



โครงการ
การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อ เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ในการสังเคราะห์ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล
โครงการ Stability of zeolite catalysts in synthesis of 5-hydroxymethylfurfural

ชื่อนิสิต	นายศุภวิชญ์ เทียมหงษ์	เลขประจำตัว	6032965623
	นางสาวดอกอ้อ อินพา	เลขประจำตัว	6032920323
ภาควิชา	เคมีเทคนิค		
ปี	2563		
การศึกษา			

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



โครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

เรื่อง

เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ในการสังเคราะห์ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล

Stability of zeolite catalysts in synthesis of 5-hydroxymethylfurfural

โดย

นายศุภวิชญ์ เทียมหงษ์ 6032965623

นางสาวดอกอ้อ อินพา 6032920323

อาจารย์ที่ปรึกษา

ศาสตราจารย์ ดร. ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของวิชา 2306499 Senior Project

ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2563

Title Stability of zeolite catalysts in synthesis of 5-hydroxymethylfurfural

Student name Mr. Suppawit Thiamhong

Ms. Dokor Inpa

Advisor Prof. Dr. Chawalit Ngamcharussrivichai

Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University,
Academic Year 2020

ABSTRACT

Zeolite is heterogenous catalyst that has researched popularly in synthesis of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) from glucose. From the research modified HUSY zeolite in synthesis of HMF, it was found the commercial HUSY zeolite with a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio of 5.5 (HUSY 5.5), which was modified by washing with nitric acid solution (HNO_3), was a suitable catalyst. Glucose conversion and HMF yield were 99.6% and 65.6%, respectively. But there are no research studies on stability of catalyst. The purpose of this study to regenerate and reuse HUSY (5.5) for synthesis of HMF from glucose. The first step is to prepare the modified HUSY (5.5) by 0.1 M HNO_3 solution at 80 °C for 2 h and calcination at 500 °C for 6 h. It will obtain modified HUSY zeolite. The second step is to use the modified HUSY zeolite in the synthesis of HMF from aqueous glucose solution (0.2 M) at 170 °C, pressure 10 bar for 1 h. The products from this reaction were analyzed by high performance liquid chromatography (HPLC). Regeneration of spent catalysts was done by drying the spent catalyst at 120 °C overnight and calcining at 500 °C for 6 h, then reused in the synthesis of HMF. The physicochemical properties of catalysts in each round were analyzed by X-ray diffraction (XRD), and thermogravimetric analysis (TGA). The spent catalysts showed a significant decrease in glucose conversion and HMF yield. Moreover, the spent catalyst was composed of Al_2O_3 on HUSY framework.

Student's signature *Suppawit Thiamhong*
Advisor's signature *Chawalit Ngamcharussrivichai*

กิตติกรรมประกาศ

โครงการศึกษาเรื่อง “เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ในการสังเคราะห์ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟิวรัล” สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีด้วยความกรุณาและความช่วยเหลือจากบุคคลหลายฝ่าย

ขอขอบพระคุณศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ที่กรุณาให้คำปรึกษา ให้ความรู้ คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่าง ๆ มาตลอด

ขอขอบพระคุณผู้ที่กำลังศึกษาในระดับปริญญาโทและปริญญาเอก ซึ่งมีศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย เป็นที่ปรึกษาที่ให้คำปรึกษา คำแนะนำและคอยช่วยเหลือตลอดการทำโครงการในห้องปฏิบัติการ

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการ ช่างเทคนิค และบุคลากรทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่กรุณาอำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการและช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่าง ๆ ขอขอบพระคุณเพื่อนๆ พี่ๆ น้องๆ ทุกคนในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ให้ความช่วยเหลือ ให้กำลังใจ จนกระทั่งงานสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณบิดา มารดา ญาติพี่น้อง และผู้อยู่เบื้องหลัง ที่คอยดูแล ให้กำลังใจการทำโครงการชิ้นนี้ มาโดยตลอดจนกระทั่งสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ.....	ข
ABSTRACT.....	ค
กิตติกรรมประกาศ.....	ง
สารบัญ.....	จ
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญรูปภาพ.....	ฉ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย.....	2
1.4 วิธีการดำเนินงาน.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 ชีวมวล (biomass)	4
2.1.2 กลูโคส (glucose)	5
2.2 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟิวรัล (5-hydroxymethylfurfural, HMF).....	5
2.2.1 การสังเคราะห์ HMF.....	6
2.2.2 ตัวทำละลายแบบสองเฟส (Biphasic system)	8
2.2.3 การประยุกต์ใช้ HMF.....	8
2.3 ซีโอไลต์ HUSY (HUSY zeolite)	9
2.3.1 การล้างด้วยสารละลายกรด (acid leaching)	10
2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	10

บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	11
3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	11
3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการดัดแปรสภาพของซีโอไลต์ HUSY.....	11
3.1.2 สารเคมีในการสังเคราะห์ HMF.....	11
3.1.3 สารเคมีในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์ HMF.....	11
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้.....	12
3.3 การดัดแปรสภาพกรดของซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้าด้วยวิธีล้างด้วยกรดไนตริก.....	13
3.4 การฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้ว.....	14
3.5 การสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส.....	14
3.6 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์ HMF.....	15
3.7 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของซีโอไลต์ HUSY	16
3.7.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction: XRD)	16
3.7.2 เทคนิควิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric analysis: TGA)	17
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง.....	18
4.1 สมบัติทางกายภาพและเคมีของซีโอไลต์ HUSY.....	18
4.1.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY ด้วยเทคนิค XRD.....	18
4.1.2 การวิเคราะห์ปริมาณสารอินทรีย์บนผิวของซีโอไลต์ HUSY ด้วยเทคนิค TGA.....	19
4.2 การสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY.....	20
4.2.1 ผลของการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา HUSY.....	20
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	22
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	22
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	22

เอกสารอ้างอิง.....	23
ภาคผนวก.....	26
ภาคผนวก ก การสร้างกราฟสอบเทียบ (calibration curve).....	27
ภาคผนวก ข การคำนวณการเปลี่ยนของกลูโคสและผลได้ของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟิวรัล.....	31
1. การคำนวณการเปลี่ยนของกลูโคส (glucose conversion).....	31
2. การคำนวณผลได้ของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟิวรัล (HMF yield).....	32

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพและเคมีของ HMF.....	6
---	---

สารบัญญรูปภาพ

หน้า

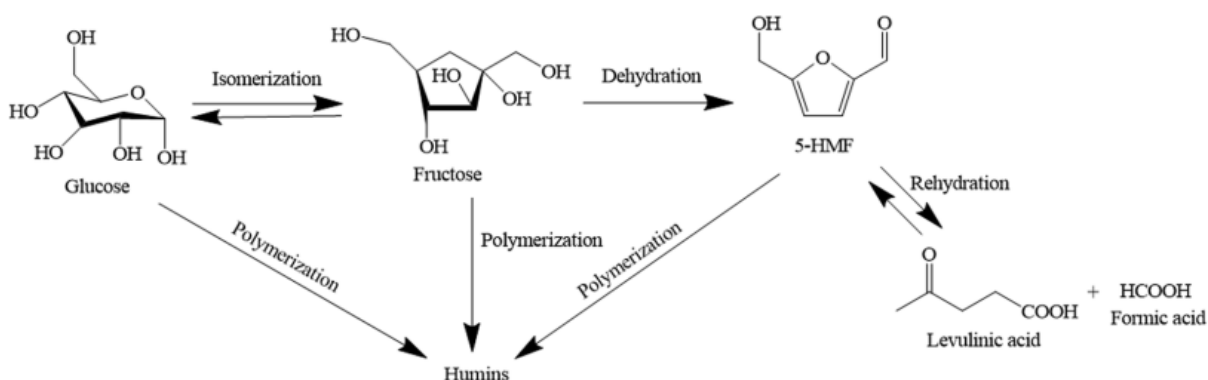
รูปที่ 1.1	กระบวนการเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF.....	1
รูปที่ 2.1	แหล่งวัตถุดิบชีวมวล	4
รูปที่ 2.2	โครงสร้างน้ำตาลกลูโคส.....	5
รูปที่ 2.3	โครงสร้างของ HMF.....	5
รูปที่ 2.4	การสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสแบบกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบ 2 ขั้นตอน.....	6
รูปที่ 2.5	กระบวนการเปลี่ยนกลูโคสไปเป็น HMF.....	7
รูปที่ 2.6	ตัวทำละลายระบบสองเฟส.....	8
รูปที่ 2.7	การเปลี่ยนกลูโคสเป็นสารเคมีมูลค่าเพิ่ม.....	9
รูปที่ 2.8	โครงสร้างแบบฟูจาไซต์ของซีโอไลต์ HUSY.....	9
รูปที่ 2.9	การล้างด้วยสารละลายกรดของซีโอไลต์.....	10
รูปที่ 3.1	ขั้นตอนการดัดแปรสภาพกรดของซีโอไลต์ HUSY.....	13
รูปที่ 3.2	ขั้นตอนการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส.....	15
รูปที่ 3.3	เครื่อง High performance liquid chromatography (HPLC) ยี่ห้อ HPX-87H.....	16
รูปที่ 3.4	เครื่อง X-ray diffractometer ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 Discover.....	17
รูปที่ 3.5	เครื่อง TGA8000 ยี่ห้อ Perkin.....	17
รูปที่ 4.1	รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้า, ซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการแปรสภาพและซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการใช้งานแล้ว.....	18
รูปที่ 4.2	กราฟ TGA ของน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปของตัวเร่งปฏิกิริยา HUSY ที่ผ่านการแปรสภาพและซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการใช้งานแล้ว.....	19
รูปที่ 4.3	ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา HUSY ที่ผ่านการใช้ซ้ำที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส ที่สภาวะทำปฏิกิริยา: กลูโคส 0.36 กรัม; ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม; อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส; เวลา 60 นาที; ความดันไนโตรเจน 10 บาร์.....	20

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

กลูโคสเป็นน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวที่สามารถพบได้ทั่วไปในพืชโดยจะถูกเก็บอยู่ในรูปของเซลลูโลส ประเทศไทยเป็นประเทศที่มีการทำเกษตรกรรมเป็นหลักจึงทำให้มีของเหลือทิ้งทางการเกษตรจำนวนมาก เช่น แกลบ ฟางข้าว ชังข้าวโพด เป็นต้น จึงมีนักวิจัยที่สนใจเปลี่ยนการกลูโคสที่เป็นองค์ประกอบในของเหลือทิ้งทางการเกษตรไปเป็นสารเคมีมูลค่าเพิ่มหลายชนิด ซึ่งเป็นแนวทางในการลดการนำเข้าน้ำมันปิโตรเลียมและช่วยเพิ่มมูลค่าทางเศรษฐกิจให้กับผลิตภัณฑ์ทางการเกษตร รวมทั้งชะลอการเพิ่มของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศและลดปัญหาภาวะโลกร้อน 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล (5-hydroxymethylfurfural, HMF) เป็นสารมัธยันตร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลและแอลดีไฮด์ในโมเลกุลเดียวกันจึงสามารถเปลี่ยนไปเป็นสารเคมีอื่นได้อีกหลายชนิด [1] เช่น กรดลิวลินิก (levulinic acid), ไดเมทิลฟูแรน (2,5-dimethylfuran) และกรดฟูแรนไดคาร์บอกซิลิก (2,5-furandicarboxylic acid) เป็นต้น [2] โดยสารเคมีเหล่านี้สามารถนำไปใช้เป็นส่วนตั้งต้นเพื่อใช้ในกระบวนการผลิตในอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น อุตสาหกรรมทางด้านเวชภัณฑ์, อุตสาหกรรมการผลิตพอลิเมอร์ และอุตสาหกรรมการผลิตเชื้อเพลิงชีวมวล เป็นต้น [3] โดย HMF เป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกลูโคสผ่านปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน (isomerization) และดีไฮเดรชัน (dehydration) และยังมีปฏิกิริยาข้างเคียง (side reaction) เกิดขึ้นด้วย เช่น ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (polymerization) ของกลูโคส, ฟรุกโตส และ HMF เกิดเป็นฮิวมิน (humins) ซึ่งกรดลิวอิส (Lewis acid) มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา [2] ดังรูปที่ 1 อย่างไรก็ตามการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ออกจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ทำได้ยากเนื่องจากละลายเป็นวัฏภาคเดียวกัน โครงการวิจัยนี้จึงมีแนวคิดที่จะผลิต HMF กลูโคสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalyst) เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีวัฏภาคแตกต่างจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ [4] ทำให้สะดวกต่อการแยกและการนำกลับมาใช้ซ้ำจึงเป็นแนวทางในการผลิต HMF ที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม



รูปที่ 1.1 กระบวนการเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF [5]

ซีโอไลต์ (zeolite) เป็นกลุ่มของแร่ที่มีการจัดเรียงโครงข่ายและรูพรุนอย่างเป็นระเบียบ มีความเป็นผลึก และพื้นที่ผิวจำเพาะสูง ไฮเดรตอะลูมิโนซิลิเกต (hydrated aluminosilicates) มีความสามารถในการดูดซับ (adsorption) การแลกเปลี่ยนไอออน (ion-exchange) และการเร่งปฏิกิริยา (catalysis) [3] ได้มีงานวิจัยที่ศึกษาการเปลี่ยนกลูโคสไปเป็น HMF โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา zeolite Y (HUSY) ที่เป็นกรดพบว่า ขั้นตอน isomerization ถูกเร่งด้วยตำแหน่งกรดชนิดลิวอิส (Lewis acid sites) และขั้นตอน dehydration ถูกเร่งด้วย ตำแหน่งกรดบรอนสเตด (Brønsted acid sites) [6, 7]

แม้ว่าซีโอไลต์จะมีกัมมันตภาพ (activity) สูงในการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสแต่ยังขาดการศึกษา ประเด็นเสถียรภาพ (stability) ในการใช้งานและการฟื้นฟู (regeneration) เพื่อนำกลับมาใช้ซ้ำ ผู้วิจัยจึงเลือก ที่จะศึกษาการฟื้นฟูสภาพและการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา HUSY สำหรับการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส

1.2 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาการฟื้นฟูสภาพและการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา HUSY สำหรับการสังเคราะห์ HMF จาก กลูโคส

1.3 ประโยชน์ที่คิดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

1. ทราบวิธีการผลิต HMF จากกลูโคส
2. นำตัวเร่งปฏิกิริยา HUSY สำหรับการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสมาฟื้นฟูสภาพและใช้ซ้ำ

1.4 วิธีการดำเนินงาน

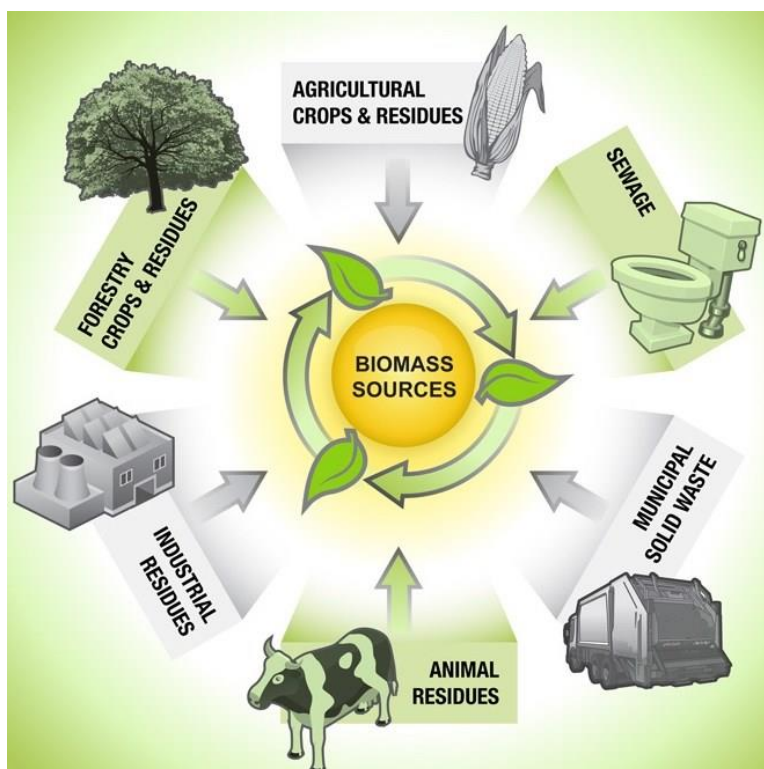
1. ค้นคว้าและรวบรวมข้อมูลจากเอกสารทางวิชาที่เกี่ยวข้อง
2. อบรมการใช้เครื่องมือในห้องปฏิบัติการ
3. ศึกษาตัดแปรสมบัติความเป็นกรดของ HUSY เกรดการค้า (commercial HUSY) โดยวิธีการล้างด้วยสารละลายกรดไนตริก (HNO_3)
4. ศึกษาสมบัติการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา HUSY ที่เตรียมได้ในการเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF โดยทำในสถานะ [8]
 - HUSY ปริมาณ 0.25 g
 - ระบบตัวละลาย 2 เฟส (Water-tetrahydrofuran (THF))
 - อุณหภูมิ 170 °C
 - เวลา 60 นาที
 - ความเข้มข้นของสารละลาย Glucose 0.2 M
 - ความดันไนโตรเจน 10 bar
5. ศึกษาการฟื้นฟูสภาพ (regeneration) ตัวเร่งปฏิกิริยา HUSY ที่ผ่านการใช้งานแล้ว (spent catalyst) โดยใช้วิธีต่างๆเช่น การเผา (calcination) การล้างด้วยตัวทำละลาย (solvent washing) เป็นต้น
6. ศึกษาการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา HUSY ที่ฟื้นฟูสภาพแล้วในการเปลี่ยนกลูโคสเป็น HMF
7. ศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา HUSY ก่อนและหลังการฟื้นฟูสภาพ ด้วย Fourier Transform InfraRed Spectrometer (FTIR) และ CHNS Analysis
8. วิเคราะห์ข้อมูล อภิปราย สรุปผลการทดลอง และเขียนรายงานฉบับสมบูรณ์

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ชีวมวล (biomass)

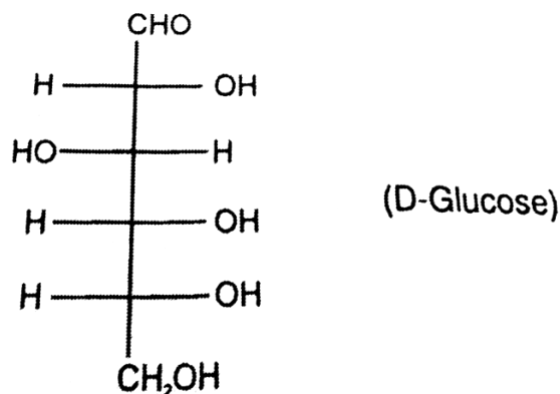
ชีวมวล คือ สารอินทรีย์ที่เป็นแหล่งกักเก็บพลังงานจากธรรมชาติ [9] ชีวมวลเป็นแหล่งพลังงานที่ใหญ่เป็นอันดับ 4 ของโลก รองจากถ่านหิน ปิโตรเลียม และก๊าซธรรมชาติ โดยให้พลังงานประมาณ 14 % ของการใช้พลังงานหลักของโลกโดยสามารถเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์หลักได้ 3 ประเภท คือ พลังงานไฟฟ้า/ความร้อน, เชื้อเพลิงสำหรับการขนส่ง และวัตถุดิบสำหรับสารเคมี ชีวมวลประกอบด้วย คาร์บอน (carbon), ไฮโดรเจน (hydrogen), ไนโตรเจน (nitrogen), ออกซิเจน (oxygen) และ กำมะถัน (sulfur) เพียงเล็กน้อย ดังนั้น จึงไม่ก่อให้เกิดการปล่อยก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (sulfur dioxide) ที่ทำให้เกิดภาวะเรือนกระจกทำให้ชีวมวลเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและเป็นที่น่าสนใจเพื่อใช้เป็นแหล่งพลังงานทดแทน [11] โดยชีวมวลมีแหล่งที่มาต่างๆ เช่น เศษไม้ พืชผลทางการเกษตร วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร เป็นต้น [9]



รูปที่ 2.1 แหล่งวัตถุดิบชีวมวล [11]

2.1.2 กลูโคส (glucose)

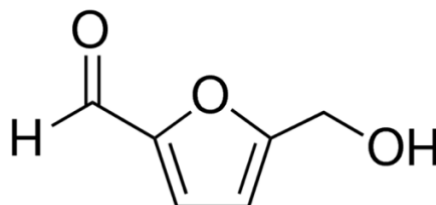
เป็น คาร์โบไฮเดรต (carbohydrate) ประเภท น้ำตาลโมเลกุลเดี่ยว (monosaccharide) มีคาร์บอน 6 อะตอม (hexose) ชนิดแอลโดส (aldose) น้ำตาลกลูโคสที่พบอยู่ในรูป D-glucose ซึ่งเป็นน้ำตาลรีดิวซ์ (reducing sugar) น้ำตาลกลูโคส อาจเรียกว่า dextrose (D-glucose) [12] น้ำตาลกลูโคสพบได้ในธรรมชาติทั่วไป เช่น กล้วย น้ำผึ้ง ข้าวโพด เป็นต้น [13]



รูปที่ 2.2 โครงสร้างน้ำตาลกลูโคส [13]

2.2 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล (5-hydroxymethylfurfural, HMF)

5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล หรือ HMF เป็นสารประกอบอินทรีย์ในกลุ่มฟิวแรน (furan derivatives) มีสูตรโมเลกุล คือ $C_6H_6O_3$ และมีโครงสร้างที่ประกอบไปด้วยหมู่ฟังก์ชันหลาย ชนิด (multi-functional group) โดยในหนึ่งโมเลกุลของ HMF ประกอบไปด้วยหมู่แอลดีไฮด์ (aldehyde group) และหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group) ดังรูปที่ 2.3 ทำให้ HMF เป็น สารมัธยันตร์ที่มีความสำคัญในการผลิตสารเคมีมูลค่าเพิ่มหลากหลายชนิด เช่น กรดเลวูลินิก, กรดฟอร์มิก (formic acid), ไดเมทิลฟิวแรน, ไดเมทิลเตตระไฮโดรฟิวแรน (2,5-dimethyltetrahydrofuran) และกรดฟูแรนไดคาร์บอกซิลิก เป็นต้น [14]



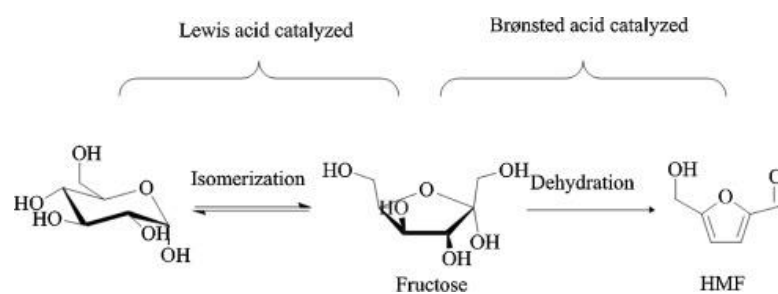
รูปที่ 2.3 แสดงโครงสร้างของ HMF [15]

ตารางที่ 2.1 แสดงสมบัติทางกายภาพและเคมีของ HMF [16]

สูตรโมเลกุล	$C_6H_6O_3$
น้ำหนักโมเลกุล	216.11 g/mol
สภาพปรากฏ	ผลึกสีน้ำตาลอ่อน
ความหนาแน่น	1.206 g/cm
จุดหลอมเหลว	32-34°C
จุดเดือด	350.973-354.088 °C/760 mmHg
ความสามารถในการละลาย	สามารถละลายได้ในน้ำ, เมทานอล, เอทานอล, เอทิลอะซิเตท

2.2.1. การสังเคราะห์ HMF

ในการสังเคราะห์ HMF จากชีวมวลพบว่าแหล่งวัตถุดิบที่สามารถนำมาสังเคราะห์ HMF แบ่งออกเป็น 3 ประเภท ได้แก่ พืชผลทางการเกษตร (edible biomasses) เช่น น้ำอ้อย, มันสำปะหลัง และข้าว เป็นต้น ชีวมวลประเภทลิกโนเซลลูโลส (lignocellulosic biomasses) เช่น ฟางข้าว, ชังข้าวโพด และชานอ้อย เป็นต้น และของเหลือจากการบริโภคอาหาร (food waste) จากแหล่งวัตถุดิบข้างต้นพบว่าหน่วยย่อยที่มีปริมาณมากที่สุดคือกลูโคส [15]



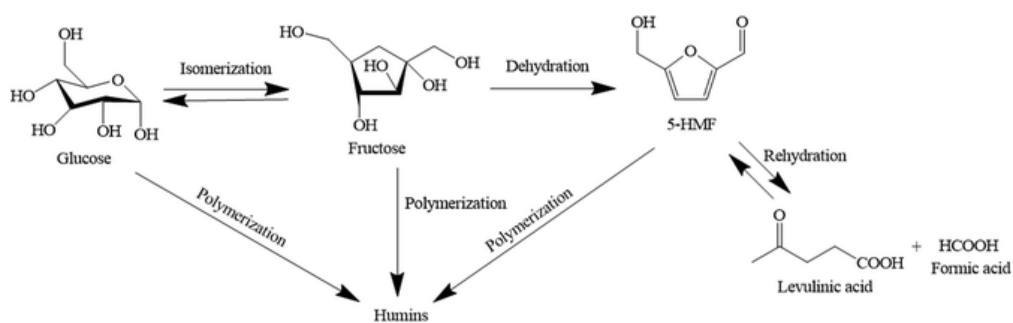
รูปที่ 2.4 การสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสแบบกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบ 2 ขั้นตอน [17]

การสังเคราะห์ HMF จากน้ำตาลกลูโคสเป็นกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบ 2 ขั้นตอน ดังรูปที่ 2.4 โดยมีขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาดังนี้

ขั้นตอนที่ 1 ปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน (isomerization) เป็นขั้นตอนการเปลี่ยนกลูโคสไปเป็นฟรุกโตส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดลิวอิส ซึ่งกรดลิวอิสจะเข้าไปเสริมในการเปิดวงแหวนของกลูโคสและการเปลี่ยนตำแหน่งคาร์บอนและปิดวงเป็นโครงสร้างของฟรุกโตส [18]

ขั้นตอนที่ 2 ปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (dehydration) เป็นขั้นตอนการเปลี่ยนฟรุกโตสไปเป็น HMF โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดบรอนสเตด ซึ่งกรดบรอนสเตดจะแตกตัวให้โปรตอน ให้แก่ฟรุกโตสทำให้เกิดการหลุดออกของโมเลกุลน้ำ ทำให้โครงสร้างเปลี่ยนเป็น HMF [18]

ในระหว่างการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส ยังมีปฏิกิริยาข้างเคียง (side reaction) เกิดขึ้นด้วยดังรูปที่ 2.5 เช่น การเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของ กลูโคส, ฟรุกโตส, HMF เกิดเป็นฮิวมิน (humins) และ การเกิดปฏิกิริยารีไฮเดรชัน (rehydration) ของ HMF เกิดเป็นกรดเลวูลินิกและกรดฟอร์มิก ซึ่งการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวส่งผลให้ผลได้ของ HMF มีค่าลดลง [18]

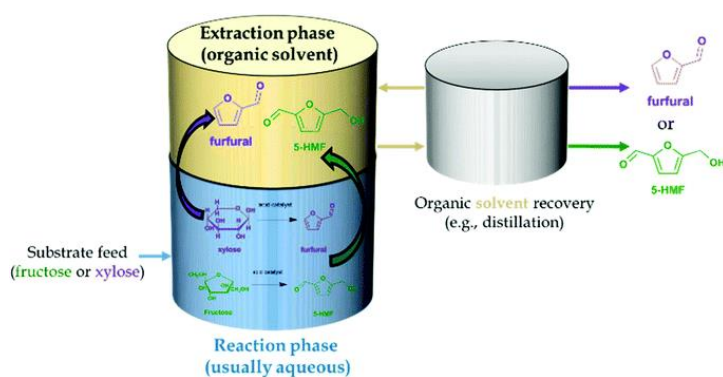


รูปที่ 2.5 กระบวนการเปลี่ยนกลูโคสไปเป็น HMF [19]

2.2.2 ตัวทำละลายแบบสองเฟส (Biphasic system)

ในการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสตัวทำละลายที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาก็มีความสำคัญต่อประสิทธิภาพการสังเคราะห์ HMF เช่นกัน

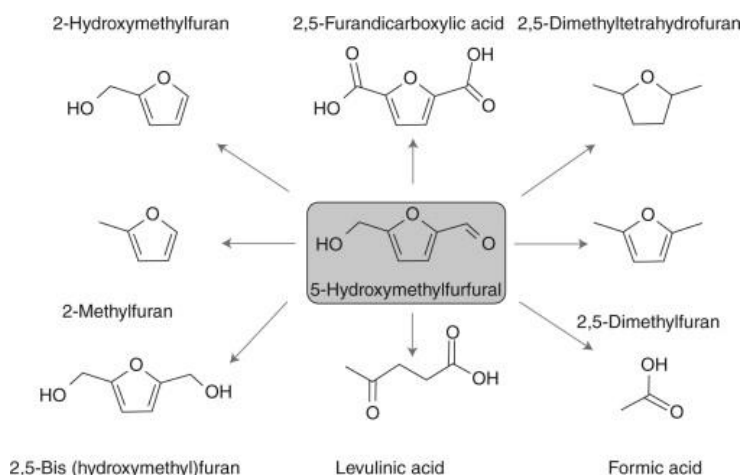
การทำปฏิกิริยาในระบบสองเฟส เป็นระบบที่ประกอบไปด้วยตัวทำละลายสองชนิดที่ไม่สามารถละลายเข้าด้วยกันได้ จึงทำให้แยกออกเป็นสองวัฏภาคอย่างชัดเจน โดยแยกเป็น วัฏภาคของน้ำ (aqueous phase) ซึ่งเป็นวัฏภาคที่น้ำตาลกลูโคสจะละลายและเกิดปฏิกิริยาเคมี และ วัฏภาคของตัวทำละลายอินทรีย์ (organic phase) ซึ่งเป็นวัฏภาคที่ทำหน้าที่สกัดผลิตภัณฑ์ เนื่องจากองค์ประกอบของ HMF ประกอบไปด้วย คีโตน (ketone), อีเทอร์ (ether) และ แอลกอฮอล์ (alcohol) จึงทำให้ละลายในวัฏภาคของตัวทำละลายอินทรีย์ได้ดีกว่าในวัฏภาคน้ำ โดยข้อดีของระบบไบฟาสิคคือ สามารถเพิ่มผลได้ของ HMF ได้มากกว่าระบบที่ใช้ตัวทำละลายเพียงชนิดเดียว และการที่ HMF ถูกสกัดมาอยู่ที่วัฏภาคของตัวทำละลายอินทรีย์ ทำให้สามารถลดการเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันของ HMF เป็นกรดเลวูลินิกและกรดฟอรัมิกได้ [18]



รูปที่ 2.6 ตัวทำละลายระบบสองเฟส [20]

2.2.3 การประยุกต์ใช้ HMF

HMF เป็นสารที่มีหมู่ฟังก์ชันหลากหลายในโครงสร้างทำให้เป็นสารมีอันตรกิริยาที่ดี จึงได้ถูกนำมาใช้ในการผลิตเป็นสารเคมีมูลค่าเพิ่มต่างๆ ดังรูป 2.7 เช่น ไดเมทิลฟิวแรน (2,5-dimethylfuran), กรดเลวูลินิก (levulinic acid), ไฮดรอกซีเมทิลฟิวแรน (2-hydroxymethylfuran), กรดฟูแรนไดคาร์บอกซิลิก (2,5-furandicarboxylic acid) เป็นต้น

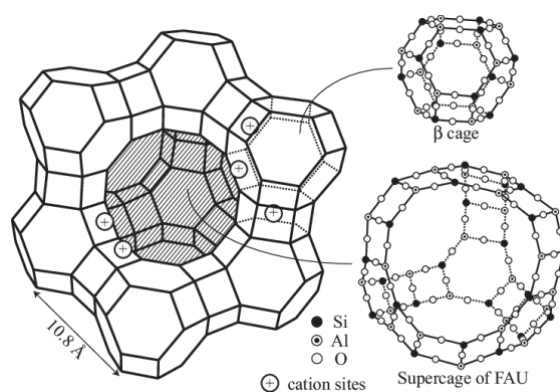


รูปที่ 2.7 การเปลี่ยนกลูโคสเป็นสารเคมีมูลค่าเพิ่ม [21]

2.3 ซีโอไลต์ HUSY (HUSY Zeolite)

ซีโอไลต์ HUSY เป็นโครงสร้างผลึกที่เกิดจากการเชื่อมต่อกันของหน่วยทรงสี่หน้า (tetrahedral) ของซิลิเกตและอะลูมินต โครงสร้างของซีโอไลต์มีรูพรุนและโพรงขนาดใหญ่ที่ใช้แลกเปลี่ยนไอออนได้ และยังเกิดกระบวนการดูดซับและคายซับโมเลกุลสารอินทรีย์จากขนาดเล็กจนถึงขนาด 1 นาโนเมตร [3]

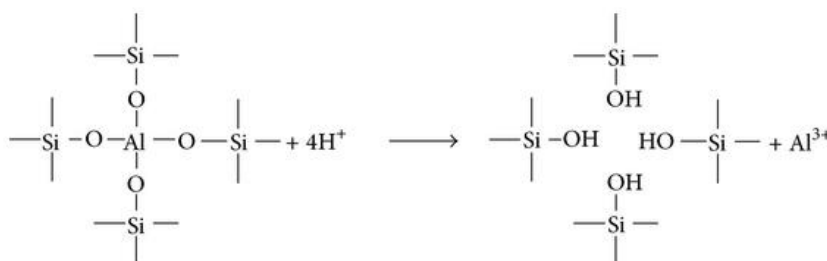
โดยซีโอไลต์ HUSY เป็นซีโอไลต์ในกลุ่มของฟูจาไซต์ (faujasite, FAU) ที่มีลักษณะโครงสร้างรูพรุนแบบ 3 มิติ โดยประกอบด้วยหน่วยโครงสร้างของโซดาไลต์ (sodalite cage หรือ β -cage) เชื่อมต่อกับหน่วยโครงสร้างทรงหกเหลี่ยม (double 6-ring prism, D6R) เกิดเป็นโพรงขนาดใหญ่ (supercage หรือ α -cage) [9]



รูปที่ 2.8 แสดงโครงสร้างแบบฟูจาไซต์ของซีโอไลต์ HUSY [22]

2.3.1 การล้างด้วยสารละลายกรด (acid leaching)

การล้างด้วยสารละลายกรดเป็นวิธีการปรับปรุงความเป็นกรดของซีโอไลต์ โดยสารละลายกรดที่ใช้สามารถใช้ได้ทั้งกรดอินทรีย์ (organic acid) และกรดอนินทรีย์ (inorganic acid) ซึ่งการล้างด้วยสารละลายกรดนั้นจะล้างด้วยกรดโดยตรง ซึ่งวิธีการนี้จะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างกรดกับอะตอมอะลูมิเนียมในโครงข่ายของซีโอไลต์ ทำให้เกิดเป็นที่ว่าง และหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลในโครงข่าย วิธีการล้างด้วยกรดโดยตรงนี้มีข้อจำกัด หากใช้ความเข้มข้นกรดสูงเกินไปทำให้โครงข่ายผลึกซีโอไลต์แตกได้ [9]



รูปที่ 2.9 แสดงการล้างด้วยสารละลายกรดของซีโอไลต์ [23]

2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

คุณพิมลพรรณ [9] ศึกษาการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสโดยใช้ซีโอไลต์ HUSY เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และการดัดแปรสภาพกรดของซีโอไลต์ HUSY ผ่านการล้างด้วยสารละลายกรด ในการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสจะเกิดผ่านปฏิกิริยา 2 ขั้นตอน ได้แก่ ปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของกลูโคสไปเป็นฟรุกโตส และปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของฟรุกโตสไปเป็น HMF โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดลิวอิส และชนิดกรดบรอนสเตดตามลำดับ จากการศึกษาสภาพกรดของซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการแปรสภาพกรด พบว่ามีแนวโน้มของปริมาณกรดรวมลดลง ขณะที่สัดส่วนของปริมาณตำแหน่งกรดแกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น และตำแหน่งกรดบรอนสเตดและตำแหน่งกรดลิวอิสมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ในการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY ที่มีสัดส่วนระหว่างปริมาณตำแหน่งกรดบรอนสเตดกับกรดลิวอิสเท่ากับ 3.17 ทำให้ได้ผล HMF สูงที่สุด และสภาวะการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสเป็นระยะเวลา 60 นาที เป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุด โดยมีการเปลี่ยนของกลูโคส และผลได้ของ HMF เท่ากับ 99.6% และ 65.6% ตามลำดับ

บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการดัดแปรสภาพของซีโอไลต์ HUSY

1. ซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้าที่สัดส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ เท่ากับ 5.5 (HUSY-5.5, commercial grade, Tosoh corporation)
2. กรดไนตริก (nitric acid: HNO_3 , AR grade 65%, QRëC)
3. น้ำปราศจากไอออน (deionized water)

3.1.2 สารเคมีในการสังเคราะห์ HMF

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

3.1.3 สารเคมีในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์ HMF

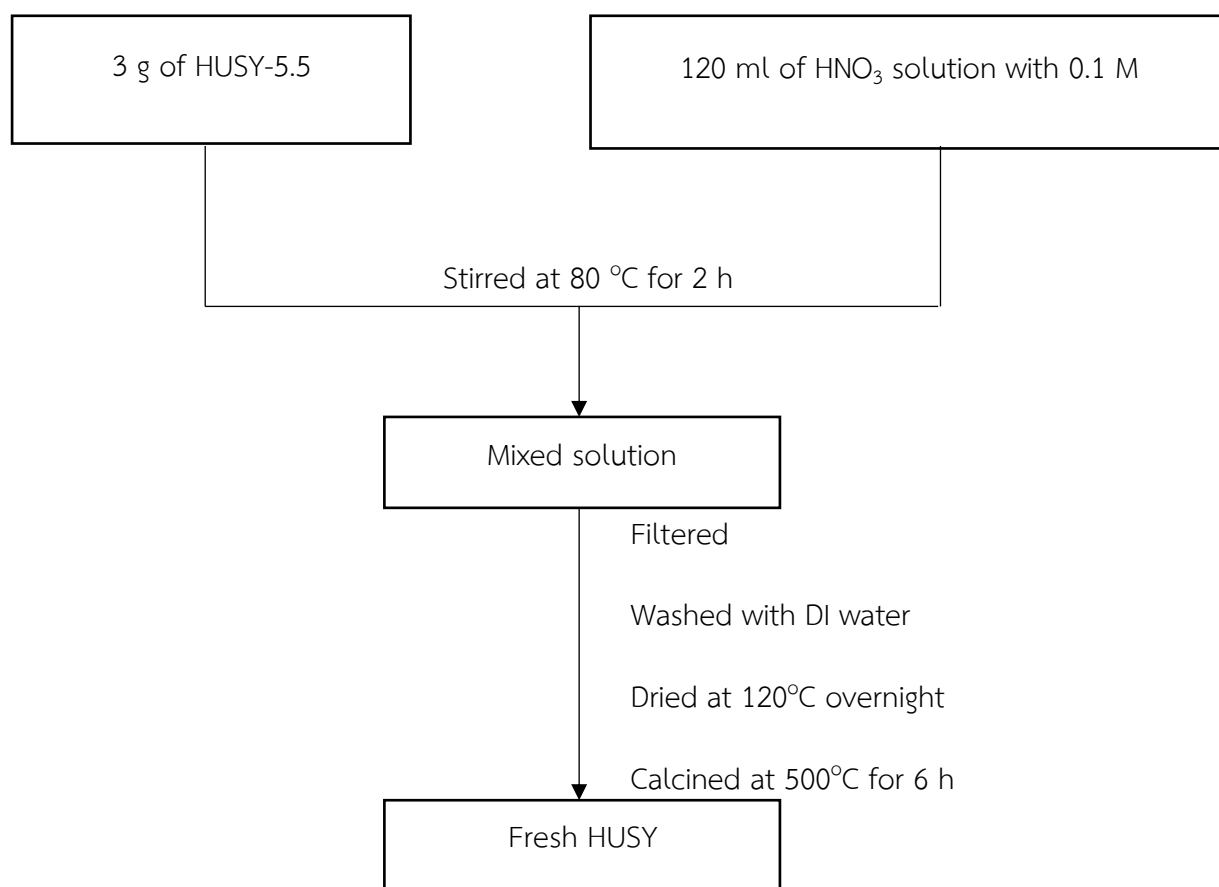
1. 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล (5-hydroxymethylfurfural: $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$, FG grade $\geq 99\%$, Sigma Aldrich)
2. กลูโคส (glucose: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, AR grade, Ajax Finechem)
3. ฟรุกโตส (fructose: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, AR grade, Loba Chemie PVT. Ltd.)
4.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

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้

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

3.3 การดัดแปรสภาพกรดของซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้าด้วยวิธีล้างด้วยกรดไนตริก

1. ชั่งซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้าที่มีสัดส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ เท่ากับ 5.5 (HUSY-5.5) ปริมาณ 3 กรัมใส่ขวดก้นกลมขนาด 250 มิลลิลิตร
2. เตรียมสารละลายกรดไนตริก (HNO_3) ในขวดวัดปริมาตรที่ความเข้มข้น 0.1 M
3. ตวงสารละลายกรดไนตริกปริมาตร 120 มิลลิลิตรเทลงในขวดก้นกลมที่ได้เตรียมไว้ในข้อที่ 1
4. นำขวดก้นกลมที่มีของผสมระหว่าง HUSY-5.5 และสารละลายกรดไนตริกต่อเข้ากับชุดคอนเดนเซอร์เพื่อทำการดัดแปรสภาพกรดของซีโอไลต์ภายใต้ระบบรีฟลักซ์ (reflux) จากนั้นกวนด้วยแท่งแม่เหล็กที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง
5. จากนั้นนำของผสมในข้อที่ 4 มากรองด้วยชุดกรองพร้อมปั๊มดูดอากาศโดยใช้กระดาษกรองเบอร์ 42 และล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนจนกระทั่งค่ากรด-เบสเป็นกลาง ($\text{pH} \approx 7$)
6. นำของแข็งที่กรองได้ไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสข้ามคืน จากนั้นนำไปบดจะได้ออกมาเป็นผงละเอียดสีขาว
7. นำผงซีโอไลต์ที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นระยะเวลา 6 ชั่วโมง จะได้ซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรดด้วยสารละลายกรดไนตริก (Fresh HUSY, HUSY-F)



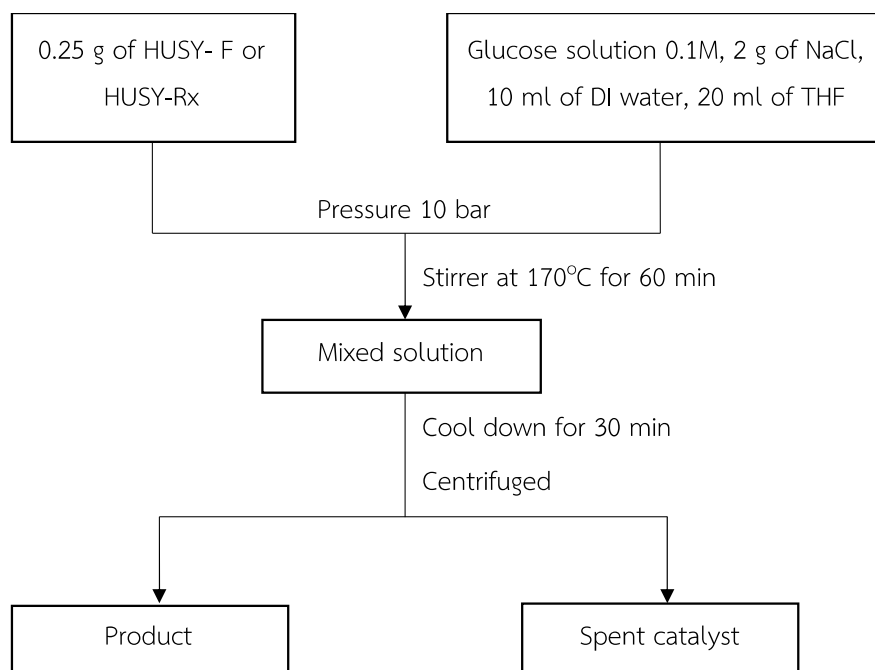
รูปที่ 3.1 แสดงขั้นตอนการดัดแปรสภาพกรดของซีโอไลต์ HUSY

3.4 การฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้ว

ในการฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้ว (spent catalyst) จะถูกฟื้นฟูโดยการนำไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ซ้ำมคืน และเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นระยะเวลา 6 ชั่วโมง โดยตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการใช้งานแล้ว จะเขียนแทนด้วย HUSY-Rx โดยที่ x แทนจำนวนรอบของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกใช้ซ้ำ

3.5 การสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส

1. เตรียมกลูโคสความเข้มข้น 0.2 M, เกลือโซเดียมคลอไรด์ 2.0 กรัม, น้ำปราศจากไอออน 10 มิลลิลิตร, เติตระไฮโดรฟิวแรน 20 มิลลิลิตร และเติมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY 0.25 กรัม ลงในสแตนเลสสตีลลอคเก็ตเคลฟและปิดฝาให้แน่น
2. จากนั้นนำไปอัดแก๊สไนโตรเจนที่ความดัน 10 บาร์ แล้วจึงนำไปกวนด้วยแท่งแม่เหล็กและควบคุมอุณหภูมิด้วยอ่างน้ำมันซิลิโคน
3. เริ่มจับเวลาเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจนถึง 170 องศาเซลเซียส และเมื่อครบกำหนดเวลา 60 นาทีให้หยุดปฏิกิริยาโดยนำไปแช่ในอ่างน้ำแข็งเป็นระยะเวลา 30 นาที
4. นำสารผลิตภัณฑ์ที่ได้นำเข้าเครื่องปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารผลิตภัณฑ์
5. แยกเก็บสารผลิตภัณฑ์ออกเป็น 2 ส่วนคือ ผลิตภัณฑ์ในตัวทำละลายชั้นน้ำ และผลิตภัณฑ์ในตัวทำละลายชั้นอินทรีย์ที่ใช้เตตระไฮโดรฟิวแรนเป็นตัวทำละลาย โดยใช้หลอดฉีดยาคูดผลิตภัณฑ์ และกรองด้วยตัวกรอง จากนั้นเก็บผลิตภัณฑ์ลงในขวดเก็บสารตัวอย่างแล้วจึงนำไปแช่ในตู้เย็น
6. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วเข้าสู่กระบวนการฟื้นฟูสภาพ



รูปที่ 3.2 แสดงขั้นตอนการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส

3.6 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์ HMF

ในการวิเคราะห์หองค์ประกอบ และปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส ทำได้โดยใช้เทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (High Performance Liquid Chromatograph: HPLC) โดยใช้เครื่องยี่ห้อ shimadzu ในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ในตัวทำละลายชั้นน้ำ และผลิตภัณฑ์ในตัวทำละลายชั้นอินทรีย์ใช้คอลัมน์ HPX-87H และใช้สารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 5.0 mM เป็นเฟสเคลื่อนที่ (mobile phase) และทำการวิเคราะห์ภายใต้สภาวะอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ที่อัตราไหลของเฟสเคลื่อนที่เท่ากับ 0.5 มิลลิลิตรต่อนาที โดยดีเทคเตอร์ที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ในตัวทำละลายชั้นน้ำคือ ดีเทคเตอร์ชนิด RID (RID-10A) และ ดีเทคเตอร์ที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ในตัวทำละลายชั้นอินทรีย์คือ ดีเทคเตอร์ชนิด UV/Vis (SPD-10A) และผลิตภัณฑ์ที่วิเคราะห์ได้แก่ กลูโคส, ฟรุคโตส, กรดเลวูลินิก, เพอร์ฟิวรัล และ HMF



รูปที่ 3.3 แสดงเครื่อง High performance liquid chromatograph (HPLC) ยี่ห้อ HPX-87H

3.7 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของซีโอไลต์ HUSY

3.7.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction: XRD)

ศึกษาความเป็นผลึก (crystallinity) และขนาดของหน่วยเซลล์ (unit cell parameter) ของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการใช้งานในแต่ละครั้งโดยใช้เครื่อง XRD ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 Discover ดังรูปที่ 3.4 ซึ่งในการวิเคราะห์ที่ใช้ความยาวคลื่นรังสีเอกซ์ชนิด $\text{Cu K}\alpha$ (ความยาวคลื่นเท่ากับ 1.5406 อังสตรอม) แรงดันไฟฟ้า 40 กิโลโวลต์ กระแสไฟฟ้า 40 มิลลิแอมแปร์ อัตราการสแกน 0.02 ดีกรีต่อวินาที และวิเคราะห์มุม 2θ ในช่วงระหว่าง 5 ถึง 80 ดีกรี ในการเตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์เริ่มจากนำสารตัวอย่างใส่ลงบนภาชนะตัวอย่างประมาณ 1-2 กรัม หลังจากนั้นกดอัดสารตัวอย่างพร้อมทั้งเกลียวของสารตัวอย่างให้เรียบเสมอกับขอบภาชนะตัวอย่าง และนำไปประกอบบนแท่นวางตัวอย่างเพื่อนำเข้าสู่เครื่อง XRD และทำการวิเคราะห์ ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มสัญญาณ (intensity) กับ มุมตกกระทบ (2θ) ของรังสี โดยข้อมูลที่ได้สามารถนำมาคำนวณหาสมบัติโครงสร้างสารตัวอย่างได้ เช่น ระยะระหว่างระนาบ (d-spacing) ขนาดของหน่วยเซลล์ และขนาดผลึกเฉลี่ย (average crystallite size) เป็นต้น



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

3.7.2 เทคนิควิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric analysis: TGA)

ศึกษาหาน้ำหนักที่สูญหายไปของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการใช้งานแต่ละครั้ง โดยใช้เครื่อง TGA8000 ยี่ห้อ Perkin ดังรูปที่ 3.5 ในการวิเคราะห์ตัวอย่างจะถูกวางลงบนจานขนาดเล็กที่เชื่อมต่อกับเครื่องซึ่งละเอียดที่มีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงสูง โดยทั้งหมดจะอยู่ในเตาที่สามารถควบคุมอุณหภูมิและบรรยากาศได้ โดยน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิเฉพาะของสารแต่ละชนิด



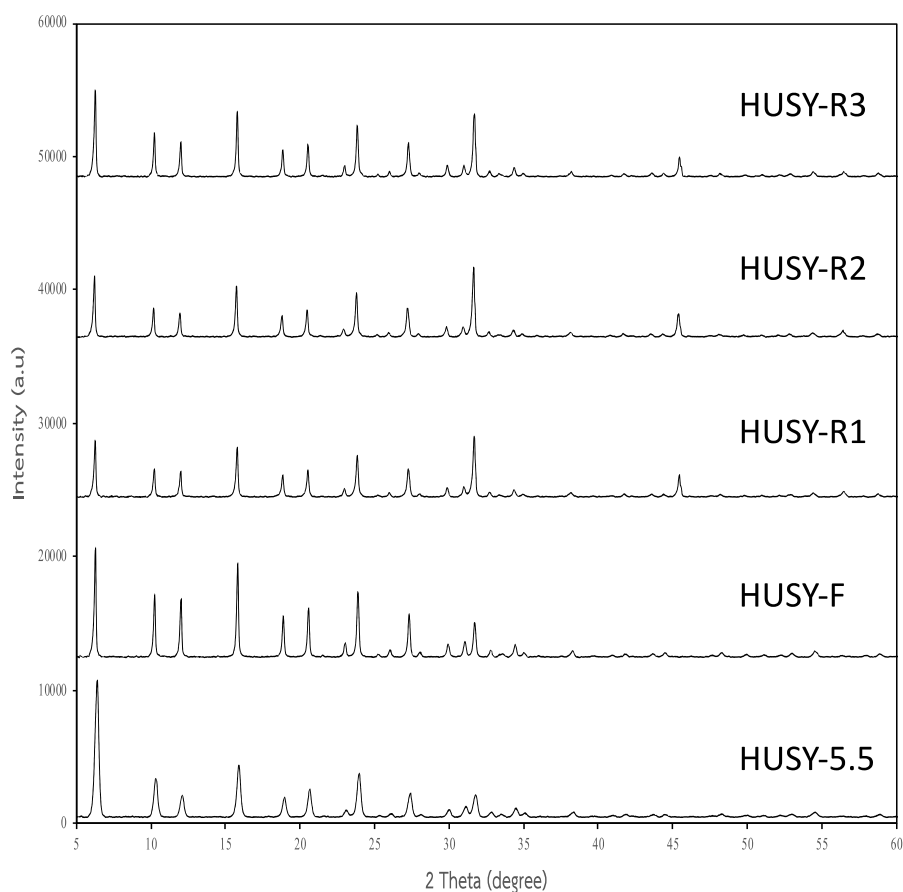
รูปที่ 3.5 แสดงเครื่อง TGA8000 ยี่ห้อ Perkin

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

4.1 สมบัติทางกายภาพและเคมีของซีโอไลต์ HUSY

4.1.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY ด้วยเทคนิค XRD

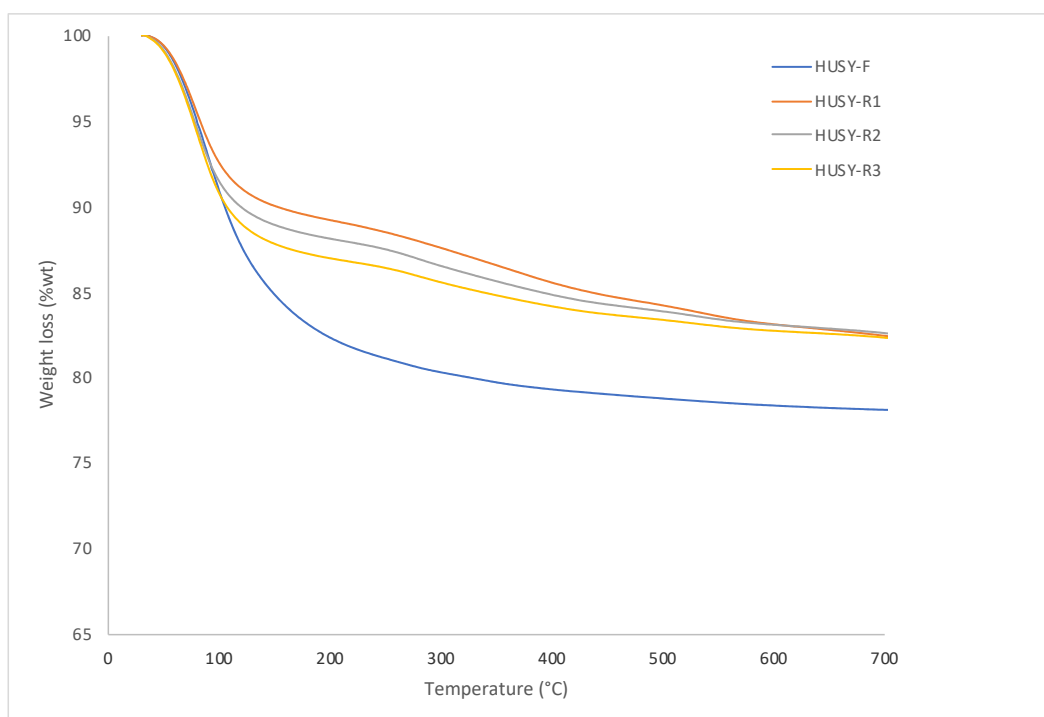


รูปที่ 4.1 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้า, ซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการแปรสภาพ และซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการใช้งานแล้ว

รูปที่ 4.1 แสดงรูปแบบ XRD ของซีโอไลต์ HUSY เกรดการค้า, ซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพโดยใช้สารละลายกรดไนตริก และซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการใช้งานในรอบต่าง ๆ โดยโครงสร้างผลึกของ HUSY ประกอบด้วย 9 พีคหลักที่ตำแหน่ง 2θ ประมาณ 6.2° , 10.2° , 11.9° , 15.7° , 18.8° , 20.5° , 23.8° , 27.2° และ 31.6° ซึ่งแสดงระนาบ (111), (220), (311), (331), (511), (440), (533), (642) และ (555) ตามลำดับที่พบในโครงสร้างผลึกของซีโอไลต์กลุ่มฟูจาไซต์ เมื่อ

พิจารณาความเข้มพีคของ XRD ดังแสดงในรูปที่ 4.1 พบว่าซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรดด้วยการล้างสารละลายกรดไนตริก (HUSY-F) มีความเข้มของพีคลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับ HUSY-5.5 แสดงให้เห็นว่ามีการสูญเสียโครงสร้างผลึกของซีโอไลต์ และเมื่อเปรียบเทียบ และเมื่อพิจารณาระหว่าง HUSY-F กับซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการใช้งานแล้ว (HUSY-R1, HUSY-R2, HUSY-R3) พบว่าที่ตำแหน่ง 2θ ประมาณ 45° มีพีคเพิ่มขึ้นมาแสดงให้เห็นว่าอาจมีโครงสร้างของ Al_2O_3 เกิดขึ้นที่โครงสร้างผลึกของซีโอไลต์ ซึ่งการเกิด Al_2O_3 แสดงให้เห็นว่าอาจมี Al บางส่วนในโครงสร้างผลึกของซีโอไลต์หลุดออกจากโครงสร้างผลึกจึงส่งผลให้ความเข้มพีคของ HUSY-R1, HUSY-R2, HUSY-R3 มีการเปลี่ยนแปลงไป

4.1.2 การวิเคราะห์ปริมาณสารอินทรีย์ที่เจือปนบนผิวของซีโอไลต์ HUSY ด้วยเทคนิค TGA



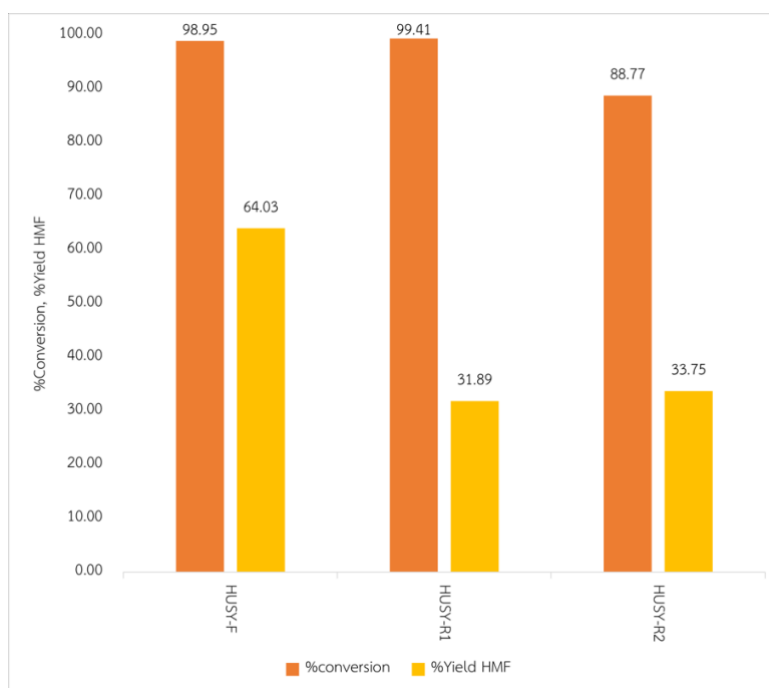
รูปที่ 4.2 กราฟ TGA ของน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปของตัวเร่งปฏิกิริยา HUSY ที่ผ่านการแปรสภาพและซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการใช้งานแล้ว

รูปที่ 4.2 แสดงกราฟ TGA ของน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปของตัวเร่งปฏิกิริยา HUSY ที่ผ่านการแปรสภาพและซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการใช้งานในรอบต่าง ๆ พบว่ามีช่วงที่น้ำหนักเปลี่ยนแปลงไป 3 ช่วงที่อุณหภูมิระหว่าง 25 องศาเซลเซียสถึง 700 องศาเซลเซียส ช่วงที่ 1 คือช่วงอุณหภูมิ 25

องศาเซลเซียสถึง 230 องศาเซลเซียส จะเป็นช่วงการระเหยของน้ำ ช่วงที่ 2 คือช่วงอุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียสถึง 430 องศาเซลเซียส เป็นช่วงเป็นช่วงที่เกิดการหลุดออกของหมู่ไฮดรอกซิลและสารอินทรีย์บางส่วน ช่วงที่ 3 คือช่วงอุณหภูมิ 430 องศาเซลเซียสถึง 700 องศาเซลเซียส เป็นช่วงที่เกิดการหลุดออกของคาร์บอน

4.2 การสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY

4.2.1 ผลของการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา HUSY



รูปที่ 4.3 แสดงผลของตัวเร่งปฏิกิริยา HUSY ที่ผ่านการใช้ซ้ำที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส ที่สภาวะทำปฏิกิริยา: กลูโคส 0.36 กรัม; ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม; อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส; เวลา 60 นาที; ความดันไนโตรเจน 10 บาร์

รูปที่ 4.3 แสดงผลของตัวเร่งปฏิกิริยา HUSY ที่ผ่านการใช้ซ้ำที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคสภายใต้ระบบตัวทำละลาย 2 เฟสระหว่าง THF กับน้ำ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัมที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสเป็นระยะเวลา 60 นาทีที่ความดันไนโตรเจน 10 บาร์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้ซ้ำมีการเปลี่ยนของกลูโคส (glucose conversion) และผลได้ของ HMF (HMF yield) ลดลง เนื่องจากการนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ซ้ำอาจทำให้มีสารอินทรีย์มาเกาะอยู่บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ปริมาณตำแหน่งกรดชนิดลิวอิสและบรอนสเตดในตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ส่งผลให้

ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของกลูโคสไปเป็นฟรุกโตส และขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของฟรุกโตสไปเป็น HMF ลดลง และจากผลได้ของ HMF ที่ลดลงแต่การเปลี่ยนของกลูโคสยังสูงใน HUSY-R1 และ HUSY-R2 เป็นไปได้ว่ากลูโคสอาจถูกเปลี่ยนไปเป็นฮิวมิน (humins)

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาการฟื้นฟูสภาพและใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา HUSY สำหรับการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส จากผลการวิจัยสามารถสรุปผลได้ ดังนี้

1. การฟื้นฟูสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการดัดแปรสภาพกรดด้วยการล้างสารละลายกรดไนตริก มีการสูญเสียโครงสร้างผลึกของซีโอไลต์เมื่อเปรียบเทียบกับ HUSY-5.5 และเมื่อพิจารณาระหว่าง HUSY-F กับซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการใช้งานแล้วอาจมีโครงสร้างของ Al_2O_3 เกิดขึ้นที่โครงสร้างผลึกของซีโอไลต์ ซึ่งการเกิด Al_2O_3 แสดงให้เห็นว่าอาจมี Al บางส่วนในโครงสร้างผลึกของซีโอไลต์หลุดออกจากโครงสร้างผลึก

2. ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์ HMF จากกลูโคส พบว่า เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์มาใช้ซ้ำ การเปลี่ยนกลูโคส และผลได้ HMF ลดลง โดยพบว่าการนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ซ้ำครั้งที่ 2 และครั้งที่ 3 ให้การเปลี่ยนกลูโคส และผลได้ HMF ลดลงอย่างมีนัยสำคัญ

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาผลรูปแบบลักษณะโครงสร้างของซีโอไลต์ HUSY ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) เพื่อยืนยันการเกิด Al_2O_3 ที่โครงสร้างของผลึกซีโอไลต์

2. วิเคราะห์ผลการใช้ซ้ำของซีโอไลต์ HUSY ด้วยเทคนิค HPLC ซ้ำ เพื่อยืนยันผลการทดลองเนื่องจากปัญหาเชื้อไวรัส COVID-19 จึงทำให้ไม่สามารถทำการวิเคราะห์ซ้ำ เพื่อยืนยันผลการทดลองได้

3. ศึกษาการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HUSY เพิ่มเติม ครั้งที่ 4 และครั้งที่ 5 เพื่อให้ได้ผลวิเคราะห์ที่ชัดเจนยิ่งขึ้น

เอกสารอ้างอิง

- [1] Atsushi T, Mika O, Shun N, Kohki E, A one-pot reaction for biorefinery: combination of solid acid and base catalysts for direct production of 5-hydroxymethylfurfural from saccharides, *Chem Commun* 41 (2009) 6276-6278.
- [2] Iris K.M. Y, Daniel C.W. T, Conversion of biomass to hydroxymethylfurfural: A review of catalytic systems and underlying mechanisms, *Bioresour Technol* 238 (2017) 716-732.
- [3] ศิริनुช ลอยหา, ซีโอไลต์และเทคโนโลยีซีโอไลต์. *Zeolite and Zeolite Technology*, วารสารวิทยาศาสตร์ มช 41(1) (2556) 56-66.
- [4] Garces D, Faba L, Diaz E, Ordonez S. Aqueous-phase transformation of glucose into hydroxymethylfurfural and levulinic acid by combining homogeneous and heterogeneous catalysis, *ChemSusChem* 12 (2019) 924-934.
- [5] Supakrit P, Amaraporn K, Supacharee R, Attasak J, 5-HMF production from glucose using ion exchange resin and alumina as a dual catalyst in a biphasic system, *RSC Advances* 10(16) (2020) 9492-9498.
- [6] Lourvanij K, Rorrer GL. Reactions of aqueous glucose solution over solid-acid Y-zeolite catalyst at 110-160°C, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 32 (1993) 11-19.
- [7] Ronen W, Geoffrey T, George H. Design of solid acid catalysts for aqueous-phase dehydration of carbohydrates, *Journal of Catalysis* 279 (2011) 174-182.
- [8] พิมลพรรณ เล็กสมบูรณ์, การสังเคราะห์ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลจากกลูโคสโดยใช้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบริหารธุรกิจ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2563), หน้า 62
- [9] พลังงานชีวมวล [online] available from: <http://www.energyvision.co.th/14424507/>
พลังงานชีวมวล [20 มกราคม 2563]
- [10] Saxena R.C, Adhikari D.K, Goyal H.B, Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13(1) (2009) 167-178.
- [11] An introduction to biomass energy [online] available from: <https://www.bioenergyconsult.com/biomass-energy-introduction/> [20 มกราคม 2563]

- [12] ผศ.ดร.พิมพ์เพ็ญ พรเฉลิมพงศ์, ศาสตราจารย์เกียรติคุณ ดร.นิธิยา รัตนาปนนท์, Glucose/น้ำตาลกลูโคส. <http://www.foodnetworksolution.com/wiki/word/1014/glucose-น้ำตาลกลูโคส>. (Accessed 19 December 2020)
- [13] กลูโคส (Glucose) หรือน้ำตาล Dextrose เป็นของแข็งสีขาว พบได้ในผลไม้ที่มีรสหวาน [online] available from: <https://www.foodmany.com/glucose/> [21 มกราคม 2563]
- [14] Federica M, Elena G, Michela S, 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) production from real biomasses, *Molecules* 23(9) (2018) 2201.
- [15] Fernanda M, Roberto S, Paulo C, Michele S, Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from dehydration of fructose and glucose using ionic liquids, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 25 (2014) 2378-2384.
- [16] Burce M, Mitigation of Thermal Process Contaminants by Alternative Technologies, 2014.
- [17] Tianfu W, Justin A.G, Brent H.S, Kinetics of glucose dehydration catalyzed by homogeneous Lewis acidic metal salts in water, *Applied Catalysis A: General* 498 (2015) 214-221.
- [18] Iris K.M, Daniel C.W.T, Conversion of biomass to hydroxymethylfurfural: A review of catalytic systems and underlying mechanisms, *Bioresour Technol* 238 (2017) 716-732.
- [19] Supakrit P, Amaraporn K, Supacharee R, Attasak J, 5-HMF production from glucose using ion exchange resin and alumina as a dual catalyst in a biphasic system, *RSC Advances* 10(16) (2020) 9492-9498.
- [20] Jesus E, Andreas J.V, Walter L, An overview of the biphasic dehydration of sugars to 5-hydroxymethylfurfural and furfural, *Green Chem* 22 (2020) 2097-2128.
- [21] Wilson K., Lee A.F, Bio-based chemicals from biorefining: carbohydrate conversion and utilization, *Advance in Biorefineries* 19 (2014) 624-658
- [22] Mutsuo L, Takehito N, Pham T.T, Yasuo N, Atsushi G, Kenjiro H, Shinobu O, Tadashi S, Andraz K, Peter J, Denis A, NMR study of thermally activated paramagnetism in metallic

low- silica X zeolite filled with sodium atoms, Physical Review B 87(7) (2013) 075138.

- [23] Lyudmila N, Vladimir K, Jen L.T, Larisa B, Contribution of Ion-Exchange and Non-Ion-Exchange Reactions to Sorption of Ammonium Ions by Natural and Activated Aluminosilicate Sorbent, Journal of Applied Chemistry 2013 (2013) 1-9.

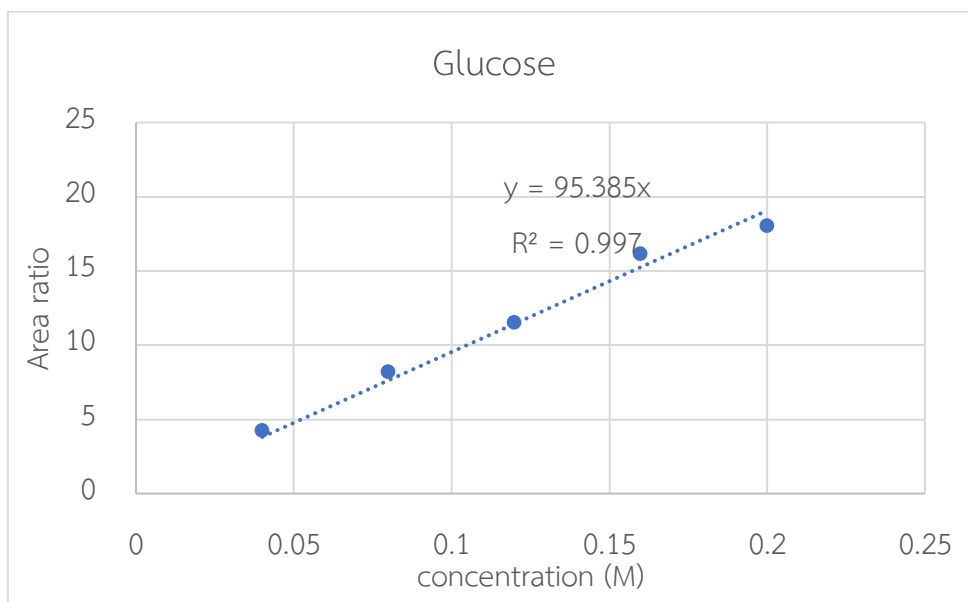
ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

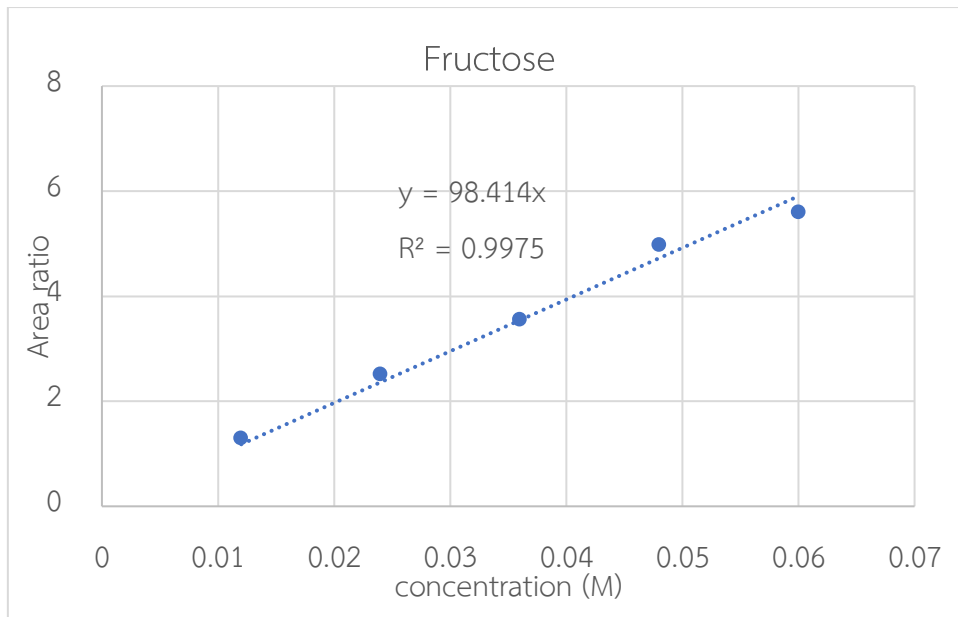
การสร้างกราฟสอบเทียบ (calibration curve)

การสร้างกราฟสอบเทียบ (calibration curve) สำหรับวิเคราะห์กลูโคสที่เปลี่ยนไปและผลได้ของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์พิวรัลสามารถสร้างได้จากการนำสารมาตรฐานที่มีความบริสุทธิ์สูงมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูงเพื่อสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับพื้นที่ใต้กราฟโดยเทียบกับสารมาตรฐานภายใน คือ 2-บิวทานอน (2-butanone) และ 2,5-ฟิวแรนไดคาร์บอกซิลิก (2,5-furandicarboxylic acid)

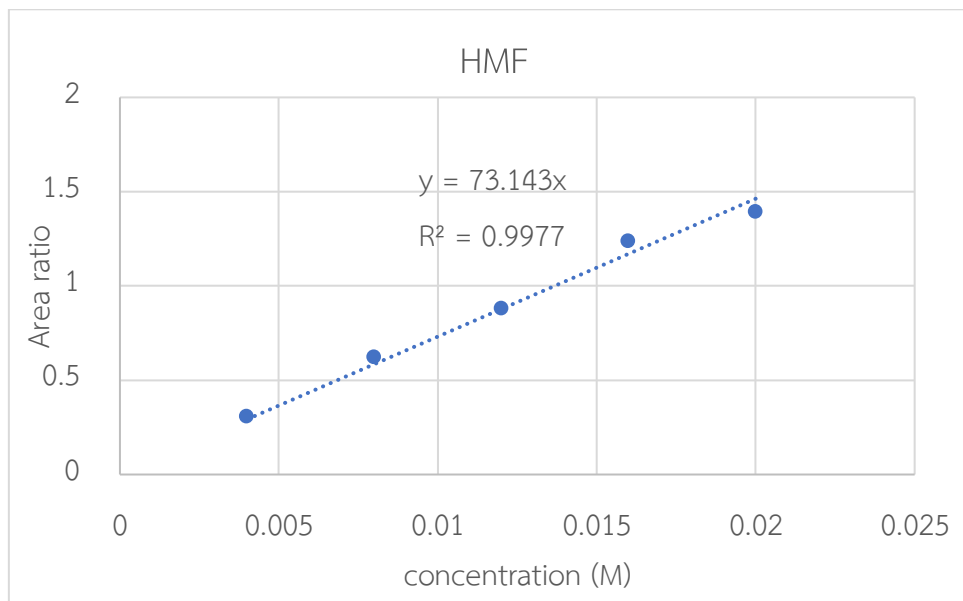
เมื่อนำข้อมูลมาเขียนกราฟโดยให้แกน X แสดงความเข้มข้นของสาร และแกน Y แสดงอัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟต่อสารมาตรฐานในตัวทำละลายน้ำ ได้กราฟแสดงความสัมพันธ์ดังรูปที่ ก.1 - ก.5



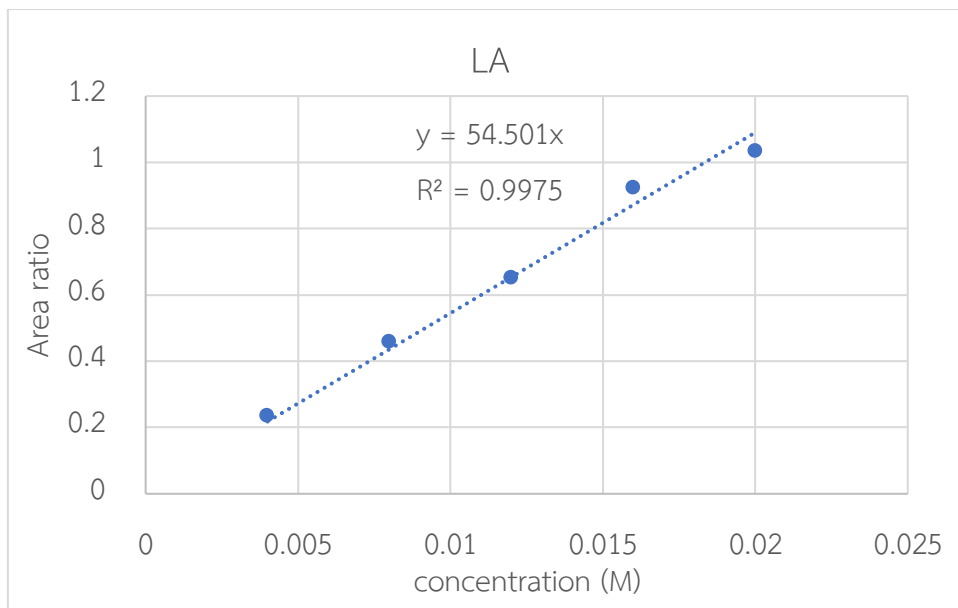
รูปที่ ก.1 กราฟสอบเทียบของกลูโคสในตัวทำละลายน้ำ



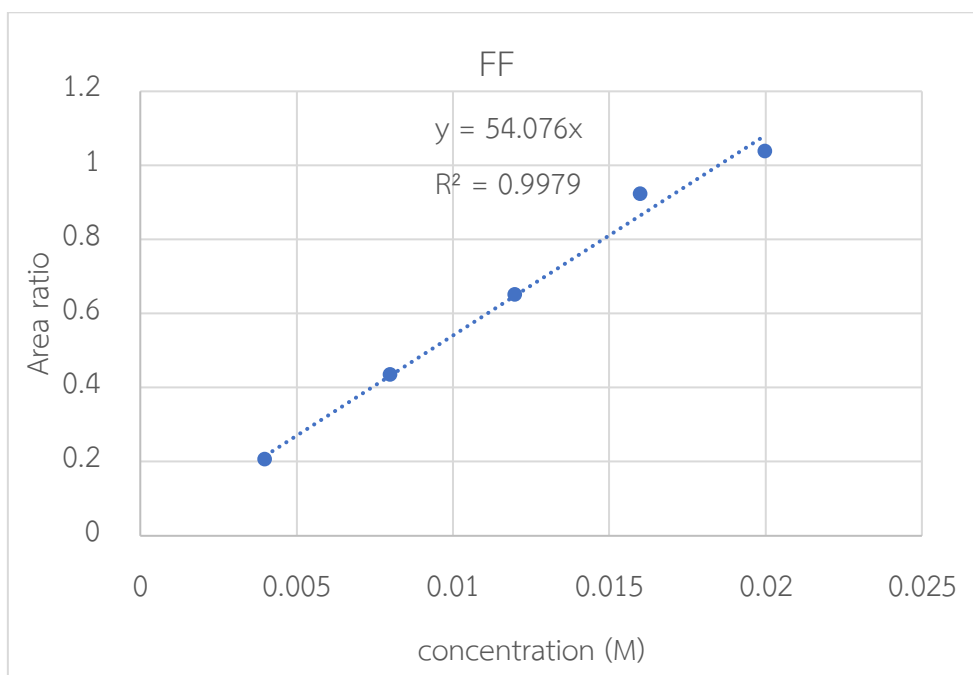
รูปที่ ก.2 กราฟสอบเทียบของฟรุกโตสในตัวทำละลายน้ำ



รูปที่ ก.3 กราฟสอบเทียบของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟิวรัลในตัวทำละลายน้ำ

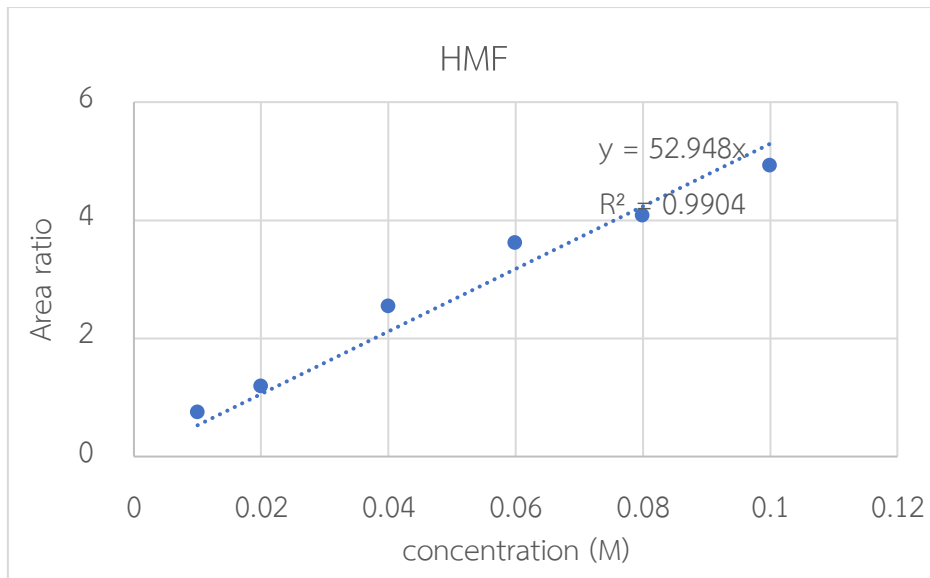


รูปที่ ก.4 กราฟสอบเทียบของกรดเลวูลินิกในตัวทำละลายน้ำ

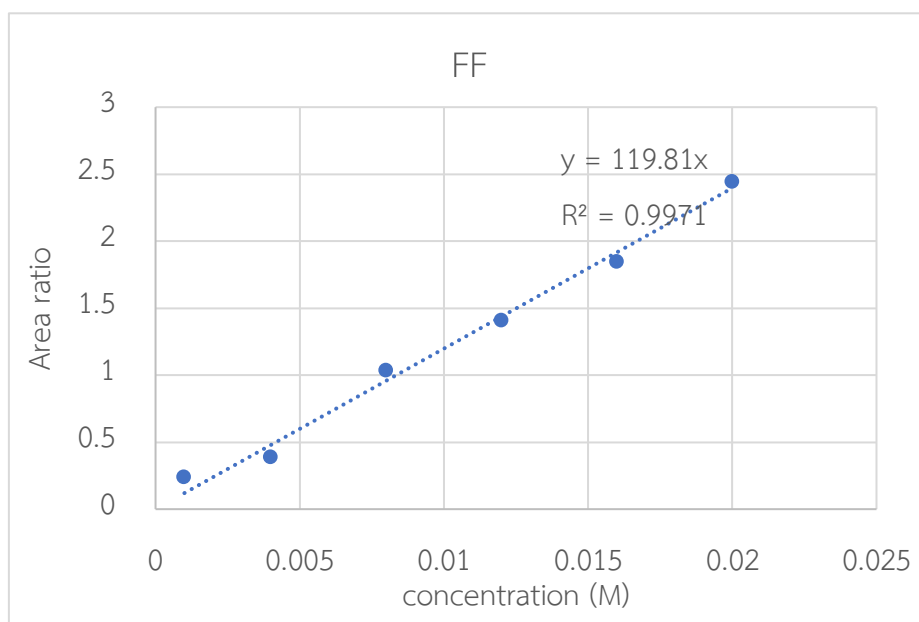


รูปที่ ก.5 กราฟสอบเทียบของเฟอร์ริวรีลในตัวทำละลายน้ำ

เมื่อนำข้อมูลมาเขียนกราฟโดยให้แกน X แสดงความเข้มข้นของสาร และแกน Y แสดงอัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟต่อสารมาตรฐานในตัวทำละลายอินทรีย์ ได้กราฟแสดงความสัมพันธ์ดังรูปที่ ก.6 - ก.7



รูปที่ ก.6 กราฟสอบเทียบของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟิวรัลในตัวทำละลายอินทรีย์



รูปที่ ก.7 กราฟสอบเทียบของเฟอร์ฟิวรัลในตัวทำละลายอินทรีย์

ภาคผนวก ข

การคำนวณการเปลี่ยนของกลูโคสและผลได้ของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์พิวรัล

การเปลี่ยนของกลูโคสและผลได้ของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์พิวรัลสามารถคำนวณได้จากพื้นที่ใต้กราฟในโครมาโทแกรมจากการวิเคราะห์ ดังนี้

พื้นที่ใต้กราฟของพีคต่าง ๆ ในโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์พิวรัล ที่สภาวะทำปฏิกิริยา: กลูโคส 0.36 กรัม ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง มีดังนี้

ผลิตภัณฑ์ในตัวทำละลายน้ำ (ปริมาตรตัวทำละลาย 10 มิลลิลิตร)

กลูโคส	=	33362	ตารางหน่วย
2-butanone	=	143613	ตารางหน่วย

ผลิตภัณฑ์ในตัวทำละลายอินทรีย์ (ปริมาตรตัวทำละลาย 20 มิลลิลิตร)

HMF	=	96563647	ตารางหน่วย
FDCA	=	27378122	ตารางหน่วย

1. การคำนวณการเปลี่ยนของกลูโคส (glucose conversion)

สมการจากกราฟสอบเทียบของกลูโคส คือ

$$Y = 95.385X \quad (\text{ข1})$$

เมื่อ X คือ ความเข้มข้นของกลูโคส

Y คือ พื้นที่ใต้กราฟของกลูโคสต่อสารมาตรฐานภายใน

จากข้อมูลที่ได้เบื้องต้น จะได้ค่า X คือ $(33362/143613)/95.385 = 0.002$

∴ ความเข้มข้นของกลูโคสคือ 0.002 โมลาร์

สมการการเปลี่ยนของกลูโคส ดังสมการ (ข2)

$$\% \text{ Conversion} = \frac{A-B}{A} \times 100 \quad (\text{ข2})$$

เมื่อ A คือ จำนวนโมลของกลูโคสเริ่มต้น

B คือ จำนวนโมลของกลูโคสหลังสิ้นสุดปฏิกิริยา

ดังนั้น จากข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ HPLC

จำนวนโมลของกลูโคสเริ่มต้น (A) = 0.2×10 โมล

จำนวนโมลของกลูโคสหลังสิ้นสุดปฏิกิริยา (B) = 0.002×10 โมล

$$\begin{aligned} \therefore \text{การเปลี่ยนของกลูโคส (glucose conversion)} &= \frac{0.2 \times 10 - 0.002 \times 10}{0.2 \times 10} \times 100 \\ &= 99 \% \end{aligned}$$

2. การคำนวณผลได้ของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟิวรัล (HMF yield)

สมการจากกราฟสอบเทียบของ HMF คือ

$$Y = 52.948X \quad (\text{ข3})$$

เมื่อ X คือ ความเข้มข้นของ HMF

Y คือ พื้นที่ใต้กราฟของกลูโคสต่อสารมาตรฐานภายใน

จากข้อมูลเบื้องต้น จะได้ค่า X คือ $(96563647/27378122)/52.948 = 0.067$

\therefore ความเข้มข้นของ HMF คือ 0.067 โมลาร์

สมการผลได้ของ HMF ดังสมการ (ข4)

$$\% \text{ Yield} = \frac{A}{B} \times 100 \quad (\text{ข4})$$

เมื่อ A คือ จำนวนโมลของ HMF หลังสิ้นสุดปฏิกิริยา

B คือ จำนวนโมลของกลูโคสเริ่มต้น

ดังนั้น จากข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ HPLC

$$\text{จำนวนโมลของ HMF หลังสิ้นสุดปฏิกิริยา (A)} = 0.067 \times 20 \quad \text{โมล}$$

$$\text{จำนวนโมลของกลูโคสเริ่มต้น (B)} = 0.2 \times 10 \quad \text{โมล}$$

$$\therefore \text{ผลได้ของ HMF (HMF yield)} = \frac{0.067 \times 20}{0.2 \times 10} \times 100$$

$$= 66.61 \%$$