การสังเคราะห์กรด 2,5-ฟูแรนไดคาร์บอกซิลิก จาก 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล ของโลหะแพลเลเดียมผสมโลหะทรานซิชันบนถ่านกัมมันต์

กวิน สิมะวัฒนา

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา
มีนาคม 2563

คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์และคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ได้พิจารณาวิทยานิพนธ์ของ กวิน สิมะวัฒนา ฉบับนี้แล้ว เห็นสมควรรับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ของมหาวิทยาลัยบูรพาได้

คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์

..... อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก

(รองศาสตราจารย์ ดร. สร้อยพัทธา สร้อยสุวรรณ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

(ดร. เสฏฐกรณ์ อุปเสน)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธาน

(ศาสตราจารย์ ดร. จูงใจ ปั้นประณต)

..... กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร. สร้อยพัทธา สร้อยสุวรรณ)

..... กรรมการ

(ดร. เสฏฐกรณ์ อุปเสน)

..... กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร. ปิยฉัตร วัฒนชัย)

คณะวิศวกรรมศาสตร์อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ของมหาวิทยาลัยบูรพา

..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ณยศ คุรุกิจโกศล)

วันที่ 27 เดือน มีนาคม พ.ศ. 2563

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จได้ด้วยความร่วมมือจากคณาจารย์ บุคคลากรสายสนับสนุน และนิสิตของภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ที่ให้สถานที่ในการทดลอง อบรมและความรู้ทางด้านวิชาการ อีกทั้งยังให้ความรู้ทางด้านการใช้ชีวิตในทางโลก

ขอขอบคุณอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ที่ให้ความรู้เกี่ยวกับงานวิจัยนี้ ทางด้านการทำการทดลองเพิ่มเติมและให้ความรู้เกี่ยวกับงานวิจัย

ขอขอบคุณคณาจารย์ บุคคลากรสายสนับสนุน และนิสิตของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล ทางด้านการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาและให้ความรู้เกี่ยวกับงานวิจัยนี้

ขอขอบคุณคณาจารย์ บุคคลากรสายสนับสนุน และนิสิตของภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ทางด้านค่าเล่าเรียน

ขอขอบคุณคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพาที่ให้การสนับสนุนทางการศึกษาต่อในระดับบัณฑิตศึกษา ทางด้านการให้กำลังใจและเงินทุนในการเล่าเรียนเพิ่มเติม

ขอขอบคุณครอบครัวที่ให้การสนับสนุนมาตลอด สำหรับเงินทุนในงานวิจัย

ขอขอบคุณแหล่งเงินทุนสำคัญในชื่อโครงการ CAT_REAC industrial project (สัญญาเลขที่ RDG6150012) จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย แขวงวังใหม่ เขตปทุมวัน กรุงเทพ 10330 โทร. 02-2186861 โทรสาร. 02-2186877 เลขที่ผู้เสียภาษี 0-9940-00159-07-2 ซึ่งเป็นแหล่งเงินทุนที่สำคัญสำหรับงานวิจัยนี้

กวิน สิมะวัฒนา

60910108: สาขาวิชา: วิศวกรรมเคมี; วศ.ม. (วิศวกรรมเคมี)
คำสำคัญ: แพลเลเดียมบนถ่านกัมมันต์/ อนุภาคของแพลเลเดียมขนาดนาโน/
5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล/ HMF/ FDCA/ ออกซิเดชัน
กวิน สิมะวัฒนา: การสังเคราะห์กรด 2,5-ฟูแรนไดคาร์บอกซิลิก จาก 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล ของโลหะแพลเลเดียมผสมโลหะทรานซิชันบนถ่านกัมมันต์ (SYNTHESIS OF 2,5-FURANDICARBOXYLIC ACID FROM 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL OF PD AND TRANSITION METALS SUPPORTED ON ACTIVATED CARBON) คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์: สร้อยพัทธา สร้อยสุวรรณ, Ph.D., เสฏฐกรณ์ อุปเสน, Ph.D. 132 หน้า. ปี พ.ศ. 2563.

สภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ HMF เป็น FDCA โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1% โดยน้ำหนักของโลหะแพลเลเดียมบนถ่านกัมมันต์ (Pd/AC) โดยมีปัจจัยที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยา ได้แก่ ตัวทำละลาย (H_2O และ CH_3CN) อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา (80-150 ^oC) สารออกซิไดซ์ (O_2 5 bar และ TBHP, อัตราส่วนของ TBHP : HMF = 9 : 1) และความเข้มข้นของ Na_2CO_3 (0, 0.06 และ 0.3 M) ในขณะที่เวลาในการทำปฏิกิริยาคงที่ที่ 24 hr พบว่า ตัวทำละลาย H_2O และ CH_3CN มีสภาวะที่เหมาะสมแตกต่างกัน ในกรณีของตัวทำละลาย H_2O ให้ร้อยละผลได้ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน HMF อยู่ที่ 53% ภายใต้อุณหภูมิ 70 ^oC ความเข้มข้นของ Na_2CO_3 0.03 M และอัตราส่วนของ HMF : TBHP (9 : 1) ในกรณีตัวทำละลาย CH_3CN ให้ร้อยละผลได้ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของ HMF อยู่ที่ 42% ภายใต้อุณหภูมิ 110 ^oC อัตราส่วนของ TBHP : HMF (9 : 1) โดยปราศจากการใช้ Na_2CO_3 โดยสภาวะที่ใช้ตัวทำละลาย H_2O เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้น โลหะแพลเลเดียมผสมกับโลหะทรานซิชันตัวที่สอง (เช่น แมงกานีส นิกเกิล และโคบอลต์) บนถ่านกัมมันต์ถูกเตรียมโดยวิธีการตรึงอนุภาคคอลลอยด์ขนาดนาโน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลเลเดียมผสมกับโลหะทรานซิชันตัวที่สองมีประสิทธิภาพด้อยกว่าเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/AC โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/AC ให้ผลการเลือกเกิด FFCA> HMFCA>FDCA ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น ๆ เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ HMF เป็น FDCA ได้ไม่ดี แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้มีการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเท่านั้น เช่น HMFCA>FFCA สิ่งเหล่านี้เกิดขึ้นจากตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลเลเดียมผสมกับโลหะทรานซิชันตัวที่สองบนถ่านกัมมันต์เกิดการปนเปื้อนของ PVA ซึ่งเกาะล้อมรอบอนุภาคของโลหะส่งผลให้การเร่งปฏิกิริยาของโลหะเกิดขึ้นได้ไม่ดี นอกจากนั้น ขนาดเฉลี่ยของ Pd/AC มีขนาด 6 nm ทำให้มีการกระจายตัวที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่น ๆ (14-24 nm)

60910108: MAJOR: CHEMICAL ENGINEERING; M.Eng. (CHEMICAL ENGINEERING)
KEYWORDS: PALLADIUM COATED ON ACTIVATED CARBON/ PD NANOPARTICLES/ 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL/ HMF/ FDCA/ OXIDATION

KAWIN SIMAWATTANA: SYNTHESIS OF 2,5-FURANDICARBOXYLIC ACID FROM 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL OF PD AND TRANSITION METALS SUPPORTED ON ACTIVATED CARBON. ADVISORY COMMITTEE: SOIPATTA SOISUWAN, Ph.D., SETTAKORN UPPASEN, Ph.D. 132 P. 2020.

The optimum condition of HMF oxidation to FDCA over 1%wt Palladium coated on activated carbon (Pd/AC) was achieved by variation of four parameters i.e. solvent media (water and acetonitrile), reaction temperature (80-150 ^{o}C), oxidizing agent (oxygen 5 bar and tert-butylhydroperoxide; TBHP to HMF = 9 : 1) and concentration of sodium carbonate solution (0, 0.06 and 0.3 M). While the reaction time was fixed at 24 h, it was found that water and acetonitrile solvents gave different optimal conditions. In case of water media, total yield of HMF oxidation was optimized at total yield of products 53% under temperature 70 ^{o}C, Na_2CO_3 0.03 M and molar ratio of TBHP : HMF (9 : 1), whereas total yield of HMF oxidation was optimal at 42% under temperature 110 ^{o}C, molar ratio of TBHP : HMF (9 : 1) without weak base Na2CO3. The former condition was green and environmental friendly, so that Pd incorporated with second transition metal (i.e. Mn, Ni and Co) coated on activated carbon was tested. The catalysts were prepared by nanoparticle colloidal immobilization. The Pd catalysts incorporated with second transition metals were inferior while compared with Pd/AC. The Pd/AC gave selectivity of FFCA >HMFCA>FDCA whereas the other catalysts did not fully oxidize HMF to FDCA, but these catalysts were only selective to intermediate products i.e. HMFCA>FFCA. This is because the Pd catalysts incorporated with second transition metal coated on activated carbon contaminated with poly vinyl alcohol (PVA) that was a chelating chemical during catalyst preparation and it covered metal active sites leading to loss of activity. Besides that, average particle size of Pd metal coated on activated carbon was 6 nm smaller than others (14-24 nm), implying a good dispersion of active metal sites on Pd/AC. The second transition metal (Mn, Ni, Co) can assist agglomeration of Pd metal site during preparation.

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษอังกฤษ	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญตาราง	ซ
สารบัญภาพ	ฌ
บทที่	
1 บทนำ	1
ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
วัตถุประสงค์ของการวิจัย	3
ขอบเขตของการวิจัย	4
ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัย	5
2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	6
ทฤษฎี	6
งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	24
3 วิธีดำเนินการวิจัย	34
สารเคมี เครื่องแก้ว และอุปกรณ์	35
การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	38
ขั้นตอนในการหาวิธีการทดสอบปฏิกิริยาออกซิเดชันของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล	41
การหาสภาวะต้นแบบในการทดลองและทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา	43
การทดสอบสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง	44
ทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา	45
4 ผลการวิจัย	51
การหาสภาวะต้นแบบการทดลอง	51
การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม	59
การศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา	80

สารบัญ (ต่อ)

บทที่ หน้า

5 อภิปรายและสรุปผลการวิจัย 99

การเลือกสภาวะต้นแบบ 99

การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม และตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมผสมโลหะทรานซิชัน 99

ข้อเสนอแนะ 100

บรรณานุกรม 102

ภาคผนวก 110

ภาคผนวก ก 111

ภาคผนวก ข 123

ภาคผนวก ค 127

ประวัติย่อของผู้วิจัย 132

สารบัญตาราง

ตารางที่ หน้า

2-1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 32

3-1 การหาโปรโตคอลที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยา 41

3-2 การปรับเปลี่ยนสัดส่วนของเฟสเคลื่อนที่ของการวิเคราะห์ด้วยเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง 44

4-1 สภาวะที่เหมาะสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/AC 58

4-2 สภาวะที่ใช้ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม 59

4-3 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการวิเคราะห์พื้นผิวและความพรุน 82

4-4 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ 91

4-5 เปรียบเทียบการคำนวณกับการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ 92

4-6 การวิเคราะห์ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านและเทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ 96

สารบัญภาพ

ภาพที่ หน้า

2-1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของน้ำตาลฟรักโทส 7

2-2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ HMF เป็น FDCA 17

2-3 ส่วนประกอบของเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง 23

2-4 การเปลี่ยนแปลงไปของ HMF (a) และร้อยละผลได้ของสารผลิตภัณฑ์ (b-d) 25

2-5 ผลกระทบของตัวทำละลายที่มีผลต่อการเกิด FDCA 26

2-6 ผลกระทบของตัวออกซิไดซ์ที่มีผลต่อการเกิด FDCA 27

2-7 ผลกระทบของพีเอชที่มีผลต่อการเกิด FDCA 28

2-8 ผลกระทบของเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อการเกิด FDCA 29

2-9 ผลกระทบของความดันที่มีผลต่อการเกิด FDCA 30

2-10 ผลกระทบของอุณหภูมิที่มีผลต่อการเกิด FDCA 31

3-1 ขั้นตอนการเตรียมสารละลาย PVA 38

3-2 ขั้นตอนการเตรียมสารละลายแพลเลเดียม 39

3-3 ขั้นตอนการเตรียมสารละลายโซเดียมโบโรไฮไดรด์ 39

3-4 ขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา 40

3-5 ขั้นตอนการวิจัย 42

3-6 ขั้นตอนการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา 43

3-7 เครื่องวิเคราะห์ขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน 46

3-8 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ 47

3-9 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน 48

3-10 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ 49

3-11 เครื่องสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ ชนิดยูวี-วิสิเบิล 50

4-1 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ HMF และร้อยละผลิตภัณฑ์ ที่ความเข้มข้นของโซเดียมคาร์บอเนตแตกต่างกัน ที่อุณหภูมิ (a) 80 ^{O}C และ (b) 110 ^{O}C (ตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์และตัวออกซิไดซ์เทิร์ต-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์) 53

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่ หน้า

4-2 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ HMF และร้อยละผลิตภัณฑ์ ที่ความเข้มข้นของโซเดียมคาร์บอเนตแตกต่างกัน ที่อุณหภูมิ (a) 80 ^{O}C และ (b) 110 ^{O}C (ตัวทำละลายน้ำ และตัวออกซิไดซ์เทิร์ต-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์) 53

4-3 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ HMF และร้อยละผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ที่ความเข้มข้นของโซเดียมคาร์บอเนต (a) 0 mol/L, (b) 0.02 mol/L และ (c) 0.3 mol/L (ตัวทำละลายน้ำ และตัวออกซิไดซ์เทิร์ต-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์) 54

4-4 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ HMF และร้อยละผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ที่ความเข้มข้นของโซเดียมคาร์บอเนต (a) 0 mol/L และ (b) 0.3 mol/L (ตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ และตัวออกซิไดซ์เทิร์ต-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์) 55

4-5 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ HMF และร้อยละผลิตภัณฑ์ ที่ตัวทำละลายแตกต่างกัน ที่อุณหภูมิ (a) 80 ^{O}C, (b) 110 ^{O}C และ (c) 150 ^{O}C (ตัวทำละลายน้ำหรืออะซิโตไนไตรล์ และตัวออกซิไดซ์เทิร์ต-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์) 56

4-6 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ HMF และร้อยละผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ที่อุณหภูมิ (a) แก๊สออกซิเจน, (b) เทิร์ต-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (ตัวทำละลายน้ำและโซเดียมคาร์บอเนต 0.02 โมลต่อลิตร) 57

4-7 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น HMF และร้อยละผลได้ทั้งหมด ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/AC และตัวทำละลายน้ำ 60

4-8 ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/AC และตัวทำละลายน้ำในการทำปฏิกิริยารอบที่หนึ่ง 60

4-9 ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/AC และตัวทำละลายน้ำในการทำปฏิกิริยารอบที่สอง 61

4-10 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น HMF และร้อยละผลได้ทั้งหมด ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่างๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/AC และตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ 62

4-11 ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/AC และตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ในการทำปฏิกิริยารอบที่หนึ่ง 62

4-12 ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/AC และตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ในการทำปฏิกิริยารอบที่สอง 63

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่ หน้า

4-13 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น HMF และร้อยละผลได้ทั้งหมด ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Mn/AC และตัวทำละลายน้ำ 64

4-14 ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Mn/AC และตัวทำละลายน้ำในการทำปฏิกิริยารอบที่หนึ่ง 64

4-15 ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Mn/AC และตัวทำละลายน้ำในการทำปฏิกิริยารอบที่สอง 65

4-16 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น HMF และร้อยละผลได้ทั้งหมด ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Mn/AC และตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ 66

4-17 ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Mn/AC และตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ในการทำปฏิกิริยารอบที่หนึ่ง 66

4-18 ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Mn/AC และตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ในการทำปฏิกิริยารอบที่สอง 67

4-19 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น HMF และร้อยละผลได้ทั้งหมด ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Co/AC และตัวทำละลายน้ำ 68

4-20 ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Co/AC และตัวทำละลายน้ำในการทำปฏิกิริยารอบที่หนึ่ง 68

4-21 ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Co/AC และตัวทำละลายน้ำในการทำปฏิกิริยารอบที่สอง 69

4-22 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น HMF และร้อยละผลได้ทั้งหมด ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Co/AC และตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ 70

4-23 ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Co/AC และตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ในการทำปฏิกิริยารอบที่หนึ่ง 70

4-24 ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Co/AC และตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ในการทำปฏิกิริยารอบที่สอง 71

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่ หน้า

4-25 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น HMF และร้อยละผลได้ทั้งหมด ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Ni/AC และตัวทำละลายน้ำ 72

4-26 ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Ni/AC และตัวทำละลายน้ำในการทำปฏิกิริยารอบที่หนึ่ง 72

4-27 ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Ni/AC และตัวทำละลายน้ำในการทำปฏิกิริยารอบที่สอง 73

4-28 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น HMF และร้อยละผลได้ทั้งหมด ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Ni/AC และตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ 74

4-29 ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Ni/AC และตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ในการทำปฏิกิริยารอบที่หนึ่ง 74

4-30 ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Ni/AC และตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ในการทำปฏิกิริยารอบที่สอง 75

4-31 อัตราการเกิดสารผลิตภัณฑ์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/AC และตัวทำละลายน้ำ 76

4-32 อัตราการเกิดสารผลิตภัณฑ์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/AC และตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ 77

4-33 อัตราการเกิดสารผลิตภัณฑ์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Mn/AC และตัวทำละลายน้ำ 77

4-34 อัตราการเกิดสารผลิตภัณฑ์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Mn/AC และตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ 78

4-35 อัตราการเกิดสารผลิตภัณฑ์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Co/AC และตัวทำละลายน้ำ 78

4-36 อัตราการเกิดสารผลิตภัณฑ์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Co/AC และตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ 79

4-37 อัตราการเกิดสารผลิตภัณฑ์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Ni/AC และตัวทำละลายน้ำ 79

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่ หน้า

4-38 อัตราการเกิดสารผลิตภัณฑ์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Ni/AC และตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ 80

4-39 ไอโซเทอมของการดูดซับและคายซับของแก๊สไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา 81

4-40 BJH desorption dV/dD pore volume ของตัวเร่งปฏิกิริยา 82

4-41 ถ่านกัมมันต์ (a) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และ (b) เทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ 83

4-42 การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ ของถ่านกัมมันต์ 84

4-43 ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนถ่านกัมมันต์ (a) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และ (b) เทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ 85

4-44 การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนถ่านกัมมันต์ 85

4-45 ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Mn/AC (a) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และ (b) เทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ 86

4-46 การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Mn/AC 87

4-47 ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Co/AC (a) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และ (b) เทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ 88

4-48 การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Co/AC 88

4-49 ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Ni/AC (a) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และ (b) เทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ 89

4-50 การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Ni/AC 90

4-51 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/AC 93

4-52 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Mn/AC 93

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
4-53	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Co/AC	94
4-54	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Ni/AC	94
4-55	การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิควิเคราะห์การเลี้ยงเบนของรังสีเอกซ์	96
4-56	การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาในตัวทำละลายเอทานอลด้วยเครื่องสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ชนิดยูวี-วิสิเบิล	98
4-57	การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาในตัวทำละลายน้ำด้วยเครื่องสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ชนิดยูวี-วิสิเบิล	98

บทที่ 1
บทนำ

ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันมนุษยชาติทั่วทุกมุมโลกได้ใช้ผลิตภัณฑ์จากพลาสติกจำนวนมากถึง 8.3 ล้านตัน (Karan, Funk, Grabert, Oey, & Hankamer, 2019) เพื่อช่วยอำนวยความสะดวกในการใช้งานทางด้านอุปโภคและบริโภค เช่น ถุงพลาสติก ขวดพลาสติกใส แก้วพลาสติก ฟิล์มถนอมอาหาร และกล่องใส เป็นต้น ("Holland Colours unveils new colorant for PET packaging," 2017) ทั้งนี้วัสดุเหล่านี้ผลิตมาจากพลาสติกชนิดพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (Polyethylene terephthalate, PET) ซึ่งมีคุณสมบัติเด่น คือ ความใส ความยืดหยุ่น ความเหนียว ทนทานต่อแรงกระแทก และป้องกันการซึมผ่านของแก๊สได้เป็นอย่างดี (Mandal & Dey, 2019) ซึ่งมีการใช้งานได้หลากหลาย แต่เนื่องด้วยพลาสติกชนิดพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตนั้น สังเคราะห์มาจากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน (Esterification) โดยเกิดปฏิกิริยาระหว่างกรดเทเรฟทาลิก (Terephthalic acid) กับเอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol) ในปัจจุบันสารตั้งต้นทั้งสองชนิดนี้ผลิตมาจากผลิตภัณฑ์ของเชื้อเพลิงฟอสซิล (Fossil fuel) ซึ่งมีแนวโน้มลดลงอย่างต่อเนื่องในอนาคต (Flores et al., 2018) ทำให้การใช้พลาสติกดังกล่าวอย่างยั่งยืนเป็นไปได้ยาก ราคาการผลิตพลาสติกมีแนวโน้มสูงขึ้นทุกปี (Zhong et al., 2017; Henriques & Sadorsky, 2018; Kibria, Akhundjanov, & Oladi, 2019) ส่งผลกระทบต่อผู้บริโภค พลาสติกดังกล่าวมีวงจรชีวิตยาวนาน การย่อยสลายได้ยากก่อให้เกิดปัญหาทางด้านขยะมูลฝอยในเมืองใหญ่ ในปัจจุบันมีประมาณ 2 พันล้านตันต่อปี คาดว่าจะเพิ่มขึ้นถึง 3 พันล้านตัน ในปี ค.ศ. 2525 โดยขยะที่มาจากพลาสติกมีประมาณ 12% ของขยะมูลฝอยทั้งหมด ซึ่งประกอบด้วยพอลิโพรไพลีน (Polypropylene, PP) 40% พอลิเอทิลีน (Polyethylene, PE) 35% พอลิสไตรีน (Polystyrene, PS) 19% พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต 5% พอลิไวนิลคลอไรด์ (Polyvinyl Chloride, PVC) 1% ด้วยเหตุผลดังกล่าวจึงมีผู้พัฒนาพลาสติกที่ย่อยสลายได้ง่าย เช่น พอลิเอทิลีนฟูราโนเอต (Polyethylene furanoate, PEF) สามารถนำมาใช้ทดแทนพลาสติกชนิดพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต จะช่วยลดปริมาณขยะได้ถึง 1 ร้อยล้านตันต่อปี (Moharir & Kumar, 2019) เนื่องจากพลาสติกชนิดพอลิเอทิลีนฟูราโนเอตใช้เวลาย่อยสลายเพียง 236 วัน (Emadian, Onay, & Demirel, 2017) ส่วนพลาสติกชนิดพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตใช้เวลาในการย่อยสลาย 500 ปี จึงจะย่อยสลายอย่างสมบูรณ์ตามธรรมชาติ (Arhant, Le Gall, Le Gac, & Davies, 2019; Orset, Barret, & Lemaire, 2017) การที่ขยะพลาสติกลดลงจะส่งผลดีต่อมนุษย์และยังส่งผลดีต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อม

อีกด้วย (Casabianca et al., 2019; H. Gao et al., 2019; Blettler, Abrial, Khan, Sivri, & Espinola, 2018)

จากที่กล่าวมาข้างต้นพลาสติกชนิดพอลิเอทิลีนฟูราโนเอตผลิตมาจากสารตั้งต้น กรด 2,5-ฟูแรนไดคาร์บอกซิลิก (2,5-furandicarboxylic acid, FDCA) ซึ่งกรด 2,5-ฟูแรนไดคาร์บอกซิลิกผลิตมาจากสารตั้งต้น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล (5-hydroxymethylfurfural, HMF) โดยผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลสามารถผลิตได้จากฟรักโทส (Fructose) หรือกลูโคส (Glucose) (Lolli et al., 2015) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์จากธรรมชาติ ดังนั้นพลาสติกชนิดพอลิเอทิลีนฟูราโนเอตจึงจัดเป็นพลาสติกชีวภาพ (Bioplastic)

การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลจำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) โดยตัวเร่งปฏิกิริยามีอยู่ 2 ประเภท ได้แก่ ประเภทที่หนึ่ง ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ (Homogeneous catalyst) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีสถานะเดียวกับตัวทำปฏิกิริยา เช่น โคบอลต์โบรไมด์ (Cobalt Bromide, CoBr) (Sanborn, 2017) โคบอลต์แมงกานีสโบรไมด์ (Cobalt Manganese bromide, CoMnBr) (Janka, 2016) และนิกเกิลแมงกานีสโบรไมด์ (Nickle Manganese Bromine, NiMnBr) (Huang, 2017) เป็นต้น ประเภทที่สอง ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalyst) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีสถานะต่างจากตัวทำปฏิกิริยา ซึ่งแบ่งออกเป็น 3 แบบ คือ 1) โลหะมีตระกูล (Noble metal) เป็นโลหะที่มีความเสถียรภาพทางเคมีสามารถคงสภาพความเป็นโลหะได้ยาวนาน (Chemical stability) โดยโลหะมีตระกูลที่นำมาทดสอบสำหรับปฏิกิริยาดังกล่าว เช่น แพลเลเดียมบนโพแทสเซียมฟลูออไรด์บนอะลูมินา (Pd on potassium fluoride on alumina, Pd/KF/Al_2O_3) (Siyo et al., 2014) รูทีเนียมบนถ่านกัมมันต์ (Ru on activated carbon, Ru/AC) (Kerdi et al., 2015) แพลทินัมบนเซอร์คอเนีย (Platinum on zirconia, Pt/ZrO_2) (Chen et al., 2018) ทองบนอะลูมินา (Gold on aluminum oxide, Au/Al_2O_3) (Megías-Sayago et al., 2018) และแพลเลเดียมผสมทองบนไฮโดรทัลไซท์ (Palladium and gold on hydrotalcite, Pd-Au/HT) (Xia et al., 2019) เป็นต้น 2) โลหะทรานซิชันออกไซด์ (Transition metal oxide) เป็นสารประกอบโลหะที่เกิดขึ้นจากโลหะและออกซิเจนในรูปของออกไซด์ไอออน โดยมีพลังงานไอออไนเซชันต่ำและแสดงสถานะออกซิเดชันได้หลากหลาย เช่น วาเนเดียมเพนทอกไซด์บนถ่านกัมมันต์ (Vanadium pentoxide on activated carbon, V_2O_5/AC) (Antonyraj et al., 2014) แมกนีไทต์บนแมงกานีสออกไซด์ (Magnetite on manganese oxide, Fe_3O_4/Mn_3O_4) (Liu, Zhang, Lv, Deng, & Duan, 2014) แมงกานีสเฟอร์ไรต์ (Manganese ferrite, $MnFe_2O_4$) (Gawade, Nakhate, & Yadav, 2018) แมงกานีสออกไซด์ผสมโคบอลต์ออกไซด์ (Manganese oxide and cobalt oxide,

Mn-Co-O) (Zhang, Sun, Zheng, & Zhang, 2018) และคอปเปอร์ออกไซด์บนอะลูมินา (Copper oxide on alumina, CuO/Al_2O_3) (Zhou et al., 2019) เป็นต้น 3) โลหะทรานซิชัน (Transition metal) เป็นโลหะที่มีพลังงานไอออไนเซชันต่ำและแสดงสถานะออกซิเดชันได้หลากหลาย เช่น โคบอลต์ซาเลนบนซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดเมโซ SBA-15 (Cobalt Salen on SBA-15 mesoporous silica, Co Salen/SBA-15) เหล็กซาเลนบนซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดเมโซ SBA-15 (Iron Salen on SBA-15 mesoporous silica, Fe Salen/SBA-15) ทองแดงซาเลนบนซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดเมโซ SBA-15 (Cupper Salen on SBA-15 mesoporous silica, Cu Salen/SBA-15) (Martínez-Vargas et al., 2017) เป็นต้น จากการศึกษาค้นคว้า พบว่า โลหะมีตระกูลมีความสามารถเร่งปฏิกิริยาได้สูงและให้ผลของการเกิดผลิตภัณฑ์กรด 2,5-ฟูแรนไดคาร์บอกซิลิก ได้สูงถึง 99% ตัวอย่างเช่น ทองบนไฮโดรทัลไซท์ (Gold on hydrotalcite, Au/HT) (Gupta, Nishimura, Takagaki, & Ebitani, 2011) เมื่อทำการทดสอบที่ความดันสูงกว่า 1 บรรยากาศ และโลหะมีตระกูลจะให้ผลได้ของการเกิดกรด 2,5-ฟูแรนไดคาร์บอกซิลิกได้ดีกว่าโลหะทรานซิชัน และโลหะทรานซิชันออกไซด์ แต่ทั้งนี้โลหะมีตระกูลมีราคาแพงไม่เหมาะกับการลงทุนในภาคอุตสาหกรรม

วิทยานิพนธ์นี้จึงมีความสนใจในการเลือกใช้โลหะผสม 2 ชนิด ได้แก่ แพลเลเดียม (Pd) และโลหะทรานซิชันบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ ศึกษาการทำงานร่วมกันระหว่างโลหะ 2 ชนิด ซึ่งโลหะทรานซิชันจะเลือกจากองค์ประกอบของโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ ได้แก่ แมงกานีส (Manganese, Mn) โคบอลต์ (Cobalt, Co) และนิกเกิล (Nickle, Ni) ซึ่งโลหะทั้งสามชนิดมีราคาต่ำกว่าโลหะแพลเลเดียม หากการศึกษาได้ผลดีจะสามารถช่วยลดต้นทุนการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาได้ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้จะถูกนำมาทดสอบปฏิกิริยาออกซิเดชัน เพื่อใช้ในขั้นตอนการผลิตกรด 2,5-ฟูแรนไดคาร์บอกซิลิก เพื่อหาร้อยละของการเปลี่ยนแปลง (%Conversion) ร้อยละผลได้ (%Yield) และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst stability)

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล โดยใช้โลหะแพลเลเดียมผสมโลหะทรานซิชันบนถ่านกัมมันต์
2. เปรียบเทียบความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล โดยใช้โลหะแพลเลเดียมผสมโลหะทรานซิชันบนถ่านกัมมันต์
3. เปรียบเทียบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล โดยใช้โลหะแพลเลเดียมผสมโลหะทรานซิชันบนถ่านกัมมันต์

ขอบเขตของการวิจัย

1. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธี Immobilization อนุภาคขนาดนาโน (Nano particles) โดยเตรียมโลหะแพลเลเดียม และโลหะแพลเลเดียมผสมโลหะทรานซิชันบนถ่านกัมมันต์ ได้แก่

1.1 แพลเลเดียมบนถ่านกัมมันต์ (Palladium on activated carbon, Pd/AC)

1.2 แพลเลเดียมผสมแมงกานีสบนถ่านกัมมันต์ (Palladium and manganese on activated carbon, Pd-Mn/AC)

1.3 แพลเลเดียมผสมโคบอลต์บนถ่านกัมมันต์ (Palladium and cobalt on activated carbon, Pd-Co/AC)

1.4 แพลเลเดียมผสมนิกเกิลบนถ่านกัมมันต์ (Palladium and nickel on activated carbon, Pd-Ni/AC)

หมายเหตุ เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทรานซิชันผสม ณ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของโลหะแพลเลเดียมต่อโลหะทรานซิชัน (Pd : Transition metal) เท่ากับ 75 ต่อ 25 (75 : 25) ที่ 1% โดยน้ำหนัก กับถ่านกัมมันต์ 99%โดยน้ำหนัก

2. หาสภาวะต้นแบบการทดลองโดยการทดสอบการเปลี่ยนแปลงตัวแปร ได้แก่ ชนิดของตัวทำละลาย (Solvent) ตัวออกซิไดซ์ (Oxidizing agent) ปริมาณเบส (Base) ของโซเดียมคาร์บอเนต อุณหภูมิ (Temperature) และความดัน (Pressure) ของระบบ

3. ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้สภาวะที่เหมาะสม จากข้อ 2 เพื่อทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด 4 ชนิด ณ เวลาแตกต่างกัน พร้อมวิเคราะห์ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาจากการเปลี่ยน 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ (%HMF conversion) และการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (%Selectivity) และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

4. การศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1 ศึกษาวัดค่าพื้นที่ผิวและการกระจายตัวของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยวิธีการดูดซับแก๊สไนโตรเจนทางกายภาพ (Brunauer-emmett-teller method, BET)

4.2 ศึกษาสัณฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวเป็นภาพสามมิติ และการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (Scanning electron microscope and energy dispersive X-ray spectrometer, SEM-EDX)

4.3 ศึกษาโครงสร้างผลึก รายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบภาพสองมิติในระดับนาโนเมตร โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM)

4.4 ศึกษาโครงสร้างผลึกของสารประกอบที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD)

4.5 ศึกษาชนิดและปริมาณของสารแต่ละชนิดที่ดูดกลืนแสงได้ในช่วงความยาวคลื่นที่แตกต่างกันของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเครื่องสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ชนิดยูวี-วิสิเบิล (UV-visible spectrophotometer)

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัย

1. ทราบผลการเปรียบเทียบการเกิดร้อยละผลได้ของกรด 2,5-ฟูแรนไดคาร์บอกซิลิก (%Yield of FDCA) บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลเลเดียมผสมโลหะทรานซิชัน
2. ทราบผลการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 ชนิด สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล
3. ทราบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 ชนิด เมื่อทดสอบ ณ สภาวะที่เหมาะสม

บทที่ 2
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในบทนี้รวบรวมทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับการผลิตกรด 2,5-ฟูแรนไดคาร์บอกซิลิก โดยแบ่งออกเป็นหัวข้อหลัก ๆ ได้แก่ ทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ทฤษฎี ประกอบด้วย

1. คุณสมบัติของสาร
2. ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation reaction)
3. การเร่งปฏิกิริยา (Catalysis)
4. การทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาและการวิเคราะห์สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

ทฤษฎี

1. คุณสมบัติของสาร

1.1 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล (5-Hydroxymethylfurfural, HMF) เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่จากปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (Dehydration) ของน้ำตาลบางชนิด มีลักษณะเป็นสีขาว (ในเชิงพาณิชย์จะเป็นสีเหลือง) จุดหลอมเหลวต่ำ สามารถละลายได้ทั้งในน้ำและตัวทำละลายอินทรีย์ โมเลกุลประกอบด้วยวงฟูแรนที่มีทั้งหมู่ฟังก์ชันอัลดีไฮด์และไฮดรอกซิล (Wikipedia, 2019c)

5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลสามารถเกิดขึ้นเองได้ในอาหารที่มีน้ำตาลโดยเกิดขึ้นจากความร้อนในการปรุงอาหาร ทำให้มีการมองว่า 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลเป็นสารก่อมะเร็งในร่างกายมนุษย์ แต่อย่างไรก็ตามจนถึงปัจจุบันความเป็นพิษต่อพันธุกรรมได้ผลออกมาเป็นลบ ซึ่งชี้ให้เห็นว่าไม่มีส่วนเกี่ยวข้องในการก่อมะเร็งและเป็นพิษต่อระบบสืบพันธุ์ จึงทำให้ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลถูกใช้ในอุตสาหกรรมอาหารในรูปแบบของสารเติมแต่งอาหาร เช่นเดียวกับดัชนีชี้วัดทางชีวภาพ (Biomarker) กับสารแต่งกลิ่นสำหรับผลิตภัณฑ์อาหาร และผลิตในระดับอุตสาหกรรม อีกทั้งมีความเป็นกลางทางคาร์บอน (Carbon Neutral) สำหรับการผลิตเชื้อเพลิง และสารเคมีอื่น ๆ

สูตรทางเคมี $C_6H_6O_3$

มวลโมเลกุล 126.11 กรัมต่อโมล

ลักษณะทางกายภาพ เป็นของแข็งสีขาวจุดหลอมเหลวต่ำ กลิ่นเหมือนเนยและคาราเมล

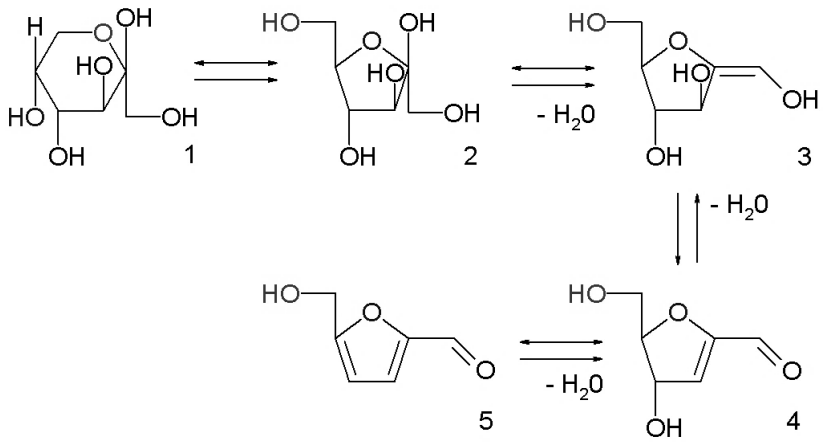
ความหนาแน่น 1.29 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

จุดหลอมเหลว 31.5 ^{O}C (PubChem, 2019c)

จุดเดือด 114 ถึง 116 ^{O}C ที่ความดัน 1 มิลลิบาร์

UV-vis (λ_{max}) 284 นาโนเมตร

1.1.1 การผลิตและปฏิกิริยา 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลมีรายงานครั้งแรก ในปี ค.ศ. 1875 โดยเป็นสารมัธยันตร์ (intermediate) ในการสร้างกรดเลวูลินิก (Levulinic acid) จากน้ำตาลและกรดซัลฟูริก (Sulfuric acid) โดยใช้น้ำตาล 6 คาร์บอน (Hexose) เช่น ฟรักโทส (Fructose) เมื่อถูกเร่งปฏิกิริยาโดยกรดจะเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันได้ผลิตภัณฑ์เป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล ดังภาพที่ 2-1 เมื่อใช้กรดไฮโดรคลอริกจะเกิดเป็น 5-คลอโรเมทิลเฟอร์ฟูรัล (5-chloromethylfurfural, CMF) แทน 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล ในขณะเดียวกันการใช้น้ำตาล 5 คาร์บอน (Pentose) ซึ่งมีลักษณะคล้างคลึงกันซึ่งทำปฏิกิริยากับสารละลายกรดจะทำให้อยู่ในรูปของเฟอร์ฟูรัล (Furfural)



ภาพที่ 2-1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของน้ำตาลฟรักโทส

ในการสังเคราะห์ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลในสารละลายกรดเลวูลินิกได้ผลผลิตที่ต่ำ โดยจะเกิดเป็นแกมมา-บิวทิโรแลกโตน (Gamma-valerolactone) เมื่อน้ำตาลไม่สามารถละลายในตัวทำละลายอื่นที่ไม่ใช่น้ำการพัฒนาให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่สูงเป็นไปได้ยากและช้า เพราะฉะนั้นในปี ค.ศ. 1920 จึงยังไม่มีการผลิตในเชิงพาณิชย์จน 90 ปีต่อมา ในปี ค.ศ. 2013 ได้มีการสร้างโรงงานผลิต 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลแห่งแรกขึ้น เทคโนโลยีการสังเคราะห์ได้ถูกพัฒนาขึ้นจำนวนมากรวมถึงการใช้ของเหลวไอออนิก (Ionic liquid) ด้วยการสกัดของเหลวด้วยของเหลว (Liquid-liquid extraction) การกลั่นแบบมีปฏิกิริยา (Reactive distillation) และการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบของแข็งที่มีคุณสมบัติเป็นกรด (Solid acid catalyst) เพื่อเอา 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลออกก่อนที่จะทำปฏิกิริยาต่อไปหรือเพื่อส่งเสริมและยับยังการสลายตัวของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล

1.1.2 การเกิดขึ้นในอาหาร 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลยังไม่ได้รับการพิสูจน์ในอาหารสด แต่จะถูกสร้างขึ้นตามธรรมชาติในอาหารที่มีน้ำตาลในระหว่างกระบวนการให้ความร้อน เช่น การทำให้แห้งหรือการปรุงอาหาร นอกเหนือจากสารที่เกี่ยวข้องกับกลิ่นและสีอื่น ๆ แล้ว 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลยังเกิดขึ้นในปฏิกิริยาเมลลาร์ด (Maillard reaction) เช่นเดียวกับในช่วงการเกิดคาราเมล ในอาหารเหล่านี้ยังถูกสร้างขึ้นอย่างช้า ๆ ระหว่างการเก็บรักษา สภาพความเป็นกรดเอื้อต่อการสร้าง 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล โดยในขนมปังปิ้งจะมีปริมาณ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลจาก 14.8 (5 นาที) เป็น 2,024.8 (60 นาที) มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม

5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลสามารถพบได้ในปริมาณต่ำในน้ำผึ้ง น้ำผลไม้ และนมยูเอชที เช่นเดียวกับในน้ำส้มสายชู แยม ผลิตภัณฑ์ที่มีแอลกอฮอล์ และขนมปังกรอบ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลเป็นตัวบ่งชี้ในการเก็บรักษาในที่ที่มีอุณหภูมิสูง ตัวอย่างเช่น น้ำผึ้งสดมี 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลน้อยกว่า 15 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ซึ่งขึ้นอยู่กับค่าพีเอช (pH) อุณหภูมิและอายุ โดยมาตรฐานอาหารกำหนดไว้ว่า น้ำผึ้งที่มี 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลน้อยกว่า 40 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม เพื่อรับประกันว่าน้ำผึ้งไม่ได้ผ่านความร้อนในระหว่างการจัดเก็บ และสำหรับน้ำผึ้งเขตร้อนต้องมี 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลต่ำกว่า 80 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม

5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลสามารถพบได้ในปริมาณสูงในกาแฟและผลไม้แห้ง โดยกาแฟคั่วมีปริมาณ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลระหว่าง 300 ถึง 2,900 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ลูกพลัมแห้งมีปริมาณ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลสูงถึง 2,200 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ในเบียร์ดำพบ 13.3 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม และผลิตภัณฑ์เบเกอรี่พบปริมาณ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลระหว่าง 4.1 ถึง 151 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม

5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลสามารถเกิดขึ้นได้ในน้ำเชื่อมข้าวโพดฟรุกโตส

พบปริมาณ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล 20 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม เพิ่มขึ้นระกว่างการเก็บรักษาหรือการให้ความร้อน จึงเป็นปัญหาสำคัญสำหรับคนเลี้ยงผึ้งชาวอเมริกัน เพราะพวกเขาใช้น้ำเชื่อมข้าวโพดฟรุกโตส เป็นแหล่งน้ำตาลเมื่อมีแหล่งน้ำหวานไม่เพียงพอที่จะเลี้ยงผึ้ง และ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลเป็นพิษต่อพวกผึ้ง ซึ่งสามารถลดปริมาณการเกิด 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลโดยการใช้โซดาแอช (Soda ash) หรือโปแตช (Potash) ได้

5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลเป็นส่วนประกอบจากธรรมชาติในอาหารที่ได้รับความร้อน แต่มักจะมีความเข้มข้นต่ำ การบริโภคอาหารที่มี 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลเป็นส่วนประกอบ จะมีปริมาณอยู่ระหว่าง 4 ถึง 30 มิลลิกรัมต่อคนต่อวัน ในขณะที่อาจจะบริโภคสูงถึง 350 มิลลิกรัม จากการดื่นเครื่องดื่มที่ทำจากลูกพลัมแห้ง

1.1.3 ชีวการแพทย์ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลช่วยยับยั้งการก่อตัวของเซลล์เม็ดเลือดแดงรูปเคียว ภายใต้รหัสการพัฒนา Aes-103 ศึกษาโดยใช้สัตว์ทดลองหนูดัดแปลงพันธุกรรมโดยให้รับประทาน 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลเข้าไป

1.2 กรด 5-ไฮดรอกซีเมทิล-2-ฟูแรนคาร์บอกซิลิก (5-Hydroxymethyl-2-Furancarboxylic acid, HMFCA) หรือเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า กรด 5-ไฮดรอกซีเมทิล-2-ฟูโรอิค (5-Hydroxymethyl-2-Furoic acid) จัดเป็นหนึ่งในสมาชิกของกรดฟูโรอิค โดยมีบทบาทเป็นเมตาโบไลต์ (Metabolite) ในปัสสาวะมนุษย์ สารกำจัดไส้เดือนฝอย (Nematicide) สารที่พบในกระบวนการเมตาโบไลต์ของแบคทีเรีย และเมตาโบไลต์ของเชื้อรา (PubChem, 2019b)

สูตรทางเคมี $C_6H_6O_4$

มวลโมเลกุล 142.11 กรัมต่อโมล

ลักษณะทางกายภาพ เป็นของแข็งสีเหลือง (ChemSpider, 2015b)

จุดหลอมเหลว 247 ^{O}C

UV-vis (λ_{max}) 254 นาโนเมตร (Chemical, 2019)

อุณหภูมิในการเก็บรักษา -20 ^{O}C (Sigma-Aldrich, 2019b)

1.3 2,5-ฟูแรนไดคาร์บอกคาร์บอกซาลดีไฮด์ (2,5-Furandicarboxaldehyde, DFF) จัดเป็นหนึ่งในสมาชิกของฟูแรนและไดแอลดีไฮด์ (Dialdehyde) (PubChem, 2019d)

สูตรทางเคมี $C_6H_4O_3$

มวลโมเลกุล 124.095 กรัมต่อโมล

จุดหลอมเหลว 110 ^{O}C (ChemSpider, 2015a)

อุณหภูมิในการเก็บรักษา -20 ^{O}C (Sigma-Aldrich, 2019a)

1.4 กรด 5-ฟอร์มิล-2-ฟูแรนคาร์บอกซิลิก (5-Formyl-2-furancarboxylic Acid, FFCA) จัดเป็นหนึ่งในสมาชิกของกรดฟูโรอิค (PubChem, 2019a)

สูตรทางเคมี $C_6H_4O_4$

มวลโมเลกุล 140.094 กรัมต่อโมล

จุดหลอมเหลว 209 ^{O}C (ChemicalBook, 2017)

อุณหภูมิในการเก็บรักษา -20 ^{O}C (ChemicalBook, 2017)

1.5 กรด 2,5-ฟูแรนไดคาร์บอกซิลิก (2,5-Furandicarboxylic acid, FDCA) เป็นสารประกอบทางเคมีอินทรีย์ที่ประกอบด้วยกรดคาร์บอกซิลิกสองกลุ่มที่ติดอยู่กับวงของฟูแรน (Furan) ซึ่งมีรายงานการค้นพบครั้งแรกว่าเป็นกรดดีไฮโดรมิวซิค (Dehydromucic acid) โดย Rudolph Fittig และ Heinzelmann ในปี ค.ศ. 1876 สามารถผลิตได้จากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างกรดไฮโดรโบรมิค (Hydrobromic acid) กับกรดมิวซิค (Mucic acid) และยังสามารถผลิตได้จากคาร์โบไฮเดรตบางชนิด จัดเป็นทรัพยากรที่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ โดยกระทรวงพลังงานของสหรัฐอเมริกา (US Department of energy) ระบุอยู่ 1 ใน 12 ลำดับความสำคัญของอุตสาหกรรมเคมี "สีเขียว" แห่งอนาคต โดยสามารถใช้ทดแทนกรดเทเรฟทาลิก (Terephthalic acid) ในการผลิตพอลิเมอร์ได้ (Wikipedia, 2018a)

สูตรทางเคมี $C_6H_4O_5$

มวลโมเลกุล 156.093 กรัมต่อโมล

จุดหลอมเหลว 342 ^{O}C

จุดเดือด 420 ^{O}C

1.6 น้ำ (Water) เป็นสารที่ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น และไม่มีรส เป็นส่วนประกอบหลักของโลกในทะเลสาบ มหาสมุทร และเป็นส่วนประกอบของสิ่งมีชีวิต มีความสำคัญต่อสิ่งมีชีวิตทุกรูปแบบ แม้ว่าจะไม่ได้ให้แคลอรี่หรือสารอาหารอินทรีย์ สูตรทางเคมี คือ H_2O ซึ่งหมายความว่าแต่ละโมเลกุลมีออกซิเจนหนึ่งอะตอมและไฮโดรเจนสองอะตอม ซึ่งเชื่อมต่อกันด้วยพันธะโควาเลนต์ ซึ่งมีสถานะของเหลวที่อุณหภูมิและความดันบรรยากาศมาตรฐาน (Wikipedia, 2019i)

น้ำถูกนำมาใช้กันอย่างแพร่หลายในปฏิกิริยาเคมีเป็นตัวทำละลายหรือตัวทำปฏิกิริยา และใช้กันน้อยโดยเป็นตัวถูกละลายหรือตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาอนินทรีย์ น้ำเป็นตัวทำละลายทั่วไปละลายสารประกอบไอออนิกจำนวนมากเช่นเดียวกับสารประกอบมีขั้วอื่น ๆ เช่น แอมโมเนีย และสารประกอบที่เกี่ยวข้องกับน้ำ ในปฏิกิริยาอินทรีย์อินทรีย์มักจะไม่ใช้เป็นตัวทำปฏิกิริยา

เพราะละลายสารตั้งต้นได้ไม่ดี และเป็นแอมโฟเทริก (Amphoteric) และนิวคลีโอไฟล์ (Nucleophile) อย่างไรก็ตามคุณสมบัติเหล่านี้บางครั้งเป็นที่ต้องการ นอกจากนี้ยังพบว่า การเร่งปฏิกิริยาของ Diels-Alder ด้วยน้ำ น้ำมีความสำคัญยิ่ง เมื่อเร็ว ๆ นี้เป็นหัวข้อของงานวิจัย น้ำที่มีออกซิเจนอิ่มตัวยิ่งยวดออกซิเจนจะเผาไหม้สารมลพิษอินทรีย์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ ไอน้ำใช้สำหรับกระบวนการบางอย่างในอุตสาหกรรมเคมี ตัวอย่างคือ การผลิตกรดอะคริลิค (Acrylic acid) จากอะโครลีน (Acrolein) โพรพิลีน (Propylene) และโพรเพน (Propane) ผลที่เป็นไปได้ของน้ำในปฏิกิริยาเหล่านี้รวมถึงปฏิกิริยาทางกายภาพ และทางเคมีของน้ำกับตัวเร่งปฏิกิริยา และปฏิกิริยาทางเคมีของน้ำกับตัวกลางปฏิกิริยา

สูตรทางเคมี H_2O

มวลโมเลกุล 18.015 กรัมต่อโมล

ลักษณะทางกายภาพ ไม่มีกลิ่น

ความหนาแน่น 0.997 กรัมต่อมิลลิลิตร ที่ 25 ^{O}C

จุดหลอมเหลว 0 ^{O}C

จุดเดือด 99.98 ^{O}C

1.7 อะซิโตไนไตรล์ (Acetonitrile) เป็นของเหลวที่ไม่มีสี เป็นไนไตรล์อินทรีย์พื้นฐาน (ไฮโดรเจนไซยาไนด์เป็นไนไตรล์ที่ง่าย แต่ไซยาไนด์ไอออนไม่ได้จัดอยู่ในประเภทออร์แกนิก) มีการผลิตส่วนใหญ่เป็นผลพลอยได้จากการผลิตอะคริโลไนไตรล์ (Acrylonitrile) มันถูกใช้เป็นตัวทำละลาย Polar aprotic ในการสังเคราะห์สารอินทรีย์ และในการทำให้บริสุทธิ์ของบิวทาไดอีน (Butadiene) (Wikipedia, 2018b)

สูตรทางเคมี CH_3CN

มวลโมเลกุล 41.053 กรัมต่อโมล

ลักษณะทางกายภาพ ไม่มีสีและกลิ่นคล้ายผลไม้

ความหนาแน่น 0.786 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

จุดหลอมเหลว -46 ^{O}C

จุดเดือด 81.3 ^{O}C

UV-vis (λ_{max}) 195 นาโนเมตร

1.7.1 การใช้งาน มีการใช้กันอย่างแพร่หลายในแบตเตอรี่เนื่องจากค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (Dielectric constant) ค่อนข้างสูง และความสามารถในการละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ด้วยเหตุผลที่คล้ายกันจึงเป็นตัวทำละลายยอดนิยมในไซคลิกโวลแทมเมตทรี (Cyclic voltammetry)

รังสียูวี (UV) สามารถส่องผ่านได้ ความหนืดต่ำ และปฏิกิริยาทางเคมีต่ำ ทำให้เป็นตัวเลือกยอดนิยมที่ใช้กับเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง

บทบาทสำคัญในฐานะตัวทำละลายที่ใช้ในการผลิตดีเอ็นเอนิวคลีโอไทด์ (DNA oligonucleotides) จากโมโนเมอร์

ทางด้านอุตสาหกรรมใช้เป็นตัวทำละลายสำหรับการผลิตยา และการถ่ายภาพ

1.7.2 ความเป็นพิษ อะซิโตไนไตรล์ มีพิษเพียงเล็กน้อยเมื่อใช้เพียงเล็กน้อย แต่สามารถเมตาบอลิซึม (metabolism) เพื่อผลิตเป็นไฮโดรเจนไซยาไนด์ (Hydrogen cyanide) ซึ่งเป็นพิษ โดยทั่วไปจะเป็นพิษช้า เนื่องจากเวลาที่ร่างกายต้องเมตาบอลิซึมอะซิโตไนไตรล์เป็นไซยาไนด์ (โดยทั่วไปประมาณ 2 ถึง 12 ชั่วโมง)

1.8 เทิร์ต-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (tert-Butyl hydroperoxide, TBHP) เป็นสารอินทรีย์เปอร์ออกไซด์ที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในกระบวนการออกซิเดชัน เช่น ปฏิกิริยา Sharpless epoxidation โดยทั่วไปแล้วเป็นสารละลายเข้มข้น 69 ถึง 70% (Wikipedia, 2019h)

สูตรทางเคมี $(CH_3)_3COOH$

มวลโมเลกุล 90.122 กรัมต่อโมล

ลักษณะทางกายภาพ ไม่มีสี

ความหนาแน่น 0.935 กรัมต่อมิลลิลิตร

จุดหลอมเหลว -3 ^{O}C

จุดเดือด 37 ^{O}C

1.9 โซเดียมคาร์บอเนต (Sodium carbonate) หรือเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า โซดาแอช (Soda ash) เป็นสารประกอบอนินทรีย์ เป็นผงสีขาว ไร้กลิ่น ละลายน้ำได้ดี เมื่อละลายน้ำจะทำให้น้ำมีความเป็นด่างสูงและให้สารละลายอัลคาไลน์ในระดับปานกลาง ในอดีตมันถูกสกัดจากขี้เถ้าของพืชที่เติบโตในดินที่อุดมด้วยโซเดียมเพราะ เถ้าถ่านของพืชที่อุดมด้วยโซเดียมเหล่านี้แตกต่างอย่างเห็นได้ชัดจากขี้เถ้าไม้ (เคยใช้ผลิตโปแตช (Potash)) ผลิตในปริมาณมากจากโซเดียมคลอไรด์และหินปูนโดยกระบวนการโซลเวย์ (Solvay process) (Wikipedia, 2019g)

สูตรทางเคมี Na_2CO_3

มวลโมเลกุล 105.989 กรัมต่อโมล

ลักษณะทางกายภาพ ไม่มีกลิ่น

ความหนาแน่น 2.54 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

จุดหลอมเหลว 851 ^{O}C

จุดเดือด 1,600 ^{O}C

1.10 แก๊สออกซิเจน (Oxygen gas) เป็นธาตุที่มีสัญลักษณ์ คือ O และเลขอะตอม (Atomic number) คือ 8 เป็นธาตุที่พบมากบนโลกและจักรวาล ออกซิเจนไม่มีความเสถียรบนโลก ตามหลักเทอร์โมไดนามิกส์ (Thermodynamics) จึงมักเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับธาตุอื่น ๆ ได้ง่าย โดยแก๊สออกซิเจนเกิดขึ้นครั้งแรกในโลกจากการสังเคราะห์ด้วยแสงของพืชและแบคทีเรีย (Bacteria) ซึ่งบรรยากาศโลกประกอบด้วยแก๊สออกซิเจนประมาณ 20.947 % (Wikipedia, 2020b)

สูตรทางเคมี O_2

มวลโมเลกุล 32 กรัมต่อโมล

ลักษณะทางกายภาพ ไม่มีสีและไม่มีกลิ่น

ความหนาแน่น 0.001429 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

จุดหลอมเหลว -218.79 ^{O}C

จุดเดือด -182.97 ^{O}C

1.11 แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen gas) เป็นธาตุที่มีสัญลักษณ์ คือ N และเลขอะตอม (Atomic number) คือ 7 จัดเป็นธาตุในกลุ่มอโลหะที่มีสถานะเป็นแก๊ส โดยไม่มีสี กลิ่น และรส โดยบรรยากาศโลกประกอบด้วยแก๊สไนโตรเจน 78% และเป็นส่วนประกอบของเนื้อเยื่อของสิ่งมีชีวิต นอกจากนี้ยังเป็นส่วนประกอบที่สำคัญ เช่น แอมโมเนีย กรดอะมิโน กรดไนตริก และสารจำพวกไซยาไนด์ เป็นต้น (Wikipedia, 2020a)

สูตรทางเคมี N_2

มวลโมเลกุล 28.014 กรัมต่อโมล

ความหนาแน่น 0.001251 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

ลักษณะทางกายภาพ ไม่มีสีและไม่มีกลิ่น

จุดหลอมเหลว -210.00 ^{O}C

จุดเดือด -195.80 ^{O}C

1.12 แพลเลเดียม (Palladium) เป็นธาตุที่มีสัญลักษณ์ คือ Pd และเลขอะตอม คือ 46 เป็นโลหะเงินสีขาวและมันวาวที่หายาก ค้นพบเมื่อปี ค.ศ. 1803 โดย วิลเลียม ไฮด์ วูลลาสตัน (William Hyde Wollaston) ซึ่งแพลเลเดียม แพลทินัม (Platinum) โรเดียม (Rhodium) รูทีเนียม (Ruthenium) อิริเดียม (Iridium) และออสเมียม (Osmium) จัดอยู่ในกลุ่มองค์ประกอบที่เรียกว่า โลหะกลุ่มแพลทินัม โดยมีคุณสมบัติทางเคมีคล้ายคลึงกัน แต่แพลเลเดียมมีจุดหลอมเหลวต่ำที่สุด และมีความหนาแน่นน้อยที่สุด (Wikipedia, 2019f)

การใช้แพลเลเดียมและทองคำในเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสามารถเปลี่ยนแก๊สอันตรายในไอเสียรถยนต์ เช่น ไฮโดรคาร์บอน คาร์บอนมอนอกไซด์ และไนโตรเจนได

ออกไซด์ ได้มากถึง 90% แพลเลเดียมยังใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ทันตกรรม ยา การทำให้ไฮโดรเจนบริสุทธิ์ การใช้งานทางด้านเคมี บำบัดน้ำใต้ดิน และเครื่องประดับ แพลเลเดียมเป็นองค์ประกอบสำคัญของเซลล์เชื่อเพลิง ซึ่งทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนและออกซิเจน เพื่อผลิตไฟฟ้า ความร้อนและน้ำ

มวลโมเลกุล 106.42 กรัมต่อโมล

ความหนาแน่น 12.023 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

จุดหลอมเหลว 1,554.9 ^{O}C

จุดเดือด 2,963 ^{O}C

ตัวเร่งปฏิกิริยา แพลเลเดียมกลายเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอเนกประสงค์ โดยสามารถเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันได้ เช่น ไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenetion) ดีไฮโดรจีเนชัน (Dehydrogenation) และแคร็กปิโตรเลียม (Petroleum cracking) แพลเลเดียมมีความสำคัญกับปฏิกิริยา Lindlar เรียกอีกอย่างว่า Lindlar's Palladium และปฏิกิริยาการยึดเกาะของคาร์บอนจำนวนมากในเคมีอินทรีย์นั้นสามารถใช้แพลเลเดียมในการเร่งปฏิกิริยาได้ เช่น ปฏิกิริยาเฮค (Heck reaction) ปฏิกิริยาสึซึกิ (Suzuki coupling) ปฏิกิริยาซูจิทรอส (Tsuji-Trost reaction) กระบวนการแวกเกอร์ (Wacker process) ปฏิกิริยาเนกิชิ (Negishi reaction) สเตลลี่คัปปลิ้ง (Stille coupling) และโซโนกะชิร่าคัปปลิ้ง (Sonogashira coupling)

แพลเลเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้า (Electrocatalyst) ที่ดีสำหรับการเกิดออกซิเดชันของแอลกอฮอล์สำหรับปฏิกิริยาเอกพันธ์ที่ใช้ร่วมกับลิแกนด์ (Ligand) เพื่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมี

ในปี ค.ศ. 2010 ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมในปฏิกิริยาอินทรีย์ได้รับการยอมรับโดยรางวัลโนเบลสาขาเคมี จากการศึกษาเมื่อปี ค.ศ. 2008 พบว่า แพลเลเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสำหรับพันธะคาร์บอนและฟลูออรีน

1.13 แมงกานีส (Manganese) เป็นธาตุที่มีสัญลักษณ์คือ Mn และเลขอะตอม คือ 25 โดยไม่พบองค์ประกอบอิสระในธรรมชาติ มักจะพบในแร่รวมกับเหล็ก แมงกานีสเป็นโลหะทรานซิชันที่มีการใช้ในอุสาหกรรมที่สำคัญโดยเฉพาะอุตสาหกรรมเหล็กกล้าไร้สนิม (Wikipedia, 2019d)

แมงกานีสฟอสเฟตใช้สำหรับป้องกันสนิมและการกัดกร่อนบนเหล็ก แมงกานีสที่แตกตัวเป็นไอออนถูกใช้ในอุตสาหกรรมเม็ดสี โดยขึ้นอยู่กับสถานการณ์ออกซิเดชันของไอออนเปอร์แมงกาเนตของโลหะแอลคาไลน์ (Alkaline) และแอลคาไลน์เอิร์ท (Alkaline earth) เป็นตัวออกซิไดซ์ที่มีประสิทธิภาพ แมงกานีสไดออกไซด์ถูกใช้เป็นวัสดุในขั้วแคโทด (ตัวรับ

อิเล็กตรอน) ในแบตเตอรี่คาร์บอนเคลือบสังกะสี (Zinc-carbon battery) และแบตเตอรี่อัลคาไลน์ (Alkaline battery)

มวลโมเลกุล 54.938 กรัมต่อโมล

ความหนาแน่น 7.21 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

จุดหลอมเหลว 1,246 ^{O}C

จุดเดือด 2,061 ^{O}C

1.14 โคบอลต์ (Cobalt) เป็นธาตุที่มีสัญลักษณ์ คือ Co และเลขอะตอม คือ 27 โดยถูกพบในเปลือกโลกในรูปแบบของอัลลอยด์ โดยเป็นโลหะแข็งสีเทาเงิน (Wikipedia, 2019a)

โคบอลต์ส่วนใหญ่จะใช้ในการผลิตของโลหะผสมแม่เหล็กที่ทนต่อการสึกหรอและมีความแข็งแรงสูง สารประกอบโคบอลต์ซิลิเกตและโคบอลต์อลูมิเนต (Cobalt (II) aluminate) ให้สีฟ้าเข้ม ใช้ทำสีแก้ว เซรามิก หมึก สี และเคลือบเงา โคบอลต์เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ ในขณะที่ไอโซโทปที่เสถียรมีเพียงค่าเดียว คือ โคบอลต์-59 (Cobalt-59) ส่วนโคบอลต์-60 (Cobalt-60) เป็นไอโซโทปรังสี (Radioisotope)ที่มีความสำคัญในเชิงพาณิชย์ โดยใช้เป็นตัวติดตามกัมมันตภาพรังสี (Radioactive tracer) และสำหรับการผลิตรังสีแกมม่าพลังงานสูง (High energy gamma rays)

มวลโมเลกุล 58.933 กรัมต่อโมล

ความหนาแน่น 8.90 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

จุดหลอมเหลว 1,495 ^{O}C

จุดเดือด 2,927 ^{O}C

ตัวเร่งปฏิกิริยา สารประกอบโคบอลต์หลายตัวเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน โคบอลต์อะซิเตท (Cobalt acetate) ใช้ในการเปลี่ยนไซลีน (Xylene) เป็นกรดเทเรฟทาลิก ซึ่งเป็นสารตั้งต้นของพอลิเมอร์พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต ตัวเร่งปฏิกิริยาทั่วไป คือ คาร์บอกซิเลต (Carboxylates) และยังถูกใช้ในสีเคลือบเงา หมึก และยังใช้เพื่อปรับปรุงการยึดเกาะระหว่างเหล็กกับยางเรเดียล (Radial) ที่ทำด้วยเหล็ก นอกจากนี้ยังใช้เป็นตัวเร่งในระบบเรซิ่นโพลีเอสเตอร์ (Polyester)

การทำไฮโดรซัลฟูริเซชันของปิโตรเลียม (Hydrodesulfurization of petroleum) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์และโมลิบดีนัม (Molybdenum) กระบวนการนี้ช่วยทำความสะอาดปิโตรเลียมจากสิ่งเจือปนพวกกำมะถัน (Sulfur) ที่ขัดขวางในกระบวนการกลั่นน้ำมันเชื้อเพลิง

1.15 นิกเกิล (Nickel) เป็นธาตุที่มีสัญลักษณ์ คือ Ni และมีเลขอะตอม คือ 28

มีลักษณะเป็นโลหะมันวาวสีเงินขาวปนสีทองเล็กน้อย นิกเกิลเป็นโลหะทรานซิชันที่มีคุณสมบัติแข็งและเหนียว นิกเกิลบริสุทธิ์ที่เป็นผงช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวซึ่งส่งผลให้การเกิดปฏิกิริยาดีขึ้น แต่การใช้นิกเกิลที่มีขนาดใหญ่จะเกิดปฏิกิริยากับอากาศภายใต้สภาวะมาตรฐานได้ช้า เนื่องจากจะมีออกไซด์เกิดขึ้นบนพื้นผิวและช่วยป้องกันการกัดกร่อน อย่างไรก็ตามนิกเกิลบริสุทธิ์สามารถพบได้ในเปลือกโลกเพียงเล็กน้อยเท่านั้น โดยปกติจะอยู่ในหินอัลตราเมฟิก (Ultramafic rock) และอุกกาบาตนิกเกิล-เหล็กขนาดใหญ่ที่ไม่ได้สัมผัสกับออกซิเจน เมื่ออยู่นอกชั้นบรรยากาศโลก (Wikipedia, 2019e)

นิกเกิลจะถูกออกซิไดซ์อย่างช้า ๆ ด้วยอากาศที่อุณหภูมิห้องและทนต่อการกัดกร่อน ในอดีตถูกนำมาใช้สำหรับการชุบเหล็ก ทองเหลือง อุปกรณ์เคมีเคลือบ และการผลิตโลหะผสมบางอย่างที่รักษาความเงาสูง เช่น เงินตราเยอรมัน ประมาณ 9% ของการผลิตนิกเกิลทั่วโลกยังคงใช้สำหรับการชุบนิกเกิลที่ทำให้ทนต่อการกัดกร่อน วัสดุที่ชุบนิกเกิลบางครั้งทำให้ผู้ใช้งานเกิดอาการแพ้นิกเกิล นิกเกิลมีการใช้กันอย่างแพร่หลายในเหรียญทำให้ราคาที่สูงขึ้นนำไปสู่การทดแทนด้วยโลหะราคาถูกในช่วงไม่กี่ปีที่ผ่านมา

มวลโมเลกุล 58.693 กรัมต่อโมล

ความหนาแน่น 8.908 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

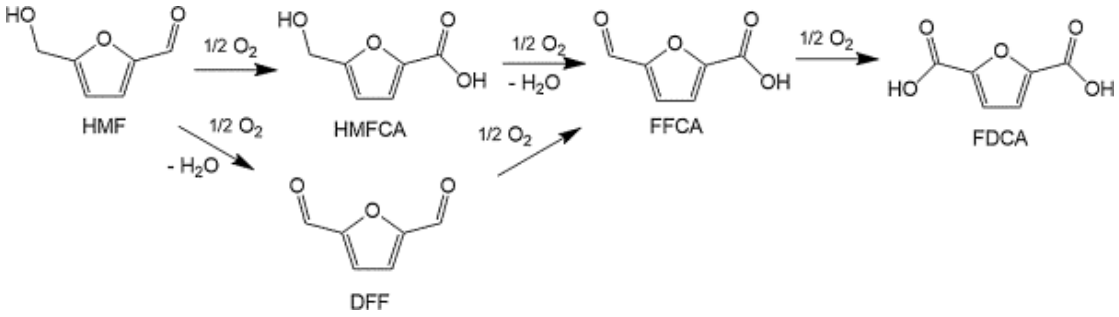
จุดหลอมเหลว 1,455 ^{O}C

จุดเดือด 2,730 ^{O}C

2. ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation Reaction)

ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation reaction) ของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล เป็นปฏิกิริยาออกซิเดชันระหว่าง HMF กับออกซิเจนหนึ่งโมเลกุลเกิดเป็น HMFCA โดยออกซิเจนหนึ่งโมเลกุลเข้าไปเกาะที่แขนของหมู่ฟังก์ชันอัลดีไฮด์ (Aldehyde) ของ HMF เกิดเป็นหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิล (Carboxyl) จากนั้น HMFCA ทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับออกซิเจนหนึ่งโมเลกุลเกิดเป็น FFCA โดยออกซิเจนหนึ่งโมเลกุลเข้าไปเกาะที่แขนของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล (Hydroxyl) เกิดเป็นน้ำแล้วหลุดออกมาของ HMFCA จึงเกิดเป็นหมู่ฟังก์ชันอัลดีไฮด์ ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันระหว่าง HMF กับออกซิเจนหนึ่งโมเลกุลแล้วยังเกิดเป็น DFF โดยออกซิเจนหนึ่งโมเลกุลไปเกาะที่แขนของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลเกิดเป็นน้ำแล้วหลุดออกมาของ HMF จึงเกิดเป็นหมู่ฟังก์ชันอัลดีไฮด์ จากนั้น DFF ทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับออกซิเจนหนึ่งโมเลกุลเกิดเป็น FFCA โดยออกซิเจนหนึ่งโมเลกุลเข้าไปเกาะที่แขนของฟังก์ชันอัลดีไฮด์ของ DFF เกิดเป็นหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิล จากนั้น FFCA ทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับออกซิเจนหนึ่งโมเลกุลเกิดเป็น FDCA

โดยออกซิเจนหนึ่งโมเลกุลเข้าไปเกาะที่แขนของหมู่ฟังก์ชันอัลดีไฮด์ของ DFF เกิดเป็นหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิล โดย FDCA นั้น มีวงของฟูแรนอยู่ตรงกลางและตำแหน่งที่ 2 และ 5 มีหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลมาเกาะ จึงเป็นที่มาของชื่อ กรด 2,5-ฟูแรนไดคาร์บอกซิลิก ดังภาพที่ 2-2 (Lolli et al., 2015)



ภาพที่ 2-2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ HMF เป็น FDCA

3. ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)

3.1 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา จะแบ่งตามการเปรียบเทียบสถานะของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์กับตัวเร่งปฏิกิริยา แบ่งออกเป็น 2 ประเภท (ฐิติพรรณ ฉิมสุข, 2558) คือ

3.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ (Homogeneous catalysts) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะเช่นเดียวกับสารที่ทำปฏิกิริยา ไม่ว่าจะเป็นแก๊สหรือของเหลว ข้อดีคือ ตัวเร่งปฏิกิริยา .เอกพันธุ์ส่วนใหญ่จะมีตำแหน่งสำหรับการเร่งปฏิกิริยาที่ชัดเจน ทำให้ง่ายต่อการศึกษา แต่มีข้อเสียตรงที่สลายตัวได้ง่ายหรือเสียสภาพในสภาวะที่ใช้ความดันและความร้อนสูง

3.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalyst) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะแตกต่างจากสารที่ทำปฏิกิริยา อาทิเช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะเป็นของแข็ง สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์มีสถานะเป็นของเหลวหรือแก๊ส ข้อดีคือ สามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ได้ง่าย สามารถใช้ได้ทั้งที่มีความดันและอุณหภูมิสูง อีกทั้งตัวเร่งปฏิกิริยามีอายุการใช้งานที่ยาวนาน

3.2 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยามีองค์ประกอบอยู่ด้วยกัน 2 ส่วน คือ องค์ประกอบว่องไว (Active component) เพื่อทำให้สามารถเร่งปฏิกิริยาและควบคุมปฏิกิริยา และตัวรองรับ (Support) หรือตัวพา (Carrier) ตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิดอาจมีองค์ประกอบที่เป็นตัวช่วยส่งเสริมให้เกิดปฏิกิริยาที่ดีกว่าเดิม เรียกว่า โปรโมเตอร์ (Promoter) โดยส่วนใหญ่จะใส่ลงไป

ในปริมาณเพียงเล็กน้อย ๆ เพื่อปรับเปลี่ยนสมบัติทางเคมีหรือทางกายภาพของสารว่องไวหรือตัวรองรับได้ ซึ่งอาจจะเพิ่มกัมมันตภาพ (Activity) กับสัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา (Selectivity) และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ (การะเกด เทศศรี, 2556)

3.2.1 องค์ประกอบกัมมันต์ (Active component) เป็นส่วนที่ช่วยให้เกิดปฏิกิริยา ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่มักใช้โลหะ เนื่องจากสามารถเตรียมและวิเคราะห์ลักษณะได้ง่าย โลหะส่วนใหญ่เป็นโลหะในกลุ่มของทรานซิชัน เช่น คอปเปอร์ นิกเกิล และโคบอลต์

3.2.2 ตัวรองรับหรือตัวพา (Support) คุณสมบัติที่สำคัญที่สุดของตัวรองรับหรือตัวพา คือ การมีพื้นที่ผิวสูง สำหรับการดูดซับของสารกัมมันต์ แม้ว่าในบางครั้งอาจมีส่วนช่วยในการเร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาด้วย โดยทั่วไปตัวรองรับที่ใช้สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีคุณสมบัติดังต่อไปนี้

3.2.2.1 ต้องเฉื่อยต่อปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการ

3.2.2.2 ต้องมีความแข็งแรงเชิงกลสูง เช่น อาจจะทนต่อการบีบอัด (Compression) หรือทนต่อการเป็นรอย (Attrition)

3.2.2.3 ต้องมีความเสถียรภาพในสภาวะต่าง ๆ ได้ดี โดยในระหว่างการทำปฏิกิริยาของสารและเพื่อการนำกลับมาใช้ใหม่

3.2.2.4 ต้องมีความพรุนและมีพื้นที่ผิวสูง แต่ต้องขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์ของการใช้งานด้วย การที่มีขนาดของรูพรุนที่พอเหมาะรวมถึงความพรุนรวม การมีพื้นที่ผิวที่สูงแสดงถึงการมีรูพรุนขนาดเล็กจำนวนมาก ซึ่งอาจจะเล็กเกินกว่าขนาดของสารกัมมันต์และสารที่จะให้เกิดปฏิกิริยาอาจจะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ไม่ดี

3.2.2.5 ราคาถูก เป็นปัจจัยที่สำคัญทางด้านเศรษฐศาสตร์ ช่วยลดต้นทุนในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2.2.6 ช่วยในการกระจายตัวขององค์ประกอบกัมมันต์ ทำให้สารกัมมันต์ไม่รวมตัวกันเป็นก้อน สามารถสัมผัสกับสารตั้งต้นได้เป็นอย่างดี

4. การทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาและการวิเคราะห์สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์

4.1 โครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (High-performance liquid chromatography, HPLC) ก่อนหน้านี้ HPLC ย่อมาจาก High-pressure liquid chromatography เป็นเทคนิคในการวิเคราะห์ทางเคมีที่ใช้ในการแยกแยะ ระบุ และหาปริมาณส่วนประกอบในสารผสมตัวอย่าง โดยอาศัยปั๊มเพื่อดูดตัวทำละลายเพื่อทำให้เกิดความดันผ่านตัวอย่างสารที่ต้องการวิเคราะห์ในคอลัมน์ที่เต็มไปด้วยวัสดุดูดซับที่เป็นของแข็ง โดยในสารประกอบในตัวอย่างจะมี

ปฏิสัมพันธ์กับวัสดุดูดซับต่างกันเล็กน้อย ทำให้สารประกอบชนิดต่าง ๆ เกิดการเคลื่อนที่ที่แตกต่างกัน และนำไปสู่การแยกส่วนประกอบของสารเมื่อสารไหลออกจากคอลัมน์ (Wikipedia, 2019b)

โครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูงถูกนำมาใช้สำหรับผลิต เช่น ในระหว่างกระบวนการผลิตผลิตภัณฑ์ยาและผลิตภัณฑ์ทางชีวภาพ ทางกฎหมาย เช่น การตรวจหายาเพิ่มประสิทธิภาพในปัสสาวะ ทางการวิจัย เช่น การแยกส่วนประกอบของตัวอย่างชีวภาพที่ซับซ้อนหรือสารเคมีสังเคราะห์ที่คล้ายกันออกจากกัน และทางการแพทย์ เช่น การตรวจระดับวิตามินดีในเลือด

โครมาโทกราฟี (Chromatography) สามารถอธิบายเป็นกระบวนการถ่ายโอนมวลที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูงอาศัยปั๊มที่จะผ่านของเหลวที่มีความดันผ่านสารตัวอย่างในคอลัมน์ที่เต็มไปด้วยตัวดูดซับ ซึ่งนำไปสู่การแยกส่วนประกอบตัวอย่าง ส่วนประกอบที่ใช้งานของคอลัมน์ ซึ่งเป็นตัวดูดซับมักจะเป็นวัสดุที่ทำจากอนุภาคของแข็ง เช่น ซิลิก้าโพลีเมอร์และอื่น ๆ ขนาด 2 ถึง 50 ไมโครเมตร ส่วนประกอบของสารตัวอย่างจะถูกแยกออกจากกัน เนื่องจากปฏิสัมพันธ์จากมุมของอนุภาคดูดซับที่แตกต่างกัน โดยทั่วไปของเหลวที่ใช้เป็นส่วนผสมของตัวทำละลาย เช่น น้ำ อะซิโตไนไตรล์ หรือ เมทานอล เรียกว่า เฟสเคลื่อนที่ (Mobile phase) องค์ประกอบและอุณหภูมิมีบทบาทสำคัญในกระบวนการแยก โดยมีอิทธิพลต่อปฏิสัมพันธ์ที่เกิดขึ้นระหว่างส่วนประกอบของสารตัวอย่างและตัวดูดซับ ปฏิกิริยาเหล่านี้มีอยู่ตามธรรมชาติ เช่น ไฮโดรโฟบิก (Hydrophobic) แรงดึงดูดระหว่างขั้ว (Dipole-dipole) และไอออนิก (Ionic) ซึ่งมักจะเป็นการรวมกัน

โครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูงนั้นแตกต่างจากโครมาโทกราฟีที่นิยมใช้กันทั่วไป (ความดันต่ำ) เนื่องจากแรงใช้แรงดันที่สูงกว่ามาก ประมาณ 50 ถึง 350 บาร์ ในขณะที่โครมาโทกราฟีของเหลวแบบธรรมดา โดยทั่วไปจะอาศัยแรงโน้มถ่วงนำเฟสเคลื่อนผ่านคอลัมน์ โดยตัวอย่างมีอนุภาคขนาดเล็กจะนำมาวิเคราะห์โดยใช้โครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง ขนาดของคอลัมน์ทั่วไปจะมีเส้นผ่านศูนย์กลางตั้งแต่ 2.1 ถึง 4.6 มิลลิเมตร และความยาวตั้งแต่ 30 ถึง 250 มิลลิเมตร ภายในคอลัมน์โครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูงทำด้วยอนุภาคดูดซับขนาดเล็กประมาณ 2 ถึง 50 ไมโครเมตร (ขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ย) สิ่งนี้ทำให้โครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูงมีสมรรถนะการแยกสารประกอบตัวอย่างได้ดีกว่าเทคนิคโครมาโทกราฟีที่นิยมใช้กันทั่วไป

เครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูงนั้นประกอบไปด้วย ดีแก๊สเซอร์ (Degasser) แซมเปอร์ (Sampler) ปั๊ม (Pump) และตัวตรวจวัด (Detector) โดยแซมเปอร์ผสมตัวอย่างลงในสายเฟสเคลื่อนที่ในคอลัมน์ ปั๊มกำหนดอัตราการไหลและส่วนประกอบของสารในเฟส

เคลื่อนผ่านคอลัมน์ ตัวตรวจวัดสัญญาณตามสัดส่วนของปริมาณสารตัวอย่างที่ปรากฏจากคอลัมน์ ดังนั้นจึงสามารถวิเคราะห์เชิงปริมาณของส่วนประกอบตัวอย่างได้ ไมโครโปรเซสเซอร์ดิจิทัล และซอฟแวร์ควบคุมเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง และให้ผลการวิเคราะห์ข้อมูล ปั๊มเชิงกลบางรุ่นในเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูงสามารถผสมตัวทำละลายหลายตัว เข้าด้วยกันในอัตราส่วนที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลา ทำให้เกิดการไล่องค์ประกอบของเฟสเคลื่อนที่ เครื่องตรวจจับที่มีการใช้งานโดยทั่วไป เช่น UV/VIS (Ultraviolet–visible) โฟโตไดโออาร์เรย์ (Photodiode array, PDA) หรือเป็นพื้นฐานของแมสสเปกโตรเมทรี (Mass spectrometry) เครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูงส่วนใหญ่มีเตาให้ความร้อนแก่คอลัมน์เพื่อช่วย ในการแยกสารตัวอย่าง

4.1.1 การทำงาน ตัวอย่างผสมที่ใช้แยกและวิเคราะห์จะถูกใช้ในปริมาณน้อย โดยทั่วไปคือ ไมโครลิตร ลงในสายของเฟสเคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์ ส่วนประกอบของสารตัวอย่าง เคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์ที่ความเร็วต่างกัน ซึ่งเป็นฟังก์ชันทางกายภาพเฉพาะกับตัวดูดซับ เรียกว่า เฟส คงที่ (Stationary phase) ความเร็วของแต่ละองค์ประกอบขึ้นอยู่กับลักษณะทางเคมีกับลักษณะของ เฟสคงที่ (คอลัมน์) และองค์ประกอบของเฟสเคลื่อนที่ เวลาที่ใช้ในการวิเคราะห์ออกมาโดยเฉพาะ เรียกว่า รีเทนชันไทม์ (Retention time) โดยรีเทนชันไทม์สามารถวัดได้ภายใต้เงื่อนไขเฉพาะเป็น ลักษณะเฉพาะของการวิเคราะห์ที่กำหนด

คอลัมน์มีหลายประเภทให้เลือก โดยตัวดูดซับมีขนาดที่แตกต่างกัน และในธรรมชาติของพื้นผิว เรียกว่า เคมีพื้นผิว การใช้อนุภาคที่มีขนาดเล็กลงบรรจุในคอลัมน์ จะต้องใช้ความดันในการทำงานที่สูงขึ้น และโดยทั่วไปจะปรับปรุงความละเอียด ของโครมาโทกราฟี เช่น ระดับการแยกระหว่างการวิเคราะห์ต่อเนื่องที่เกิดขึ้นจากคอลัมน์ อนุภาค ดูดซับอาจไฮโดรโฟบิกหรือมีขั้วในธรรมชาติ

โดยทั่วไปเฟสเคลื่อนที่มักจะมีการผสมน้ำกับตัวทำละลายสารอินทรีย์ต่าง ๆ ที่พบ บ่อยที่สุด คือ อะซิโตไนไตรล์และเมทานอล เทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูงบางตัว ใช้เฟสเคลื่อนที่ที่ปราศจากน้ำ ส่วนประกอบของน้ำในเฟสเคลื่อนที่บางครั้งอาจจะมีกรด เช่น กรด ฟอร์มิก (Formic acid) กรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid) หรือ ไตรฟลออโรอะซิติก (Trifluoroacetic acid) หรือเกลือ เพื่อช่วยในการแยกสารประกอบตัวอย่าง โดยองค์ประกอบของ เฟสเคลื่อนที่อาจถูกใช้คงที่ ("Isocratic elution mode") หรือเปลี่ยนแปลง ("Gradient elution mode") ในระหว่างการวิเคราะห์โครมาโทกราฟี โดยทั่วไปโหมด Isocratic elution จะมีประสิทธิภาพในการ แยกส่วนประกอบตัวอย่างที่แตกต่างกันมากในความสัมพันธ์ของเฟสคงที่ ส่วนโหมด Gradient elution องค์ประกอบของเฟสเคลื่อนที่แตกต่างกันไปตามปกติตั้งแต่

ความแข็งแรงในการยึดเกาะต่ำถึงสูง ความแข็งแรงในการยึดเกาะของเฟสเคลื่อนที่นั้นสะท้อนถึงรีเทนชันไทม์ในการวิเคราะห์ด้วย โดยที่มีความแข็งแรงสูงทำให้เกิดการชะล้างอย่างรวดเร็ว (รีเทนชันไทม์สั้น) โปรไฟล์เกรเดียนทั่วไป (Typical gradient) ในโครมาโทกราฟีกลับด้านอาจเริ่มต้นที่ 5% ของอะซิโตไนไตรล์ (ในน้ำหรือบัฟเฟอร์น้ำ) และความคืบหน้าเชิงเส้นที่ 95% ของอะซิโตไนไตรล์ ในช่วงเวลา 5 ถึง 25 นาที ช่วงเวลาขององค์ประกอบเฟสเคลื่อนที่คงที่ตามเกรเดียน ตัวอย่างเช่น องค์ประกอบเฟสเคลื่อนที่อาจคงที่ที่ 5%ของอะซิโตไนไตรล์ เป็นเวลา 1 ถึง 3 นาที ตามด้วยการเปลี่ยนแปลงเชิงเส้นขึ้นมาที่ 95% ของอะซิโตไนไตรล์

องค์ประกอบของเฟสเคลื่อนที่ เรียกอีกอย่างว่า อีลูท (Eluent) ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของปฏิสัมพันธ์ระหว่างองค์ประกอบของตัวอย่าง (Analytes) และเฟสคงที่ เช่น การปฏิสัมพันธ์กับไฮโดรโฟบิกในเฟสย้อนกลับของโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูงขึ้นอยู่กับความสัมพันธ์ของเฟสคงที่ และเฟสเคลื่อนที่จะนำมาวิเคราะห์แบบแบ่งส่วนระหว่างสองกระบวนการในระหว่างกระบวนการแยกที่เกิดขึ้นในคอลัมน์ กระบวนการแบ่งส่วนนี้คล้ายกับที่เกิดขึ้นระหว่างการแยกระหว่างของเหลวกับของเหลว แต่เป็นแบบต่อเนื่องไม่ใช้ขั้นตอนที่ดีนัก สำหรับตัวอย่างนี้ การใช้น้ำหรืออะซิโตไนไตรล์ เป็นส่วนประกอบจะช่วยชะล้าง (หลุดออกจากคอลัมน์) เมื่อเฟสเคลื่อนที่ใช้ความเข้มข้นของอะซิโตไนไตรล์ เช่น ในเฟสเคลื่อนที่มีความแข็งแรงสูงขึ้น

ทางเลือกขององค์ประกอบเฟสเคลื่อนที่ที่เติมสารเติมแต่ง เช่น เกลือหรือกรด และเงื่อนไขของเกรเดียนขึ้นอยู่กับลักษณะของคอลัมน์และส่วนประกอบตัวอย่าง บ่อยครั้งที่จะต้องทดลองใช้งานกับตัวอย่างเพื่อค้นหาวิธีการแยกที่ดีที่สุด

4.1.2 พารามิเตอร์ที่มีผลต่อการทำงานของโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง

4.1.2.1 เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน (Internal diameter, ID) ของคอลัมน์โครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง เป็นพารามิเตอร์ที่สำคัญที่มีผลต่อความไวในการตรวจจับและการเลือกแยกในเกรเดียนอีลูชัน นอกจากนี้ยังกำหนดปริมาณของสารที่ต้องการวิเคราะห์ที่สามารถโหลดลงในคอลัมน์ได้ มักจะเห็นคอลัมน์ขนาดใหญ่ในงานอุตสาหกรรม เช่น การทำให้บริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์ยา เพื่อใช้ในภายหลัง เส้นผ่านศูนย์กลางของคอลัมน์ต่ำมีการปรับปรุงความไว และลดปริมาณการใช้ตัวทำละลาย

เส้นผ่านศูนย์กลางของคอลัมน์ที่ใหญ่กว่า 10 มิลลิเมตร ใช้ในความบริสุทธิ์ของสารที่ไม่เสถียร เนื่องจากกำลังการผลิตขนาดใหญ่

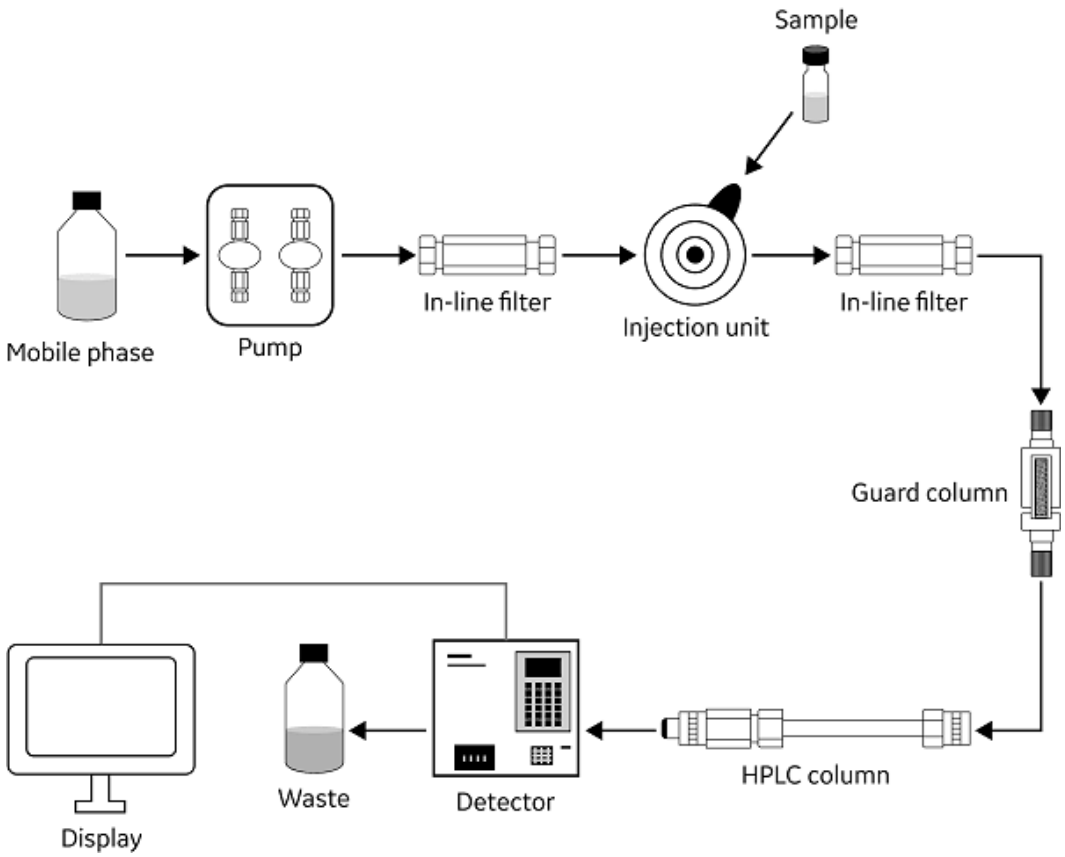
คอลัมน์เชิงวิเคราะห์ขนาด 4.6 มิลลิเมตร เป็นคอลัมน์ที่พบมากที่สุดถึงแม้ว่าคอลัมน์ขนาดเล็กจะได้รับความนิยมอย่างรวดเร็ว ซึ่งจะถูกใช้ในการวิเคราะห์เชิงปริมาณ

ของตัวอย่าง และมักจะใช้เครื่องตรวจจับการดูดกลืนแสง (UV-VIS)

คอลัมน์แบบแคบ 1 ถึง 2 มิลลิเมตร ใช้สำหรับการใช้งานเมื่อต้องการความไวมากขึ้นด้วยเครื่องตรวจจับ UV-VIS แบบพิเศษ การตรวจจับด้วยการเรืองแสง หรือวิธีการตรวจจับอื่น เช่น ลิควิดโครมาโทกราฟ-แมสสเปกโทรมิเตอร์ (Liquid chromatography-mass spectrometry)

คอลัมน์ฝอย ต่ำกว่า 0.3 มิลลิเมตร ถูกนำมาใช้และตรวจจับเหมือนลิควิดโครมาโทกราฟ-แมสสเปกโทรมิเตอร์ และจะใช้ซิลิกาในท่อสแตนเลสที่ใช้ในคอลัมน์ขนาดใหญ่ ขนาดอนุภาค (Particle size) โครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูงส่วนใหญ่จะดำเนินการกับเฟสคงที่ ซึ่งอยู่ด้านนอกของอนุภาคซิลิกาทรงกลมขนาดเล็ก อนุภาคเหล่านี้มีหลายขนาดโดยมีขนาด 5 ไมโครเมตร เป็นเม็ดที่พบมากที่สุด โดยทั่วไปแล้วอนุภาคที่มีขนาดเล็กจะให้พื้นที่ผิวมากขึ้นและมีการแยกได้ดีขึ้น แต่ความดันที่ต้องการสำหรับความเร็วเชิงเส้นที่เหมาะสมจะเพิ่มขึ้นโดยการผกผันของเส้นผ่านศูนย์กลางอนุภาคกำลังสอง

ซึ่งหมายความว่า การเปลี่ยนเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่กว่าครึ่ง ทำให้ขนาดของคอลัมน์เท่ากันจะเพิ่มประสิทธิภาพเป็นสองเท่าแต่จะเพิ่มแรงดัน อนุภาคขนาดใหญ่จะถูกใช้ในการเตรียม โครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูงเส้นผ่านศูนย์กลางคอลัมน์ตั้งแต่ 5 ถึงมากกว่า 30 เซนติเมตร และสำหรับการใช้งานที่ไม่ใช่โครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง เช่น การสกัดแบบเฟสของแข็ง (Solid-phase extraction) ดังภาพที่ 2-3 (Scientific, 2020)



ภาพที่ 2-3 ส่วนประกอบของเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง

4.1.2.2 ขนาดรูพรุน (Pore size) เฟสคงที่ส่วนมากมีรูพรุนเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิว รูพรุนขนาดเล็กให้พื้นที่ผิวที่มากขึ้น ในขณะที่ขนาดรูพรุนใหญ่กว่ามีจลนพลศาสตร์ที่ดีกว่า โดยเฉพาะอย่างยิ่งสำหรับการวิเคราะห์ขนาดใหญ่ ตัวอย่างเช่น โปรตีนที่มีขนาดเล็กกว่ารูพรุนเพียงเล็กน้อยอาจเข้าสู่รูพรุนได้ แต่ไม่สามารถออกมาได้ง่าย

4.1.2.3 ปั๊มแรงดัน (Pump pressure) มีความสามารถในการรับแรงดันแตกต่างกันไป แต่ประสิทธิภาพนั้นถูกวัดจากความสามารถในการให้อัตราการไหลที่สม่ำเสมอและทำซ้ำได้ ความดันอาจสูงถึง 60 เมกะพาสคาล (6,000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว) หรือประมาณ 600 บรรยากาศ ระบบโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง ที่ทันสมัยได้รับการปรับปรุงให้สามารถทำงานที่แรงกดดันสูงขึ้นมาก และสามารถใช้ขนาดอนุภาคที่เล็กกว่ามากในคอลัมน์ น้อยกว่า 2 ไมโครเมตร

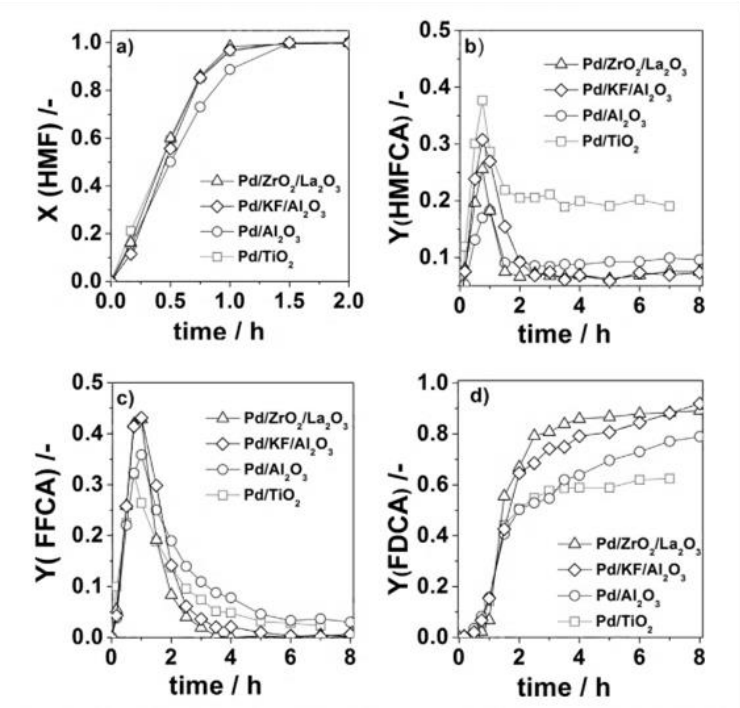
4.1.2.4 เครื่องตรวจจับ (Detector) ของโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง แบ่งออกเป็นสองประเภทหลัก คือ แบบสากลหรือแบบเลือก เครื่องตรวจจับทั่วไปมักจะวัด

คุณสมบัติได้หลากหลาย เช่น ดัชนีการหักเห โดยการวัดความแตกต่างของคุณสมบัติทางกายภาพระหว่างเฟสเคลื่อนที่ และเฟสเคลื่อนที่ด้วยตัวถูกละลายในขณะที่เครื่องตรวจจับแบบเลือกจะวัดคุณสมบัติตัวละลาย เช่น การดูดกลืน UV-VIS คุณสมบัติทางกายภาพ หรือทางเคมีของตัวถูกละลาย มักใช้เครื่องตรวจจับการดูดกลืนรังสี UV-VIS แต่สามารถใช้เครื่องตรวจจับโครมาโทกราฟีอื่น ๆ ได้หลากหลาย เครื่องตรวจจับสากลที่เสริมการตรวจจับการดูดกลืนแสง UV-VIS เป็นเครื่องตรวจจับที่ใช้กันทั่วไป ได้แก่ เครื่องตรวจจับดัชนีการหักเหแสง ซึ่งให้การอ่านโดยการวัดการเปลี่ยนแปลงในดัชนีการหักเหของน้ำทิ้ง เมื่อเคลื่อนที่ผ่านเซลล์ ในบางกรณีจะใช้เครื่องตรวจจับหลายตัว เช่น UV-VIS กับเครื่องแมสสเปกโทรมิเตอร์

4.1.2.5 Autosampler ตัวอย่างจำนวนมากสามารถถูกฉีดเข้าสู่ระบบโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูงโดยอัตโนมัติ โดยใช้ HPLC autosamplers นอกจากนี้ HPLC autosamplers มีปริมาณการฉีดและเทคนิคที่เหมือนกันสำหรับการฉีดแต่ละครั้ง ดังนั้นจะให้ความแม่นยำมากในปริมาณการฉีดโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

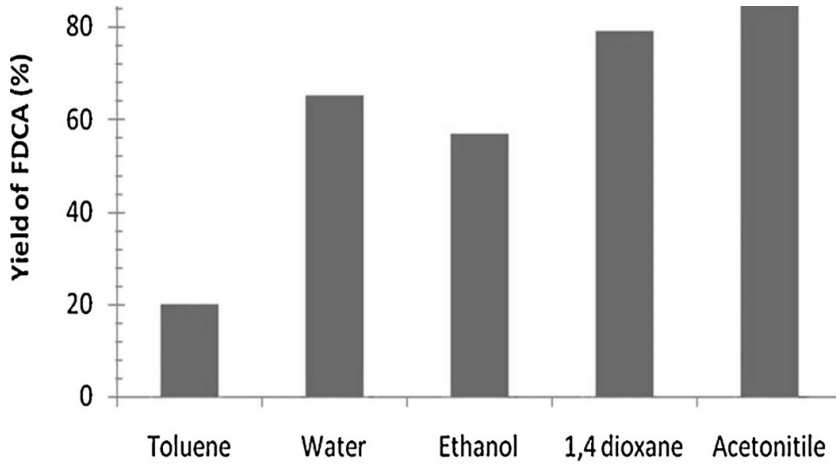
1. Influence of support on the aerobic oxidation of HMF into FDCA over preformed Pd nanoparticle based materials (Siyo et al., 2014) การเตรียมและการประเมินตัวเร่งปฏิกิริยาแบบอนุภาคขนาดนาโน โดยใช้พอลิไวนิลไพโรลิโดน (Polyvinylpyrrolidone, PVP) อนุภาคของแพลเลเดียมมีขนาดเฉลี่ย 1.8 นาโนเมตร ซึ่งถูกสังเคราะห์ในเอทิลีนไกลคอล โดยเลือกใช้วัสดุรองรับที่แตกต่างกัน TiO_2 Al_2O_3 KF/Al_2O_3 และ ZrO_2/La_2O_3 ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ถูกนำไปใช้ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบแอโรบิกของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลเป็นกรด 2,5-ฟูแรนดิคาร์บอกซิลิกในตัวทำละลายน้ำ ที่สภาวะความดันบรรยากาศของออกซิเจนและอุณหภูมิ 90 ^{O}C และเปรียบเทียบกับประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและความเสถียร ซึ่งปรากฏว่า ได้ร้อยละผลได้ 90% สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา $Pd/ZrO_2/La_2O_3$ ซึ่งนอกจากนี้ยังแสดงถึงประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาที่ค่อนข้างเสถียรเมื่อนำกลับมาใช้ซ้ำ ดังภาพที่ 2-4



<u>หมายเหตุ</u>: สภาวะ HMF 0.4 มิลลิโมล น้ำ 20 มิลลิลิตร แก๊สออกซิเจน 35 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิ 363 เคลวิน

ภาพที่ 2-4 การเปลี่ยนแปลงไปของ HMF (a) และร้อยละผลได้ของสารผลิตภัณฑ์ (b-d)

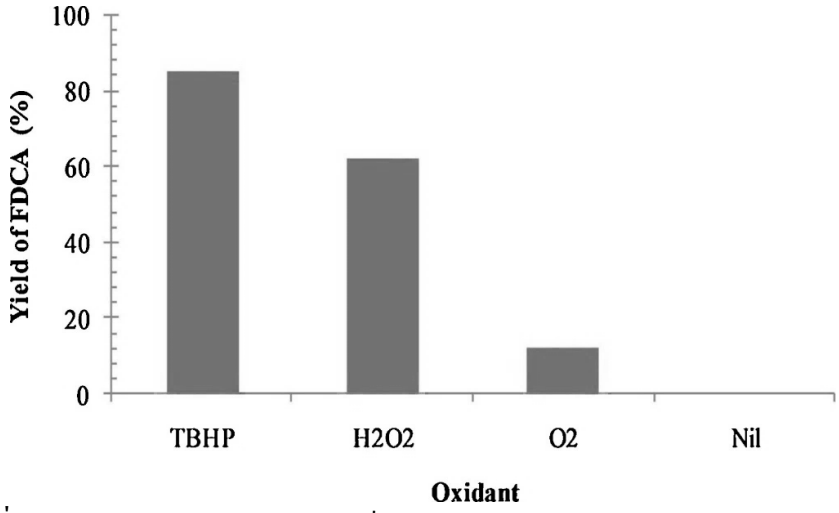
2. Selective synthesis of 2, 5-furandicarboxylic acid by oxidation of 5-hydroxymethylfurfural over $MnFe_2O_4$ catalyst (Gawade et al., 2018) ตัวทำละลายหลายชนิด เช่น โทลูอีน (Toluene) 1,4-ไดออกเซน (1,4 dioxane) อะซิโตไนไตรล์, เอทานอล และน้ำ ถูกใช้เป็นตัวทำละลายในเฟสของเหลวของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล ดังภาพที่ 2-5 ผลลัพธ์แสดงให้เห็นว่าตัวทำละลาย Polar aprotic เช่น 1,4-ไดออกเซน และอะซิโตไนไตรล์นั้นดีกว่าตัวทำละลาย Polar protic เช่น น้ำและเอทานอล ความสามารถในการละลายของกรด 2,5-ฟูแรนดิคาร์บอกซิลิกในตัวทำละลายที่ใช้ในปฏิกิริยาเป็นสิ่งสำคัญ พบว่า การละลายที่ไม่มีขั้ว เช่น โทลูอีน ให้ร้อยละผลได้ของกรด 2,5-ฟูแรนดิคาร์บอกซิลิกไม่ดีมากนัก ดังนั้นสำหรับปฏิกิริยานี้ จึงเหมาะสมกับตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ ดังนั้นจึงใช้สำหรับการทำปฏิกิริยาต่อไป



<u>หมายเหตุ</u>: ที่สภาวะ HMF 1 มิลลิโมล ความเร็วในการกวน 1,000 รอบต่อนาที,ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.015 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร TBHP 9 มิลลิโมล อุณหภูมิ 100 ^{O}C ปริมาตรรวม 20 มิลลิลิตร ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 300 นาที ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ $MnFe_2O_4$

ภาพที่ 2-5 ผลกระทบของตัวทำละลายที่มีผลต่อการเกิด FDCA

อัตราส่วนโมลของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลต่อเทิร์ต-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Tert-butyl hydroperoxide) เปลี่ยนแปลงในช่วง 1 : 5 ถึง 1 : 11 โมล ดังภาพที่ 2-6 พบว่า เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเทิร์ต-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ อัตราการเกิดสารผลิตภัณฑ์กรด 2,5-ฟูแรนดิคาร์บอกซิลิกเพิ่มขึ้น สาเหตุหลักมาจากการสร้างออกซิเจนที่เพิ่มมากขึ้น สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันในการเพิ่มความเข้มข้นของกรดเทิร์ต-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ซึ่งจะช่วยในการออกซิเดชันของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลเป็นกรด 2,5-ฟูแรนดิคาร์บอกซิลิกนั้นหลังจากอัตราส่วน 1 : 9 โมล ไม่มีส่วนช่วยในการเกิดกรด 2,5-ฟูแรนดิคาร์บอกซิลิกที่เพิ่มขึ้น ดังภาพที่ 2-6



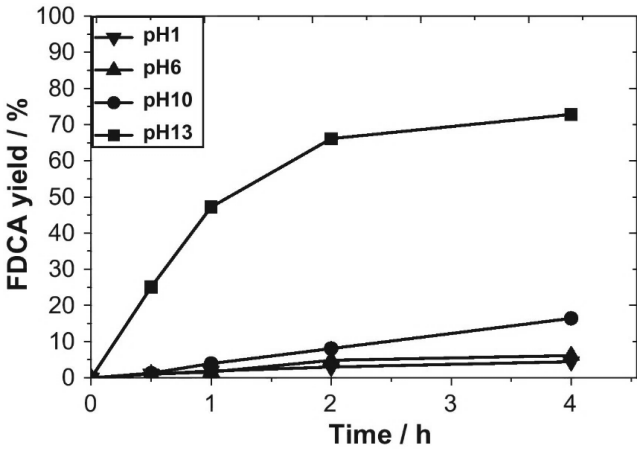
<u>หมายเหตุ</u>: ที่สภาวะ HMF 1 มิลลิโมล ความเร็วในการกวน 1,000 รอบต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.015 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ตัวออกซิไดซ์ 9 มิลลิโมล อุณหภูมิ 100 ^{O}C ปริมาตรรวม 20 มิลลิลิตร ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 300 นาที ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ $MnFe_2O_4$

ภาพที่ 2-6 ผลกระทบของตัวออกซิไดซ์ที่มีผลต่อการเกิด FDCA

3. Oxidation of biomass derived 5-hydroxymethylfurfural using heterogeneous and electrochemical catalysis (Vuyyuru & Strasser, 2012) ผลของค่าพีเอชต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลได้ดำเนินการภายใต้สภาวะที่ใกล้เคียงกันที่พีเอช 1 (0.2 โมลาร์ ของซัลฟิวริก) พีเอช 6 (น้ำ) พีเอช 10 (0.1 มิลลิโมลาร์ ของโซเดียมไฮดรอกไซด์) และพีเอช 13 (0.1 โมลาร์ ของโซเดียมไฮดรอกไซด์) เปรียบเทียบกัน พบว่า การเกิดกรด 2,5-ฟูแรนดิคาร์บอกซิลิกจะลดลงอย่างมีนัยสำคัญที่พีเอชต่ำกว่า (พีเอช 1 และพีเอช 6) เมื่อเพิ่มค่าพีเอชเป็น 10 ในระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง ได้ร้อยละผลได้ของกรด 2,5-ฟูแรนดิคาร์บอกซิลิก 17% ดังภาพที่ 2-7 อัตราการเกิดกรด 2,5-ฟูแรนดิคาร์บอกซิลิกน้อยที่พีเอชต่ำ ซึ่งคณะ Verdeguer เห็นด้วยกับข้อเสนอนี้ เพราะ กรด 2,5-ฟูแรนดิคาร์บอกซิลิกละลายไม่หมดในตัวทำละลายน้ำที่พีเอชน้อยกว่าเท่ากับ 10 ความสามารถในการละลายจะเพิ่มมากขึ้นเมื่อพีเอชเพิ่มมากขึ้น ซึ่งช่วยในการสร้างกรด 2,5-ฟูแรนดิคาร์บอกซิลิกที่พื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

อัตราการเปลี่ยนแปลง 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลจะเพิ่มขึ้นตามค่าพีเอช โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม ซึ่งความเข้มข้นของไฮดรอกซิลมีอิทธิพลต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของหมู่ฟังก์ชัน

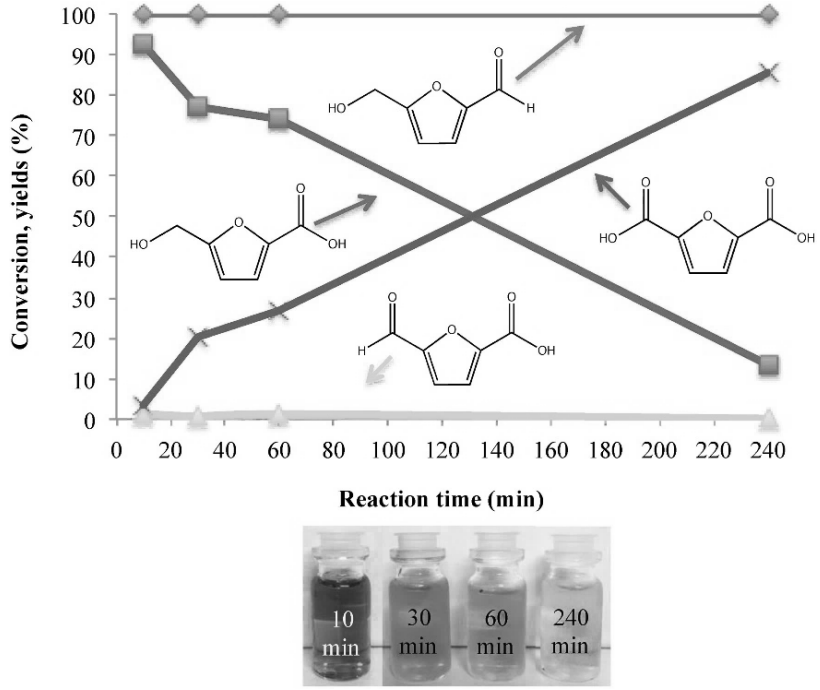
แอลกอฮอล์ และแอลดีไฮด์ของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล ปฏิกิริยา Cannizzaro มีบทบาทอย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้ที่จะไปกระตุ้นการเกิดออกซิเดชันของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลที่ค่าพีเอชสูงขึ้น



<u>หมายเหตุ</u>: ที่สภาวะอุณหภูมิ 50 ^{O}C ความดันแก๊สออกซิเจน 10 บาร์ Pt/HMF สัดส่วนโดยโมล 0.1 ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง

ภาพที่ 2-7 ผลกระทบของพีเอชที่มีผลต่อการเกิด FDCA

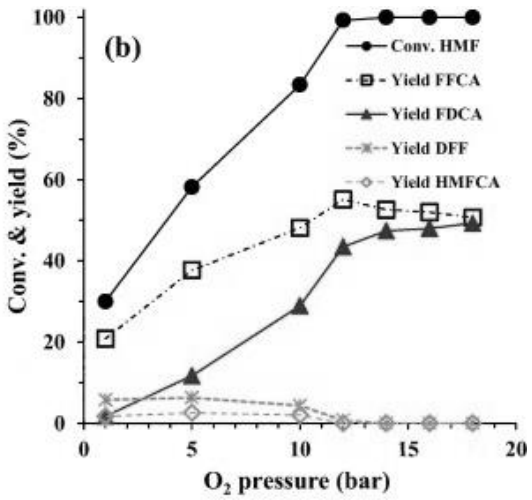
4. Au/Al_2O_3 - Efficient catalyst for 5-hydroxymethylfurfural oxidation to 2,5-furandicarboxylic acid (Megías-Sayago et al., 2018) เป็นที่ทราบกันดีว่าการละลายของทองคำบางอย่างสามารถเกิดขึ้นได้ในปฏิกิริยาเฟสของเหลว โดยในขณะที่ทองคำละลายนั้นอาจไปกระตุ้นให้เกิดการเปลี่ยนแปลง 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล เพื่อตรวจสอบเหตุการณ์เหล่านี้ จึงได้ทำการทดสอบ ดังภาพที่ 2-8 ในการทดลองนี้ คือ หยุดปฏิกิริยาหลังจากชั่วโมงแรก และแยกเอาตัวเร่งปฏิกิริยาออก หลังจากวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์โดยโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูงเสร็จเรียบร้อย นำมาทำปฏิกิริยาต่อตามโปรโตคอลปกติ ทำปฏิกิริยาต่ออีก 3 ชั่วโมง ซึ่งปฏิกิริยาการเกิดปฏิกิริยารวมเท่ากับ 4 ชั่วโมง



<u>หมายเหตุ</u>: ที่สภาวะอุณหภูมิ 70 ^{O}C ความดันแก๊สออกซิเจน 10 บาร์ ความเร็วในการกวนผสม 400 รอบต่อนาที ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 0 30 60 และ 240 นาที HMF : Au : NaOH สัดส่วนโดยโมล 1 : 0.01 : 2

ภาพที่ 2-8 ผลกระทบของเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อการเกิด FDCA

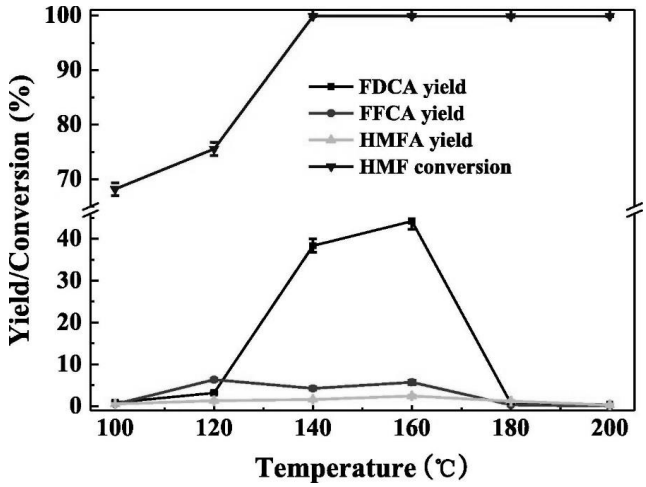
5. Ru/$Mn_XCe_1O_Y$ catalysts with enhanced oxygen mobility and strong metal-support interaction: Exceptional performances in 5-hydroxymethylfurfural base-free aerobic oxidation การเปลี่ยนแปลง 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล และผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นภายใต้ความดันของแก๊สออกซิเจน โดยการเพิ่มแรงดันจาก 1 ถึง 12 บาร์ การเปลี่ยนแปลง 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลเพิ่มขึ้นจาก 30% เป็น 100% ผลได้ของกรด 5-ฟอร์มิล-2-ฟูแรนคาร์บอกซิลิก และกรด 2,5-ฟูแรนดิคาร์บอกซิลิก เมื่อเพิ่มความดันถึง 18 บาร์ การเปลี่ยนแปลงของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลยังคงสมบูรณ์เหมือนดังเดิมตามที่คาดการณ์ไว้ ในขณะที่กรด 5-ฟอร์มิล-2-ฟูแรนคาร์บอกซิลิกลดลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้น และเปลี่ยนเป็นกรด 2,5-ฟูแรนดิคาร์บอกซิลิกเพิ่มขึ้น ซึ่งปฏิกิริยาค่อนข้างเกิดยาก ดังนั้นผลได้ค่อนข้างคงที่ (Tianyu Gao, Chen, et al., 2018) ดังภาพที่ 2-9



<u>หมายเหตุ</u>: ที่สภาวะอุณหภูมิ 150 ^{O}C ความดันของแก๊สออกซิเจน 10 บาร์ ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 18 ชั่วโมง HMF 2 มิลลิโมล น้ำ 20 มิลลิลิตร HMF/Ru molar ratio 80

ภาพที่ 2-9 ผลกระทบของความดันที่มีผลต่อการเกิด FDCA

6. Base-free conversion of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid in ionic liquids เพื่อจะปรับสภาวะของปฏิกิริยาให้เหมาะสม เพื่อให้ได้ผลได้กรด 2,5-ฟูแรนดิคาร์บอกซิลิกสูงสุดจากการออกซิเดชันของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลยังดำเนินการที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างกันในช่วง 100 ถึง 200 ^{O}C ดังภาพที่ 2-10 จากภาพจะสังเกตได้ว่า ปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบแอโรบิกของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลไวต่ออุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา ยิ่งอุณหภูมิของปฏิกิริยาสูงขึ้น การเปลี่ยนแปลง 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลก็สูงขึ้นตามไปด้วย ที่ 100 ^{O}C ได้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลเพียง 68.2% และที่อุณหภูมิ 140 ^{O}C ได้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลถึง 99.9% ดังนั้นการเปลี่ยนแปลง 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น



<u>หมายเหตุ</u>: ที่สภาวะอุณหภูมิ 100 ถึง 200 ^{O}C ความดันแก๊สออกซิเจน 2 เมกะปาสคาล ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 24 ชั่วโมง HMF 0.1 มิลลิโมล $Ce_{0.5}Fe_{0.15}Zr_{0.35}O_2$ ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.01 กรัม

ภาพที่ 2-10 ผลกระทบของอุณหภูมิที่มีผลต่อการเกิด FDCA

จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง พบว่า หากใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วย โลหะมีตระกูลที่อัตราส่วนโดยโมลของ HMF ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 100 จะให้ร้อยละผลได้ของ FDCA สูงกว่า 90% โดยใช้ตัวทำละลายน้ำ สารออกซิไดซ์แก๊สออกซิเจน ความเร็วในการกวนผสม 300 ถึง 600 รอบต่อนาที อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 70 ถึง 100 ^{O}C ความดัน 0.1 ถึง 1 เมกะปาสคาล ในช่วงระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 4 ถึง 12 ชั่วโมง ดังตารางที่ 2-1

ตารางที่ 2-1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Catalyst	**HMF/catalyst molar ratio**	**Solvent (mL)**	**Base (mM)**	**Oxidant (mmol)**	**Stirring (rpm)**	**Pressure (MPa)**	**Temperature (^{O}C)**	**Reaction time (hr)**	**HMF Conversion (%)**	**FDCA Yield (%)**	**Reference**
$MnFe_2O_4$	1000	CH_3CN, 20	-	TBHP, 9	1,000	-	100	5	-	84	(Gawade et al., 2018)
Au/Al_2O_3	100	H_2O, 25	NaOH, 160	O_2	400	1	70	4	100	>99	(Megías-Sayago et al., 2018)
1%Au/HT-AC (2:1)	100	H_2O, 20	-	O_2	600	0.5	100	12	100	99.5	(Tianqi Gao, Gao, Fang, & Cao, 2017)
$Ru/Mn_6Ce_1O_Y$	50	H_2O, 20	-	O_2	600	1	120	18	100	50	(Tianyu Gao, Chen, et al., 2018)
$Pd/KF/Al_2O_3$	100	H_2O, 20	NaOH, 500	O_2, 35 mL/min	-	0.1	90	8	100	91	(Siyo et al., 2014)
2% AuPd(1:1)/ IRA-743	4	H_2O, 20	Na_2CO_3, 2	O_2	300	1	100	4	100	93.2	(Antonyraj et al., 2017)

ตารางที่ 2-1 (ต่อ)

Catalyst	HMF/catalyst molar ratio	Solvent (mL)	Base (mM)	Oxidant (mmol)	Stirring (rpm)	Pressure (MPa)	Temperature (^{O}C)	Reaction time (hr)	HMF Conversion (%)	FDCA Yield (%)	Reference
Pt/ZrO_2-ALD-30	72	H_2O, 3	-	O_2	600	0.4	100	12	100	97.3	(Chen et al., 2018)
ZrP-Ru	2	p-chlorotoluene, 7	-	O_2, 20 mL/min	-	-	150	12	100	31	(F. Wang, Yuan, Liu, Chen, & Zhang, 2016)
$Ce_{0.5}Fe_{0.15}Zr_{0.35}O_2$	3333	[Bmim]Cl	-	O_2	vigorous	2	140	24	99.9	38.4	(Yan et al., 2017)
Ru/HAP	25	H_2O, 20	-	O_2	600	1	120	1	100	99.6	(Tianyu Gao, Yin, Fang, & Cao, 2018)

บทที่ 3
วิธีดำเนินการวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึง 4 เรื่อง ได้แก่

1. สารเคมี เครื่องแก้ว และอุปกรณ์ ประกอบด้วย
   1.1 สารเคมี
   1.2 เครื่องแก้วและอุปกรณ์
2. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา
3. ขั้นตอนการหาวิธีการทดสอบปฏิกิริยาออกซิเดชันของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล
4. การหาสภาวะต้นแบบในการทดลองและทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา
5. การทดสอบสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง
6. การทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา ประกอบด้วย
   6.1 ศึกษาวัดค่าพื้นที่ผิวและการกระจายตัวของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยวิธีการดูดซับแก๊สไนโตรเจนทางกายภาพ
   6.2 ศึกษาสัณฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวเป็นภาพสามมิติและการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์
   6.3 ศึกษาโครงสร้างผลึก รายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบภาพสองมิติในระดับนาโนเมตร โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน
   6.4 ศึกษาโครงสร้างผลึกของสารประกอบที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์
   6.5 ศึกษาชนิดและปริมาณของสารแต่ละชนิดที่ดูดกลืนแสงได้ในช่วงความยาวคลื่นที่แตกต่างกันของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเครื่องสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ชนิดยูวี-วิสิเบิล

มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

สารเคมี เครื่องแก้ว และอุปกรณ์

1. สารเคมี

1.1 สารเคมีสำหรับการทดลอง มีดังนี้

1.1.1 แมงกานีสไนเตรตเตตระไฮเดรต (Manganese(II) nitrate tetrahydrate, $Mn(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$) ความบริสุทธิ์ไม่น้อยกว่าหรือเท่ากับ 97.0% จาก ซิกมา-อัลดริช คอร์ปอเรชั่น (Sigma-Aldrich Corporation)

1.1.2 โคบอลต์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (Cobalt(II) nitrate hexahydrate, $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$) ความบริสุทธิ์ไม่น้อยกว่าหรือเท่ากับ 98% จาก บริษัท เอแจ็กซ์ ไฟน์เคม จำกัด มหาชน (Ajax Finechem Pty Ltd.)

1.1.3 นิกเกิลไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (Nickel(II) nitrate hexahydrate, $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$) ความบริสุทธิ์ไม่น้อยกว่าหรือเท่ากับ 97.0% จาก บริษัท เอแจ็กซ์ ไฟน์เคม จำกัด มหาชน

1.1.4 แพลเลเดียมคลอไรด์ (Palladium(II) chloride, $PdCl_2$) ความบริสุทธิ์ 99% จาก ซิกมา-อัลดริช คอร์ปอเรชั่น

1.1.5 ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon, AC) ขนาดเล็กกว่า 100 ไมโครเมตร จาก บริษัท คาร์โบกาญจน์ จำกัด

1.1.6 พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Poly(vinyl alcohol), $[-CH_2CHOH-]_n$, PVA) มวลโมเลกุล 13,000 ถึง 23,000 ความบริสุทธิ์ 98% จาก ซิกมา-อัลดริช คอร์ปอเรชั่น

1.1.7 โซเดียมโบโรไฮไดรด์ (Sodium borohydride, $NaBH_4$) ความบริสุทธิ์ไม่น้อยกว่าหรือเท่ากับ 98.0% จาก ฟิชเชอร์ เคมีคอล (Fisher Chemical)

1.1.8 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล (5-Hydroxymethylfurfural, $C_6H_6O_3$, HMF) ความบริสุทธิ์ไม่น้อยกว่าหรือเท่ากับ 99% จากซิกมา-อัลดริช คอร์ปอเรชั่น

1.1.9 โซเดียมคาร์บอเนต (Sodium carbonate, Na_2CO_3) ความบริสุทธิ์ 99.8% จาก บริษัท เอแจ็กซ์ ไฟน์เคม จำกัด มหาชน

1.1.10 น้ำปราศจากไอออน (Deionized water, H_2O, DI water) ความบริสุทธิ์ Type I (Resistivity 18.2 MΩ-cm)

1.1.11 กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl) ความบริสุทธิ์ 37% จาก ควอลิตี้ รีเอเจนต์ เคมีคอล (QRëC™)

1.1.12 อะซิโตไนไตรล์ (Acetonitrile, CH_3CN) ความบริสุทธิ์ไม่น้อยกว่า 99.8% จาก บริษัท แดจูง เคมีคอล แอนด์ เมทัล จำกัด (Daejung chemical & metal Co., Ltd)

1.1.13 เทิร์ต-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Tert-butyl hydroperoxide, $(CH_3)_3COOH$, TBHP) ความบริสุทธิ์ 70%โดยน้ำหนักในน้ำ จาก ซิกมา-อัลดริช คอร์ปอเรชั่น

1.1.14 แก๊สออกซิเจน (Oxygen gas, O_2) ความบริสุทธิ์ไม่น้อยกว่าหรือเท่ากับ 99.5% จาก บริษัท ลินเด้ (ประเทศไทย) จำกัด (มหาชน)

1.1.15 แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen gas, N_2) ความบริสุทธิ์ 99.999% จาก บริษัท ลินเด้ (ประเทศไทย) จำกัด (มหาชน)

1.2 สารเคมีสำหรับเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง มีดังนี้

1.2.1 สารเคมีสำหรับการทำความเข้มข้นมาตรฐาน

1.2.1.1 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล (5-Hydroxymethylfurfural, $C_6H_6O_3$, HMF) ความบริสุทธิ์ไม่น้อยกว่าหรือเท่ากับ 99% จากซิกมา-อัลดริช คอร์ปอเรชั่น

1.2.1.2 5-ไฮดรอกซีเมทิล-2-กรดฟูแรนคาร์บอกซิลิก (5-hydroxymethyl-2-furancarboxylic acid, $C_6H_6O_4$, HMFCA) ความบริสุทธิ์ไม่น้อยกว่าหรือเท่ากับ 95% จาก ซิกมา-อัลดริช คอร์ปอเรชั่น

1.2.1.3 2,5-ฟูแรนไดคาร์บอกซัลดีไฮด์ (2,5-Furandicarboxaldehyde, $C_6H_4O_3$, DFF) ความบริสุทธิ์ไม่น้อยกว่าหรือเท่ากับ 96.5% จาก ซิกมา-อัลดริช คอร์ปอเรชั่น

1.2.1.4 5-ฟอร์มิล-2-กรดฟูโรอิก (5-Formyl-2-furoic acid, $C_6H_4O_4$, FFCA) ความบริสุทธิ์ 100%จาก ซิกมา-อัลดริช คอร์ปอเรชั่น

1.2.1.5 กรด 2,5-ฟูแรนไดคาร์บอกซิลิก (2,5-Furandicarboxylic acid, $C_6H_4O_5$, FDCA) ความบริสุทธิ์ 97%จาก ซิกมา-อัลดริช คอร์ปอเรชั่น

1.2.1.6 เตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran, $(CH_2)_4O$, THF) ความบริสุทธิ์ไม่น้อยกว่าหรือเท่ากับ 99.8% จาก บริษัท เอแจ็กซ์ ไฟน์เคม จำกัด มหาชน

1.2.2 สารเคมีสำหรับเฟสเคลื่อนที่ของเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง มีดังนี้

1.2.2.1 เมทานอล (Methanol, CH_3OH) ความบริสุทธิ์ไม่น้อยกว่าหรือเท่ากับ 99.9% จาก เมอร์ค เคจีเอเอ (Merck KGaA)

1.2.2.2 อะซิโตไนไตรล์ (Acetonitrile, CH_3CN) ความบริสุทธิ์ไม่น้อยกว่าหรือเท่ากับ 99.8% เกรด Isocratic จาก เมอร์ค เคจีเอเอ

1.2.2.3 กรดอะซิติก (Acetic acid, CH_3COOH) ความบริสุทธิ์ไม่น้อยกว่าหรือเท่ากับ 99.8% จาก เมอร์ค เคจีเอเอ

1.2.2.4 น้ำ (Water, H_2O) เกรด LC-MS จาก เมอร์ค เคจีเอเอ

1.2.2.5 แอมโมเนียมอะซิเตท (Ammonium acetate, CH_3COONH_4) ความบริสุทธิ์ 97% จาก บริษัท แดจูง เคมีคอล แอนด์ เมทัล จำกัด

2. เครื่องแก้วและอุปกรณ์

2.1 เครื่องแก้วและอุปกรณ์สำหรับการทดลอง มีดังนี้

2.1.1 บีกเกอร์ (Beaker) ขนาด 10 และ 50 มิลลิลิตร

2.1.2 ขวดปรับปริมาตร (Volumetric flask) ขนาด 50 มิลลิลิตร

2.1.3 หลอดทดลอง (Test tube) ขนาด 25x150 มิลลิเมตร

2.1.4 กระจกนาฬิกา (Watch glass) ขนาด 100 มิลลิเมตร

2.1.5 กระบอกตวง (Cylinder) ขนาด 250 มิลลิลิตร

2.1.6 ปิเปตต์ (Pipette) ขนาด 5 และ 10 มิลลิลิตร

2.1.7 แท่งแก้วคนสาร (Stirring rod) ขนาด 15 เซนติเมตร

2.1.8 หลอดหยดแก้ว (Glass dropper) ขนาด 10 เซนติเมตร

2.1.9 ขวดแก้วกลมสีชา (Amber glass round vials) ขนาด 10 มิลลิลิตร

2.1.10 หลอดเซนติฟิว (Centrifuge tube) ขนาด 50 มิลลิลิตร

2.1.11 กระบอกฉีกน้ำกลั่น (Wash bottle) ขนาด 250 มิลลิลิตร

2.1.12 ช้อนตักสารสแตนเลส (Spatula stainless steel)

2.1.13 กระดาษวัดค่าพีเอช (pH test strip)

2.1.14 เครื่องปฏิกรณ์ทรงกระบอกแก้ว (Glass cylinder reactor) ขนาด 500 มิลลิลิตร

2.1.15 เครื่องปฏิกรณ์สแตนเลสแรงดันสูง (High pressure stainless steel autoclave reactor) ขนาด 100 มิลลิลิตร

2.1.16 เครื่องล้างความถี่สูง (Ultrasonic cleaner)

2.1.17 เครื่องกวนสารพร้อมเตาให้ความร้อน (Hot plate and magnetic stirrer)

2.1.18 เครื่องกวนสารแบบใบกวน (Overhead stirrer)

2.1.19 เครื่องปั่นเหวี่ยง (Centrifuge)

2.1.20 เตาอบสุญญากาศ (Vacuum oven)

2.2 เครื่องแก้วและอุปกรณ์สำหรับเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง มีดังนี้

2.2.1 ขวดสกรูด้านบน (Screw top vials) ขนาด 2 มิลลิลิตร

2.2.2 เมมเบรนไนลอนเข็มฉีดยากรอง ขนาด 0.45 ไมโครเมตร (PRECLEANTM 13 mm Syringe Filter Nylon membrane, 0.45 μm, white)

2.2.3 ไมโครปิเปตต์ (Micropipette) ขนาด 200 ไมโครลิตร

2.2.4 ไมโครปิเปตต์ทิป (Micropipette tip) ขนาด 200 ไมโครลิตร

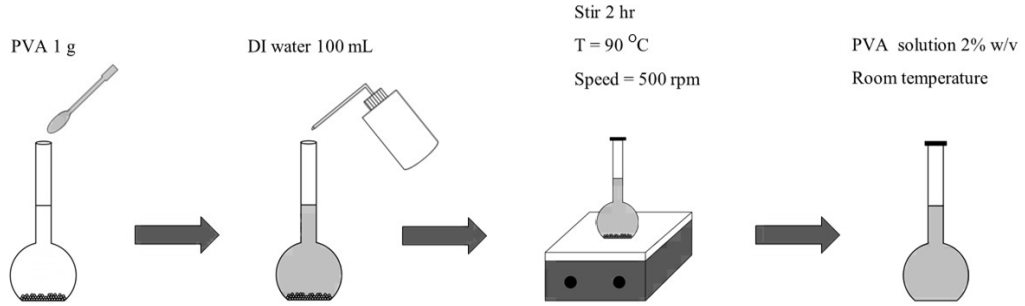
2.2.5 เข็มฉีด HPLC (HPLC syringe) ขนาด 100 ไมโครลิตร

2.2.6 เครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (High-performance liquid chromatography, HPLC)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

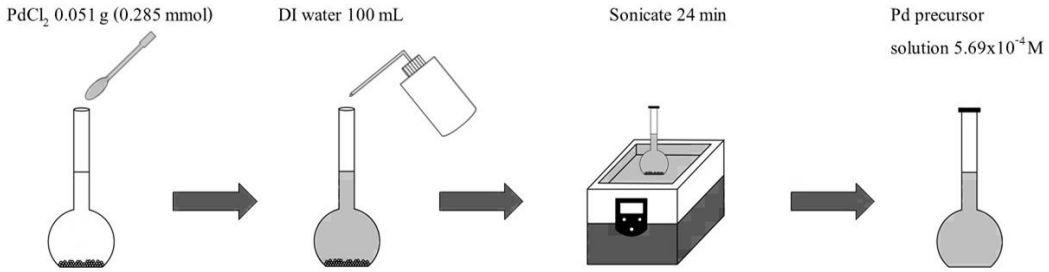
การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/AC, 0.75Pd-0.25Mn/AC, 0.75Pd-0.25Co/AC และ 0.75Pd-0.25Ni/AC ดังนี้

1. การเตรียมสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ความเข้มข้นร้อยละ 2 โดยมวลต่อปริมาตร โดยนำพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ปริมาณ 1 กรัม ใส่ลงในขวดปรับปริมาตรขนาด 50 มิลลิลิตร จากนั้นเติมน้ำปราศจากไอออนจนถึงขีดบอกปริมาตร จากนั้นปิดจุกแล้ววางบนเครื่องกวนสารพร้อมเตาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 90 ^{o}C และกวนที่ความเร็ว 500 รอบต่อนาที เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จนกระทั่งสารละลายหมด จากนั้นนำสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่ได้มาตั้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง ดังภาพที่ 3-1



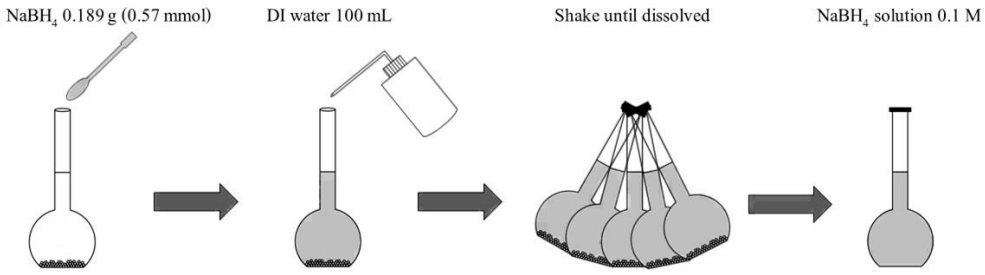
ภาพที่ 3-1 ขั้นตอนการเตรียมสารละลาย PVA

2. การเตรียมสารละลายแพลเลเดียม เข้มข้น 5.69×10^{-4} โมลาร์ โดยนำแพลเลเดียมคลอไรด์ ($PdCl_2$) ปริมาณ 0.051 กรัม (0.285 มิลลิโมล) ใส่ลงในขวดปรับปริมาตรขนาด 50 มิลลิลิตร จากนั้นเติมน้ำปราศจากไอออนจนถึงขีดบอกปริมาตรและปิดจุก แล้วนำไปใส่ในเครื่องล้างความถี่สูงเป็นเวลา 24 นาที จนกระทั่งสารละลายหมด ดังภาพที่ 3-2



ภาพที่ 3-2 ขั้นตอนการเตรียมสารละลายแพลเลเดียม

3. การเตรียมสารละลายโซเดียมโบโรไฮไดรด์ ($NaBH_4$) เข้มข้น 0.1 โมลาร์ โดยนำโซเดียมโบโรไฮไดรด์ปริมาณ 0.189 กรัม (0.57 มิลลิโมล) ใส่ลงในขวดปรับปริมาตรขนาด 50 มิลลิลิตร จากนั้นเติมน้ำปราศจากไอออนจนถึงขีดบอกปริมาตรและปิดจุกพร้อมเขย่า (ควรเปิดจุกเป็นระยะ ๆ เพื่อลดแรงดันภายในขวด) จนกระทั่งสารละลายหมด ดังภาพที่ 3-3



ภาพที่ 3-3 ขั้นตอนการเตรียมสารละลายโซเดียมโบโรไฮไดรด์

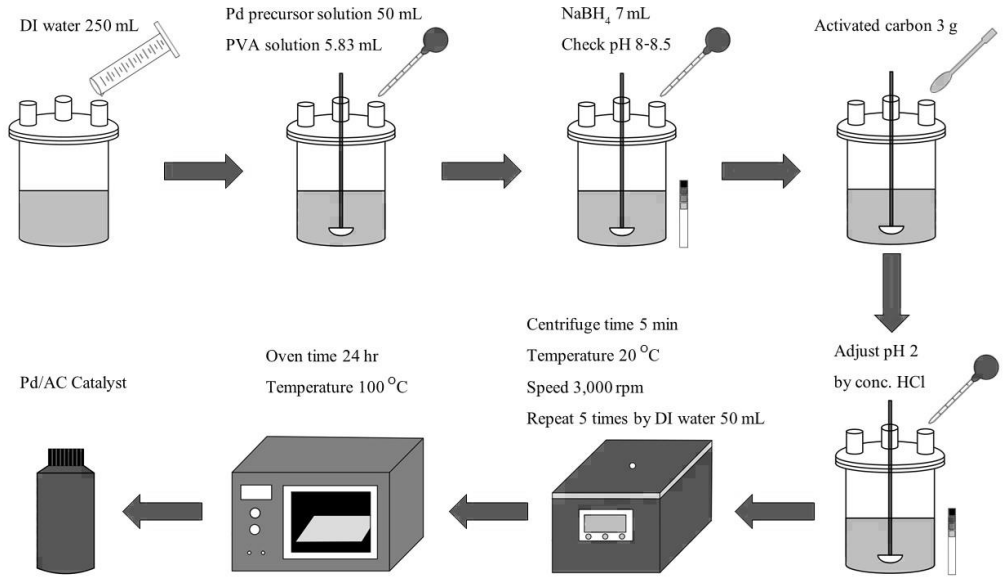
4. การเตรียมคอลลอยด์ของแพลเลเดียม โดยเติมน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 250 มิลลิลิตร ลงในเครื่องปฏิกรณ์ทรงกระบอกแก้ว เปิดเครื่องกวนสารแบบใบกวน กวนที่ความเร็วรอบ 500 รอบต่อนาที จากนั้นเทสารละลายแพลเลเดียม เข้มข้น 5.69×10^{-4} โมลาร์ (ในข้อ 2) ลงไป 50 มิลลิลิตร ตามด้วยปิเปตต์สารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ความเข้มข้นร้อยละ 2 โดยมวลต่อ

ปริมาตร (ในข้อ 1) ลงไป 5.83 มิลลิลิตร แล้วทิ้งไว้ 3 นาที จากนั้นปิเปตต์โซเดียมโบโรไฮไดรด์เข้มข้น 0.1 โมลาร์ (ในข้อ 3) ลงไป 7.00 มิลลิลิตร แล้วใช้กระดาษวัดค่า pH จนกระทั่งได้ค่า pH 8 ถึง 8.5 (หาก pH ต่ำกว่าที่กำหนดให้เติมโซเดียมโบโรไฮไดรด์จนกว่า pH จะถึงค่าที่กำหนด) เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการรีดิวซ์จนหมด

5. การตรึงรูป (Immobilization) โดยนำสารละลายที่ได้จากการเตรียมคอลลอยด์ของแพลเลเดียม (ในข้อ 4) แล้วเติมถ่านกัมมันต์ปริมาณ 3 กรัม จากนั้นทำการปรับ pH ให้ได้ 2 ด้วยกรดไฮโดรคลอริก จากนั้นใช้เครื่องกวนสารแบบใบกวนที่ความเร็วรอบ 500 รอบต่อนาที เป็นระยะเวลา 6 ชั่วโมง

6. นำสารละลายที่ได้จากการตรึงรูปคอลลอยด์ (Colloid immobilization) ใส่หลอดเซนติฟิว แล้วนำไปใส่เครื่องปั่นเหวี่ยงที่อุณหภูมิ 20 ^{O}C ความเร็วรอบ 3,000 รอบต่อนาที เป็นระยะเวลา 5 นาที ล้างตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยน้ำปราศจากไอออน 5 รอบ แล้วนำตัวเร่งปฏิกิริยาใส่กระจกนาฬิกานำไปอบในเตาอบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 100 ^{O}C เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง

7. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Mn/AC, 0.75Pd-0.25Co/AC และ 0.75Pd-0.25Ni/AC ใช้หลักการเดียวกับที่ใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/AC โดยในขั้นตอนการเตรียมสารละลายแพลเลเดียม ให้เปลี่ยนเป็นอัตราส่วนแพลเลเดียม 0.75%โดยน้ำหนัก ผสมกับโลหะทรานซิชันแมงกานีส โคบอลต์ หรือนิกเกิล 0.25%โดยน้ำหนัก กับถ่านกัมมันต์ 99%โดยน้ำหนัก ดังภาพที่ 3-4



ภาพที่ 3-4 ขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

ขั้นตอนในการหาวิธีการทดสอบปฏิกิริยาออกซิเดชันของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล (Protocol)

ในการหาวิธีการทดสอบปฏิกิริยาออกซิเดชันของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลจะต้องคำนึงถึงปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ได้แก่ ชนิดของตัวทำละลาย ตัวออกซิไดซ์ ปริมาณเบสของโซเดียมคาร์บอเนต อุณหภูมิ และความดันของระบบ สำหรับการหาสภาวะต้นแบบในการทดลอง ดังตารางที่ 3-1 และขั้นตอนการวิจัย ดังภาพที่ 3-5 ดังต่อไปนี้

ตารางที่ 3-1 การหาโปรโตคอลที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยา

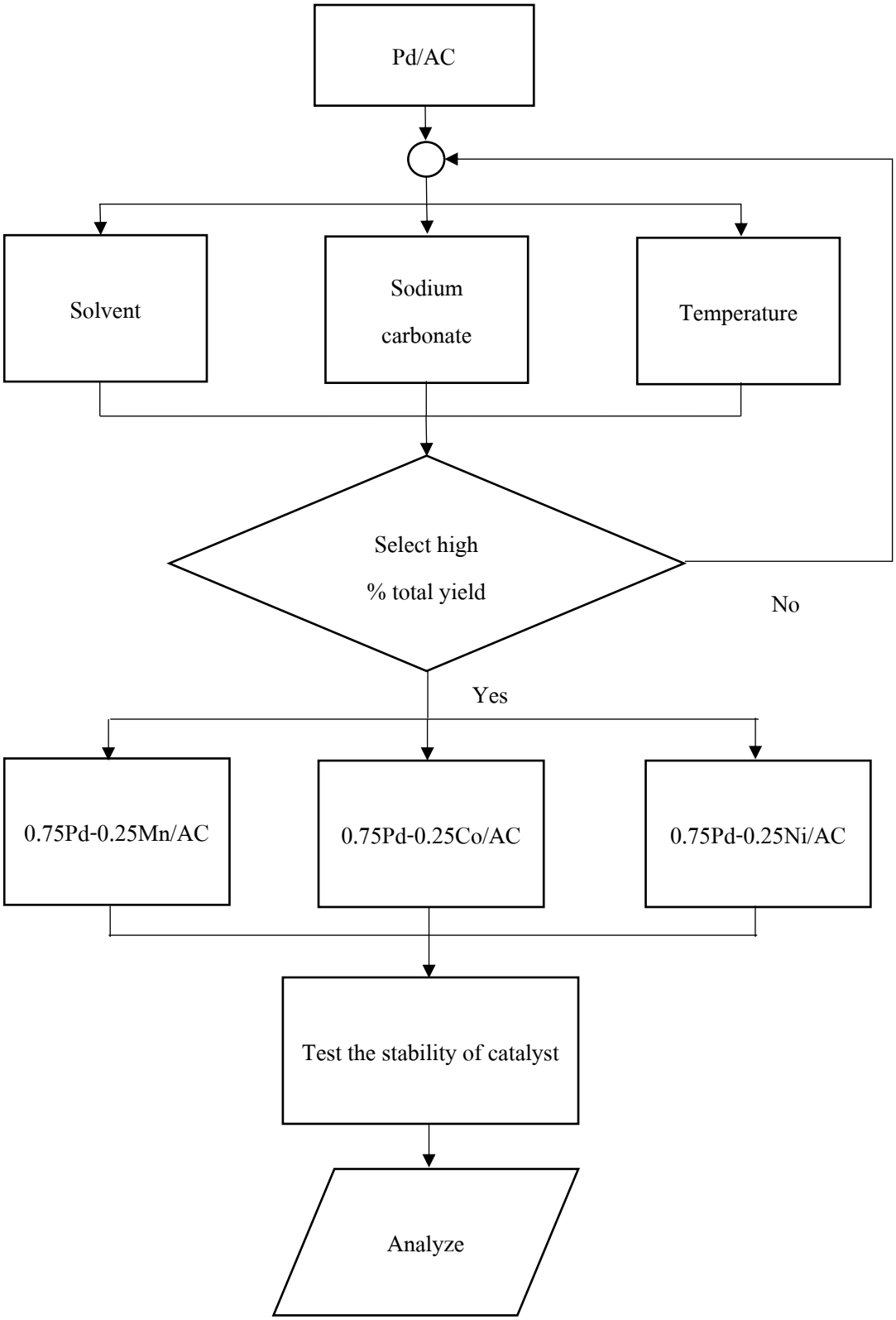
Catalyst[a]	**Solvent**[b]	**Sodium carbonate (mol/L)**	**Oxidizing agent**[c]	**Temperature (^{O}C)**	**Pressure (bar)**	**Reaction time (hr)**
Pd/AC	H_2O	0.0	TBHP	70 ถึง 150	1 ถึง 5	24
		0.02				
		0.30				
	CH_3CN	0.0				
		0.02				
		0.30				

Note: HMF 3 mmol

[a] Catalyst 300 mg

[b] Solvent 30 mL

[c] Oxidizing agent 3.70 mL (27 mmol)



ภาพที่ 3-5 ขั้นตอนการวิจัย

การหาสภาวะต้นแบบในการทดลองและทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา

1. นำสารตั้งต้น HMF ปริมาตร 305 ไมโครลิตร (3 มิลลิโมล) ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.300 กรัม และโซเดียมคาร์บอเนตตามที่กำหนด (0.00 0.02 และ 0.30 โมลต่อลิตร) ใส่ในหลอดทดลอง

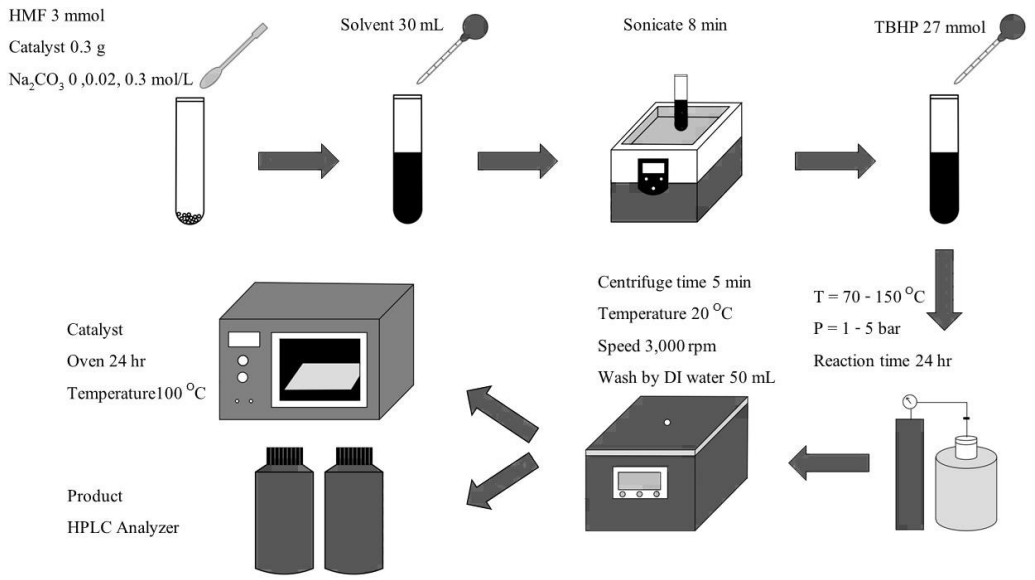
2. เติมตัวทำละลาย (น้ำหรืออะซิโตไนไตรล์) ปริมาตร 30 มิลลิลิตร

3. นำหลอดทดลองไปใส่ในเครื่องล้างความถี่สูง เป็นระยะเวลา 8 นาที

4. เติมตัวออกซิไดซ์ (เทิร์ต-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ปริมาตร 3.70 มิลลิลิตร (27 มิลลิโมล) หรือแก๊สออกซิเจนที่อัตราการไหล 30 มิลลิลิตรต่อนาที ในเครื่องปฏิกรณ์สแตนเลสแรงดันสูง และในกรณีใช้ตัวออกซิไดซ์เทิร์ต-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์จะมีการกวนด้วยแก๊สไนโตรเจนที่อัตราการไหล 30 มิลลิลิตรต่อนาที

5. นำสารในหลอดทดลองที่เตรียมไว้เทใส่ในเครื่องปฏิกรณ์สแตนเลสแรงดันสูง จากนั้นตั้งสภาวะความดัน (1 ถึง 5 บาร์) อุณหภูมิ (70 ถึง 150 ^{O}C) และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาตามที่กำหนด (6 12 18 และ 24 ชั่วโมง)

6. นำสารที่ได้ไปแยกโดยใช้เครื่องปั่นเหวี่ยง ที่อุณหภูมิ 20 ^{O}C ความเร็วรอบ 3,000 รอบต่อนาที เป็นระยะเวลา 5 นาที เพื่อแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารผลิตภัณฑ์ จากนั้นนำสารผลิตภัณฑ์ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาทำการล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน 1 รอบ แล้วนำไปอบในเตาอบสุญญากาศ 100 ^{O}C เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาทดสอบความเสถียรต่อไป ดังภาพที่ 3-6



ภาพที่ 3-6 ขั้นตอนการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดสอบสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (High-performance liquid chromatography, HPLC)

การวิเคราะห์ความเข้มข้นของสารตั้งต้น HMF และผลิตภัณฑ์ FDCA, HMFCA, FFCA และ DFF โดยใช้เครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง ยี่ห้อ Agilent Technologies รุ่น 1260 Infinity II ใช้ตัวตรวจวัด (Detector) แบบ Photodiode array (PDA) ที่ความยาวคลื่น 260 นาโนเมตร วิเคราะห์ที่อุณหภูมิห้อง (20 ^{O}C) โดยใช้คอลัมน์ 5C_{18}-AR-II (4.6ID x 250 mm) ยี่ห้อ COSMOSIL ใช้เฟสเคลื่อนที่ (Mobile Phase) ประกอบด้วยสารละลายบัฟเฟอร์ ซึ่งเตรียมจากสารละลายแอมโมเนียมอะซิเตทเข้มข้น 50 มิลลิโมลลาร์ จากนั้นปรับ pH ด้วยกรดอะซิติก เกรด HPLC จนได้ pH 5.2 และอะซิโตไนไตรล์ เกรด HPLC โดยทำการปรับเปลี่ยนสัดส่วนของเฟสเคลื่อนที่ระหว่างการวิเคราะห์ (Gradient elution) ดังตารางที่ 3-2 และระยะเวลาในการวิเคราะห์รวม 20 นาที ที่อัตราการไหล 0.5 มิลลิลิตรต่อนาที (Ardemani et al., 2015) ซึ่งรีเทนชันไทม์ของสาร FDCA, HMFCA, FFCA, HMF และ DFF คือ 4.7 5.3 5.9 9.4 และ 10.3 นาที ตามลำดับ โดยตัวอย่างที่จะนำมาวิเคราะห์ถูกทำให้เจือจาง 50 เท่า ด้วยอะซิโตไนไตรล์ และนำมาฉีดวิเคราะห์ 10 ไมโครลิตร หลังจากวิเคราะห์ตัวอย่างเสร็จล้างคอลัมน์โดยใช้เฟสเคลื่อนที่ คือ น้ำ 95% และอะซิโตไนไตรล์ 5% นาน 60 นาที จากนั้นล้างด้วยเมทานอล 100% นาน 30 นาที (หากไม่ใช้คอลัมน์เป็นเวลานาน แนะนำให้ถอดคอลัมน์แช่ตู้เย็นเพื่อรักษาสภาพ)

ตารางที่ 3-2 การปรับเปลี่ยนสัดส่วนของเฟสเคลื่อนที่ของการวิเคราะห์ด้วยเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง

Time	%A (CH_3CN)	%B (Aqueous buffer, pH 5.2)
0	10	90
5	40	60
6	40	60
6.5	10	90
15	10	90

การคำนวณหาร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลสามารถคำนวณได้ดังต่อไปนี้

$$\text{HMF conversion (\%)} = \frac{HMF_{initial} - HMF_{final}}{HMF_{initial}} \times 100$$

การคำนวณหาร้อยละผลได้ ได้ดังต่อไปนี้

$$\text{HMFCA yield (\%)} = \frac{HMFCA}{HMF_{therorical}} \times 100$$

$$\text{DFF yield (\%)} = \frac{DFF}{HMF_{therorical}} \times 100$$

$$\text{FFCA yield (\%)} = \frac{FFCA}{HMF_{therorical}} \times 100$$

$$\text{FDCA yield (\%)} = \frac{FDCA}{HMF_{therorical}} \times 100$$

การคำนวณหาร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ได้ดังต่อไปนี้

$$\text{HMFCA selectivity (\%)} = \frac{HMFCA}{\text{Total product}} \times 100$$

$$\text{DFF selectivity (\%)} = \frac{DFF}{\text{Total product}} \times 100$$

$$\text{FFCA selectivity (\%)} = \frac{FFCA}{\text{Total product}} \times 100$$

$$\text{FDCA selectivity (\%)} = \frac{FDCA}{\text{Total product}} \times 100$$

<u>หมายเหตุ</u>: Total product = HMFCA + DFF + FFCA + FDCA + other product (Unit: mM)

การทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ศึกษาวัดค่าพื้นที่ผิวและการกระจายตัวของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยวิธีการดูดซับแก๊สไนโตรเจนทางกายภาพ (Brunauer-emmett-teller method, BET)

การหาค่าพื้นที่ผิวของตัวอย่างนั้น สามารถคำนวณจากปริมาณแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนพื้นที่ผิวของสารตัวอย่าง ที่อุณหภูมิของไนโตรเจนเหลว 77 เคลวิน โดยวัสดุที่นำมาทดสอบจะต้องผ่านกระบวนการกำจัดแก๊สจากพื้นที่ผิวของวัสดุ (Outgassing) การวิเคราะห์แบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน (มหาวิทยาลัยขอนแก่น, 2562) ได้แก่

1.1 การวิเคราะห์หาไอโซเทอมของการดูดซับและคายซับแก๊สไนโตรเจน (N2 adsorption-desorption isotherms) โดยใช้ค่า P/P_0 อยู่ในช่วง 0.05 ถึง 0.99

1.2 การวัดการกระจายตัวของขนาดรูพรุนถูกคำนวณโดยวิธี BJH (BJH method) โดยวัดขนาดเริ่มต้นจาก 2 ถึง 73 นาโนเมตร

ภาพที่ 3-7 เครื่องวิเคราะห์ขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน

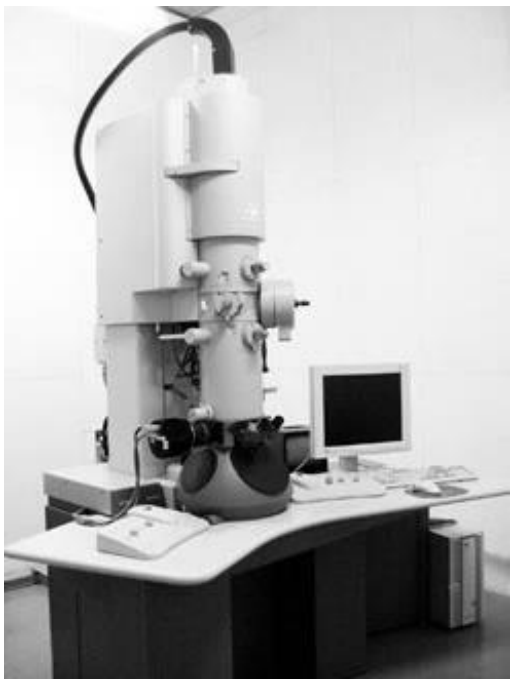
2. ศึกษาสัณฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวเป็นภาพสามมิติและการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (Scanning electron microscope and energy dispersive x-ray spectrometer, SEM-EDX)

การวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวเป็นภาพสามมิติ พร้อมทั้งการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-IT500HR โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการสำรวจจะได้ภาพลักษณะเป็นสามมิติ โดยมีกำลังขยายสูงสุด 100,000 เท่า อาศัยลำแสงอิเล็กตรอนที่มีค่าความต่างศักย์ 25 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ ในการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี รังสีเอกซ์จะถูกยิงไปที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกและกระเจิงกลับเกิดเป็นสัญญาณเอกซเรย์ ทำให้สามารถวิเคราะห์ธาตุที่เป็นองค์ประกอบทางเคมีในเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพ (ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2559)

ภาพที่ 3-8 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์

3. ศึกษาโครงสร้างผลึก รายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบภาพสองมิติในระดับนาโนเมตร โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM)

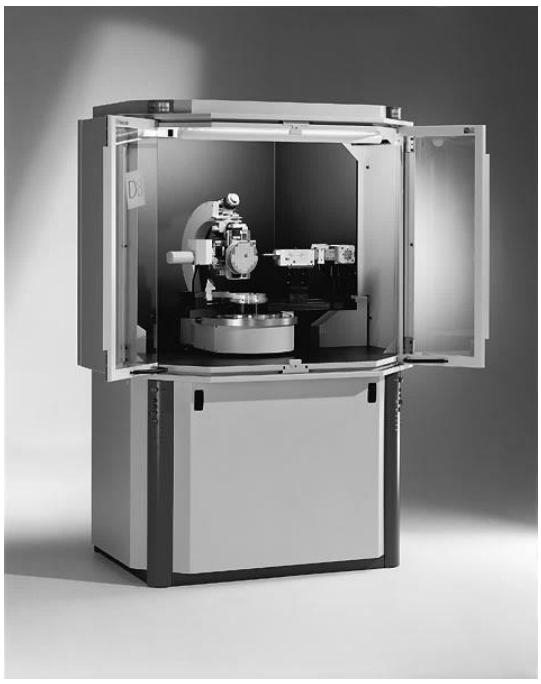
การวิเคราะห์ลักษณะและขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ยี่ห้อ Philips รุ่น Tecnai 20 โดยใช้ตัวตรวจวัดพื้นมืดวงแหวนมุมสูง (High-angle annular dark field, HAADF) โดยอาศัยลำแสงอิเล็กตรอนที่มีค่าความต่างศักย์ 200 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ (keV) ส่องผ่านตัวอย่างที่เตรียมบนแผ่นกริดทองแดงเคลือบด้วยฟิล์มคาร์บอน (Carbon film supported on copper grid) ขนาด 200 เมท (Mesh) ซึ่งเหมาะสำหรับอนุภาคขนาดนาโนเมตร โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านมีกำลังขยายในช่วง 15 ถึง 625,000 เท่า ทำให้เห็นขนาดตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดนาโนเมตรได้อย่างชัดเจน (มหาวิทยาลัยบูรพา, 2559)



ภาพที่ 3-9 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

4. ศึกษาโครงสร้างผลึกของสารประกอบที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD)

การวิเคราะห์เฟสของสารประกอบออกไซด์ โดยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ รุ่น Siemens D5000 โดยใช้แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ คือ CuKα โดยผ่านตัวกรองนิกเกิล (Ni) โดยที่ความยาวคลื่น 1.54 นาโนเมตร โดยเริ่มสแกนตั้งมุม 20 ถึง 80 องศา ผลการทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์สามารถนำไประบุโครงสร้างผลึกที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา (Carleton, 2019)



ภาพที่ 3-10 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

5. ศึกษาชนิดและปริมาณของสารแต่ละชนิดที่ดูดกลืนแสงได้ในช่วงความยาวคลื่นที่แตกต่างกันของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเครื่องสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ชนิดยูวี-วิสิเบิล (UV-visible spectrophotometer)

การวิเคราะห์ชนิดของสารที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเครื่องสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ชนิดยูวี-วิสิเบิล ยี่ห้อ Hach รุ่น DR6000 โดยที่โหมดสแกนความยาวคลื่นแสง (Wavelength scan) จะมีความสัมพันธ์กับชนิดและปริมาณของสาร เช่น สารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ และสารประกอบเชิงซ้อน โดยเมื่อคลื่นแสงในช่วงความยาวคลื่น 190 ถึง 1,100 นาโนเมตร ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาที่ละลายด้วยเอทานอลในคิวเวทท์ควอตซ์ (Quartz cuvette) ความยาวคลื่นแสงในระดับพลังงานที่เหมาะสมจะทำให้อิเล็กตรอนภายในอะตอมเกิดการดูดกลืนคลื่นแสงแล้วเปลี่ยนไปอยู่ในระดับชั้นพลังงานที่สูงกว่า (HACH, 2020)

ภาพที่ 3-11 เครื่องสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ ชนิดยูวี-วิสิเบิล

บทที่ 4
ผลการวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึง 3 เรื่อง ได้แก่

1. การหาสภาวะต้นแบบการทดลอง ประกอบด้วย
   1.1 ผลกระทบจากความเข้มข้นของโซเดียมคาร์บอเนต
   1.2 ผลกระทบจากอุณหภูมิ
   1.3 ผลกระทบของตัวทำละลาย
   1.4 ผลกระทบของตัวออกซิไดซ์
2. การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม ประกอบด้วย
   2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/AC
   2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Mn/AC
   2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Co/AC
   2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Ni/AC
   2.5 อัตราการเกิดผลิตภัณฑ์โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม
3. การศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา ประกอบด้วย
   3.1 เทคนิคการวิเคราะห์พื้นผิวและความพรุน
   3.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์
   3.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน
   3.4 เทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์
   3.5 เครื่องสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ชนิดยูวี-วิสิเบิล

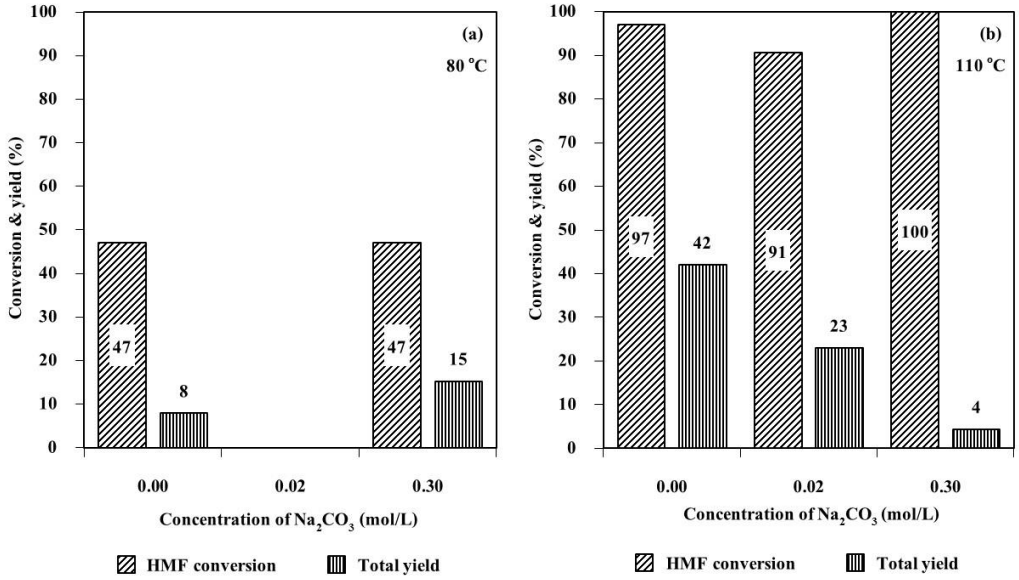
มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

การหาสภาวะต้นแบบการทดลอง

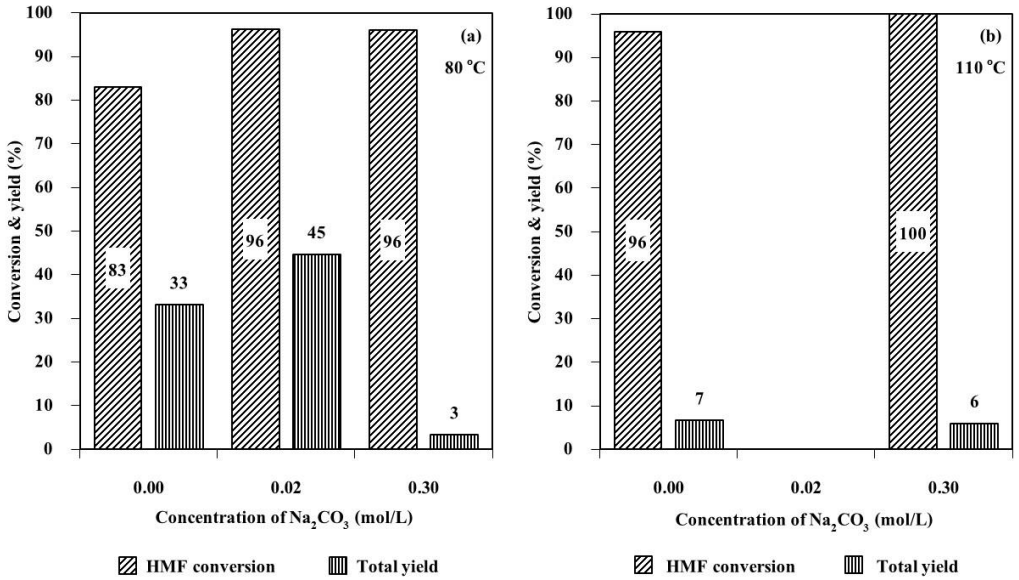
ในการออกแบบการทดลองพบว่าในงานวิจัยต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับเรื่องนี้ ได้กล่าวถึงตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวทำละลาย ความเข้มข้นของเบส ตัวออกซิไดซ์ อุณหภูมิ ความดัน และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา จึงได้หาสภาวะต้นแบบการทดลอง ดังตารางที่ 3-1

1. ผลกระทบจากความเข้มข้นของโซเดียมคาร์บอเนต

ปริมาณโซเดียมคาร์บอเนตถูกใช้ที่ความเข้มข้น 0 0.02 และ 0.3 โมลต่อลิตร โดยจะถูกทดสอบใน 2 ระบบของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ HMF คือ ระบบที่หนึ่งใช้ตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์และตัวออกซิไดซ์เทิร์ต-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ดังภาพที่ 4-1 โดยโซเดียมคาร์บอเนตจะไม่ละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ เช่น อะซิโตไนไตรล์ ซึ่งจะแขวนลอยรวมกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/AC ในตัวทำละลาย โดยในระบบนี้ปริมาณโซเดียมคาร์บอเนตส่งผลต่อผลิตภัณฑ์ (HMFCA, DFF, FFCA และ FDCA) และการเปลี่ยนแปลง HMF ซึ่งอุณหภูมิยังส่งผลต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ และการเปลี่ยนแปลง HMF ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 80 ^{O}C และไม่ใส่โซเดียมคาร์บอเนตได้ผลิตภัณฑ์เพียง 8% แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของโซเดียมคาร์บอเนต 0.3 โมลต่อลิตร ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ เพิ่มขึ้นตามไปด้วยถึงแม้โซเดียมคาร์บอเนตจะไม่ละลายในตัวทำละลาย แต่การเพิ่มปริมาณโซเดียมคาร์บอเนตมีผลต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ ดังภาพที่ 4-1 (a) เมื่อทำการทดลองที่อุณหภูมิ 110 ^{O}C ที่ความเข้มข้นของโซเดียมคาร์บอเนตต่าง ๆ ให้การเปลี่ยนแปลงของ HMF สูงมากกว่า 90% แต่ผลได้ของผลิตภัณฑ์แปรผกผันกับความเข้มข้นของโซเดียมคาร์บอเนต โดยที่ความเข้มข้นของโซเดียมคาร์บอเนต 0.3 โมลต่อลิตร ได้การเปลี่ยนแปลงของ HMF สูงที่สุด แต่กลับได้ผลิตภัณฑ์เพียง 4% ดังภาพที่ 4-1 (b) ซึ่งอุณหภูมิส่งผลต่อปฏิกิริยา โดยให้ผลของผลิตภัณฑ์ตรงกันข้าม เมื่อพิจารณาระบบที่ 2 ใช้ตัวทำละลายน้ำและตัวออกซิไดซ์เทิร์ต-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ดังภาพที่ 4-2 โดยโซเดียมคาร์บอเนตละลายในตัวทำละลายน้ำได้หมด (สารละลายมี pH ประมาณ 8) โดยที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 80 ^{O}C ความเข้มข้นของโซเดียมคาร์บอเนต 0.02 โมลต่อลิตร มีการเปลี่ยนแปลง HMF 96% และเกิดผลิตภัณฑ์ 45% โดยเกิดเป็นผลิตภัณฑ์สูงที่สุด ดังภาพที่ 4-2 (a) ส่วนอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 110 ^{O}C มีแนวโน้มที่จะเกิดผลิตภัณฑ์ลดลง เมื่อเทียบกับการเปลี่ยนแปลง HMF ดังภาพที่ 4-2 (b)



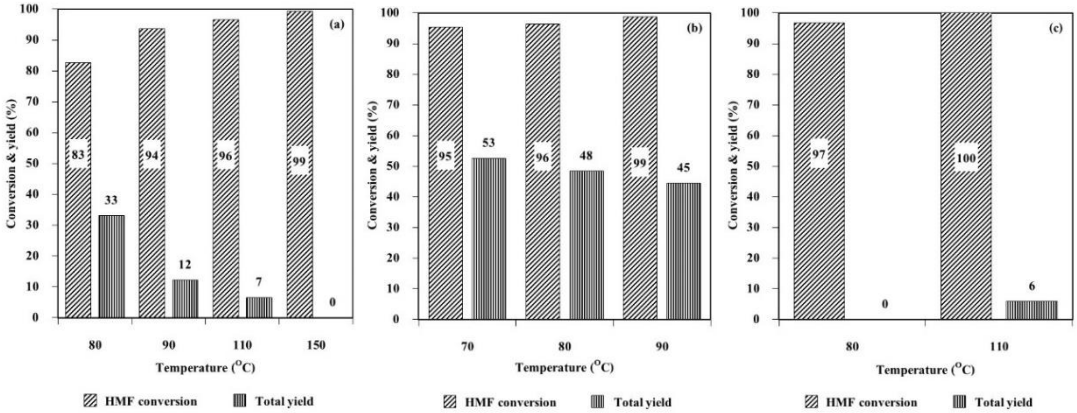
ภาพที่ 4-1 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ HMF และร้อยละผลิตภัณฑ์ ที่ความเข้มข้นของโซเดียมคาร์บอเนตแตกต่างกัน ที่อุณหภูมิ (a) 80 ^{O}C และ (b) 110 ^{O}C (ตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์และตัวออกซิไดซ์เทิร์ต-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์)



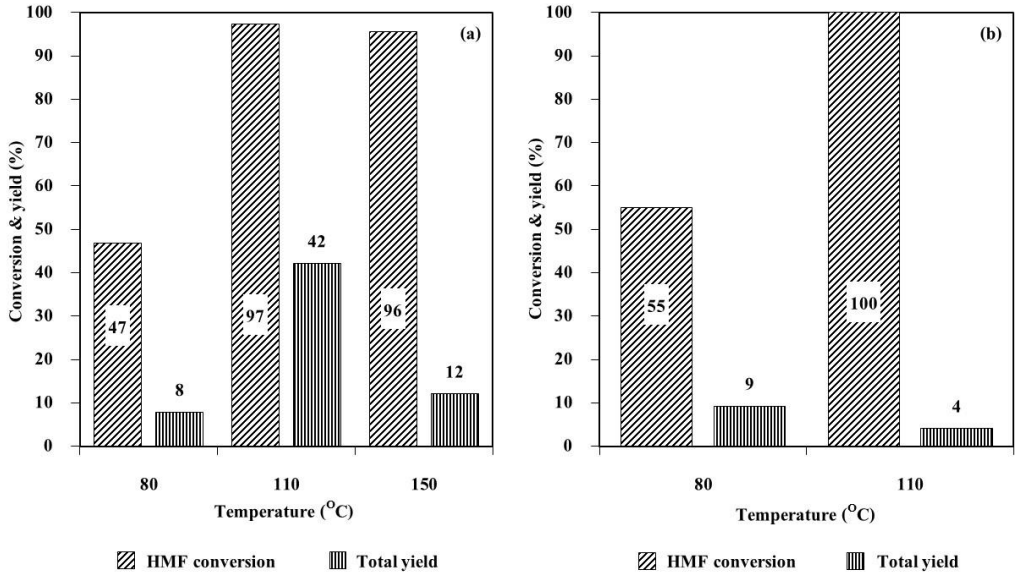
ภาพที่ 4-2 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ HMF และร้อยละผลิตภัณฑ์ ที่ความเข้มข้นของโซเดียมคาร์บอเนตแตกต่างกัน ที่อุณหภูมิ (a) 80 ^{O}C และ (b) 110 ^{O}C (ตัวทำละลายน้ำ และตัวออกซิไดซ์เทิร์ต-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์)

2. ผลกระทบจากอุณหภูมิ

ในระบบตัวทำละลายน้ำและตัวออกซิไดซ์เทิร์ต-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ดังภาพที่ 4-3 พบว่า เมื่อไม่ใช้โซเดียมคาร์บอเนต ณ อุณหภูมิ 80 ถึง 150 ^{O}C การเปลี่ยนแปลงของ HMF ค่อย ๆ เพิ่มขึ้นเมื่อมีอุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งแปรผกผันกับผลิตภัณฑ์ ซึ่งลดลงจาก 33% เป็น 0% ที่อุณหภูมิ 150 ^{O}C ดังภาพที่ 4-3 (a) ส่วนที่ความเข้มข้นของโซเดียมคาร์บอเนต 0.02 โมลต่อลิตร ทำการทดสอบ ณ อุณหภูมิ 70 ถึง 90 ^{O}C การเปลี่ยนแปลงของ HMF เพิ่มสูงขึ้นเพียงเล็กน้อยเมื่อมีการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ ซึ่งแปรผกผันกับผลิตภัณฑ์ FDCA ซึ่งมีการลดลงเพียงเล็กน้อยเมื่อมีการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ การเติมโซเดียมคาร์บอเนตในปริมาณ 0.02 โมลต่อลิตร จะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ได้ดีกว่าที่ไม่มีการเติมโซเดียมคาร์บอเนต ดังภาพที่ 4-3 (b) ส่วนที่ความเข้มข้นของโซเดียมคาร์บอเนต 0.3 โมลต่อลิตร ณ อุณหภูมิ 80 ถึง 110 ^{O}C การเปลี่ยนแปลงของ HMF สูง แต่เกิดปริมาณผลิตภัณฑ์น้อย ดังภาพที่ 4-3 (c) เมื่อพิจารณาในระบบตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์และตัวออกซิไดซ์เทิร์ต-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ดังภาพที่ 4-4 พบว่า ไม่มีโซเดียมคาร์บอเนต ณ อุณหภูมิ 110 ^{O}C ให้ผลิตภัณฑ์ 42% ดังภาพที่ 4-4 (a) ส่วนที่ความเข้มข้นของโซเดียมคาร์บอเนต 0.3 โมลต่อลิตร ณ อุณหภูมิ 80 ^{O}C ให้การเปลี่ยนแปลงของ HMF ต่ำกว่าเมื่อเทียบกับที่อุณหภูมิ 110 ^{O}C แต่ผลิตภัณฑ์ที่ได้นั้นพบว่า ที่อุณหภูมิต่ำจะเกิดได้ดีกว่า



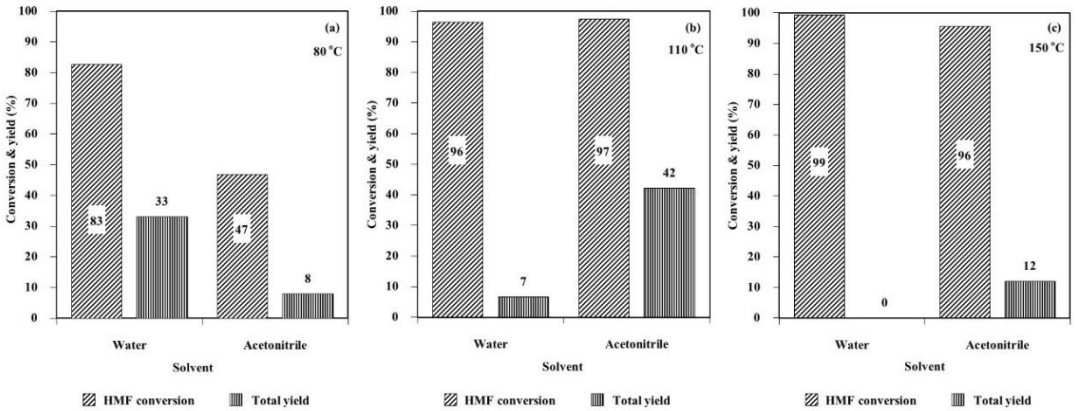
ภาพที่ 4-3 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ HMF และร้อยละผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ที่ความเข้มข้นของโซเดียมคาร์บอเนต (a) 0 mol/L, (b) 0.02 mol/L และ (c) 0.3 mol/L (ตัวทำละลายน้ำ และตัวออกซิไดซ์เทิร์ต-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์)



ภาพที่ 4-4 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ HMF และร้อยละผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ที่ความเข้มข้นของโซเดียมคาร์บอเนต (a) 0 mol/L และ (b) 0.3 mol/L (ตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ และตัวออกซิไดซ์เทิร์ต-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์)

3. ผลกระทบของตัวทำละลาย

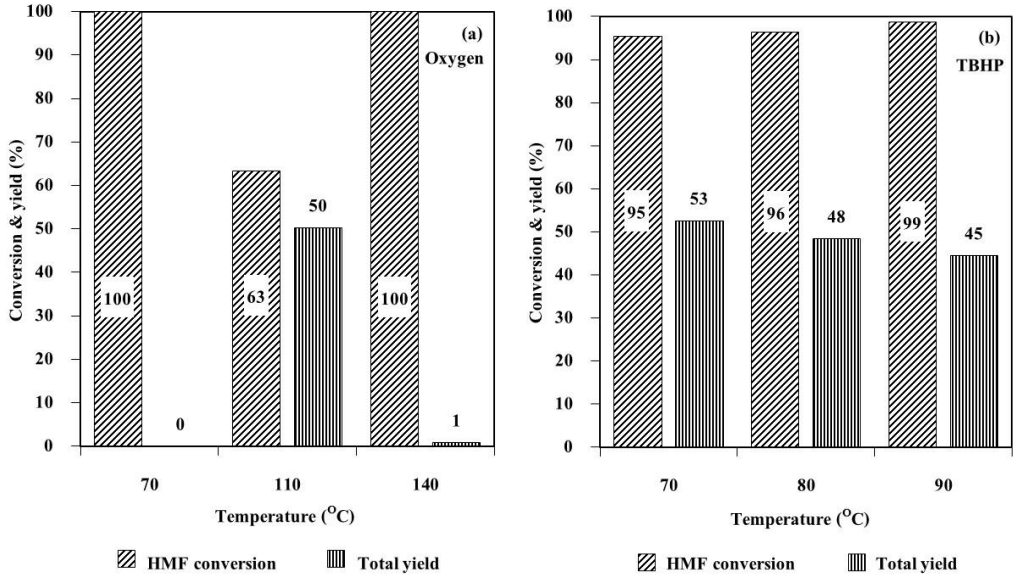
ตัวทำละลายในปฏิกิริยานี้มีสองแบบ คือ น้ำ จัดเป็นตัวทำละลายโพลาร์โพรติก (Polar aprotic solvent) และอะซิโตไนไตรล์ จัดเป็นตัวทำละลายโพลาร์อะโพรติก (Polar aprotic solvent) โดยที่อุณหภูมิ 80 ^{O}C ตัวทำละลายน้ำให้ผลิตภัณฑ์ 33% ซึ่งสูงกว่าตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ แต่ที่อุณหภูมิ 110 ^{O}C ตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ให้ผลิตภัณฑ์ 42% ซึ่งสูงกว่าตัวทำละลายน้ำ ทั้งที่การเปลี่ยนแปลงของ HMF ใกล้เคียงกัน ดังภาพที่ 4-5 ทำการทดสอบ ณ สภาวะที่ไม่มีเกลือโซเดียมคาร์บอเนต (เบส) ในระบบ



ภาพที่ 4-5 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ HMF และร้อยละผลิตภัณฑ์ ที่ตัวทำละลายแตกต่างกัน ที่อุณหภูมิ (a) 80 ^{O}C, (b) 110 ^{O}C และ (c) 150 ^{O}C (ตัวทำละลายน้ำหรืออะซิโตไนไตรล์ และตัวออกซิไดซ์เทิร์ต-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์)

4. ผลกระทบของตัวออกซิไดซ์

ตัวออกซิไดซ์ที่ใช้ในปฏิกิริยานี้คือ แก๊สออกซิเจน (O_2) และเทิร์ต-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ($(CH_3)_3COOH$) โดยระบบที่ใช้แก๊สออกซิเจนเป็นตัวออกซิไดซ์ให้ผลิตภัณฑ์ สูงถึง 50% ที่อุณหภูมิ 110 ^{O}C ภาพที่ 4-6 (a) ส่วนระบบที่ใช้เทิร์ต-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ให้ผลิตภัณฑ์ ที่ช่วงอุณหภูมิ 70 ถึง 90 ^{O}C ลดลงเมื่อใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่สูงขึ้น ดังภาพที่ 4-6 (b)



ภาพที่ 4-6 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ HMF และร้อยละผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ที่อุณหภูมิ (a) แก๊สออกซิเจน, (b) เทิร์ต-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (ตัวทำละลายน้ำ และโซเดียมคาร์บอเนต 0.02 โมลต่อลิตร)

จะเห็นได้ว่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันจาก HMF เป็นสารผลิตภัณฑ์นั้นมีปัจจัยที่เข้ามาเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาหลายปัจจัย ได้แก่ ความเข้มข้นของโซเดียมคาร์บอเนต อุณหภูมิ ตัวทำละลาย และตัวออกซิไดซ์ แต่ละปัจจัยมีความสำคัญเท่า ๆ กันและสามารถสรุปความเกี่ยวเนื่องของปัจจัยต่าง ๆ ได้ดังนี้

4.1 ความเข้มข้นของโซเดียมคาร์บอเนต (0.0 ถึง 0.3 โมลต่อลิตร) มีผลต่อเปอร์เซ็นต์ของการเกิดผลิตภัณฑ์ ตัวทำละลายและอุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบที่แตกต่างกัน จะให้ผลแตกต่างกัน สำหรับตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์เป็นสารอินทรีย์ให้ค่าผลิตภัณฑ์ได้ดีที่อุณหภูมิสูง 110 ^{o}C (ณ ความเข้มข้นโซเดียมคาร์บอเนต 0.0 โมลต่อลิตร) และการเติมโซเดียมคาร์บอเนตเพิ่ม (0.02 ถึง 0.3 โมลต่อลิตร) จะช่วยเร่งให้สารตั้งต้น HMF สลายตัวเป็นผลิตภัณฑ์อื่น ๆ นอกจาก HMFCA, DFF, FFCA และ FDCA จึงทำให้เกิดผลิตภัณฑ์น้อยลง

4.2 ขณะที่อุณหภูมิ 80 ^{o}C ในตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ การเติมโซเดียมคาร์บอเนต ณ ความเข้มข้น 0.3 โมลต่อลิตร จะช่วยเร่งปริมาณของผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้น พบว่าช่วยเร่งปฏิกิริยาให้เกิดผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิต่ำ 80 ^{o}C พบว่า ความเข้มข้นของโซเดียมคาร์บอเนตมีผลอย่างชัดเจนต่อการเกิดผลิตภัณฑ์

4.3 สำหรับตัวทำละลายน้ำ พบว่า ร้อยละผลได้ของการเกิดผลิตภัณฑ์มีค่าลดลงที่อุณหภูมิมากกว่า 70 ^{O}C แต่ทั้งนี้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ยังขึ้นกับความเข้มข้นของโซเดียมคาร์บอเนต การเติมโซเดียมคาร์บอเนตเพียงเล็กน้อย 0.02 โมลต่อลิตร จะให้ร้อยละของผลิตภัณฑ์อยู่ในช่วง 45 ถึง 53% ซึ่งสูงที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับที่ความเข้มข้น 0 และ 0.3 โมลต่อลิตร แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 110 ^{O}C ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ จะไม่ขึ้นกับปริมาณโซเดียมคาร์บอเนต เนื่องจากร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์มีค่าต่ำและเกิดการสลายตัวของ HMF เป็นส่วนใหญ่

4.4 เมื่อเปรียบตัวออกซิไดซ์ ระหว่างแก๊สออกซิเจนและเทิร์ต-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (ทำการทดสอบในตัวทำละลายน้ำ และความเข้มข้นของโซเดียมคาร์บอเนต 0.02 โมลต่อลิตร) พบว่า แก๊สออกซิเจนจะส่งเสริมการเกิดผลได้ของผลิตภัณฑ์ได้ดีที่อุณหภูมิ 110 ^{O}C (ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์อยู่ที่ 50%)
และ เทิร์ต-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ที่อุณหภูมิต่ำกว่า ในช่วง 70 ถึง 90 ^{O}C (ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์อยู่ในช่วง 45 ถึง 53%)

การหาสภาวะต้นแบบในการทดลองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/AC ปริมาณ 0.300 กรัม และ HMF 3 มิลลิโมล ได้สภาวะที่ดีที่สุดในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารตั้งต้น HMF เป็นสารผลิตภัณฑ์ (HMFCA, DFF, FFCA และ FDCA) ดังตารางที่ 4-1 โดยสภาวะต้นแบบนี้จะนำไปใช้เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Mn/AC, 0.75Pd-0.25Co/AC และ 0.75Pd-0.25Ni/AC

ตารางที่ 4-1 สภาวะที่เหมาะสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/AC

	Conditions	
Solvent	**H_2O**	**CH_3CN**
Base: Na_2CO_3 (mol/L)	0.02	0.00
Oxidizing agent	TBHP	TBHP
Temperature	70	110
Pressure (bar)	Atmospheric	5
Reaction time (hr)	24	24

การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม

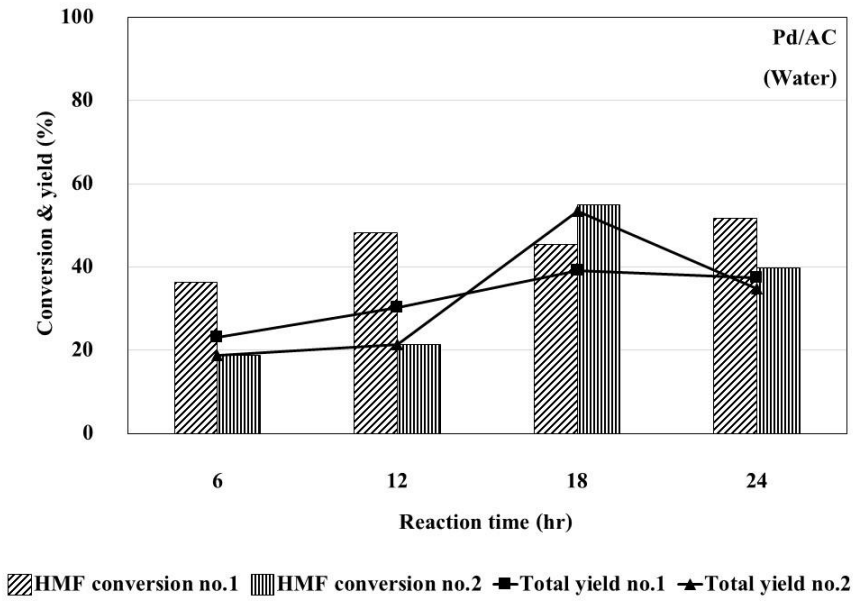
ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมได้เลือกใช้สภาวะในการทำปฏิกิริยา ดังตารางที่ 4-2

ตารางที่ 4-2 สภาวะที่ใช้ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม

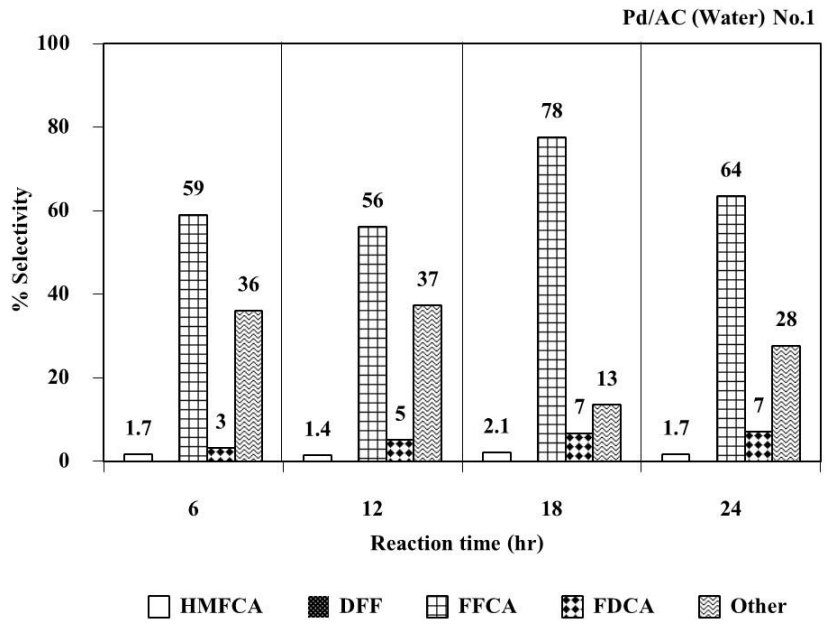
	Conditions	
Solvent	**H_2O**	**CH_3CN**
Base: Na_2CO_3 (mol/L)	0.02	0.00
Oxidizing agent	TBHP	TBHP
Temperature	70	70
Pressure (bar)	Atmospheric	Atmospheric
Reaction time (hr)	24	24

1. ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/AC

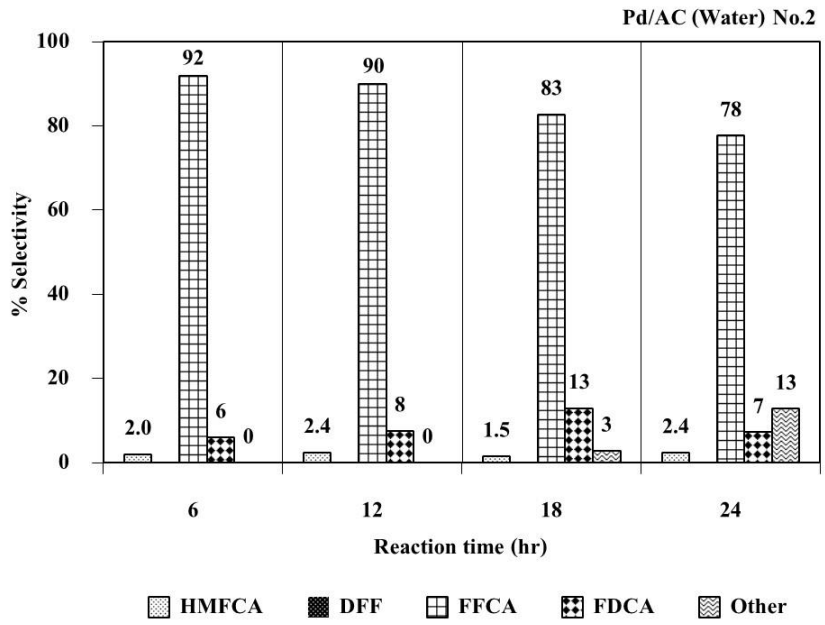
จากการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/AC และตัวทำละลายน้ำ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยา 6 12 18 และ 24 ชั่วโมง โดยทำการทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ครั้ง จะเห็นได้ว่า ในการทำปฏิกิริยารอบที่หนึ่งให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น HMF เป็นร้อยละผลได้ทั้งหมด (HMFCA, FFCA และ FDCA) ได้เพียงบางส่วน (20 ถึง 40%) เนื่องจากเกิดการสลายตัวเป็นผลิตภัณฑ์อื่น ๆ แต่เมื่อทำการเปรียบเทียบกับการทำปฏิกิริยารอบที่สองจะให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น HMF เป็นร้อยละผลิตภัณฑ์ทั้งหมดน้อยกว่าการทำปฏิกิริยารอบที่หนึ่ง เวลาในการทำปฏิกิริยา 6 12 และ 24 ชั่วโมง และมีการสลายตัวเป็นผลิตภัณฑ์อื่น ๆ น้อยกว่าการทำปฏิกิริยารอบที่หนึ่ง โดยที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 18 ชั่วโมง ของการทำปฏิกิริยารอบที่สองให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น HMF เป็นร้อยละผลได้ทั้งหมดได้สูงที่สุด และมีการสลายตัวเป็นผลิตภัณฑ์อื่น ๆ น้อย ดังภาพที่ 4-7 แต่เมื่อนำมาวิเคราะห์ร้อยละการเลือกผลิตภัณฑ์เกิด พบว่า เกิดเป็น FFCA, FDCA และ HMFCA และไม่มีการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ DFF นอกจากนี้ยังมีการสลายตัวของ HMF ดังภาพที่ 4-8 และภาพที่ 4-9



ภาพที่ 4-7 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น HMF และร้อยละผลได้ทั้งหมด ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/AC และตัวทำละลายน้ำ

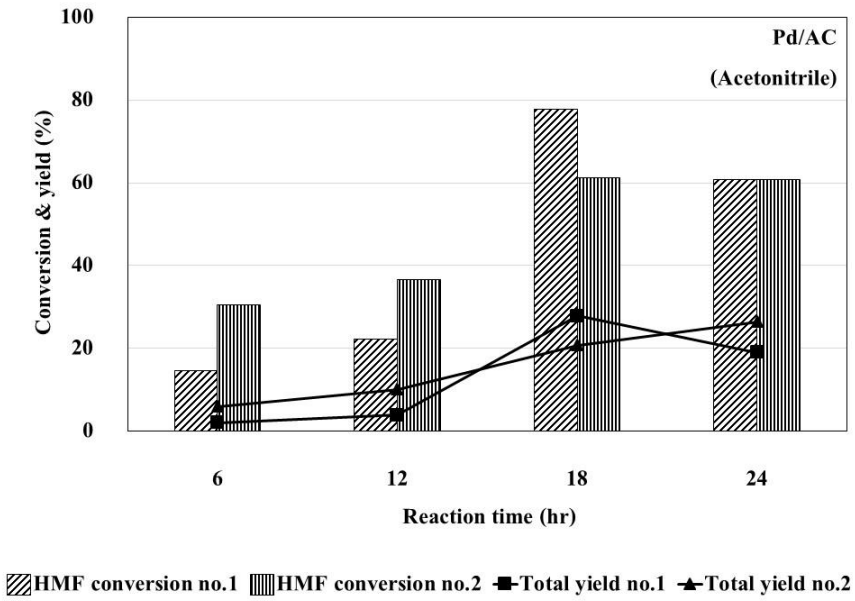


ภาพที่ 4-8 ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/AC และตัวทำละลายน้ำในการทำปฏิกิริยารอบที่หนึ่ง

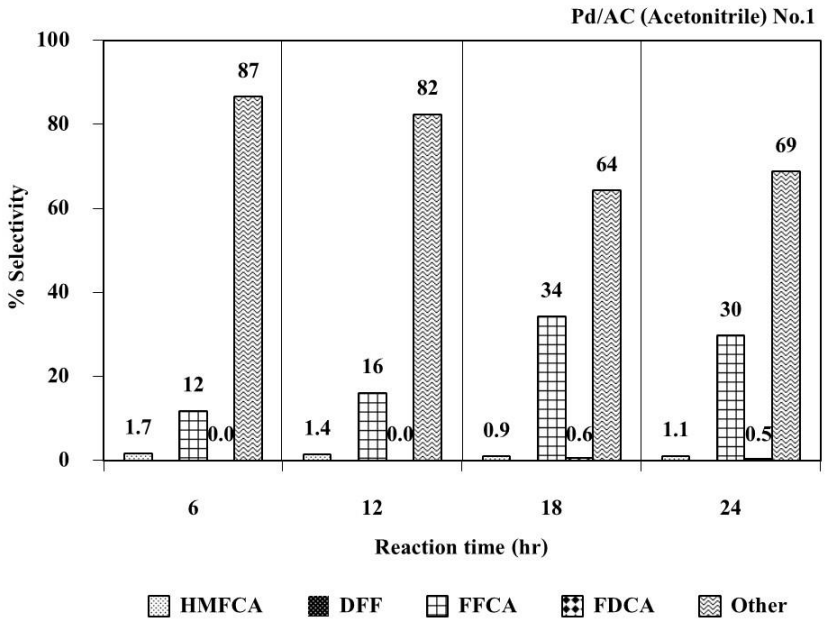


ภาพที่ 4-9 ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/AC และตัวทำละลายน้ำในการทำปฏิกิริยารอบที่สอง

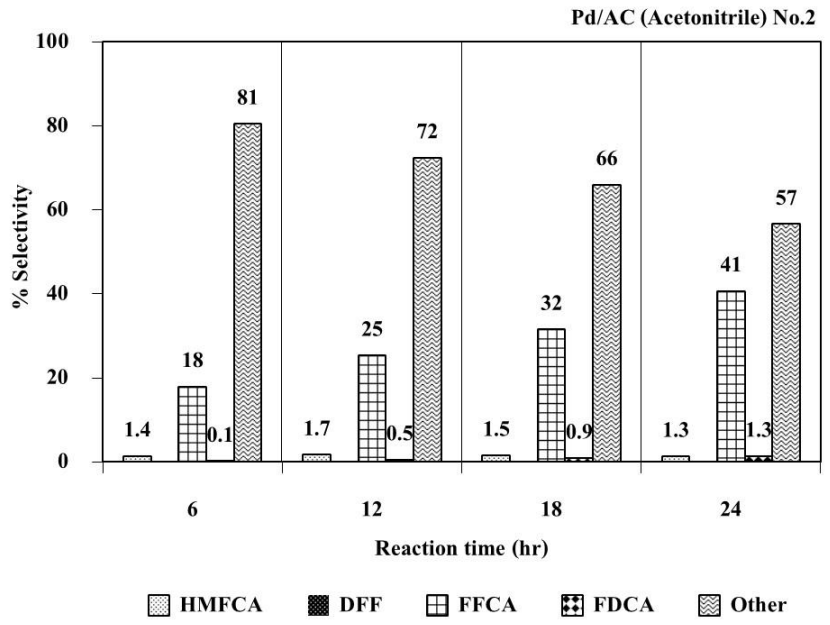
จากการทดลอง พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/AC และตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยา 6 12 18 และ 24 ชั่วโมง โดยทำการทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ครั้ง จะเห็นได้ว่าในการทำปฏิกิริยารอบที่หนึ่งจะให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น HMF เป็นร้อยละผลได้ของการผลิตภัณฑ์ (HMFCA, FFCA และ FDCA) เพียง 40% เนื่องจาก HMF เกิดการสลายตัว แต่เมื่อทำการเปรียบเทียบกับการทำปฏิกิริยารอบที่สองจะให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น HMF เป็นร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์มากกว่าการทำปฏิกิริยารอบที่หนึ่ง ณ เวลาในการทำปฏิกิริยา 6 12 และ 24 ชั่วโมง โดยที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 18 ชั่วโมง ของการทำปฏิกิริยารอบที่หนึ่งให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น HMF เป็นร้อยละผลได้ทั้งหมดได้สูงที่สุดและมีการสลายตัวเป็นผลิตภัณฑ์อื่น ๆ ดังภาพที่ 4-10 แต่เมื่อนำมาวิเคราะห์ร้อยละการเลือกผลิตภัณฑ์พบว่า เกิดเป็น FFCA, HMFCA และ FDCA (เพียงเล็กน้อย) ตามลำดับจากมากมาน้อย และไม่มีการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ DFF ดังภาพที่ 4-11 และภาพที่ 4-12



ภาพที่ 4-10 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น HMF และร้อยละผลได้ทั้งหมด ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/AC และตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์



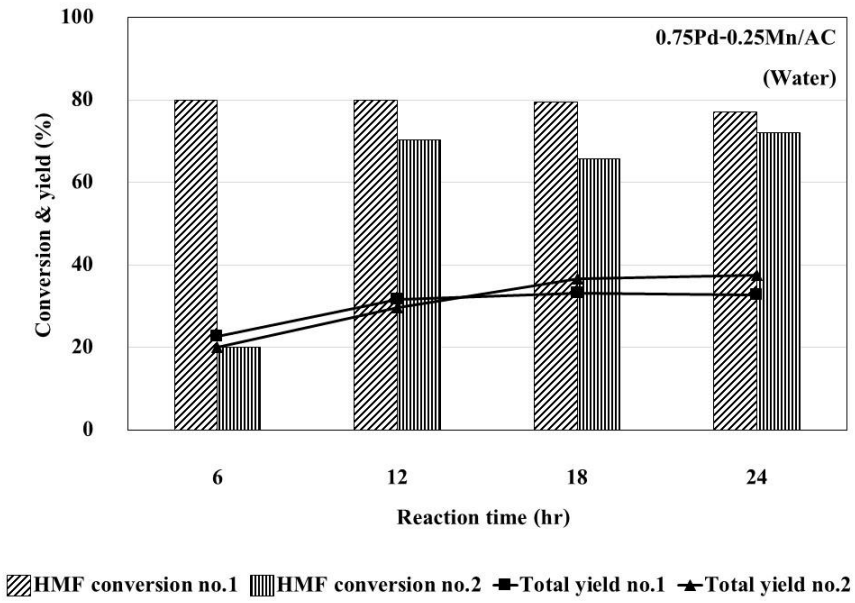
ภาพที่ 4-11 ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/AC และตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ในการทำปฏิกิริยารอบที่หนึ่ง



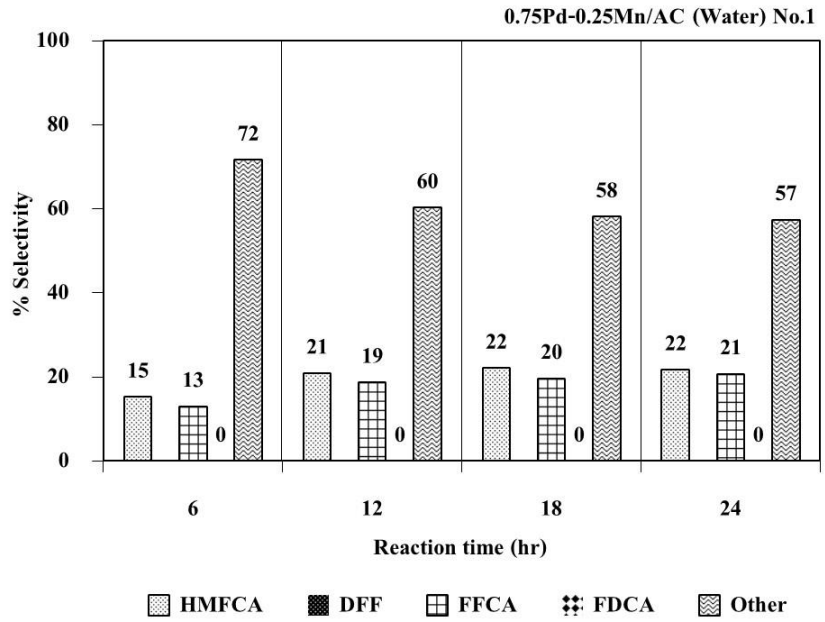
ภาพที่ 4-12 ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/AC และตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ในการทำปฏิกิริยารอบที่สอง

2. ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Mn/AC

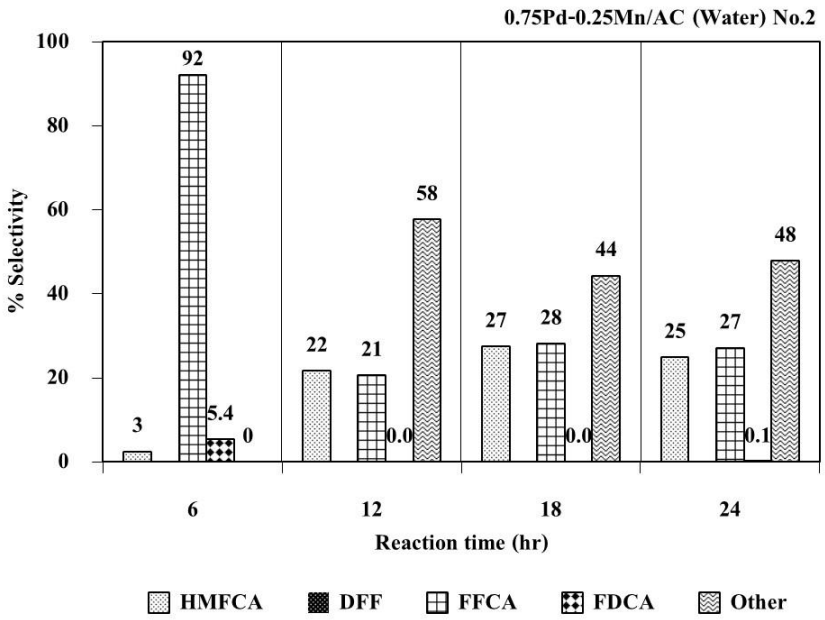
จากการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Mn/AC และตัวทำละลายน้ำ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยา 6 12 18 และ 24 ชั่วโมง โดยทำการทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ครั้ง จะเห็นได้ว่าในการทำปฏิกิริยารอบที่หนึ่งจะให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น HMF เป็นร้อยละผลได้ทั้งหมด (HMFCA, FFCA และ FDCA) และมีการสลายตัวของ HMF เป็นผลิตภัณฑ์อื่น ๆ แต่เมื่อทำการเปรียบเทียบกับการทำปฏิกิริยารอบที่สองจะให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น HMF เป็นร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์น้อยกว่าการทำปฏิกิริยารอบที่หนึ่งและมีการสลายตัวของ HMF น้อยกว่าการทำปฏิกิริยารอบที่หนึ่ง โดยที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 18 ชั่วโมง ของการทำปฏิกิริยารอบที่สองให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น HMF เป็นร้อยละผลได้ทั้งหมดได้สูงที่สุดและมีการสลายตัวของ HMF ดังภาพที่ 4-13 แต่เมื่อนำมาวิเคราะห์ร้อยละการเลือกผลิตภัณฑ์เกิดพบว่า เกิดเป็น HMFCA, FFCA และ FDCA ตามลำดับจากมากมาน้อย และไม่มีการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ DFF ดังภาพที่ 4-14 และภาพที่ 4-15



ภาพที่ 4-13 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น HMF และร้อยละผลได้ทั้งหมด ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Mn/AC และตัวทำละลายน้ำ

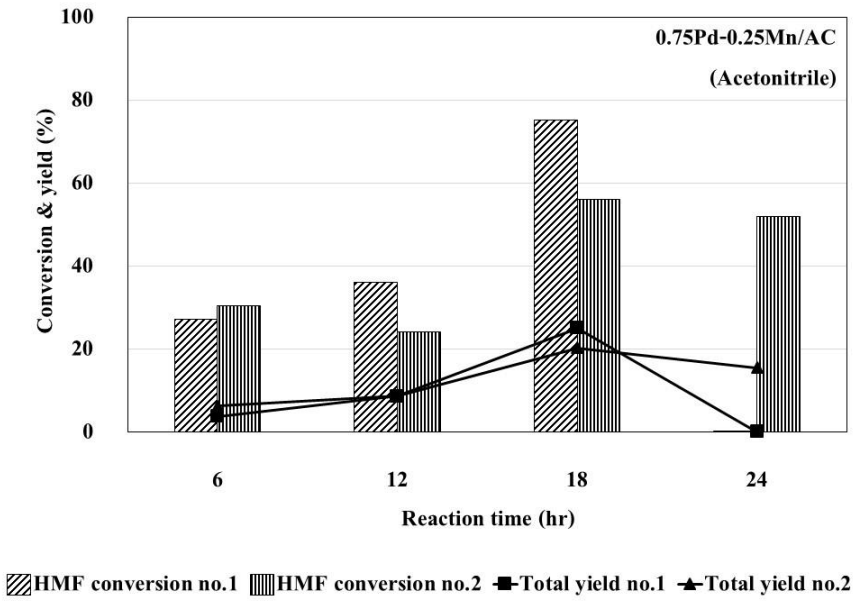


ภาพที่ 4-14 ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Mn/AC และตัวทำละลายน้ำในการทำปฏิกิริยารอบที่หนึ่ง

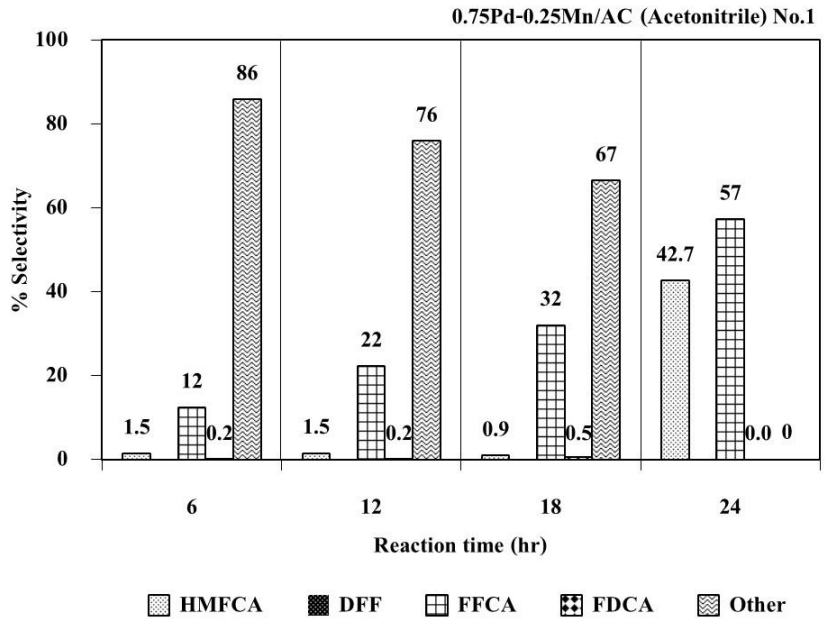


ภาพที่ 4-15 ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Mn/AC และตัวทำละลายน้ำในการทำปฏิกิริยารอบที่สอง

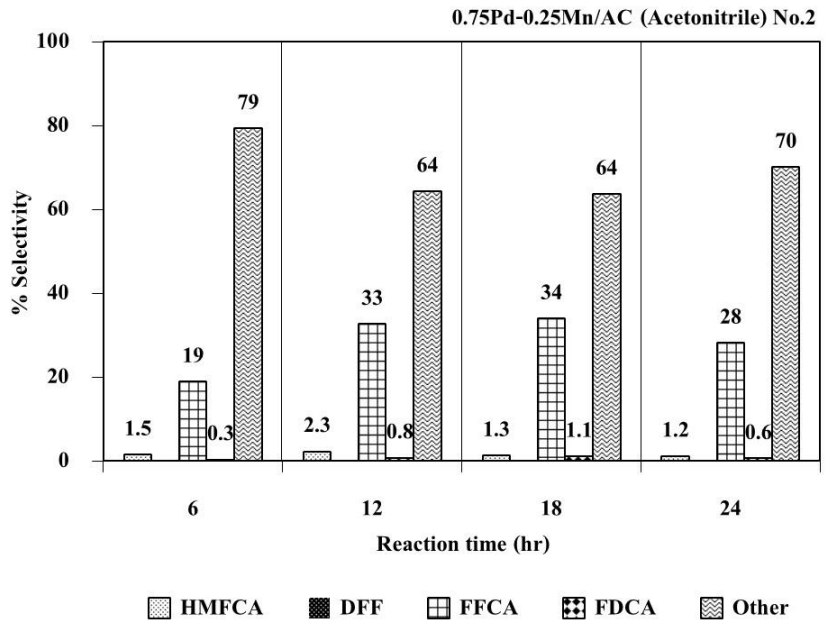
จากการทดลอง พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Mn/AC และตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยา 6 12 18 และ 24 ชั่วโมง โดยทำการทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ครั้ง จะเห็นได้ว่าในการทำปฏิกิริยารอบที่หนึ่งจะให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น HMF เป็นร้อยละผลได้ทั้งหมด (HMFCA, FFCA และ FDCA) ได้ไม่หมด เนื่องจากเกิดการสลายตัวเป็นผลิตภัณฑ์อื่น ๆ แต่เมื่อทำการเปรียบเทียบกับการทำปฏิกิริยารอบที่สองจะให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น HMF เป็นร้อยละผลิตภัณฑ์ทั้งหมดมากกว่าการทำปฏิกิริยารอบที่หนึ่ง ณ เวลาในการทำปฏิกิริยา 6 และ 24 ชั่วโมง และมีการสลายตัวเป็นผลิตภัณฑ์อื่น ๆ น้อยกว่าการทำปฏิกิริยารอบที่หนึ่ง โดยที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 18 ชั่วโมง ของการทำปฏิกิริยารอบที่หนึ่งให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น HMF เป็นร้อยละผลได้ทั้งหมดได้สูงที่สุดและมีการสลายตัวเป็นผลิตภัณฑ์อื่น ๆ ด้วย ดังภาพที่ 4-16 แต่เมื่อนำมาวิเคราะห์ร้อยละการเลือกผลิตภัณฑ์เกิดพบว่า เกิดเป็น FFCA, HMFCA และ FDCA ตามลำดับจากมากมาน้อย และไม่มีการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ DFF ดังภาพที่ 4-17 และภาพที่ 4-18



ภาพที่ 4-16 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น HMF และร้อยละผลได้ทั้งหมด ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Mn/AC และตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์



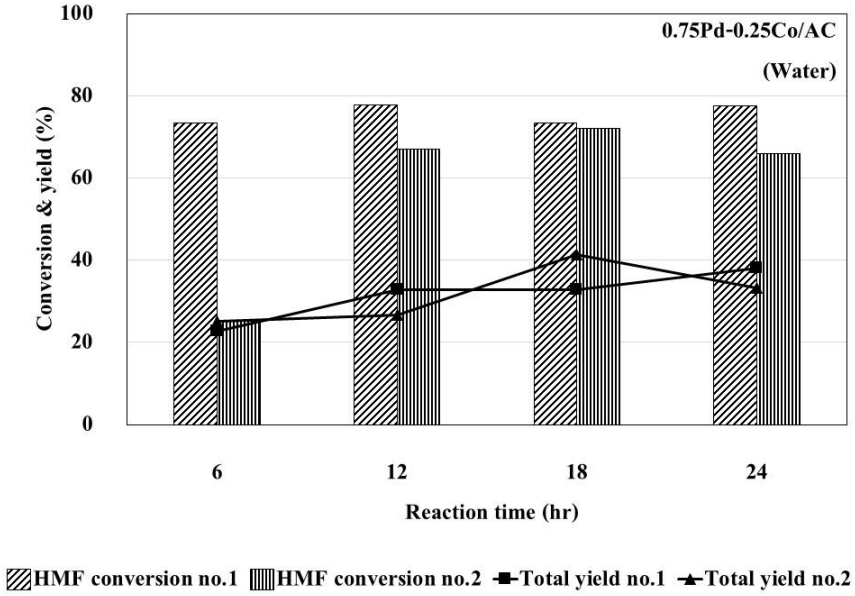
ภาพที่ 4-17 ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Mn/AC และตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ในการทำปฏิกิริยารอบที่หนึ่ง



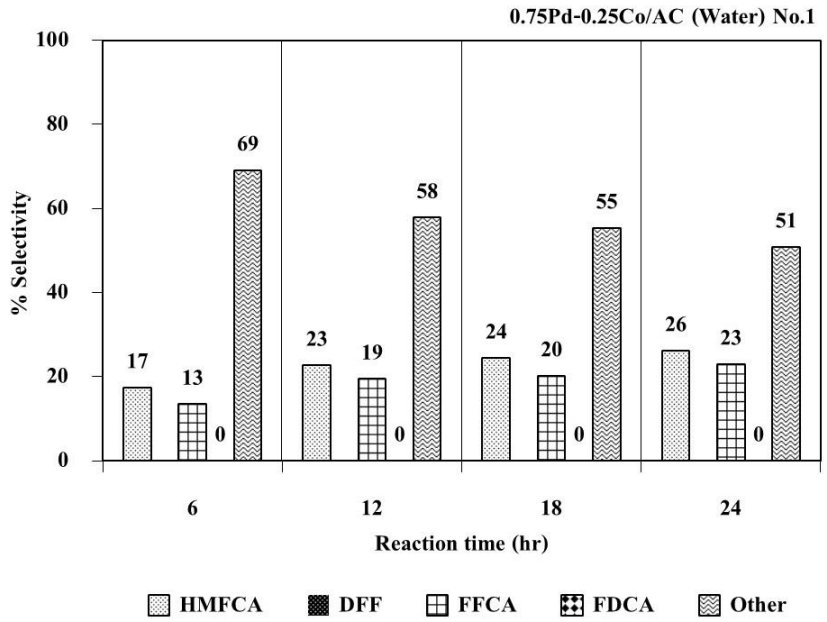
ภาพที่ 4-18 ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Mn/AC และตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ในการทำปฏิกิริยารอบที่สอง

3. ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Co/AC

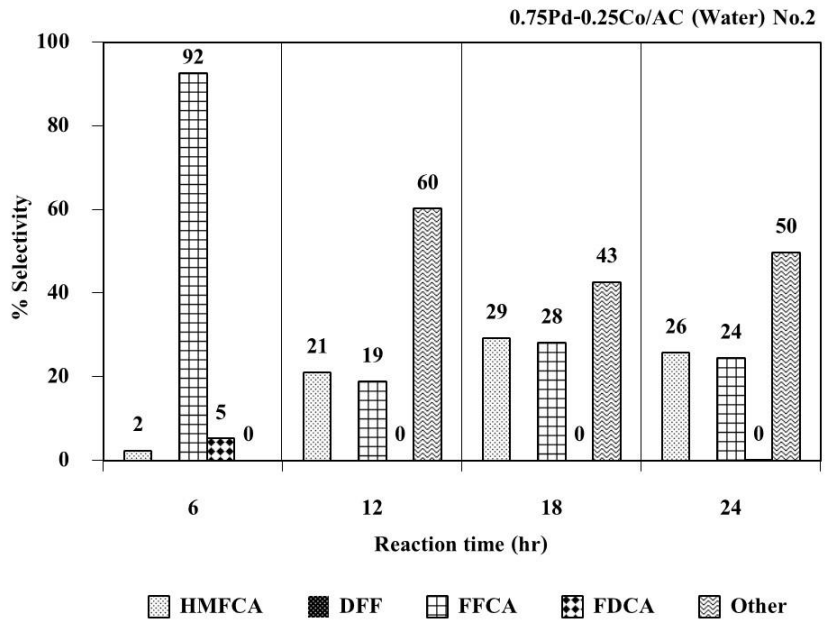
จากการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Co/AC และตัวทำละลายน้ำ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยา 6 12 18 และ 24 ชั่วโมง โดยทำการทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ครั้ง จะเห็นได้ว่าในการทำปฏิกิริยารอบที่หนึ่งจะให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น HMF เป็นร้อยละผลได้ทั้งหมด (HMFCA, FFCA และ FDCA) ได้ไม่หมด เนื่องจากเกิดการสลายตัวเป็นผลิตภัณฑ์อื่น ๆ แต่เมื่อทำการเปรียบเทียบกับการทำปฏิกิริยารอบที่สองจะให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น HMF เป็นร้อยละผลิตภัณฑ์ทั้งหมดน้อยกว่าการทำปฏิกิริยารอบที่หนึ่งและมีการสลายตัวเป็นผลิตภัณฑ์อื่น ๆ น้อยกว่าการทำปฏิกิริยารอบที่หนึ่ง โดยที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 18 ชั่วโมง ของการทำปฏิกิริยารอบที่สองให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น HMF เป็นร้อยละผลได้ทั้งหมดได้สูงที่สุดและมีการสลายตัวเป็นผลิตภัณฑ์อื่น ๆ ดังภาพที่ 4-19 ซึ่งลักษณะการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์จะเหมือนกับตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Mn/AC ในตัวทำละลายน้ำ ดังภาพที่ 4-20 และภาพที่ 4-21



ภาพที่ 4-19 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น HMF และร้อยละผลได้ทั้งหมด ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Co/AC และตัวทำละลายน้ำ

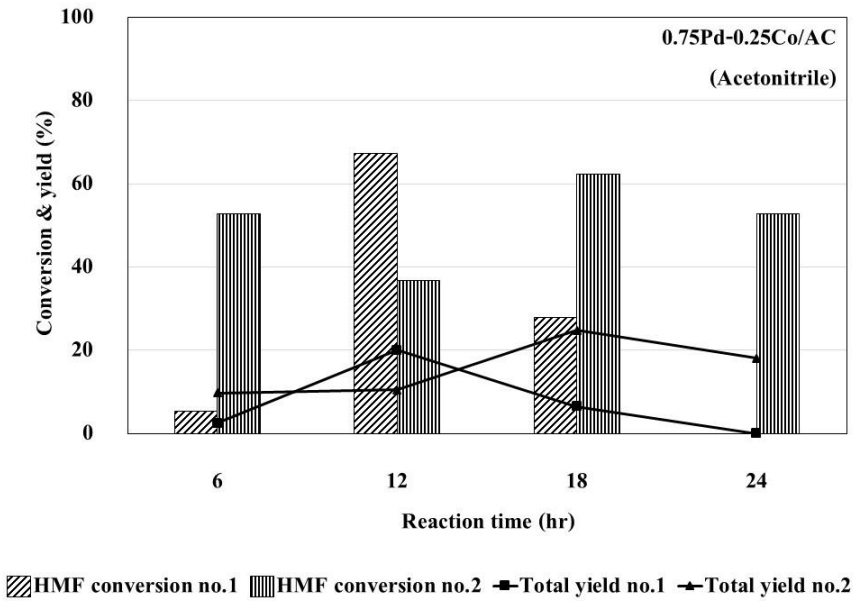


ภาพที่ 4-20 ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Co/AC และตัวทำละลายน้ำในการทำปฏิกิริยารอบที่หนึ่ง

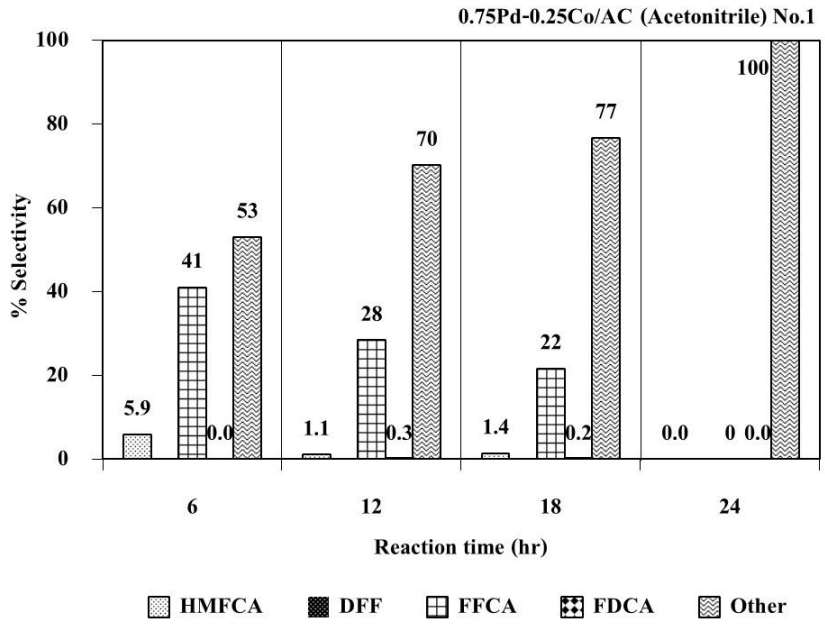


ภาพที่ 4-21 ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Co/AC และตัวทำละลายน้ำในการทำปฏิกิริยารอบที่สอง

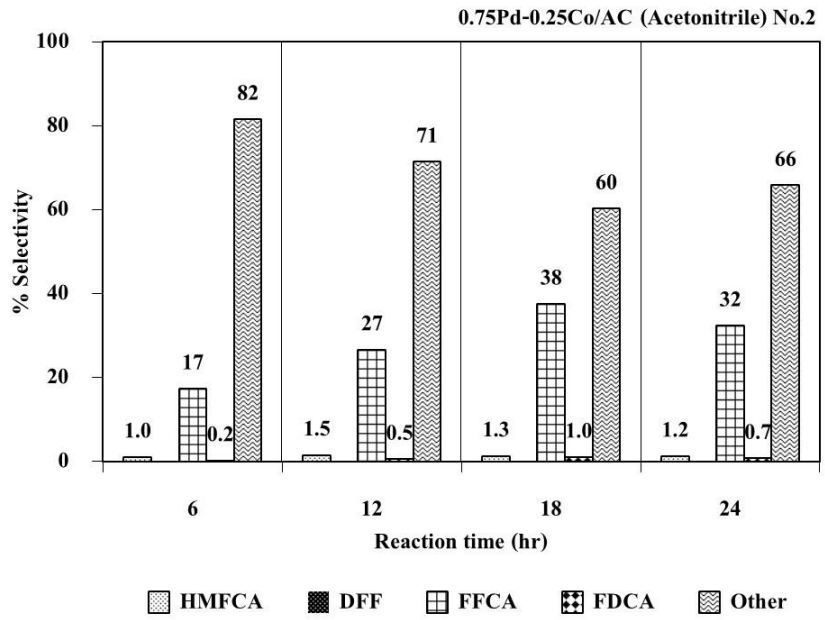
จากการทดลอง พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Co/AC และตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยา 6 12 18 และ 24 ชั่วโมง โดยทำการทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ครั้ง จะเห็นได้ว่าในการทำปฏิกิริยารอบที่หนึ่งจะให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น HMF เป็นร้อยละผลได้ทั้งหมด (HMFCA, FFCA และ FDCA) ได้ไม่หมด เนื่องจากเกิดการสลายตัวเป็นผลิตภัณฑ์อื่น ๆ แต่เมื่อทำการเปรียบเทียบกับการทำปฏิกิริยารอบที่สองจะให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น HMF เป็นร้อยละผลิตภัณฑ์ทั้งหมดมากกว่าการทำปฏิกิริยารอบที่หนึ่ง ดังภาพที่ 4-22 ซึ่งการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ FFCA, HMFCA และ FDCA มีลักษณะคล้ายคลึงกับการทดสอบ 0.75Pd-0.25Mn/AC ในระบบตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ ดังภาพที่ 4-23 และภาพที่ 4-24



ภาพที่ 4-22 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น HMF และร้อยละผลได้ทั้งหมด ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Co/AC และตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์



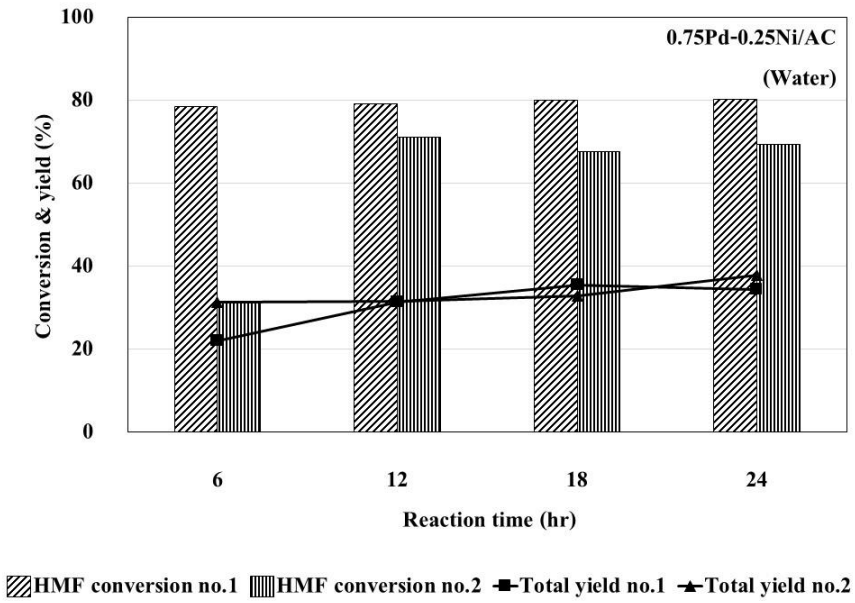
ภาพที่ 4-23 ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Co/AC และตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ในการทำปฏิกิริยารอบที่หนึ่ง



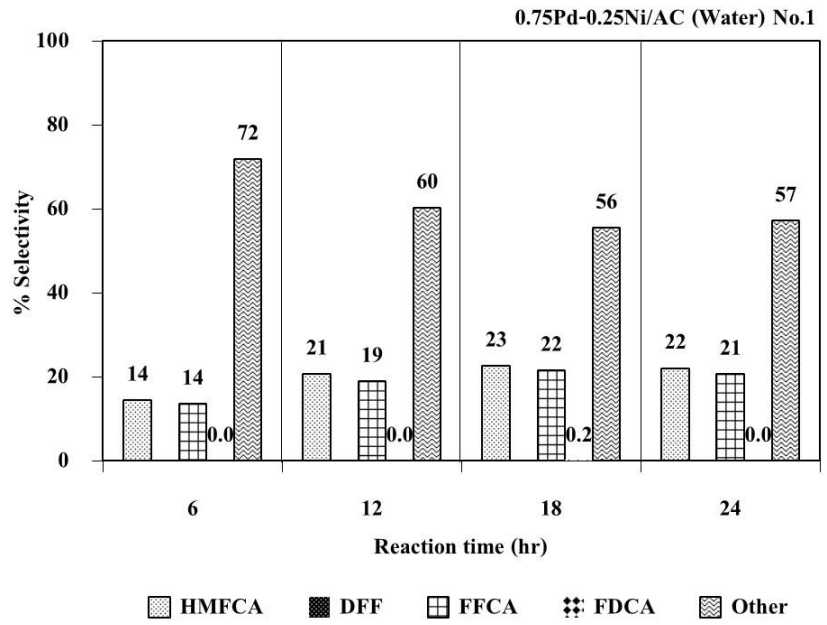
ภาพที่ 4-24 ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Co/AC และตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ในการทำปฏิกิริยารอบที่สอง

4. ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Ni/AC

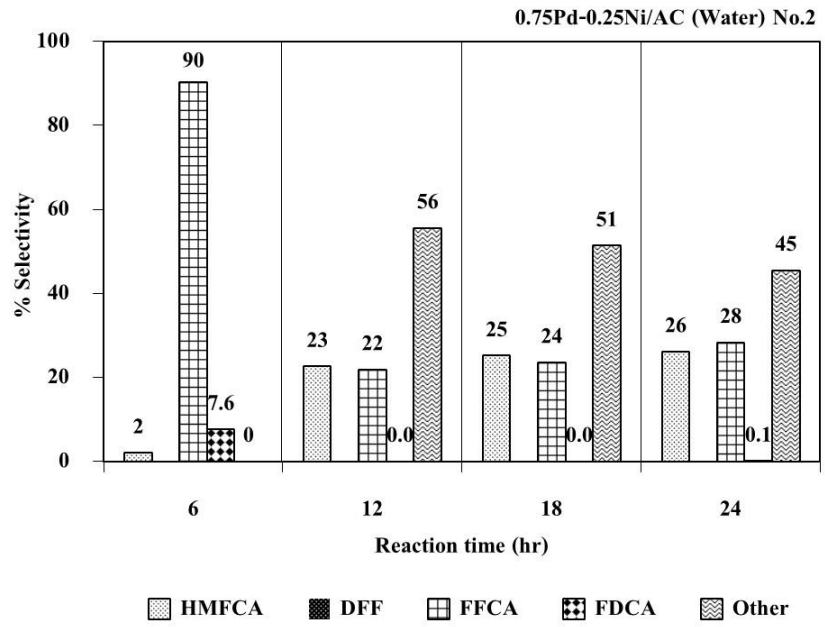
จากการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Ni/AC และตัวทำละลายน้ำ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยา 6 12 18 และ 24 ชั่วโมง โดยทำการทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ครั้ง จะเห็นได้ว่าในการทำปฏิกิริยารอบที่หนึ่งจะให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น HMF เป็นร้อยละผลได้ทั้งหมด (HMFCA, FFCA และ FDCA) ได้ไม่หมด เนื่องจากเกิดการสลายตัวเป็นผลิตภัณฑ์อื่น ๆ แต่เมื่อทำการเปรียบเทียบกับการทำปฏิกิริยารอบที่สองจะให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น HMF เป็นร้อยละผลิตภัณฑ์ทั้งหมดน้อยกว่าการทำปฏิกิริยารอบที่หนึ่งและมีการสลายตัวเป็นผลิตภัณฑ์อื่น ๆ ดังภาพที่ 4-25 ลักษณะการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ HMFCA, FFCA และ FDCA จะเหมือนกับตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Mn/AC และ 0.75Pd-0.25Co/AC ในตัวทำละลายน้ำ ดังภาพที่ 4-26 และภาพที่ 4-27



ภาพที่ 4-25 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น HMF และร้อยละผลได้ทั้งหมด ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Ni/AC และตัวทำละลายน้ำ

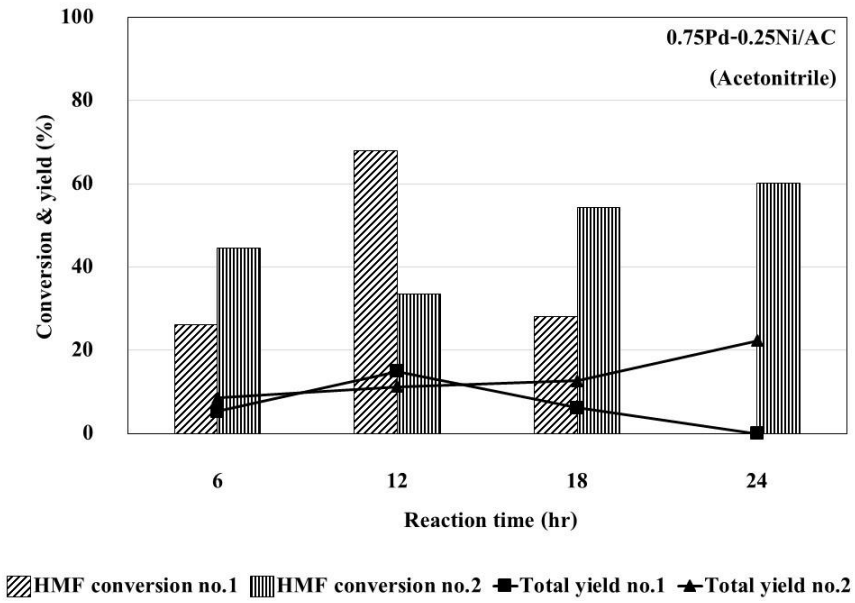


ภาพที่ 4-26 ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Ni/AC และตัวทำละลายน้ำในการทำปฏิกิริยารอบที่หนึ่ง

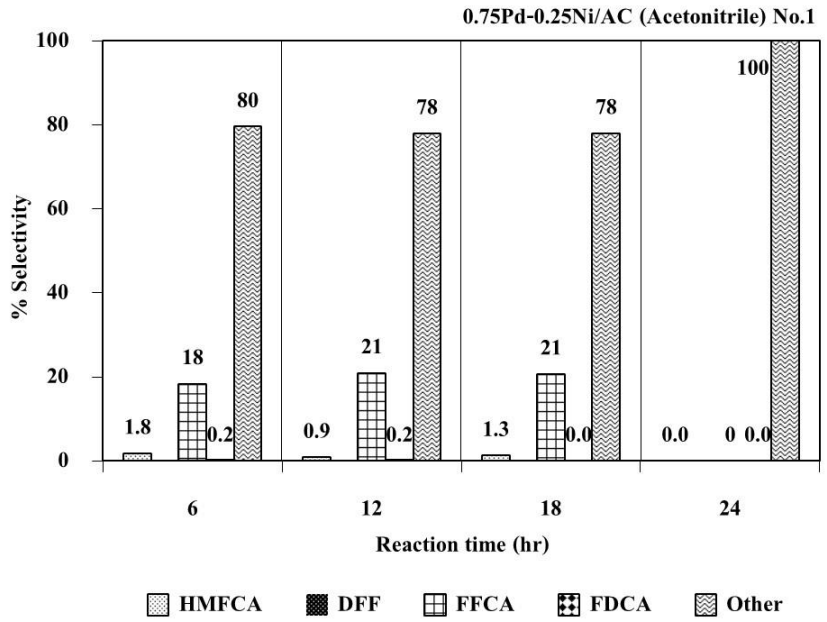


ภาพที่ 4-27 ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Ni/AC และตัวทำละลายน้ำในการทำปฏิกิริยารอบที่สอง

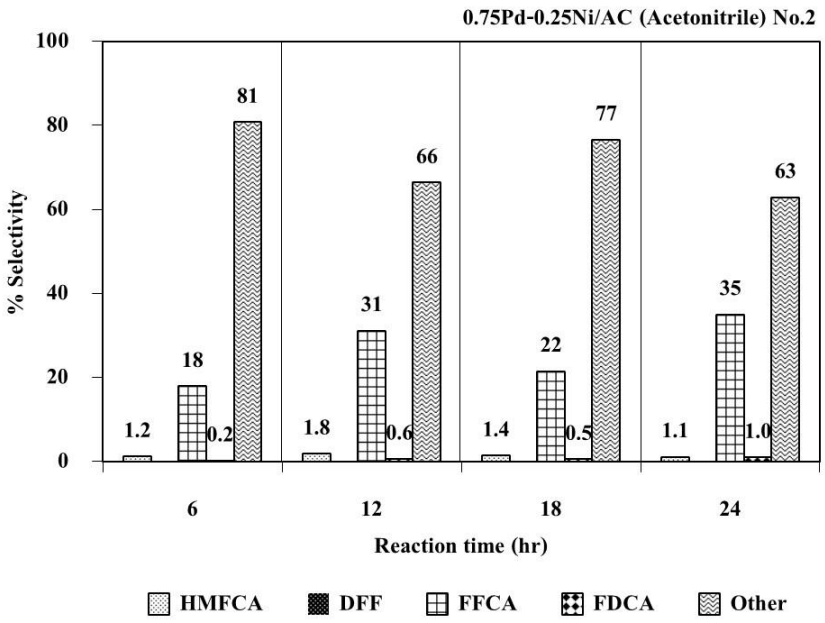
จากการทดลอง พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Ni/AC และตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยา 6 12 18 และ 24 ชั่วโมง โดยทำการทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ครั้ง จะเห็นได้ว่าในการทำปฏิกิริยารอบที่หนึ่งจะให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น HMF เป็นร้อยละผลได้ทั้งหมด (HMFCA, FFCA และ FDCA) ได้ไม่หมด เนื่องจากเกิดการสลายตัวเป็นผลิตภัณฑ์อื่น ๆ แต่เมื่อทำการเปรียบเทียบกับการทำปฏิกิริยารอบที่สองจะให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น HMF เป็นร้อยละผลิตภัณฑ์ทั้งหมดมากกว่าการทำปฏิกิริยารอบที่หนึ่ง ณ เวลาในการทำปฏิกิริยา 6 18 และ 24 ชั่วโมง และมีการสลายตัวเป็นผลิตภัณฑ์อื่น ๆ น้อยกว่าการทำปฏิกิริยารอบที่หนึ่ง โดยที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 24 ชั่วโมง ของการทำปฏิกิริยารอบที่สองให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น HMF เป็นร้อยละผลได้ทั้งหมดได้สูงที่สุด และมีการสลายตัวเป็นผลิตภัณฑ์อื่น ๆ ด้วย ดังภาพที่ 4-28 แต่เมื่อนำมาวิเคราะห์ร้อยละการเลือกผลิตภัณฑ์เกิดพบว่า เกิดเป็น FFCA, HMFCA และ FDCA ตามลำดับจากมากมาน้อย และไม่มีการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ DFF ดังภาพที่ 4-29 และภาพที่ 4-30



ภาพที่ 4-28 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น HMF และร้อยละผลได้ทั้งหมด ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Ni/AC และตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์



ภาพที่ 4-29 ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Ni/AC และตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ในการทำปฏิกิริยารอบที่หนึ่ง



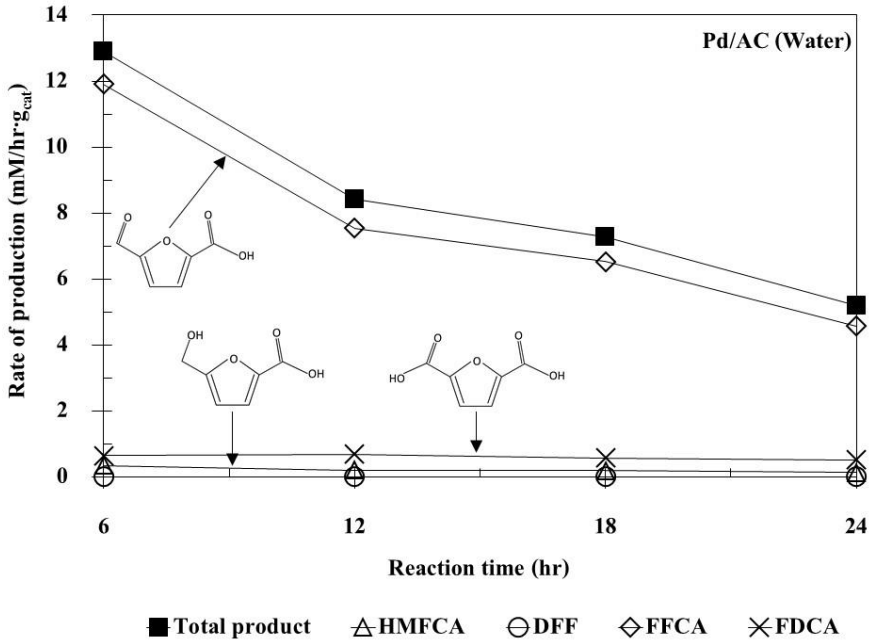
ภาพที่ 4-30 ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Ni/AC และตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ในการทำปฏิกิริยารอบที่สอง

5. อัตราการเกิดผลิตภัณฑ์โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม

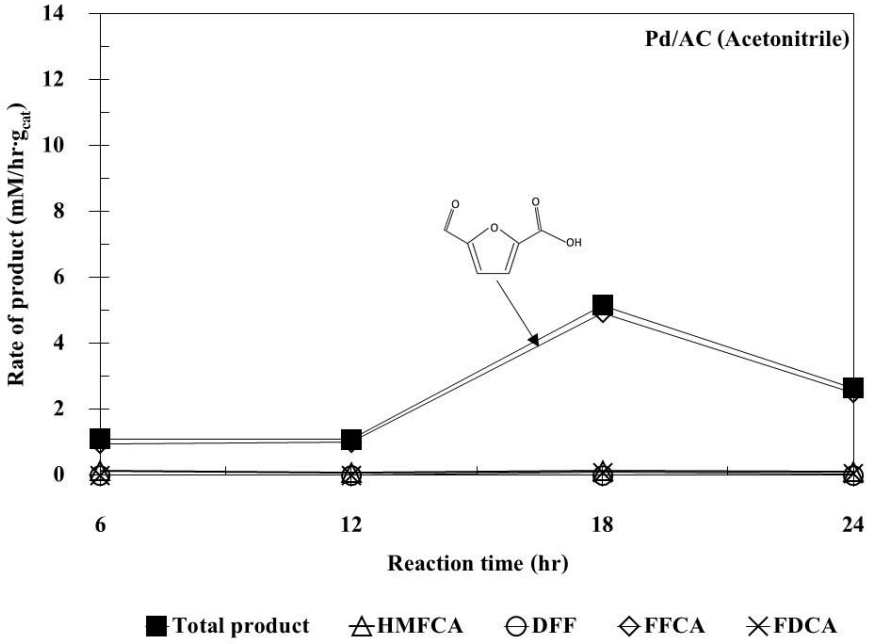
จากการทดลองจะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/AC, 0.75Pd-0.25Mn/AC และ 0.75Pd-0.25Ni/AC ทั้งตัวทำละลายน้ำและอะซิโตไนไตรล์ให้ผลของร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น HMF เป็นร้อยละผลได้ทั้งหมดได้สูงสุด ณ เวลาในการทำปฏิกิริยา 18 ชั่วโมง ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Ni/AC ตัวทำละลายน้ำให้ผลของร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น HMF เป็นร้อยละผลได้ทั้งหมดได้สูงสุด ณ เวลาในการทำปฏิกิริยา 18 ชั่วโมง ยกเว้นตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ให้ผลของร้อยละการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น HMF เป็นร้อยละผลได้ทั้งหมดได้สูงสุด ณ เวลาในการทำปฏิกิริยา 24 ชั่วโมง

จากการทดลอง พบว่า ในตัวทำละลายน้ำ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/AC จะมีอัตราการเกิดผลิตภัณฑ์ FFCA ที่สูงสุด ณ เวลาในการทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง และลดลงเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น ซึ่งอัตราการเกิดสารผลิตภัณฑ์ HMFCA และ FDCA ค่อนข้างคงที่ตลอดช่วงเวลา ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Mn/AC, 0.75Pd-0.25Co/AC และ 0.75Pd-0.25Ni/AC จะมีอัตราการเกิดผลิตภัณฑ์ HMFCA และ FFCA ที่สูงสุด ณ เวลาในการทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง และลดลงเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น

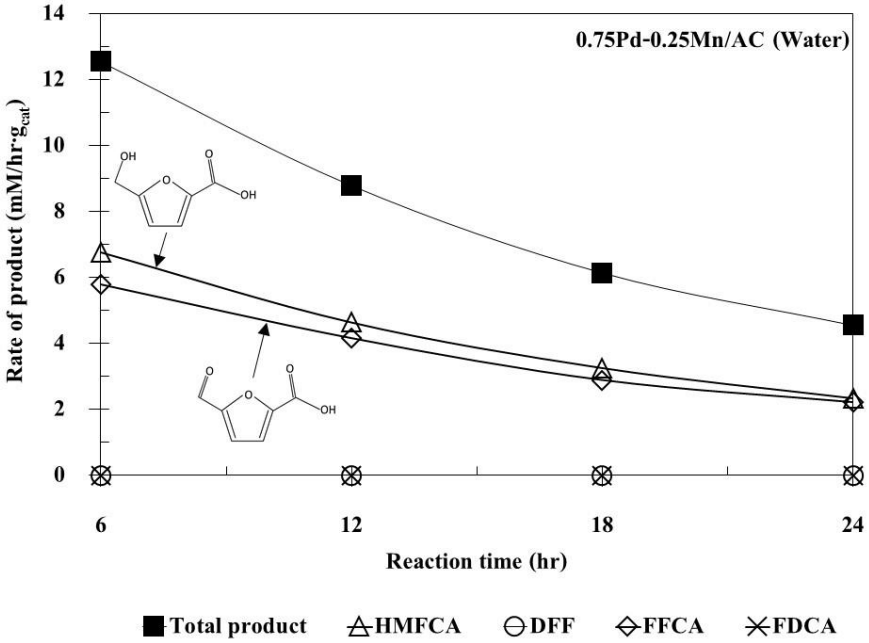
ซึ่งอัตราการเกิดสารผลิตภัณฑ์ FDCA เกิดขึ้นน้อยมาก ๆ และตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวไม่มีการโน้มน้าวให้เกิดผลิตภัณฑ์ DFF เลย ในตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/AC และ 0.75Pd-0.25Mn/AC จะมีอัตราการเกิดผลิตภัณฑ์ FFCA ที่สูงสุด ณ เวลาในการทำปฏิกิริยา 18 ชั่วโมง ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Co/AC และ 0.75Pd-0.25Ni/AC จะมีอัตราการเกิดผลิตภัณฑ์ FFCA ที่สูงสุด ณ เวลาในการทำปฏิกิริยา 12 ชั่วโมง ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวมีอัตราการเกิดสารผลิตภัณฑ์ HMFCA และ FDCA น้อยมาก ๆ และไม่มีการโน้มน้าวให้เกิดผลิตภัณฑ์ DFF เลย ดังภาพที่ 4-31 ถึงภาพที่ 4-38



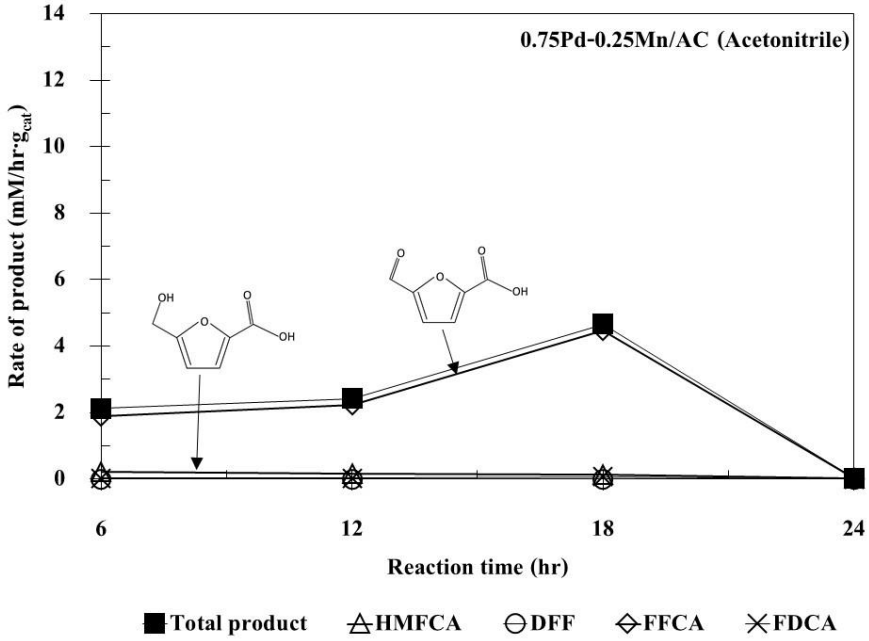
ภาพที่ 4-31 อัตราการเกิดสารผลิตภัณฑ์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/AC และตัวทำละลายน้ำ



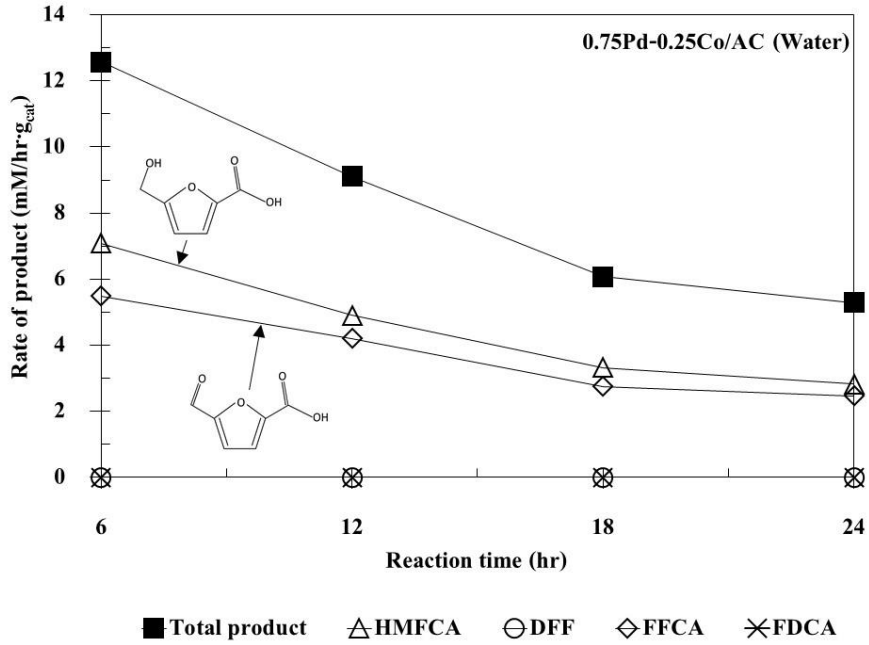
ภาพที่ 4-32 อัตราการเกิดสารผลิตภัณฑ์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/AC และตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์



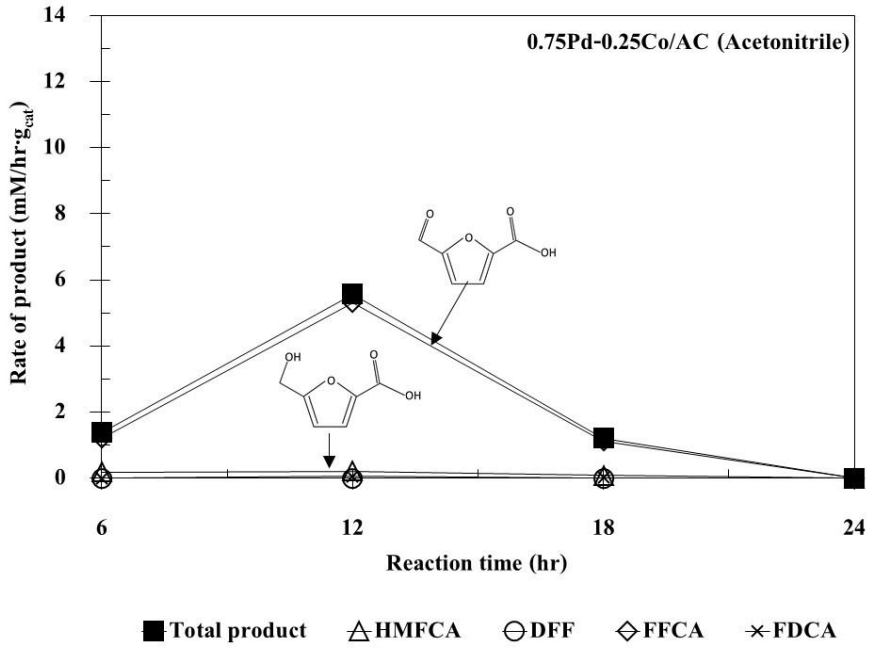
ภาพที่ 4-33 อัตราการเกิดสารผลิตภัณฑ์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Mn/AC และตัวทำละลายน้ำ



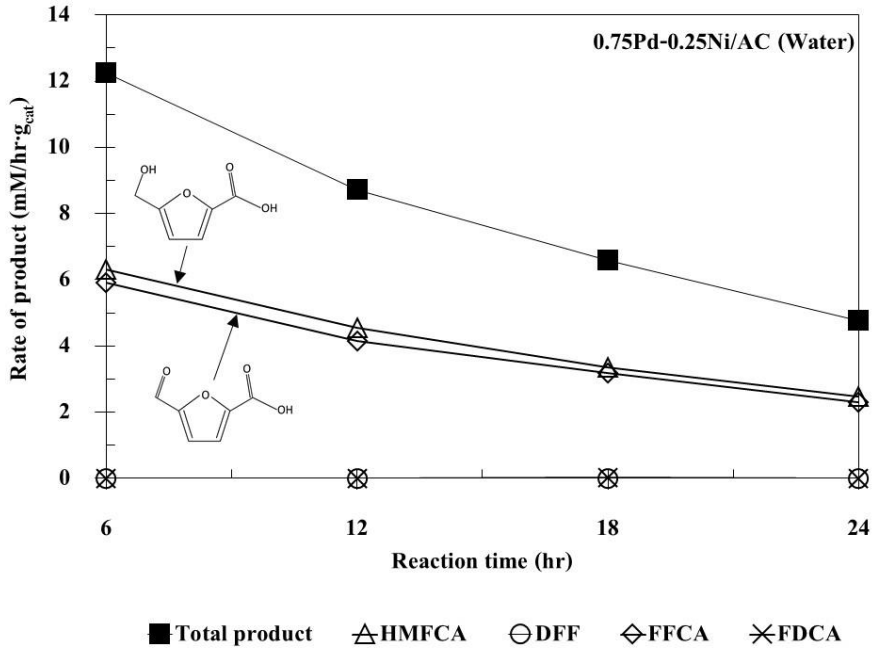
ภาพที่ 4-34 อัตราการเกิดสารผลิตภัณฑ์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Mn/AC และตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์



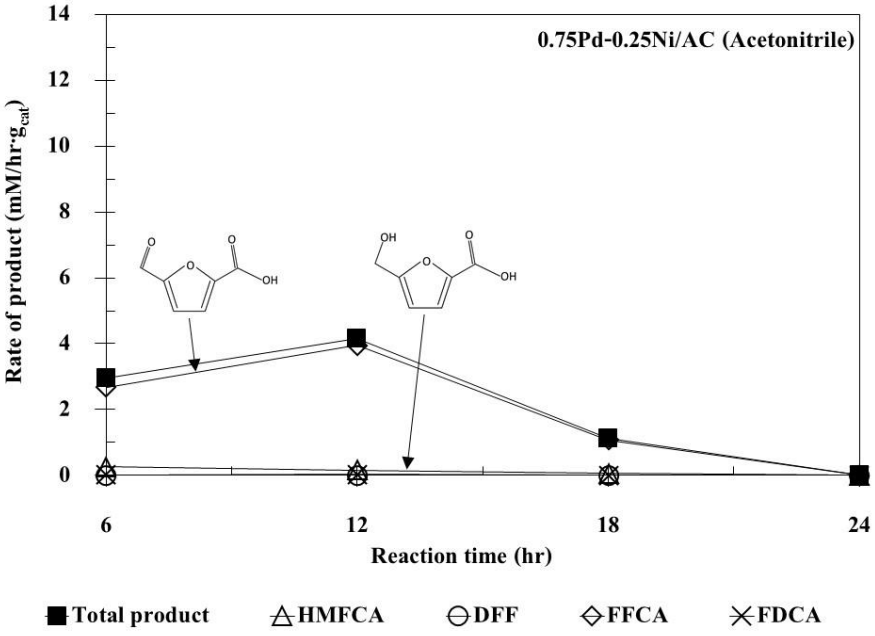
ภาพที่ 4-35 อัตราการเกิดสารผลิตภัณฑ์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Co/AC และตัวทำละลายน้ำ



ภาพที่ 4-36 อัตราการเกิดสารผลิตภัณฑ์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Co/AC และตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์



ภาพที่ 4-37 อัตราการเกิดสารผลิตภัณฑ์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Ni/AC และตัวทำละลายน้ำ



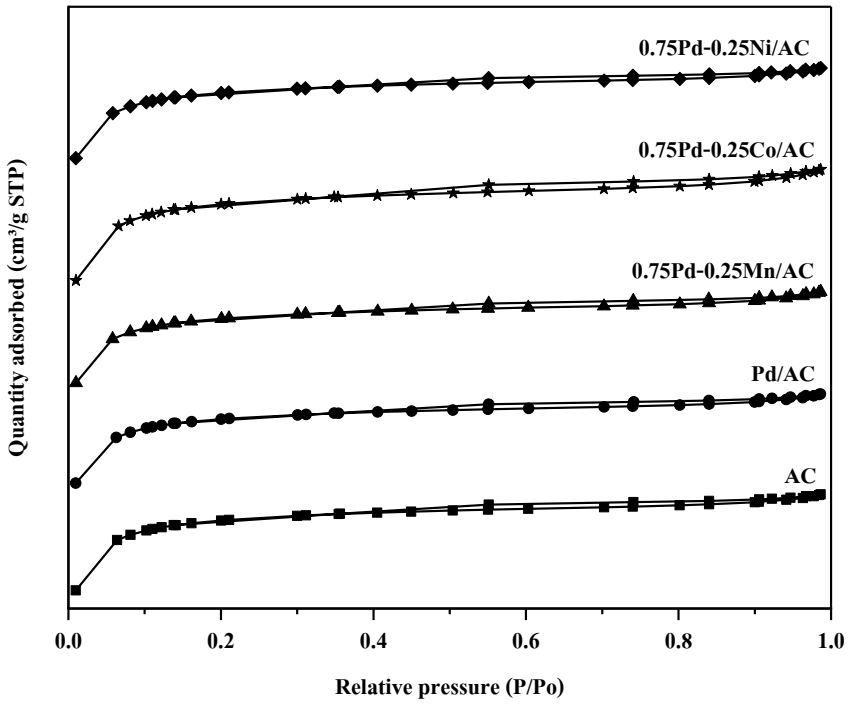
ภาพที่ 4-38 อัตราการเกิดสารผลิตภัณฑ์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Ni/AC และตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์

การศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

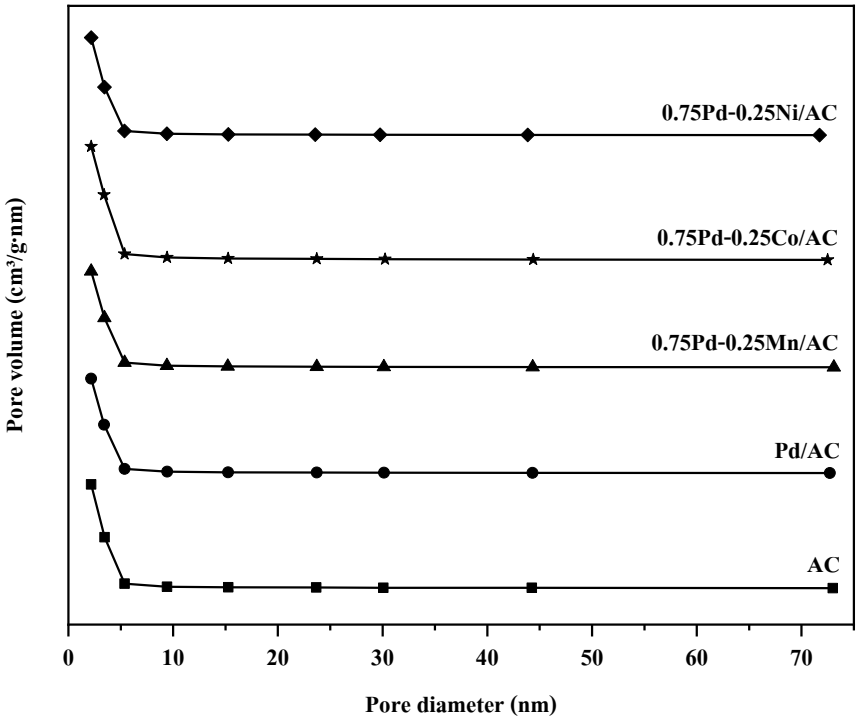
1. เทคนิคการวิเคราะห์พื้นผิวและความพรุน (BET surface area pore size and pore volume distribution analyzer)

เทคนิคการวิเคราะห์พื้นผิวและความพรุนของถ่านกัมมันต์ ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 1%โดยน้ำหนัก บนถ่านกัมมันต์ (Pd/AC) ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 0.75%โดยน้ำหนัก และแมงกานีส 0.25%โดยน้ำหนัก บนถ่านกัมมันต์ (0.75Pd-0.25Mn/AC) ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 0.75%โดยน้ำหนัก และโคบอลต์ 0.25%โดยน้ำหนัก บนถ่านกัมมันต์ (0.75Pd-0.25Co/AC) และตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 0.75%โดยน้ำหนัก และนิกเกิล 0.25%โดยน้ำหนัก บนถ่านกัมมันต์ (0.75Pd-0.25Ni/AC) เมื่อพิจารณาไอโซเทอมของการดูดซับและคายซับแก๊สไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังภาพที่ 4-39 จะเห็นได้ว่า ไอโซเทอมของการดูดซับและคายซับแก๊สไนโตรเจนมีลักษณะเป็นแบบ Type I isotherm ของ IUPAC classification (Alothman, 2012; Khalfaoui, Knani, Hachicha, & Ben Lamine, 2003) โดยเป็นรูพรุนขนาดเล็กภายในของแข็ง (Microporous solids) มีพื้นที่ผิวภายนอกน้อย ทำให้การดูดซับแก๊สจะเกิดขึ้นได้ดีที่ความดันสัมพัทธ์ต่ำมาก ๆ (น้อยกว่า 0.3) และจะเกิดการดูดซับในลักษณะกระบวนการก่อตัวแบบชั้นเดียว

(Monolayer formation process) ซึ่งขนาดการกระจายตัวของรูพรุนถูกคำนวณโดยวิธี BJH (BJH method) โดยวัดขนาดเริ่มต้นจาก 2 ถึง 73 นาโนเมตร พบว่ามีขนาดรูพรุนน้อยกว่า 2 นาโนเมตร จึงจัดเป็นช่วงไมโครพอรัส (Microporous region) ดังภาพที่ 4-40 และการวิเคราะห์ได้ผล ดังตารางที่ 4-3 โดยพื้นที่ผิว (BET surface area) ของตัวเร่งปฏิกิริยา มีค่าอยู่ระหว่าง 851 ถึง 945 ตารางเมตรต่อกรัม ส่วนปริมาตรรูพรุนรวม (Total pore volume) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.42 ถึง 0.47 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และขนาดรูพรุนเฉลี่ย (Average volume size) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1.95 ถึง 1.99 นาโนเมตร



ภาพที่ 4-39 ไอโซเทอมของการดูดซับและคายซับของแก๊สไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา



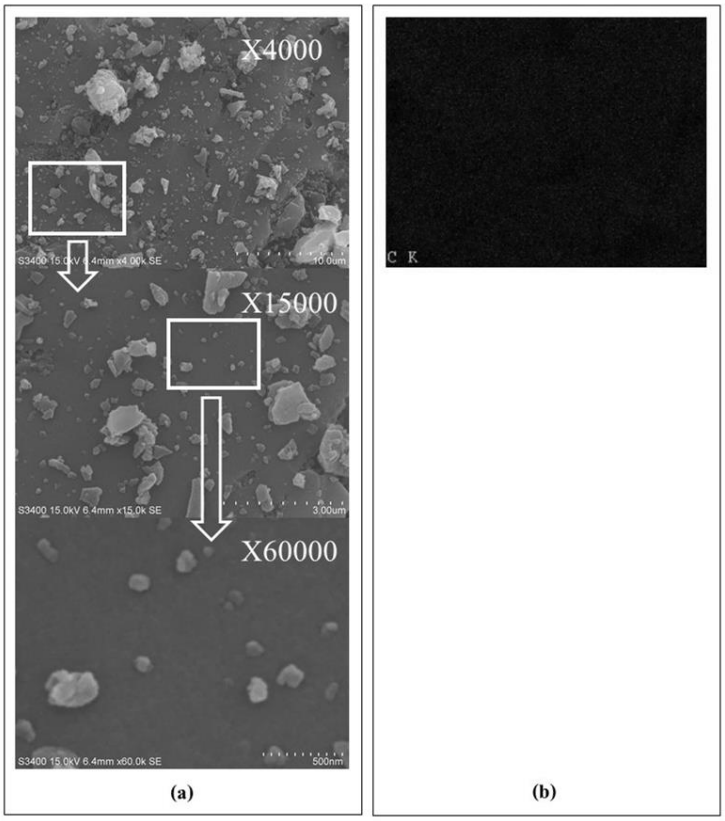
ภาพที่ 4-40 BJH desorption dV/dD pore volume ของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 4-3 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการวิเคราะห์พื้นผิวและความพรุน

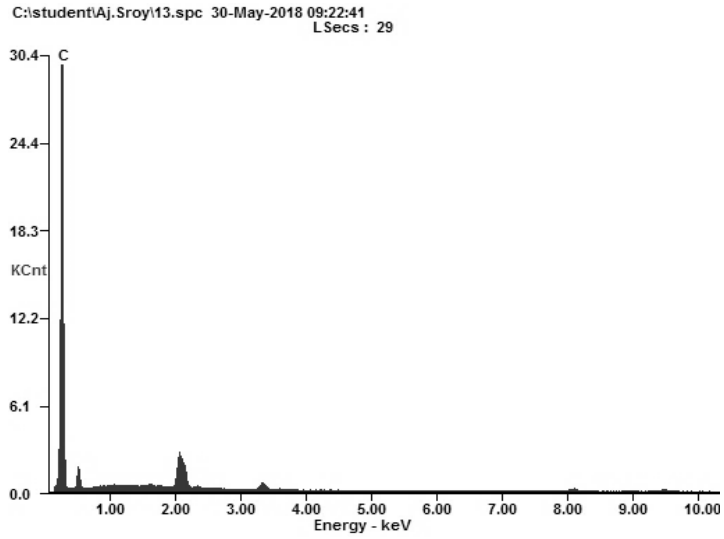
Catalyst	Metal content (wt%)				BET surface area (m^2/g)	Total pore volume (cm^3/g)	Average pore size (nm)
	Pd	Mn	Co	Ni			
AC	-	-	-	-	968 ± 24	0.47	1.95
Pd/AC	1.00	-	-	-	851 ± 21	0.42	1.95
0.75Pd-0.25Mn/AC	0.75	0.25	-	-	870 ± 23	0.42	1.95
0.75Pd-0.25Co/AC	0.75	-	0.25	-	945 ± 23	0.47	1.99
0.75Pd-0.25Ni/AC	0.75	-	-	0.25	891 ± 23	0.43	1.94

2. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (Scanning electron microscope and energy dispersive X-ray spectrometer, SEM-EDX)

การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด สำหรับถ่านกัมมันต์ ดังภาพที่ 4-41 (a) และเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ โดยการวิเคราะห์บ่งชี้ว่ามีการกระจายตัวของแพลเลเดียมอย่างสม่ำเสมอบนถ่านกัมมันต์ ดังภาพที่ 4-41 (b) และจากตารางที่ 4-4 พบว่า มีองค์ประกอบของคาร์บอน 100 %โดยน้ำหนัก นอกจากนี้ยังตรวจพบธาตุไทเทเนียม (Titanium) เซอร์โคเนียม (Zirconium) และอินเดียม (Indium) เป็นองค์ประกอบด้วย ดังภาพที่ 4-42

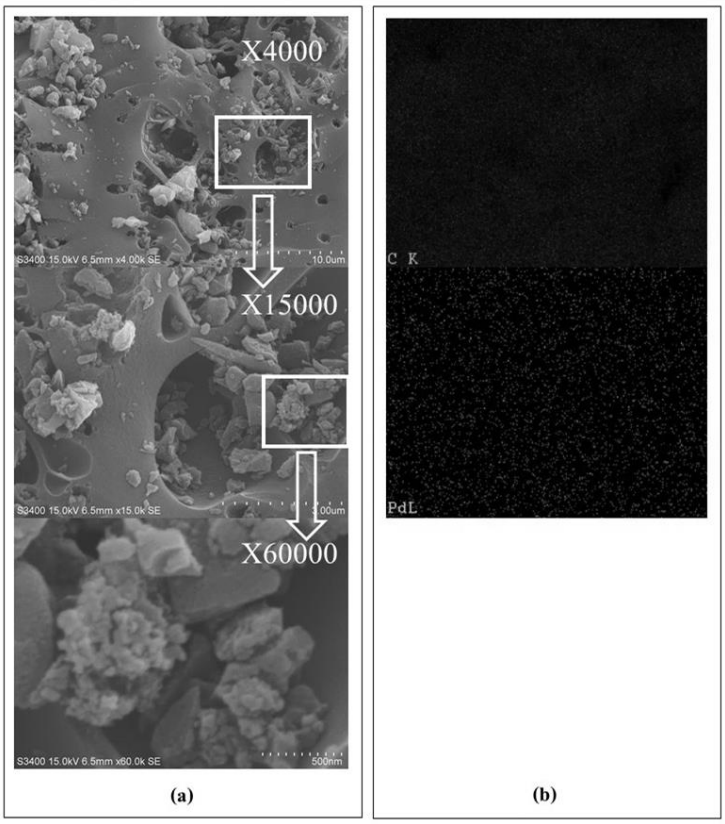


ภาพที่ 4-41 ถ่านกัมมันต์ (a) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และ (b) เทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์

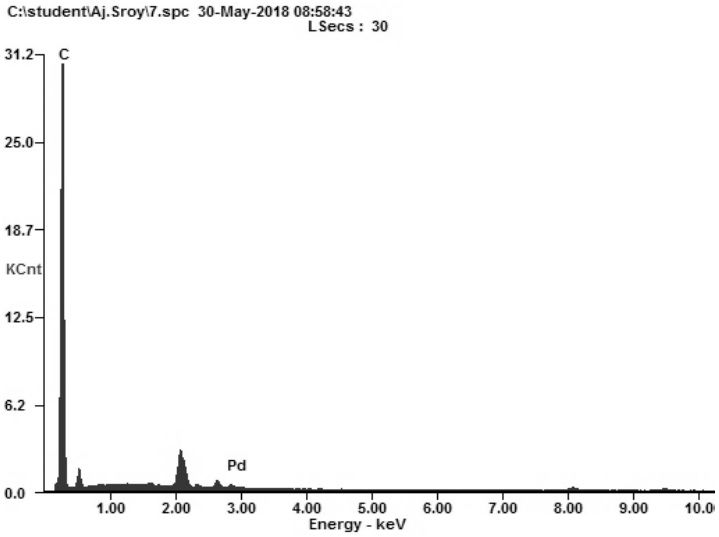


ภาพที่ 4-42 การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ ของถ่านกัมมันต์

การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 1%โดยน้ำหนัก บนถ่านกัมมันต์ (Pd/AC) ดังภาพที่ 4-43 (a) และเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ โดยการวิเคราะห์บ่งชี้ว่า มีการกระจายตัวของแพลเลเดียมอย่างสม่ำเสมอบนถ่านกัมมันต์ ดังภาพที่ 4-43 (b) และจากตารางที่ 4-4 พบว่า มีองค์ประกอบของแพลเลเดียม 4.43 ± 1.30%โดยน้ำหนัก และคาร์บอน 95.57 ± 1.30%โดยน้ำหนัก และจากตารางที่ 4-5 เมื่อเปรียบเทียบค่าจากเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ต่อค่าที่เติมลงไปจริงของแพลเลเดียมประมาณ 4.43 เท่า ทั้งนี้อันเนื่องมาจากเทคนิคการวิเคราะห์ด้วย SEM-EDX จะวิเคราะห์เพียงปริมาณแพลเลเดียมที่กระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์เป็นส่วนใหญ่ แต่ค่าที่เติมลงไปจริงของแพลเลเดียมนั้นคำนวณจากปริมาณถ่านกัมมันต์ทั้งหมด ทำให้การวิเคราะห์ตรวจพบแพลเลเดียมมากกว่าค่าที่เติมลงไปจริง นอกจากนี้ยังตรวจพบธาตุไทเทเนียม เซอร์โคเนียม และรูทีเนียม (Ruthenium) เป็นองค์ประกอบอันเนื่องมาจากธาตุเหล่านี้เป็นส่วนประกอบของถ่านกัมมันต์ ดังภาพที่ 4-44

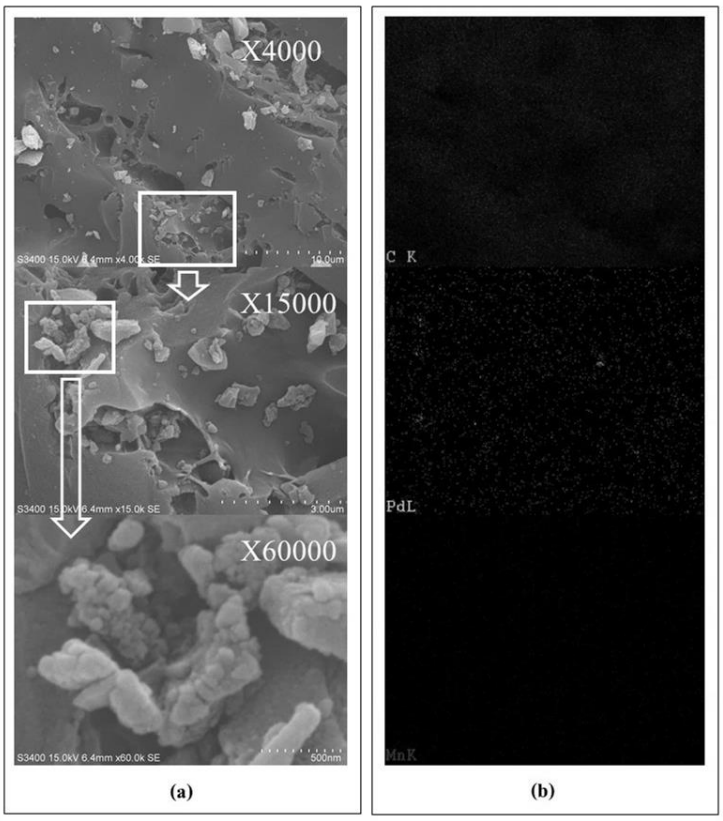


ภาพที่ 4-43 ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนถ่านกัมมันต์ (a) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และ (b) เทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์

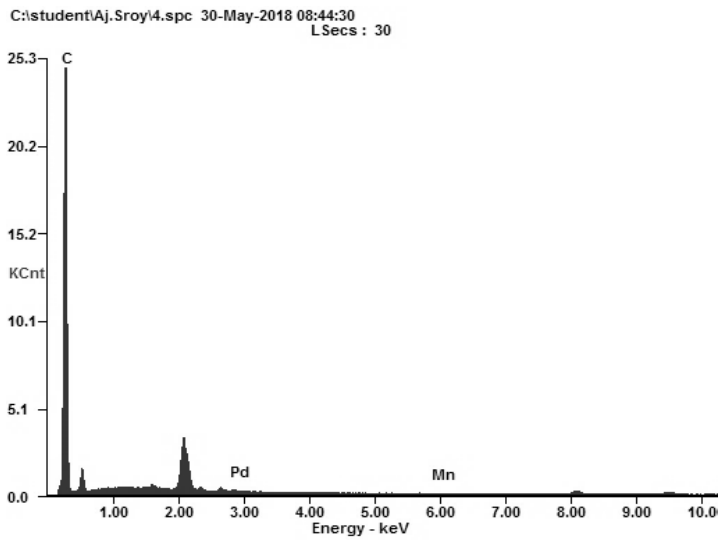


ภาพที่ 4-44 การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ ของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนถ่านกัมมันต์

การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 0.75%โดยน้ำหนัก และแมงกานีส 0.25%โดยน้ำหนัก บนถ่านกัมมันต์ (0.75 Pd-0.25Mn/AC) ดังภาพที่ 4-45 (a) และเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ โดยการวิเคราะห์บ่งชี้ว่า มีการกระจายตัวของแพลเลเดียมอย่างสม่ำเสมอบนถ่านกัมมันต์ ดังภาพที่ 4-45 (b) และจากตารางที่ 4-4 พบว่า มีองค์ประกอบของแพลเลเดียม 1.52 ± 0.26%โดยน้ำหนัก แมงกานีส 0.78 ± 0.13%โดยน้ำหนัก และจากตารางที่ 4-5 เมื่อเปรียบเทียบค่าจากเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ต่อค่าที่เติมลงไปจริงของแพลเลเดียมประมาณ 2 เท่า แมงกานีสประมาณ 3 เท่า จะวิเคราะห์เพียงปริมาณแพลเลเดียมและแมงกานีสที่กระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์เป็นส่วนใหญ่ แต่ค่าที่เติมลงไปจริงของแพลเลเดียมและแมงกานีสนั้นคำนวณจากปริมาณถ่านกัมมันต์ทั้งหมด ทำให้การวิเคราะห์ตรวจพบแพลเลเดียมและแมงกานีสมากกว่าค่าที่เติมลงไปจริง นอกจากนี้ยังตรวจพบธาตุไทเทเนียม เซอร์โคเนียม และรูทีเนียม เป็นองค์ประกอบอันเนื่องมาจากธาตุเหล่านี้เป็นส่วนประกอบของถ่านกัมมันต์ ดังภาพที่ 4-46

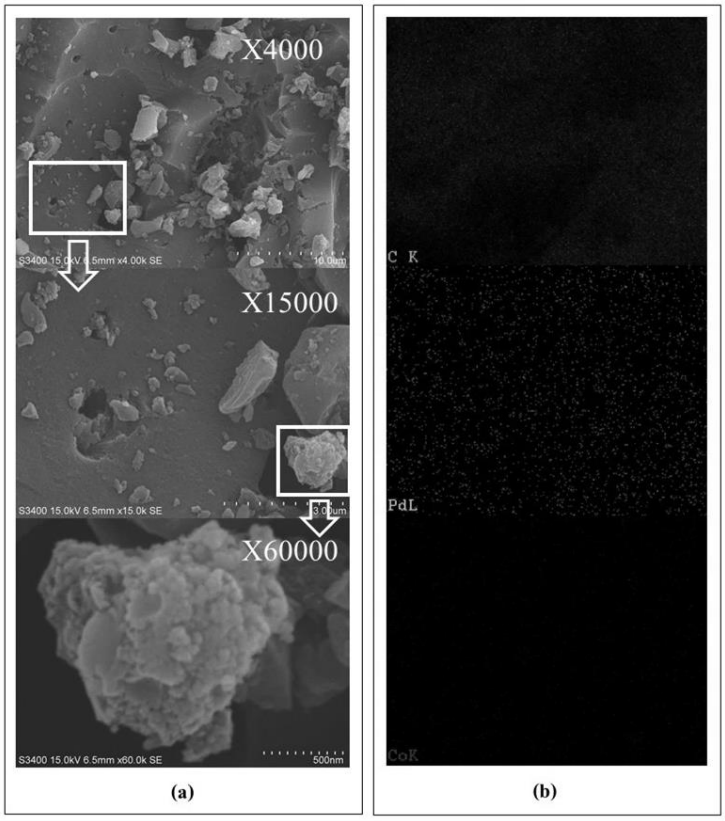


ภาพที่ 4-45 ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Mn/AC (a) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และ (b) เทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์

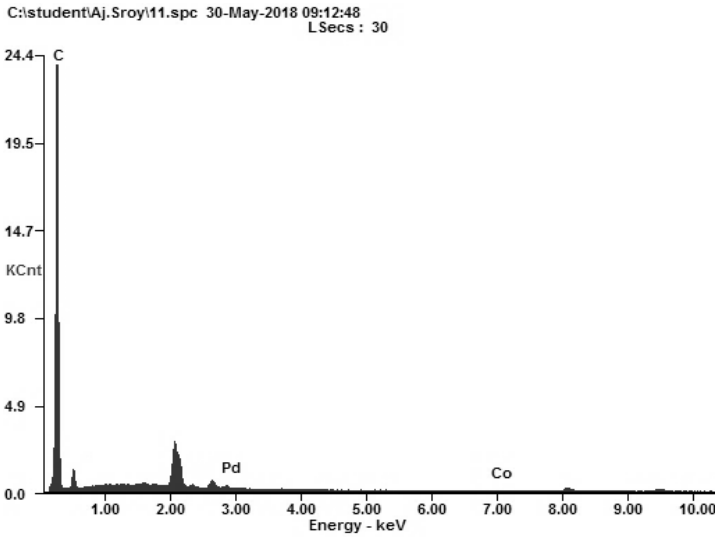


ภาพที่ 4-46 การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Mn/AC

การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 0.75% โดยน้ำหนัก และโคบอลต์ 0.25% โดยน้ำหนัก บนถ่านกัมมันต์ (0.75 Pd-0.25Co/AC) ดังภาพที่ 4-47 (a) และเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ โดยการวิเคราะห์บ่งชี้ว่า มีการกระจายตัวของแพลเลเดียมอย่างสม่ำเสมอบนถ่านกัมมันต์ ดังภาพที่ 4-47 (b) และจากตารางที่ 4-4 พบว่า มีองค์ประกอบของแพลเลเดียม 2.08 ± 0.59% โดยน้ำหนัก โคบอลต์ 0.5 ± 0.04% โดย และจากตารางที่ 4-5 เมื่อเปรียบเทียบค่าจากเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ต่อค่าที่เติมลงไปจริงของแพลเลเดียมประมาณ 3 เท่า โคบอลต์ประมาณ 2 เท่า จะวิเคราะห์เพียงปริมาณแพลเลเดียมและโคบอลต์ที่กระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์เป็นส่วนใหญ่ แต่ค่าที่เติมลงไปจริงของแพลเลเดียมและโคบอลต์นั้นคำนวณจากปริมาณถ่านกัมมันต์ทั้งหมด ทำให้การวิเคราะห์ตรวจพบแพลเลเดียมและโคบอลต์มากกว่าค่าที่เติมลงไปจริง นอกจากนี้ยังตรวจพบธาตุไทเทเนียม เซอร์โคเนียม และรูทีเนียม เป็นองค์ประกอบอันเนื่องมาจากธาตุเหล่านี้เป็นส่วนประกอบของถ่านกัมมันต์ ดังภาพที่ 4-48

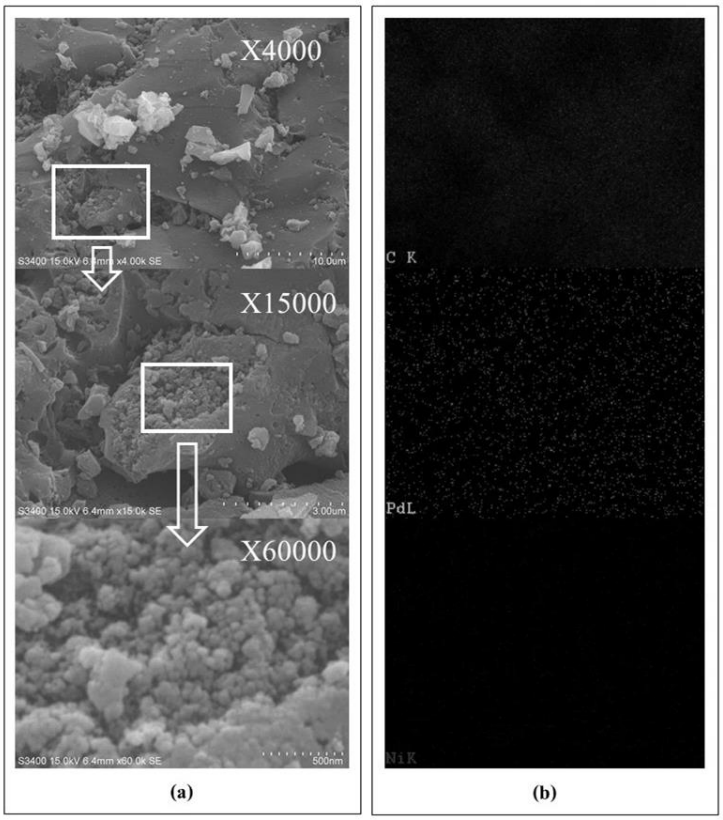


ภาพที่ 4-47 ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Co/AC (a) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และ (b) เทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์

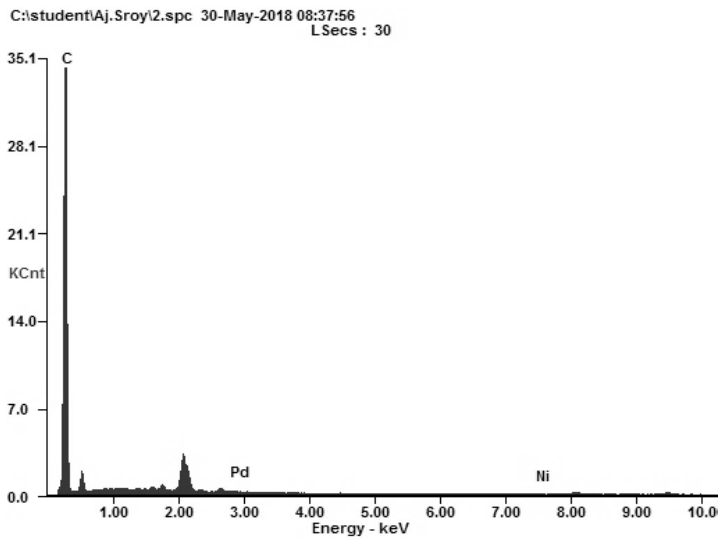


ภาพที่ 4-48 การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Co/AC

การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม 0.75% โดยน้ำหนัก และนิกเกิล 0.25% โดยน้ำหนัก บนถ่านกัมมันต์ (0.75 Pd-0.25Ni/AC) ดังภาพที่ 4-49 (a) และเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ โดยการวิเคราะห์บ่งชี้ว่า มีการกระจายตัวของแพลเลเดียมอย่างสม่ำเสมอบนถ่านกัมมันต์ ดังภาพที่ 4-49 (b) และจากตารางที่ 4-4 พบว่า มีองค์ประกอบของแพลเลเดียม 1.36 ± 0.32% โดยน้ำหนัก นิกเกิล 0.61 ± 0.11% โดยน้ำหนัก และจากตารางที่ 4-5 เมื่อเปรียบเทียบค่าจากเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ต่อค่าที่เติมลงไปจริงของแพลเลเดียมประมาณ 2 เท่า นิกเกิลประมาณ 2 เท่า จะวิเคราะห์เพียงปริมาณแพลเลเดียมและนิกเกิลที่กระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์เป็นส่วนใหญ่ แต่ค่าที่เติมลงไปจริงของแพลเลเดียมและนิกเกิลนั้นคำนวณจากปริมาณถ่านกัมมันต์ทั้งหมด ทำให้การวิเคราะห์ตรวจพบแพลเลเดียมและนิกเกิลมากกว่าค่าที่เติมลงไปจริง นอกจากนี้ยังตรวจพบธาตุไทเทเนียม เซอร์โคเนียม และรูทีเนียม เป็นองค์ประกอบอันเนื่องมาจากธาตุเหล่านี้เป็นส่วนประกอบของถ่านกัมมันต์ ดังภาพที่ 4-50



ภาพที่ 4-49 ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Ni/AC (a) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และ (b) เทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์



ภาพที่ 4-50 การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Ni/AC

ตารางที่ 4-4 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์

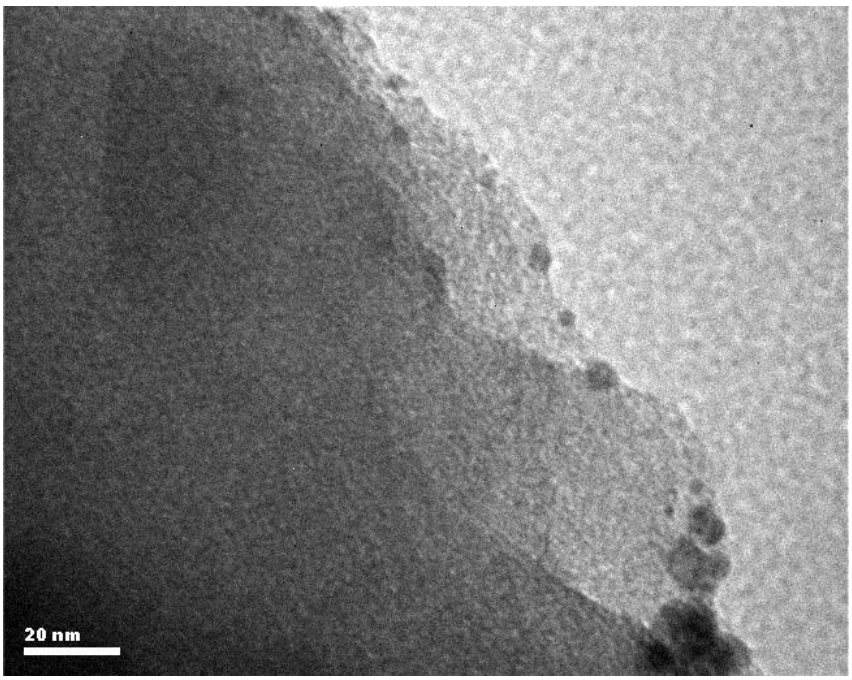
Catalyst	**Elements**	**Element composition (wt%)**			
		No. 1	**No. 2**	**No. 3**	**Average ± standard deviation**
AC	C	100.0	100.0	100.0	100.0 ± 0.0
Pd/AC	Pd	3.3	5.9	4.1	4.4 ± 1.3
	C	96.7	94.1	95.9	95.6 ± 1.3
0.75Pd-	Pd	1.8	1.5	1.3	1.5 ± 0.3
0.25Mn/AC	Mn	0.6	0.8	0.9	0.8 ± 0.1
	C	97.6	97.6	97.9	97.7 ± 0.2
0.75Pd-	Pd	1.4	2.4	2.5	2.1 ± 0.6
0.25Co/AC	Co	0.5	0.5	0.5	0.5 ± 0.0
	C	98.1	97.2	97.0	97.4 ± 0.6
0.75Pd-	Pd	1.0	1.7	1.4	1.4 ± 0.3
0.25Ni/AC	Ni	0.7	0.5	0.6	0.6 ± 0.1
	C	98.2	97.8	98.0	98.0 ± 0.2

ตารางที่ 4-5 เปรียบเทียบการคำนวณกับการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์

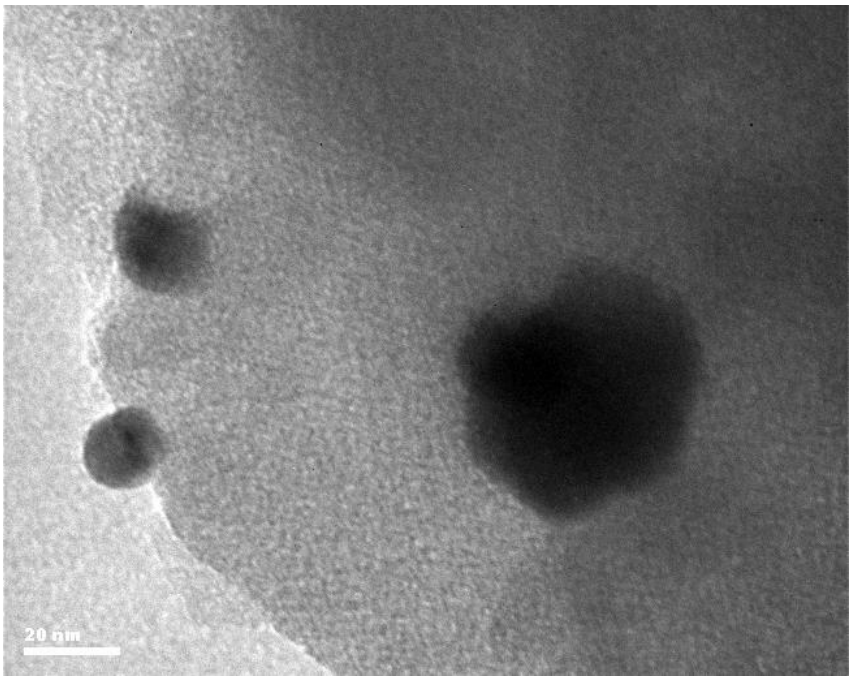
Catalyst	Elements	%Element composition	
		Actual value	EDX value
AC	C	100.0	100.0
Pd/AC	Pd	1.0	4.4
	C	99.0	95.6
0.75Pd-0.25Mn/AC	Pd	0.8	1.5
	Mn	0.3	0.8
	C	99.0	97.7
0.75Pd-0.25Co/AC	Pd	0.8	2.1
	Co	0.3	0.5
	C	99.0	97.4
0.75Pd-0.25Ni/AC	Pd	0.8	1.4
	Ni	0.3	0.6
	C	99.0	98.0

3. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM)

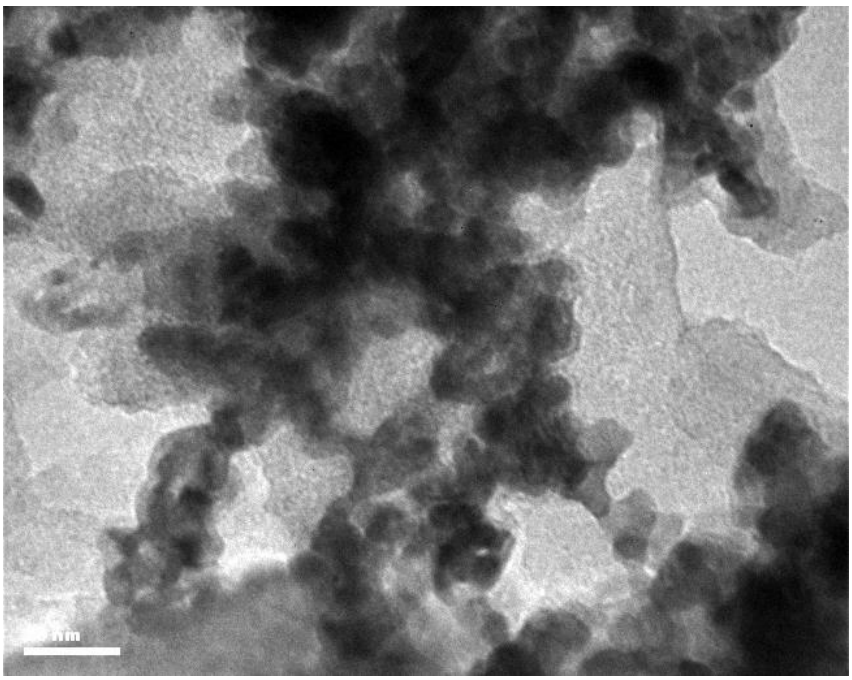
เพื่อศึกษารายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสองมิติในระดับนาโนเมตร โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/AC พบว่า มีขนาดอนุภาคประมาณ 6.2 ± 1.0 นาโนเมตร ดังภาพที่ 4-51 ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Mn/AC พบว่า มีขนาดอนุภาคประมาณ 24.0 ± 3.7 นาโนเมตร ดังภาพที่ 4-52 ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Co/AC พบว่ามีขนาดอนุภาคประมาณ 16.8 ± 4.6 นาโนเมตร ดังภาพที่ 4-53 และตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Ni/AC พบว่า มีขนาดอนุภาคประมาณ 14.4 ± 2.1 นาโนเมตร ดังภาพที่ 4-54 ซึ่งจากการวิเคราะห์ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Mn/AC มีขนาดอนุภาคใหญ่ที่สุด และตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/AC มีขนาดอนุภาคที่เล็กที่สุด ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Ni/AC พบว่า มีพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เคลือบอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังตารางที่ 4-6



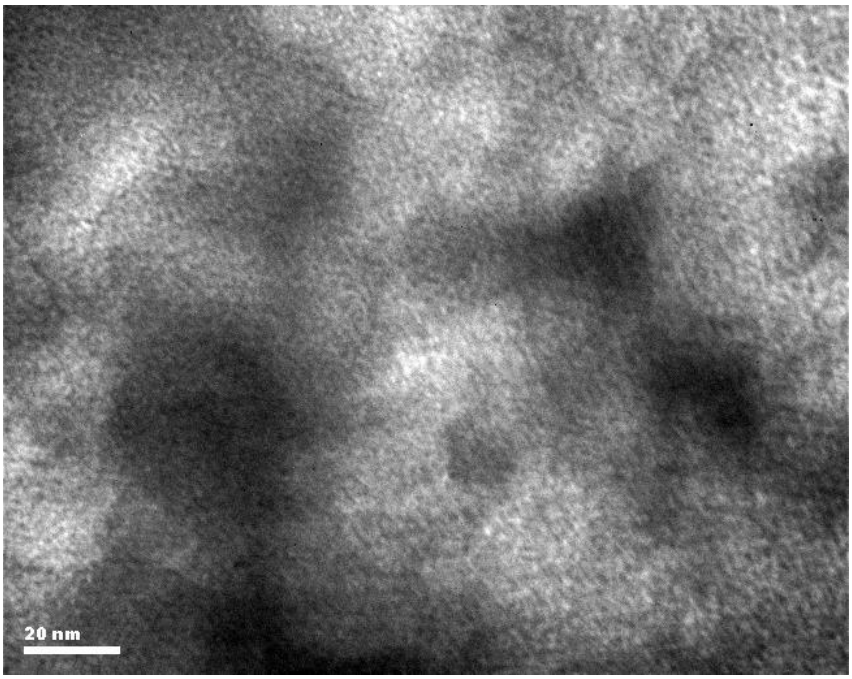
ภาพที่ 4-51 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/AC



ภาพที่ 4-52 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Mn/AC



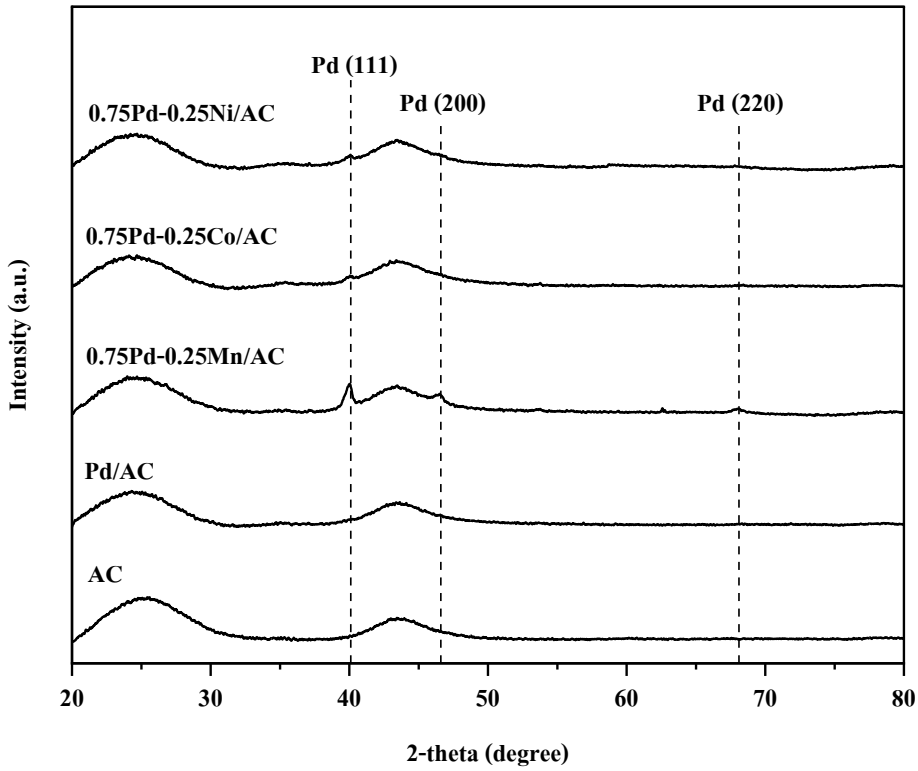
ภาพที่ 4-53 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Co/AC



ภาพที่ 4-54 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Ni/AC

4. เทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD)

เทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของถ่านกัมมันต์ ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/AC, 0.75Pd-0.25Mn/AC, 0.75Pd-0.25Co/AC และ 0.75Pd-0.25Ni/AC ดังภาพที่ 4-55 โดยพีคที่มีลักษณะกว้าง (Broad peak) ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 25.0 และ 43.5 ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดเป็นของถ่านกัมมันต์ และพีคของแพลเลเดียมที่ตำแหน่ง 2θ ค่าเท่ากับ 40.1 46.6 และ 68.1 องศาตามลำดับ ซึ่งเป็นตัวแทนของแนวระนาบ (111) (200) และ (220) โดยมีการจัดเรียงโครงสร้างแบบ Face-centered cubic (FCC) ของแพลเลเดียม (JCPDS card, file no. 46-1043) ตามลำดับ พีคหลัก คือ Pd(111) เห็นได้เด่นชัดที่สุดของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Mn/AC แสดงถึงการเกิดโครงร่างผลึก (Crystal phase) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Ni/AC และ 0.75Pd-0.25Co/AC และ Pd/AC ปรากฏตำแหน่งเลี้ยวเบนเพียง 1 ตำแหน่ง คือ ระนาบ Pd(111) ซึ่งเป็นการเริ่มจัดเรียงตัวเป็นโครงร่างผลึกที่ยังไม่สมบูรณ์หรือมีโครงสร้างแบบอสัณฐาน (Amorphous) ดังนั้นจึงสันนิษฐานว่า Mn อาจจะส่งเสริมให้ Pd จัดเรียงตัวเป็นโครงร่างผลึก ได้ชัดเจน เมื่อเปรียบเทียบกับ Ni และ Co และเมื่อทำการคำนวณขนาดโครงร่างผลึกโดยใช้สมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) พบว่า โลหะแพลเลเดียมของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Mn/AC มีขนาดเท่ากับ 6 นาโนเมตร ซึ่งเมื่อวัดจริงจากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านพบว่ามีขนาด 24 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่า แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลเลเดียมมีการรวมตัวเป็นโครงร่างผลึกแบบโพลีคริสตัลไลน์ (Polycrystalline) ซึ่งในอนุภาคจะมีจำนวนยูนิตเซลล์ (Unit cell) มากกว่า 1 ยูนิตเซลล์



ภาพที่ 4-55 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิควิเคราะห์การเลี้ยงเบนของรังสีเอกซ์

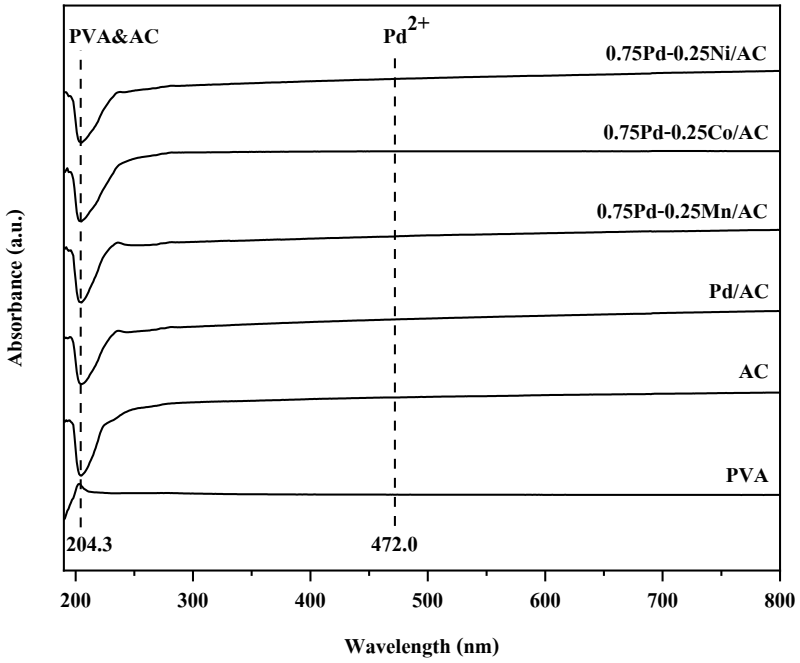
ตารางที่ 4-6 การวิเคราะห์ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านและเทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

Catalyst	Total metal loading (wt%)	Average particle size ± standard deviation (TEM) (nm)	Crystallite size (XRD) (nm)	Morphology
Pd/AC	1.00	6.2 ± 1.0	n.d.	Amorphous
0.75Pd-0.25Mn/AC	1.00	24.0 ± 3.7	6.0	Polycrystalline
0.75Pd-0.25Co/AC	1.00	16.8 ± 4.6	n.d.	Amorphous
0.75Pd-0.25Ni/AC	1.00	14.4 ± 2.1	n.d.	Amorphous

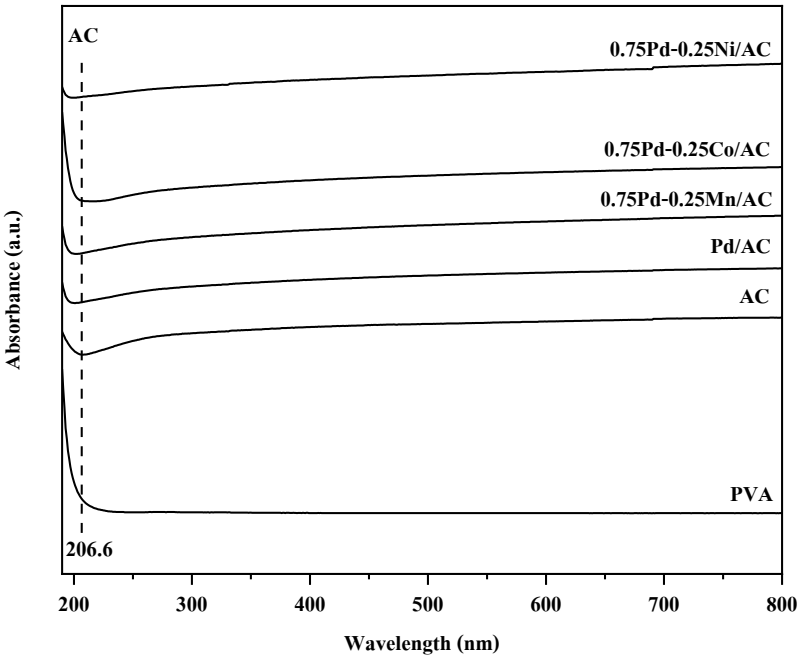
Note: n.d.: not detected.

5. เครื่องสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ชนิดยูวี-วิสิเบิล (UV-visible spectrophotometer)

เครื่องสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ชนิดยูวี-วิสิเบิลของถ่านกัมมันต์ ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/AC, 0.75Pd-0.25Mn/AC, 0.75Pd-0.25Co/AC และ 0.75Pd-0.25Ni/AC ดังภาพที่ 4-56 โดยการดูดซับสเปกตรัมของแสงยูวีและแสงมองเห็นได้ของตัวเร่งปฏิกิริยาในตัวทำละลายเอทานอลช่วงความยาวคลื่น 190 ถึง 800 นาโนเมตร โดยในช่วงความยาวคลื่นแสงสีน้ำเงินที่ 472.0 นาโนเมตร ไม่ปรากฏพีคของ Pd^{2+} จึงสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดเป็น Pd^{0} (Kumar, Kumar, & Bhalla, 2013) และความยาวคลื่นแสงยูวีที่ 204.3 นาโนเมตร ปรากฏพีคของถ่านกัมมันต์และพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ โดยถ่านกัมมันต์มีการดูดซับความยาวคลื่นแสงยูวีน้อยพีคจึงมีลักษณะหงายและพอลิไวนิลแอลกอฮอล์มีการดูดซับความยาวคลื่นแสงยูวีมากพีคจึงมีลักษณะคว่ำ โดยลักษณะพีคแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดไม่มีพอลิไวนิลแอลกอฮอล์อยู่ (X. Wang et al., 2009) ส่วนภาพที่ 4-57 โดยการดูดซับสเปกตรัมของแสงยูวีและแสงมองเห็นได้ของตัวเร่งปฏิกิริยาในตัวทำละลายน้ำช่วงความยาวคลื่น 190 ถึง 800 นาโนเมตร โดยช่วงความยาวคลื่นแสงยูวีที่ 206.6 นาโนเมตร ปรากฏพีคของถ่านกัมมันต์ และช่วงความยาวคลื่นแสงยูวีที่น้อยกว่า 206.6 นาโนเมตร ปรากฏว่าพีคของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Co/AC มีลักษณะคล้ายคลึงกับพีคของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์แสดงถึงการมีอยู่ของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ โดยในช่วงความยาวคลื่นที่ตรวจพบทั้งหมดนี้มีการเปลี่ยนแปลงพลังงานในช่วง π-π^*



ภาพที่ 4-56 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาในตัวทำละลายเอทานอลด้วยเครื่องสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ชนิดยูวี-วิสิเบิล



ภาพที่ 4-57 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาในตัวทำละลายน้ำด้วยเครื่องสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ชนิดยูวี-วิสิเบิล

บทที่ 5
อภิปรายและสรุปผลการวิจัย

การศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของ HMF สำหรับการผลิต FDCA ที่เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีอนุภาคขนาดนาโน โดยมี 7 ตัวแปรที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวทำละลาย (น้ำหรืออะซิโตไนไตรล์) ปริมาณโซเดียมคาร์บอเนต (0 0.02 0.3 โมลต่อลิตร) ตัวออกซิไดซ์ (แก๊สออกซิเจนหรือเทิร์ต-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์) อุณหภูมิ (70 ถึง 150 °C) ความดัน (1 ถึง 5 บาร์) และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา (6 ถึง 24 ชั่วโมง)

การเลือกสภาวะต้นแบบ

1. ในการหาสภาวะต้นแบบการทดลองใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/AC เพื่อการทดลองเบื้องต้น พบว่า เกิดผลิตภัณฑ์ FDCA และเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียง คือ HMFCA และ FFCA ในสภาวะที่ให้ร้อยละผลได้ทั้งหมดสูงสุด 53% ได้แก่ อุณหภูมิ 70 ^{O}C ความดัน 1 บรรยากาศ ตัวทำละลายน้ำ ปริมาณโซเดียมคาร์บอเนต 0.02 โมลต่อลิตร และตัวออกซิไดซ์ คือ เทิร์ต-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ มีการเลือกเกิด FFCA 78% FDCA 7% และ HMFCA 2% ซึ่งสภาวะดังกล่าวจะใช้ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมผสมกับโลหะทรานซิชัน
2. เมื่อเปลี่ยนตัวทำละลายเป็นอะซิโตไนไตรล์และไม่ใช้โซเดียมคาร์บอเนตสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/AC มีการเลือกเกิด FFCA 34% และ HMFCA กับ FDCA เกิดขึ้นน้อยกว่า 1% พบว่า HMF เกิดการสลายตัวมากกว่าเกิดผลิตภัณฑ์

การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม และตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมผสมโลหะทรานซิชัน

1. สภาวะอุณหภูมิ 70 ^{O}C ความดันบรรยากาศ ตัวทำละลายน้ำ ปริมาณโซเดียมคาร์บอเนต และตัวออกซิไดซ์ คือ เทิร์ต-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/AC การทดสอบภายในระยะเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปมากกว่า 18 ชั่วโมง จะให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์มากกว่า 40% และพบว่า เลือกเกิดผลิตภัณฑ์ FFCA > HMFCA > FDCA ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/AC สามารถเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยน HMF เป็น FFCA (ส่วนมาก) และ FDCA (ส่วนน้อย) เมื่อเปลี่ยนเป็นตัวทำละลายเป็นอะซิโตไนไตรท์ พบว่า ร้อยละการเกิดผลิตภัณฑ์มีค่าต่ำกว่าระบบตัวทำละลายน้ำ

2. สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะผสมให้ร้อยละการเลือกเกิด HMFCA กับ FFCA ใกล้เคียงกัน 20% โดยตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Mn/AC และ 0.75Pd-0.25Co/AC จะให้ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ได้ดี ณ เวลาในการทำปฏิกิริยา 24 ชั่วโมง และ 0.75Pd-0.25Ni/AC จะให้ร้อยละการเลือกเกิดได้ดี ณ เวลาในการทำปฏิกิริยา 18 ชั่วโมง

3. เมื่อเปลี่ยนตัวทำละลายเป็นอะซิโตไนไตรล์และไม่ใช้โซเดียมคาร์บอเนตสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Mn/AC, 0.75Pd-0.25Co/AC และ 0.75Pd-0.25Ni/AC เลือกเกิด FFCA และ HMFCA ส่วน FDCA เกิดขึ้นน้อยกว่า 1% ทั้งนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมเร่งปฏิกิริยาได้ดีไม่เทียบเท่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/AC ทั้งนี้มีข้อสันนิษฐานดังต่อไปนี้

3.1 จากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านผลปรากฏว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมมีขนาดของโลหะที่ใหญ่กว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลเลเดียมมากกว่า 2 เท่า การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาดีไม่เทียบเท่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม จึงเร่งปฏิกิริยาได้ไม่ดีเมื่อเปรียบเทียบกับ Pd/AC และมีการตรวจพบพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เคลือบอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Ni/AC ซึ่งทำให้บดบังการดูดซับสารตั้งต้นในช่วงการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นจึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Ni/AC จึงไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้เทียบเท่ากับ Pd/AC

3.2 จากเทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บ่งชี้ว่ามีเพียงตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Mn/AC มีการเกิดโครงร่างผลึก และโครงร่างผลึกมีค่าเท่ากับ 6 นาโนเมตร เมื่อวัดจากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศ์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 24.0 ± 3.7 nm แสดงว่าเกิดรวมตัวของอนุภาค เป็น Polycrystalline การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาดีไม่เทียบเท่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม จึงเร่งปฏิกิริยาได้ไม่ดีเมื่อเปรียบเทียบกับ Pd/AC

3.3 จากเครื่องสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ชนิดยูวี-วิสิเบิล มีการตรวจพบพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ในตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Co/AC ซึ่งทำให้บดบังการดูดซับสารตั้งต้นในช่วงการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นจึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Co/AC จึงไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้เทียบเท่ากับ Pd/AC

ข้อเสนอแนะ

1. ข้อมูลที่ได้จากงานวิจัยนี้สามารถนำไปต่อยอดกับงานวิจัยที่เกี่ยวข้องได้ โดยอาจจะปรับเปลี่ยนวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อปรับปรุงคุณภาพให้ดียิ่งขึ้นไป โดยผลการวิจัยชี้ให้เห็นว่าโลหะมีตระกูลมีประสิทธิภาพดีกว่าโลหะทรานซิชันมาก ทั้งนี้ต้องพิจารณาด้วยว่าหากลงทุนกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพดีแต่ราคาแพงกับตัวเร่งปฏิกิริยาประสิทธิภาพพอใช้ได้แต่ราคาต่ำกว่ามากตัวเร่งปฏิกิริยาไหนถึงจะคุ้มค่าต่อการลงทุนมากกว่ากันในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

โดยเปลี่ยน HMF เป็น FDCA

2. ข้อมูลจากงานวิจัยนี้บ่งชี้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/AC มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจาก HMF เป็น FFCA ได้สูง ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลเลเดียมผสมโลหะทรานซินชันมีประสิทธิภาพต่ำกว่าในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจาก HMF เป็น HMFCA และ FFCA ซึ่งเกิดพอ ๆ กัน

บรรณานุกรม

การะเกด เทศศรี. (2556). *ตัวเร่งปฏิกิริยานาโน: เทคโนโลยีการเร่งปฏิกิริยายุคใหม่*. เข้าถึงได้จาก http://science.buu.ac.th/ojs246/index.php/sci/article/viewFile/699/642

ฐิติพรรณ ฉิมสุข. (2558). *ตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม*. เข้าถึงได้จาก http://www.science.mju.ac.th/chemistry/download/t_chimsook/คม443-ตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม1p.pdf

มหาวิทยาลัยขอนแก่น. (2562). *เครื่องมือวิเคราะห์*. เข้าถึงได้จาก https://www.en.kku.ac.th/web/che/%E0%B9%80%E0%B8%84%E0%B8%A3%E0%B8%B7%E0%B9%88%E0%B8%AD%E0%B8%87%E0%B8%A1%E0%B8%B7%E0%B8%AD%E0%B8%A7%E0%B8%B4%E0%B9%80%E0%B8%84%E0%B8%A3%E0%B8%B2%E0%B8%B0%E0%B8%AB%E0%B9%8C/

มหาวิทยาลัยบูรพา. (2559). *Transmission electron microscope*. เข้าถึงได้จาก http://science.buu.ac.th/part/mc/index.php/service-tools/tem.html

ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. (2562). *Scanning Electron Microscope and Energy Dispersive X-ray Spectrometer – SEM-EDS (IT300)*. เข้าถึงได้จาก http://www.strec.chula.ac.th/base/equipments-rates/scanning-electron-microscope-and-energy-dispersive-x-ray-spectrometer-sem-eds-it300

Alothman, Z. (2012). A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials, 5*, 2874-2902. doi:10.3390/ma5122874

Antonyraj, C. A., Huynh, N. T. T., Park, S.-K., Shin, S., Kim, Y. J., Kim, S., & Cho, J. K. (2017). Basic anion-exchange resin (AER)-supported Au-Pd alloy nanoparticles for the oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF) into 2,5-furan dicarboxylic acid (FDCA). *Applied Catalysis A: General, 547*, 230-236. doi:https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.09.012

Antonyraj, C. A., Kim, B., Kim, Y., Shin, S., Lee, K.-Y., Kim, I., & Cho, J. K. (2014). Heterogeneous selective oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF) into 2,5-diformylfuran catalyzed by vanadium supported activated carbon in MIBK, extracting solvent for HMF. *Catalysis Communications, 57*, 64-68. doi:https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.08.008

Ardemani, L., Cibin, G., Dent, A., Isaacs, M., Kyriakou, G., Lee, A., & Wilson, K. (2015). Solid base catalysed 5-HMF oxidation to 2,5-FDCA over Au/hydrotalcites: Fact or fiction? *Chem. Sci., 6*. doi:10.1039/C5SC00854A

Arhant, M., Le Gall, M., Le Gac, P.-Y., & Davies, P. (2019). Impact of hydrolytic degradation on mechanical properties of PET - Towards an understanding of microplastics formation. *Polymer Degradation and Stability*. doi:https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.01.021

Blettler, M. C. M., Abrial, E., Khan, F. R., Sivri, N., & Espinola, L. A. (2018). Freshwater plastic pollution: Recognizing research biases and identifying knowledge gaps. *Water Research, 143*, 416-424. doi:https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.06.015

Carleton. (2019). X-ray Powder Diffraction. Retrieved from https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html

Casabianca, S., Capellacci, S., Giacobbe, M. G., Dell'Aversano, C., Tartaglione, L., Varriale, F., & Penna, A. (2019). Plastic-associated harmful microalgal assemblages in marine environment. *Environmental Pollution, 244*, 617-626. doi:https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.09.110

Chemical, C. (2019). *5-Hydroxymethyl-2-furancarboxylic Acid*. Retrieved from https://www.caymanchem.com/product/22999

ChemicalBook. (2017). *5-FORMYL-2-FURANCARBOXYLIC ACID*. Retrieved from https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB5149650_EN.htm

ChemSpider. (2015a). *2,5-Furandicarboxaldehyde*. Retrieved from http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.63172.html

ChemSpider. (2015b). *5-(Hydroxymethyl)furoic acid*. Retrieved from http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.72827.html

Chen, H., Shen, J., Chen, K., Qin, Y., Lu, X., Ouyang, P., & Fu, J. (2018). Atomic layer deposition of Pt nanoparticles on low surface area zirconium oxide for the efficient base-free oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid. *Applied Catalysis A: General, 555*, 98-107. doi:https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.01.023

Emadian, S. M., Onay, T. T., & Demirel, B. (2017). Biodegradation of bioplastics in natural environments. *Waste Management, 59*, 526-536. doi:https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.10.006

Flores, I., Demarteau, J., Müller, A. J., Etxeberria, A., Irusta, L., Bergman, F., & Sardon, H. (2018). Screening of different organocatalysts for the sustainable synthesis of PET. *European Polymer Journal, 104*, 170-176. doi:https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.04.040

Gao, H., Yan, C., Liu, Q., Ding, W., Chen, B., & Li, Z. (2019). Effects of plastic mulching and plastic residue on agricultural production: A meta-analysis. *Science of The Total Environment, 651*, 484-492. doi:https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.105

Gao, T., Chen, J., Fang, W., Cao, Q., Su, W., & Dumeignil, F. (2018). Ru/MnXCe1OY catalysts with enhanced oxygen mobility and strong metal-support interaction: Exceptional performances in 5-hydroxymethylfurfural base-free aerobic oxidation. *Journal of Catalysis, 368*, 53-68. doi:https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.09.034

Gao, T., Gao, T., Fang, W., & Cao, Q. (2017). Base-free aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid in water by hydrotalcite-activated carbon composite supported gold catalyst. *Molecular Catalysis, 439*, 171-179. doi:https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.06.034

Gao, T., Yin, Y., Fang, W., & Cao, Q. (2018). Highly dispersed ruthenium nanoparticles on hydroxyapatite as selective and reusable catalyst for aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid under base-free conditions. *Molecular Catalysis, 450*, 55-64. doi:https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.03.006

Gawade, A. B., Nakhate, A. V., & Yadav, G. D. (2018). Selective synthesis of 2, 5-furandicarboxylic acid by oxidation of 5-hydroxymethylfurfural over MnFe2O4 catalyst. *Catalysis Today, 309*, 119-125. doi:https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.08.061

Gupta, N., Nishimura, S., Takagaki, A., & Ebitani, K. (2011). *ChemInform Abstract: Hydrotalcite-Supported Gold-Nanoparticle-Catalyzed Highly Efficient Base-Free Aqueous Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural into 2,5-Furandicarboxylic Acid under Atmospheric Oxygen Pressure* (Vol. 13).

HACH. (2020). *DR6000™ UV VIS Spectrophotometer with RFID Technology*. Retrieved from https://www.hach.com/dr6000-uv-vis-spectrophotometer-with-rfid-technology/product-details?id=10239244800

Henriques, I., & Sadorsky, P. (2018). Investor implications of divesting from fossil fuels. *Global Finance Journal, 38*, 30-44. doi:https://doi.org/10.1016/j.gfj.2017.10.004

Holland Colours unveils new colorant for PET packaging. (2017). *Additives for Polymers, 2017*(9), 2-3. doi:https://doi.org/10.1016/S0306-3747(17)30159-8

Huang, Y.-t. M. C., TW), Wong, Jinn-jong (Hsinchu, TW), Chen, Jau-hong (Chiayi, TW). (2017). Oxidation catalyst for furfural compounds and applying method thereof. *United States Patent No. US9707547B2*.

Janka, M. E. K., TN, US), Parker, Kenny Randolph (Afton, TN, US), Moody, Paula (Johnson City, TN, US), Shaikh, Ashfaq Shahanawaz (Kingsport, TN, US), Partin, Lee Reynolds (Kingsport, TN, US), Bowers, Bradford Russell (Chuckey, TN, US), Morrow, Michael Charles (Kingsport, TN, US). (2016). Oxidation process to produce a purified carboxylic acid product via solvent displacement and post oxidation. *United States Patent No. US9266850B2.*

Karan, H., Funk, C., Grabert, M., Oey, M., & Hankamer, B. (2019). Green Bioplastics as Part of a Circular Bioeconomy. *Trends in Plant Science*. doi:https://doi.org/10.1016/j.tplants.2018.11.010

Kerdi, F., Ait Rass, H., Pinel, C., Besson, M., Peru, G., Leger, B., & Ponchel, A. (2015). Evaluation of surface properties and pore structure of carbon on the activity of supported Ru catalysts in the aqueous-phase aerobic oxidation of HMF to FDCA. *Applied Catalysis A: General, 506*, 206-219. doi:https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.09.002

Khalfaoui, M., Knani, S., Hachicha, M. A., & Ben Lamine, A. (2003). New theoretical expressions for the five adsorption type isotherms clasified by BET based on statistical physics treatment. *Journal of colloid and interface science, 263*, 350-356. doi:10.1016/S0021-9797(03)00139-5

Kibria, A., Akhundjanov, S. B., & Oladi, R. (2019). Fossil fuel share in the energy mix and economic growth. *International Review of Economics & Finance, 59*, 253-264. doi:https://doi.org/10.1016/j.iref.2018.09.002

Kumar, M., Kumar, N., & Bhalla, V. (2013). Highly selective fluorescent probe for detection and visualization of palladium ions in mixed aqueous media3. *RSC Advances*. doi:10.1039/c2ra22869f

Liu, B., Zhang, Z., Lv, K., Deng, K., & Duan, H. (2014). Efficient aerobic oxidation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-diformylfuran catalyzed by magnetic nanoparticle supported manganese oxide. *Applied Catalysis A: General, 472*, 64-71. doi:https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.12.014

Lolli, A., Albonetti, S., Utili, L., Amadori, R., Ospitali, F., Lucarelli, C., & Cavani, F. (2015). Insights into the reaction mechanism for 5-hydroxymethylfurfural oxidation to FDCA on bimetallic Pd–Au nanoparticles. *Applied Catalysis A: General, 504*, 408-419. doi:https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.11.020

Mandal, S., & Dey, A. (2019). 1 - PET Chemistry. In S. Thomas, A. Rane, K. Kanny, A. V.K, & M. G. Thomas (Eds.), *Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles* (pp. 1-22): William Andrew Publishing.

Martínez-Vargas, D. X., Rivera De La Rosa, J., Sandoval-Rangel, L., Guzmán-Mar, J. L., Garza-Navarro, M. A., Lucio-Ortiz, C. J., & De Haro-Del Río, D. A. (2017). 5-Hydroxymethylfurfural catalytic oxidation under mild conditions by Co (II), Fe (III) and Cu (II) Salen complexes supported on SBA-15: Synthesis, characterization and activity. *Applied Catalysis A: General, 547*, 132-145. doi:https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.08.035

Megías-Sayago, C., Lolli, A., Ivanova, S., Albonetti, S., Cavani, F., & Odriozola, J. A. (2018). Au/Al2O3 – Efficient catalyst for 5-hydroxymethylfurfural oxidation to 2,5-furandicarboxylic acid. *Catalysis Today*. doi:https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.04.024

Moharir, R. V., & Kumar, S. (2019). Challenges associated with plastic waste disposal and allied microbial routes for its effective degradation: A comprehensive review. *Journal of Cleaner Production, 208*, 65-76. doi:https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.059

Orset, C., Barret, N., & Lemaire, A. (2017). How consumers of plastic water bottles are responding to environmental policies? *Waste Management, 61*, 13-27. doi:https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.12.034

PubChem. (2019a). *5-Formyl-2-furancarboxylic Acid*. Retrieved from https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5-Formyl-2-furancarboxylic_Acid

PubChem. (2019b). *5-Hydroxymethyl-2-furancarboxylic acid*. Retrieved from https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5-Hydroxymethyl-2-furancarboxylic_acid

PubChem. (2019c). *5-Hydroxymethylfurfural*. Retrieved from https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5-hydroxymethylfurfural

PubChem. (2019d). *Furan-2,5-dicarbaldehyde*. Retrieved from https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Furan-2_5-dicarbaldehyde

Sanborn, A. L., IL, US. (2017). Process for making 2,5-furandicarboxylic acid. *United States Patent No. US9562028B2.*

Scientific, G. s. L. S. (2020). HPLC Pain Points – Part I. Retrieved from https://www.gelifesciences.com/ko/us/solutions/lab-filtration/knowledge-center/hplc-pain-points-part-1

Sigma-Aldrich. (2019a). *2,5-Furandicarboxaldehyde*. Retrieved from https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/728373?lang=en&region=TH

Sigma-Aldrich. (2019b). *5-Hydroxymethyl-2-furancarboxylic acid*. Retrieved from https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/902845?lang=en&region=TH

Siyo, B., Schneider, M., Radnik, J., Pohl, M.-M., Langer, P., & Steinfeldt, N. (2014). Influence of support on the aerobic oxidation of HMF into FDCA over preformed Pd nanoparticle based materials. *Applied Catalysis A: General, 478*, 107-116. doi:https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.03.020

Vuyyuru, K. R., & Strasser, P. (2012). Oxidation of biomass derived 5-hydroxymethylfurfural using heterogeneous and electrochemical catalysis. *Catalysis Today, 195*(1), 144-154. doi:https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.05.008

Wang, F., Yuan, Z., Liu, B., Chen, S., & Zhang, Z. (2016). Catalytic oxidation of biomass derived 5-hydroxymethylfurfural (HMF) over RuIII-incorporated zirconium phosphate catalyst. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 38*, 181-185. doi:https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.05.001

Wang, X., Yang, H., Feng, B., Hou, Z., Hu, Y., Qiao, Y., & Zhao, X. (2009). Functionalized Poly(ethylene glycol)-Stabilized Palladium Nanoparticles as an Efficient Catalyst for Aerobic Oxidation of Alcohols in Supercritical Carbon Dioxide/Poly(ethylene glycol) Biphasic Solvent System. *Catal. Lett., 132*, 34-40. doi:10.1007/s10562-009-0038-4

Wikipedia. (2018a). *2,5-Furandicarboxylic acid*. Retrieved from https://en.wikipedia.org/wiki/2,5-Furandicarboxylic_acid

Wikipedia. (2018b). *Acetonitrile*. Retrieved from https://en.wikipedia.org/wiki/Acetonitrile

Wikipedia. (2019a). *Cobalt*. Retrieved from https://en.wikipedia.org/wiki/Cobalt

Wikipedia. (2019b). *High-performance liquid chromatography*. Retrieved from https://en.wikipedia.org/wiki/High-performance_liquid_chromatography

Wikipedia. (2019c). *Hydroxymethylfurfural*. Retrieved from https://en.wikipedia.org/wiki/Hydroxymethylfurfural

Wikipedia. (2019d). *Manganese*. Retrieved from https://en.wikipedia.org/wiki/Manganese

Wikipedia. (2019e). *Nickel*. Retrieved from https://en.wikipedia.org/wiki/Nickel

Wikipedia. (2019f). *Palladium*. Retrieved from https://en.wikipedia.org/wiki/Palladium

Wikipedia. (2019g). *Sodium carbonate*. Retrieved from https://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_carbonate

Wikipedia. (2019h). *tert-Butyl hydroperoxide*. Retrieved from https://en.wikipedia.org/wiki/Tert-Butyl_hydroperoxide

Wikipedia. (2019i). *Water*. Retrieved from https://en.wikipedia.org/wiki/Water

Wikipedia. (2020a). *Nitrogen*. Retrieved from https://en.wikipedia.org/wiki/Nitrogen

Wikipedia. (2020b). *Oxygen*. Retrieved from https://en.wikipedia.org/wiki/Oxygen

Xia, H., An, J., Hong, M., Xu, S., Zhang, L., & Zuo, S. (2019). Aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-difurancarboxylic acid over Pd-Au nanoparticles supported on Mg-Al hydrotalcite. *Catalysis Today, 319*, 113-120. doi:https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.05.050

Yan, D., Xin, J., Shi, C., Lu, X., Ni, L., Wang, G., & Zhang, S. (2017). Base-free conversion of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid in ionic liquids. *Chemical Engineering Journal, 323*, 473-482. doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.021

Zhang, S., Sun, X., Zheng, Z., & Zhang, L. (2018). Nanoscale center-hollowed hexagon MnCo2O4 spinel catalyzed aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid. *Catalysis Communications, 113*, 19-22. doi:https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.05.004

Zhong, W., An, H., Shen, L., Dai, T., Fang, W., Gao, X., & Dong, D. (2017). Global pattern of the international fossil fuel trade: The evolution of communities. *Energy, 123*, 260-270. doi:https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.02.033

Zhou, X.-h., Song, K.-h., Li, Z.-h., Kang, W.-m., Ren, H.-r., Su, K.-m., & Cheng, B.-w. (2019). The excellent catalyst support of Al2O3 fibers with needle-like mullite structure and HMF oxidation into FDCA over CuO/Al2O3 fibers. *Ceramics International, 45*(2, Part A), 2330-2337. doi:https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.148

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

การคำนวณผลการทดลอง

การสอบเทียบจุดเดียว (Single-point calibration)

การสอบเทียบจุดเดียวทำได้โดยการเตรียมสารละลาย HMF, HMFCA, DFF, FFCA และ FDCA ในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน ที่ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานของสารแต่ละตัว 2 มิลลิโมลล่าร์ แล้วนำมาผสมรวมในอัตราส่วนที่เท่ากันได้ความเข้มข้นของสารแต่ละตัว 0.4 มิลลิโมลาร์ จากนั้นทำตามบทที่ 3 หัวข้อที่ 3.5 การทดสอบสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูงซึ่งได้ผลการวิเคราะห์ ดังภาพภาคผนวก ก-1 ถึง ภาพภาคผนวก ก-3 และสรุปผลการอ่านค่าจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง ดังตารางภาคผนวก ก-1

ตารางภาคผนวก ก-1 สรุปผลการอ่านค่าจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง

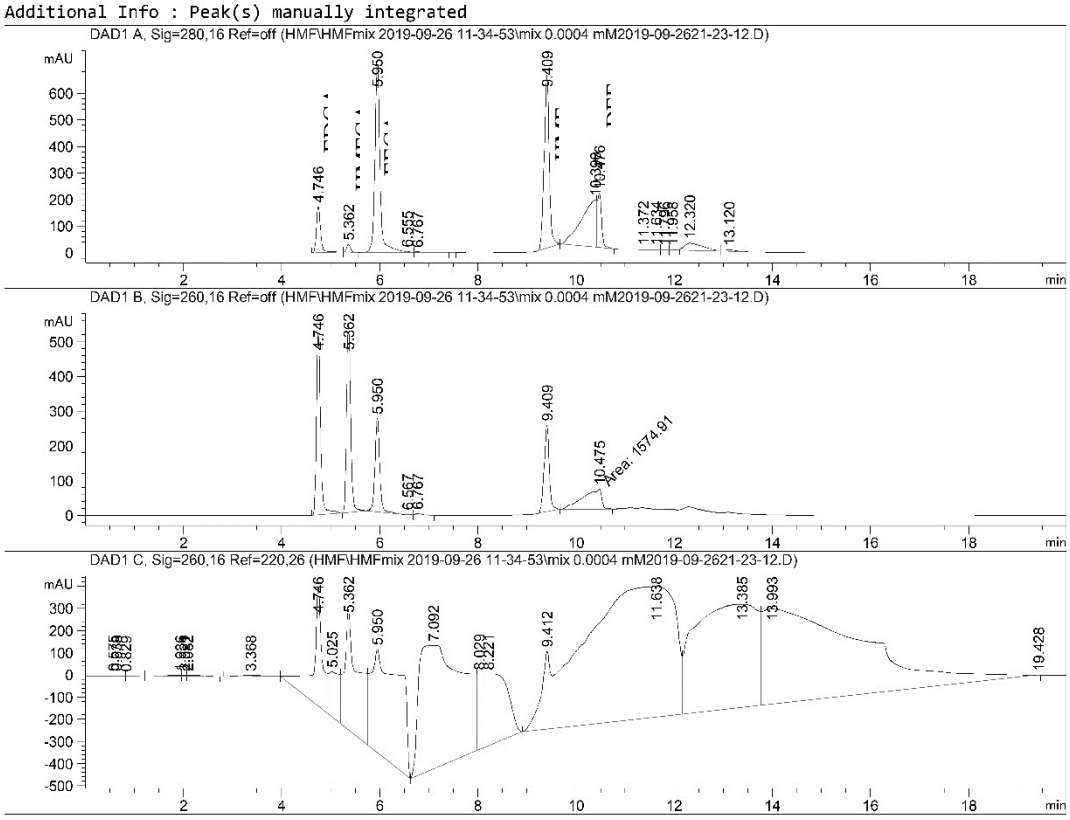
Peak	**Standard concentration (mM)**	**Retention time (min)**	**Area (mAU*s) / Height (mAU)**
FDCA	0.4	4.7	3097.26050[a]
HMFCA	0.4	5.3	3138.23755[a]
FFCA	0.4	5.9	1791.17737[a]
HMF	0.4	9.4	249.72945[b]
DFF	0.4	10.3	1574.90906[a]

Note: [a]Area (mAU*s)

[b]Height (mAU)

Data File C:\Chem32\...ta\HMF\HMFmix 2019-09-26 11-34-53\mix 0.0004 mM2019-09-2621-23-12.D
Sample Name: mix 0.0004 mM

```
==================================================================
Acq. Operator   : chartchai malaphong          Seq. Line :  29
Acq. Instrument : HPLC_1260_DAD_000             Location :   P1-F1
Injection Date  : 9/26/2019 9:24:09 PM                Inj :   1
                                              Inj Volume : 10.000 µl
Acq. Method     : C:\Chem32\2\Data\HMF\HMFmix 2019-09-26 11-34-53\HMF.M
Last changed    : 9/26/2019 11:34:54 AM by chartchai malaphong
Analysis Method : C:\Chem32\2\Data\HMF\HMFmix 2019-09-26 11-34-53\HMF.M (Sequence Method)
Last changed    : 9/27/2019 9:59:25 AM by chartchai malaphong
Additional Info : Peak(s) manually integrated
```




```
==================================================================
                        Area Percent Report
==================================================================

Sorted By             :      Signal
Multiplier            :      1.0000
Dilution              :      1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
```

HPLC_1260_DAD_000 1/9/2020 2:27:41 PM chartchai malaphong Page 1 of 3

ภาพภาคผนวก ก-1 ผลการวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานจากเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง

Data File C:\Chem32\...ta\HMF\HMFmix 2019-09-26 11-34-53\mix 0.0004 mM2019-09-2621-23-12.D
Sample Name: mix 0.0004 mM

Signal 1: DAD1 A, Sig=280,16 Ref=off

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Height [mAU]	Area %
1	4.746	BB	0.0898	1043.09485	174.36699	6.0570
2	5.362	BB	0.0870	166.16232	29.81965	0.9649
3	5.950	BV R	0.1086	5254.27490	724.22632	30.5103
4	6.555	VV E	0.0728	8.05713	1.65401	0.0468
5	6.767	VB E	0.1302	28.82358	2.99615	0.1674
6	9.409	BB	0.1040	4697.60547	652.14398	27.2779
7	10.390	BV	0.3321	3766.35132	175.71242	21.8703
8	10.476	VB	0.0915	1278.52356	202.85257	7.4241
9	11.372	BV E	0.2202	33.87345	2.03463	0.1967
10	11.634	VV E	0.1136	13.03768	1.62511	0.0757
11	11.796	VV E	0.1395	20.25348	2.08249	0.1176
12	11.958	VV E	0.1305	19.24931	2.14860	0.1118
13	12.320	VV R	0.3869	786.71179	27.91028	4.5683
14	13.120	VB	0.2629	105.27575	6.05338	0.6113
Totals :				1.72213e4	2005.62659	

Signal 2: DAD1 B, Sig=260,16 Ref=off

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Height [mAU]	Area %
1	4.746	BB	0.0891	3097.26050	522.88037	27.0753
2	5.362	BB	0.0891	3138.23755	545.40149	27.4335
3	5.950	BB	0.1018	1791.17737	268.59653	15.6579
4	6.567	BB	0.0653	5.89913	1.45455	0.0516
5	6.767	BB	0.1008	29.76692	4.19377	0.2602
6	9.409	BB	0.1042	1802.20093	249.72945	15.7543
7	10.475	MM T	0.4540	1574.90906	57.81380	13.7673
Totals :				1.14395e4	1650.06996	

Signal 3: DAD1 C, Sig=260,16 Ref=220,26

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Height [mAU]	Area %
1	0.575	BV	0.2446	47.51709	2.40399	0.0177
2	0.638	VV	0.1492	26.51720	2.35841	9.890e-3
3	0.829	VB	0.1988	19.92437	1.67005	7.431e-3
4	1.936	BV	0.2562	97.59592	4.83879	0.0364
5	2.021	VV	0.0839	31.59813	5.12410	0.0118
6	2.082	VB	0.3703	115.31673	5.19081	0.0430
7	3.368	BB	0.4009	172.71758	5.20778	0.0644
8	4.746	BV	0.1801	7436.45557	542.06805	2.7735
9	5.025	VV	0.1976	3120.79956	204.96521	1.1639
10	5.362	VV	0.2568	1.08890e4	541.12976	4.0611

HPLC_1260_DAD_000 1/9/2020 2:27:41 PM chartchai malaphong Page 2 of 3

ภาพภาคผนวก ก-2 ผลการวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานจากเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง

Data File C:\Chem32\...ta\HMF\HMFmix 2019-09-26 11-34-53\mix 0.0004 mM2019-09-2621-23-12.D
Sample Name: mix 0.0004 mM

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Height [mAU]	Area %
11	5.950	VB	0.5125	1.95383e4	466.62814	7.2869
12	7.092	BV	0.7204	3.40302e4	557.29089	12.6918
13	8.029	VV	0.0977	2393.45654	341.91132	0.8927
14	8.221	VB	0.3927	1.05798e4	324.20551	3.9458
15	9.412	BV	0.1825	4885.01709	350.70886	1.8219
16	11.638	VV	1.6221	7.42282e4	590.67426	27.6839
17	13.385	VV	1.3829	4.12822e4	465.39136	15.3965
18	13.993	VB	1.7780	5.92326e4	430.28244	22.0912
19	19.428	VB	0.0531	5.01387e-1	1.49597e-1	1.870e-4
Totals :				2.68128e5	4842.19933	

==========

*** End of Report ***

ภาพภาคผนวก ก-3 ผลการวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานจากเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง

ตัวอย่างการคำนวณ

จากการทดลองวันอังคารที่ 27 สิงหาคม พ.ศ. 2562 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Ni/AC 300 มิลลิกรัม สารตั้งต้น HMF 3 มิลลิโมล ตัวทำละลายน้ำ 30 มิลลิลิตร โซเดียมคาร์บอเนต 0.02 โมลต่อลิตร ตัวออกซิไดซ์เทิร์ต-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์และกวนด้วยแก๊สไนโตรเจนที่อัตราการไหล 30 มิลลิลิตรต่อนาที, อุณหภูมิ 70 ^{O}C, ความดันบรรยากาศ และเวลาในการทำปฏิกิริยา 18 ชั่วโมง จากนั้นทำตามบทที่ 3 หัวข้อที่ 3.5 การทดสอบสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูงซึ่งได้ผลการวิเคราะห์ ดังภาพภาคผนวก ก-4 ถึง ภาพภาคผนวก ก-6 และนำมาสรุปได้ดังตารางภาคผนวก ก-2

ตารางภาคผนวก ก-2 สรุปผลการอ่านค่าจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง

Peak	**Retention time (min)**	**Area (mAU*s) / Height (mAU)**
FDCA	4.7	29.02122[a]
HMFCA	5.3	3070.18579[a]
FFCA	5.9	1776.59229[a]
HMF	9.4	254.65448[b]
DFF	10.3	-

Note: [a]Area (mAU*s)

[b]Height (mAU)

การหาความเข้มข้นของสารตัวอย่าง

โดยสามารถหาความเข้มข้นของสารตัวอย่างได้จากสมการ ดังนี้

$$\text{ความเข้มข้นของสารตัวอย่าง (mM)} = \frac{\text{ความเข้มข้นของสารตัวอย่างมาตรฐาน (mM)}}{\text{พื้นที่ใต้กราฟของสารตัวอย่างมาตรฐาน}} \times \text{พื้นที่ใต้กราฟของสารตัวอย่าง} \times \text{การเจือจางของสารตัวอย่าง (เท่า)}$$

การหาความเข้มข้นของสาร FDCA จากสมการ จะได้

ความเข้มข้นของสาร FDCA = $\frac{0.4}{3097.26050} \times 29.02122 \times 50$

ความเข้มข้นของสาร FDCA = 0.18740 mM

การหาความเข้มข้นของสาร HMFCA จากสมการ จะได้

ความเข้มข้นของสาร HMFCA = $\frac{0.4}{3138.23755} \times 3070.18579 \times 50$

ความเข้มข้นของสาร HMFCA = 19.56631 mM

การหาความเข้มข้นของสาร FFCA จากสมการ จะได้

ความเข้มข้นของสาร FFCA = $\frac{0.4}{1791.17737} \times 1776.59229 \times 50$

ความเข้มข้นของสาร FFCA = 19.83715 mM

การหาความเข้มข้นของสาร HMF จากสมการ จะได้

ความเข้มข้นของสาร HMF = $\frac{0.4}{249.72945} \times 254.65448 \times 50$

ความเข้มข้นของสาร HMF = 20.39443 mM

การหาความเข้มข้นของสาร DFF

เนื่องการวิเคราะห์ด้วยเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูงไม่พบสาร DFF ณ เวลา 10.3 นาที แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75Pd-0.25Ni/AC ไม่มีแนวโน้มในการสังเคราะห์สาร DFF

การคำนวณหาร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลสามารถคำนวณได้ดังต่อไปนี้

$$\text{HMF conversion (\%)} = \frac{HMF_{initial} - HMF_{final}}{HMF_{initial}} \times 100$$

แทนค่าในสมการ จะได้

ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ HMF = $\frac{100 - 20.39443}{100} \times 100$

ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ HMF = 79.61%

การคำนวณหาร้อยละผลได้ของสารผลิตภัณฑ์

การคำนวณหาร้อยละผลได้ของ FDCA ได้ดังต่อไปนี้

$$\text{FDCA yield (\%)} = \frac{\text{FDCA}}{\text{HMF}_{\text{therorical}}} \times 100$$

แทนค่าในสมการ จะได้

$$\text{ร้อยละผลได้ของ FDCA} = \frac{0.18740}{100} \times 100$$

ร้อยละผลได้ของ FDCA = 0.19%

การคำนวณหาร้อยละผลได้ของ HMFCA ได้ดังต่อไปนี้

$$\text{HMFCA yield (\%)} = \frac{\text{HMFCA}}{\text{HMF}_{\text{therorical}}} \times 100$$

แทนค่าในสมการ จะได้

$$\text{ร้อยละผลได้ของ HMFCA} = \frac{19.56631}{100} \times 100$$

ร้อยละผลได้ของ HMFCA = 19.57%

การคำนวณหาร้อยละผลได้ของ FFCA ได้ดังต่อไปนี้

$$\text{FFCA yield (\%)} = \frac{\text{FFCA}}{\text{HMF}_{\text{therorical}}} \times 100$$

แทนค่าในสมการ จะได้

$$\text{ร้อยละผลได้ของ FFCA} = \frac{19.83715}{100} \times 100$$

ร้อยละผลได้ของ FFCA = 19.84%

การคำนวณหาร้อยละผลได้ทั้งหมด

ร้อยละผลได้ทั้งหมด = ร้อยละผลได้ของ FDCA + ร้อยละผลได้ของ HMFCA + ร้อยละผลได้ของ FFCA + ร้อยละผลได้ของ DFF

ร้อยละผลได้ทั้งหมด = 0.19% + 19.57% + 19.84% + 0%

ร้อยละผลได้ทั้งหมด = 39.6%

การคำนวณหาร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์

การคำนวณหาร้อยละการเลือกเกิดของ FDCA ได้ดังต่อไปนี้

$$\text{FDCA selectivity (\%)} = \frac{\text{FDCA yield (\%)}}{\text{HMF conversion (\%)}} \times 100$$

$$\text{ร้อยละการเลือกเกิด FDCA} = \frac{0.19\%}{79.61\%} \times 100\%$$

ร้อยละการเลือกเกิด FDCA = 0.24%

การคำนวณหาร้อยละการเลือกเกิดของ HMFCA ได้ดังต่อไปนี้

$$\text{HMFCA selectivity (\%)} = \frac{\text{HMFCA yield (\%)}}{\text{HMF conversion (\%)}} \times 100$$

$$\text{ร้อยละการเลือกเกิด HMFCA} = \frac{19.57\%}{79.61\%} \times 100\%$$

ร้อยละการเลือกเกิด HMFCA = 24.58%

การคำนวณหาร้อยละการเลือกเกิดของ FFCA ได้ดังต่อไปนี้

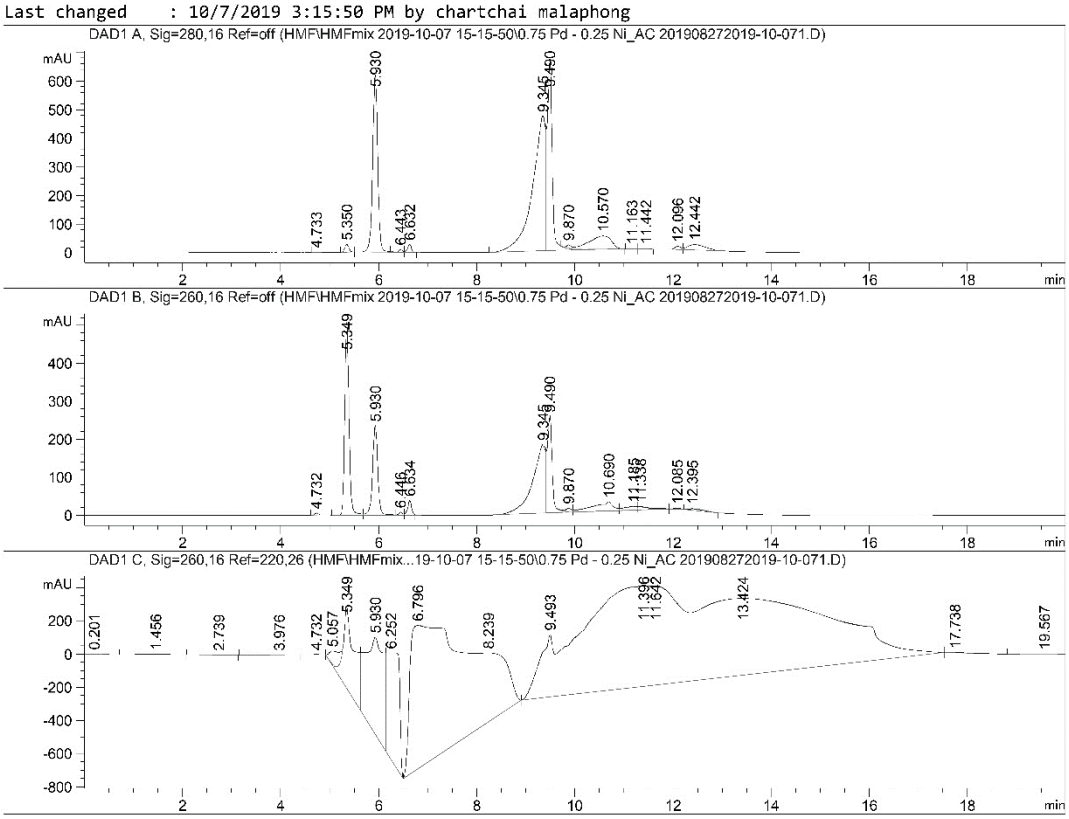
$$\text{FFCA selectivity (\%)} = \frac{\text{FFCA yield (\%)}}{\text{HMF conversion (\%)}} \times 100$$

$$\text{ร้อยละการเลือกเกิด FFCA} = \frac{19.84\%}{79.61\%} \times 100\%$$

ร้อยละการเลือกเกิด FFCA = 24.92%

Data File C:\Chem32\...Fmix 2019-10-07 15-15-50\0.75 Pd - 0.25 Ni_AC 201908272019-10-071.D
Sample Name: 0.75 Pd - 0.25 Ni/AC 20190827

```
==================================================================
Acq. Operator   : chartchai malaphong          Seq. Line :   4
Acq. Instrument : HPLC_1260_DAD_000             Location :   P1-D2
Injection Date  : 10/7/2019 4:19:52 PM                Inj :   1
                                             Inj Volume : 10.000 µl
Method          : C:\Chem32\2\Data\HMF\HMFmix 2019-10-07 15-15-50\HMF.M (Sequence Method)
Last changed    : 10/7/2019 3:15:50 PM by chartchai malaphong
```




```
==================================================================
                        Area Percent Report
==================================================================

Sorted By             :      Signal
Multiplier            :      1.0000
Dilution              :      1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs


Signal 1: DAD1 A, Sig=280,16 Ref=off

Peak RetTime Type  Width     Area      Height     Area
  #   [min]        [min]   [mAU*s]     [mAU]       %
----|-------|----|-------|----------|----------|--------|
   1   4.733 BB    0.0825    8.47835    1.63422   0.0414
   2   5.350 BB    0.0898  161.23300   27.74924   0.7874
```

HPLC_1260_DAD_000 1/18/2020 12:48:22 PM chartchai malaphong Page 1 of 3

ภาพภาคผนวก ก-4 ผลการวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานจากเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง

Data File C:\Chem32\...Fmix 2019-10-07 15-15-50\0.75 Pd - 0.25 Ni_AC 201908272019-10-071.D
Sample Name: 0.75 Pd - 0.25 Ni/AC 20190827

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Height [mAU]	Area %
3	5.930	BV R	0.1099	4446.13574	618.25763	21.7141
4	6.443	VV E	0.0690	42.43385	9.34663	0.2072
5	6.632	VB E	0.0794	149.47630	27.51972	0.7300
6	9.345	BV	0.2488	8687.15234	471.73636	42.4264
7	9.490	VV R	0.1034	4760.91650	665.86145	23.2514
8	9.870	VV E	0.1079	91.58451	12.43886	0.4473
9	10.570	VB E	0.4985	1501.19910	46.02856	7.3316
10	11.163	BV	0.1038	12.36142	1.80643	0.0604
11	11.442	VB	0.1614	15.51657	1.37799	0.0758
12	12.096	BV	0.1218	95.83492	11.92297	0.4680
13	12.442	VB	0.3946	503.50519	19.54005	2.4590
Totals :				2.04758e4	1915.22011	

Signal 2: DAD1 B, Sig=260,16 Ref=off

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Height [mAU]	Area %
1	4.732	BB	0.0876	29.02122	5.15739	0.2540
2	5.349	BV	0.0929	3070.18579	505.53726	26.8753
3	5.930	VV R	0.1140	1776.59229	235.40685	15.5517
4	6.446	VV E	0.0673	27.99919	6.36150	0.2451
5	6.634	VB E	0.0760	190.95572	37.14272	1.6716
6	9.345	BV	0.2452	3294.41943	180.27956	28.8382
7	9.490	VV R	0.1028	1807.85864	254.65448	15.8253
8	9.870	VV E	0.1335	90.28800	9.44519	0.7903
9	10.690	VV E	0.3542	696.79163	24.61735	6.0995
10	11.185	VV E	0.2443	172.23132	9.55555	1.5077
11	11.338	VB E	0.2208	140.94867	8.35412	1.2338
12	12.085	BB	0.1133	27.39605	3.74904	0.2398
13	12.395	BB	0.3427	99.12927	4.43545	0.8677
Totals :				1.14238e4	1284.69646	

Signal 3: DAD1 C, Sig=260,16 Ref=220,26

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Height [mAU]	Area %
1	0.201	BB	0.2570	67.02025	3.21710	0.0234
2	1.456	BB	0.5245	164.18686	3.75224	0.0572
3	2.739	BB	0.3855	104.95729	3.38684	0.0366
4	3.976	BB	0.5369	115.08569	2.56770	0.0401
5	4.732	BB	0.1174	37.65946	4.60394	0.0131
6	5.057	BV E	0.2312	1239.65869	78.07283	0.4321
7	5.349	VV R	0.2190	8265.54297	489.48734	2.8813
8	5.930	VV	0.3348	1.54574e4	584.01868	5.3882
9	6.252	VB	0.2734	1.15137e4	641.39142	4.0135
10	6.796	BV	0.8386	5.59426e4	864.92310	19.5008

ภาพภาคผนวก ก-5 ผลการวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานจากเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง

Data File C:\Chem32\...Fmix 2019-10-07 15-15-50\0.75 Pd - 0.25 Ni_AC 201908272019-10-071.D
Sample Name: 0.75 Pd - 0.25 Ni/AC 20190827

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Height [mAU]	Area %
11	8.239	VB	0.6434	1.77103e4	415.43976	6.1736
12	9.493	BV	0.2544	7582.57373	377.39990	2.6432
13	11.396	VV	1.0731	5.34821e4	605.14954	18.6431
14	11.642	VV	0.6471	2.75074e4	597.52496	9.5887
15	13.424	VB	2.6262	8.74430e4	461.98706	30.4814
16	17.738	BB	0.2636	62.78750	3.05725	0.0219
17	19.567	BBA	0.4713	177.41118	4.54611	0.0618
Totals :				2.86873e5	5140.52576	

==========
*** End of Report ***

HPLC_1260_DAD_000 1/18/2020 12:48:22 PM chartchai malaphong Page 3 of 3

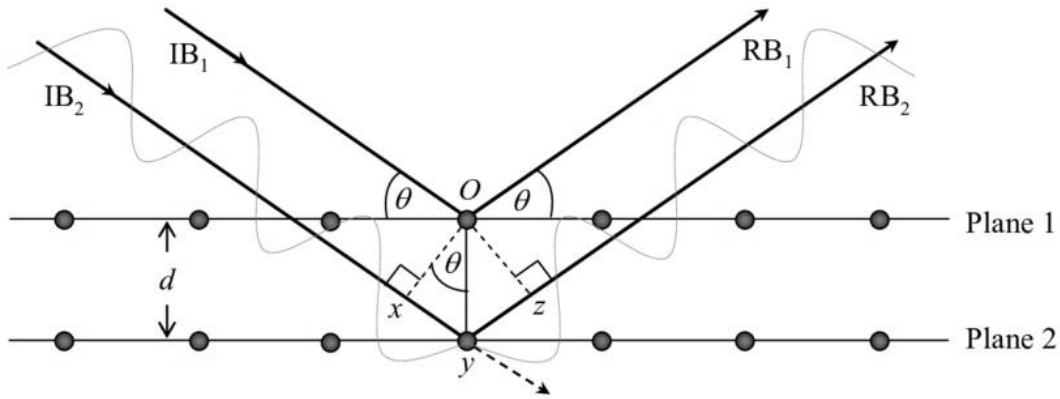
ภาพภาคผนวก ก-6 ผลการวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานจากเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง

ภาคผนวก ข

การคำนวณขนาดผลึก

การคำนวณขนาดผลึกโดยสมการเดอบาย-เชอร์เรอร์ (Debye-Scherrer equation)

คำนวณขนาดผลึกจากความกว้างของพีคที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูงโดยรูปแบบ XRD โดยใช้สมการเดอบาย-เชอร์เรอร์



ภาพภาคผนวก ข-1 แหล่งที่มากฎของแบร็กสำหรับการเลี้ยงเบนของรังสีเอกซ์

ที่มาของกฎของแบรกก์ (Bragg's law)

จาก $xy = yz = d \sin \theta$

ดังนั้น $xyz = 2d \sin \theta$

แต่ $xyz = n\lambda$

ดังนั้น $2d \sin \theta = n\lambda$

หรือ $d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}$

จากสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation)

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

โดย D = ขนาดผลึกหรือความหนาของระนาบ (อังสตรอม, Å)

K = แฟคเตอร์รูปร่างผลึก = 0.9

λ = ความยาวคลลื่นของรังสีหักเห สำหรับ Cu Kα λ = 1.5418 อังสตรอม

θ = ตำแหน่งมุมหักเหของพีค (กราฟ XRD มีค่ามุม คือ 2θ)

β = ความกว้างของพีคที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูง (เรเดียน, Radian)

จากสูตรของวอร์เรน (Warren's formula)

$$\beta = \sqrt{B_M^2 - B_S^2}$$

โดย B_M = ความกว้างสุงสุดที่วัดได้ในเรเดียนที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูง

B_S = ความกว้างที่สอดคล้องกันของวัสดุมาตรฐาน

ตัวอย่าง การคำนวณขนาดผลึกของโลหะแพลเลเดียม

ความกว้างของพีคที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูงของจุดเลี้ยวเบน 111 = 0.44^{O} (จากภาพภาคผนวก ข-2)

$= 0.44 \times \frac{\pi}{180}$

= 0.00768 เรเดียน

ความกว้างของพีคที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูงที่สอดคล้องของพีคอัลฟา-อะลูมินา (α-alumina) (จากค่า B_S = 0.0043 เรเดียน ที่ 2θ ของ 40.1^{O} ดังภาพภาคผนวก ข-3)

$\beta = \sqrt{B_M^2 - B_S^2}$

$= \sqrt{0.00768^2 - 0.0043^2}$

= 0.00636 เรเดียน

คำนวณหาขนาดผลึกจากสมการของเชอร์เรอร์

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

โดย $K = 0.9$

$\lambda = 1.5418$

$\theta = 20.05$

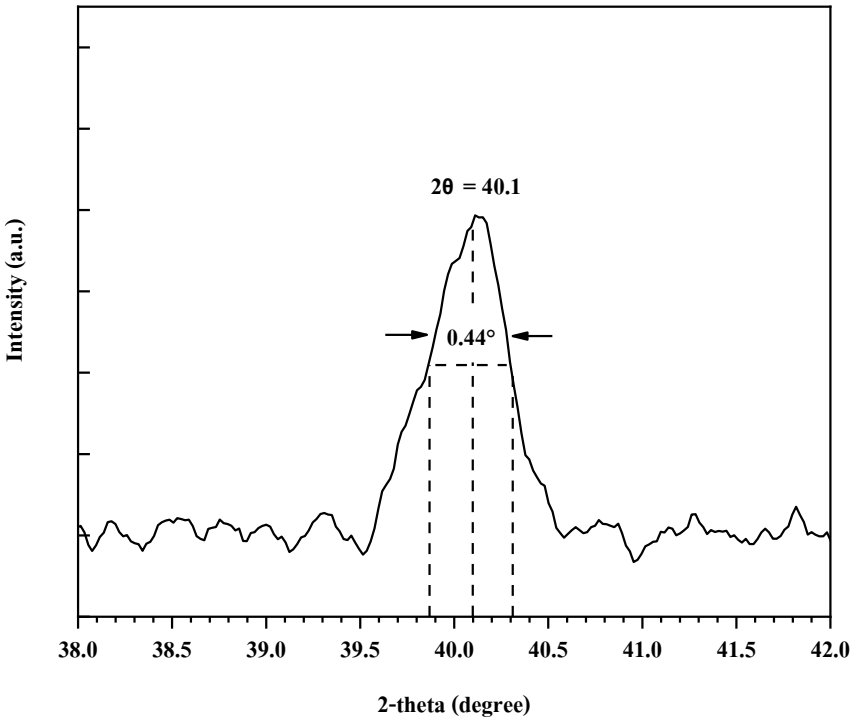
$\beta = 0.00636$ เรเดียน

แทนค่าในสมการจะได้

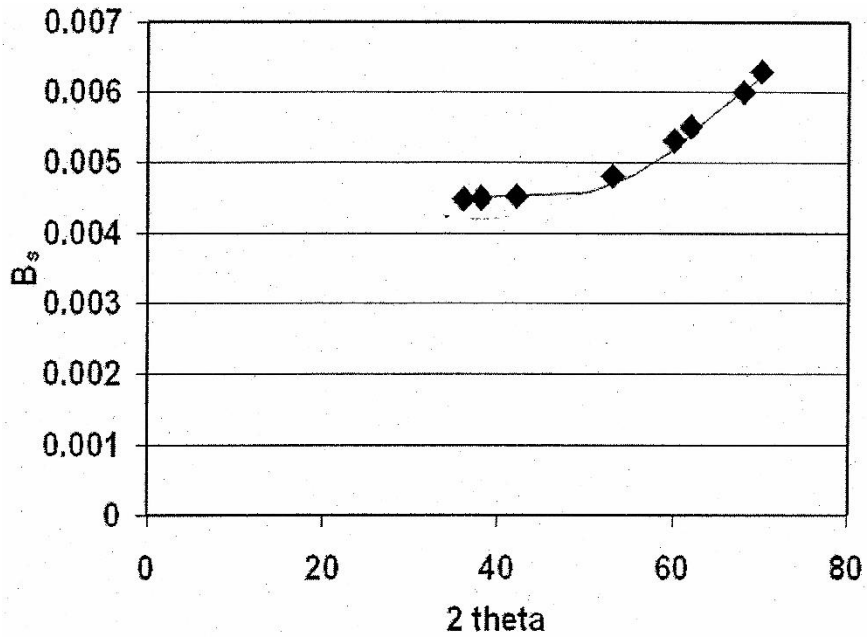
$D = \frac{0.9 \times 1.5418}{0.00636 \times \cos (20.05)}$

= 602.80 อังสตรอม

= 6.02 นาโนเมตร



ภาพภาคผนวก ก-2 พีคการเลี้ยวเบนที่ระนาบ 111 ของแพลเลเดียมสำหรับการคำนวณของขนาดผลึก



ภาพภาคผนวก ข-3 ความกว้างของวัสดุมาตรฐานของอัลฟา-อะลูมินา

ภาคผนวก ค

ผลที่ได้จากการทดลอง

ตารางภาคผนวก ค-1 การเปรียบเทียบการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลเลเดียมกับโลหะแพลเลดียมผสมโลหะทรานซิชันบนถ่านกัมมันต์ในตัวทำละลายน้ำ

Entry	Catalyst	Reaction time (hr)	% Conversion HMF	% Selectivity				
				HMFCA	DFF	FFCA	FDCA	Other
1[a]	Pd/AC	6	36.31	1.66	0.00	59.04	3.19	36.10
2[a]		12	48.33	1.42	0.00	56.18	5.08	37.32
3[a]		18	45.34	2.12	0.00	77.65	6.75	13.48
4[a]		24	51.71	1.68	0.00	63.51	7.07	27.73
5[a]	0.75Pd-0.25Mn/AC	6	79.84	15.27	0.00	13.04	0.00	71.69
6[a]		12	79.84	20.92	0.00	18.75	0.00	60.33
7[a]		18	79.37	22.13	0.00	19.69	0.00	58.17
8[a]		24	77.12	21.76	0.00	20.77	0.00	57.46
9[a]	0.75Pd-0.25Co/AC	6	73.30	17.41	0.00	13.46	0.00	69.13
10[a]		12	77.82	22.70	0.00	19.47	0.00	57.84
11[a]		18	73.49	24.43	0.00	20.21	0.00	55.36
12[a]		24	77.54	26.19	0.00	22.97	0.00	50.84
13[a]	0.75Pd-0.25Ni/AC	6	78.55	14.49	0.00	13.58	0.00	71.94
14[a]		12	79.15	20.73	0.00	18.94	0.00	60.33
15[a]		18	79.95	22.67	0.00	21.57	0.23	55.53
16[a]		24	80.24	22.11	0.00	20.68	0.00	57.21
17[b]	Pd/AC	6	18.73	2.04	0.00	91.97	6.00	0.00
18[b]		12	21.34	2.43	0.00	90.02	7.55	0.00
19[b]		18	54.87	1.51	0.00	82.75	12.94	2.79
20[b]		24	39.86	2.38	0.00	77.66	7.19	12.77

ตารางภาคผนวก ค-1 การเปรียบเทียบการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลเลเดียมกับโลหะแพลเลดียมผสมโลหะทรานซิชันบนถ่านกัมมันต์ในตัวทำละลายน้ำ (ต่อ)

Entry	Catalyst	Reaction time (hr)	% Conversion HMF	% Selectivity				
				HMFCA	DFF	FFCA	FDCA	Other
21[a]	0.75Pd-0.25Mn/AC	6	20.09	2.51	0.00	92.13	5.35	0.00
22[a]		12	70.23	21.66	0.00	20.61	0.00	57.73
23[a]		18	65.73	27.49	0.00	28.15	0.00	44.36
24[a]		24	72.00	24.91	0.00	27.15	0.06	47.88
25[a]	0.75Pd-0.25Co/AC	6	25.17	2.35	0.00	92.47	5.19	0.00
26[a]		12	67.07	21.00	0.00	18.81	0.00	60.19
27[a]		18	72.16	29.21	0.00	28.12	0.00	42.66
28[a]		24	65.99	25.73	0.00	24.47	0.07	49.73
29[a]	0.75Pd-0.25Ni/AC	6	31.46	2.00	0.00	90.39	7.61	0.00
30[a]		12	71.20	22.58	0.00	21.84	0.00	55.58
31[a]		18	67.68	25.13	0.00	23.54	0.00	51.33
32[a]		24	69.46	26.12	0.00	28.31	0.07	45.50

Reaction condition: HMF 3 mmol, H_2O 30 mL, Na_2CO_3 0.02 M, Catalyst 0.3 g, TBHP 27 mmol, N_2 flow rate = 30 mL/min, T = 70 ^{O}C, P = atmospheric pressure, Reaction time: [a] First stability catalyst, [b] Second stability catalyst

ตารางภาคผนวก ค-2 การเปรียบเทียบการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลเลเดียมกับโลหะแพลเลดียมผสมโลหะทรานซิชันบนถ่านกัมมันต์ในตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์

Entry	Catalyst	Reaction time (hr)	% Conversion HMF	% Selectivity				
				HMFCA	DFF	FFCA	FDCA	Other
1[a]	Pd/AC	6	14.64	1.67	0.00	11.80	0.00	86.54
2[a]		12	22.28	1.45	0.00	16.13	0.00	82.42
3[a]		18	77.78	0.94	0.00	34.25	0.59	64.22
4[a]		24	60.77	1.10	0.00	29.68	0.48	68.74
5[a]	0.75Pd-0.25Mn/AC	6	27.19	1.47	0.00	12.44	0.15	85.94
6[a]		12	36.23	1.53	0.00	22.28	0.24	75.95
7[a]		18	75.18	0.94	0.00	32.06	0.48	66.52
8[a]		24	0.17	42.68	0.00	57.32	0.00	0.00
9[a]	0.75Pd-0.25Co/AC	6	5.30	5.91	0.00	41.08	0.00	53.01
10[a]		12	67.34	1.09	0.00	28.41	0.28	70.22
11[a]		18	27.97	1.43	0.00	21.65	0.20	76.73
12[a]		24	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00
13[a]	0.75Pd-0.25Ni/AC	6	26.22	1.81	0.00	18.42	0.17	79.60
14[a]		12	67.96	0.86	0.00	20.95	0.20	77.99
15[a]		18	28.00	1.30	0.00	20.68	0.00	78.02
16[a]		24	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00
17[b]	Pd/AC	6	30.55	1.40	0.00	17.94	0.15	80.51
18[b]		12	36.53	1.71	0.00	25.35	0.51	72.43
19[b]		18	61.17	1.55	0.00	31.54	0.89	66.03
20[b]		24	60.88	1.33	0.00	40.71	1.34	56.62

ตารางภาคผนวก ค-2 การเปรียบเทียบการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลเลเดียมกับโลหะแพลเลดียมผสมโลหะทรานซิชันบนถ่านกัมมันต์ในตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ (ต่อ)

Entry	Catalyst	Reaction time (hr)	% Conversion HMF	% Selectivity				
				HMFCA	DFF	FFCA	FDCA	Other
21[a]	0.75Pd-0.25Mn/AC	6	30.54	1.49	0.00	18.88	0.34	79.29
22[a]		12	24.28	2.29	0.00	32.63	0.77	64.32
23[a]		18	56.06	1.29	0.00	33.94	1.09	63.68
24[a]		24	51.97	1.16	0.00	28.15	0.59	70.10
25[a]	0.75Pd-0.25Co/AC	6	52.89	1.02	0.00	17.28	0.17	81.52
26[a]		12	36.79	1.50	0.00	26.59	0.50	71.40
27[a]		18	62.36	1.28	0.00	37.51	0.98	60.23
28[a]		24	52.84	1.22	0.00	32.32	0.70	65.77
29[a]	0.75Pd-0.25Ni/AC	6	44.45	1.18	0.00	17.89	0.18	80.75
30[a]		12	33.62	1.84	0.00	31.15	0.62	66.39
31[a]		18	54.28	1.37	0.00	21.51	0.52	76.60
32[a]		24	60.07	1.12	0.00	35.01	0.98	62.89

Reaction condition: HMF 3 mmol, CH_3CN 30 mL, Catalyst 0.3 g, TBHP 27 mmol, N_2 flow rate = 30 mL/min, T = 70 ^{O}C, P = atmospheric pressure, Reaction time: [a]First stability catalyst, [b]Second stability catalyst