

การสังเคราะห์ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟิวรัสจากกลูโคสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2562

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SYNTHESIS OF 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL FROM GLUCOSE USING HUSY ZEOLITE
CATALYSTS



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

Department of Chemical Technology

FACULTY OF SCIENCE

Chulalongkorn University

Academic Year 2019

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟิวรัลจากกลูโคสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY
โดย	น.ส.พิมลพรรณ เล็กสมบูรณ์
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

.....	คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)	
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	
.....	ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)	
.....	อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย)	
.....	กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.นพิตา ใหญ่ชีระนันท์)	
.....	กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์ ดร.อรรถศักดิ์ จารีย์)	

พิมพ์พรรณ เล็กสมบูรณ์ : การสังเคราะห์ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลจากกลูโคสโดยใช้
ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY. (SYNTHESIS OF 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL
FROM GLUCOSE USING HUSY ZEOLITE CATALYSTS) อ.ที่ปรึกษาหลัก : รศ. ดร.
ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย

งานวิจัยนี้ศึกษาการดัดแปรสภาพกรดของซีโอไลต์ HUSY ผ่านการล้างด้วยสารละลาย
กรด และศึกษาการสังเคราะห์ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล (HMF) จากกลูโคสโดยใช้ซีโอไลต์
HUSY เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสเกิดผ่านปฏิกิริยา 2 ขั้นตอน ได้แก่
ปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของกลูโคสเป็นฟรุกโตส และปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของฟรุกโตสไปเป็น
HMF โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรดชนิดลิวอิส และกรดชนิดกรดบรอนสเตดตามลำดับ จากการศึกษา
สมบัติทางกายภาพและเคมีของซีโอไลต์ HUSY พบว่าซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรด
มีปริมาณอะลูมิเนียมลดลง พร้อมกับเกิดการสูญเสียโครงสร้างผลึกซีโอไลต์ จากการศึกษาหมู่
ฟังก์ชันพบว่าซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการแปรสภาพกรดมีหมู่ฟังก์ชันหมู่ไฮดรอกซิลของตำแหน่งกรด
ชนิดบรอนสเตดและกรดชนิดลิวอิสที่เปลี่ยนแปลงไป และจากการศึกษาสภาพกรดของซีโอไลต์
HUSY ที่ผ่านการแปรสภาพกรด พบว่ามีแนวโน้มของปริมาณกรดรวมลดลง ขณะที่สัดส่วนของ
ปริมาณตำแหน่งกรดแกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น และปริมาณตำแหน่งกรดชนิดบรอนสเตดและกรดชนิด
ลิวอิสมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ในการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส พบว่าการเปลี่ยนกลูโคสมี
ความสัมพันธ์กับปริมาณตำแหน่งกรดแกในตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY และผลได้ของ HMF มี
ความสัมพันธ์กับสัดส่วนระหว่างปริมาณตำแหน่งตำแหน่งกรดชนิดบรอนสเตดกับกรดชนิดลิวอิส
(สัดส่วน B/L) ซึ่งพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY-0.1N-80 ที่มีสัดส่วน B/L เท่ากับ 3.17 ทำ
ให้ได้ผลได้ของ HMF สูงที่สุด และสภาวะการสังเคราะห์ HMF พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์
HUSY-0.1N-80 ปริมาณ 0.25 กรัม สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสเป็นระยะเวลา 60
นาที เป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุด โดยมีการเปลี่ยนของกลูโคส และผลได้ของ HMF เท่ากับ 99.6%
และ 65.6% ตามลำดับ

สาขาวิชา เคมีเทคนิค

ปีการศึกษา 2562

ลายมือชื่อนิสิต

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

6172024723 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORD: Biphasic system, Glucose, Heterogeneous catalyst, 5-Hydroxymethylfurfural, HUSY zeolite

Pimonpan Leksomboon : SYNTHESIS OF 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL FROM GLUCOSE USING HUSY ZEOLITE CATALYSTS. Advisor: Assoc. Prof. Chawalit Ngamcharussrivichai, Ph.D.

This research modified the acid properties of the commercial HUSY zeolite by acid leaching under different conditions, and then applied the acid-treated zeolites in the conversion of glucose into HMF. Direct synthesis of HMF from glucose requires 2 acid functions, i.e. Lewis and Brønsted acidity, which sequentially promote isomerization of glucose to fructose and dehydration of fructose to HMF. The physicochemical properties of catalysts were studied by various techniques. The acid-treated HUSY zeolite obtained lost their crystallinity concomitantly with a decrease in the aluminum content. Moreover, the hydroxyl group of Brønsted and Lewis acid, bridging hydroxyl group and extra-framework aluminium species (EFAL), were changed. Although, the total acid trended to decreased by acid leaching process, but it enhanced the proportion of strong acid sites. In addition, the amount of Brønsted and Lewis acid were increased in the acid-treated HUSY zeolites. For glucose conversion to HMF, an increasing of strong acid sites promoted the glucose conversion. To obtain a high HMF yield, a suitable total acidity and Brønsted/Lewis acidity ratio (B/L ratio) are needed to be optimized on catalyst surface. The highest HMF yield of 65.6% was obtained at the glucose conversion of 99.6% by using 0.25 g of HUSY-0.1N-80, which the B/L ratio was 3.17, at 170 °C for 60 minutes.

Field of Study: Chemical Technology

Student's Signature

Academic Year: 2019

Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สามารถสำเร็จลุล่วงไปด้วยดีด้วยความช่วยเหลือและความอนุเคราะห์อย่างดียิ่งจาก รองศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ได้ให้คำปรึกษา ระหว่างการดำเนินงานวิจัย แนะนำแนวทางในการแก้ไขปัญหาดูแลแก้ไขข้อผิดพลาด และชี้แนะแนวทางในการดำเนินงานวิจัยที่ถูกต้อง ทำให้งานวิจัยนี้สามารถสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี และขอขอบพระคุณคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ให้ความรู้และคำแนะนำต่างๆ

ขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร. นพิตา หิณชีระนันท์ และรองศาสตราจารย์ ดร. อรรถศักดิ์ จารีย์ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ให้ข้อเสนอแนะและเสนอแนะแนวทางที่เป็นประโยชน์ในการปรับแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณบุคลากรทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้ความสนับสนุน อำนวยความสะดวก และความอนุเคราะห์ด้านเครื่องมือวิเคราะห์ทางวิทยาศาสตร์ต่างๆ อีกทั้งขอขอบคุณรุ่นพี่ และเพื่อนๆทั้งในภาควิชาเคมีเทคนิค และนอกภาควิชาเคมีเทคนิคที่ให้คำปรึกษา และข้อชี้แนะแนวทางการแก้ไขปัญหาที่เกิดขึ้นระหว่างการทำงานวิจัย และเป็นกำลังใจตลอดจนวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สามารถสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบพระคุณศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุในความอนุเคราะห์และให้การสนับสนุนทำให้งานวิจัยนี้สามารถสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบพระคุณคณะผู้วิจัยจากงานวิจัยที่ถูกนำมาอ้างอิง และแหล่งอ้างอิงต่างๆ สำหรับข้อมูลที่เป็นประโยชน์ในการดำเนินงานวิจัย และดำเนินงานวิจัยได้อย่างถูกต้อง

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณ บิดา มารดา และขอขอบพระคุณทุกท่านที่ได้เอ่ยนามและบางท่านที่ไม่ได้เอ่ยนามสำหรับความอนุเคราะห์และความช่วยเหลือทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เสร็จสมบูรณ์

พิมลพรรณ เล็กสมบูรณ์

สารบัญ

	หน้า
.....	ค
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญรูปภาพ.....	ญ
สารบัญตาราง	ท
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์	3
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย.....	4
1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	6
2.1 ชีวมวล (biomass).....	6
2.1.1 ชีวมวลประเภทลิกโนเซลลูโลส (lignocellulosic biomass).....	7
2.1.2 ระบบโรงกลั่นชีวมวลลิกโนเซลลูโลส (lignocellulosic biorefinery).....	10
2.2 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอรัล (5-hydroxymethylfurfural, HMF).....	12
2.2.1 การสังเคราะห์ HMF	12

2.2.2	ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสองหน้าที่ (bifunctional catalysts).....	16
2.2.3	ตัวทำละลายระบบสองเฟส (biphasic system)	16
2.2.4	การประยุกต์ใช้ HMF.....	17
2.3	ซีโอไลต์ (zeolite).....	20
2.3.1	ซีโอไลต์ Y (Y zeolite)	21
2.3.2	การเตรียมซีโอไลต์ HUSY.....	22
2.3.3	Extra-framework aluminium (EFAl)	24
2.4	การล้างด้วยสารละลายกรด (acid leaching).....	26
2.5	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	27
บทที่ 3	วิธีการดำเนินงานวิจัย	29
3.1	สารเคมี.....	29
3.1.1	สารเคมีที่ใช้ในการดัดแปรสภาพกรดของซีโอไลต์ HUSY	29
3.1.2	สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ HMF	29
3.1.3	สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์ HMF.....	29
3.2	อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้	30
3.3	การดัดแปรสภาพกรดของซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้าด้วยวิธีการล้างด้วยสารละลายกรด ...	31
3.4	การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรด...	33
3.4.1	เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์: X-ray diffraction (XRD).....	33
3.4.2	เทคนิคเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี: X-ray fluorescence spectroscopy (XRF)	35
3.4.3	เทคนิคการวัดการดูดซับ-การคายด้วยแก๊สไนโตรเจน: N ₂ adsorption-desorption measurement	36
3.4.4	เทคนิคการดูดซับทางเคมี: Chemisorption analysis	37
3.4.5	เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีของการดูดซับไพรีดีน: In situ Fourier transform infrared spectroscopy of pyridine adsorption (In situ FT-IR).....	38

3.4.6 เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี: Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR).....	40
3.5 การศึกษาการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส.....	40
3.6 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์ HMF.....	41
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง	44
4.1 สมบัติทางกายภาพและเคมีของซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรด	44
4.1.1 โครงร่างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้าและซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรด	44
4.1.2 พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้าและซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรด.....	47
4.1.3 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้าและ ซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรด	48
4.1.4 สมบัติความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้าและซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรด	50
4.2 การสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY	55
4.2.1 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้า และซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรดที่สภาวะต่างๆ	55
4.2.2 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส.....	59
4.2.3 ผลของอุณหภูมิในการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส.....	60
4.2.4 ผลของเวลาในการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส.....	62
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	64
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	64
5.2 ข้อเสนอแนะ	65
บรรณานุกรม	66
ภาคผนวก ก.....	73

ภาคผนวก ข.....77

ประวัติผู้เขียน86



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญรูปภาพ

หน้า

รูปที่ 1.1 สารอนุพันธ์จาก HMF [4].....	1
รูปที่ 1.2 ปฏิกิริยาการเปลี่ยนกลูโคสไปเป็น HMF [8].....	2
รูปที่ 1.3 การบำบัดด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิสูงของซีโอไลต์ [9].....	2
รูปที่ 2.1 ประเภทของแหล่งวัตถุดิบชีวมวล [14].....	6
รูปที่ 2.2 องค์ประกอบของลิกโนเซลลูโลส [17].....	8
รูปที่ 2.3 โครงสร้างเซลลูโลส [19].....	9
รูปที่ 2.4 โครงสร้างเฮมิเซลลูโลส [20].....	9
รูปที่ 2.5 สารประกอบที่พบในโครงสร้างลิกนิน [20].....	10
รูปที่ 2.6 ระบบโรงกลั่นชีวมวลลิกโนเซลลูโลส [23].....	11
รูปที่ 2.7 โครงสร้างของ HMF [25].....	12
รูปที่ 2.8 เส้นทางการเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF [28].....	13
รูปที่ 2.9 การสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสผ่านกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบ 2 ขั้นตอน [29].....	14
รูปที่ 2.10 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของกลูโคสไปเป็นฟรุกโตส [30].....	14
รูปที่ 2.11 กลไกการเกิดปฏิกิริยาปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของฟรุกโตสไปเป็น HMF [31].....	15
รูปที่ 2.12 กระบวนการเปลี่ยนกลูโคสไปเป็น HMF [32].....	16
รูปที่ 2.13 ตัวทำละลายระบบสองเฟส [33].....	17
รูปที่ 2.14 การประยุกต์ใช้ HMF ในอุตสาหกรรมต่าง [34].....	18
รูปที่ 2.15 การเปลี่ยน HMF เป็นสารเคมีมูลค่าเพิ่มต่างๆ [4].....	19
รูปที่ 2.16 โครงสร้างปฏิกิริยาของ TO4 และ T-O-T [6].....	20
รูปที่ 2.17 โครงสร้างแบบฟูจิวาไรต์ของซีโอไลต์ Y [36].....	21
รูปที่ 2.18 กระบวนการเตรียมซีโอไลต์ HUSY ด้วยการบำบัดด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิสูง [38].....	22

รูปที่ 2.19 การเกิดรูพรุนขนาดกลางขณะเตรียมซีโอไลต์ HUSY ด้วยการบำบัดด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิสูง [37].....	23
รูปที่ 2.20 ตำแหน่งกรดรูปแบบต่างๆของซีโอไลต์ HUSY [39]	24
รูปที่ 2.21 โครงสร้าง EFAL บนพื้นผิวซีโอไลต์ HUSY [43]	25
รูปที่ 2.22 การเกิดโพลาริเซชันระหว่าง EFAL กับหมู่ไฮดรอกซิลข้างเคียง [40]	25
รูปที่ 2.23 แสดงการล้างด้วยกรดของซีโอไลต์ [46].....	26
รูปที่ 2.24 แสดงกระบวนการล้างด้วยกรดหลังจากกระบวนการบำบัดด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิสูง [47] 27	
รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการดัดแปรสภาพกรดของซีโอไลต์ HUSY-5.5	32
รูปที่ 3.2 เครื่อง X-ray diffractometer ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 Discover [50].....	33
รูปที่ 3.3 แสดงเครื่อง X-ray fluorescence spectrometer ยี่ห้อ Bruker รุ่น S8 Tiger [51].....	35
รูปที่ 3.4 เครื่อง Surface area and porosity analyzer ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น ASAP 2020 .	36
รูปที่ 3.5 เครื่อง Chemisorption analyzer ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น AutoChemII 2920 [52] .	38
รูปที่ 3.6 การดูดซับโมเลกุลไพริดีนบนตำแหน่งกรดชนิดบรอนสเตด และกรดชนิดลิวอิส [54].....	39
รูปที่ 3.7 เครื่อง Fourier transform infrared spectrometer ยี่ห้อ Thermo Fisher Scientific รุ่น Nicolet iS10 [55]	39
รูปที่ 3.8 เครื่องปฏิกรณ์อัตโนมัติ.....	41
รูปที่ 3.9 เครื่อง High Performance Liquid Chromatograph ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น LC-20A [56]	42
รูปที่ 4.1 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้าและซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรด.....	45
รูปที่ 4.2 อินฟราเรดสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) HUSY-5.5, (b) HUSY-0.1N-RT, (c) HUSY-0.1N-80, และ (d) HUSY-0.1C-RT ในช่วงการสั่นของพันธะ O-H.....	49
รูปที่ 4.3 กลไกการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่าง EFAL กับโปรตอนของกรด	50
รูปที่ 4.4 การเกิดหมู่ไซลานอลของซีโอไลต์ผ่านกระบวนการล้างด้วยสารละลายกรด.....	50

รูปที่ 4.5 โพรไฟล์ NH ₃ -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้า และซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรด (a) HUSY-5.5, (b) HUSY-0.1N-RT, (c) HUSY-0.1N-60, (d) HUSY-0.1N-80, (e) HUSY-0.2N-80, (f) HUSY-0.3N-80 และ (g) HUSY-0.1C-RT	51
รูปที่ 4.6 อินฟราเรดสเปกตรัมของไพรีดินที่ดูดซับบนตำแหน่งกรดชนิดบรอนสเตตและกรดชนิดลิวอิสที่อุณหภูมิการคายไพรีดินที่ 100 องศาเซลเซียสของตัวเร่ง (a) HUSY-5.5, (b) HUSY-0.1N-RT, (c) HUSY-0.1N-80 และ (d) HUSY-0.1C-RT	54
รูปที่ 4.7 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้าและซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรดที่สภาวะต่างๆต่อการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส สภาวะการทำปฏิกิริยา: ตัวทำละลาย THF กับสารละลายน้ำเกลือโซเดียมคลอไรด์ที่อัตราส่วน 2:1 โดยปริมาตร; ความเข้มข้นของสารละลายกลูโคส 0.2 M ; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัม; อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส; เวลา 180 นาที; ความดันแก๊สไนโตรเจน 10 บาร์.....	57
รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณตำแหน่งกรดแก่ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค NH ₃ -TPD กับ การเปลี่ยนของกลูโคส	58
รูปที่ 4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณตำแหน่งกรดชนิดลิวอิสที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค In situ FT-IR ของการดูดซับไพรีดินกับผลได้ของ HMF	58
รูปที่ 4.10 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณตำแหน่งกรดชนิดบรอนสเตตที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค In situ FT-IR ของการดูดซับไพรีดินกับผลได้ของ HMF.....	59
รูปที่ 4.11 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY-0.1N-80 ต่อการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส สภาวะการทำปฏิกิริยา: ตัวทำละลาย THF กับสารละลายน้ำเกลือโซเดียมคลอไรด์ที่อัตราส่วน 2:1 โดยปริมาตร; ความเข้มข้นของสารละลายกลูโคส 0.2 M ; อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส; เวลา 180 นาที; ความดันแก๊สไนโตรเจน 10 บาร์.....	60
รูปที่ 4.12 ผลของอุณหภูมิที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส สภาวะการทำปฏิกิริยา: ตัวทำละลาย THF กับสารละลายน้ำเกลือโซเดียมคลอไรด์ที่อัตราส่วน 2:1 โดยปริมาตร; ความเข้มข้นของสารละลายกลูโคส 0.2 M ; ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY-0.1N-80 ปริมาณ 0.25 กรัม; เวลา 180 นาที; ความดันแก๊สไนโตรเจน 10 บาร์.....	61
รูปที่ 4.13 ผลของเวลาที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส สภาวะการทำปฏิกิริยา: ตัวทำละลาย THF กับสารละลายน้ำเกลือโซเดียมคลอไรด์ที่อัตราส่วน 2:1 โดยปริมาตร; ความเข้มข้นของ	

สารละลายกลูโคส 0.2 M ; ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY-0.1N-80 ปริมาณ 0.25 กรัม; อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส; ความดันแก๊สไนโตรเจน 10 บาร์..... 63

รูปที่ ก.1 IR สเปกตรัมการดูดซับไพริดีนบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY-5.5 ที่ความดัน ไอแก๊สไพริดีน (a) 50 Pa, (b) 100 Pa, (c) 200 Pa, (d) 300 Pa, (e) 400 Pa, (f) 500 Pa, (g) 600 Pa, (h) 700 Pa และ (i) 800 Pa 73

รูปที่ ก.2 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างผลรวมสัญญาณการดูดซับกับปริมาณการดูดซับปริมาณ ไพริดีนบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY-5.5 74

รูปที่ ข.1 ตัวอย่างโครมาโทแกรมผลิตภัณฑ์ของการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสในตัวทำละลายน้ำ ที่สภาวะการทำปฏิกิริยา: กลูโคสความเข้มข้น 0.2 M; ตัวเร่งปฏิกิริยา HUSY-0.1N-80 0.1 กรัม; อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส; เวลา 180 นาที; ความดันแก๊สไนโตรเจน 10 บาร์..... 77

รูปที่ ข.2 ตัวอย่างโครมาโทแกรมผลิตภัณฑ์ของการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสในตัวทำละลาย THF ที่สภาวะการทำปฏิกิริยา: กลูโคสความเข้มข้น 0.2 M; ตัวเร่งปฏิกิริยา HUSY-0.1N-80 0.1 กรัม; อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส; เวลา 180 นาที; ความดันแก๊สไนโตรเจน 10 บาร์..... 78

รูปที่ ข.3 เส้นกราฟมาตรฐานของกลูโคส 79

รูปที่ ข.4 เส้นกราฟมาตรฐานของ HMF ในตัวทำละลายน้ำ..... 81

รูปที่ ข.5 เส้นกราฟมาตรฐานของ HMF ในตัวทำละลาย THF 83

สารบัญตาราง

หน้า

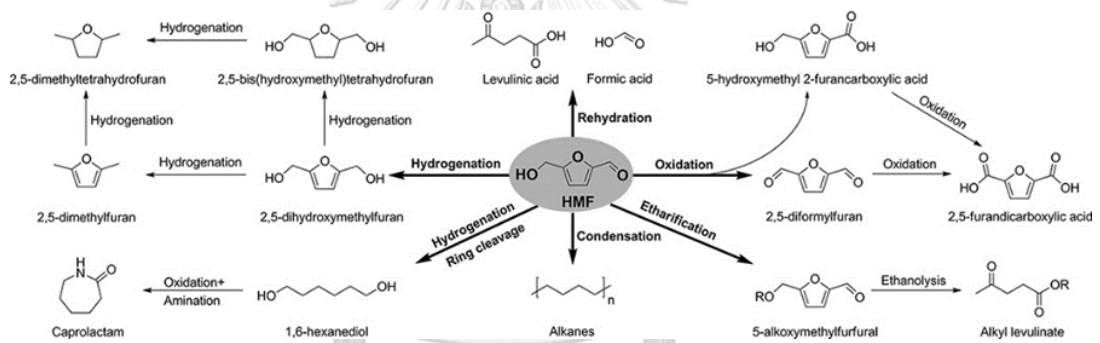
ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบของลิกโนเซลลูโลสในไม้เนื้ออ่อน ไม้เนื้อแข็ง และหญ้า [17].....	7
ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพและเคมีของ HMF [26].....	12
ตารางที่ 2.3 การจำแนกซีโอไลต์ตามขนาดรูพรุน [6].....	21
ตารางที่ 3.1 สภาวะการดัดแปรสภาพกรดของซีโอไลต์ HUSY	32
ตารางที่ 3.2 สภาวะในการวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยเทคนิค HPLC	43
ตารางที่ 4.1 สมบัติของโครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้าและซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรดซึ่งวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD และ XRF.....	46
ตารางที่ 4.2 พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้าและซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรด	48
ตารางที่ 4.3 ปริมาณกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้าและซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรดซึ่งวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NH_3 -TPD.....	53
ตารางที่ 4.4 ปริมาณตำแหน่งกรด และสัดส่วนระหว่างตำแหน่งกรดบรอนสเตดและกรดลิวอิสบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้าและซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรด.....	55
ตารางที่ ข.1 รีเทนชันไทม์และพื้นที่ใต้พีคของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสในตัวทำละลายน้ำ	77
ตารางที่ ข.2 รีเทนชันไทม์และพื้นที่ใต้พีคของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสในตัวทำละลาย THF	78

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

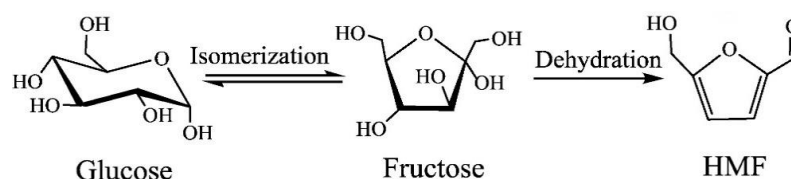
ในปัจจุบันมนุษย์มีความตระหนักถึงปัญหาสิ่งแวดล้อมที่เกิดจากอุตสาหกรรมปิโตรเลียมและปิโตรเคมีมากขึ้น ดังนั้นการเสาะหาแหล่งทรัพยากรที่สามารถนำมาทดแทนปิโตรเลียมจึงเป็นสิ่งที่ได้รับความสำคัญ โดยพบว่าขยะชีวมวลเป็นประเด็นหนึ่งที่มีความสนใจในขณะนี้เนื่องจากมีปริมาณมาก ขยะชีวมวลเหล่านี้ส่วนใหญ่เกิดขึ้นจากการทำเกษตรกรรม และของเสียจากชุมชน พบว่าองค์ประกอบหลักของขยะชีวมวล คือ ลิกโนเซลลูโลส (lignocellulose) ที่ประกอบด้วย เซลลูโลส (cellulose), เฮมิเซลลูโลส (hemicellulose) และลิกนิน (lignin) โดยพบว่าองค์ประกอบที่มีปริมาณมากที่สุดนั้น คือ เซลลูโลสซึ่งเป็นพอลิแซ็กคาไรด์ของน้ำตาลกลูโคส [1-3]



รูปที่ 1.1 สารอนุพันธ์จาก HMF [4]

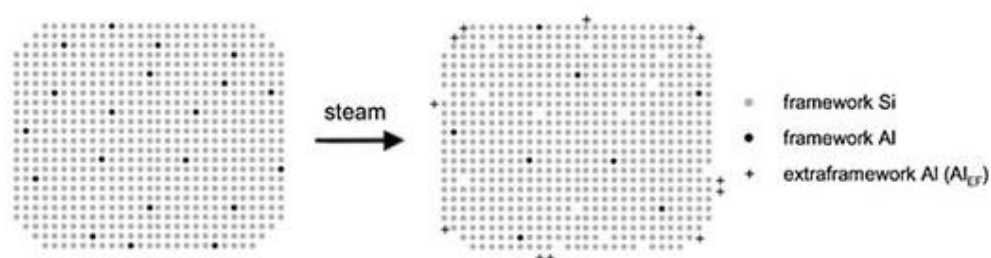
แนวทางหนึ่งในการเพิ่มมูลค่าให้กับขยะชีวมวล คือ การเปลี่ยนกลูโคสเป็นสารเคมีที่มีมูลค่าสูงขึ้น โดยหนึ่งในสารเคมีที่ได้รับความสนใจ คือ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล (5-hydroxymethylfurfural, HMF) เนื่องจากเป็นสารมัธยันตร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลและแอลดีไฮด์ในโมเลกุลเดียวกันจึงสามารถเปลี่ยนไปเป็นสารเคมีอื่นได้อีกหลากหลายชนิด [3] เช่น กรดเลวูลินิก (levulinic acid), ไดเมทิลฟูแรน (2,5-dimethylfuran) และกรดฟูแรนไดคาร์บอกซิลิก (2,5-furandicarboxylic acid) เป็นต้น [5] ซึ่งแสดงดังรูปที่ 1.1 โดยสารเคมีเหล่านี้สามารถนำไปใช้เป็นส่วนตั้งต้นเพื่อใช้ในกระบวนการผลิตในอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น อุตสาหกรรมการผลิตพอลิเมอร์ และอุตสาหกรรมการผลิตเชื้อเพลิงชีวมวล เป็นต้น [6]

โดยกระบวนการเปลี่ยนกลูโคสไปเป็น HMF เป็นปฏิกิริยาเคมี 2 ขั้นตอนดังรูปที่ 1.2 โดยขั้นตอนแรกคือ ปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน (isomerization) ของกลูโคสไปเป็นฟรุกโตส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสหรือชนิดกรดลิวอิส (Lewis acid) และขั้นตอนที่สองคือ ปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (dehydration) ของฟรุกโตสไปเป็น HMF โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดบรอนสเตด (Brønsted acid) [7]



รูปที่ 1.2 ปฏิกิริยาการเปลี่ยนกลูโคสไปเป็น HMF [8]

ดังนั้นปฏิกิริยาการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสผ่านกระบวนการ 2 ขั้นตอนนี้ต้องการตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสองหน้าที่ (bifunctional catalyst) ที่ประกอบด้วยกรดชนิดลิวอิสและกรดบรอนสเตดซึ่งได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก [2] อย่างไรก็ตามสัดส่วนระหว่างตำแหน่งกรดบรอนสเตดและกรดลิวอิสที่มีความเหมาะสมเป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญในการกำหนดผลได้ของ HMF (HMF yield) โดยกรดลิวอิสไม่เพียงแต่เร่งปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของกลูโคสเป็นฟรุกโตสแต่ยังสามารถเร่งปฏิกิริยาการเกิดฮิวมิน (humins) ผ่านปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน นอกจากนี้กรดบรอนสเตดยังสามารถเร่งปฏิกิริยารีไฮเดรชัน (rehydration) ของ HMF เกิดเป็นกรดเลวูลินิกและกรดฟอร์มิก (formic acid) ได้ [5]



รูปที่ 1.3 การบำบัดด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิสูงของซีโอไลต์ [9]

ซีโอไลต์ HUSY (proton-form of ultra-stable Y zeolite, HUSY zeolite) เป็น สารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกตที่เป็นผลึก มีเสถียรภาพทางเคมีและความร้อนสูง ปริมาณตำแหน่งกรดรวม (total content of acid sites) สูง และมีตำแหน่งกรดทั้งชนิดลิวอิสและกรดบรอนสเตด [10] นอกจากนี้ซีโอไลต์ HUSY นิยมนำมาใช้ในกระบวนการต่างๆ ในอุตสาหกรรมปิโตรเลียมและปิโตรเคมี เช่น การแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (fluid catalytic cracking, FCC), แอลคิลเลชัน (alkylation) และ ไอโซเมอไรเซชัน เป็นต้น โดยซีโอไลต์ HUSY สามารถสังเคราะห์ผ่านกระบวนการทำเสถียรของ ซีโอไลต์ Y โดยการบำบัดด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิสูง (steam treatments) แสดงในรูปที่ 1.3 ซึ่ง กระบวนการดังกล่าวช่วยปรับปรุงสภาพกรด และเสถียรภาพทางความร้อน พบว่ากระบวนการนี้จะ เกิดการเคลื่อนย้ายของอะตอมอะลูมิเนียมที่อยู่ภายในโครงข่ายของซีโอไลต์เกิดเป็น extra-framework Al (EFAl) ซึ่งแสดงสภาพกรดชนิดลิวอิส นอกจากนี้ยังไปส่งเสริมความแรงของ ตำแหน่งกรดชนิดบรอนสเตดที่บริเวณข้างเคียงภายในโครงสร้างของซีโอไลต์โดยเป็นผลมาจากการเกิดโพลาไรเซชัน (polarization) [11]

งานวิจัยนี้จึงมีแนวคิดที่จะดัดแปรสภาพกรด (acidity) ของซีโอไลต์เกรดการค้าชนิด HUSY ผ่านการล้างด้วยสารละลายกรดในสภาวะต่างๆ เพื่อปรับปริมาณตำแหน่งกรดรวม (total amount of acid sites) และสัดส่วนระหว่างตำแหน่งกรดบรอนสเตดและกรดลิวอิสให้มีความเหมาะสมสำหรับ ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส โดยการล้างด้วยสารละลายกรดสามารถกำจัด EFAl ที่ เกิดขึ้นจากกระบวนการบำบัดด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิสูง ทำให้อัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินา เปลี่ยนแปลงไปซึ่งส่งผลต่อสภาพกรดของซีโอไลต์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHULALONGKORN UNIVERSITY

1.2 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาการดัดแปรสภาพกรดของซีโอไลต์ HUSY ผ่านการล้างด้วยสารละลายกรด
2. ศึกษาการสังเคราะห์ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอรัลจากกลูโคสโดยใช้ซีโอไลต์ HUSY เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

การเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF ใช้ซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้า (commercial HUSY) ที่มีสัดส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ เริ่มต้นเท่ากับ 5.5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ศึกษาการดัดแปรปริมาณตำแหน่งกรดรวมและ สัดส่วนระหว่างตำแหน่งกรดบรอนสเตดและกรดลิวอิสโดยวิธีการล้างด้วยสารละลาย กรดไนตริก หรือสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่มีความเข้มข้นต่างๆ วิเคราะห์สมบัติของ

ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่ได้โดยใช้เทคนิควิเคราะห์ต่างๆ และจากนั้นศึกษาการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสในระบบเบดซ์ที่มีตัวทำละลายสองเฟสของน้ำและเตตระไฮโดรฟูแรน (tetrahydrofuran, THF) โดยใช้ซีโอไลต์ HUSY ดัดแปรเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบอโต้เคลฟ (autoclave) ที่อัดความดันได้ ศึกษาผลของสภาพกรดของซีโอไลต์ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ และเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อการเปลี่ยนของกลูโคส (glucose conversion) และผลได้ของ HMF

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY และภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส

1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1. ศึกษาค้นคว้าทฤษฎี งานวิจัย และข้อมูลที่เกี่ยวข้อง
2. ดัดแปรสภาพกรดของซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้าด้วยวิธีการล้างด้วยสารละลายกรดโดยใช้กรดไนตริก หรือกรดไฮโดรคลอริก โดยผสมอัตราส่วนระหว่างซีโอไลต์ HUSY ต่อสารละลายกรดเท่ากับ 1:40 โดยมวลต่อปริมาตร ทำการปรับสภาพกรดของซีโอไลต์ HUSY ที่ความเข้มข้นของสารละลายกรด และอุณหภูมิต่างๆ จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปกรอง ล้างด้วยน้ำกลั่นเป็นจำนวนหลายครั้ง อบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นระยะเวลา 6 ชั่วโมง
3. ศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้า และซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรดโดยใช้เทคนิควิเคราะห์ ดังนี้
 - สมบัติเชิงโครงสร้างด้วย: X-ray diffraction (XRD)
 - อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินา ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$): X-ray fluorescence spectrometry (XRF)
 - พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุน และปริมาณรูพรุน: N_2 adsorption-desorption measurement
 - หมู่ฟังก์ชันของตำแหน่งกรดบรอนสเตดและกรดลิวอิส: Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)
 - สภาพกรด: Temperature-programed desorption of NH_3

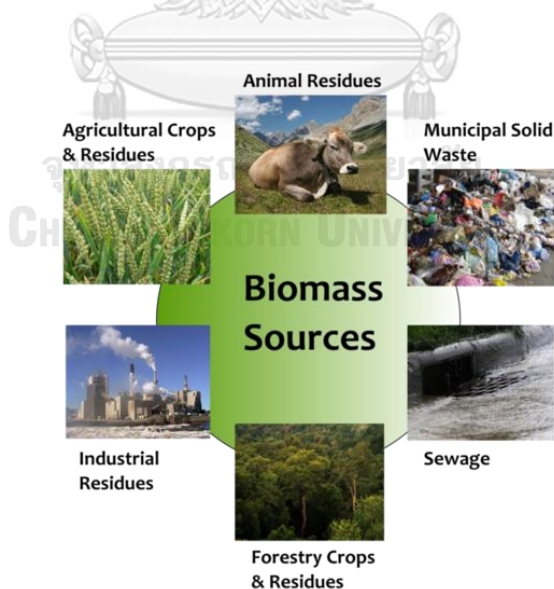
4. วิเคราะห์หาปริมาณตำแหน่งกรดแต่ละชนิด และสัดส่วนระหว่างตำแหน่งกรดบรอนสเตดและกรดลิวอิส โดยการศึกษาการดูดซับไพรีดีน (pyridine adsorption) บนซีโอไลต์และวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางเคมีของโมเลกุลไพรีดีน ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)
5. ศึกษาการเปลี่ยนกลูโคสไปเป็น HMF โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้าและซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรดภายใต้ระบบตัวทำละลายสองเฟสของน้ำและเตตระไฮโดรฟิวแรนในเครื่องปฏิกรณ์แบบอโต้เคลฟที่อัดความดันได้ โดยองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค High performance liquid chromatography (HPLC) โดยสารผลิตภัณฑ์ที่วิเคราะห์ได้แก่ HMF กลูโคส ฟรุกโตส และกรดเลวูลินิก
6. ศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรดภายใต้ระบบตัวทำละลายสองเฟสของน้ำและเตตระไฮโดรฟิวแรน โดยปัจจัยที่ทำการศึกษาได้แก่ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ และเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อการเปลี่ยนของกลูโคส และผลได้ของ HMF
7. วิเคราะห์ข้อมูลที่ได้จากการทดลอง สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ชีวมวล (biomass)

ชีวมวล คือ แหล่งกักเก็บพลังงานจากธรรมชาติในรูปแบบของสารอินทรีย์ ที่มีองค์ประกอบหลักของคาร์บอน, ไฮโดรเจน และออกซิเจน นอกจากนี้ชีวมวลถูกจัดว่าเป็นแหล่งวัตถุดิบคาร์บอนที่ใหญ่เป็นอันดับสี่ของโลกรองจากถ่านหิน, ปิโตรเลียม และแก๊สธรรมชาติ ตามลำดับ ในปัจจุบันปัญหาสิ่งแวดล้อมที่เกิดขึ้นจากการบริโภคพลังงานปิโตรเลียม และถ่านหิน เช่น ภาวะโลกร้อน สภาวะเรือนกระจก และการปลดปล่อยแก๊สพิษต่างๆ เป็นต้น จึงทำให้ชีวมวลที่มีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและเป็นแหล่งพลังงานหมุนเวียนได้รับความสนใจเพื่อใช้เป็นแหล่งพลังงานทดแทน โดยชีวมวลสามารถนำไปผลิตเป็นพลังงานความร้อน พลังงานไฟฟ้า เชื้อเพลิง และสารเคมี [12] แหล่งวัตถุดิบชีวมวลสามารถแบ่งออกได้เป็นหลายประเภทดังแสดงในรูปที่ 2.1 ได้แก่ พืชผลจากการเกษตร เช่น อ้อย มันสำปะหลัง ข้าวโพด และปาล์ม ของเสียจากการเกษตร เช่น ฟางข้าว ชังข้าวโพด และเหง้ำมันสำปะหลัง เป็นต้น ไม้ป่าโตเร็ว เช่น ยูคาลิปตัส และ กระถินณรงค์ เป็นต้น รวมถึงของเสียจากป่าไม้ นอกจากนี้แหล่งชีวมวลยังได้จากภาคอุตสาหกรรม เช่น กากน้ำตาล, ขานอ้อยในโรงงานน้ำตาล และ เศษไม้จากโรงงานผลิตเครื่องเรือน เป็นต้น ขยะชุมชน น้ำเสีย และมูลสัตว์ [13]



รูปที่ 2.1 ประเภทของแหล่งวัตถุดิบชีวมวล [14]

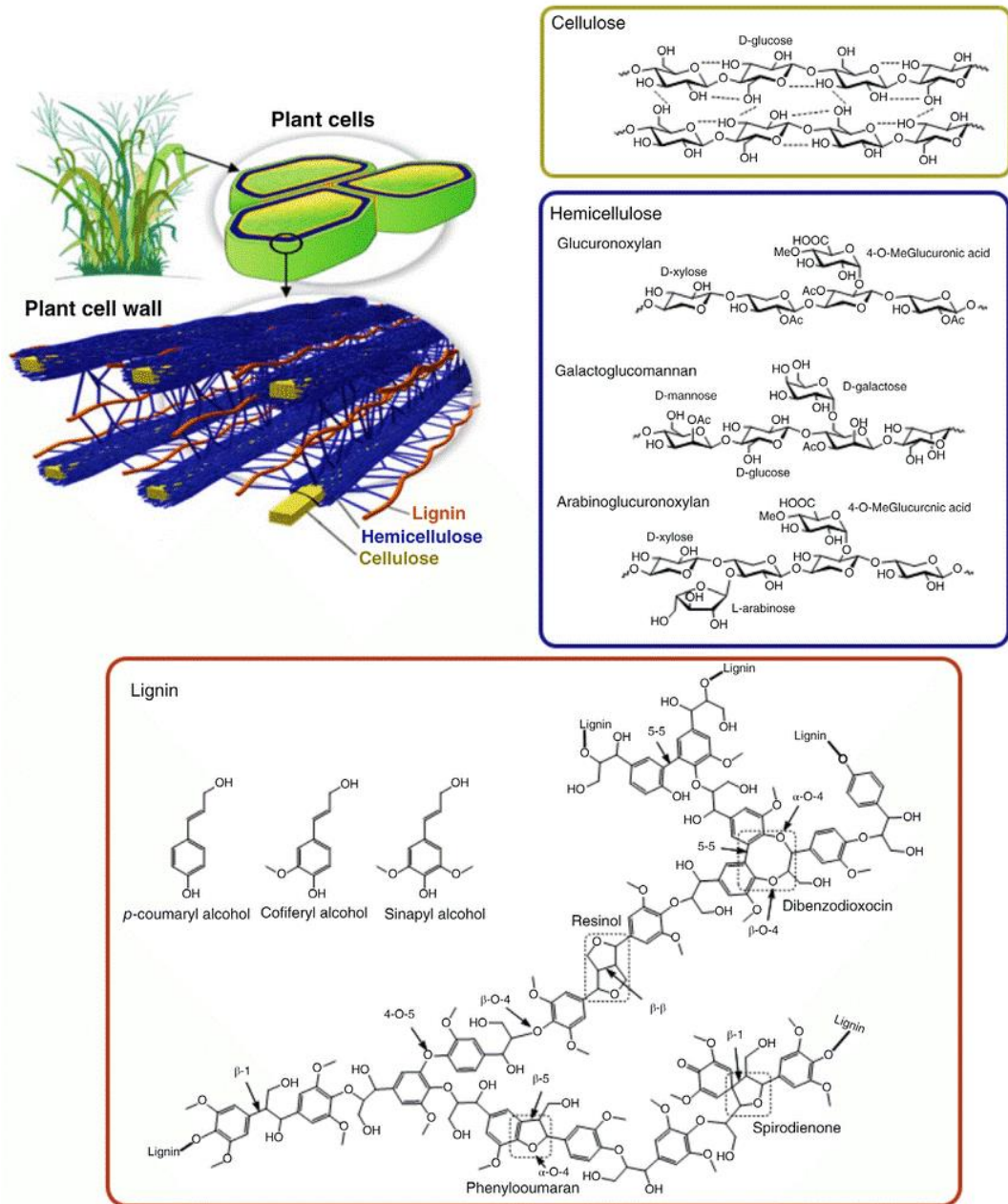
2.1.1 ชีวมวลประเภทลิกโนเซลลูโลส (lignocellulosic biomass)

ลิกโนเซลลูโลส (lignocellulose) เป็นชีวมวลที่พบมากในวัสดุเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรม การเกษตร เช่น ฟางข้าว ข้าวเปลือก และซังข้าวโพด เป็นต้น อุตสาหกรรมอาหาร เช่น เปลือกผลไม้ ต่างๆ เป็นต้น ของเสียจากป่าไม้ เช่น เศษไม้ ใบไม้ และเปลือกไม้ เป็นต้น และขยะชุมชน เช่น เศษกระดาษ เป็นต้น [15] ดังนั้นลิกโนเซลลูโลสจึงมีศักยภาพที่จะถูกนำมาใช้เป็นแหล่งวัตถุดิบ คาร์บอนเพื่อเป็นวัตถุดิบทดแทนปิโตรเลียม [16]

เมื่อพิจารณาองค์ประกอบของลิกโนเซลลูโลสพบว่าประกอบไปด้วยพอลิเมอร์หลัก 3 ชนิด ได้แก่ เซลลูโลส (cellulose) , เฮมิเซลลูโลส (hemicellulose) และลิกนิน (lignin) ดังรูปที่ 2.2 ซึ่งทั้งสามองค์ประกอบพบได้ในผนังเซลล์ของพืช โดยยึดติดกันด้วยแรงของพันธะไฮโดรเจน และแรงแวนเดอวาลส์ (Van der Waals) ทำให้ผนังเซลล์พืชมีความแข็งแรง พบว่าลิกโนเซลลูโลสมี ปริมาณมากกว่า 90% ของน้ำหนักแห้งของเซลล์พืช [15] ซึ่งปริมาณขององค์ประกอบทั้ง 3 ชนิดจะ เปลี่ยนแปลงไปขึ้นอยู่กับชนิด อายุ และส่วนต่างๆของพืช โดยทั่วไปพบว่าในไม้เนื้ออ่อน (softwoods) มีลิกนินเป็นส่วนประกอบมากกว่าไม้เนื้อแข็ง (hardwoods) ดังแสดงในตารางที่ 2.1 ในพืชตระกูลหญ้า (grasses) พบว่ามีปริมาณของเฮมิเซลลูโลสสูงที่สุด และนอกจากนี้ยังพบว่าใน ส่วนประกอบของพืชส่วนใหญ่แล้วประกอบไปด้วยเซลลูโลสในปริมาณสูงที่สุด [17]

ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบของลิกโนเซลลูโลสในไม้เนื้ออ่อน ไม้เนื้อแข็ง และหญ้า [17]

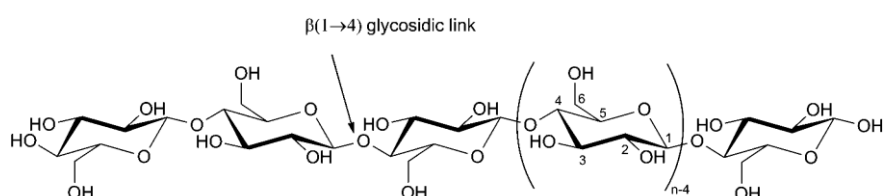
แหล่งลิกโนเซลลูโลส	ลิกโนเซลลูโลส (% โดยน้ำหนัก)		
	เซลลูโลส	เฮมิเซลลูโลส	ลิกนิน
ไม้เนื้ออ่อน	46-50	19-22	21-29
ไม้เนื้อแข็ง	40-46	27-23	18-25
หญ้า	28-37	23-29	17-20



รูปที่ 2.2 องค์ประกอบของลิกโนเซลลูโลส [17]

1. เซลลูโลส

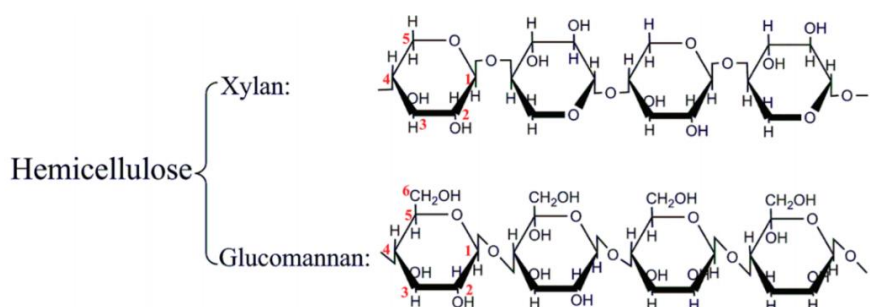
เซลลูโลส ($[C_6H_{10}O_5]_n$) คือ สารประกอบอินทรีย์ที่ถูกรับว่ามีปริมาณมากที่สุดบนโลก เซลลูโลสเป็นพอลิแซ็กคาไรด์ (polysaccharide) แบบโซ่ตรงประเภทโฮโมพอลิแซ็กคาไรด์ (homopolysaccharide) ของกลูโคส (glucose) ที่เชื่อมต่อกันด้วยพันธะไกลโคไซด์ (glycosidic bond) ที่ตำแหน่งปีต้า-1,4 ไกลโคไซด์ิก (β (1-4 glycosidic bond)) ดังรูปที่ 2.3 ได้เป็นสายยาวที่ประกอบด้วยโมเลกุลของกลูโคสกว่า 1,000 - 10,000 โมเลกุล [18]



รูปที่ 2.3 โครงสร้างเซลลูโลส [19]

2. เฮมิเซลลูโลส

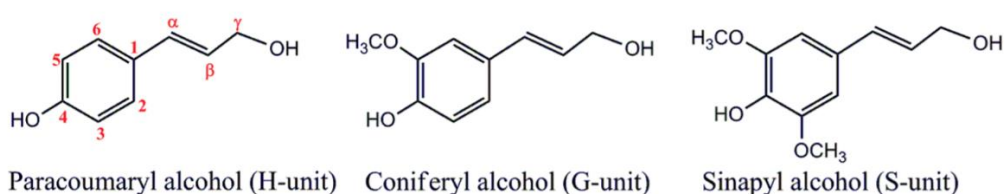
เฮมิเซลลูโลส ($[C_6H_{10}O_5]_n$) หรือ ($[C_5H_8O_4]_n$) ประกอบด้วยพอลิแซ็กคาไรด์ที่มีความซับซ้อน ซึ่งเป็นเฮเทอโรพอลิแซ็กคาไรด์ (heteropolysaccharide) ที่ประกอบด้วยน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวที่มีคาร์บอน 6 อะตอม (hexose) เช่น แมนโนส (mannose), กลูโคส และกาแล็กโทส (galactose) เป็นต้น และน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวที่มีคาร์บอน 5 อะตอม (pentose) เช่น ไซโลส (xylose) และ อะราบิโนส (arabinose) เป็นต้น ดังรูปที่ 2.4 [18]



รูปที่ 2.4 โครงสร้างเฮมิเซลลูโลส [20]

3. ลิกนิน

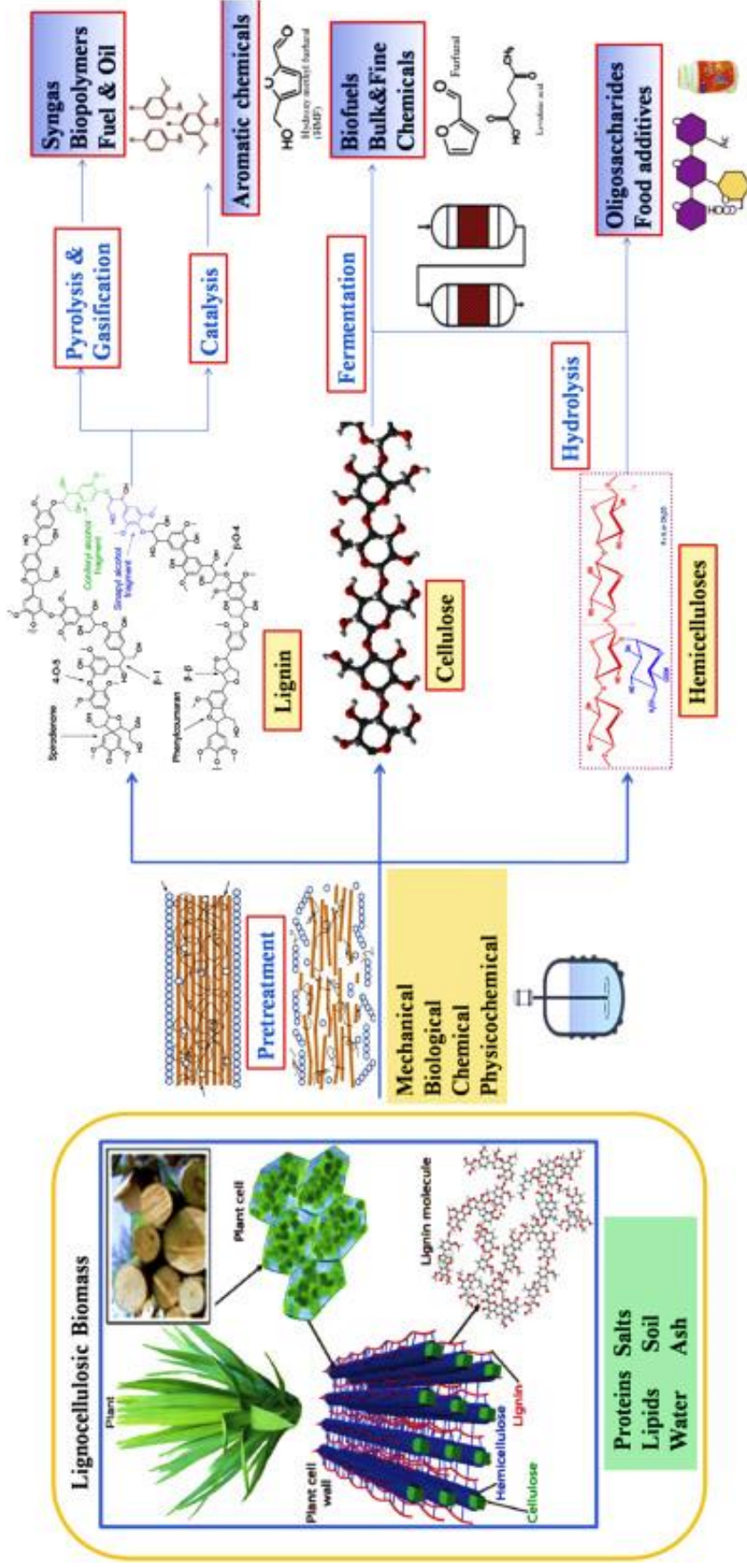
ลิกนิน ($[C_{10}H_{12}O_4]_n$) เป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง มีสมบัติไม่ละลายน้ำ ไม่ยืดหยุ่น แต่มีความแข็งแรงทนทานสูง โดยหน่วยย่อยที่พบในลิกนินมีโครงสร้างแบบแอโรแมติกทั้งหมด 3 ชนิด ได้แก่ คูนิเฟอร์ิลแอลกอฮอล์ (p-Coumaryl alcohol), คูมาริลแอลกอฮอล์ (Coniferyl alcohol) และ ซินาพิลแอลกอฮอล์ (Sinapyl alcohols) ดังรูปที่ 2.5 [21]



รูปที่ 2.5 สารประกอบที่พบในโครงสร้างลิกนิน [20]

2.1.2 ระบบโรงกลั่นชีวมวลลิกโนเซลลูโลส (lignocellulosic biorefinery)

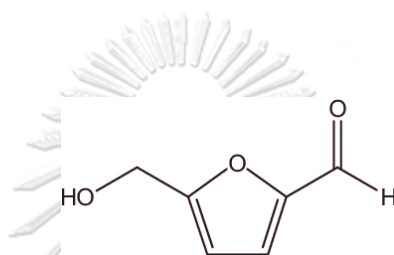
ระบบโรงกลั่นชีวมวลลิกโนเซลลูโลส เป็นระบบโรงกลั่นที่ใช้ชีวมวลประเภทลิกโนเซลลูโลสเป็นวัตถุดิบ โดยเริ่มต้นจากการแยกองค์ประกอบหลักทั้ง 3 ชนิดของลิกโนเซลลูโลสออกจากกันผ่านกระบวนการปรับสภาพเบื้องต้น (pretreatment) ซึ่งแบ่งออกเป็น 4 วิธีหลักๆ ได้แก่ วิธีทางกายภาพ (physical pretreatment), วิธีทางชีวภาพ (biological pretreatment), วิธีทางเคมี (chemical pretreatment) และวิธีทางกายภาพร่วมกับทางเคมี (physicochemical retreatment) จากนั้นจึงนำเข้าสู่กระบวนการแปรรูปที่จำเพาะตามลำดับขั้นจนได้สารเคมีที่มีมูลค่าทางเศรษฐกิจกลุ่มต่างๆ [22] ดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 ระบบโรงกลั่นชีวภาพผลิตไบโอมอลูโลส [23]

2.2 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล (5-hydroxymethylfurfural, HMF)

5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล หรือ HMF เป็นสารประกอบอินทรีย์ชนิดหนึ่งในกลุ่มฟิวแรน (furan derivatives) มีสูตรโมเลกุล คือ $C_6H_6O_3$ และมีโครงสร้างที่ประกอบไปด้วยหมู่ฟังก์ชันหลายชนิด (multi-functional group) โดยในหนึ่งโมเลกุลของ HMF ประกอบไปด้วยหมู่แอลดีไฮด์ (aldehyde group) และหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group) ดังรูปที่ 2.7 ทำให้ HMF เป็นสารมัธยันตร์ที่มีความสำคัญในการผลิตสารเคมีมูลค่าเพิ่มหลากหลายชนิด เช่น กรดเลวูลินิก, กรดฟอร์มิก (formic acid), ไดเมทิลฟิวแรน, ไดเมทิลเตตระไฮโดรฟูแรน (2,5-dimethyltetrahydrofuran) และกรดฟูแรนไดคาร์บอกซิลิก เป็นต้น [24]



รูปที่ 2.7 โครงสร้างของ HMF [25]

ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพและเคมีของ HMF [26]

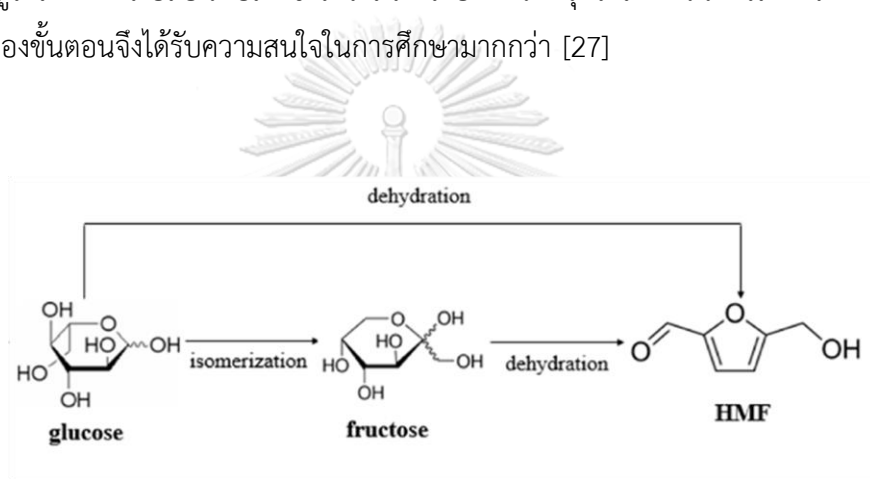
สูตรโมเลกุล	$C_6H_6O_3$
น้ำหนักโมเลกุล	216.11 g/mol
สภาพปรากฏ	ผลึกสีน้ำตาลอ่อน
ความหนาแน่น	1.206 g/cm ³
จุดหลอมเหลว	32-34 °C
จุดเดือด	351-354 °C/760 mmHg
ความสามารถในการละลาย	สามารถละลายได้ในน้ำ, เมทานอล, เอทานอล, เอทิลอะซิเตท

2.2.1 การสังเคราะห์ HMF

แหล่งวัตถุดิบชีวมวลที่สามารถนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ HMF แบ่งออกเป็น 3 ประเภท ได้แก่ พืชผลทางการเกษตรสำหรับบริโภค (edible biomasses) เช่น น้ำอ้อย, มันสำปะหลัง และหัวตะกั่ว เป็นต้น ชีวมวลประเภทลิกโนเซลลูโลส (lignocellulosic biomasses)

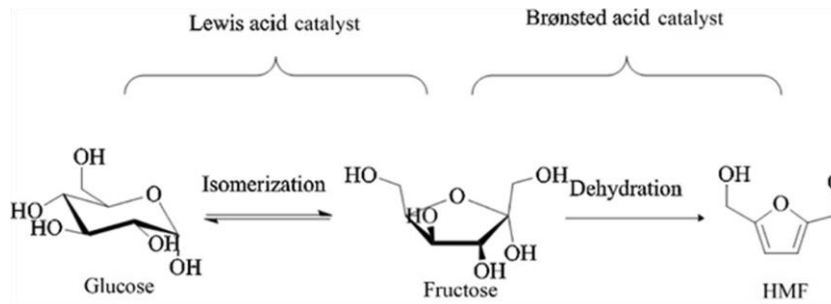
เช่น ฟางข้าว, ชังข้าวโพด และชานอ้อย เป็นต้น และของเหลือทิ้งจากการบริโภคอาหาร (food waste) จากแหล่งวัตถุดิบข้างต้นพบว่าหน่วยย่อยที่มีปริมาณมากที่สุดคือกลูโคส [24]

การสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสมีรูปแบบการเกิดปฏิกิริยาทั้งหมด 2 รูปแบบดังรูปที่ 2.8 โดยรูปแบบที่ 1 เป็นการสังเคราะห์ HMF ผ่านปฏิกิริยาสองขั้นตอน และรูปแบบที่ 2 การสังเคราะห์ HMF ผ่านปฏิกิริยาหนึ่งขั้นตอน โดยพบว่าการเกิด HMF จากกลูโคสผ่านปฏิกิริยาหนึ่งขั้นตอนเป็นการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดบรอนสเตดนั้นเกิดขึ้นได้ยากกว่าการสังเคราะห์ HMF ผ่านปฏิกิริยาสองขั้นตอน เนื่องจากกลูโคสมีโครงสร้างที่เสถียรมากกว่าฟรุกโตส จึงทำให้กลูโคสเกิดการเปลี่ยนแปลงเชิงโครงสร้างได้ยากกว่าฟรุกโตส ดังนั้นการสังเคราะห์ HMF ผ่านปฏิกิริยาสองขั้นตอนจึงได้รับความสนใจในการศึกษามากกว่า [27]



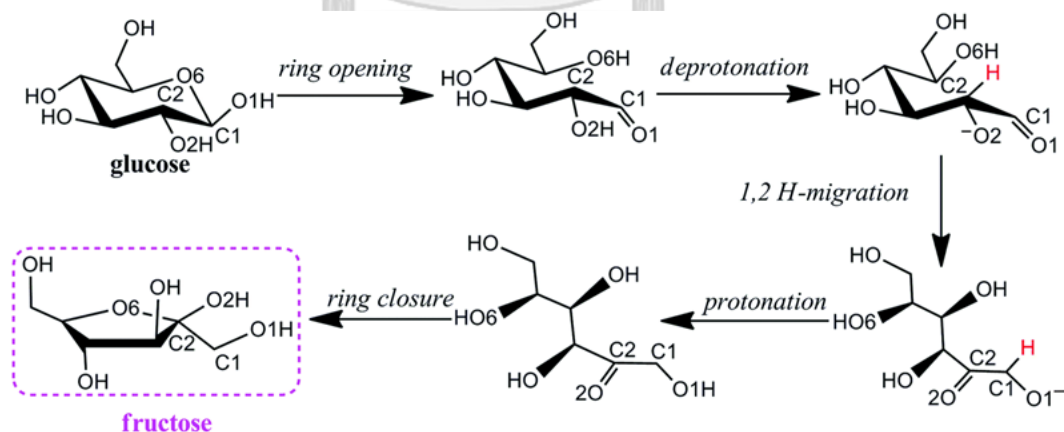
รูปที่ 2.8 เส้นทางเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF [28]

การสังเคราะห์ HMF จากน้ำตาลกลูโคสผ่านกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบ 2 ขั้นตอน ดังรูปที่ 2.9 ขั้นตอนแรกคือ ปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน (isomerization) ของกลูโคสไปเป็นฟรุกโตส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสหรือชนิดกรดลิวอิส และขั้นตอนที่สองคือ ปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (dehydration) ของฟรุกโตสไปเป็น HMF โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดบรอนสเตด ซึ่งในแต่ละขั้นตอนมีกลไกการเกิดปฏิกิริยา ดังนี้



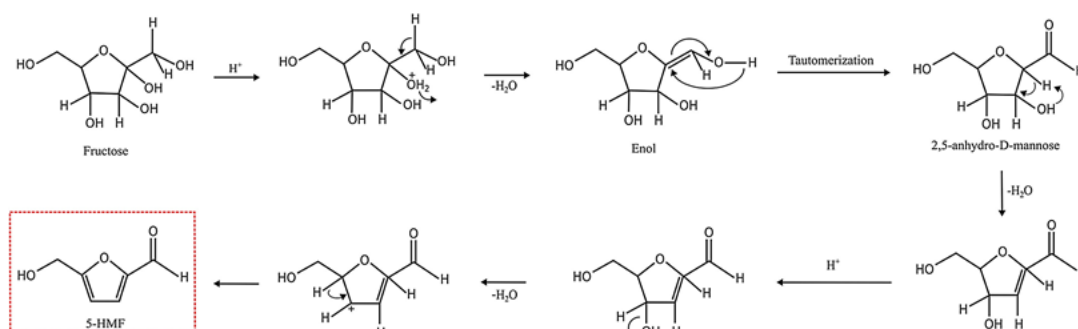
รูปที่ 2.9 การสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสผ่านกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบ 2 ขั้นตอน [29]

ขั้นตอนที่ 1 ปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันเป็นขั้นตอนในการเปลี่ยนกลูโคสไปเป็นฟรุกโตส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสหรือชนิดกรดลิวอิส ในขั้นตอนนี้มีการแสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาดังรูปที่ 2.10 โดยเริ่มจากกรดลิวอิสจะเข้าไปส่งเสริมในการเปิดวงแหวนของกลูโคส ทำให้เกิดโครงสร้างของกลูโคสสายโซ่ตรงที่มีหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิล (carbonyl group) และหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล ที่ตำแหน่ง C1 และ C2 ตามลำดับ หลังจากนั้นกรดลิวอิสจะเกิดอันตรกิริยากับออกซิเจนของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลบนตำแหน่ง C2 และส่งเสริมให้เกิดการถ่ายโอนไฮโดรเจนจากตำแหน่ง C2 ไปที่ C1 และเกิดการปิดวงเป็นโครงสร้างของฟรุกโตส [5]



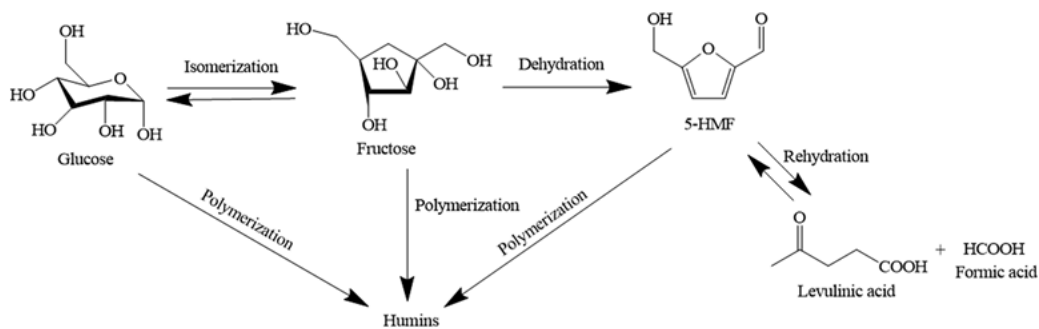
รูปที่ 2.10 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของกลูโคสไปเป็นฟรุกโตส [30]

ขั้นตอนที่ 2 ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเป็นขั้นตอนในการเปลี่ยนฟรุกโตสไปเป็น HMF โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดบรอนสเตด ขั้นตอนนี้มีการแสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยา ดังรูปที่ 2.11 ซึ่งกรดบรอนสเตดจะแตกตัวให้โปรตอนแก่หมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลที่ตำแหน่ง C2 ของฟรุกโตสทำให้เกิดการหลุดออกของโมเลกุลน้ำ 1 โมเลกุลเกิดเป็นอินอล (enol) หลังจากนั้นเกิดการปลดปล่อยน้ำอีก 2 โมเลกุลเพื่อเกิดเป็นโครงสร้างของ HMF [5]



รูปที่ 2.11 กลไกการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของฟรุกโตสไปเป็น HMF [31]

การสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสผ่านขั้นตอนทั้งสอง ยังมีปฏิกิริยาข้างเคียง (side reaction) เกิดขึ้นด้วยดังแสดงในรูปที่ 2.12 เช่น ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (polymerization) ของกลูโคส, ฟรุกโตส และ HMF เกิดเป็นฮิวมิน (humins) ซึ่งกรดลิวอิสมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยานอกจากนี้พบว่า HMF สามารถเกิดปฏิกิริยารีไฮเดรชัน (redydration) เกิดเป็นกรดเลวูลินิกและกรดฟอร์มิกในภาวะที่มีกรดบรอนสเตดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงเหล่านี้ส่งผลให้ผลได้และการเลือกจำเพาะต่อ HMF มีค่าลดลง [5]



รูปที่ 2.12 กระบวนการเปลี่ยนกลูโคสไปเป็น HMF [32]

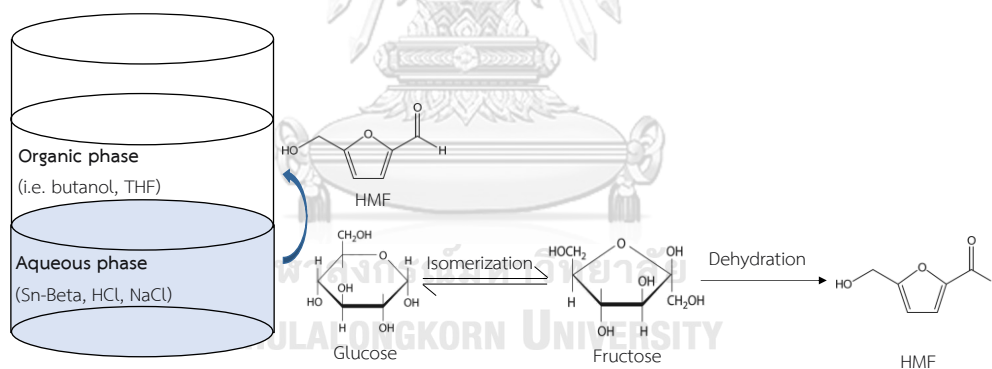
2.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสองหน้าที่ (bifunctional catalysts)

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสองหน้าที่คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยตำแหน่งกัมมันต์ (active site) สองชนิดภายในอนุภาคเดียวกัน โดยทำหน้าที่ร่วมกันในการเร่งปฏิกิริยาย่อยของกระบวนการ เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ จากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสผ่านปฏิกิริยาแบบสองขั้นตอนเห็นว่า กระบวนการนี้ต้องการตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีทั้งตำแหน่งกรดลิวอิสและกรดบรอนสเตดในการเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสองหน้าที่จึงเป็นที่ได้รับความสนใจ ตัวอย่างของวัสดุที่มีลักษณะเช่นนี้คือ ซีโอไลต์ (zeolite) อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสองหน้าที่ที่มีประสิทธิภาพสูงต้องมีความเหมาะสมทั้งปริมาณตำแหน่งกรดรวมและสัดส่วนระหว่างตำแหน่งกรดบรอนสเตดและกรดลิวอิส ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญที่กำหนดการเปลี่ยนของกลูโคสและผลได้ของ HMF จากรูปที่ 2.12 แสดงให้เห็นว่าปริมาณกรดลิวอิสที่สูงอาจส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของกลูโคส, ฟรุกโตส และ HMF ซึ่งทำให้เกิดฮิวมินและเป็นสาเหตุของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นสัดส่วนของกรดลิวอิสและกรดบรอนสเตดที่เหมาะสมจะสามารถลดการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง และทำให้ผลได้ของ HMF สูงขึ้น นอกจากนี้พบว่าสมบัติอื่นๆของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น สมบัติความเป็นรูพรุน และสภาพไม่ชอบน้ำ (hydrophobicity) ส่งผลต่อผลได้และการเลือกเกิดของ HMF เช่นกัน [5]

2.2.3 ตัวทำละลายระบบสองเฟส (biphasic system)

ในการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสนอกจากปัจจัยของสภาพความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสำคัญต่อประสิทธิภาพการสังเคราะห์ HMF ตัวทำละลายที่ใช้ในปฏิกิริยาก็ เป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่มีความสำคัญ

การทำปฏิกิริยาในระบบสองเฟส เป็นระบบที่ประกอบไปด้วยตัวทำละลายสองชนิดที่ไม่สามารถละลายเข้าด้วยกันจึงทำให้ตัวทำละลายแยกออกเป็นสองวัฏภาคอย่างชัดเจน โดยวัฏภาคหนึ่งทำหน้าที่เป็นวัฏภาคที่เกิดปฏิกิริยาเคมี และอีกวัฏภาคหนึ่งทำหน้าที่เป็นวัฏภาคที่สกัดผลิตภัณฑ์ออกมาจากวัฏภาคที่เกิดปฏิกิริยาเคมี [5] แสดงดังรูปที่ 2.13 โดยในการสังเคราะห์ HMF ในระบบสองเฟส วัฏภาคที่ทำหน้าที่เป็นวัฏภาคที่เกิดปฏิกิริยาเคมี คือ วัฏภาคของน้ำ (aqueous phase) โดยน้ำตาลกลูโคสจะละลายและทำปฏิกิริยาในวัฏภาคของน้ำ และ วัฏภาคที่ทำหน้าที่สกัดผลิตภัณฑ์ คือ วัฏภาคของตัวทำละลายอินทรีย์ (organic phase) เช่น แอลกอฮอล์สายโซ่ตรง (aliphatic alcohols), คีโตน (ketone) และอีเทอร์ (ether) เนื่องจาก HMF มีความสามารถในการละลายในวัฏภาคของตัวทำละลายอินทรีย์ได้ดีกว่าในวัฏภาคของน้ำ [27] โดยข้อดีของระบบไบฟาสิค คือ สามารถเพิ่มผลได้ของ HMF ได้มากกว่าระบบที่ใช้ตัวทำละลายเพียงชนิดเดียว เนื่องจาก HMF ที่สังเคราะห์ได้ในวัฏภาคของน้ำถูกสกัดขึ้นมาอยู่ในชั้นวัฏภาคของตัวทำละลายอินทรีย์ ทำให้สามารถลดการเกิดปฏิกิริยาริไฮเดรชันของ HMF เกิดเป็นกรดเลวูลินิกและกรดฟอร์มิก [5]

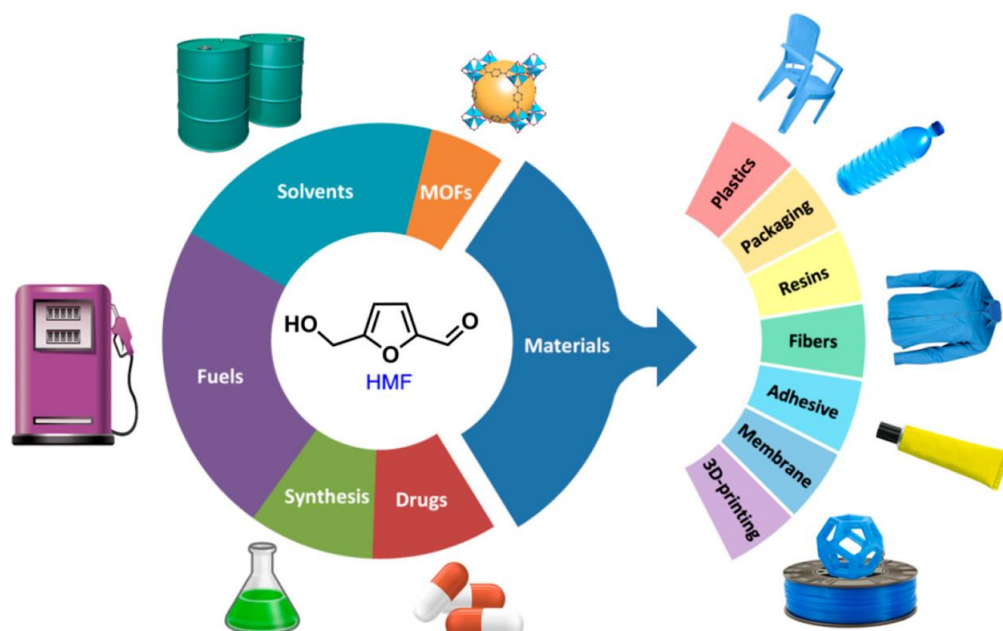


รูปที่ 2.13 ตัวทำละลายระบบสองเฟส [33]

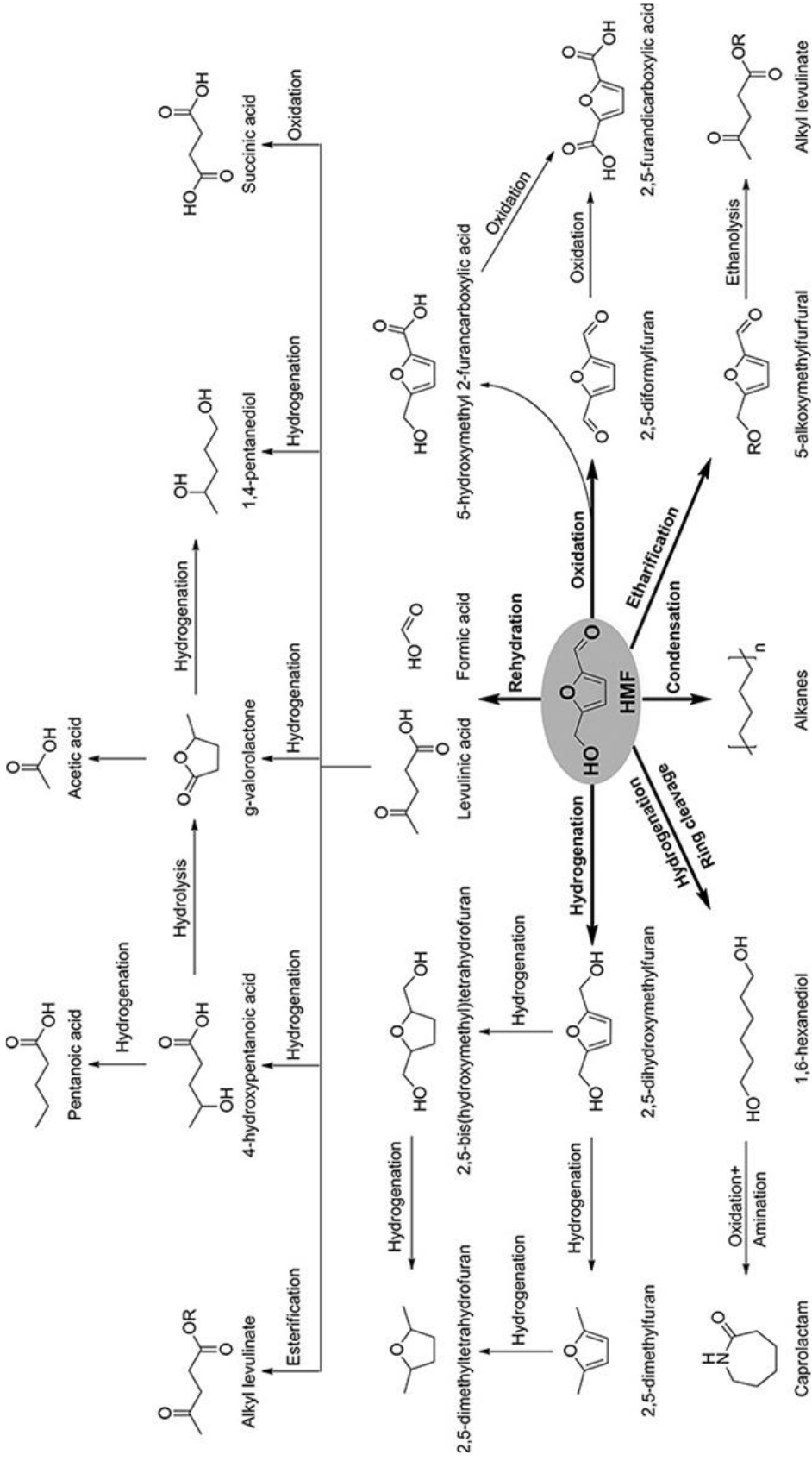
2.2.4 การประยุกต์ใช้ HMF

HMF เป็นสารเคมีที่มีหมู่ฟังก์ชันหลากหลายในโครงสร้างทำให้เป็นสารมีอันตรกิริยาที่ดี จึงถูกนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตเป็นสารเคมีมูลค่าเพิ่มต่างๆ แสดงดังรูป 2.14 เช่น กรดเลวูลินิก, กรดฟอร์มิก (formic acid), ไดเมทิลฟิวแรน, ไดเมทิลเตตระไฮโดรฟิวแรน (2,5-dimethyltetrahydrofuran) และกรดฟูแรนไดคาร์บอกซิลิก เป็นต้น ผ่านปฏิกิริยาเคมีรูปแบบ

ต่างๆ โดยสารเคมีมูลค่าเพิ่มที่ผลิตได้สามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ ดังรูปที่ 2.15 เช่น เชื้อเพลิง, สารเคมี, ตัวทำละลาย, พอลิเมอร์, ยา และเครื่องสำอาง เป็นต้น [27]



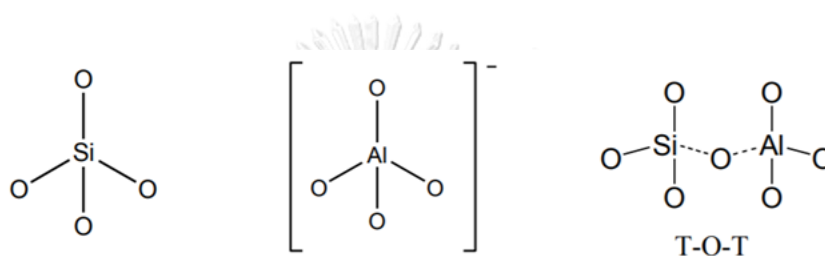
รูปที่ 2.14 การประยุกต์ใช้ HMF ในอุตสาหกรรมต่าง [34]



รูปที่ 2.15 การเปลี่ยน HMF เป็นสารเคมีมูลค่าเพิ่มต่างๆ [4]

2.3 ซีโอไลต์ (zeolite)

ซีโอไลต์เป็นสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกตที่ประกอบด้วยโครงสร้างหน่วย ปฐมภูมิ เตตระฮีดรอล (tetrahedral structure) ของ TO_4 เมื่อ TO_4 แทนด้วย SiO_4 หรือ AlO_4^- เชื่อมต่อกันด้วยอะตอมออกซิเจน เขียนแทนด้วย T-O-T ดังรูป 2.16 เมื่อหน่วย TO_4 หลายหน่วยจัดเรียงตัวกันซ้ำๆ ก่อตัวเป็นผลึกพอลิเมอร์ (polymeric crystalline) ซึ่งกระบวนการก่อตัวของโครงสร้างจะเริ่มจาก TO_4 ก่อตัวเป็นหน่วยย่อย (subunit) และขยายโครงสร้างใหญ่ขึ้นเป็นแลตทิซ (lattice) ที่เป็นหน่วยซ้ำของหน่วยที่เล็กที่สุด เรียกว่า หน่วยเซลล์ (unit cell) ได้เป็นผลึกที่สมบูรณ์ [6]



รูปที่ 2.16 โครงสร้างปฐมภูมิของ TO_4 และ T-O-T [6]

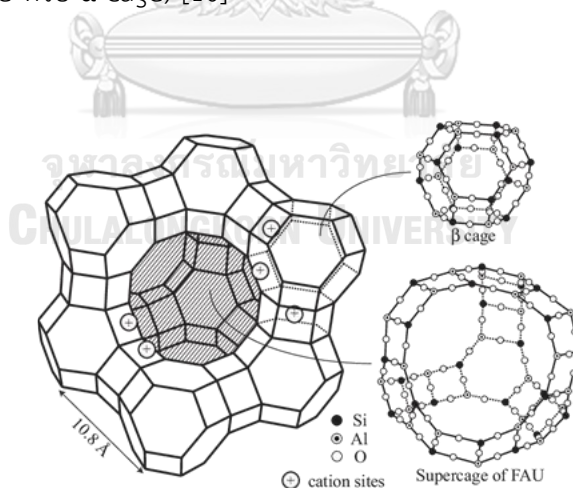
การจำแนกประเภทของซีโอไลต์มีเกณฑ์การจำแนกหลายแบบ โดยการจำแนกจากขนาดรูพรุนของซีโอไลต์เป็นเกณฑ์ที่ได้รับความนิยมมากที่สุด ซึ่งสามารถจำแนกออกเป็น 3 ประเภทดังตารางที่ 2.3 ได้แก่ ซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างรูพรุนประกอบด้วยวงออกซิเจนชนิด 8, 10 และ 12 อะตอมออกซิเจน (8-, 10- and 12-membered rings) หรือเรียกว่าซีโอไลต์รูพรุนขนาดเล็ก (small-pore zeolite) ซีโอไลต์รูพรุนขนาดกลาง (medium-pore zeolite) และซีโอไลต์รูพรุนขนาดใหญ่ (large-pore zeolite) ตามลำดับ [35]

ตารางที่ 2.3 การจำแนกซีโอไลต์ตามขนาดรูพรุน [6]

Small-pore zeolite	Middle-pore zeolite	Large-pore zeolite
8-membered ring	10-membered ring	12-membered ring
3.0-4.5 Å	4.5-6.0 Å	6.0-8.0 Å
Zeolite A	Zeolite ZSM-5	Zeolite L
Erionite	ZSM-11	Faujasite (X, Y)
Chabazite	Ferriete	Mordenite
Gismonite	Stibite	ZSM-12
Phillipsite	ZSM-23	Zeolite Beta

2.3.1 ซีโอไลต์ Y (Y zeolite)

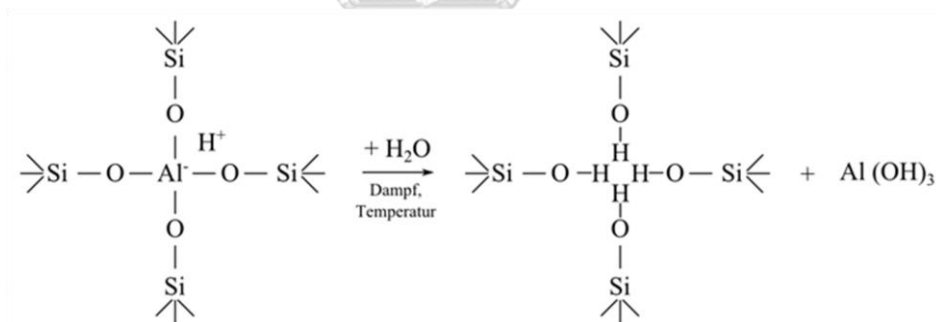
ซีโอไลต์ Y เป็นซีโอไลต์ในกลุ่มของฟูจาไซต์ (faujasite, FAU) ที่มีลักษณะโครงสร้างรูพรุนแบบ 3 มิติ ขนาดรูพรุนประมาณ 7.4 อังสตรอม แสดงดังรูปที่ 2.17 โดยประกอบด้วยหน่วยโครงสร้างของโซดาไลต์ (sodalite cage หรือ β -cage) เชื่อมต่อกับหน่วยโครงสร้างทรงหกเหลี่ยม (double 6-ring prism, D6R) เกิดเป็นโพรงขนาดใหญ่ขนาดที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 12 อังสตรอม (supercage หรือ α -cage) [10]



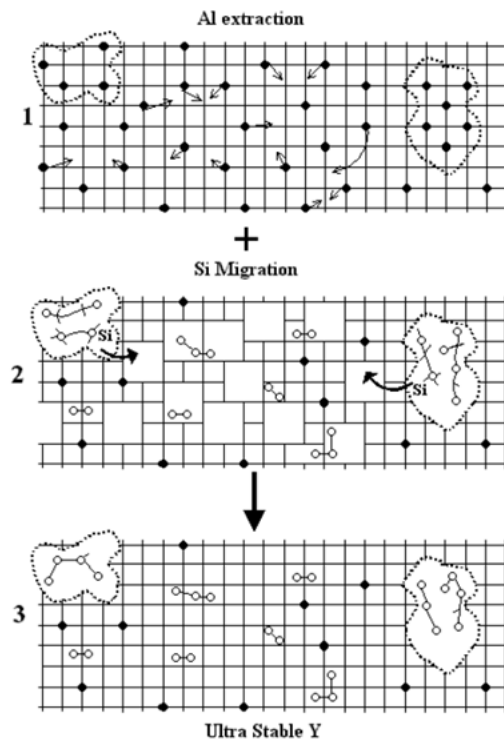
รูปที่ 2.17 โครงสร้างแบบฟูจาไซต์ของซีโอไลต์ Y [36]

2.3.2 การเตรียมซีโอไลต์ HUSY

ซีโอไลต์ HUSY เตรียมผ่านกระบวนการทำเสถียรของซีโอไลต์ Y โดยการบำบัดด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิสูง (hydrothermal treatment) ซึ่งกระบวนการดังกล่าวสามารถช่วยในการปรับปรุงสมบัติความเป็นกรด และเสถียรภาพทางความร้อน ซีโอไลต์ HUSY จึงถูกนำมาใช้ในกระบวนการต่างๆ ในอุตสาหกรรมปิโตรเลียมและปิโตรเคมี เช่น การแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (fluid catalytic cracking, FCC), แอลคิลเลชัน (alkylation) และไอโซเมอไรเซชัน เป็นต้น โดยกระบวนการบำบัดด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิสูง ทำให้เกิดการไฮโดรไลซิส (hydrolysis) ของพันธะ Al-O-Si ด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิสูงกว่า 500 °C จึงทำให้เกิดการเคลื่อนย้ายของอะตอมอะลูมิเนียมที่อยู่ภายในโครงข่ายของซีโอไลต์ (framework aluminium, FAU) ออกมาเกิดเป็นโมเลกุลของอะลูมิเนียมที่อยู่ภายนอกโครงข่ายของซีโอไลต์ (extra-framework aluminium, EFAL) ดังรูปที่ 2.18 และทำให้เกิดเป็นบริเวณว่าง หรือเกิดเป็นโครงข่ายแบบกิ่งอสังฐาน นอกจากนี้พบว่าโครงข่ายแบบกิ่งอสังฐานดังกล่าวเป็นแหล่งซิลิกอนที่สามารถเคลื่อนย้ายไปปิดบริเวณว่างที่เกิดขึ้นจากการเคลื่อนย้ายของอะตอมอะลูมิเนียมที่อยู่ภายในโครงข่ายของซีโอไลต์ จึงทำให้บริเวณว่างบางตำแหน่งถูกเติมเต็มด้วยอะตอมซิลิกอน [11, 37] ดังรูปที่ 2.19



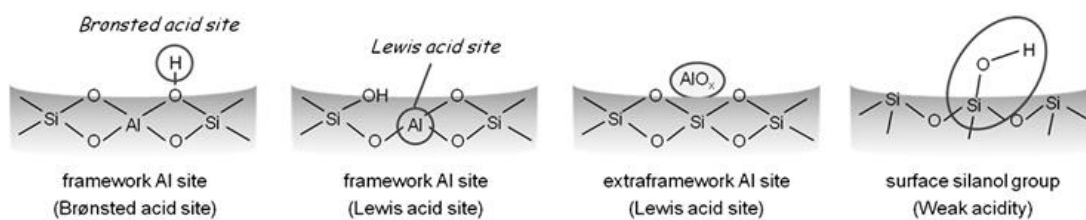
รูปที่ 2.18 กระบวนการเตรียมซีโอไลต์ HUSY ด้วยการบำบัดด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิสูง [38]



รูปที่ 2.19 การเกิดรูพรุนขนาดกลางขณะเตรียมซีโอไลต์ HUSY ด้วยการบำบัดด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิสูง

[37]

ตำแหน่งกรดของซีโอไลต์ HUSY พบว่ามีตำแหน่งกรดทั้งหมด 2 ชนิด คือตำแหน่งกรดชนิดบรอนสเตด และตำแหน่งกรดชนิดลิวอิส โดยพบว่าตำแหน่งกรดชนิดบรอนสเตด คือ ตำแหน่งของหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group, -OH) ที่บริเวณตำแหน่งที่เชื่อมต่อหน่วยเตตระอีตรอลปฐมภูมิในโครงสร้างซีโอไลต์ เขียนแทนด้วย $\text{Al}(\text{OH})\text{Si}$ โดยเรียกตำแหน่งนี้ว่า Bridging hydroxyl group และตำแหน่งกรดชนิดลิวอิส คือ ตำแหน่งอะลูมิเนียมภายในโครงข่ายของซีโอไลต์ ซึ่งการเกิดตำแหน่งกรดลิวอิสชนิดนี้เกิดขึ้นได้จากกระบวนการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา (calcination) และ EFAL ที่เกิดจากกระบวนการบำบัดด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิสูง [39] นอกจากนี้ยังมีตำแหน่งกรดอ่อน คือ ตำแหน่งของหมู่ซิลานอล (silanol group, $\text{Si}-\text{OH}$) ดังนั้นซีโอไลต์ HUSY จึงแสดงสมบัติความเป็นกรดที่ดี ดังรูปที่ 2.20



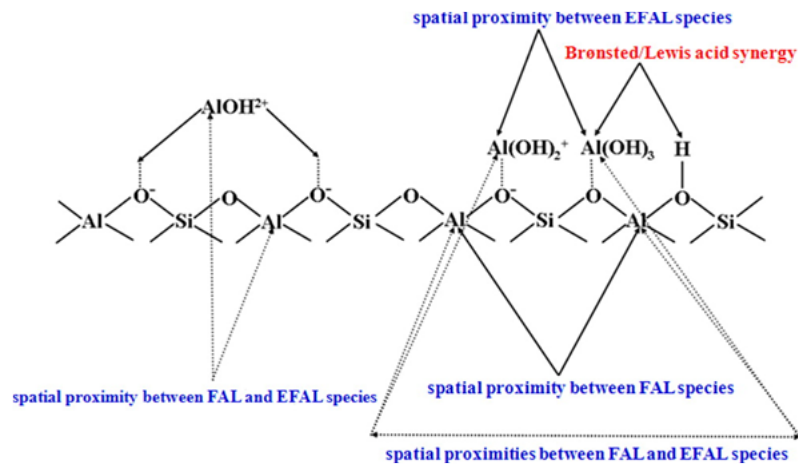
รูปที่ 2.20 ตำแหน่งกรดรูปแบบต่างๆของซีโอไลต์ HUSY [39]

2.3.3 Extra-framework aluminium (EFAL)

EFAL เป็นโมเลกุลที่มีโครงสร้างซับซ้อน และหลากหลาย ซึ่งยังไม่สามารถระบุโครงสร้างได้อย่างแน่ชัด อย่างไรก็ตามในงานวิจัยส่วนใหญ่มีการอธิบายถึงการแบ่งประเภทของ EFAL ออกเป็น 2 ชนิด [40, 41] ได้แก่

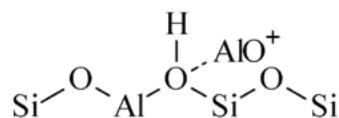
1. EFAL ที่ไม่มีประจุ (neutral species)
 - EFAL ชนิดนี้ เช่น AlOOH และ $\text{Al}(\text{OH})_3$ เป็นต้น หรืออาจเป็นคลัสเตอร์ของอะลูมินา (Al_2O_3) ที่มีขนาดอนุภาคใหญ่
2. EFAL ประจุบวก (cationic species)
 - EFAL ชนิดนี้คือไอออนอะลูมิเนียมที่มีประจุบวก หรือ Oxoaluminium เช่น Al^{3+} , AlO^+ , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ และ AlOH^{2+} เป็นต้น

EFAL แสดงสภาพกรดชนิดลิวอิส อย่างไรก็ตามจากความหลากหลายของโครงสร้างโมเลกุล จึงทำให้ไม่สามารถระบุความแรงของตำแหน่งกรด (strength of acid site) ได้อย่างชัดเจน ดังนั้น EFAL จึงแสดงความแรงของสภาพกรดชนิดลิวอิสในช่วงที่กว้าง [42]



รูปที่ 2.21 โครงสร้าง EFAL บนพื้นผิวซิลิโอสไลต์ HUSY [43]

เนื่องจาก EFAL แสดงสภาพกรดลิวอิส และหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group, $-\text{OH}$) ของซิลิโอสไลต์ที่ Al(OH)Si แสดงความเป็นกรดชนิดบรอนสเตด ดังนั้นซิลิโอสไลต์ HUSY จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสองหน้าที่ที่ประกอบด้วยฟังก์ชันกรดทั้งสองชนิด แสดงดังรูปที่ 2.21 จึงสามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสองหน้าที่ โดยพบว่าการมี EFAL บนซิลิโอสไลต์ HUSY ทำให้แสดงสภาพกรดลิวอิสสูงกว่าซิลิโอสไลต์ชนิดอื่น นอกจากนี้ยังพบว่า EFAL ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการบำบัดด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิสูงจะไปปกคลุม หรือเกิดการแทนที่ที่บริเวณตำแหน่งของโปรตอนของหมู่ไฮดรอกซิล ส่งผลทำให้ปริมาณกรดบรอนสเตดลดลง อย่างไรก็ตาม EFAL นั้นยังสามารถช่วยส่งเสริมความแข็งแรงของตำแหน่งกรดชนิดบรอนสเตดที่บริเวณข้างเคียงภายในโครงสร้างของซิลิโอสไลต์โดยเป็นผลมาจากการเกิดโพลาไรเซชัน (polarization) [44] ดังรูปที่ 2.22

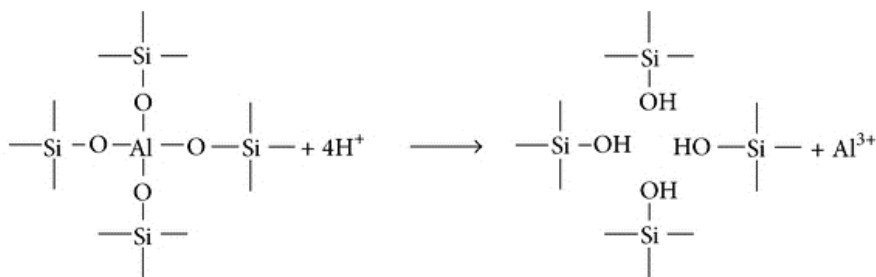


รูปที่ 2.22 การเกิดโพลาไรเซชันระหว่าง EFAL กับหมู่ไฮดรอกซิลข้างเคียง [40]

2.4 การล้างด้วยสารละลายกรด (acid leaching)

การล้างด้วยสารละลายกรดเป็นหนึ่งในวิธีการปรับปรุงสภาพความเป็นกรดของซีโอไลต์ โดยสารละลายกรดที่ใช้สามารถใช้ได้ทั้งกรดอินทรีย์ (organic acid) เช่น กรดออกซาลิก (oxalic acid) และกรดซิตริก (citric acid) เป็นต้น และกรดอนินทรีย์ (inorganic acid) เช่น กรดไนตริก (nitric acid) และกรดไฮโดรคลอริก (hydrochloric acid) เป็นต้น ซึ่งกระบวนการล้างด้วยสารละลายกรดนั้นแบ่งออกเป็น 2 วิธีดังนี้

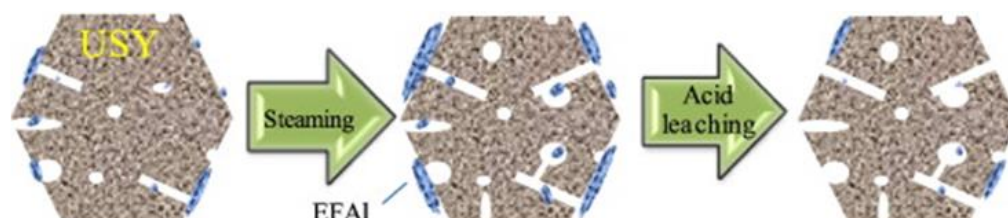
1. การล้างด้วยกรดโดยตรง (direct acid leaching) วิธีการนี้เป็นการปรับสภาพกรดของซีโอไลต์ที่ยังไม่ผ่านกระบวนการบำบัดด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิสูง [37] ซึ่งวิธีการนี้จะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างกรดกับอะตอมอะลูมิเนียมในโครงข่ายของซีโอไลต์ ทำให้เกิดเป็นบริเวณว่าง และหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลในโครงข่ายดังแสดงในรูปที่ 2.23 นอกจากนี้กระบวนการนี้ยังเป็นการสกัดอะลูมิเนียมออกจากซีโอไลต์ ทำให้อัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาเปลี่ยนแปลงไปซึ่งส่งผลต่อสภาพกรดของซีโอไลต์ แต่อย่างไรก็ตามวิธีนี้มีข้อจำกัด เนื่องจากหากความเข้มข้นของสารละลายกรดที่ใช้มีความเข้มข้นสูงจนเกินไปทำให้เกิดการพังทลายของโครงข่ายผลึกซีโอไลต์ [45]



รูปที่ 2.23 แสดงการล้างด้วยกรดของซีโอไลต์ [46]

2. การล้างด้วยกรดหลังจากกระบวนการบำบัดด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิสูง วิธีนี้มีวัตถุประสงค์หลักในการปรับสภาพกรดของซีโอไลต์ด้วยการกำจัด EFAL ที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการบำบัดด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิสูง ดังรูปที่ 2.24 ทำให้ตำแหน่งกรดลิวอิสลดลง

ดังนั้นกระบวนการนี้จึงสามารถปรับสัดส่วนระหว่างตำแหน่งกรดบรอนสเตดและกรดลิวอิสของซีโอไลต์ HUSY ได้ [37]



รูปที่ 2.24 แสดงกระบวนการล้างด้วยกรดหลังจากกระบวนการบำบัดด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิสูง [47]

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Atanda และคณะ [48] ศึกษาการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสโดยใช้ฟอสเฟตไทเทเนียมไดออกไซด์ ($P-TiO_2$) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสองหน้าที่ภายใต้ระบบสองเฟส (biphasic system) ที่มีน้ำและบิวทานอลเป็นตัวทำละลาย พบว่า $P-TiO_2$ มีสภาพกรดทั้งกรดบรอนสเตดและกรดลิวอิส โดยตำแหน่งกรดบรอนสเตดคือ หมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของหมู่ฟอสเฟต ส่วนตำแหน่งกรดลิวอิสคือ ไทเทเนียมไอออน ตัวเร่งปฏิกิริยา $P-TiO_2$ ทำให้การเปลี่ยนของกลูโคส และผลได้ของ HMF มีค่าสูงขึ้นเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ตำแหน่งกรดลิวอิสเพียงชนิดเดียว ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสองหน้าที่มีประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ HMF ได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตำแหน่งกัมมันต์เพียงชนิดเดียว

Li และคณะ [8] ศึกษาการสังเคราะห์ HMF จากคาร์โบไฮเดรตโดยใช้ซิลิกาอะลูมินาคอมพอสิต ($AlSiO$) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสองหน้าที่ภายใต้ระบบสองเฟส (biphasic system) ที่มีน้ำและเตตระไฮโดรฟิวแรนเป็นตัวทำละลาย พบว่าเมื่ออัตราส่วนระหว่างซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมลดลง ทำให้อัตราส่วนระหว่างกรดชนิดบรอนสเตดต่อกรดชนิดลิวอิส (B/L ratio) เพิ่มขึ้น โดยพบว่าหากมีปริมาณของกรดชนิดลิวอิสสูงไม่เพียงแต่ส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของกลูโคสเปลี่ยนไปเป็นฟรุกโตส แต่ยังส่งเสริมการเกิดฮิวมินไปพร้อมกันทำให้ผลได้ และการเลือกจำเพาะต่อ HMF ลดลง ดังนั้นสมดุลระหว่างกรดชนิดบรอนสเตดและกรดชนิดลิวอิสบนตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสองหน้าที่ที่เหมาะสมจะส่งผลให้ได้ผลได้ และการเลือกจำเพาะของ HMF สูงที่สุด

Otomo และคณะ [49] ศึกษาการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์เบต้า (Beta zeolite) ด้วยกระบวนการเผา (calcination) และการบำบัดด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิสูง (steam treatment) สำหรับการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสในระบบตัวทำละลายผสม (mixed solvent) พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการเผาเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ปริมาณตำแหน่งกรดลิวอิสเพิ่มขึ้น ขณะที่ปริมาณตำแหน่งกรดบรอนสเตดลดลง และพบว่าวิธีการบำบัดด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิสูงส่งผลให้ปริมาณตำแหน่งกรดบรอนสเตดลดลงอย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากเป็นกระบวนการกำจัดอะลูมิเนียม (dealumination) ที่รุนแรงกว่ากระบวนการเผา นอกจากนี้ยังพบว่าในการสังเคราะห์ HMF ขั้นตอนการเกิดไอโซเมอไรเซชันของกลูโคสไปเป็นฟรุกโตสเป็นขั้นกำหนดปฏิกิริยา ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ควรมีปริมาณตำแหน่งกรดลิวอิสที่เหมาะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสองหน้าที่

Agudelo และคณะ [47] ศึกษาผลของการเตรียมซีโอไลต์ HUSY สำหรับปฏิกิริยาการแตกตัว (hydrocracking) ของน้ำมันแก๊ส (gas oil) ในการเตรียมซีโอไลต์ HUSY เตรียมจากซีโอไลต์ชนิด Y (Y zeolite) เกรดการค้าเข้ามาผ่านกระบวนการบำบัดด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิ 500 °C, 600 °C และ 700 °C และล้างด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.25 M อุณหภูมิ 60 °C พบว่าสมบัติความเป็นกรด และสัดส่วนระหว่างตำแหน่งกรดบรอนสเตดและกรดลิวอิสลดลงหลังจากการล้างด้วยสารละลายกรด เนื่องจาก EFAL ถูกสกัดออกทำให้ตำแหน่งกรดชนิดลิวอิสลดลง ยกเว้นซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านกระบวนการบำบัดด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิ 700 °C พบว่าสัดส่วนระหว่างตำแหน่งกรดบรอนสเตดและกรดลิวอิสมีค่าเพิ่มขึ้นหลังจากการล้างด้วยสารละลายกรด ซึ่งคาดว่าที่การบำบัดด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิสูงทำให้ EFAL เกิดการรวมตัวกัน (agglomeration) เมื่อนำไปล้างด้วยสารละลายกรดจึงทำให้ EFAL เกิดการกระจายตัวบนพื้นผิวของซีโอไลต์ HUSY นอกจากนี้ยังพบว่าการล้างด้วยสารละลายกรดยังสามารถปรับปรุงสมบัติเชิงโครงสร้างทำให้เกิดรูพรุนขนาดกลางเพื่อเพิ่มความสามารถในการเข้าถึง (accessibility) ดังนั้นการล้างด้วยสารละลายกรดจึงสามารถปรับสภาพกรด และความสามารถในการเข้าถึงของซีโอไลต์ HUSY ได้

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมี

3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการดัดแปรสภาพกรดของซีโอไลต์ HUSY

1. ซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้าที่สัดส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ เท่ากับ 5.5 (HUSY-5.5, commercial grade, Tosoh Corporation)
2. กรดไนตริก (nitric acid: HNO_3 , AR grade 65%, QRëC)
3. กรดไฮโดรคลอริก (hydrochloric acid: HCl , AR grade 37%, Merck)
4. น้ำกลั่น (distillated water)

3.1.2 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ HMF

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

3.1.3 สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์ HMF

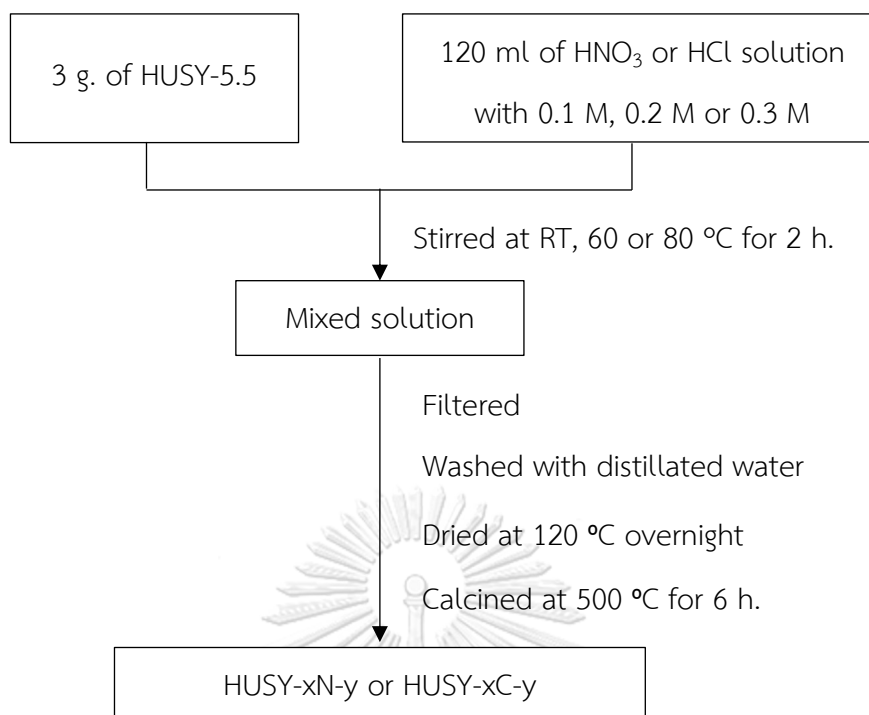
1. 5-ไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟิวรัล (5-hydroxymethylfurfural: $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$, FG grade $\geq 99\%$, Sigma Aldrich)
2. กลูโคส (glucose: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, AR grade, Ajax Finechem)
3. ฟรุคโตส (fructose: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, AR grade, Loba Chemie PVT. Ltd.)
4. กรดเลวูลินิก (levulinic acid: $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$, AR grade 98%, Sigma Aldrich)
5. เพอร์ฟิวรัล (furfural: $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$, AR grade 99%, Sigma Aldrich)
6. เอทิลเมทิลคีโตน (ethyl methyl ketone: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, AR grade, QRëC)
7. กรดฟูแรนไดคาร์บอกซิลิก (2,5-furandicarboxylic acid: $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5$, AR grade 97%, Sigma Aldrich)
8. กรดซัลฟิวริก (sulfuric acid: H_2SO_4 , AR grade 98%, QRëC)
9. น้ำกลั่น (distillated water)

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้

1. ปีกเกอร์ (beaker)
2. ขวดก้นกลม (round-bottom flask)
3. คอนเดนเซอร์ (condenser)
4. แท่งกวนแม่เหล็ก (magnetic bar)
5. กระจกตวง (graduated cylinder)
6. หลอดหยด (dropper)
7. ขวดลดความดัน (suction flask) และกรวยบุชเนอร์ (Buchner funnel)
8. กระดาษชั่งสาร (weighing paper)
9. กระดาษกรอง (filter paper)
10. กระดาษลิตมัส (litmus paper)
11. หลอดฉีดยา (syringe) และตัวกรอง (nylon syringe filter)
12. ออโต้ปิเปต (autopipette)
13. ขวดปริมาตร (vial)
14. ขวดวัดปริมาตร (volumetric flask)
15. ถ้วยกระเบื้องทนความร้อน (crucible)
16. เครื่องชั่งสาร (analytical balance)
17. โถปลอดความชื้น (desiccator)
18. เครื่องปฏิกรณ์อโตคลอว์ (autoclave reactor)
19. อ่างน้ำมันซิลิโคน (silicone oil bath)
20. เครื่องกวนสารให้ความร้อน (hotplate stirrer) และเทอร์โมคัปเปิล (thermocouple)
21. เครื่องปั่นเหวี่ยง (centrifuge)
22. ปั๊มดูดอากาศ (aspirator pump)
23. ตู้อบไฟฟ้า (electric oven)
24. เตาเผาความร้อนสูง (muffle furnace)

3.3 การดัดแปรสภาพกรดของซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้าด้วยวิธีการล้างด้วยสารละลายกรด

1. ชั่งซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้าที่มีสัดส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ เริ่มต้นเท่ากับ 5.5 (HUSY-5.5) ปริมาณ 3 กรัมใส่ลงขวดก้นกลมขนาด 250 มิลลิลิตร
2. เตรียมสารละลายกรดไนตริก (HNO_3) หรือสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (HCl) ในขวดวัดปริมาตรที่ความเข้มข้นต่างๆ ได้แก่ 0.1 M, 0.2 M และ 0.3 M
3. ตวงสารละลายกรดปริมาตร 120 มิลลิลิตรเทลงในขวดก้นกลมที่ได้เตรียมไว้ในข้อที่ 1
4. นำขวดก้นกลมที่มีของผสมระหว่างซีโอไลต์ HUSY-5.5 และสารละลายกรดต่อเข้ากับชุดคอนเดนเซอร์ เพื่อทำการการดัดแปรสภาพกรดของซีโอไลต์ภายใต้ระบบรีฟลักซ์ (reflux) จากนั้นกวนด้วยแท่งแม่เหล็กเป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง โดยทำการการดัดแปรสภาพกรดของซีโอไลต์ที่อุณหภูมิต่างๆ ได้แก่ อุณหภูมิห้อง (RT), 60 และ 80 องศาเซลเซียส
5. จากนั้นนำของผสมในข้อที่ 4 มากรองด้วยชุดกรองพร้อมปั๊มดูดอากาศโดยใช้กระดาษกรองเบอร์ 42 และล้างด้วยน้ำกลั่นจนกระทั่งค่ากรด-เบสเป็นกลาง ($\text{pH} \approx 7$)
6. นำของแข็งที่กรองได้ไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสข้ามคืน จากนั้นนำไปบดจะได้ออกมาเป็นผงละเอียดสีขาว
7. นำซีโอไลต์ที่เตรียมได้จากข้อที่ 6 ไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นระยะเวลา 6 ชั่วโมง โดยซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรดด้วยวิธีการล้างด้วยสารละลายกรด โดยใช้กรดไนตริก และกรดไฮโดรคลอริกเขียนแทนด้วย HUSY-xN-y และ HUSY-xC-y ตามลำดับ โดยที่ x แทนความเข้มข้นของสารละลายกรดที่ใช้ และ y แทนอุณหภูมิที่ใช้



รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการดัดแปรสภาพกรดของซีโอไลต์ HUSY-5.5

ตารางที่ 3.1 สภาวะการดัดแปรสภาพกรดของซีโอไลต์ HUSY

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ชนิดกรด	ความเข้มข้น (M)	อุณหภูมิ (°C)
HUSY-5.5	-	-	-
HUSY-0.1N-RT	HNO ₃	0.1	อุณหภูมิห้อง
HUSY-0.1N-60	HNO ₃	0.1	60
HUSY-0.1N-80	HNO ₃	0.1	80
HUSY-0.2N-80	HNO ₃	0.2	80
HUSY-0.3N-80	HNO ₃	0.3	80
HUSY-0.1C-RT	HCl	0.1	อุณหภูมิห้อง

3.4 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรด

3.4.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์: X-ray diffraction (XRD)

ศึกษาความเป็นผลึก (crystallinity) และขนาดของหน่วยเซลล์ (unit cell parameter) ของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY ทั้งก่อนและหลังการดัดแปรสภาพกรดด้วยวิธีการล้างด้วยสารละลายกรดโดยใช้เทคนิค XRD ด้วยการใช้เครื่อง X-ray diffractometer ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 Discover ดังรูป 3.2 ซึ่งในการวิเคราะห์จะใช้ความยาวคลื่นรังสีเอกซ์ชนิด Cu K α (ความยาวคลื่นเท่ากับ 1.5406 อังสตรอม) แรงดันไฟฟ้า 40 กิโลโวลต์ กระแสไฟฟ้า 40 มิลลิแอมแปร์ อัตราการสแกน 0.02 ดีกรีต่อวินาที และวิเคราะห์มุม 2θ ในช่วงระหว่าง 5 ถึง 80 ดีกรี ในการเตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์เริ่มจากนำสารตัวอย่างใส่ลงบนภาชนะตัวอย่างประมาณ 1 ถึง 2 กรัม หลังจากนั้นกดอัดสารตัวอย่างพร้อมทั้งเกลียวของสารตัวอย่างให้เรียบเสมอกับขอบของภาชนะตัวอย่าง และนำไปประกอบบนแท่นวางตัวอย่างเพื่อนำเข้าสู่เครื่อง X-ray diffractometer และทำการวิเคราะห์ ซึ่งผลการวิเคราะห์ที่ได้จะแสดงรูปแบบ XRD (XRD pattern) ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มสัญญาณ (intensity) กับมุมตกกระทบ (2θ) ของรังสีโดยข้อมูลที่ได้สามารถนำมาคำนวณหาสมบัติของโครงสร้างสารตัวอย่างได้ เช่น ระยะระหว่างระนาบ (d-spacing) ขนาดของหน่วยเซลล์ และขนาดผลึกเฉลี่ย (average crystallite size) เป็นต้น และนอกจากนี้ยังสามารถระบุระบุวัฏภาค (phase) ของสารตัวอย่าง ทำให้ทราบถึงโครงสร้างและลักษณะผลึกของสารตัวอย่างได้



รูปที่ 3.2 เครื่อง X-ray diffractometer ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 Discover [50]

การคำนวณหาสมบัติของโครงสร้างสารตัวอย่างที่ได้จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD

1. ระยะระหว่างระนาบ สามารถคำนวณได้จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ตามกฎหมายของแบรกก์ (Bragg's Law) ดังสมการที่ (3.1)

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

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

2. ขนาดของหน่วยเซลล์แบบลูกบาศก์ (cubic) สามารถคำนวณได้จากข้อมูลระนาบผลึก (crystal plane) ของวัฏภาคที่สนใจ ดังสมการที่ (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 สามารถคำนวณได้จากข้อมูลระนาบผลึกที่สนใจด้วยสมการเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) ดังสมการที่ (3.3)

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

- เมื่อ D_p คือ ขนาดผลึกเฉลี่ย, อังสตรอม (crystallite size, Å)
- K คือ แฟกเตอร์รูปร่าง (shape factor) ในกรณีผลึกทรงลูกบาศก์ มีค่าเท่ากับ 0.94
- β คือ ความกว้างที่ความสูงครึ่งหนึ่งของพีค, เรเดียน (full width at half maximum, radian)

3.4.2 เทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี: X-ray fluorescence spectroscopy (XRF)

วิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อหาสัดส่วนของ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY ทั้งก่อนและหลังการดัดแปรสภาพกรดด้วยวิธีการล้างด้วยสารละลายกรดโดยใช้เทคนิค XRF ใช้เครื่อง X-ray fluorescence Spectrometer ยี่ห้อ Bruker รุ่น S8 Tiger ดังรูป 3.3 ในการเตรียมสารตัวอย่างสำหรับทดสอบเริ่มจากผสมตัวอย่างกับกรดบอริก (boric acid) ที่อัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยน้ำหนัก จากนั้นนำไปอัดให้เป็นแผ่นด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก ซึ่งผิวหน้าของตัวอย่างจะต้องเรียบเสมอกับขอบของถาดรองตัวอย่าง (sample holder) แล้วจึงนำตัวอย่างที่เตรียมนำไปประกอบบนแท่นวางตัวอย่างของภายในเครื่องและทำการวิเคราะห์ภายใต้ภาวะสุญญากาศ โดยผลการวิเคราะห์ที่ได้จะแสดงในลักษณะของเปอร์เซ็นต์มวลของธาตุต่างๆในสารตัวอย่างที่นำไปวิเคราะห์ ซึ่งสามารถนำไปคำนวณเพื่อหาอัตราส่วนโดยโมลของธาตุโดยหารด้วยมวลโมเลกุลของธาตุนั้นๆ



รูปที่ 3.3 แสดงเครื่อง X-ray fluorescence spectrometer ยี่ห้อ Bruker รุ่น S8 Tiger [51]

3.4.3 เทคนิคการวัดการดูดซับ-การคายด้วยแก๊สไนโตรเจน: N_2 adsorption-desorption measurement

การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY ทั้งก่อนและหลังการดัดแปรสภาพกรดด้วยวิธีการล้างด้วยสารละลายกรด สามารถวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการวัดการดูดซับ-การคายด้วยแก๊สไนโตรเจน (N_2 adsorption-desorption measurement) ที่อุณหภูมิเท่ากับ -196 องศาเซลเซียสโดยใช้เครื่อง surface area and porosity analyzer ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น ASAP 2020 ดังรูปที่ 3.4 ในการวิเคราะห์เริ่มจากเตรียมตัวอย่างประมาณ 0.05 กรัม และนำไปไล่ความชื้นและสารระเหยอื่น ๆ ภายใต้สภาวะสุญญากาศด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1.5 ชั่วโมง จากนั้นป้อนแก๊สไนโตรเจนด้วยอัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่อนาที ทำการวัดปริมาณแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับและความดันย่อยที่เปลี่ยนแปลงไป

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้ที่ความดันสัมพัทธ์ (relative pressure, P/P_0) ในช่วง 10^{-7} ถึง 0.3 ข้อมูลที่ได้สามารถนำมาคำนวณพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยวิธี Brunauer-Emmett-Teller (BET)



รูปที่ 3.4 เครื่อง Surface area and porosity analyzer ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น ASAP 2020

3.4.4 เทคนิคการดูดซับทางเคมี: Chemisorption analysis

วิเคราะห์ปริมาณ และความแรงของตำแหน่งกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY ทั้งก่อน และหลังการดัดแปรสภาพกรดด้วยวิธีการล้างด้วยสารละลายกรด โดยใช้เทคนิค temperature-programmed desorption (TPD) ของ NH_3 ใช้เครื่อง chemisorption analyzer ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น AutoChemII 2920 ดังรูป 3.5 ในการวิเคราะห์ความเป็นกรดของ ตัวเร่งปฏิกิริยาจะอาศัยการศึกษาจากการคายแอมโมเนียโดยใช้เทคนิค NH_3 -TPD ในการวิเคราะห์เริ่ม จากเตรียมตัวอย่างประมาณ 0.08 กรัมบรรจุลงในหลอดรูปตัวยู (U-tube) จากนั้นนำหลอดรูปตัวยูที่ บรรจุสารตัวอย่างไปประกอบเข้ากับเตาเผาให้ความร้อนประเภทฝาหอย (clamshell furnace) โดย ในขั้นตอนแรกของการวิเคราะห์จะทำการกำจัดความชื้นและสิ่งเจือปนที่ดูดซับบนพื้นผิวของ สารตัวอย่าง (pre-treatment) ด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมงภายใต้ภาวะแก๊สฮีเลียม จากนั้นลดอุณหภูมิลงมาที่ 50 องศาเซลเซียส และป้อนแก๊ส แอมโมเนียในแก๊สฮีเลียม (10% NH_3 in He) ด้วยอัตราการไหล 10 มิลลิลิตรต่อนาทีเป็นเวลา 30 นาทีเพื่อให้สารตัวอย่างเกิดการดูดซับแก๊สแอมโมเนีย ต่อมาป้อนแก๊สฮีเลียมด้วยอัตราการไหล 50 มิลลิลิตรต่อนาทีเป็นระยะเวลา 30 นาทีเพื่อกำจัดแก๊สแอมโมเนียที่ไม่ถูกดูดซับออกจากระบบ หลังจากนั้นเมื่อระบบคงที่จึงเพิ่มอุณหภูมิของระบบด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อ นาทีจนถึงอุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ซึ่งผลการวิเคราะห์ที่ได้จากเทคนิคนี้จะแสดงในรูปแบบของ การคายแก๊สแอมโมเนีย (NH_3 -TPD profile) ตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นของระบบโดยแสดงเป็นกราฟ ความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณดีเทคเตอร์ชนิด thermal conductivity detector (TCD) กับอุณหภูมิ ซึ่งผลที่ได้สามารถนำไปคำนวณเพื่อหาปริมาณตำแหน่งกรดได้ โดยหาได้จากพื้นที่ใต้พีคด้วย วิธีการแยกพีค (deconvolution) ด้วยโปรแกรม Origin version 8.5 และนำค่าพื้นที่แต่ละพีคไป เทียบกับซีโอไลต์ HUSY ที่ถูกนำมาใช้เป็นสารมาตรฐาน

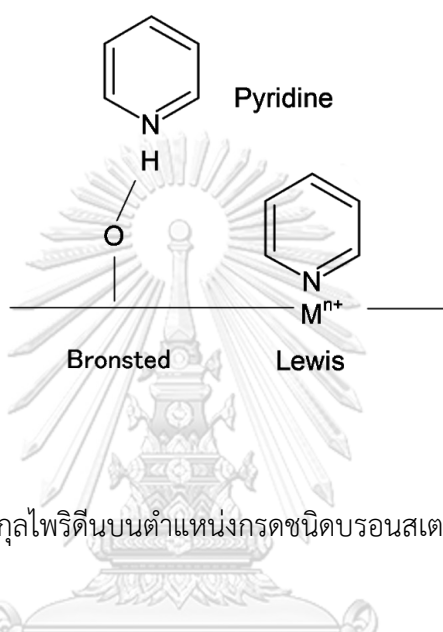


รูปที่ 3.5 เครื่อง Chemisorption analyzer ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น AutoChemII 2920 [52]

3.4.5 เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโคปีของการดูดซับไพริดีน: In situ Fourier transform infrared spectroscopy of pyridine adsorption (In situ FT-IR)

วิเคราะห์ชนิดของกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY ทั้งก่อนและหลังการดัดแปรสภาพกรดด้วยวิธีการล้างด้วยสารละลายกรดด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโคปีของการดูดซับไพริดีน ใช้เครื่อง Fourier transform infrared spectrometer ยี่ห้อ Thermo Fisher Scientific รุ่น Nicolet iS10 ดังรูป 3.7 ในการวิเคราะห์ชนิดของกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยาจะอาศัยการดูรูปแบบการสั่นที่เปลี่ยนแปลงไปของโมเลกุลไพริดีนที่ถูกดูดซับบนตำแหน่งกรดต่างชนิดกัน ได้แก่กรดชนิดบรอนสเตด และกรดชนิดลิวอิส (ดังรูป 3.6) โดยรูปแบบการสั่นที่เปลี่ยนแปลงไปสามารถดูได้จากการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่เลขคลื่น (wavenumber) ที่แตกต่างกัน ในการเตรียมตัวอย่างจะเตรียมโดยอัดขึ้นรูปเป็นแผ่นกลมบางด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก โดยในขั้นตอนแรกของการวิเคราะห์จะทำการกำจัดความชื้นและสิ่งเจือปนที่ดูดซับบนพื้นผิวของสารตัวอย่าง (pre-treatment) ด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นลดอุณหภูมิลงเหลือ 50 องศาเซลเซียสและป้อนไอไพริดีนเพื่อให้สารตัวอย่างเกิดการดูดซับโมเลกุลไพริดีนทิ้งไว้เป็นระยะเวลา 30 นาที และเพิ่มอุณหภูมิเพื่อให้เกิดการคายซับของโมเลกุลไพริดีน (degas) โดยจะศึกษาที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ซึ่งผลการวิเคราะห์ที่ได้จากเทคนิคนี้จะแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง

ความเข้มข้นของการดูดซับกับเลขคลื่น โดยที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1450 cm^{-1} และ 1540 cm^{-1} แสดงถึงตำแหน่งกรดชนิดลิวอิส และกรดชนิดบรอนสเตดตามลำดับ และคำนวณหาปริมาณกรดจากสมการการคำนวณปริมาณกรดชนิดบรอนสเตดและกรดชนิดลิวอิสที่สร้างขึ้นโดยอ้างอิงจากงานวิจัยของ C.A. Emeis [53]



รูปที่ 3.6 การดูดซับโมเลกุลไพริดีนบนตำแหน่งกรดชนิดบรอนสเตด และกรดชนิดลิวอิส [54]



รูปที่ 3.7 เครื่อง Fourier transform infrared spectrometer ยี่ห้อ Thermo Fisher Scientific รุ่น Nicolet iS10 [55]

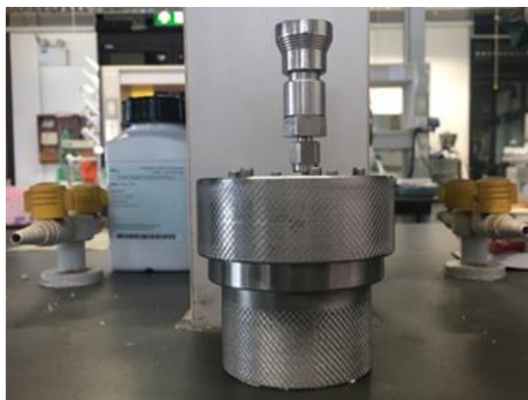
3.4.6 เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี: Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)

ศึกษาหมู่ฟังก์ชันของตำแหน่งกรดชนิดบรอนสเตดและกรดชนิดลิวอิสที่แตกต่างกันของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY ทั้งก่อนและหลังการดัดแปรสภาพกรดด้วยวิธีการล้างด้วยสารละลายกรด ด้วยเทคนิค FT-IR โดยใช้เครื่อง Fourier transform infrared spectrometer ยี่ห้อ Thermo Fisher Scientific รุ่น Nicolet iS10 ดังรูปที่ 3.7 ในการวิเคราะห์ ซึ่งในการเตรียมสารตัวอย่างจะเตรียมโดยอัดขึ้นรูปเป็นแผ่นกลมบางด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก และทำการกำจัดความชื้นและสิ่งเจือปนที่ดูดซับบนพื้นผิวของสารตัวอย่าง (pre-treatment) ด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมงและทำการบั่นที่กผล โดยผลการวิเคราะห์ที่สนใจจะอยู่ในช่วงเลขคลื่นระหว่าง 3300 cm^{-1} ถึง 3800 cm^{-1} ซึ่งเป็นช่วงที่แสดงถึงหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลที่แตกต่างกัน

3.5 การศึกษาการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส

ในการศึกษาการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสทำในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ออตเคลฟ (stainless-steel autoclave) ที่อัดความดันได้ขนาด 50 มิลลิลิตรดังรูป 3.8 พร้อมด้วยแท่งกวนแม่เหล็ก นอกจากนี้การสังเคราะห์ HMF ถูกควบคุมอุณหภูมิด้วยอ่างน้ำมันซิลิโคน และอัดความดัน 10 บาร์ ในการดำเนินปฏิกิริยาจะทำปฏิกิริยาภายใต้ระบบตัวทำละลายแบบสองเฟสระหว่างเตตระไฮโดรฟิวแรนกับน้ำกลั่นที่อัตราส่วน 2:1 โดยปริมาตรรวมทั้งเติมเกลือโซเดียมคลอไรด์ในตัวทำละลายในชั้นน้ำ โดยปัจจัยที่ศึกษาการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสมี่ดังนี้

- ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ HUSY-5.5, HUSY-0.1N-RT, HUSY-0.1N-60, HUSY-0.1N-80, HUSY-0.2N-80, HUSY-0.3N-80 และ HUSY-0.1C-RT
- ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25 และ 0.30 กรัม
- อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ได้แก่ 130, 150, 170, 190 และ 210 องศาเซลเซียส
- เวลาในการทำปฏิกิริยา ได้แก่ 30, 60, 120, 180 และ 240 นาที



รูปที่ 3.8 เครื่องปฏิกรณ์อโตเคลฟ

ขั้นตอนการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส

1. เตรียมสารละลายกลูโคสความเข้มข้น 0.2 M ในน้ำกลั่น 10 มิลลิลิตร, เกลือโซเดียมคลอไรด์ 2.0 กรัม, เตตระไฮโดรฟิวแรน 20 มิลลิลิตร และเติมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY ตามชนิดหรือปริมาณที่ศึกษาลงในเครื่องปฏิกรณ์อโตเคลฟและปิดฝาให้แน่น
2. จากนั้นนำไปอัดแก๊สไนโตรเจนที่ความดัน 10 บาร์ แล้วจึงนำไปกวนด้วยแท่งแม่เหล็กและควบคุมอุณหภูมิด้วยอ่างน้ำมันซิลิโคน
3. เริ่มจับเวลาเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจนถึงอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา และเมื่อครบกำหนดเวลาในการทำปฏิกิริยาให้หยุดปฏิกิริยาโดยนำไปแช่ในอ่างน้ำแข็งเป็นระยะเวลา 30 นาที
4. นำสารผลิตภัณฑ์ที่ได้นำเข้าเครื่องปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารผลิตภัณฑ์
5. แยกเก็บสารผลิตภัณฑ์ออกเป็น 2 ส่วนคือ ผลิตภัณฑ์ในตัวทำละลายชั้นน้ำ และผลิตภัณฑ์ในชั้นตัวทำละลายอินทรีย์ที่ใช้เตตระไฮโดรฟิวแรนเป็นตัวทำละลาย โดยใช้หลอดฉีดยาดูดผลิตภัณฑ์ และกรองด้วยตัวกรอง จากนั้นเก็บผลิตภัณฑ์ลงในขวดเก็บสารตัวอย่างแล้วจึงนำไปแช่ในตู้เย็น

3.6 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์ HMF

ในการวิเคราะห์เพื่อหาค่าประกอบ และปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสจะทำการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง

(High Performance Liquid Chromatography: HPLC) โดยใช้เครื่องยี่ห้อ Shimadzu รุ่น LC-20A ดังรูปที่ 3.9 ผลิตภัณฑ์ในตัวทำละลายน้ำ และผลิตภัณฑ์ในตัวทำละลายอินทรีย์วิเคราะห์โดยใช้คอลัมน์ HPX-87H ของบริษัท Aminex และใช้สารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 5.0 mM เป็นเฟสเคลื่อนที่ (mobile phase) และทำการวิเคราะห์ภายใต้สภาวะอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ที่อัตราการไหลของเฟสเคลื่อนที่เท่ากับ 0.7 มิลลิลิตรต่อนาที โดยดีเทคเตอร์ที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ในตัวทำละลายน้ำ และผลิตภัณฑ์ในตัวทำละลายอินทรีย์ ได้แก่ ดีเทคเตอร์ชนิด RID (RID-10A) และดีเทคเตอร์ชนิด UV/Vis (SPD-10A) ตามลำดับ และผลิตภัณฑ์ที่วิเคราะห์ ได้แก่ กลูโคส, ฟรุกโตส, กรดลิวลินิก, เพอร์ฟิวรัล และ HMF



รูปที่ 3.9 เครื่อง High Performance Liquid Chromatograph ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น LC-20A [56]

ขั้นตอนการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส

1. เตรียมสารมาตรฐานภายใน (internal standard) สำหรับการเตรียมสารตัวอย่างในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส ดังนี้

- 1.1. เตรียมสารละลายเอทิลเมทิลคีโตนความเข้มข้น 0.1 M โดยใช้ น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลาย เพื่อเป็นสารมาตรฐานภายในสำหรับการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ในตัวทำละลายน้ำ
- 1.2. เตรียมสารละลายกรดฟูแรนไดคาร์บอกซิลิกความเข้มข้น 0.02 M โดยใช้ เตตระไฮโดรฟูแรนเป็นตัวทำละลายเพื่อเป็นสารมาตรฐานภายในสำหรับการวิเคราะห์ ผลิตภัณฑ์ในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน
2. นำผลิตภัณฑ์ในตัวทำละลายน้ำมาเจือจาง 10 เท่าด้วยน้ำกลั่น
3. เตรียมสารตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง HPLC
 - 3.1. นำผลิตภัณฑ์ในตัวทำละลายน้ำที่เจือจางแล้วมาผสมกับสารมาตรฐานภายในด้วย อัตราส่วน 8:2 ในขวดปริมาตร 1 มิลลิลิตร
 - 3.2. นำผลิตภัณฑ์ในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรนมาผสมกับสารมาตรฐานภายในด้วย อัตราส่วน 8:2 โดยปริมาตรในขวดปริมาตร 1 มิลลิลิตร
4. เตรียมเฟสเคลื่อนที่สำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC โดยเตรียมสารละลาย กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 5.0 mM ในน้ำกลั่น
5. นำสารตัวอย่างที่เตรียมไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC โดยมีสภาวะการทดสอบดังนี้

ตารางที่ 3.2 สภาวะในการวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยเทคนิค HPLC

Condition	Value
อุณหภูมิ	60 องศาเซลเซียส
อัตราการไหลของเฟสเคลื่อนที่	0.7 มิลลิลิตรต่อนาที
ปริมาตรการฉีดสารตัวอย่าง	10 ไมโครลิตร

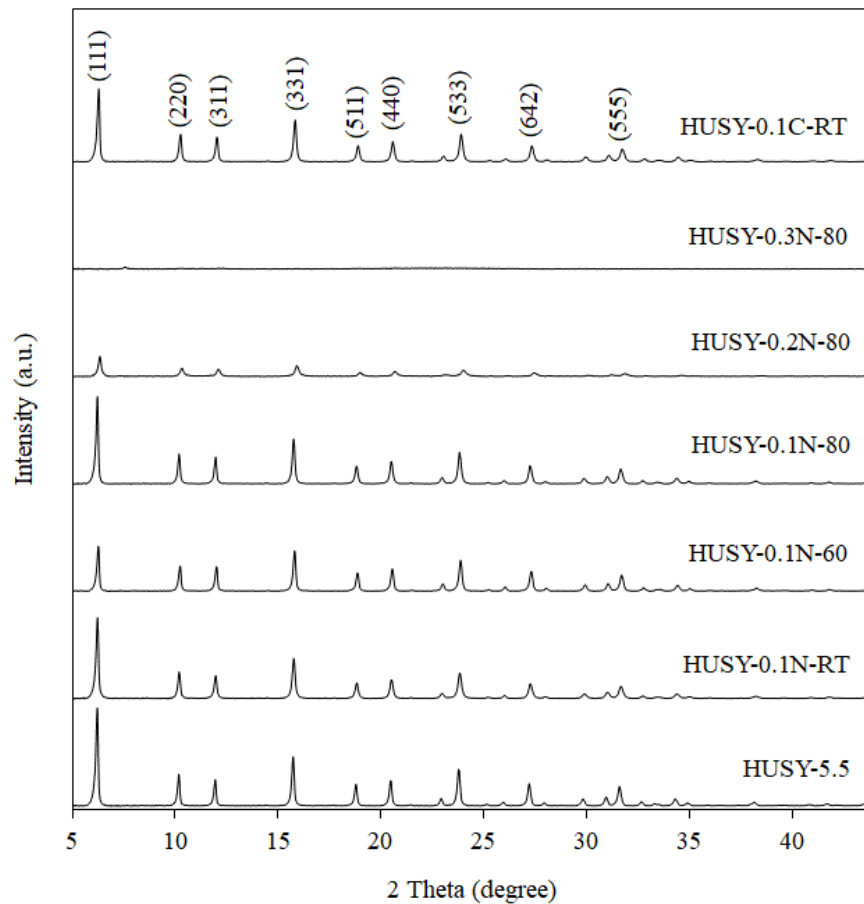
บทที่ 4

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

4.1 สมบัติทางกายภาพและเคมีของซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรด

4.1.1 โครงร่างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้าและซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรด

รูปที่ 4.1 แสดงรูปแบบ XRD ของซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้าและซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรดโดยใช้กรดไนตริก หรือกรดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้นของสารละลายกรด และอุณหภูมิต่างๆ โดยโครงร่างผลึกของซีโอไลต์ HUSY ประกอบไปด้วย 9 พีคหลักที่ตำแหน่ง 2θ ประมาณ 6.2° , 10.2° , 11.9° , 15.7° , 18.8° , 20.5° , 23.8° , 27.2° และ 31.6° ซึ่งแสดงระนาบ (111), (220), (311), (331), (511), (440), (533), (642) และ (555) ตามลำดับ ที่เป็นเอกลักษณ์ของโครงร่างผลึกซีโอไลต์กลุ่มฟูจาไซต์ [57] รูปที่ 4.1 พบว่าซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้า (HUSY-5.5) และซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรดจากการล้างด้วยสารละลายกรดภายใต้สภาวะต่างๆ มีการแสดงรูปแบบ XRD ของโครงร่างผลึกของซีโอไลต์ HUSY ยกเว้น HUSY-0.3N-80 และเมื่อพิจารณาความเข้มพีคของ XRD พบว่า HUSY-0.1N-RT, HUSY-0.1N-60, HUSY-0.1N-80, HUSY-0.2N-80 และ HUSY-0.1C-RT มีความเข้มพีคลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับ HUSY-5.5 แสดงให้เห็นว่ามีการสูญเสียโครงร่างผลึกของซีโอไลต์ ส่วน HUSY-0.3N-80 ไม่ปรากฏรูปแบบ XRD ของโครงร่างผลึกของซีโอไลต์ HUSY แสดงให้เห็นว่ากระบวนการล้างด้วยสารละลายกรดที่ความเข้มข้นสูงส่งผลให้โครงร่างผลึกของซีโอไลต์ HUSY พังทลาย โดยการสูญเสียโครงร่างผลึกของซีโอไลต์เกิดขึ้นพร้อมกับการเกิดโครงสร้างอสัณฐาน เนื่องจากอะลูมิเนียมภายในโครงร่างผลึกของซีโอไลต์ถูกสกัดออกระหว่างกระบวนการล้างด้วยสารละลายกรด [58]



รูปที่ 4.1 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้าและซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรด

ตารางที่ 4.1 แสดงสมบัติของโครงสร้างซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้าและซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรด โดยสัดส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ คำนวณจากสัดส่วนโมลระหว่างซิลิกากับอะลูมินา หน่วยเซลล์ (unit cell) ได้จากการคำนวณโดยใช้กฎของแบรจที่ระนาบผลึก (533) และเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึก (percent crystallinity) คำนวณจากความสัมพันธ์ของความเข้มพีคที่ระนาบผลึก (533) ระหว่างซีโอไลต์ HUSY-5.5 กับซีโอไลต์ HUSY ดัดแปรที่ผ่านการล้างด้วยสารละลายกรดที่สภาวะต่างๆ จากผลในตารางที่ 4.1 พบว่าซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรดมีสัดส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ เพิ่มขึ้นขณะที่ขนาดของหน่วยเซลล์ และเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกมีค่าลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับซีโอไลต์ HUSY-5.5

ตารางที่ 4.1 สมบัติของโครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้าและซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรดซึ่งวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD และ XRF

Catalyst	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio	Unit cell (Å)	Crystallinity (%)
HUSY-5.5	5.6	24.51	100
HUSY-0.1N-RT	7.7	24.46	70.4
HUSY-0.1N-60	7.7	24.47	85.3
HUSY-0.1N-80	7.8	24.48	87.4
HUSY-0.2N-80	13.1	24.27	16.7
HUSY-0.3N-80	64.8	-	-
HUSY-0.1C-RT	7.2	24.38	75.8

เมื่อพิจารณาผลของอุณหภูมิในกระบวนการดัดแปรสภาพกรดของซีโอไลต์ HUSY พบว่าสัดส่วน SiO₂/Al₂O₃ ของทั้ง HUSY-0.1N-RT, HUSY-0.1N-60 และ HUSY-0.1N-80 มีสัดส่วน SiO₂/Al₂O₃ ใกล้เคียงกัน แต่พบว่าหน่วยเซลล์ของ HUSY-0.1N-RT เกิดการหดตัวลง [59] และสูญเสียความเป็นผลึกมากกว่า HUSY-0.1N-60 และ HUSY-0.1N-80 ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่ากระบวนการล้างด้วยสารละลายกรดที่อุณหภูมิห้องทำให้เกิดการสูญเสียโครงสร้างผลึกของซีโอไลต์ HUSY มากกว่ากระบวนการล้างด้วยสารละลายกรดที่อุณหภูมิสูง

เมื่อพิจารณาผลของความเข้มข้นของสารละลายกรดในกระบวนการดัดแปรสภาพกรดของซีโอไลต์ HUSY พบว่าสัดส่วน SiO₂/Al₂O₃ เพิ่มขึ้นเมื่อใช้สารละลายกรดที่มีความเข้มข้นสูงขึ้น นอกจากนี้พบว่าหน่วยเซลล์เกิดการหดตัวลงและสูญเสียความเป็นผลึกอย่างเห็นได้ชัด อย่างไรก็ตามพบว่า HUSY-0.3N-80 ไม่สามารถคำนวณหาขนาดของหน่วยเซลล์และเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกได้เนื่องจากเกิดการพังทลายของโครงสร้างซีโอไลต์ ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าซีโอไลต์ HUSY ดัดแปรที่ผ่านการล้างด้วยสารละลายกรดที่มีความเข้มข้นสูงไม่เพียงแต่เกิดการสกัด EFAL แต่ยังทำให้เกิดการสกัดอะลูมิเนียมภายในโครงข่ายของซีโอไลต์อีกด้วย [58]

เมื่อพิจารณาผลของชนิดสารละลายกรดในกระบวนการดัดแปรสภาพกรดของซีโอไลต์ HUSY พบว่าทั้งสารละลายกรดไนตริกและกรดไฮโดรคลอริกส่งผลให้สัดส่วน SiO₂/Al₂O₃ เพิ่มขึ้น ขณะที่หน่วยเซลล์เกิดการหดตัวลง และเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกมีค่าลดลงเมื่อเทียบกับ HUSY-5.5 อย่างไรก็ตามการใช้สารละลายกรดที่แตกต่างกันส่งผลให้อัตราส่วน SiO₂/Al₂O₃ การหดตัวของหน่วยเซลล์

และเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกมีผลต่างกัน ซึ่งขึ้นอยู่กับกลไกการสกัดอะลูมิเนียมของกรดแต่ละชนิด [60] จากตารางที่ 4.1 พบว่าสัดส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ของซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรดด้วยการล้างด้วยสารละลายกรดไนตริกมีสัดส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่มากกว่าซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรดด้วยการล้างด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก แสดงถึงกระบวนการล้างด้วยสารละลายกรดไนตริกทำให้เกิดการสกัดอะตอมของอะลูมิเนียมได้มากกว่าการล้างด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก เนื่องจากการล้างด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกสามารถส่งผลให้เกิดสารประกอบของอะลูมิเนียม เช่น อะลูมิเนียมคลอโรไฮเดรต (aluminium chlorohydrate, $\text{Al}_n\text{Cl}_{(3n-m)}(\text{OH})_m$) [61] กระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY ส่งผลทำให้ซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรดด้วยการล้างด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกสกัดอะตอมของอะลูมิเนียมได้น้อยกว่าการล้างด้วยสารละลายกรดไนตริก

4.1.2 พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้าและซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรด

ตารางที่ 4.2 แสดงพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้าและซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรด พบว่าซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรด HUSY-0.1N-RT, HUSY-0.1N-80 และ HUSY-0.1C-RT มีพื้นที่ผิวใกล้เคียงกับ HUSY-5.5 เนื่องจากกระบวนการล้างด้วยสารละลายกรดทำให้เกิดการสกัด EFAL ออกจากพื้นผิวของซีโอไลต์ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้น [60] และจากการศึกษาสมบัติทางโครงสร้างของซีโอไลต์ด้วยเทคนิค XRD พบว่าซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรด HUSY-0.1N-RT, HUSY-0.1N-80 และ HUSY-0.1C-RT เกิดการสูญเสียโครงสร้างผลึกของซีโอไลต์เมื่อเปรียบเทียบกับซีโอไลต์ HUSY-5.5 ซึ่งการสูญเสียโครงสร้างผลึกของซีโอไลต์ส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะลดลง [58] ดังนั้นกลไกของกระบวนการล้างด้วยสารละลายกรดดังกล่าวจึงส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะของซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรด HUSY-0.1N-RT, HUSY-0.1N-80 และ HUSY-0.1C-RT มีพื้นที่ผิวจำเพาะเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับซีโอไลต์ HUSY-5.5

ตารางที่ 4.2 พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้าและซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรด

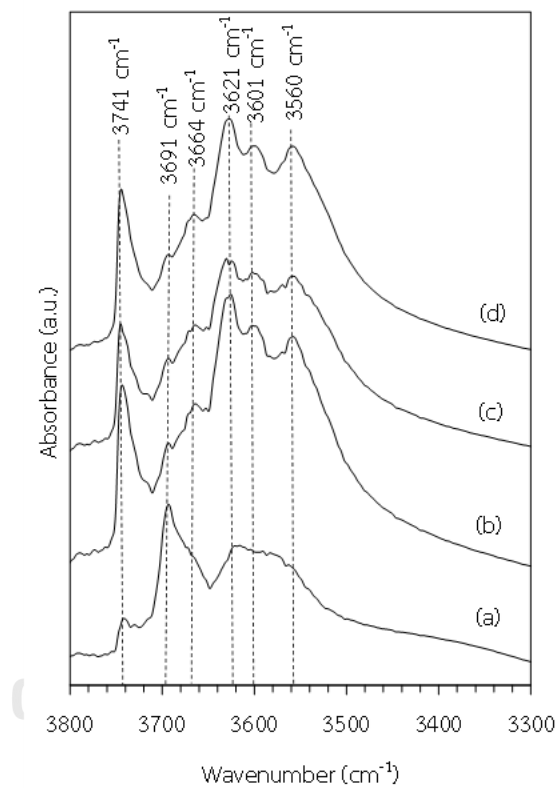
Catalyst	BET surface area (m ² /g)
HUSY-5.5	626
HUSY-0.1N-RT	630
HUSY-0.1N-80	617
HUSY-0.1C-RT	623

4.1.3 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้าและซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรด

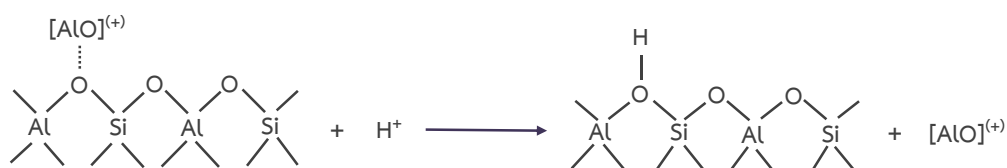
การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้าและซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรดศึกษาในช่วงอินฟราเรดสเปกตรัม 3300 cm⁻¹ ถึง 3800 cm⁻¹ ซึ่งเป็นช่วงที่แสดงเอกลักษณ์ของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล จากรูปที่ 4.2 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้าและซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรด พบว่าซีโอไลต์ HUSY-5.5 ปรากฏแถบ (band) ที่สำคัญทั้งหมด 5 ตำแหน่ง ได้แก่ 3741, 3691, 3621, 3560 และ 3601 cm⁻¹ โดยในช่วง 3730 cm⁻¹ ถึง 3740 cm⁻¹ แสดงเอกลักษณ์การสั่นของพันธะ O-H (O-H stretching) ที่พบในหมู่ซิลานอล (silanol group, Si-OH) ช่วง 3660 cm⁻¹ ถึง 3690 cm⁻¹ แสดงเอกลักษณ์ของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล ของ EFAL ที่แถบ 3620 cm⁻¹ และ 3560 cm⁻¹ แสดงเอกลักษณ์ของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล ของกรดบรอนสเตด (bridging hydroxyl groups, Al(OH)Si) ใน supercage และ sodalite cage ตามลำดับ และที่แถบ 3600 cm⁻¹ เป็นแถบที่บ่งบอกถึง EFAL ที่เกิดการโคออร์ดิเนตกับตำแหน่งกรดชนิดกรดบรอนสเตดใน supercage [62, 63]

เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรด HUSY-0.1N-RT, HUSY-0.1N-80 และ HUSY-0.1C-RT ที่บริเวณแถบ 3691 cm⁻¹ พบว่ามีความเข้มลดลงซึ่งแสดงให้เห็นว่ากระบวนการล้างด้วยสารละลายกรดทำให้เกิดการสกัด EFAL ออกจากซีโอไลต์ HUSY-5.5 นอกจากนี้พบว่าบริเวณแถบที่แสดงเอกลักษณ์ของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของกรดบรอนสเตดใน supercage และ sodalite cage มีความเข้มเพิ่มขึ้นซึ่งเกิดจากกลไกการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่าง EFAL กับโปรตอนของกรดดังรูปที่ 4.3 [64] บริเวณแถบที่แสดงเอกลักษณ์ของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของหมู่ซิลานอลพบว่ามีค่าความเข้มเพิ่มสูงขึ้น แสดงถึงอะลูมิเนียมภายในโครงข่ายของซีโอไลต์ HUSY-5.5 ถูกสกัดออกหลังจากผ่านกระบวนการล้างด้วยสารละลายกรดทำให้เกิดหมู่ซิลานอลดังรูปที่ 4.4 [65] นอกจากนี้ยังพบแถบบริเวณ 3664 cm⁻¹ ที่แสดงเอกลักษณ์ของ

หมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของ EFAL แสดงให้เห็นว่าหลังจากกระบวนการล้างด้วยสารละลายกรดทำให้ EFAL บางส่วนเกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะไปจากเดิม เนื่องจากตำแหน่งกรดชนิดบรอนสเตดบนพื้นผิวของซีโอไลต์เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) กับ EFAL แบบคลัสเตอร์อะลูมินาสามารถเกิดเป็น EFAL ประจุบวก (cationic species) [66] และยังพบแถบที่แสดงเอกลักษณ์ของ EFAL ที่เกิดการโคออร์ดิเนตกับตำแหน่งกรดชนิดบรอนสเตดใน supercage แสดงให้เห็นว่ายังคงมี EFAL บนพื้นผิวของซีโอไลต์หลังจากกระบวนการล้างด้วยสารละลายกรด



รูปที่ 4.2 อินฟราเรดสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) HUSY-5.5, (b) HUSY-0.1N-RT, (c) HUSY-0.1N-80, และ (d) HUSY-0.1C-RT ในช่วงการสั่นของพันธะ O-H



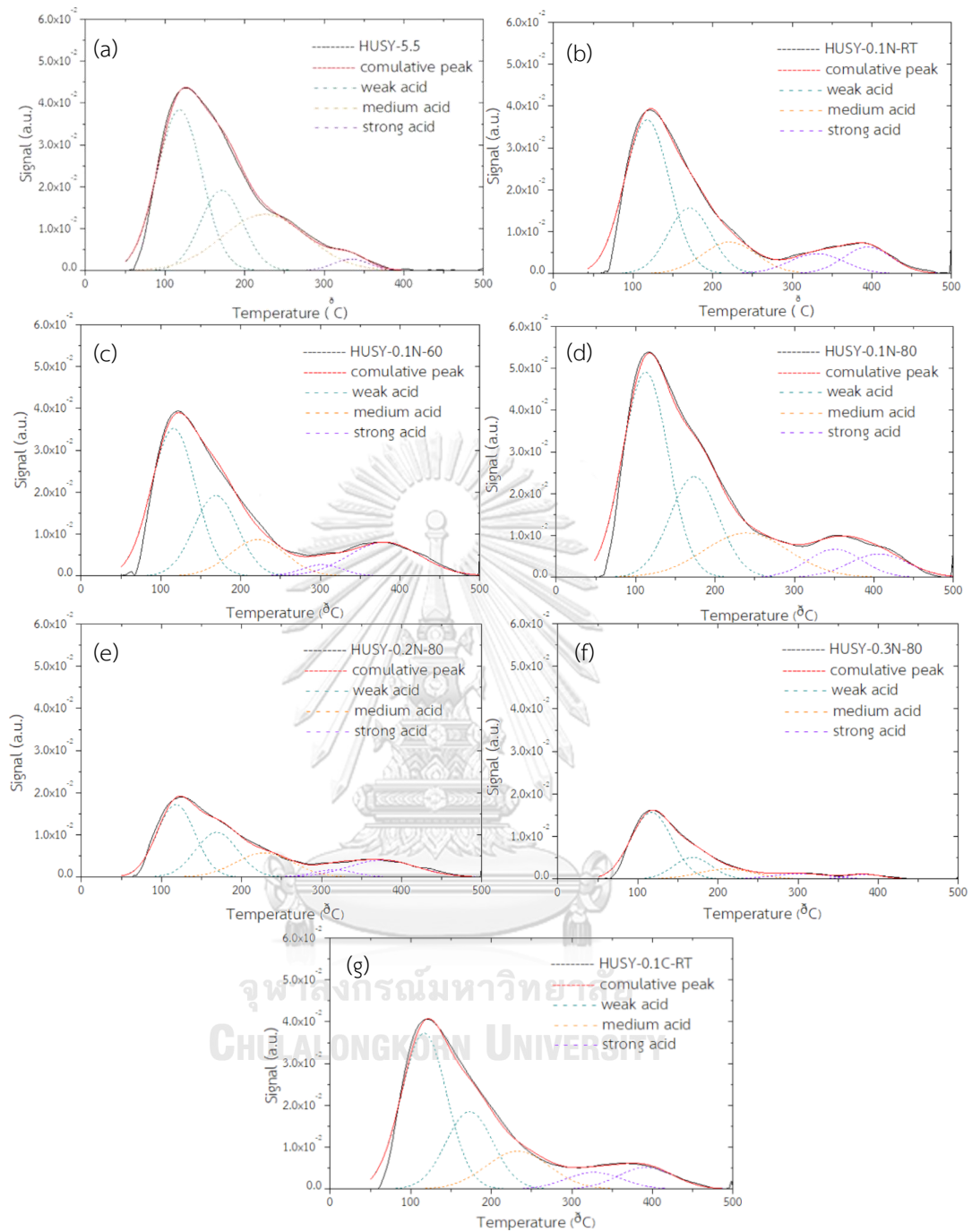
รูปที่ 4.3 กลไกการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่าง EFAL กับโปรตอนของกรด



รูปที่ 4.4 การเกิดหมู่ไฮดรอกซิลของซีโอไลต์ผ่านกระบวนการล้างด้วยสารละลายกรด

4.1.4 สมบัติความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้าและซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรด

รูปที่ 4.5 แสดงโปรไฟล์ NH_3 -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้าและซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรด โดยตำแหน่งกรดที่เกี่ยวข้องจะแสดงพีคการคาย NH_3 ในช่วงอุณหภูมิ 50-500 องศาเซลเซียส เมื่อทำการแยก (deconvolution) พีคการคาย NH_3 ด้วยโปรแกรม Origin เวอร์ชัน 8.5 สามารถแบ่งออกเป็น 3 ช่วงอุณหภูมิ ดังนี้ ช่วงอุณหภูมิ 50-200 องศาเซลเซียส แสดงความแรงกรดอ่อน (weak acid sites), ช่วงอุณหภูมิ 200-300 องศาเซลเซียส แสดงความแรงของกรดปานกลาง (medium acid sites) และ ช่วงอุณหภูมิ 300-500 องศาเซลเซียส แสดงความแรงของกรดแก่ (strong acid sites)



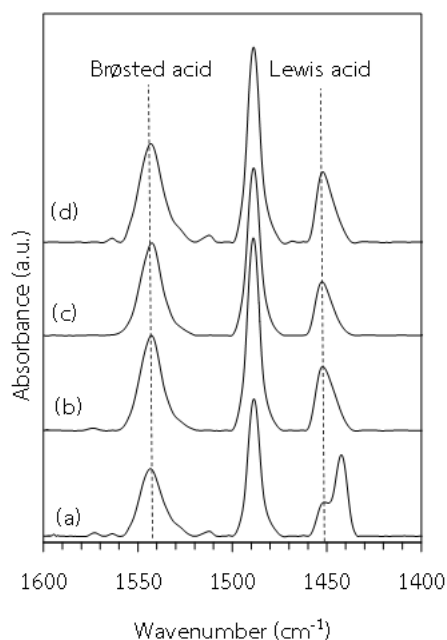
รูปที่ 4.5 โปรไฟล์ NH_3 -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้า และซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรด (a) HUSY-5.5, (b) HUSY-0.1N-RT, (c) HUSY-0.1N-60, (d) HUSY-0.1N-80, (e) HUSY-0.2N-80, (f) HUSY-0.3N-80 และ (g) HUSY-0.1C-RT

ตารางที่ 4.3 ปริมาณตำแหน่งกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้าและซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรดที่คำนวณได้ในแต่ละช่วงอุณหภูมิ พบว่าปริมาณกรดรวมของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรดมีแนวโน้มลดลงยกเว้น HUSY-0.1N-80 พิจารณาสัดส่วนของปริมาณตำแหน่งกรดอ่อน พบว่าซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรดมีสัดส่วนของปริมาณตำแหน่งกรดอ่อนที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากอะลูมิเนียมภายในโครงข่ายของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY-5.5 ถูกสกัดออกหลังจากผ่านกระบวนการล้างด้วยสารละลายกรดทำให้เกิดหมู่ไฮดรอกซิล (กรดอ่อน) เพิ่มมากขึ้น สัดส่วนของปริมาณตำแหน่งกรดกลางมีแนวโน้มลดลงหลังจากผ่านกระบวนการล้างด้วยสารละลายกรด ดังนั้นจึงคาดว่าสัดส่วนของปริมาณตำแหน่งกรดกลางมีความสัมพันธ์กับอะลูมิเนียมภายในโครงข่ายของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ สัดส่วนของปริมาณตำแหน่งกรดแก่มีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากเกิดกลไกการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่าง EFAL กับโปรตอนของสารละลายกรด [64] ระหว่างกระบวนการล้างด้วยสารละลายกรด ส่งผลทำให้เกิดตำแหน่ง bridging hydroxyl group ที่แสดงสภาพกรดชนิดบรอนสเตดเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม EFAL ที่พบในซีโอไลต์ HUSY นั้นมีโครงสร้างทางเคมีที่หลากหลายจึงมีช่วงความแรงกรดที่กว้าง [42] ดังนั้นจึงไม่สามารถจำแนกความแรงกรดของ EFAL ได้ด้วยเทคนิค HN_3 -TPD เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรด HUSY-0.2N-80 และ HUSY-0.3N-80 พบว่าการใช้สารละลายกรดที่ความเข้มข้นสูงส่งผลให้สภาพกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY ลดลงอย่างเห็นได้ชัด

ตารางที่ 4.3 ปริมาณกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้าและซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรดซึ่งวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $\text{NH}_3\text{-TPD}$

Catalyst	Weak acid sites		Medium acid sites		Strong acid sites		Total acidity mmol/g
	mmol/g	%	mmol/g	%	mmol/g	%	
	HUSY-5.5	0.70	67.6	0.29	28.3	0.04	
HUSY-0.1N-RT	0.63	70.4	0.11	12.4	0.15	17.2	0.90
HUSY-0.1N-60	0.65	67.3	0.13	13.5	0.18	19.1	0.96
HUSY-0.1N-80	0.92	68.0	0.24	18.0	0.19	14.0	1.36
HUSY-0.2N-80	0.34	69.8	0.05	10.8	0.09	18.7	0.48
HUSY-0.3N-80	0.23	80.3	0.03	10.3	0.03	9.4	0.29
HUSY-0.1C-RT	0.69	70.1	0.15	15.8	0.14	14.1	0.98

รูปที่ 4.6 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของไพริดีนที่ดูดซับบนตำแหน่งกรดชนิดบรอนสเตดและกรดชนิดลิวอิสที่อุณหภูมิการคายไพริดีนที่ 100 องศาเซลเซียสของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้าและซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรด HUSY-5.5, HUSY-0.1N-RT, HUSY-0.1N-80 และ HUSY-0.1C-RT ศึกษาการดูดซับไพริดีน (pyridine adsorption) และวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางเคมีของโมเลกุลไพริดีนด้วย Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) โดยแถบ 1452 cm^{-1} แสดงถึงไพริดีนที่ดูดซับบนตำแหน่งกรดชนิดลิวอิสและแถบ 1543 cm^{-1} แสดงถึงไพริดีนที่ดูดซับบนตำแหน่งกรดชนิดบรอนสเตด [62] จากรูปที่ 4.4 พบว่าความเข้มแถบของตำแหน่งกรดทั้งสองชนิดมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นหลังจากการดัดแปรสภาพกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY-5.5 โดยผลคำนวณปริมาณกรดชนิดลิวอิสและกรดชนิดบรอนสเตดของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้าและซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรดแสดงในตารางที่ 4.4



รูปที่ 4.6 อินฟราเรดสเปกตรัมของไพริดีนที่ดูดซับบนตำแหน่งกรดชนิดบรอนสเตดและกรดชนิดลิวอิส ที่อุณหภูมิการคายไพริดีนที่ 100 องศาเซลเซียสของตัวเร่ง (a) HUSY-5.5, (b) HUSY-0.1N-RT, (c) HUSY-0.1N-80 และ (d) HUSY-0.1C-RT

ตารางที่ 4.4 แสดงปริมาณตำแหน่งกรด และสัดส่วนระหว่างตำแหน่งกรดชนิดบรอนสเตด และกรดชนิดลิวอิสบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้าและซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรดด้วยเทคนิคการดูดซับไพริดีน และวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางเคมีของโมเลกุลไพริดีนด้วยเทคนิค FT-IR โดยทำการศึกษาที่อุณหภูมิการคายไพริดีนที่ 100 องศาเซลเซียส พบว่าซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรดมีปริมาณตำแหน่งกรดชนิดบรอนสเตด และกรดชนิดลิวอิสเพิ่มขึ้น เนื่องจากเกิดกลไกการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างโปรตอนของกรดกับ EFAL ระหว่างกระบวนการล้างด้วยสารละลายกรดทำให้เกิดตำแหน่งเกิดตำแหน่ง bridging hydroxyl group ที่แสดงสภาพกรดชนิดบรอนสเตด ดังนั้นจึงทำให้มีปริมาณของตำแหน่งกรดชนิดบรอนสเตดเพิ่มขึ้น นอกจากนี้กระบวนการล้างด้วยสารละลายกรดสามารถสกัดอะลูมิเนียมที่ถูกสกัดออกจากโครงข่ายของซีโอไลต์เกิดเป็น EFAL [42] หรือตำแหน่งกรดชนิดบรอนสเตดบนพื้นผิวของซีโอไลต์เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับ EFAL แบบคลัสเตอร์อะลูมินาสามารถเกิดเป็น EFAL ที่มีขนาดอนุภาคเล็กลง หรือเกิดเป็น EFAL ประจุบวก [66] ส่งผลให้ปริมาณของตำแหน่งกรดชนิดลิวอิสเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 4.4 ปริมาณตำแหน่งกรด และสัดส่วนระหว่างตำแหน่งกรดบรอนสเตดและกรดลิวอิสบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้าและซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรด

Catalyst	Brønsted acid sites (mmol/g)	Lewis acid sites (mmol/g)	B/L ratio
HUSY-5.5	0.29	0.07	4.14
HUSY-0.1N-RT	0.40	0.13	3.08
HUSY-0.1N-80	0.38	0.12	3.17
HUSY-0.1C-RT	0.44	0.14	3.14

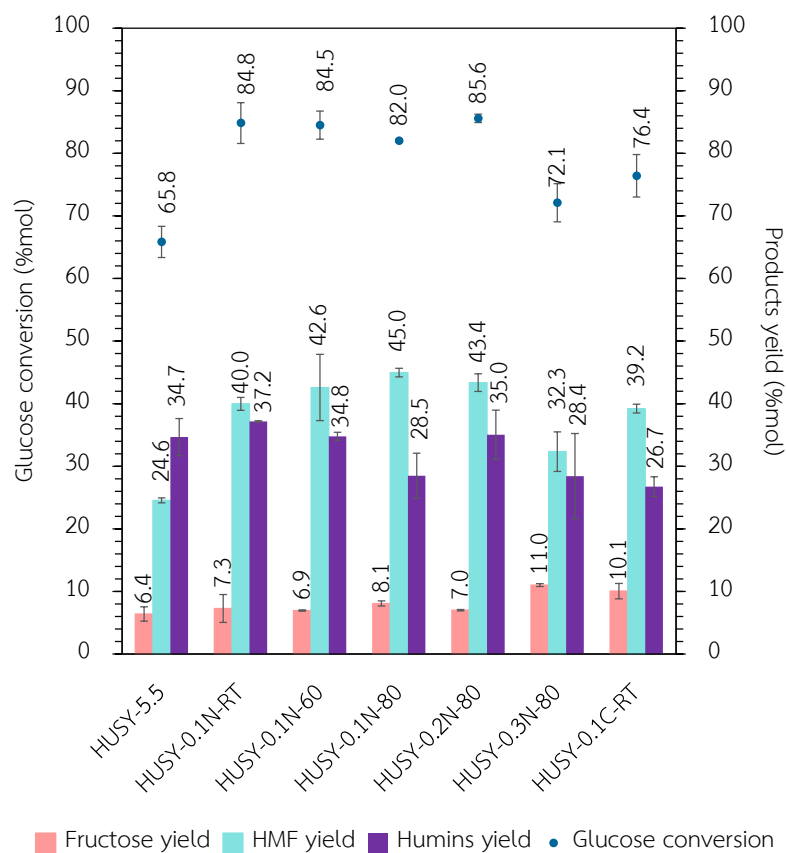
4.2 การสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY

4.2.1 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้า และซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรดที่สถานะต่างๆ

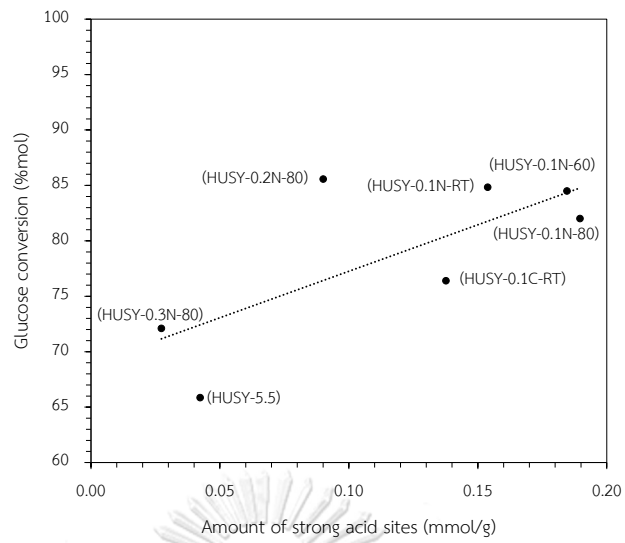
รูปที่ 4.7 แสดงตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้าและซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรดที่สถานะต่างๆต่อการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสภายใต้ระบบตัวทำละลาย 2 เฟสระหว่าง THF กับสารละลายน้ำเกลือโซเดียมคลอไรด์ที่อัตราส่วน 2:1 โดยปริมาตร โดยใช้สารละลายกลูโคสความเข้มข้น 0.2 M เป็นสารตั้งต้น ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัม ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียสเป็นระยะเวลา 180 นาที และอัดความดันแก๊สไนโตรเจน 10 บาร์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรดให้การเปลี่ยนของกลูโคส (glucose conversion) และผลได้ของ HMF (HMF yield) เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY-5.5 แม้ว่าจากผล NH₃-TPD ที่ตั้งแสดงในตารางที่ 4.3 แสดงให้เห็นว่าปริมาณกรดรวมของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรดมีแนวโน้มลดลงยกเว้นตัวเร่งปฏิกิริยา HUSY-0.1N-80 เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณตำแหน่งกรดแก่ของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้าและซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรดที่สถานะต่างๆที่ได้จากการคำนวณจากผล NH₃-TPD กับการเปลี่ยนของกลูโคสในรูปที่ 4.8 พบว่าการเปลี่ยนของกลูโคสมิแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณตำแหน่งกรดแก่ของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรดเพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณตำแหน่งกรดชนิดลิวอิสและกรดชนิดบรอนสเตดของที่ได้จากการคำนวณจากผล In situ FT-IR ของการดูดซับไพริดีนที่กับผลได้ของ HMF ดังรูปที่ 4.9 และรูปที่ 4.10 ตามลำดับ ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรดมีปริมาณตำแหน่งกรดชนิดบรอนสเตดและกรดชนิดลิวอิสเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับซีโอไลต์ HUSY-5.5 ส่งผลให้ผลได้ของ HMF เพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับซีโอไลต์ HUSY-5.5 ความสัมพันธ์

ระหว่างปริมาณตำแหน่งกรดชนิดลิวอิสกับผลได้ของ HMF ในรูปที่ 4.9 พบว่าปริมาณตำแหน่งกรดชนิดลิวอิสที่เพิ่มขึ้นในตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรดส่งผลให้ผลได้ของ HMF เพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของปริมาณตำแหน่งกรดชนิดลิวอิสส่งเสริมขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของกลูโคสไปเป็นฟรุกโตสทำให้มีปริมาณฟรุกโตสที่สามารถเปลี่ยนไปเป็น HMF เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามปริมาณตำแหน่งกรดชนิดลิวอิสที่มากเกินไปส่งผลให้ผลได้ของ HMF มีแนวโน้มลดลง เนื่องจากกรดชนิดลิวอิสไม่เพียงแต่ส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน แต่ยังสามารถส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาโอลิโกเมอไรเซชันของกลูโคส, ฟรุกโตส หรือ HMF เกิดเป็นฮิวมินส่งผลให้ผลได้ของ HMF ลดลง พิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณตำแหน่งกรดชนิดบรอนสเตดกับผลได้ของ HMF ในรูปที่ 4.10 พบว่าปริมาณตำแหน่งกรดชนิดบรอนสเตดที่เพิ่มขึ้นในตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรดส่งผลให้ผลได้ของ HMF เพิ่มขึ้น เนื่องจากกรดชนิดบรอนสเตดส่งเสริมขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของฟรุกโตสไปเป็น HMF อย่างไรก็ตามปริมาณตำแหน่งกรดชนิดบรอนสเตดที่มากเกินไปส่งผลให้ผลได้ของ HMF ลดลง แต่จากผลการทดลองพบว่าการเกิดผลได้ของเฟอร์ริวัลน้อยกว่า 1.0% และไม่พบการเกิดกรดลิวลินิก และจากงานวิจัยของ Shi และคณะ [67] พบว่ากรดชนิดบรอนสเตดสามารถส่งเสริมการเกิดฮิวมินได้เช่นกันส่งผลให้ผลได้ของ HMF ลดลง ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรดสามารถส่งเสริมให้ผลได้ของ HMF ที่สูงกว่าซีโอไลต์ HUSY-5.5 อย่างไรก็ตามสัดส่วนระหว่างตำแหน่งกรดชนิดบรอนสเตดและกรดชนิดลิวอิส (B/L ratio) เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่สำคัญในการกำหนดผลได้ HMF หรือลดการเกิดผลิตภัณฑ์พลอยได้ [8] ซึ่งจากผลข้างต้นพบว่า HUSY-0.1N-80 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลได้ของ HMF สูงที่สุดโดยมีค่า B/L ratio เท่ากับ 3.17

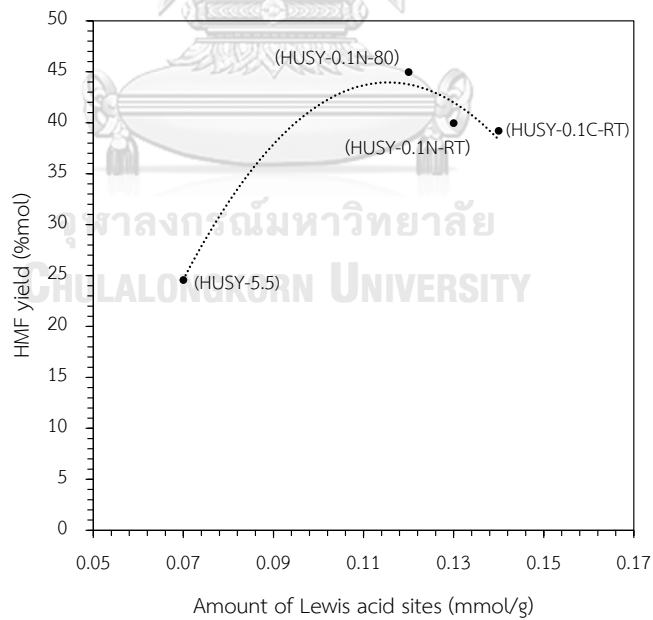
เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรด พบว่าผลได้ของ HMF สูงที่สุดเท่ากับ 45.0% โดยการเปลี่ยนของกลูโคสเท่ากับ 82.0% เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา HUSY-0.1N-80 โดยจากผลการทดลองข้างต้นสรุปได้ว่าการดัดแปรสภาพกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์เกรดการค้า HUSY-5.5 ด้วยวิธีการล้างด้วยสารละลายกรดสามารถปรับปรุงสภาพกรดของซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้าได้ และส่งผลให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสดีขึ้น



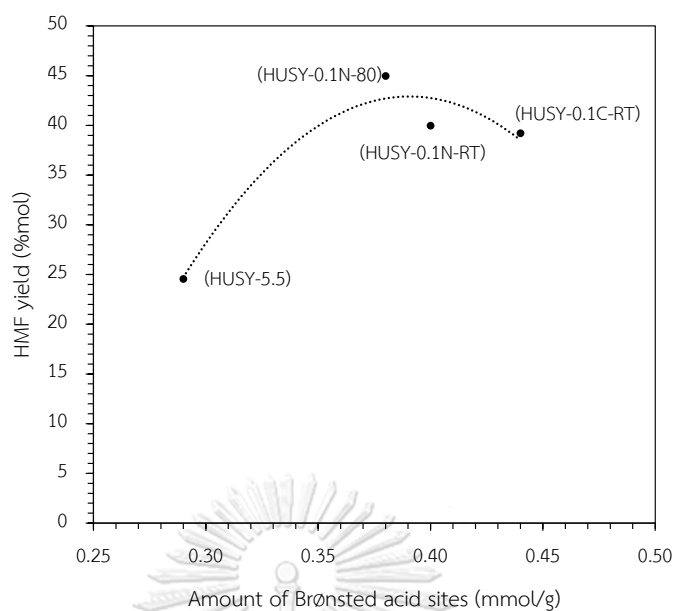
รูปที่ 4.7 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาไฮไลต์ HUSY เกรดการค้าและซีไฮไลต์ HUSY ผ่านการดัดแปรสภาพกรดที่สภาวะต่างๆต่อการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส สภาวะการทำปฏิกิริยา: ตัวทำละลาย THF กับสารละลายน้ำเกลือโซเดียมคลอไรด์ที่อัตราส่วน 2:1 โดยปริมาตร; ความเข้มข้นของสารละลายกลูโคส 0.2 M ; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัม; อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส; เวลา 180 นาที; ความดันแก๊สไนโตรเจน 10 บาร์



รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณตำแหน่งกรดแก่ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค NH_3 -TPD กับการเปลี่ยนของกลูโคส



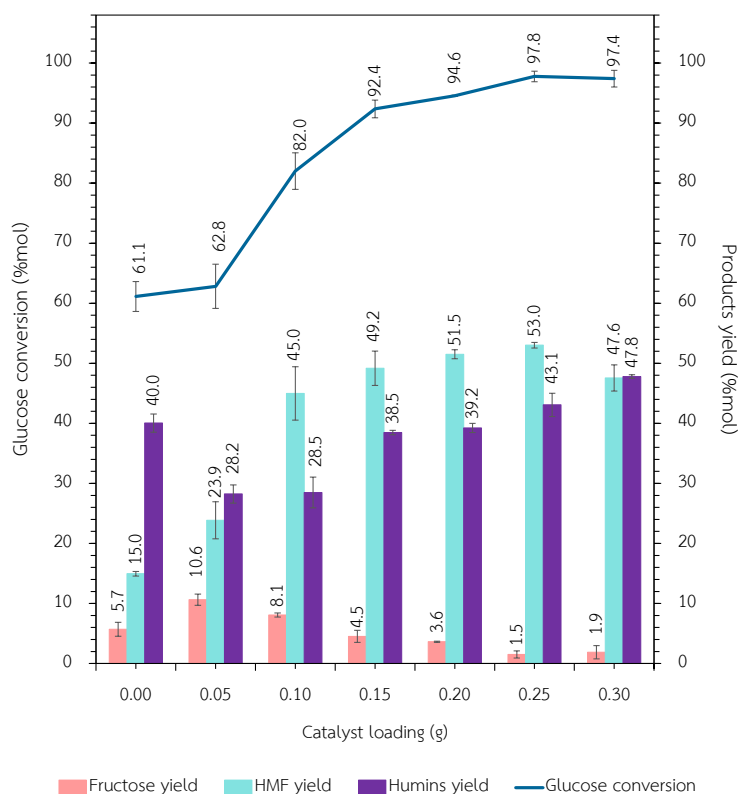
รูปที่ 4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณตำแหน่งกรดชนิดลิวอิสที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค In situ FT-IR ของการดูดซับไพริดีนกับผลได้ของ HMF



รูปที่ 4.10 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณตำแหน่งกรดชนิดบรอนสเตดที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค In situ FT-IR ของการดูดซับไพรีดีนกับผลได้ของ HMF

4.2.2 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส

รูปที่ 4.11 แสดงผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY-0.1N-80 ต่อปฏิกิริยาการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส โดยศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.0 ถึง 0.3 กรัม ภายใต้สภาวะระบบตัวทำละลาย 2 เฟสระหว่าง THF กับสารละลายน้ำเกลือโซเดียมคลอไรด์ที่อัตราส่วน 2:1 โดยปริมาตร โดยใช้สารละลายกลูโคสความเข้มข้น 0.2 M เป็นสารตั้งต้น ศึกษาที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียสเป็นระยะเวลา 180 นาที และอัดความดันแก๊สไนโตรเจน 10 บาร์ จากผลในรูปที่ 4.11 พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้การเปลี่ยนของกลูโคสมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น ในขณะที่ผลได้ของ HMF เพิ่มขึ้นถึง 53.0% เมื่อเพิ่มปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาจนถึง 0.25 กรัม แต่เมื่อเพิ่มปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาไปจนถึง 0.30 กรัมผลได้ของ HMF กลับลดลงเหลือ 47.6% ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่ต้องการหรือเกิดปฏิกิริยาโอลิโกเมอร์เซชันของน้ำตาลเกิดเป็นอิวมินเมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่สูงเกินไป ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY-0.1N-80 ปริมาณ 0.25 กรัมจึงเป็นปริมาณที่ทำให้ได้ผลได้ของ HMF สูงที่สุดเท่ากับ 53.0% โดยมีการเปลี่ยนของกลูโคสอยู่ที่ 97.8% และนำผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY-0.1N-80 ที่ 0.25 กรัมไปศึกษาผลของอุณหภูมิ และเวลาต่อปฏิกิริยาการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสต่อไป

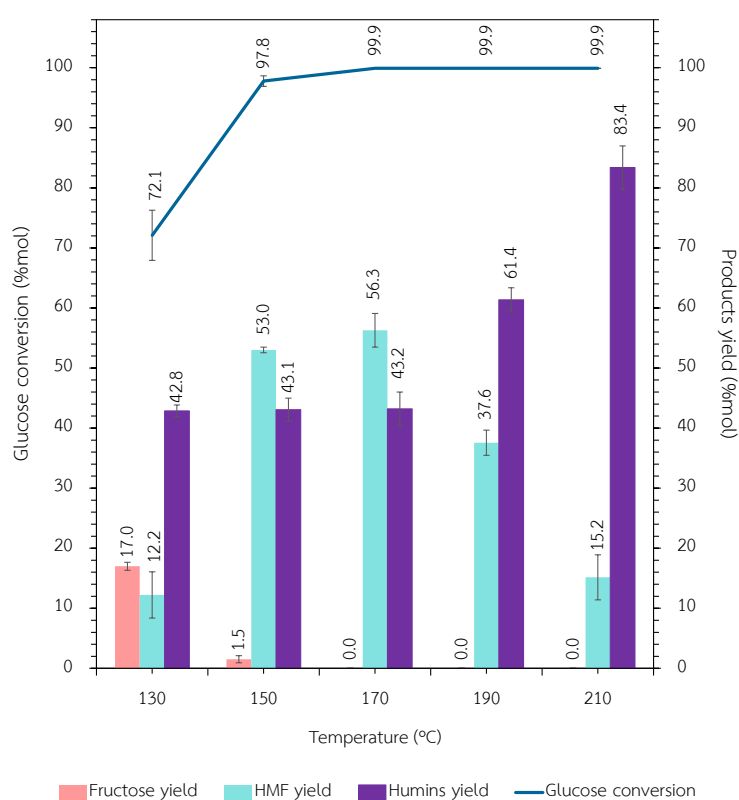


รูปที่ 4.11 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY-0.1N-80 ต่อการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส สภาวะการทำปฏิกิริยา: ตัวทำละลาย THF กับสารละลายน้ำเกลือโซเดียมคลอไรด์ที่อัตราส่วน 2:1 โดยปริมาตร; ความเข้มข้นของสารละลายกลูโคส 0.2 M ; อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส; เวลา 180 นาที; ความดันแก๊สไนโตรเจน 10 บาร์

4.2.3 ผลของอุณหภูมิในการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส

รูปที่ 4.12 แสดงผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อปฏิกิริยาการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส โดยศึกษาผลของอุณหภูมิในช่วง 130 ถึง 210 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะระบบตัวทำละลาย 2 เฟส ระหว่าง THF กับสารละลายน้ำเกลือโซเดียมคลอไรด์ที่อัตราส่วน 2:1 โดยปริมาตร โดยใช้สารละลายกลูโคสความเข้มข้น 0.2 M เป็นสารตั้งต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY-0.1N-80 ปริมาณ 0.25 กรัม ระยะเวลาการสังเคราะห์ 180 นาที และอัดความดันแก๊สไนโตรเจน 10 บาร์ โดยจากผลการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นส่งผลต่อการเปลี่ยนของกลูโคสเพิ่มสูงขึ้น ในขณะที่ผลได้ของ HMF เพิ่มสูงขึ้นถึง 56.3% เมื่ออุณหภูมิเพิ่มถึง 170 องศาเซลเซียส แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงกว่า 170 องศาเซลเซียสพบว่าผลได้ของ HMF กลับมีแนวโน้มลดลง เนื่องจากเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นส่งผลให้

เกิดผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการเพิ่มขึ้นโดยเฉพาะการเกิดฮิวมิน โดยนอกจากตัวเร่งปฏิกิริยากรดชนิดลิวอิสสามารถส่งเสริมปฏิกิริยาโอลิโกเมโรเซชันของกลูโคส, ฟรุคโตส และ HMF ไปเป็นฮิวมัน ยังพบว่าฮิวมินสามารถเกิดได้ดีที่อุณหภูมิที่สูงได้เช่นกัน [48] ดังนั้นจากผลการทดลองพบว่าอุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสที่ทำให้มีผลได้ HMF สูงที่สุดเท่ากับ 56.3% โดยมีการเปลี่ยนของกลูโคสที่ 99.9% ดังนั้นที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสจึงเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมเพื่อนำไปศึกษาผลของเวลาในการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสต่อไป

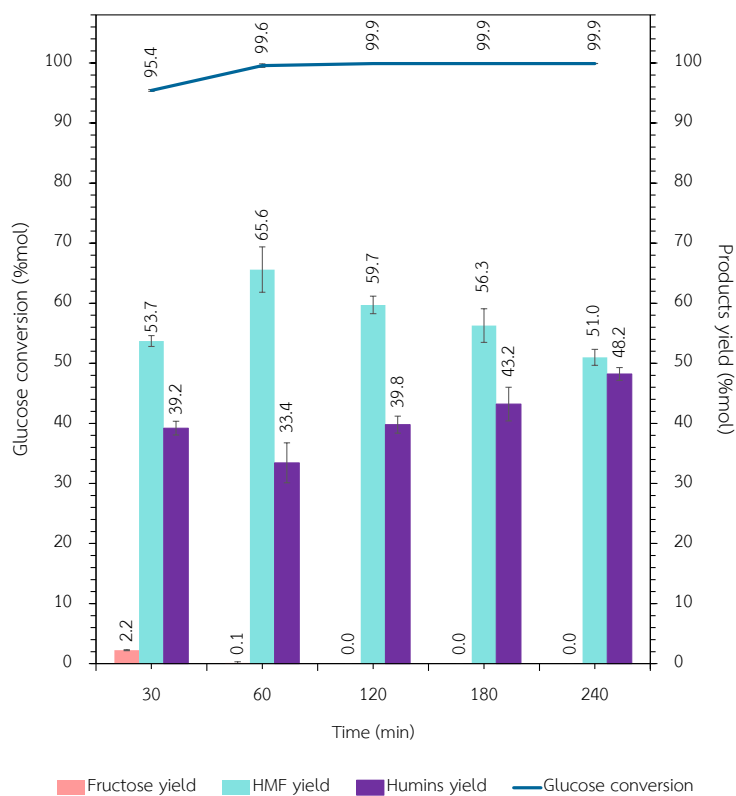


รูปที่ 4.12 ผลของอุณหภูมิที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส สภาวะการทำปฏิกิริยา: ตัวทำละลาย THF กับสารละลายน้ำเกลือโซเดียมคลอไรด์ที่อัตราส่วน 2:1 โดยปริมาตร; ความเข้มข้นของสารละลายกลูโคส 0.2 M ; ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY-0.1N-80 ปริมาณ 0.25 กรัม; เวลา 180 นาที; ความดันแก๊สไนโตรเจน 10 บาร์

4.2.4 ผลของเวลาในการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส

รูปที่ 4.13 แสดงผลของเวลาที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส โดยศึกษาผลของเวลาในช่วง 30 ถึง 240 นาที ภายใต้สภาวะระบบตัวทำละลาย 2 เฟสระหว่าง THF กับสารละลายน้ำเกลือโซเดียมคลอไรด์ที่อัตราส่วน 2:1 โดยปริมาตร โดยใช้สารละลายกลูโคสความเข้มข้น 0.2 M เป็นสารตั้งต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY-0.1N-80 ปริมาณ 0.25 กรัม อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส และความดันแก๊สไนโตรเจน 10 บาร์ จากผลการทดลองพบว่าเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นส่งผลให้การเปลี่ยนของกลูโคสเพิ่มสูงขึ้น และพบว่าผลได้ของ HMF เพิ่มขึ้นสูงที่สุดเท่ากับ 65.6% เมื่อเวลาเพิ่มขึ้นถึง 60 แต่เมื่อเวลาการสังเคราะห์มากกว่า 60 นาทีพบว่าผลได้ของ HMF กลับมีแนวโน้มลดลง แสดงถึงการเกิดผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่ไม่ต้องการ โดยพบว่าเมื่อเวลาการสังเคราะห์เพิ่มขึ้นส่งผลให้เกิดผลได้ของฮิวมินเพิ่มมากขึ้น ดังนั้นจากผลการทดลองที่ระยะเวลาการสังเคราะห์ HMF 60 นาทีทำให้ได้ผลได้ HMF สูงที่สุดเท่ากับ 65.6% โดยมีการเปลี่ยนของกลูโคสที่ 99.6%

การศึกษาเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสสามารถสรุปได้ว่าการสังเคราะห์ HMF ที่สภาวะอุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสเป็นระยะเวลา 60 นาที โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY-0.1N-80 ปริมาณ 0.25 กรัมเป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุดโดยมีการเปลี่ยนของกลูโคส และผลได้ของ HMF เท่ากับ 99.6% และ 65.6% ตามลำดับ



รูปที่ 4.13 ผลของเวลาที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส สภาวะการทำปฏิกิริยา: ตัวทำละลาย THF กับสารละลายน้ำเกลือโซเดียมคลอไรด์ที่อัตราส่วน 2:1 โดยปริมาตร; ความเข้มข้นของสารละลายกลูโคส 0.2 M ; ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY-0.1N-80 ปริมาณ 0.25 กรัม; อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส; ความดันแก๊สไนโตรเจน 10 บาร์

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ศึกษาสมบัติทางกายภาพ และทางเคมีของการตัดแปรสภาพกรดของซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้าผ่านการล้างด้วยสารละลายกรด เพื่อนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส จากผลการวิจัยสามารถสรุปผลได้ ดังนี้

1. การตัดแปรสภาพกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้าด้วยวิธีการล้างด้วยสารละลายกรดที่สภาวะต่างๆ พบว่าผลของความเข้มข้นของสารละลายกรด อุณหภูมิ และชนิดสารละลายกรดที่ใช้ ส่งผลให้ปริมาณอะลูมิเนียมในซีโอไลต์ HUSY ลดลง พร้อมกับเกิดการสูญเสียโครงสร้างผลึกซีโอไลต์

2. การตัดแปรสภาพกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้าด้วยวิธีการล้างด้วยสารละลายกรดที่สภาวะต่างๆ พบว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY-0.1N-RT, HUSY-0.1N-80 และ HUSY-0.1C-RT มีการเปลี่ยนแปลงพื้นที่ผิวจำเพาะเพียงเล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับซีโอไลต์ HUSY-5.5

3. จากการศึกษาหมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการแปรสภาพกรดมีหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของ EFAL ลดลง ในขณะที่หมู่ไซลานอล, หมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของกรดบรอนสเตดใน supercage และ sodalite cage และหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของกรดบรอนสเตดที่เกิดการโคออร์ดิเนตกับ EFAL เพิ่มขึ้น

4. ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการตัดแปรสภาพกรด พบว่าปริมาณกรดรวมมีแนวโน้มลดลงยกเว้น HUSY-0.1N-80 สัดส่วนของปริมาณกรดอ่อนและกรดแก่มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ขณะที่สัดส่วนของปริมาณกรดกลางลดลง

5. จากการวิเคราะห์ตำแหน่งกรดชนิดบรอนสเตดและกรดชนิดลิวอิสของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้า และซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการแปรสภาพกรด พบทั้งตำแหน่งกรดชนิดบรอนสเตดและกรดชนิดลิวอิส และพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการตัดแปรสภาพกรด มีปริมาณของตำแหน่งกรดทั้งสองชนิดเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY-5.5

6. การสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการแปรสภาพกรดสามารถส่งเสริมการเปลี่ยนของกลูโคสและผลได้ของ HMF ดีขึ้นเมื่อเทียบกับซีโอไลต์ HUSY-5.5 และพบว่า HUSY-0.1N-80 ที่มีส่วนของปริมาณตำแหน่งกรดชนิดบรอนสเตดและกรดชนิดลิวอิสเท่ากับ 3.17 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลได้ของ HMF สูงสุดเท่ากับ 45.0% โดยมีการเปลี่ยนของกลูโคสเท่ากับ 82.0%

7. จากผลการศึกษาสภาวะการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสที่เหมาะสมโดยใช้ซีโอไลต์ HUSY-0.1N-80 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าที่สภาวะอุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 60 นาที และใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม เป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุด โดยมีการเปลี่ยนของกลูโคสและผลได้ของ HMF เท่ากับ 99.6% และ 65.6% ตามลำดับ

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาผลรูปแบบลักษณะโครงสร้างของ EFAL ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (Nuclear magnetic resonance spectroscopy, NMR) เพื่อยืนยันการเปลี่ยนแปลงชนิดของอะลูมิเนียมทั้งภายในและภายนอกโครงข่ายของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY หลังจากผ่านการดัดแปรสภาพกรดด้วยวิธีการล้างด้วยสารละลายกรด

2. ศึกษาการดัดแปรสภาพกรดด้วยวิธีการล้างด้วยสารละลายกรดของซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้าโดยใช้สารละลายผสมระหว่างกรดแก่กับกรดอ่อน เช่น สารละลายกรดผสมระหว่างกรดไฮโดรคลอริกกับกรดฟอสฟอริก เป็นต้น เนื่องจากกรดอ่อนสามารถช่วยลดการสกัดอะลูมิเนียมภายในโครงข่ายซีโอไลต์ได้ ดังนั้นสารละลายกรดผสมระหว่างกรดแก่กับกรดอ่อนคาดว่าจะสามารถลดการพังทลายของโครงสร้างซีโอไลต์ได้

3 ศึกษาจำนวนรอบการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรดที่ใช้งานแล้ว (spent catalyst) ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส

บรรณานุกรม

- [1] R. He, X. Huang, P. Zhao, B. Han, T. Wu, Y. Wu, The Synthesis of 5-Hydroxymethylfurfural from Glucose in Biphasic System by Phosphotungstic Acidified Titanium–Zirconium Dioxide, *Waste and Biomass Valorization* 9(4) (2017) 657-668.
- [2] L. Hu, L. Lin, Z. Wu, S. Zhou, S. Liu, Chemocatalytic hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 174-175 (2015) 225-243.
- [3] A. Takagaki, M. Ohara, S. Nishimura, K. Ebitani, A one-pot reaction for biorefinery: combination of solid acid and base catalysts for direct production of 5-hydroxymethylfurfural from saccharides, *Chem Commun (Camb)* (41) (2009) 6276-8.
- [4] P. Bhaumik, P.L. Dhepe, Solid acid catalyzed synthesis of furans from carbohydrates, *Catalysis Reviews* 58(1) (2016) 36-112.
- [5] I.K.M. Yu, D.C.W. Tsang, Conversion of biomass to hydroxymethylfurfural: A review of catalytic systems and underlying mechanisms, *Bioresour Technol* 238 (2017) 716-732.
- [6] ศิรินุช ลอยหา, ซีโอไลต์และเทคโนโลยีซีโอไลต์. *Zeolite and Zeolite Technology*, วารสารวิทยาศาสตร์ มช 41(1) (2556) 56-66.
- [7] H. Shirai, S. Ikeda, E.W. Qian, One-pot production of 5-hydroxymethylfurfural from cellulose using solid acid catalysts, *Fuel Processing Technology* 159 (2017) 280-286.
- [8] X. Li, Q. Xia, V.C. Nguyen, K. Peng, X. Liu, N. Essayem, Y. Wang, High yield production of HMF from carbohydrates over silica–alumina composite catalysts, *Catalysis Science & Technology* 6(20) (2016) 7586-7596.
- [9] W.N.P. van der Graaff, E.A. Pidko, E.J.M. Hensen, Zeolite Catalysis for Biomass Conversion, in: F.-S. Xiao, X. Meng (Eds.), *Zeolites in Sustainable Chemistry: Synthesis, Characterization and Catalytic Applications*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2016, pp. 347-372.

- [10] N. Taufiqurrahmi, A.R. Mohamed, S. Bhatia, Nanocrystalline Zeolite Y: Synthesis and Characterization, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 17 (2011).
- [11] Chong Liu, Theory of acidity and reactivity in zeolite catalysis, Department of Chemical Engineering and Chemistry, Eindhoven University of Technology, Technische Universiteit Eindhoven, 2017.
- [12] R.C. Saxena, D.K. Adhikari, H.B. Goyal, Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews 13(1) (2009) 167-178.
- [13] ร.บ. วาทิน พายุพล, ปฏิภาณ สังข์ชัย, อัครพล ตุ่นสีดา, ทิวา นันตะภักดิ์, ชีวมวล(Biomass). <https://sites.google.com/site/44974kkw/system/app/pages/sitemap/hierarchy>. (Accessed 13 April 2020).
- [14] F.U. BERLIN, Resource biomass. https://www.geo.fu-berlin.de/en/v/iwm-network/learning_content/watershed-resources/ressource_biomass/index.html. (Accessed 13 April 2020).
- [15] วัสดุเหลือใช้ชีวมวลชีวภาพ (Biomass Residues), 2011. <https://www.slideshare.net/tony2010/9789740328322>. (Accessed 14 April 2020).
- [16] D.M. Alonso, S.G. Wettstein, J.A. Dumesic, Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals, Chem Soc Rev 41(24) (2012) 8075-98.
- [17] W. Schutyser, T. Renders, G. Van den Bossche, S. Van den Bosch, S.-F. Koelewijn, T. Ennaert, B. Sels, Catalysis in Lignocellulosic Biorefineries: The Case of Lignin Conversion: Applications in the Chemical Industry, Energy Development, and Environment Protection, 2017, pp. 537-584.
- [18] F.H. Isikgor, C.R. Becer, Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers, Polymer Chemistry 6(25) (2015) 4497-4559.
- [19] S. Eyley, W. Thielemans, Surface modification of cellulose nanocrystals, Nanoscale 6(14) (2014) 7764-79.
- [20] X. Zhang, W. Yang, W. Blasiak, Modeling Study of Woody Biomass: Interactions of Cellulose, Hemicellulose, and Lignin, Energy & Fuels 25(10) (2011) 4786-4795.

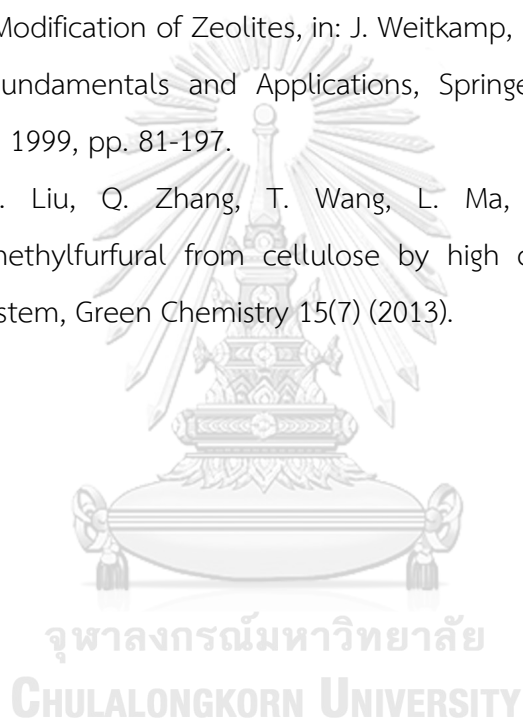
- [21] มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ, รายละเอียดข้อมูลสารเคมีชีวภาพประเภทลิกนิน (Lignin).
- [22] ศิริรัตน์ ศิริพรวิศาล, โรงกลั่นชีวภาพ, Bio Technology (2008) 68-74.
- [23] J.K. Xu, R.C. Sun, Chapter 19 - Recent Advances in Alkaline Pretreatment of Lignocellulosic Biomass, in: S.I. Mussatto (Ed.), Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery, Elsevier, Amsterdam, 2016, pp. 431-459.
- [24] F. Menegazzo, E. Ghedini, M. Signoretto, 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) Production from Real Biomasses, Molecules 23(9) (2018).
- [25] F. Melo, R. Souza, P. Coutinho, M. Oberson de Souza, Synthesis of 5-Hydroxymethylfurfural from Dehydration of Fructose And Glucose Using Ionic Liquids, Journal of the Brazilian Chemical Society 25 (2014).
- [26] B. Ataç Mogol, Mitigation of Thermal Process Contaminants by Alternative Technologies, 2014.
- [27] A.A. Rosatella, S.P. Simeonov, R.F.M. Frade, C.A.M. Afonso, 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications, Green Chemistry 13(4) (2011).
- [28] D. Zhou, D. Shen, W. Lu, T. Song, M. Wang, H. Feng, J. Shentu, Y. Long, Production of 5-Hydroxymethylfurfural from Chitin Biomass: A Review, Molecules 25(3) (2020).
- [29] T. Wang, J.A. Glasper, B.H. Shanks, Kinetics of glucose dehydration catalyzed by homogeneous Lewis acidic metal salts in water, Applied Catalysis A: General 498 (2015) 214-221.
- [30] Y. Jing, Z. Han, C. Liu, D. Zhang, Theoretical investigation on the mechanism of glucose-to-fructose isomerization synergistically catalyzed by $MnCl_2$ and $[C_4SO_3HMIM][CH_3SO_3]$ in $[BMIM]Cl$, New Journal of Chemistry 43 (2019).
- [31] C. Antonetti, M. Melloni, D. Licursi, S. Fulignati, E. Ribechini, S. Rivas, J.C. Parajó, F. Cavani, A.M. Raspolli Galletti, Microwave-assisted dehydration of fructose and inulin to HMF catalyzed by niobium and zirconium phosphate catalysts, Applied Catalysis B: Environmental 206 (2017) 364-377.

- [32] S. Pumrod, A. Kaewchada, S. Roddecha, A. Jaree, 5-HMF production from glucose using ion exchange resin and alumina as a dual catalyst in a biphasic system, *RSC Advances* 10(16) (2020) 9492-9498.
- [33] T. Wang, M.W. Nolte, B.H. Shanks, Catalytic dehydration of C6carbohydrates for the production of hydroxymethylfurfural (HMF) as a versatile platform chemical, *Green Chem.* 16(2) (2014) 548-572.
- [34] F.A. Kucherov, L.V. Romashov, K.I. Galkin, V.P. Ananikov, Chemical Transformations of Biomass-Derived C6-Furanic Platform Chemicals for Sustainable Energy Research, Materials Science, and Synthetic Building Blocks, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 6(7) (2018) 8064-8092.
- [35] นพิตา วิทยุธีระนันท์, ขวลิต งามจรัสศรีวิชัย, เทคโนโลยีตัวเร่งปฏิกิริยา, ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, กรุงเทพฯ, 2556.
- [36] M. Igarashi, T. Nakano, P.T. Thi, Y. Nozue, A. Goto, K. Hashi, S. Ohki, T. Shimizu, A. Krajnc, P. Jeglič, D. Arčon, NMR study of thermally activated paramagnetism in metallic low-silica X zeolite filled with sodium atoms, *Physical Review B* 87(7) (2013) 075138.
- [37] S.v. Donk, Adsorption, Diffusion and Reaction Studies of Hydrocarbons on Zeolite Catalysts, Wageningen, Drukkerij Ponsen & Looijen, 1973.
- [38] H. Luyken, Dealumination hydrothermal zeolite German, 2012. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Dealumination_hydrothermal_zeolite_German.gif. (Accessed 16 April 2020).
- [39] Y. Kuwahara, J. Aoyama, K. Miyakubo, T. Eguchi, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, TiO₂ photocatalyst for degradation of organic compounds in water and air supported on highly hydrophobic FAU zeolite: Structural, sorptive, and photocatalytic studies, *Journal of Catalysis* 285(1) (2012) 223-234.
- [40] D.L. Bhering, A. Ramírez-Solís, C.J.A. Mota, A Density Functional Theory Based Approach to Extraframework Aluminum Species in Zeolites, *The Journal of Physical Chemistry B* 107(18) (2003) 4342-4347.
- [41] S. Li, A. Zheng, Y. Su, H. Fang, W. Shen, Z. Yu, L. Chen, F. Deng, Extra-framework aluminium species in hydrated faujasite zeolite as investigated by two-dimensional solid-state NMR spectroscopy and theoretical calculations, *Physical*

- Chemistry Chemical Physics 12(15) (2010) 3895-3903.
- [42] X. Pu, N.-w. Liu, L. Shi, Acid properties and catalysis of USY zeolite with different extra-framework aluminum concentration, *Microporous and Mesoporous Materials* 201 (2015) 17-23.
- [43] A. Zheng, S. Li, S.-B. Liu, F. Deng, Acidic Properties and Structure–Activity Correlations of Solid Acid Catalysts Revealed by Solid-State NMR Spectroscopy, *Accounts of Chemical Research* 49(4) (2016) 655-663.
- [44] S. Li, A. Zheng, Y. Su, H. Zhang, L. Chen, J. Yang, Y. Chaohui, F. Deng, Brønsted/Lewis Acid Synergy in Dealuminated HY Zeolite: A Combined Solid-State NMR and Theoretical Calculation Study, *Journal of the American Chemical Society* 129 (2007) 11161-71.
- [45] H.K. Beyer, *Dealumination Techniques for Zeolites, Post-Synthesis Modification I*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2002, pp. 203-255.
- [46] L. Belchinskaya, L. Novikova, V. Khokhlov, J. Tkhi, Contribution of Ion-Exchange and Non-Ion-Exchange Reactions to Sorption of Ammonium Ions by Natural and Activated Aluminosilicate Sorbent, *Journal of Applied Chemistry* 2013 (2013) 1-9.
- [47] J.L. Agudelo, E.J.M. Hensen, S. Giraldo, L. Hoyos, Influence of steam-calcination and acid leaching treatment on the VGO hydrocracking performance of faujasite zeolite, *Fuel Processing Technology* 133 (2015).
- [48] L. Atanda, S. Mukundan, A. Shrotri, Q. Ma, J. Beltramini, Catalytic Conversion of Glucose to 5-Hydroxymethyl-furfural with a Phosphated TiO₂ Catalyst, 7(5) (2015) 781-790.
- [49] R. Otomo, T. Yokoi, J.N. Kondo, T. Tatsumi, Dealuminated Beta zeolite as effective bifunctional catalyst for direct transformation of glucose to 5-hydroxymethylfurfural, *Applied Catalysis A: General* 470 (2014) 318-326.
- [50] H.-Z.B.f.M.u. Energie, XRD. https://www.helmholtz-berlin.de/forschung/oe/em/werkstoffe/methoden/xrd_en.html. (Accessed 27 April 2020).
- [51] BRUKER, Quality and Process control with XRF made ECONomic and ECOlogic. <https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-fluorescence/s8-tiger-eco.html>. (Accessed 27 April 2020).

- [52] A.S.P. Ltd, MICROMERITICS AUTOCHEM CHEMISORPTION ANALYSER, 2018. <https://www.atascientific.com.au/products/micromeritics-autochem-chemisorption-analyser/>. (Accessed 27 April 2020).
- [53] C.A. Emeis, Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts, *Journal of Catalysis* 141(2) (1993) 347-354.
- [54] การจำแนกตำแหน่งที่เป็นกรด Bronsted และ Lewis บนพื้นผิวของแข็งด้วยเทคนิค Infrared spectroscopy และ Adsorbed probe molecules, 2561. <http://tamagozilla.blogspot.com/2018/04/bronsted-lewis-infrared-spectroscopy.html>. (Accessed 28 April 2020).
- [55] Manualzz, Thermo Scientific Nicolet iS10 FT-IR Spectrometer. (Accessed 28 April 2020).
- [56] D.o.C. Technology, High Performance Liquid Chromatography (HPLC). <http://www.chemtech.sc.chula.ac.th/ct/research/analytical-instruments/high-performance-liquid-chromatography-hplc-2/>. (Accessed 28 April 2020).
- [57] J.-F. Wang, L. Lin, D.-N. He, Solid-state synthesis of Nd-doped glass: thermal collapse of Nd³⁺-incorporated NaY zeolites, *Inorganic Chemistry Frontiers* 4(1) (2017) 183-190.
- [58] Z. Yan, D. Ma, J. Zhuang, X. Liu, X. Liu, X. Han, X. Bao, F. Chang, L. Xu, Z. Liu, On the acid-dealumination of USY zeolite: a solid state NMR investigation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 194(1-2) (2003) 153-167.
- [59] E.M.F. P.A. Jacobs, J.C. Jansen, Herman van Bekkum, *Introduction to Zeolite Science and Practice*, 2001, p. 270.
- [60] B. Wei, L. Jin, D. Wang, Y. Xiong, H. Hu, Z. Bai, Effect of different acid-leached USY zeolites on in-situ catalytic upgrading of lignite tar, *Fuel* 266 (2020).
- [61] E. Pratt William, J. Stevens Joseph, G. Symons Peter, *Polyaluminum Chloride And Aluminum Chlorohydrate, Processes And Compositions: High-basicity And Ultra High-basicity Products*, NEXTCHEM LLC, US, 2010.
- [62] H.G. Karge, Chapter 15 - Characterization by IR spectroscopy, in: H. Robson, K.P. Lillerud (Eds.), *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*, Elsevier Science, Amsterdam, 2001, pp. 69-71.

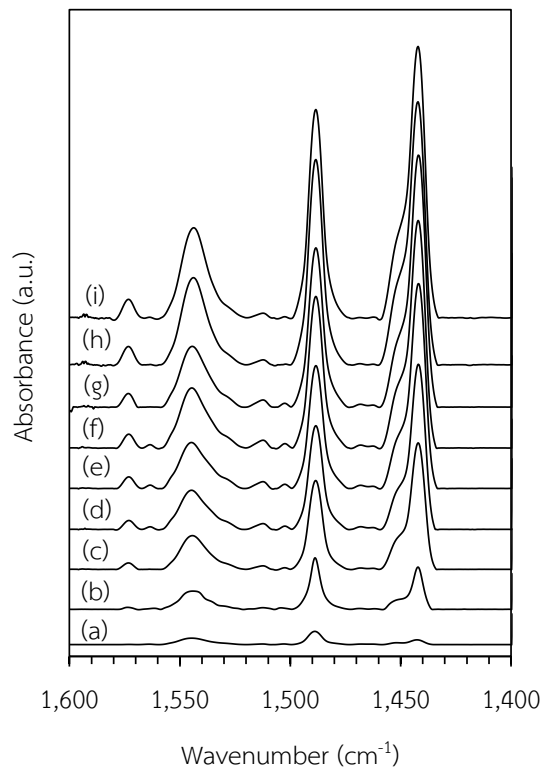
- [63] Characterization I, in: J.W. Hellmut G. Karge (Ed.) Characterization I, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004.
- [64] M.A. Isa, M.H. Halim, Cation-exchanged NaY Zeolite: Effect of temperature and ion concentration to membrane performance, *Journal of Physics: Conference Series* 1349 (2019) 012072.
- [65] C. Ngamcharussrivichai, P. Wu, T. Tatsumi, Active and selective catalyst for liquid phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime, *Journal of Catalysis* 235(1) (2005) 139-149.
- [66] G.H. Kühl, Modification of Zeolites, in: J. Weitkamp, L. Puppe (Eds.), *Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1999, pp. 81-197.
- [67] N. Shi, Q. Liu, Q. Zhang, T. Wang, L. Ma, High yield production of 5-hydroxymethylfurfural from cellulose by high concentration of sulfates in biphasic system, *Green Chemistry* 15(7) (2013).



ภาคผนวก ก

การคำนวณปริมาณกรดจาก IR สเปกตรัมของไพรีตินที่ดูดซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

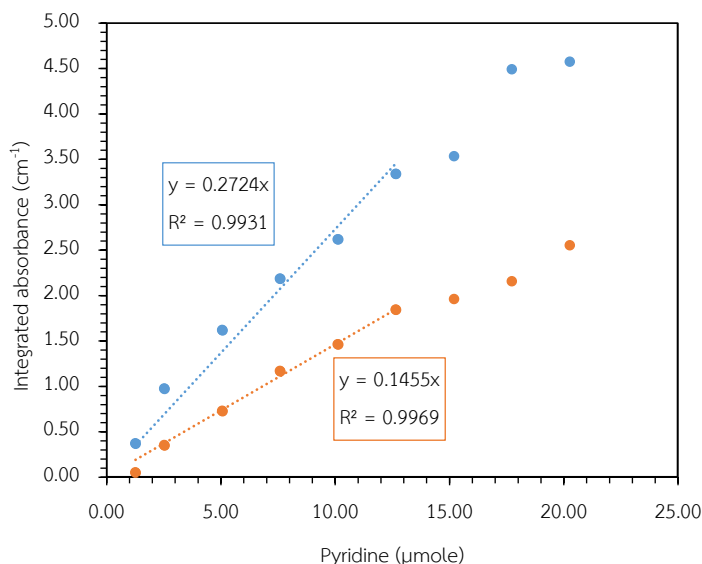
ก1 สร้างสมการการหาปริมาณตำแหน่งกรดชนิดบรอนสเตดและกรดชนิดลิวอิสบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY



CHULALONGKORN UNIVERSITY

รูปที่ ก.1 IR สเปกตรัมการดูดซับไพรีตินบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY-5.5 ที่ความดันไอแก๊สไพรีติน (a) 50 Pa, (b) 100 Pa, (c) 200 Pa, (d) 300 Pa, (e) 400 Pa, (f) 500 Pa, (g) 600 Pa, (h) 700 Pa และ (i) 800 Pa

รูปที่ ก.1 แสดง IR สเปกตรัมการดูดซับไพรีตินบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY-5.5 ที่ความดันไอแก๊สไพรีตินต่างๆ โดยพิกที่ตำแหน่ง 1450 และ 1545 cm^{-1} แสดงถึงตำแหน่งกรดชนิดลิวอิสและกรดชนิดบรอนสเตดตามลำดับ



รูปที่ ก.2 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างผลรวมสัญญาณการดูดซับกับปริมาณการดูดซับปริมาณไพริดีนบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY-5.5
(• คือ กรดชนิดบรอนสเตด และ • คือ กรดชนิดลิวอิส)

จากรูปที่ ก.2 นำไปใช้สร้างสมการเพื่อหาปริมาณตำแหน่งกรดชนิดบรอนสเตดและกรดชนิดลิวอิสบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY โดยอ้างอิงสูตรการคำนวณจากงานวิจัยของ C.A. Emeis [53] โดยมีขั้นตอนการคำนวณ ดังนี้

1. คำนวณหาค่า IMEC(B) และ IMEC(L)

$$3.14R^2 \left(\frac{\text{Slope(B)}}{\text{IMEC(B)}} + \frac{\text{Slope(L)}}{\text{IMEC(L)}} \right) = 1 \quad (1)$$

โดยที่ R คือ รัศมีของตัวอย่าง (cm)

จากรูปที่ ก.2 แทนค่า Slope(B) = 0.2724 cm⁻¹/μmol และ Slope(L) = 0.1455 cm⁻¹/μmol และทำการ Trial and error เพื่อหาค่าของ IMEC(B) และ IMEC(L) ซึ่งได้ค่า ดังนี้

$$\text{IMEC(B)} = 1.19 \text{ cm}/\mu\text{mol}$$

$$\text{IMEC(L)} = 1.62 \text{ cm}/\mu\text{mol}$$

2. สร้างสมการการคำนวณปริมาณของตำแหน่งกรดชนิดบรอนสเตดและกรดชนิดลิวอิส

$$A = \epsilon C D \quad (2)$$

โดยที่ A คือ absorbance

ϵ คือ molar extinction coefficient ($\text{dm}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}$)

C คือ concentration (mol/dm^3)

D คือ Path length (cm)

Integration สมการข้างต้นจะได้สมการดังสมการที่ (3)

$$IA(x) = \text{IMEC}(x) C(y) D \quad (3)$$

โดยที่ C(x) คือ concentration (mol/dm^3)

IA(x) คือ integrated absorbances (cm^{-1})

D คือ thickness of disk (cm)

จากสมการที่ (3) ทำการย้ายข้างและปรับหน่วย C ให้อยู่ในหน่วยของ mmol/g catalyst
จะได้สมการ ดังนี้

$$C(y) = \frac{3.14 R^2 IA(x)}{\text{IMEC}(B,L) W} \quad (4)$$

แทนค่า IMEC และรวมค่าคงที่ในสมการที่ (5) จะได้สมการดังนี้

$$C(B) = \frac{2.64 R^2 IA(B)}{W} \quad (5)$$

$$C(L) = \frac{1.94 R^2 IA(L)}{W} \quad (6)$$

โดยที่ C (B,L) คือ concentration of Brønsted acid (B) or Lewis acid (L)
(mmol/g catalyst)

IA (B,L) คือ integrated absorbance of B or L band (cm^{-1})

R คือ radius of disk (cm)

W คือ weight of disk (mg)

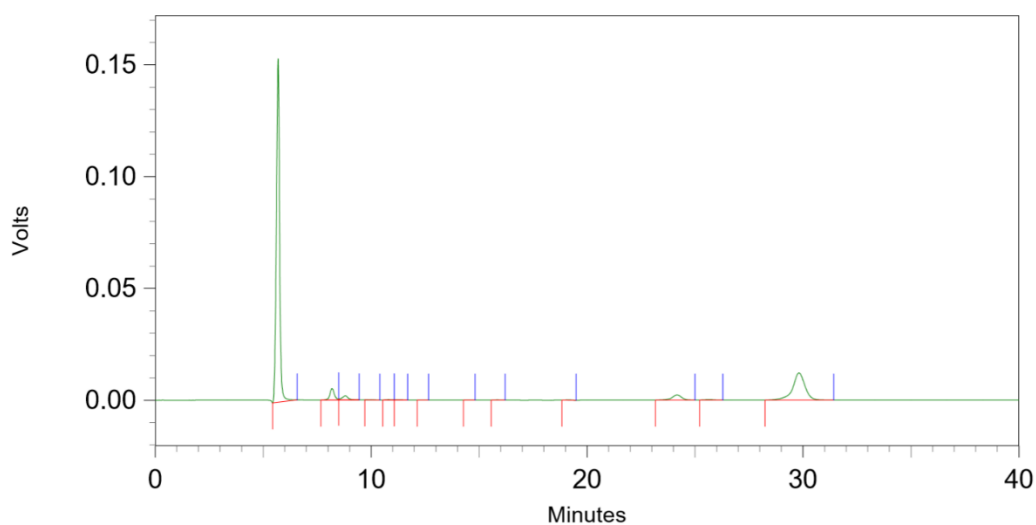
นำสมการการหาปริมาณตำแหน่งกรดชนิดบรอนสเตดและกรดชนิดลิวอิสบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY ดังสมการที่ (5) และ (6) ตามลำดับไปใช้คำนวณปริมาณตำแหน่งกรดชนิดบรอนสเตดและกรดชนิดลิวอิสของซีโอไลต์เกรดการค้า HUSY-5.5 และซีโอไลต์ที่ผ่านการตัดแปรสภาพกรดด้วยวิธีการล้างด้วยสารละลายกรด



ภาคผนวก ข

การคำนวณการเปลี่ยนของกลูโคสและผลได้ของ HMF

ข 1 โครมาโทแกรมผลิตภัณฑ์ของการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส

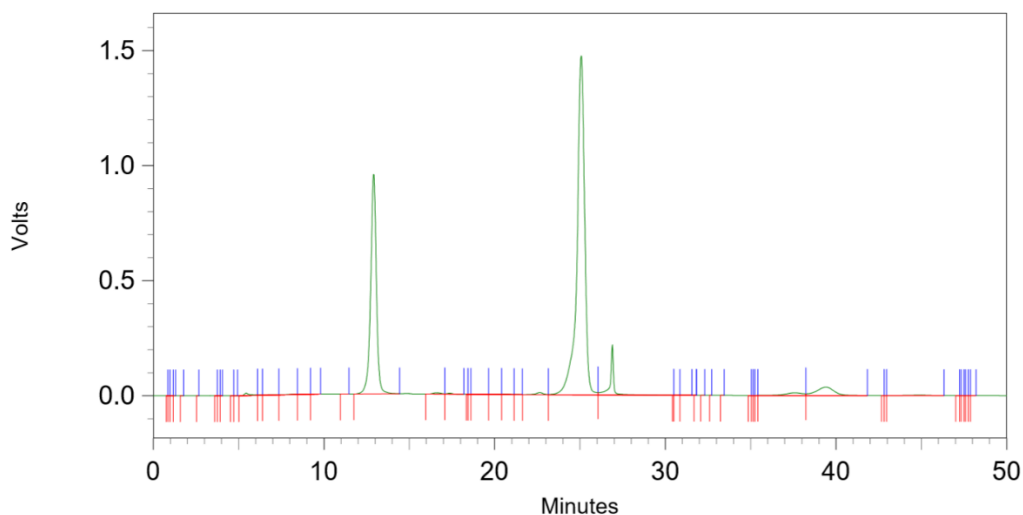


รูปที่ ข.1 ตัวอย่างโครมาโทแกรมผลิตภัณฑ์ของการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสในตัวทำละลายน้ำ ที่สภาวะการทำปฏิกิริยา: กลูโคสความเข้มข้น 0.2 M; ตัวเร่งปฏิกิริยา HUSY-0.1N-80 0.1 กรัม; อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส; เวลา 180 นาที; ความดันแก๊สไนโตรเจน 10 บาร์

ตารางที่ ข.1 รีเทนชันไทม์และพื้นที่ใต้พีคของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสในตัวทำละลายน้ำ

Name	Retention time (min)	Peak area
กลูโคส	8.182	75720
ฟรุกโตส	8.803	36844
2-บิวทานอน	24.163	72022
HMF	25.648	5602

การวิเคราะห์ปริมาณหาของการเปลี่ยนของกลูโคสและผลได้ของ HMF ในตัวทำละลายน้ำ ใช้วิธีการคำนวณเทียบกับสารมาตรฐาน (internal standard method) โดยคำนวณผ่านเส้นกราฟมาตรฐาน (calibration curve) ซึ่งสารที่นำมาใช้เป็นสารมาตรฐานในงานวิจัยนี้คือ 2-บิวทานอน



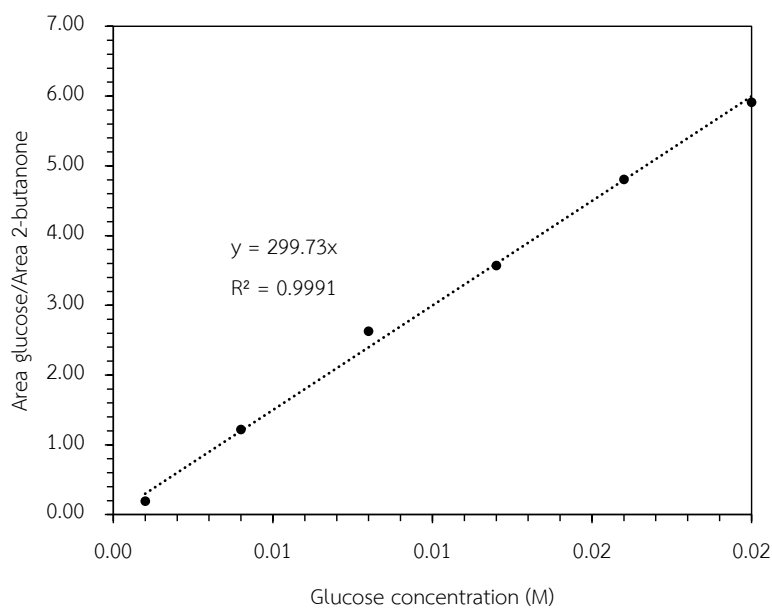
รูปที่ ข.2 ตัวอย่างโครมาโทแกรมผลิตภัณฑ์ของการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสในตัวทำละลาย THF ที่สภาวะการทำปฏิกิริยา: กลูโคสความเข้มข้น 0.2 M; ตัวเร่งปฏิกิริยา HUSY-0.1N-80 0.1 กรัม; อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส; เวลา 180 นาที; ความดันแก๊สไนโตรเจน 10 บาร์

ตารางที่ ข.2 รีเทนชันไทม์และพื้นที่ใต้พีคของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสในตัวทำละลาย THF

Name	Retention time (min)	Peak area
กรดฟูแรนไดคาร์บอกซิลิก	12.907	22167726
HMF	25.065	46308469
เฟอร์ฟิวรัล	37.581	799145

การวิเคราะห์ปริมาณหาของการเปลี่ยนของกลูโคสและผลได้ของ HMF ในตัวทำละลาย THF ใช้วิธีการคำนวณเทียบกับสารมาตรฐาน (internal standard method) โดยคำนวณผ่านเส้นกราฟ

มาตรฐาน (calibration curve) ซึ่งสารที่นำมาใช้เป็นสารมาตรฐานในงานวิจัยนี้คือ กรดฟูแรนไดคาร์บอกซิลิก



รูปที่ ข.3 เส้นกราฟมาตรฐานของกลูโคส

ซึ่ง x คือ ความเข้มข้นของกลูโคส (M)
y คือ ผลหารของพื้นที่กราฟของกลูโคสและ 2-บิวทานอน

$$\text{โดยที่ } y = \frac{\text{พื้นที่ใต้กราฟของกลูโคส}}{\text{พื้นที่ใต้กราฟของ 2-ของบิวทานอน}}$$

การเปลี่ยนของกลูโคสสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$\text{การเปลี่ยนกลูโคส (\%)} = \frac{C_{\text{glucose}}^0 - C_{\text{glucose}}}{C_{\text{glucose}}^0} \times 100 \quad (1)$$

โดยที่ C_{glucose}^0 คือ ความเข้มข้นกลูโคสเริ่มต้น (M)

C_{glucose} คือ ความเข้มข้นกลูโคสที่เหลือ (M)

ตัวอย่างการคำนวณการเปลี่ยนของกลูโคส

- คำนวณหา C_{glucose}

จากตารางที่ ข.1 หาค่าผลหารของพื้นที่ใต้กราฟระหว่างกลูโคสกับ 2-บิวทานอน

$$y =$$

$$y = 1.0513$$

นำค่า y ที่ได้แทนลงในสมการที่ได้จากเส้นกราฟมาตรฐานของกลูโคส ดังรูปที่ ข.3

$$y = 299.73 x$$

$$x = \frac{y}{299.73}$$

$$x = \frac{1.0513}{299.73}$$

$$x = 0.0035$$

ดังนั้น จึงได้ว่าความเข้มข้นของกลูโคสที่คำนวณได้จากเส้นกราฟมาตรฐาน คือ 0.0035 M แต่เนื่องจากเส้นกราฟมาตรฐานของกลูโคสสร้างขึ้นจากการเจือจางความเข้มข้นของตัวทำละลายน้ำ 10 เท่า จึงทำให้ได้ว่า

$$C_{\text{glucose}} = 10(x)$$

$$C_{\text{glucose}} = 10(0.0035)$$

$$C_{\text{glucose}} = 0.035 \text{ M}$$

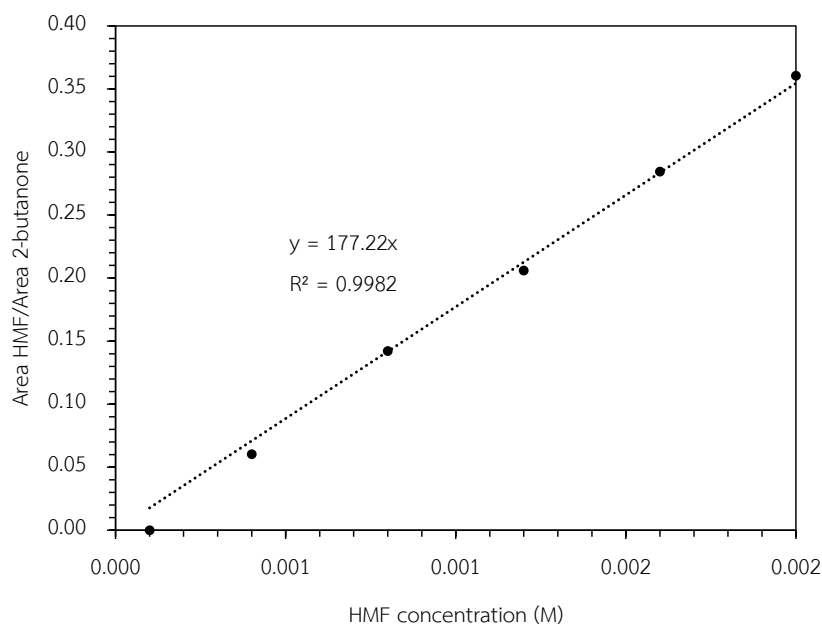
ดังนั้น ความเข้มข้นของกลูโคสที่เหลือ คือ 0.035 M

- คำนวณการเปลี่ยนกลูโคส

ในงานวิจัยใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นของกลูโคส คือ 0.2 M และจากการคำนวณข้างต้นทำให้ทราบว่าความเข้มข้นของกลูโคสที่เหลือ คือ 0.035 M นำค่าแทนลงในสมการที่ (1) จะได้ว่า

$$\text{การเปลี่ยนกลูโคส (\%)} = \frac{0.2 - 0.035}{0.2} \times 100$$

$$\text{การเปลี่ยนกลูโคส (\%)} = 82.5 \%$$



รูปที่ ข.4 เส้นกราฟมาตรฐานของ HMF ในตัวทำละลายน้ำ

CHULALONGKORN UNIVERSITY

ซึ่ง x คือ ความเข้มข้นของ HMF (M) ในตัวทำละลายน้ำ

y คือ ผลหารของพื้นที่ใต้กราฟของ HMF และ 2-บิวทานอน

$$\text{โดยที่ } y = \frac{\text{พื้นที่ใต้กราฟของ HMF}}{\text{พื้นที่ใต้กราฟของ 2-ของบิวทานอน}}$$

ผลได้ของ HMF ตัวทำละลายน้ำสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$\text{ผลได้ HMF}_A (\%) = \frac{C_{\text{HMF},A} \times V_{\text{water}}}{C_{\text{glucose}}^0 \times V_{\text{water}}} \times 100 \quad (2)$$

โดยที่	C_{glucose}^0	คือ	ความเข้มข้นกลูโคสเริ่มต้น (M)
	$C_{\text{HMF,A}}$	คือ	ความเข้มข้น HMF ในตัวทำละลายน้ำ (M)
	V_{water}	คือ	ปริมาตรตัวทำละลายน้ำ (ml)

ตัวอย่างการคำนวณผลได้ของ HMF ในตัวทำละลายน้ำ

- คำนวณหา $C_{\text{HMF,A}}$

จากตารางที่ ข 1 หาค่าผลหารของพื้นที่ใต้กราฟระหว่าง HMF กับ 2-บิวทานอน

$$y = \frac{5602}{72022}$$

$$y = 0.0778$$

นำค่า y ที่ได้แทนลงในสมการที่ได้จากเส้นกราฟมาตรฐานของ HMF ในตัวทำละลายน้ำ
ดังรูปที่ ข.4

$$y = 177.22 x$$

$$x = \frac{y}{177.22}$$

$$x = \frac{0.0778}{177.22}$$

$$x = 0.0004$$

ดังนั้น จึงได้ว่าความเข้มข้น HMF ที่คำนวณได้จากเส้นกราฟมาตรฐาน คือ 0.0004 M แต่เนื่องจากเส้นกราฟมาตรฐานของ HMF ในตัวทำละลายน้ำสร้างขึ้นจากการเจือจางความเข้มข้นของตัวทำละลายน้ำ 10 เท่า จึงทำให้ได้ว่า

$$C_{\text{HMF,A}} = 10(x)$$

$$C_{\text{HMF,A}} = 10(0.0004)$$

$$C_{\text{HMF,A}} = 0.004 \text{ M}$$

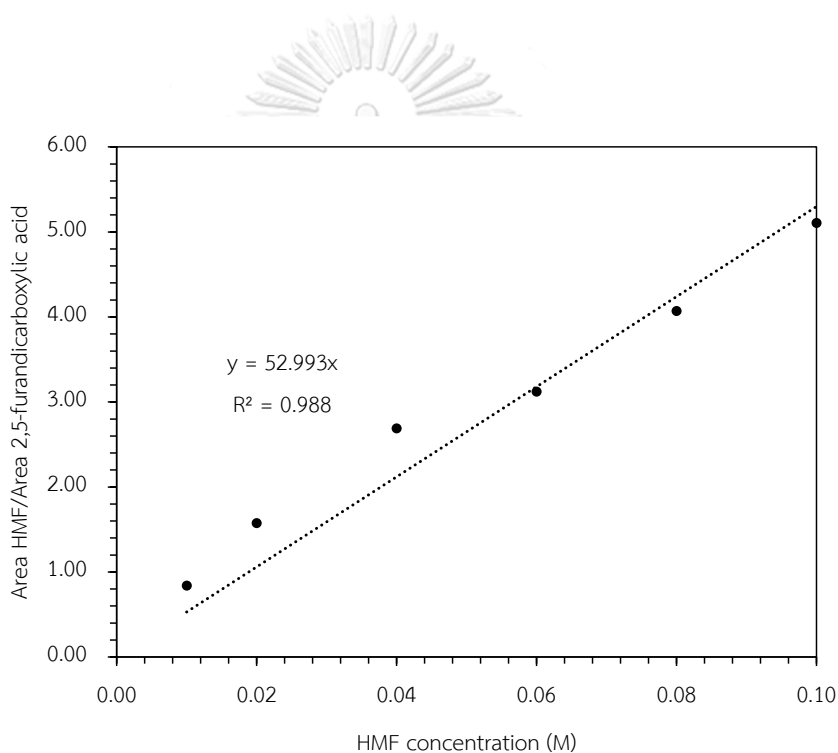
ดังนั้น ความเข้มข้นของ HMF ในตัวทำละลายน้ำ คือ 0.004 M

- คำนวณคำนวณผลได้ของ HMF ในตัวทำละลายน้ำ

ในงานวิจัยใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นของกลูโคส คือ 0.2 M และจากการคำนวณข้างต้นทำให้ทราบว่าความเข้มข้นของ HMF ในตัวทำละลายน้ำ คือ 0.004 M นำค่าแทนลงในสมการที่ (2) จะได้ว่า

$$\text{ผลได้ HMF}_A (\%) = \frac{0.004 \times 10}{0.2 \times 10} \times 100$$

$$\text{ผลได้ HMF}_A (\%) = 2.0 \%$$



รูปที่ ข.5 เส้นกราฟมาตรฐานของ HMF ในตัวทำละลาย THF

ซึ่ง x คือ ความเข้มข้นของ HMF (M) ในตัวทำละลาย THF
y คือ ผลหารของพื้นที่กราฟของ HMF และกรดฟูแรนไดคาร์บอกซิลิก

$$\text{โดยที่ } y = \frac{\text{พื้นที่ใต้กราฟของ HMF}}{\text{พื้นที่ใต้กราฟของกรดฟูแรนไดคาร์บอกซิลิก}}$$

ผลได้ของ HMF ตัวทำละลาย THF สามารถคำนวณได้จากสมการ

$$\text{ผลได้ HMF}_O (\%) = \frac{C_{\text{HMF},O} \times V_{\text{THF}}}{C_{\text{glucose}}^0 \times V_{\text{water}}} \times 100 \quad (3)$$

โดยที่ C_{glucose}^0 คือ ความเข้มข้นกลูโคสเริ่มต้น (M)

$C_{\text{HMF},O}$ คือ ความเข้มข้น HMF ในตัวทำละลาย THF (M)

V_{water} คือ ปริมาตรตัวทำละลายน้ำ (ml)

V_{THF} คือ ปริมาตรตัวทำละลาย THF (ml)

ตัวอย่างการคำนวณผลได้ของ HMF ในตัวทำละลาย THF

- คำนวณหา $C_{\text{HMF},O}$

จากตารางที่ ข.2 หาค่าผลหารของพื้นที่ใต้กราฟระหว่าง HMF กับกรดฟูแรนไดคาร์บอกซิลิก

$$y = \frac{46308469}{22167726}$$

$$y = 2.0890$$

นำค่า y ที่ได้แทนลงในสมการที่ได้จากเส้นกราฟมาตรฐานของ HMF ในตัวทำละลาย THF
ดังรูปที่ ข.5

$$y = 52.993 \times x$$

$$x = \frac{y}{52.993}$$

$$x = \frac{2.0890}{52.993}$$

$$x = 0.0394$$

ดังนั้น ความเข้มข้นของ HMF ในตัวทำละลาย THF ($C_{\text{HMF},\text{O}}$) คือ 0.0394 M

- คำนวณคำนวณผลได้ของ HMF ตัวทำละลาย THF

ในงานวิจัยใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นของกลูโคส คือ 0.2 M และจากการคำนวณข้างต้นทำให้ทราบว่าความเข้มข้นของ HMF ในตัวทำละลาย THF คือ 0.0394 M นำค่าแทนลงในสมการที่ (3) จะได้ว่า

$$\text{ผลได้ HMF}_\text{O} (\%) = \frac{0.0394 \times 20}{0.2 \times 10} \times 100$$

$$\text{ผลได้ HMF}_\text{O} (\%) = 39.4 \%$$

จากการคำนวณผลได้ HMF ในระบบตัวทำละลายสองเฟสจึงได้ว่าผลได้ HMF ในระบบ คือ

$$\text{ผลได้ HMF} (\%) = \text{ผลได้ HMF}_\text{A} (\%) + \text{ผลได้ HMF}_\text{O} (\%)$$

$$\text{ผลได้ HMF} (\%) = 2.0\% + 39.4 \%$$

$$\text{ผลได้ HMF} (\%) = 41.4\%$$

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	พิมลพรรณ เล็กสมบูรณ์
วัน เดือน ปี เกิด	10 สิงหาคม 2538
สถานที่เกิด	กรุงเทพฯ
วุฒิการศึกษา	มหาวิทยาลัยศิลปากร
ที่อยู่ปัจจุบัน	8 ซอยสว่าง5 ถนนมหานคร แขวงมหาพฤฒาราม เขตบางรัก กรุงเทพฯ 10500



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY