



การเปลี่ยนฟรุกโตสให้เป็น 5 ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลในวัฏภาค
ของเหลวด้วยกระบวนการพลาสมา

LIQUID PHASE CONVERSION OF FRUCTOSE INTO
5-HYDROXYMETHYLFURFURAL USING PLASMA PROCESS

นายพีรเดช

สมมติ

รหัส 57365751

นายภูริภัทร์

ภัทรเศรษฐ์เศรษฐี

รหัส 57365782

ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมอุตสาหกรรม

คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร

ปีการศึกษา 2560



ใบรับรองปริญญาานิพนธ์

ชื่อหัวข้อโครงการ การเปลี่ยนพริกโตสให้เป็น 5 ไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟูรัลในวัฏภาคของเหลว
ด้วยกระบวนการพลาสมา

ผู้ดำเนินโครงการ นายภูริภัทร์ ภัทรเศรษฐ์เศรษฐี รหัส 57365782
นายพีรเดช สมมุติ รหัส 57365751

ที่ปรึกษาโครงการ ผศ.ดร. อิศราวุธ ประเสริฐสังข์

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ภาควิชา วิศวกรรมอุตสาหกรรม

ปีการศึกษา 2560

คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏสุรินทร์ อนุมัติให้ปริญญาานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของ
การศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

.....ที่ปรึกษาโครงการ

(ผศ.ดร. อิศราวุธ ประเสริฐสังข์)

.....กรรมการ

(ดร.วิฒนชัย เขาวรัตน์)

.....กรรมการ

(ดร. สุทธิพงษ์ ทรงประวัตติ)

| | | | |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|--|--|
| ชื่อหัวข้อโครงการ | การเปลี่ยนฟรุกโตสให้เป็น 5 ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลในภูมิภาคของเหลว ด้วยกระบวนการพลาสมา | | |
| ผู้ดำเนินโครงการ | นายภูริภัทร์ ภัทรเศรษฐ์เศรษฐณี รหัส 57365782 | | |
| | นายพีรเดช สมมุติ รหัส 57365751 | | |
| ที่ปรึกษาโครงการ | ผศ.ดร. อิศราวุธ ประเสริฐสังข์ | | |
| สาขาวิชา | วิศวกรรมเคมี | | |
| ภาควิชา | วิศวกรรมอุตสาหกรรม | | |
| ปีการศึกษา | 2560 | | |

บทคัดย่อ

ปริญญานิพนธ์ฉบับนี้ได้ทำการสังเคราะห์ 5 ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลจากสารละลาย น้ำตาลฟรุกโตสโดยใช้กระบวนการพลาสมาภูมิภาคของเหลว ซึ่งได้มีการกำหนด 5 ตัวแปรในการทำการทดลองได้แก่ เวลาที่ใช้ในการทรีท 0-180 นาที ชนิดตัวทำละลายน้ำและกรดไฮโดรคลอริก ชนิดขั้วอิเล็กโทรดเหล็กและทังสเตน ความถี่ของเครื่องกำเนิดพลาสมา 15 22.5 และ 30 กิโลเฮิร์ตซ์ ความเข้มข้นของสารละลายฟรุกโตสเริ่มต้นร้อยละ 0.5 1 และ 2 โดยมวลต่อปริมาตร ทั้งนี้ได้ทำการตรวจสอบปริมาณของ 5 ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลด้วยวิธีการ Ultraviolet-visible spectroscopy และตรวจสอบพลังงานด้วย Oscilloscope จากผลการทดลอง หลังจากทรีทด้วยกระบวนการพลาสมาโดยใช้ความต่างศักย์ 360 โวลต์ เป็นเวลา 180 นาที ด้วยตัวทำละลายกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 0.03 โมลาร์ ขั้วอิเล็กโทรดชนิดทังสเตน ที่ความถี่เครื่องกำเนิดพลาสมา 22.5 กิโลเฮิร์ตซ์ ความเข้มข้นสารละลายฟรุกโตสเริ่มต้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร โดยที่ในระหว่างการทดลอง ปริมาณของ 5 ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องตามเวลาที่ใช้ทรีท เมื่อสิ้นสุดการทดลอง ได้รับปริมาณสูงสุดที่ 297.51 มิลลิกรัมต่อลิตร

กิตติกรรมประกาศ

ปริญญาานิพนธ์ฉบับนี้ สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยความช่วยเหลือของหลายๆ ฝ่าย โดยเฉพาะ อาจารย์ ผศ.ดร. อิศราวุธ ประเสริฐสังข์ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ที่ได้ให้คำแนะนำ คำปรึกษา และวิธีแก้ปัญหา รวมถึงข้อคิดเห็นต่าง ๆ ตลอดจนความดูแลเอาใจใส่ ติดตามการดำเนินโครงการมาโดยตลอด และขอขอบคุณอาจารย์ประจำสาขาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยนเรศวรทุกท่าน ที่ได้ให้ความรู้ เพื่อนำมาประยุกต์ใช้ในการทำปริญญาานิพนธ์ฉบับนี้

สุดท้ายนี้ผู้ดำเนินโครงการใคร่ขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา ที่ได้ให้การดูแล อบรมสั่งสอนและให้กำลังใจด้วยดีเสมอมา ตลอดการดำเนินโครงการจนสำเร็จการศึกษา



ผู้ดำเนินโครงการ

ภุริภัทร์ ภัทรเศรษฐเศรษฐณี

พีรเดช สมมุติ

พฤษภาคม 2561

สารบัญ

| เรื่อง | หน้า |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| ใบรับรองปริญญาโท..... | ก |
| บทคัดย่อ..... | ข |
| กิตติกรรมประกาศ..... | ค |
| สารบัญ..... | ง |
| สารบัญรูป..... | ฉ |
| บทที่ 1 บทนำ | |
| 1.1 ที่มาและความสำคัญ..... | 1 |
| 1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ..... | 2 |
| 1.3 ขอบเขตในการดำเนินโครงการ..... | 2 |
| 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ..... | 2 |
| บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง | |
| 2.1 ฟรุกโตส..... | 3 |
| 2.2 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล..... | 6 |
| 2.3 กระบวนการพลาสมาวิภาคของเหลว..... | 8 |
| 2.4 Ultraviolet-visible spectroscopy..... | 11 |
| 2.5 แนวคิดและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง..... | 13 |
| บทที่ 3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย | |
| 3.1 อุปกรณ์และสารเคมี..... | 17 |
| 3.2 วิธีการทดลอง..... | 18 |
| 3.3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย..... | 19 |
| บทที่ 4 ผลและการวิเคราะห์ผลการทดลอง | |
| 4.1 ผลของชนิดตัวทำละลายที่มีต่อปริมาณที่ได้รับของ 5-Hydroxymethylfurfural.. | 20 |
| 4.2 ผลของชนิดขั้วอิเล็กโทรดที่มีต่อปริมาณที่ได้รับของ 5-Hydroxymethylfurfural | 22 |
| 4.3 ผลของความเข้มข้นกรดไฮโดรคลอริกที่มีปริมาณที่ได้รับของ 5-Hydroxy- methylfurfural..... | 24 |

สารบัญ (ต่อ)

| เรื่อง | หน้า |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 4.4 ผลของความถี่เครื่องกำเนิดพลาสมาที่มีต่อปริมาณที่ได้รับของ 5-Hydroxymethylfurfural..... | 26 |
| 4.5 ผลของความเข้มข้นของสารละลายฟรุกโตสเริ่มต้นที่มีปริมาณที่ได้รับของ 5-Hydroxymethylfurfural..... | 28 |
| บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง | |
| 5.1 สรุปผลการทดลอง..... | 31 |
| 5.2 ข้อเสนอแนะ..... | 31 |
| บรรณานุกรม..... | 33 |
| ภาคผนวก..... | 36 |
| ประวัติผู้จัดทำโครงการ..... | 42 |



สารบัญรูปภาพ

| รูปที่ | | หน้า |
|------------|------------------------------------------------------------------------------|------|
| รูปที่ 2.1 | โครงสร้างทางเคมีของฟรุกโตส..... | 3 |
| รูปที่ 2.2 | โครงสร้างทางเคมีของฟรุกโตสเฟอราโนสและไพราโนส..... | 4 |
| รูปที่ 2.3 | กลไกการคายนํ้าของสารละลายฟรุกโตสไปเป็น 5-HMF..... | 5 |
| รูปที่ 2.4 | โครงสร้างทางเคมีของ 5-HMF..... | 6 |
| รูปที่ 2.5 | กลไกการแปลงฟรุกโตสไปเป็น 5-HMF ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา..... | 7 |
| รูปที่ 2.6 | แบบจำลองของพลาสมาวิภาคของเหลว..... | 9 |
| รูปที่ 2.7 | ไดอะแกรมของการผลิตพลาสมาวิภาคของเหลว..... | 10 |
| รูปที่ 2.8 | กราฟมาตรฐานของ 5-HMF และ Levulinic Acid..... | 12 |
| รูปที่ 3.1 | ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย..... | 18 |
| รูปที่ 4.1 | ผลของชนิดของตัวทำละลายที่มีต่อปริมาณที่ได้รับของ 5-HMF..... | 20 |
| รูปที่ 4.2 | กลไกการคายนํ้าของสารละลายฟรุกโตสไปเป็น 5-HMF..... | 21 |
| รูปที่ 4.3 | ผลของชนิดของขั้วอิเล็กโทรดที่มีต่อปริมาณที่ได้รับของ 5-HMF..... | 23 |
| รูปที่ 4.4 | กลไกการเปลี่ยน 5-HMF เป็นสารผลิตภัณฑ์ข้างเคียง..... | 24 |
| รูปที่ 4.5 | ผลของความเข้มข้นกรดไฮโดรคลอริกที่มีต่อปริมาณที่ได้รับของ 5-HMF..... | 25 |
| รูปที่ 4.6 | เส้นทางการเปลี่ยนฟรุกโตสเป็น 5-HMF และผลิตภัณฑ์ข้างเคียง..... | 26 |
| รูปที่ 4.7 | ผลของความถี่เครื่องกำเนิดพลาสมาที่มีต่อปริมาณที่ได้รับของ 5-HMF..... | 27 |
| รูปที่ 4.8 | ความสัมพันธ์ของความถี่เครื่องกำเนิดพลาสมากับค่าพลังงานเฉลี่ยต่อวินาที..... | 28 |
| รูปที่ 4.9 | ผลของความเข้มข้นสารละลายฟรุกโตสเริ่มต้นที่มีต่อปริมาณที่ได้รับของ 5-HMF..... | 29 |

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของโครงการ

ในปัจจุบันคาร์โบไฮเดรตจากธรรมชาติสามารถนำไปเปลี่ยนเป็นเชื้อเพลิง และสารเคมีที่มีบทบาทสำคัญทางด้านวิทยาศาสตร์ และเชิงพาณิชย์ ซึ่งในเมื่อไม่นานมานี้ ได้มีการเตรียมสารเคมีที่มีมูลค่าสูงจากคาร์โบไฮเดรตมากมาย อาทิ กรดเลวูลินิก 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) เฟอร์ฟูรัล โดยเฉพาะอย่างยิ่ง 5-HMF ซึ่งโดยทั่วไปนิยมผลิตจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมี และถูกใช้เป็นวัตถุดิบที่ใช้ในอุตสาหกรรมสิ่งทอ อุตสาหกรรมอาหาร อุตสาหกรรมเคมี อุตสาหกรรมยาและอุตสาหกรรมกรรมการฟอกหนัง อีกทั้งยังถูกใช้เป็นสารตั้งต้นที่สำคัญสำหรับผลิต วัสดุพอลิเมอร์และเชื้อเพลิงชีวภาพ [1-3]

ในกระบวนการการผลิต 5-HMF จากคาร์โบไฮเดรตสามารถทำได้หลายวิธี อาทิ การเตรียมโดยใช้ของเหลวไอออนิก กระบวนการนี้สามารถดำเนินการได้ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งนับว่าเป็นข้อดี อย่างไรก็ตาม กระบวนการนี้มีข้อเสียคือไม่คุ้มค่าต่อต้นทุน เนื่องจากการใช้ตัวเร่งที่เป็นกรดแร่ที่มีราคาสูง [3] หรือการเตรียมโดยใช้คลื่นไมโครเวฟที่สามารถดำเนินการได้ง่าย [4] แต่มีข้อเสียคือระบบมีอุณหภูมิสูง เนื่องจากในสภาวะอุณหภูมิสูง 5-HMF จะชักนำให้เกิดการสลายตัวและเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงชนิดอื่น อาทิ 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) [1] และการใช้กระบวนการเฟ้นต้นที่มีความคล้ายคลึงกับกระบวนการพลาสมา แต่มีข้อเสียคือใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่มีความเป็นพิษ ในการทำปฏิกิริยาของระบบ เพื่อผลิตหมู่ว่องไวไฮดรอกซิลให้เป็นตัวช่วยในการเปลี่ยนให้ฟรุกโตสกลายเป็น 5-HMF [2,3]

กระบวนการพลาสมาวัฏภาคของเหลวเป็นกระบวนการใหม่ที่ถูกค้นพบโดย Takai O. [5] ซึ่งนิยมนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ อาทิ การปรับปรุงพื้นผิวของวัสดุ การฆ่าเชื้อ การบำบัดน้ำเสีย การสังเคราะห์อนุภาคนาโน และการย่อยสลายสารออร์แกนิก กระบวนการนี้เป็นการบวนการที่สามารถผลิตหมู่ว่องไวที่มีความสามารถในการเข้าทำปฏิกิริยาได้ดี อาทิ หมู่ว่องไวไฮดรอกซิล (OH^\bullet) ซึ่งหมู่ว่องไวดังกล่าวนี้สามารถชักนำให้เกิดการย่อยสลายสารออร์แกนิกได้ดี ดังนั้น จึงไม่มีความจำเป็นในการใช้สารเคมีในกระบวนการ จึงไม่เกิดการปนเปื้อนของสารเคมีในระบบเกิดขึ้น

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงมีความสนใจในการเตรียม 5-HMF จากน้ำตาลฟรุกโตสด้วยกระบวนการพลาสมา ซึ่งจะทำการศึกษาตัวแปรที่เหมาะสมในผลิต 5-HMF คือ เวลาที่ใช้ในการทรีทพลาสมา ชนิดของขั้วอิเล็กโทรด ความถี่ของเครื่องกำเนิดพลาสมา ความเข้มข้นของสารละลายน้ำตาลฟรุกโตส และ

ชนิดของตัวทำละลาย โดยน้ำตาลฟรุกโตสที่ผ่านการทรีทด้วยพลาสมาจะถูกนำไปตรวจสอบหาปริมาณ 5-HMF ที่ได้ด้วยวิธีการ UV-Vis ผลที่ได้จากการศึกษานี้ทำให้ได้สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียม 5-HMF จากน้ำตาลฟรุกโตส ซึ่งเป็นผลดีเนื่องจากไม่มีการใช้สารเคมีในกระบวนการผลิต ทำให้ลดสารประกอบอื่นที่ปนเปื้อนมาในผลิตภัณฑ์ และลดมลพิษที่จะเกิดขึ้น

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

- 1.2.1 เพื่อศึกษาการเตรียม 5-HMF ด้วยกระบวนการพลาสมาวิทยุภาคของเหลว
- 1.2.2 เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ 5-HMF จากน้ำตาลฟรุกโตส

1.3 ขอบเขตในการดำเนินโครงการ

- 1.3.1 ติดตั้งเครื่องกำเนิดพลาสมาวิทยุภาคของเหลว
- 1.3.2 เตรียมสารละลายน้ำตาลฟรุกโตส
- 1.3.3 สังเคราะห์ 5-HMF จากน้ำตาลฟรุกโตสด้วยกระบวนการพลาสมาวิทยุภาคของเหลวโดยตัวแปรที่ทำการศึกษาคือ
 - 1.3.3.1 เวลาที่ใช้ในการทรีทพลาสมาในช่วง 0 ถึง 180 นาที
 - 1.3.3.2 ชนิดตัวทำละลายคือน้ำและกรดไฮโดรคลอริก
 - 1.3.3.3 ชนิดขั้วอิเล็กโทรดคือทังสเตน และเหล็ก
 - 1.3.3.4 ความถี่ของเครื่องกำเนิดพลาสมา 15 22.5 และ 30 กิโลเฮิร์ตซ์
 - 1.3.3.5 ความเข้มข้นสารละลายฟรุกโตสในช่วงร้อยละ 0.5 ถึง 2 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร
- 1.3.4 วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยวิธีการ UV-Vis

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.4.1 สามารถพัฒนากระบวนการใหม่โดยการประยุกต์ใช้เทคโนโลยีพลาสมาในการเตรียม 5-HMF จากน้ำตาลฟรุกโตส

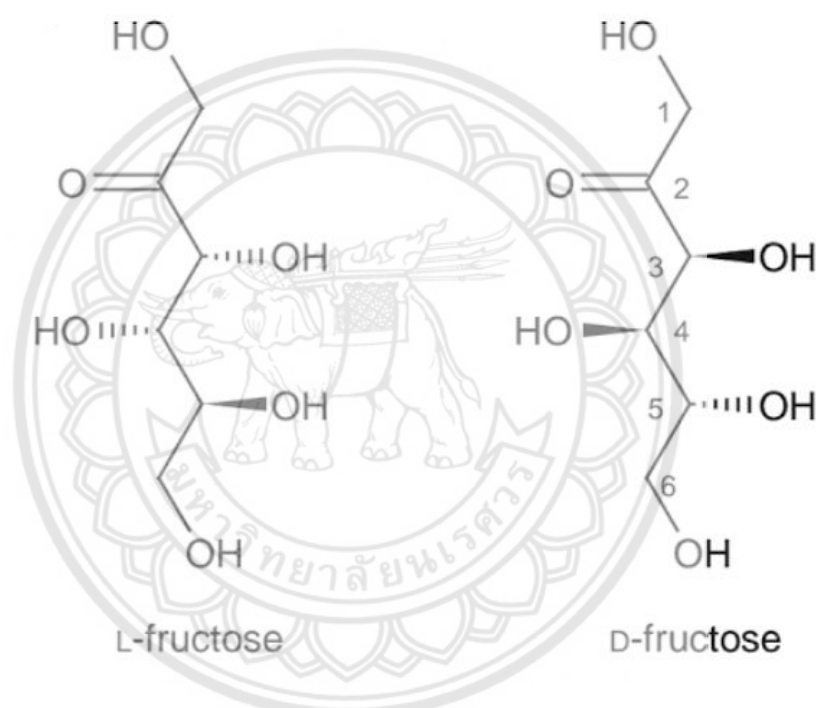
บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ฟรุกโตส [6]

2.1.1 โครงสร้างของฟรุกโตส

ฟรุกโตสเป็นโมโนโซแซกคาไรด์ที่พบได้ง่ายในพืชหลายชนิด มีคาร์บอน 6 อะตอม เป็นหนึ่งในสามของโมโนโซแซกคาไรด์ เช่นเดียวกับกลูโคสและกาแลคโต เป็นสารอาหารพร้อมที่ถูกดูดซึมเข้าสู่กระแสเลือดโดยตรงระหว่างการย่อยอาหาร โดยน้ำตาลฟรุกโตสมีโครงสร้างซึ่งแสดงในรูปที่ 2.1

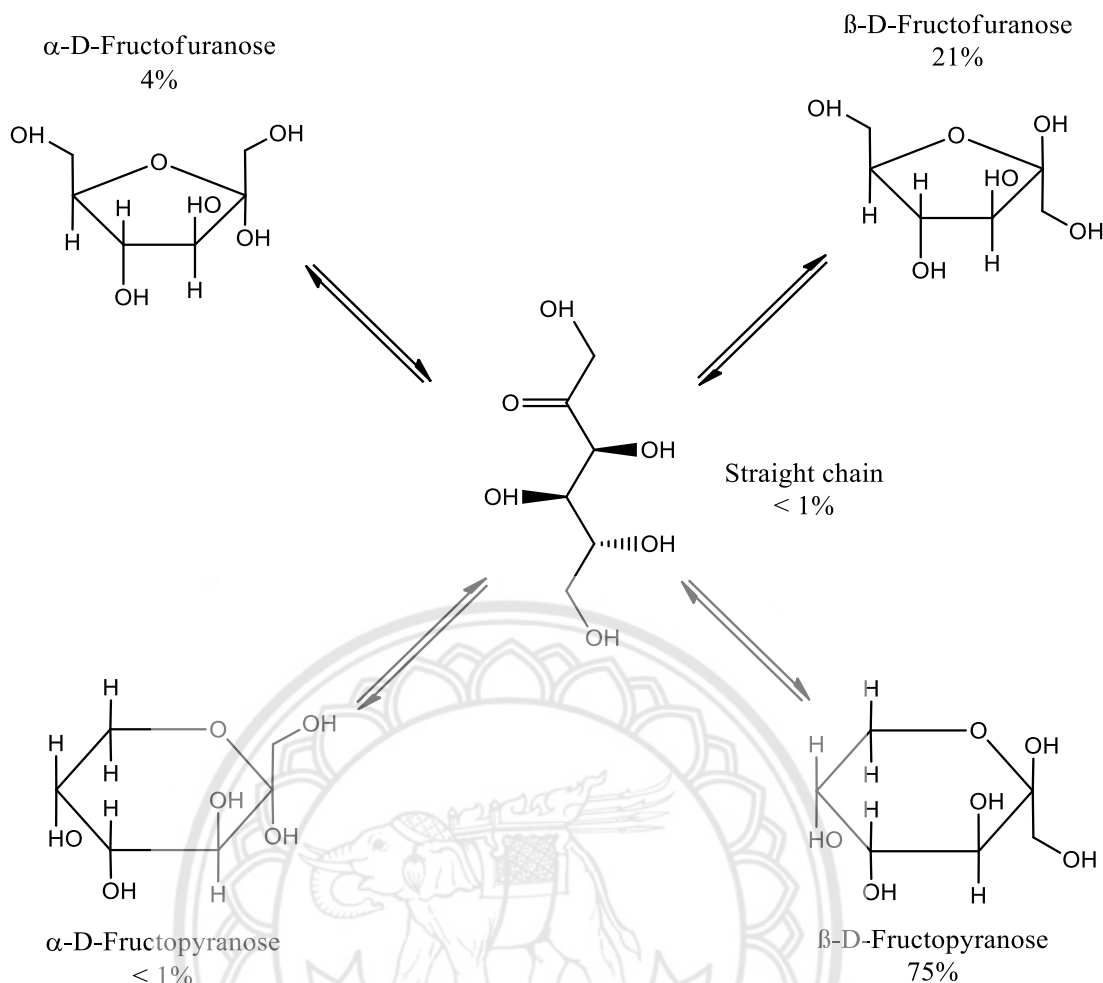


รูปที่ 2.1 โครงสร้างทางเคมีของฟรุกโตส

ที่มา : History, Manufacture, Composition, Applications, and Production [6]

2.1.2 คุณสมบัติของฟรุกโตส

ฟรุกโตสเป็นโพลีไฮดรอกซีคีโตน 6 คาร์บอน ซึ่งเป็นผลึกมีโครงสร้างเป็นกลุ่มคาร์บอน 6 อะตอม แบบฟอร์มนี้เรียกว่า D-fructose โดยสารละลายฟรุกโตสจะมีส่วนผสมของผลึก Fructopyranose 70% และ Fructofuranose ประมาณ 22% รวมทั้งโครงสร้างที่ไม่เป็นรูปทรงเล็กๆ อีก 3 ชนิด [6] โดย Fructopyranose และ Fructofuranose มีโครงสร้างซึ่งแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 โครงสร้างทางเคมีของฟรุกโตเฟอร์ราโนสและไพราโนส

ที่มา : History, Manufacture, Composition, Applications, and Production [6]

2.1.3 ปฏิกริยาทางเคมีของฟรุกโตส

2.1.3.1 การหมักฟรุกโตส

ฟรุกโตสอาจหมักด้วยยีสต์หรือแบคทีเรียโดยไม่ใช้ออกซิเจน เอนไซม์ยีสต์จะเปลี่ยนน้ำตาล (น้ำตาลกลูโคสหรือฟรุกโตส) เป็นเอทานอลและคาร์บอนไดออกไซด์ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ปล่อยออกมาในระหว่างการหมักจะยังคงละลายอยู่ในน้ำ ซึ่งจะมีปริมาณที่สมดุลกับกรดคาร์บอนิก [6]

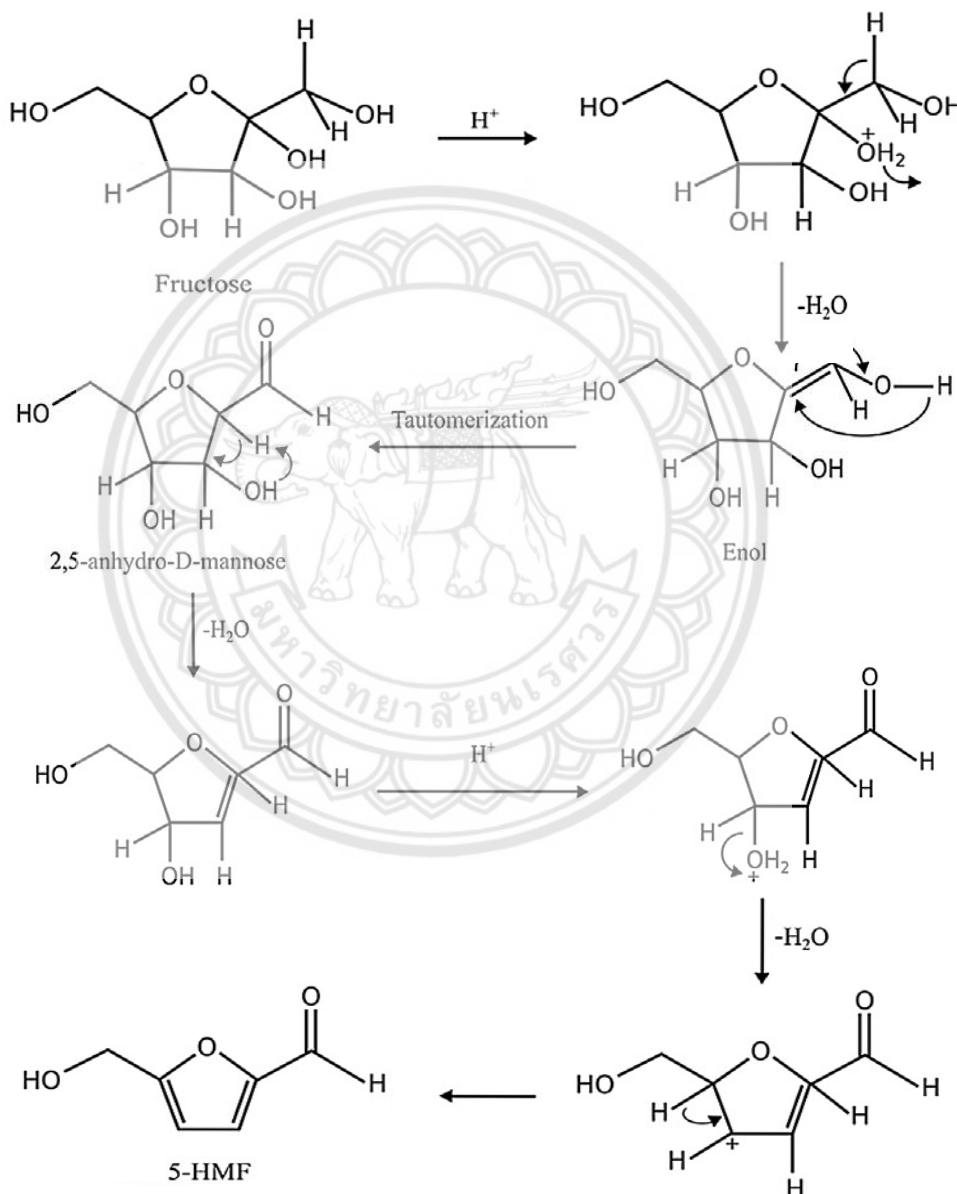
2.1.3.2 ปฏิกริยามอลลาร์ด

ฟรุกโตสผ่านปฏิกริยามอลลาร์ด จะเป็นน้ำตาลที่ไม่มีเอนไซม์กับกรดอะมิโน เนื่องจากฟรุกโตสมีอยู่ในรูปแบบไซโซเปิดมากกว่าน้ำตาลกลูโคส ซึ่งระยะเริ่มแรกของปฏิกริยามอลลาร์ดจะเกิดขึ้นได้

เร็วกว่าน้ำตาลกลูโคส โดยจากฟรุกโตสมีส่วนช่วยในการเปลี่ยนแปลงความอร่อยของอาหาร เช่นเดียวกับคุณค่าทางโภชนาการอื่นๆ [6]

2.1.3.3 ปฏิกิริยาการคายน้ำ

ฟรุกโตสสามารถเกิดปฏิกิริยาคายน้ำและได้ผลิตภัณฑ์ 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) ดังแสดงในรูปที่ 2.3 โดยอาจจะกลายเป็นส่วนหนึ่งของการผลิตพลังงานทดแทน สำหรับน้ำมันเบนซิน และดีเซลจากโรงงานที่มีต้นทุนต่ำ [7]



รูปที่ 2.3 กลไกการคายน้ำของสารละลายฟรุกโตสไปเป็น 5-HMF

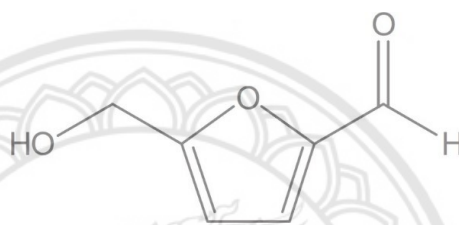
ที่มา : Synthesis of 5-Hydroxymethylfurfural from Dehydration of Fructose And Glucose Using Ionic Liquids [7]

2.2 5 ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล (5-Hydroxymethylfurfural) [7]

2.2.1 โครงสร้างของ 5-HMF

5-Hydroxymethylfurfural หรือ 5-HMF เป็นสารอินทรีย์ที่เกิดจากการคายน้ำของน้ำตาลบางชนิด สามารถละลายได้ทั้งในน้ำและตัวทำละลายอินทรีย์ โมเลกุลประกอบด้วยแหวน Furan ซึ่งประกอบด้วย Aldehyde และกลุ่มที่มีแอลกอฮอล์ [7]

5-HMF สามารถเกิดในอาหารที่มีน้ำตาลโดยเฉพาะอย่างยิ่งอันเป็นผลมาจากความร้อนหรือการปรุงอาหารและการก่อดินี้เป็นหัวข้อสำคัญในการศึกษาว่า 5-HMF ถือได้ว่าเป็นสารก่อมะเร็งในมนุษย์ 5-HMF เป็นเครื่องหมายของการจัดเก็บอาหารที่ไม่ดีหรือยาวเกินไปเช่นน้ำผึ้งที่ผลิตในอุตสาหกรรมขนาดเล็กๆ เป็นวัตถุดิบสำหรับการผลิตเชื้อเพลิงคาร์บอน และสารเคมีอื่นๆ โดย 5-HMF มีโครงสร้างซึ่งแสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 โครงสร้างทางเคมีของ 5-HMF

ที่มา : Synthesis of 5-Hydroxymethylfurfural from Dehydration of Fructose And Glucose Using Ionic Liquids [7]

2.2.2 คุณสมบัติของ 5-HMF

5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) เป็นสารเคมีที่มีมูลค่าสูง ที่ใช้เป็นสารเคมีชีวภาพ จะปรากฏในผลิตภัณฑ์เป้าหมายที่น่าสนใจ เนื่องจากสามารถเปลี่ยนเป็นอนุพันธ์ต่างๆ เช่น 5-(Ethoxymethyl)furfural 2,5-Furandicarboxylic acid Furfuryl alcohol Dimethylfuran และ 2,5-Diformylfuran สารเคมีเหล่านี้เป็นส่วนประกอบสำคัญของสินค้าโภคภัณฑ์ที่หลากหลาย เช่น ยา โพลีเมอร์ เรซิน ตัวทำละลาย สารฆ่าเชื้อรา และเชื้อเพลิงชีวภาพ

2.2.3 การผลิตสาร 5-HMF

การผลิตเชิงพาณิชย์ในปัจจุบันของ 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) ส่วนใหญ่อาศัยน้ำตาลที่สกัดจากพืชพลังงาน และการใช้ทรัพยากรชีวมวลเป็นวัตถุดิบทดแทนจะช่วยให้สามารถผลิตสารผลิตภัณฑ์ได้อย่างยั่งยืนมากยิ่งขึ้น

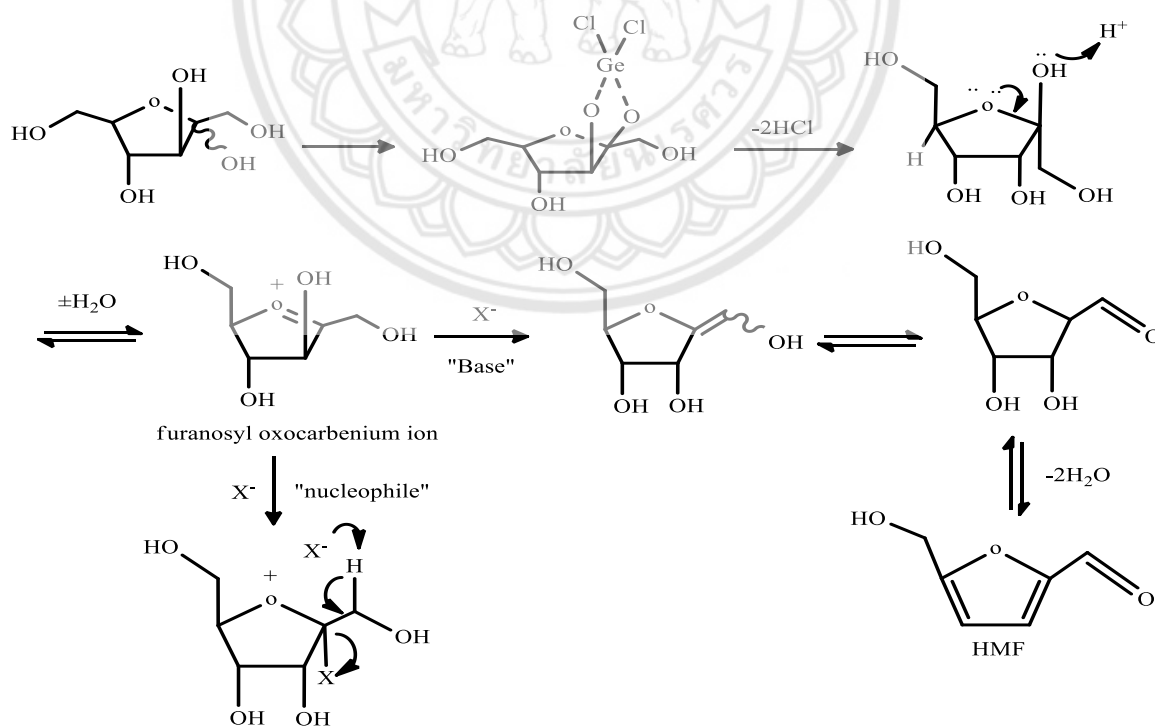
5-HMF เกิดขึ้นครั้งแรกในรูปผลิตภัณฑ์ขั้นกลางของกระบวนการผลิต Levulinic acid จากน้ำตาล และกรดกำมะถัน ซึ่งเป็นการผลิตที่มีมานานโดย 6 คาร์บอนของน้ำตาล (Hexoses) เช่น

ฟรุกโตส ภายใต้การใช้กรดเป็นเร่งปฏิกิริยา Poly-dehydration [8] แต่เมื่อใช้กรดไฮโดรคลอริกจะ ให้สาร 5-Chloromethylfurfural ซึ่งมีความคล้ายคลึงกับ 5-HMF แต่จะมีน้ำตาลเพียง 5 คาร์บอน (Pentoses) เนื่องจากการทำปฏิกิริยากับสารละลายกรดเพื่อสร้าง Furfural

2.2.4 กลไกการเปลี่ยนฟรุกโตสไปเป็น 5-HMF ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา

อะตอมออกซิเจนในฟรุกโตสมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว ดังนั้น จึงเชื่อกันว่าอิเล็กตรอนคู่ โดดเดี่ยวของอะตอมออกซิเจนในฟรุกโตสมีความสามารถในการยึดเกาะกับศูนย์กลางเจอร์เมเนียม และ 2,3-Dihydroxy group ของ D-fructose จะชอบทำพันธะกับ Germanium center ซึ่งจะได้ H^+ จากนั้น 2-Hydroxy group ของฟรุกโตสอิสระจะถูกกระตุ้นโดย H^+ และให้ H_2O 1 ตัว กับ อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของออกซิเจนในวงแหวน Furan [1]

ดังนั้น จึงได้มีการสร้างสารตัวกลางของไอออน Furanosyloxocarbenium โดยที่คลอไรด์ไอออนลบจะมีผลดีต่อการคายน้ำของฟรุกโตส ซึ่งคลอไรด์ไอออนลบจะมีบทบาทสองประการใน ขั้นตอนการคายน้ำต่อไปนี้ บทบาทแรกทำหน้าที่เป็นฐานจับโปรตอน que เชื่อมต่อกับ C_2 ของฟรุกโตส และบทบาทที่สองทำหน้าที่เป็น Nucleophile ทำปฏิกิริยากับ C_2 ของฟรุกโตส ในระหว่างนั้นจะเกิด Enol ซึ่งจะถูกเปลี่ยนเป็น Aldehyde ผ่าน Keto-enol tautomerism (ไอโซเมอร์ของสารประกอบ) โดยในสุดท้ายสองโมเลกุลของ H_2O ถูกปล่อยออกมาเพื่อผลิต 5-HMF โดยกลไกการเปลี่ยนฟรุกโตส ดังแสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 กลไกการเปลี่ยนฟรุกโตสไปเป็น 5-HMF ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา

ที่มา : Conversion of fructose into 5-HMF catalyzed by GeCl₄ in DMSO and [Bmim]Cl system at room temperature [1]

2.3 กระบวนการพลาสมาวัฏภาคของเหลว (Solution Plasma Process) [5]

2.3.1 พลาสมา

พลาสมา (Plasma) [5] จัดได้ว่าเป็นสถานะที่ 4 ของสสาร เนื่องจากมีลักษณะเฉพาะที่แตกต่างไปจากสถานะอื่นอย่างชัดเจน พลาสมาประกอบด้วยอนุภาคที่มีประจุทั้งประจุบวกและลบ ในสัดส่วนที่ทำให้ประจุสุทธิเป็นศูนย์ การอยู่ร่วมกันของอนุภาคเหล่านี้เป็นแบบประหนึ่งเป็นกลาง (Quasineutral) ซึ่งหมายความว่าอิเล็กตรอนและไอออนในบริเวณนั้น โดยรวมแล้วมีจำนวนเท่าๆกัน และแสดงพฤติกรรมรวม (Collective behavior) พลาสมาเกิดจากแก๊สที่ถูกกระตุ้นจากพลังงานภายนอก เช่น พลังงานไฟฟ้า พลังงานความร้อน คลื่นไมโครเวฟ และรังสียูวี เป็นต้น ทำให้แก๊สแตกตัวกลายเป็นอนุภาคที่มีประจุหรือไอออน กระบวนการนี้เรียกว่า “กระบวนการแตกตัวเป็นไอออน (Ionization)”

พลาสมา สามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภท หนึ่งคือพลาสมาอุณหภูมิต่ำ และสองคือพลาสมาอุณหภูมิสูง ซึ่งพลาสมาอุณหภูมิต่ำคือ พลาสมาที่เกิดจากการให้พลังงานต่ำแก่แก๊ส ส่งผลให้เกิดการแตกตัวไม่สมบูรณ์ของอนุภาคไอออนในระบบที่มีอุณหภูมิต่ำ เช่น ระบบไฟฟ้ากระแสตรงที่ความดันต่ำ การปล่อยประจุด้วยคลื่นความถี่วิทยุ เป็นต้น ส่วนพลาสมาอุณหภูมิสูงคือ พลาสมาที่เกิดจากการให้พลังงานสูงแก่แก๊ส ส่งผลให้แก๊สเกิดการแตกตัวเป็นอนุภาคไอออน ซึ่งแก๊สในระบบของพลาสมาประเภทนี้จะเกิดการแตกตัวที่เกือบจะสมบูรณ์ และประจุสุทธิที่อยู่ในระบบจะมีสถานะสมดุล เช่น ปฏิกิริยานิวเคลียร์ ไอพ่นเครื่องยนต์ เป็นต้น

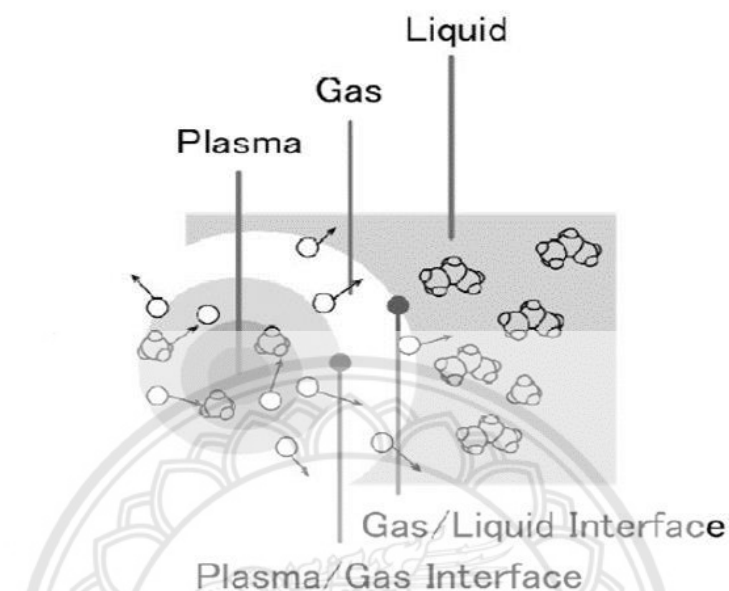
2.3.2 พลาสมาวัฏภาคของเหลว (Liquid Phase Plasma) [5]

2.3.2.1 หลักการของพลาสมาวัฏภาคของเหลว

พลาสมาวัฏภาคของเหลว [5] คือกระบวนการผลิตพลาสมาที่ล้อมรอบไปด้วยวัฏภาคของเหลว โดยใช้ความต่างศักย์ของไฟฟ้ากระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาพลาสมาที่ล้อมรอบนั้น ทำให้เกิดการแตกตัวเป็นไอออนของสารละลายนั้น ซึ่งจะเกิดเป็นฟองแก๊สเกิดขึ้น หรือนั่นก็คืออนุมูลอิสระ (Free radical) ที่มักเกิดขึ้นระหว่างการทรีท สารละลายที่เกิดจากพลาสมา เช่น Hydroxyl radical (OH^{\bullet}) Hydroperoxyl radical ($\text{H}_2\text{O}_2^{\bullet}$) Free electron (e^-) Superoxide anion (O^-) เป็นต้น

รูปแบบการเกิดพลาสมาวัฏภาคของเหลวแสดงไว้ในรูปที่ 2.6 โดยพลาสมาเกิดขึ้นที่ตำแหน่งช่องว่างระหว่างขั้วอิเล็กโทรดทั้งสอง ที่ถูกล้อมรอบด้วยแก๊สและของเหลว ส่งผลให้เกิดผิวสัมผัสระหว่างสถานะ 2 บริเวณ คือ พลาสมาที่แก๊ส และแก๊สกับของเหลว ซึ่งกระตุ้นด้วยแรงดันไฟฟ้าสูง เมื่อถึงจุดที่สารเกิดการแตกตัวเป็นอนุภาคไอออนหรือสถานะพลาสมาที่สามารถนำไฟฟ้าได้จะทำให้เกิดฟองแก๊สขึ้นบริเวณรอบๆขั้วอิเล็กโทรดนั้นกลายเป็นอนุมูลอิสระ โดยการกระตุ้นสารละลายด้วยแรงดันไฟฟ้าอย่างต่อเนื่องจะทำให้เกิดพลาสมา ฟองแก๊ส และอนุมูลอิสระ ซึ่งจะเกิดการ

ถ่ายโอนหมู่ว่องไวจากที่มีความเข้มข้นมากไปยังที่น้อยกว่าโดยอาศัยหลักการถ่ายโอนมวล ดังนั้น สารที่อยู่ในวิภาคของเหลวจะแพร่เข้ามาแทนที่และถูกกระตุ้นให้แตกตัวกลายเป็นพลาสมาต่อไป จากหลักการดังกล่าวส่งผลให้พลังงานภายในสารละลายเพิ่มขึ้น จึงทำให้เกิดปฏิกิริยาได้เร็วขึ้นด้วย

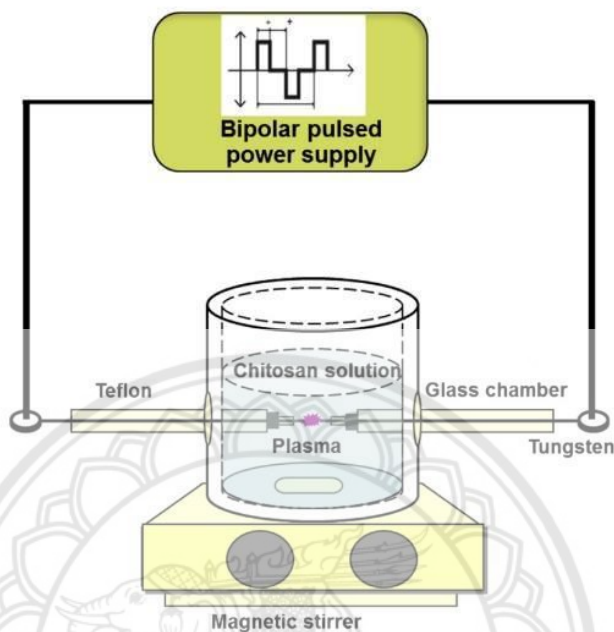


รูปที่ 2.6 แบบจำลองของพลาสมาวิภาคของเหลว
ที่มา : Solution plasma processing (SPP) [5]

2.3.2.2 เครื่องกำเนิดพลาสมาวิภาคของเหลว [9]

พลาสมาวิภาคของเหลว สามารถผลิตได้จากเครื่องกำเนิดพลาสมา [9] ดังแสดงในรูปที่ 2.7 โดยเครื่องกำเนิดพลาสมาจะประกอบด้วยองค์ประกอบสำคัญ 2 ส่วน คือ ส่วนแรกเป็นเพาเวอร์ซัพพลายแรงดันและความถี่สูง เป็นระบบกระแสตรง ซึ่งเพาเวอร์ซัพพลายจะทำหน้าที่จ่ายกระแสไฟฟ้าแบบพัลส์ให้กับระบบ โดยมีทิศทางไหลของกระแสไฟฟ้าแบบสลับขั้วบวกและลบ (Bipolar pulsed) เนื่องจากแหล่งจ่ายไฟฟ้าโดยทั่วไปเป็นกระแสไฟฟ้าชนิดกระแสสลับ ดังนั้นจะต้องใช้อุปกรณ์ที่ติดตั้งไว้ในเพาเวอร์ซัพพลายที่มีหน้าที่ในการแปลงระบบไฟฟ้าจากกระแสสลับให้เป็นกระแสตรงก่อนที่จะจ่ายกระแสไฟฟ้าไปยังถึงปฏิกรณ์พลาสมา เพื่อผลิตพลาสมาต่อไป สำหรับองค์ประกอบส่วนที่ 2 คือถึงปฏิกรณ์พลาสมาโดยทั่วไปแล้วนิยมทำจากแก้วรูปทรงกระบอกที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 5-10 เซนติเมตร ซึ่งตำแหน่งด้านข้างทั้งสองด้านของถังปฏิกรณ์จะติดตั้งอิเล็กโทรดที่ทำจากวัสดุทังสเตน และเหล็ก เส้นผ่านศูนย์กลาง 1 มิลลิเมตร และระยะห่างระหว่างขั้วอิเล็กโทรดประมาณ 0.2 มิลลิเมตร อิเล็กโทรดทั้งสองจะถูกหุ้มด้วยเซรามิก เพื่อป้องกันความร้อนและการลัดวงจรของกระแสไฟฟ้าที่อาจเกิดขึ้นระหว่างกระบวนการผลิตพลาสมา ในการผลิตพลาสมาวิ

ภาคของเหลวจะเชื่อมต่อเพาเวอร์ซัพพลายเข้ากับอิเล็กโทรดทั้งสองด้าน โดยใช้แรงดันและกระแสไฟฟ้าที่สูง โดยค่าแรงดันและความถี่ที่ใช้ในการผลิตพลาสมาขึ้นอยู่กับการนำไฟฟ้า (Conductivity) ของสารละลายภายในเครื่องกำเนิดพลาสมา



รูปที่ 2.7 ไดอะแกรมของการผลิตพลาสมาวัฏภาคของเหลว

ที่มา : Preparation of low molecular weight chitosan using solution plasma system [9]

2.3.2.3 การประยุกต์ใช้พลาสมาวัฏภาคของเหลว

การปรับปรุงพื้นผิวของโลหะด้วยกระบวนการพลาสมาวัฏภาคของเหลว [5] ในการปรับปรุงพื้นผิวของโลหะด้วยพลาสมาจะใช้อะลูมิเนียมเป็นขั้วแอโนด และขั้วแคโทดเป็นสแตนเลสสตีล สารละลายที่ใช้มีค่าความเป็นด่างอยู่ระหว่าง 8 และ 12 จากการศึกษาผลของค่ากระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ที่มีต่อการปรับปรุงพื้นผิวโลหะ พบว่า ช่วงที่ให้ค่าความต่างศักย์ต่ำ 0 ถึง 150 โวลต์ ไม่พบการเปลี่ยนแปลงบนพื้นผิวของขั้วแอโนดและแคโทด จากการเพิ่มค่าความต่างศักย์มากขึ้น จะสังเกตเห็นฟองอากาศเกิดขึ้นบนพื้นผิว เมื่อให้ค่าความต่างศักย์มากกว่า 175 โวลต์ พบว่า พื้นผิวของขั้วแอโนดเริ่มมีการเปลี่ยนแปลง นอกจากนี้ พบว่า ค่าความต่างศักย์ที่ใช้ในกระบวนการพลาสมาจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นและชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ จากผลการศึกษาสัณฐานพื้นผิวด้วยเทคนิค Scanning electron microscope (SEM) ของพื้นผิวโลหะ พบว่า พื้นผิวชั้นนอกของอะลูมิเนียมมีรูพรุนสูงซึ่งส่งผลให้มีความแข็งแรงต่ำ ในขณะที่พื้นผิวชั้นในของอะลูมิเนียมจะมีความหนาแน่นของเนื้อโลหะสูงกว่าชั้นนอกและมีความแข็งแรงมากกว่า ทั้งนี้

เนื่องจากพื้นผิวชั้นนอกของอะลูมิเนียมสัมผัสกับพลาสติกได้มากกว่าพื้นผิวชั้นในทำให้พื้นผิว มีการเปลี่ยนแปลงมากกว่า

การบำบัดน้ำเสียด้วยกระบวนการพลาสมาวิทยุภาคของเหลว [5]

การบำบัดน้ำเสียด้วยพลาสมาจะใช้ค่าความต่างศักย์ 800 โวลต์ เวลาที่ใช้ในการเปิด-ปิดพัลส์ 40 วินาที และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสมในการบำบัดน้ำเสียด้วยพลาสมา คือ สารละลาย Na_2SO_4 และ CH_3COONa จากการทดลองกับน้ำที่มีเชื้อแบคทีเรีย *E. Coil uc 4100* (แบคทีเรียแกรมลบ) และ *Staphylococcus aureus* (แบคทีเรียแกรมบวก) พบว่า การบำบัดน้ำเสียด้วยพลาสมาที่เวลาสูงสุด 30 วินาที แบคทีเรียที่อยู่ในสารละลายตายทั้งหมด แสดงให้เห็นว่าพลาสมาสามารถทำลายแบคทีเรียได้

การเตรียมไคโตโอลิโกแซคคาไรด์ (Chito-oligo saccharide) จากกระบวนการพลาสมา [10]

ไคโตซานที่น้ำหนักโมเลกุลต่ำจะสามารถนำไปใช้งานได้มีประสิทธิภาพในการสร้างผลิตภัณฑ์ในเชิงการค้า เช่น เกษษกรรม เครื่องสำอาง และทางการแพทย์ โดยจากการศึกษาพบว่า หลังจากทริทสารละลายไคโตซานด้วยพลาสมา เมื่อเปรียบเทียบโครงสร้างความเป็นผลึกของไคโตซาน พบว่า โครงสร้างความเป็นผลึกของไคโตซานถูกทำลายหลังจากทริทด้วยพลาสมา แต่คุณสมบัติทางเคมีไม่มีการเปลี่ยนแปลง และยังทำให้ความหนืดลดลง ส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลลดลง

การย่อยสลายกรดไฮยาลูโรนิกด้วยกระบวนการพลาสมาวิทยุภาคของเหลว [11]

กรดไฮยาลูโรนิกมีคุณสมบัติที่หลากหลาย เช่น ความเข้ากันได้ทางชีวภาพ และย่อยสลายได้ทางชีวภาพ จึงถูกนำไปสร้างเป็นผลิตภัณฑ์ในอุตสาหกรรม เช่น อาหาร เกษษกรรม และทางการแพทย์ ซึ่งน้ำหนักของโมเลกุลกรดไฮยาลูโรนิกที่แตกต่างมีประสิทธิภาพในการนำไปประยุกต์ใช้ที่ต่างกัน โดยเฉพาะอย่างยิ่งกรดไฮยาลูโรนิกน้ำหนักโมเลกุลต่ำ เป็นวัสดุที่ส่งเสริมการสร้างหลอดเลือดได้อย่างมีประสิทธิภาพต่างกรดไฮยาลูโรนิกน้ำหนักโมเลกุลสูง จากการศึกษา พบว่า กระบวนการทริทด้วยพลาสมาจะส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลลดลง แต่ไม่ส่งผลต่อโครงสร้างทางเคมีของกรดไฮยาลูโรนิก กระบวนการ ทริทด้วยพลาสมาจึงเป็นอีกวิธีที่น่าสนใจสำหรับการเตรียมกรดไฮยาลูโรนิกน้ำหนักโมเลกุลต่ำ

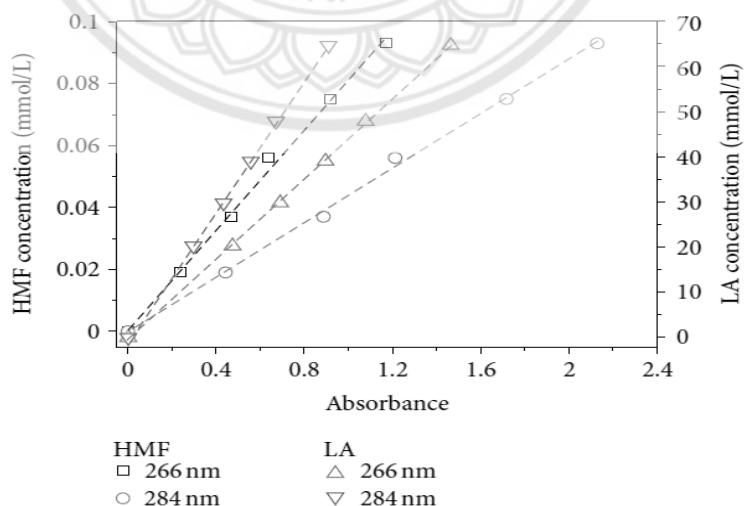
2.4 Ultraviolet–visible spectroscopy (UV-VIS)

2.4.1 หลักการทำงาน UV-VIS

UV-VIS Spectrophotometer เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจวัดปริมาณแสงและค่า intensity ในช่วงรังสียูวีและช่วงแสงขาวที่ทะลุผ่านหรือถูกดูดกลืนโดยตัวอย่างที่วางอยู่ในเครื่องมือ โดยที่ความยาวคลื่นแสงจะมีความสัมพันธ์กับปริมาณและชนิดของสารที่อยู่ในตัวอย่าง ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นสารอินทรีย์ สารประกอบเชิงซ้อนและสารอนินทรีย์ที่สามารถดูดกลืนแสงได้ในช่วงความยาวคลื่นเหล่านี้ คุณสมบัติในการดูดกลืนแสงของสารเมื่อโมเลกุลของตัวอย่างถูกฉายด้วยแสงที่มีพลังงานเหมาะสมจะทำให้อิเล็กตรอนภายในอะตอมเกิดการดูดกลืนแสงแล้วเปลี่ยนสถานะไปอยู่ในชั้นที่มีระดับพลังงานสูงกว่าเมื่อทำการวัดปริมาณของแสงที่ผ่านหรือสะท้อนมาจากตัวอย่างเทียบกับแสงจากแหล่งกำเนิดที่ความยาวคลื่นค่าต่างๆ ตามกฎของ Beer-Lambert ค่าการดูดกลืนแสง (absorbance) ของสารจะแปรผันกับจำนวนโมเลกุลที่มีการดูดกลืนแสง ดังนั้น จึงสามารถใช้เทคนิคนี้ในการระบุชนิดและปริมาณของสารต่างๆที่มีอยู่ในตัวอย่าง

2.4.2 กระบวนการวิเคราะห์ 5-HMF ด้วย UV-VIS

วิธีการวิเคราะห์ด้วย UV-VIS Spectrophotometer เป็นวิธีการที่สามารถตรวจหาปริมาณของ 5-HMF ในสารละลายตัวอย่างได้อย่างรวดเร็ว โดยอาศัยหลักการดูดกลืนแสงของ 5-HMF ในช่วงความยาวคลื่นที่ 284 นาโนเมตร [12] โดยการนำสารละลายมาตรฐานของ 5-HMF มาทดสอบการดูดกลืนแสงในช่วงต่างๆ เทียบกับปริมาณความเข้มข้นของ 5-HMF เพื่อไปทำการพลากราฟมาตรฐานในรูปที่ 2.8 เพื่อใช้เป็นกราฟที่ใช้ในการคำนวณปริมาณ 5-HMF ที่ได้จากการทดลอง



รูปที่ 2.8 กราฟมาตรฐานของ 5-HMF และ Levulinic Acid

ที่มา : Rapid method for the determination of 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid using a double-wavelength UV spectroscopy [12]

2.5 แนวคิดของงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปี ค.ศ. 2009 Su Y. และคณะ [13] ได้ทำการศึกษาการเตรียมเซลลูโลสไปเป็น 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) โดยใช้เพียงขั้นตอนเดียว ซึ่งได้ทำการทดลองโดยเติม 1-Ethyl-3-methylimidazolium chloride ปริมาณ 500 มิลลิกรัมกับตัวเร่งปฏิกิริยา คือ CuCl_2 กับ CrCl_2 แล้วนำไปอุ่นให้ร้อน จากนั้นนำออกมาทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง แล้วจึงเติมเซลลูโลสเข้าไป 50 มิลลิกรัมและนำไปทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ ที่ 100 หรือ 120 องศาเซลเซียส จากนั้นเติมน้ำไปอีก 50 ไมโครลิตรแล้วจึงนำไปเขย่าในเครื่องปฏิกรณ์ที่อุณหภูมิ 80 100 หรือ 120 องศาเซลเซียส หลังจากเสร็จสิ้นแล้วเติมน้ำอีก 2 มิลลิตรก่อนนำไปตรวจวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยวิธีการ High performance liquid chromatography (HPLC) Differential scanning calorimetry (DSC) และ Degree of polymerization (DP) จากการทดลอง พบว่า เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโมลของ $\text{CuCl}_2/\text{CrCl}_2$ จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มากขึ้น และยังพบอีกว่าเมื่อปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินต่อไป 5-HMF ที่ได้จะน้อยลง จึงทำการลดอัตราส่วนโดยโมลลง พบว่า ที่อัตราส่วนโดยโมล 0.17 ซึ่งจากการทดลองทั้งหมด 12 ครั้งได้ผลผลิต 5-HMF อยู่ที่ประมาณ $55.4 \pm 0.4\%$ และนอกจากนี้แล้วตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CuCl}_2/\text{CrCl}_2$ ยังสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้อีกด้วย อีกทั้งยังให้ผลผลิตเทียบเท่าของเดิม จึงสรุปได้ว่า $\text{CuCl}_2/\text{CrCl}_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการช่วยทำปฏิกิริยาการเปลี่ยนเซลลูโลสให้เป็น 5-HMF

ในปี ค.ศ. 2009 Hansen TS. [4] ได้ทำการศึกษาสังเคราะห์ 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) โดยใช้คลื่นไมโครเวฟโดยศึกษาปัจจัยดังนี้ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายฟรุกโตส ความเป็นกรดต่าง (pH) อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาและเวลาในการทำปฏิกิริยา ซึ่งทำการทดลองโดยการบรรจุสารละลายฟรุกโตส 30 wt% ปริมาณ 2.7 mL และกรดไฮโดรคลอริก 0.10 M ปริมาณ 0.3 mL จากนั้นนำเข้าเครื่องกวนสาร และใส่ลงในถังเครื่องปฏิกรณ์ที่ติดตั้งไว้ในไมโครเวฟ จากนั้นอุ่นเพื่อให้ทำปฏิกิริยาตามเวลาที่กำหนดไว้ แล้วนำออกมาทำให้เย็นก่อนนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยวิธีการ HPLC จากการทดลอง พบว่า ที่ความเข้มข้นของสารละลายฟรุกโตสเริ่มต้นเท่ากับ 27 wt% ความเข้มข้นสารละลาย HCl 0.01 M ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ใช้เวลาฉายรังสี 1 วินาที สามารถทำให้เกิด ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของฟรุกโตส 52 ได้ร้อยละผลได้ของ 5-HMF 33 และมีการเลือกเกิดของ 5-HMF ร้อยละ 63 นอกจากนี้เมื่อปล่อยให้เกิดปฏิกิริยาดำเนินไป 60 วินาที สามารถทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของฟรุกโตสร้อยละ 95 ได้ร้อยละผลได้ของ 5-HMF 53 และมีการเลือกเกิดของ 5-HMF ร้อยละ 55 จากการทดลองชี้ให้เห็นว่าปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อผลิตภัณฑ์ คือความเข้มข้นเริ่มต้นของฟรุกโตส อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ความเป็นกรดต่าง และเวลาในการทำปฏิกิริยา

ในปี ค.ศ. 2012 Zhang Z. และคณะ [1] ได้ทำการศึกษาการเปลี่ยนฟรุกโตสไปเป็น 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเจอร์เมเนียม (IV) คลอไรด์ในระบบ Dimethyl sulfoxide (DMSO) และ [Bmim]Cl ที่อุณหภูมิห้อง โดยใช้อัตราส่วนของ [Bmim]Cl กับ DMSO ที่แตกต่างกันในการทดลอง อีกทั้งยังทำการทดลองใน [Bmim]PF₆/DMSO และ [Bmim]OAc/DMSO เพื่อศึกษาผลกระทบของของเหลวไอออนิกที่เกิดขึ้น ซึ่งทำการทดลองโดยเติม ฟรุกโตส 100 มิลลิกรัมในตัวทำละลาย DMSO 2.5 กรัม/[Bmim]Cl 0.5 กรัม จากนั้นเพิ่ม GeCl₄ 10% โดยโมลซึ่งคิดเทียบจากฟรุกโตส ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส จากนั้นนำไปกวนและเจือจางด้วยน้ำ แล้วจึงนำไปวิเคราะห์ด้วยระบบ HPLC จากการทดลอง พบว่า ระบบที่มีอัตราส่วนของ [Bmim]Cl 2.5 กรัม/DMSO 0.5 กรัม ให้ร้อยละผลได้ของ 5-HMF มากถึง 70 เนื่องจากเกิดการ ทำงานร่วมกันระหว่างไอออนบวกและไอออนลบของ [Bmim]Cl ส่งผลให้การคายน้ำจากฟรุกโตสไป เป็น 5-HMF มีประสิทธิภาพมากขึ้น

ในปี ค.ศ. 2012 Beckerle K. และคณะ [14] ได้ทำการศึกษาการเปลี่ยนน้ำตาลกลูโคสและเซล โลไบโอสเป็น 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) โดยเกลือของโลหะใน N, N' - Dimethylacetamide (DMA) ซึ่งทำการทดลองที่อุณหภูมิ 145 องศาเซลเซียส ในเครื่อง Chemspeed ASW 1000 โดยนำสารตั้งต้น 4 มิลลิลิตร ของสารละลายใน DMA ที่มี Dimethylformamide (DMF) แล้วใส่หลุมปฏิกิริยาที่เชื่อมต่อกับแหล่งจ่ายก๊าซอาร์กอน ปฏิกิริยามีการปั่นกวนที่ความเร็วรอบ 600 รอบต่อนาที พบว่า โลหะเกลือของคลอไรด์ช่วยส่งเสริมการเปลี่ยนกลูโคส เป็น 5-HMF ซึ่งปฏิกิริยา ของ scandium (III) คลอไรด์ สูงกว่า Yttrium และ Lanthanum ที่อุณหภูมิสูงจะเกิดได้เร็ว แต่ไม่มี ผลต่อการเลือกเกิด ส่วนเซลโลไบโอสต้องใช้น้ำในการแยกพันธะกลูโคซิดิกเป็นกลูโคสก่อน และ กลูโคสคายน้ำเป็น 5-HMF ในเวลาต่อมา ซึ่งต้องการใช้น้ำก่อนและให้น้ำในเวลาต่อมาทำให้ สารละลายอุดมไปด้วยน้ำปริมาณมาก แต่สามารถแยกน้ำออกได้ในภายหลัง ดังนั้น สรุปได้ว่า การ แผลงและการเลือกเกิดขึ้นอยู่กับสรีรมีไอออนของโลหะตัวกลาง และการเปลี่ยนฟรุกโตสไปเป็น 5-HMF ทำได้เร็ว เลือกเกิดง่ายกว่ากลูโคส ซึ่งกลไกการเปลี่ยนกลูโคสเป็นฟรุกโตสเป็นตัวกำหนดอัตรา

ในปี ค.ศ. 2013 Okano T. และคณะ [15] ได้ศึกษาผลการคายน้ำของฟรุกโตสไปเป็น 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) ในระบบสองวัฏภาคของอะซีโตไนไตรล์ภายใต้สภาวะของเหลว ไอออนิกที่เป็นกรดชนิดต่างๆ โดยศึกษาภายใต้ระบบวัฏภาค ความเข้มข้น สัดส่วนโดยโมลต่างๆ วิเคราะห์ด้วย Human resources management system (HRMS) จากการศึกษา พบว่า ระบบที่ดีที่สุดคือ Aqueous - Actonitrile และใช้ [MBCIm]SO₃Cl เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของของเหลว สองวัฏภาคที่ดีที่สุด มีความสามารถในการทำให้ฟรุกโตสได้รับการเลือกเกิดไปเป็น 5-HMF สูง เนื่องจากมีความสามารถในการลดเวลาของ 5-HMF ที่อยู่ในวัฏภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งาน และระบบ

สองวัฏภาคสามารถแยกผลิตภัณฑ์ออกจากระบบที่เป็นเนื้อเดียวกันได้ง่าย และยังสามารถกำจัดตัวเร่งปฏิกิริยาที่ตกค้างได้ด้วย Alumina หรือรีไซเคิลนำกลับมาใช้ใหม่ได้ด้วยการเติม HCl

ในปี ค.ศ. 2014 hwan Seo Y. และ Han J-I. [2] ได้ทำการศึกษาการแปลงแก่นตะวันให้เป็น 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) โดยใช้ปฏิกิริยาเฟนตันในสารละลายสองวัฏภาคของ 2-Butanol และน้ำ ซึ่งได้ทำการศึกษาทั้งหมด 4 ปัจจัยคือ อุณหภูมิ เวลาในการทำปฏิกิริยา ความเข้มข้นของ Fe^{2+} และความเข้มข้นของ H_2O_2 ทำการทดลองโดยใช้แก่นตะวันที่บดไว้แล้วจำนวน 4 กรัมใส่ลงไปในสารละลายสองวัฏภาคปริมาตร 50 มิลลิลิตรพร้อมกับ $FeCl_2$ และ H_2O_2 ในเครื่องปฏิกรณ์ เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดลงจะวัดปริมาณของ 5-HMF โดยใช้เทคนิค High performance liquid chromatography (HPLC) จากการทดลอง พบว่า สภาวะที่เหมาะสมคือ เวลาทำปฏิกิริยา 90 นาที ความเข้มข้น Fe^{2+} 1.3 mM และ 0.47 M ของ H_2O_2 ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ได้ผลผลิตของ 5-HMF ร้อยละ 46 จากการทดลองสรุปได้ว่าอุณหภูมิที่สูงขึ้นมีผลทำให้ผลผลิตของ 5-HMF มากขึ้นเนื่องจากอุณหภูมิที่สูงจะกระตุ้นให้ H_2O_2 แตกตัวเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัลมากขึ้นซึ่งเป็นปัจจัยที่สำคัญที่ส่งผลต่อการปริมาณการเกิด 5-HMF

ในปี ค.ศ. 2015 Song D. และคณะ [3] ได้ศึกษาการผลิต Hydroxymethylfurfural จากเปลือกกล้วยด้วยวิธีเฟนตัน โดยศึกษาตัวแปร ได้แก่ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ความเข้มข้นของ H_2O_2 และความเข้มข้นของ Fe^{2+} โดยนำเปลือกกล้วยที่ผ่านการอบและบดเป็นผงแล้ว 4 กรัม เติมในเครื่องปฏิกรณ์ที่มีสารละลายรวม H_2O_2 และ $FeCl_2$ 50 มิลลิลิตร ภายใต้สภาวะของปริมาณ H_2O_2 และ $FeCl_2$ ต่างๆ จากการศึกษา พบว่า ร้อยละผลได้สูงสุดของ 5-HMF เท่ากับ 42 เมื่อใช้ผงเปลือกกล้วย 4 กรัม ปริมาณ H_2O_2 1.8 โมลาร์ Fe^{2+} 0.5 มิลลิโมลาร์ ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 60 นาที นอกจากนี้ยัง พบว่า ภายใต้สภาวะอุณหภูมิเดียวกัน ความเข้มข้นของ H_2O_2 จะส่งผลต่อผลผลิตของ 5-HMF มากกว่าความเข้มข้นของ Fe^{2+} ซึ่งชี้ให้เห็นว่าความเข้มข้นของ H_2O_2 เป็นปัจจัยสำคัญต่อผลผลิตของ 5-HMF

ในปี ค.ศ. 2017 Zhang L. และคณะ [16] ได้ศึกษาการก่อตัวของ 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) จากน้ำตาลกลูโคสโดยใช้ SAPO-34 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการทางความร้อน (Hydrothermal) และใช้วิธีการทั่วไปในการเปลี่ยนน้ำตาลกลูโคสเป็น 5-HMF คือ เติม Gamma-Valerolacton (GVL) 1.6 กรัม น้ำ 160 มิลลิกรัม กลูโคส 30 มิลลิกรัม และ SAPO-34 20 มิลลิกรัม ในเครื่องปฏิกรณ์กระบอกหนา 10 มิลลิลิตร โดยเครื่องปฏิกรณ์ถูกแช่ลงในอ่างน้ำมัน ทำการกวนและให้ความร้อนจากการสั่นของแรงแม่เหล็ก (Magnetic stirring) เพื่อให้สารทำปฏิกิริยาในสภาวะเวลาและอุณหภูมิที่กำหนด จากนั้นทำให้เย็นตัวโดยการนำเครื่องปฏิกรณ์ลงในอ่างน้ำเย็น

จากนั้นนำตัวอย่างที่เจือจางแล้วมากรองและใช้ในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ สำหรับการทดสอบการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยา SAPO-34 นั้นถูกแยกออกจากสารผสมโดยการกรองและล้างด้วยน้ำที่ปราศจากไอออน (Deionized water) จากนั้นนำ SAPO-34 ที่ใช้แล้วทำให้แห้งในเตาอบสูญญากาศที่อุณหภูมิ 383 K เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วเผาในเตาเผาที่อุณหภูมิ 823 เคลวิน เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ก่อนที่จะนำไปทำปฏิกิริยาต่อไป จากผลการทดลอง พบว่า SAPO-34 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีเยี่ยมสำหรับการผลิต 5-HMF จากกลูโคส ฟรุกโตส และซูโครส สภาวะที่เหมาะสมในการเปลี่ยนกลูโคสร้อยละ 100 เป็นผลผลิต 5-HMF ร้อยละ 93.6 คือที่อัตราส่วนน้ำตาลกลูโคส/ตัวเร่งปฏิกิริยา 2:1 หลังทำปฏิกิริยา 40 นาทีที่อุณหภูมิ 443 K โดยมีน้ำอยู่ในช่วง 5-15 wt% ในระบบพร้อมกับ GVL นั้นเป็นสิ่งสำคัญมาก เนื่องจากช่วยเพิ่มการเกิดผลิตภัณฑ์ 5-HMF

ในปี ค.ศ. 2017 Antonetti C. และคณะ [17] ได้ศึกษาความร้อนไมโครเวฟช่วยในการคายน้ำของฟรุกโตสและอินูลินไปเป็น 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) โดยมีไนโอเปียมและเซอโคโรเนียมฟอสเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ฟรุกโตสหรืออินูลินในน้ำ 5 มิลลิลิตร และ 10% โดยน้ำหนัก ถูกบรรจุลงในเครื่องปฏิกรณ์ไมโครเวฟ 10 มิลลิลิตร ด้วยปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม วิเคราะห์ด้วยเทคนิค Thermal Evolved Gas Analyzer / Mass Spectrometer (EGA-MS) จากการศึกษาพบว่า เซอโคโรเนียมฟอสโครมาโตแกรม เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีกว่าไนโอเปียมฟอสเฟต ในการเปลี่ยนฟรุกโตสไปเป็น 5-HMF ร้อยละผลได้ของ 5-HMF เท่ากับ 39.4 ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 8.8 นาที หลังจาก 8.8 นาที 5-HMF จะเปลี่ยนไปเป็นกรดฟอร์มิกและกรดเลวูลินิก ส่วนอินูลินสามารถเกิด 5-HMF ได้ง่ายกว่าที่เงื่อนไขเดียวกันจึงทำให้ร้อยละผลได้ของ 5-HMF สูง และยังสามารถรีไซเคิลนำกลับมาใช้ใหม่ได้ด้วยการกรองล้างด้วยอะซิโตน

ในปี ค.ศ. 2017 Delbecq F. และคณะ [18] ได้ทำการศึกษาสารประกอบคาร์โบไฮเดรตต่างๆ ไปเป็น 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) ในระบบกรดสองวัฏภาค ภายใต้ไมโครเวฟ โดยใช้ปีเทนเป็นตัวเร่ง ซึ่งการทดลองทั่วไป 0.18 กรัม (1.0 mmol) ของคาร์โบไฮเดรต 0.07 กรัม (0.59 mmol) ของ Betaine และ 0.25 กรัม HCOOH ถูกนำมาใช้ในขวดขนาด 10 มิลลิลิตร ที่ปิดด้วยผนังกัน จากนั้นเติมน้ำ 1-4 มิลลิลิตรและ / หรือ MIBK ปฏิกิริยาแบบ Mono และ Biphasic ดำเนินการด้วยไมโครเวฟ และปั่นไฟที่ 600 รอบต่อนาทีในช่วงเวลาที่ต้องการ ตัวอย่างแต่ละชุดเจือจางด้วย Acetonitrile เพื่อให้ได้สารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกัน 100 มิลลิลิตร และกรองด้วยแผ่นกรอง PTFE 0.45 μm ผลวิเคราะห์ พบว่า อุณหภูมิที่เหมาะสมคือ 160 – 200 องศาเซลเซียส เบทาอินและกรดฟอร์มิกมีคาร์โบไฮเดรตที่แตกต่างกัน 4 ชนิดถูกเปลี่ยนเป็น 5-HMF ในระยะเวลาสั้น ๆ โดยไม่ต้องมีการสร้างกรด Levulinic และมีการเลือกเกิดสูง ร้อยละผลได้ที่ดีที่สุด เท่ากับ 82 55 54 และ 47 จากการใช้สารตั้งต้น D-fructose D-glucose แป้งละลายในน้ำและผงเซลลูโลสตามลำดับ

บทที่ 3

ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

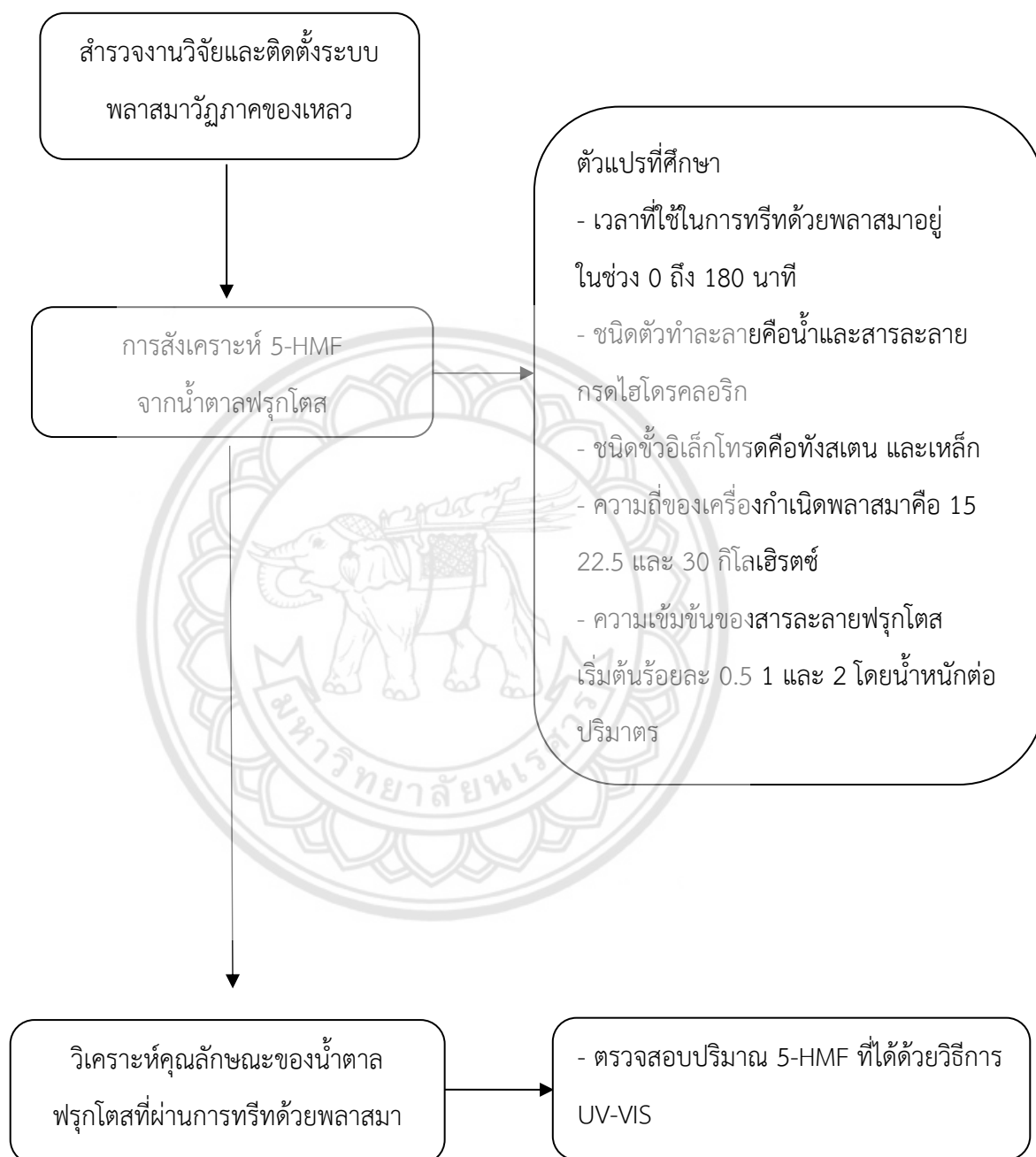
3.1 อุปกรณ์และสารเคมี

- 3.1.1 เครื่องปั่นกวน (Magnetic stirrer) (BEC THAI,Thailand)
- 3.1.2 เครื่องกำเนิดพลาสมาวิทยุภาคของเหลว (PEKURIS, Japan)
- 3.1.3 Reactor ขนาด 100 มิลลิลิตร
- 3.1.4 ขั้วอิเล็กโทรด (ทั้งสแตน และเหล็ก)
- 3.1.5 เครื่องซังสาร
- 3.1.6 เครื่อง UV-VIS Spectrophotometer (Thermo SCIENTIFIC,USA)
- 3.1.7 สารละลายกรดไฮโดรคลอริก (MERCK, Germany)
- 3.1.8 น้ำกลั่น
- 3.1.9 สารละลาย 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) (SIGMA-ALDRICH,Switzerland)



3.2 วิธีการทดลอง

ในการศึกษาการเตรียม 5-HMF จากน้ำตาลฟรุกโตสด้วยกระบวนการพลาสมาวิทยุภาคของเหลว จะมีขั้นตอนการดำเนินงานดังแสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

3.3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

3.3.1 การติดตั้งระบบพลาสมาวิภาคของเหลว

กระบวนการพลาสมาวิภาคของเหลวเกิดขึ้นในระบบเปิดภายในเครื่องปฏิกรณ์แก้วซึ่งมีขั้วอิเล็กโทรดถูกติดตั้งอยู่ทั้งสองข้างของเครื่องปฏิกรณ์ [9] โดยพลาสมาจะเกิดขึ้นระหว่างการติดตั้งขั้วอิเล็กโทรดชนิดต่างๆ ซึ่งมีเส้นผ่าศูนย์กลางอยู่ที่ประมาณ 1 มิลลิเมตร และมีระยะห่างระหว่างขั้วอิเล็กโทรดทั้งสองขั้ว 0.2 มิลลิเมตร จากนั้นทำการเชื่อมต่อขั้วอิเล็กโทรดทั้งสองเข้ากับเครื่องพาวเวอร์ซัพพลายระบบไฟฟ้ากระแสตรงแบบพัลส์ โดยที่เครื่องปฏิกรณ์แก้วตั้งอยู่บนเครื่องปั่นกวาน

3.3.2 การสังเคราะห์ 5-HMF ด้วยกระบวนการพลาสมาวิภาคของเหลว

เตรียมสารละลายฟรุกโตส และทำการสังเคราะห์ 5-HMF จากสารละลาย ฟรุกโตสด้วยกระบวนการพลาสมาวิภาคของเหลวโดยใช้ความต่างศักย์ 360 โวลต์ (Voltage) ความกว้างของพัลส์ (Pulse Width) 3×10^{-6} วินาที โดยตัวแปรที่ทำการศึกษาคือ เวลาที่ใช้ในการทรีท 0 ถึง 180 นาที ชนิดตัวทำละลายคือ น้ำและสารละลายกรดไฮโดรคลอริก ชนิดของขั้วอิเล็กโทรด 2 ชนิด คือ ทังสเทน และเหล็ก ความถี่ของเครื่องกำเนิดพลาสมา 15 22.5 และ 30 กิโลเฮิร์ตซ์ ความเข้มข้นของสารละลายน้ำตาลฟรุกโตสเริ่มต้นร้อยละ 0.5 1 และ 2 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร

3.3.3 การวิเคราะห์ 5-HMF ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการพลาสมาวิภาคของเหลวด้วย HPLC

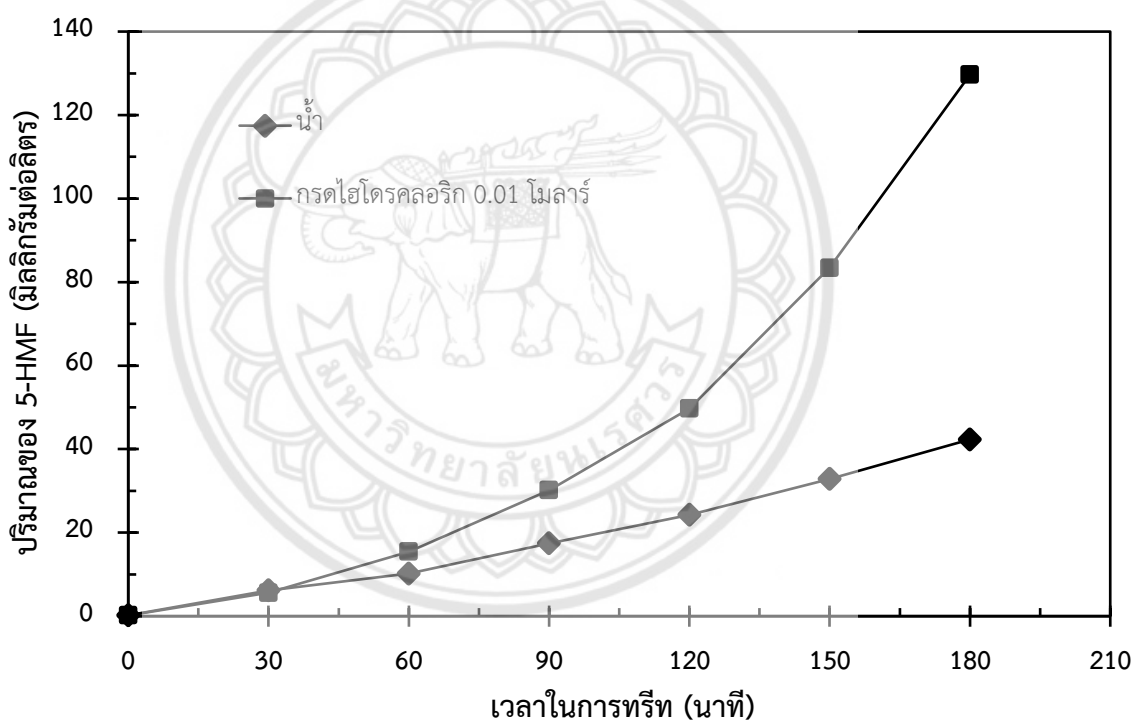
สารผลิตภัณฑ์หลักคือ 5-HMF จะถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Ultraviolet-visible spectroscopy (Thermo Helios Omega UV-Vis Spectrophotometer) ซึ่งในการคำนวณความเข้มข้นของ 5-HMF ในสารละลายตัวอย่าง สามารถคำนวณจากกราฟมาตรฐาน (Standard Curve) ที่เตรียมได้จากการใช้สารละลายมาตรฐาน 5-HMF ที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 1-10 มิลลิกรัมต่อลิตร ไปตรวจวัดค่าดูดกลืนของแสงที่ความยาวคลื่น 284 นาโนเมตร แล้วนำค่าที่ได้มาสร้างเป็นกราฟมาตรฐานเพื่อคำนวณหาปริมาณของ 5-HMF ที่สังเคราะห์ได้

บทที่ 4

ผลและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

4.1 ผลของชนิดตัวทำละลายที่มีต่อปริมาณที่ได้รับของ 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF)

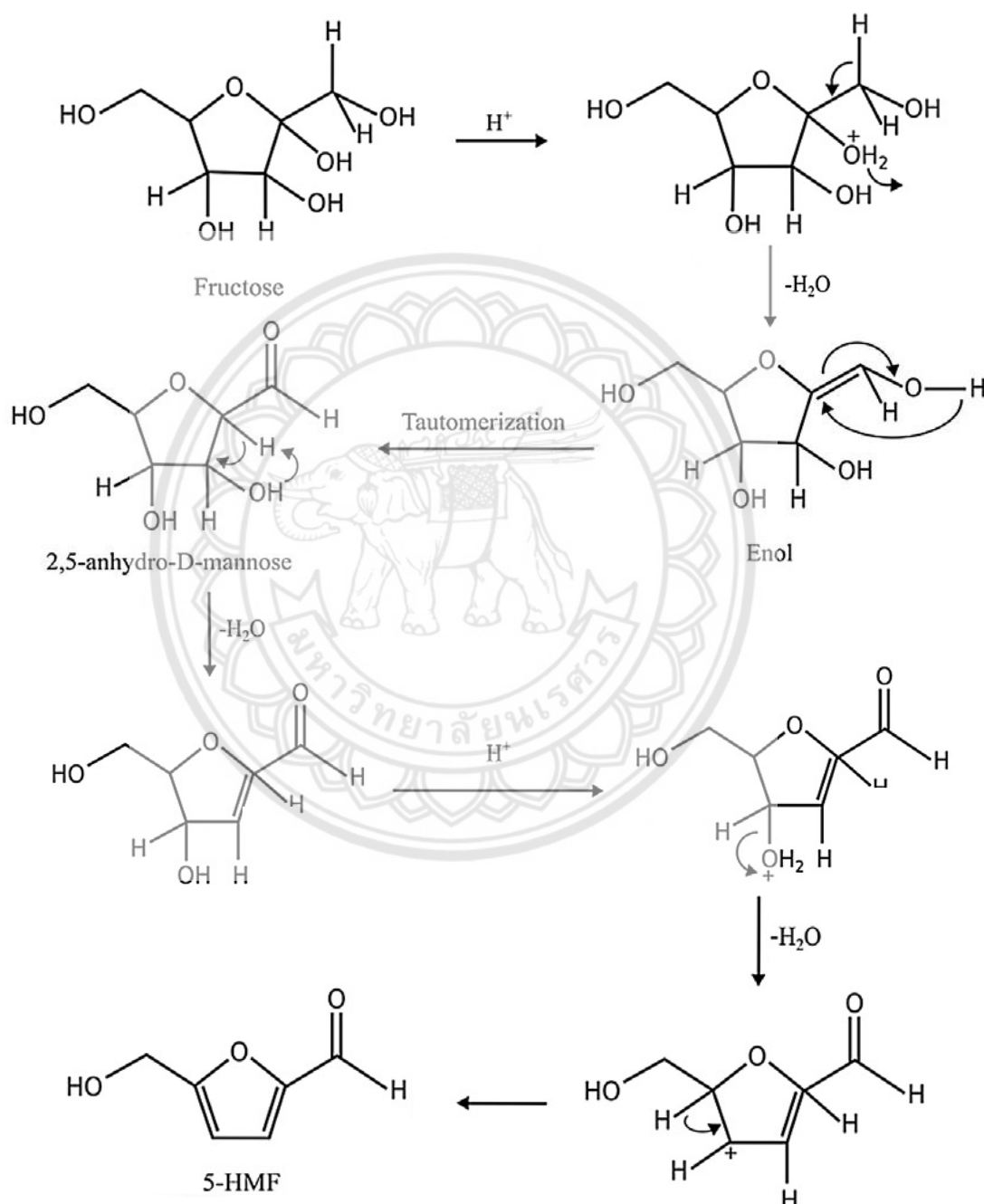
จากหลักการของกระบวนการพลาสมาวิทยุภาคของเหลว เกิดจากกระบวนการผลิตพลาสมาที่ล้อมรอบไปด้วยวิทยุภาคของเหลว โดยใช้ความต่างศักย์ของไฟฟ้ากระตุ้นให้เกิดพลาสมา ดังนั้น ผลของชนิดตัวทำละลายจึงมีความสำคัญต่อปริมาณของ 5-HMF โดยในการทดลองนี้ทำการศึกษาผลของตัวทำละลาย 2 ชนิด ได้แก่ น้ำ และกรดไฮโดรคลอริก



รูปที่ 4.1 ผลของชนิดตัวทำละลายที่มีต่อปริมาณที่ได้รับของ 5-HMF

รูปที่ 4.1 แสดงผลของชนิดตัวทำละลายน้ำและกรดไฮโดรคลอริกที่มีต่อปริมาณที่ได้รับของ 5-HMF โดยในการดำเนินการทดลองใช้ความเข้มข้นสารละลายฟรุกโตสร้อยละ 1 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ชั่วโมงเล็กน้อยทั้งหมด ความถี่เครื่องกำเนิดพลาสมา 15 กิโลเฮิร์ตซ์ อุณหภูมิเฉลี่ยในระบบประมาณ 79.1 ± 1.1 องศาเซลเซียส พบว่า สารละลายฟรุกโตสที่ผ่านการทรีทด้วยพลาสมาโดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลายมีปริมาณของ 5-HMF ที่ได้เพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ ในช่วง 0-180 นาที โดยที่ 180

นาที่มีปริมาณของ 5-HMF อยู่ที่ 42.32 มิลลิกรัมต่อลิตร ทั้งนี้เนื่องจากในกระบวนการพลาสมาจะผลิตหมู่ว่องไวไฮดรอกซิล (OH^\bullet) ทำหน้าที่ดึงอะตอมไฮโดรเจน (H) และออกซิเจน (O) ของสารละลายฟรุกโตส ออกมาโดยจะรวมตัวกันเป็นการคายน้ำ (H_2O) ซึ่งสารละลายฟรุกโตสที่ผ่านการคายน้ำจะถูกเปลี่ยนเป็นสาร 5-HMF ที่ต้องการ [7] โดยมีกลไกการคายน้ำแสดงดังรูปที่ 4.2



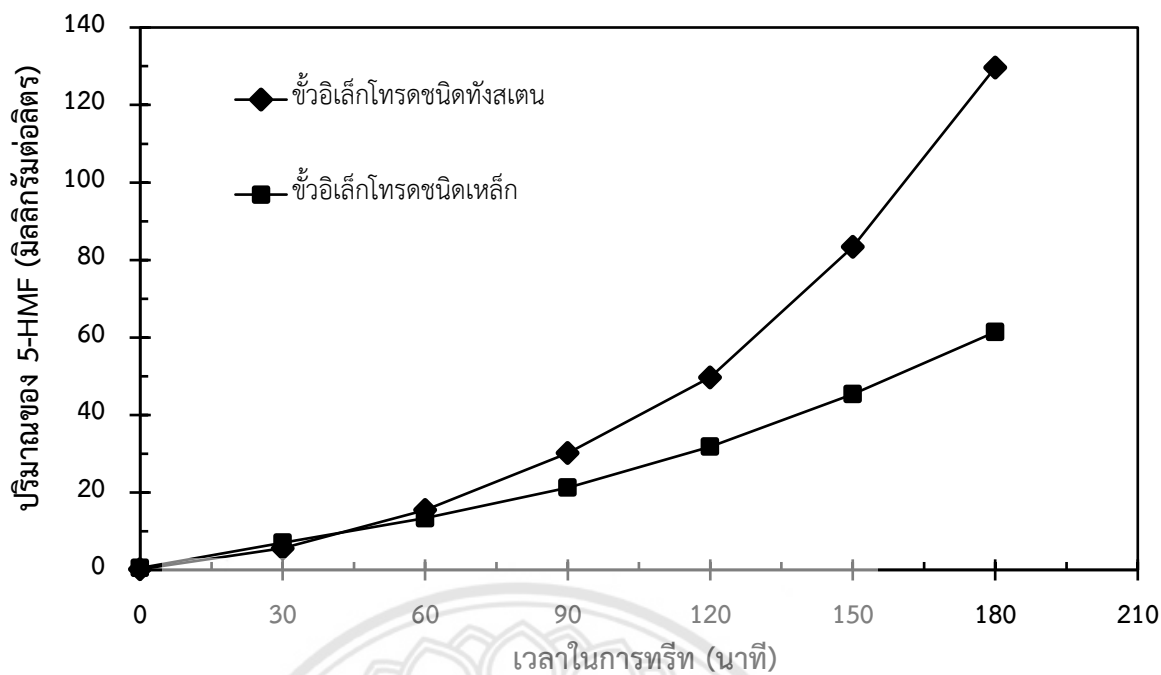
รูปที่ 4.2 กลไกการคายน้ำของสารละลายฟรุกโตสไปเป็น 5-HMF

ที่มา : Synthesis of 5-Hydroxymethylfurfural from Dehydration of Fructose And Glucose Using Ionic Liquids [7]

อย่างไรก็ตามเมื่อเปลี่ยนตัวทำละลายจากน้ำเป็นกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ พบว่า ในการทรีทในช่วงเวลา 0-120 นาที มีแนวโน้มปริมาณของ 5-HMF เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง และเวลาในการทรีทในช่วง 120-180 นาที มีแนวโน้มปริมาณของ 5-HMF เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว โดยที่เวลาในการทรีท 180 นาที มีปริมาณของ 5-HMF สูงที่สุดเท่ากับ 129.67 มิลลิกรัมต่อลิตร จากผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่า การใช้ตัวทำละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ ส่งผลทำให้ได้ปริมาณของ 5-HMF สูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับตัวทำละลายน้ำ ซึ่งให้เห็นถึงตัวทำละลายกรดไฮโดรคลอริกสามารถเปลี่ยนสารละลายฟรุกโตสเป็น 5-HMF ได้มากกว่าตัวทำละลายน้ำ เนื่องจากกรดไฮโดรคลอริกเมื่อแตกตัวเป็นไอออนจะให้ไฮโดรเจนไอออนบวก (H^+) และคลอไรด์ไอออนลบ (Cl^-) โดยที่ H^+ จะถูกเปลี่ยนเป็นหมู่วงไวไฮดรอกซิลในระบบพลาสมา อีกทั้ง Cl^- สามารถทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการคายน้ำของสารละลายฟรุกโตส จึงส่งผลให้สารละลายฟรุกโตสถูกเปลี่ยนเป็น 5-HMF ได้มากยิ่งขึ้น ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับรายงานวิจัยโดย Zhang Z. และคณะ [1] ซึ่งได้เสนอกลไกการเปลี่ยนสารละลายฟรุกโตสเป็น 5-HMF ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Cl^- นอกจากนั้นแล้วการใช้กรดไฮโดรคลอริกจะทำให้มีค่าการนำไฟฟ้า (conductivity) สูงมากกว่าน้ำ ส่งผลให้ผลิตหมู่วงไวไฮดรอกซิลได้มากยิ่งขึ้น [19]

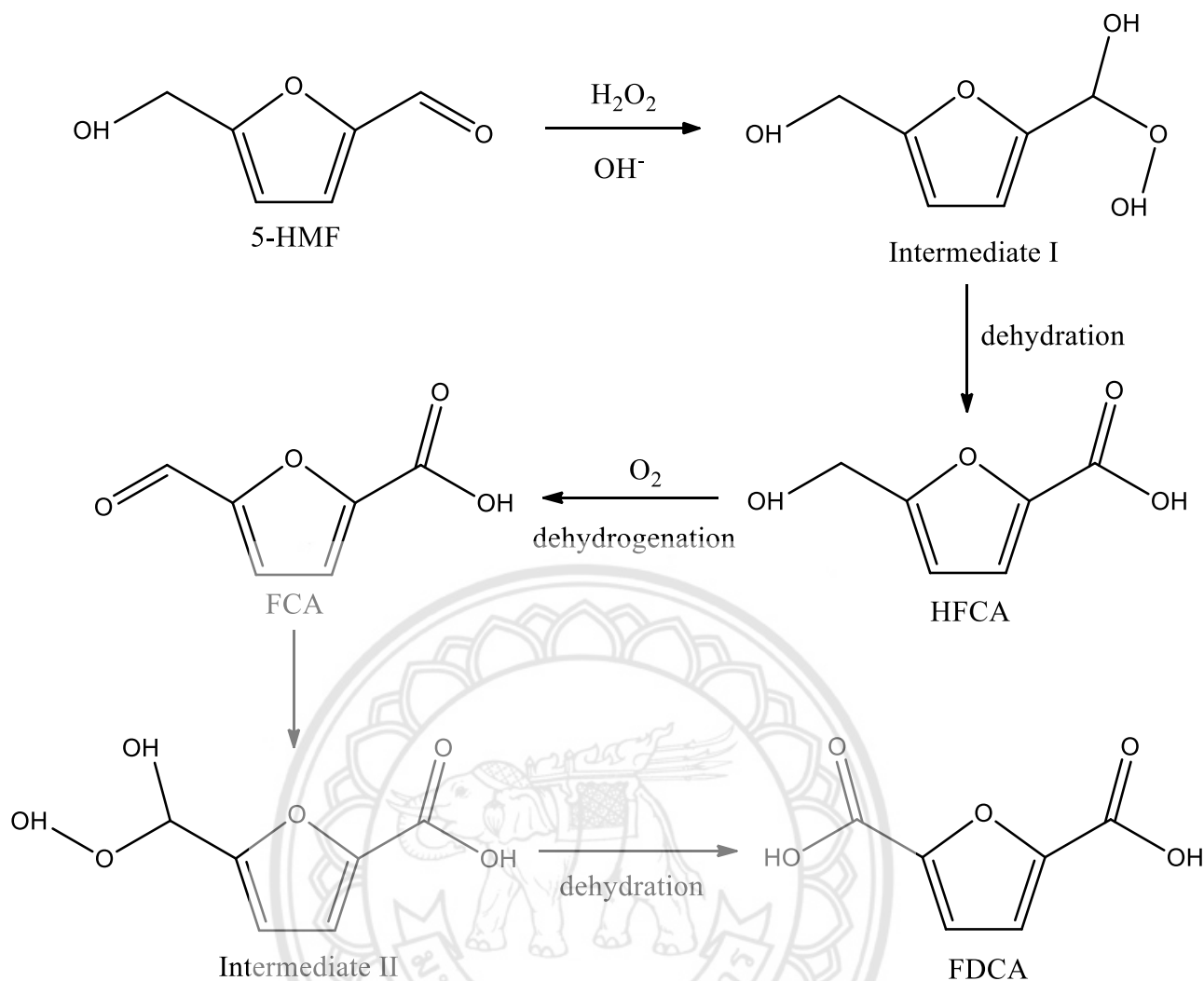
4.2 ผลของชนิดขั้วอิเล็กโทรดที่มีต่อปริมาณที่ได้รับของ 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF)

รูปที่ 4.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างชนิดของขั้วอิเล็กโทรดกับปริมาณของ 5-HMF ที่ได้รับ โดยในการดำเนินการทดลองจะทรีทสารละลายฟรุกโตสด้วยกระบวนการพลาสมาวิภาคของเหลว ด้วยตัวทำละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ ความเข้มข้นสารละลายฟรุกโตสร้อยละ 1 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ขั้วอิเล็กโทรดชนิดทั้งสแตนเลสและเหล็ก ความถี่เครื่องกำเนิดพลาสมา 15 กิโลเฮิร์ตซ์ และอุณหภูมิเฉลี่ย 76.8 ± 4.4 องศาเซลเซียส พบว่า ในการทรีทด้วยขั้วอิเล็กโทรดชนิดเหล็กมีการเพิ่มขึ้นของปริมาณ 5-HMF อย่างช้าๆในช่วงเวลา 0-180 นาที โดยเวลาในการทรีทที่ 180 นาที ได้ปริมาณของ 5-HMF อยู่ที่ 61.4 มิลลิกรัมต่อลิตร ในกรณีขั้วอิเล็กโทรดชนิดทั้งสแตนเลส พบว่า มีการเพิ่มขึ้นของปริมาณ 5-HMF อย่างช้าๆเช่นเดียวกันในช่วง 0-60 นาที และเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงเวลา 60-180 นาที โดยมีปริมาณของ 5-HMF สูงสุดที่เวลา 180 นาที อยู่ที่ 129.67 มิลลิกรัมต่อลิตร



รูปที่ 4.3 ผลของชนิดขั้วอเล็กโทรดที่มีต่อปริมาณที่ได้รับของ 5-HMF

ผลการทดลองชี้ให้เห็นว่า การทรีทสารละลายฟรุกโตสด้วยขั้วอเล็กโทรดชนิดทั้งสเปกตรัมส่งผลให้ปริมาณของ 5-HMF สูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับ การทรีทด้วยขั้วอเล็กโทรดชนิดเหล็ก เนื่องจากในกรณีการใช้ขั้วอเล็กโทรดชนิดเหล็ก เมื่อนำไปใช้ทรีทในกระบวนการพลาสมาจะเกิดกระบวนการอเล็กโทรลิซิสที่ปลายขั้วอเล็กโทรดส่งผลให้เกิดอนุภาคหรือไอออนของเหล็กหลุดออกมา โดยจะเกิดเป็นเฟอร์รัสไอออน (Fe^{2+}) ซึ่งเฟอร์รัสไอออนนี้จะกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาเฟนตัน ซึ่งเป็นปฏิกิริยาเกิดจากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ที่ทำปฏิกิริยากับเฟอร์รัสไอออน ในกระบวนการพลาสมาจึงเกิดหมู่ว่องไวไฮดรอกซิล (OH^\bullet) ในปริมาณมาก [11] จากปฏิกิริยาดังกล่าวทำให้เกิด 5-HMF ในปริมาณที่มากขึ้น แต่ในขณะเดียวกันการที่มีหมู่ว่องไวไฮดรอกซิลในปริมาณที่มากเกินไป อาจส่งผลกระทบต่อ 5-HMF เปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงตัวอื่น อาทิ 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) ดังรูปที่ 4.4 แสดงถึงหมู่ว่องไวไฮดรอกซิล (OH^\bullet) และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ทำปฏิกิริยากับ 5-HMF ให้ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงของ 5-HMF จึงทำให้ปริมาณของ 5-HMF ที่ทรีทด้วยขั้วอเล็กโทรดชนิดเหล็กมีค่าน้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับ การทรีทด้วยขั้วอเล็กโทรดชนิดทั้งสเปกตรัม [20]

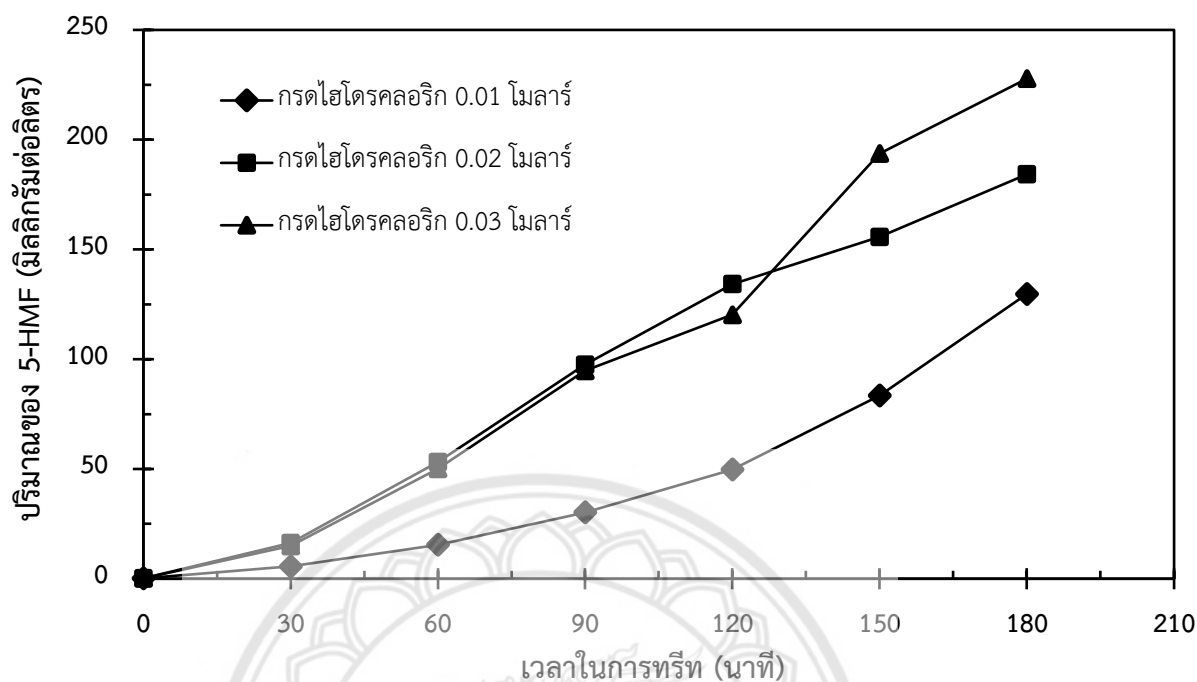


รูปที่ 4.4 กลไกการเปลี่ยน 5-HMF เป็นสารผลิตภัณฑ์ข้างเคียง

ที่มา : A facile and effective method for preparation of 2,5-furandicarboxylic acid via hydrogen peroxide direct oxidation of 5-hydroxymethylfurfural [20]

4.3 ผลของความเข้มข้นกรดไฮโดรคลอริกที่มีต่อปริมาณที่ได้รับของ 5-Hydroxy methylfurfural (5-HMF)

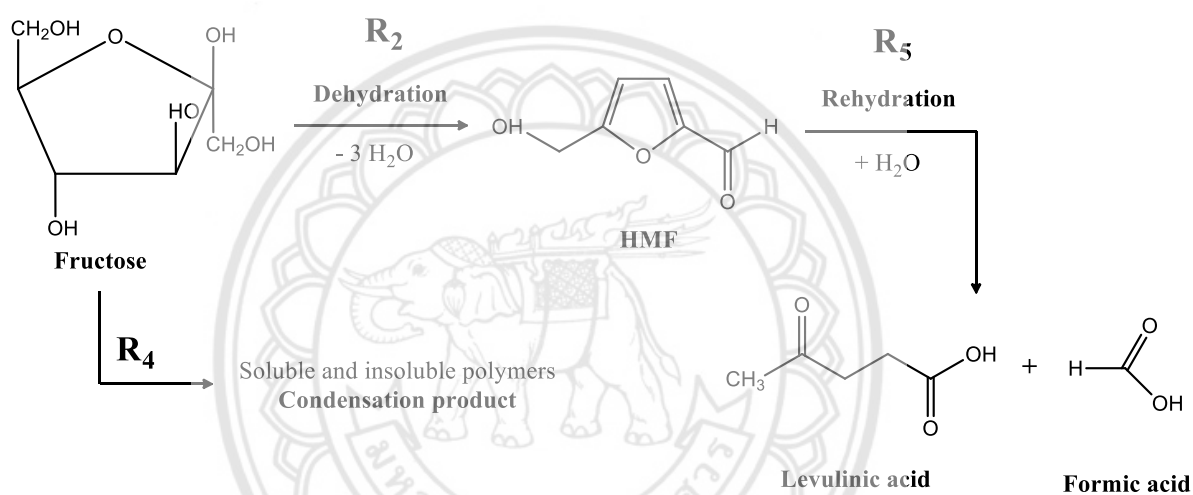
จากผลและการวิเคราะห์ผลทดลองที่ 4.1 พบว่า ชนิดตัวทำละลายน้ำ และกรดไฮโดรคลอริก มีผลต่อปริมาณที่ได้รับของ 5-HMF โดยตัวทำละลายกรดไฮโดรคลอริกให้ปริมาณของ 5-HMF สูงกว่าตัวทำละลายน้ำ ดังนั้น การทดลองนี้จะศึกษาผลของความเข้มข้นกรดไฮโดรคลอริกที่มีต่อปริมาณที่ได้รับของ 5-HMF



รูปที่ 4.5 ผลของความเข้มข้นกรดไฮโดรคลอริกที่มีต่อปริมาณที่ได้รับ 5-HMF

รูปที่ 4.5 แสดงผลของความเข้มข้นกรดไฮโดรคลอริกที่มีต่อร้อยละผลได้ 5-HMF โดยในการดำเนินการทดลองจะเปรียบเทียบความเข้มข้นกรดไฮโดรคลอริก 0.01 0.02 และ 0.03 โมลาร์ และใช้ความเข้มข้นฟรุกโตสร้อยละ 1 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ขั้วอิเล็กทรอนิกส์ทั้งสี่ด้าน ความถี่เครื่องกำเนิดพลาสมา 15 กิโลเฮิร์ตซ์ อุณหภูมิเฉลี่ยในระบบพลาสมาประมาณ 83.8 ± 3.3 องศาเซลเซียส พบว่า สารละลายฟรุกโตสที่ผ่านการทรีทด้วยพลาสมาโดยใช้กรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ มีแนวโน้มของปริมาณที่ได้รับของ 5-HMF เพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ โดยที่เวลาในการทรีท 180 นาที มีปริมาณที่ได้รับของ 5-HMF สูงสุดเท่ากับ 129.67 มิลลิกรัมต่อลิตร เมื่อเพิ่มความเข้มข้นกรดไฮโดรคลอริกเป็น 0.02 โมลาร์ พบว่า มีแนวโน้มร้อยละผลได้ 5-HMF เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วง 0-120 นาที และมีแนวโน้มของปริมาณที่ได้รับ 5-HMF เพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ ในช่วงเวลา 120-180 นาที โดยที่เวลาในการทรีท 180 นาที มีปริมาณที่ได้รับ 5-HMF สูงสุดเท่ากับ 184.21 มิลลิกรัมต่อลิตร ในกรณีของการเพิ่มความเข้มข้นกรดไฮโดรคลอริกเป็น 0.03 โมลาร์ พบว่า มีแนวโน้มปริมาณที่ได้รับ 5-HMF คล้ายคลึงกับการใช้กรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.02 โมลาร์ โดยที่เวลาในการทรีท 180 นาที มีปริมาณที่ได้รับ 5-HMF สูงสุดเท่ากับ 227.77 มิลลิกรัมต่อลิตร

จากผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่า ในช่วงเวลา 0-120 นาที ที่ความเข้มข้นกรดไฮโดรคลอริก 0.03 โมลาร์ มีปริมาณที่ได้รับของ 5-HMF ลดลงเล็กน้อยและใกล้เคียงกับความเข้มข้นกรดไฮโดรคลอริก 0.02 โมลาร์ ทั้งนี้เนื่องมาจาก Cl^- ที่มีมากขึ้นในระบบทำให้ผลิตภัณฑ์ 5-HMF ที่ต้องการถูกเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงมากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.6 ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Diego G. และคณะ [21] พบว่า เมื่อเพิ่มความเข้มข้นกรดไฮโดรคลอริกจะทำให้การเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ 5-HMF ลดลง อย่างไรก็ตามในช่วงเวลา 120-180 นาที ที่ความเข้มข้นกรดไฮโดรคลอริก 0.03 โมลาร์ มีปริมาณที่ได้รับของ 5-HMF สูงมากกว่าเมื่อเปรียบเทียบความเข้มข้นกรดไฮโดรคลอริก 0.02 โมลาร์ ทั้งนี้เนื่องมาจากผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเข้าสู่สภาวะสมดุลแล้ว



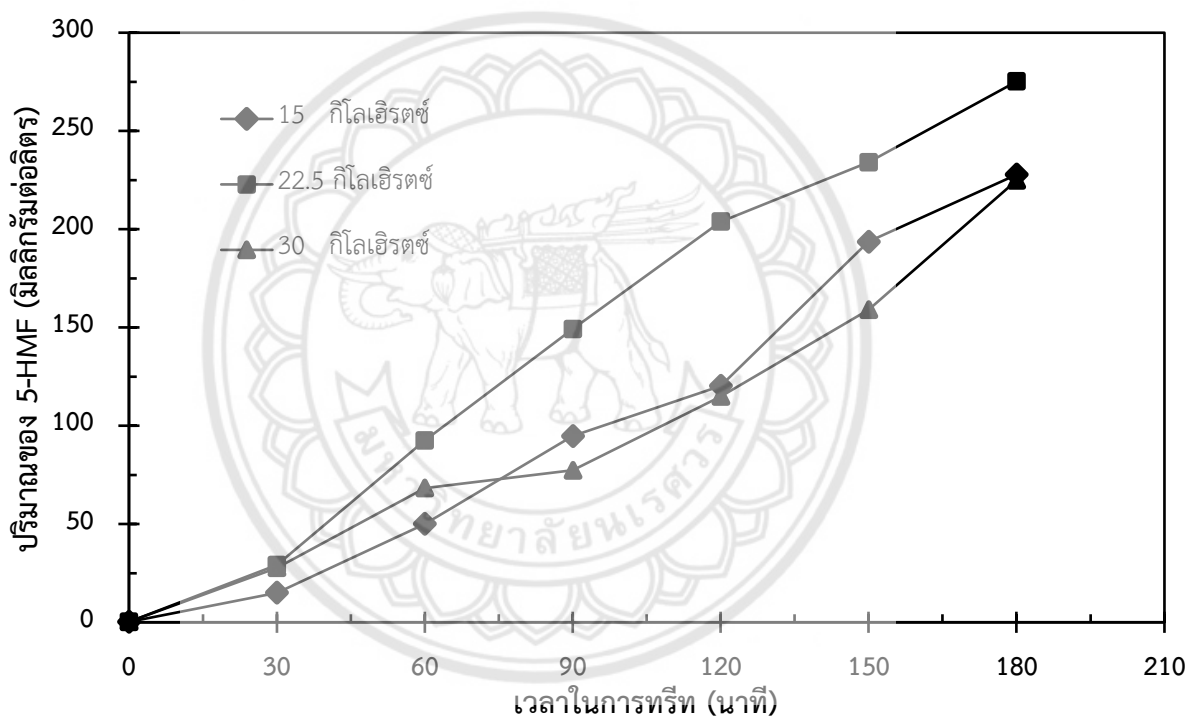
รูปที่ 4.6 เส้นทางการเปลี่ยนฟรุกโตสเป็น 5-HMF และผลิตภัณฑ์ข้างเคียง

ที่มา : Aqueous Phase Conversion of Hexoses into 5-Hydroxymethylfurfural and Levulinic Acid in the Presence of Hydrochloric Acid: Mechanism and Kinetics [21]

4.4 ผลของความถี่เครื่องกำเนิดพลาสมาที่มีต่อปริมาณที่ได้รับของ 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF)

รูปที่ 4.7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณที่ได้รับของ 5-HMF กับความถี่ของเครื่องกำเนิดพลาสมาที่ 15 22.5 และ 30 กิโลเฮิร์ตซ์ ที่ผ่านกระบวนการทรีตด้วยพลาสมาโดยใช้ข้อวิเล็คโทรดชนิดทั้งสแตน สารละลายฟรุกโตสร้อยละ 1 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ตัวทำละลายกรดไฮโดรคลอริก

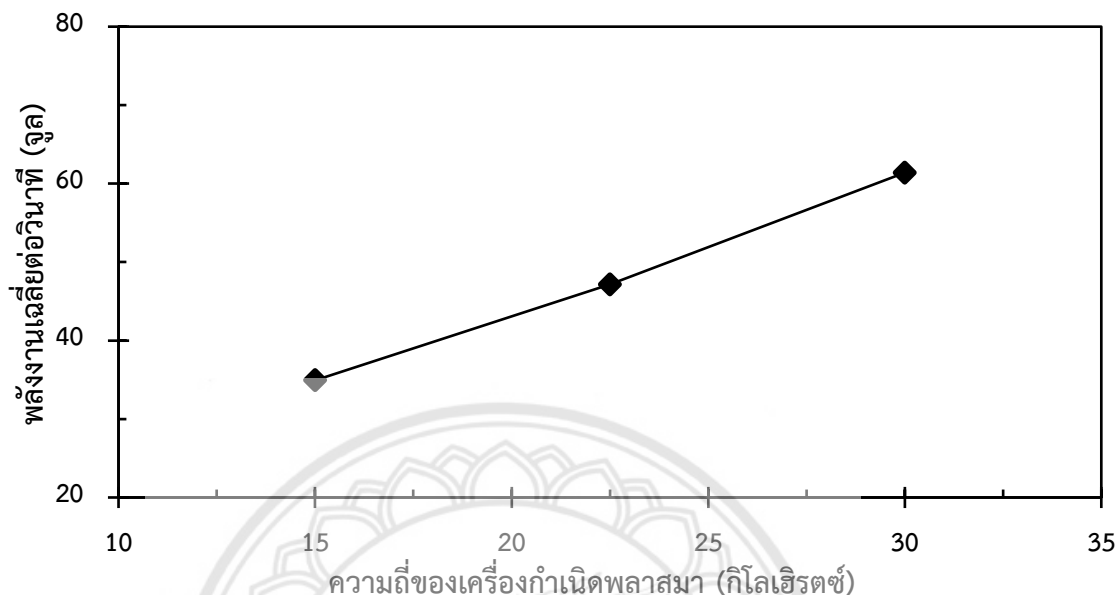
0.03 โมลาร์ พบว่า ที่ความถี่ 15 กิโลเฮิร์ตซ์ มีปริมาณของ 5-HMF เพิ่มขึ้นอย่างช้าๆในช่วงเวลา 0-30 นาที และเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องในการทรีทด้วยพลาสมาในช่วงเวลา 120-180 นาที ได้ปริมาณสูงสุดเท่ากับ 227.77 มิลลิกรัมต่อลิตร และที่ความถี่ 22.5 กิโลเฮิร์ตซ์ พบว่า ในช่วง 0-30 นาที มีปริมาณเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ และในช่วงเวลา 30-180 นาที มีปริมาณเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ซึ่งที่เวลา 180 นาที ได้รับปริมาณสูงสุดเท่ากับ 275.14 ในกรณีความถี่ 30 กิโลเฮิร์ตซ์ พบว่า ในช่วงเวลา 0-60 นาที มีปริมาณเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเมื่อเวลาในการทรีทเพิ่มขึ้น ในช่วงเวลา 60-90 นาที ปริมาณที่ได้รับค่อนข้างคงที่ หลังจากนั้นในช่วงเวลา 90-180 นาที มีปริมาณเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง และที่เวลาในการทรีท 180 นาที พบว่า มีปริมาณสูงสุดเท่ากับ 224.85 มิลลิกรัมต่อลิตร



รูปที่ 4.7 ผลของความถี่เครื่องกำเนิดพลาสมาที่มีต่อปริมาณที่ได้รับ 5-HMF

จากผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มความถี่จาก 15 เป็น 22.5 กิโลเฮิร์ตซ์ จะส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงละลายฟรุกโตสเป็น 5-HMF ได้มากขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากการเพิ่มความถี่ในกระบวนการพลาสมา จะส่งผลให้พลังงานเฉลี่ยต่อวินาทีเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.8 ทำให้ปฏิกิริยาการคายน้ำของฟรุกโตสเกิดขึ้นได้ดี ซึ่งเป็นผลจากการที่มีหมู่วงไวไฮดรอกซิลในระบบสูงขึ้น สอดคล้องกับงานวิจัยของ Kung J. และคณะ [22] ที่ทำการศึกษาค้นคว้าการควบคุมการสังเคราะห์คาร์บอน พบว่า ในการสังเคราะห์ carbon nano spheres (CNSs) ด้วยกระบวนการพลาสมาวิทยุภาคของเหลว การเพิ่มความถี่ของ

เครื่องกำเนิดพลาสมาส่งผลให้พลังงานเฉลี่ยเพิ่มขึ้น ซึ่งทำให้ CNSs ที่สังเคราะห์ได้มีเส้นผ่าศูนย์กลางสภาพความต้านทาน เส้นผ่าศูนย์กลางของรูพรุน และปริมาตรของรูพรุนเพิ่มขึ้นตามความถี่ที่ใช้ในการสังเคราะห์



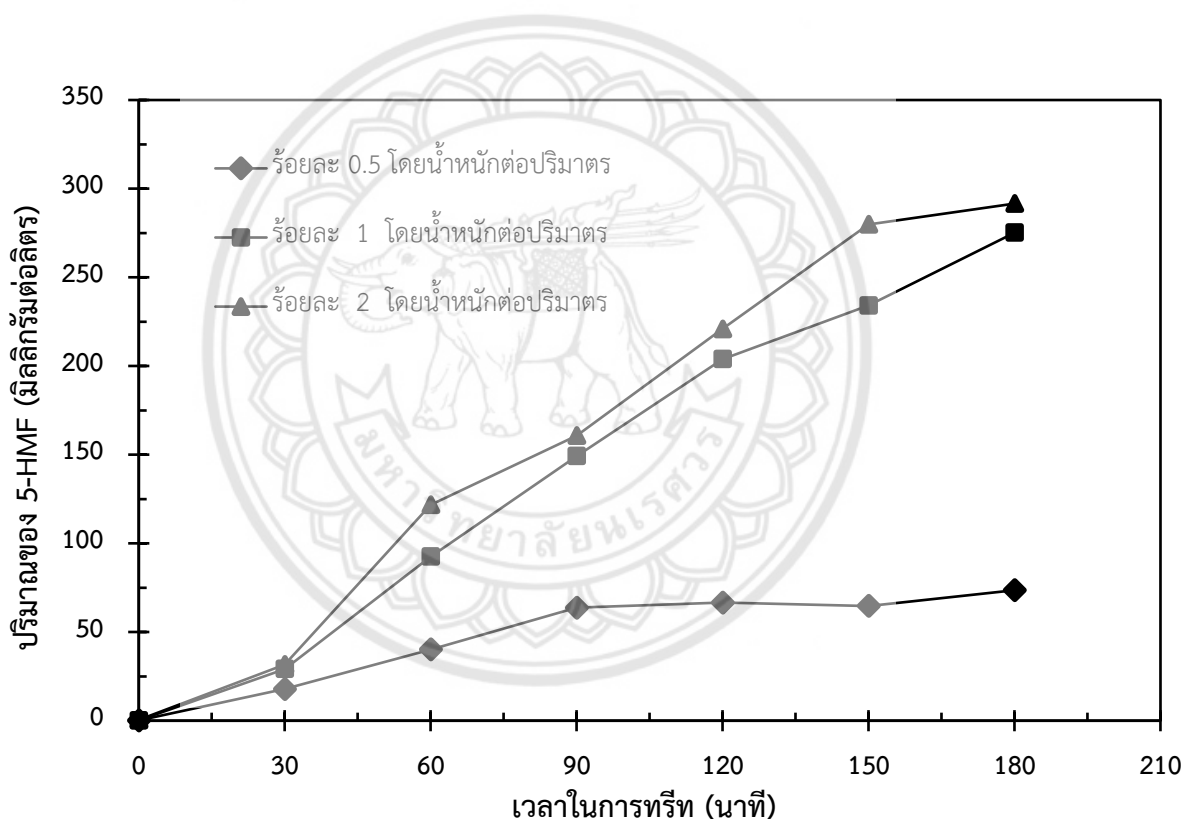
รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ของความถี่เครื่องกำเนิดพลาสมากับค่าพลังงานเฉลี่ยต่อวินาที

อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มความถี่เครื่องกำเนิดพลาสมาจาก 22.5 เป็น 30 กิโลเฮิร์ตซ์ พบว่า ได้ปริมาณของ 5-HMF ลดลง และมีค่าใกล้เคียงกับกรณีความถี่เครื่องกำเนิดพลาสมา 15 กิโลเฮิร์ตซ์ ทั้งนี้อาจเป็นไปได้ว่า การให้พลังงานแก่ระบบที่มากเกินไปส่งผลให้ 5-HMF สามารถดึงพลังงานที่ได้ไปเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงกลายเป็นผลิตภัณฑ์ตัวอื่นที่เป็นอนุพันธ์ของ 5-HMF ส่งผลให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ของ 5-HMF ที่ต้องการลดลง ดังนั้น ผลการศึกษานี้ชี้ให้เห็นว่าความถี่เครื่องกำเนิดพลาสมา 22.5 กิโลเฮิร์ตซ์ เป็นความถี่ที่เหมาะสมในการทรานส์ลัสลายฟรุกโตสให้เป็น 5-HMF

4.5 ผลของความเข้มข้นสารละลายฟรุกโตสเริ่มต้นที่มีต่อปริมาณที่ได้รับของ 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF)

รูปที่ 4.9 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณที่ได้รับของ 5-HMF กับความเข้มข้นของสารละลายฟรุกโตสที่ผ่านการทรานส์ลัสลายด้วยกระบวนการพลาสมาวัฏภาคของเหลว โดยใช้ขั้วอิเล็กโทรดชนิดทั้งสแตนที่ความถี่ 22.5 กิโลเฮิร์ตซ์ ตัวทำละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.03 โมลาร์ พบว่า ในกรณีสารละลายฟรุกโตสความเข้มข้นร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ในช่วงเวลา 0-90 นาที ปริมาณ

ของ 5-HMF เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง อย่างไรก็ตามเมื่อเวลาผ่านไปในช่วง 90–180 นาที พบว่า ปริมาณของ 5-HMF มีแนวโน้มคงที่ โดยเวลาในการทรีท 180 นาที ได้ปริมาณสูงสุดอยู่ที่ 73.56 มิลลิกรัมต่อลิตร สำหรับสารละลายฟรุกโตสความเข้มข้นร้อยละ 1 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร พบว่า มีปริมาณของ 5-HMF เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงเวลา 0-120 นาที และมีการเพิ่มขึ้นของปริมาณ 5-HMF ลดลงเล็กน้อยในช่วงเวลา 120-180 นาที โดยที่เวลา 180 นาทีมีปริมาณ 5-HMF สูงสุดอยู่ที่ 275.14 มิลลิกรัมต่อลิตร สำหรับสารละลายฟรุกโตสความเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ในช่วงเวลา 0-150 นาที มีปริมาณของ 5-HMF เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง และที่เวลาการทรีทด้วยพลาสมา ในช่วง 150-180 นาที มีปริมาณคงที่ ซึ่งที่เวลา 180 นาที ได้รับปริมาณสูงสุดอยู่ที่ 291.57 มิลลิกรัมต่อลิตร



รูปที่ 4.9 ผลของความเข้มข้นสารละลายฟรุกโตสเริ่มต้นที่มีต่อปริมาณที่ได้รับของ 5-HMF

จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าสารละลายฟรุกโตสความเข้มข้นร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ในช่วงเวลา 0-90 นาที มีอัตราเพิ่มขึ้นของปริมาณ 5-HMF ที่สูง ซึ่งเป็นผลมาจากปริมาณของสารละลายฟรุกโตสที่น้อยทำให้สามารถเปลี่ยนฟรุกโตสให้เป็น 5-HMF ได้อย่างรวดเร็ว แต่เมื่อเวลาผ่านไป 5-HMF เกิดปฏิกิริยาไปเป็นสารตัวอื่นทำให้ปริมาณได้หลังจาก 90 จนกระทั่ง 180 นาทีมี

ค่าค่อนข้างคงที่ สำหรับสารละลายฟรุกโตสความเข้มข้นร้อยละ 1 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร พบว่า ปริมาณของ 5-HMF เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ซึ่งเป็นไปได้ว่าจากการมีสารตั้งต้นในปริมาณที่พอเหมาะ ส่งผลให้ฟรุกโตส ค่อยๆเปลี่ยนไปเป็น 5-HMF ได้อย่างต่อเนื่อง โดยที่ 5-HMF สามารถเกิดปฏิกิริยา แล้วเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงอื่นได้ในปริมาณที่น้อยเมื่อเทียบกับปริมาณของ 5-HMF ที่เกิดขึ้นในระบบ และสำหรับสารละลายฟรุกโตสความเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร พบว่า มีอัตราการเกิดของ 5-HMF ใกล้เคียงกับร้อยละ 1 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ซึ่งมีสาเหตุมาจากในระบบ พลาสมาที่มีตำแหน่งที่ผลิตพลาสมาเพียงจุดเดียว จึงทำให้ความสามารถในการสร้างไฮดรอกซิลเรดิคัล ในระบบไม่เพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยาของน้ำตาลฟรุกโตสเพื่อเปลี่ยนให้เป็น 5-HMF ส่งผลให้ ปริมาณของ 5-HMF ที่ได้ขึ้นใกล้เคียงกับสารละลายฟรุกโตสเริ่มต้นร้อยละ 1 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร



บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

5.1 สรุปผลการทดลอง

การศึกษาการเตรียม 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลด้วยกระบวนการพลาสมาวิวัฒนาการของเหลว พบว่าน้ำตาลฟรุกโตสที่ผ่านการทรिटด้วยกระบวนการพลาสมาจะถูกเปลี่ยนเป็น 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) โดยที่เวลาในการทรिटเพิ่มขึ้นจะส่งผลกับปริมาณที่ได้ของ 5-HMF เพิ่มขึ้นตามไปด้วย เมื่อเปรียบเทียบที่ตัวทำละลายพบว่ากรดไฮโดรคลอริกให้ปริมาณของ 5-HMF ที่สูงกว่าน้ำ นอกจากนี้พบว่าความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกในช่วง 0.01 ถึง 0.03 โมลาร์ เมื่อความเข้มข้นสูงขึ้นจะส่งผลให้ปริมาณของ 5-HMF เพิ่มขึ้นด้วย เมื่อเปรียบเทียบข้อผิดพลาดที่พบว่ามีค่าผิดพลาดเล็กน้อยส่งผลต่อปริมาณ 5-HMF ที่ได้รับ โดยที่ข้อผิดพลาดได้ปริมาณมากกว่าข้อผิดพลาดเล็กน้อย เมื่อเปรียบเทียบที่ความถี่ของเครื่องกำเนิดพลาสมาพบว่าความถี่ที่สูงหรือต่ำเกินไป ส่งผลให้ปริมาณที่ได้รับลดลง โดยที่ความถี่ 22.5 กิโลเฮิร์ตซ์ให้ปริมาณมากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับที่ความถี่ 15 และ 30 กิโลเฮิร์ตซ์ นอกจากนี้เมื่อพิจารณาว่าการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายฟรุกโตสเริ่มต้นที่ 0.5 1 และ 2 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร พบว่าปริมาณของ 5-HMF เพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของสารตั้งต้น โดยสภาวะที่เหมาะสมที่ทำให้ได้ปริมาณของ 5-HMF สูงที่สุดคือที่เวลาทรिट 180 นาที ตัวทำละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.03 โมลาร์ ชนิดข้อผิดพลาดทั้งหมด ความถี่เครื่องกำเนิดพลาสมา 22.5 กิโลเฮิร์ตซ์ ความเข้มข้นของฟรุกโตสเริ่มต้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร อุณหภูมิเฉลี่ยตลอดการทดลอง 83.73 องศาเซลเซียส ได้ปริมาณ 5-HMF เท่ากับ 297.51 มิลลิกรัมต่อลิตร

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 การศึกษาศึกษาการเตรียม 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลด้วยกระบวนการพลาสมาวิวัฒนาการของเหลวใช้การวิเคราะห์ปริมาณ 5-HMF ที่ได้ด้วยวิธีการ UV-Vis ซึ่งเป็นวิธีการที่รวดเร็ว และง่ายในการวิเคราะห์ แต่อย่างไรก็ตามในการศึกษาครั้งต่อไปควรวิเคราะห์ด้วยกระบวนการอื่น เช่น High Performance Liquid Chromatography เพื่อศึกษาผลิตภัณฑ์ที่ได้อย่างละเอียด ซึ่งจะสามารถหาปริมาณที่แน่นอนของ 5-HMF ได้

5.2.2 การทดลองควรดำเนินต่อไปมากกว่า 180 นาทีเพื่อดูแนวโน้มปริมาณที่ได้รับของ 5-HMF ว่าสามารถมีค่าสูงสุดได้ที่เวลาเท่าใด และควรมีการควบคุมอุณหภูมิที่แน่นอนเนื่องจากอุณหภูมิก็เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ทำให้ปริมาณที่ได้รับของ 5-HMF เพิ่มขึ้น

5.2.3 ควรประยุกต์ใช้หลักการออกแบบการทดลอง (Experiment design) อาทิ Central composite design (CCD) ร่วมกับ response surface methodology (RSM) เพื่อศึกษาผลของปัจจัยร่วมของตัวแปรที่มีต่อปริมาณที่ได้รับของ 5-HMF ซึ่งจะทำให้สามารถหาสภาวะที่ดีที่สุดอย่างแท้จริงของการเปลี่ยนฟรุกโตสให้เป็น 5-HMF ด้วยกระบวนการพลาสมาวิทยุภาคของเหลวได้

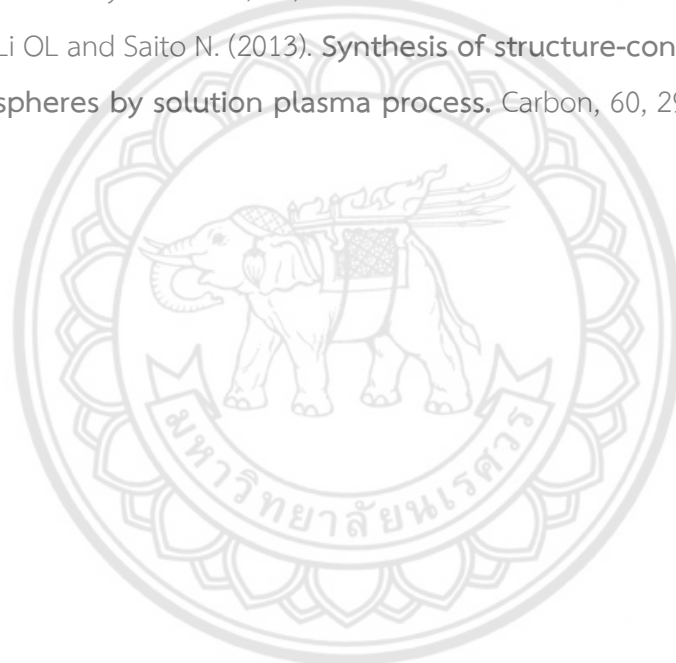


บรรณานุกรม

- [1] Zhang Z, Liu B and Zhao Z. (2012). **Conversion of fructose into 5-HMF catalyzed by GeCl₄ in DMSO and [Bmim]Cl system at room temperature.** Carbohydrate Polymers, 88, 891-895.
- [2] Seo YH and Han JI. (2014). **Direct conversion from Jerusalem artichoke to hydroxymethylfurfural (HMF) using the Fenton reaction.** Food Chem, 151, 207-211.
- [3] Song D, Seo YH, Sung M, Park SB and Han J-I. (2015). **Fenton-mediated production of hydroxymethylfurfural (HMF) from banana waste.** Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 27, 31-34.
- [4] Hansen TS, Woodley JM and Riisager A. (2009). **Efficient microwave-assisted synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from concentrated aqueous fructose.** Carbohydr Res, 344, 2568-2572.
- [5] Takai O. (2008). **Solution plasma processing (SPP).** Pure and Applied Chemistry, 80, 2003-2011.
- [6] White JS. (2014). **Sucrose, HFCS, and Fructose : History, Manufacture, Composition, Applications, and Production.** White Technical Research, 13-33.
- [7] Melo FCd, Souza RFd, Coutinho PLA and Souza MOd. (2014). **Synthesis of 5-Hydroxymethylfurfural from Dehydration of Fructose And Glucose Using Ionic Liquids.** Journal of the Brazilian Chemical Society, 25, 2378-2384.
- [8] Toftgaard Pedersen A, Ringborg R, Grotkjær T, Pedersen S and Woodley JM. (2015). **Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) by acid catalyzed dehydration of glucose-fructose mixtures.** Chemical Engineering Journal, 273, 455-464.
- [9] Prasertsung I, Damrongsakkul S, Terashima C, Saito N and Takai O. (2012). **Preparation of low molecular weight chitosan using solution plasma system.** Carbohydrate Polymers, 87, 2745-2749.

- [10] Tantiplapol T, Singsawat Y, Narongsil N, Damrongsakkul S, Saito N and Prasertsung I. (2015). **Influences of solution plasma conditions on degradation rate and properties of chitosan.** Innovative Food Science & Emerging Technologies, 32, 116-120.
- [11] ณัฐฐา กล้าณรงค์ และ ศรัณย์ อินสิงห์. (2559). **การย่อยสลายกรดไฮยาลูโรนิกด้วยกระบวนการพลาสมาวัฏภาคของเหลว.** วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต มหาวิทยาลัยนเรศวร, 48-49.
- [12] Zhang J, Li J, Tang Y and Xue G. (2013). **Rapid method for the determination of 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid using a double-wavelength UV spectroscopy.** ScientificWorldJournal, 2013, 506329.
- [13] Su Y, Brown HM, Huang X, Zhou X-d, Amonette JE and Zhang ZC. (2009). **Single-step conversion of cellulose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF), a versatile platform chemical.** Applied Catalysis A: General, 361, 117-122.
- [14] Beckerle K and Okuda J. (2012). **Conversion of glucose and cellobiose into 5-hydroxymethylfurfural (HMF) by rare earth metal salts in N,N'-dimethylacetamide (DMA).** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 356, 158-164.
- [15] Okano T, Qiao K, Bao Q, Tomida D, Hagiwara H and Yokoyama C. (2013). **Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF) in an aqueous acetonitrile biphasic system in the presence of acidic ionic liquids.** Applied Catalysis A: General, 451, 1-5.
- [16] Zhang L, Xi G, Chen Z, Qi Z and Wang X. (2017). **Enhanced formation of 5-HMF from glucose using a highly selective and stable SAPO-34 catalyst.** Chemical Engineering Journal, 307, 877-883.
- [17] Antonetti C. et al. (2017). **Microwave-assisted dehydration of fructose and inulin to HMF catalyzed by niobium and zirconium phosphate catalysts.** Applied Catalysis B: Environmental, 206, 364-377.
- [18] Delbecq F, Wang Y and Len C. (2017). **Various carbohydrate precursors dehydration to 5-HMF in an acidic biphasic system under microwave heating using betaine as a co-catalyst.** Molecular Catalysis, 434, 80-85.

- [19] Feridoun S and Hiroyuki Y. (2007). **Kinetics of the Decomposition of Fructose Catalyzed by Hydrochloric Acid in Subcritical Water: Formation of 5-Hydroxymethylfurfural, Levulinic, and Formic Acids.** *Ind Eng Chem Res*, 46, 7703-7710.
- [20] Shuang Zhang LZ. (2017). **A facile and effective method for preparation of 2,5-furandicarboxylic acid via hydrogen peroxide direct oxidation of 5-hydroxymethylfurfural.** *Chemical Technology*, 19, 11-16.
- [21] Garcés D, Díaz E and Ordóñez S. (2017). **Aqueous Phase Conversion of Hexoses into 5-Hydroxymethylfurfural and Levulinic Acid in the Presence of Hydrochloric Acid: Mechanism and Kinetics.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56, 5221-5230.
- [22] Kang J, Li OL and Saito N. (2013). **Synthesis of structure-controlled carbon nano spheres by solution plasma process.** *Carbon*, 60, 292-298.





ภาคผนวก

1. การสร้างกราฟมาตรฐาน (calibration curve)

กราฟมาตรฐานเป็นการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลาย 5 ไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟูรัล และค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 284 นาโนเมตร ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลาย 5 ไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟูรัล และค่าการดูดกลืนแสงจะมีลักษณะเป็นเส้นตรง โดยการเตรียมกราฟมาตรฐานมีขั้นตอนดังนี้

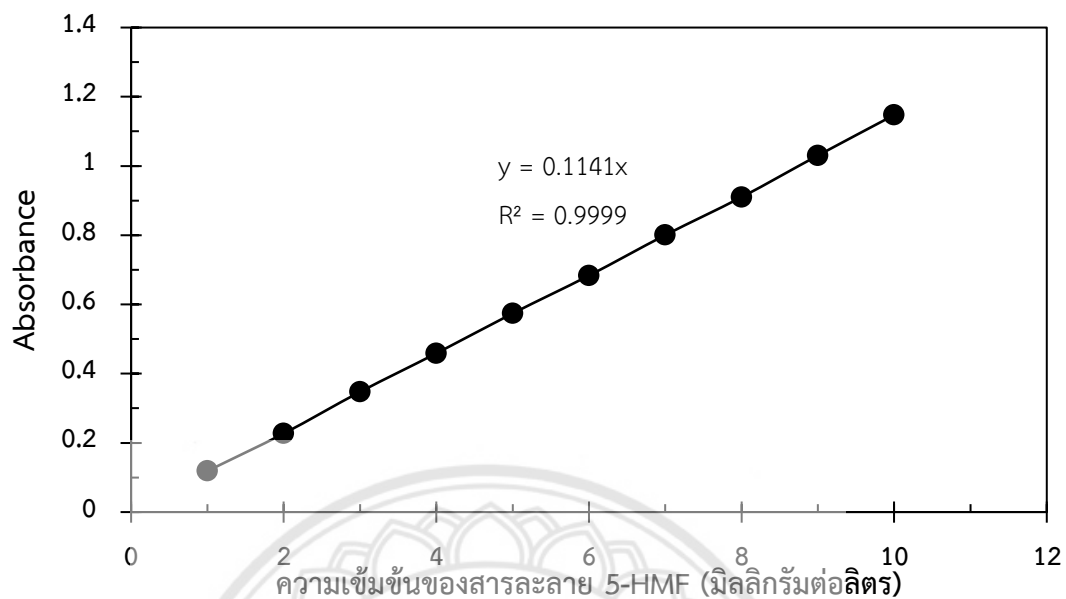
1.1 ทำโดยการเตรียมสารละลายมาตรฐาน (blank) และสารละลาย 5 ไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟูรัลที่ความเข้มข้น 1 2 3 4 5 6 7 8 9 และ 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ

1.2 นำสารละลายที่ได้ไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องวัดการดูดกลืนแสง

1.3 นำค่าที่ได้จากการวัดมาเขียนกราฟและสร้างสมการที่ใช้ในการคำนวณค่าความเข้มข้นของสารละลาย 5 ไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟูรัล โดยค่าการดูดกลืนแสงจะแสดงในตารางที่ ก และรูปที่ ก

ตารางที่ ก ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลาย 5 ไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟูรัล

| ความเข้มข้น (mg/L) | Absorbance | | | เฉลี่ย |
|--------------------|------------|------------|------------|--------|
| | ครั้งที่ 1 | ครั้งที่ 2 | ครั้งที่ 3 | |
| 1 | 0.117 | 0.118 | 0.121 | 0.118 |
| 2 | 0.224 | 0.229 | 0.228 | 0.227 |
| 3 | 0.348 | 0.347 | 0.347 | 0.347 |
| 4 | 0.458 | 0.461 | 0.457 | 0.458 |
| 5 | 0.575 | 0.571 | 0.576 | 0.574 |
| 6 | 0.682 | 0.681 | 0.687 | 0.683 |
| 7 | 0.798 | 0.801 | 0.802 | 0.800 |
| 8 | 0.907 | 0.912 | 0.911 | 0.910 |
| 9 | 1.027 | 1.033 | 1.031 | 1.030 |
| 10 | 1.149 | 1.145 | 1.148 | 1.147 |



รูปที่ ก.1 กราฟมาตรฐานของสารละลาย 5-HMF

2. ตัวอย่างการคำนวณ 5-HMF

ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลาย 5-HMF (มิลลิกรัมต่อลิตร) ต่อค่าดูดกลืนแสง absorbance ซึ่งสามารถนำมาเขียนได้ดังสมการ

$$y = x(0.1141)$$

เมื่อจัดรูปสมการใหม่

$$x = y / 0.1141$$

เมื่อ

y คือ Absorbance

x คือ ความเข้มข้นของสารละลาย 5-HMF

ยกตัวอย่างเช่น ในสถานะที่ความเข้มข้นสารละลายฟรุกโทสเริ่มต้นร้อยละ 1 โดยน้ำหนักต่อ ปริมาตร ตัวทำละลายกรดไฮโดรคลอริก 0.03 โมลาร์ ซีวอเล็กโทรตชนิดทั้งสแตน ความถี่เครื่องกำเนิด พลาสมา 22.5 กิโลเฮิร์ตซ์ ที่เวลา 180 นาที วัดค่าดูดกลืนแสง (Absorbance) ออกมาได้ 3 ค่า ได้แก่ 0.626 0.626 0.63

นำทั้ง 3 ค่ามาหาค่าเฉลี่ย

$$\text{Average} = (0.626 + 0.626 + 0.63) / 3$$

$$\text{Average} = 0.6273$$

เมื่อนำไปแทนในสมการจะได้ค่าความเข้มข้นของ 5-HMF

$$x = 0.6273 / 0.1141$$

$$x = 5.502$$

ในขั้นตอนก่อนวัดค่าดูดกลืนแสงได้ทำการเจือจาง 50 เท่า เนื่องจากสารตัวอย่างจากการทดลองมี ความเข้มข้นสูงเกินไปที่จะวัดด้วยเครื่อง UV-Vis ได้ เมื่อแปลงค่ากลับจะได้ว่า

$$x = 5.502 \times 50$$

$$x = 275.146$$

แสดงว่ามีปริมาณ 5-HMF ในสารละลาย 275.146 มิลลิกรัมต่อน้ำ 1000 มิลลิลิตร

3.การคิดพลังงานเฉลี่ยต่อวินาที (Average energy per second, J)

การคิดพลังงานต่อพัลส์คำนวณได้จากสูตร

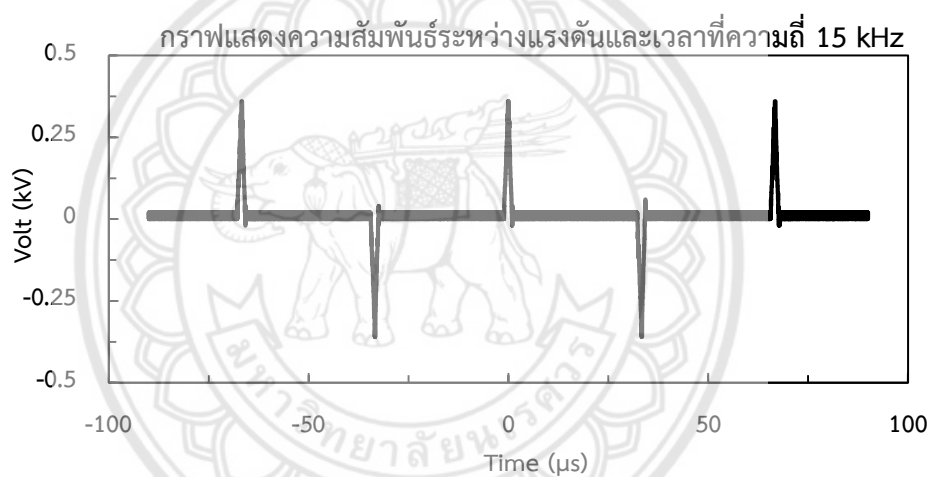
$$E = \int_0^t V dt$$

เมื่อ E คือ พลังงานต่อพัลส์ (จูล)

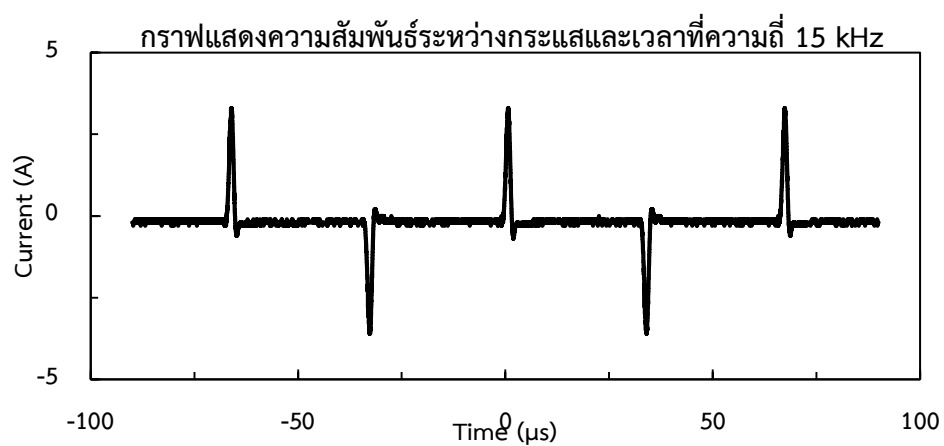
t คือ เวลา (วินาที)

V คือ ความต่างศักย์ (โวลต์)

I คือ กระแสไฟฟ้า (แอมแปร์)



รูปที่ ก.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างแรงดันและเวลาที่ความถี่ 15 kHz



รูปที่ ก.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและเวลาที่ความถี่ 15 kHz

จากรูปที่ ก.2 และ ก.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความถี่ที่ 15 กิโลเฮิร์ตซ์กับกระแสและแรงดัน แสดงให้เห็นว่ามีความกว้างพัลส์ 1.96×10^{-6} วินาที แรงดัน 360 โวลต์ กระแส 3.3 แอมแปร์ สามารถคำนวณพลังงานต่อพัลส์ได้ดังนี้

$$E = \int_0^{1.96 \times 10^{-6}} (360)(3.3) dt$$

$$E = 2328.48 \times 10^{-6} \text{ จูล}$$

การคิดพลังงานเฉลี่ยต่อวินาทีคำนวณได้จากสูตร

$$E_{avg} = E \cdot f$$

เมื่อ E_{avg} คือ พลังงานเฉลี่ยต่อวินาที (จูล)
 E คือ พลังงานต่อพัลส์ (จูล)
 f คือ ความถี่ของเครื่องกำเนิดพลาสมา (กิโลเฮิร์ตซ์)

สามารถคำนวณได้ดังนี้

$$E_{avg} = (2328.48 \times 10^{-6}) (15 \times 10^3)$$

$$E_{avg} = 34.9272 \text{ จูล}$$

ได้พลังงานเฉลี่ยต่อวินาทีเท่ากับ 34.9272 จูล