

การผลิตเตตระไฮโดรฟูแรนโดยปฏิกิริยาไซโคลดีไฮเดรชันของ 1,4-บิวเทนไดออล

โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรดชนิดของแข็ง

Production of Tetrahydrofuran by Cyclodehydration of 1,4-Butanediol using Solid Acid Catalyst

นิภาวรรณ เป็งกลาง (Nipawan Pengklang)* ดร.สิริรัตน์ ลิศนันท์ (Dr. Sireerat Lisnund)**

ดร.อังกณชาติ ก้อน (Dr. Aungkana Chatkon)*** ดร.ตะวัน สุขน้อย (Dr. Tawan Sooknoi)**** ดร.อาทิตย์ อัสวสุชี (Dr. Artit Ausavasukhi)*****

บทคัดย่อ

ปฏิกิริยาไซโคลดีไฮเดรชันของ 1,4-บิวเทนไดออลเป็นเตตระไฮโดรฟูแรนในสภาวะแก๊สถูกศึกษาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรดชนิดของแข็ง (ซิลิกาที่ได้รับการเติมแต่งกรดฟอสโฟทังสติกและกรดพอลิฟอสฟอริก คาร์บอนที่ถูกฟังก์ชันด้วยกรด และซีโอไลต์ที่มีสมบัติเป็นกรด) เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพ และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ พบว่าซีโอไลต์ที่มีสมบัติเป็นกรดมีประสิทธิภาพสูงในการเร่งปฏิกิริยาไซโคลดีไฮเดรชัน การเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็วของซิลิกาที่ได้รับการเติมแต่งตำแหน่งกรด และคาร์บอนที่ถูกฟังก์ชันด้วยกรดเป็นผลจากการสูญเสียตำแหน่งกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจากการเกิดขึ้นของสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ในบรรดาตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีสมบัติเป็นกรดที่ใช่ทดสอบ พบว่า HZSM-5 มีประสิทธิภาพและเสถียรภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงตลอดช่วงของการทำปฏิกิริยาภายใต้สภาวะของการทดลองที่ 300 องศาเซลเซียส 1 บรรยากาศ และอัตราส่วนของน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อน 1 นาที (การเลือกสรรเตตระไฮโดรฟูแรน 100 เปอร์เซ็นต์ที่เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของ 1,4-บิวเทนไดออล 92.16 เปอร์เซ็นต์) ทั้งนี้อาจเป็นผลของความเกาะก่ซึ่งจำกัดการเกิดขึ้นของสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงภายในรูพรุนของ HZSM-5

ABSTRACT

Vapor-phase catalytic cyclodehydration of 1,4-butanediol to tetrahydrofuran was investigated over various solid acid catalysts (phosphotungstic acid and polyphosphoric acid modified rice husk silica, acid functionalized carbon and acid zeolite). To compare the catalytic activity and stability of such catalysts, acid zeolite provided the good performance in cyclodehydration. The fast deactivation of acid modified silica and acid functionalized carbon could be due to the loss of acidity from the catalyst surface by the high molecular weight formation. Among all the acid zeolite tested, HZSM-5 exhibited superb catalytic activity and stability over a long time-on-stream from experiments at 300 °C, 1 atm and W/F of 1 min (100% tetrahydrofuran at 92.16% 1,4-butanediol conversion). The results might stem from steric constraints which limit the formation of high molecular weight molecules in the HZSM-5 pores.

คำสำคัญ: ปฏิกิริยาไซโคลดีไฮเดรชัน เตตระไฮโดรฟูแรน ตัวเร่งปฏิกิริยากรดชนิดของแข็ง

Keywords: Cyclodehydration, Tetrahydrofuran, Solid acid catalyst

* นักศึกษา หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์และศิลปศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

** ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สาขาวิชาเคมีประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์และศิลปศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

*** อาจารย์ โพรแกรมนิวเคลียร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครราชสีมา

**** ศาสตราจารย์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

***** รองศาสตราจารย์ สาขาวิชาเคมีประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์และศิลปศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

บทนำ

ปัจจุบันงานวิจัยและพัฒนาด้านพลังงานทดแทนที่ยั่งยืนและวัสดุที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมกำลังเป็นที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก โดยทดแทนเทคโนโลยีที่พึ่งพาปิโตรเลียมซึ่งเป็นแหล่งพลังงานและแหล่งปิโตรเคมีที่ไม่สามารถหมุนเวียนกลับมาใช้ใหม่ด้วยการพัฒนาเทคโนโลยีที่ใช้วัสดุทางชีวภาพ ตัวอย่างหนึ่งของการพัฒนาดังกล่าวได้แก่ การวิจัยและพัฒนาสารตั้งต้นที่เตรียมได้จากสารชีวภาพเพื่อใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ฐานชีวภาพ (Bio-based polymer) เช่น การผลิตกรดแลคติก (Lactic acid) กรดซัคซินิก (Succinic acid) และ 1,4-บิวเทนไดออล (1,4-Butanediol; BDO) จากเซลล์ulos ที่ได้จากของเหลือใช้ทางการเกษตร เช่น ชานอ้อย ฟางข้าว กากมันสำปะหลัง เป็นต้น

1,4-บิวเทนไดออลที่ผลิตได้จากของเหลือใช้ทางการเกษตรสามารถนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับการสังเคราะห์พอลิเมอร์ฐานชีวภาพ โดย 1,4-บิวเทนไดออลสามารถนำไปใช้สังเคราะห์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (Poly(butylene succinate); PBS) โดยการทำให้ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันร่วมกับซัคซินิก แอซิด หรือนำไปใช้สังเคราะห์พอลิเตตระไฮโดรฟูแรน (Polytetrahydrofuran; PolyTHF) หรือพอลิเตตระเมทิลีนอีเทอร์ ไกลคอล (Polytetramethylene ether glycol; PTMEG) โดยการเปลี่ยน 1,4-บิวเทนไดออลให้เป็นเตตระไฮโดรฟูแรนก่อนที่จะทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง (Ring opening polymerization)

ในกระบวนการเปลี่ยน 1,4-บิวเทนไดออลเป็นเตตระไฮโดรฟูแรนผ่านปฏิกิริยาไซโคลเดไฮเดรชัน (Cyclodehydration) สามารถทำได้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรดชนิดของแข็ง จากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่ามีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหลากหลายชนิดสำหรับการเปลี่ยน 1,4-บิวเทนไดออลเป็นเตตระไฮโดรฟูแรนในระบบแบบกะ เช่น การศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรดซัลโฟนิกของแข็ง บนวัสดุรองรับชนิดต่างๆ (Silicotungstic acid supported catalyst) เช่น ไททานเนียม ไดออกไซด์ (Titanium dioxide) เกาลิน (Kaolin) และชาร์โคลที่ได้รับการกระตุ้น (Activated charcoal) (Li et al., 2006) โดยให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของ 1,4-บิวเทนไดออล และเปอร์เซ็นต์การเลือกสรรผลิตภัณฑ์เป็นเตตระไฮโดรฟูแรนเกือบ 100 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้ยังมีการศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแอมเบอร์ลิสต์-15 (Amberlyst-15) (Shinde et al., 2015) โดยให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลง 45.78 เปอร์เซ็นต์ จากการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาพบว่าน้ำที่อยู่ในระบบจะทำให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงลดลง เนื่องจากเกิดการแข่งขันการดูดซับบนตำแหน่งที่ว่างของน้ำและหมู่ไฮดรอกซิลที่ปลายสายโซ่ของ 1,4-บิวเทนไดออล อย่างไรก็ตามการดำเนินการเร่งปฏิกิริยาในข้างต้นทำในถังปฏิกรณ์แบบกะ ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่นาน อีกทั้งตัวเร่งปฏิกิริยามีราคาแพง และมีขั้นตอนการเตรียมที่ยุ่งยาก จึงไม่เหมาะสมสำหรับการนำไปใช้ในภาคอุตสาหกรรม นอกจากนั้นยังมีการศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์โดยใช้ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5, Y, Mordenite, Ferrierite และ Beta (Aghaziarati et al., 2007) ซึ่งทำในระบบไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) พบว่าซีโอไลต์ที่มีรูพรุนขนาดใหญ่เช่น Y, Mordenite, Beta และ ZSM-5 จะเร่งปฏิกิริยาได้ดี และเมื่อใช้แอมโมเนียมไอออนเป็นไอออนสำหรับคูลประจุของซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 (NH_4^+ ZSM-5) ให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของ 1,4-บิวเทนไดออลสูงสุดถึง 93.8 เปอร์เซ็นต์ และมีการเลือกสรรผลิตภัณฑ์สูงถึง 99.6 เปอร์เซ็นต์ มากกว่านั้นงานวิจัยดังกล่าวยังศึกษาการใช้โลหะออกไซด์ที่เป็นโลหะออกไซด์พื้นฐาน ได้แก่ ซิลิกา (SiO_2) และอลูมินา (Al_2O_3) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่ามีประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาที่สูง กล่าวคือให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของ 1,4-บิวเทนไดออล และเปอร์เซ็นต์การเลือกสรรผลิตภัณฑ์เป็นเตตระไฮโดรฟูแรนเกือบ 100 เปอร์เซ็นต์ แต่การดำเนินการปฏิกิริยาในระบบไฮโดรเทอร์มอลนั้นมีการใช้ความดันสูง มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณมากจึงไม่เหมาะสมสำหรับการประยุกต์ใช้ในภาคอุตสาหกรรม นอกจากนี้ยังมีการศึกษางานวิจัยที่ดำเนินการในถังปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องซึ่งมีการศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแลนทานิด ออกไซด์ (Lanthanide oxide) (Igarashi et al., 2007) ซึ่งมีประสิทธิภาพในการเปลี่ยน 1,4-บิวเทนไดออลให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเตตระไฮโดรฟูแรนสูง มีประสิทธิภาพในการเลือกสรรผลิตภัณฑ์โดยใช้เตตระไฮโดรฟูแรน

ถึง 99 เปอร์เซ็นต์ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจากฝุ่นหินอ่อนที่ได้รับการกระตุ้น (Activated marble waste) ซึ่งประกอบด้วย แคลเซียมออกไซด์ (CaO) แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) และซิลิกา (SiO₂) (Yadagiri et al., 2017) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา ฝุ่นหินอ่อนที่ได้รับการกระตุ้นสามารถให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของเตตระไฮโดรฟูแรนได้สูงถึง 95 เปอร์เซ็นต์ เปอร์เซ็นต์ การเปลี่ยนแปลงสูงถึง 95 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้ยังมีการศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอิฐแดงที่ได้รับการกระตุ้น (Activated red brick) (Madduluri et al., 2018) พบว่าให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลง 1,4-บิวเทนไดออลสูงถึง 100 เปอร์เซ็นต์ และมีการเลือกสรรผลิตภัณฑ์เป็นเตตระไฮโดรฟูแรนถึง 100 เปอร์เซ็นต์อย่างไรก็ตามในการเร่งปฏิกิริยาจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณมาก ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาก่อนข้างสูง อีกทั้งยังไม่มีการศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ มากไปกว่านั้นปัญหาการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Deactivation) ยังถือเป็นปัญหาใหญ่ที่พบได้ในกระบวนการเปลี่ยน 1,4-บิวเทนไดออลเป็นเตตระไฮโดรฟูแรน เนื่องจาก 1,4-บิวเทนไดออลสามารถเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันได้ผลิตภัณฑ์ที่มีพันธะไม่อิ่มตัวและสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องได้สารที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่จนนำไปสู่การสูญเสียตำแหน่งว่างไว้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยากรดชนิดของแข็งที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม มีราคาไม่แพง มีประสิทธิภาพสูง ได้แก่ ซิลิกาที่ได้รับการเติมแต่งตำแหน่งกรดที่มีความแรงเพิ่มขึ้น คาร์บอนที่ถูกฟังก์ชันด้วยกรด (Acid functionalized carbon) และซีโอไลต์ที่มีอนุภาคขนาดนาโน (Zeolite nanoparticle) เพื่อศึกษาถึงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรคลิไฮเดรชันเป็นเตตระไฮโดรฟูแรน และศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยดำเนินการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาในถังปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed bed reactor) ซึ่งเป็นกระบวนการต่อเนื่องที่สามารถพัฒนาเป็นกระบวนการผลิตในเชิงอุตสาหกรรม

วัตถุประสงค์การวิจัย

เพื่อศึกษาประสิทธิภาพและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยากรดชนิดของแข็งสำหรับการเปลี่ยน 1,4-บิวเทนไดออลเป็นเตตระไฮโดรฟูแรน

วิธีการวิจัย

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1. การเตรียมซิลิกาจากแกลบข้าว

นำแกลบข้าวจำนวน 10 กรัม มาล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนและนำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อไล่ความชื้น จากนั้นนำมาปรับสภาพด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 3 โมลาร์ ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง นำของแข็งที่ได้มาล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนให้มีพีเอชเป็นกลาง แล้วนำไปอบต่อที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง จากนั้นนำแกลบข้าวที่ผ่านการปรับสภาพแล้วไปเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จะได้ซิลิกาจากแกลบข้าว (Rice husk silica; RHS) (Khemthong et al., 2007)

2. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากรดฟอสโฟทังสติกบนซิลิกาจากแกลบข้าว

ซึ่งกรดฟอสโฟทังสติก (Phosphotungstic acid) จำนวน 0.39 กรัม ในบีกเกอร์ นำมาละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน ปริมาตร 4.50 มิลลิลิตร จากนั้นหยดสารละลายกรดฟอสโฟทังสติกที่ได้นบนซิลิกาจากแกลบข้าวจำนวน 2 กรัม พร้อมทั้งผสมให้เข้ากัน นำสารที่เตรียมได้ไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เก็บสารที่ได้ใส่ขวดคลิซาแล้วปิดฝาให้สนิท สารที่เตรียมได้จะมีปริมาณของทั้งสตน 15 เปอร์เซ็นต์ และเรียกตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้นี้ว่า 15PTA/RHS ในทำนองเดียวกันสามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากรดฟอสโฟทังสติกบนซิลิกาจากแกลบข้าวที่มีปริมาณ 25 และ 35 เปอร์เซ็นต์ได้จาก

วิธีการเดียวกัน แต่เปลี่ยนปริมาณของกรดฟอสโฟทังสติก ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้นี้จะเรียกว่า 25PTA/RHS และ 35PTA/RHS ตามลำดับ (Reza, Shafiee, 2014)

3. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากรดพอลิฟอสฟอริกบนซิลิกาจากแคลบข้าว

ชั่งกรดพอลิฟอสฟอริก (Polyphosphoric acid) จำนวน 2.32 กรัม ใส่ขวดรูปชมพู่ จากนั้นเติมคลอโรฟอร์มปริมาตร 100 มิลลิลิตร แล้วนำไปปั่นกวนที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นเติมซิลิกาจากแคลบข้าว จำนวน 4.90 กรัม ปั่นกวนต่อที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วจึงนำของผสมที่ได้มาระเหยกลอโรฟอร์มออกด้วยเครื่องกลั่นระเหยสารแบบหมุน ทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที เก็บสารที่ได้ใส่ขวดสีชาแล้วปิดฝาให้สนิท สารที่เตรียมได้จะมีปริมาณของฟอสฟอรัส 15 เปอร์เซ็นต์ และเรียกตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้นี้ว่า PPA/RHS (Bardin, Davis, 2000)

4. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนคาร์บอนจากเปลือกปาล์ม

นำเปลือกปาล์มมาอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นผสมกับกรดซัลฟิวริกเข้มข้นในอัตราส่วน 1 กรัมต่อ 20 มิลลิลิตร นำมาใส่ในภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง (Autoclave) ให้อุณหภูมิที่ 160 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง สารที่เตรียมได้จะนำมาล้างด้วยน้ำจนมีพีเอชเป็นกลาง แล้วนำมาอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้นี้เรียกว่า H-PSC (Ngaosuwan et al., 2016)

5. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีตำแหน่งที่ว่างไวเป็นกรด

นำซีโอไลต์ชนิด Beta, Y และ ZSM-5 เกรดการค้าที่มีแอมโมเนียมเป็นไอออนสำหรับคูลประจุ มาทำการเผาในบรรยากาศของอากาศที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 2 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้นี้เรียกว่า HBeta, HY และ HZSM-5 ตามลำดับ

การเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยน 1,4-บิวเทนไดออลเป็นเอสเตอร์ไฮโดรฟูแรน

การศึกษาปฏิกิริยาไฮโดลีสไฮดรชันของ 1,4-บิวเทนไดออลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยากรดชนิดของแข็งดำเนินการในถังปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed bed reactor) โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.01-0.03 กรัม บรรจุในท่อแก้วซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 6 มิลลิเมตร ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส อัตราการป้อน 1,4-บิวเทนไดออล 0.010 กรัมต่อนาที และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนซึ่งใช้เป็นแก๊สตัวพา 30 มิลลิลิตรต่อนาที ความดัน 1 บรรยากาศ ทำการสุ่มเก็บตัวอย่างทุกๆ 1 ชั่วโมง เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ผลลัพธ์ที่เกิดขึ้นจะนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatograph) โดยใช้ตัวตรวจวัดสัญญาณชนิดการไอออไนซ์ด้วยเปลวไฟ (Flame ionization detector) และประเมินประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลง (% Conversion) และเปอร์เซ็นต์การเลือกสรร (% Selectivity)

ผลการวิจัย
การทดสอบการเร่งปฏิกิริยา

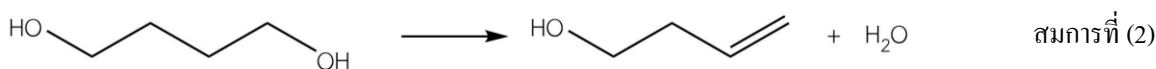
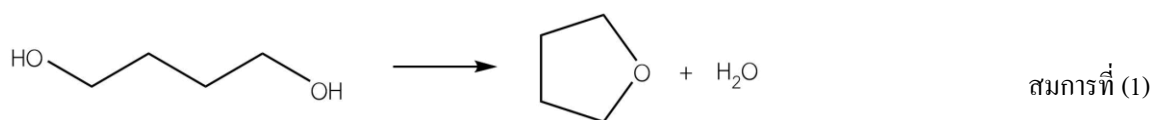
เมื่อศึกษาการเร่งปฏิกิริยาไซโคลดีไฮเดรชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ในข้างต้น ให้ผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ประสิทธิภาพและเสถียรภาพของการเร่งปฏิกิริยาไซโคลดีไฮเดรชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรดชนิดของแข็ง

No.	Catalyst	% Conversion		% Selectivity					
				THF		Unknown1		Unknown2	
		Initial	6 h	Initial	6 h	Initial	6 h	Initial	6 h
1	15PTA/RHS	95.05	63.34	97.00	99.71	2.88	0.20	0.11	0.07
2	25PTA/RHS	95.93	65.14	97.52	99.67	2.32	0.32	0.16	0
3	35PTA/RHS	96.79	66.62	99.17	99.88	0.80	0.11	0.02	0
4	PPA/RHS	94.25	58.3	99.36	99.75	0.38	0.16	0.24	0.08
5	H-PSC	5.36	0	100	0	0	0	0	0
6	HBeta	100	100	100	100	0	0	0	0
7	HZSM-5	100	100	99.86	99.94	0.13	0.05	0	0
8	HY	100	100	99.77	98.21	0.23	1.79	0	0

สภาวะการทดลอง: ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.03 กรัม, อัตราการป้อน 1,4-บิวเทนไดออล 0.01 กรัมต่อนาที, อัตราส่วนของน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อน 3 นาที, อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส

จากตารางที่ 1 พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่เดิมแต่งลงบนซิลิกาที่เตรียมจากแคลบข้าว ได้แก่ 15PTA/RHS, 25PTA/RHS, 35PTA/RHS และ PPA/RHS ให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของ 1,4-บิวเทนไดออลมากกว่า 94 เปอร์เซ็นต์ และให้เปอร์เซ็นต์การเลือกสรรผลิตภัณฑ์เป็นเตตระไฮโดรฟูแรนมากกว่า 97 เปอร์เซ็นต์ (สมการที่ 1) และให้ผลิตภัณฑ์พลอยได้อีก 2 ชนิด ได้แก่ 3-บิวทีน-1-ออล (3-Buten-1-ol) (สมการที่ 2) หรือ 1,3-บิวทาไดอีน (1,3-Butadiene) (สมการที่ 3) ในปริมาณเล็กน้อย



อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงที่เวลา 6 ชั่วโมง เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 15PTA/RHS, 25PTA/RHS, 35PTA/RHS และ PPA/RHS พบว่ามีค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของ 1,4-บิวเทนไดออลลดต่ำลงมาก ทั้งนี้อาจมีสาเหตุเนื่องมาจากการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งคาดว่าจะเกิดขึ้นจากสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงบดบังตำแหน่งที่ว่างไว้ โดย 1,4-บิวเทนไดออลอาจเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันได้สาร 3-บิวทีน-1-ออล (3-Buten-1-ol) (สมการที่ 2) หรืออาจเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันต่อเนื่องเป็น 1,3-บิวทาไดอีน (1,3-Butadiene) (สมการที่ 3) ซึ่งผลิตภัณฑ์ทั้ง 2 ชนิดนี้มีตำแหน่งพันธะคู่ภายในโมเลกุล ทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาโอลิโกเมไรเซชัน (Oligomerization) ได้สารที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น และบดบังตำแหน่งที่ว่างไว้ใน การเร่งปฏิกิริยา ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพลง

ส่วนในกรณีของการเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเปลือกปาล์มที่ผ่านการเติมแต่งตำแหน่งกรด (H-PSC) มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาค่อนข้างมาก (ตารางที่ 1) โดยให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงเพียง 5.36 เปอร์เซ็นต์ ทั้งนี้อาจมีสาเหตุเนื่องมาจากตัวเร่งปฏิกิริยา H-PSC มีตำแหน่งที่ว่างไว้ใน การทำปฏิกิริยาที่มีความแรงของกรด (Acid strength) ต่ำกว่า นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา H-PSC สามารถเกิดการเสื่อมสภาพได้อีกด้วย

มากกว่านั้นในงานวิจัยนี้ได้ทดลองใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์จำนวน 3 ชนิด ได้แก่ HBeta, HZSM-5 และ HY พบว่าที่อัตราส่วนของน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อน (W/F) 3 นาที่ ซีโอไลต์ทั้ง 3 ชนิดให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลง 100 เปอร์เซ็นต์ในช่วงแรก และยังคงมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาตลอด 6 ชั่วโมง มากกว่านั้นยังให้เปอร์เซ็นต์การเลือกสรรเป็นสารเตตระไฮโดรฟูแรนมากกว่า 99 เปอร์เซ็นต์ในทุกๆ ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ ดังนั้นจึงทดสอบการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้อัตราส่วนของน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อนต่ำลงเป็น 1 นาที่ ให้ผลการทดลองดังตารางที่ 2

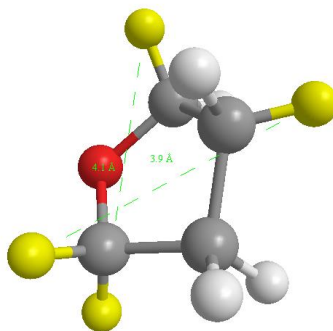
ตารางที่ 2 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาไซโคลดีไฮเดรชัน

No.	Catalyst	% Conversion		% Selectivity					
				THF		Unknown1		Unknown2	
		Initial	6 h	Initial	6 h	Initial	6 h	Initial	6 h
1	HBeta	93.02	81.75	100	100	0	0	0	0
2	HZSM-5	92.16	83.81	100	100	0	0	0	0
3	HY	82.95	62.97	100	100	0	0	0	0

สภาวะการทดลอง: ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.01 กรัม, อัตราการป้อน 1,4-บิวเทนไดออล 0.01 กรัมต่อนาที่, อัตราส่วนของน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อน 1 นาที่, อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส

จากตารางที่ 2 เมื่อใช้อัตราส่วนของน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อน 1 นาที่ พบว่าในช่วงเริ่มต้นของการทำปฏิกิริยา (Initial) ซีโอไลต์ชนิด HBeta และ HZSM-5 ให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลง 1,4-บิวเทนไดออลมากกว่า 90 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา HY ให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลง 1,4-บิวเทนไดออล เพียง 82.95 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อพิจารณาเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลง 1,4-บิวเทนไดออล ที่เวลา 6 ชั่วโมง จะพบการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด HY ทั้งนี้อาจอธิบายได้ดังนี้ ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด HY แม้ว่าจะมีโครงสร้างเป็นแบบ 3 ทิศทาง (ตารางที่ 3) แต่เนื่องจากมีโครงสร้างแบบโพรง (Cage structure) ทำให้เกิดการเกิดสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง และสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงนี้สามารถสะสม

ภายในโพรงได้ง่าย และทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็ว ส่วนในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 และ HBeta มีโครงสร้างแบบ 3 ทิศทาง และมีโครงสร้างแบบท่อ (Channel structure) (ตารางที่ 3) ทำให้เกิดการเสื่อมสภาพได้น้อยกว่า



รูปที่ 1 ขนาดโมเลกุลของเตตระไฮโดรฟูแรนที่คำนวณได้จากโปรแกรม Chem3D Pro และ โปรแกรม Jmol

เมื่อพิจารณาขนาดโมเลกุลของเตตระไฮโดรฟูแรนที่คำนวณได้จาก โปรแกรม Chem3D Pro และ โปรแกรม Jmol (รูปที่ 1) พบว่าเตตระไฮโดรฟูแรนมีขนาดโมเลกุลประมาณ 0.39×0.41 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดเล็กกว่าขนาดรูพรุนของซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 ซึ่งมีขนาดรูพรุน 0.54×0.56 นาโนเมตร (ตารางที่ 3) ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 สามารถควบคุมการเกิดสารผลิตภัณฑ์เป็นเตตระไฮโดรฟูแรนได้มากภายในรูพรุนของซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 ที่มีตำแหน่งที่ว่างไว้เป็นกรดอยู่ แต่ไม่เอื้อต่อการเกิดปฏิกิริยาโอลิโกเมโรไซเซชันให้ผลิตภัณฑ์เป็นสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ทำให้เกิดการเสื่อมสภาพน้อยกว่าในกรณีของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด HY ที่มีขนาดโพรงที่ใหญ่และเอื้อต่อการเกิดสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง

ตารางที่ 3 สมบัติของซีโอไลต์ที่ใช้ในงานวิจัย

ชนิดของซีโอไลต์	ขนาดรูพรุน (nm)	ขนาดของวง (T-atom)	ลักษณะโครงสร้าง	ชนิดของโพรง
HZSM-5	0.54×0.56	10	3 ทิศทาง	Channel
HBeta	0.62×0.77	12	3 ทิศทาง	Channel
HY	0.74×0.74	12	3 ทิศทาง	Cage

ในขณะที่การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด HBeta ซึ่งมีขนาดรูพรุน 0.62×0.77 นาโนเมตร (ตารางที่ 3) ซึ่งมีขนาดรูพรุนใหญ่กว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 แต่มีโครงสร้างแบบท่อเช่นเดียวกัน ทำให้มีโอกาสที่จะเกิดการสะสมตัวของผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงซึ่งเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาโอลิโกเมโรไซเซชันของผลิตภัณฑ์พลอยได้ของ 3-บิวทีน-1-ออล และ 1,3-บิวทาไดอีน ติดอยู่ภายในรูพรุนของซีโอไลต์ ข้อสมมุติฐานนี้สอดคล้องกับผลการทดสอบด้วยเทคนิคการเปลี่ยนแปลงทางความร้อน (ตารางที่ 4) ซึ่งพบว่าเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด HBeta และ HZSM-5 ที่ผ่านการใช้ทดสอบการเร่งปฏิกิริยาไซโคลดีไฮเดรชันของ 1,4-บิวเทนไดออล มาทดสอบการสลายตัวด้วยความร้อน จะพบช่วงของการสลายตัวของสารที่อุณหภูมิ 300-450 องศาเซลเซียสในปริมาณ 1.43 และ 1.99 เปอร์เซ็นต์

ตามลำดับ และในช่วงอุณหภูมิ 450-880 องศาเซลเซียสในปริมาณ 12.13 เปอร์เซ็นต์ และ 6.89 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ (ตารางที่ 4) ซึ่งในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 ให้เปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนักต่ำกว่า แสดงว่าเกิดการสะสมตัวของสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ำกว่า เนื่องจากมีขนาดรูพรุนที่เล็กกว่าในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด HBeta ส่วนในกรณีของการสลายตัวที่อุณหภูมิในช่วง 50-180 องศาเซลเซียส อาจเกิดขึ้นเนื่องจากการสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากน้ำที่ดูดซับบนพื้นผิว หรือสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ

ตารางที่ 4 ผลการศึกษาสมบัติทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด HBeta และ HZSM-5 หลังผ่านการเร่งปฏิกิริยา

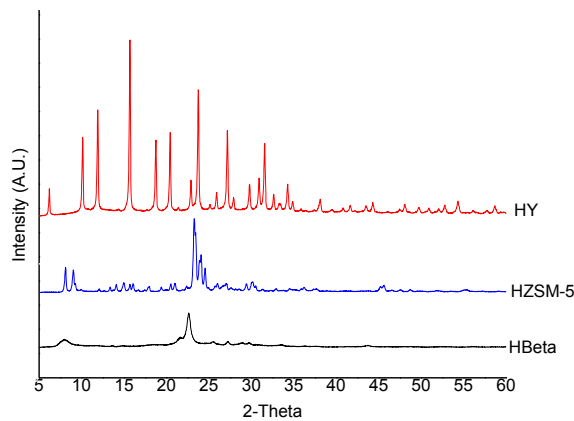
ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	T ₁ (°C)	%Weight loss	T ₂ (°C)	%Weight Loss	T ₃ (°C)	%Weight Loss
HBeta	50-180	1.57	300-450	1.43	470-880	12.13
HZSM-5	50-180	2.21	300-420	1.99	450-810	6.89

1

ผลการวิเคราะห์คุณลักษณะ

1. ผลการศึกษาคุณลักษณะด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด HBeta, HZSM-5 และ HY มาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ให้ผลการทดลองดังรูปที่ 2



รูปที่ 2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด HBeta, HZSM-5 และ HY

จากรูปที่ 2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ ซึ่งประกอบด้วย HBeta, HZSM-5 และ HY มีรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์สอดคล้องกับมาตรฐาน (Treacy, Higgins, 2001) และมีความเป็นผลึกสูง ทำให้เชื่อได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์มีพื้นที่ผิวสูง และมีศักยภาพในการนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรคิโกลิไฮเดรชันของ 1,4-บิวเทน ไดออลได้

2. ผลการศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์

เมื่อนำซีโอไลต์ชนิด HBeta, HY และ HZSM-5 ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการวาวรังสีเอกซ์เพื่อตรวจสอบองค์ประกอบธาตุ (อัตราส่วนซิลิกอนต่ออลูมิเนียม) เทคนิคการคายซับแอมโมเนียเพื่อหาปริมาณกรด เทคนิคการดูดซับแก๊สเพื่อหาพื้นที่ผิว และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาดเพื่อหาขนาดอนุภาค ให้ผลการทดลองดังตารางที่ 5

ตารางที่ 5 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อัตราส่วนของซิลิกอน	ปริมาณกรด (mmol/g)	พื้นที่ผิว (m ² /g)	ขนาดผลึก (μm)
	ต่ออลูมิเนียม			
HBeta	14	1.2	510	0.5
HY	7.5	0.1	550	0.2-0.4
HZSM-5	23	1.1	425	0.8-1.0

จากตารางที่ 5 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์มีสมบัติเป็นกรดที่สูงสามารถนำไปทดสอบการเร่งปฏิกิริยาไซโคลดีไฮเดรชันสำหรับการเปลี่ยน 1,4-บิวเทนไดออลเป็นเตตระไฮโดรฟูแรนได้ อีกทั้งยังมีพื้นที่ผิวสูงทำให้สารตั้งต้นสามารถเข้าทำปฏิกิริยาได้มากขึ้น มีขนาดผลึกเล็กทำให้เกิดการแพร่ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดี และลดโอกาสการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องเป็นสารที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่

อภิปรายและสรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาไซโคลดีไฮเดรชันของ 1,4-บิวเทนไดออลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรดชนิดของแข็งพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยากรดชนิดของแข็งในกลุ่มซีโอไลต์มีประสิทธิภาพ และเสถียรภาพสำหรับการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยน 1,4-บิวเทนไดออลเป็นเตตระไฮโดรฟูแรนที่ดีกว่า โดยภายใต้สภาวะการทดลองที่ใช้ใช้น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารป้อน 1 นาที่ ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพในการเปลี่ยน 1,4-บิวเทนไดออลเป็นเตตระไฮโดรฟูแรนสูง ซึ่งให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลง 92.16 เปอร์เซ็นต์ และมีการเลือกสรรผลิตภัณฑ์ถึง 100 เปอร์เซ็นต์ อีกทั้งยังมีเสถียรภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงที่สุดเมื่อทำการเร่งปฏิกิริยาผ่านไป 6 ชั่วโมง เนื่องจากมีขนาดรูพรุนซึ่งมีขนาดเล็กสามารถทำให้เกิดการเลือกสรรผลิตภัณฑ์เป็นเตตระไฮโดรฟูแรน และลดการเกิดผลิตภัณฑ์พลอยได้ซึ่งเป็นปัจจัยหลักที่อาจทำให้เกิดการเสื่อมประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากการสะสมตัวของสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณสำนักงานพัฒนาเศรษฐกิจจากฐานชีวภาพ (องค์การมหาชน) ที่ให้ความอนุเคราะห์ทุนวิจัย (สพภ.-วช 30/2560)

เอกสารอ้างอิง

- Aghaziarati M, Kazemeini M, Soltanieh M, Sahebdehfar S. Evaluation of zeolites in production of tetrahydrofuran from 1,4-butanediol performance tests and kinetic investigations. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 46: 726-733; 2007.
- Bardin B. B, Davis R. J. Effect of water on silica-supported phosphotungstic acid catalysts for 1-butene double bond shift and alkane skeletal isomerization. *Applied Catalysis A: General*. 200: 219-231; 2000.
- Igarashi A, Sato S, Takahashi R, Sodesawa T, Kobune M. Dehydration of 1,4-butanediol over lanthanide oxides. *Catalysis Communications*. 8: 807-810; 2007.

- Khemthong P, Prayoonpokarach S, Wittayakun J, Synthesis and characterization of zeolite LSX from rice husk silica. *suranaree journal of science and technology*. 14: 367-379; 2007.
- Li H, Yin H, Jiang T, Hu T, Wu J, Wada Y. Cyclodehydration of 1,4-butanediol to tetrahydrofuran catalyzed by supported silicotungstic acid. *Catalysis Communications*. 7: 778-782; 2006.
- Madduluri V. R, Neelia, C. K. P, Katarib N. K, Ganjalaa V. S. P, Thirupataiaha K, Ramaraoa K. S. Vapor phase selective tetrahydrofuran production from dehydration of biomass derived 1,4-butanediol using ecofriendly red brick catalyst. *Catalysis Communications*. 110: 38-41; 2018.
- Ngaosuwan K, Goodwin Jr J. G, Prasertdham P. A green sulfonated carbon-based catalyst derived from coffee residue for esterification. *Renewable Energy*. 86: 262-269; 2016.
- Reza M, Shafiee M. One-pot preparation of N,N'-alkylidene bisamide derivatives catalyzed by silica supported polyphosphoric acid (SiO₂-PPA). *Journal of Saudi Chemical Society*. 18: 115-119; 2014.
- Shinde V.M, Patil G. N, Katariya A, Mahajan Y. S. Production of tetrahydrofuran by dehydration of 1,4-butanediol using Amberlyst-15 Batch kinetics and batch reactive distillation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 95: 241-248; 2015.
- Treacy M.M.J., Higgins J.B. *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*. 4th ed. USA: behalf of the Structure Commission of the International Zeolite Association; 2001.
- Yadagiri J, Puppalab V.S, Kannapua H. P. R, Vakatia V, Koppadia K. S, Burria D. R, Kamarajua S. R. R. An inexpensive and environmentally friendly activated marble waste as a catalyst for vapour phase dehydration of 1,4-butanediol to tetrahydrofuran. *Catalysis Communications*. 101: 66-70; 2017.