

การสังเคราะห์พรีเคอร์เซอร์เชื้อเพลิงชีวภาพผ่านแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทา
โนนบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SrTiO}_3/\text{SBA-15}$



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2562

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SYNTHESIS OF BIOFUEL PRECURSOR VIA ALDOL CONDENSATION OF FURFURAL AND 2-BUTANONE OVER SrTiO₃/SBA-15 CATALYSTS



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

Field of Study of Petrochemistry and Polymer Science

FACULTY OF SCIENCE

Chulalongkorn University

Academic Year 2019

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์ฟรีเคอร์เซอร์เชื้อเพลิงชีวภาพผ่านแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทานอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา SrTiO ₃ /SBA-15
โดย	นายธนัทชัย มีมานะ
สาขาวิชา	ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
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
(ดร.ดวงกมล ตุงคะสมิต)

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

รณัทยชัย มีมานะ : การสังเคราะห์ฟรีเคอร์เซอร์เชื้อเพลิงชีวภาพผ่านแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทานอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา SrTiO₃/SBA-15. (SYNTHESIS OF BIOFUEL PRECURSOR VIA ALDOL CONDENSATION OF FURFURAL AND 2-BUTANONE OVER SrTiO₃/SBA-15 CATALYSTS) อ.ที่ปรึกษาหลัก : รศ. ดร.ชาลิต งามจรัสศรีวิชัย

งานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์ฟรีเคอร์เซอร์เชื้อเพลิงชีวภาพจากเฟอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทานอนผ่านแอลดอลคอนเดนเซชัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในแอลดอลคอนเดนเซชันเป็นโลหะออกไซด์ผสมที่ได้จากสตรอนเทียมไททานेट (SrTiO₃) ที่มีปริมาณสตรอนเทียมไททานेटบนตัวรองรับ SBA15 ที่แตกต่างกัน (10%, 15%, 20% and 25%) และอัตราส่วนโดยโมลของ Sr : Ti ในช่วง 0.5 ถึง 2 ซึ่งเตรียมด้วยวิธีอิมเพรด จากนั้นนำมาเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากการศึกษาสมบัติกายภาพและเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ พบว่า 20STO(2:1)/SBA15 (ที่มีปริมาณสตรอนเทียมไททานेटบนตัวรองรับร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก และอัตราส่วนโดยโมลของ Sr : Ti เท่ากับ 2) ซึ่งเตรียมด้วยวิธีอิมเพรด มีการกระจายตัวของสตรอนเทียมไททานेटบนตัวรองรับ SBA15 ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงและมีปริมาณตำแหน่งเบสรวมมากที่สุด แอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทานอนเพื่อสังเคราะห์สารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวโซ่กิ่งทำในเครื่องปฏิกรณ์อโตเคลฟภายใต้ความดันไนโตรเจน (10 บาร์) เมื่อวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมากราฟี-แมสสเปกโตรโกปี พบว่า ผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดขึ้นเป็นสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวที่มีโครงสร้างแบบโซ่ตรง และโซ่กิ่ง นอกจากนี้ยังพบผลิตภัณฑ์ C14 และ C13 ที่อุณหภูมิสูงและเวลาในการทำปฏิกิริยาที่นาน 20STO(2:1)/SBA15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม โดยให้การเปลี่ยนของเฟอร์ฟิวรัลร้อยละ 53 โดยโมล และ ผลได้ของ C9B ร้อยละ 41 โดยโมล เมื่อใช้ภาวะที่เหมาะสม คือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5% โดยน้ำหนัก , อัตราส่วนโดยโมลของเฟอร์ฟิวรัลต่อ 2-บิวทานอน 1:5, อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 100 องศาเซลเซียส และเวลาในการทำปฏิกิริยา 5 ชั่วโมง

สาขาวิชา ปีโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิ ลายมือชื่อนิสิต

เมอร์

ปีการศึกษา 2562 ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

6072171123 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORD: Strontium titanate, SBA-15, Aldol condensation, Furfural, Biofuel

Thanatchai Meemanah : SYNTHESIS OF BIOFUEL PRECURSOR VIA ALDOL
CONDENSATION OF FURFURAL AND 2-BUTANONE OVER SrTiO₃/SBA-15
CATALYSTS. Advisor: Assoc. Prof. Chawalit Ngamcharussrivichai, Ph.D.

In this study, furfural and 2-butanone were converted to bio-jet fuel precursors via aldol condensation. The catalysts in the aldol reaction were mixed metal oxides derived from strontium titanate (SrTiO₃) with different metal loading on mesoporous silica SBA15 via incipient wetness impregnation (10%, 15%, 20%, and 25%) and Sr/Ti molar ratios were varied in the range from 0.5 to 2, followed by calcination at 600 °C for 4 h. By studying the physicochemical properties of the catalysts using various techniques, it indicated that 20STO(2:1)/SBA15 (%wt SrTiO₃ loading = 20 and Sr : Ti = 2) exhibited good dispersed on SBA15 and the highest amount of total basic sites. Liquid phase aldol condensation of furfural and 2-butanone was carried out in a stainless-steel autoclave under nitrogen pressure (10 bar) to synthesize α,β-unsaturated branched carbonyl compounds. The resulting product mixture was analyzed by gas chromatography, the major products obtained were the unsaturated carbonyl C9 compounds, having two structure of product which were branched (C9B) and straight (C9S) structures. 20STO(2:1)/SBA15 showed suitable catalyst, giving high furfural conversion of 53% and high C9B yield of 41% because of their highest basic sites when using the suitable conditions (catalyst loading of 4 %wt, furfural : 2-butanone molar ratio of 1:5, reaction temperature of 100 °C and reaction time of 5 h.).

Field of Study: Petrochemistry and
Polymer Science

Student's Signature

Academic Year: 2019

Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี เนื่องจากได้รับความกรุณาอย่างสูงจากรองศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรุสศรีวิชัย อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ตลอดระยะเวลาที่ผ่านมา อาจารย์ให้คำปรึกษา คำแนะนำ ตลอดจนแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ รวมทั้งมอบความรู้ ความเข้าใจทั้งในตำราและนอกตำราตลอดระยะเวลาการศึกษาจนทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จสมบูรณ์ไปได้ด้วยดี สิ่งที่อาจารย์ได้สอนมาตลอดระยะเวลาที่ผ่านมา ข้าพเจ้าจะนำความรู้ ทักษะต่างๆไปใช้ให้เกิดประโยชน์สูงสุด

ขอกราบขอบพระคุณประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์, กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำแนะนำในการแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้สมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการ และบุคลากรทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่กรุณาอำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการ และช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ

ขอขอบคุณสมาชิกทุกคนในห้องปฏิบัติการ Extraction ที่คอยให้คำปรึกษา กำลังใจ เสี่ยงหัวเราะและ รอยยิ้มต่างๆตลอดระยะเวลาที่ข้าพเจ้าได้เข้ามาทำงานวิจัยที่นี่

ขอกราบขอบพระคุณมารดา ที่เป็นแรงผลักดัน คอยดูแล ให้คำปรึกษาที่ดีมาตลอด และเป็นกำลังใจอย่างดีในการสนับสนุนจนสำเร็จการศึกษา

ขอขอบคุณเพื่อนสนิททุกคน ที่ให้ความสุข กำลังใจ และแรงผลักดันต่างๆจนข้าพเจ้าสำเร็จการศึกษา

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณสถาบันที่บัณฑิตยสถาน ที่คอยสร้างความจรรโลงใจ ฟื้นฟูจิตใจตลอดการทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ขอขอบคุณทุกสิ่งที่เกิดขึ้นในชีวิต ขอขอบคุณมากจากใจจริง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ธนัทชัย มีมานะ

สารบัญ

	หน้า
.....	ค
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญรูปภาพ.....	ญ
สารบัญตาราง.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	1
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัยนี้.....	2
1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 ชีวมวล.....	4
2.2 เฟอร์พิวรัล.....	6
2.2.1 การสังเคราะห์เฟอร์พิวรัล.....	7
2.2.2 การใช้ประโยชน์จากเฟอร์พิวรัล.....	8
2.3 2-บิวทาโนน.....	12
2.3.1 การสังเคราะห์ 2-บิวทาโนน.....	12

2.3.2 การใช้ประโยชน์จาก 2-บิวทานโนน.....	14
2.4 แอลดอลคอนเดนเซชัน	14
2.4.2 แอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟิวรัลสำหรับการสังเคราะห์เชื้อเพลิง.....	17
2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับแอลดอลคอนเดนเซชัน	19
2.5.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดกรดและเบส.....	19
2.5.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์	20
2.6 สตรอนเทียมไททานเต	20
2.7 เฮกซะกอนอลมีโซพอร์สซิลิกา.....	22
2.7.1 สมบัติของเฮกซะกอนอลมีโซพอร์สซิลิกา	22
2.7.2 การสังเคราะห์เฮกซะกอนอลมีโซพอร์สซิลิกา.....	22
2.8 การใช้โลหะออกไซด์ผสมของสตรอนเทียมไททานเตบนตัวรองรับมีโซพอร์สซิลิกาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชัน	23
2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	26
บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย	28
3.1 สารเคมี.....	28
3.1.1 สารเคมีในการสังเคราะห์สตรอนเทียมไททานเตบนตัวรองรับมีโซพอร์สซิลิกา.....	28
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้	29
3.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสตรอนเทียมไททานเตบนตัวรองรับมีโซพอร์สซิลิกา	29
3.3.1 ขั้นตอนการเตรียมตัวรองรับมีโซพอร์สซิลิกาดังแสดงในรูปที่ 3.1 ดังนี้.....	29
3.3.2 ขั้นตอนการเตรียมสตรอนเทียมไททานเตบนตัวรองรับมีโซพอร์สซิลิกาดังแสดงในรูปที่ 3.2 ดังนี้.....	30
3.4 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของสตรอนเทียมไททานเตบนตัวรองรับมีโซพอร์สซิลิกา.....	31
3.4.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์: X-ray diffraction (XRD).....	31

3.4.2	เทคนิคการวัดการดูดซับ-การคายแก๊สไนโตรเจน: N ₂ adsorption-desorption measurement.....	34
3.4.3	เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและการวัดการกระจายพลังงานของ รังสีเอกซ์: Scanning electron microscopy – Energy dispersive X-ray spectrometry (SEM-EDS).....	35
3.4.4	เทคนิคการดูดซับทางเคมี: Chemisorption analysis	36
3.5	การศึกษาแอลดอลคอนเดนเซชัน.....	37
3.5.1	ขั้นตอนการทำแอลดอลคอนเดนเซชัน	38
3.6	การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี: gas chromatography (GC).....	39
บทที่ 4	ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	42
4.1	สมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้.....	42
4.1.1	สมบัติเชิงโครงสร้าง.....	42
4.1.2	สัณฐานวิทยา.....	44
4.1.3	สมบัติความพรุน	49
4.1.4	สภาพกรด.....	51
4.1.5	สภาพเบส	53
4.2	การสังเคราะห์สารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มด้วยผ่านแอลดอลคอนเดนเซชันของเพอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทาโนน.....	56
4.2.1	ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา.....	56
4.2.2	ผลของปริมาณ SrTiO ₃ บนตัวรองรับ SBA15	57
4.2.3	ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Sr : Ti.....	58
4.2.4	ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเพอร์ฟิวรัลต่อ 2-บิวทาโนน	61
4.2.5	ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา.....	62
4.2.6	ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา	63
4.2.7	ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยา.....	64

บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	63
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	63
5.2 ข้อเสนอแนะ	64
บรรณานุกรม.....	65
ภาคผนวก ก.....	68
ภาคผนวก ข.....	70
ประวัติผู้เขียน.....	74



สารบัญรูปภาพ

	หน้า
รูปที่ 2.1 ซีมวลประเภทต่างๆ	4
รูปที่ 2.2 องค์ประกอบของซีมวล	6
รูปที่ 2.3 โครงสร้างทางเคมีของเฟอร์ฟิวรัล	6
รูปที่ 2.4 การสังเคราะห์เฟอร์ฟิวรัลจากเฮมิเซลลูโลสปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและดีไฮเดรชันของเฮมิเซลลูโลส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด	8
รูปที่ 2.5 ตัวอย่างการเปลี่ยนเฟอร์ฟิวรัลเป็นสารเคมีเพิ่มมูลค่า	10
รูปที่ 2.6 โครงสร้างของ 2-บิวทานोन	12
รูปที่ 2.7 การสังเคราะห์ 2-บิวทานोनจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ 2-บิวทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงและซิงก์	13
รูปที่ 2.8 การสังเคราะห์ 2-บิวทานोनจากการหมักด้วยจุลินทรีย์และปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน [14]	14
รูปที่ 2.9 ตัวอย่างแอลดอลคอนเดนเซชันของสารประกอบแอลดีไฮด์และคีโตน	15
รูปที่ 2.10 การเร่งแอลดอลคอนเดนชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส [19]	16
รูปที่ 2.11 การเร่งแอลดอลคอนเดนชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด [19]	17
รูปที่ 2.12 การสังเคราะห์เชื้อเพลิงคุณภาพสูงจากเฟอร์ฟิวรัลและเอซีโตนผ่านปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันและไฮโดรจิเนชัน	19
รูปที่ 2.13 โครงสร้างเพอรอฟสไกต์ของ SrTiO_3	21
รูปที่ 2.14 การสังเคราะห์ SBA-15 ด้วยวิธีการโซลเจล	23
รูปที่ 2.15 ปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟิวรัลและเอซีโตนบนโลหะออกไซด์ผสม	25
รูปที่ 3.1 เครื่อง X-ray diffractometer ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 Discover	32
รูปที่ 3.2 รูปแบบการตกกระทบและการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในเทคนิค XRD ตามกฎของแบรกก์	32
รูปที่ 3.3 เครื่อง Surface area and porosity analyzer ยี่ห้อ Micromeritics ASAP 2020	34
รูปที่ 3.4 เครื่อง scanning electron microscope ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-IT500HR	36

รูปที่ 3.5	เครื่อง Chemisorption analyzer ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น AutoChemII 2920.....	37
รูปที่ 3.6	(ซ้าย) เครื่องปฏิกรณ์ออกโตเคลฟที่อัดความดันและ (ขวา) ชุดอุปกรณ์อัดความดัน.....	38
รูปที่ 3.7	เครื่อง Gas chromatograph ยี่ห้อ Agilent รุ่น 7890 A.....	39
รูปที่ 3.8	โปรแกรมอุณหภูมิของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากแอลกอฮอล์คอนเดนเซชันและปฏิกิริยาไฮโดรไอโซเมอไรเซชัน	41
รูปที่ 4.1	รูปแบบ XRD ของ SBA15 และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ ซึ่งวิเคราะห์ในช่วง (A) low angle และ (B) high angle.....	43
รูปที่ 4.2	ภาพถ่าย FE-SEM (กำลังขยาย 10000 เท่า) ของ SBA15.....	44
รูปที่ 4.3	ภาพถ่าย TEM (กำลังขยาย 40000 เท่า) ของ SBA15 (a), 10SrO/SBA15 (b), 10TiO ₂ /SBA15 (c) และ 10STO(1:1)/SBA15 (d)	45
รูปที่ 4.4	กราฟการกระจายขนาดโลหะออกไซด์บนตัวรองรับ SBA15 (a) 10SrO/SBA15, (b) 10TiO ₂ /SBA15 และ (c) 10STO(1:1)/SBA15.....	46
รูปที่ 4.5	ภาพถ่าย SEM-EDS (กำลังขยาย 200000 เท่า) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ (a) 10STO(1:1)/SBA15, (b) 20STO(1:1)/SBA15, (c) 20STO(2:1)/SBA15 และ (d) 20STO(1:2)/SBA15	48
รูปที่ 4.6	ไอโซเทิร์มการดูดซับ-การคายแก๊สไนโตรเจนของ SBA15 และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้. 50	
รูปที่ 4.7	โปรไฟล์ NH ₃ -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ (การแยกพีคใช้โปรแกรม Origin เวอร์ชัน 8.5)	52
รูปที่ 4.8	โปรไฟล์ CO ₂ -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ (การแยกพีคใช้โปรแกรม Origin เวอร์ชัน 8.5)	55
รูปที่ 4.9	ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาในแอลกอฮอล์คอนเดนเซชัน ภาวะในการทำปฏิกิริยา: อัตราส่วนโดยโมลของเฟอร์พิวรัลต่อ 2-บิวทานอน 1:5; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4% โดยน้ำหนัก; เวลา 5 ชั่วโมง; อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส; ความดันไนโตรเจน 10 บาร์.....	57
รูปที่ 4.10	ผลของปริมาณ SrTiO ₃ บนตัวรองรับ SBA15 ในแอลกอฮอล์คอนเดนเซชัน ภาวะในการทำปฏิกิริยา: อัตราส่วนโดยโมลของเฟอร์พิวรัลต่อ 2-บิวทานอน 1:5; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4% โดยน้ำหนัก; เวลา 5 ชั่วโมง; อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส; ความดันไนโตรเจน 10 บาร์.....	58

รูปที่ 4.11 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Sr : Ti ในแอลดอลคอนเดนเซชัน ภาวะในการทำปฏิกิริยา: อัตราส่วนโดยโมลของเฟอร์ฟิวรัลต่อ 2-บิวทาโนน 1:5; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4% โดยน้ำหนัก; เวลา 5 ชั่วโมง; อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส; ความดันไนโตรเจน 10 บาร์..... 59

รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณตำแหน่งเบสกลางที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค CO₂-TPD กับ การเปลี่ยนของเฟอร์ฟิวรัล..... 60

รูปที่ 4.13 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณตำแหน่งเบสกลางที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค CO₂-TPD กับ ผลได้ของผลรวม C9..... 60

รูปที่ 4.14 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเฟอร์ฟิวรัลต่อ 2-บิวทาโนนในแอลดอลคอนเดนเซชันโดยใช้ 20STO(2:1)/SBA15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ภาวะในการทำปฏิกิริยา: ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4% โดย น้ำหนัก; เวลา 5 ชั่วโมง; อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส; ความดันไนโตรเจน 10 บาร์..... 62

รูปที่ 4.15 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในแอลดอลคอนเดนเซชัน โดยใช้ 20STO(2:1)/SBA15 เป็น ตัวเร่งปฏิกิริยา ภาวะในการทำปฏิกิริยา: อัตราส่วนโดยโมลของเฟอร์ฟิวรัลต่อ 2-บิวทาโนน 1:5; เวลา 5 ชั่วโมง; อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส; ความดันไนโตรเจน 10 บาร์..... 63

รูปที่ 4.16 ผลของอุณหภูมิในแอลดอลคอนเดนเซชัน โดยใช้ 20STO(2:1)/SBA15 เป็นตัวเร่ง ปฏิกิริยา ภาวะในการทำปฏิกิริยา: อัตราส่วนโดยโมลของเฟอร์ฟิวรัลต่อ 2-บิวทาโนน 1:5; ปริมาณ ตัวเร่งปฏิกิริยา 4% โดยน้ำหนัก; เวลา 5 ชั่วโมง; ความดันไนโตรเจน 10 บาร์ 64

รูปที่ 4.17 ผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่อแอลดอลคอนเดนเซชัน โดยใช้ 20STO(2:1)/SBA15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาภาวะในการทำปฏิกิริยา: อัตราส่วนโดยโมลของเฟอร์ฟิวรัลต่อ 2-บิวทาโนน 1:5; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4% โดยน้ำหนัก; อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส; ความดันไนโตรเจน 10 บาร์ 65

รูปที่ ข.1 ตัวอย่างโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ของแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์เฟอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทาโนน ที่วิเคราะห์ได้ด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี..... 70

รูปที่ ข.2 เส้นกราฟมาตรฐานของเฟอร์ฟิวรัล..... 71

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของเฟอร์ริวรัล.....	7
ตารางที่ 2.2 การผลิตและการใช้ประโยชน์ของสารเคมีที่ผลิตได้จากเฟอร์ริวรัล	11
ตารางที่ 2.3 สมบัติทางกายภาพของ 2-บิวทานोन.....	12
ตารางที่ 3.1 จำนวนโมลของ $Sr(NO_3)_2$ และ $Ti(OC_4H_9)_4$ ที่ใช้ในการเตรียม xSTO/SBA15 โดยมีอัตราส่วนโดยโมลของ Sr:Ti ต่างๆกัน.....	31
ตารางที่ 3.2 ปริมาณสารตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี	40
ตารางที่ 3.3 ภาวะเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากแอลดอลคอนเดนเซชันและไฮโดรไอโซเมอไรเซชัน	40
ตารางที่ 4.1 สมบัติความพรุนของ SBA15 และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้.....	50
ตารางที่ 4.2 สภาพกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ วิเคราะห์ด้วยเทคนิค NH_3 -TPD.....	53
ตารางที่ 4.3 สภาพเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ วิเคราะห์ด้วยเทคนิค CO_2 -TPD	56
ตารางที่ ก.1 มวลโมเลกุลของสารตั้งต้นสำหรับการเตรียม xSTO(m:n)/SBA15.....	68
ตารางที่ ข.1 องค์ประกอบของและพื้นที่ใต้พีคแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ริวรัลและ 2-บิวทานोन.....	71

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันโลกของเรามีปริมาณการใช้เชื้อเพลิงมากถึง 800 ล้านลิตรต่อวัน โดยมีปริมาณการใช้เชื้อเพลิงสำหรับอากาศยานคิดเป็นสัดส่วน 10% [1] การผลิตเชื้อเพลิงจากแหล่งปิโตรเลียมยังส่งผลกระทบต่อเนื่องทางด้านสิ่งแวดล้อม และปัญหาที่สำคัญคือ ปริมาณเชื้อเพลิงที่มีอย่างจำกัด ย่อมนำไปสู่ภาวะขาดแคลนเชื้อเพลิงในอนาคต การหาแหล่งพลังงานอื่น ๆ ที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เพื่อนำมาใช้ทดแทนหรือลดการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิล เป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการแก้ปัญหาเหล่านี้ ชีวมวล (Biomass) เป็นสารอินทรีย์ที่กักเก็บพลังงานจากแสงอาทิตย์ในรูปของพลังงานพันธะเคมี ซึ่งสามารถแปรรูปเป็นเชื้อเพลิงรูปแบบต่างๆ ทั้งสถานะแก๊ส ของเหลว และของแข็ง นอกจากนี้ยังสามารถเปลี่ยนเป็นสารเคมีมูลค่าเพิ่ม (Value-added chemicals) ได้อีกด้วย ซึ่งเป็นการใช้ประโยชน์จากชีวมวลได้อย่างเต็มประสิทธิภาพ ชีวมวลสามารถปลูกทดแทนขึ้นใหม่ได้และยังสามารถลดการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้สูงถึง 98% [2] จึงเป็นแหล่งพลังงานหมุนเวียนที่สำคัญ แอลดอลคอนเดนเซชัน (Aldol condensation) เป็นปฏิกิริยาการรวมตัวของสารประกอบคีโตน (Ketone) และ/หรือ แอลดีไฮด์ (Aldehyde) ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์เป็น β -hydroxy ketone หรือ β -hydroxy aldehyde [3] ซึ่งสามารถเปลี่ยนเป็นสารไฮโดรคาร์บอนด้วยกระบวนการไฮโดรจิเนชัน งานวิจัยที่น่าสนใจศึกษาปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟิวรัลกับ 2-บิวทาโนนซึ่งเป็นสารเคมีชั้นกลางที่ผลิตได้จากชีวมวล เพื่อสังเคราะห์ฟรีเคอร์เซอร์เชื้อเพลิงชีวภาพสำหรับอากาศยาน (Aviation biofuel) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสตรอนเทียมไททานेट (SrTiO_3) บนตัวรองรับมีโซพอร์ซิลิกา (Mesoporous silica) โดยคาดว่าสมบัติกรดและเบสของ SrTiO_3 และขนาดรูพรุนที่เหมาะสมของมีโซพอร์ซิลิกาจะสามารถเร่งปฏิกิริยานี้ได้ดีและกำหนดขนาดของผลิตภัณฑ์ในช่วงที่เหมาะสมสำหรับผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพสำหรับอากาศยาน

1.2 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาการเตรียมสตรอนเทียมไททานेटบนตัวรองรับ SBA15
2. ศึกษาการสังเคราะห์ฟรีเคอร์เซอร์เชื้อเพลิงชีวภาพสำหรับอากาศยานผ่านปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทาโนน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

ศึกษาการสังเคราะห์และวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา SrTiO_3 บนตัวรองรับ SBA15 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการอิมเพค โดยศึกษาผลของปริมาณโลหะผสมและอัตราส่วนโดยโมลของ Sr ต่อ Ti ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อสมบัติทางกายภาพ เคมี และการเร่งปฏิกิริยาแอลคอลลคอนเดนเซชัน รวมถึงศึกษาหาปัจจัยที่ส่งผลต่อการเปลี่ยนของเฟอร์ริวรัล ได้แก่ ปริมาณโลหะผสมและอัตราส่วนโดยโมลของ Sr ต่อ Ti ที่เหมาะสมที่ใช้ทำปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลของเฟอร์ริวรัลต่อ 2-บิวทานอน อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัยนี้

ได้ตัวเร่งปฏิกิริยา SrTiO_3 บนตัวรองรับ SBA15 ที่มีความเหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์พีรีเคอร์เซอร์เชื้อเพลิงชีวภาพสำหรับอากาศยานผ่านปฏิกิริยาแอลคอลลคอนเดนเซชันของเฟอร์ริวรัลและ 2-บิวทานอน

1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1. สืบค้นงานวิจัยและข้อมูลที่เกี่ยวข้อง
2. ออกแบบการทดลอง และจัดหาอุปกรณ์รวมทั้งสารเคมี
3. ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา SrTiO_3 บนตัวรองรับ SBA15 โดยใช้วิธีอิมเพคเนชัน ขั้นตอนการเตรียมประกอบด้วยการผสมสตรอนเทียมไนเตรท (Strontium nitrate) และกรดซิตริก (Citric acid) ในน้ำกลั่นเป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นเติม ไททาเนียมบิวทอกไซด์ (Titanium(IV) butoxide) และกวนผสมอย่างรุนแรงที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นหยดสารละลายที่เตรียมได้ลงบนตัวรองรับมีโซพอร์ซิลิกา นำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และเผาที่อุณหภูมิสูง เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณ SrTiO_3 10% บนตัวรองรับ SBA15 โดยปัจจัยที่ศึกษา ได้แก่
 - อัตราส่วนโดยโมลของ Sr ต่อ Ti : 0.5:1, 1:1 และ 1:0.5
 - อุณหภูมิในการเผา : 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส
4. วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา SrTiO_3 บนตัวรองรับมีโซพอร์ซิลิกา โดยใช้เทคนิควิเคราะห์ต่างๆ ดังนี้
 - โครงสร้างผลึก : X-ray diffraction (XRD)
 - พื้นที่ผิวจำเพาะ และ สมบัติ ความพรุน : N_2 adsorption-desorption measurement

- สัณฐานวิทยา : Scanning electron microscopy (SEM)
- สภาพเบส (basicity) และสภาพกรด (acidity) : Temperature-programmed desorption of CO₂ และ temperature-programmed desorption of NH₃ ตามลำดับ

5. ศึกษาแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟิวรัลกับ 2-บิวทาโนนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ เพื่อสังเคราะห์สารประกอบ คาร์บอนิลไม่อิ่มตัว การศึกษาปฏิกิริยาใช้เครื่องปฏิกรณ์อโตเคลฟ (Autoclave reactor) ปริมาตร 50 มิลลิลิตร และอัดความดัน 10 บาร์ ภายในมีแท่งกวนแม่เหล็กและควบคุมอุณหภูมิของปฏิกิริยาด้วยอ่างน้ำมันซิลิโคน โดยปัจจัยที่ศึกษาได้แก่

- อัตราส่วนโดยโมลของเฟอร์ฟิวรัลต่อ 2-บิวทาโนน : 1:1, 1:3 และ 1:5
- ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา : 5%, 8% และ 10% โดยน้ำหนักเทียบกับสารตั้งต้นผสม
- อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา : 40, 60, 80, 100, 120, และ 140 องศาเซลเซียส
- เวลาในการทำปฏิกิริยา : 1, 2, 3, 5, 8, 12 และ 24 ชั่วโมง

6. วิเคราะห์การเปลี่ยนของเฟอร์ฟิวรัลและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชัน โดยใช้

- เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatography: GC)
- แก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมทรี (Gas chromatography-mass spectrometry: GC-MS)

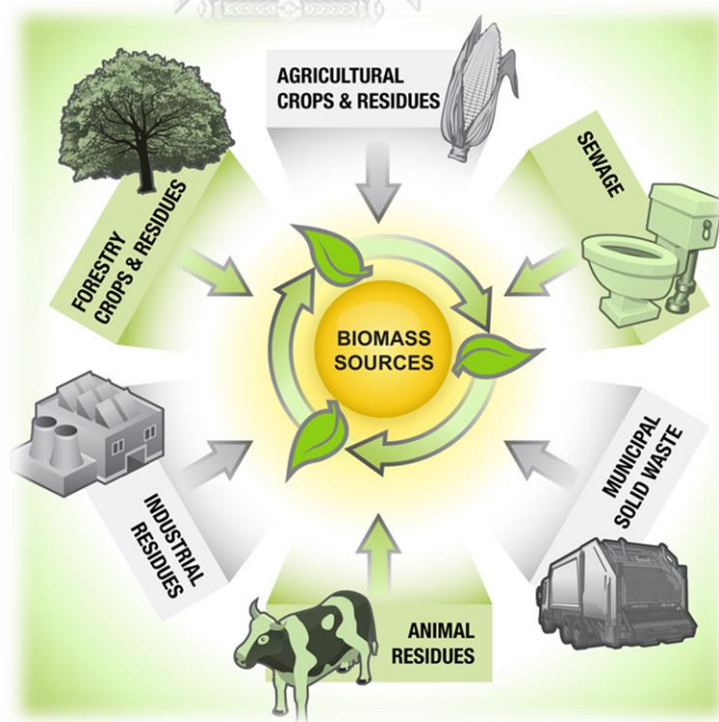
7. สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ชีวมวล

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



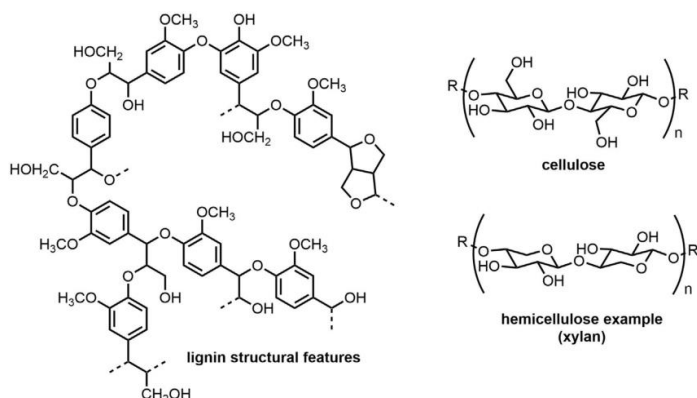
รูปที่ 2.1 ชีวมวลประเภทต่างๆ

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

1. เซลลูโลส เป็นโฮโมจีเนียสพอลิแซ็กคาไรด์ (homogeneous polysaccharides) ที่เกิดจากน้ำตาลกลูโคส (glucose) เพียงชนิดเดียวเชื่อมต่อกันเป็นสายยาวด้วยพันธะไกลโคไซด์ (glycosidic bond) ทำให้มีลักษณะเป็นเส้นใย มีสูตรโมเลกุลทั่วไปเป็น $(C_6H_{12}O_6)_n$ เมื่อ n คือดีกรีของพอลิเมอร์ซึ่งมีค่าได้ตั้งแต่หลายพันจนถึงหลายหมื่น เซลลูโลสจะสะสมในเซลล์พืชแต่ไม่พบในเซลล์สัตว์ และเป็นโครงสร้างหลักของผนังเซลล์พืช เซลลูโลสไม่ละลายน้ำและร่างกายของมนุษย์ไม่สามารถย่อยสลายได้ แต่สามารถถูกไฮโดรไลส์ (hydrolysis) ภายใต้อุณหภูมิและความดันที่เหมาะสมโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดกลายเป็นน้ำตาลกลูโคสได้ [4]

2. เฮมิเซลลูโลส เป็นพอลิแซ็กคาไรด์ที่เป็นเฮเทอโรจีเนียสพอลิแซ็กคาไรด์ (heterogeneous polysaccharides) ที่ประกอบด้วยน้ำตาลห้าเหลี่ยมและหกเหลี่ยม (เพนโทส (pentose) และเฮกโซส (hexose) ตามลำดับ) โดยมีน้ำตาลไซโลส (xylose) ที่เป็นน้ำตาลที่มีจำนวนคาร์บอน 5 อะตอมเชื่อมต่อกันด้วยพันธะไกลโคไซด์เป็นสายโซ่หลัก และอาจมีน้ำตาลแมนโนส (mannose) กาแล็กโทส (galactose) หรือกลูโคสที่เป็นน้ำตาลที่มีจำนวนคาร์บอน 6 อะตอม เชื่อมต่อเป็นกิ่งอยู่บนโซ่หลัก นอกจากนี้ อาจมีน้ำตาลชนิดอื่นมาต่อกันเป็นโซ่สาขาหรือโซ่แขนง ได้แก่ น้ำตาลอะราบินโนส (arabinose) กรดกลูคูโรนิก (glucuronic acid) เป็นต้น ซึ่งเฮมิเซลลูโลสเป็นองค์ประกอบในผนังเซลล์ของพืชร่วมกับเซลลูโลส ปริมาณเฮมิเซลลูโลสนี้จะแตกต่างกันตามชนิดของพืช เช่น พางข้าวสาลี จะพบประมาณ 32 % เปลือกเมล็ดทานตะวัน 23 % ชานอ้อย 22 % และชังข้าวโพด 37 % เป็นต้น [4]

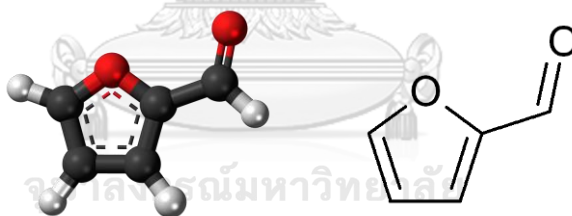
3. ลิกนิน เป็นพอลิแซ็กคาไรด์ที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ ประกอบด้วยสายไซโมเลกุลของออกซิเจนเตตฟีนิลโพรเพน (oxygenated phenyl propane) เกิดจากการรวมตัวกันระหว่างอนุพันธ์ของแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ ได้แก่ คูมาริล (coumaryl) โคนิเฟอริล (coniferyl) และไซนาพิล (sinapyl) เป็นต้น [4] ลิกนินไม่ละลายน้ำ ไม่มีสมบัติทางการยืดหยุ่น ดังนั้นจึงทำให้พืชที่มีปริมาณลิกนินสูงมีความแข็งแรงทนทาน ซึ่งลิกนินเป็นส่วนประกอบสำคัญของผนังเซลล์ ทำให้ผนังเซลล์พืชแข็งแรง โดยปรกติลิกนินจะเป็นส่วนประกอบหลักของเปลือก ชัง หรือส่วนที่เป็นเยื่อใยของราก ลำต้น และจะถูกสร้างจากส่วนโคนต้นไปสู่อยอด เมื่อพืชมีอายุมากขึ้น ปริมาณลิกนินจะเพิ่มมากขึ้น



รูปที่ 2.2 องค์ประกอบของชีวมวล

2.2 เฟอร์ฟิวรัล

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



รูปที่ 2.3 โครงสร้างทางเคมีของเฟอร์ฟิวรัล

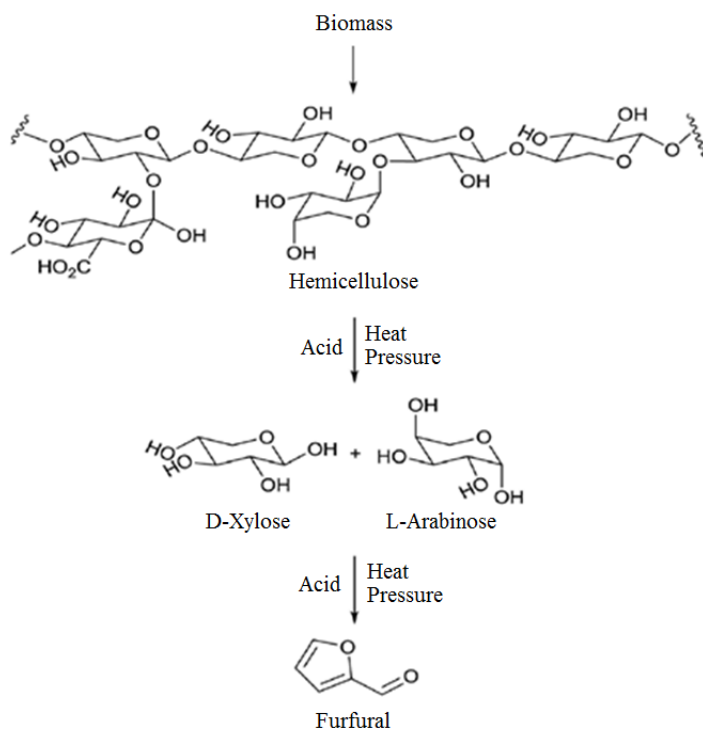
เฟอร์ฟิวรัล หรือ 2-เฟอร์ลดีไฮด์ (2-furaldehyde) เป็นสารอินทรีย์ที่ผลิตจากพืชประเภทแป้งหรือของเหลือจากการเกษตร เช่น ชั่งข้าวโพด เหง้ามันสำปะหลัง รำข้าว หรือขี้เลื่อย เฟอร์ฟิวรัลมีสูตรเคมี $C_5H_4O_2$ แสดงโครงสร้างดังรูปที่ 2.3 มีสมบัติดังตารางที่ 2.1 กล่าวคือ มีลักษณะสีเหลืองใส มีกลิ่นคล้ายอัลมอนด์ โครงสร้างมีลักษณะเป็นวงห้าเหลี่ยมประกอบด้วยหมู่แอลดีไฮด์หรือเฮเทอ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

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของเพอร์ฟิวรัล

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

2.2.1 การสังเคราะห์เพอร์ฟิวรัล

เพอร์ฟิวรัลสังเคราะห์ได้จากซีวมวล เมื่อเฮมิเซลลูโลสที่เป็นองค์ประกอบในซีวมวลถูกไฮโดรไลซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด เช่น กรดซัลฟิวริก (sulfuric acid) ภายใต้อุณหภูมิและความดันที่เหมาะสม เฮมิเซลลูโลสจะถูกละลายได้น้ำตาลที่มีจำนวนคาร์บอน 5 อะตอม เช่น ไรโบส อราบินโนส จากนั้น น้ำตาลดังกล่าวจะเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (dehydration) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเพอร์ฟิวรัล และน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง (by-product) [5] ดังแสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 การสังเคราะห์เฟอร์ฟิวรัลจากเฮมิเซลลูโลสปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและดีไฮเดรชันของเฮมิเซลลูโลส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด

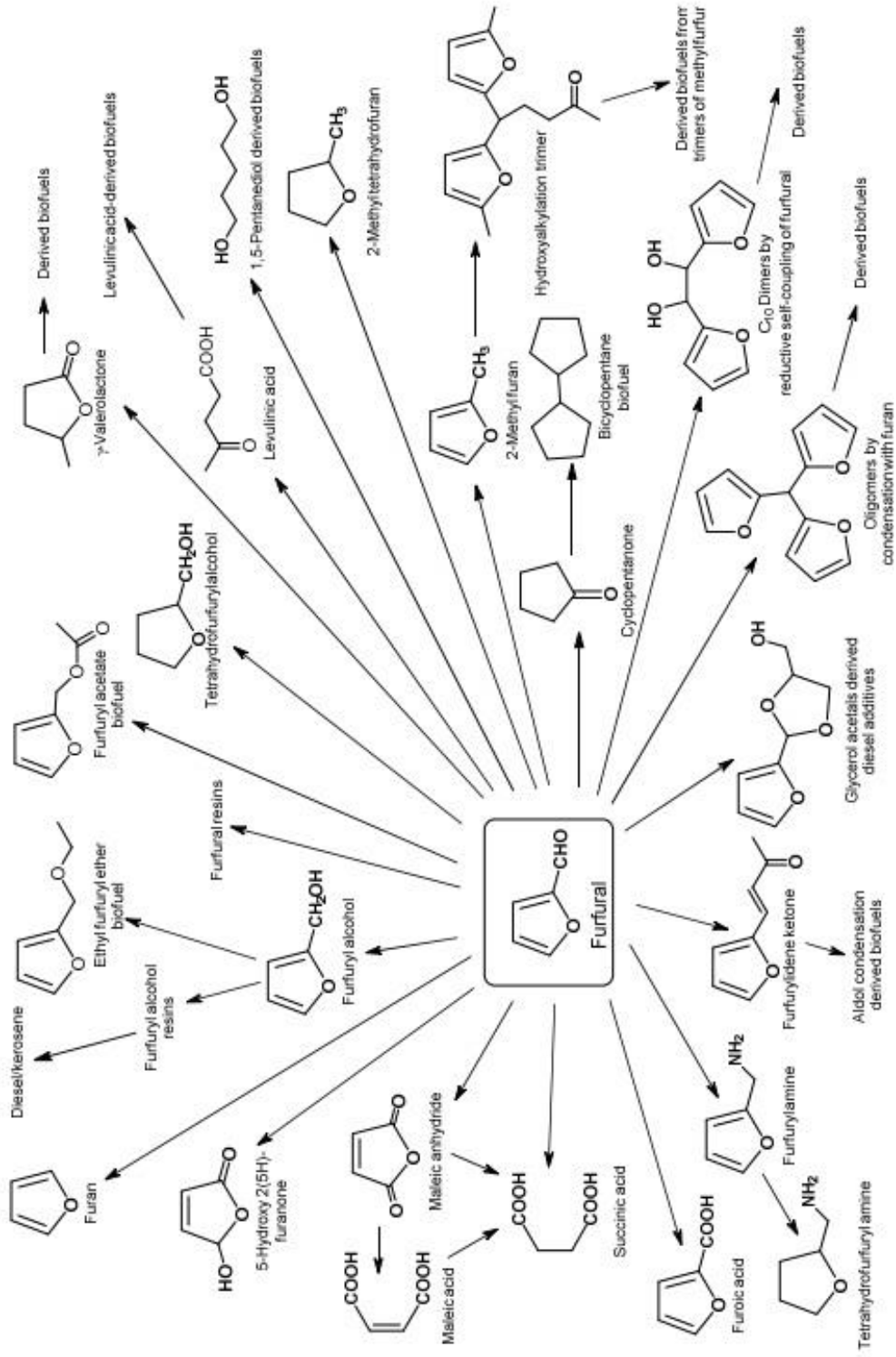
2.2.2 การใช้ประโยชน์จากเฟอร์ฟิวรัล

เฟอร์ฟิวรัลมักถูกใช้เป็นตัวทำละลายในการสกัดผลิตภัณฑ์จากกระบวนการกลั่นปิโตรเลียม เนื่องจากเฟอร์ฟิวรัลมีความสามารถในการละลายสารประกอบแอโรมาติกและโอเลฟินไม่อิ่มตัวในกระบวนการกลั่นปิโตรเลียมได้ และสามารถแยกสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนคาร์บอน 4 และ 5 อะตอม เฟอร์ฟิวรัลเป็นตัวทำละลายที่นิยมในอุตสาหกรรมกาวยาง เรซิน และสีย้อม อีกทั้งมีกลิ่นที่มีความคล้ายกับกลิ่นอัลมอนด์ ทำให้เฟอร์ฟิวรัลเมื่อผ่านการไฮโดรจิเนตจะถูกใช้เป็นสารแต่งกลิ่นในอาหารและเครื่องสำอาง หากใช้เฟอร์ฟิวรัลที่มีความเข้มข้นสูงจะสามารถเป็นยาคำจัดศัตรูพืชและเชื้อราในทางการเกษตรได้อีกด้วย

การใช้เฟอร์ฟิวรัลเป็นสารตั้งต้นในปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์สารเคมีเพิ่มมูลค่า (value-added chemical) ชนิดอื่นๆ ตัวอย่างสารเคมีเพิ่มมูลค่าที่สังเคราะห์ได้จากเฟอร์ฟิวรัลดังแสดงในรูปที่ 2.5 เช่น เฟอร์ฟูริลแอลกอฮอล์ (furfuryl alcohol) สังเคราะห์จากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของเฟอร์ฟิวรัล ซึ่งเฟอร์ฟูริลแอลกอฮอล์สามารถนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ฟิวแรนเรซิน (furan resin) และใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับจรวด (hypergolic fuel), เตตระไฮโดรฟูแรน (tetrahydrofuran (THF)) สังเคราะห์จากปฏิกิริยาดีคาร์บอนิลเลชัน (decarbonylation) และปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ

เพอร์ฟิวรัล ซึ่ง THF เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์พอลิเตตระเมทิลีนอีเทอร์ไกลคอล (poly(tetramethylene ether) glycol (PTMEG)) และเป็นตัวทำละลายในอุตสาหกรรมพลาสติก, กรดเลวูลินิก (levulinic acid) สังเคราะห์จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเพอร์ฟิวรัลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด ซึ่งกรดเลวูลินิกเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารเคมีที่ใช้ในด้านเภสัชกรรม พลาสติก และน้ำมันหล่อลื่น, กรดซักซินิก (succinic acid) สังเคราะห์จากกระบวนการหมักเพอร์ฟิวรัลโดยใช้ยีสต์ ซึ่งกรดซักซินิกเป็นสารตั้งต้นในการผลิตพอลิเมอร์เรซิน เป็นสารให้รสเปรี้ยว และเพอร์ฟูริดีนคีโตน (furfurylidene ketone) สังเคราะห์จากปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันของเพอร์ฟิวรัลกับสารประกอบคีโตนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดหรือเบส ซึ่งเพอร์ฟูริดีนคีโตนใช้เป็นเชื้อเพลิงชีวภาพ (biofuel) หรือสารปรับปรุงคุณภาพเชื้อเพลิงได้ เป็นต้น [2] ตารางที่ 2.2 แสดงตัวอย่างการผลิตและการใช้ประโยชน์ของสารเคมีที่ผลิตได้จากเพอร์ฟิวรัล





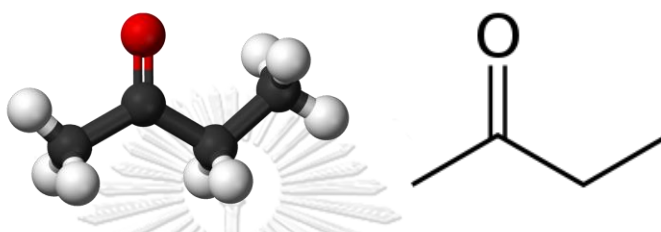
รูปที่ 2.5 ตัวอย่างการเปลี่ยนเฟรพิวรัลเป็นสารเคมีเพิ่มมูลค่า

ตารางที่ 2.2 การผลิตและการใช้ประโยชน์ของสารเคมีที่ผลิตได้จากเฟอร์ฟิวรัล

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

2.3 2-บิวทานอน

2-บิวทานอน (2-butanone) หรือ เมทิลเอทิลคีโตน (methyl ethyl ketone (MEK)) เป็นสารอินทรีย์ ที่มีสูตรเคมีเป็น C_4H_8O โครงสร้างของ 2-บิวทานอนแสดงในรูปที่ 2.6 มีสมบัติดังตารางที่ 2.3 กล่าวคือ มีลักษณะใสไม่มีสีคล้ายกับแอซีโตน (acetone) มีกลิ่นคล้ายไขมัน (ใบสะระแหน่) สามารถพบได้ในธรรมชาติและผลิตได้ในระดับอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ [6] นิยมนำไปใช้เป็นตัวทำละลายในอุตสาหกรรมผลิตสารเคลือบ สารขจัดไขมัน แลคเกอร์ และอุตสาหกรรมกระดาษ



รูปที่ 2.6 โครงสร้างของ 2-บิวทานอน

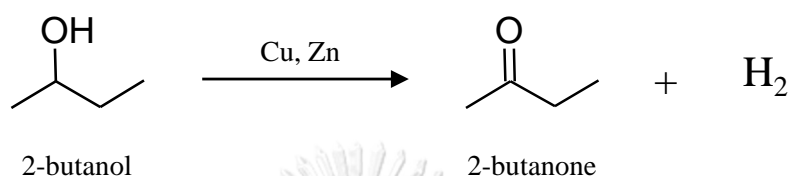
ตารางที่ 2.3 สมบัติทางกายภาพของ 2-บิวทานอน

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

2.3.1 การสังเคราะห์ 2-บิวทานอน

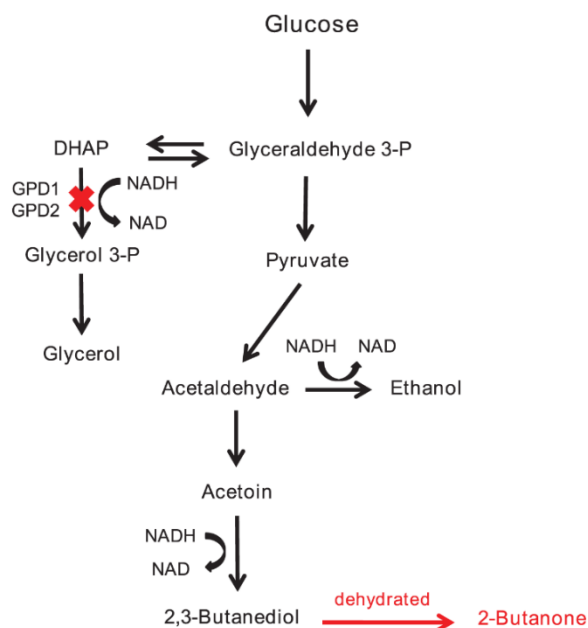
การสังเคราะห์ 2-บิวทานอนมี 2 วิธี ได้แก่

1. ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) ของ 2-บิวทานอล (2-butanol) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง (copper) ชิงก์ (zinc) ดังแสดงในรูปที่ 2.7 ซึ่งการสังเคราะห์ 2-บิวทานอลมีหลายวิธี เช่น การหมักชีวมวลที่เป็นพืชประเภทแป้ง เช่น อ้อย มันสำปะหลัง เป็นต้น โดยใช้แบคทีเรียหรือเอนไซม์ เช่น แบคทีเรียกลุ่มคลอสทริเดียม (*Clostridium* spp.) เอนไซม์อไมเลส (amylase enzyme) เป็นต้น [7]



รูปที่ 2.7 การสังเคราะห์ 2-บิวทานอนจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ 2-บิวทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงและซิงก์

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



รูปที่ 2.8 การสังเคราะห์ 2-บิวทานอนจากการหมักด้วยจุลินทรีย์และปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน [14]

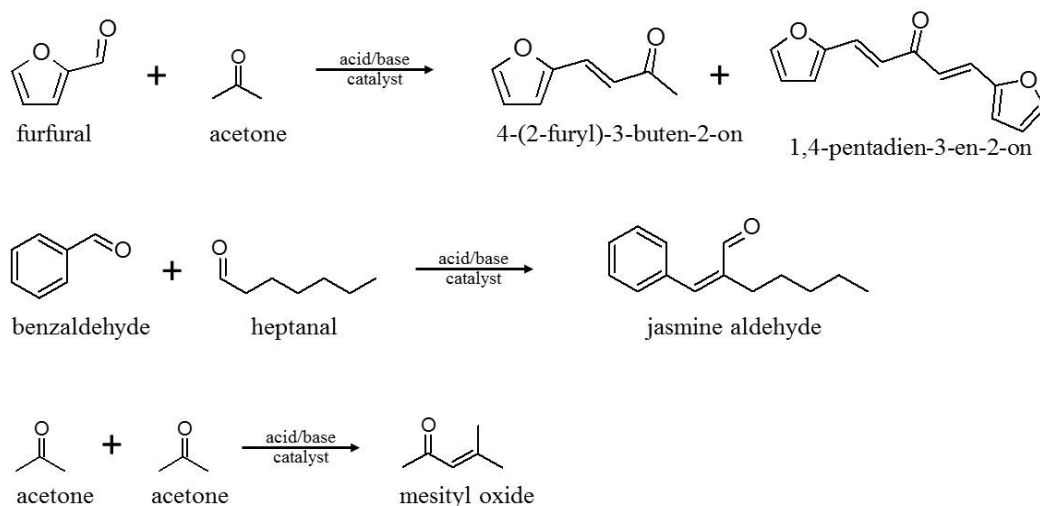
2.3.2 การใช้ประโยชน์จาก 2-บิวทานอน

การใช้ประโยชน์ 2-บิวทานอนจะคล้ายคลึงกับแอสีโตน คือทำหน้าที่เป็นตัวทำละลายในอุตสาหกรรมผลิตยาง เส้นใย สีย้อมหรือสีเคลือบ แลคเกอร์ เนื่องจาก 2-บิวทานอนมีสมบัติที่คล้ายแอสีโตน แต่มีมวลโมเลกุลมากกว่าแอสีโตน ทำให้จุดเดือดสูงกว่าและใช้ระยะเวลาในการระเหยช้ากว่าแอสีโตน จึงนิยมใช้ 2-บิวทานอนเป็นตัวทำละลายในการผลิตน้ำยาลบคำผิด (correcting fluid) นอกจากนี้ ยังใช้เป็นกาวเชื่อมพลาสติก โดยใช้ 2-บิวทานอนละลายพอลิสไตรีน (polystyrene)

2.4 แอลดอลคอนเดนเซชัน

แอลดอลคอนเดนเซชันเป็นปฏิกิริยาควบแน่นของสารอินทรีย์ประเภทแอลดีไฮด์ (aldehyde) กับคีโตน (ketone) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดหรือเบสเพื่อผลิตสารโมเลกุลใหญ่ขึ้น ปฏิกิริยานี้ถูกค้นพบโดยนักเคมีชาวฝรั่งเศส Charles-Adolphe Wurtz ในปี ค.ศ. 1872 เป็นปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบคาร์บอนิลเพื่อสังเคราะห์สารประกอบแอลฟาบีต้าคาร์บอนิลไม่อิ่มตัว (α,β -unsaturated carbonyl compound) ซึ่งมีโครงสร้างหลายแบบขึ้นกับสารประกอบคาร์บอนิลเริ่มต้น ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยานี้สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลายด้านซึ่งขึ้นกับลักษณะโมเลกุลของสารเป็นตัวกำหนดการนำไปใช้ประโยชน์ เช่น ในทางการแพทย์เพื่อผลิตแคปซูลยา ในทางเชื้อเพลิงหรือสารเพื่อปรับปรุงคุณภาพเชื้อเพลิง และยังสามารถเป็นสารตั้งต้นสำหรับผลิตสารเคมีอื่นได้ ได้แก่

สารแต่งกลิ่นหลายชนิด เช่น กลิ่นมะลิ (jasmine aldehyde) [8] สารเพนตะอีรีไทรทอล (pentaerythritol) [9] หรือผลิตภัณฑ์ยาโรคไขมันในเส้นเลือดลิพิทอร์ (lipitor) [10] เป็นต้น ดังแสดงในรูปที่ 2.9 แสดงตัวอย่างของแอลดอลคอนเดนเซชัน



รูปที่ 2.9 ตัวอย่างแอลดอลคอนเดนเซชันของสารประกอบแอลดีไฮด์และคีโตน

2.4.1 การเร่งแอลดอลคอนเดนเซชัน

กลไกการเกิดแอลดอลคอนเดนเซชันสามารถแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนปฏิกิริยาแอลดอล (aldol reaction) เป็นขั้นตอนที่จะควบแน่นกับระหว่างสารประกอบคาร์บอนิลกลายเป็นสารมัธยฐาน (intermediate) เรียกว่า สารประกอบคีโตนแอลกอฮอล์ (ketone alcohol compound) และขั้นตอนปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (dehydration) เป็นขั้นตอนจะเปลี่ยนสารประกอบคีโตนแอลกอฮอล์เป็นสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวโดยการดึงน้ำออก การเร่งแอลดอลคอนเดนเซชันสามารถใช้ได้ทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดและเบส ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสทำให้เกิดปฏิกิริยาแอลดอลได้ดีกว่า ทำให้การเปลี่ยนของสารตั้งต้นที่สูง แต่ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นสารประกอบคีโตนแอลกอฮอล์มากกว่าสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัว แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดจะเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันได้ดีกว่าเบส ทำให้มีการเลือกจำเพาะสูงต่อของสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวสูง แต่ให้การเปลี่ยนของสารตั้งต้นที่ต่ำกว่า [11]

การเร่งแอลดอลคอนเดนเซชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสดังแสดงในรูปที่ 2.10 แบ่งออกเป็น 4 ขั้นตอน [12]

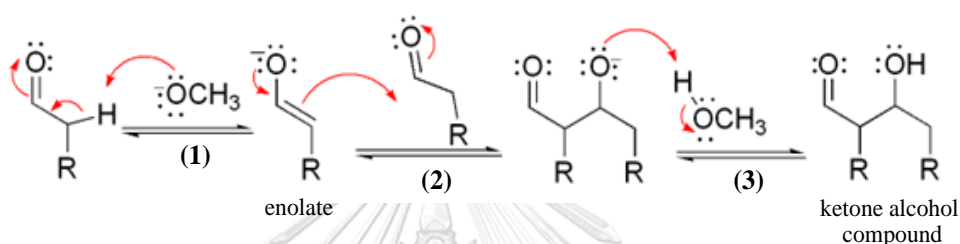
ขั้นตอนที่ 1 การเร่งปฏิกิริยาเริ่มจากตัวเร่งปฏิกิริยาเบสจะดึงแอลฟาไฮโดรเจนของสารประกอบแอลดีไฮด์หรือคีโตนเกิดเป็นอีโนเลตไอออน (enolate ion)

ขั้นตอนที่ 2 อีโนเลตไอออนเข้าทำปฏิกิริยาที่หมู่คาร์บอนิลของสารแอลดีไฮด์หรือคีโตนอีกโมเลกุล

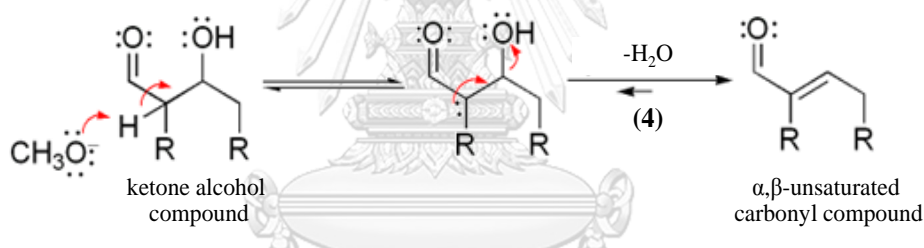
ขั้นตอนที่ 3 ตัวเร่งปฏิกิริยาเบสจะคืนไฮโดรเจน (deprotonation) จากขั้นตอนที่ 1 เกิดการจัดเรียงโมเลกุลใหม่เป็นสารประกอบคีโตนแอลกอฮอล์

ขั้นตอนที่ 4 เกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน โดยสารประกอบคีโตนแอลกอฮอล์จะถูกเบสเป็นดั่งแอลฟาไฮโดรเจนเป็นอีโนเลตไอออน จัดเรียงโครงสร้างโมเลกุลเกิดการคายน้ำได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัว

Base catalyzed aldol reaction



Base catalyzed dehydration



รูปที่ 2.10 การเร่งแอลดอลคอนเดนชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส [19]

CHULALONGKORN UNIVERSITY

การเร่งแอลดอลคอนเดนชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดดังแสดงในรูปที่ 2.11 แบ่งออกเป็น 4 ขั้นตอน [12]

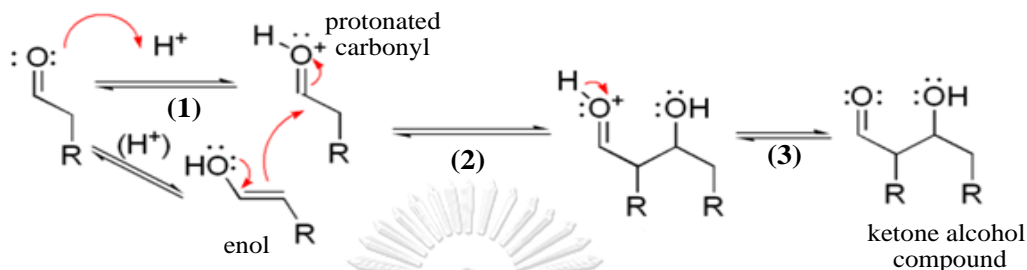
ขั้นตอนที่ 1 สารประกอบแอลดีไฮด์หรือคีโตนเกิดโปรโตเนชัน (protonation) ที่หมู่คาร์บอนิลได้สารคาร์บอนิลที่ถูกโปรโตเนต (protonated carbonyl) หรือเกิดเป็นอีโนลไอออน (enol ion) ก่อนค่อยเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นสารประกอบคาร์บอนิลที่ถูกโปรโตเนต

ขั้นตอนที่ 2 สารคาร์บอนิลที่ถูกโปรโตเนตทำปฏิกิริยาที่หมู่คาร์บอนิลของสารแอลดีไฮด์หรือคีโตนอีกโมเลกุล

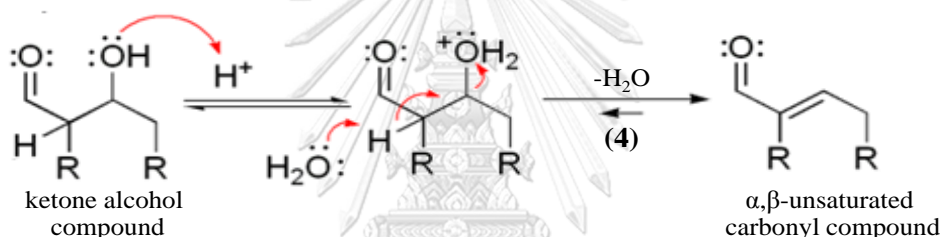
ขั้นตอนที่ 3 หลังจากการควบแน่นเกิดดีโปรโตเนชัน (deprotonation) โดยการคืนโปรตอนแก่ตัวเร่งปฏิกิริยา ได้สารประกอบคีโตนแอลกอฮอล์

ขั้นตอนที่ 4 เกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยากรดให้โปรตอนแก่สารประกอบคีโตนแอลกอฮอล์ จัดเรียงโครงสร้างใหม่ เกิดการคายน้ำได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัว

Acid catalyzed aldol reaction



Acid catalyzed dehydration



รูปที่ 2.11 การเร่งแอลดอลคอนเดนชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด [19]

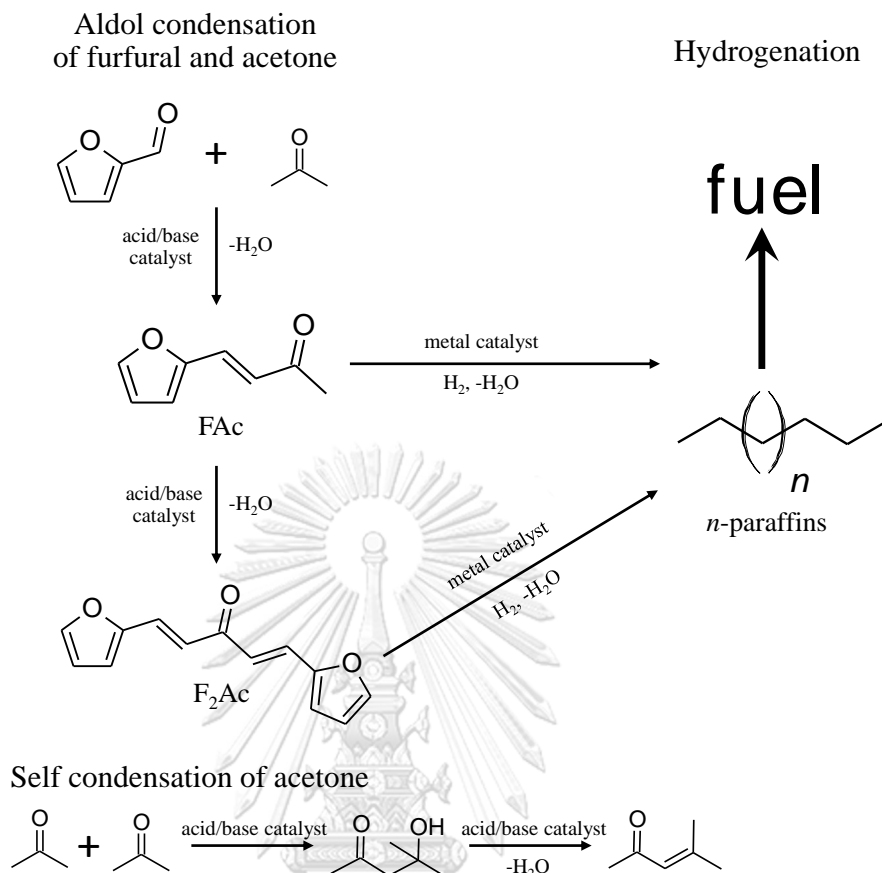
2.4.2 แอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟิวรัลสำหรับการสังเคราะห์เชื้อเพลิง

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

แอลดอลคอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์ฟิวรัลและแอสีโตนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดหรือเบส ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวที่มีจำนวนคาร์บอน 8 อะตอม (4-(2-furyl)-3-buten-2-on) หรือ FAc ผลิตภัณฑ์คาร์บอน 8 อะตอมนี้สามารถควบแน่นกับเฟอร์ฟิวรัลต่อได้

ผลิตภัณฑ์ที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่เป็นสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มที่มีจำนวนคาร์บอน 13 อะตอม (1,4-pentadien-3-en-2-on) หรือ F₂Ac [13] นอกจากนั้น ยังมีปฏิกิริยาข้างเคียงเป็นแอลดอลคอนเดนเซชันของแอซีโตน (self-condensation) ซึ่งทำให้ได้ไดแอซีโตนแอลกอฮอล์ (4-hydroxy-4-methylpentan-2-on (DAA)) และ เมสซิทิลออกไซด์ (4-methylpent-3-en-2-on (mesityl oxide)) เป็นผลิตภัณฑ์ ดังแสดงในรูปที่ 2.12 อย่างไรก็ตาม ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเกิดได้น้อย เนื่องจากแอซีโตนมีความไวต่อการปฏิกิริยาน้อยกว่าเฟอร์พิวรัล ทำให้แอลดอลคอนเดนเซชันระหว่างแอซีโตนกับแอซีโตนเกิดได้ช้ากว่าเฟอร์พิวรัลกับแอซีโตน

ไฮโดรจิเนชันของผลิตภัณฑ์จากแอลดอลคอนเดนเซชันทั้งสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มที่มีจำนวนคาร์บอน 8 และ 13 อะตอม (FAc และ F₂Ac) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะภายใต้ความดันแก๊สไฮโดรเจนได้ผลิตภัณฑ์เป็นนอมัลพาราฟินสำหรับใช้เป็นเชื้อเพลิง ดังแสดงในรูปที่ 2.12 นอกจากนี้ยังสามารถสังเคราะห์พาราฟินโซ่กิ่งได้จากปฏิกิริยาไฮโดรไอโซเมอไรเซชันของสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่ม โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสองหน้าที่ (bifunctional catalyst) ที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับกรด เช่น Pt/Al₂O₃ Pd/zeolite Cu/Al₂O₃ เป็น ภายใต้ความดันแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งตำแหน่งกัมมันต์โลหะจะเร่งปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันและไฮโดรจิเนชัน (dehydrogenation and hydrogenation) และตำแหน่งกรดจะเร่งปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน/แตกตัว (isomerization/cracking) [14] ซึ่งจากขั้นตอนของปฏิกิริยาไฮโดรไอโซเมอไรเซชันจะสามารถเปลี่ยนจากสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวกลายเป็นพาราโซ่กิ่ง ซึ่งผลิตภัณฑ์นี้สามารถนำไปใช้เป็นสารเติมแต่งเพื่อเพิ่มค่าออกเทนในเชื้อเพลิงแกโซลีนได้



รูปที่ 2.12 การสังเคราะห์เชื้อเพลิงคุณภาพสูงจากเฟอร์ฟิวรัลและแอซีโตนผ่านปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันและไฮโดรจีเนชัน

2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับแอลดอลคอนเดนเซชัน

2.5.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดกรดและเบส

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (homogeneous catalyst) ชนิดกรดและเบสที่นิยมในแอลดอลคอนเดนเซชัน ได้แก่ กรดซัลฟิวริก กรดไฮโดรคลอริก (hydrochloric acid) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (potassium hydroxide) และโซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide) เป็นต้น โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มีตำแหน่งการเร่งปฏิกิริยาชัดเจนซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ในวัฏภาคเดียวกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ จึงมีส่วนช่วยลดข้อจำกัดในการแพร่ของสารตั้งต้น ดังนั้นสารตั้งต้นจึงสามารถถูกเร่งปฏิกิริยาได้ทุกทิศทาง เป็นผลให้การเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว อย่างไรก็ตาม แอลดอลคอนเดนเซชันจะนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสมากกว่าชนิดกรด เนื่องจากการใช้กรดเร่งแอลดอลคอนเดนเซชันเกิดน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง [15] อีกทั้งการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดจำเป็นต้องใช้

ถึงปฏิกรณ์ที่ทำจากโลหะชนิดพิเศษ เนื่องจากเกิดปัญหาการกัดกร่อนบริเวณผิวของถึงปฏิกรณ์ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา

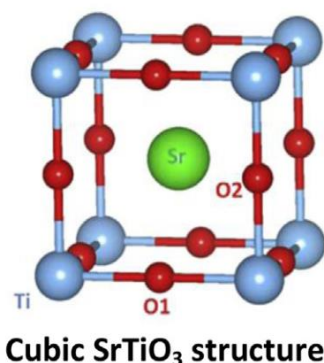
อย่างไรก็ตามข้อเสียสำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์คือ การแยกตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาละลายเป็นเนื้อเดียวกันกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ [16] จึงจำเป็นต้องเพิ่มขึ้นขั้นตอนการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้น้ำล้างซึ่งเป็นกระบวนการที่นิยม แต่ทำให้เกิดน้ำเสียปริมาณมากและเสียค่าใช้จ่ายสูงในการบำบัดน้ำเสียดังกล่าว ซึ่งส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ถ้าใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ที่เป็นโลหะ ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถกัดกร่อน (corrosion) ที่ท่อหรือเครื่องปฏิกรณ์ได้ ทำให้ต้องใช้วัสดุในการสร้างอุปกรณ์ที่มีทนทานมากยิ่งขึ้น และการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ทำได้ยาก (reusability) [17]

2.5.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalyst) สำหรับแอลดอลคอนเดนเซชันสามารถใช้ได้ทั้งชนิดกรดและเบส หรือชนิดที่มีทั้งกรดและเบส ได้แก่ ซีโอไลต์ อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ (aluminium hydroxide) อะลูมินา (aluminium oxide) แมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ (magnesium hydroxide) แมกนีเซียมออกไซด์ (magnesium oxide) และโลหะผสมออกไซด์ (mixed metal oxides) เป็นต้น ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่เหมาะสมในแอลดอลคอนเดนเซชันนี้ควรมีพื้นที่ผิวสูง มีสมบัติทั้งกรดและเบสในตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจาก ตำแหน่งเบสสามารถเร่งปฏิกิริยาในขั้นตอนแอลดอลได้ก็ว่ากรด ขณะที่ตำแหน่งกรดมีกัมมันตภาพ (activity) สูงกว่าในขั้นตอนดีไฮเดรชัน นอกจากนี้ ความแรงของกรดและเบสต้องไม่แรงจนเกินไป เพราะจะส่งผลให้สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ถูกดูดซับไว้บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยพันธะมราแข็งแรงและก่อให้เกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.6 สตรอนเทียมไททาเนต

สตรอนเทียมไททาเนต (Strontium titanate: SrTiO_3) เป็นโลหะออกไซด์ผสมที่มีโครงสร้างแบบเพอโรพสไกต์ (Perovskite) ซึ่งอยู่ในรูป ABO_3 ประกอบด้วย Sr^{2+} แคทไอออนที่มีรัศมีอะตอมขนาดใหญ่อยู่ที่ตำแหน่ง A (A-site) ที่ทุกมุมของหน่วยเซลล์ (Unit cell) ส่วนตำแหน่ง B (B-site) มี Ti^{4+} แคทไอออนที่มีรัศมีอะตอมขนาดเล็กอยู่ตรงกลางของหน่วยเซลล์ โดยแคทไอออนเหล่านี้จะถูกล้อมรอบด้วยแอนไอออนของออกซิเจน 6 อะตอม จับตัวกันเป็นทรงออกตาฮีดรอล (Octahedral) [18] ดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 โครงสร้างเพอรอฟสไกต์ของ SrTiO₃

โดยทั่วไปลักษณะการจัดเรียงอะตอมบนระนาบต่างๆของผลึก SrTiO₃ แบ่งได้ 2 ลักษณะคือ SrO และ TiO₂ ซึ่งประกอบด้วยระนาบที่สำคัญได้แก่ (100) (110) และ (111) ตามลำดับ โดยในระนาบ (100) เป็นระนาบพื้นผิว และมีการจัดเรียงอะตอมระหว่าง Sr²⁺ และ O²⁻ ในรูปของ Sr-O-Sr บริเวณมุมและขอบของผลึกลูกบาศก์ ถัดมาเป็นระนาบ (110) เป็นระนาบที่ลึกลงไปในโครงสร้างเดียวกันรองจากระนาบ (100) จะมีการจัดเรียงตัวของอะตอมในรูปของ Sr-O-Sr และ Ti-O-Ti ตามลำดับ สุดท้ายในระนาบ (111) เป็นระนาบที่ลึกที่สุดในโครงสร้าง ซึ่งการจัดเรียงตัวของอะตอมในระนาบนี้จะอุดมไปด้วย Ti-O-Ti มากที่สุด [18] นอกจากนี้รูปแบบการจัดเรียงอะตอมที่แตกต่างกันในแต่ละระนาบจะมีผลต่อความสามารถในการดูดซับโมเลกุลของสารตั้งต้นและสภาพกรด-เบสที่แตกต่างกัน

SrTiO₃ เป็นตัวเลือกหนึ่งที่มีความสนใจในงานวิจัยปัจจุบัน เนื่องจากมีสมบัติเด่นหลายด้าน เช่น เสถียรภาพทางความร้อนสูง และสามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) ในกระบวนการโฟโตแคตตาไลซิส (Photocatalysis) และตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด-เบส อย่างไรก็ตาม ออกไซด์ผสมดังกล่าวมีพื้นที่ผิวจำเพาะต่ำ ส่งผลต่อปริมาณตำแหน่งกัมมันต์ในการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นจึงมีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีเปียกชุ่ม (incipient wetness) SrTiO₃ ลงบนตัวรองรับมีโซพอร์สซิลิกา วิธีนี้เป็นวิธีการทำให้ตัวรองรับเปียกชุ่มไปพร้อมๆกับการวัดปริมาตรของรูพรุนของตัวรองรับ กล่าวคือจะกวนตัวรองรับไปพร้อมๆกับหยดสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา ลงบนพื้นผิวของตัวรองรับ จนกระทั่งตัวรองรับนั้นเปียกอย่างทั่วถึง จะสามารถเพิ่มพื้นที่ผิวจำเพาะและการกระจายตัวของ SrTiO₃ บนตัวรองรับมีโซพอร์สซิลิกาอย่างสม่ำเสมอ

2.7 เฮกซะกอนอลมีโซพอร์สซิลิกา

2.7.1 สมบัติของเฮกซะกอนอลมีโซพอร์สซิลิกา

เฮกซะกอนอลมีโซพอร์สซิลิกา (SBA-15) เป็นมีโซพอร์สซิลิกาที่มีการจัดเรียงโครงสร้างรูพรุนแบบเฮกซะโกนอล และเป็นระเบียบ นอกจากนี้ SBA-15 เป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง และมีความเป็นรูพรุนขนาดมีโซ (mesoporosity) สูง จึงส่งผลให้มันมีช่องทางขนส่งสารเคมีที่ดีกว่าเมื่อเทียบกับวัสดุมีโซพอร์สซิลิกาชนิดอื่นๆ มากไปกว่านั้นผนังซิลิกาของ SBA-15 ค่อนข้างหนาจึงมีเสถียรภาพทางความร้อนสูง

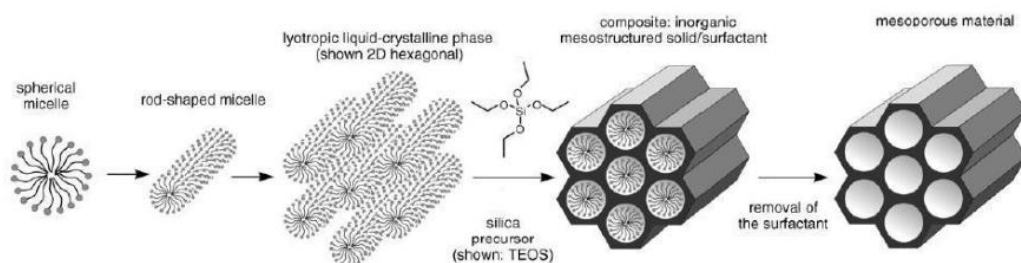
2.7.2 การสังเคราะห์เฮกซะกอนอลมีโซพอร์สซิลิกา

การสังเคราะห์ SBA-15 มีวิธีการหลักๆ ที่ใช้ในการสังเคราะห์ซิลิกาเมโซพอร์ประกอบด้วย (1) เคมีไมเซลล์ (micelle chemistry) (2) กระบวนการโซลเจล (sol-gel process) และ (3) การอบแห้งและการเผาที่อุณหภูมิสูง (drying and calcination) โดยมีองค์ประกอบหลักในการสังเคราะห์ 3 ส่วน ได้แก่

1. สารอนินทรีย์ (inorganic materials) ซึ่งเป็นโครงสร้างหลักและเป็นแหล่งของซิลิกา เช่น โซเดียม-ซิลิเกต (sodium silicate) และเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (tetraethyl orthosilicate) เป็นต้น
2. สารกำหนดโครงสร้าง (structure-directing agents) ซึ่งช่วยในการกำหนดลักษณะและขนาดของรูพรุน เช่น ซิติลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (cetyltrimethyl ammonium bromine) โซเดียมโดเดซิลซัลโฟเนต (Sodium dodecyl sulfonate) และพลูโรนิค พี123 (Pluronic P123)
3. ตัวทำละลาย (Solvent) เช่น เอทานอล และน้ำ

การสังเคราะห์ SBA-15 เริ่มจากการนำสารกำหนดโครงสร้างมาละลายในตัวทำละลาย จากนั้นโมเลกุลสารกำหนดโครงสร้างในตัวทำละลาย ซึ่งมีสภาพเป็นขั้วจะเกาะกันเป็นกลุ่มในตัวกลางที่เป็นน้ำหรือตัวทำละลายอื่น โดยโมเลกุลที่มีขั้วจะเกาะกันล้อมรอบโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว ซึ่งสามารถเกาะกลุ่มกันเป็นรูปทรงกลม กลมรี และแท่ง ขึ้นกับความเข้มข้นของสารละลายนั้นๆ ขั้นตอนนี้เรียกว่า เคมีไมเซลล์ ขั้นตอนที่ต่อไปจึงเป็นการเติมสารอนินทรีย์ซึ่งเป็นโครงสร้างหลักเพื่อให้ไปเกาะกับสารกำหนดโครงสร้าง ขั้นตอนนี้เรียกว่า กระบวนการโซล-เจล ในขั้นตอนของกระบวนการโซล-เจล เริ่มจากการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ได้อนุภาคของแข็งขนาดเล็กที่เรียกว่า โซล (sol) อนุภาคโซลเหล่านี้ จะเกิดการรวมตัวกันกลายเป็นโครงข่าย ผ่านกลไกแบบคอนเดนเซชัน (condensation polymerization) เกิดเป็นเจล (gel) ซึ่งเป็นวัฏภาคที่มีสมบัติระหว่างของแข็งกับของเหลว นำเจลที่ได้ไปอบแห้งและเผาผลึก (calcined) โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงภายใต้บรรยากาศของออกซิเจน

หรืออากาศ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสขึ้นไป เพื่อกำจัดสิ่งเจือปน เช่น สารอินทรีย์ต่างๆ ที่ใช้เป็นสารกำหนดโครงสร้างรวมทั้งไอออนบวกและไอออนลบที่ไม่เสถียร เมื่อสารกำหนดโครงสร้างสลายตัวออกไป จะทิ้งโครงสร้างรูพรุนไว้ในสารอนินทรีย์ที่ได้ [19] ดังแสดงในรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.14 การสังเคราะห์ SBA-15 ด้วยวิธีการโซลเจล

2.8 การใช้โลหะออกไซด์ผสมของสตรอนเทียมไททานเตนบนตัวรองรับมีโซพอร์สซิลิกาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชัน

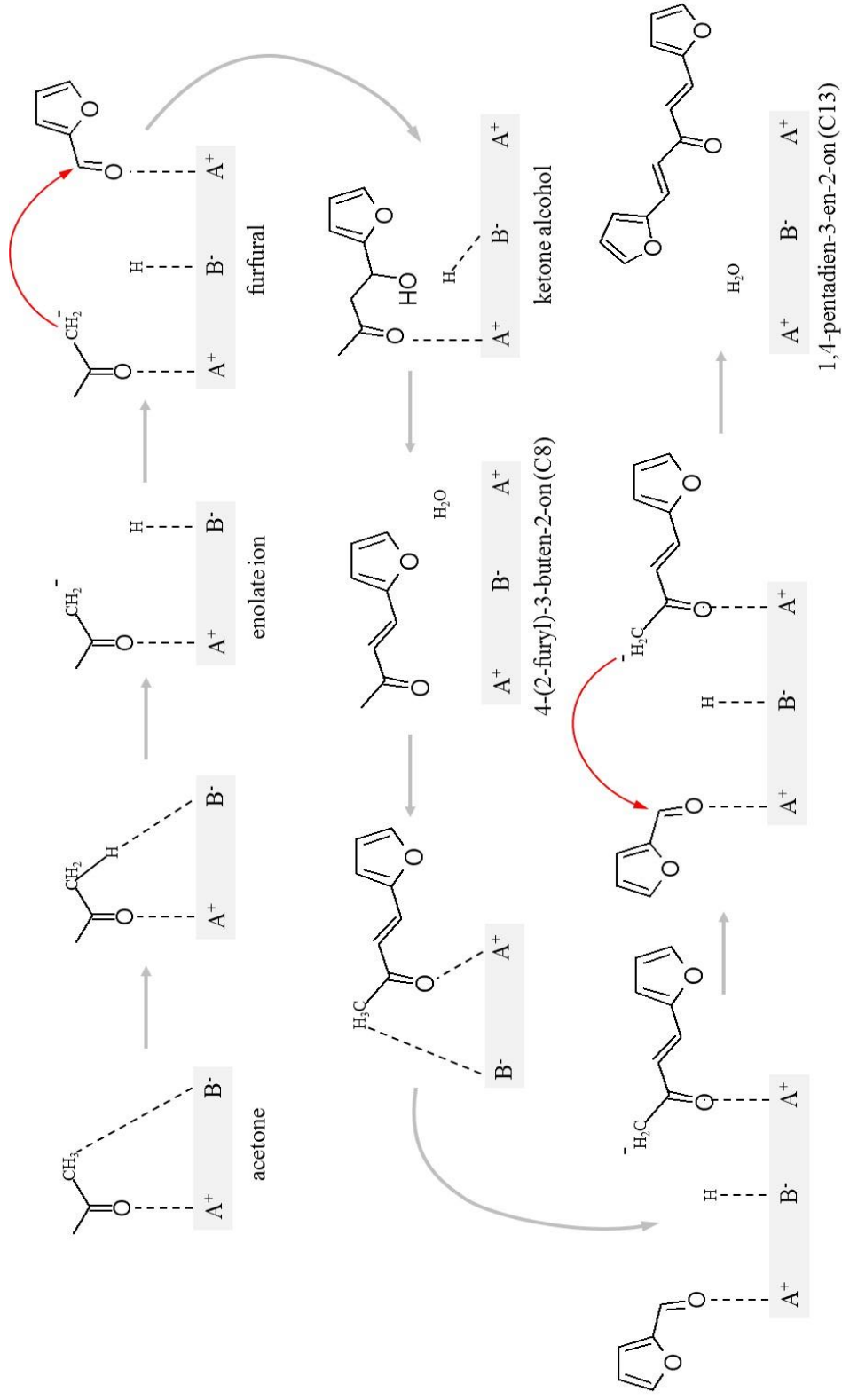
SrTiO_3 บนตัวรองรับมีโซพอร์สซิลิกามีความเหมาะสมในการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของแอลดอลคอนเดนเซชัน เพราะ มีสมบัติความเป็นกรด-เบส โดยตำแหน่งเบสมีความสำคัญในการเร่งปฏิกิริยาแอลดอล และตำแหน่งกรดทำหน้าที่ในปฏิกิริยาการดีไฮเดรชัน ซึ่งทั้งสองปฏิกิริยานี้เป็นขั้นตอนสำคัญในการเกิดแอลดอลคอนเดนเซชัน ในที่นี้จะขอยกตัวอย่างการเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟิวรัลกับแอสีโตนโดยใช้โลหะออกไซด์ผสม [20] ดังแสดงในรูปที่ 2.15 ซึ่งสามารถแบ่งได้เป็น 5 ขั้นตอน ดังนี้

1. แอสีโตนและเฟอร์ฟิวรัลที่มีอิเล็กตรอนคูโดดเดี่ยว (lone-pair electron) ที่หมู่คาร์บอนิล ($\text{C}=\text{O}$) ของสารตั้งต้นทั้งสองจึงถูกดูดซับบนตำแหน่งกรด (A^+)
2. ตำแหน่งเบส (B^-) ของตัวเร่งปฏิกิริยาดึงแอลฟาไฮโดรเจนจากแอสีโตนเกิดเป็นอีโนเลตไอออนของแอสีโตน
3. อีโนเลตไอออนเข้าทำปฏิกิริยาที่หมู่คาร์บอนิลของเฟอร์ฟิวรัลที่ถูกดูดซับบนตำแหน่งกรดข้างเคียง จัดเรียงโครงสร้างใหม่ได้สารประกอบคีโตนแอลกอฮอล์ จากนั้น ไฮโดรเจนที่อยู่ตำแหน่งเบสจะเข้าทำปฏิกิริยาที่หมู่ไฮดรอกซิล ($-\text{OH}$) ของสารประกอบคีโตนแอลกอฮอล์ ได้สารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวที่มีคาร์บอน 8 อะตอม (4-(2-furyl)-3-buten-2-on (C_8)) และน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง
4. C_8 ที่เกิดขึ้นสามารถเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันต่อได้ โดยถูกดูดซับบนตำแหน่งกรดและเกิดเป็นอีโนเลตไอออนผ่านการดึงแอลฟาไฮโดรเจนด้วยตำแหน่งเบส จากนั้นอีโนเลตไอออนของ C_8 เข้าทำปฏิกิริยากับเฟอร์ฟิวรัล จัดเรียงโครงสร้างใหม่ได้สารประกอบคาร์บอนิล

ไม่อิ่มตัวที่มีคาร์บอน 13 อะตอม (1,4-pentadien-3-en-2-on (C13)) กับน้ำ ขั้นตอนที่เกิดขึ้นคล้ายคลึงกับขั้นตอนที่ 3 อย่างไรก็ตาม C13 ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันต่อได้ เนื่องจากไม่มีตำแหน่งแอลฟาไฮโดรเจนหลงเหลืออยู่

ในปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟิวรัลกับแอสีโตน จะมีปฏิกิริยาข้างเคียงคือปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันด้วยตัวเอง (self-condensation) ของแอสีโตน ซึ่งขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาคลายคลึงกับขั้นตอนที่ 3 อีโนเลตไออนของแอสีโตนเข้าทำปฏิกิริยาหมู่คาร์บอนิลของแอสีโตนอีกโมเลกุลที่ถูกดูดซับบนตำแหน่งกรดข้างเคียง จัดเรียงโครงสร้างใหม่ได้สารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวที่มีคาร์บอน 6 อะตอม (diacetone alcohol และ mesityl oxide) แต่เฟอร์ฟิวรัลไม่สามารถเกิดแอลดอลคอนเดนเซชันด้วยตัวเองได้ เนื่องจากเฟอร์ฟิวรัลไม่มีตำแหน่งแอลฟาไฮโดรเจน





รูปที่ 2.15 ปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันของเพอร์ฟิวรัลและแอซีโตนบนโมเลกุลออกไซด์ผสม

2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Cueto และคณะ [21] ศึกษาพารามิเตอร์ของปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่าง 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟิวรัล (5-Hydroxymethylfurfural) กับแอซีโตนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมของ MgAl และ MgZr ซึ่ง MgZr มีการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์และความเสถียรสูงกว่า MgAl โดยศึกษาอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าภาวะที่เหมาะสมของการเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชัน คือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา MgZr 0.5 กรัม เมื่อพิจารณาถึงเสถียรภาพของออกไซด์ผสมเหล่านี้มีการทดสอบการใช้ซ้ำติดต่อกัน 3 รอบ พบว่า MgAl มีความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาและการเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ลดลงต่ำกว่า MgZr ถึง 20% เนื่องจากการยับยั้งการทำงานของตำแหน่งกัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยา และที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส พบว่ามีการเลือกเกิดจำเพาะเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีจำนวนคาร์บอน 15 อะตอมสูงถึง 5.5%

Hora และคณะ [22] ศึกษาปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟิวรัลและแอซีโตนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Mg-Al เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ (LDH) เพื่อผลิตสารโมเลกุลใหญ่สำหรับใช้เป็นองค์ประกอบในน้ำมันเชื้อเพลิง โดยศึกษาอัตราส่วนโดยโมลของ Mg ต่อ Al 2:1 ถึง 4:1 ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม พบว่าภาวะที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยา คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl LDH ที่อัตราส่วนของ Mg ต่อ Al เท่ากับ 3:1 มีปริมาณความเข้มข้นของกรดและเบสที่เหมาะสมกับปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟิวรัลและแอซีโตน และศึกษาอุณหภูมิที่ใช้ในปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันในช่วง 20 ถึง 100 องศาเซลเซียส พบว่าที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส มีการเปลี่ยนของเฟอร์ฟิวรัลมากกว่า 95% และการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีจำนวนคาร์บอน 8 อะตอมสูงถึง 90%

Yadav และคณะ [8] ศึกษาการสังเคราะห์โลหะออกไซด์ผสมของ Mg-Al บนตัวรองรับเฮกซะโกนอลมีโซพอร์ซิลิกา (Hexagonal mesoporous silica: HMS) สำหรับปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันของเบนซัลดีไฮด์ (Benzaldehyde) กับเฮปทานอล (Heptanal) กำหนดอัตราส่วนโดยโมลของ Mg ต่อ Al เท่ากับ 2 เพื่อศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมออกไซด์ของ Mg-Al ที่ 10% (w/w) และ 20% (w/w) บนตัวรองรับ HMS พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมออกไซด์ของ Mg-Al ที่ 20% (w/w) บนตัวรองรับ HMS มีตำแหน่งกัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สูง ทำให้มีตำแหน่งของกรดอ่อนเพิ่มมากขึ้น ซึ่งสามารถกระตุ้นการโปรโตเนตบริเวณหมู่คาร์บอนิลของเบนซัลดีไฮด์และเข้าทำปฏิกิริยากับเฮปทานอลบนตำแหน่งของเบสได้ดี และศึกษาอัตราส่วนโดยโมลของเบนซัลดีไฮด์ต่อเฮปทานอล 2:1, 3:1, 5:1 และ 10:1 พบว่าภาวะที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเบนซัลดีไฮด์กับเฮปทานอล 5:1 ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส มีความสามารถในการเลือกเกิดเป็นแจสมินัลดีไฮด์ (Jasminaldehyde) ได้สูงถึง 86%

Kayaalp และ คณะ [23] ศึกษาการสังเคราะห์มีโซพอร์สตรอนเทียมไททาเนต (Mesoporous SrTiO₃) ด้วยวิธีการรวมกันของสารประกอบคีเลตเชิงซ้อนของโลหะ และ แอลคอกซีไซเลน ที่ผ่านการเผา (Calcination) และการกำจัดเฟสของซิลิกาด้วยวิธีการชะกรด (Etching) จนเกิดเป็นผลึกมีโซพอร์สตรอนเทียมไททาเนต โดยทำการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลของ SrTiO₃ ต่อ SiO₂ ตั้งแต่ 0.1 ถึง 1 (10:1, 5:1, 2:1 และ 1:1) พบว่าการใช้อัตราส่วนโดยโมลของ SrTiO₃ ต่อ SiO₂ เพิ่มขึ้นจะได้มีโซพอร์สตรอนเทียมไททาเนตรูพรุนที่เชื่อมต่อกันขนาด 10 นาโนเมตร และพื้นที่ผิวสูง 240 ตารางเมตรต่อกรัม เนื่องจากการควบแน่นซิลิกาที่เกิดเป็นพันธะกลุ่มไฮดรอกซิลในโครงสร้างสตรอนเทียมไททาเนตที่เพิ่มมากขึ้นจะเพิ่มพื้นที่ผิวและรูพรุนให้สูงขึ้น และศึกษาการย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีน บลู (Methylene blue) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีโซพอร์สตรอนเทียมไททาเนตที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงสามารถดูดซับเมทิลีน บลูได้ดียิ่งขึ้น

Ura และ คณะ [24] ศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมบน SrTiO₃ ในปฏิกิริยาการเผาไหม้ของน้ำมันดีเซล ด้วยวิธีโซล-เจล และอิมเพกเนชัน (Impregnation) จะได้โครงสร้างแบบ Sr_{0.8}K_{0.2}TiO₃ และ 0.2K/SrTiO₃ ตามลำดับ พบว่าการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมบน SrTiO₃ ด้วยวิธีโซลเจลจะให้ปริมาณเบสที่เพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากอนุภาคของโพแทสเซียมแคโทไอออนมีการแทนที่ในสตรอนเทียมแคโทไอออนภายในโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ จะส่งผลต่อการเกิดช่องของอะตอมออกซิเจน ทำให้ตำแหน่งนั้นมีความเข้มของปริมาณเบสที่สูงขึ้น และศึกษาอุณหภูมิในการจุดไฟของน้ำมันดีเซล พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Sr_{0.8}K_{0.2}TiO₃ มีอุณหภูมิในการจุดไฟลดลง เนื่องจากการมีตำแหน่งเบสที่มากขึ้นจะเกิดการจุดไฟที่ในภาวะออกซิเดชันได้ง่ายยิ่งขึ้น

บทที่ 3

วิธีการดำเนินการวิจัย

3.1 สารเคมี

3.1.1 สารเคมีในการสังเคราะห์สตรอนเทียมไททาเนตบนตัวรองรับมีโซพอร์สซิลิกา

1. สตรอนเทียมไนเตรท (strontium nitrate: $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, ACS reagent $\geq 99\%$, Sigma Aldrich)
2. ไททาเนียมบิวทอกไซด์ (titanium(IV) butoxide: $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, Reagent grade 97%, Aldrich)
3. ซิตริก แอซิด (citric acid: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Reagent grade, Ajax Finechem)
4. กรดไฮโดรคลอริก (hydrochloric acid fuming 37%: HCl, ACS reagent, Merck)
5. แอมโมเนียม ไฮดรอกไซด์ (ammonium hydroxide 28.0-30.0%: NH_4OH , ACS reagent, J.T.Baker)
6. เตตระเอทิล ออร์โธซิลิเกต (Tetraethyl orthosilicate: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, GC grade, Aldrich)
7. Pluronic P123
8. น้ำปราศจากไอออน (deionized water)

3.1.2 สารเคมีในการศึกษาปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชัน

1. เฟอร์ฟูรัล (furfural: $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$, Reagent Plus grade 99%, Sigma Aldrich)
2. 2-บิวทานอน (ethyl methyl ketone: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, AR grade, QRëC)
3. แก๊สไนโตรเจน (N_2 , 99.99%, Thai Japan Gas Co.,Ltd.)

3.1.3 สารเคมีในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชัน

1. เอ็น-เมทิล-เอ็น-ไตรเมทิลซิลิลไตรฟลูออโรอะซิเตอโรเอเซตามิด (N-methyl-N-trimethylsilyl trifluoroacetamide (MSTFA): $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{SiF}_3\text{NO}$, GC grade, Sigma Aldrich)
2. เมทิลอันเดคาโนเอต (methyl undecanoate: $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$, GC grade, Sigma Aldrich)
3. 1,4-ไดออกเซน (1,4-dioxane: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, ACS grade $\geq 99\%$, Sigma Aldrich)

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้

1. ปีกเกอร์ (beaker)
2. ขวดเทฟลอน (Teflon bottle)
3. แท่งกวนแม่เหล็ก (magnetic bar)
4. หลอดหยด (dropper)
5. ช้อนตักสาร (spatular)
6. ขวดลดความดัน (suction flask) และกรวยบุชเนอร์ (buchner funnel)
7. กระดาษกรอง (filter paper)
8. กระดาษลิตมัส (litmus paper)
9. หลอดฉีดยา (syringe) และตัวกรอง (nylon syringe filter)
10. ขวดปริมาตร (vial)
11. ขวดวัดปริมาตร (volumetric flask)
12. ถ้วยกระเบื้องทนความร้อน (crucible)
13. เครื่องชั่งสาร (analytical balance)
14. เครื่องวัดกรด-เบส (vial)
15. โถปลอดความชื้น (desiccator)
16. เครื่องปฏิกรณ์อโตเคลฟ (autoclave reactor)
17. อ่างน้ำมันซิลิโคน (silicone oil bath)
18. เครื่องกวนสารให้ความร้อน (hot-plate stirrer) และเทอร์โมคัปเปิล (thermocouple)
19. เครื่องปั่นเหวี่ยง (centrifuge)
20. ตู้อบไฟฟ้า (electric oven)
21. เตาเผาความร้อนสูง (muffle furnace)

3.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสตรอนเทียมไททานเนตบนตัวรองรับมีโซพอร์สซิลิกา

3.3.1 ขั้นตอนการเตรียมตัวรองรับมีโซพอร์สซิลิกาแสดงในรูปที่ 3.1 ดังนี้

- (1) เตรียมสารละลายผสมระหว่าง Pluronic P123 2.4 กรัม นำไปละลายในน้ำกลั่นปริมาณ 84 กรัม และกรดไฮโดรคลอริก 16.7 กรัม กวนที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จนได้สารละลายที่มีลักษณะใส
- (2) เติม TEOS ลงในสารละลายที่เตรียมได้ 5.13 กรัม กวนทิ้งไว้ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง เมื่อครบเวลาจะได้ของผสมที่มีสีขาวขุ่น

- (3) นำสารละลายที่ได้อบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- (4) นำของผสมจาก (3) มากรองด้วยชุดกรองพร้อมปั๊มดูดอากาศโดยใช้กระดาษกรองเบอร์ 42 และล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน จนกระทั่งค่ากรด-เบสเป็นกลาง ($\text{pH} \approx 7$)
- (5) นำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และบดให้ละเอียดจะได้ผงของแข็งสีขาว
- (6) นำไปเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ได้ตัวรองรับมีโซพอร์สซิลิกา เขียนแทนด้วย SBA15

3.3.2 ขั้นตอนการเตรียมสตรอนเทียมไททานาเนตบนตัวรองรับมีโซพอร์สซิลิกาแสดงในรูปที่ 3.2 ดังนี้

- (1) ปีกเกอร์แรก เตรียมสารละลายโลหะระหว่าง $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ และ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 1 : 2 ละลายในน้ำกลั่น กวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 นาที จนสารละลายที่ได้มีลักษณะใสไม่มีสี
- (2) ปีกเกอร์ที่สอง เตรียมสารละลายโลหะระหว่าง $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ และ HCl ที่อัตราส่วนโดยโมลของ $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4 : \text{HCl}$ เท่ากับ 1 : 2 กวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 นาที จนสารละลายที่ได้มีลักษณะใสไม่มีสี
- (3) นำของผสมจาก (1) และ (2) มาผสมกัน กวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที จนสารละลายที่ได้มีลักษณะใสไม่มีสี
- (4) หยด NH_4OH จนกระทั่งค่ากรด-เบสเป็นกลาง ($\text{pH} \approx 7$) กวนที่ไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 นาที จนสารละลายที่ได้มีลักษณะใสไม่มีสี
- (5) นำสารละลายที่เตรียมอิมเพคลงบนตัวรองรับมีโซพอร์สซิลิกาที่เตรียมได้ โดยที่ x แทน % ปริมาณโลหะผสม, STO แทน สตรอนเทียมไททานาเนต และ (m:n) แทนอัตราส่วนโดยโมลของ Sr:Ti ต่างๆกัน เขียนแทนด้วย $x\text{STO}(m:n)/\text{SBA15}$
- (6) นำ $x\text{STO}(m:n)/\text{SBA15}$ ไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และบดให้ละเอียดจะได้ผงของแข็งสีขาว
- (7) นำไปเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ได้ตัวเร่งปฏิกิริยา สตรอนเทียมไททานาเนตบนตัวรองรับมีโซพอร์สซิลิกา

ตารางที่ 3.1 จำนวนโมลของ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ และ $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ที่ใช้ในการเตรียม xSTO/SBA15 โดยมีอัตราส่วนโดยโมลของ Sr:Ti ต่างๆกัน

Sample	Mole		Sr : Ti molar ratio
	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	
10STO(1:1)/SBA15	0.000708	0.000708	1.00
15STO(1:1)/SBA15	0.00106	0.00106	1.00
20STO(1:1)/SBA15	0.00142	0.00142	1.00
20STO(2:1)/SBA15	0.00189	0.00095	2.00
20STO(1:2)/SBA15	0.00095	0.00189	0.50
25STO(1:1)/SBA15	0.00177	0.00177	1.00

3.4 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของสตรอนเทียมไททานเนตบนตัวรองรับมีโซพอร์สซิลิกา

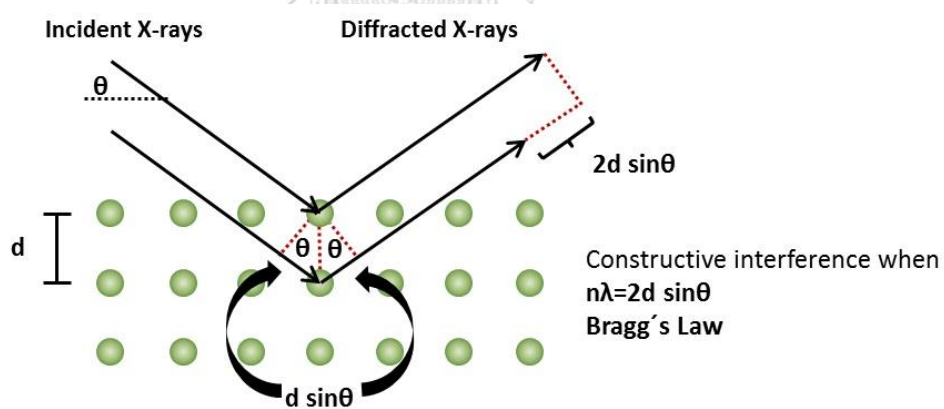
3.4.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์: X-ray diffraction (XRD)

การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและวัฏภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD ใช้เครื่อง X-ray diffractometer ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 Discover (รูปที่ 3.2) เป็นเครื่องมือที่ใช้หลักการของการยิงรังสีเอกซ์ที่ทราบความยาวคลื่นไปกระทบลงบนระนาบของผลึกตัวอย่าง การเลี้ยวเบนจะเกิดขึ้นเมื่อเส้นทางการเดินของรังสีทั้งสองต่างกันเป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่น เมื่อรังสีตกกระทบทำมุม θ กับระนาบของผลึกซึ่งมีระยะห่างระหว่างระนาบผลึกเท่ากับ d ก็จะเกิดรังสีสะท้อนทำมุมขนาดเท่ากับมุมตกกระทบ ดังแสดงในรูปที่ 3.3 ในงานวิจัยนี้ใช้ความยาวคลื่นรังสีเอกซ์ชนิด $\text{Cu K}\alpha$ (ความยาวคลื่นเท่ากับ 1.5406 อังสตรอม) แรงดันไฟฟ้า 40 กิโลโวลต์ กระแสไฟฟ้า 40 มิลลิแอมแปร์ อัตราการสแกน 0.02 ดีกรีต่อวินาที และมุม 2θ ในช่วง 5 ถึง 80 ดีกรี การวิเคราะห์เริ่มจากการเตรียมตัวอย่าง (ประมาณ 1 ถึง 2 กรัม) กดลงบนภาตใส่ตัวอย่างและเกลี่ยให้ผิวหน้าของตัวอย่างเรียบเสมอกับขอบของภาชนะใส่ตัวอย่าง จากนั้นนำไปประกอบบนแท่นวางตัวอย่าง ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้แสดงเป็นรูปแบบ XRD (XRD pattern) ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของสัญญาณ (intensity) กับมุมตกกระทบของรังสีเอกซ์ ซึ่งสามารถนำผลวิเคราะห์ที่ได้มาคำนวณหาสมบัติโครงสร้างได้ เช่น ระยะระหว่างระนาบ (d-spacing) ขนาดเซลล์หน่วย (unit cell parameter) และขนาดผลึกเฉลี่ย

(average crystallite size) เป็นต้น นอกจากนี้ยังสามารถใช้ระบุมวล (phase) ของสารตัวอย่าง เพื่อทราบถึงโครงสร้างว่าสารดังกล่าวมีโครงสร้างหรือเป็นผลึกประเภทใด



รูปที่ 3.1 เครื่อง X-ray diffractometer ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 Discover



รูปที่ 3.2 รูปแบบการตกกระทบและการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในเทคนิค XRD ตามกฎของแบรกก์

การคำนวณของเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

(1) ระยะห่างระหว่างระนาบ คำนวณได้จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ตามกฎของแบรกก์ (Bragg's Law) ดังแสดงในสมการที่ (3.1)

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

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ, อังสตรอม (interplanar spacing, Å)

θ คือ มุมตกกระทบของรังสีเอกซ์กับระนาบผลึก, ดีกรี (angle between the X-ray and lattice plane, degree)

n คือ จำนวนเต็มแทนอันดับการเลี้ยวเบน ($n = 1$)

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์, อังสตรอม (wavelength, Å)

(2) ขนาดเซลล์หน่วย คำนวณได้จากข้อมูลระนาบผลึก (crystal plane) ของวัสดุภาคที่สนใจ ดังแสดงใน สมการที่ (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 ระยะห่างระหว่างระนาบ, อังสตรอม (interplanar spacing, Å)

h, k, l คือ ดัชนีระนาบผลึก

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

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

เมื่อ D_p คือ ขนาดผลึกเฉลี่ย, อังสตรอม (crystallite size, Å)

K คือ แฟกเตอร์รูปทรง (shape factor)

β คือ ความกว้างที่ความสูงครึ่งหนึ่งของพีค, เรเดียน (full width at half maximum, radian)

3.4.2 เทคนิคการวัดการดูดซับ-การคายแก๊สไนโตรเจน: N₂ adsorption-desorption measurement

การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ สมบัติความพรุน และรูปแบบการกระจายขนาดรูพรุนของตัวอย่างโดยใช้เครื่อง surface area and porosity analyzer ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น ASAP 2020 (รูปที่ 3.3) โดยอาศัยเทคนิคการวัดการดูดซับ-การคายแก๊สไนโตรเจน (N₂ adsorption-desorption measurement) ที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส การวิเคราะห์เริ่มจากการเตรียมตัวอย่างประมาณ 0.06 กรัม โดยตัวอย่างจะถูกไล่ความชื้นและสิ่งเจือปนภายใต้สภาวะสุญญากาศด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1.5 ชั่วโมง จากนั้นป้อนแก๊สไนโตรเจนด้วยอัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่อนาที ทำการวัดปริมาณแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับและความดันย่อยที่เปลี่ยนแปลงไป ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้จะแสดงในรูปของไอโซเทิร์มของการดูดซับและการคาย (adsorption and desorption isotherm) ที่ความดันสัมพัทธ์ (relative pressure, P/P₀) ในช่วง 10⁻⁷ ถึง 1 ซึ่งสามารถนำมาคำนวณพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยสมการ Brunauer-Emmett-Teller (BET) ปริมาตรรูพรุน และการกระจายขนาดรูพรุนด้วยสมการ Barret-Joyner-Halenda (BJH pore size distribution)



รูปที่ 3.3 เครื่อง Surface area and porosity analyzer ยี่ห้อ Micromeritics ASAP 2020

3.4.3 เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์: Scanning electron microscopy – Energy dispersive X-ray spectrometry (SEM-EDS)

การวิเคราะห์สัณฐานวิทยา (morphology) และขนาดอนุภาคของตัวอย่างด้วยเทคนิค SEM ใช้เครื่อง scanning electron microscope ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-IT500HR (รูปที่ 3.4) การวิเคราะห์เริ่มจากการเตรียมตัวอย่างโดยการบดให้เป็นผงละเอียด โรยผงตัวอย่างลงบนเทปกาวคาร์บอนที่ติดอยู่ภาตรองตัวอย่าง จากนั้นเคลือบตัวอย่างด้วยทองคำก่อนนำเข้าเครื่องวิเคราะห์ โดยเครื่องจะยิงลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) ไปบนตัวอย่างเพื่อให้อิเล็กตรอนทุติยภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยาหลุดออกมาและดีเทคเตอร์จะจับสัญญาณเพื่อแปรผลเป็นภาพที่มีกำลังขยาย 50 ถึง 50,000 เท่า ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้จะแสดงเป็นรูปภาพซึ่งบ่งบอกถึงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา มีการรวมตัวหรือเกาะกลุ่มเกิดขึ้นอย่างไร สำหรับเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ เป็นเทคนิคที่ใช้แยกสัญญาณเอกซ์เรย์ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะ (characteristic X-rays) ของธาตุที่แตกต่างกันด้วยสเปกตรัมเชิงพลังงาน ควบคู่กับการใช้ซอฟต์แวร์ประมวลผลสัญญาณที่ได้ทำให้หาธาตุที่เป็นส่วนผสมของตัวอย่างได้ ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้จะมีลักษณะเป็นสเปกตรัม EDS ซึ่งจะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนสัญญาณเอกซ์เรย์ที่ตรวจจับได้ (X-ray counts) ในแกน Y กับ พลังงาน (energy) ที่ใช้ในการวิเคราะห์ ในหน่วย keV ในแกน X พิกัดที่เกิดขึ้นในสเปกตรัมจะสอดคล้องกับธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวอย่างที่ทำการทดสอบ จากนั้นซอฟต์แวร์ที่ใช้จะคำนวณเป็นปริมาณร้อยละโดยอะตอมของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในบริเวณที่เลือกทำการทดสอบ



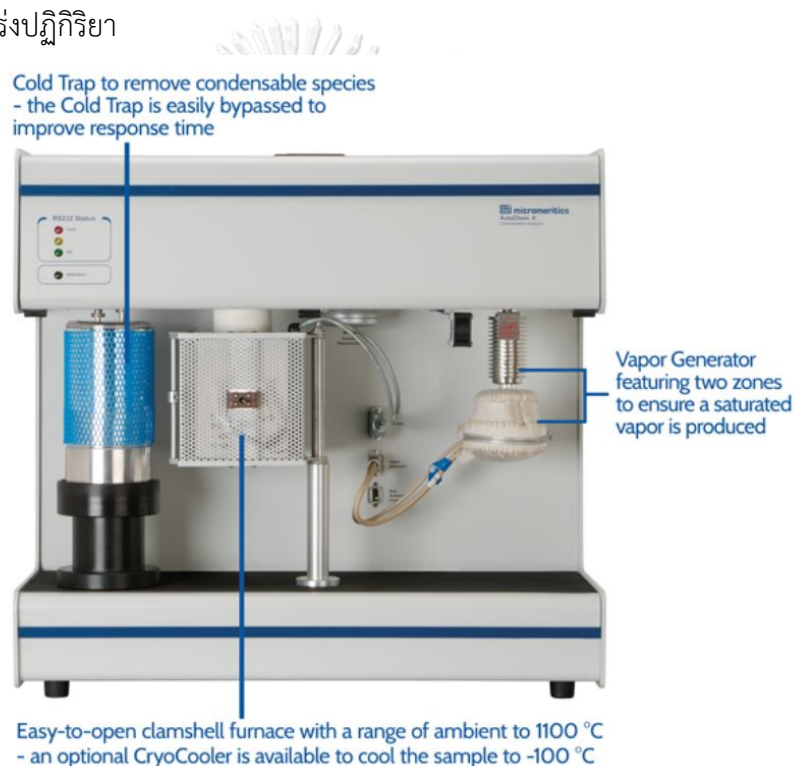
รูปที่ 3.4 เครื่อง scanning electron microscope ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-IT500HR

3.4.4 เทคนิคการดูดซับทางเคมี: Chemisorption analysis

การวิเคราะห์ปริมาณและความแรงของตำแหน่งกรดและเบสของตัวอย่างด้วยเทคนิค temperature-programmed desorption (TPD) ของ NH_3 และ CO_2 โดยใช้ chemisorption analyzer ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น AutoChemII 2920 มีดีเทคเตอร์ชนิด thermal conductivity detector (TCD) (รูปที่ 3.5) โดยทำการศึกษาการคายของแอมโมเนีย (NH_3 -TPD) เพื่อวิเคราะห์ปริมาณและความแรงของตำแหน่งกรด และทำการศึกษาการคายของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2 -TPD) เพื่อวิเคราะห์ปริมาณและความแรงของตำแหน่งเบสในช่วงอุณหภูมิ 50-600 องศาเซลเซียส การวิเคราะห์เริ่มจากชั่งตัวอย่างประมาณ 0.1 กรัม บรรจุในหลอดรูปตัวยู (U-tube) จากนั้นนำไปประกอบเข้ากับเตาเผาให้ความร้อนประเภทฝาหอย (clamshell furnace) ในขั้นตอนแรกจะทำการกำจัดความชื้นและสิ่งเจือปนที่ดูดซับบนพื้นผิวของตัวอย่าง (pre-treatment) ด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ภายใต้การไหลของแก๊สฮีเลียมที่อัตราการไหล 50 มิลลิลิตรต่อนาที หลังจากนั้นลดอุณหภูมิเหลือ 50 องศาเซลเซียส และป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สฮีเลียม (10% CO_2 in He) หรือแก๊สแอมโมเนียในแก๊สฮีเลียม (10% NH_3 in He) ด้วยอัตราการไหล 10 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นเวลา 30 นาที เมื่อครบเวลาที่กำหนดป้อนแก๊สฮีเลียมด้วยอัตราการไหล 50 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นเวลา 30 นาที เพื่อกำจัดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์หรือแก๊สแอมโมเนียที่

ไม่ถูกดูดซับออกจากระบบ เมื่อระบบคงที่จึงเพิ่มอุณหภูมิของตัวอย่างด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่ออนาที จนถึงอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้แสดงเป็นรูปแบบการคาย NH_3 และ CO_2 ตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น (NH_3 - หรือ CO_2 -TPD profile) ซึ่งเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณของดีเทคเตอร์กับอุณหภูมิ ซึ่งสามารถนำไปคำนวณหาปริมาณตำแหน่งกรดและเบสได้ โดยหาพื้นที่ใต้พีคด้วยวิธีการแยกพีค (deconvolution) โดยใช้โปรแกรม Origin version 8.5 จากนั้นนำค่าพื้นที่แต่ละพีคไปเทียบกับสารมาตรฐาน โดยสภาพกรดจะเทียบกับซีโอไลต์ (zeolite) ชนิด HUSY และสภาพเบสจะเทียบกับโดโลไมต์ (dolomite) จะได้ปริมาณตำแหน่งกรดและเบสออกมาในรูปแบบมิลลิกรัมกรดหรือเบสต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 3.5 เครื่อง Chemisorption analyzer ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น AutoChemII 2920

3.5 การศึกษาแอลดอลคอนเดนเซนชัน

การศึกษาแอลดอลคอนเดนเซนชันของเฟอร์ฟิวรัลกับ 2-บิวทานอนเพื่อสังเคราะห์สารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัว ทำในเครื่องปฏิกรณ์อโตเคลฟ (autoclave reactor) ปริมาตร 50 มิลลิลิตร และอัดความดันได้สูงสุด 64 บาร์ (รูปที่ 3.6) ภายในมีแท่งกวนแม่เหล็กและควบคุมอุณหภูมิของปฏิกิริยาด้วยอ่างน้ำมันซิลิโคน โดยปัจจัยที่ศึกษาได้แก่

- ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา: SBA15, SrO/SBA15, TiO₂/SBA15, 10STO(1:1)/SBA15, 15STO(1:1)/SBA15, 20STO(1:1)/SBA15, 20STO(2:1)/SBA15, 20STO(1:2)/SBA15 และ 25STO(1:1)/SBA15
- อัตราส่วนโดยโมลของเฟอร์ริวรัลและ 2-บิวทานอน: 1:1, 1:3 และ 1:5 โดยโมล
- ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา: 2%, 3%, 4% และ 5% โดยน้ำหนักเทียบกับสารตั้งต้นผสม
- อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา: 100, 120 และ 140 องศาเซลเซียส
- เวลาในการทำปฏิกิริยา: 1, 2, 3, 4, 5 และ 6 ชั่วโมง

3.5.1 ขั้นตอนการทำแอลกอฮอล์คอนเดนเซชัน

- (1) ชั่งเฟอร์ริวรัลและ 2-บิวทานอนที่อัตราส่วนโดยมวลข้างต้นลงในเครื่องปฏิกรณ์
- (2) ผสมตัวเร่งปฏิกิริยาลงในเครื่องปฏิกรณ์ ปิดฝาอย่างแน่น จากนั้นอัดแก๊สไนโตรเจนที่ความดัน 10 บาร์ (รูปที่ 3.6) กวนอย่างแรงที่อุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยา
- (3) เมื่อครบเวลาที่กำหนด หยุดปฏิกิริยาโดยการแช่เครื่องปฏิกรณ์ในน้ำแข็งที่อุณหภูมิต่ำกว่า 10 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที
- (4) แยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ โดยการใช้เครื่องปั่นเหวี่ยง (centrifuge) ที่ความเร็วรอบ 5000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 30 นาที
- (5) เก็บสารผลิตภัณฑ์โดยใช้หลอดฉีดยาคูดผลิตภัณฑ์แล้วกรองด้วยตัวกรอง ใส่ผลิตภัณฑ์ในขวดตัวอย่างและเก็บไว้ในตู้แช่เย็น
- (6) เก็บตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการใช้ชุดกรองผ่านปั๊มดูดอากาศและกระดาษกรองเบอร์ 42 แล้วนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการกรองแล้วไปอบที่ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 18 ชั่วโมง



รูปที่ 3.6 (ซ้าย) เครื่องปฏิกรณ์อัตโนมัติที่อัดความดันและ (ขวา) ชุดอุปกรณ์อัดความดัน

3.6 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี: gas chromatography (GC)

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



รูปที่ 3.7 เครื่อง Gas chromatograph ยี่ห้อ Agilent รุ่น 7890 A

ขั้นตอนการเตรียมและการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาแอลกอฮอล์คอนเดนเซชันด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

- (1) ซังสารตัวอย่างลงในขวดตัวอย่าง (vial) โดยปริมาณของสารตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ ขึ้นกับอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นที่ใช้ในปฏิกิริยาแอลกอฮอล์คอนเดนเซชัน ดังแสดงในตารางที่ 3.2
- (2) เติมเอ็น-เมทิล-เอ็น-ไตรเมทิลซิลิลไตรฟลูออโรอะเซตาไมด์ ลงไป 0.15 กรัม จากนั้นเขย่าเป็นเวลา 1 นาที และตั้งทิ้งไว้ 25 นาที
- (3) เตรียมสารละลายของสารมาตรฐานของเมทิลอันเดคาโนเอตลงไป 0.1 กรัม ที่ความเข้มข้น 0.15 โมลาร์ ในสารละลาย 1,4-ไดออกเซน

(4) เติมสารมาตรฐาน 0.1 กรัม ลงในขวดตัวอย่าง และปรับปริมาณด้วยสารละลาย 1,4-ไดออกเซนจนมีปริมาตร 1.5 กรัม

(5) วิเคราะห์ตัวอย่างที่เตรียมได้ตามภาวะที่แสดงดังตารางที่ 3.3 และรูปที่ 3.10

ตารางที่ 3.2 ปริมาณสารตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

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

ขั้นตอนการเตรียมและการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาไฮโดรไอโซเมอไรเซชันด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

(1) ชั่งสารตัวอย่าง 0.05 กรัม ลงในขวดตัวอย่าง

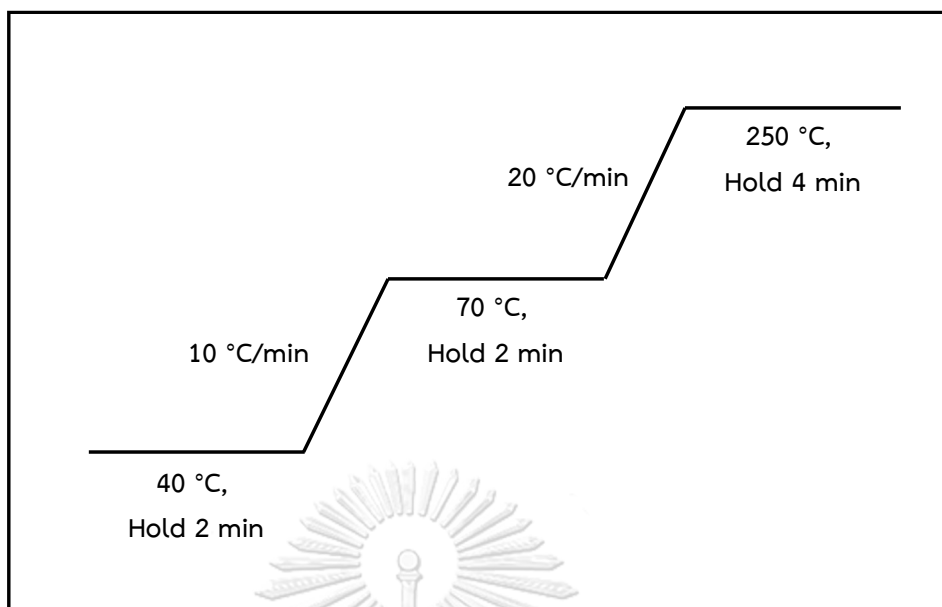
(2) เติมเอ็น-เมทิล-เอ็น-ไตรเมทิลซิลิลไดรฟลูออโรแอเซตาไมด์ ลงไป 0.15 กรัม จากนั้นเขย่าเป็นเวลา 1 นาที และตั้งทิ้งไว้ 25 นาที

(3) เติมสารมาตรฐาน 0.1 กรัม ลงในขวดตัวอย่าง และปรับปริมาณด้วยสารละลาย 1,4-ไดออกเซนจนมีปริมาตร 1.5 กรัม

(4) วิเคราะห์ตัวอย่างที่เตรียมได้ตามภาวะที่แสดงดังตารางที่ 3.3 และรูปที่ 3.10

ตารางที่ 3.3 ภาวะเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากแอลดอลคอนเดนเซชันและไฮโดรไอโซเมอไรเซชัน

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



รูปที่ 3.8 โปรแกรมอุณหภูมิของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากแอลกอฮอล์คอนเดนเซชันและปฏิกิริยาไฮโดรไอโซเมอไรเซชัน

บทที่ 4

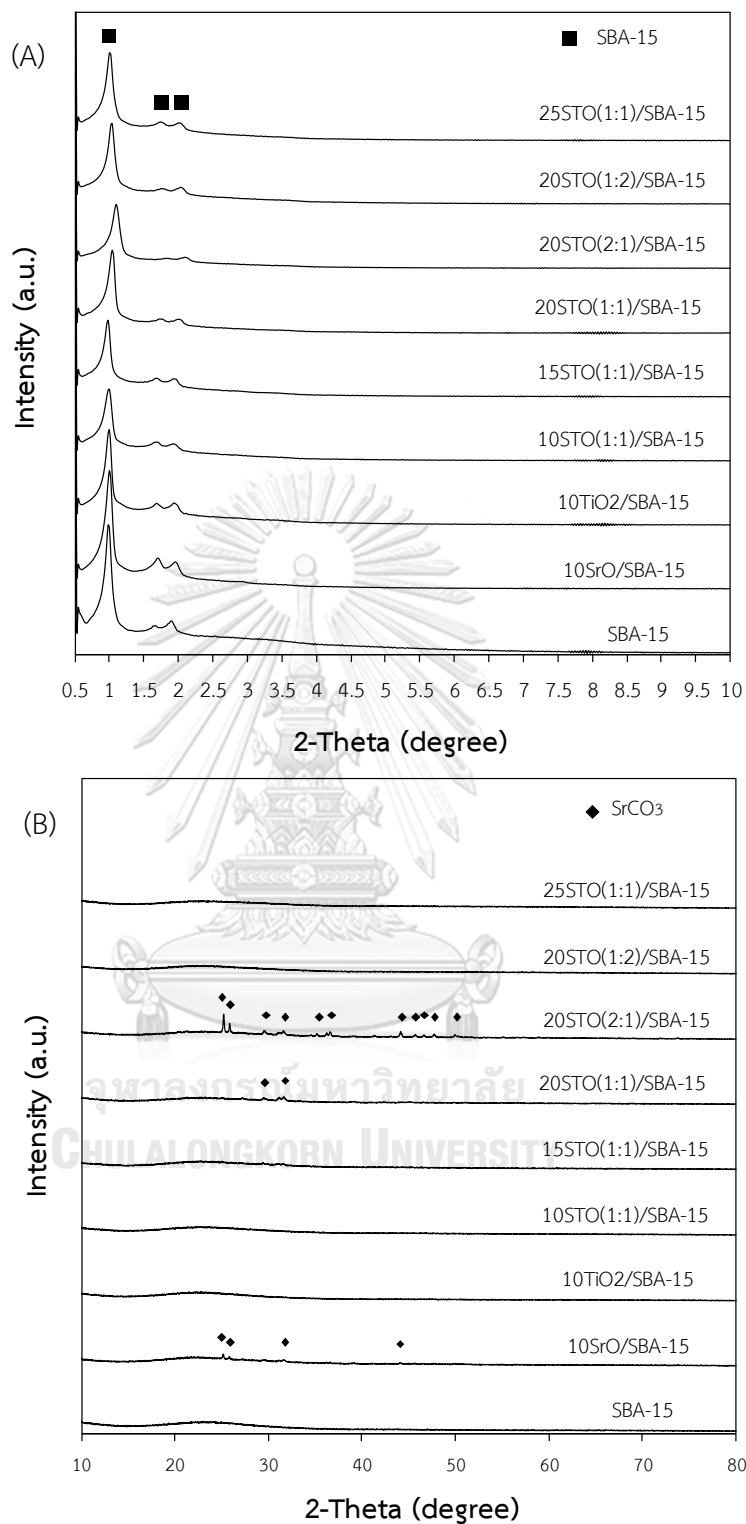
ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 สมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

4.1.1 สมบัติเชิงโครงสร้าง

รูปที่ 4.1 (A) แสดงรูปแบบ XRD ของ SBA15 ที่ได้จากการเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และที่ได้จากการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ในช่วง 0.5 ถึง 10 องศา พบว่า SBA15 มีพีคขึ้น 3 ตำแหน่ง แสดงพีคที่ 2θ ที่ 0.9, 1.7 และ 1.9 องศา ซึ่งสัมพันธ์กับระนาบ (100), (110) และ (200) แสดงลักษณะของ p6mm ที่เป็นหกเหลี่ยมสมมาตร (p6mm hexagonal symmetry) ซึ่งเป็นลักษณะของรูพรุนที่เป็นระเบียบ [19] นอกจากนี้ยังพบว่า การอิมเพรสตรอนเซียมไททานेट ร้อยละ 10, 15, 20 และ 25 โดยน้ำหนัก และอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง Sr ต่อ Ti ที่ 1:1, 2:1 และ 1:2 ลงบน SBA15 ทำให้พีคทั้ง 3 ตำแหน่งลดต่ำลงเนื่องจากโลหะออกไซด์ผสมที่เติมลงบน SBA15 จะอยู่ที่บริเวณพื้นผิวของอนุภาคมากขึ้นและปกคลุมอนุภาคจนทำให้ความเป็นรูพรุนที่มีระเบียบลดลง

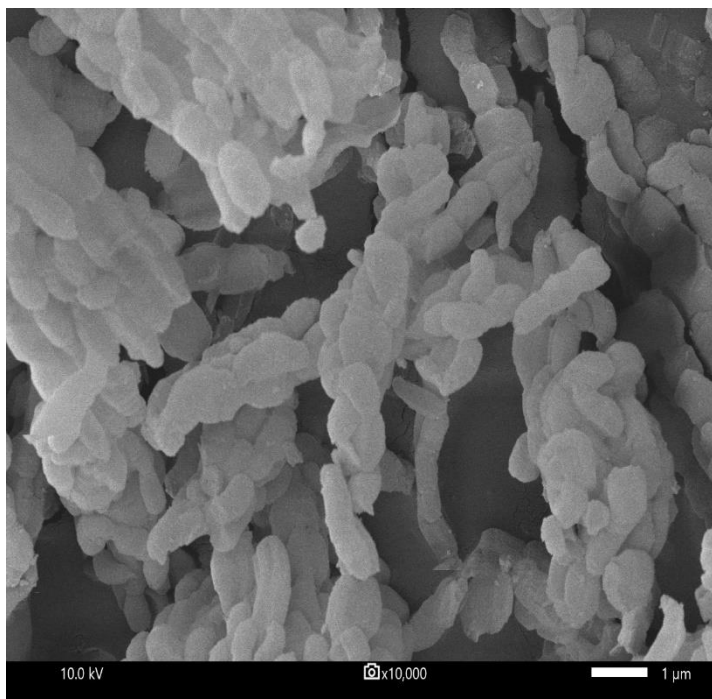
รูปที่ 4.2 (B) แสดงรูปแบบ XRD ของ SBA15 ที่ได้จากการเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และที่ได้จากการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ในช่วง 5 ถึง 80 พบว่า ตัวอย่างทุกตัวแสดงพีคของซิลิกาอสัณฐาน (amorphous silica) ที่ 2θ ช่วง 20 ถึง 25 องศา [19] และการอิมเพรสตรอนเซียมไททานेट ร้อยละ 10, 15, 20 และ 25 โดยน้ำหนัก ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง Sr ต่อ Ti ที่ 1:1, 2:1 และ 1:2 ลงบน SBA15 พบว่า ไม่มีรูปแบบ XRD ของ SrTiO_3 เกิดขึ้น ซึ่งหมายความว่าผลึกของ SrTiO_3 มีขนาดเล็กและกระจายตัวดีบนพื้นผิวของ SBA15 นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา $10\text{SrO}/\text{SBA15}$, $20\text{STO}(1:1)/\text{SBA15}$ และ $20\text{STO}(2:1)/\text{SBA15}$ ปราบรูปแบบ XRD ของ SrCO_3 เกิดขึ้น เนื่องจากการสังเคราะห์ SrO เผาไหม้ที่บรรยากาศ มีความว่องไวต่อ CO_2 ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนอยู่ในรูปของ SrCO_3



รูปที่ 4.1 รูปแบบ XRD ของ SBA15 และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ ซึ่งวิเคราะห์ในช่วง (A) low angle และ (B) high angle

4.1.2 สันฐานวิทยา

รูปที่ 4.2 แสดงภาพถ่าย FE-SEM ของ SBA15 พบว่าลักษณะอนุภาคจะมีลักษณะเป็นแท่งที่มีการรวมตัวกันเป็นก้อนคล้ายมัดเส้นใยคล้ายหนอน (worm-like fibrous bundles) ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ C. Piraz และคณะ [19]

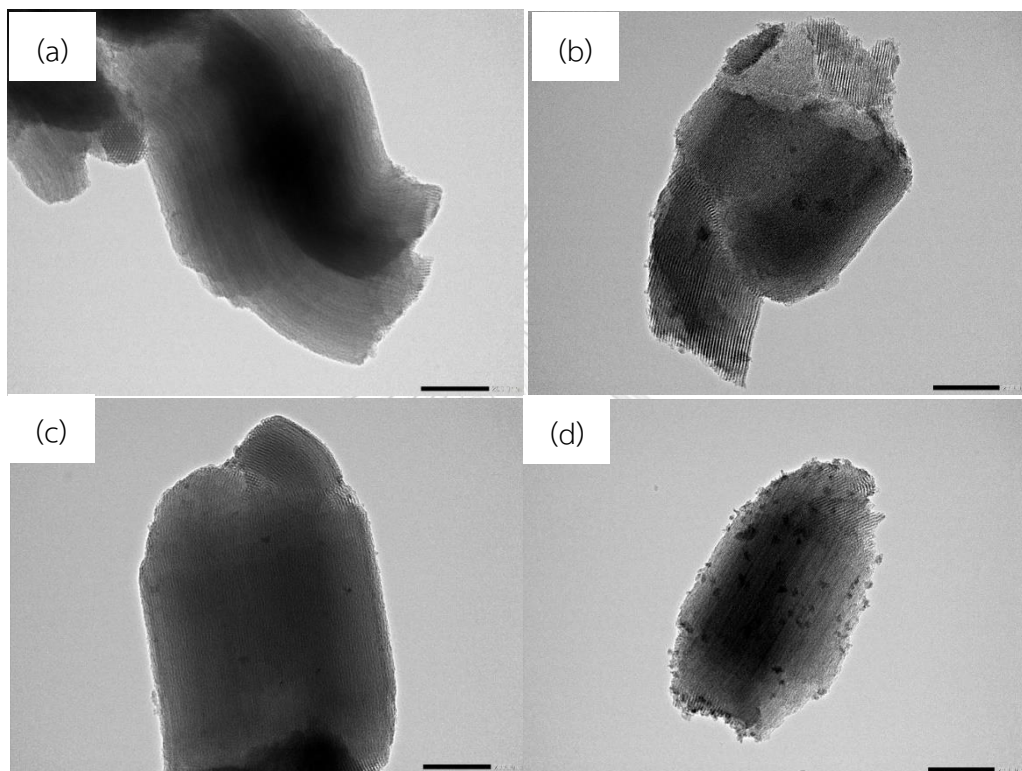


รูปที่ 4.2 ภาพถ่าย FE-SEM (กำลังขยาย 10000 เท่า) ของ SBA15

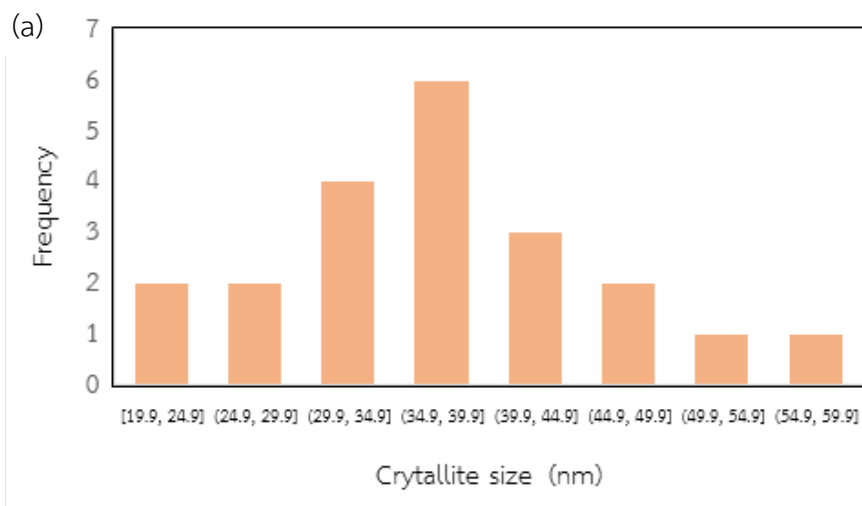
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

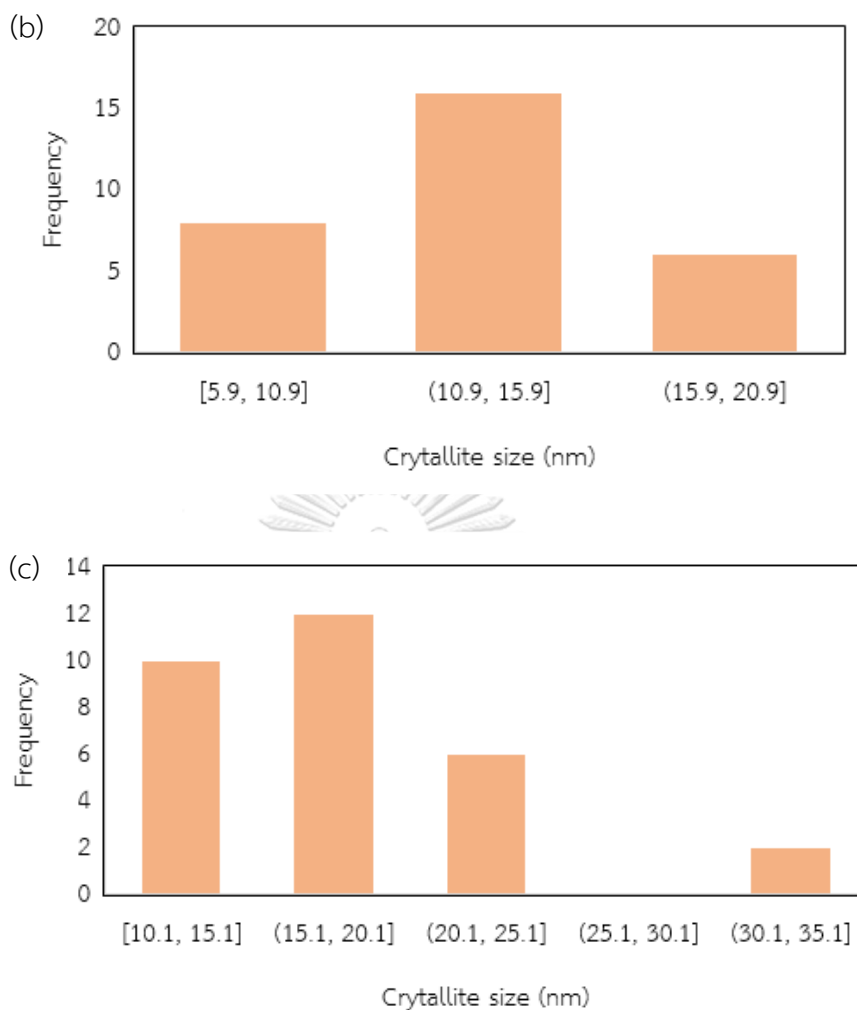
รูปที่ 4.3 แสดงภาพถ่ายของ TEM ของ SBA15 พบว่าลักษณะโครงสร้างของรูพรุนของอนุภาคสามารถวิเคราะห์ได้จากภาพถ่าย TEM ของ SBA15 พบว่าอนุภาคที่มีลักษณะเป็นแท่งมีหน้าตัดลักษณะหกเหลี่ยมที่มีรูพรุนเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบลักษณะคล้ายรังผึ้งและจะสังเกตเห็นลักษณะริ้วยาวตลอดความยาวของอนุภาค โดยริ้วที่สังเกตเห็นได้ คือ รูพรุนของอนุภาค และเมื่อมีการอิมเพคโทระออกไซด์ผสมลงบนพื้นผิวของ SBA15 พบโลหะออกไซด์มีขนาดเล็กกระจายตัวลงบนตัวรองรับ SBA15 นอกจากนี้โครงสร้างรูพรุนของอนุภาค SBA15 ยังคงมีลักษณะเป็นแท่งมีหน้าตัดลักษณะหกเหลี่ยมที่มีรูพรุนเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบลักษณะคล้ายรังผึ้งและริ้วยาวตลอดความยาวของอนุภาคเหมือนเดิม ซึ่งสอดคล้องกับผล XRD (รูปที่ 4.1) และจากรูปที่ 4.4 ตัวเร่งปฏิกิริยา SBA15 , 10SrO/SBA15, 10TiO₂/SBA15 and 10STO(1:1)/SBA15. โดยวัดขนาดของผลึกด้วยโปรแกรม image J พบว่า ผลึก SrO ที่กระจายตัวลงบน SBA15 มีขนาดของผลึกประมาณ 34.9 –

39.9 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่า เมื่อเทียบกับ $10\text{TiO}_2/\text{SBA15}$ ที่มีขนาดประมาณ 10.9-15.9 นาโนเมตร และ $10\text{STO}(1:1)/\text{SBA15}$ ที่มีขนาดประมาณ 15.1-20.1 นาโนเมตร ซึ่งข้อจำกัดของเครื่อง XRD นั้นจะไม่พบรูปแบบของพิก ถ้าขนาดผลึกน้อยกว่า 100 นาโนเมตร ซึ่งผลขนาดของผลึกที่ได้นี้ซึ่งสอดคล้องกับผล XRD ที่ไม่ปรากฏรูปแบบ XRD ของโลหะออกไซด์ผสมชนิดนั้นๆเกิดขึ้น



รูปที่ 4.3 ภาพถ่าย TEM (กำลังขยาย 40000 เท่า) ของ SBA15 (a), $10\text{SrO}/\text{SBA15}$ (b), $10\text{TiO}_2/\text{SBA15}$ (c) และ $10\text{STO}(1:1)/\text{SBA15}$ (d)

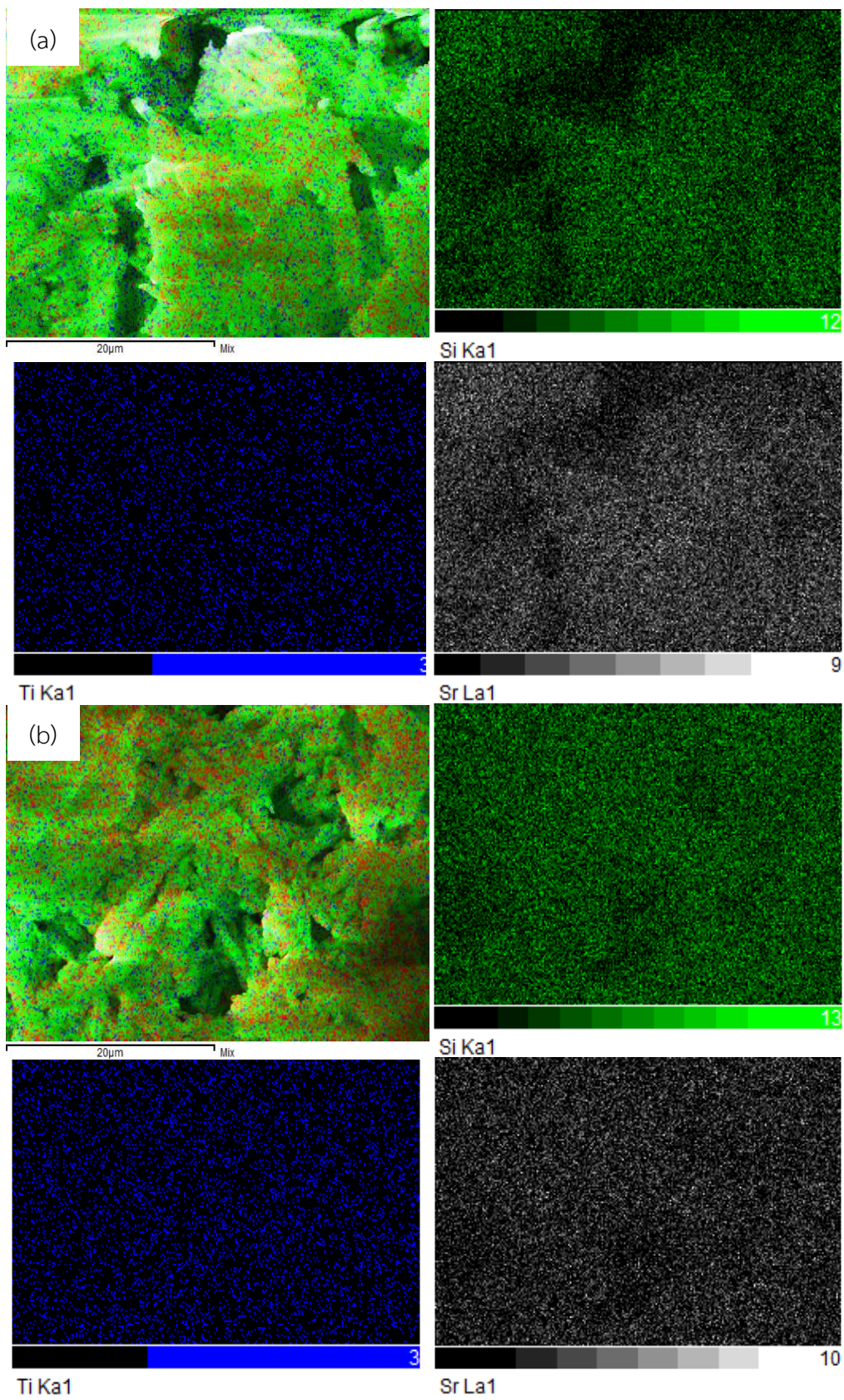


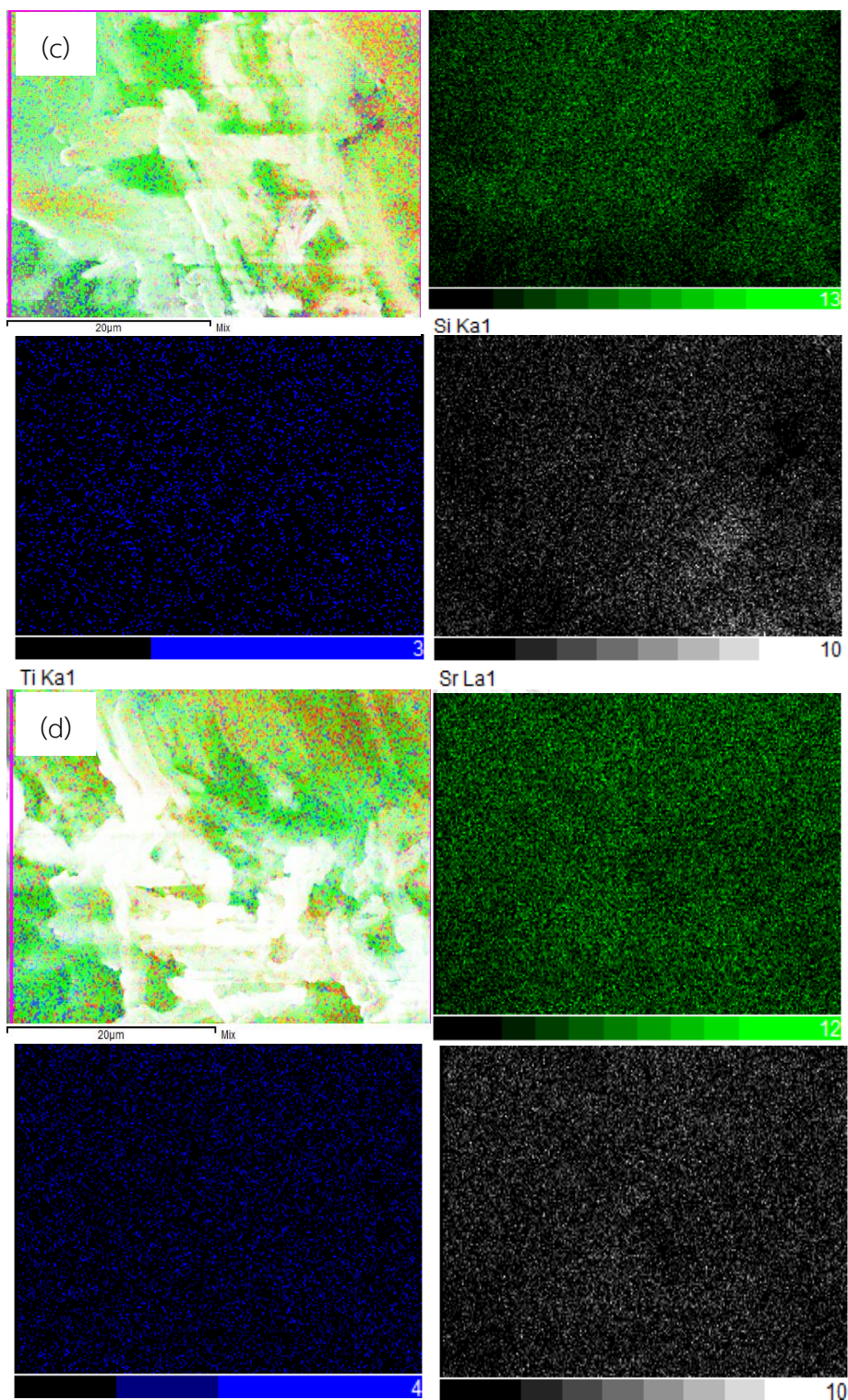


จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 4.4 กราฟการกระจายขนาดโลหะออกไซด์บนตัวรองรับ SBA15 (a) 10SrO/SBA15, (b) 10TiO₂/SBA15 และ (c) 10STO(1:1)/SBA15

รูปที่ 4.5 แสดงภาพถ่าย SEM-EDS แสดงการกระจายตัวของธาตุ Si, Sr และ Ti ของ 10STO(1:1)/SBA15, 20STO(1:1)/SBA15, 20STO(2:1)/SBA15 และ 20STO(1:2)/SBA15 พบว่าอนุภาคของโลหะออกไซด์มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอบนตัวรองรับ SBA15 ซึ่งในรูปที่ 4.4 (A-D) เห็นได้ว่าธาตุ Sr และ Ti มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ ซึ่งสอดคล้องกับผล XRD (รูปที่ 4.1)



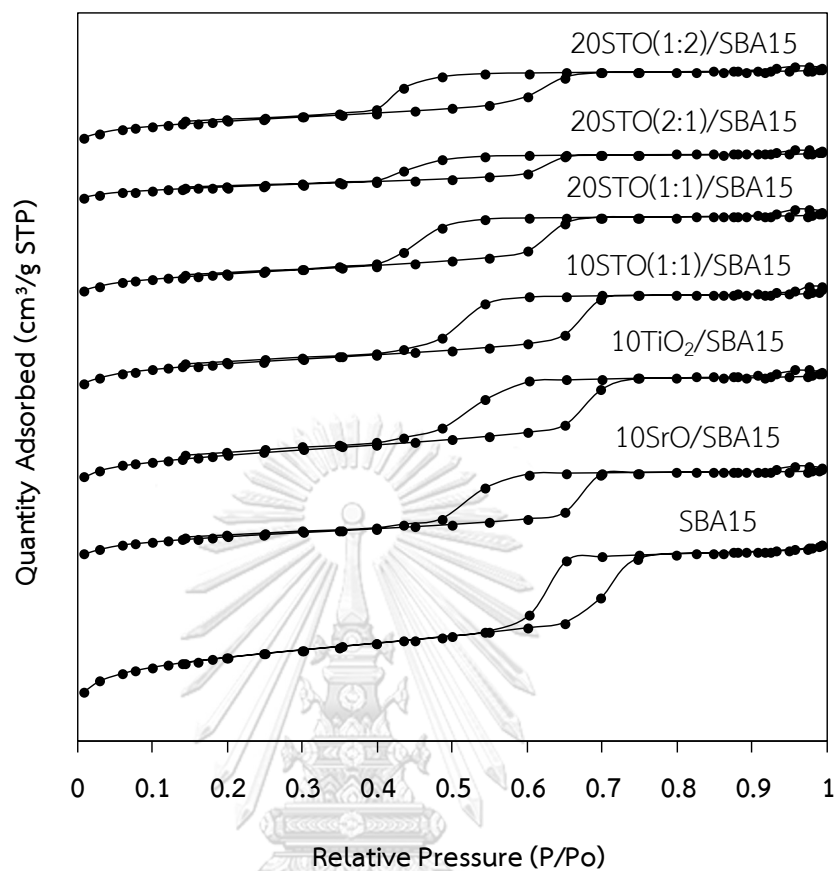


รูปที่ 4.5 ภาพถ่าย SEM-EDS (กำลังขยาย 200000 เท่า) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้
 (a) 10STO(1:1)/SBA15, (b) 20STO(1:1)/SBA15,
 (c) 20STO(2:1)/SBA15 และ (d) 20STO(1:2)/SBA15

4.1.3 สมบัติความพรุน

รูปที่ 4.6 แสดงไอโซเทิร์มการดูดซับ-การคายซับแก๊สไนโตรเจนของ SBA15 และ พบว่า ตัวอย่างทุกตัวแสดงไอโซเทิร์มของการดูดซับแบบ IV ที่มีวงฮีสเทอรีซิส (hysteresis loop) ตามการแบ่งประเภทของ International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) โดยความดันสัมพัทธ์ (relative pressure, P/P_0) แสดงถึงความดันของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในขณะทำการทดลอง ต่อความดันอิ่มตัวของแก๊สไนโตรเจน เส้นกราฟการดูดซับ (adsorption) และการคาย (desorption) จะไม่ซ้อนทับกันในช่วงความดัน P/P_0 ระหว่าง 0.4 ถึง 0.8 ซึ่งเรียกว่าการเกิดวงฮีสเทอรีซิส เนื่องจากเกิดการควบแน่นของแก๊สไนโตรเจนในรูพรุนในช่วงของการดูดซับ ทำให้การคายเกิดขึ้นได้ยากกว่า เนื่องจากต้องเอาชนะแรงแคปิลารี วงฮีสเทอรีซิสที่เกิดขึ้นในไอโซเทิร์มของการดูดซับเป็นลักษณะเฉพาะที่เกิดขึ้นกับวัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลาง เมื่อเพิ่มปริมาณของโลหะออกไซด์ร้อยละ 10 และ 20 โดยน้ำหนัก ลงบน SBA15 วงฮีสเทอรีซิสมีขนาดเล็กลง ซึ่งแสดงถึงปริมาณของโลหะออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นลงบนพื้นผิวของ SBA15 นอกจากนี้ตำแหน่งของวงฮีสเทอรีซิสเลื่อนตำแหน่งไปทางด้านซ้าย เนื่องจากการเติมโลหะออกไซด์ผสมลงบน SBA15 จะไปดบังรูพรุนของ SBA15 ทำให้ขนาดของรูพรุน SBA15 มีขนาดเล็กลง

ตารางที่ 4.1 แสดงพื้นที่ผิวจำเพาะ BET ปริมาตรรูพรุนทั้งหมด และขนาดของรูพรุนของ SBA15, 10SrO/SBA15, 10TiO₂/SBA15, 10STO(1:1)/SBA15, 20STO(1:1)/SBA15, 20STO(2:1)/SBA15 และ 20STO(1:2)/SBA15 พบว่า SBA15 มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ BET ปริมาตรรูพรุนทั้งหมด และขนาดรูพรุนสูงสุด นอกจากนี้พบว่าพื้นที่จำเพาะและปริมาตรรูพรุนทั้งหมดลดลงมากที่สุด เมื่อเติม 10SrO/SBA15 เนื่องจากมีขนาดของผลึกใหญ่กว่า ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา 10STO(1:1)/SBA15 และ 10TiO₂/SBA15 มีแนวโน้มของขนาดผลึกลดลงตามลำดับ ทำให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนทั้งหมดสูงกว่า SrO/SBA15 ซึ่งสอดคล้องกับรูปที่ 4.3 เมื่อเพิ่มปริมาณโลหะออกไซด์จากร้อยละ 10 เป็นร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ลงบนพื้นผิวของ SBA15 มีพื้นที่ผิวจำเพาะ BET ปริมาตรรูพรุนทั้งหมด และขนาดรูพรุนมีแนวโน้มลดลงอีกด้วย ซึ่งบ่งบอกถึงมีการกระจายตัวของโลหะออกไซด์บนพื้นผิวและรูพรุนของ SBA15



รูปที่ 4.6 ไอโซเทอรัมการดูดซับ-การคายแก๊สไนโตรเจนของ SBA15 และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

ตารางที่ 4.1 สมบัติความพรุนของ SBA15 และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

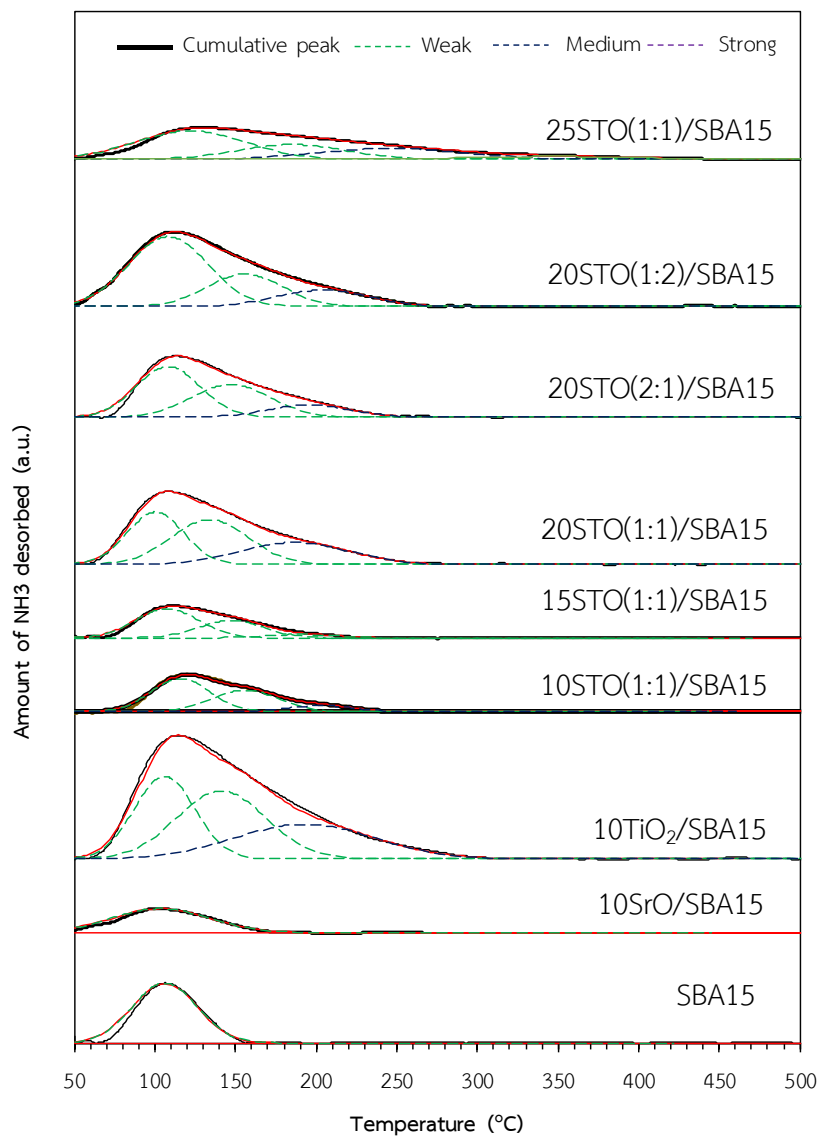
Catalysts	BET surface area	Total pore volume	BJH pore diameter
	(m ² /g)	(cm ³ /g)	(nm)
SBA15	790	0.9	7.6
10SrO/SBA15	383	0.5	6.6
10TiO ₂ /SBA15	528	0.6	6.4
10STO(1:1)/SBA15	450	0.6	6.4
20STO(1:1)/SBA15	369	0.5	5.7
20STO(2:1)/SBA15	245	0.3	5.6
20STO(1:2)/SBA15	396	0.4	5.5

4.1.4 สภาพกรด

รูปที่ 4.7 แสดงโปรไฟล์ NH_3 -TPD ของ SBA15, 10SrO/SBA15, 10TiO₂/SBA15, 10STO(1:1)/SBA15, 15STO(1:1)/SBA15, 20STO(1:1)/SBA/15, 20STO(2:1)/SBA15, 20STO(1:2)/SBA15 และ 25STO(1:1)/SBA15 พบว่าตำแหน่งกรด (acid sites) ที่เกี่ยวข้องจะแสดงพีคการคาย NH_3 ในช่วงอุณหภูมิ 50-600 องศาเซลเซียส เมื่อทำการแยกพีค (deconvolution) ของการคาย NH_3 ด้วยโปรแกรม Origin เวอร์ชัน 8.5 สามารถแบ่งตำแหน่งกรดออกเป็น 2 ชนิดตามช่วงอุณหภูมิ ดังนี้

- (1) ช่วงอุณหภูมิ 50-200 องศาเซลเซียส แสดงถึงตำแหน่งกรดอ่อน (weak acid sites) เช่น หมู่ไฮดรอกซิล (silanol group, Si-OH) บนพื้นผิวของ SBA15 และหมู่ไฮดรอกไซด์ของ Ti (Ti-OH) เป็นต้น ที่มีการดูดซับ NH_3 ผ่านพันธะไฮโดรเจน (H-bonding)
- (2) ช่วงอุณหภูมิ 200-300 องศาเซลเซียส แสดงถึงตำแหน่งกรดปานกลาง (moderate acid sites) เช่น ตำแหน่งกรดแบบลิวิสของ Ti^{4+} ในผลึกออกไซด์ ($\text{Ti}^{4+}\text{-O}^{2-}\text{-Ti}^{4+}$) เป็นต้น

ตารางที่ 4.2 แสดงปริมาณตำแหน่งกรดของ SBA15, 10SrO/SBA15, 10TiO₂/SBA15, 10STO(1:1)/SBA15, 15STO(1:1)/SBA15, 20STO(1:1)/SBA/15, 20STO(2:1)/SBA15, 20STO(1:2)/SBA15 และ 25STO(1:1)/SBA15 พบว่า SBA15 และ 10SrO/SBA15 มีตำแหน่งกรดอ่อนเพียงอย่างเดียวคือ Si-OH บนพื้นผิวของ SBA15 โดย 10SrO/SBA15 มีตำแหน่งกรดรวม (total acidity) น้อยกว่า SBA15 เนื่องจาก SrO ที่กระจายตัวลงบนพื้นผิวของ SBA15 จะไปดบังตำแหน่งกรดอ่อน Si-OH ซึ่งส่งผลให้ปริมาณตำแหน่งกรดรวมลดลง และจะเห็นว่าปริมาณของตำแหน่งกรดมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อมีการอิมเพรด Ti เพิ่มขึ้น และอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง Sr ต่อ Ti พบว่า ที่อัตราส่วน 1:2 จะมีปริมาณตำแหน่งกรดรวมมากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับที่อัตราส่วน 1:1 และ 2:1 เนื่องจากที่อัตราส่วน 1:2 มีอัตราส่วนของ Ti มากกว่าเมื่อเทียบกับสัดส่วนอื่นๆ



รูปที่ 4.7 โปรไฟล์ NH_3 -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้
(การแยกพีคใช้โปรแกรม Origin เวอร์ชัน 8.5)

ตารางที่ 4.2 สภาพกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ วิเคราะห์ด้วยเทคนิค NH₃-TPD

Catalysts	Amount of acid sites (μmol/g)			Total acidity
	Weak (50-200 °C)	Medium (200-300 °C)	Strong (>300 °C)	
SBA15	140.5	-	-	140.5
10SrO/SBA15	108.9	-	-	108.9
10TiO ₂ /SBA15	401.4	176.3	-	577.7
10STO/SBA15	108.4	9.1	-	117.5
15STO/SBA15	122.7	14.0	-	136.8
20STO(1:1)/SBA15	231.3	85.2	-	316.5
20STO(2:1)/SBA15	210.1	35.2	-	245.3
20STO(1:2)/SBA15	290.6	55.0	-	345.7
25STO/SBA15	169.1	74.5	-	103.7

4.1.5 สภาพเบส

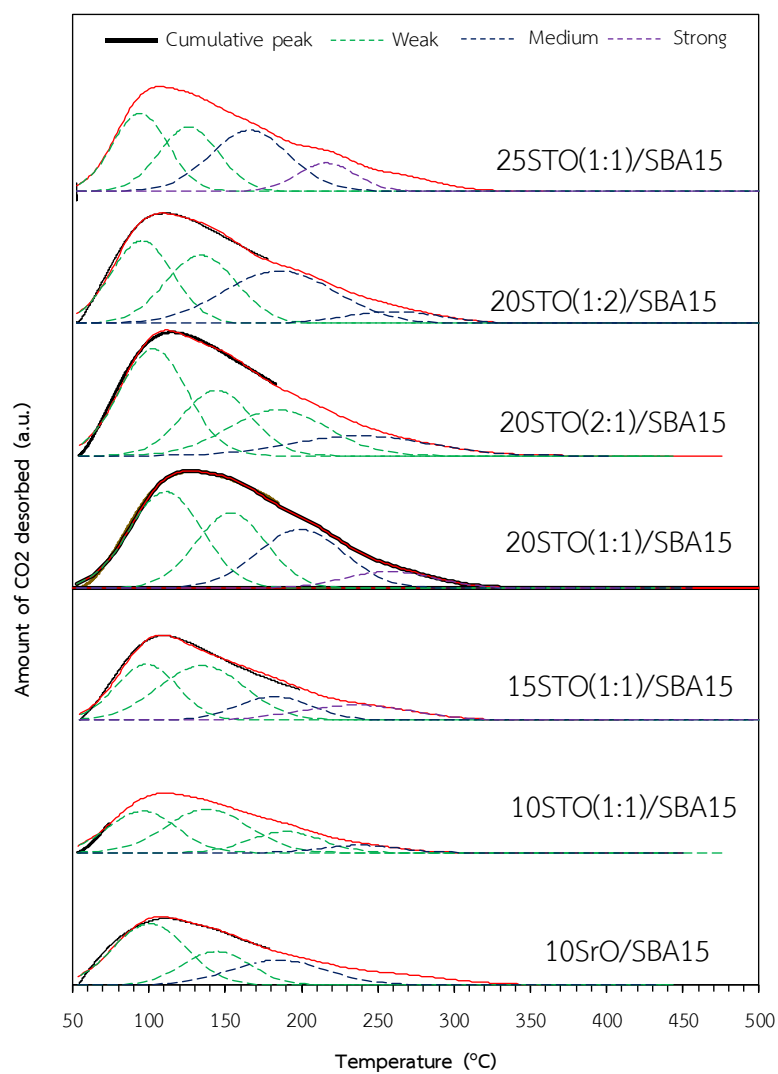
รูปที่ 4.8 แสดงโปรไฟล์ CO₂-TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา SBA15, 10SrO/SBA15, 10TiO₂/SBA15, 10STO(1:1)/SBA15, 15STO(1:1)/SBA15, 20STO(1:1)/SBA/15, 20STO(2:1)/SBA15, 20STO(1:2)/SBA15 และ 25STO(1:1)/SBA15 ที่ได้จากการเผาอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่า ตำแหน่งเบส (basic sites) ที่เกี่ยวข้องจะแสดงพีคการคาย CO₂ ในช่วงอุณหภูมิ 50-600 องศาเซลเซียส เมื่อทำการแยกพีค (deconvolution) ของการคาย CO₂ ด้วยโปรแกรม Origin เวอร์ชัน 8.5 สามารถแบ่งออกเป็น 3 ช่วงอุณหภูมิ ดังนี้

- (1) ช่วงอุณหภูมิประมาณ 50-200 องศาเซลเซียส เป็นตำแหน่งเบสอ่อน (weak basic sites) ที่มีการดูดซับ CO₂ แบบไบคาร์บอเนต (bicarbonate) เกิดขึ้นบนหมู่ไฮดรอกไซด์ (Sr-OH และ Ti-OH)

(2) ช่วงอุณหภูมิประมาณ 200-300 องศาเซลเซียส เป็นตำแหน่งเบสปานกลาง (moderate basic sites) ที่มีการดูดซับ CO_2 แบบไบเดนเทตคาร์บอเนต (bidentate carbonate) เกิดขึ้นบนตำแหน่งโลหะออกไซด์ (Sr-O-Sr และ Sr-O-Ti)

ตารางที่ 4.3 แสดงปริมาณตำแหน่งเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาที่คำนวณได้ในแต่ละช่วงอุณหภูมิ พบว่าค่าของตำแหน่งเบสรวมมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเพิ่มปริมาณการอิมเพคโลหะออกไซด์ลงบน SBA15 และถ้าพิจารณาอัตราส่วนโดยโมลของ Sr : Ti พบว่า เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของ Sr ปริมาณของเบสก็เพิ่มขึ้นด้วย ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา 20STO(2:1)/SBA15 ที่มีสัดส่วนของ Sr สูงสุด จึงมีปริมาณตำแหน่งเบสรวมสูงสุด เมื่อเทียบกับ 20STO(1:1)/SBA15 และ 20STO(1:2)/SBA15 จะมีปริมาณตำแหน่งเบสรวมลดลงตามลำดับ ตามสัดส่วนของ Sr ที่ลดลงเช่นกัน





รูปที่ 4.8 โปรไฟล์ CO_2 -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้
(การแยกพีคใช้โปรแกรม Origin เวอร์ชัน 8.5)

ตารางที่ 4.3 สภาพเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ วิเคราะห์ด้วยเทคนิค CO₂-TPD

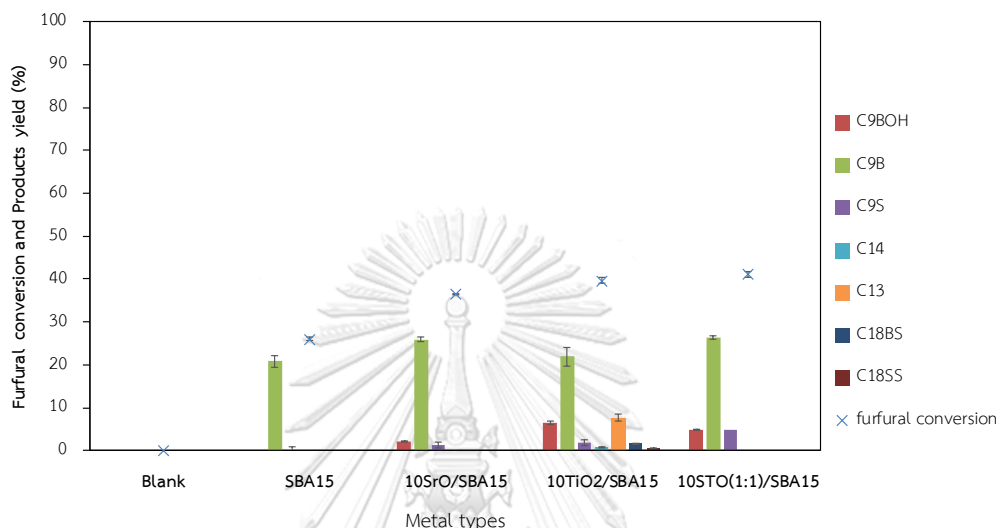
Catalysts	Amount of basic sites ($\mu\text{mol/g}$)			Total acidity
	Weak (50-200 °C)	Medium (200-300 °C)	Strong (>300 °C)	
SBA15	-	-	-	-
10SrO/SBA15	978.4	533.8	-	1512.1
10TiO ₂ /SBA15	401.4	-	-	-
10STO/SBA15	942.4	307.0	-	1249.4
15STO/SBA15	1207.6	521.7	-	1729.2
20STO(1:1)/SBA15	1809.8	962.8	-	2772.6
20STO(2:1)/SBA15	1724.9	1072.8	-	2797.7
20STO(1:2)/SBA15	1465.1	1030.5	-	2495.6
25STO/SBA15	1895.4	428.4	-	2323.7

4.2 การสังเคราะห์สารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวผ่านแอลคอคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟิวรัล และ 2-บิวทาโนน

4.2.1 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา

รูปที่ 4.9 แสดงผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนเฟอร์ฟิวรัลและผลได้ของผลิตภัณฑ์ โดยใช้ SBA15, 10SrO/SBA15, 10TiO₂/SBA15 และ 10STO(1:1)/SB15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลการทดลอง พบว่าไม่เกิดการเปลี่ยนของเฟอร์ฟิวรัลเกิดขึ้น เนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้ในปฏิกิริยาที่ 100 องศาเซลเซียส และไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา มีพลังงานไม่เพียงพอที่จะเกิดปฏิกิริยาแอลคอคอนเดนเซชันได้ เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10STO(1:1)/SBA15 ให้การเปลี่ยนเฟอร์ฟิวรัลสูงสุดเท่ากับ 41.1% และผลได้ของ C9B สูงที่สุดเท่ากับ 26.3% เนื่องจาก 10STO(1:1)/SBA15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด-เบส ซึ่งการเร่งแอลคอคอนเดนเซชันสามารถใช้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดและเบส ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสทำให้เกิดปฏิกิริยาแอลคอคอล และตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดจะเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน ทำให้การเปลี่ยนของสารตั้งต้นและผลได้ของสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวสูง ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา

10SrO/SBA15 และ 10TiO₂/SBA15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสและกรด ตามลำดับ ทำให้การเปลี่ยนเฟอร์ฟิวรัลและผลได้ของสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิมตัวสูงเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด-เบส ดังนั้น ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมคือ 10STO(1:1)/SBA15 เนื่องจากให้การเปลี่ยนแปลงเฟอร์ฟิวรัลที่สูงและผลได้ของ C9B ที่สูง

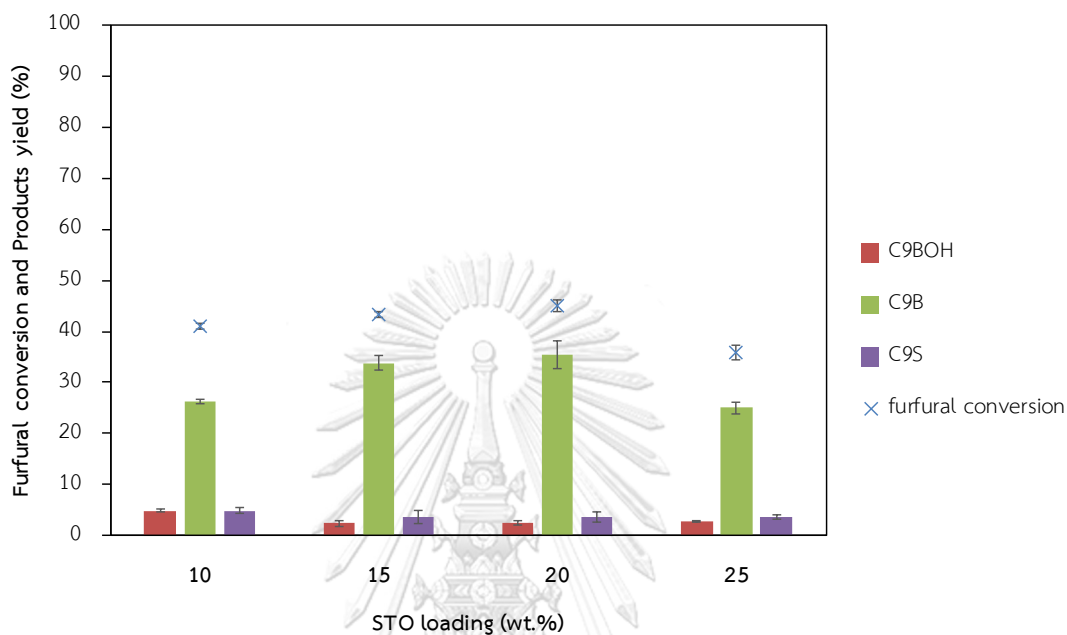


รูปที่ 4.9 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาในแอลคอลลคอนเดนเซชัน ภายใต้การทำปฏิกิริยา: อัตราส่วนโดยโมลของเฟอร์ฟิวรัลต่อ 2-บิวทาโนน 1:5; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4% โดยน้ำหนัก; เวลา 5 ชั่วโมง; อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส; ความดันไนโตรเจน 10 บาร์

4.2.2 ผลของปริมาณ SrTiO₃ บนตัวรองรับ SBA15

รูปที่ 4.10 แสดงผลของปริมาณ SrTiO₃ บนตัวรองรับ SBA15 ต่อการเปลี่ยนเฟอร์ฟิวรัลและผลได้ของผลิตภัณฑ์ โดยใช้ 10STO(1:1)/SBA15, 15STO(1:1)/SBA15, 20STO(1:1)/SBA15 และ 25STO(1:1)/SBA15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลการทดลองพบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณ SrTiO₃ ร้อยละ 10, 15 และ 20 โดยน้ำหนัก ลงบนตัวรองรับ SBA15 ให้การเปลี่ยนเฟอร์ฟิวรัลเพิ่มขึ้นเท่ากับ 41.1%, 43.4 และ 45.0% ตามลำดับ นอกจากนี้เมื่อเพิ่มปริมาณ SrTiO₃ ร้อยละ 25 โดยน้ำหนัก จากสมบัติทางเคมี (ตารางที่ 4.2) และสมบัติเชิงแรงของ SrTiO₃ สำหรับแอลคอลลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟิวรัลกับ 2-บิวทาโนน พบว่า แนวโน้มของการเปลี่ยนเฟอร์ฟิวรัลจะเพิ่มขึ้นสอดคล้องกับปริมาณตำแหน่งเบสและกรดรวม เนื่องจากขั้นตอนปฏิกิริยาแอลคอลลจะอาศัยตำแหน่งเบสทำให้ 2-บิวทาโนนกลายเป็นนิวคลีโอไฟล์ (อินเลตไอออน) เพื่อเข้าไปรวมตัวที่หมู่คาร์บอนิลของเฟอร์ฟิวรัล และขั้นตอนเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันจะอาศัยตำแหน่งกรดทำให้สารประกอบคีโตนแอลกอฮอล์เป็นสารประกอบ

คาร์บอนิลไม้อิมตัวโดยการดั่งน้ำ ดั่งนั้นปริมาณ SrTiO_3 บนตัวรองรับ SBA15 เท่ากับร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก (20STO(1:1)/SBA15) เป็นภาวะที่เหมาะสม เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงเฟอร์ฟิวรัลและผลได้ของ C9B ที่สูง



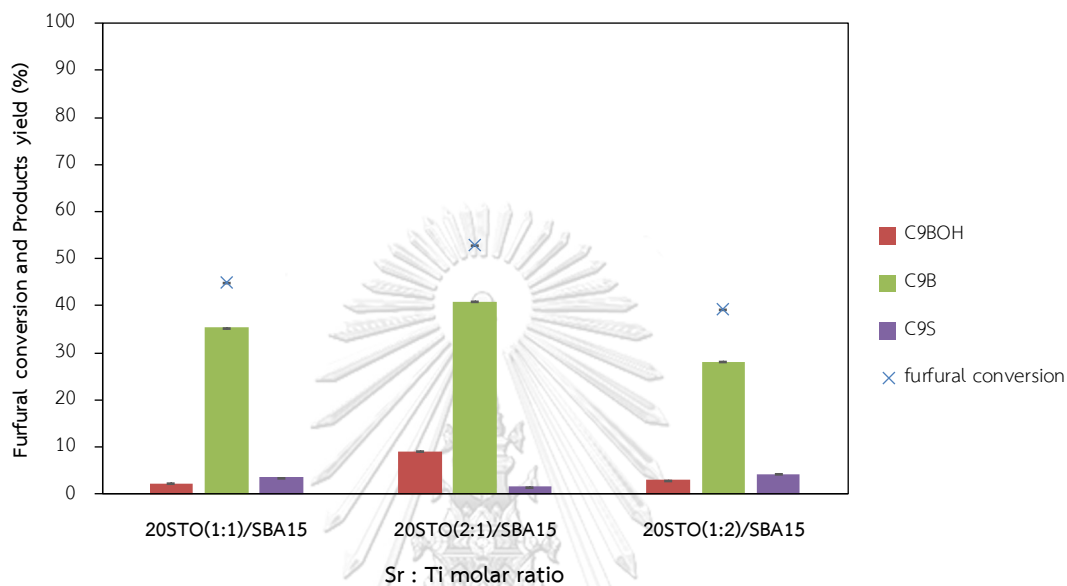
รูปที่ 4.10 ผลของปริมาณ SrTiO_3 บนตัวรองรับ SBA15 ในแอลดอลคอนเดนเซชัน ภาวะในการทำปฏิกิริยา: อัตราส่วนโดยโมลของเฟอร์ฟิวรัลต่อ 2-บิวทาโนน 1:5; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4% โดยน้ำหนัก; เวลา 5 ชั่วโมง; อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส; ความดันไนโตรเจน 10 บาร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

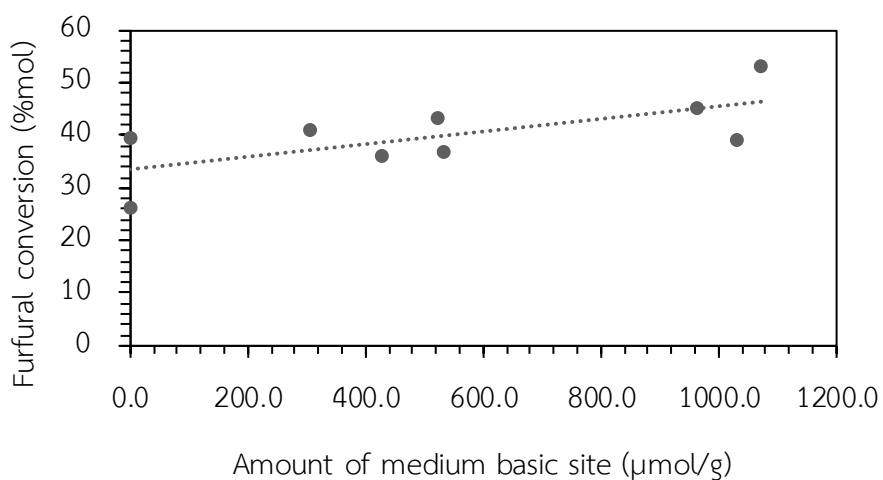
4.2.3 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Sr : Ti

รูปที่ 4.11 แสดงผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Sr : Ti ต่อการเปลี่ยนเฟอร์ฟิวรัลและผลได้ของผลิตภัณฑ์ โดยใช้ 20STO(1:1)/SBA15, 20STO(2:1)/SBA15 และ 20STO(1:2)/SBA15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลการทดลองพบว่า เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของ Sr : Ti เท่ากับ 2:1 ให้การเปลี่ยนเฟอร์ฟิวรัลมากที่สุดเท่ากับ 53.0% และผลได้ของ C9B สูงสุดเท่า 41.0% เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา 20STO(2:1)/SBA15 มีปริมาณเบสรวมสูงสุด ซึ่งมีความแรงเบสมากพอที่จะดึงแอลไฮโดรเจนที่หมู่เมทิลีน ($-\text{CH}_2-$) ของ 2-บิวทาโนนได้ และเมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณตำแหน่งเบสกลางกับผลได้ C9B ในรูปที่ 4.12 และ 4.13 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสทำให้เกิดปฏิกิริยาแอลดอลได้ดี ทำให้การเปลี่ยนของสารตั้งต้นที่สูง แต่ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นสารประกอบคีโตนแอลกอฮอล์มากกว่าสารประกอบคาร์บอนิลไม้อิมตัว ในทางกลับกันตัวเร่งปฏิกิริยา 20STO(1:2)/SBA15 มี

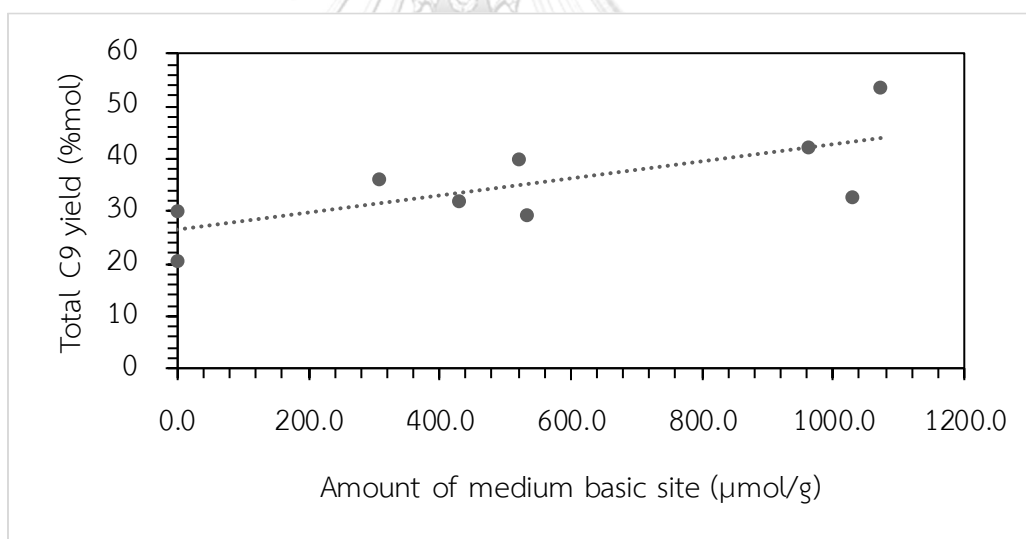
ปริมาณกรดรวมมากกว่า ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้เปลี่ยนจากสารประกอบคีโตนแอลกอฮอล์เป็นสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวได้มากกว่า ดังนั้น อัตราส่วนโดยโมลของ Sr : Ti เท่ากับ 2:1 (20STO(1:1)/SBA15) เป็นภาวะที่เหมาะสม เนื่องจากให้การเปลี่ยนแปลงเฟอร์พิวรัลและผลได้ของ C9B ที่สูง



รูปที่ 4.11 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Sr : Ti ในแอลดอลคอนเดนเซชัน ภาวะในการทำปฏิกิริยา: อัตราส่วนโดยโมลของเฟอร์พิวรัลต่อ 2-บิวทานอน 1:5; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4% โดยน้ำหนัก; เวลา 5 ชั่วโมง; อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส; ความดันไนโตรเจน 10 บาร์



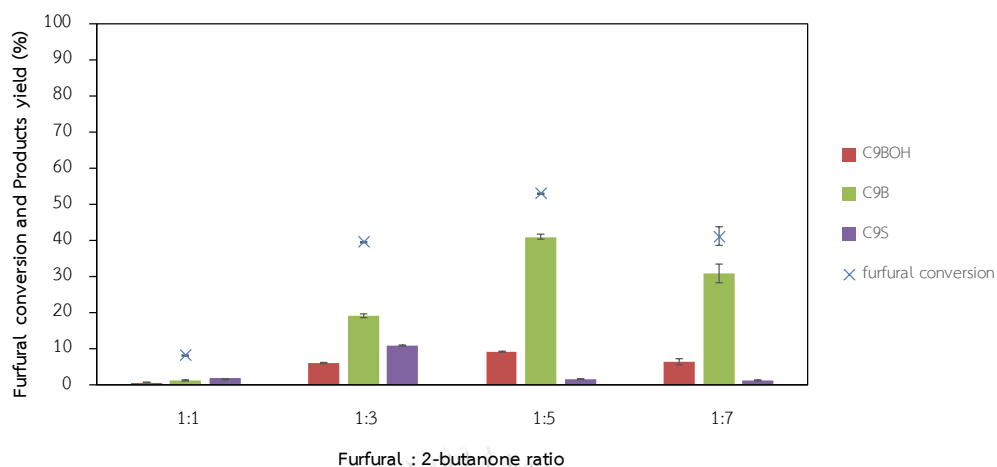
รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณตำแหน่งเบสกลางที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค CO_2 -TPD กับการเปลี่ยนของเฟอร์ฟิวรัล



รูปที่ 4.13 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณตำแหน่งเบสกลางที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค CO_2 -TPD กับผลได้ของผลรวม C9

4.2.4 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเฟอร์ริวรัลต่อ 2-บิวทาโนน

รูปที่ 4.14 แสดงผลของอัตราส่วนโดยโมลของเฟอร์ริวรัลต่อ 2-บิวทาโนนต่อการเปลี่ยนเฟอร์ริวรัลและผลได้ของผลิตภัณฑ์ โดยใช้ 20STO(2:1)/SBA15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และศึกษาอัตราส่วนโดยโมลของเฟอร์ริวรัลและ 2-บิวทาโนนที่ 1:1 1:3 และ 1:5 จากผลการทดลองพบว่า เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นที่ 1:1 ให้การเปลี่ยนเฟอร์ริวรัลน้อยที่สุดเท่ากับ 8.3% และเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นเป็น 1:3 และ 1:5 ทำให้การเปลี่ยนเฟอร์ริวรัลเพิ่มขึ้นเป็น 39.6% และ 53.0% ตามลำดับ เนื่องจากการเพิ่มปริมาณของ 2-บิวทาโนนในปฏิกิริยา ทำให้เฟอร์ริวรัลเจือจางลงและกระจายตัวในปฏิกิริยาได้ดีขึ้น และเมื่อพิจารณาผลได้ของผลิตภัณฑ์ พบว่าอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นที่ 1:1 มีผลได้ของไซกิง (C9BOH และ C9B) เท่ากับ 1.6% และผลได้ของไซตรง (C9S) เท่ากับ 1.8% ที่อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นที่ 1:3 มีผลได้ของไซกิงเท่ากับ 24.7% และ ผลได้ของไซตรง เท่ากับ 10.8% และอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นที่ 1:5 มีผลได้ของไซกิง เท่ากับ 50.0% และ ผลได้ของไซตรง เท่ากับ 1.6% ซึ่ง 2-บิวทาโนนนั้นมี α -hydrogen 2 ตำแหน่ง คือ ตำแหน่งเมทิล (methyl) และเมทิลีน (methylene) เมื่อปฏิกิริยาที่เกิดด้านเมทิลและเมทิลีนเกิดผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบคาร์บอน 9 อะตอม ที่มีโครงสร้างไซตรงและไซกิง ตามลำดับ การเพิ่มปริมาณของ 2-บิวทาโนน ส่งผลให้ผลได้ของไซกิงเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจาก 2-บิวทาโนนในตำแหน่งเมทิลีนถูกดึงโปรตรอนบริเวณ α -hydrogen เกิดเป็นอีโนเลตของ 2-บิวทาโนนด้านเมทิลีนได้ง่ายกว่าการเกิดอีโนเลตของ 2-บิวทาโนนด้านเมทิล ซึ่งนิวคลีโอไฟล์นี้เป็นปัจจัยหลักในการเกิดผลิตภัณฑ์ไซกิง นอกจากนี้อัตราส่วนโดยโมลของเฟอร์ริวรัลและ 2-บิวทาโนนที่ 1:7 ให้การเปลี่ยนเฟอร์ริวรัลลดลง เนื่องจากในระบบมีปริมาณของ 2-บิวทาโนนมากเกินไป จะไปแย่งพื้นที่ผิวบนตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้การดูดซับเฟอร์ริวรัล เกิดได้น้อยลง จึงลดโอกาสการเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชัน ดังนั้น อัตราส่วนโดยโมลของเฟอร์ริวรัลและ 2-บิวทาโนนเท่ากับ 1:5 เป็นภาวะที่เหมาะสม เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงเฟอร์ริวรัลและผลได้ของ C9B ที่สูง

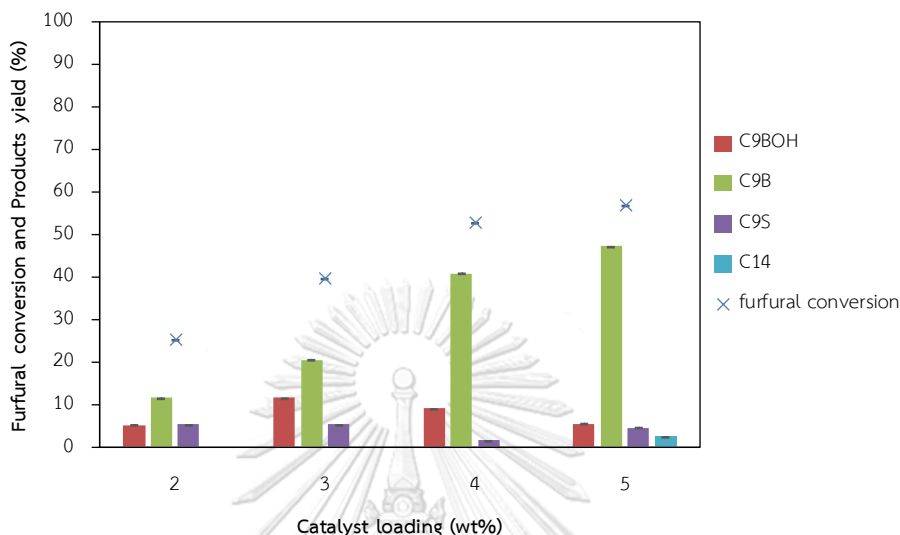


รูปที่ 4.14 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเฟอร์ฟิวรัลต่อ 2-บิวทานอนในแอลคอลลคอนเดนเซชันโดยใช้ 20STO(2:1)/SBA15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ภาวะในการทำปฏิกิริยา: ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4% โดยน้ำหนัก; เวลา 5 ชั่วโมง; อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส; ความดันไนโตรเจน 10 บาร์

4.2.5 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

รูปที่ 4.15 แสดงผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนเฟอร์ฟิวรัลและผลได้ของผลิตภัณฑ์ โดยใช้ 20STO(2:1)/SBA15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 2, 3, 4 และ 5% โดยน้ำหนัก จากผลการทดลองพบว่า การเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้การเปลี่ยนเฟอร์ฟิวรัลสูงขึ้นเป็น 25.2%, 39.7%, 53.0% และ 56.9% ตามลำดับ เนื่องจากการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นการเพิ่มปริมาณตำแหน่งกัมมันต์ที่ใช้ในการเร่งแอลคอลลคอนเดนเซชัน เมื่อพิจารณาผลได้ของผลิตภัณฑ์ พบว่า ผลได้ของโซกิ้งมีค่ามากกว่าผลได้ของโซตรง เมื่อมีการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบ ผลได้ของโซกิ้งเพิ่มขึ้นจาก 11.6% ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 2% โดยน้ำหนัก ไปเป็น 47.2% ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5% โดยน้ำหนัก จากสมบัติทางเคมี (ตารางที่ 4.2) และสมบัติเชิงเร่งของ SrTiO_3 สำหรับแอลคอลลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟิวรัลกับ 2-บิวทานอน พบว่า แนวโน้มของการเปลี่ยนเฟอร์ฟิวรัลจะเพิ่มขึ้นสอดคล้องกับปริมาณตำแหน่งเบสและกรดรวม เมื่อพิจารณา C9BOH มีค่าลดลงตามตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากขั้นตอนเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันจะอาศัยตำแหน่งกรดทำให้สารประกอบคีโตนแอลกอฮอล์เป็นสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวโดยการดึงน้ำ เมื่อเพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยาจึงช่วยเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำได้ดีขึ้น เมื่อพิจารณาที่ 5% โดยน้ำหนัก เกิด C14 เนื่องจากปริมาณตัวเร่งที่เพิ่มขึ้นจะช่วยเร่งผลิตภัณฑ์ C9 เกิดแอลคอลลคอนเดนเซชันกับเฟอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทานอน จึงส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ C9 เกิดแอลคอลลคอนเดนเซชันกับเฟอร์ฟิวรัลได้ ดังนั้น

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4% โดยน้ำหนัก เป็นภาวะที่เหมาะสม เนื่องจากให้การเปลี่ยนแปลงเฟอร์ฟิวรัลและผลได้ของ C9B ที่สูง

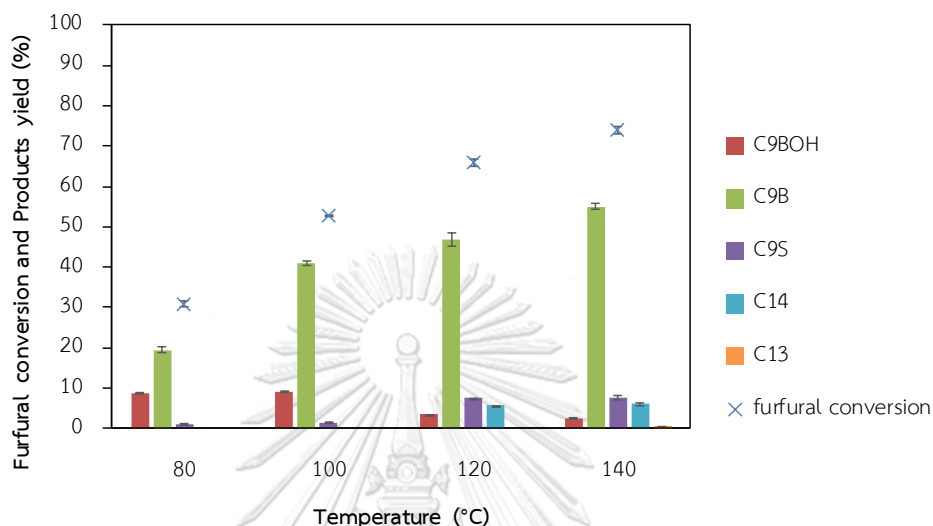


รูปที่ 4.15 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในแอลคอลลคอนเดนเซชัน โดยใช้ 20STO(2:1)/SBA15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ภาวะในการทำปฏิกิริยา: อัตราส่วนโดยโมลของเฟอร์ฟิวรัลต่อ 2-บิวทานอน 1:5; เวลา 5 ชั่วโมง; อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส; ความดันไนโตรเจน 10 บาร์

4.2.6 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

รูปที่ 4.16 แสดงผลของอุณหภูมิที่ในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อการเปลี่ยนเฟอร์ฟิวรัลและผลได้ของผลิตภัณฑ์ โดยใช้ 20STO(2:1)/SBA15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และศึกษาอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 80, 100, 120 และ 140 องศาเซลเซียส จากผลการทดลองพบว่า การเปลี่ยนเฟอร์ฟิวรัลและผลได้ของ C9B มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เพราะปฏิกิริยาแอลคอลลคอนเดนเซชันเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน และเมื่อพิจารณาผลได้ของ C9BOH มีค่าลดลง เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงขึ้นจะช่วยเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำของสารประกอบคีโตนแอลกอฮอล์ให้กลายเป็นสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวได้ เนื่องจากปฏิกิริยาขจัดน้ำเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน [25, 26] รวมทั้งการเพิ่มอุณหภูมิจะเป็นการลดอัตราการเกิดของน้ำกับตำแหน่งกรดทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น ทำให้ผลได้ของ C9S เพิ่มขึ้น ที่อุณหภูมิสูงขึ้น เนื่องจากอุณหภูมิสูงเพียงพอที่ทำให้เมทิลอินเลตที่เกิดจากการหลุดของ α -hydrogen โดยความร้อนในระบบได้ง่ายกว่าเมทิลอินเลตบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิ 120 กับ 140 องศาเซลเซียส ให้ผลได้ของผลิตภัณฑ์โมเลกุลใหญ่ (C13 และ C14) เพิ่มขึ้น เนื่องจาก

ผลิตภัณฑ์ C9 เกิดแอลกอฮอล์คอนเดนเซชันกับเฟอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทาโนน ดังนั้น อุณหภูมิที่ 100 องศาเซลเซียส เป็นภาวะที่เหมาะสม เนื่องจากให้การเปลี่ยนแปลงเฟอร์ฟิวรัลและผลได้ของ C9B ที่สูง

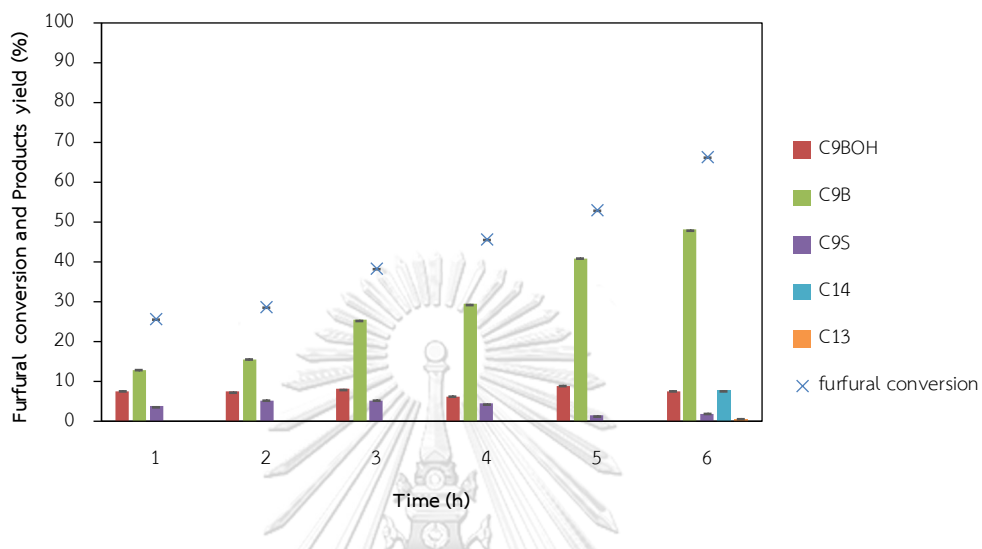


รูปที่ 4.16 ผลของอุณหภูมิในแอลกอฮอล์คอนเดนเซชัน โดยใช้ 20STO(2:1)/SBA15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ภาวะในการทำปฏิกิริยา: อัตราส่วนโดยโมลของเฟอร์ฟิวรัลต่อ 2-บิวทาโนน 1:5; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4% โดยน้ำหนัก; เวลา 5 ชั่วโมง; ความดันไนโตรเจน 10 บาร์

4.2.7 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยา

รูปที่ 4.17 แสดงผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อการเปลี่ยนเฟอร์ฟิวรัลและผลได้ของผลิตภัณฑ์ โดยใช้ 20STO(2:1)/SBA15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และศึกษาผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 1, 2, 3, 4, 5 และ 6 ชั่วโมง จากผลการทดลองพบว่า เมื่อเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยานานขึ้น การเปลี่ยนเฟอร์ฟิวรัลกับผลได้ของ C9B เป็นแนวโน้มเดียวกันด้วย เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อพิจารณาผลได้ของไซกิงและไซตรง พบว่าผลได้ของไซกิงเพิ่มขึ้นและไซตรงลดลง เนื่องจาก 2-บิวทาโนนที่มากขึ้นจะไปเพิ่มโอกาสในการเกิดอีโนเลตไอออนที่หมู่เมทิลีน (-CH₂-) ของ 2-บิวทาโนน ซึ่งนิวคลีโอไฟล์นี้เป็นปัจจัยหลักในการเกิดผลิตภัณฑ์ไซกิง นอกจากนี้ที่เวลา 6 ชั่วโมง พบว่าผลิตภัณฑ์โมเลกุลใหญ่ (C13 และ C14) สันนิษฐานได้ว่า ผลิตภัณฑ์ C9 ยังเหลือตำแหน่งของแอลฟาไฮโดรเจนที่ปลายสายโซ่ให้เข้าทำปฏิกิริยากับเฟอร์ฟิวรัลกับ 2-บิวทาโนน ทำให้เกิด C14 เพิ่มมากขึ้นเมื่อเวลานานขึ้น ดังนั้น เวลาใน

การทำปฏิกิริยา 5 ชั่วโมง ซึ่งเป็นภาวะที่เหมาะสม เนื่องจากให้การเปลี่ยนแปลงเฟอร์ฟิวรัลและผลได้ของ C9B ที่สูง



รูปที่ 4.17 ผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่อแอลดอลคอนเดนเซชัน โดยใช้ 20STO(2:1)/SBA15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาภาวะในการทำปฏิกิริยา: อัตราส่วนโดยโมลของเฟอร์ฟิวรัลต่อ 2-บิวทานอน 1:5; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4% โดยน้ำหนัก; อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส; ความดันไนโตรเจน 10 บาร์

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์และการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาสตรอนเทียมไททานเตนบนตัวรองรับ SBA15 (xSTO(m:n)/SBA15) เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทาโนนเพื่อสังเคราะห์สารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัว จากผลการศึกษาวิจัยสามารถสรุปผลได้ดังนี้

1. ตัวเร่งปฏิกิริยา SrTiO_3 กระจายตัวได้ดีบนตัวรองรับ SBA15
2. แอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทาโนน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา SrTiO_3 บนตัวรองรับ SBA15 ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้นี้ สารประกอบคีโตนแอลกอฮอล์ไซกิงที่มีจำนวนคาร์บอน 9 อะตอม (4-(furan-2-yl)-4-hydroxy-3-methylbutan-2-one (C9BOH)) สารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวที่มีจำนวนคาร์บอน 9 อะตอม 2 ชนิด ได้แก่ โครงสร้างไซกิง (1-(furan-2-yl)pent-1-en-3-one (C9B)) และโครงสร้างไซตรง (4-(furan-2-yl)-3-methylbut-3-en-2-one (C9S)) สารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวที่มีจำนวนคาร์บอน 14 อะตอม (1,5-di(furan-2-yl)-2-methylpenta-1,4-dien-3-one (C14)) ซึ่งในงานวิจัยจะมุ่งเน้นในการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ไซกิง (C9BOH และ C9B) ซึ่งในกรณีของ C9BOH และ C9B นั้น
3. 20STO(2:1)/SBA15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุด เนื่องจากมีพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาณตำแหน่งเบสรวมและปริมาณตำแหน่งกรดรวมที่เหมาะสม (245 ตารางเมตรต่อกรัม, 2797.7 และ 345.7 ไมโครโมลต่อกรัม ตามลำดับ) ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ให้การเปลี่ยนเฟอร์ฟิวรัลที่สูงเท่ากับ 53.0% และผลได้ต่อผลิตภัณฑ์ไซกิง (C9BOH และ C9B) เท่ากับ 9.1% และ 41.0% ตามลำดับ ซึ่งมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น
4. ภาวะที่ใช้ในการศึกษาแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทาโนน โดยใช้ 20STO(2:1)/SBA15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนโดยโมลของเฟอร์ฟิวรัลต่อ 2-บิวทาโนน (1:1 ถึง 1:5) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (2 ถึง 5 %โดยน้ำหนัก) อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (80 ถึง 140 องศาเซลเซียส) เวลาที่ใช้การทำปฏิกิริยา (1 ถึง 6 ชั่วโมง) และภายใต้ความดันไนโตรเจน 10 บาร์ การเพิ่มภาวะต่างๆ ในปฏิกิริยาทำให้การเปลี่ยนเฟอร์ฟิวรัลสูง และเกิดผลิตภัณฑ์โมเลกุลใหญ่ (C13, C14, C18SB และ C18SS) เนื่องจากแอลดอลคอนเดนเซชันจะถูกเร่งปฏิกิริยาไปข้างหน้าได้ดีขึ้น
5. ภาวะที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ไซกิง (C9BOH และ C9B) โดยใช้ 20STO(2:1)/SBA15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา คืออัตราส่วนโดยโมลของเฟอร์ฟิวรัลต่อ 2-บิวทาโนนเท่ากับ

1:5 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 4% โดยน้ำหนัก อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 100 องศาเซลเซียส เวลาที่ใช้การทำปฏิกิริยา 5 ชั่วโมง และภายใต้ความดันไนโตรเจน 10 บาร์ ซึ่งภาวะดังกล่าวให้การเปลี่ยนเฟอร์พิวรัลเท่ากับ 53% และผลได้ต่อผลิตภัณฑ์โซ่กิ่ง (C9BOH และ C9B) เท่ากับ 9.1% และ 41.0% ตามลำดับ

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา SrTiO_3 ด้วยวิธีอื่น เนื่องจากการเตรียม SrTiO_3 บนตัวรองรับ SBA15 วิธีอิมเพค พบว่าความสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่ให้ค่าการเปลี่ยนของเฟอร์พิวรัล และผลได้ของผลิตภัณฑ์ต่างๆลดลง

2. ศึกษาปฏิกิริยาต่างๆ เช่น ไฮโดรไอโซเมอไรเซชัน เพื่อเปลี่ยนสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวโซ่กิ่งให้กลายเป็นพาราฟินโซ่กิ่งได้



บรรณานุกรม

- [1] W.-C. Wang, L. Tao, Bio-jet fuel conversion technologies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 53 (2016) 801-822.
- [2] G.W. Diederichs, M. Ali Mandegari, S. Farzad, J.F. Gorgens, Techno-economic comparison of biojet fuel production from lignocellulose, vegetable oil and sugar cane juice, *Bioresour Technol* 216 (2016) 331-9.
- [3] X.-m. Huang, Q. Zhang, T.-j. Wang, Q.-y. Liu, L.-l. Ma, Q. Zhang, Production of jet fuel intermediates from furfural and acetone by aldol condensation over MgO/NaY, *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 40(8) (2012) 973-978.
- [4] B. Liu, Z. Zhang, Catalytic Conversion of Biomass into Chemicals and Fuels over Magnetic Catalysts, *ACS Catalysis* 6(1) (2015) 326-338.
- [5] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels, *Green Chemistry* 16(2) (2014).
- [6] A. Multer, N. McGraw, K. Hohn, P. Vadlani, Production of Methyl Ethyl Ketone from Biomass Using a Hybrid Biochemical/Catalytic Approach, *Industrial & Engineering Chemistry Research* (2012) 120924162626002.
- [7] P. Ghiaci, J. Norbeck, C. Larsson, 2-Butanol and butanone production in *Saccharomyces cerevisiae* through combination of a B12 dependent dehydratase and a secondary alcohol dehydrogenase using a TEV-based expression system, *PLoS One* 9(7) (2014) e102774.
- [8] G.D. Yadav, P. Aduri, Aldol condensation of benzaldehyde with heptanal to jasminaldehyde over novel Mg–Al mixed oxide on hexagonal mesoporous silica, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 355 (2012) 142-154.
- [9] Y.H. Lee, C. Mora, J.Y. Choi, J.C. Byun, J.M. Harrowfield, P. Thuéry, Y. Kim, Pentaerythritol fragmentation during conversion to a polyamine ligand— isolation of 1,1-bis(2'-aminoethylaminomethyl)-ethene, *Tetrahedron Letters* 51(37) (2010) 4915-4917.
- [10] W.A. Greenberg, A. Varvak, S.R. Hanson, K. Wong, H. Huang, P. Chen, M.J. Burk, Development of an efficient, scalable, aldolase-catalyzed process for

- enantioselective synthesis of statin intermediates, *Proc Natl Acad Sci U S A* 101(16) (2004) 5788-93.
- [11] M.B. Smith, J. March, *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure.*, 2006.
- [12] M.E. Cinar, B. Engelen, M. Panthofer, H.J. Deiseroth, J. Schlirf, M. Schmittel, Scope and mechanism of the highly stereoselective metal-mediated domino aldol reactions of enolates with aldehydes, *Beilstein J Org Chem* 12 (2016) 813-24.
- [13] L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, Aqueous-phase furfural-acetone aldol condensation over basic mixed oxides, *Applied Catalysis B: Environmental* 113-114 (2012) 201-211.
- [14] A.A. Gravely, A. Cutting, S. Nugent, J. Grill, K. Carlson, M. Spont, Validity of PTSD diagnoses in VA administrative data: comparison of VA administrative PTSD diagnoses to self-reported PTSD Checklist scores, *J Rehabil Res Dev* 48(1) (2011) 21-30.
- [15] K.K. Rao, M. Gravelle, J.S. Valente, F. Figueras, Activation of Mg–Al Hydrotalcite Catalysts for Aldol Condensation Reactions, *Journal of Catalysis* 173(1) (1998) 115-121.
- [16] O. Kikhtyanin, V. Kelbichová, D. Vítvarová, M. Kubů, D. Kubička, Aldol condensation of furfural and acetone on zeolites, *Catalysis Today* 227 (2014) 154-162.
- [17] Y.T. Wang, Z. Fang, F. Zhang, B.J. Xue, One-step production of biodiesel from oils with high acid value by activated Mg-Al hydrotalcite nanoparticles, *Bioresour Technol* 193 (2015) 84-9.
- [18] E. Grabowska, Selected perovskite oxides: Characterization, preparation and photocatalytic properties—A review, *Applied Catalysis B: Environmental* 186 (2016) 97-126.
- [19] C. Pirez, J.-C. Morin, J.C. Manayil, A.F. Lee, K. Wilson, Sol-gel synthesis of SBA-15: Impact of HCl on surface chemistry, *Microporous and Mesoporous Materials* 271 (2018) 196-202.

- [20] S. Abelló, F. Medina, D. Tichit, J. Pérez-Ramírez, J.E. Sueiras, P. Salagre, Y. Cesteros, Aldol condensation of campholenic aldehyde and MEK over activated hydrotalcites, *Applied Catalysis B: Environmental* 70(1-4) (2007) 577-584.
- [21] J. Cueto, L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, Performance of basic mixed oxides for aqueous-phase 5-hydroxymethylfurfural-acetone aldol condensation, *Applied Catalysis B: Environmental* 201 (2017) 221-231.
- [22] L. Hora, V. Kelbichová, O. Kikhtyanin, O. Bortnovskiy, D. Kubička, Aldol condensation of furfural and acetone over MgAl layered double hydroxides and mixed oxides, *Catalysis Today* 223 (2014) 138-147.
- [23] B.E. Kayaalp, Y.J. Lee, A. Kornowski, S. Gross, M. D'Arienzo, S. Mascotto, Cooperative assembly synthesis of mesoporous SrTiO₃ with enhanced photocatalytic properties, *RSC Advances* 6(93) (2016) 90401-90409.
- [24] B. Ura, J. Trawczyński, A. Kotarba, W. Bieniasz, M.J. Illán-Gómez, A. Bueno-López, F.E. López-Suárez, Effect of potassium addition on catalytic activity of SrTiO₃ catalyst for diesel soot combustion, *Applied Catalysis B: Environmental* 101(3-4) (2011) 169-175.
- [25] S. Chen, H. Yang, C. Hu, Theoretical study on the reaction mechanisms of the aldol-condensation of 5-hydroxymethylfurfural with acetone catalyzed by MgO and MgO⁺, *Catalysis Today* 245 (2015) 100-107.
- [26] R.E. O'Neill, L. Vanoye, C. De Bellefon, F. Aiouache, Aldol-condensation of furfural by activated dolomite catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental* 144 (2014) 46-56.

ภาคผนวก ก

การคำนวณปริมาณโลหะออกไซด์ผสมลงบน SBA15

ก1 การคำนวณหาปริมาณสตรอนเทียมไททานเนตสำหรับการเตรียม xSTO(m:n)/SBA15

ตารางที่ ก.1 มวลโมเลกุลของสารตั้งต้นสำหรับการเตรียม xSTO(m:n)/SBA15

Chemical	Molecular weight (g/mol)
SrTiO ₃	183.49
Sr(NO ₃) ₂	211.63
Ti(OC ₄ H ₉) ₄	340.32
C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O	210.14
HCL	36.5

ตัวอย่างคำนวณการเตรียม 10STO(1:1)/SBA15

1. คำนวณปริมาณสตรอนเทียมไททานเนต ที่ใช้สำหรับการเตรียม 10STO(1:1)/SBA15

น้ำหนักของ SrTiO₃ = ร้อยละโดยน้ำหนักของ SrTiO₃ ที่ต้องการโหลด x น้ำหนักของ SBA15

$$= \frac{10}{100} \times 1.3$$

น้ำหนักของ SrTiO₃ = 0.13 กรัม

ดังนั้นปริมาณสารตั้งต้นที่ต้องเตรียมเท่ากับ

$$\begin{aligned} \text{โมลของสารตั้งต้นที่ต้องเตรียม} &= \text{น้ำหนักของ SrTiO}_3 \times \frac{1 \text{ โมลของ SrTiO}_3}{\text{น้ำหนักมวลโมเลกุลของ SrTiO}_3} \\ &= 0.13 \text{ กรัม} \times \frac{1 \text{ โมลของ SrTiO}_3}{183.49 \text{ กรัม ของ SrTiO}_3} \end{aligned}$$

โมลของสารตั้งต้นที่ต้องเตรียม = 0.000708 โมล

2. กำหนดอัตราส่วนของสารตั้งต้น

อัตราส่วนโดยโมลของ ผลรวมของโลหะออกไซด์ผสม : $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ เท่ากับ 1:2

ถ้าต้องการ ผลรวมของโลหะออกไซด์ผสม ต้องใช้ $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ เท่ากับ 2 โมล

โดยที่ $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ 2 โมล คิดเป็น $2 \times 0.001416 \times 210.14 = 0.5951$ กรัม

และอัตราส่วนโดยโมลของ $Ti(OC_4H_9)_4$: HCl เท่ากับ 1:2

โดย HCl 2 โมล คิดเป็น $2 \times 0.000708 \times 36.5 = 0.0517$ กรัม

ซึ่งการเตรียมสารตั้งต้นต้องปรับค่า pH ของสารละลาย เท่ากับ 7

โดยในกรณีของการเตรียม 10STO(1:1)/SBA15 ต้องใช้ NH_4OH 0.51 กรัม เพื่อให้สารละลายมีค่า
pH = 7

3. ปริมาณน้ำที่ใช้ในการอิมเพรค

จากการทดสอบการดูดซับน้ำ SBA15 1.0 กรัม สามารถดูดน้ำได้ 3.4 กรัม

และจากการคำนวณน้ำหนักของ SBA15 ที่ใช้มีค่าเท่ากับ 1.3 กรัม

ดังนั้นปริมาณน้ำทั้งหมดที่ใช้ในการอิมเพรคเท่ากับ

$$\text{ปริมาณน้ำทั้งหมดที่ใช้ในการอิมเพรค} = \frac{1.3 \text{ กรัม}}{1 \text{ กรัม}} \times 3.4 \text{ กรัม} = 4.42 \text{ กรัม}$$

สรุป การเตรียม 10STO(1:1)/SBA15 ต้องใช้ปริมาณน้ำเท่ากับ

$$\begin{aligned} \text{ปริมาณน้ำที่ใช้} &= \text{ปริมาณน้ำที่ใช้ในการอิมเพรคทั้งหมด} - \text{ปริมาณของสาร HCl} - \text{ปริมาณ} \\ &\quad \text{ของสาร } NH_4OH \end{aligned}$$

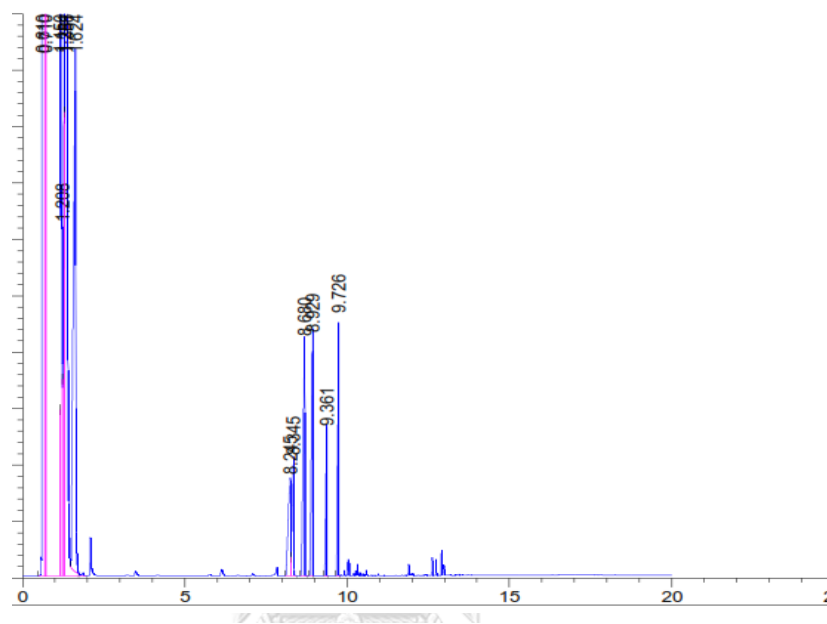
$$= 4.42 - 0.0517 - 0.51$$

$$\text{ปริมาณน้ำที่ใช้} = 3.86 \text{ กรัม}$$

ภาคผนวก ข

การคำนวณการเปลี่ยนเฟอร์ฟิวรัล

ข1 โครมาโทแกรมของแอลคอลลอนเดนเซชันของเฟอร์เฟอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทาโนน

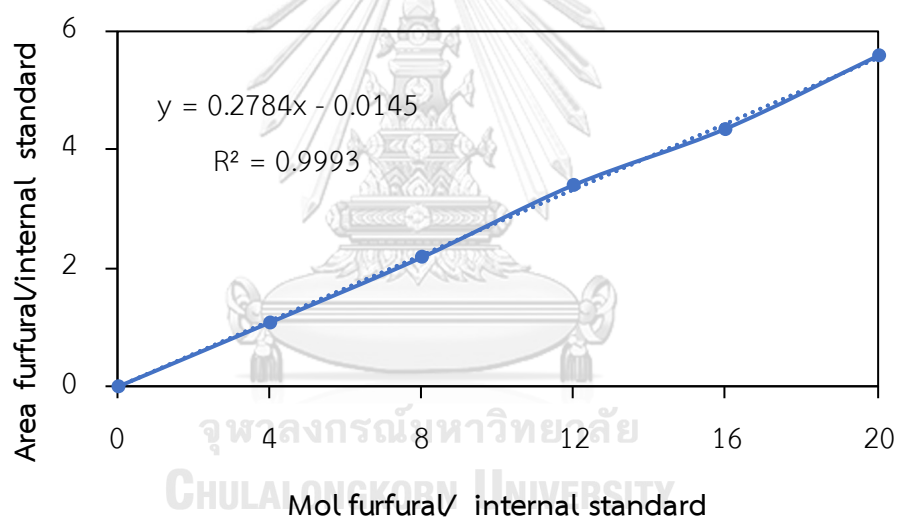


รูปที่ ข.1 ตัวอย่างโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ของแอลคอลลอนเดนเซชันของเฟอร์เฟอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทาโนน ที่วิเคราะห์ได้ด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี

การวิเคราะห์ปริมาณหาของเฟอร์ฟิวรัลใช้วิธีการคำนวณเทียบกับสารมาตรฐาน (internal standard method) โดยคำนวณผ่านเส้นกราฟมาตรฐานของเฟอร์ฟิวรัล (calibration curve) ซึ่งสารที่นำมาใช้เป็นสารมาตรฐานในงานวิจัยนี้คือ เมทิลอันเตคาโนเอต (C11) และใช้ตัวทำละลายเป็น 1,4-ไดออกเซน

ตารางที่ ข.1 องค์ประกอบของและพื้นที่ใต้พีคแอลคอลลคอนเดนเซชันของเฟอร์เฟอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทานโนน

Peak position (min)	Name	Area
1.624	furfural	11855.6
8.680 and 8.929	C9B-OH	6630.03
8.245 and 8.345	C9B	3961.25
9.361	C9S	1459.49
12-13	C14	-
9.726	C11	2378.91



รูปที่ ข.2 เส้นกราฟมาตรฐานของเฟอร์ฟิวรัล

ซึ่ง y คือ ผลหารของพื้นที่ใต้กราฟของเฟอร์พิวรัลและเมทิลอันเดคาโนเอต

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

x คือ ผลหารของจำนวนโมลของเฟอร์พิวรัลและเมทิลอันเดคาโนเอต

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

การเปลี่ยนเฟอร์พิวรัลสามารถคำนวณได้จาก

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

$$\text{โมลที่เหลือของเฟอร์พิวรัล} = \frac{y + 0.0145}{0.2784} \times \text{โมลของเมทิลอันเดคาโนเอต}$$

ตัวอย่างการคำนวณการเปลี่ยนเฟอร์พิวรัล

กำหนด โมลของเฟอร์พิวรัลตั้งต้นเท่ากับ 0.0002129 โมล

โมลของเมทิลอันเดคาโนเอตเท่ากับ 0.00000742 โมล

จากตาราง ข1 พื้นที่ใต้กราฟของเฟอร์พิวรัลและเมทิลอันเดคาโนเอต

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น } y &= \frac{\text{พื้นที่ใต้กราฟของเฟอร์พิวรัล}}{\text{พื้นที่ใต้กราฟของเมทิลอันเดคาโนเอต}} \\ &= \frac{11855.6}{2378.91} \\ &= 4.98 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{โมลที่เหลือของเฟอร์ริวรัล} &= \frac{4.98 + 0.0145}{0.2784} \times 0.00000742 \\ &= 0.0001331 \text{ โมล} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น การเปลี่ยนเฟอร์ริวรัล} &= \frac{\text{โมลของเฟอร์ริวรัลตั้งต้น} - \text{โมลของเฟอร์ริวรัลที่เหลือ}}{\text{โมลของเฟอร์ริวรัลตั้งต้น}} \times 100 \\ &= \frac{0.0002129 - 0.0001331}{0.0002129} \times 100 \\ &= 37.5 \% \end{aligned}$$



ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	ธนัทชัย มีมานะ
วัน เดือน ปี เกิด	9 พฤศจิกายน 2536
สถานที่เกิด	กรุงเทพมหานคร
วุฒิการศึกษา	มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
ที่อยู่ปัจจุบัน	150/550 หมู่ 13 เพชรเกษม 93 ต. อ้อมน้อย อ. กระทุ่มแบน จ. สมุทรสาคร 74130



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY