

โครงการ การแปรรูปฟรุกโตสไปเป็นไฟรูวัลดีไฮด์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยารูพรุนกรด


โดย นางสาวกุลจิรา ไชยเหล็ก


ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ

- | | |
|--|------------------|
| 1. รองศาสตราจารย์ ดร.วรวรรณ พันธุ์นาวัน | กรรมการ |
| 2. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิภาค อนุตรศักดิ์ดา | ประธานกรรมการ |
| 3. อาจารย์ ดร.ดวงกมล ตุงคะสมิต | อาจารย์ที่ปรึกษา |

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี


(อาจารย์ ดร.ดวงกมล ตุงคะสมิต)
อาจารย์ที่ปรึกษา


(รองศาสตราจารย์ ดร.วุฒิชัย พาราสุข)
หัวหน้าภาควิชาเคมี

วันที่ เดือนพฤษภาคม พ.ศ. 2563

ชื่อโครงการ การแปรรูปฟรุกโตสไปเป็นไพรูวัลดีไฮด์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยารูพรุนกรด
ชื่อนิสิตในโครงการ นางสาวกุลจิรา ไชยเหล็ก เลขประจำตัว 5933004223
ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา อาจารย์ ดร.ดวงกมล ตุงคะสมิต
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2562

บทคัดย่อ

ไพรูวัลดีไฮด์สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาเรโทรอัลดอลจากดีฟรุกโตส งานวิจัยนี้ศึกษาปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซีเอสเอ็ม-5 และไฮโดรเจนเบต้า กับ ซีเอสเอ็ม-5 และไฮโดรเจนเบต้า ที่มีการเติมหมู่โปรพิลซัลโฟนิคด้วยวิธีโพสออกซิเดชัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์พาวเดอร์ดิฟแฟรกชัน เทคนิคการดูดซับและคายแก๊สไนโตรเจน และการไทเทรตกรด-เบส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดเป็นวัสดุรูพรุนขนาดเล็ก และเมื่อมีการเติมหมู่โปรพิลซัลโฟนิคเข้าไปพบว่ามีความเป็นกรดเพิ่มขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยา ซีเอสเอ็ม-5ที่มีเติมหมู่โปรพิลซัลโฟนิค ให้ผลได้ร้อยละของผลิตภัณฑ์ไพรูวัลดีไฮด์ มากที่สุดร้อยละ 56 ในขณะที่ไฮโดรเจนเบต้า ที่มีหมู่ซัลโฟโปรพิลซัลโฟนิค ให้ไพรูวัลดีไฮด์ร้อยละ 44 ในภาวะตัวทำละลายเมทานอลภายใต้ภาวะการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 16 ชั่วโมง

คำสำคัญ: ไพรูวัลดีไฮด์, เรโทรอัลดอล, ตัวเร่งปฏิกิริยารูพรุนกรด, ซีเอสเอ็ม-5, ไฮโดรเจนเบต้า, หมู่โปรพิลซัลโฟนิคแอซิด

Title Fructose Transformation to Pyruvaldehyde via Acidic Porous Catalysts
Student name Kunjira Chailek ID 5933004223
Advisor name Dr.Duangamol Tungasmita
Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic year 2019

Abstract

Pyruvaldehyde was synthesized from D-fructose by the retro-aldol reaction. In this study, ZSM-5 and H-beta have been modified with the propyl sulfonic group by post oxidation method. The prepared catalysts were characterized by XRD, N₂ adsorption/desorption and acid titration. All catalysts are proved to be in micropore structural size. Acid site of catalyst was increased when propyl sulfonic group was anchored in ZSM-5 and H-beta. The catalytic activity found that ZSM-5-PrSO₃H exhibited the highest yield of 56% pyruvaldehyde, while H-beta-PrSO₃H produced as a 44% yield in methanol solution, 160 °C, 16 h.

Keywords: Pyruvaldehyde, Retro-Aldol, ZSM-5, H-beta , Propyl sulfonic acid group

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณท่านอาจารย์ที่ปรึกษาโครงการท่านอาจารย์ดร.ดวงกมล ตุงคะสมิต ที่กรุณาให้คำปรึกษาและคำแนะนำที่ประโยชน์ต่อการศึกษาและงานวิจัยตลอดจนช่วยชี้แนะแนวทางในการแก้ปัญหาต่างๆที่เกิดขึ้นในระหว่างการวิจัยรวมทั้งตรวจทานและแก้ไขการเขียนรายงานฉบับนี้จนเสร็จสมบูรณ์

ขอกราบขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.วรวรรณ พันธุมนาวิน ที่ให้เกียรติเป็นกรรมการสอบและผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิภาค อนุตรศักดิ์ดา ที่ให้เกียรติเป็นประธานกรรมการสอบ ทั้งนี้ได้ให้ความสนใจคำแนะนำ และวิจารณ์ที่เป็นประโยชน์ต่องานวิจัยนี้

ขอขอบพระคุณภาคีวิชาเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความสะดวกด้านสถานที่ทำการวิจัยตลอดจนเครื่องมือ อุปกรณ์ และสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย ทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลงได้

ขอขอบคุณ นางสาวสาวิตรี เพ็งบุญ นางสาวดวงกมล จิราโรจน์ นางสาวรติกรณ์ ดาวิสัยหวัตรกุล รวมถึงพี่ๆทุกคนที่ห้องปฏิบัติการที่คอยช่วยเหลือในทุกๆด้านและให้ความรู้เกี่ยวกับเทคนิคต่างๆคำแนะนำในการใช้เครื่องมือและอุปกรณ์การดูแลรักษาเครื่องมือรวมถึงคำแนะนำและคำปรึกษาในการทำงานต่างๆด้วยดีเสมอมา

ขอบพระคุณคุณพ่อและคุณแม่ที่คอยให้ความรักและกำลังใจในการทำงานและการศึกษา

สารบัญ

บทคัดย่อ(ภาษาไทย)	ค
บทคัดย่อ(ภาษาอังกฤษ)	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ	ฉ
สารรูปภาพ	ช
สารบัญแผนภาพ	ซ
สารบัญตาราง	ณ
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความเป็นมาและแรงจูงใจ	1
1.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	2
1.3 วัตถุประสงค์	4
บทที่ 2 หลักการและทฤษฎี	
2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา	5
2.2 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	5
2.3 การจำแนกวัสดุที่มีรูพรุน	6
2.4 การเติมหมู่โพรพิลซิลโฟนิค	6
2.5 การตรวจสอบลักษณะเฉพาะ	7
2.5.1 เทคนิคเอ็กซ์เรย์พาวเดอร์ดิฟแฟรกชัน	7
2.5.2 เทคนิคการดูดซับและคายแก๊สไนโตรเจน	8
2.6 ปฏิกิริยาเรโทรอัลดอล(Retro aldol)	9
2.7 เทคนิคโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์	9
บทที่ 3 วิธีการทดลอง	
3.1 เครื่องมือแลอูปรณ์	11
3.2 สารเคมี	11
3.2.1 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา	11
3.2.2 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีหมู่โพรพิลซิลโฟนิค	11
3.2.3 สารเคมีที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเรโทรอัลดอล	11
3.2.4 สารเคมีที่ใช้ในการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสาร	11
3.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	12
3.3.1 การเผาตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนใช้งาน	12
3.3.2 การเติมที่มีหมู่โพรพิล	12
3.4 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา	13

3.4.1	การตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคเอ็กเรย์ดิฟแฟรกชัน	13
3.4.2	การตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจน	13
3.5	การตรวจสอบหาความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆโดยใช้วิธีไทเทรตกรด-เบส	13
3.5.1	การเตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์	13
3.5.2	การเตรียมสารละลายโซเดียมคลอไรด์	13
3.5.3	การเตรียมสารละลายที่ต้องการทราบความเข้มข้น	13
3.6	ปฏิกิริยาเรโพรอัลดอล	14
3.6.1	ทำปฏิกิริยาในภาวะที่มีน้ำ	14
3.6.2	ทำปฏิกิริยาในภาวะที่มีเมทานอล	14
3.7	การเตรียมตัวอย่างในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิคเอ็นเอ็มอาร์	15

บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

4.1	ผลการทดลอง	16
4.1.1	การตรวจสอบลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา	16
4.1.1.1	การตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคเอ็กเรย์ฟาวเดอร์ดิฟแฟรกชัน	16
4.1.1.2	การตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจน	18
4.1.1.3	การตรวจสอบหาความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆด้วยวิธีไทเทรตกรด-เบส	19
4.1.2	การตรวจสอบผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาเรโพรอัลดอลด้วยเทคนิคเอ็นเอ็มอาร์	19
4.2	วิเคราะห์ผลการทดลอง	22

บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1	สรุปผลการทดลอง	23
5.2	ข้อเสนอแนะ	24

เอกสารอ้างอิง

ภาคผนวก

ประวัติผู้วิจัย

สารบัญภาพ

ภาพที่ 1 แสดงการเกิดผลิตภัณฑ์จากฟรุคโตส	2
ภาพที่ 2 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาจากฟรุคโตส เป็นกลีเซอรอลดีไฮด์และไดไฮดรอกซีอะซิโตน	3
ภาพที่ 3 การแปรรูปเซลล์โลสไปเป็นกรดแลกติก	3
ภาพที่ 4 แสดงการแจกแจงพลังงานของปฏิกิริยาระหว่างไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยากับมีตัวเร่งปฏิกิริยา	5
ภาพที่ 5 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเติมโพรพิลซัลโฟนิก	6
ภาพที่ 6 หลักการการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์	7
ภาพที่ 7 การจำแนกประเภทของไอโซมเมอร์มของการดูดซับ โดยไอยูพีเอซี(IUPAC)	8
ภาพที่ 8 การเกิดปฏิกิริยาเรโทรอัลดอล	9
ภาพที่ 9 แสดงระดับชั้นพลังงานของไฮโดรเจน	10
ภาพที่ 10 ตัวอย่างสเปกตรัมไฮโดรเจนเอ็นเอ็มอาร์ของกรดอะซิติก	10
ภาพที่ 11 โปรแกรมการตั้งอุณหภูมิในการเผา	12
ภาพที่ 12 การเตรียมปฏิกิริยาเรโทรอัลดอล	14
ภาพที่ 13 การเตรียมตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์โปรตอนเอ็นเอ็มอาร์	15
ภาพที่ 14 เอ็กซ์เรย์พาวเดอร์ดิฟแฟรกโตแกรมของซีเอสเอ็ม-5ที่สังเคราะห์ได้	16
ภาพที่ 15 เอ็กซ์เรย์พาวเดอร์ดิฟแฟรกโตแกรมของซีเอสเอ็ม-5ที่สังเคราะห์ได้	17
ภาพที่ 16 ไอโซเทอร์มของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆที่เตรียมได้	18
ภาพที่ 17 แสดงการผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น (1)ปฏิกิริยาเรโทรอัลดอล (2) ปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน	21

สารบัญตาราง

ตารางที่ 1 แสดงขนาดของรูปพุน ปริมาตรของรูปพุน และ พื้นที่ผิวทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยา	18
ตารางที่ 2 แสดงความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ	19
ตารางที่ 3 แสดงผลได้ร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาเรโพรอัลดอล (ทิศทาง 1)	20
ตารางที่ 4 แสดงผลได้ร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (ทิศทาง 2)	21

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความป็นมาและมูลเหตุจูงใจ

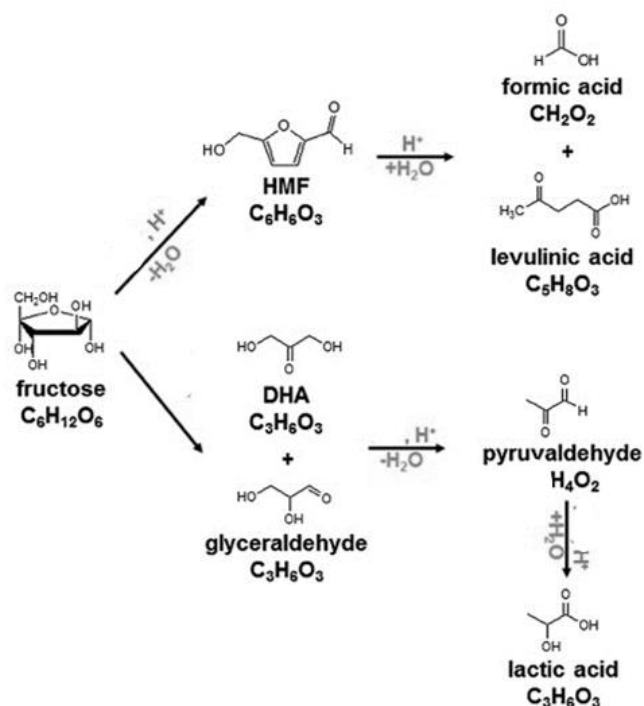
ในปี 1981 นักวิจัยจากมหาวิทยาลัยไวกาโต ประเทศนิวซีแลนด์ ค้นพบว่าสารเมทิลไกลออกซาล ทำงานเป็นตัวต้านเชื้อแบคทีเรียได้ และมีสมบัติเป็นสารต้านอนุมูลอิสระตามธรรมชาติ ซึ่งพบในธรรมชาติ พวกน้ำผึ้ง (1) ก่อนหน้านั้นในช่วงทศวรรษ 1960 Szent-Györgyi และคณะ ค้นพบว่าสารเมทิลไกลออกซาล สามารถทำหน้าที่เป็นสารต้านมะเร็งได้ (2) ผู้วิจัยจึงเห็นว่ามีควมน่าสนใจที่จะศึกษาว่าสารดังกล่าวสามารถเกิดขึ้นได้จากปฏิกิริยาใดบ้าง และมีตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใดที่สามารถทำให้เกิดสารเมทิลไกลออกซาลได้ในปริมาณที่มากพอต่อการนำไปใช้งาน

สารเมทิลไกลออกซาล (methylglyoxal) หรือไพรูวัลดีไฮด์ (pyruvaldehyde) สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาเรโทรอัลดอลโดยมีสารตั้งต้นที่มีหมู่แอลดีไฮด์หรือคีโตนซึ่งสามารถพบได้ในกลุ่มน้ำตาลทั่วไป เช่น กลูโคส ฟรุกโตส เป็นต้น

เรโทรอัลดอล(Retro-aldol) เป็นกระบวนการย้อนกลับของปฏิกิริยาอัลดอล(Aldol) โดยมีการศึกษา งานวิจัยก่อนหน้านี้ ดี-ฟรุกโตส(D-fructose) ถูกใช้เป็นสารตั้งต้น โดยปฏิกิริยาจะสามารถเกิดได้ 2 ทิศทางคือ ทิศทางที่ 1 (ด้านล่าง) เกิดผลิตภัณฑ์เป็นไดไฮดรอกซีอะซิโตน (DHA) กลีเซอรอลดีไฮด์ (GLA) ไพรูวัลดีไฮด์ และกรดแลกติก ทิศทางที่ 2 เกิดผลิตภัณฑ์ ไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟูรัล กรดฟอร์มิก กรดลิวลินิก (3) แสดงดังภาพที่ 1

การเกิดปฏิกิริยาข้างต้นตัวเร่งปฏิกิริยามีผลอย่างมากในการช่วยให้ผลได้ของผลิตภัณฑ์มีปริมาณมากขึ้น และมีความจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ที่ต้องการมากขึ้น

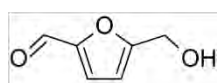
งานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวัสดุรูพรุนขนาดเล็ก (micropore) เช่นตัวเร่งปฏิกิริยาซีเอสเอ็ม-5, เบต้าไฮโดรเจน เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาเรโทรอัลดอล และดีไฮเดชัน โดยมีการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการเติมหมู่ฟอสซิลโฟนิกแอซิดไปที่หมู่ไฮดรอกซีของโครงสร้างไฮโดรเจน โดยร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นคำนวณจากผลการวิเคราะห์สเปกตรัมโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์



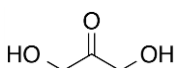
ภาพที่ 1 แสดงการเกิดผลิตภัณฑ์จากฟรุกโตส (3)

1.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

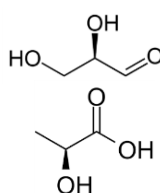
การแปรรูปฟรุกโตสเป็นสิ่งที่เกิดขึ้นได้โดยง่ายระหว่างปฏิกิริยาที่ใช้ความร้อนนำไปสู่การเกิดสารประกอบที่มีคาร์บอน 6 อะตอม, 3 อะตอม และ 1 อะตอม ได้แก่ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรัล(5-HMF), ไดไฮดรอกซีอะซิโตน, กลีเซอรอลดีไฮด์, ไพรูวัลดีไฮด์ และฟอร์มเมต (7)



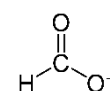
คาร์บอน 6 อะตอม



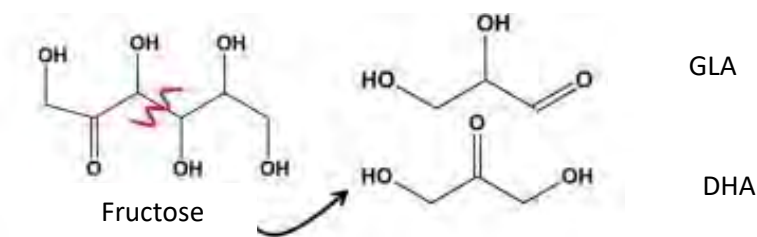
คาร์บอน 3 อะตอม



คาร์บอน 1 อะตอม

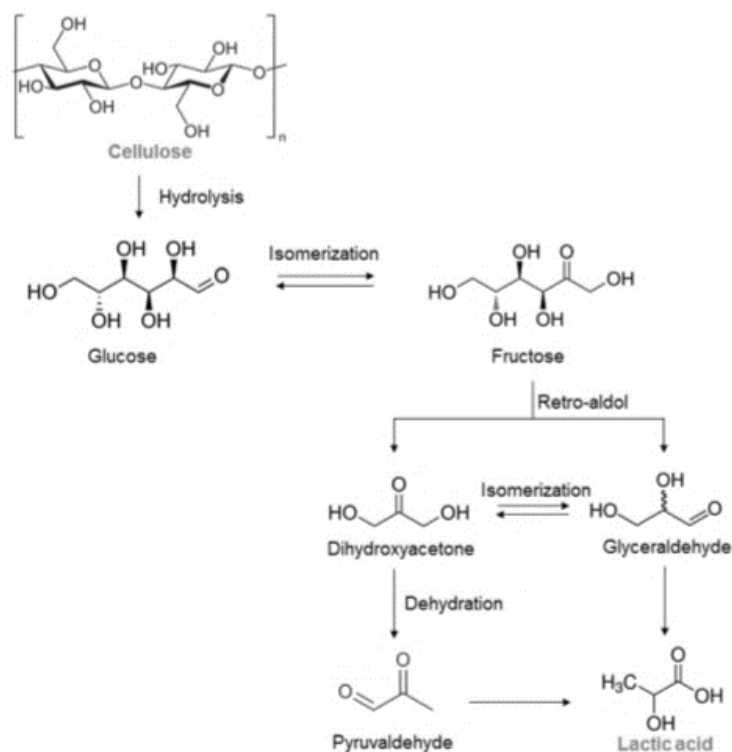


ในปี ค.ศ.2016 งานวิจัยของ Evangelos Miliordos และคณะรายงานว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์โมลิบดีนัมไตรออกไซด์(MoO_3) สามารถใช้เร่งปฏิกิริยาเรโทรอัลดอล จากภาพที่ 2 จะเห็นว่าเกิดผลิตภัณฑ์เป็นกลีเซอรอลดีไฮด์(GLA) และไดไฮดรอกซีอะซิโตน(DHA) โดยมีฟรุกโตสเป็นสารตั้งต้น พบว่าโมเลกุลของฟรุกโตสแบบโซ่เปิดสามารถเกิดผ่านปฏิกิริยาเรโทรอัลดอลที่ตำแหน่ง α - β ให้ผลิตภัณฑ์เป็นกลีเซอรอลดีไฮด์ (GLA) และไดไฮดรอกซีอะซิโตน (DHA) (5) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นก่อนสารไพรูวัลดีไฮด์ที่สนใจ ซึ่งเป็นไปได้ที่ปฏิกิริยานี้มีไพรูวัลดีไฮด์เกิดขึ้น แต่โมลิบดีนัมไตรออกไซด์มีความเป็นอันตรายต่อมนุษย์เนื่องจากเป็นสารก่อมะเร็งและเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม(6)



ภาพที่ 2 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาจากฟรุคโตส เป็นกลีเซอรอลดีไฮด์และไดไฮดรอกซีอะซิโตน(5)

ในปี ค.ศ. 2017 มีการนำเสนอตัวเร่งปฏิกิริยา เซอร์โคเนียมออกไซด์-อลูมิเนียมออกไซด์ ($ZrO_2-Al_2O_3$) ที่ใช้ในการแปรรูปจากเซลลูโลสไปเป็นกรดแลกติกดังแสดงในภาพที่ 3 ซึ่งการเกิดปฏิกิริยาก่อนผลิตภัณฑ์เป็นกรดแลกติกมีสารไพรวัลดีไฮด์เกิดขึ้น การที่สามารถเปลี่ยนไพรวัลดีไฮด์เป็นกรดแลกติกได้ถูกรายงานไว้ว่ามาจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีด้านของลิวอิส แอซิด (Lewis acid) (13) จะเห็นว่ามีการใช้ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยเพิ่มปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น



ภาพที่ 3 การแปรรูปเซลลูโลสไปเป็นกรดแลกติก (13)

และยังมีการศึกษาเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทวัสดุรูพรุนขนาดเล็ก/กลางในการสังเคราะห์สารเคมีอินทรีย์ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอล (5-HMF) จากเซลลูโลสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ไฮโดรเจนซีเอสเอ็ม-5 (H-ZSM-5) ได้เป็นผลิตภัณฑ์หลักเป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอล (5-HMF) และมีผลิตภัณฑ์กรดแลกติกเกิดขึ้น จึงเป็นไปได้ที่จะเกิดผลิตภัณฑ์ไพรูวัลดีไฮด์ เนื่องจากกรดแลกติกมาจากการเปลี่ยนรูปของกลีเซอรอลดีไฮด์ซึ่งสารกลีเซอรอลดีไฮด์สามารถไอโซเมอไรเซชันไปเป็นไดไฮดรอกซีอะซิโตนและไดไฮดรอกซีอะซิโตนสามารถเปลี่ยนเป็นไพรูวัลดีไฮด์ได้(14)

ดังนั้นในการวิจัยนี้จึงสนใจในการแปรรูปฟรุกโตสไปเป็นสารเคมีชีวภาพใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทไฮโดรเจน 2 ชนิดได้แก่ ซีเอสเอ็ม-5 และ เบต้าไฮโดรเจน โดยมีการปรับปรุงพื้นผิวโดยการเติมหมู่ไพโรฟิลซัลโฟนิค ศึกษาความแตกต่างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมหมู่ไพโรฟิลซัลโฟนิคและแบบไม่เติม ในปฏิกิริยารีดอกซ์อัลดอล และดีไฮเดรชัน แล้วเปรียบเทียบผลได้ร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน เทคนิคการดูดซับและคายของก๊าซไนโตรเจน และการไทเทรตกรด-เบส และวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิคไฮโดรเจนเอ็นเอ็มอาร์

1.3 วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยารีดอกซ์เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยารีดอกซ์อัลดอลและดีไฮเดรชันของฟรุกโตส
2. เพื่อศึกษาความแตกต่างระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยารีดอกซ์ที่มีความเป็นกรดเพิ่มขึ้นโดยการเติมไพโรฟิลซัลโฟนิค ในปฏิกิริยาการเตรียมไพรูวัลดีไฮด์จากฟรุกโตส

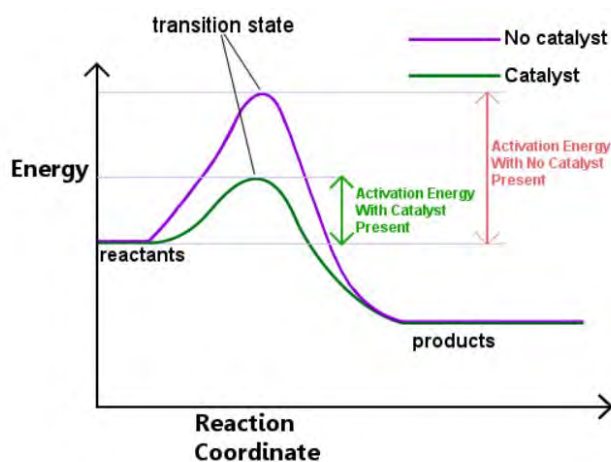
บทที่ 2

หลักการและทฤษฎี

2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สารที่เติมลงไปในการเกิดปฏิกิริยาแล้วส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้น หรือทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น โดยไม่เข้าทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ ในการเกิดปฏิกิริยาจำเป็นต้องมีพลังงานเพื่อกระตุ้นในการเปลี่ยนสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ซึ่งเรียกว่า พลังงานก่อกัมมันต์ (Activation Energy, E_a) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาทำหน้าที่สร้างเส้นทางที่มีพลังงานก่อกัมมันต์ ที่ต่ำกว่าและเลือกเกิดปฏิกิริยาในเส้นทางนั้นแทนเส้นทางเดิมอธิบายได้ดังรูปที่ 4

เส้นสีม่วงแสดงปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา เส้นสีเขียวแสดงปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ 4 แสดงการแจกแจงพลังงานของปฏิกิริยาระหว่างไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยากับมีตัวเร่งปฏิกิริยา(18)

2.2 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งออกเป็น 3 ประเภทได้แก่

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์ (homogeneous catalyst) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาคเดียวกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์
2. ข้อดี สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ ค่าใช้จ่ายในการผลิตต่ำ ลดปัญหาการสลายตัวผลิตภัณฑ์ ข้อเสีย แยกออกจากจากผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นยาก
3. ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์ (heterogeneous catalyst) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาคที่แตกต่างจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ ใช้กลไกการดูดซับ (adsorption) และการคาย (desorption) ข้อดี สามารถในการดูดซับสาร ตั้งต้นได้ดีแต่ดูดซับผลผลิตได้น้อย
4. ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์-เอกพันธ์ (hydrogenized homogeneous catalyst) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์แต่ไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกันกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ เช่นพวกเอนไซม์

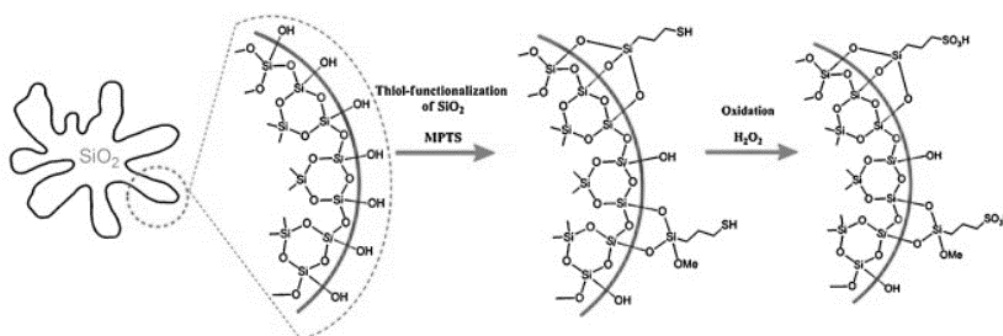
2.3 การจำแนกวัสดุที่มีรูพรุน

วัสดุรูพรุนสามารถแบ่งได้ตามขนาดของรูพรุนตามนิยามของสหภาพเคมีบริสุทธิ์และเคมีตาม IUPAC แบ่งได้เป็น 3 ประเภทคือ

1. ไมโครพอร์ส (Microporous) เป็นรูพรุนที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 2 นาโนเมตร
2. เมโซพอร์ส (Mesoporous) เป็นรูพรุนที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางระหว่าง 2 – 50 นาโนเมตร
3. แมโครพอร์ส (Macroporous) เป็นรูพรุนที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางมากกว่า 50 นาโนเมตรขึ้นไป

2.4 การเติมหมู่ไพโรฟิลซัลโฟนิก

เป็นการปรับปรุงพื้นผิวของวัสดุรูพรุน ซึ่งมีบทบาทในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งในปฏิกิริยาอินทรีย์ต่างๆ ซิลิกอนไดออกไซด์เป็นวัสดุรูพรุนสามารถปรับปรุงพื้นที่ผิวโดยการเติมไพโรฟิลซัลโฟนิกได้เป็นซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันเป็น ไพโรฟิลซัลโฟนิก($\text{SiO}_2\text{-Pr-SO}_3\text{H}$) โดยนำซิลิกาที่ผ่านการเผาแล้วไปรีฟรักซ์กับ (3-เมอร์แคปโทไพโรฟิล) ไตรเมทออกไซด์ (MPTS) จะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีหมู่ไทออล หลังจากนั้นถูกออกซิไดซ์ไปเป็นหมู่ซัลโฟนิกโดยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) โดยมีการเติมกรดซัลฟิวริกเข้าไปโดยวิธีกรรมนี้เรียกว่า โฟส ออกซิเดชัน (post oxidation method) มีกลไกในการปรับปรุงพื้นผิวดังภาพที่ 5 (12)

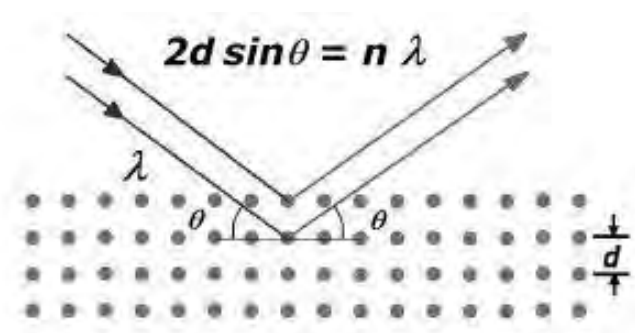


ภาพที่ 5 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเติมไพโรฟิลซัลโฟนิก (12)

2.5 การตรวจสอบลักษณะเฉพาะ

2.5.1 เทคนิคเอ็กซ์เรย์พาวเดอร์ดิฟแฟรกชัน

เป็นเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์(X-Ray) วิเคราะห์เกี่ยวกับโครงสร้างของผลึกและการจัดเรียงตัวอนุภาคของสารประกอบต่างๆทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณเมื่อรังสีเอ็กซ์พลังงานเดี่ยวตกกระทบผลึกหรือโครงสร้างที่มีการจัดเรียงตัวเป็นระนาบของอะตอมอย่างมีระเบียบ จะเกิดการสะท้อนบนระนาบของผลึก และเมื่อผลต่างของระยะทางเดินของรังสีเอ็กซ์มีค่าเท่ากับจำนวนเท่า(n) ของความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ (λ) จะทำให้เกิดรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสี ซึ่งรูปแบบดังกล่าวเรียกว่า Diffraction pattern ดังนั้นเมื่อเราทราบความยาวคลื่นและวัดมุมที่เกิดการเลี้ยวเบน (θ) ดังนั้นจึงคำนวณหาค่าระยะระหว่างระนาบของผลึกได้ (d) โดยแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์จะมาจาก X-ray Tube ที่มีขั้วแอโนดเป็น Cu



ภาพที่ 6 หลักการการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์(10)

2.5.2 เทคนิคการดูดซับและคายแก๊สไนโตรเจน

เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ความพื้นผิว และเป็นรูพรุนของวัสดุ

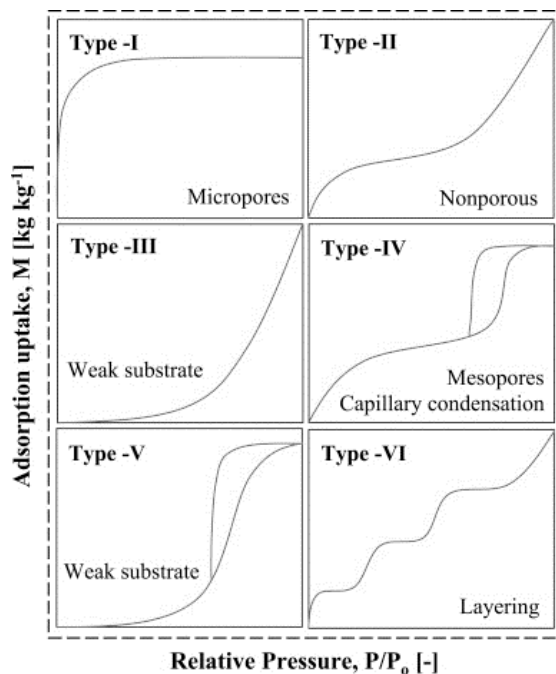
โดยปริมาตรพื้นผิวทั้งหมดสามารถพื้นที่ผิวคำนวณได้จากสมการ The Brunauer, Emmett and Teller (BET) (8) ดังนี้

$$\frac{x}{W(1-x)} = \frac{1}{C \times W_{ml}} + \frac{C-1}{C \times W_{ml}} x \quad (1)$$

- เมื่อ
- x คือความสัมพันธ์ระหว่าง P/P_0 (P คือ ความดันของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในขณะที่ทำการทดลอง และ P_0 คือ ความดันอิ่มตัวของแก๊สไนโตรเจน เป็นการวัดพื้นที่ผิว
 - W คือ ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ ความดันสัมพันธ์ P/P_0
 - W_{ml} คือ ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ เคลือบบนผิวของสารในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว
 - C คือ ค่าคงที่ของการดูดซับที่อุณหภูมิหนึ่งๆ

ไอโซเทอรั่มของการดูดซับ (Adsorption isotherm)

เป็นความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของสารที่ถูกดูดซับกับความดัน โดยจะได้กราฟแสดงความสัมพันธ์ที่เรียกว่าไอโซเทอรั่ม

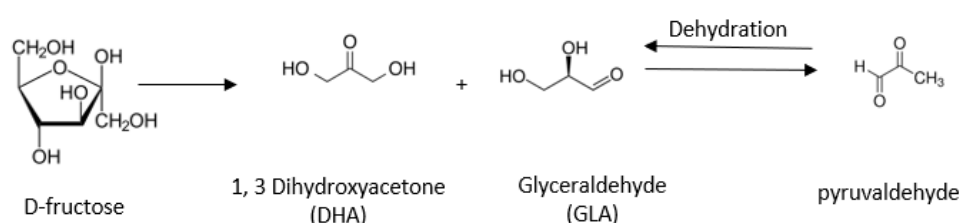


ภาพที่ 7 การจำแนกประเภทของไอโซเทอรั่มของการดูดซับ โดยไอยูพีเอซี(IUPAC)(9)

จากภาพที่ 7 ไอโซเทอรั่มประเภทที่ 1 แสดงลักษณะของวัสดุรูพรุนขนาดเล็ก ไอโซเทอรั่มประเภทที่ 2 และ 3 แสดงลักษณะของวัสดุที่มีรูพรุนที่ถูกดูดซับด้วยแรงที่แข็งแรง และอ่อนแรงตามลำดับ ไอโซเทอรั่มประเภทที่ 4 แสดงลักษณะของรูพรุนที่ถูกดูดซับในรูพรุนขนาดกลาง ไอโซเทอรั่มประเภทที่ 5 แสดงแรงกระทำระหว่างตัวดูดซับและสารดูดซับอย่างอ่อน และไอโซเทอรั่มประเภทที่ 6 เป็นการแสดงการดูดซับแบบเป็นชั้นๆ มักเกิดขึ้นกับตัวดูดซับชนิดเอกพันธ์

2.6 ปฏิกริยาเรโทรอัลดอล(Retro aldol)

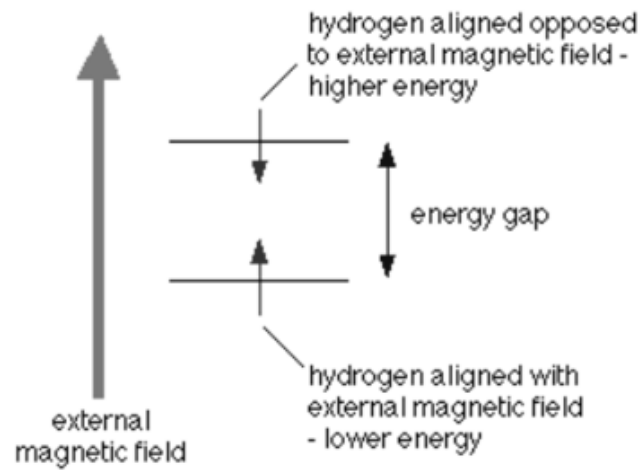
ปฏิกริยาเรโทรอัลดอลเป็นปฏิกริยาที่เกิดจากการสลายตัวของสารประกอบ เบต้าไฮดรอกซีคาร์บอนิล ไปเป็นสารประกอบแอลดีไฮด์หรือคีโตน (22) การสลายของสารประกอบเบต้าไฮดรอกซีคาร์บอนิล นั้นจะเกิดขึ้นที่ภาวะเป็นกรด หลังจากนั้นจะเกิดปฏิกริยาไปข้างหน้าโดยจะเกิดคีโตนอัลดอล ทอโทเมอร์ไรเซชันขึ้น (keto-aldol tautomerization) เนื่องจากเส้นทางการเกิดปฏิกริยานี้มีพลังงานเสรีกิฟ 11.3 kcal / mol ซึ่งมีค่าเป็นบวกดังนั้นจึงไม่สามารถเกิดได้เองตามธรรมชาติ ดังนั้นจากจากภาพที่ 8 เกิดการไอโซเมอร์เซชันขึ้นระหว่าง 1,3 ไดไฮดรอกซีอะซีโตน กับ กลีเซอรอลดีไฮด์มีความเฝือรมากกว่าเนื่องพลังงานเสรีกิฟ -4.2 kcal / mol ซึ่งเป็นค่าติดลบ (23)จากนั้นจึงสามารถเกิดการดีไฮเดรชันเป็นไพรูวัลดีไฮด์ หากเกิดในภาวะที่มีแอลกอฮอล์เป็นตัวทำละลายจะสามารถให้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดแลกติก



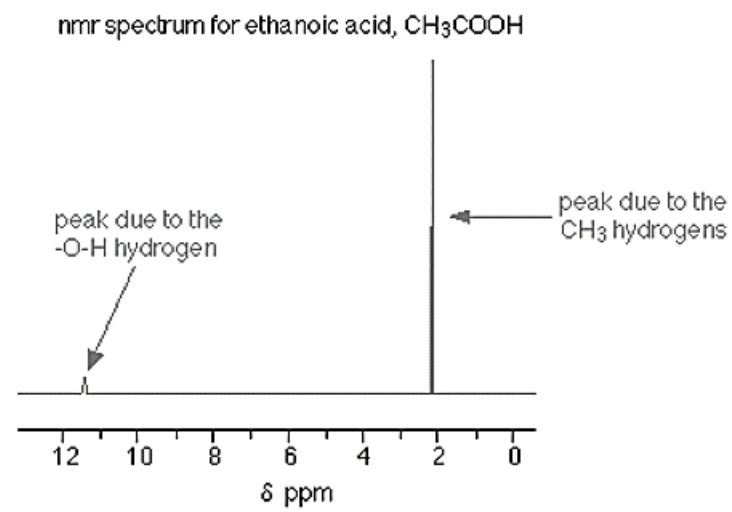
ภาพที่ 8 การเกิดปฏิกริยาเรโทรอัลดอล

2.7 เทคนิคโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์

เทคนิคไฮโดรเจนเอ็นเอ็มอาร์เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ไอโซโทปไฮโดรเจนอะตอม (^1H) หลักการคือนิวเคลียสของไฮโดรเจนจะประพอดิตัวเป็นแม่เหล็ก โดยตามปกติแล้วเมื่อมีการใส่สนามแม่เหล็กภายนอกเข้าไป การวางตัวของแม่เหล็กในแนวเดียวกับสนามแม่เหล็กจะมีความเสถียรมากกว่าทำให้อะตอมของไฮโดรเจนอยู่ในระดับชั้นพลังงานที่ต่ำกว่า แต่เมื่อมีใส่พลังงานเข้าไปทำให้มีการวางตัวในทิศตรงกันข้ามกับสนามแม่เหล็กภายนอกส่งผลให้ไฮโดรเจนอยู่ในระดับชั้นพลังงานที่สูงกว่า เมื่อมีความต่างของระดับชั้นพลังงานเกิดขึ้นส่งผลให้เกิดช่องว่างระหว่างระดับชั้นพลังงาน (energy gap) ดังภาพที่ 9 โดยสามารถนำมาใช้ในการแยกไฮโดรเจนได้เนื่องจากในสารที่มีไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบ ไฮโดรเจนจะถูกแวดล้อมด้วยอิเล็กตรอนของอะตอมรอบข้างซึ่งส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงขนาดของสนามแม่เหล็กภายนอก เมื่ออะตอมไฮโดรเจนแต่ละอะตอมเกิดการรีโซแนนซ์ไม่พร้อมกัน จึงประมวลผลออกมาเป็นสเปกตรัมของโมเลกุลนั้น แสดงตัวอย่างดังภาพที่ 10 จะเห็นว่าขนาดของพีคทั้งสองขึ้นอยู่กับจำนวนให้ไฮโดรเจนอะตอมในแต่ละสภาพแวดล้อม พบว่าอัตราส่วนเป็น 3 : 1 เนื่องจากไฮโดรเจนที่ติดกับออกซิเจนมีพีคที่ต่ำกว่าเนื่องจากออกซิเจนมีค่าอิเล็กโตรเนกิตีวิตี(EN) ที่สูงกว่า ดึงอิเล็กตรอนจากไฮโดรเจนได้ดีว่าส่งผลให้พีคเลื่อนไปทางซ้ายเพราะไฮโดรเจนสนามแม่เหล็กต่ำกว่าไฮโดรเจน 3 ตัวที่ติดกับคาร์บอน (15)



ภาพที่ 9 แสดงระดับชั้นพลังงานของไฮโดรเจน(15)



ภาพที่ 10 ตัวอย่างสเปกตรัมโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์ของกรดอะซิติก(15)

บทที่ 3

วิธีการทดลอง

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง

1. เครื่องกวนชนิดแม่เหล็ก Bosstech รุ่น MS3
2. เครื่องวัดค่า pH Eutech Instruments รุ่น pH 700
3. ตู้อบ Memmert รุ่น UE 300
4. เตาเผา Muffle Furnace Carbolite รุ่น 1300
5. เครื่อง X-ray powder diffractometer Rigaku รุ่น D/MAX-2200 Ultima⁺
6. เครื่อง multiport N₂ adsorptometer รุ่น BET mini sorp
7. เครื่อง Fourier Transform Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer (NMR) รุ่น JEOL 500 MHz

3.2 สารเคมี

3.2.1 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ซีเอสเอ็ม-5 (ZSM-5) (SiO₂/Al₂O₃=14.1)
2. ไฮโดรเจน เบต้า (H-beta) (SiO₂/Al₂O₃=15)

3.2.2 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีหมู่โพรพิลซิลโฟนิก

1. (3-เมอร์แคปโทโพรพิล)ไตรเมทอกซีไซเลน (MPTMS) (Aldrich, 95%)
2. โทลูอิน(Merck)
3. น้ำกลั่น
4. สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H₂O₂) (Merck, 30%)
5. กรดซัลฟูริก (Merck, 95-97%)

3.2.3 สารเคมีที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเรโทรอัลดอล

1. ดี-ฟรุกโตส (Aldrich, >95%)
2. น้ำกลั่น
3. เมทานอล

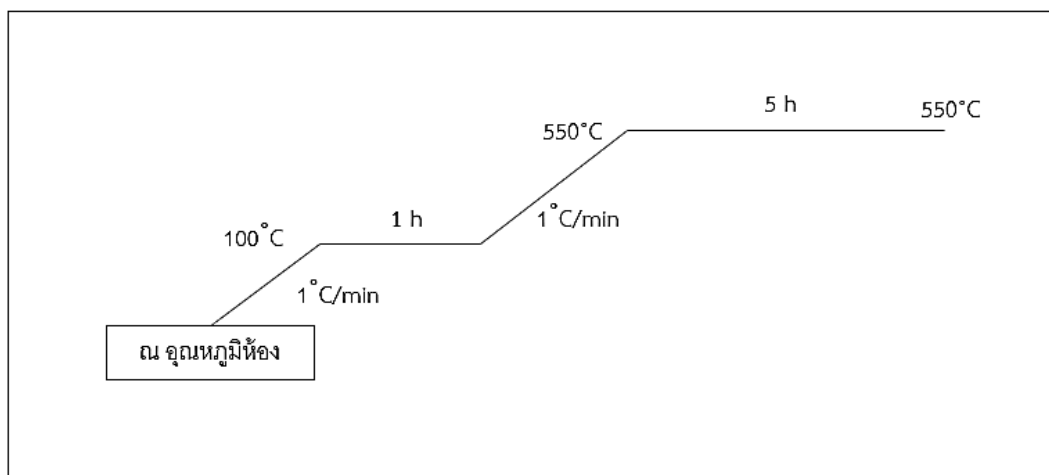
3.2.4 สารเคมีที่ใช้ในการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสาร

1. ไนโตรเจนเหลว (N₂) (Thai Industrial Gases (TIG), highly pure grade)
2. โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) (Carlo Erba)
3. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) (Merck)

3.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

3.3.1 การเผาตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนใช้งาน และก่อนเติมหมู่โพรพิลซัลโฟนิค

ซังซีเอสเอ็ม-5 หรือไฮโดรเจน เบต้า ปริมาณ 5.00 กรัมในถ้วยกระเบื้องนำมาบด แล้วนำไปเข้าเตาเผาตั้งโปรแกรมที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 ชั่วโมง



ภาพที่ 11 โปรแกรมการตั้งอุณหภูมิในการเผา

3.3.2 การเติมหมู่โพรพิลซัลโฟนิค

ซังซีเอสเอ็ม-5 หรือ ไฮโดรเจน เบต้า ที่เผาแล้วปริมาณ 3.00 กรัม มาผสมกับ (3-เมอร์แคปโทโพรพิล) ไตรเมทอ็อกซีไซ-เลน ปริมาณ 5.30 กรัม ในขวดก้นกลมขนาด 100 มิลลิลิตร หลังจากนั้นเติมโทลูอิน(ที่ถูกล้างน้ำออกแล้ว) ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ลงไปในสารผสมทั้งสอง ตั้งรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นกรองสารผสมโดยการกรองสุญญากาศ และล้างด้วยน้ำกลั่น จะได้ซีเอสเอ็ม-5-โพรพิล หลังจากนั้นนำไปตั้งรีฟลักซ์โดยนำซีเอสเอ็ม-5-โพรพิลที่กรองได้มาผสมกับสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 30% ปริมาตร 30 มิลลิลิตรในขวดก้นกลมขนาด 50 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง กรองสุญญากาศและล้างด้วยน้ำกลั่น จากนั้นทำให้มีความเป็นกรดโดยนำของแข็งหลังจากการกรองไปผสมกับกรดซัลฟูริก 0.2 โมลาร์ ปริมาตร 50 มิลลิลิตร บนเครื่องคนแม่เหล็กไฟฟ้า เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นกรองสุญญากาศและอบแห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้ซีเอสเอ็ม-5-โพรพิล-ซัลโฟนิค หรือ ไฮโดรเจนเบต้า-โพรพิล-ซัลโฟนิค

3.4 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.4.1 การตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน

นำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดที่เตรียมได้จากการสังเคราะห์ในข้อ 3.3 มาบดให้ละเอียด และนำผงของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละตัวไปวิเคราะห์โดยใช้รังสี $\text{Cu K}\alpha$ ในช่วง 2θ อยู่ระหว่าง 5.00-45.00 องศา มีความเร็วในการสแกน 1.00 องศาต่อนาที ตั้งค่าความกว้างของช่องการกระเจิงของแสง (scattering slit) เท่ากับ 0.05 มิลลิเมตร ความกว้างของช่องการแยกตัวของแสง (divergent slit) เท่ากับ 0.5 องศา และความกว้างของช่องการรับของแสง (receiving slit) เท่ากับ 0.15 มิลลิเมตร

3.4.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจน

นำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดที่ได้จากการสังเคราะห์ในข้อ 3.3 มาบดให้ละเอียด ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละตัว ปริมาณ 0.04xxx กรัม ในหลอดใส่ตัวอย่างในการวิเคราะห์ตัวอย่างแต่ละครั้งสามารถวิเคราะห์ตัวอย่างได้ครั้งละ 2 ตัวอย่างเท่านั้น อีกหลอดเพื่อเป็นตัวอย่างควบคุม จากนั้นทำการปรับสภาพ (pre-treatment) ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงเพื่อกำจัดน้ำออก จากนั้นนำไปวิเคราะห์ความมีรูพรุนของสารโดยวัดการดูดซับและคายของแก๊สไนโตรเจน โดยคำนวณ MP-Plot และแสดงค่าพื้นผิวโดยคำนวณจากสมการของ Brunauer, Emmett and Teller (BET)

3.5 การตรวจสอบหาความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆโดยใช้วิธีไทเทรตกรด-เบส

3.5.1 การเตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

การเตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นใกล้เคียงกับ 0.01 โมลาร์ ปริมาตร 1000 มิลลิลิตร ชั่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.4000 กรัม ในขวดกำหนดปริมาตร 1000 มิลลิลิตร จากนั้นละลายและปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น

3.5.2 การเตรียมสารละลายโซเดียมคลอไรด์

การเตรียมสารละลายโซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้นใกล้เคียง 0.2 โมลาร์ ปริมาตร 250 มิลลิลิตร ชั่งโซเดียมคลอไรด์ 29.0000 กรัม ในขวดกำหนดปริมาตร 250 มิลลิลิตร ละลายและปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น

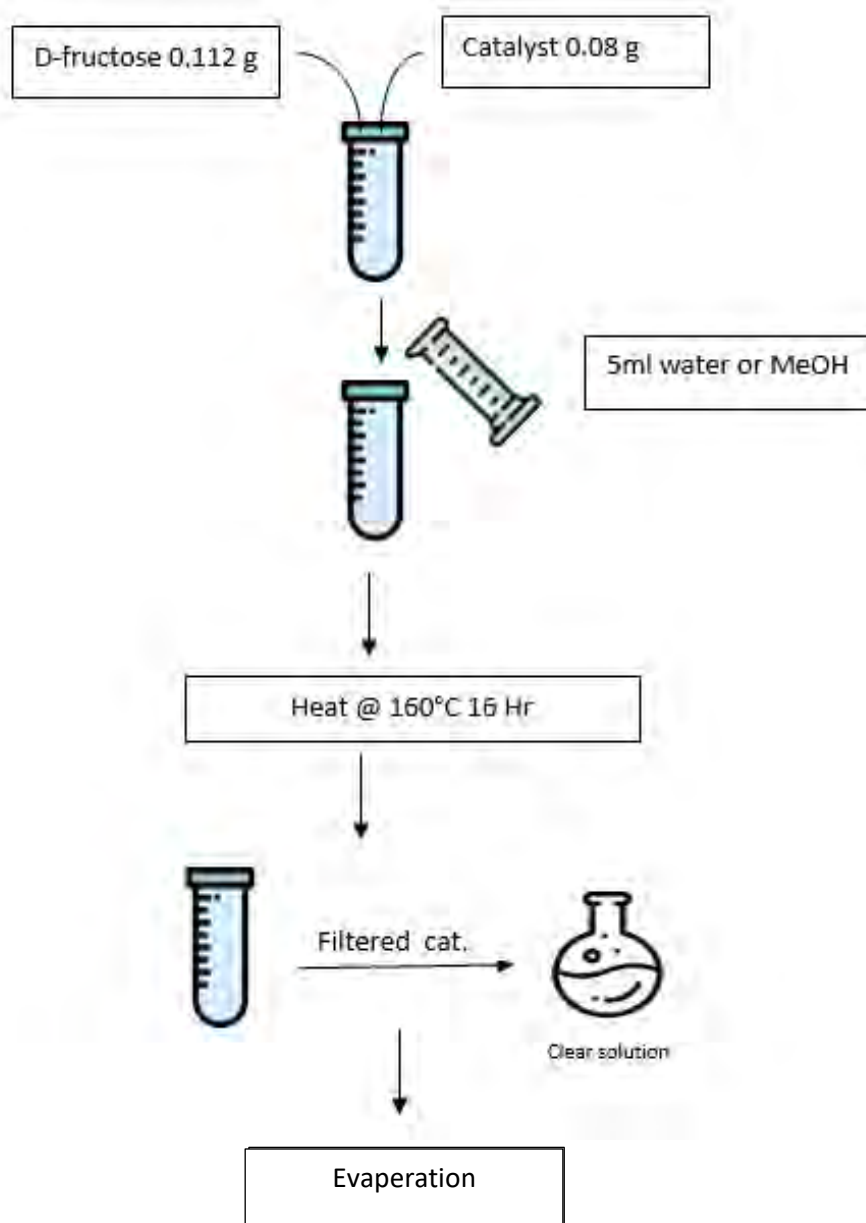
3.5.3 การเตรียมสารละลายที่ต้องการทราบความเข้มข้น

ชั่งนำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดที่ได้จากการเตรียมในข้อ 3.3 ปริมาณ 0.0500 กรัม ปิเปตสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 2.0 โมลาร์ ปริมาตร 15 มิลลิลิตรใส่ในขวดรูปกรวย คนสารละลายด้วยเครื่องแม่เหล็กไฟฟ้า ณ อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นเติมฟีนอล์ฟทาลีน เพื่อเป็นอินดิเคเตอร์ และนำไปไทเทรตกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นใกล้เคียง 0.01 โมลาร์

3.6 ปฏิกริยาเรโธรอัลดอล

ทำปฏิกริยาในภาวะที่มีน้ำ หรือภาวะที่มีเมทานอล

ชั่ง ดี-ฟรุคโตส 0.1120 กรัม และตัวเร่งปฏิกริยาที่จะทดสอบปริมาณ 0.0800 กรัม ใส่ในน้ำกลั่น หรือ เมทานอล 5.00 มิลลิลิตร ลงในหลอดแก้วที่ทนความดันและความร้อนสูง ใส่แท่งแม่เหล็กเพื่อคน นำไปตั้งปฏิกริยาที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 16 ชั่วโมง (20)



ภาพที่ 12 การเตรียมปฏิกริยาเรโธรอัลดอล

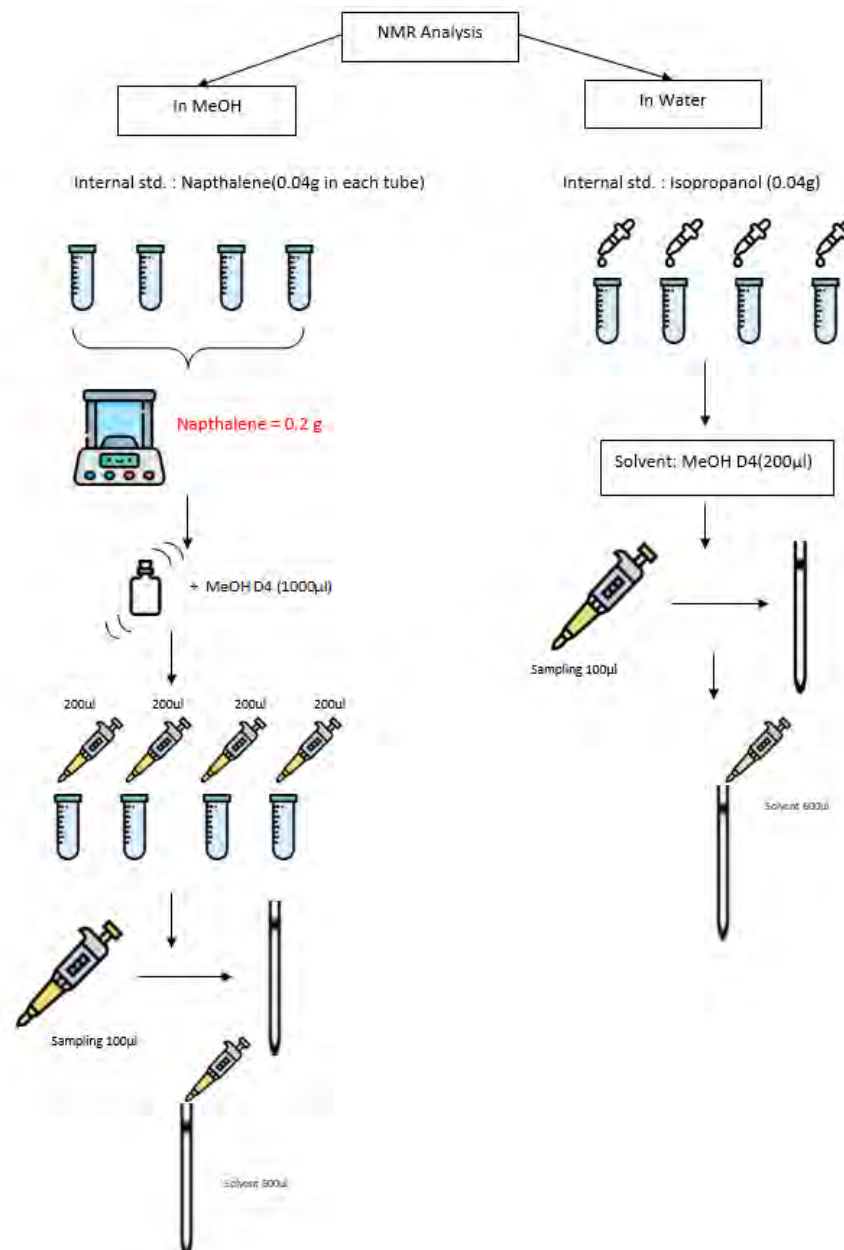
3.7 การเตรียมตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์

3.7.1 ภาวะในน้ำ

ซิงไอโซโพรพานอล 0.04 กรัม เติมลงในสารที่ได้จากการทำปฏิกิริยาจากข้อ 3.6 หลังจากนั้นปิเปตตัวทำละลายเอ็นเอ็มอาร์ เมทานอล ดี4(MeOH-D4) 200 ไมโครลิตร ลงไปแล้วปิเปตสารละลายตัวอย่างที่ได้มา 100 ไมโครลิตร ลงในหลอดเอ็นเอ็มอาร์แล้วเติมตัวทำละลายเมทานอล ดี-4 ลงไป 600 ไมโครลิตร ดังภาพที่ 13 ด้านขวา

3.7.2 ภาวะในเมทานอล

ซิงแนพทาลีน 0.04 กรัม ลงในสารที่ได้จากการทำปฏิกิริยาจากข้อ 3.6 จากนั้นเติมเมทานอลดี 4 200 μ l หลังจากนั้นปิเปตสารละลายตัวอย่างที่ได้มา 100 ไมโครลิตร ลงในหลอดเอ็นเอ็มอาร์แล้วเติมตัวทำละลายเมทานอลดี-4 ลงไป 600 ไมโครลิตร ดังภาพที่ 13 ด้านซ้าย



ภาพที่ 13 การเตรียมตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์โปรตอนเอ็นเอ็มอาร์

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

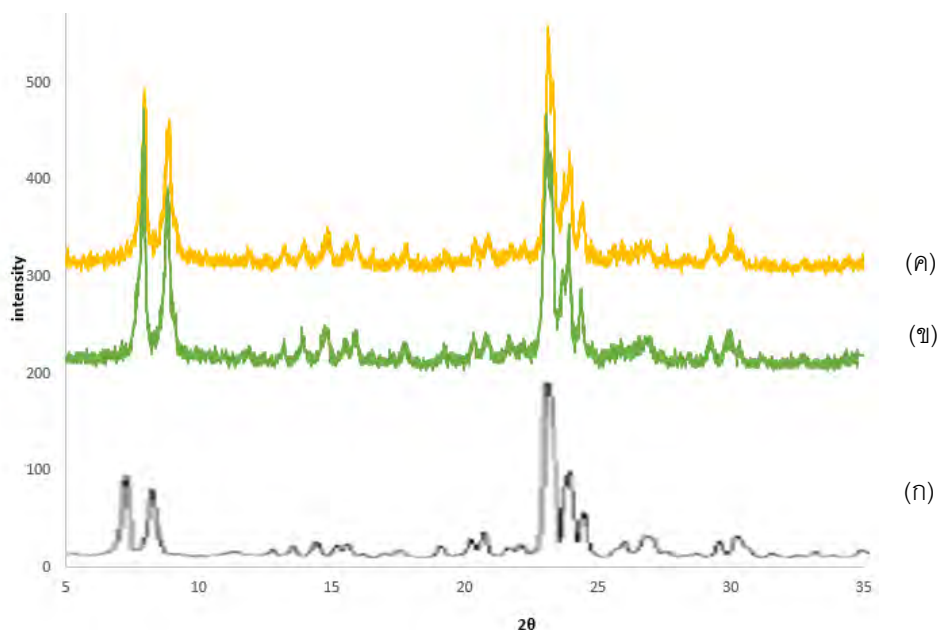
4.1 ผลการทดลอง

4.1.1 การตรวจสอบลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.1.1 การตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์พาวเดอร์ดิฟแฟรกชัน

ซีเอสเอ็ม-5 และ ซีเอสเอ็ม-5 ที่เติมหมู่ไพโรฟิลซิลโฟนิค

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์พาวเดอร์ดิฟแฟรกชันของตัวเร่งปฏิกิริยาซีเอสเอ็ม-5 และซีเอสเอ็ม-5 ที่มีหมู่ไพโรฟิลซิลโฟนิคโดยมุมวิเคราะห์ตั้งแต่ 5.00-50.00 องศา จะได้ความสัมพันธ์ระหว่าง 2θ กับสัญญาณความสูงของพีคโดยลักษณะระนาบแลตทิซเฉพาะของซีเอสเอ็ม-5 แสดงที่ตำแหน่งที่ 2θ เท่ากับ 7.93, 8.85, 23.08, 23.91 และ 24.36 คือ (101) (111) (051) (313) และ (323) ตามลำดับซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของซีเอสเอ็ม-5 (23) เมื่อมีการเติมหมู่ไพโรฟิลซิลโฟนิคเข้าไป จากภาพที่ 14 จะเห็นว่าระนาบของ ซีเอสเอ็ม-5 และซีเอสเอ็ม-5 ที่เติมหมู่ซิลโฟนิคเข้าไป มีระนาบแลตทิซที่ตรงกัน ดังนั้นการเติมหมู่ซิลโฟนิคเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ทำให้เกิดการสูญเสียความเป็นโครงสร้างผลึก

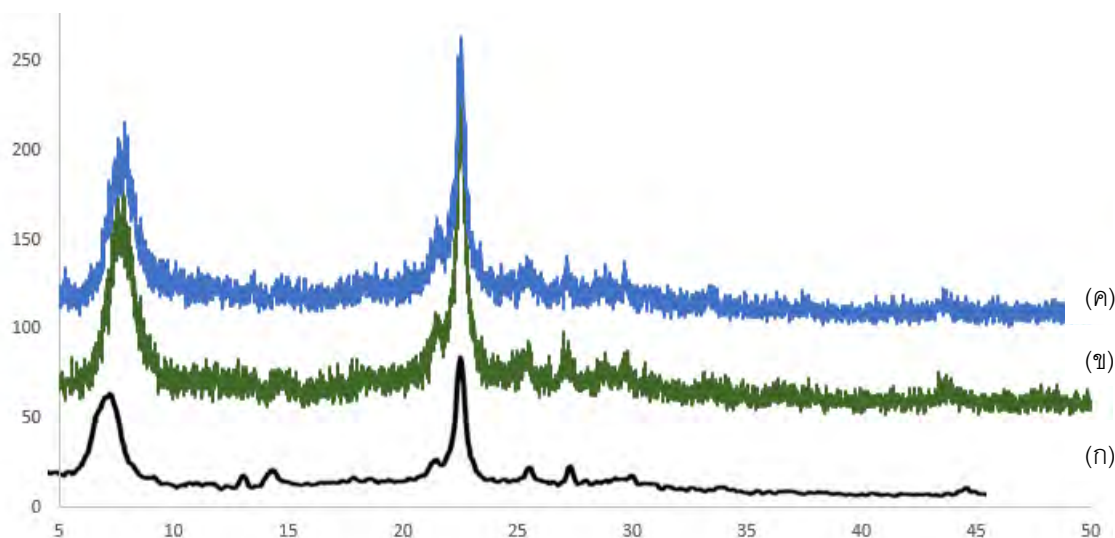


ภาพที่ 14 เอ็กซ์เรย์พาวเดอร์ดิฟแฟรกโทแกรมของซีเอสเอ็ม-5 ที่สังเคราะห์ได้

(ก) ซีเอสเอ็ม-5 อ่างอิง (ข) ซีเอสเอ็ม-5 (ค) ซีเอสเอ็ม-5 ที่มีหมู่ไพโรฟิลซิลโฟนิค

ไฮโดรเจน เบต้า และ ไฮโดรเจน เบต้าที่เติมหมู่ไพโรฟิลซิลโฟนิค

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ฟลาวเดอร์ดิฟแฟรกชันของตัวเร่งปฏิกิริยา ไฮโดรเจน เบต้า และ ไฮโดรเจน เบต้าที่มีการเติมหมู่ไพโรฟิลซิลโฟนิค โดยมุมวิเคราะห์ตั้งแต่ 5.00-50.00 องศา จะได้เอ็กซ์ฟลาวเดอร์ดิฟแฟรกโตแกรม แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า 2θ กับ ความเข้มข้นของรังสี เลี้ยวเบนพบว่าไฮโดรเจนเบต้า แสดงตำแหน่งที่ 2θ เท่ากับ 7.97 และ 22.57 คือ ระนาบแลตทิซที่ (101) (302) ตามลำดับซึ่งลักษณะเฉพาะของไฮโดรเจน เบต้า (16) จะเห็นระนาบแลตทิซของ ไฮโดรเจนเบต้าของการทดลองนี้เกิดที่ตำแหน่งดังกล่าวและเมื่อมีการเติมหมู่ไพโรฟิลซิลโฟนิคเข้าไป ระนาบแลตทิซยังคงเกิดขึ้น ณ ตำแหน่งเดิม ดังนั้นการเติมหมู่ไพโรฟิลซิลโฟนิคเข้าไปไม่ทำให้ โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไป



ภาพที่ 15 เอ็กซ์เรย์ฟลาวเดอร์ดิฟแฟรกโตแกรมของซีเอสเอ็ม-5ที่สังเคราะห์ได้

(ก) ไฮโดรเจน เบต้า(อ้างอิง) (ข) ไฮโดรเจน เบต้า (ค) ไฮโดรเจน เบต้า ที่มีการเติมหมู่ไพโรฟิลซิลโฟนิค

4.1.1.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจน

ซีเอสเอ็ม-5 และซีเอสเอ็ม-5ที่มีหมู่ไพโรฟิลซิลโฟนิค

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาซีเอสเอ็ม-5 และซีเอสเอ็ม-5 ที่มีหมู่ไพโรฟิลซิลโฟนิค จากตารางที่ 1 จะเห็นว่าซีเอสเอ็ม-5 มีขนาดรูพรุนเฉลี่ย 0.7 นาโนเมตรซึ่งตรงกับการจำแนกรูพรุนแบบรูพรุนขนาดเล็ก ปริมาตรของรูพรุนที่ 0.11 เซนติเมตรต่อกรัม และมีพื้นที่ผิว 244.71 ตารางเมตรต่อกรัม เมื่อเปรียบเทียบกับซีเอสเอ็ม-5 ที่มีการเติมหมู่ไพโรฟิลซิลโฟนิคเข้าไปพบว่าขนาดของรูพรุนเฉลี่ยมีขนาดลดลงเท่ากับ 0.09 นาโนเมตร แต่มีพื้นที่ผิวเพิ่มมากขึ้นเนื่องจากมีหมู่ไพโรฟิลซิลโฟนิคเกาะที่ผิว และจากไอโซเทอมของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสอง แสดงความดันสัมพันธ์ (P/P_0) กับปริมาณแก๊สที่ถูกดูดซับ (V_a) ตรงกับประเภทที่ 1 บ่งบอกถึงความ เป็นรูพรุนขนาดเล็ก แต่เส้นการดูดซับและการคายของซีเอสเอ็ม-5 ที่มีการเติมหมู่ไพโรฟิลซิลโฟนิคเข้าไป มีขนาดที่แคบกว่า เมื่อพิจารณาถึงพื้นที่ผิวของซีเอสเอ็ม-5 ที่มีการเติมหมู่ไพโรฟิลซิลโฟนิคเข้าไป

ไฮโดรเจนเบต้าและไฮโดรเจน เบต้าที่มีหมู่โพรพิลซัลโฟนิค

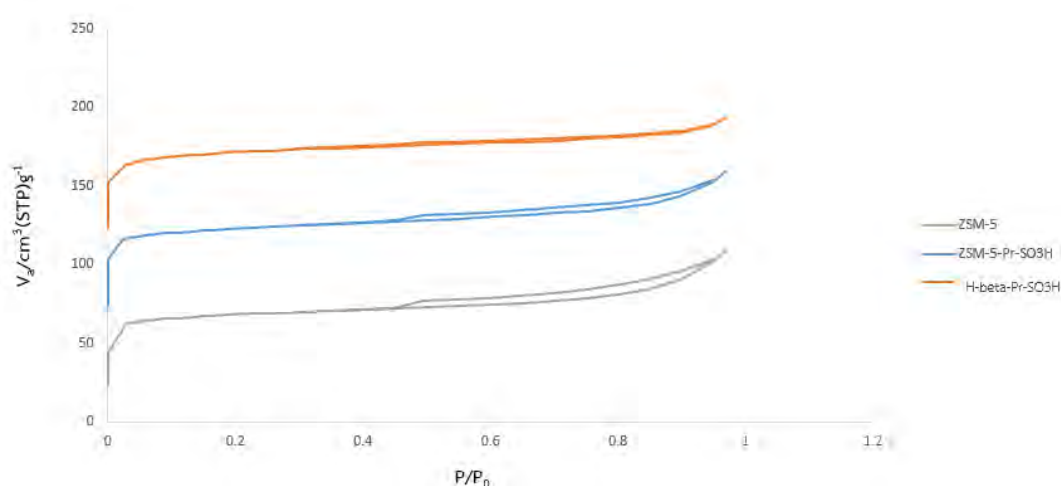
จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรเจนเบต้าที่มีหมู่โพรพิลซัลโฟนิค พบว่าจากตารางที่ 1 มีขนาดของรูพรุนเฉลี่ย 0.70 นาโนเมตร และมีปริมาตรของรูพรุน 0.12 เซนติเมตรต่อกรัม ซึ่งจัดอยู่ในวัสดุรูพรุนขนาดเล็ก จากไอโซเทอมตรงกับไอโซเทอมประเภทที่ 1 เป็นการยืนยันว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรเจนเบต้าที่มีการเติมโพรพิลซัลโฟนิคเป็นวัสดุรูพรุนขนาดเล็ก และมีพื้นที่ผิว 258.89 ตารางเมตรต่อกรัม

ตารางที่ 1 แสดงขนาดของรูพรุน ปริมาตรของรูพรุน และพื้นที่ผิวทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	ขนาดของรูพรุนเฉลี่ย ^{ก)} (nm)	ปริมาตรของรูพรุน ^{ก)} ($cm^3 g^{-1}$)	พื้นที่ผิวทั้งหมด ^{ข)} ($m^2 g^{-1}$)
ZSM-5	0.70	0.11	244.71
ZSM-5 -Pr-SO ₃ H	0.70	0.09	264.59
H-beta-Pr-SO ₃ H	0.70	0.12	258.89

- (ก) ขนาดรูพรุนจาก MP-plot method สำหรับวัสดุรูพรุนขนาดเล็ก
 (ก) ปริมาตรของรูพรุนจาก MP-plot method สำหรับวัสดุรูพรุนขนาดเล็ก
 (ข) พื้นที่ผิวทั้งหมดจาก BET-plot method.

กราฟแสดงไอโซเทอรั่มการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจน



ภาพที่ 16 ไอโซเทอรั่มของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆที่เตรียมได้

4.1.1.3 การตรวจสอบหาความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆด้วยวิธีไทเทรตกรด-เบส จากการทดสอบหาความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 ชนิด ได้แก่ ซีเอสเอ็ม-5 ซีเอสเอ็ม-5 ที่มีการเติมหมู่พรพิลซัลโฟนิค ไฮโดรเจนเบต้า และไฮโดรเจนเบต้าที่มีการเติมหมู่พรพิลซัลโฟนิค พบว่าเมื่อมีการเติมพรพิลซัลโฟนิกลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดพบว่า ความเป็นกรดมีค่าเพิ่มขึ้น ทั้งนี้ข้อมูลที่นำมาเปรียบเทียบเป็นข้อมูลอ้างอิงมาจาก นางสาวตติกรณ์ ดาวิสยาม์วรกุล

ตารางที่ 2 แสดงความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ

ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	ความเป็นกรด(mmol/g) ¹
ZSM-5	0.50
ZSM-5 -Pr-SO ₃ H	1.13
H-beta	0.75
H-beta-Pr-SO ₃ H	1.05

¹ อ้างอิงผลการทดลองของ H-beta และ H-beta-Pr-SO₃H จากนางสาวตติกรณ์ ดาวิสยาม์วรกุล

4.1.4 การทดสอบสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการทดลองการเกิดปฏิกิริยาเรโทรอัลดอล ตัวเร่งปฏิกิริยา 4 ชนิด ได้แก่ ซีเอสเอ็ม-5 ที่มีการเติมหมู่ซัลโฟนิค, ไฮโดรเจนเบต้าที่มีการเติมหมู่ซัลโฟนิค, ซีเอสเอ็ม-5, ไฮโดรเจนเบต้า ให้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาเรโทรอัลดอล (ทิศทางที่1) และปฏิกิริยาอื่นๆ (ทิศทางที่2) ดังแผนภาพที่แสดงการเกิดปฏิกิริยา พบว่าซีเอสเอ็ม-5 ที่มีการเติมหมู่ซัลโฟนิค ในภาวะเมทานอลให้ผลิตภัณฑ์หลัก คือไพรวูลดีไฮด์ กรดเลวูลินิก เมทิลลิวูลิเนต และกรดแลกติก เห็นได้ว่าซีเอสเอ็ม-5 ที่มีการเติมหมู่ซัลโฟนิค มีผลได้ร้อยละของไพรวูลดีไฮด์ มากที่สุดคือร้อยละ 56 และที่ภาวะในน้ำให้ผลิตภัณฑ์เพียง 2 ตัวคือไพรวูลดีไฮด์ และกรดเลวูลินกร้อยละ 13 และ 10 ตามลำดับจะเห็นว่าให้ปริมาณของไพรวูลดีไฮด์น้อยกว่าภาวะของสารละลายเมทานอล เป็นเพราะปฏิกิริยาไปสิ้นสุดที่กรดเลวูลินิกเนื่องจากสารไพรวูลดีไฮด์สามารถเกิดเป็นกรดแลกติกได้ ในส่วนที่เป็นลิวอิสแอซิด (Lewis acid) ของตัวเร่งปฏิกิริยา (17)

สำหรับไฮโดรเจนเบต้าที่มีการเติมหมู่พรพิลซัลโฟนิคในสารละลายเมทิลแอลกอฮอล์ ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาทิศทางที่ 1 มีดังนี้ คือ ไพรวูลดีไฮด์ กรดแลกติก และเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับสามารถเกิดเป็นไพรวูลดีไฮด์ โดยปฏิกิริยานี้มีร้อยละผลได้ของไพรวูลดีไฮด์ที่สูงที่สุดคือร้อยละ 44 และในทิศทางที่ 2 เกิดกรดเลวูลินกร้อยละ 23 และที่ภาวะน้ำพบว่าจากปฏิกิริยาทิศทางแรกให้ผลิตภัณฑ์ดังนี้ คือ ไพรวูลดีไฮด์ และกรดแลกติก ร้อยละ 41 และ 2 ตามลำดับ สำหรับในทิศทางที่ 2 ให้ผลิตภัณฑ์เพียงตัวเดียวคือ กรดเลวูลินิกซึ่งคิดเป็นร้อยละ 21

ในขณะที่ซีเอสเอ็ม-5 ที่ภาวะเมทานอล พบว่าเกิดผลิตภัณฑ์ตัวเดียวในปฏิกิริยาเรโทรอัลดอลคือ กลีเซอรอลดีไฮด์ และพบผลิตภัณฑ์มากที่สุดเป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟูรัลคิดเป็นร้อยละ 61 ในทิศทางที่ 2 เกิดจากการดีไฮเดรชัน น้ำตาลที่มีคาร์บอน 6 อะตอม (C₆) ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยากกรด (14) ส่วนปฏิกิริยาในน้ำให้ผลิตภัณฑ์คือ ไพรูวัลดีไฮด์ และกรดแลกติก ร้อยละ 41 และ 2 ตามลำดับ เนื่องจากเกิดไดไฮดรอกซีอะซิโตนสามารถถูกดีไฮเดรชันแล้วกลายเป็นไพรูวัลดีไฮด์ ส่วนกรดแลกติกที่เกิดได้จากการมีกรดเลวิสในปฏิกิริยา (3)

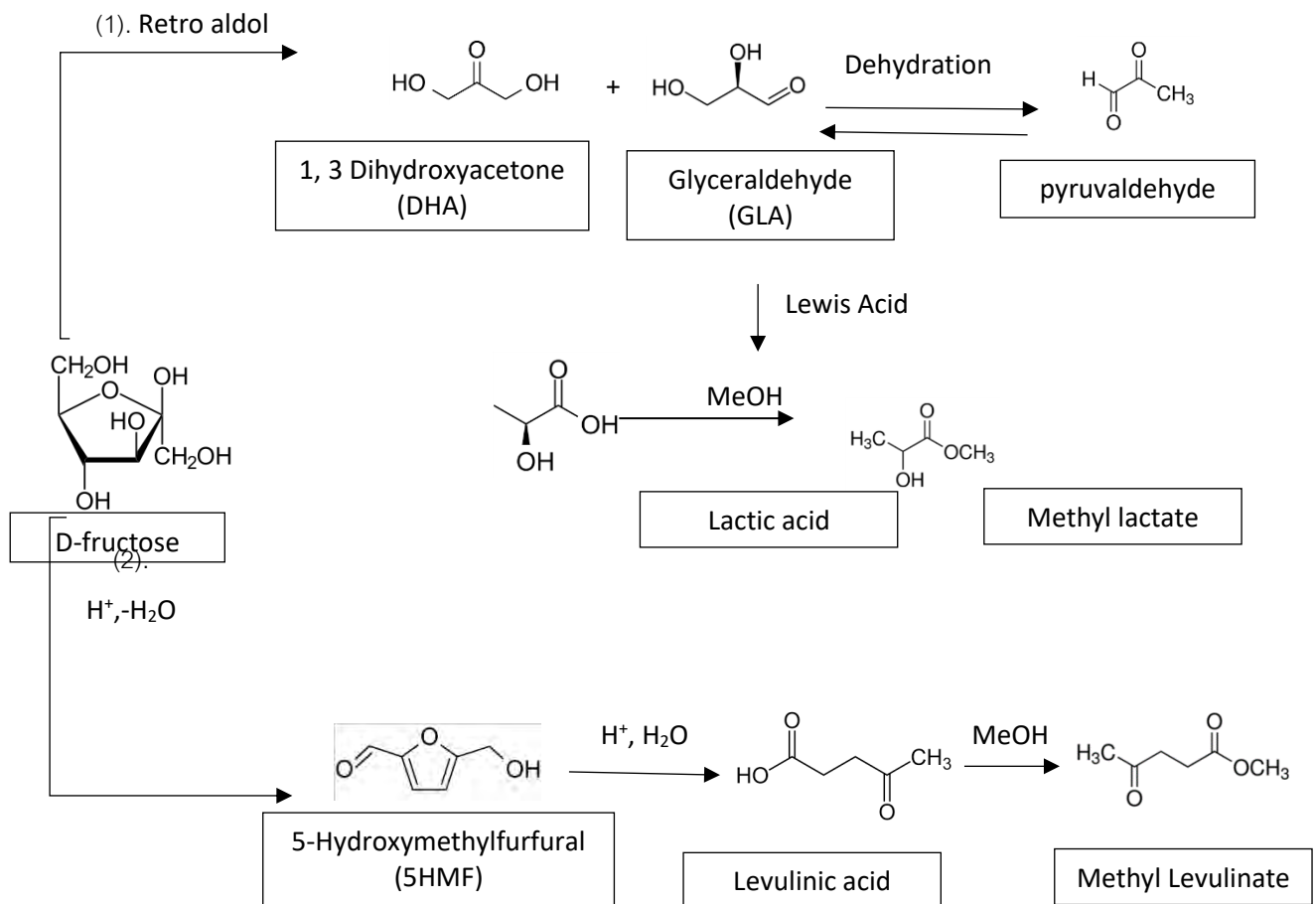
สุดท้ายคือ ไฮโดรเจนเบต้า ในเมทานอล ได้ผลิตภัณฑ์ 3 ตัว คือ ไพรูวัลดีไฮด์ กรดเลวูลินิก และ เมทิลลิวลิเนต ได้ร้อยละ 17, 19 และ 25 ตามลำดับ การเกิดเมทิลลิวลิเนตเกิดจากการที่กรดเลวูลินิกรวมตัวกับเมทานอล เกิดปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน (20) และภาวะในน้ำให้ผลิตภัณฑ์เป็น ไดไฮดรอกซีอะซิโตน และกรดเลวูลินิกได้ร้อยละ 4 และ 12 ตามลำดับเห็นได้ว่าไฮโดรเจนเบต้า สามารถให้กรดเลวูลินิกทั้งสองภาวะในสารละลายเมทานอล และน้ำ สำหรับปฏิกิริยาเรโทรอัลดอลเนื่องจากกรดแลกติกเป็นไอโซเมอร์กับไดไฮดรอกซีอะซิโตน และกลีเซอรอลดีไฮด์ แต่ความเสถียรของทั้งสามไอโซเมอร์เรียงตามลำดับได้ดังนี้คือ กรดแลกติก ไดไฮดรอกซีอะซิโตน กลีเซอรอลดีไฮด์ (21) จึงเห็นว่าไม่มีกลีเซอรอลดีไฮด์ที่สามารถตรวจพบได้ เพราะสามารถเปลี่ยนเป็นกรดแลกติกเมื่อมีลิวอิสแอซิดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และไดไฮดรอกซีอะซิโตนเกิดการดีไฮเดรชันได้เป็นไพรูวัลดีไฮด์

ตารางที่ 3 แสดงผลได้ร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยา เรโทรอัลดอล(ทิศทาง1)

	ตัวเร่งปฏิกิริยา	ภาวะ	ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์				ผลรวมร้อยละปฏิกิริยาเรโทรอัลดอล	ผลรวมร้อยละผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาทิศทาง 1 & 2	ผลิตภัณฑ์อื่นๆ	ฟรุกโตส	รวม
			DHA	GLA	pyruvaldehyde	lactic acid					
1	ZSM-5	MeOH		7			7	69	30	1	100
2	ZSM-5	H ₂ O			41	2	43	64	36		100
3	ZSM-5-Pr-SO ₃ H	MeOH			56	4	60	90	10		100
4	ZSM-5-Pr-SO ₃ H	H ₂ O			13		13	23	77	1	100
5	Beta	MeOH			17		17	61	39		100
6	Beta	H ₂ O	4				4	16	84		100
7	Beta-Pr-SO ₃ H	MeOH			44	2.3	46	69	31		100
8	Beta-Pr-SO ₃ H	H ₂ O			41	2	43	64	36		100

ตารางที่ 4 แสดงผลได้ร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาทิศทาง 2

	ตัวเร่งปฏิกิริยา	ภาวะตัวทำละลาย	ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์			ผลรวมร้อยละผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาทิศทาง 2
			HMF	Levulinic acid	methyl levulinate	
1	ZSM-5	MeOH	61		1	62
2	ZSM-5	H ₂ O				0
3	ZSM-5-Pr-SO ₃ H	MeOH		15	15	30
4	ZSM-5-Pr-SO ₃ H	H ₂ O		10		10
5	Beta	MeOH		19	25	44
6	Beta	H ₂ O		12		12
7	Beta-Pr-SO ₃ H	MeOH		23		23
8	Beta-Pr-SO ₃ H	H ₂ O		21		21



ภาพที่ 17 แสดงการผลิตผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น (1)ปฏิกิริยาเรโทรอัลดอล (2) ปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน

4.2 วิเคราะห์ผลการทดลอง

จากผลการทดลองเห็นว่าซีเอสเอ็ม-5 ที่มีการเติมหมู่ไพโรฟิลซัลโฟนิค ในภาวะที่ใช้เมทานอล ให้ผลได้ร้อยละของไพรวัลดีไฮด์สูงที่สุด คือร้อยละ 56 ในขณะที่ไฮโดรเจนเบต้าที่มีการเติมหมู่ไพโรฟิลซัลโฟนิคที่ทำปฏิกิริยาภาวะเมทานอลเช่นเดียวกันให้ผลได้ร้อยละของไพรวัลดีไฮด์ ร้อยละ 44 เป็นผลมาจากเมื่อพิจารณาขนาดรูพรุนของซีเอสเอ็ม-5 ที่มีการเติมหมู่ไพโรฟิลซัลโฟนิค มีขนาดรูพรุนที่เล็กกว่าไฮโดรเจนเบต้าที่มีการเติมหมู่ไพโรฟิลซัลโฟนิค ส่งผลให้มีการดูดซับน้ำในรูพรุนได้มากกว่าจึงเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันได้ดีกว่า ส่งผลให้ ไตไฮดรอกซีอะซิโตน เปลี่ยนไปเป็นไพรวัลดีไฮด์ได้มากกว่า อีกทั้ง ZSM-5 ในภาวะเมทานอลเกิดดีไฮเดรชันได้เป็น ไฮดรอกซีเฟอฟูรัล ในปริมาณที่สูงถึงร้อยละ 61 และเมื่อพิจารณาถึงพื้นที่ผิวของซีเอสเอ็ม-5ที่มีไพโรฟิลซัลโฟนิคจะเห็นว่าพื้นที่ผิวทั้งหมดที่มากกว่า นอกจากนี้ซีเอสเอ็ม-5ที่มีการเติมหมู่ไพโรฟิลซัลโฟนิคมีความเป็นกรดสูงกว่า ไฮโดรเจนเบต้าที่มีหมู่ไพโรฟิลซัลโฟนิคจึงทำให้เกิดการกำจัดน้ำออกได้ดีกว่า

เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่มีการศึกษาก่อนหน้าพบว่า Taku Michael ทำการทดลองโดยใช้สารตั้งต้นดีฟรุกโตส ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 40 เมกะปาสคาล ซึ่งเป็นการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิและความดันสูงโดยไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และพบว่าได้ผลิตภัณฑ์ไพรวัลดีไฮด์ร้อยละ 30 (25) ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยนี้ให้จะเห็นว่า งานวิจัยของเราได้ไพรวัลดีไฮด์ในปริมาณที่มากกว่างานวิจัยก่อนหน้าโดยทำการทดลองที่ภาวะอุณหภูมิที่ 160 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศ ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาซีเอสเอ็ม-5ที่มีการเติมหมู่ไพโรฟิลซัลโฟนิค ในสารละลายเมทานอลได้ไพรวัลดีไฮด์เป็นผลิตภัณฑ์หลักร้อยละ 56

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

ในการแปรรูปฟรุกโตสในปฏิกิริยาเรโธรอลดอลโดยศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 4 ชนิด คือ ซีเอสเอ็ม-5 และ ไฮโดรเจนเบต้า และมีการเติมหมู่โพรพิลซัลโฟนิคเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองโดยการสังเคราะห์ด้วยวิธีการทางอ้อม ในภาวะกรด ได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซีเอสเอ็ม-5 ที่มีหมู่ซัลโฟนิคและ ไฮโดรเจนเบต้าที่มีหมู่ซัลโฟนิค

จากการตรวจสอบลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ฟาวเดอร์ดิฟแฟรกชันพบว่าซีเอสเอ็ม-5 เกิดพีคที่ระนาบแลตทิซตำแหน่ง (101) (111) (051) (313) และ (323) ตามลำดับ ซึ่งเป็นพีคที่แสดงโครงสร้างผลึกของสาร และเมื่อมีการเติมหมู่โพรพิลซัลโฟนิคไปพบว่ายังคงขึ้นพีคที่ตำแหน่งเดิม ดังนั้นการเติมหมู่โพรพิลซัลโฟนิคเข้าไปไม่ทำให้โครงสร้างของสารเดิมเปลี่ยนไป และพบพีคของไฮโดรเจนเบต้าที่ระนาบแลตทิซตำแหน่ง (101) และ (302) ตามลำดับ และเมื่อมีการเติมหมู่โพรพิลซัลโฟนิคเข้าไปตำแหน่งโครงสร้างผลึกของสารยังคงตำแหน่งเดิม ดังนั้นหมู่โพรพิลซัลโฟนิคไม่เข้าไปทำลายโครงสร้างของสารเดิม และจากการตรวจสอบด้วยเทคนิคการดูดซับและการคายของแก๊สไนโตรเจนพบว่า ซีเอสเอ็ม-5, ซีเอสเอ็ม-5 ที่มีหมู่โพรพิลซัลโฟนิค และ ไฮโดรเจนเบต้าที่มีหมู่โพรพิลซัลโฟนิค มีกราฟไอโซเทอมตรงกับประเภทที่ 1 ซึ่งแสดงถึงวัสดุพูนขนาดเล็ก เมื่อทดสอบความเป็นกรดพบว่าเมื่อมีการเติมหมู่โพรพิลซัลโฟนิคเข้าไปส่งผลให้มีความเป็นกรดเพิ่มขึ้น เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 ชนิดไปใช้ในปฏิกิริยาการแปรรูปของฟรุกโตส ที่ 2 ภาวะ แตกต่างกัน นั่นคือภาวะในเมทานอลและภาวะในน้ำ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ผลได้ร้อยละไพรวูลตีไฮด์สูงสุด คือ ซีเอสเอ็ม-5 ที่มีหมู่โพรพิลซัลโฟนิคที่ภาวะในเมทานอล ได้ร้อยละ 56 และให้ผลิตภัณฑ์ อีก 3 ตัว คือ กรดแลกติกร้อยละ 15 เมทิลลิวูเนตร้อยละ 15 และกรดแลกติก ร้อยละ 4 แต่เมื่อทำปฏิกิริยาที่ภาวะในน้ำกลับให้ไพรวูลตีไฮด์ได้ร้อยละเพียง 13 และให้กรดแลกติกร้อยละ 10 เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาซีเอสเอ็ม-5ที่ไม่มีการเติมหมู่โพรพิลซัลโฟนิคเข้าไปพบว่า ภาวะในเมทานอลให้ผลิตภัณฑ์ 3 ตัวคือ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเพอฟูรัลมากถึงร้อยละ 61 กลีเซอรอลดีไฮด์ร้อยละ 7 และเมทิลลิวูลีนร้อยละ 1 แต่ในภาวะน้ำพบผลิตภัณฑ์เพียง 2 ตัวคือ ไดไพรวูลตีไฮด์ ร้อยละ 41 สารกรดแลกติกร้อยละ 2

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ผลได้สารไพรวูลตีไฮด์รองลงมาคือไฮโดรเจนเบต้าที่มีหมู่โพรพิลซัลโฟนิคโดยทำปฏิกิริยาที่ภาวะในเมทิลแอลกอฮอล์ให้ผลิตภัณฑ์ทั้งหมด 3 ตัวคือ ไพรวูลตีไฮด์ร้อยละ 44 กรดแลกติกร้อยละ 22.5 และ กรดแลกติกร้อยละ 2.3 กรดแลกติก จากการทดลองจะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถให้ผลได้ร้อยละของไพรวูลตีไฮด์สูงเป็นกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมหมู่โพรพิลซัลโฟนิค ให้ผลได้ร้อยละสูงกว่าที่ไม่มีการเติมหมู่โพรพิลซัลโฟนิค ในภาวะเมทานอล ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 16 ชั่วโมง โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ผลได้ร้อยละของไพรวูลตีไฮด์มากที่สุด 3 ลำดับคือ ซีเอสเอ็ม-5 ที่มีหมู่โพรพิลซัลโฟนิค, ไฮโดรเจนเบต้าที่มีหมู่โพรพิลซัลโฟนิค และซีเอสเอ็ม-5 ตามลำดับ

5.2 ข้อเสนอแนะ

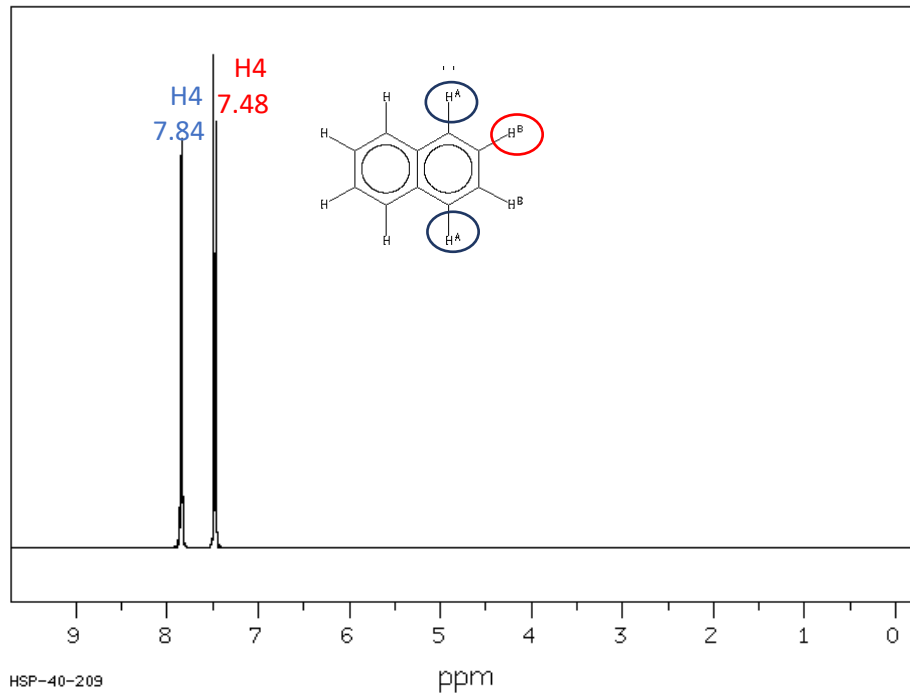
1. ควรมีการศึกษาเปรียบเทียบสารไพริวัลดีไฮด์มาตรฐานกับผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการทดลอง
2. ควรมีการใช้เทคนิควิเคราะห์อื่นร่วมด้วยในการยืนยันว่าได้ผลิตภัณฑ์นั้นจริง เช่นการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีภาวะของเหลว(LC-MS)
3. สำหรับการนำไปใช้จริงควรมีขั้นตอนของการแยกสารไพริวัลดีไฮด์มีความบริสุทธิ์

เอกสารอ้างอิง

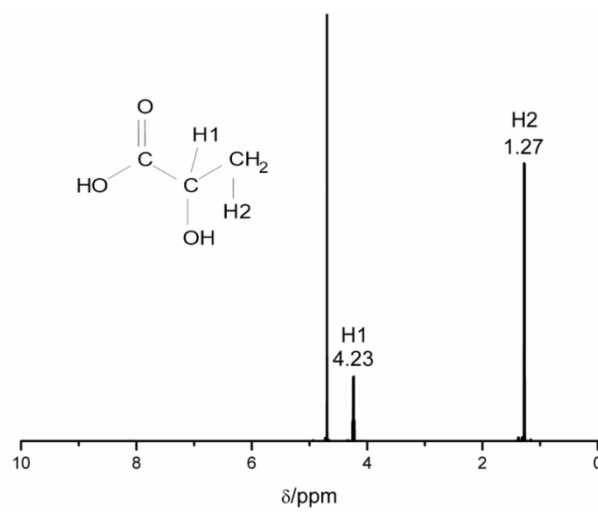
1. <https://www.ozonepark.co.th/index.php/what-is-manuka-honey/>(ค้นหาเมื่อ 5 เม.ย 2563)
2. William N. P. van der Graaff, Christiaan H. L. Tempelman, Evgeny A. Pidko, Emiel J. M. Hensen, Influence of pore topology on synthesis and reactivity of Sn-modified zeolite catalysts for carbohydrate conversions. *Catalysis Science & Technology*. **2017**, 7, 3151–3162
3. Asep Bayu, Surachai Karnjanakom Akihiro Yoshida, Katsuki Kusakabe, Abuliti Abudula, Guoqing Guan, Polyoxomolybdates catalysed cascade conversions of cellulose to glycolic acid with molecular oxygen via selective aldohexoses pathways (an epimerization and a [2+4] Retro-aldol reaction. *Catalysis Today*. **2019**, 332, 28-34
4. Jungho Jae, Geoffrey A. Tompsett, Andrew J. Foster, Karl D. Hammond, Scott M. Auerbach, Raul F.Lobo, George W. Huber, Investigation into the shape selectivity of zeolite catalysts for biomass conversion. *Journal of Catalysis*. **2011**, 279, 257-268
5. Evangelos Miliordos, Stavros Caratzoulas, Dionisios G.Vlachos. A periodic-DFT study of retro-aldol fragmentation of fuctose on MoO₃. *Applied Catalysis A: General*. **2017**, 530, 75-82
6. Evan P. Gray, Cynthia L. Browning, Mengjing Wang, Kyle D. Gion, Eric Y. Chao, Kristie J. Koski, Agnes B. Kane, Robert H. Hurt , Biodissolution and cellular response to MoO₃ nanoribbons and a new framework for early hazard screening for 2D materials. *Environmental Science: Nano*. **2018**, 5, 2545-2559
7. Jungho Jae, Geoffrey A.Tompsett, Andrew J.Foster, Karl D.Hammond, Scott M.Auerbach, Raul F.Lobo, George W.Huber, Investigation into the shape selectivity of zeolite catalysts for biomass conversion. *Catalysis*. **2011**, 279, 257-268
8. DOI: 10.1002/cjce.23632
9. Muhammad Sultan, Takahiko Miyazaki, Shigeru Koyama, Optimization of adsorption isotherm types for desiccant air-conditioning applications. *Renewable Energy*. **2018**, 121, 441-450
10. <http://www.ifsc.usp.br/~lavfis/images/BDApostilas/ApRaios-X/apraios-x.pdf> (ค้นหา 15 เม.ษ 2563)
11. <https://escholarship.org/content/qt0ft659sc/qt0ft659sc.pdf?t=oihe0u> (ค้นหา 15 เม.ษ 2563)
12. Parisa Gholamzadeh , Ghodsi Mohammadi Ziarani, Negar Lashgari ,Alireza Badiei, Paria Asadiatouei, Silica functionalized propyl sulfonic acid (SiO₂-Pr-SO₃H): An efficient catalyst in organic reactions. *Molecular Catalysis A: Chemical*. **2014**, 391, 208-222
13. Panya Wattanapaphawong, Osamu Sato, Koichi Sato, Naoki Mimura, Prasert Reubroycharoen, Aritomo Yamaguchi, Conversion of Cellulose to Lactic Acid by Using ZrO₂-Al₂O₃ Catalysts. *Catalysts*. **2017**, 7, 221

14. Kakasaheb Y. Nandiwale, Nitish D. Galande, Pratika Thakur, Sanjay D. Sawant, Vishal P. Zambre, and Vijay V. Bokade, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2014**, 2, 1928–1932
15. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Spectroscopy/Magnetic_Resonance_Spectroscopies/Nuclear_Magnetic_Resonance/NMR%3A_Structural_Assignment/Introduction_to_Proton_NMR](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Magnetic_Resonance_Spectroscopies/Nuclear_Magnetic_Resonance/NMR%3A_Structural_Assignment/Introduction_to_Proton_NMR) (ค้นหาเมื่อ 20 เม.ย 2563)
16. Yongtao Meng, Homer C. Genuino, Chung-Hao Kuo, Hui Huang, Sheng-Yu Chen, Lichun Zhang, Angelo Rossi, Steven L. Suib. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 8594–8605
17. Pierre Y. Dapsens, Cecilia Mondelli, Javier Pérez-Ramírez, Highly Selective Lewis Acid Sites in Desilicated MFI Zeolites for Dihydroxyacetone Isomerization to Lactic Acid. *ChemSusChem.* **2013**, 6, 831 – 839
18. <https://www.chemicool.com/definition/catalyst.html>(ค้นหาเมื่อ 20 เม.ย 2563)
19. Manju Ghosh, Dipa Talukdar, Swapna Ghosh, Nivedita Bhatta charyya, Manju Ray, Subhankar Ray, In vivo assessment of toxicity and pharmacokinetics of methylglyoxal: Augmentation of the curative effect of methylglyoxal on cancer-bearing mice by ascorbic acid and creatine. *Toxicology and Applied Pharmacology.* **2006**, 212, 45-58
20. Kakasaheb Y.Nandiwale, Shilpa K.Sonar, Prashant S.Niphadkar, Praphulla N.Joshi, Shilpa S.Deshpande, Vilas S.Patil, Vijay V.Bokad, Catalytic upgrading of renewable levulinic acid to ethyl levulinate biodiesel using dodecatungstophosphoric acid supported on desilicated H-ZSM-5 as catalyst. *Applied Catalysis A: General.* **2013**, 460-461, 90-98
21. Ryan M.Westa ,Martin Spangsberg Holmb, Shunmugavel Saravanamuruganb, Jianmin Xiongb, Zachary Beversdorfc, Esben Taarningd ,Claus Hviid Christensen, Zeolite H-USY for the production of lactic acid and methyl lactate from C₃-sugars. *Catalysis.* **2010**, 269, 122-130
22. http://www.chem.ucla.edu/~harding/IGOC/R/retro_aldo_l_reaction.html (ค้นคว้าเมื่อวันที่ 30 เม.ย 2563)
23. Rajeev S. Assary, Larry A. Curtis, Comparison of Sugar Molecule Decomposition through Glucose and Fructose: A High-Level Quantum Chemical Study. *Energy Fuels.* **2012**, 26, 1344–1352
24. María Pérez-Page, James Makel, Kelly Guan, Shenli Zhang , Joseph Tringe, Ricardo H.R.Castro, Pieter Stroeve, Gas adsorption properties of ZSM-5 zeolites heated to extreme temperatures. *Ceramics International.* **2016**, 42, 15423-15431
25. Taku Michael, Aida Kiyohiko Tajima, Masaru Watanabe, Yuki Saito, Kiyoshi Kuroda, Toshiyuki Nonaka, Hideo Hattori, Richard Lee Smith Jr., Kunio Arai, Reactions of D-fructose in water at temperatures up to 400 °C and pressures up to 100 Mpa. *Supercritical Fluids.* **2007**, 42, 110-119

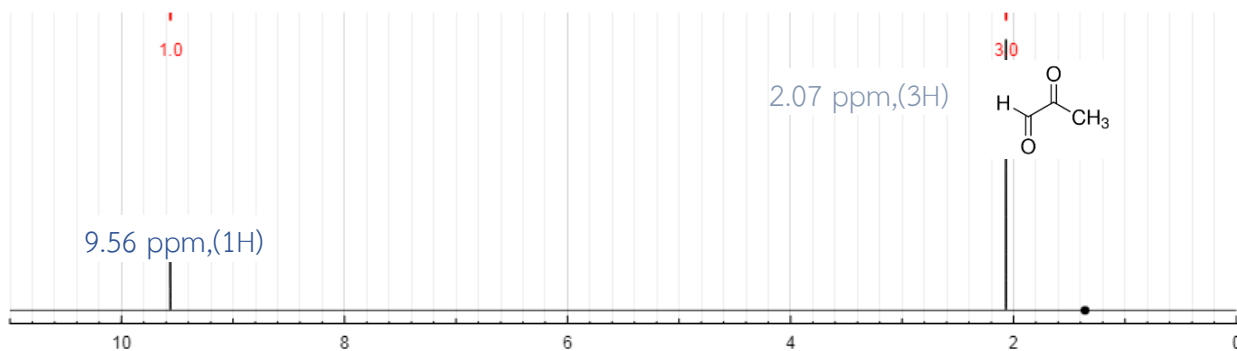
ภาคผนวก



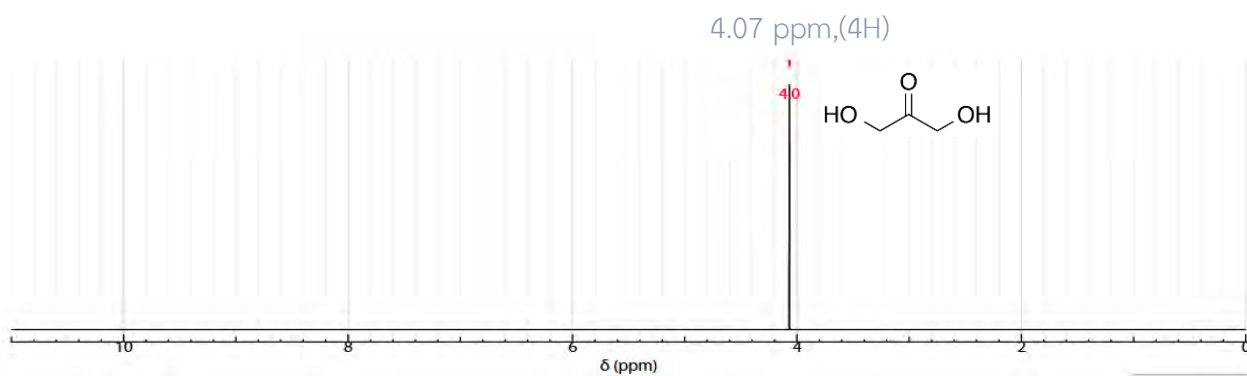
สเปกตรัมไฮโดรเจนเอ็นเอ็มอาร์ของแนฟทาลีนที่ใช้เป็นสารมาตรฐาน (internal standard) ในภาวะเมทานอล



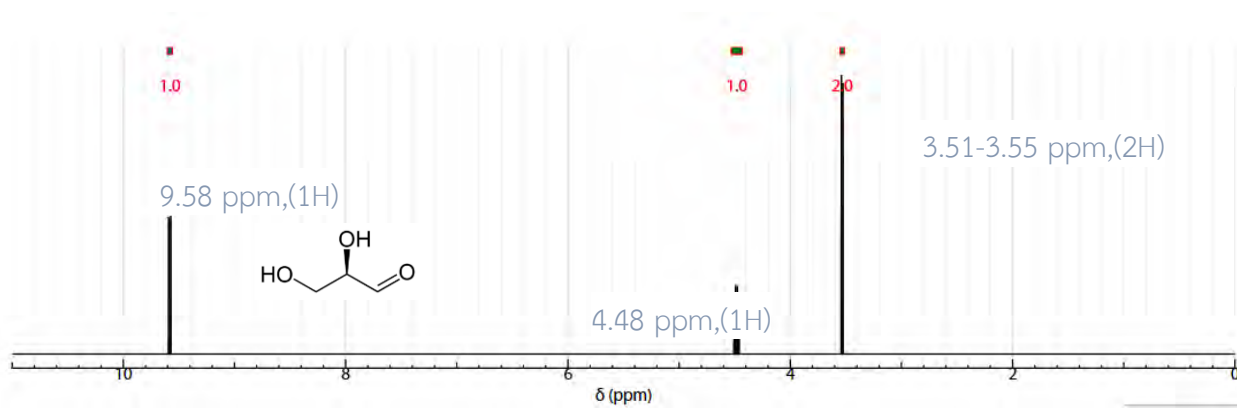
สเปกตรัมไฮโดรเจนเอ็นเอ็มอาร์ของไอโซโพรพานอลที่ใช้เป็นสารมาตรฐาน (internal standard) ในภาวะน้ำ



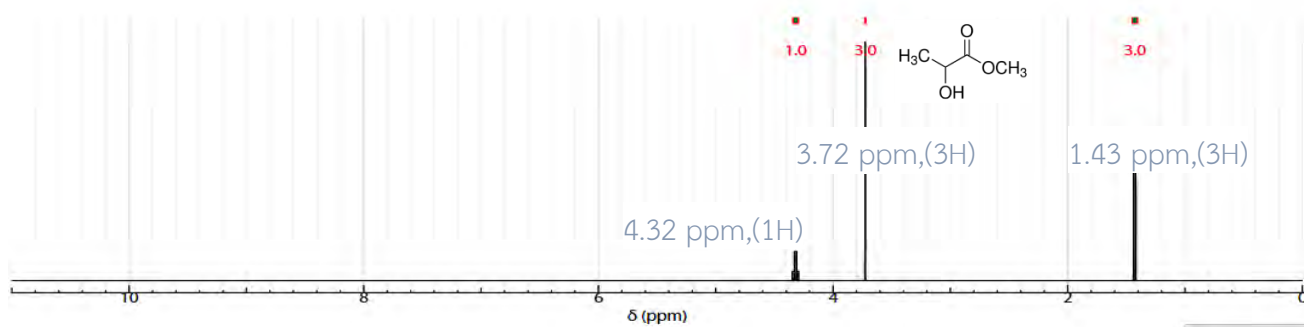
สเปกตรัมไฮดรเจนเอ็นเอ็มอาร์ของไพวูวาลดีไฮด์



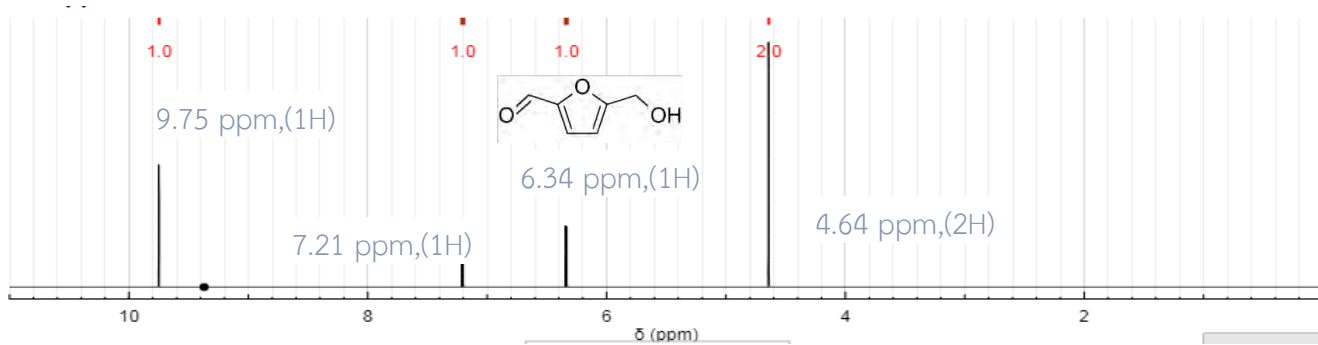
สเปกตรัมไฮดรเจนเอ็นเอ็มอาร์ของไดไฮดรอกซีอะซิโตน



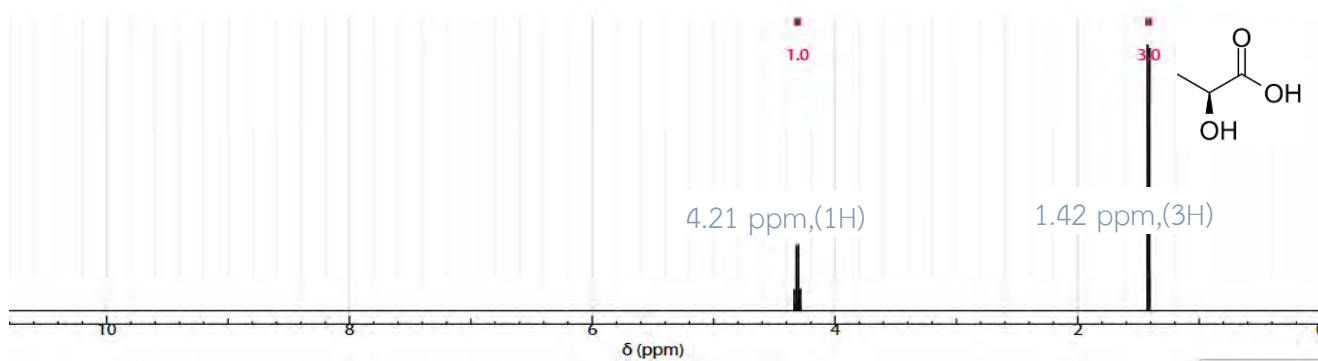
สเปกตรัมไฮดรเจนเอ็นเอ็มอาร์ของกลีเซอรอลดีไฮด์



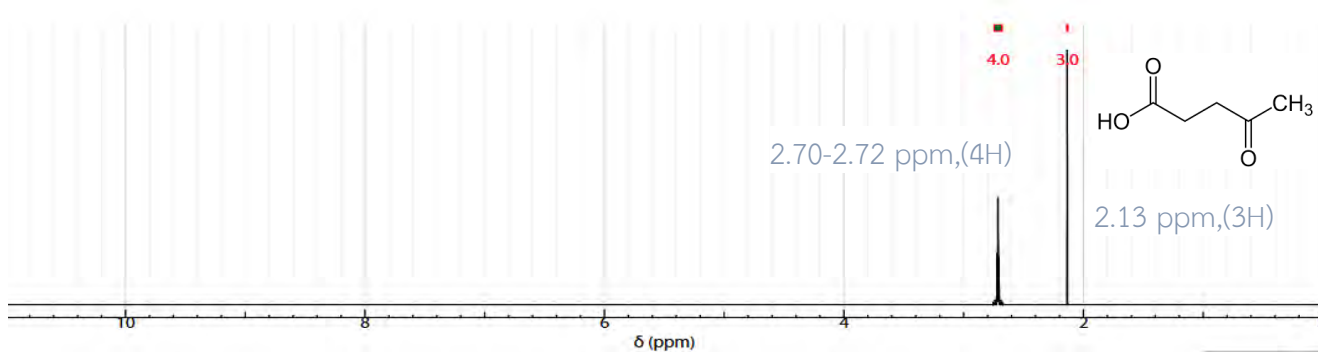
สเปกตรัมไฮดรเจนเอ็นเอ็มอาร์ของเมทิลแลกเตต



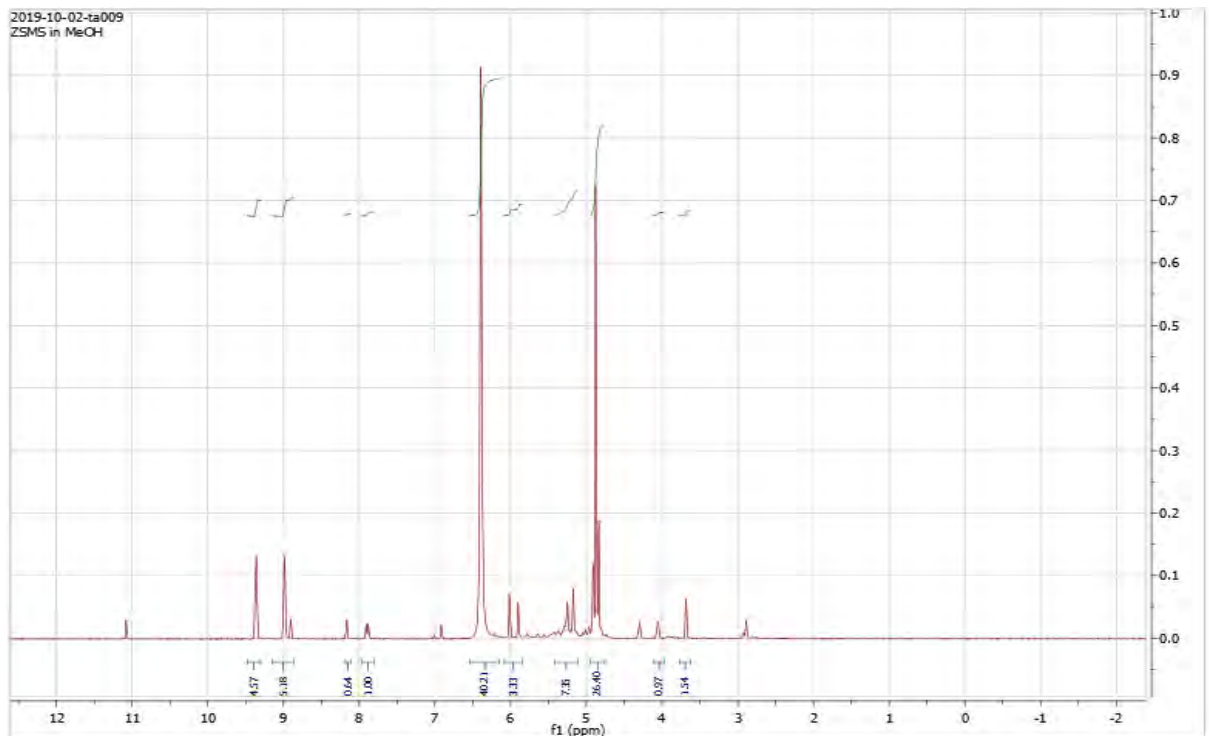
สเปกตรัมไฮดรเจนเอ็นเอ็มอาร์ของ5-ไฮดรอกซีเมทิลฟูรัล



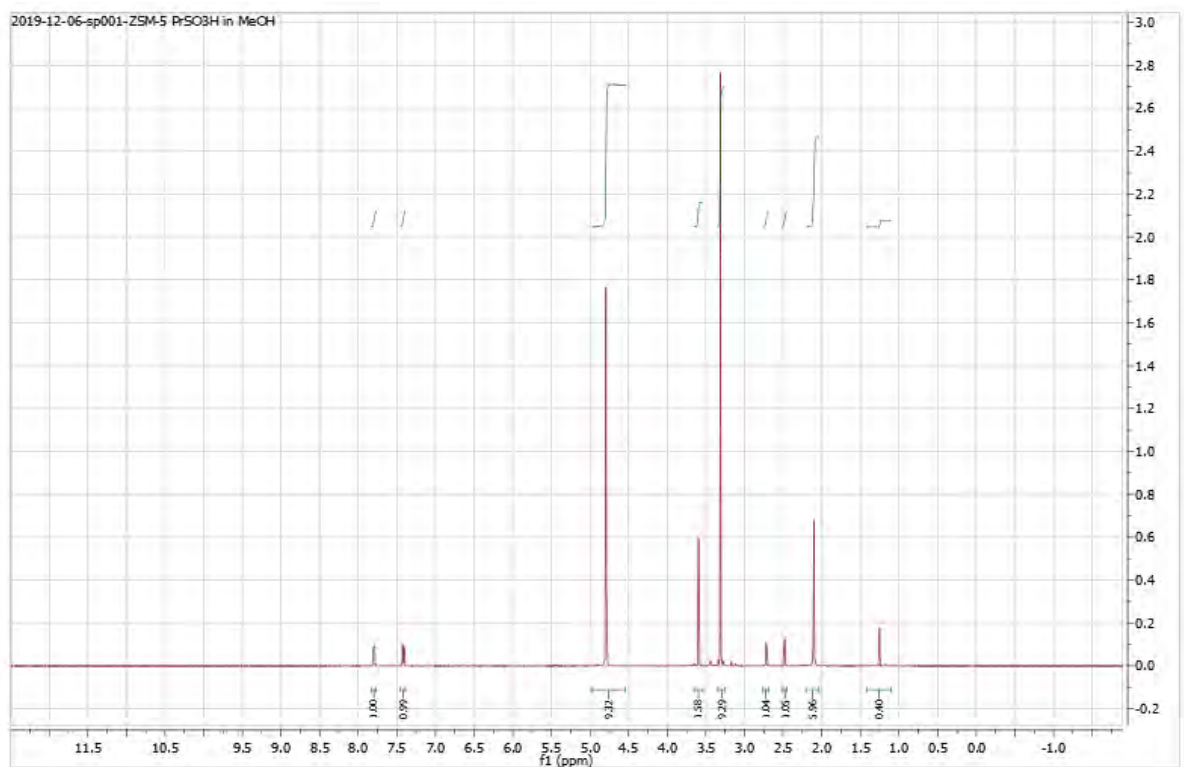
สเปกตรัมไฮดรเจนเอ็นเอ็มอาร์ของกรดแลคติก



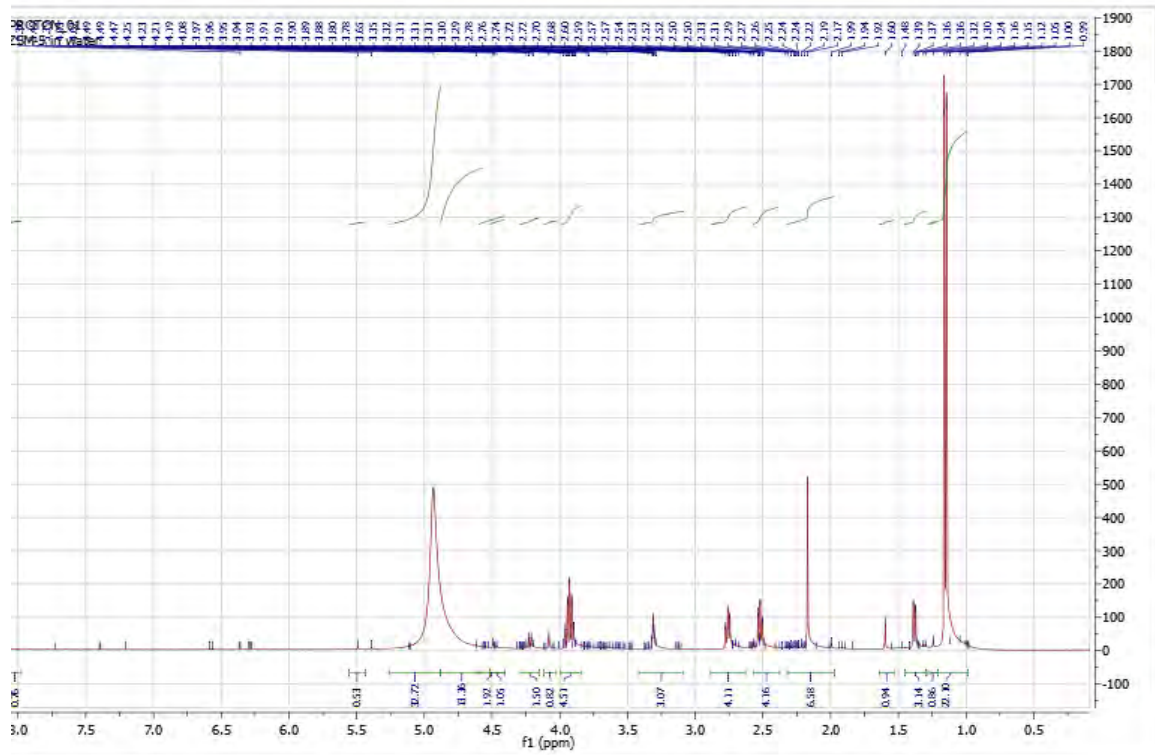
สเปกตรัมไฮดรเจนเอ็นเอ็มอาร์ของกรดลิวกลินิก



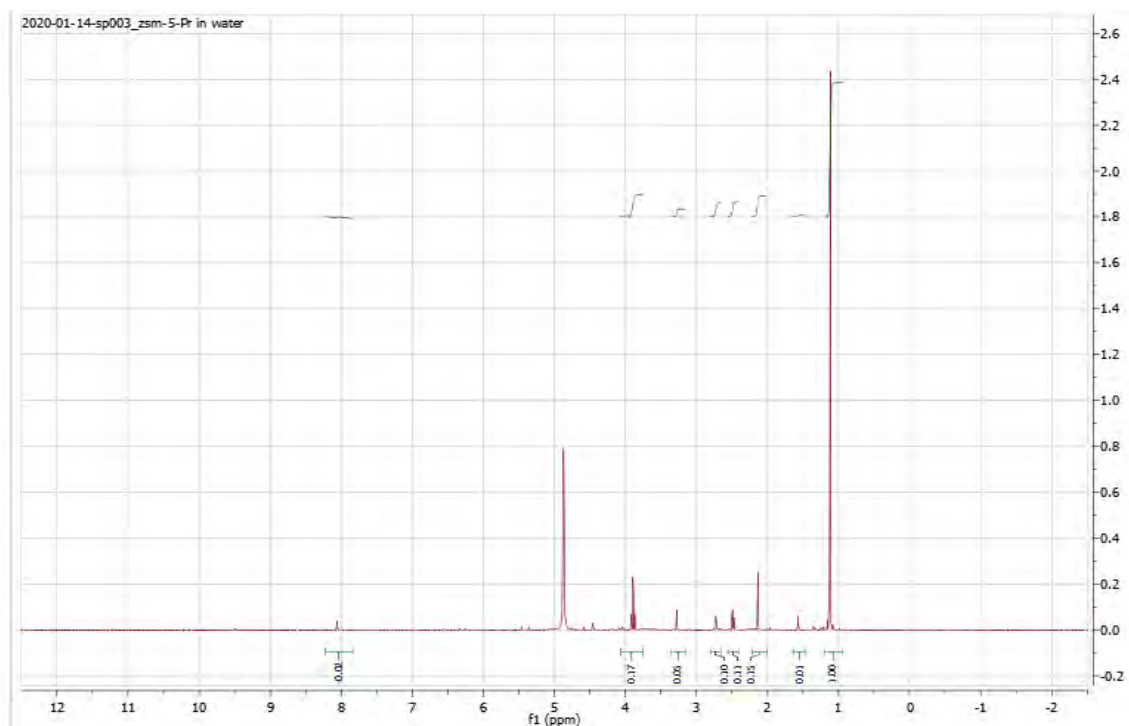
สเปกตรัมไฮโดรเจนเอ็นเอ็มอาร์ (^1H NMR) ของปฏิกิริยาที่ใช้ซีเอสเอ็ม-5 (ZSM-5) ที่ภาวะในเมทิลแอลกอฮอล์



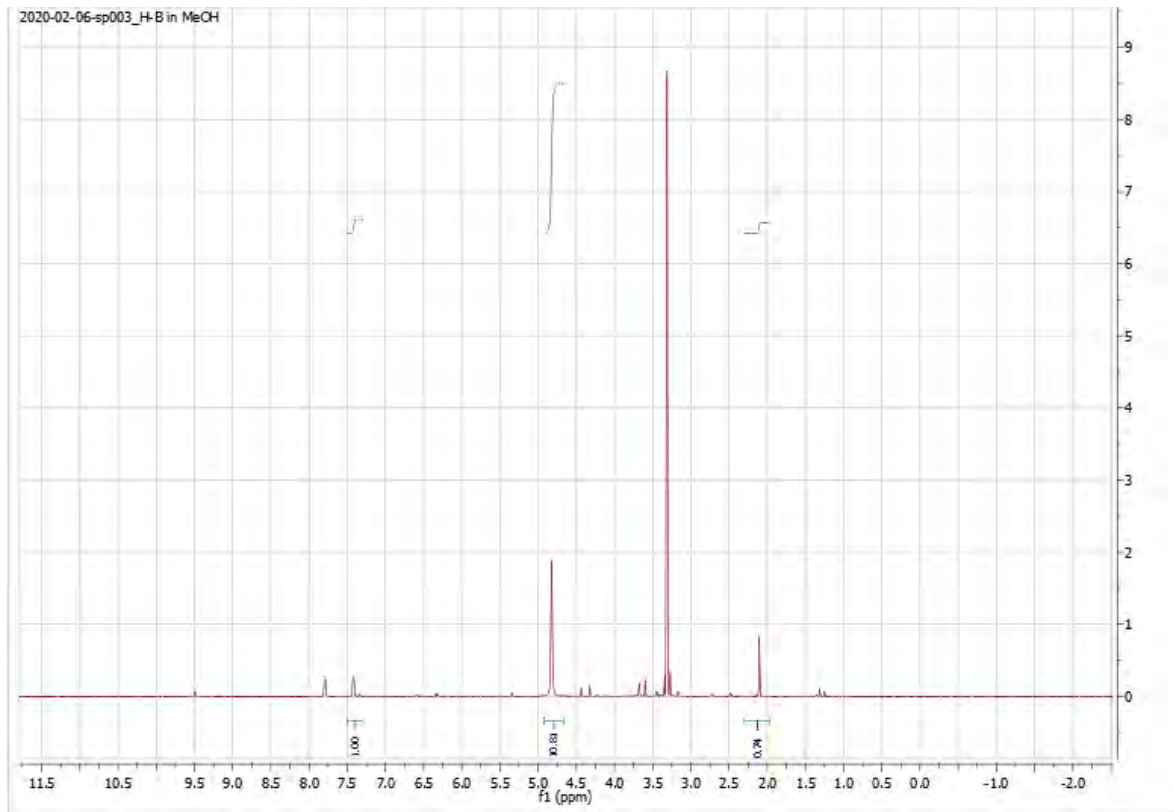
สเปกตรัมไฮโดรเจนเอ็นเอ็มอาร์ (^1H NMR) ของปฏิกิริยาที่ใช้ซีเอสเอ็ม-5 ที่มีหมู่โปรพิลซัลโฟนิก (ZSM-5-Pr-SO₃H) ที่ภาวะในเมทิลแอลกอฮอล์



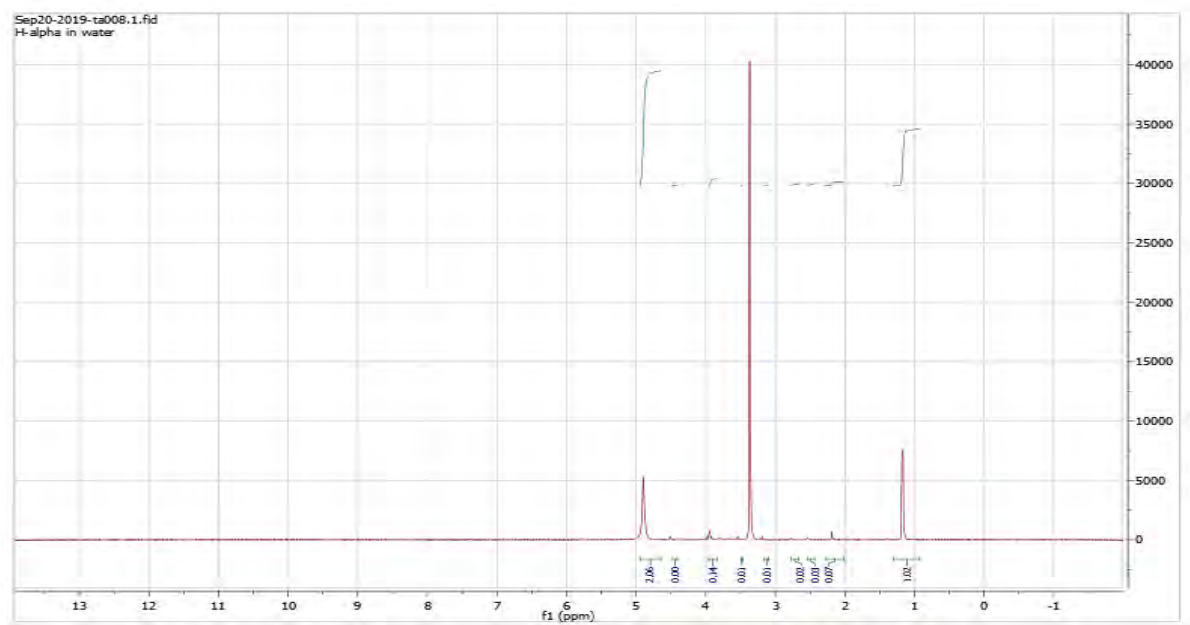
สเปกตรัมไฮโดรเจนเอ็นเอ็มอาร์ (^1H NMR) ที่ใช้ซีเอสเอ็ม-5 (ZSM-5) ที่ภาวะในน้ำ



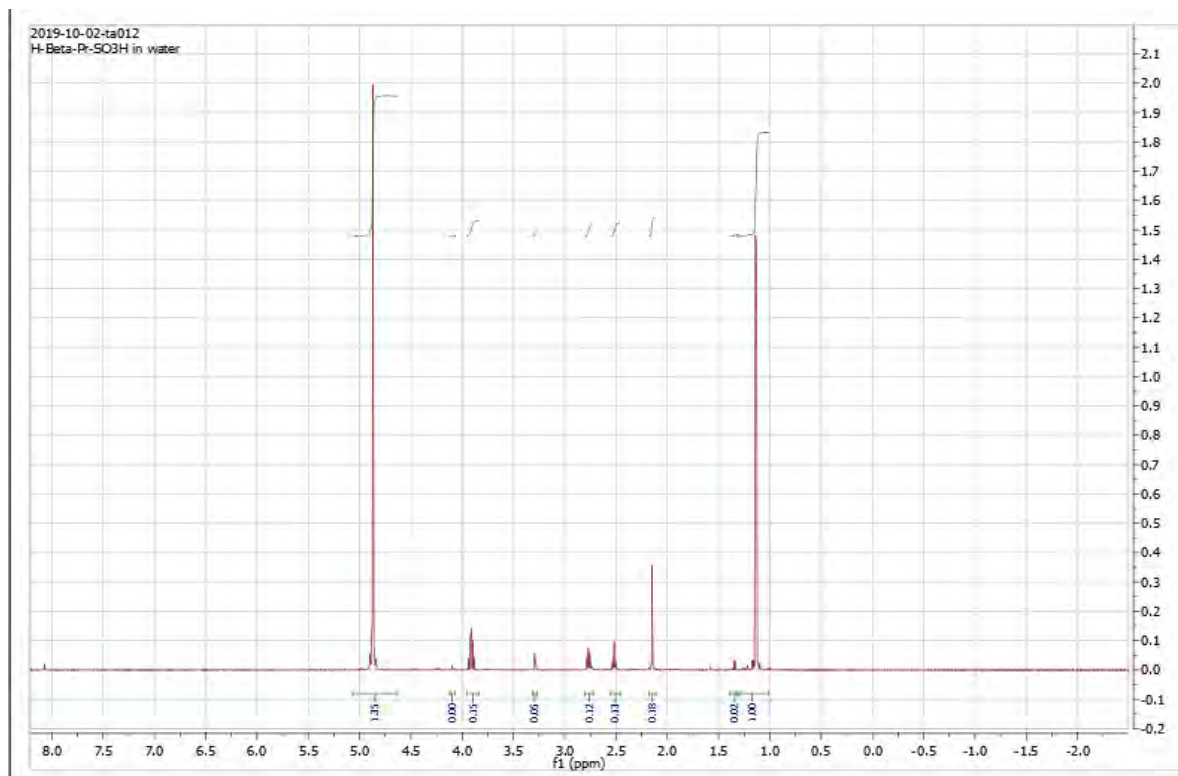
สเปกตรัมไฮโดรเจนเอ็นเอ็มอาร์ (^1H NMR) ที่ใช้ซีเอสเอ็ม-5 ที่มีหมู่โพรพิลซัลโฟนิค (ZSM-5-Pr-SO₃H) ที่ภาวะในน้ำ



สเปกตรัมไฮโดรเจนเอ็นเอ็มอาร์ (^1H NMR) ที่ใช้ไฮโดรเจนเบต้าที่มีหมู่ซัลโฟนิล (H-beta-Pr-SO₃H) ที่ภาวะในเมทานอล



สเปกตรัมไฮโดรเจนเอ็นเอ็มอาร์ (^1H NMR) ที่ใช้ไฮโดรเจนเบต้า (H-beta) ที่ภาวะในน้ำ



สเปกตรัมไฮโดรเจนเอ็นเอ็มอาร์ (^1H NMR) ที่ใช้ไฮโดรเจนเบต้าที่มีหมู่โปรพิลซัลโฟนิค (H-beta-Pr-SO₃H) ที่ภาวะในน้ำ

การคำนวณผลได้ร้อยละจากสเปกตรัมไฮโดรเจนเอ็นเอ็มอาร์

$$\text{ผลได้ร้อยละของผลิตภัณฑ์} = \frac{\text{โมลของไฮโดรเจนของผลิตภัณฑ์}}{\text{โมลของผลิตภัณฑ์ทั้งหมดที่เกิดขึ้น}} \times 100$$

$$\text{โมลของไฮโดรเจนของผลิตภัณฑ์} = \frac{\text{อินทิกรัลของพื้นที่ใต้กราฟ}}{\text{จำนวนไฮโดรเจนของสาร ณ ตำแหน่งที่เลือก}}$$

$$\text{โมลไฮโดรเจนของสารมาตรฐาน} = \frac{1 (\text{อินทิกรัลของพื้นที่ใต้กราฟของสารมาตรฐาน})}{\text{จำนวนไฮโดรเจนของสารมาตรฐาน ณ ตำแหน่งที่เลือก}}$$

ตัวอย่างการคำนวณ ผลผลิตที่ไพรวัดไฮต์ ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีเอสเอ็ม-5 ที่มีหมู่ไพโรพิลซัลโฟนิคที่ภาวะเมทานอล

$$\begin{aligned} \text{โมลไฮโดรเจนของสารมาตรฐาน} &= \frac{1 (\text{อินทิกรัลของพื้นที่ใต้กราฟของสารมาตรฐาน})}{\text{จำนวนไฮโดรเจนของสารมาตรฐาน ณ ตำแหน่งที่เลือก}} \\ &= \frac{1}{4} \\ &= 0.25 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{โมลของไฮโดรเจนของผลิตภัณฑ์} &= \frac{\text{อินทิกรัลของพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์}}{\text{จำนวนไฮโดรเจนของสาร ณ ตำแหน่งที่เลือก}} \\ &= \frac{5.96}{3} \\ &= 1.98 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ผลได้ร้อยละของผลิตภัณฑ์} &= \frac{\text{โมลของไฮโดรเจนของผลิตภัณฑ์}}{\text{โมลของผลิตภัณฑ์ทั้งหมดที่เกิดขึ้น}} \times 100 \\ &= \frac{1.98}{3.5} \times 100 \\ &= 56 \% \end{aligned}$$

ประวัติผู้วิจัย

นางสาวกุลจิรา ไชยเหล็ก เกิดเมื่อวันที่ 22 มกราคม พ.ศ.2541 ที่จังหวัดสงขลา สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมปลายสายสามัญแผนการเรียนคณิตศาสตร์-วิทยาศาสตร์ โรงเรียนเรียนกัลยาณีศรีธรรมราช เมื่อปีการศึกษา 2559 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิตโปรแกรมเอก-โท เอกวิทยาศาสตร์เคมี คณะวิทยาศาสตร์ วิชาโทนิเทศศาสตร์ คณะนิเทศศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่อยู่ ที่สามารถติดต่อได้หลังจบการศึกษาปริญญาตรี คือ บ้านเลขที่ 261 หมู่ 2 ซอย พุทธชาด ถนนพัฒนาการคูขวาง ตำบล ปากนคร อำเภอบึง จังหวัดนครศรีธรรมราช 80000
อีเมล Kunpang_KU@hotmail.com