reaction



### Acid catalyzed dehydration



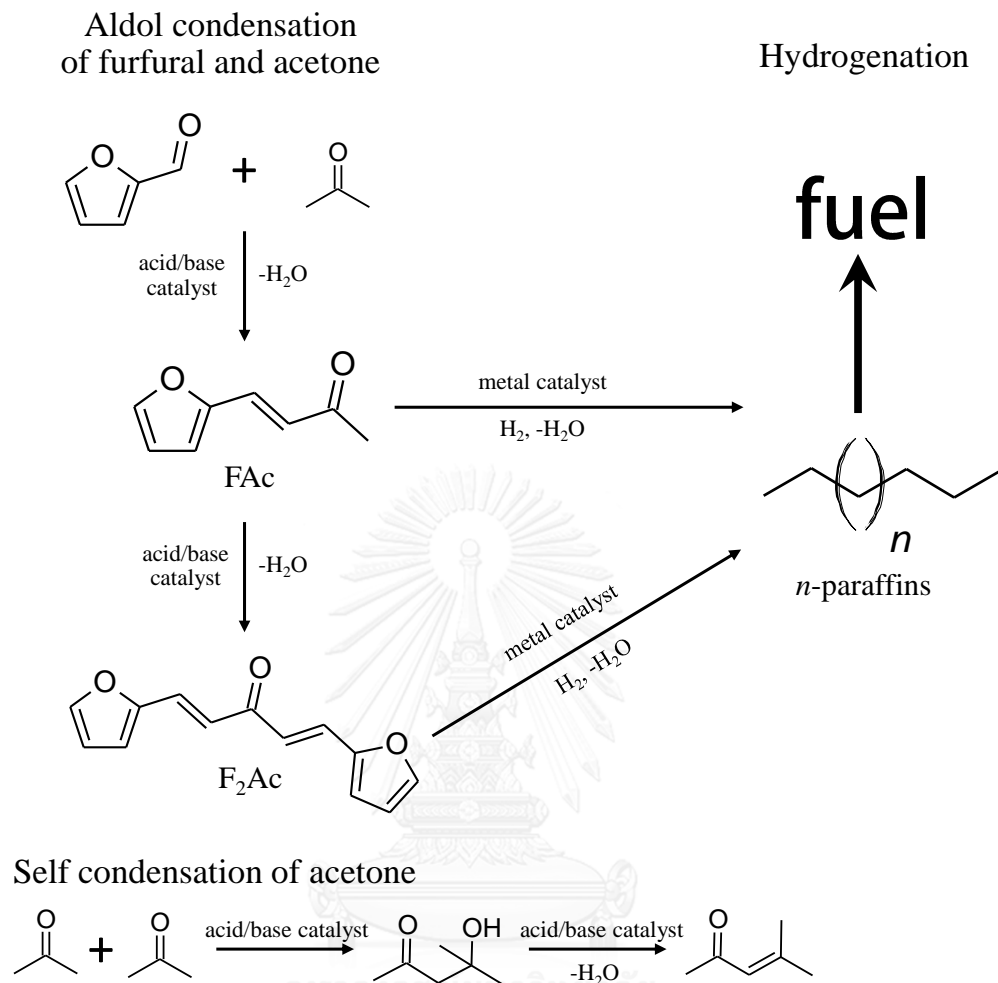
รูปที่ 2.11 การเร่งแอลดอลคอนเดนชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด [18]

#### 2.4.2 แอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟิวรัลสำหรับการสังเคราะห์เชื้อเพลิง

การสังเคราะห์เชื้อเพลิงจากแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟิวรัลและแอสีโตนเป็นการสังเคราะห์นอมัลพาราฟิน โดยการสังเคราะห์เชื้อเพลิงด้วยการกระบวนการนี้แบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน ได้แก่ ขั้นตอนแอลดอลคอนเดนเซชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดหรือเบสเพื่อสังเคราะห์สารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัว และขั้นตอนไฮโดรจิเนชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเพื่อเปลี่ยนสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวเป็นพาราฟิน ซึ่งกระบวนการนี้มีข้อดี คือ เฟอร์ฟิวรัลและแอสีโตนเป็นสารเคมีฐานชีวภาพที่สังเคราะห์ได้จากชีวมวล พาราฟินที่ได้สามารถนำไปใช้งานได้เลยโดยไม่ต้องผ่านการกลั่นลำดับส่วนเหมือนกับกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงจากปิโตรเลียม นอกจากนี้สามารถสังเคราะห์เชื้อเพลิงในช่วงอื่นได้โดยการเปลี่ยนชนิดของสารตั้งต้น

แอลดอลคอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์ฟิวรัลและแอสีโตนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดหรือเบส ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวที่มีจำนวนคาร์บอน 8 อะตอม (4-(2-furyl)-3-buten-2-on) หรือ FAc ผลิตภัณฑ์คาร์บอน 8 อะตอมนี้สามารถควบแน่นกับเฟอร์ฟิวรัลต่อได้ ผลิตภัณฑ์ที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่เป็นสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวที่มีจำนวนคาร์บอน 13 อะตอม (1,4-pentadien-3-en-2-on) หรือ F<sub>2</sub>Ac [19] นอกจากนั้น ยังมีปฏิกิริยาข้างเคียงเป็นแอลดอลคอนเดนเซชันของแอสีโตน (self-condensation) ซึ่งทำให้ได้ไดแอสีโตนแอลกอฮอล์ (4-hydroxy-4-methylpentan-2-on (DAA)) และเมสซิลอกไซด์ (4-methylpent-3-en-2-on (mesityl oxide)) เป็นผลิตภัณฑ์ ดังแสดงในรูปที่ 2.12 อย่างไรก็ตาม ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเกิดได้น้อย เนื่องจากแอสีโตนมีความไวต่อการปฏิกิริยาน้อยกว่าเฟอร์ฟิวรัล ทำให้แอลดอลคอนเดนเซชันระหว่างแอสีโตนกับแอสีโตนเกิดได้ช้ากว่าเฟอร์ฟิวรัลกับแอสีโตน

ไฮโดรจิเนชันของผลิตภัณฑ์จากแอลดอลคอนเดนเซชันทั้งสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวที่มีจำนวนคาร์บอน 8 และ 13 อะตอม (FAc และ F<sub>2</sub>Ac) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะภายใต้ความดันแก๊สไฮโดรเจนได้ผลิตภัณฑ์เป็นนอมัลพาราฟินสำหรับใช้เป็นเชื้อเพลิง ดังแสดงในรูปที่ 2.12 นอกจากนี้ยังสามารถสังเคราะห์พาราฟินโซ่กิ่งได้จากปฏิกิริยาไฮโดรไอโซเมอไรเซชันของสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัว โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสองหน้าที่ (bifunctional catalyst) ที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับกรด เช่น Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Pd/zeolite Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เป็นต้นภายใต้ความดันแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งตำแหน่งกัมมันต์โลหะจะเร่งปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันและไฮโดรจิเนชัน (dehydrogenation and hydrogenation) และตำแหน่งกรดจะเร่งปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน/แตกตัว (isomerization/cracking) [20] ซึ่งขั้นตอนของปฏิกิริยาไฮโดรไอโซเมอไรเซชันจะสามารถเปลี่ยนจากสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวกลายเป็นพาราโซ่กิ่ง



รูปที่ 2.12 การสังเคราะห์เชื้อเพลิงคุณภาพสูงจากเฟอร์ฟิวรัลและแอซีโตนผ่านปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันและไฮโดรจิเนชัน

## 2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับแอลกอฮอล์คอนเดนเซชัน

### 2.5.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดกรดและเบส

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (homogeneous catalyst) ชนิดกรดและเบสที่นิยมในแอลกอฮอล์คอนเดนเซชัน ได้แก่ กรดซัลฟิวริก กรดไฮโดรคลอริก (hydrochloric acid) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (potassium hydroxide) และโซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide) เป็นต้น โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มีตำแหน่งการเร่งปฏิกิริยาชัดเจนซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ในวัฏภาคเดียวกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ จึงมีส่วนช่วยลดข้อจำกัดในการแพร่ของสารตั้งต้น ดังนั้นสารตั้งต้นจึงสามารถถูกเร่งปฏิกิริยาได้ทุกทิศทาง เป็นผลให้การเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว อย่างไรก็ตาม แอลกอฮอล์คอนเดนเซชันจะนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสมากกว่าชนิดกรด เนื่องจากการใช้กรดเร่งแอลกอฮอล์คอนเดนเซชันเกิดน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง [21] อีกทั้งการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดจำเป็นต้องใช้ถังปฏิกรณ์ที่ทำจากโลหะชนิดพิเศษ เนื่องจากเกิดปัญหาการกัดกร่อนบริเวณผิวของถังปฏิกรณ์ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา

อย่างไรก็ตามข้อเสียสำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์คือ การแยกตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาละลายเป็นเนื้อเดียวกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ [22] จึงจำเป็นต้องเพิ่มขั้นตอนการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้น้ำล้างซึ่งเป็นกระบวนการที่นิยม แต่ทำให้เกิดน้ำเสียปริมาณมากและเสียค่าใช้จ่ายสูงในการบำบัดน้ำเสียดังกล่าว ซึ่งส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ถ้าใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ที่เป็นโลหะ ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถกัดกร่อน (corrosion) ที่ท่อหรือเครื่องปฏิกรณ์ได้ ทำให้ต้องใช้เวลาในการสร้างอุปกรณ์ที่มีทนทานมากยิ่งขึ้น และการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ทำได้ยาก (reusability) [23]



## 2.5.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

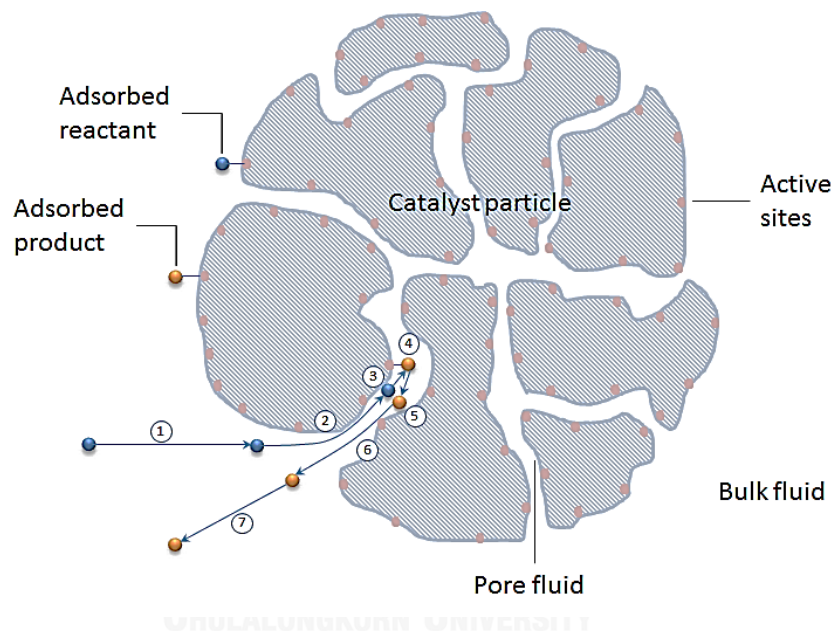
ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalyst) สำหรับแอลคอคอนเดนเซชันสามารถใช้ได้ทั้งชนิดกรดและเบส หรือชนิดที่มีทั้งกรดและเบส ได้แก่ ซีโอไลต์ อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ (aluminium hydroxide) อะลูมินา (aluminium oxide) แมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ (magnesium hydroxide) แมกนีเซียมออกไซด์ (magnesium oxide) และโลหะผสมออกไซด์ (mixed metal oxides) เป็นต้น ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่เหมาะสมในแอลคอคอนเดนเซชันนี้ควรมีพื้นที่ผิวสูง มีสมบัติทั้งกรดและเบสในตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจาก ตำแหน่งเบสสามารถเร่งปฏิกิริยาในขั้นตอนแอลคอลลได้ดีกว่ากรด ขณะที่ตำแหน่งกรดมีกัมมันตภาพ (activity) สูงกว่าในขั้นตอนดีไฮเดรชัน นอกจากนี้ ความแรงของกรดและเบสต้องไม่แรงจนเกินไป เพราะจะส่งผลให้สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ถูกดูดซับไว้บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินที่แข็งแรงและก่อให้เกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

การเร่งปฏิกิริยาแอลคอคอนเดนเซชันจะเกิดขึ้นที่ตำแหน่งกัมมันต์ที่อยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งมีทั้งขั้นตอนทางกายภาพและเคมี ดังนั้น สามารถจำแนกกลไกการเกิดปฏิกิริยาและการแพร่ (diffusion) บนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ ดังแสดงในรูปที่ 2.13 แบ่งได้เป็น 7 ขั้นตอน

1. สารตั้งต้นเคลื่อนที่จากของภายนอกไปยังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาหรือการแพร่ โดยอาศัยความแตกต่างของความเข้มข้นเป็นแรงเคลื่อน (driving force)
2. ตัวเร่งปฏิกิริยามีโครงสร้างลักษณะรูพรุน สารตั้งต้นจะแพร่เข้าสู่รูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา (intraparticle diffusion) โดยอาศัยความแตกต่างของความเข้มข้นเป็นแรงเคลื่อน
3. เมื่อสารตั้งต้นแพร่ไปถึงตำแหน่งกัมมันต์ (active sites) ของตัวเร่งปฏิกิริยา สารตั้งต้นจะถูกดูดซับบนตำแหน่งกัมมันต์ด้วยพันธะเคมีหรือเกิดการดูดซับทางเคมี (chemisorption)
4. สารตั้งต้นที่ถูกดูดซับบนตำแหน่งกัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยาจะสามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีกับสารตั้งต้นอื่นหรือตำแหน่งกัมมันต์ข้างเคียงได้เป็นสารผลิตภัณฑ์ การดูดซับสารตั้งต้นลงตำแหน่งกัมมันต์ต้องไม่เป็นพันธะทางเคมีที่มีความแข็งแรงมากเกินไป เพราะจะทำให้สารตั้งต้นเคลื่อนที่ไปเกิดปฏิกิริยาได้ยาก ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลง ขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนที่ควบคุมอัตราการเกิดปฏิกิริยา (rate determined step)
5. เมื่อเกิดสารผลิตภัณฑ์จะหลุดออกจากตำแหน่งกัมมันต์ หรือการคาย (desorption) ขั้นตอนนี้เกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อปฏิกิริยาการดูดซับของสารตั้งต้นอยู่ในภาวะสมดุล

6. การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์ออกสู่พื้นผิวด้านนอกตัวเร่งปฏิกิริยา โดยภายในรูพรุนจะมีความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์สูงกว่าพื้นผิวด้านนอกตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นการแพร่ของสารผลิตภัณฑ์สามารถเกิดขึ้นได้เองด้วยแรงเคลื่อนเช่นเดียวกับขั้นตอนที่ 1 และหากปฏิกิริยาเกิดไม่สมบูรณ์จะมีสารตั้งต้นแพร่ออกมาด้วย

7. การถ่ายโอนมวลของสารผลิตภัณฑ์จากพื้นผิวด้านนอกตัวเร่งปฏิกิริยามานชั้นของสารตั้งต้นที่ปกคลุมตัวเร่งปฏิกิริยาไปยังภายนอก โดยอาศัยความแตกต่างของความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์เป็นแรงเคลื่อน



รูปที่ 2.13 ภาพจำลองขั้นตอนต่างๆ ในการเร่งปฏิกิริยาแบบวิธีพ่นคู่

## 2.6 เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์

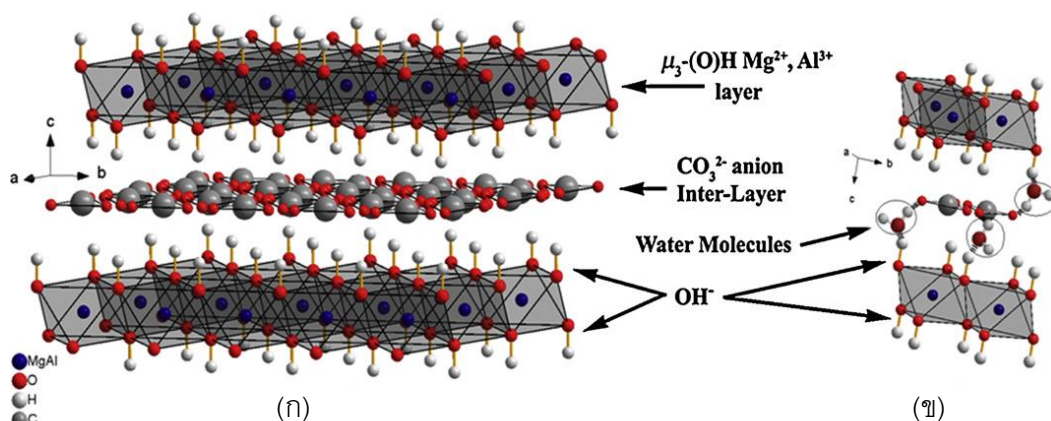
เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ (layered double hydroxide) สังเคราะห์ครั้งแรกในระดับห้องปฏิบัติการในปี ค.ศ. 1942 เมื่อ Feithnecht ทำการผสมสารละลายเกลือไนเตรทของโลหะแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมกับสารละลายเบส โดยในขณะนั้นยังไม่สามารถวิเคราะห์หาโครงสร้างที่แน่ชัดได้ จนกระทั่งในปี ค.ศ. 1960 Almann และ Taylor ทำการศึกษาลักษณะโครงสร้างของของแข็งที่ได้นี้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction (XRD)) พบว่าเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ประกอบด้วยชั้นของโลหะไฮดรอกไซด์ที่มีประจุเป็นบวกจัดเรียงซ้อนกัน โดยมีแอนไอออน (anion) และโมเลกุลของน้ำอยู่ภายในช่องว่างระหว่างชั้น (interlayer spacing) เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่พบประกอบด้วยแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์คาร์บอเนต มีสูตรทางเคมี คือ  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$  ซึ่งมีคาร์บอเนตเป็นแอนไอออน (anion) ภายในช่องว่างระหว่างชั้น [8, 24]

เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์มีสูตรโครงสร้างทั่วไป คือ  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{m-})_{x/m} \cdot nH_2O$  (รูปที่ 2.14) โดย  $M^{2+}$  คือ แคทไอออน (cation) ประจุสองบวก เช่น  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  และ  $Cd^{2+}$

$M^{3+}$  คือ แคทไอออนประจุสามบวก เช่น  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$  และ  $Y^{3+}$

$A^{m-}$  คือ แอนไอออน เช่น  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_3^-$ ,  $IO_3^-$ ,  $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $WO_4^{2-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ,  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  หรือสารประกอบอินทรีย์อื่น

$x$  คือ อัตราส่วนโดยโมลของ  $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$  และ  $n$  คือ จำนวนโมเลกุลของน้ำที่อยู่ในช่องว่างระหว่างชั้นของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์



รูปที่ 2.14 (ก) โครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ และ (ข) การยึดเหนี่ยวภายในช่องว่างระหว่างชั้นโดยโมเลกุลน้ำเกิดพันธะไฮโดรเจนกับหมู่คาร์บอเนต [8]

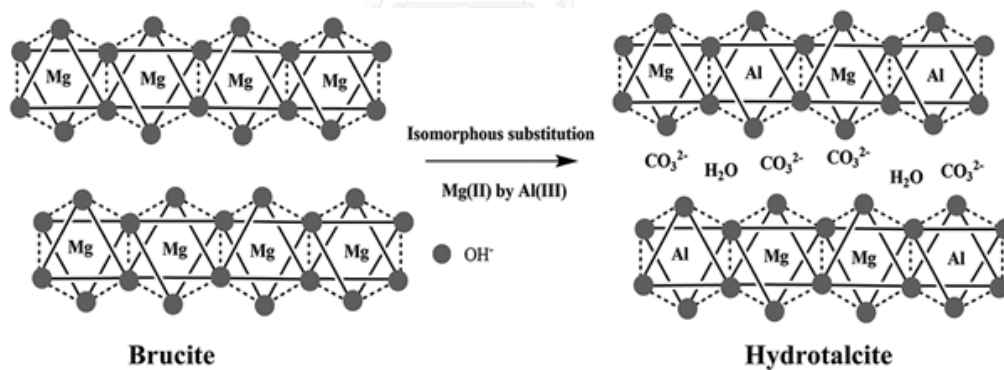
เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์มีหลายชนิดขึ้นกับชนิดของแคทไอออนสองและสามบวก ชนิดของแอนไอออน และอัตราส่วนโดยโมลของโลหะ ซึ่งเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์มีชื่อเรียกแตกต่างกัน ดังตัวอย่างในตารางที่ 2.4 เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์มีวิธีการเตรียมหลายวิธี เช่น วิธีการตกตะกอนร่วม (co-precipitation method) วิธีโซลเจล (sol-gel method) และวิธียูเรีย (urea method) ซึ่งวิธีการตกตะกอนร่วมจะเป็นวิธีการเตรียมที่นิยมที่สุด เนื่องจากขั้นตอนการเตรียมที่ง่าย เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์มีความเป็นผลึกสูง สามารถขยายขนาด (scale-up) ได้ง่าย [24]

ตารางที่ 2.4 ชื่อและสูตรโครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์

Name	Chemical formula
Brucite	$Mg(OH)_2$
Gibbsite	$Al(OH)_3$ monoclinic
Hydrotalcite	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$
Manasseite	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$
Pyroaurite	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4.5H_2O$
Sjögrenite	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4.5H_2O$
Stichtite	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$
Barbertonite	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$
Takovite	$Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot OH \cdot 4H_2O$
Reevesite	$Ni_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$
Desautelsite	$Mg_6Mn_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$
Hydrocalumite	$Ca_6Al_2(OH)_{12}(CO_3)_{2.2} OH_{1.56} \cdot 4.76H_2O$

### 2.6.1 แมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์

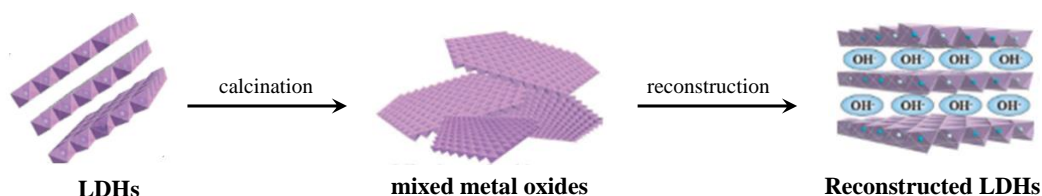
แมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ (Mg-Al layered double hydroxide) หรือไฮโดรทัลไซต์ (Hydrotalcite) มีสูตรทางเคมี  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$  มีโครงสร้างตั้งต้นจากชั้นของโลหะแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ ( $Mg(OH)_2$ ) หรือชั้นบรูไซต์ (brucite layer) ที่มีการจัดเรียงโครงสร้างแบบทรงสี่หน้า (octahedral) ของ  $Mg^{2+}$  กับ  $OH^-$  เมื่อบางตำแหน่งของ  $Mg^{2+}$  ถูกแทนที่ด้วย  $Al^{3+}$  เกิดเป็นชั้นแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ ( $Mg-Al-(OH)_x$ ) ทำให้เกิดประจุบวกเกินขึ้นมาหนึ่งประจุจึงต้องมีการดุลประจุด้วยแอนไอออนซึ่งโดยทั่วไปคือ  $CO_3^{2-}$  และน้ำรวมตัวกันอยู่ที่ช่องว่างระหว่างชั้นโดยยึดเหนี่ยวกับชั้นโลหะไฮดรอกไซด์ด้วยพันธะไฮโดรเจน (hydrogen bond) [24-25] ดังแสดงในรูปที่ 2.15 เมื่อเผา Mg และ Al เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่อุณหภูมิสูงประมาณ 500 องศาเซลเซียส ส่งผลให้แอนไอออน น้ำ และหมู่ไฮดรอกไซด์ในช่องว่างระหว่างชั้นถูกกำจัดออก ทำให้เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ไม่สามารถคงโครงสร้างไว้ได้จึงเกิดการแตกหักและพังทลายกลายเป็นโลหะออกไซด์ผสม ซึ่งมีข้อดีคือ มีสมบัติเป็นกรดและเบส มีผลึกของโลหะออกไซด์ผสมของ Mg-Al (Mg-Al mixed oxides) จะมีขนาดเล็กมาก ทำให้มีพื้นที่ผิวสูง



รูปที่ 2.15 โครงสร้างของบรูไซต์และไฮโดรทัลไซต์

เมื่อโลหะออกไซด์ผสมของ Mg-Al สัมผัสน้ำหรือความชื้นที่มีแอนไอออนจะสามารถคืนโครงสร้าง (reconstruction) กลับไปเป็น Mg และ Al เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์อีกครั้ง เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า การจดจำรูป (memory effect) [24] ดังแสดงในรูปที่ 2.16 ซึ่งการคืนโครงสร้างเป็นวิธีการที่สำคัญสำหรับดัดแปร (modification) โครงสร้างและสมบัติทางกายภาพและเคมีของ Mg และ Al เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ให้เหมาะสมต่อการใช้งาน เช่น การเพิ่มขนาดของช่องว่างระหว่างก๊ว

เปลี่ยนสมบัติทางเคมีจากโลหะออกไซด์ผสมที่มีความเป็นกรดและเบสชนิดลิวอิส (Lewis acids and base) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตำแหน่งเบสบรอนสเตส (brønsted base)



รูปที่ 2.16 ปฏิกิริยาการฟื้นคืนรูปของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์

## 2.6.2 ประโยชน์ของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์

ในปัจจุบัน เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ถูกนำมาประยุกต์ใช้งานด้านต่างๆ อย่างแพร่หลาย เนื่องจากลักษณะสมบัติเด่นของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ ได้แก่

1. สังเคราะห์ได้ง่ายและราคาถูก
2. มีพื้นที่ผิวสูงเมื่อผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า 400 องศาเซลเซียส
3. มีสมบัติทั้งกรดและเบสเมื่อผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า 400 องศาเซลเซียส
4. ช่องว่างระหว่างชั้นสามารถปรับแต่งได้โดยการเปลี่ยนชนิดของแอนไอออน
5. มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนที่ดี
6. มีความสามารถคืนกลับของโครงสร้างจากโลหะออกไซด์กลับไปเป็นเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ หลังจากเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า 400 องศาเซลเซียส

การนำเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์สามารถไปใช้งานได้ 3 หน้า ที่ ดังนี้

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบส (heterogeneous basic catalyst) ในปฏิกิริยาต่างๆ [8, 23-24] ดังแสดงในตารางที่ 2.5
2. ตัวรองรับ (support) ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ziegler-Natta และ  $\text{CeO}_2$  [26]
3. ตัวดูดซับ (adsorbent) คลอไรด์ไอออน ( $\text{Cl}^-$ ) สารอินทรีย์ และสารอนินทรีย์ต่างๆ ในน้ำเสีย [23]

**ตารางที่ 2.5** ตัวอย่างปฏิกิริยาที่ใช้โลหะผสมออกไซด์ของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Material	Reaction
$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	dehydrogenation, aldol condensation, oxidation, transesterification
$Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot OH \cdot 4H_2O$	hydrogenation, dealkylation, reforming
$Ni_3Mg_3Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot OH \cdot 4H_2O$	dehydrogenation, oxidation
$Cu_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	hydrogenation, isomerization
$Cu_3Zn_3Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	reforming, water-gas shift

### 2.6.3 การใช้โลหะออกไซด์ผสมของแมกนีเซียมและอะลูมิเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชัน

Mg-Al เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์เมื่อถูกเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า 400 องศาเซลเซียส จะเปลี่ยนเป็นโลหะออกไซด์ผสมของ Mg-Al ซึ่งเหมาะสมในการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของแอลดอลคอนเดนเซชัน เพราะโลหะออกไซด์ของ Mg-Al ผสมที่ได้มีผลึกขนาดเล็ก ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยามาก และข้อดีสำคัญคือมีสมบัติความเป็นกรด-เบส โดยตำแหน่งเบสมีความสำคัญในการเร่งปฏิกิริยาแอลดอล และตำแหน่งกรดทำหน้าที่ในปฏิกิริยาการดีไฮเดรชัน ซึ่งทั้งสองปฏิกิริยานี้เป็นขั้นตอนสำคัญในการเกิดแอลดอลคอนเดนเซชัน ในที่นี้จะขอยกตัวอย่างการเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์พิวรัลกับแอสีโตนโดยใช้โลหะออกไซด์ผสม ดังแสดงในรูปที่ 2.17 ซึ่งสามารถแบ่งได้เป็น 5 ขั้นตอน ดังนี้

1. แอสีโตนและเฟอร์พิวรัลที่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (lone-pair electron) ที่หมู่คาร์บอนิล (C=O) ของสารตั้งต้นทั้งสองจึงถูกดูดซับบนตำแหน่งกรด ( $A^+$ )

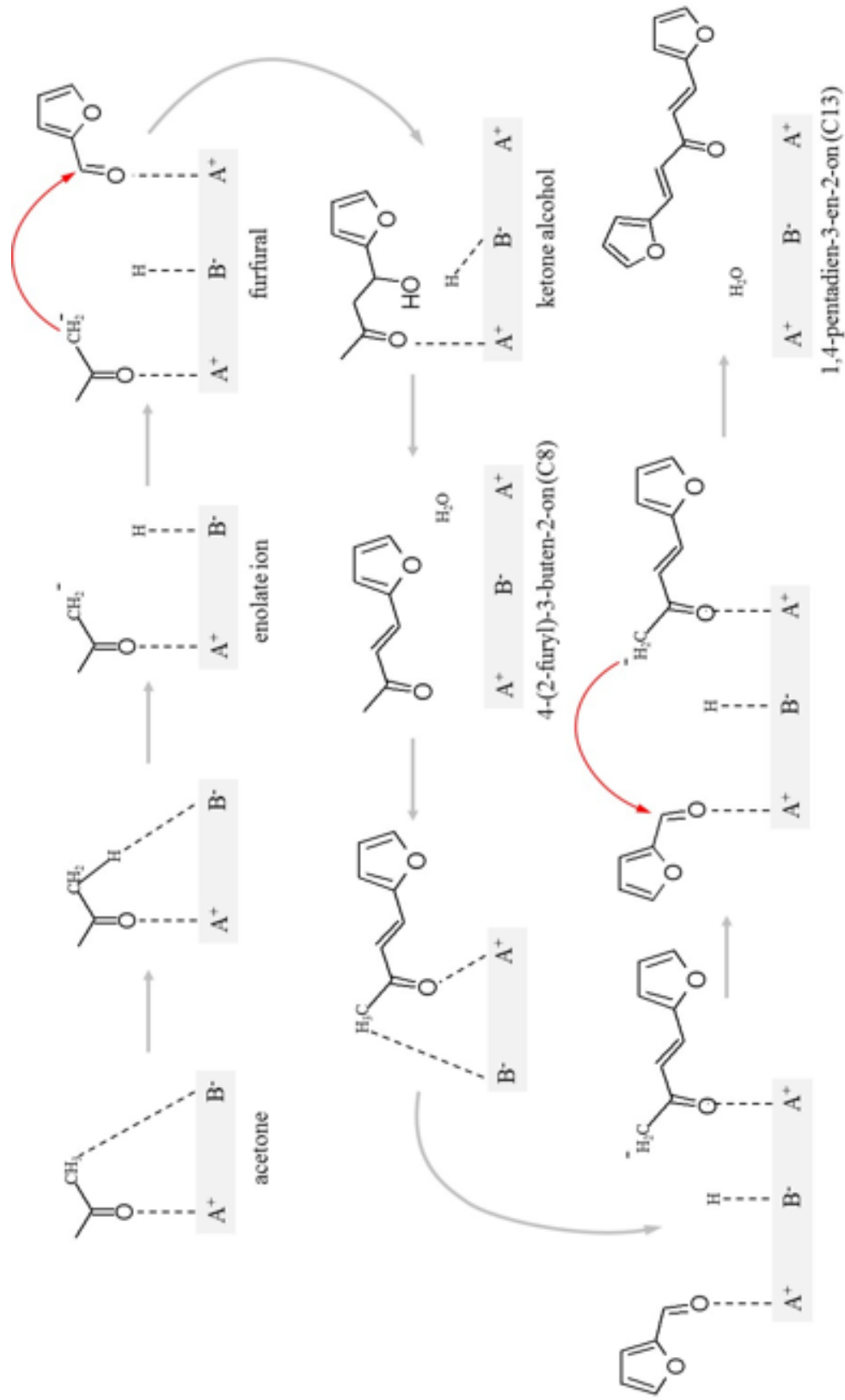
2. ตำแหน่งเบส (B) ของตัวเร่งปฏิกิริยาดึงแอลฟาไฮโดรเจนจากแอสีโตนเกิดเป็นอีโนเลตไอออนของแอสีโตน

3. อีโนเลตไอออนเข้าทำปฏิกิริยาที่หมู่คาร์บอนิลของเฟอร์พิวรัลที่ถูกดูดซับบนตำแหน่งกรดข้างเคียง จัดเรียงโครงสร้างใหม่ได้สารประกอบคีโตนแอลกอฮอล์ จากนั้น ไฮโดรเจนที่อยู่ตำแหน่งเบสจะเข้าทำปฏิกิริยาที่หมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ของสารประกอบคีโตนแอลกอฮอล์ ได้สารประกอบคาร์บอนิลไม่มีอิมตัวที่มีคาร์บอน 8 อะตอม (4-(2-furyl)-3-buten-2-on (C8)) และน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง

4. C8 ที่เกิดขึ้นสามารถเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันต่อไปได้ โดยถูกดูดซับบนตำแหน่งกรดและเกิดเป็นอีโนเลตไอออนผ่านการดึงแอลฟาไฮโดรเจนด้วยตำแหน่งเบส จากนั้นอีโนเลตไอออนของ C8 เข้าทำปฏิกิริยากับเฟอร์พิวรัล จัดเรียงโครงสร้างใหม่ได้สารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวที่มีคาร์บอน 13 อะตอม (1,4-pentadien-3-en-2-on (C13)) กับน้ำ ขั้นตอนที่เกิดขึ้นคล้ายคลึงกับขั้นตอนที่ 3 อย่างไรก็ตาม C13 ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันต่อไปได้ เนื่องจากไม่มีตำแหน่งแอลฟาไฮโดรเจนหลงเหลืออยู่

ในปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์พิวรัลกับแอซีโตน จะมีปฏิกิริยาข้างเคียงคือปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันด้วยตัวเอง (self-condensation) ของแอซีโตน ซึ่งขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาคลายคลึงกับขั้นตอนที่ 3 อีโนเลตไอออนของแอซีโตนเข้าทำปฏิกิริยาหมู่คาร์บอนิลของแอซีโตนอีกโมเลกุลที่ถูกดูดซับบนตำแหน่งกรดข้างเคียง จัดเรียงโครงสร้างใหม่ได้สารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวที่มีคาร์บอน 6 อะตอม (diacetone alcohol และ mesityl oxide) แต่เฟอร์พิวรัลไม่สามารถเกิดแอลดอลคอนเดนเซชันด้วยตัวเองได้ เนื่องจากไม่มีตำแหน่งแอลฟาไฮโดรเจน





รูปที่ 2.18 ปฏิกริยาแอลดอลคอนเดนเซนชันของเพอร์ฟิวรัลและเอซีโตนบนโลหะออกไซด์ผสม

## 2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Hora และคณะ [26] ศึกษาปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟิวรัลและแอสีโตนโดยใช้ Mg-Al เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ LDH และโลหะผสมออกไซด์ของ Mg-Al เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อผลิตสารโมเลกุลใหญ่สำหรับใช้เป็นองค์ประกอบในน้ำมันเชื้อเพลิง MgAl LDH ที่ใช้ในปฏิกิริยาถูกเตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วมอยู่ในช่วงอัตราส่วนโดยโมลของ Mg : Al เท่ากับ 2:1 ถึง 4:1 และอุณหภูมิที่ใช้ในปฏิกิริยาในช่วง 20 ถึง 100 องศาเซลเซียส ซึ่ง MgAl LDH นี้จะถูกเผาแล้วนำไปรีไฮเดรต (rehydrate) เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวที่มีจำนวนคาร์บอน 8 และ 13 อะตอม ภาวะที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยา คือ โลหะผสมออกไซด์ของ Mg-Al ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Mg : Al เท่ากับ 3:1 และอุณหภูมิที่ใช้ในปฏิกิริยา 100 องศาเซลเซียส เพราะในช่วงอุณหภูมิต่ำ (20-50 องศาเซลเซียส) ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นสารจำพวกคีโตนแอลกอฮอล์เป็นหลักและเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียง แต่ในช่วงอุณหภูมิสูงปริมาณสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวที่มีจำนวนคาร์บอน 8 และ 13 อะตอม เพิ่มสูงขึ้น

Faba และคณะ [19] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมกับแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟิวรัลและแอสีโตนโดยใช้ MgZr LDH และ MgAl LDH ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Mg : Zr และ Al (Mg/(Zr+Al)) เท่ากับ 3:1 ที่อยู่รูปของโลหะผสมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้อัตราส่วนโดยโมลของเฟอร์ฟิวรัลต่อแอสีโตนเท่ากับ 1:1 ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง และศึกษาถึงคุณสมบัติกายภาพและเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งพบว่า โลหะผสมของ Mg-Al มีความเป็นผลึกมากที่สุด จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค N<sub>2</sub> adsorption-desorption, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) และ Temperature-programmed desorption ของ CO<sub>2</sub> และ NH<sub>3</sub> (CO<sub>2</sub>-และ NH<sub>3</sub>-TPD) ทราบว่า โลหะผสมออกไซด์ของ MgZr มีตำแหน่งเบสปานกลางมากที่สุด ซึ่งตำแหน่งนี้เป็นตำแหน่งที่เกิดแอลดอลคอนเดนเซชัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณของตำแหน่งเบสปานกลางมากยิ่งขึ้นเร่งปฏิกิริยาได้ดี ซึ่งโลหะผสมออกไซด์ของ MgZr สามารถเปลี่ยนเฟอร์ฟิวรัลได้ 81.4% และให้การเลือกจำเพาะของสารประกอบคาร์บอนิลที่มีจำนวนคาร์บอน 13 อะตอม ได้ 61.5% และยังทดสอบการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา (reusability) เมื่อลองใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซ้ำ พบว่าการเลือกจำเพาะของสารประกอบคาร์บอนิลที่มีจำนวนของคาร์บอน 13 อะตอมลดลง เกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยาสูญเสียสภาพ (deactivation) เนื่องจากการอุดตัน (cogging) ของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่ยึดเกาะบนตัวเร่งปฏิกิริยา

Faba และคณะ [27] ศึกษาปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันและไฮโดรจิเนชันที่เกิดขึ้นพร้อมกันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เร่งได้ทั้ง 2 ปฏิกิริยา (bi-functional catalysts) โดยใช้สารตั้งต้นเป็นเฟอร์ฟิวรัลและแอสีโตนซึ่งผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ต้องการคือ นอร์มัลพาราฟินที่มีจำนวนคาร์บอน 13 อะตอม โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสองหน้าที่ ได้แก่ Pd/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ Pd/MgO-ZrO<sub>2</sub> เตรียมด้วยวิธีอิมเพรกเนชันโดยปฏิกิริยาถูกแบ่งออกเป็นสองขั้นตอน ช่วงแรกเป็นปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันซึ่งภาวะที่เหมาะสม ได้แก่ ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ความดัน 10 บาร์ ในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ตามด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันซึ่งภาวะที่เหมาะสม ได้แก่ อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ความดัน 44 บาร์ ในบรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนเป็นเวลา 8 ชั่วโมง จากการทดลองพบว่า Pd/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเปลี่ยนเฟอร์ฟิวรัลให้เป็นผลิตภัณฑ์นอร์มัลพาราฟินที่มีจำนวนคาร์บอน 13 อะตอม ได้มากที่สุดและให้การเลือกจำเพาะมากที่สุดเช่นกัน

Abelló และคณะ [28] ศึกษาการเผาและการรีไฮเดรชันของไฮโดรทัลไซต์ (hydrotalcite, Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>16</sub>·4H<sub>2</sub>O) เพื่อใช้ในแอลดอลคอนเดนเซชันของแคมโฟเลนิกแอลดีไฮด์ (campholenic aldehyde) และเมทิลเอทิลคีโตน ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Infrared spectroscopy (IR) และ TPD ของ CH<sub>3</sub>CN และ CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> จากการวิเคราะห์ตำแหน่งเบสอ่อนหรือหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นตำแหน่งเร่งปฏิกิริยาซึ่งจากเทคนิค CH<sub>3</sub>CN-TPD ไฮโดรทัลไซต์ที่ถูกรีไฮเดรตจะมีปริมาณตำแหน่งเบสมากกว่า แสดงว่ามีตำแหน่งเบสเข้าถึงเพื่อเกิดปฏิกิริยาได้มากกว่า ไฮโดรทัลไซต์จะถูกเผาแล้วรีไฮเดรต เพราะการเผาจะกำจัดสารอินทรีย์และน้ำที่อยู่ภายในช่องว่างระหว่างชั้นออกและการรีไฮเดรตจะเติมช่องว่างระหว่างชั้นด้วยหมู่ไฮดรอกซิลจากโมเลกุลน้ำ ทำให้ช่องว่างแคบลงส่งผลให้โครงสร้างจะมีขนาดเล็กลง พื้นที่ผิวจึงเพิ่มขึ้น และมีการเปลี่ยนตำแหน่งเบสจากเลวิสเบสเป็นบรอนสเตดเบส ซึ่งตำแหน่งบรอนสเตดเบสนี้เป็นเบสที่มีความเหมาะสมในการเกิดแอลดอลคอนเดนเซชัน และปฏิกิริยาใช้อัตราส่วนโดยโมลของแคมโฟเลนิกแอลดีไฮด์ต่อเมทิลเอทิลคีโตนได้แก่ 1:5 และ 1:15 อุณหภูมิที่ใช้ในปฏิกิริยา 25 ถึง 60 องศาเซลเซียส และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมของ Mg-Al 0.3 กรัม ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีหลายไอโซเมอร์แต่ผลิตภัณฑ์หลักเป็นสารประกอบคาร์บอนิลไซกิงไมอิมตัว (75%) เนื่องจากหมู่เมทิลีน (-CH<sub>2</sub>-) ของเมทิลเอทิลคีโตนจะสามารถเกิดเป็นอีโนเลตไอออนได้ดีกว่าการดึงแอลฟาไฮโดรเจนจากหมู่เมทิล (-CH<sub>3</sub>)

### บทที่ 3

#### วิธีดำเนินการวิจัย

#### 3.1 สารเคมี

##### 3.1.1 สารเคมีในการสังเคราะห์แมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์

1. แมกนีเซียมไนเตรท (magnesium nitrate hexahydrate:  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , AR grade, Qrec)
2. อะลูมิเนียมไนเตรท (aluminum nitrate nonahydrate:  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , AR grade, Sigma Aldrich)
3. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide: NaOH, AR grade, Qrec)
4. โซเดียมคาร์บอเนต (sodium carbonate:  $Na_2CO_3$ , AR grade, Qrec)
5. ยูเรีย (urea:  $CH_4N_2O$ , AR grade, Sigma Aldrich)
6. น้ำกลั่น (deionized water)

##### 3.1.2 สารเคมีในการศึกษาแอลดอลคอนเดนเซชัน

1. เฟอร์ฟูรัล (furfural:  $C_5H_4O_2$ , AR grade 99%, Sigma Aldrich)
2. 2-บิวทาโนน (2-butanone or methyl ethyl ketone:  $C_4H_8O$ , AR grade, Qrec)
3. แก๊สไนโตรเจน ( $N_2$ , 99.99%, Linde)

##### 3.1.3 สารเคมีในการศึกษาไฮโดรไอโซเมอไรเซชัน

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมบนอะลูมินา (1 wt% Pt/ $Al_2O_3$ , Sigma Aldrich)
2. แก๊สไฮโดรเจน ( $H_2$ , 99.99%, Linde)

##### 3.1.4 สารเคมีในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากแอลดอลคอนเดนเซชัน

1. เอ็น-เมทิล-เอ็น-ไตรเมทิลซิลิลไตรฟลูออโรอะซิเตอโรเอเซตามิโด (N-methyl-N-(trimethylsilyl) trifluoroacetamide (MSTFA):  $C_6H_{12}SiF_3NO$ , GC grade, Sigma Aldrich)
2. เมทิลอันเดคาโนเอต (methyl undecanoate:  $C_{12}H_{24}O_2$ , GC grade, Sigma Aldrich)
3. 1,4-ไดออกเซน (1,4-dioxane:  $C_4H_8O_2$ , GC grade, Fisher Scientific)

### 3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้

1. ปีกเกอร์ (beaker)
2. กรวยหยด (dropping funnel)
3. ขวดก้นกลมสามคอ (three-neck round-bottom flask)
4. คอนเดนเซอร์ไ้้กระเปราะ (Ailhn condenser)
5. ขวดเทฟลอน (Teflon bottle)
6. แท่งกวนแม่เหล็ก (magnetic bar)
7. กระจกตวง (graduated cylinder)
8. หลอดหยด (dropper)
9. ขวดลดความดัน (suction flask) และกรวยบุชเนอร์ (Buchner funnel)
10. กระดาษกรอง (filter paper)
11. กระดาษลิตมัส (litmus paper)
12. กระจกนาฬิกา (watch glass)
13. หลอดฉีดยา (syringe) และตัวกรอง (nylon syringe filter)
14. ออโต้ปิเปต (autopipette)
15. ขวดปริมาตร (vial)
16. ขวดวัดปริมาตร (volumetric flask)
17. ถ้วยกระเบื้องทนความร้อน (crucible)
18. เครื่องชั่งสาร (analytical balance)
19. เครื่องวัดกรด-เบส (pH meter)
20. โถปลอดความชื้น (desiccator)
21. เครื่องปฏิกรณ์ออโตเคลฟ (autoclave reactor)
22. อ่างน้ำมันซิลิโคน (silicone oil bath)
23. เครื่องกวนสารให้ความร้อน (hotplate stirrer) และเทอร์โมคัปเปิล (thermocouple)
24. เครื่องปั่นเหวี่ยง (centrifuge)
25. ปั๊มดูดอากาศ (aspirator pump)
26. ตู้อบไฟฟ้า (electric oven)
27. เตาเผาความร้อนสูง (muffle furnace)

### 3.3 การเตรียมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์

#### 3.3.1 การเตรียม MgAl LDH ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

ขั้นตอนการเตรียมดังแสดงในรูปที่ 3.1 ดังนี้

(1) เตรียมสารละลายโลหะผสมระหว่าง  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  กับ  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  ในอัตราส่วนโดยโมลที่คำนวณได้ในตารางที่ 3.1 นำไปละลายในน้ำกลั่นปริมาตร 40 มิลลิลิตร กวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 นาที สารละลายที่ได้มีลักษณะใสไม่มีสี

**ตารางที่ 3.1** จำนวนโมลของ  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  และ  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  ที่ใช้ในการเตรียม MgAl LDH ที่มีอัตราส่วนโดยโมล Mg : Al ต่างๆกัน

material	mole		Mg : Al molar ratio
	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	
LDH2C	0.0749	0.0374	2:1
LDH3C	0.0842	0.0280	3:1
LDH4C	0.0899	0.0225	4:1

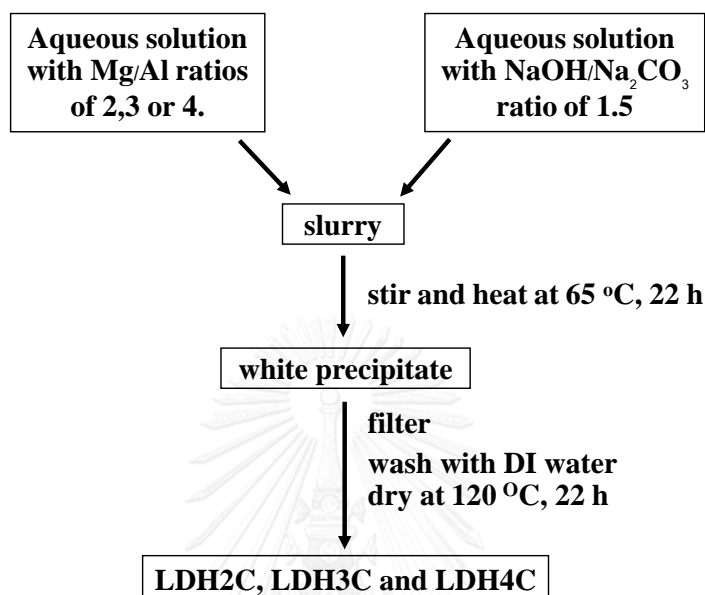
(2) เตรียมสารละลายเบสผสม โดยชั่ง NaOH 10.799 กรัม และ  $Na_2CO_3$  19.078 กรัม (อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง NaOH :  $Na_2CO_3$  เท่ากับ 1.5 : 1) ละลายในน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร กวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 นาที สารละลายที่ได้มีลักษณะใสไม่มีสี

(3) จากนั้นหยดสารละลายในข้อ (1) และ (2) อย่างช้าๆ ลงในบีกเกอร์ที่มีน้ำกลั่น ปริมาตร 25 มิลลิลิตร ปิดฝาบีกเกอร์ด้วยพลาสติกห่ออาหาร กวนอย่างแรงด้วยแท่งกวน แม่เหล็กที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 22 ชั่วโมง เมื่อครบเวลาจะได้ของผสมที่มีลักษณะสีขาวขุ่น

(4) นำของผสมจาก (3) มากรองด้วยชุดกรองพร้อมปั๊มดูดอากาศโดยใช้กระดาษกรอง เบอร์ 42 และล้างด้วยน้ำกลั่น จนกระทั่งค่ากรด-เบสเป็นกลาง ( $pH \approx 7$ )

(5) นำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และบดให้ละเอียดจะได้ผงของแข็งสีขาว โดยเขียนแทนด้วย  $LDH_xC$  ซึ่ง x แทนอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง Mg : Al

(6) นำ LDHxC ไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ได้ Mg(AU)O ของวิธีการตกตะกอนร่วม เขียนแทนด้วย LDOxC



รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการสังเคราะห์ LDHxC ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

### 3.3.2 การเตรียม MgAl LDH ด้วยวิธียูเรีย

ขั้นตอนการเตรียมดังแสดงในรูปที่ 3.2 ดังนี้

(1) เตรียมสารละลายโลหะผสมระหว่าง  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (0.1125 โมล) กับ  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (0.0375 โมล) ในอัตราส่วนโดยโมลของ Mg : Al เท่ากับ 3 นำไปละลายในน้ำกลั่นปริมาตร 75 มิลลิลิตร กวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 นาที สารละลายที่ได้มีลักษณะใสไม่มีสี

(2) เตรียมสารละลายเบสผสม โดยชั่ง urea 12.375 กรัม (อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง Urea :  $NO_3^-$  เท่ากับ 3 : 1) ละลายในน้ำกลั่น 11 มิลลิลิตร กวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 10 นาที สารละลายมีลักษณะใสไม่มีสี

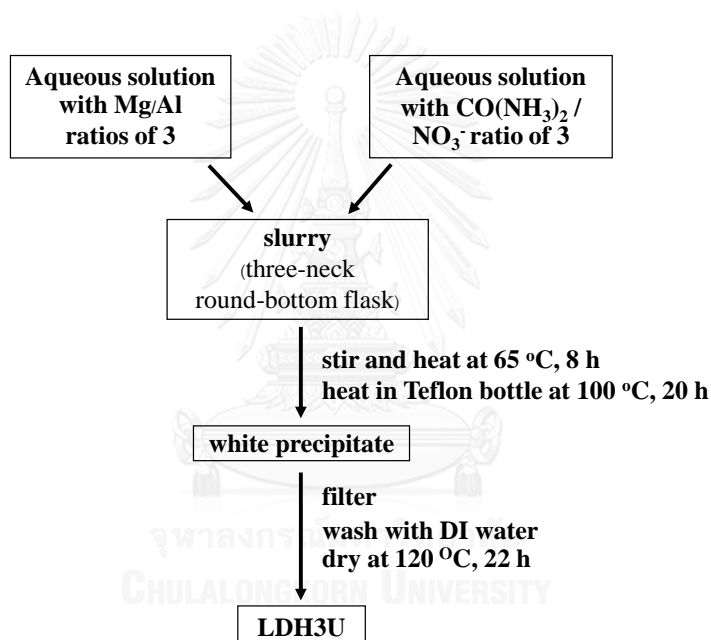
(3) เทสารละลายในข้อ (1) และ (2) ลงในขวดก้นกลมสามคอที่ประกอบด้วยคอนเดนเซอร์ กวนอย่างแรงด้วยแท่งกวนแม่เหล็กที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 8 ชั่วโมง ของผสมที่ได้มีลักษณะสีขาวขุ่น

(4) นำของผสมจาก (3) เทใส่ขวดเทฟลอนปิดฝาให้แน่น แล้วนำไปปรมที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง ของผสมที่ได้มีลักษณะสีขาวขุ่น

(5) นำของผสมจาก (4) มากรองด้วยชุดกรองพร้อมปั๊มดูดอากาศโดยใช้กระดาษกรองเบอร์ 42 และล้างด้วยน้ำกลั่น จนกระทั่งค่ากรด-เบสเป็นกลาง ( $\text{pH} \approx 7$ )

(6) นำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง และบดให้ละเอียดจะได้ผงของแข็งสีขาว โดยเขียนแทนด้วย LDH3U

(7) นำ LDH3U ไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ได้  $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$  ของวิธียูเรียแทนด้วย LDO3U



รูปที่ 3.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์ LDH3U ด้วยวิธียูเรีย



### 3.4 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของ MgAl LDH และออกไซด์ผสม

#### 3.4.1 เทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปีแบบกระจายความยาวคลื่น: wavelength dispersive X-ray fluorescence spectroscopy (WDX)

การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค WDX ใช้เครื่อง wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometer ยี่ห้อ Bruker รุ่น S8 Tiger (รูปที่ 3.3) ขั้นตอนการวิเคราะห์เริ่มผสมตัวอย่างกับกรดบอริก (boric acid) ที่อัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยน้ำหนัก นำไปอัดเป็นแผ่นด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก โดยให้ผิวหน้าของตัวอย่างเรียบเสมอกับขอบของถาดรองตัวอย่าง (sample holder) จากนั้นนำตัวอย่างที่เตรียมไปประกอบบนแท่นวางตัวอย่างของภายในเครื่องและทำการวิเคราะห์ภายใต้ภาวะสุญญากาศ

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้จะแสดงในลักษณะของเปอร์เซ็นต์ของธาตุต่างๆ ในตัวอย่างที่ทำการวิเคราะห์ สามารถนำไปคำนวณเป็นอัตราส่วนโดยโมลของธาตุได้โดยการหารด้วยมวลโมเลกุลของธาตุนั้นๆ



รูปที่ 3.3 เครื่อง Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometer ยี่ห้อ Bruker รุ่น S8 Tiger

### 3.4.2 เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์: X-ray diffraction (XRD)

การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและวัฏภาคโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD ใช้เครื่อง X-ray diffractometer ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 Discover (รูปที่ 3.4) ซึ่งใช้ความยาวคลื่นรังสีเอกซ์ชนิด Cu K $\alpha$  (ความยาวคลื่นเท่ากับ 1.5406 อังสตรอม) แรงดันไฟฟ้า 40 กิโลโวลต์ กระแสไฟฟ้า 40 มิลลิแอมแปร์ อัตราการสแกน 0.02 ดีกรีต่อวินาที และมุม  $2\theta$  ในช่วง 5 ถึง 80 ดีกรี การวิเคราะห์เริ่มจากการเตรียมตัวอย่าง (ประมาณ 1 ถึง 2 กรัม) กดอัดลงบนภาชนะรองรับตัวอย่างและเกลี่ยให้ผิวของตัวอย่างเรียบเสมอกับขอบของภาชนะรองรับตัวอย่าง จากนั้นนำไปประกอบบนแท่นวางตัวอย่าง

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้จะรูปแบบ XRD (XRD pattern) ระหว่างความเข้มสัญญาณ (intensity) กับมุมตกกระทบ ซึ่งข้อมูลดังกล่าวสามารถคำนวณหาสมบัติโครงสร้างของตัวอย่าง ได้แก่ ระยะระหว่างระนาบ (d-spacing) ขนาดเซลล์หน่วย (unit cell parameter) และขนาดผลึกเฉลี่ย (average crystallite size) เป็นต้น และยังสามารถใช้ในการระบุวัฏภาค (phase) ของสารตัวอย่าง เพื่อทราบถึงโครงสร้างว่าสารดังกล่าวมีโครงสร้างหรือเป็นผลึกลักษณะใด



รูปที่ 3.4 เครื่อง X-ray diffractometer ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 Discover

- (1) ระยะระหว่างระนาบ คำนวณได้จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ตามสมการแบรจจ์ (Bragg's equation) ดังแสดงในสมการที่ 3.1

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

- เมื่อ  $d$  คือ ระยะระหว่างระนาบ, อังสตรอม (interplanar spacing, Å)  
 $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์, อังสตรอม (wavelength, Å)  
 $\theta$  คือ มุมตกกระทบของรังสีเอกซ์กับระนาบผลึก, ดีกรี (angle between the X-ray and lattice plane, degree)  
 $n$  คือ จำนวนเต็มแทนอันดับการเลี้ยวเบน ( $n = 1$ )

- (2) ขนาดเซลล์หน่วย คำนวณได้จากข้อมูลระนาบผลึก (crystal plane) ของวัสดุภาคที่สนใจ 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) ในกรณีผลึกทรงลูกบาศก์ มีค่าเท่ากับ 0.94  
 $\beta$  คือ ความกว้างที่ความสูงครึ่งหนึ่งของพีค, เรเดียน (full width at half maximum, radian)

### 3.4.3 เทคนิคการวัดการดูดซับ-การคายด้วยแก๊สไนโตรเจน: N<sub>2</sub> adsorption-desorption measurement

การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ สมบัติความพรุน และการกระจายขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เครื่อง surface area and porosity analyzer ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น ASAP 2020 (รูปที่ 3.5) โดยอาศัยเทคนิคการวัดการดูดซับ-การคายด้วยแก๊สไนโตรเจน (N<sub>2</sub> adsorption-desorption measurement) ที่อุณหภูมิเท่ากับ -196 องศาเซลเซียส การวิเคราะห์เริ่มจากเตรียมตัวอย่าง (ประมาณ 0.05 กรัม) โดยตัวอย่างจะถูกไล่ความชื้นและสารระเหยอื่นๆ ภายใต้อากาศสุญญากาศด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1.5 ชั่วโมง จากนั้นป้อนแก๊สไนโตรเจนด้วยอัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่อนาที ทำการวัดปริมาณแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับและความดันย่อยที่เปลี่ยนแปลงไป

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้จะแสดงในรูปของไอโซเทอรั่มการดูดซับและการคาย (adsorption and desorption isotherm) ที่ความดันสัมพัทธ์ (relative pressure, P/P<sub>0</sub>) ในช่วง 10<sup>-7</sup> ถึง 1 ข้อมูลที่ได้สามารถนำมาคำนวณพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยวิธี Brunauer-Emmett-Teller (BET) ปริมาตรรูพรุนและกระจายตัวของขนาดรูพรุนด้วยวิธี Barret-Joyner-Halenda (BJH pore size distribution)



รูปที่ 3.5 เครื่อง Surface area and porosity analyzer ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น ASAP 2020

### 3.4.4 เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด: scanning electron microscopy (SEM)

การวิเคราะห์สัณฐาน (morphology) และขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค SEM ใช้เครื่อง scanning electron microscopy ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-6610LV (รูปที่ 3.6) การวิเคราะห์เริ่มจากการเตรียมตัวอย่างโดยบดให้เป็นผงละเอียด แล้วโรยผงตัวอย่างลงบนเทปกาวคาร์บอนที่ติดอยู่ถาดรองตัวอย่าง จากนั้นเคลือบตัวอย่างด้วยทองคำก่อนนำเข้าเครื่องวิเคราะห์ โดยเครื่องจะยิงลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) ไปบนตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้อิเล็กตรอนทุติยภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยาหลุดออกมาและเครื่องจะจับสัญญาณเพื่อแปรผลเป็นภาพที่มีกำลังขยาย 50 ถึง 20,000 เท่า

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้จะแสดงเป็นรูปภาพตามกำลังขยายที่เลือกใช้ ซึ่งรูปภาพนี้บ่งบอกถึงลักษณะของสัณฐานวิทยาของสารตัวอย่างมีลักษณะอย่างไร มีการรวมตัวหรือเกาะกลุ่มกันในลักษณะอย่างไร และยังสามารถคำนวณหาขนาดอนุภาคได้จากการใช้โปรแกรมอื่นในการคำนวณ เช่น image j เป็นต้น



รูปที่ 3.6 เครื่อง scanning electron microscope ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-6610LV

### 3.4.5 เทคนิคการดูดซับทางเคมี: chemisorption

การวิเคราะห์สภาพความเป็นกรดและเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค temperature-programmed desorption of  $\text{NH}_3$  และ  $\text{CO}_2$  ( $\text{NH}_3$ - และ  $\text{CO}_2$ -TPD) ตามลำดับ โดยใช้เครื่อง chemisorption analyzer ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น AutoChem II 2920 (รูปที่ 3.7) โดยใช้เทคนิค  $\text{NH}_3$ -TPD เพื่อศึกษาการคายแอมโมเนียเพื่อวิเคราะห์ความเป็นกรด เทคนิค  $\text{CO}_2$ -TPD ศึกษาการคายคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อวิเคราะห์ความเป็นเบสในช่วงอุณหภูมิที่ได้ตั้งโปรแกรมไว้ การวิเคราะห์เริ่มจากชั่งตัวอย่างประมาณ 0.05 กรัม บรรจุในหลอดรูปตัวยู (U-tube) จากนั้นนำไปประกอบเครื่องมือในขั้นตอนแรกจะทำการกำจัดความชื้นและสิ่งปนเปื้อนที่ดูดซับบนพื้นผิวตัวอย่าง ด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ภายใต้ภาวะแก๊สฮีเลียม จากนั้นลดอุณหภูมิเหลือ 50 องศาเซลเซียส และป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สฮีเลียม (10%  $\text{CO}_2$  in He) หรือแก๊สแอมโมเนียในแก๊สฮีเลียม (10%  $\text{NH}_3$  in He) ด้วยอัตราการไหล 10 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นเวลา 30 นาที เมื่อครบเวลาที่กำหนดป้อนแก๊สฮีเลียมด้วยอัตราการไหล 50 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นเวลา 30 นาที เพื่อกำจัดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์หรือแก๊สแอมโมเนียที่ไม่ถูกดูดซับออกจากระบบ เมื่อระบบคงที่จึงเพิ่มอุณหภูมิภายในระบบด้วยอัตรา 10 องศาเซลเซียสต่อนาที จนถึงอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้แสดงเป็นโปรไฟล์การคาย  $\text{NH}_3$  และ  $\text{CO}_2$  ตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น ( $\text{NH}_3$ - หรือ  $\text{CO}_2$ -TPD profile) ซึ่งเป็นกราฟระหว่างสัญญาณดีเทคเตอร์ TCD กับอุณหภูมิจากโปรไฟล์ดังกล่าวสามารถนำไปคำนวณหาปริมาณของกรดและเบสได้ โดยหาพื้นที่ใต้พีคด้วยวิธีการแยกพีค (deconvolution) โดยใช้โปรแกรม Origin version 8.5 จากนั้น นำค่าพื้นที่พีคไปเทียบกับสารมาตรฐาน โดยความเป็นกรดจะเทียบกับซีโอไลต์ (zeolite Y) ชนิด HUSY และความเป็นเบสจะเทียบกับโดโลไมต์ (dolomite)



รูปที่ 3.7 เครื่อง Chemisorption analyzer ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น AutoChem II 2920

### 3.5 การศึกษาแอลดอลคอนเดนเซชันและไฮโดรไอโซเมอไรเซชัน

#### 3.5.1 การศึกษาแอลดอลคอนเดนเซชัน (aldol condensation)

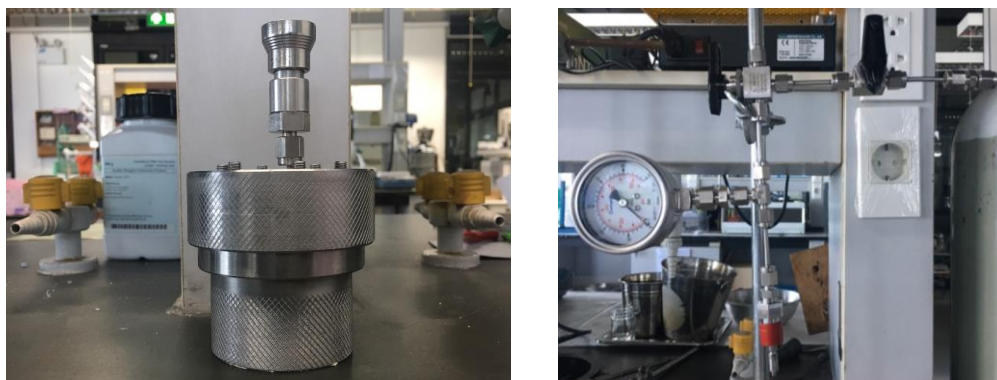
การศึกษาแอลดอลคอนเดนเซชันของเพอร์ฟิวรัลกับ 2-บิวทานอนเพื่อสังเคราะห์สารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัว ทำในเครื่องปฏิกรณ์อโตเคลฟ (autoclave reactor) ปริมาตร 50 มิลลิลิตร และอัดความดันได้สูงสุด 64 บาร์ (รูปที่ 3.8) ภายในมีแท่งกวนแม่เหล็กและควบคุมอุณหภูมิของปฏิกิริยาด้วยอ่างน้ำมันซิลิโคน โดยปัจจัยที่ศึกษาได้แก่

- ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา: LDO2C, LDO3C, LDO4C และ LDO3U
- อัตราส่วนโดยโมลของเพอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทานอน: 1:1, 1:3 และ 1:5 โดยโมล
- ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา: 5%, 8% และ 10% โดยน้ำหนักเทียบกับสารตั้งต้นผสม
- อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา: 40, 60, 80, 100, 120, 140 และ 160 องศาเซลเซียส
- เวลาในการทำปฏิกิริยา: 1, 2, 3, 5, 8, 12 และ 24 ชั่วโมง

ขั้นตอนการทำแอลดอลคอนเดนเซชัน

- (1) ชั่งเพอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทานอนที่อัตราส่วนโดยมวลข้างต้นลงในเครื่องปฏิกรณ์
- (2) ผสมตัวเร่งปฏิกิริยาลงในเครื่องปฏิกรณ์ ปิดฝาอย่างแน่น จากนั้นอัดแก๊สไนโตรเจนที่ความดัน 10 บาร์ (รูปที่ 3.9) กวนอย่างแรงที่อุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยา
- (3) เมื่อครบเวลาที่กำหนด หยุดปฏิกิริยาโดยการแช่เครื่องปฏิกรณ์ในน้ำแข็งที่อุณหภูมิต่ำกว่า 10 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที
- (4) แยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ โดยการใส่เครื่องปั่นเหวี่ยง (centrifuge) ที่ความเร็วรอบ 5000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 30 นาที
- (5) เก็บสารผลิตภัณฑ์โดยใช้หลอดฉีดยาดูดผลิตภัณฑ์แล้วกรองด้วยตัวกรอง ใส่ผลิตภัณฑ์ในขวดตัวอย่างและเก็บไว้ในตู้แช่เย็น
- (6) เก็บตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ชุดกรองผ่านปั๊มดูดอากาศและกระดาษกรองเบอร์ 42 แล้วนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการกรองแล้วไปอบที่ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 18 ชั่วโมง





รูปที่ 3.8 (ซ้าย) เครื่องปฏิกรณ์อโตเคลฟที่อัดความดันและ (ขวา) ชุดอุปกรณ์อัดความดัน

### 3.5.2 การศึกษาไฮโดรไอโซเมอไรเซชัน (hydroisomerization)

การศึกษาไฮโดรไอโซเมอไรเซชันของสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวที่ได้จากแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟิวรัลกับ 2-บิวทาโนนมีวัตถุประสงค์เพื่อสังเคราะห์พาราฟินโซ่กิ่ง การศึกษาปฏิกิริยาทำในเครื่องปฏิกรณ์อโตเคลฟ (รูปที่ 3.8) ปริมาตร 50 มิลลิลิตร และอัดความดันได้สูงสุด 60 บาร์ ภายในมีแท่งกวนแม่เหล็กและควบคุมอุณหภูมิของปฏิกิริยาด้วยอ่างน้ำมันซิลิโคน โดยใช้ 1% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ขั้นตอนการทำไฮโดรไอโซเมอไรเซชัน

- (1) ชั่งสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัว 25 กรัม เติลงในเครื่องปฏิกรณ์อโตเคลฟ
- (2) ผสมตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ปริมาณ 10% โดยน้ำหนักเทียบกับสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัว ปิดฝาอย่างแน่นตามด้วยอัดแก๊สไฮโดรเจนที่ความดัน 50 บาร์ กวนอย่างแรงที่อุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยา
- (3) เมื่อครบเวลาที่กำหนด หยุดปฏิกิริยาโดยการแช่เครื่องปฏิกรณ์ในน้ำแข็งที่อุณหภูมิต่ำกว่า 10 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที
- (4) เก็บสารผลิตภัณฑ์โดยใช้หลอดฉีดยาคูดผลิตภัณฑ์แล้วกรองด้วยตัวกรอง ใส่ผลิตภัณฑ์ในขวดตัวอย่างและเก็บไว้ในตู้แช่เย็น
- (5) เก็บตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ชุดกรองผ่านปั๊มดูดอากาศและกระดาษกรองเบอร์ 42 แล้วนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการกรองแล้วไปอบที่ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 18 ชั่วโมง

### 3.6 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี: gas chromatography (GC)

การวิเคราะห์หาค่าประกอบและปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากแอลกอฮอล์คอนเดนเซชันและไฮโดรไอโซเมอไรเซชันของเฟอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทานอนด้วยเทคนิค gas chromatography โดยใช้เครื่อง gas chromatograph ยี่ห้อ Agilent รุ่น 7890 A (รูปที่ 3.9) มีตัวรับสัญญาณชนิด flame ionization detector (FID) ติดตั้งเข็มฉีดยาแบบอัตโนมัติ และคอลัมน์ที่ใช้วิเคราะห์คือ DB5-HT ที่มีความยาว 15 เมตร



รูปที่ 3.9 เครื่อง Gas chromatograph ยี่ห้อ Agilent รุ่น 7890 A

ขั้นตอนการเตรียมและการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาแอลกอฮอล์คอนเดนเซชันด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

(1) ซั่งสารตัวอย่างลงในขวดตัวอย่าง (vial) โดยปริมาณของสารตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ ขึ้นกับอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นที่ใช้ในปฏิกิริยาแอลกอฮอล์คอนเดนเซชัน ดังแสดงในตารางที่ 3.2

(2) เติมเอ็น-เมทิล-เอ็น-ไตรเมทิลซิลิลไตรฟลูออโรแอเซตาไมด์ ลงไป 0.15 กรัม จากนั้นเขย่าเป็นเวลา 1 นาที และตั้งทิ้งไว้ 25 นาที

- (3) เตรียมสารละลายของสารมาตรฐานของเมทิลอันเดคาโนเอตลงไป 0.1 กรัม ที่ความเข้มข้น 0.15 โมลาร์ ในสารละลาย 1,4-ไดออกเซน
- (4) เติมสารมาตรฐาน 0.1 กรัม ลงในขวดตัวอย่าง และปรับปริมาณด้วยสารละลาย 1,4-ไดออกเซน จนมีปริมาตรสุทธิ 1.5 กรัม
- (5) วิเคราะห์ตัวอย่างที่เตรียมได้ตามภาวะที่แสดงดังตารางที่ 3.3 และรูปที่ 3.10

**ตารางที่ 3.2** ปริมาณสารตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

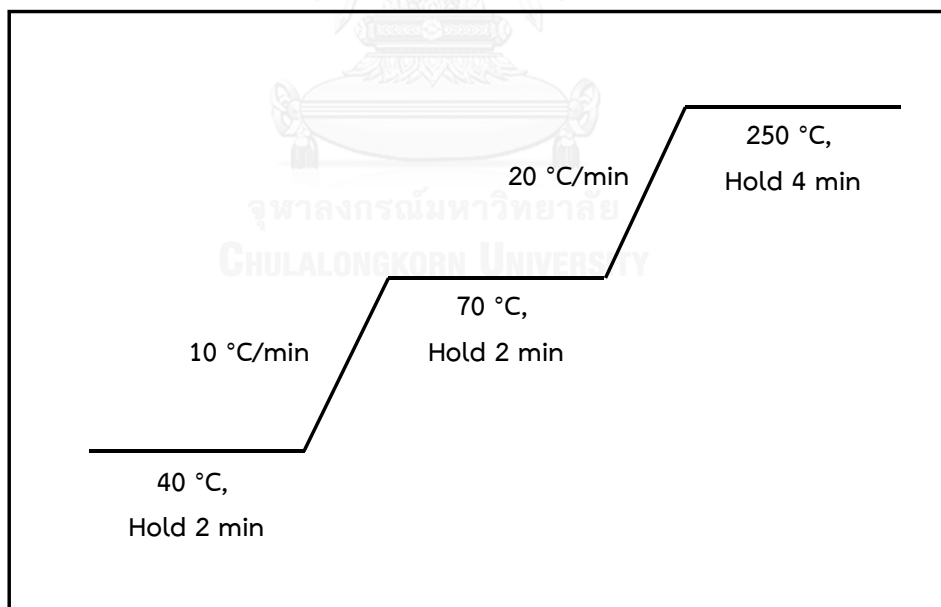
molar ratio of furfural : 2-butanone used in the reaction	weight of sample in vial (g)
1 : 1	0.017
1 : 3	0.032
1 : 5	0.047

ขั้นตอนการเตรียมและการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาไฮโดรไอโซเมอไรเซชันด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

- (1) ชั่งสารตัวอย่าง 0.05 กรัม ลงในขวดตัวอย่าง
- (2) เติมเอ็น-เมทิล-เอ็น-ไตรเมทิลซิลิลไตรฟลูออโรแอเซตาไมด์ ลงไป 0.15 กรัม จากนั้นเขย่าเป็นเวลา 1 นาที และตั้งทิ้งไว้ 25 นาที
- (3) เติมสารมาตรฐาน 0.1 กรัม ลงในขวดตัวอย่าง และปรับปริมาณด้วยสารละลาย 1,4-ไดออกเซน จนมีปริมาตรสุทธิ 1.5 กรัม
- (4) วิเคราะห์ตัวอย่างที่เตรียมได้ตามภาวะที่แสดงดังตารางที่ 3.3 และรูปที่ 3.10

**ตารางที่ 3.3** ภาวะเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากแอลดอลคอนเดนเซชัน และไฮโดรไอโซเมอไรเซชัน

Condition	Value
Carrier (He) flow rate	3 mL
Hydrogen flow rate (for FID)	30 mL/min
Air flow rate (for FID)	20 mL/min
Detector temperature (for FID)	350 °C
Injection mode	Cool on column (COC)
Injection port temperature	250 °C
Injection volume	0.1 $\mu$ L
Initial column temperature	50 °C
Final column temperature	320 °C



**รูปที่ 3.10** โปรแกรมอุณหภูมิของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากแอลดอลคอนเดนเซชันและปฏิกิริยาไฮโดรไอโซเมอไรเซชัน

### 3.7 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรมิเตอร์: gas chromatography mass spectrometry (GC-MS)

การวิเคราะห์หาโครงสร้างของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในแอลกอฮอล์คอนเดนเซชันและไฮโดรไอโซเมอไรเซชันด้วยเทคนิค gas chromatography-mass spectrometer โดยใช้เครื่อง gas chromatography ยี่ห้อ Agilent รุ่น 7890 A (รูปที่ 3.11) มีตัวรับสัญญาณชนิด mass spectrometer (MS) ซึ่งติดตั้งเข็มฉีดยาแบบอัตโนมัติ คอลัมน์ที่ใช้วิเคราะห์คือ HP-5-ms ความยาว 15 เมตร

ขั้นตอนการเตรียมและการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากแอลกอฮอล์คอนเดนเซชันและไฮโดรไอโซเมอไรเซชันด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

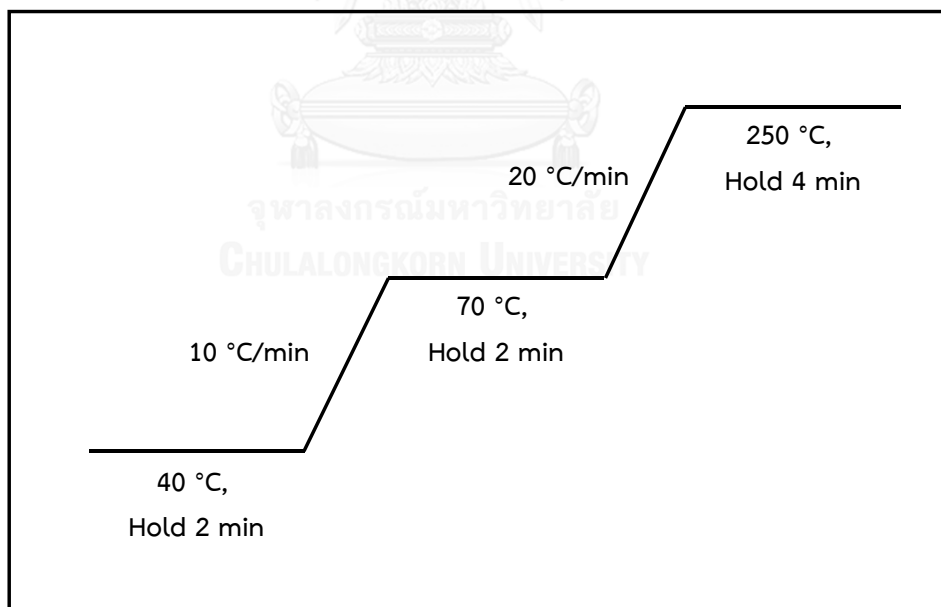
- (1) เตรียมสารตัวอย่างที่ความเข้มข้น 10 % โดยปริมาตรใน 1,4-ไดออกเซน ปริมาณ 1.35 กรัม ลงในขวดตัวอย่าง
- (2) เติมเอ็น-เมทิล-เอ็น-ไตรเมทิลซิลิลไตรฟลูออโรอะเซตาไมด์ ลงไป 0.15 กรัม จากนั้นเขย่าเป็นเวลา 1 นาที และตั้งทิ้งไว้ 25 นาที
- (4) วิเคราะห์ตัวอย่างที่เตรียมได้ตามภาวะที่แสดงดังตารางที่ 3.4 และรูปที่ 3.12



รูปที่ 3.11 เครื่อง gas chromatography-mass spectrometer ยี่ห้อ Agilent รุ่น 7890 B

**ตารางที่ 3.4** ภาวะเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ-แมสสเปคโตรมิเตอร์ในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากแอลกอฮอล์คอนเดนเซชันและปฏิกิริยาไฮโดรไอโซเมอไรเซชัน

Condition	Value
Carrier (He) flow rate	1.5 mL/min
Hydrogen flow rate (for FID)	30 mL/min
Air flow rate (for FID)	20 mL/min
Detector temperature (for FID)	300 °C
Injection mode	Split, split ratio 500:1
Injection port temperature	250 °C
Injection volume	0.2 $\mu$ L
Initial column temperature	50 °C
Final column temperature	300 °C



**รูปที่ 3.12** โปรแกรมอุณหภูมิของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ-แมสสเปคโตรมิเตอร์ในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาแอลกอฮอล์คอนเดนเซชันและปฏิกิริยาไฮโดรไอโซเมอไรเซชัน

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

#### 4.1 สมบัติทางกายภาพและเคมีโลหะผสมออกไซด์ของ Mg-Al

##### 4.1.1 โครงสร้างผลึกของ LDH และ LDO

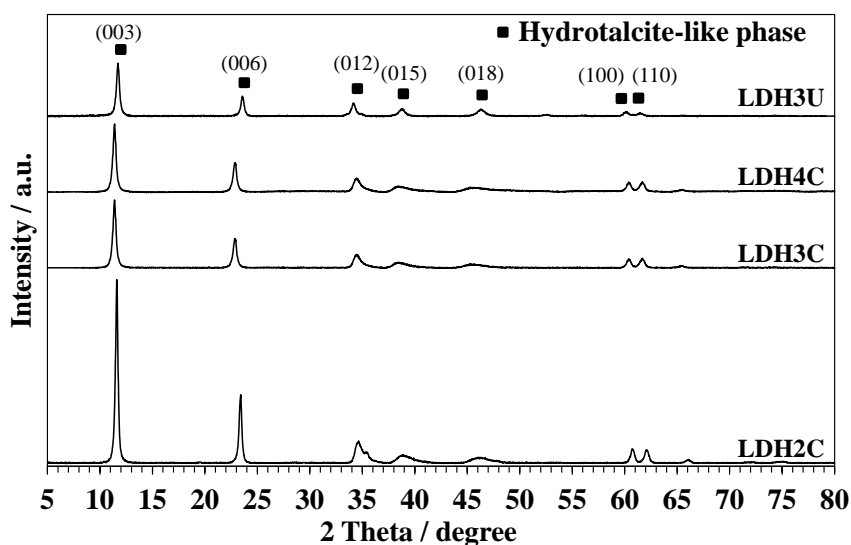
###### 4.1.1.1 ผลของวิธีการเตรียม LDH

รูปที่ 4.1 แสดงรูปแบบ XRD ของ LDH ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและวิธียูเรีย พบว่า LDH ที่เตรียมด้วยทั้งสองวิธีมีรูปแบบ XRD ที่เป็นโครงสร้างแบบเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์หรือไฮดรทัลไซต์ ซึ่งโครงสร้างนี้ประกอบด้วยพีคหลักทั้งหมด 7 พีค ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  ประมาณ  $11^\circ$ ,  $23^\circ$ ,  $34^\circ$ ,  $39^\circ$ ,  $46^\circ$ ,  $60^\circ$  และ  $62^\circ$  จากรูปแบบ XRD ที่ได้พบว่าทุกตัวอย่างมีวัฏภาคไฮดรทัลไซต์เพียงวัฏภาคเดียวไม่มีวัฏภาคอื่นเจือปน LDH ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (LDHxC) จะมีรูปแบบ XRD ที่มีความเป็นไฮดรทัลไซต์ที่สูงกว่า LDH ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธียูเรีย (LDH3U) เนื่องจากมีพีคของ LDHxC มีความสูงแต่ละพีคที่สูงและมีความชัดของพีคที่มากกว่า และรูปแบบ XRD ของ LDH3U ในสองพีคแรก ( $2\theta$  ประมาณ  $11^\circ$  และ  $23^\circ$ ) ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  สูงกว่ากรณีของ LDHxC คาดคะเนได้ว่า LDH3U น่าจะมีขนาดช่องว่างระหว่างชั้นและชั้นโลหะที่แคบกว่า LDHxC โดยทั่วไปความแตกต่างนี้เกี่ยวข้องกับชนิดและปริมาณแอนไอออนที่คูลประจุในโครงสร้างของ LDH

ตารางที่ 4.1 สรุปตำแหน่งพีค XRD และระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing) ที่สำคัญของ LDH ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและวิธียูเรีย พบว่า LDH ทุกตัวอย่างปรากฏระนาบผลึก (003) (006) และ (110) โดย (003) เป็นระยะระหว่างขอบชั้นโลหะไฮดรอกไซด์กับช่องว่างระหว่างชั้น (basal spacing,  $d_{003}$ ) (006) เป็นความหนาของชั้นโลหะไฮดรอกไซด์ (metal hydroxide sheet thickness,  $d_{006}$ ) และ (110) เป็นระยะห่างระหว่างอะตอมของ Mg และ Al ( $d_{110}$ ) เมื่อพิจารณา  $d_{003}$  และ  $d_{006}$  พบว่า LDHxC มีค่า  $d_{003}$  และ  $d_{006}$  ที่มากกว่า LDH3U แสดงว่าขนาดช่องว่างระหว่างชั้นและชั้นโลหะ LDH3U มีลักษณะแคบกว่า LDHxC นอกจากนี้ ทุกตัวอย่างมี  $d_{110}$  ไม่แตกต่างกันมาก ซึ่ง  $d_{110}$  จะเปลี่ยนแปลงตามชนิดโลหะ  $M^{2+}$  และ  $M^{3+}$  ในเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ โดยวัฏภาคไฮดรทัลไซต์มี  $d_{110}$  ประมาณ 1.50 อังสตรอม มาจากสัดส่วนรัศมีของ Mg ต่อ Al

#### 4.1.1.2 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Mg และ Al

เมื่อพิจารณารูปแบบ XRD ของ LDHxC ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ Mg : Al เท่ากับ 2:1, 3:1 และ 4:1 (รูปที่ 4.1) พบว่าเมื่อปริมาณ Mg เพิ่มขึ้นส่งผลให้ความเข้มพีก XRD ลดลง แสดงว่ามีความเป็นเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ลดลง จากตารางที่ 4.2 ปริมาณ Mg เพิ่มขึ้น ส่งผลให้พีกที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $11^\circ$  มีความเข้มพีกลดลง ทำให้  $d_{003}$  ลดลง เนื่องจากมีปริมาณจำนวนของช่องระหว่างชั้นที่น้อยลง ซึ่งจำนวนดังกล่าวจะขึ้นกับการจัดเรียงของชั้นโลหะไฮดรอกไซด์กับแอนไอออน ดังนั้น เมื่อปริมาณ Al ลดลงตามอัตราส่วนโดยโมลของ Mg : Al ที่เพิ่มขึ้น ทำให้ปริมาณแคทไอออนลดลง จึงทำให้แอนไอออน (คาร์บอเนต ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) และน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ )) ที่เข้ามาตุลโครงสร้างในช่องว่างระหว่างชั้นมีปริมาณน้อยตามไปด้วย ซึ่งในกรณีของ LDH2C ที่มีรูปแบบ XRD ที่มีความเป็นผลึกของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์สูง เนื่องจาก LDH2C มีปริมาณ Al มาก ทำให้มีแคทไอออนปริมาณมาก ก่อให้เกิดการตุลกันของชั้นโลหะกับแคทไอออนเกิดช่องว่างระหว่างชั้นได้จำนวนมาก นอกจากนี้  $d_{006}$  เพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนโดยโมลของ Mg : Al ที่เพิ่มขึ้น แสดงว่าขนาดของชั้นโลหะไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้นตามปริมาณ Mg เนื่องจากรัศมีไอออนของ  $\text{Mg}^{2+}$  มีขนาดใหญ่กว่ารัศมีไอออนของ  $\text{Al}^{3+}$  ( $\text{Mg}^{2+}$  รัศมีไอออนเท่ากับ 0.72 อังสตรอม และ  $\text{Al}^{3+}$  รัศมีไอออนเท่ากับ 0.53 อังสตรอม)

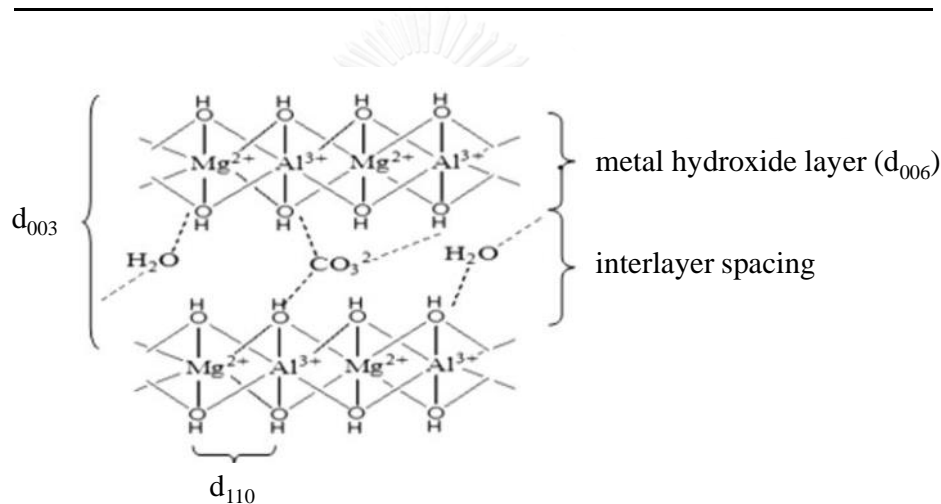


รูปที่ 4.1 รูปแบบ XRD ของ LDH ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (LDHxC) และวิธีการยูเรีย (LDH3U)



ตารางที่ 4.1 ตำแหน่งพิกัด XRD และระยะระหว่างระนาบ (d-spacing) ที่สำคัญของ LDH

sample	(0 0 3)		(0 0 6)		(1 1 0)	
	2 $\theta$	d	2 $\theta$	d	2 $\theta$	d
	( $^{\circ}$ )	( $\text{\AA}$ )	( $^{\circ}$ )	( $\text{\AA}$ )	( $^{\circ}$ )	( $\text{\AA}$ )
LDH2C	11.61	7.62	23.40	3.80	60.75	1.52
LDH3C	11.40	7.76	22.89	3.88	60.36	1.50
LDH4C	11.36	7.79	22.75	3.91	60.34	1.50
LDH3U	11.71	7.55	23.58	3.77	60.28	1.50

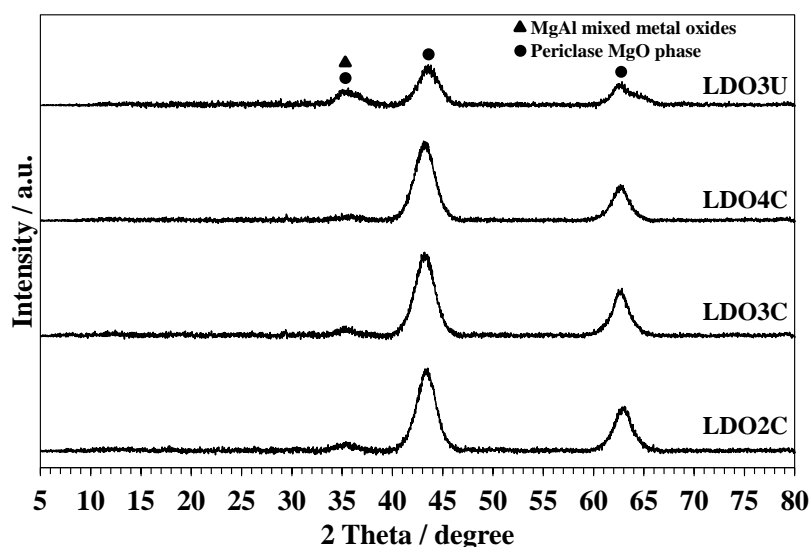


รูปที่ 4.2 ระบายผลึกต่างๆ ในโครงสร้างของ MgAl LDH

#### 4.1.1.3 ผลของการเผา LDH

รูปที่ 4.3 แสดงรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา LDO ที่ได้จากการเผา LDHx<sub>C</sub> และ LDH3U ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง เมื่อเปรียบเทียบรูปแบบ XRD ของ LDH ก่อนเผา (รูปที่ 4.1) พบว่า การเผาทำให้รูปแบบ XRD มีลักษณะเปลี่ยนแปลงไปอย่างสิ้นเชิง เนื่องจากโครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์เกิดการสลายตัว เปลี่ยนเป็นโลหะผสมออกไซด์ (metal mixed oxides) โดยตัวอย่างทั้งหมดแสดงพิกัด XRD ที่ตำแหน่ง 2 $\theta$  เท่ากับ 43 $^{\circ}$  และ 62 $^{\circ}$  เป็นวัฏภาคของแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) หรือเพอริเคลส (periclase) ซึ่ง LDO3U มีความเข้มของพิกัดที่ต่ำกว่าตัวอย่างอื่นแสดงว่ามีความเป็นผลึกต่ำ แต่ใน LDOx<sub>C</sub> พบว่ารูปแบบ XRD ของ LDO2C, LDO3C และ LDO4C มีการเปลี่ยน

แปลงเล็กน้อยจนไม่เป็นนัยสำคัญ แสดงว่า ทั้งสามตัวอย่างมีลักษณะผลึกที่คล้ายคลึงกัน พิจารณาที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $35^\circ$  เป็นวิภาคของโลหะผสมออกไซด์ของ Mg และ Al (MgAl mixed oxides) ซึ่ง LDO3U มีพีคที่ตำแหน่งดังกล่าวปรากฏชัดเจนที่สุด วิภาคนี้เกิดจากการที่  $Al^{3+}$  สามารถการกระจายตัวและสามารถแทรกตัวเข้าไปผลึก MgO ได้ดี ทุกตัวอย่างจะไม่ปรากฏพีคที่แสดงถึงวิภาคของอะลูมิเนียมออกไซด์ ( $Al_2O_3$ ) เนื่องจาก  $Al_2O_3$  ที่เกิดขึ้นมีโครงสร้างแบบอสัณฐาน (amorphous phase) นอกจากนี้ เมื่อคำนวณขนาดผลึกด้วยสมการเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) (ดังแสดงไว้ในหัวข้อที่ 3.4.2) พบว่า LDO2C, LDO3C และ LDO4C มีขนาดผลึกที่ใกล้เคียงกัน (41.5, 40.5, และ 40.8 อังสตรอม ตามลำดับ) แต่ LDO3U มีขนาดผลึกเท่ากับ 38.8 อังสตรอม ซึ่งมีขนาดเล็กกว่า LDOxC เนื่องจากการแทรกตัวลงไปของ  $Al^{3+}$  จะไปขัดขวางการรวมตัวของ MgO ทำให้ผลึก MgO ที่ได้มีขนาดเล็ก



รูปที่ 4.3 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา LDO ที่ได้จากการเผา LDHxC และ LDH3U ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

#### 4.1.2 องค์ประกอบธาตุของ LDH และ LDO

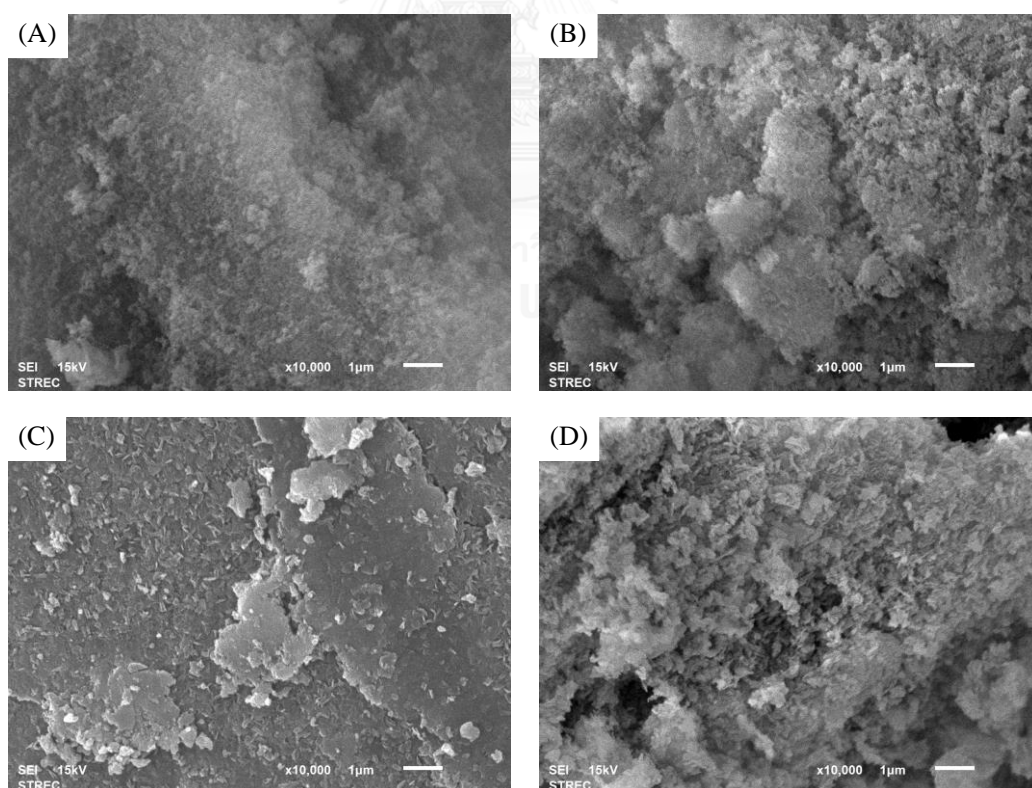
ตารางที่ 4.2 แสดงองค์ประกอบของ LDH และ LDO ที่ได้จากการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค WDX ซึ่งเป็นการวิเคราะห์ธาตุแบบพื้นผิวโดยรวม (bulk surface) พบว่า LDH ทุกตัวอย่างมีอัตราส่วนโดยโมลของ Mg : Al ที่ใกล้เคียงกับสูตรที่ใช้ในการสังเคราะห์ พิจารณาอัตราส่วนโดยโมลของ LDHxC และ LDH3U กับ LDO ที่ได้จากการเผา LDHxC และ LDH3U ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง (ตารางที่ 4.2) พบว่า อัตราส่วนโดยโมลของ Mg : Al ของ LDO จะเพิ่มขึ้นหลังจากการเผา เนื่องจากการเผาทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์เป็นโลหะผสมออกไซด์ ซึ่งในตัวอย่างมีปริมาณ Mg มากกว่า Al อย่างมาก จึงทำให้  $Mg^{2+}$  สามารถรวมกันเองเกิดเป็นผลึก MgO ขณะที่  $Al^{3+}$  จะกระจายตัวอยู่บนผิวและแทรกเข้าไปในผลึก MgO ดังนั้น ที่พื้นผิวของ LDO จึงมีปริมาณของ Mg มากขึ้นตามอัตราส่วนโดยโมลของ Mg : Al

ตารางที่ 4.2 องค์ประกอบของ LDH และ LDO ซึ่งวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค WDX

Sample	Mg : Al					
	Theoretical	Actual	Mg		Al	
			(wt%)	(mol)	(wt%)	(mol)
LDH2C	2	1.9	15.1	0.63	8.8	0.32
LDO2C		2.2	29.5	1.23	15.4	0.57
LDH3C	3	3.2	24.2	1.01	8.6	0.32
LDO3C		3.3	32.9	1.37	11.1	0.41
LDH4C	4	4.2	19.4	0.81	5.3	0.19
LDO4C		4.7	32.3	1.35	7.8	0.29
LDH3U	3	2.9	29.0	1.21	11.7	0.42
LDO3U		3.0	40.1	1.67	14.8	0.55

### 4.1.3 สัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยา LDO

รูปที่ 4.4 แสดงภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา LDO ที่ได้จากการเผา LDHxC และ LDH3U ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง สัณฐานโดยทั่วไปของตัวอย่าง LDO จะมีลักษณะเป็นเกล็ด (platelet) ขนาดเล็กจัดเรียงตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบ ซึ่งตัวอย่างที่สังเคราะห์ทั้งหมดขึ้นจะมีลักษณะที่ใกล้เคียงกับลักษณะโดยทั่วไปของ LDO [9, 29-31] จากผลการทดลองพบว่า LDO2C (รูปที่ 4.4(A)) มีลักษณะเป็นเกล็ดขนาดเล็กเรียงต่อกัน LDO3C (รูปที่ 4.4(B)) มีลักษณะเป็นเกล็ดขนาดเล็กเกาะกลุ่มเป็นก้อนและเรียงต่อกัน LDO4C (รูปที่ 4.4 (C)) จะมีการเกาะกลุ่มกันมากกว่าสองตัวอย่างข้างต้นจนเหมือนมีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน เนื่องจาก LDO2C มีปริมาณ Mg น้อย (ปริมาณ Al มาก) ทำให้เมื่อผ่านการเผา  $Al^{3+}$  กระจายตัวเข้าไปแทรกตามโครงสร้างของ MgO ได้ดี ทำให้ผลึกของ MgO มีขนาดเล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา LDO3C และ LDO4C นอกจากนี้ จากรูปที่ 4.4(D) LDO3U มีลักษณะเป็นเกล็ดขนาดเล็กมากเรียงตัวและเกาะกลุ่มกันอย่างไม่เป็นระเบียบ



รูปที่ 4.4 ภาพถ่าย SEM (กำลังขยาย 10,000 เท่า) ของ (A) LDO2C, (B) LDO3C, (C) LDO4C และ (D) LDO3U ที่ได้จากการเผา LDH ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

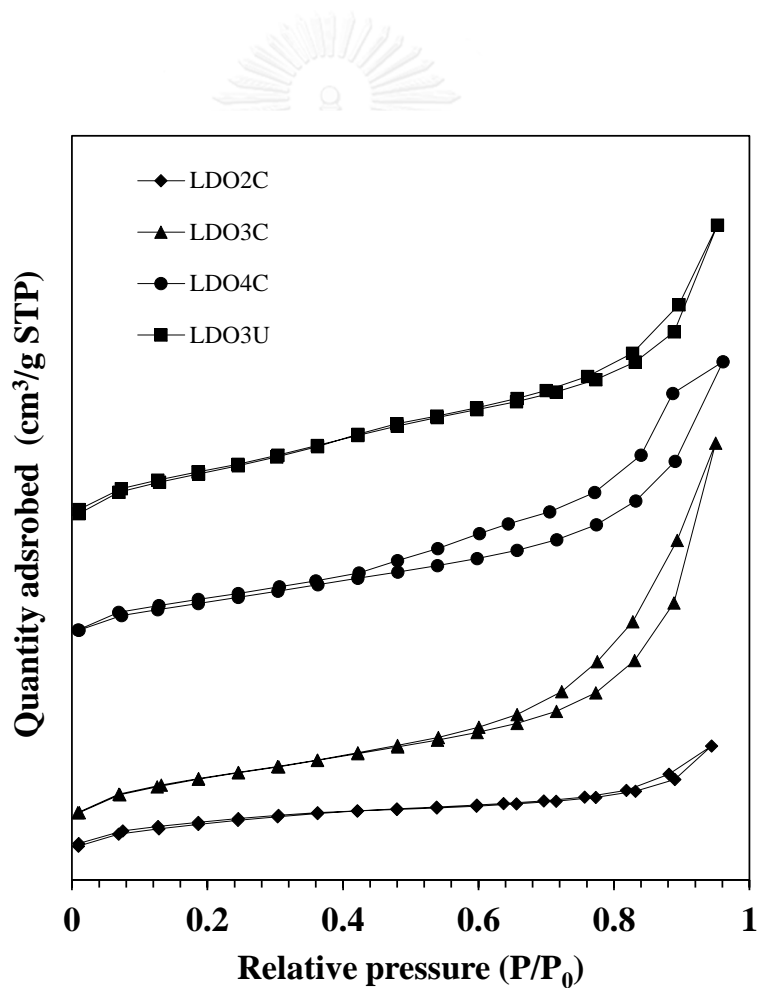
#### 4.1.4 พื้นที่ผิวและความพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา LDO

รูปที่ 4.5 แสดงไอโซเทิร์มของการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา LDO ที่ได้จากการเผา LDHxC และ LDH3U ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง พบว่า ลักษณะไอโซเทิร์มของ LDO ทุกตัวอย่างเป็นแบบ IV ตามการแบ่งของ International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของวัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลาง (mesoporous material) ลักษณะของวงฮีสเทอรีซิส (hysteresis loop) ที่เกิดขึ้น แสดงให้เห็นถึงรูปร่างและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการพบวงฮีสเทอรีซิสที่ตำแหน่งความดันสัมพัทธ์ (relative pressure,  $P/P_0$ ) สูงกว่า 0.6 แสดงว่า LDO ทุกตัวอย่างมีรูพรุนขนาดกลางถึงขนาดใหญ่ [9, 32] ซึ่งเป็นรูพรุนที่เกิดจากการซ้อนทับกันของอนุภาคหรือช่องว่างระหว่างอนุภาค (interparticle void) เมื่อทำการเปรียบเทียบรูปร่างวงฮีสเทอรีซิสของ LDOxC พบว่า ขนาดของวงฮีสเทอรีซิสสามารถเรียงลำดับได้ดังนี้ LDO2C < LDO3C < LDO4C ตามลำดับ แสดงถึงการเกาะกลุ่มกันของอนุภาค ซึ่งอนุภาค LDO2C เกาะกลุ่มกันได้น้อยกว่า LDO3C และ LDO4C ตามลำดับ พิจารณาวงฮีสเทอรีซิสของ LDO4C ที่มีขนาดใหญ่ที่สุดและเริ่มที่ตำแหน่งความดันสัมพัทธ์เท่ากับ 0.5 เป็นตำแหน่งที่ต่ำกว่าตัวอย่างอื่น เกิดจากการที่อนุภาคเกาะกลุ่มกันได้ดีกว่าตัวอย่างอื่น ซึ่งสอดคล้องกับภาพถ่าย SEM รูปที่ 4.4

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุนเฉลี่ย และขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวอย่าง LDO ที่ได้จากการเผา LDHxC และ LDH3U ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง พบว่า LDO3U มีพื้นที่ผิวที่สูงที่สุด 309 ตารางเมตรต่อกรัม เนื่องจากมีลักษณะขนาดเล็กและเกาะกลุ่มรวมตัวกันซึ่งจะสอดคล้องกับภาพถ่าย SEM (รูปที่ 4.4) โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมออกไซด์ของ Mg และ Al เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของ Mg : Al พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะลดลง [7, 26] แต่จากผลการทดลองที่ได้ค่าพื้นที่ผิวของ LDO ไม่ขึ้นกับอัตราส่วนโดยโมลของ Mg : Al นอกจากนี้ ขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวอย่างทั้งหมดจะอยู่ในช่วง 20-500 นาโนเมตร ดังแสดงในตารางที่ 4.3 ซึ่งเป็นรูพรุนขนาดกลาง สามารถสรุปได้ว่า ตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม LDO3C เป็นตัวอย่างที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง มีปริมาตรรูพรุนเฉลี่ย และขนาดรูพรุนเฉลี่ยที่มากที่สุด (273 ตารางเมตรต่อกรัม 0.62 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และ 95.5 อังสตรอม ตามลำดับ) และ LDO3U มีสมบัติความพรุนที่มากที่สุด เนื่องจากมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงที่สุด (309 ตารางเมตรต่อกรัม)

ตารางที่ 4.3 สมบัติความพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา LDO ที่ได้จากการเผา LDHxC และ LDH3U ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

Sample	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Pore size (Å)
LDO2C	192	0.15	65.2
LDO3C	273	0.62	95.5
LDO4C	223	0.48	79.3
LDO3U	309	0.51	67.0



รูปที่ 4.5 ไอโซเทิร์มการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา LDO ที่ได้จากการเผา LDHxC และ LDH3U ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

#### 4.1.5 สมบัติความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา LDO

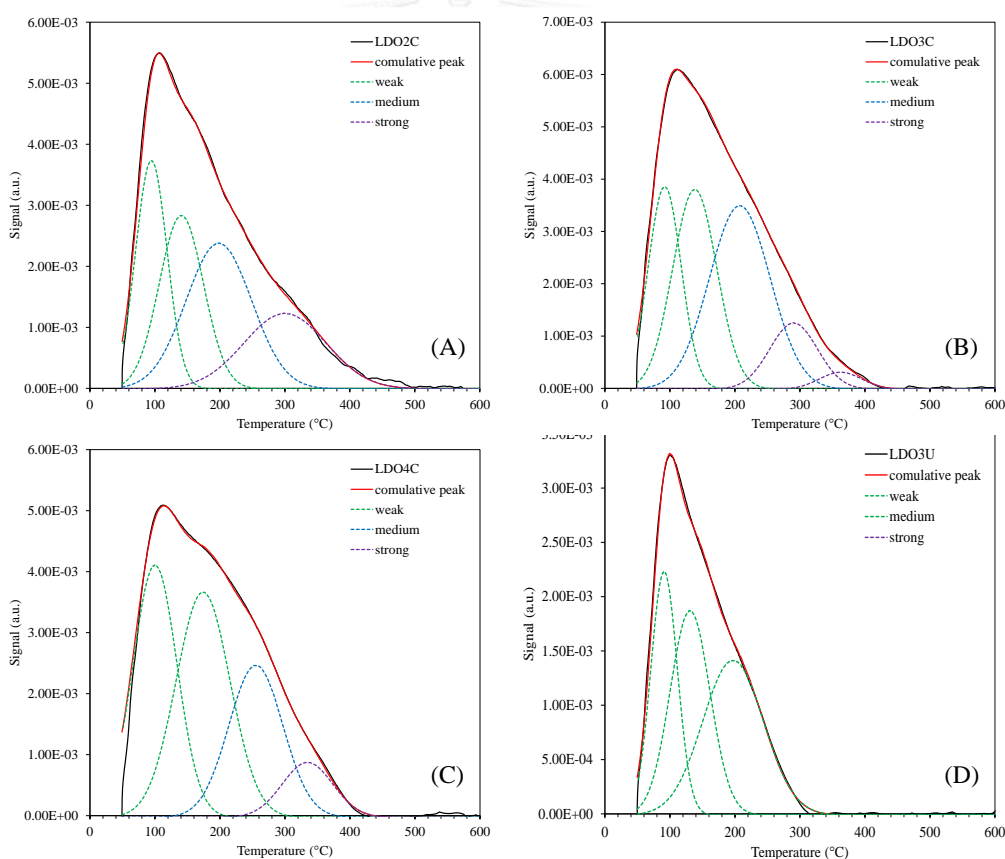
รูปที่ 4.6 แสดงโปรไฟล์  $\text{CO}_2$ -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา LDO ที่ได้จากการเผา LDHxC และ LDH3U ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง พบว่า ตำแหน่งเบส (basic sites) ที่เกี่ยวข้องจะแสดงพีคการคาย  $\text{CO}_2$  ในช่วงอุณหภูมิ 50-500 องศาเซลเซียส เมื่อทำการแยกพีค (deconvolution) ของการคาย  $\text{CO}_2$  ด้วยโปรแกรม Origin เวอร์ชัน 8.5 สามารถแบ่งออกเป็น 3 ช่วงอุณหภูมิ ดังนี้

- (1) ช่วงอุณหภูมิประมาณ 50-200 องศาเซลเซียส เป็นตำแหน่งเบสอ่อน (weak basic sites) ที่มีการดูดซับ  $\text{CO}_2$  แบบไบคาร์บอเนต (bicarbonate) เกิดขึ้นบนหมู่ไฮดรอกไซด์ (Mg-OH)
- (2) ช่วงอุณหภูมิประมาณ 200-300 องศาเซลเซียส เป็นตำแหน่งเบสปานกลาง (moderate basic sites) ที่มีการดูดซับ  $\text{CO}_2$  แบบไบเดนเทตคาร์บอเนต (bidentate carbonate) เกิดขึ้นบนตำแหน่งโลหะออกไซด์ (Mg-O-Mg และ Mg-O-Al)
- (3) ช่วงอุณหภูมิประมาณ 300-500 องศาเซลเซียส เป็นตำแหน่งเบสแก่ (strong basic sites) ที่มีการดูดซับ  $\text{CO}_2$  แบบยูนิเดนเทตคาร์บอเนต (unidentate carbonate) เกิดขึ้นบนตำแหน่งของออกไซด์ ( $\text{O}^{2-}$ ) ที่อยู่บริเวณขอบและมุมของผลึก [33]

ตารางที่ 4.4 แสดงปริมาณตำแหน่งเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา LDO ที่คำนวณได้ในแต่ละช่วงอุณหภูมิ พบว่า LDO3U มีเพียงตำแหน่งเบสอ่อนและมีปริมาณเบสรวมน้อยที่สุด คาดว่าเกิดจากการที่  $\text{Al}^{3+}$  สามารถเข้าไปแทรกตามผลึกของ MgO ได้ดี ทำให้ไปลดทอนความเป็นเบสของ MgO พิจารณาตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม พบว่า LDO2C, LDO3C และ LDO4C จะมีปริมาณตำแหน่งเบสแก่ ตำแหน่งเบสปานกลาง และตำแหน่งเบสอ่อนมากที่สุด ตามลำดับ แต่ LDO3C จะมีปริมาณตำแหน่งเบสรวมมากที่สุด ตามทฤษฎีการเพิ่มปริมาณ Mg ในตัวเร่งปฏิกิริยาจะส่งผลให้ปริมาณตำแหน่งเบสรวมเพิ่มขึ้น [7] แต่กรณีนี้ LDO4C ปริมาณตำแหน่งเบสแก่และปริมาณตำแหน่งเบสรวมลดลง เนื่องจากอัตราส่วนโดยโมลของ Mg : Al ที่เพิ่มขึ้น ทำให้มีปริมาณ Mg ในระบบสูงขึ้น ทำให้เกิดการรวมตัวกันของ MgO ก่อเกิดเป็นผลึกขนาดใหญ่ [33-34] ดังแสดงในหัวข้อที่ 4.1.1.3

ตารางที่ 4.4 ปริมาณเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา LDO ที่ได้จากการเผา LDHxC และ LDH3U ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ซึ่งวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค CO<sub>2</sub>-TPD

Sample	Basic site amount ( $\mu\text{mol/g}$ )			
	Weak (50-200 °C)	Medium (200-300 °C)	Strong (300-500 °C)	Total basicity
LDO2C	137.5	88.3	59.6	285.4
LDO3C	164.0	122.5	40.8	327.3
LDO4C	211.7	77.2	26.4	315.4
LDO3U	122.3	0.0	0.0	122.3



รูปที่ 4.6 โปรไฟล์ CO<sub>2</sub>-TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา (A) LDO2C (B) LDO3C (C) LDO4C และ (D) LDO3U ที่ได้จากการเผา LDHxC และ LDH3U ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง (การแยกพีคใช้โปรแกรม Origin เวอร์ชัน 8.5)



#### 4.1.6 สมบัติความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา LDO

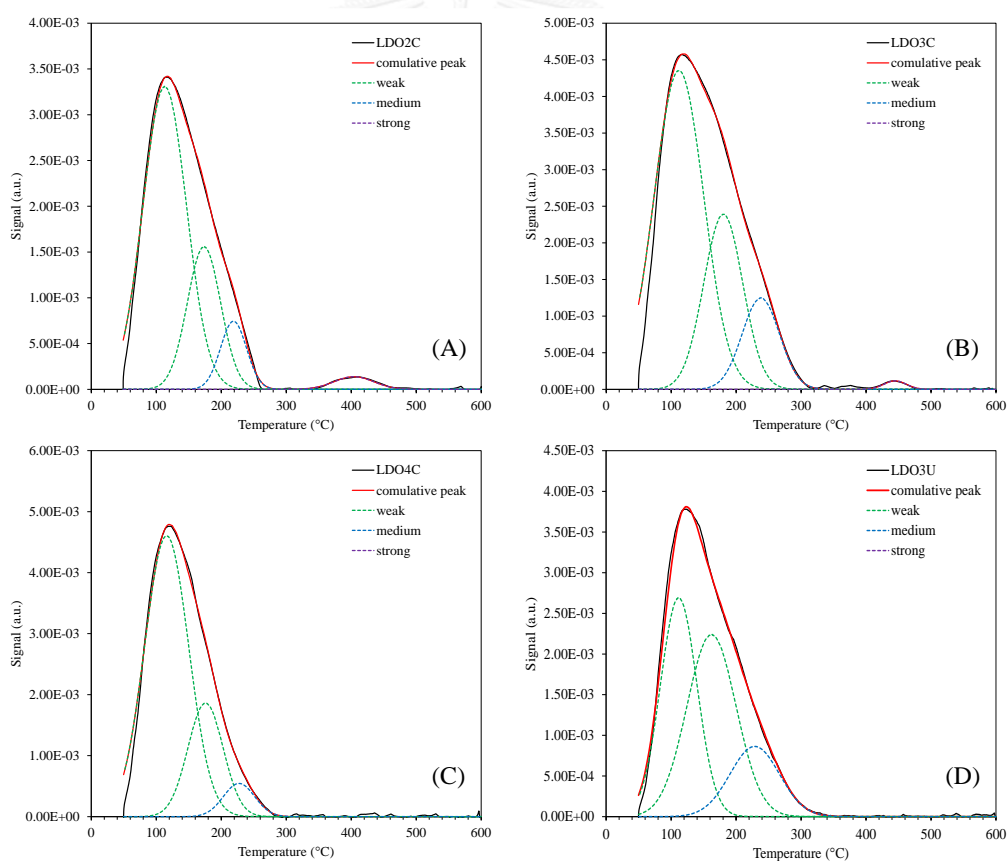
รูปที่ 4.7 แสดงโปรไฟล์  $\text{NH}_3$ -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา LDO ที่ได้จากการเผา LDHxC และ LDH3U ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง พบว่า ตำแหน่งกรด (acid sites) ที่เกี่ยวข้องจะแสดงพีคการคาย  $\text{NH}_3$  ในช่วงอุณหภูมิ 50-500 องศาเซลเซียส เมื่อทำการแยก (deconvolution) พีคการคาย  $\text{NH}_3$  ด้วยโปรแกรม Origin เวอร์ชัน 8.5 สามารถแบ่งออกเป็น 3 ช่วงอุณหภูมิ ดังนี้

- (1) ช่วงอุณหภูมิประมาณ 50-200 องศาเซลเซียส เป็นตำแหน่งกรดอ่อน (weak acid sites) ที่ดูดซับ  $\text{NH}_3$  ด้วยพันธะไฮโดรเจน (H-bonding) บนหมู่ไฮดรอกไซด์ (Al-OH)
- (2) ช่วงอุณหภูมิประมาณ 200-300 องศาเซลเซียส เป็นตำแหน่งกรดปานกลาง (moderate acid sites) แบบกรดLewisที่ดูดซับ  $\text{NH}_3$  บนตำแหน่งไอออนโลหะ (metal ion pair) ของ  $\text{Al}^{3+}$ - $\text{O}^{2-}$ - $\text{Al}^{3+}$  และ  $\text{Mg}^{2+}$ - $\text{O}^{2-}$ - $\text{Al}^{3+}$
- (3) ช่วงอุณหภูมิประมาณ 300-500 องศาเซลเซียส เป็นตำแหน่งกรดแก่ (strong acid sites) เป็นแบบกรดLewisที่ดูดซับ  $\text{NH}_3$  บนตำแหน่งของ  $\text{Al}^{3+}$  ที่อยู่บริเวณขอบและมุมของผลึก [33]

ตารางที่ 4.5 แสดงปริมาณตำแหน่งกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา LDO ที่คำนวณได้ในแต่ละช่วงอุณหภูมิ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวอย่างจะมีตำแหน่งกรดรวมน้อย มีตำแหน่งกรดอ่อนเป็นส่วนใหญ่ และ LDOxC จะมีปริมาณตำแหน่งกรดแก่ที่น้อยมากเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของ Mg : Al เนื่องจากปริมาณ Al มีปริมาณน้อยเมื่อเทียบกับ Mg ในระบบ ทำให้เมื่อ  $\text{Al}^{3+}$  สามารถกระจายตัวและแทรกเข้าไปในผลึก MgO ได้ดี พิจารณาตัวอย่าง LDO3C มีสัดส่วนของ Mg ต่อ Al ที่เหมาะสมที่สุด ทำให้  $\text{Al}^{3+}$  กระจายตัวบนผิวของ MgO ได้ดี ปริมาณตำแหน่งกรดรวมจึงมีมากที่สุดเท่ากับ 114.7 ไมโครโมลต่อกรัม

ตารางที่ 4.5 ปริมาณกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา LDO ที่ได้จากการเผา LDHxC และ LDH3U ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

Sample	Acidic site amount ( $\mu\text{mol/g}$ )			
	Weak (50-200 °C)	Medium (200-300 °C)	Strong (300-500 °C)	Total acidity
LDO2C	63.9	6.4	1.7	72.0
LDO3C	98.4	15.4	0.9	114.7
LDO4C	86.3	5.7	0.0	92.0
LDO3U	67.3	14.2	0.0	81.5



รูปที่ 4.7 โปรไฟล์ NH<sub>3</sub>-TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา (A) LDO2C (B) LDO3C (C) LDO4C และ (D) LDO3U ที่ได้จากการเผา LDHxC และ LDH3U ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง (การแยกพีคใช้โปรแกรม Origin เวอร์ชัน 8.5)

## 4.2 การสังเคราะห์สารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวผ่านแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทาโนน

### 4.2.1 การวิเคราะห์หาโครงสร้างและการศึกษาเส้นทางการเกิดผลิตภัณฑ์

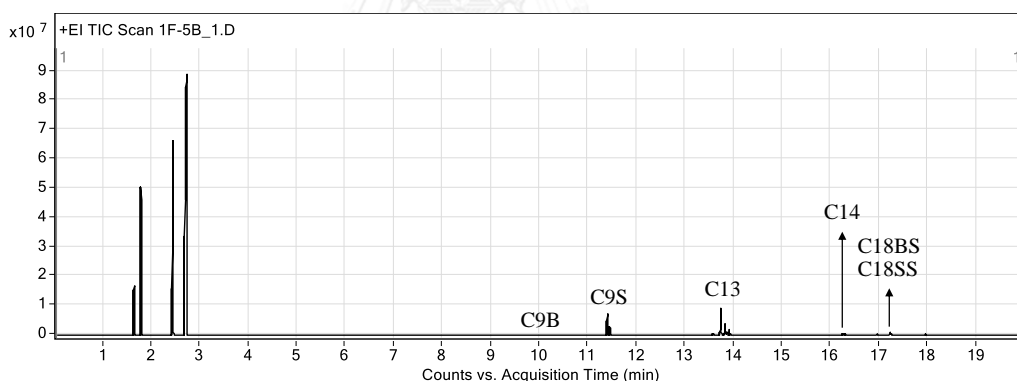
รูปที่ 4.8 แสดงโครมาโทกราฟีของแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทาโนน ตารางที่ 4.6 แสดงผลการวิเคราะห์หาชนิดของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นโดยใช้เทคนิค GC-MS ของแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทาโนน ซึ่งสามารถแบ่งผลิตภัณฑ์ได้ออกเป็น 2 ประเภท ได้แก่ ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากแอลดอลคอนเดนเซชันครั้งที่หนึ่ง (first-aldol condensation) ได้แก่ C9B-OH C9B C9S และ C8 ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากแอลดอลคอนเดนเซชันครั้งที่สอง (second-aldol condensation) ได้แก่ C14 C13 C18SB และ C18SS

รูปที่ 4.9 แสดงเส้นทางการเกิดผลิตภัณฑ์ของแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทาโนน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมออกไซด์ สามารถระบุลำดับการเกิดแอลดอลคอนเดนเซชันได้ ดังนี้

1. เฟอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทาโนนเกิดแอลดอลคอนเดนเซชันได้สารประกอบคีโตนแอลกอฮอล์โซ่กิ่งที่มีจำนวนคาร์บอน 9 อะตอม (4-(furan-2-yl)-4-hydroxy-3-methylbutan-2-one (C9B-OH)) และสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวที่มีจำนวนคาร์บอน 9 อะตอม 2 ชนิด ได้แก่ โครงสร้างโซ่กิ่ง (1-(furan-2-yl)pent-1-en-3-one (C9B)) และโครงสร้างโซ่ตรง (4-(furan-2-yl)-3-methylbut-3-en-2-one (C9S))
2. C9B และ C9S เกิดแอลดอลคอนเดนเซชันกับเฟอร์ฟิวรัลได้สารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวที่มีจำนวนคาร์บอน 14 อะตอม (1,5-di(furan-2-yl)-2-methylpenta-1,4-dien-3-one (C14))
3. C9B และ C9S เกิดแอลดอลคอนเดนเซชันกับ 2-บิวทาโนน ได้สารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวที่มีจำนวนคาร์บอน 13 อะตอม ซึ่งมี 3 โครงสร้าง ได้แก่ 1-(furan-2-yl)-4,5-dimethylhepta-1,4-dien-3-one, 1-(furan-2-yl)-2,5-dimethylhepta-1,4-dien-3-one และ 7-(furan-2-yl)-5,6-dimethylhepta-4,6-dien-3-one (C13)
4. C9B เกิดแอลดอลคอนเดนเซชันกับ C9S ได้สารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวที่มีจำนวนคาร์บอน 18 อะตอม (1,7-di(furan-2-yl)-4,5,6-trimethylhepta-1,4,6-trien-3-one (C18SB))

5. C9S เกิดแอลดอลคอนเดนเซชันกับตัวมันเอง (self-condensation) ได้สารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวที่มีจำนวนคาร์บอน 18 อะตอม (5-ethyl-1,7-di(furan-2-yl)-4-methylhepta-1,4,6-trien-3-one (C18SS))
6. 2-บิวทาโนนเกิดแอลดอลคอนเดนเซชันกับตัวมันเองได้สารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวที่มีจำนวนคาร์บอน 8 อะตอม (3,4-dimethylhex-3-en-2-one และ 5-methylhept-4-en-3-one (C8))
7. C8 เกิดแอลดอลคอนเดนเซชันกับเฟอร์ฟิวรัล ได้สารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวที่มีจำนวนคาร์บอน 13 อะตอม (C13) ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีโครงสร้างเหมือนกับในข้อที่ 3

นอกจากนี้ ผลิตภัณฑ์ C13 ที่เกิดผ่านข้อที่ 6 และ 7 จะเกิดขึ้นได้ในปริมาณน้อย เนื่องจากเฟอร์ฟิวรัลมีความไวต่อการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่า 2-บิวทาโนน ทำให้เฟอร์ฟิวรัลเกิดแอลดอลคอนเดนเซชันกับ 2-บิวทาโนนได้ดีกว่าการเกิดแอลดอลคอนเดนเซชันของตัวเอง



รูปที่ 4.8 โครมาโทกราฟีของแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทาโนน

ตารางที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์หาชนิดของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นโดยใช้เทคนิค GC-MS

No.	Name (number of carbon atoms)	Notation	m/z
1.	furfural (C5)	C5	67,96
2.	4-(furan-2-yl)-4-hydroxy-3-methylbutan-2-one (C9)	C9B-OH	43,73,97,125,168
3.	1-(furan-2-yl)pent-1-en-3-one (C9)	C9B	43,67,79,107,135,150
4.	4-(furan-2-yl)-3-methylbut-3-en-2-one (C9)	C9S	43,67,93,121,135,150
5.	1,5-di(furan-2-yl)-2-methylpenta-1,4-dien-3-one (C14)	C14	43,73,121,150,169,182,197,239,318
6.	1-(furan-2-yl)-4,5-dimethylhepta-1,4-dien-3-one (C13)	C13	43,67,68,95,121,160,175,204
7.	1-(furan-2-yl)-2,5-dimethylhepta-1,4-dien-3-one (C13)	C13	43,67,92,107,109,119,148,148,175,189,204
8.	7-(furan-2-yl)-5,6-dimethylhepta-4,6-dien-3-one (C13)	C13	43,67,82,107,109,147,175,189,204
9.	1,7-di(furan-2-yl)-4,5,6-trimethylhepta-1,4,6-trien-3-one (C18)	C18SB	43,67,81,93,108,121,135,164,178,191,205,207,220,300
10.	5-ethyl-1,7-di(furan-2-yl)-4-methylhepta-1,4,6-trien-3-one (C18)	C18SS	43,67,91,117,121,131,145,159,175,188,225,253,265,282
11.	2-butanone (C4)	C4	43,57,72
12.	3,4-dimethylhex-3-en-2-one (C8)	C8	44,54,57,70,97,111,126
13.	5-methylhept-4-en-3-one (C8)	C8	44,51,57,69,97,111,126



## 4.2.2 แอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟูรัลแล 2-บิวทานอนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา LDO

### 4.2.2.1 ผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

รูปที่ 4.10 แสดงผลของตัวเร่งปฏิกิริยา LDO ที่มีต่อการเปลี่ยนเฟอร์ฟูรัล (furfural conversion) และการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ (product selectivity) ในภาวะที่ศึกษาพบผลิตภัณฑ์ 4 ชนิด ได้แก่ สารประกอบคีโตนแอลกอฮอล์โซ่กิ่งที่มีจำนวนคาร์บอน 9 อะตอม (C9B-OH) สารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวโซ่กิ่งและโซ่ตรงที่มีจำนวนคาร์บอน 9 อะตอม (C9B และ C9S) และสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวที่มีจำนวนคาร์บอน 14 อะตอม (C14) (โครงสร้างของผลิตภัณฑ์แต่ละชนิดแสดงในรูปที่ 4.8) ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ต้องการในงานวิจัยนี้เป็นผลิตภัณฑ์โซ่กิ่งคือ C9B-OH และ C9B เมื่อเปรียบเทียบผลของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลการทดลองพบว่า LDOxC มีการเปลี่ยนเฟอร์ฟูรัลในช่วง 45-55% ซึ่งมากกว่า LDO3U ที่ให้ค่าการเปลี่ยนเฟอร์ฟูรัล 22% และ LDOxC มีการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์โซ่กิ่ง (C9B-OH และ C9B) ที่สูงกว่าการใช้ LDO3U แต่ตัวเร่งปฏิกิริยา LDO3U สามารถให้การเลือกจำเพาะต่อ C9S สูงถึง 40%

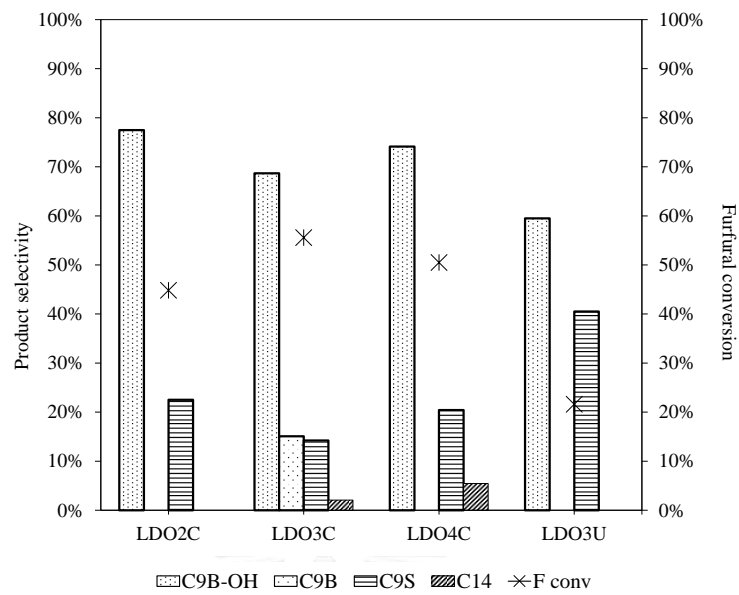
ตารางที่ 4.7 แสดงสมบัติกายภาพและเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา LDO ที่ได้จากการเผา LDHxC และ LDH3U ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง สำหรับแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟูรัลกับ 2 บิวทานอน พบว่า LDO3U ให้การเปลี่ยนเฟอร์ฟูรัลได้น้อยที่สุด เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีปริมาณตำแหน่งเบสรวมน้อยที่สุด ซึ่งแอลดอลคอนเดนเซชันเป็นปฏิกิริยาที่อาศัยความเป็นเบสในการเกิดขึ้นตอนปฏิกิริยาแอลดอล พิจารณาการเลือกจำเพาะผลิตภัณฑ์ พบว่า LDO3U มีการเลือกจำเพาะต่อ C9S ที่สูงกว่าการใช้ LDOxC สันนิษฐานได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีเพียงตำแหน่งเบสอ่อน ซึ่งตำแหน่งเบสนี้ น่าจะมีความแรงเพียงพอที่จะดึงแอลฟาไฮโดรเจนที่หมู่เมทิล ( $-CH_3$ ) ของ 2-บิวทานอนทำให้เกิดอีโนเลตไอออนได้ แต่ที่แอลฟาไฮโดรเจนที่หมู่เมทิลลีน ( $-CH_2-$ ) ต้องอาศัยตำแหน่งเบสแรงมากขึ้น (ตำแหน่งเบสปานกลางและตำแหน่งเบสแก่) เพื่อให้เกิดอีโนเลตไอออน เนื่องจากแอลฟาไฮโดรเจนที่หมู่เมทิลลีนจะมีความเสถียรทางประจูงสูงกว่าที่หมู่เมทิล [35] นอกจากนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยา LDO ที่เตรียมจากวิธียูเรีย (LDO3U) จะไม่พบ C9B เนื่องจากมีปริมาณตำแหน่งกรดรวมไม่มากพอที่จะเกิดขึ้นตอนปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน ดังนั้น LDO3U จึงไม่เหมาะที่จะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับแอลดอลคอนเดนเซชัน เนื่องจากมีสมบัติความเป็นกรดเบสต่ำ ทำให้มีการเปลี่ยนเฟอร์ฟูรัลน้อย และมีการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์โซ่กิ่ง (C9B-OH และ C9B) น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา LDO ที่เตรียมจากวิธีตกตะกอนร่วม (LDOxC)

#### 4.2.2.2 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Mg และ Al

เมื่อเปรียบเทียบการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา LDO ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของ Mg : Al ต่างกัน ได้แก่ LDO2C LDO3C และ LDO4C ในแอลดอลคอนเดนเซชัน จากผลการทดลองพบว่า LDO3C ให้การเปลี่ยนเฟอร์พิวรัลสูงที่สุด (55%) รองลงมาคือ LDO4C และ LDO2C (50.5 และ 44.8% ตามลำดับ) และการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ไซกิง (C9B-OH และ C9B) จะสอดคล้องกับแนวโน้มการเพิ่มขึ้นของการเปลี่ยนเฟอร์พิวรัล อย่างไรก็ตาม LDO3C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถสังเคราะห์ C9B โดยมีการเลือกจำเพาะ 15.1% นอกจากนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยา LDO3C และ LDO4C สามารถสังเคราะห์ C14 ที่เป็นผลิตภัณฑ์โมเลกุลใหญ่ให้การเลือกจำเพาะ 2.1% และ 5.4% ตามลำดับ

ตารางที่ 4.7 เปรียบเทียบสมบัติกายภาพและเคมี และสมบัติเชิงเร่งของ LDOx<sub>C</sub> สำหรับแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์พิวรัลกับ 2 บิวทาโนน พบว่า แนวโน้มของการเปลี่ยนเฟอร์พิวรัลจะเพิ่มขึ้นสอดคล้องกับปริมาณตำแหน่งเบสรวม เนื่องจากขั้นตอนปฏิกิริยาแอลดอลจะอาศัยตำแหน่งเบสทำให้ 2-บิวทาโนนกลายเป็นนิวคลีโอไฟล์ (อินโนเลต ไอออน) เพื่อเข้าไปรวมตัวที่หมู่คาร์บอนิลของเฟอร์พิวรัล พิจารณาการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ไซกิง พบว่า การเลือกจำเพาะดังกล่าวจะสอดคล้องกับปริมาณตำแหน่งเบสปานกลางของตัวเร่งปฏิกิริยา LDOx<sub>C</sub> เนื่องจากตำแหน่งเบสนี้เป็น Lewis เบสที่เป็นคู่อิออนของโลหะ (Mg-O-Al หรือ Mg-O-Mg) ซึ่งมีความแรงเบสมากพอที่จะดึงแอลกอฮอล์ที่หมู่เมทิลีน (-CH<sub>2</sub>-) ของ 2-บิวทาโนนได้ นอกจากนี้ LDO3C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถให้การเลือกจำเพาะต่อ C9B ได้ เนื่องจากมีปริมาณตำแหน่งกรดรวมมากที่สุด (114.7 ไมโครโมลต่อกรัม) ซึ่งมีปริมาณมากพอที่จะเร่งขั้นตอนปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเพื่อเปลี่ยนจาก C9B-OH เป็น C9B ตัวเร่งปฏิกิริยา LDO3C และ LDO4C จะมีการเลือกจำเพาะต่อ C14 ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์โมเลกุลใหญ่ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองนำมีส่วนของปริมาณตำแหน่งกรดและเบสที่เหมาะสม ซึ่งในงานวิจัยนี้มุ่งเน้นไปที่การสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ไซกิง เพื่อสังเคราะห์พาราฟินไซกิงผ่านไฮโดรไอโซเมอไรเซชัน ดังนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม LDO3C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม เนื่องจากให้การเปลี่ยนเฟอร์พิวรัลและการเลือกจำเพาะผลิตภัณฑ์ไซกิง (C9B-OH และ C9B) มากที่สุด





**รูปที่ 4.10** ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา LDO ที่มีผลต่อแอลกอฮอล์คอนเดนเซชัน ของภาวะในการทำปฏิกิริยา: อัตราส่วนโดยโมลของเฟอร์ริฟิวรัลต่อ 2-บิวทานอน 1:2 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5% โดยน้ำหนัก; เวลา 8 ชั่วโมง; อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส; ความดันไนโตรเจน 10 บาร์

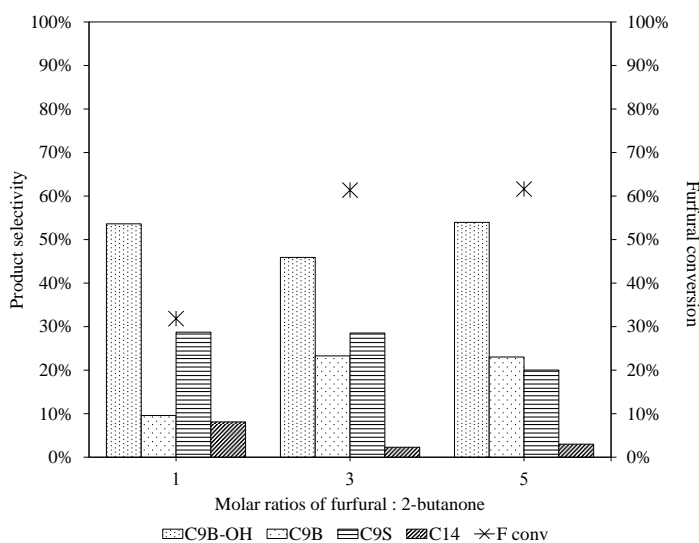
ตารางที่ 4.7 สมบัติกายภาพและเคมี และสมบัติเชิงเร่งปฏิกิริยาของ LDO ที่ในแอลกอฮอล์คอมเดนเซชัน

Sample	Basic amount						Total			Furfural			Selectivity <sup>a</sup>			
	Weak	medium	Strong	Total	acidity	area	conversion <sup>a</sup>	C9B-OH	C9S	C9B	C9S	C14				
	( $\mu\text{mol/g}$ )	( $\mu\text{mol/g}$ )	( $\mu\text{mol/g}$ )	( $\mu\text{mol/g}$ )	( $\mu\text{mol/g}$ )	( $\text{m}^2/\text{g}$ )	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)				
LDO2C	137.5	88.3	59.6	285.4	72.0	192	44.8	77.5	0.0	22.5	0.0	0.0				
LDO3C	164.0	122.5	40.8	327.3	114.7	273	55.5	68.7	15.1	14.2	2.1	2.1				
LDO4C	211.7	77.2	26.4	315.4	92.0	223	50.5	74.1	0.0	20.4	5.4	5.4				
LDO3U	122.5	0.0	0.0	122.5	87.5	309	21.6	59.5	0.0	40.5	0.0	0.0				

<sup>a</sup> ภาวะในการทำปฏิกิริยา: อัตราส่วนโดยโมลของเฟอร์ริลต่อ 2-บิวทanol 1:2; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5 %โดยน้ำหนัก; เวลา 8 ชั่วโมง; อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส และความดันไนโตรเจน 10 บาร์

#### 4.2.3 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเฟอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทานโนน

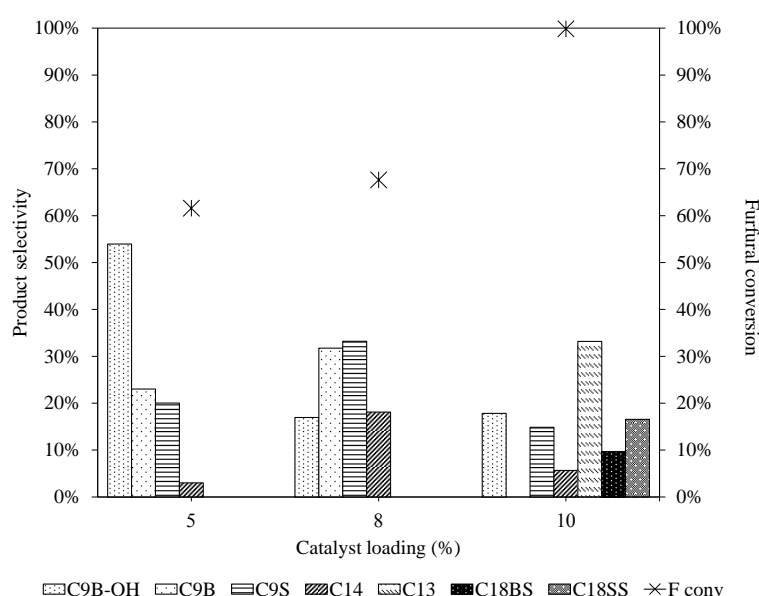
รูปที่ 4.11 แสดงผลของอัตราส่วนโดยโมลของเฟอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทานโนนกับการเปลี่ยนเฟอร์ฟิวรัลและการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ โดยใช้ LDO3C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และศึกษาอัตราส่วนโดยโมลของเฟอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทานโนนที่ 1:1 1:3 และ 1:5 จากผลการทดลองพบว่า เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นที่ 1:1 ให้การเปลี่ยนเฟอร์ฟิวรัลน้อยที่สุดเท่ากับ 32% เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นเป็น 1:3 และ 1:5 ทำให้การเปลี่ยนเฟอร์ฟิวรัลเพิ่มขึ้นเป็น 61% และ 62% ตามลำดับ เนื่องจากที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 120 องศาเซลเซียส ซึ่งสูงกว่าจุดเดือดของ 2-บิวทานโนน ทำให้ 2-บิวทานโนนบางส่วนระเหยทำให้มีปริมาณไม่เพียงพอในการเกิดปฏิกิริยาพิจารณาการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ พบว่า ปริมาณ 2-บิวทานโนนที่มากขึ้นการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ไซกิง (C9B-OH และ C9B) มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น สันนิษฐานว่า ปริมาณ 2-บิวทานโนนที่มากขึ้นจะไปเพิ่มโอกาสในการเกิดอีโนเลตไอออนที่หมู่เมทิลีน (-CH<sub>2</sub>-) ของ 2-บิวทานโนน ซึ่งนิวคลีโอไฟล์นี้เป็นปัจจัยหลักในการเกิดผลิตภัณฑ์ไซกิง นอกจากนี้ อัตราส่วนโดยโมลของเฟอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทานโนนที่เพิ่มขึ้น การเลือกจำเพาะต่อ C14 จะลดลง เนื่องจากปริมาณของ 2-บิวทานโนนที่เพิ่มขึ้นในระบบจะไปเจือจางเฟอร์ฟิวรัลทำให้ผลิตภัณฑ์ C9 เข้าทำปฏิกิริยากับเฟอร์ฟิวรัลได้ยากขึ้น ดังนั้น อัตราส่วนโดยโมลของเฟอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทานโนนเท่ากับ 1:5 เป็นภาวะที่เหมาะสม เนื่องจากให้การเปลี่ยนเฟอร์ฟิวรัลที่สูง ให้การเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ไซกิง (C9B-OH และ C9B) ได้มากที่สุด และให้การเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์โมเลกุลใหญ่น้อย



**รูปที่ 4.11** ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเฟอร์ฟิวรัลต่อ 2-บิวทานโนนในแอลดอลคอนเดนเซชันของ LDO3C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ภาวะในการทำปฏิกิริยา: ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5% โดยน้ำหนัก; เวลา 8 ชั่วโมง; อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส; ความดันไนโตรเจน 10 บาร์

#### 4.2.4 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

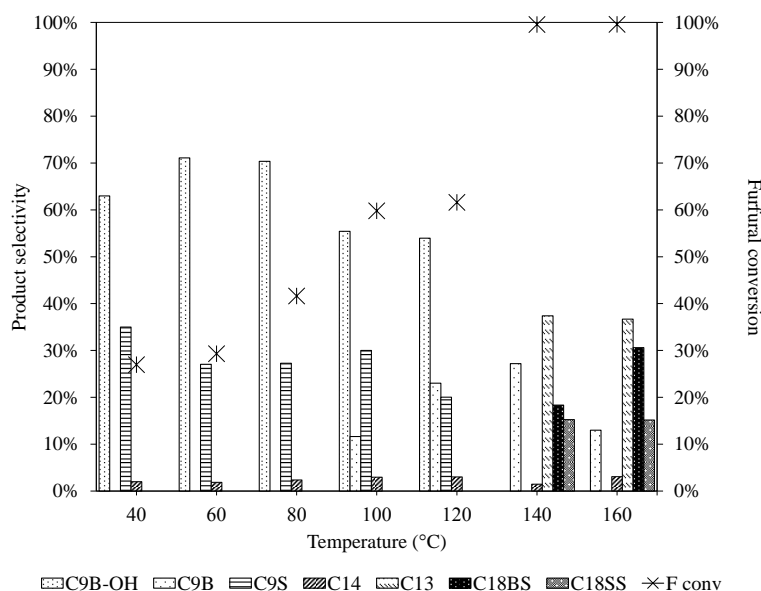
รูปที่ 4.12 แสดงผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนเฟอร์พิวรัลและการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ โดยใช้ LDO3C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 5, 8 และ 10% โดยน้ำหนัก จากผลการทดลองพบว่า แนวโน้มการเปลี่ยนเฟอร์พิวรัลจะเพิ่มขึ้น ตามปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10% โดยน้ำหนัก มีการเปลี่ยนเฟอร์พิวรัลมากกว่า 99% (fully conversion) เมื่อพิจารณาการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 5% เป็น 8% โดยน้ำหนัก การเลือกจำเพาะต่อ C9B-OH ลดลง การเลือกจำเพาะต่อ C9B เพิ่มขึ้น และการเลือกจำเพาะต่อ C14 สูงขึ้น แต่ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10% โดยน้ำหนัก การเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ที่มีจำนวนคาร์บอน 9 อะตอม (C9B-OH, C9B และ C9S) จะน้อยลงและมีผลิตภัณฑ์โมเลกุลใหญ่ (C13 C14 C18SB และ C18SS) เกิดมากขึ้น เนื่องจากการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นการเพิ่มปริมาณตำแหน่งกัมมันต์ที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาและเพิ่มพื้นที่ผิวในการดูดซับสารตั้งต้น [36] ทำให้มีปริมาณตำแหน่งเบสและกรดในระบบมีปริมาณมากทำให้การเลือกจำเพาะต่อ C9B สูงขึ้น และผลิตภัณฑ์ C9 เกิดแอลดอลคอนเดนเซชันกับ 2-บิวทาโนน เฟอร์พิวรัลหรือควบแน่นกันเองได้ (ผลิตภัณฑ์ C13, C14 C18SB และ C18SS) ดังนั้น ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5% โดยน้ำหนัก เป็นภาวะที่เหมาะสม เนื่องจากสามารถสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ไซกิง (C9B-OH และ C9B) ในสัดส่วนสูงสุดและเกิดผลิตภัณฑ์โมเลกุลใหญ่น้อย



รูปที่ 4.12 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในแอลดอลคอนเดนเซชันของ LDO3C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ภาวะในการทำปฏิกิริยา: อัตราส่วนโดยโมลของเฟอร์พิวรัลต่อ 2-บิวทาโนน 1:5; เวลา 8 ชั่วโมง; อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส; ความดันไนโตรเจน 10 บาร์

#### 4.2.5 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

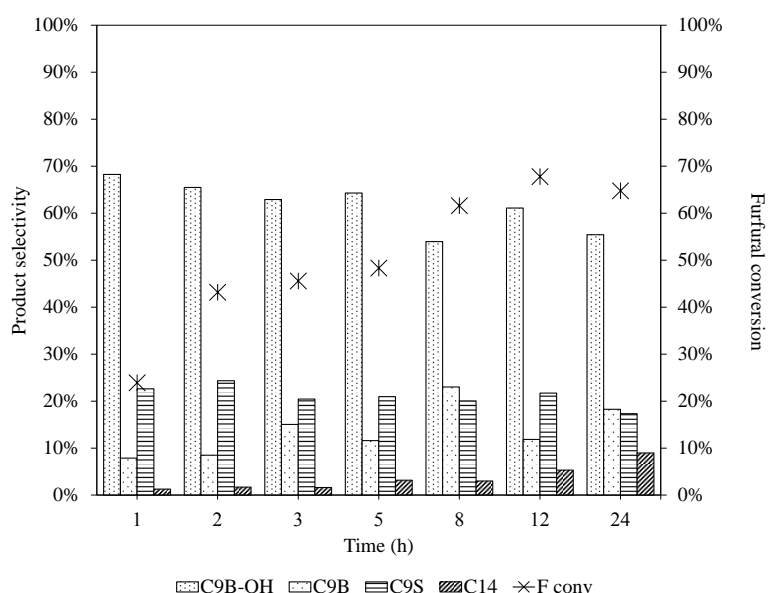
รูปที่ 4.13 แสดงผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อการเปลี่ยนเฟอร์ฟิวรัลและการเลือกต่อผลิตภัณฑ์ โดยใช้ LDO3C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และศึกษาอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 40, 60, 80, 100, 120, 140 และ 160 องศาเซลเซียส จากผลการทดลองพบว่า การเปลี่ยนเฟอร์ฟิวรัลมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่สูงขึ้น ซึ่งที่อุณหภูมิสูงกว่า 140 องศาเซลเซียส สามารถให้การเปลี่ยนเฟอร์ฟิวรัลได้มากกว่า 99% และมีการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ C9 ลดลงอย่างมากและเกิดผลิตภัณฑ์โมเลกุลใหญ่ (C13 C14 C18SB และ C18SS) ในสัดส่วนที่สูงเนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาจะเป็นการเพิ่มพลังงานให้แก่ระบบและขั้นตอนปฏิกิริยาแอลดอลเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน (endothermic reaction) ทำให้เกิดการควบแน่นของสารตั้งต้นได้ดีขึ้น [37-38] พิจารณาอุณหภูมิที่ 40 ถึง 140 องศาเซลเซียส พบว่าการเลือกจำเพาะต่อ C9B มากขึ้นขณะที่ C9B-OH มีสัดส่วนที่ลดลง เนื่องจากขั้นตอนปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน ทำให้การเพิ่มอุณหภูมิจะช่วยเร่งการเปลี่ยนจากสารประกอบคีโตนแอลกอฮอล์ (C9B-OH) ให้กลายเป็นสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัว (C9B) และเกิดน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง ดังนั้น เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนของเฟอร์ฟิวรัลและการเลือกจำเพาะต่อ C9B สามารถสรุปได้ว่า อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นภาวะที่เหมาะสมเนื่องจากสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์โซ่กิ่งได้สูงที่สุด



**รูปที่ 4.13** ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่อแอลดอลคอนเดนเซชัน โดยใช้ LDO3C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ภาวะในการทำปฏิกิริยา: อัตราส่วนโดยโมลของเฟอร์ฟิวรัลต่อ 2-บิวทานอน 1:5; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5% โดยน้ำหนัก; เวลา 8 ชั่วโมง; ความดันไนโตรเจน 10 บาร์

#### 4.2.6 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยา

รูปที่ 4.14 แสดงผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อการเปลี่ยนเฟอร์ฟิวรัลและการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ โดยใช้ LDO3C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และศึกษาผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 1, 2, 3, 5, 8, 12 และ 24 ชั่วโมง จากผลการทดลองพบว่า เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้น การเปลี่ยนเฟอร์ฟิวรัลจะสูงขึ้นตามเวลาที่เพิ่มขึ้นและเริ่มเข้าสู่สมดุลที่เวลา 8 ชั่วโมงเป็นต้นไปว่าการเปลี่ยนเฟอร์ฟิวรัลประมาณ 60% เนื่องจากการเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์มีข้อจำกัดในการถ่ายโอนมวล จึงต้องใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาให้ได้การเปลี่ยนสารตั้งต้น [39] โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะสูงมากในช่วง 2 ชั่วโมงแรก จากนั้นจะมีแนวโน้มลดลงและคงที่เมื่อระยะเวลาผ่านไปนานขึ้นในช่วงที่ 8 ถึง 24 ชั่วโมง เนื่องจากความเข้มข้นของเฟอร์ฟิวรัลลดลงและอาจเกี่ยวข้องกับการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อเวลาผ่านไปนานขึ้น การเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ C14 เพิ่มขึ้น แต่การเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ C9 (C9B-OH, C9B และ C9S) จะลดลง สันนิษฐานได้ว่า ผลิตภัณฑ์ C9 อาจถูกไฮโดรไลต์กลายเป็นเฟอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทาโนล เฟอร์ฟิวรัลที่เกิดขึ้นนี้เข้าปฏิกิริยาต่อกับผลิตภัณฑ์ C9 โมเลกุลอื่นโดยทันที ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ C14 เนื่องจากในระบบมีน้ำซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงของแอลกอฮอล์คอนเดนเซชันและตัวเร่งปฏิกิริยา LDO มีความเป็นกรดจึงสามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลต์ ดังนั้น เวลาในการทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง ซึ่งเป็นภาวะที่เหมาะสม เนื่องจากเป็นช่วงเวลาที่การเปลี่ยนเฟอร์ฟิวรัลเริ่มคงที่ และสามารถสังเคราะห์ C9B ได้มากที่สุด



**รูปที่ 4.14** ผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่อแอลกอฮอล์คอนเดนเซชัน โดยใช้ LDO3C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาภาวะในการทำปฏิกิริยา: อัตราส่วนโดยโมลของเฟอร์ฟิวรัลต่อ 2-บิวทาโนล 1:5; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5% โดยน้ำหนัก; อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส; ความดันไนโตรเจน 10 บาร์

#### 4.2.7 กลไกการแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์พิวรัลและ 2-บิวทาโนบนตัวเร่งปฏิกิริยา LDO

รูปที่ 4.15 แสดงกลไกการเกิดแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์พิวรัลกับ 2-บิวทาโน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา LDO เพื่อสังเคราะห์สารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวโซ่กิ่ง (รูปที่ 4.8 (A)) ซึ่งจะมีขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยา ดังต่อไปนี้

ขั้นตอนที่ 1 2-บิวทาโนจะถูกดูดซับที่ตำแหน่งกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นตำแหน่งเบสข้างเคียงจะดึงแอลฟาไฮโดรเจน ( $\alpha$ -hydrogen) ที่หมู่เมทิลีน ( $-\text{CH}_2-$ ) เกิดเป็นอีโนเลตไอออน (enolate ion) ซึ่งไอออนนี้จะทำหน้าที่เป็นนิวคลีโอไฟล์เข้าทำปฏิกิริยาที่หมู่คาร์บอนิล ( $\text{C}=\text{O}$ ) ของเฟอร์พิวรัลที่ถูกดูดซับบนตำแหน่งกรดข้างเคียง ซึ่งทำให้เกิดพันธะ C-C ใหม่เชื่อมระหว่างอีโนเลตของ 2-บิวทาโนกับเฟอร์พิวรัล

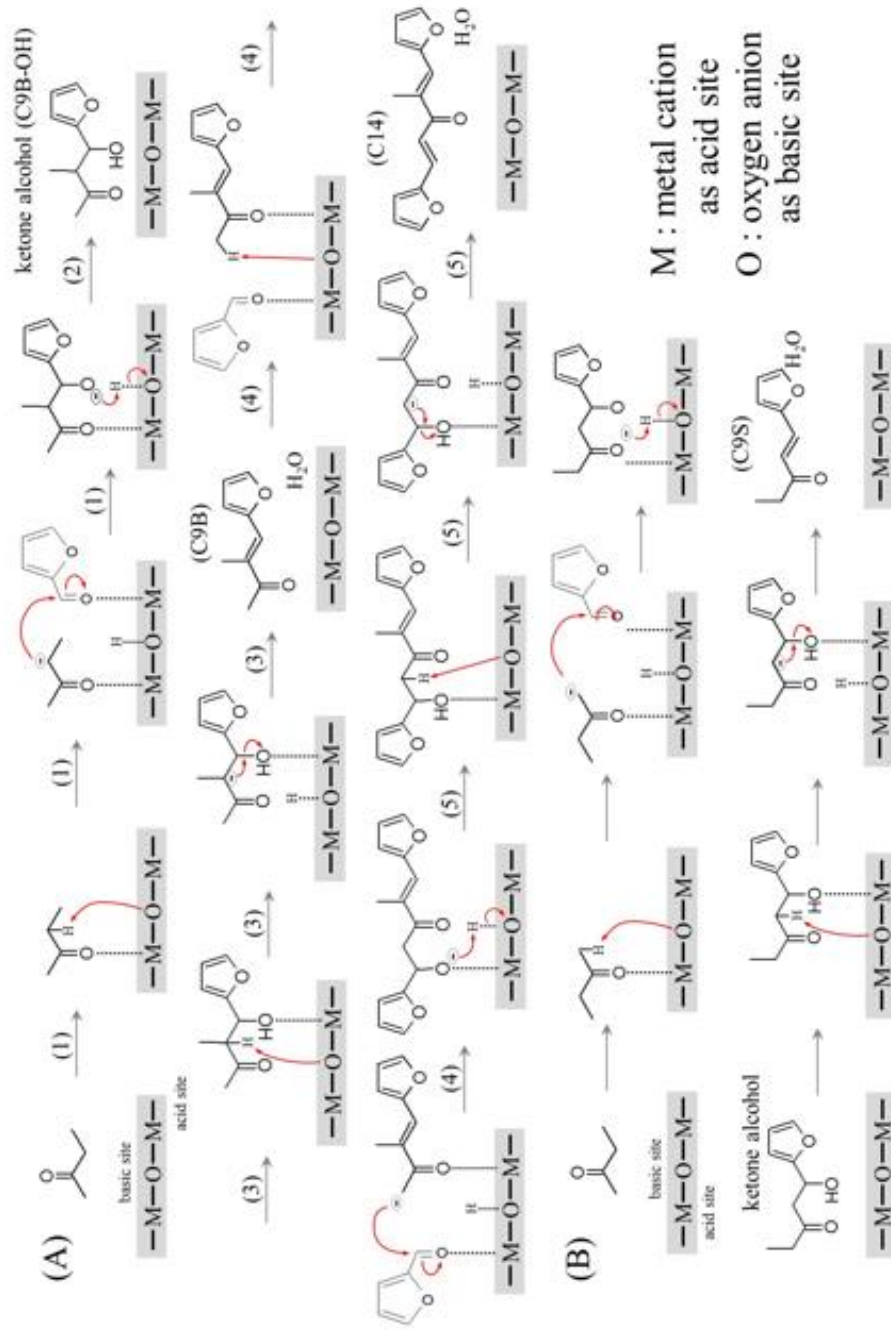
ขั้นตอนที่ 2 ออกซิเจนที่ติดประจุลบจะดึงไฮโดรเจนที่อยู่บนตำแหน่งเบสคีน แล้วเกิดเป็นสารประกอบคีโตนแอลกอฮอล์โซ่กิ่ง ( $\text{C}_9\text{B}-\text{OH}$ ) ที่มีจำนวนคาร์บอน 9 อะตอม

ขั้นตอนที่ 3 ตำแหน่งหมู่ไฮดรอกซิล ( $-\text{OH}$ ) ของ  $\text{C}_9\text{B}-\text{OH}$  จะถูกดูดซับลงตำแหน่งกรด และตำแหน่งเบสจะดึงไฮโดรเจนกลายเป็นอีโนเลตของสารประกอบคีโตนแอลกอฮอล์ จากนั้นเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน ได้สารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวโซ่กิ่งที่มีจำนวนคาร์บอน 9 อะตอม ( $\text{C}_9\text{B}$ ) และน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง

ขั้นตอนที่ 4  $\text{C}_9\text{B}$  มีแอลฟาไฮโดรเจนเหลืออยู่ทำให้สามารถเกิดแอลดอลคอนเดนเซชันต่อได้ โดยจะถูกดูดซับบนตำแหน่งกรด และถูกตำแหน่งเบสดึงแอลฟาไฮโดรเจนที่หมู่เมทิล ( $-\text{CH}_3$ ) เกิดเป็นอีโนเลตไอออน ซึ่งจะเข้าไปเติมที่หมู่คาร์บอนิล ( $\text{C}=\text{O}$ ) ของเฟอร์พิวรัลที่ถูกดูดซับบนตำแหน่งกรดข้างเคียง (ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาค้ำกับขั้นตอนที่ 1)

ขั้นตอนที่ 5 ออกซิเจนที่ติดประจุลบจะดึงไฮโดรเจนที่อยู่บนตำแหน่งเบสคีนกลายเป็นสารมัธฐานสารประกอบคีโตนแอลกอฮอล์ที่มีจำนวนคาร์บอน 14 อะตอม (ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาค้ำกับขั้นตอนที่ 3) จากนั้นเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันบนตำแหน่งกรด ได้สารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวโซ่กิ่งที่มีจำนวนคาร์บอน 14 อะตอม ( $\text{C}_{14}$ ) เป็นผลิตภัณฑ์และน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง

อย่างไรก็ตาม 2-บิวทาโนมีแอลฟาไฮโดรเจนสองตำแหน่ง ทำให้สามารถเกิดอีโนเลตไอออนได้ 2 ชนิด ได้แก่ อีโนเลตไอออนที่หมู่เมทิลีน ( $-\text{CH}_2-$ ) และที่หมู่เมทิล ( $-\text{CH}_3$ ) การเกิดอีโนเลตไอออนที่หมู่เมทิลจะได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวโซ่ตรงที่มีจำนวนคาร์บอน 9 อะตอม ( $\text{C}_9\text{S}$ ) ซึ่งจะมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาดังแสดงในรูปที่ 4.15 (B) ซึ่งคล้ายคลึงกับกลไกการประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวโซ่กิ่ง และผลิตภัณฑ์สามารถเกิดได้จากแอลดอลคอนเดนเซชันของ  $\text{C}_9\text{B}$  และ  $\text{C}_9\text{S}$



รูปที่ 4.15 กลไกการเกิดแอลกอฮอล์บนเตาเซชันของเฟอร์ฟิวรัลกับ 2-บิวทาโนบนพื้นผิวเร่งเร่งปฏิกิริยา LDO เพื่อสังเคราะห์สารประกอบคาร์บอนไมเอมตัว (A) ไซกิงและ (B) ไซตรง



#### 4.3 ไฮโดรไอโซเมอไรเซชันของผลิตภัณฑ์จากแอลคอคอนเดนเซชันโดยใช้ Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

การศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรไอโซเมอไรเซชันใช้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากแอลคอคอนเดนเซชันของเพอร์ฟิวรัลกับ 2-บิวทาโนนในภาวะที่เหมาะสม (อัตราส่วนโดยโมลของเพอร์ฟิวรัลต่อ 2-บิวทาโนน 1:5 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5% โดยน้ำหนัก เวลา 8 ชั่วโมง อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส และความดันไฮโดรเจน 10 บาร์) เป็นสารตั้งต้น โดยขั้นตอนไฮโดรไอโซเมอไรเซชันใช้ 1% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและกำหนดภาวะปฏิกิริยา ดังนี้ สารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัว 25 กรัม ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10% โดยน้ำหนัก เวลา 12 ชั่วโมง อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส และความดันไฮโดรเจน 50 บาร์ รูปที่ 4.16 แสดงโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์แอลคอคอนเดนเซชันก่อนและหลังทำไฮโดรไอโซเมอไรเซชัน (พีคที่ 9.829 และ 9.661 นาที เป็นสารมาตรฐาน ตามลำดับ) พบว่า โครมาโทแกรมทั้งสองมีลักษณะแตกต่างกัน ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นหลังจากไฮโดรไอโซเมอไรเซชัน จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC-MS ดังนี้

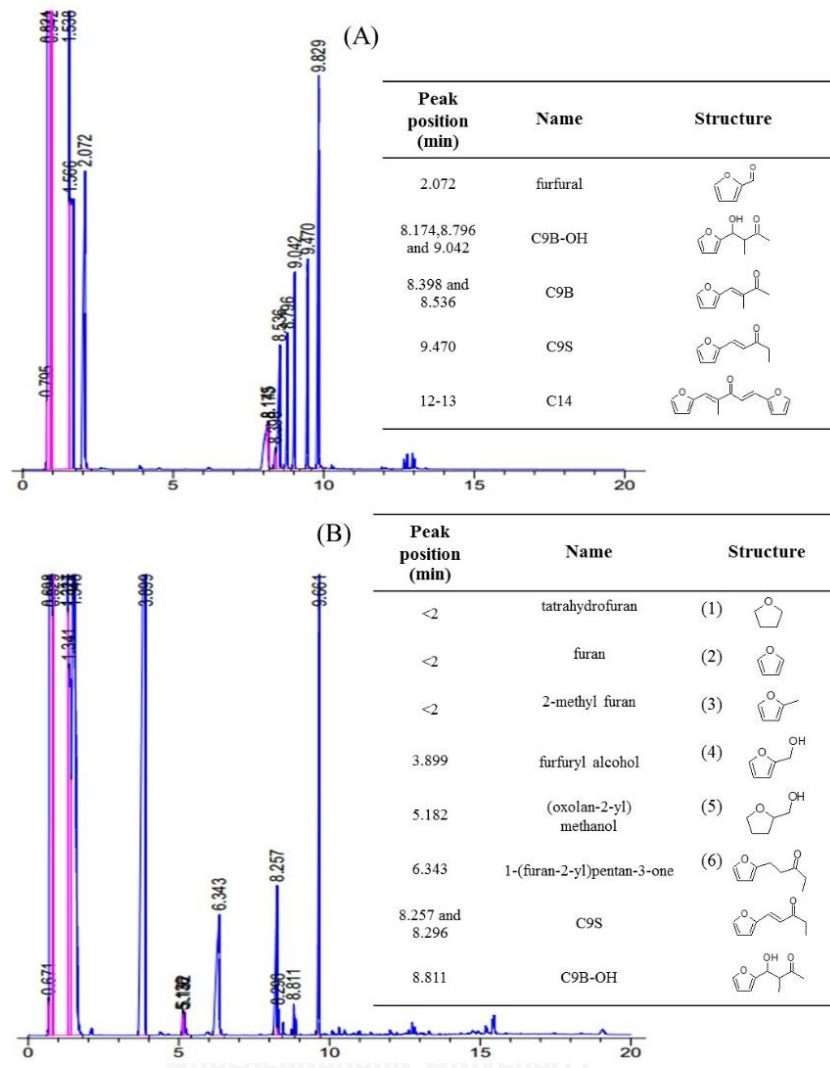
1. พีคที่ต่ำกว่า 2 นาที ปรากฏผลิตภัณฑ์ เตตระไฮโดรฟูแรน (tetrahydrofuran (THF)) ฟูแรน (furan) และ 2-เมทิลฟูแรน (2-methyl furan)
2. พีคที่ 3.899 นาที ปรากฏผลิตภัณฑ์ เพอร์ฟูริลแอลกอฮอล์ (furfuryl alcohol) หรือ (furan-2-yl) methanol
3. พีคที่ 5.182 นาที ปรากฏผลิตภัณฑ์ (oxolan-2-yl) methanol
4. พีคที่ 6.343 นาที ปรากฏผลิตภัณฑ์ 1-(furan-2-yl) pentan-3-one
5. พีคที่ 8.257 และ 8.296 นาที ปรากฏผลิตภัณฑ์ C9S
6. พีคที่ 8.811 นาที ปรากฏผลิตภัณฑ์ C9B-OH

เมื่อพิจารณาโครมาโทแกรมรูปที่ 4.16(B) มีปริมาณเพอร์ฟูริลแอลกอฮอล์ที่สูงมากกว่าปริมาณเพอร์ฟิวรัลที่ยังหลงเหลืออยู่ในสารตั้งต้น (รูปที่ 4.16(A) พีคที่ 2.072 นาที) แสดงว่าเพอร์ฟูริลแอลกอฮอล์น่าจะเกิดจากเส้นทางปฏิกิริยาอื่นได้ รูปที่ 4.17 แสดงตัวอย่างปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในการทำไฮโดรไอโซเมอไรเซชันของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากแอลคอคอนเดนเซชัน โดยใช้ 1% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> คาดว่า

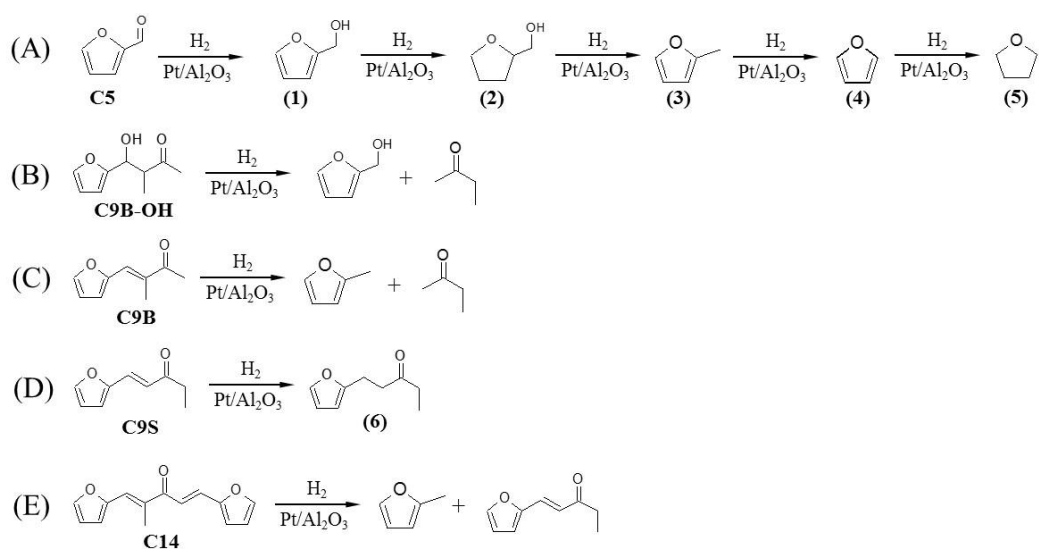
- A. เพอร์ฟิวรัลเกิดไฮโดรจิเนชันและไฮโดรแครกกิง (hydrocracking) กลายเป็นผลิตภัณฑ์ tetrahydrofuran , furan 2-methyl, furan, furfuryl alcohol และ (oxolan-2-yl) methanol

- B. C9B-OH เกิดไฮโดรจิเนตและไฮโดรแครกกิ้งกลายเป็นผลิตภัณฑ์ tetrahydrofuran และ 2-บิวทานอน
- C. C9B เกิดไฮโดรจิเนตและไฮโดรแครกกิ้งกลายเป็นผลิตภัณฑ์ 2-methyl furan และ 2-บิวทานอน
- D. C9S เกิดไฮโดรจิเนชันที่ตำแหน่งพันธะคู่ (C=C) เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ 1-(furan-2-yl) pentan-3-one
- E. C14 เกิดไฮโดรจิเนชันและไฮโดรแครกกิ้งกลายเป็นผลิตภัณฑ์ 2-methyl furan และ C9S

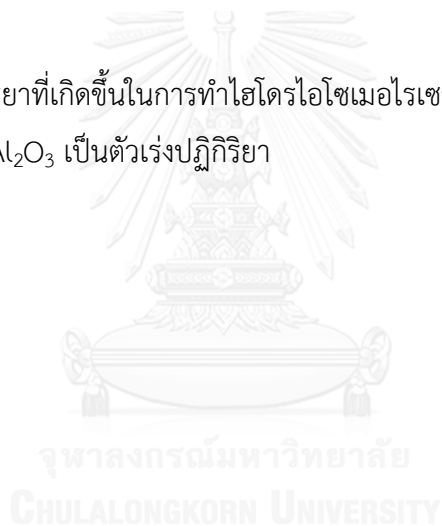
ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเกิดจากไฮโดรจิเนชันและไฮโดรแครกกิ้งเป็นหลักและเกิดไอโซเมโรเซชันได้น้อยมาก ซึ่งการเกิดไอโซเมโรเซชันจะอาศัยตำแหน่งกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาในการย้ายตำแหน่งพันธะ C-C เพื่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นโซ่กิ่ง [20, 40] สาเหตุที่เกิดไอโซเมโรเซชันได้น้อย น่าจะเกิดจาก 1% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่ใช้เป็นเกรดการค้า (commercial grade) อาจมีสมบัติกายภาพและเคมีที่ไม่เหมาะสม จากการวิเคราะห์สมบัติความพรุนด้วยเทคนิค N<sub>2</sub> physisorption พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าพื้นที่จำเพาะ ปริมาตรรูพรุนเฉลี่ย และขนาดรูพรุนเฉลี่ย เท่ากับ 121 ตารางเมตรต่อกรัม 0.37 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และ 96 อังสตรอม ตามลำดับ และวิเคราะห์ความเป็นกรดด้วยเทคนิค NH<sub>3</sub>-TPD พบว่า มีปริมาณตำแหน่งกรดอ่อน ตำแหน่งกรดปานกลาง ตำแหน่งกรดแก่ และปริมาณตำแหน่งกรดรวมเท่ากับ 29.9, 8.6, 15.5 และ 54.0 ไมโครโมลต่อกรัม ตามลำดับ



รูปที่ 4.16 (A) โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทานอน (B) โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากไฮโดรไอโซเมอไรเซชัน



รูปที่ 4.17 ตัวอย่างปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในการทำไฮโดรไอโซเมอไรเซชันของผลิตภัณฑ์จากแอลดอลคอนเดนเซชันโดยใช้ 1% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์และสมบัติกายภาพและเคมีของ Mg และ Al เลเยอร์ดับเบิล ไฮดรอกไซด์ (MgAl LDH) เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา LDO ในแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟิวรัล และ 2-บิวทาโนนเพื่อสังเคราะห์สารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัว และศึกษาการไฮโดรไอโซเมโรเซชันของผลิตภัณฑ์จากแอลดอลคอนเดนเซชันเพื่อสังเคราะห์พาราฟินโซกิงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> จากผลการศึกษาวิจัยสามารถสรุปผลได้ดังนี้

1. ตัวเร่งปฏิกิริยา (LDOxC) ที่ได้จากการเผา LDHxC มีสมบัติเคมีที่เหมาะสมกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการเผา LDH3U
2. แอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทาโนน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา LDO ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้นี้ สารประกอบคีโตนแอลกอฮอล์โซกิงที่มีจำนวนคาร์บอน 9 อะตอม (4-(furan-2-yl)-4-hydroxy-3-methylbutan-2-one (C9B-OH)) สารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวที่มีจำนวนคาร์บอน 9 อะตอม 2 ชนิด ได้แก่ โครงสร้างโซกิง (1-(furan-2-yl)pent-1-en-3-one (C9B)) และโครงสร้างโซตรง (4-(furan-2-yl)-3-methylbut-3-en-2-one (C9S)) สารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวที่มีจำนวนคาร์บอน 14 อะตอม (1,5-di(furan-2-yl)-2-methylpenta-1,4-dien-3-one (C14)) ซึ่งในงานวิจัยจะมุ่งเน้นในการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์โซกิง (C9B-OH และ C9B)
3. LDO3C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุด เนื่องจากมีพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาณตำแหน่งเบสรวมและปริมาณตำแหน่งกรดรวมที่เหมาะสม (273 ตารางเมตรต่อกรัม 327.3 และ 114.7 ไมโครโมลต่อกรัม ตามลำดับ) ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ให้การเปลี่ยนเฟอร์ฟิวรัลที่สูง (55%) และให้การเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์โซกิง (C9B-OH และ C9B) ได้ถึง 67% และ 15% ตามลำดับ ซึ่งมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น
4. ภาวะที่ใช้ในการศึกษาแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทาโนน โดยใช้ LDO3C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนโดยโมลของเฟอร์ฟิวรัลต่อ 2-บิวทาโนน (1:1 ถึง 1:5) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (5 ถึง 10 %โดยน้ำหนัก) อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (40 ถึง 160 องศาเซลเซียส) เวลาที่ใช้การทำปฏิกิริยา (1 ถึง 24 ชั่วโมง) และภายใต้ความดันไนโตรเจน 10 บาร์ การเพิ่มภาวะต่างๆ ในปฏิกิริยาทำให้การเปลี่ยนเฟอร์ฟิวรัลสูง และ

เกิดผลิตภัณฑ์โมเลกุลใหญ่ (C13 C14 C18SB และ C18SS) เนื่องจากแอลดอลคอนเดนเซชันจะถูกเร่งปฏิกิริยาไปข้างหน้าได้ดีขึ้น

5. ภาวะที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ไซกิง (C9B-OH และ C9B) โดยใช้ LDO3C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา คืออัตราส่วนโดยโมลของเฟอร์ริวรัลต่อ 2-บิวทานอนเท่ากับ 1:5 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 5 %โดยน้ำหนัก อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 120 องศาเซลเซียส เวลาที่ใช้การทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง และภายใต้ความดันไนโตรเจน 10 บาร์ ซึ่งภาวะดังกล่าวให้การเปลี่ยนเฟอร์ริวรัล 62% และการเลือกจำเพาะของ C9B-OH และ C9B เท่ากับ 54% และ 23% ตามลำดับ
6. ไฮโดรไอโซเมอไรเซชันของผลิตภัณฑ์จากแอลดอลคอนเดนเซชันในภาวะที่เหมาะสม โดยใช้ 1% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ภาวะที่เหมาะสมคือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10% โดยน้ำหนัก อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 150 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 12 ชั่วโมง และภายใต้ความดันไฮโดรเจน 50 บาร์ โดยเกิดไฮโดรจินชันและไฮโดรแครกกิงเป็นหลักได้และเฟอร์ริวรัลแอลกอฮอล์เป็นผลิตภัณฑ์

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาการแยกผลิตภัณฑ์แอลดอลคอนเดนเซชันที่มีจำนวนคาร์บอน 9 อะตอม (C9B-OH C9B และ C9S) เพื่อลดความซับซ้อนในการเกิดไฮโดรไอโซเมอไรเซชัน
2. การทำไฮโดรไอโซเมอไรเซชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสองหน้าที่ชนิดอื่นนอกเหนือจาก Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถเปลี่ยนสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวไซกิงให้กลายเป็นพาราฟินไซกิงได้

## รายการอ้างอิง

1. Shiya Yokoyama; Yukihiro Matsumura, The Asian Biomass Handbook 2008.
2. Huber, G. W.; Dumesic, J. A., An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery. *Catalysis Today* 2006, 111 (1-2), 119-132.
3. Mariscal, R.; Maireles-Torres, P.; Ojeda, M.; Sádaba, I.; López Granados, M., Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels. *Energy Environ. Sci.* 2016, 9 (4), 1144-1189.
4. West, R. M.; Liu, Z. Y.; Peter, M.; Gärtner, C. A.; Dumesic, J. A., Carbon-carbon bond formation for biomass-derived furfurals and ketones by aldol condensation in a biphasic system. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2008, 296 (1-2), 18-27.
5. Faba, L.; Diaz, E.; Vega, A.; Ordóñez, S., Hydrodeoxygenation of furfural-acetone condensation adducts to tridecane over platinum catalysts. *Catalysis Today* 2016, 269, 132-139.
6. Multer, A.; McGraw, N.; Hohn, K.; Vadlani, P., Production of Methyl Ethyl Ketone from Biomass Using a Hybrid Biochemical/Catalytic Approach. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2012, 51 (16), 12092-12102.
7. Hora, L.; Kikhtyanin, O.; Čapek, L.; Bortnovskiy, O.; Kubička, D., Comparative study of physico-chemical properties of laboratory and industrially prepared layered double hydroxides and their behavior in aldol condensation of furfural and acetone. *Catalysis Today* 2015, 241, 221-230.
8. Valente, J. S.; Rodriguez-Gattorno, G.; Valle-Orta, M.; Torres-Garcia, E., Thermal decomposition kinetics of MgAl layered double hydroxides. *Materials Chemistry and Physics* 2012, 133 (2-3), 621-629.
9. Abello, S.; Medina, F.; Tichit, D.; Perez-Ramirez, J.; Groen, J. C.; Sueiras, J. E.; Salagre, P.; Cesteros, Y., Aldol condensations over reconstructed Mg-Al hydrotalcites: structure-activity relationships related to the rehydration method. *Chemistry* 2005, 11 (2), 728-39.

10. Alonso, D. M.; Bond, J. Q.; Dumesic, J. A., Catalytic conversion of biomass to biofuels. *Green Chemistry* 2010, 12 (9), 1493.
11. Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S., Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels. *Green Chemistry* 2014, 16 (2), 516.
12. Eseyin, A. E.; Steele, P. H., An overview of the applications of furfural and its derivatives. *International Journal of Advanced Chemistry* 2015, 3 (2), 42.
13. Ghiaci, P.; Norbeck, J.; Larsson, C., 2-Butanol and butanone production in *Saccharomyces cerevisiae* through combination of a B12 dependent dehydratase and a secondary alcohol dehydrogenase using a TEV-based expression system. *PLoS One* 2014, 9 (7), e102774.
14. Yadav, G. D.; Aduri, P., Aldol condensation of benzaldehyde with heptanal to jasminaldehyde over novel Mg–Al mixed oxide on hexagonal mesoporous silica. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2012, 355, 142-154.
15. Lee, Y. H.; Mora, C.; Choi, J. Y.; Byun, J. C.; Harrowfield, J. M.; Thuéry, P.; Kim, Y., Pentaerythritol fragmentation during conversion to a polyamine ligand— isolation of 1,1-bis(2'-aminoethylaminomethyl)-ethene. *Tetrahedron Letters* 2010, 51 (37), 4915-4917.
16. Greenberg, W. A.; Varvak, A.; Hanson, S. R.; Wong, K.; Huang, H.; Chen, P.; Burk, M. J., Development of an efficient, scalable, aldolase-catalyzed process for enantioselective synthesis of statin intermediates. *Proc Natl Acad Sci U S A* 2004, 101 (16), 5788-93.
17. Smith, M. B., March, Jerry, *MARCH'S ADVANCED ORGANIC CHEMISTRY*. 2006.
18. Cinar, M. E.; Engelen, B.; Panthofer, M.; Deiseroth, H. J.; Schlirf, J.; Schmittl, M., Scope and mechanism of the highly stereoselective metal-mediated domino aldol reactions of enolates with aldehydes. *Beilstein J Org Chem* 2016, 12, 813-24.
19. Faba, L.; Díaz, E.; Ordóñez, S., Aqueous-phase furfural-acetone aldol condensation over basic mixed oxides. *Applied Catalysis B: Environmental* 2012, 113-114, 201-211.



20. Lund, B. C.; Abrams, T. E.; Gravelly, A. A., Rebuttal to Gravelly et al. Validity of PTSD diagnoses in VA administrative data: comparison of VA administrative PTSD diagnoses to self-reported PTSD Checklist scores. *J Rehabil Res Dev*. 2011; 48(1):21-30. Available from: <http://www.rehab.research.va.gov/jour/11/481/pdf/gravelly.pdf>. *J Rehabil Res Dev* 2011, 48 (5), vii-ix.
21. Rao, K. K.; Gravelly, M.; Valente, J. S.; Figueras, F., Activation of Mg–Al Hydrotalcite Catalysts for Aldol Condensation Reactions. *Journal of Catalysis* 1998, 173 (1), 115-121.
22. Kikhtyanin, O.; Kelbichová, V.; Vitvarová, D.; Kubů, M.; Kubička, D., Aldol condensation of furfural and acetone on zeolites. *Catalysis Today* 2014, 227, 154-162.
23. Wang, Y. T.; Fang, Z.; Zhang, F.; Xue, B. J., One-step production of biodiesel from oils with high acid value by activated Mg–Al hydrotalcite nanoparticles. *Bioresour Technol* 2015, 193, 84-9.
24. He, J.; Wei, M.; Li, B.; Kang, Y.; Evans, D. G.; Duan, X., Preparation of Layered Double Hydroxides. 2006, 119, 89-119.
25. F. Cavani, F. T., A.Vaccari, HYDROTALCITE-TYPE ANIONIC CLAYS: PREPARATION, PROPERTIES AND APPLICATIONS. *Catalysis Today* 1991, 11 173-301.
26. Hora, L.; Kelbichová, V.; Kikhtyanin, O.; Bortnovskiy, O.; Kubička, D., Aldol condensation of furfural and acetone over MgAl layered double hydroxides and mixed oxides. *Catalysis Today* 2014, 223, 138-147.
27. Faba, L.; Díaz, E.; Ordóñez, S., Performance of bifunctional Pd/MxNyO (M=Mg, Ca; N=Zr, Al) catalysts for aldolization–hydrogenation of furfural–acetone mixtures. *Catalysis Today* 2011, 164 (1), 451-456.
28. Abelló, S.; Medina, F.; Tichit, D.; Pérez-Ramírez, J.; Sueiras, J. E.; Salagre, P.; Cesteros, Y., Aldol condensation of campholenic aldehyde and MEK over activated hydrotalcites. *Applied Catalysis B: Environmental* 2007, 70 (1-4), 577-584.
29. Hibino, T.; Ohya, H., Synthesis of crystalline layered double hydroxides: Precipitation by using urea hydrolysis and subsequent hydrothermal reactions in aqueous solutions. *Applied Clay Science* 2009, 45 (3), 123-132.

30. Xie, W.; Peng, H.; Chen, L., Calcined Mg–Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2006, 246 (1-2), 24-32.
31. Moyo, L.; Focke, W. W.; Heidenreich, D.; Labuschagne, F. J. W. J.; Radusch, H. J., Properties of layered double hydroxide micro- and nanocomposites. *Materials Research Bulletin* 2013, 48 (3), 1218-1227.
32. Shumaker, J. L.; Crofcheck, C.; Tackett, S. A.; Santillan-Jimenez, E.; Morgan, T.; Ji, Y.; Crocker, M.; Toops, T. J., Biodiesel synthesis using calcined layered double hydroxide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 2008, 82 (1-2), 120-130.
33. Pavel, O. D.; Tichit, D.; Marcu, I.-C., Acido-basic and catalytic properties of transition-metal containing Mg–Al hydrotalcites and their corresponding mixed oxides. *Applied Clay Science* 2012, 61, 52-58.
34. Cueto, J.; Faba, L.; Díaz, E.; Ordóñez, S., Performance of basic mixed oxides for aqueous-phase 5-hydroxymethylfurfural-acetone aldol condensation. *Applied Catalysis B: Environmental* 2017, 201, 221-231.
35. Stock, L. M., The origin of the inductive effect. *Journal of Chemical Education* 1972, 49 (6), 400.
36. Ngamcharussrivichai, C.; Totarat, P.; Bunyakiat, K., Ca and Zn mixed oxide as a heterogeneous base catalyst for transesterification of palm kernel oil. *Applied Catalysis A: General* 2008, 341 (1-2), 77-85.
37. O'Neill, R. E.; Vanoye, L.; De Bellefon, C.; Aiouache, F., Aldol-condensation of furfural by activated dolomite catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 2014, 144, 46-56.
38. Chen, S.; Yang, H.; Hu, C., Theoretical study on the reaction mechanisms of the aldol-condensation of 5-hydroxymethylfurfural with acetone catalyzed by MgO and MgO+. *Catalysis Today* 2015, 245, 100-107.
39. Jindapon, W.; Jaiyen, S.; Ngamcharussrivichai, C., Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported Mixed Ca and Zn Compounds Prepared from Waste Seashells for Synthesis of Palm Fatty Acid Methyl Esters. *Chemical Engineering Communications* 2014, 202 (12), 1591-1599.

40. Feng, J.; Hse, C.-y.; Yang, Z.; Wang, K.; Jiang, J.; Xu, J., Liquid phase in situ hydrodeoxygenation of biomass-derived phenolic compounds to hydrocarbons over bifunctional catalysts. *Applied Catalysis A: General* 2017, 542, 163-173.





ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ก

การคำนวณปริมาณสารเคมีสำหรับเตรียม Mg และ Al เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์

ก1 การคำนวณน้ำหนักสารตั้งต้นโลหะสำหรับเตรียม MgAl LDH

ตารางที่ ก1 มวลโมเลกุลของสารตั้งต้นโลหะสำหรับการเตรียม MgAl LDH

Chemical	Molecular weight (g/mol)
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	256.32
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	374.99

ตัวอย่างการเตรียมวัสดุ MgAl LDH ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Mg : Al เท่ากับ 2:1

กำหนด อัตราส่วนโดยโมลของ Mg : Al เท่ากับ 2:1

ถ้าต้องการ  $Mg^{2+}$  เท่ากับ 1 โมล ต้องใช้  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  เท่ากับ 1 โมล

ดังนั้นต้องการ  $Mg^{2+}$  0.1 โมล ต้องใช้  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  0.1 โมล

โดยที่  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  0.1 โมล คิดเป็น  $0.1 \times 256.32$  มีค่าเท่ากับ 25.63 กรัม

ถ้าต้องการ  $Al^{3+}$  เท่ากับ 0.05 โมล ต้องใช้  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  เท่ากับ 0.5 โมล

ดังนั้นต้องการ  $Al^{3+}$  0.05 โมล ต้องใช้  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  0.5 โมล

โดยที่  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  0.05 โมล คิดเป็น  $0.05 \times 374.99$  มีค่าเท่ากับ 18.75 กรัม

ก2 การคำนวณน้ำหนักสารละลายยูเรียสำหรับเตรียม MgAl LDH

กำหนด อัตราส่วนโดยโมลของ Mg : Al เท่ากับ 3:1

อัตราส่วนโดยโมลของยูเรีย :  $NO_3^-$  เท่ากับ 3:1 (มวลโมเลกุลของยูเรียเท่ากับ 60 g/mol)

ถ้าต้องการ  $NO_3^-$  ของ  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  เท่ากับ 1 โมล ต้องใช้  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  เท่ากับ 0.5 โมล

ดังนั้นต้องการ  $NO_3^-$  ของ  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  เท่ากับ 0.15 โมล ต้องใช้  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  0.075 โมล

ถ้าต้องการ  $NO_3^-$  ของ  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  เท่ากับ 1 โมล ต้องใช้  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  เท่ากับ 0.33 โมล

ดังนั้นต้องการ  $NO_3^-$  ของ  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  เท่ากับ 0.05 โมล ต้องใช้  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  0.016 โมล

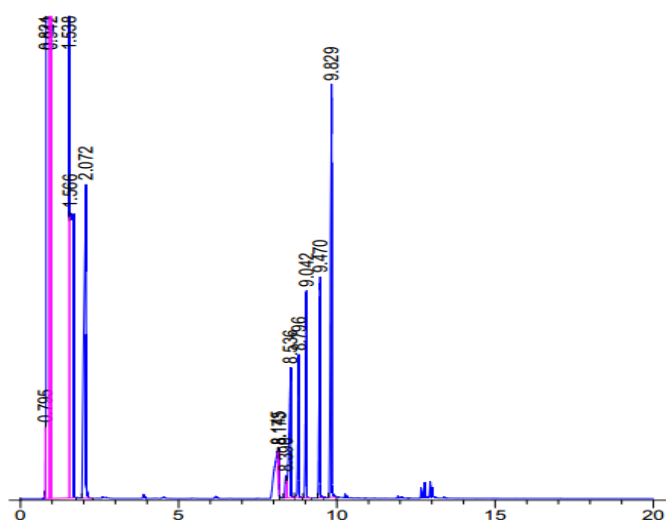
ผลรวม  $NO_3^-$  ของ  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  และ  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  เท่ากับ  $0.075+0.016$  เท่ากับ 0.091 โมล

ดังนั้น ต้องการยูเรียเท่ากับ  $0.091 \times 3$  มีค่าเท่ากับ 0.27 โมล หรือเท่ากับ  $0.27 \times 60$  มีค่าเท่ากับ

16.47 กรัม

ภาคผนวก ข  
การคำนวณการเปลี่ยนเฟอ์ฟิวรัล

ข1 โครมาโทแกรมของแอลคอลลคอนเดนเซชันของเฟอ์เฟอ์ฟิวรัลและ 2-บิวทาโนน

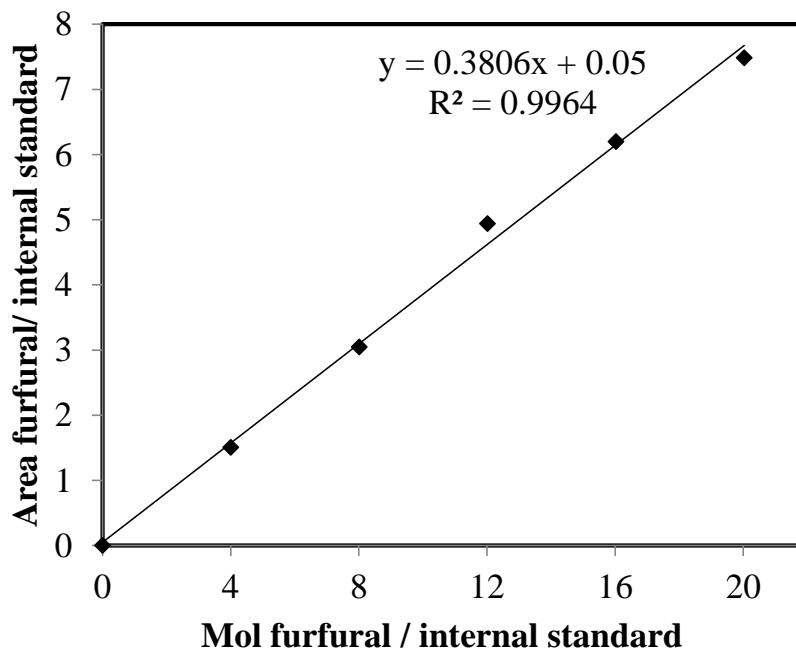


รูปที่ ข1 ตัวอย่างโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ของแอลคอลลคอนเดนเซชันของเฟอ์เฟอ์ฟิวรัลและ 2-บิวทาโนน ที่วิเคราะห์ได้ด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี

การวิเคราะห์ปริมาณหาของเฟอ์ฟิวรัลใช้วิธีการคำนวณเทียบกับสารมาตรฐาน (internal standard method) โดยคำนวณผ่านเส้นกราฟมาตรฐานของเฟอ์ฟิวรัล (calibration curve) ซึ่งสารที่นำมาใช้เป็นสารมาตรฐานในงานวิจัยนี้คือ เมทิลอันเดคานอยด์ (C11) และใช้ตัวทำละลายเป็น 1,4-ไดออกเซน

ตารางที่ ข1 องค์ประกอบของและพื้นที่ใต้พีคแอลคอลลคอนเดนเซชันของเฟอร์เฟอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทาโนน

Peak position (min)	Name	Area
2.072	furfural	5628
8.174,8.796 and 9.042	C9B-OH	7398
8.398 and 8.536	C9B	3040
9.470	C9S	2646
12-13	C14	400
9.829	C11	4676



รูปที่ ข2 เส้นกราฟมาตรฐานของเฟอร์ฟิวรัล

ซึ่ง  $y$  คือ ผลหารของพื้นที่ใต้กราฟของเฟอร์พิวรัลและเมทิลอันเดคาโนเอต

$$y = \frac{\text{พื้นที่ใต้กราฟของเฟอร์พิวรัล}}{\text{พื้นที่ใต้กราฟของเมทิลอันเดคาโนเอต}}$$

$x$  คือ ผลหารของจำนวนโมลของเฟอร์พิวรัลและเมทิลอันเดคาโนเอต

$$x = \frac{\text{โมลของเฟอร์พิวรัล}}{\text{โมลของเมทิลอันเดคาโนเอต}}$$

การเปลี่ยนเฟอร์พิวรัลสามารถคำนวณได้จาก

$$\text{การเปลี่ยนเฟอร์พิวรัล} = \frac{\text{โมลของเฟอร์พิวรัลตั้งต้น} - \text{โมลของเฟอร์พิวรัลที่เหลือ}}{\text{โมลของเฟอร์พิวรัลตั้งต้น}} \times 100$$

$$\text{โมลที่เหลือของเฟอร์พิวรัล} = \frac{(y - 0.05)}{0.3806} x \text{ โมลของเมทิลอันเดคาโนเอต}$$

ตัวอย่างการคำนวณการเปลี่ยนเฟอร์พิวรัล

กำหนด โมลของเฟอร์พิวรัลตั้งต้นเท่ากับ 0.0001 โมล

โมลของเมทิลอันเดคาโนเอตเท่ากับ 0.000012 โมล

จากตาราง ข1 พื้นที่ใต้กราฟของเฟอร์พิวรัลและเมทิลอันเดคาโนเอต

$$\text{ดังนั้น } y = \frac{\text{พื้นที่ใต้กราฟของเฟอร์พิวรัล}}{\text{พื้นที่ใต้กราฟของเมทิลอันเดคาโนเอต}} = \frac{5628}{4676} = 1.20$$

$$\begin{aligned} \text{โมลที่เหลือของเฟอร์พิวรัล} &= \frac{(1.20 - 0.05)}{0.3806} \times 0.000012 \\ &= 0.00003632 \text{ โมล} \end{aligned}$$

$$\text{ดังนั้น การเปลี่ยนเฟอร์พิวรัล} = \frac{\text{โมลของเฟอร์พิวรัลตั้งต้น} - \text{โมลของเฟอร์พิวรัลที่เหลือ}}{\text{โมลของเฟอร์พิวรัลตั้งต้น}} \times$$

100

$$= \frac{0.0001 - 0.00003632}{0.0001} \times 100$$

$$= 61.6 \%$$



### ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายอดิคุณ โชติรัตน์โชติ เกิดวันที่ 1 พฤศจิกายน พ.ศ. 2532 ที่จังหวัดกรุงเทพมหานคร  
สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาฟิสิกส์ คณะ  
วิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ปีการศึกษา 2554 และสำเร็จการศึกษาระดับ  
ปริญญาโทหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค สาขาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง คณะ  
วิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2559 และได้มีโอกาสนำเสนอผลงานวิชาการ  
ที่งานประชุมวิชาการนานาชาติ ที่ The 6th TICHe International Conference 2016  
"Innovative Technology toward Sustainable Development" วันที่ 26-28 ตุลาคม พ.ศ.  
2559 ซึ่งผลงานที่นำเสนอคือ SYNTHESIS AND APPLICATION OF Mg AND Al LAYERED  
DOUBLE HYDROXIDES AS ALDOL CONDENSATION CATALYSTS

