



KKU SCIENCE JOURNAL

Journal Home Page : <https://ph01.tci-thaijo.org/index.php/KKUSciJ>

Published by the Faculty of Science, Khon Kaen University, Thailand



การสังเคราะห์ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรัลจากน้ำตาลกลูโคสโดยใช้อนุภาคซิลิกาที่มี รูพรุนแบบเดนไดรต์ที่ติดหมู่ฟังก์ชันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from Glucose using Dendritic Mesoporous Silica Catalyst

กานต์ จันทมงคล¹ และ สิทธิพงษ์ อำนวยพานิชย์^{1*}Karn Jantamongkol¹ and Sittipong Amnuaypanich^{1*}¹สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น จังหวัดขอนแก่น 40002¹Department of Chemistry, Faculty of Science, Khon Kaen University, Khon Kaen, 40002, Thailand

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นการพัฒนาอนุภาคซิลิกาที่มีรูพรุนแบบเดนไดรต์ (DMSNs) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรัล (5-HMF) จากน้ำตาลกลูโคส โดยศึกษาการปรับแต่งพื้นผิวของ DMSNs ด้วยการกักร่อนด้วยกรดไฮโดรคลอริก ตรึงด้วยกรดฟอสฟอริก (PTA) และการใส่โครเมียม (III) คลอไรด์เฮกซะไฮเดรต ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) เพื่อเพิ่มค่าความเป็นกรดและปรับปรุงการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา การทดลองจะดำเนินการภายใต้ระบบไฮโดรเทอร์มอล โดยมีศึกษาการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 140°C 160°C และ 180°C ซึ่งเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น พบการเพิ่มขึ้นของผลิตภัณฑ์ข้างเคียง เช่น กรดฟอร์มิก (FA) และกรดเลวูลินิก (LA) ทำให้ประสิทธิภาพของการเกิดปฏิกิริยาลดลง นอกจากนี้การใช้ $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เป็นตัวร่วมเร่งปฏิกิริยาพบว่าการปรับอัตราส่วน Glucose: Cr^{3+} 1:0.1 ที่ 160°C ให้ค่าร้อยละผลได้ของ 5-HMF สูงสุดร้อยละ 13.1 ผลการทดลองชี้ให้เห็นว่าการปรับแต่งพื้นผิวของ DMSNs และการควบคุมเงื่อนไขของปฏิกิริยามีบทบาทสำคัญต่อประสิทธิภาพการสังเคราะห์ 5-HMF จากน้ำตาลกลูโคส การศึกษาเพิ่มเติมสามารถมุ่งเน้นไปที่การออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อลดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงและเพิ่มร้อยละการเกิดปฏิกิริยาเพื่อให้กระบวนการสังเคราะห์มีประสิทธิภาพมากขึ้น

ABSTRACT

This research focuses on the development of dendritic mesoporous silica nanoparticles (DMSNs) as catalysts to enhance the efficiency of 5-HMF synthesis from glucose. The study investigates surface modification of DMSNs through hydrochloric acid treatment and its combination with chromium (III) chloride hexahydrate ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and phosphotungstic acid (PTA) grafting is also performed to increase acidity and improve catalytic performance. The experiments were conducted under a hydrothermal system, controlling temperatures of 140°C, 160°C and 180°C. The results indicated that increasing the temperature led to a rise inside products such as Formic Acid (FA) and Levulinic Acid (LA), which reduced reaction efficiency. Additionally, using $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as a co-catalyst and adjusting the Glucose: Cr^{3+} ratio of 1:0.1 at 160°C yielded

*Corresponding Author, E-mail: asitti@kku.ac.th

Received date: 11 April 2025 | Revised date: 28 May 2025 | Accepted date: 29 May 2025

doi: 10.14456/kkuscij.2025.16

the highest percentage of 5-HMF at 13.1%. The findings emphasize that surface modification of DMSNs and precise reaction condition control play crucial roles in optimizing 5-HMF synthesis. Further studies could focus on catalyst design to minimize side product formation and enhance reaction selectivity, ensuring a more stable and sustainable synthesis process.

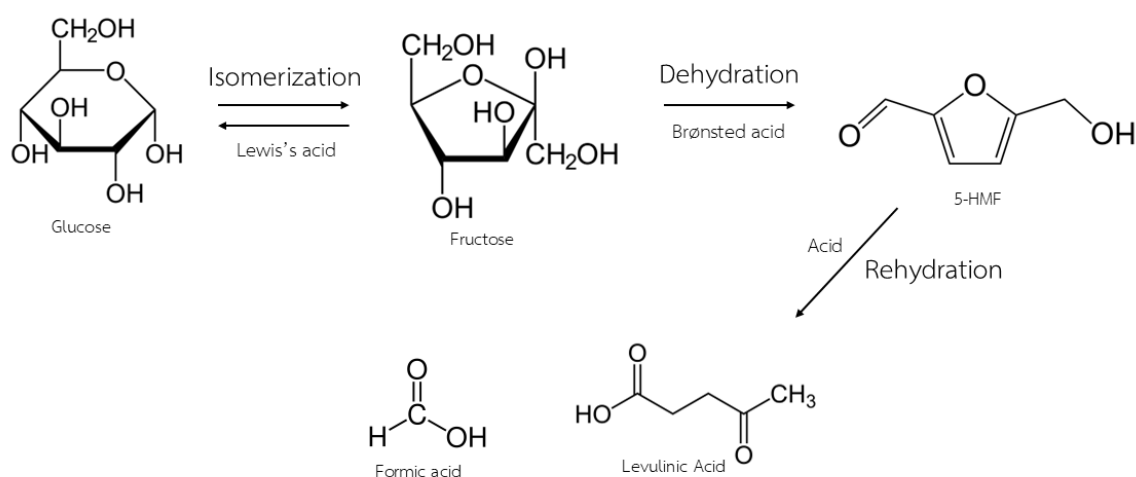
คำสำคัญ: อนุภาคซิลิกาที่มีรูพรุนแบบเดนไดรติก 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรัล ตัวเร่งปฏิกิริยา กรดฟอสโฟทังสติก กลูโคส

Keywords: Dendritic Mesoporous Silica Nanoparticles, 5-hydroxymethylfurfural, Catalyst, Phosphotungstic Acid, Glucose

บทนำ

อนุภาคซิลิกาที่มีรูพรุนแบบเดนไดรติก (DMSNs) เป็นวัสดุที่มีโครงสร้างเป็นทรงกลมขนาดเล็กและมีรูพรุนเดนไดรติก ซึ่งช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวและการเข้าถึงตำแหน่งเร่งปฏิกิริยา ทำให้มีประสิทธิภาพสูงในการเร่งปฏิกิริยาเคมี (Akinjokun *et al.*, 2016; Jiao *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2021) โดยเฉพาะในกระบวนการสังเคราะห์สารประกอบทางชีวเคมีที่มีมูลค่าสูง เช่น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรัล (5-HMF) ซึ่งเป็นสารตั้งต้นที่สำคัญสำหรับการผลิตสารเคมีชีวภาพ (Chareonlimkun *et al.*, 2010) วัสดุ DMSNs สามารถปรับแต่งพื้นผิวเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาได้โดยอาศัยกระบวนการตรึง (grafting) หรือการชุบ (impregnation) เพื่อติดตั้งตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น โคโรเมียม (III) คลอไรด์เฮกซะไฮเดรต ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) และ กรดฟอสโฟทังสติก (PTA) (Naowanon *et al.*, 2018; Tosi *et al.*, 2019)

ในการสังเคราะห์ 5-HMF จากน้ำตาลกลูโคส ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีบทบาทสำคัญในกระบวนการเปลี่ยนน้ำตาลผ่านกระบวนการไอโซเมอไรเซชัน (isomerization) และปฏิกิริยาคายน้ำ (dehydration reaction) โดยตัวเร่งกรดแบบลิวอิส จะช่วยเร่งกระบวนการไอโซเมอไรเซชันการเปลี่ยนกลูโคสเป็นฟรุกโตส และตัวเร่งกรดแบบบรอนสเตดช่วยเร่งปฏิกิริยา คายน้ำเพื่อผลิต 5-HMF ดังแสดงในรูปที่ 1 ประสิทธิภาพของปฏิกิริยานี้ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ เวลาทำปฏิกิริยา และประเภทของ ตัวเร่ง ซึ่งต้องปรับเงื่อนไขให้เหมาะสมเพื่อเพิ่มผลผลิต และลดการเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงจากปฏิกิริยาคายน้ำกลับ (Rehydration) เช่น กรดเลวูลินิกและกรดฟอร์มิก (Jiménez-Morales *et al.*, 2015; Liu *et al.*, 2022; Rosatella *et al.*, 2011)



รูปที่ 1 การเกิดปฏิกิริยาที่ในการสังเคราะห์ 5-HMF จากน้ำตาลกลูโคส

ในปี 2016 Chen และคณะ ได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ porous coordination polymers (PCP) โดยมีการปรับปรุงคุณสมบัติด้วยกรดซัลฟูริกและกรดฟอสโฟทังสติก (PTA) และเติมไอออนโครเมียม (Cr^{3+}) ลงบนพื้นผิว เพื่อใช้ในการสังเคราะห์ 5-HMF จากน้ำตาลกลูโคสโดยใช้ระบบสองเฟสที่ประกอบด้วยน้ำและเตตระไฮโดรฟูราน (THF) การทดลองดำเนินการที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าร้อยละค่าการแปลงผันของกลูโคสสูงถึงร้อยละ 100 และร้อยละผลได้ของ 5-HMF อยู่ที่ร้อยละ 80.7 เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยานี้เป็นตัวเร่งที่มีคุณสมบัติแบบสองหน้าที่ โดยมีหมู่ซัลฟูริกที่ทำหน้าที่เป็นกรดบรอนสเตดและ Cr^{3+} ที่มีคุณสมบัติเป็นกรดลิวอิส ซึ่งส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาได้อย่างมีประสิทธิภาพ

และในปี 2023 Khoonsap และคณะ ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ 5-HMF จากน้ำตาลฟรุคโตส โดยใช้ DMSNs ที่ทำการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการกักตรอนด้วยกรดไฮโดรคลอริก เป็นเวลา 0 12 และ 48 ชั่วโมง ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าร้อยละค่าการแปลงผันที่มากที่สุดสูงถึงร้อยละ 91.2 และร้อยละผลได้ของ 5-HMF สูงสุดที่ร้อยละ 89.1 เป็นผลจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่กักตรอนด้วยกรดไฮโดรคลอริกเป็นเวลา 48 ชั่วโมง ทำให้มีกรดบรอนสเตดที่มากขึ้นและมีพื้นที่ผิวการทำปฏิกิริยาที่สูงขึ้นด้วยเช่นกัน

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา DMSNs โดยเน้นกระบวนการปรับปรุงพื้นผิวเพื่อเพิ่มความเป็นกรดด้วยการตรึง PTA และศึกษาบทบาทของ $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ในการเร่งปฏิกิริยาสังเคราะห์ 5-HMF การศึกษานี้มีเป้าหมายเพื่อปรับปรุงเงื่อนไขของปฏิกิริยาให้สามารถสังเคราะห์ 5-HMF ได้อย่างมีประสิทธิภาพ ลดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่ไม่ต้องการ และสร้างแนวทางสำหรับการผลิตสารเคมีที่ยั่งยืน

วิธีการดำเนินการวิจัย

สารเคมี

ไตรเอทานอลามีน TEA ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$ 99%) เซทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ CTAB ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ 98%) โซเดียมซาลิไซเลต NaSal ($\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_3$ 99%) และดี(+)-กลูโคสแอนไฮดรัส ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) จากบริษัท KemAus/Australia เตตระออร์โธซิลิเกต TEOS ($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$ 98%) เบนโซฟีโนน (BP) และ โพลีเอทิลีนเอมีน (PEI) จากบริษัท Sigma-Aldrich กรดไฮโดรคลอริก (HCl 37%) เมทานอล (CH_3OH 99.5%) จากบริษัท RCL Labscan โครเมียม (III) คลอไรด์เฮกซะไฮเดรต ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) จากบริษัท Ajax Finechem กรดฟอสโฟทังสติก (PTA) จากบริษัท Himedia ฟิรีดิน (99.9%) จากบริษัท Supelco

กระบวนการสังเคราะห์ DMSNs

เริ่มจากการละลาย CTAB ($0.389 \times \text{g}$) NaSal ($0.168 \times \text{g}$) และ TEA ($0.272 \times \text{g}$) ในน้ำบริสุทธิ์ 25 mL และกวนที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 15 นาที จากนั้นเติม TEOS (4 g) อย่างช้า ๆ และกวนต่อเนื่องเป็นเวลา 10 ชั่วโมง นำไปกรองด้วยเครื่องกรองสุญญากาศและอบแห้งที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำตะกอนที่ได้มากระจายในเมทานอล 40 mL และเติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 37% ปริมาตร 3 mL ทำการรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง แล้วนำมาล้างด้วยน้ำและเมทานอล กรองและอบแห้งที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำตะกอนไปเผาที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง และนำไปเผาซ้ำอีกครั้งที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศของก๊าซอาร์กอนเพื่อกำจัดหมู่ไฮดรอกซิล ($-\text{OH}$) และปรับสภาพพื้นผิวโดยนำอนุภาค DMSNs มากักตรอนด้วยกรดไฮโดรคลอริก 5% เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ล้างด้วยน้ำบริสุทธิ์จนค่ากรด-เบสเป็นกลาง และอบแห้งที่ 60°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยา DMSNs3h ที่สมบูรณ์

การปรับปรุงพื้นผิว DMSNs3h ด้วยกรดฟอสโฟทังสติก (PTA)

ทำการปรับปรุงพื้นผิว DMSNs3h ด้วยเบนโซฟีนโนน (BP) โดยใช้ BP 0.5 g ละลายในอะซิโตน 10 mL จากนั้นทำการเติม DMSNs 0.5 g ลงในสารละลาย แล้วนำสารผสมที่ได้ไปฉายรังสี UV พร้อมกวนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 15 นาที จากนั้นจึงนำไปกรองและล้างด้วยเอทานอลและน้ำบริสุทธิ์ อบแห้งที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ได้ DMSNs-BP ถัดมาทำการปรับปรุงพื้นผิวด้วย PEI ด้วยการละลาย PEI 0.5 g ในอะซิโตน จากนั้นทำการเติม DMSNs-BP 0.5 g ลงในสารละลาย แล้วนำสารผสมที่ได้ไปฉายรังสี UV พร้อมกวนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 15 นาที จากนั้นจึงนำไปกรองและล้างด้วยเอทานอลและน้ำบริสุทธิ์ อบแห้งที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ได้ DMSNs-PEI สุดท้ายทำการตรึง PTA บน DMSNs-PEI โดยการละลาย PTA 0.2 g ในเมทานอล และเติม DMSNs-PEI 0.2 g ลงในสารละลาย ทำการกวนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นจึงนำไปกรองและล้างด้วยเอทานอลและน้ำบริสุทธิ์ อบแห้งที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ได้ PTA@DMSNs

การวิเคราะห์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา DMSNs3h และ PTA@DMSNs

วิเคราะห์หาขนาดและรูปร่างของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเทคนิค Scanning electron microscopy (SEM) ยี่ห้อ Thermo Fisher Scientific โมเดล Quattro-S E-SEM และ Transmission electron microscopy (TEM) ยี่ห้อ Thermo Scientific โมเดล Talos F200XG2 และทำการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของอนุภาค PTA@DMSNs โดยใช้เทคนิค Energy-dispersive X-ray (EDX) ผ่านรูปจาก SEM

ศึกษาหมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโดย Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) ยี่ห้อ Bruker PT-IR spectrometer (Tensor27) ที่ช่วงเลขคลื่น 600 - 4000 cm^{-1}

การสลายตัวทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถศึกษาได้โดยใช้เทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA) วัดโดยเครื่อง Hitachi STA7200 โดยศึกษาช่วงอุณหภูมิ 25 - 700°C ภายใต้บรรยากาศปกติ (อากาศ)

ขนาดรูพรุนและพื้นที่ผิวจำเพาะวิเคราะห์ด้วยเทคนิค N_2 Adsorption-desorption ยี่ห้อ BELSORP miniX วัดตัวอย่างที่อุณหภูมิ 77 K ทำการ degassed ที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

วัดค่าความเป็นกรดบรอนสเตด-กรดลิวอิส (Brønsted acidity and Lewis's acidity) ด้วยเทคนิค Pyridine-adsorbed Fourier transform infrared spectroscopy (py-FTIR) โดยนำตัวอย่างไปดูดซับพิริดีนในเตาซีเคเตอร์ที่อุณหภูมิ 30°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นนำไปอัดเม็ดโดยผสมกับโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) แล้วนำไปวัดด้วยเทคนิค FTIR ช่วงคลื่น 500 - 2000 cm^{-1}

การสังเคราะห์ 5-HMF จากน้ำตาลกลูโคสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา DMSNs3h ร่วมกับ $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา PTA@DMSNs

เตรียมสารละลายน้ำตาลกลูโคสเข้มข้น 2,000 mg/L เติมน้ำตาลปริมาตร 5 mL ในออตoclave ชั่งน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา DMSNs3h 100 mg ใส่ในออตoclave (autoclave) และเตรียมสารละลาย $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 2,920 1,460 และ 292 mg/L ปริมาตร 5 mL ใส่ในออตoclave ที่แตกต่างกัน ทำการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาภายใต้สภาวะแบบไฮโดร-เทอมอล (Hydrothermal reaction) โดยใส่ปฏิกรณ์ในตูบที่สภาวะอุณหภูมิแตกต่างกัน ได้แก่ 140°C 160°C และ 180°C เวลาทำปฏิกิริยาที่ 5 ชั่วโมง ภายหลังปฏิกิริยา ทำการกรองสารละลายจากปฏิกิริยาด้วย syringe filter ขนาด 0.22 μm แล้วนำไปทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโครมาโตกราฟีของเหลว (HPLC) ยี่ห้อ Agilent ใช้คอลัมน์ Hi-plex H เฟสเคลื่อนที่ที่ใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 5 mM อัตราการไหล 0.55 mL/min อุณหภูมิคอลัมน์เท่ากับ 60°C และอุณหภูมิดีเทคเตอร์เท่ากับ 50°C

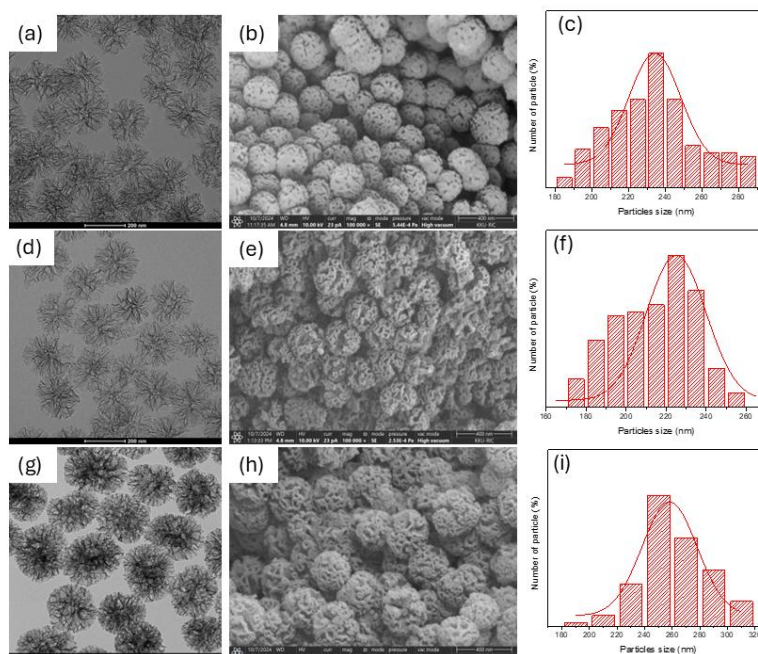
ทดลองเช่นเดียวกันกับตัวเร่งปฏิกิริยา PTA@DMSNs โดยไม่เติมสารละลาย $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ให้แทนที่ด้วยการเติมน้ำบริสุทธิ์ 5 mL ในออตoclave ดังนั้นจึงเป็นการศึกษาผลของอุณหภูมิที่ 140°C 160°C และ 180°C ในการทำปฏิกิริยา

ภายหลังการวิเคราะห์ด้วย HPLC ข้อมูลที่ได้นำไปคำนวณตัวแปรสำคัญที่ใช้ในการพิจารณาประสิทธิภาพของการสังเคราะห์ โดยอ้างอิงจากงานวิจัยของ Khoonsup และคณะ ในปี 2023 และทำการปรับปรุงสมการบางส่วนให้ดีขึ้น ซึ่งได้แก่

- 1) ร้อยละค่าการแปลงผัน (% conversion) = $\frac{\text{โมลของน้ำตาลเริ่มต้น} - \text{โมลของน้ำตาลที่เหลือจากปฏิกิริยา}}{\text{โมลของน้ำตาลเริ่มต้น}} \times 100$
- 2) ร้อยละผลได้ (% yield) = $\frac{\text{โมลของ 5-HMF ที่ได้}}{\text{โมลของน้ำตาลเริ่มต้น}} \times 100$
- 3) ร้อยละการเกิดปฏิกิริยา (% selectivity) = $\frac{\text{ร้อยละผลได้}}{\text{ร้อยละค่าการแปลงผัน}} \times 100$
- 4) ค่าคาร์บอนบาลานส์ (%C balance) = $\frac{6 \times \text{โมลของ 5-HMF} + 5 \times \text{โมลของ LA} + 1 \times \text{โมลของ FA}}{6 \times (\text{โมลของน้ำตาลเริ่มต้น} - \text{โมลของน้ำตาลที่เหลือจากปฏิกิริยา})} \times 100$

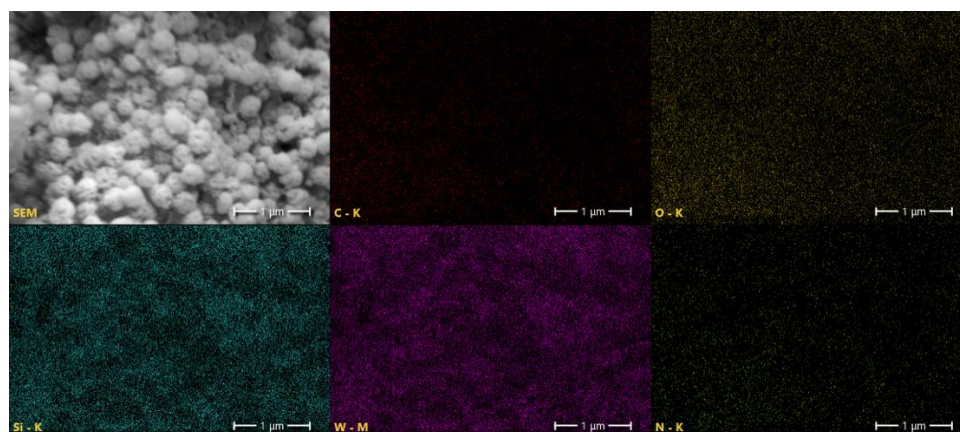
ผลการวิจัยและวิจารณ์ผล

ขนาดและรูปร่างของอนุภาคตัวเร่ง แสดงในรูปที่ 2a และ 2b ตามลำดับ พบว่า DMSNs ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 180 - 290 nm ภาพ SEM แสดงให้เห็นอนุภาค DMSNs ที่มีลักษณะทรงกลมและมีผิวขรุขระคล้ายดอกไม้ และภาพ TEM แสดงให้เห็นช่องว่างภายในอนุภาคที่มีลักษณะโครงสร้างแบบเดนไดรติก รูปที่ 2c แสดงการกระจายตัวของขนาดอนุภาค พบว่าขนาดเฉลี่ยของอนุภาค DMSNs อยู่ที่ 234.32 nm ภายหลังจากกักถ้อนอนุภาค DMSNs ด้วยกรดไฮโดรคลอริก 5% เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ผลแสดงดังรูปที่ 2d และ 2e แสดงให้เป็นรูปร่างที่เปลี่ยนไปของอนุภาค DMSNs3h ที่มีรูพรุนที่กว้างมากขึ้น และรูปที่ 2f แสดงการกระจายตัวของอนุภาค DMSNs ที่ลดลงเฉลี่ยเป็น 225.04 nm หลังจากตรึง PTA บน DMSNs3h แสดงในรูปที่ 2g และ 2h พบว่าอนุภาค DMSNs มีความหนาเพิ่มขึ้น สืบเนื่องจากความเข้มของอนุภาคเนื่องจากมี PEI และ PTA ส่งผลให้ขนาดอนุภาคโดยรวมใหญ่ขึ้นดังที่แสดงในรูปที่ 2i โดยมีขนาดอนุภาค PTA@DMSNs เฉลี่ยอยู่ที่ 257.9 nm



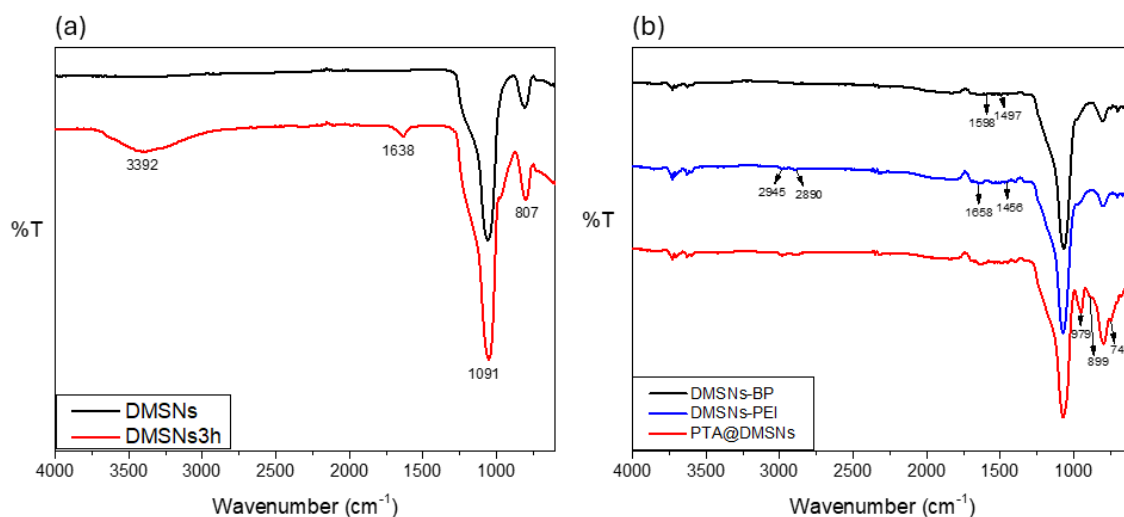
รูปที่ 2 ภาพถ่าย TEM (a d g) SEM (b e h) และการกระจายตัวของขนาดอนุภาค (c f i) ของ DMSNs ก่อน - หลังกักถ้อนด้วยกรดไฮโดรคลอริก และ PTA@DMSNs

องค์ประกอบธาตุของอนุภาค PTA@DMSNs แสดงในรูปที่ 3 แสดงให้เห็นธาตุไนโตรเจนที่มาจากการติด PEI และยังแสดงธาตุทั้งสแตนท์ที่เป็นองค์ประกอบหลักของ PTA บนพื้นผิวของ PTA@DMSNs ซึ่งมีการกระจายตัวอยู่ทั่วไปบนอนุภาค

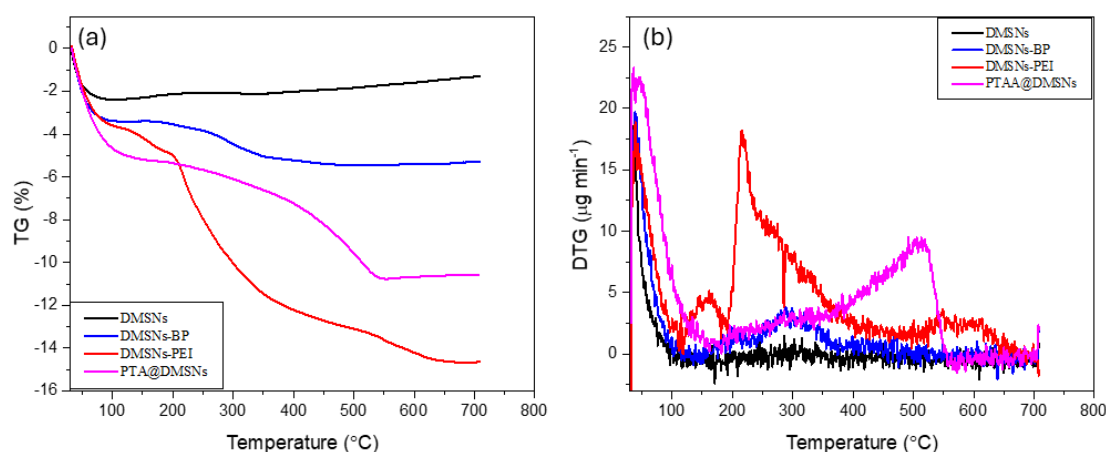


รูปที่ 3 องค์ประกอบธาตุจากเทคนิค EDX ของ PTA@DMSNs

สเปกตรัม FT-IR ของ DMSNs แสดงในรูปที่ 4a โดยพบพิกของซิลิกาที่หมายเลขคลื่น 1091 cm^{-1} และ 807 cm^{-1} ซึ่งบ่งชี้ถึงการสั่นแบบยืดตัวที่ไม่สมมาตรและสมมาตรของพันธะ Si-O-Si (กลุ่มซิลอกเซน) ตามลำดับ หลังจากทีอนุภาค DMSNs ได้รับการปรับแต่งพื้นผิวด้วยกรดไฮโดรคลอริก 5% เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่ามีพิกของหมู่ไฮดรอกซิล ปรากฏที่หมายเลขคลื่น 1638 cm^{-1} และ 3392 cm^{-1} และจากรูปที่ 4b หลังจากติด BP แสดงพิกที่ 1497 cm^{-1} และ 1598 cm^{-1} เป็นพิกการสั่นของพันธะ C=C ของวงอะโรมาติก ต่อมาหลังจากการติด PEI แสดงพิกที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1456 cm^{-1} แสดงถึงการสั่นแบบงอของพันธะ N-H และที่ 1658 cm^{-1} คือการสั่นแบบกรไกรของ $-\text{CH}_2$ นอกจากนี้ยังพบพิกที่ 2890 cm^{-1} และ 2945 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงการสั่นแบบสมมาตรและไม่สมมาตรของ $-\text{CH}_2$ บนสายพอลิเมอร์ตามลำดับ ภายหลังจากการตรึง PTA บน DMSNs พบพิกที่ตำแหน่ง 979 cm^{-1} บ่งบอกถึงการสั่นแบบยืดของพันธะ W=O และพิกที่ตำแหน่ง 899 cm^{-1} และ 742 cm^{-1} แสดงถึงการสั่นแบบยืดของพันธะ W-O-W โดยตำแหน่งพิกและการสั่นอ้างอิงมาจากการวิจัยของ Chen *et al.* (2016) และ Arif *et al.* (2022)



รูปที่ 4 สเปกตรัม FT-IR ของ DMSNs ก่อน - หลังกักร่อนด้วยกรดไฮโดรคลอริก (a) และของ DMSNs ที่ถูกตรึง PTA (b)



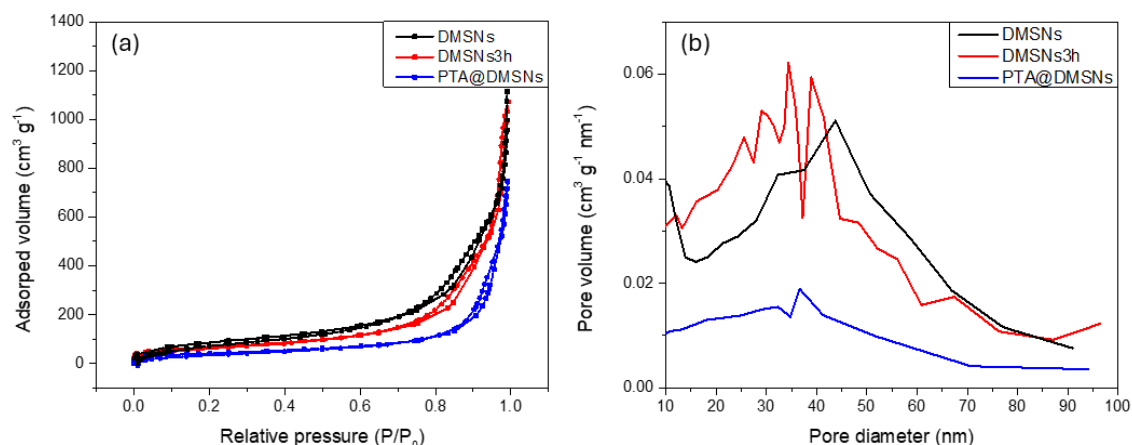
รูปที่ 5 การสลายตัวเชิงความร้อน (TG) (a) และการเปลี่ยนแปลงของการสลายตัวเชิงความร้อน (DTG) (b) ของ DMSNs DMSNs-BP DMSNs-PEI และ PTA@DMSNs ภายใต้บรรยากาศปกติ

การสลายตัวเชิงความร้อนของอนุภาคตัวเร่งได้ศึกษาไว้ในรูปที่ 5 โดยการลดลงของน้ำหนักที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100°C เกิดจากการสลายตัวของน้ำและตัวทำละลายที่คงเหลือในตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งพบในทุกตัวเร่ง ในตัวอย่าง DMSNs-BP พบว่าการลดลงของน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 250 - 400°C คิดเป็น 2.5 wt.% ซึ่งเป็นผลมาจากการสลายตัวของ BP บนอนุภาค ส่วนในอนุภาค DMSNs-PEI พบว่าการลดลงของน้ำหนักจากการสลายตัวของน้ำในสายโซ่พอลิเมอร์ในช่วงอุณหภูมิ 100 - 200°C และในช่วงอุณหภูมิ 200 - 500°C พบว่าการสลายตัวที่เกิดจากการแตกตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ โดยที่อุณหภูมิสูงกว่า 500°C จะมีการสลายตัวและออกซิเดชันเพิ่มเติมของ PEI คิดเป็นทั้งหมด 9.5 wt.% สำหรับตัวอย่าง PTA@DMSNs จะเห็นว่ามีการสลายตัวที่เปลี่ยนไป เนื่องจาก PTA มีความคงตัวทางความร้อนสูง ทำให้การสลายตัวของ BP และ PEI เกิดได้ยากขึ้น ในช่วงอุณหภูมิ 200 - 500°C การลดน้ำหนักที่สังเกตได้เกิดจากการสลายตัวของ BP และ PEI คิดเป็น 4.2 wt.%

การวัดขนาดรูพรุนและพื้นที่ผิวของตัวเร่ง ใช้เทคนิค N_2 Adsorption-desorption โดยไอโซเทอมแสดงในรูปที่ 6a พบว่าไอโซเทอมของตัวอย่างมีลักษณะคล้ายกันซึ่งเป็นลักษณะของไอโซเทอม type IV บ่งบอกถึงวัสดุที่มีรูพรุนระดับเมโซในช่วง 2-50 nm จากไอโซเทอมสามารถนำมาคำนวณหาการกระจายของขนาดรูพรุน ดังรูปที่ 6b และข้อมูลโครงสร้างรูพรุนสรุปในตารางที่ 1 พบว่าเมื่อทำการกั้ดกร่อน DMSNs ด้วยกรดไฮโดรคลอริก 5% เป็นเวลา 3 ชั่วโมง มีพื้นที่ผิวจำเพาะ (S_{bet}) เพิ่มขึ้นจาก 418.8 m^2/g เป็น 477.1 m^2/g ในขณะที่ปริมาตรรูพรุน (V_p) เพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก 2.48 cm^3/g เป็น 2.56 cm^3/g และขนาดรูพรุน (D_p) มีการขยายจาก 25.5 nm เป็น 26.6 nm ภายหลังการตรึง PTA บน DMSNs3h พบว่า S_{bet} และ V_p ลดลงเป็น 146.4 m^2/g และ 0.84 cm^3/g ตามลำดับ เนื่องจากการอุดตันของรูพรุนเนื่องจากสายพอลิเมอร์ PEI และ PTA

ตารางที่ 1 แสดงพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุนของ DMSNs ก่อนและหลังกั้ดกร่อนด้วยกรดไฮโดรคลอริก

catalysts	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p (nm)
DMSNs	418.8	2.48	25.5
DMSNs3h	477.1	2.56	26.6
PTA@DMSNs	146.4	0.84	27.2



รูปที่ 6 แสดง N₂ adsorption-desorption isotherms (a) และการกระจายตัวของขนาดรูพรุน (b) ของ DMSNs DMSNs3h และ PTA@DMSNs

จากรูปที่ 7 แสดงให้เห็นการดูดซับฟิรินของกรดบรอนสเตดและกรดลิวอิสด้วยเทคนิค py-FTIR โดยกรดบรอนสเตดดูดซับที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1544 cm⁻¹ และกรดลิวอิสที่เลขคลื่น 1462 cm⁻¹ โดยตัวเร่ง PTA@DMSNs สามารถหาค่าความเป็นกรดบรอนสเตดและลิวอิสได้ 1.4151 μmol/g และ 0.8606 μmol/g ตามลำดับ ซึ่งเพิ่มขึ้นจากตัวที่ยังไม่ได้ทำการตรึง PTA เป็นอย่างมาก ดังตารางที่ 2 การหาค่าความเป็นกรดสามารถคำนวณจากสมการ 5 และ 6 โดยอ้างอิงสมการจากงานวิจัยของ Li *et al.* (2017) ดังต่อไปนี้

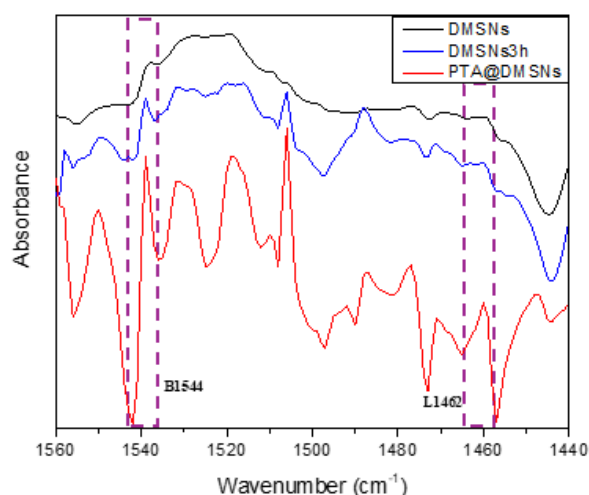
$$5) C_L = \left(\frac{\pi}{IMEC_L} \right) \times \left(\frac{r^2}{w} \right) \times A_{1462}$$

$$6) C_B = \left(\frac{\pi}{IMEC_B} \right) \times \left(\frac{r^2}{w} \right) \times A_{1544}$$

เมื่อ	C _L และ C _B	คือ ค่าความเข้มข้นของกรดลิวอิสและกรดบรอนสเตด (μmol/g)
	A ₁₄₆₂	คือ พื้นที่ใต้กราฟของกรดลิวอิสที่เลขคลื่น 1462 cm ⁻¹
	A ₁₅₄₄	คือ พื้นที่ใต้กราฟของกรดบรอนสเตดที่เลขคลื่น 1544 cm ⁻¹
	r	คือ รัศมีตัวอย่าง (cm)
	w	คือ น้ำหนักตัวอย่าง (mg)
	IMEC _L	คือ Molar extinction coefficients ของกรดลิวอิส เท่ากับ 2.22
	IMEC _B	คือ Molar extinction coefficients ของกรดบรอนสเตด เท่ากับ 1.67

ตารางที่ 2 แสดงค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

catalysts	Brønsted acidity (μmol/g)	Lewis's acidity (μmol/g)
DMSNs3h	0.2404	0.1793
PTA@DMSNs3H	1.4151	0.8606



รูปที่ 7 สเปกตรัม py-FTIR ของตัวเร่งปฏิกิริยา DMSNs3h และ PTA@DMSNs

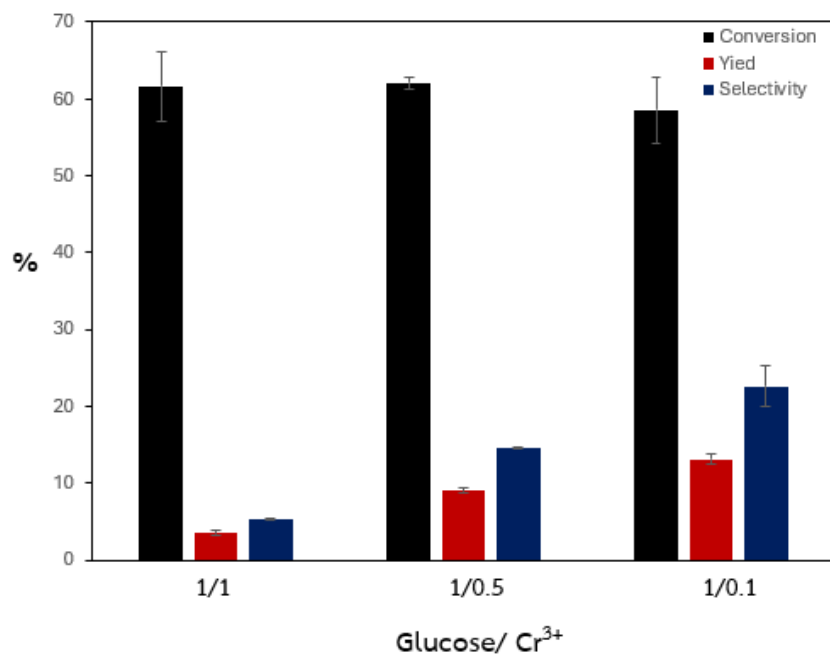
เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา DMSNs3h และ PTA@DMSNs ความเป็นกรดที่ต่างกันมาก ดังนั้นในการสังเคราะห์ 5-HMF จากน้ำตาลกลูโคส เราจะทำกรเติมกรดลิวอิส คือ Cr^{3+} เข้าไปร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา DMSNs3h เทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา PTA@DMSNs เพื่อศึกษาผลของกรดบรอนสเตดและกรดลิวอิสต่อการเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ 5-HMF จากน้ำตาลกลูโคสนี้

การสังเคราะห์ 5-HMF จากน้ำตาลกลูโคสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา DMSNs3h ร่วมกับ $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

ตารางที่ 3 และรูปที่ 8 แสดงการสังเคราะห์ 5-HMF จากน้ำตาลกลูโคสที่อุณหภูมิ 160°C ใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย โดยเพิ่มอัตราส่วน Glucose: Cr^{3+} 1/0.1 เป็น 1/0.5 และ 1/1 พบว่าเมื่อปริมาณ Cr^{3+} เพิ่มขึ้นร้อยละค่าการแปลงผันจะเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 58.6 เป็นร้อยละ 61.7 เนื่องจาก Cr^{3+} มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนจากน้ำตาลกลูโคสเป็นน้ำตาลฟรุกโตส ดังนั้นการเติม Cr^{3+} เพิ่ม ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ไวขึ้น ในขณะที่ร้อยละผลได้และร้อยละการเกิดปฏิกิริยามีค่าลดลงเนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่สูง ทำให้เกิดปฏิกิริยาการเติมน้ำกลับได้มากขึ้นเช่นกัน ส่งผลให้เปิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงมากขึ้นด้วย นอกจากนี้ค่าร้อยละคาร์บอนบาลานซ์ก็มีค่าลดลงตามปริมาณ Cr^{3+} ที่เพิ่มขึ้นด้วย แสดงให้เห็นชัดเจนว่าปฏิกิริยาการขจัดน้ำเกิดขึ้นช้ากว่าปฏิกิริยาการเติมน้ำกลับ

ตารางที่ 3 แสดงอิทธิพลของปริมาณ Cr^{3+} ต่อการสังเคราะห์ 5-HMF จากน้ำตาลกลูโคสโดยใช้ DMSNs และ $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Glucose: Cr^{3+}	Temperature ($^\circ\text{C}$)	%Conversion	%Yield			%Selectivity	%C balance
			5-HMF	FA	LA		
1:1	160	61.7 ± 4.5	3.5 ± 0.4	27.9 ± 2.5	14.6 ± 0.7	5.4 ± 0.1	33.0
1:0.5	160	62.0 ± 0.8	9.1 ± 0.2	24.0 ± 1.4	11.7 ± 0.8	14.6 ± 0.2	36.8
1:0.1	160	58.6 ± 4.3	13.1 ± 0.6	12.1 ± 4.6	1.4 ± 0.9	22.6 ± 2.7	27.8

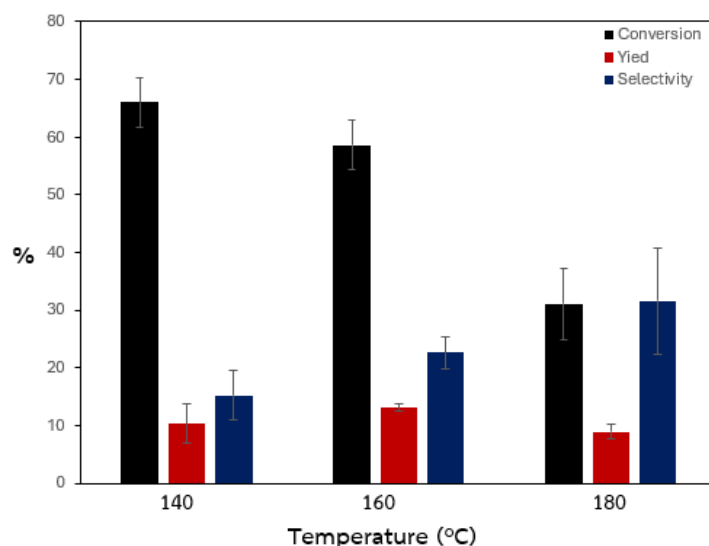


รูปที่ 8 อิทธิพลของปริมาณ Cr^{3+} ต่อการสังเคราะห์ 5-HMF จากน้ำตาลกลูโคส ที่อุณหภูมิ 160°C

ผลของอุณหภูมิต่อการสังเคราะห์ 5-HMF แสดงในตารางที่ 4 และรูปที่ 9 พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิจาก 140°C เป็น 160°C และ 180°C ทำให้ร้อยละการแปลงผันลดลงจากร้อยละ 66.0 เหลือร้อยละ 31.1 ในขณะที่ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงมีร้อยละผลได้เพิ่มขึ้นจาก 21.4 เป็น 46.4 เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิเป็นการกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาการเติมน้ำเปลี่ยนจาก 5-HMF เป็นกรดฟอร์มิกและกรดเลวูลินิก

ตารางที่ 4 แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิต่อการสังเคราะห์ 5-HMF จากน้ำตาลกลูโคส โดยใช้ DMSNs และ $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Glucose: Cr^{3+}	Temperature (°C)	%Conversion	%Yield			%Selectivity	%C balance
			5-HMF	FA	LA		
1:0.1	140	66.0 ± 4.2	10.2 ± 3.4	21.4 ± 5.7	2.9 ± 1.5	15.3 ± 4.1	24.7
1:0.1	160	58.6 ± 4.3	13.1 ± 0.6	12.1 ± 4.6	1.4 ± 0.9	22.6 ± 2.7	27.8
1:0.1	180	31.1 ± 6.2	8.9 ± 1.2	46.4 ± 6.6	12.2 ± 0.3	31.6 ± 9.2	86.4



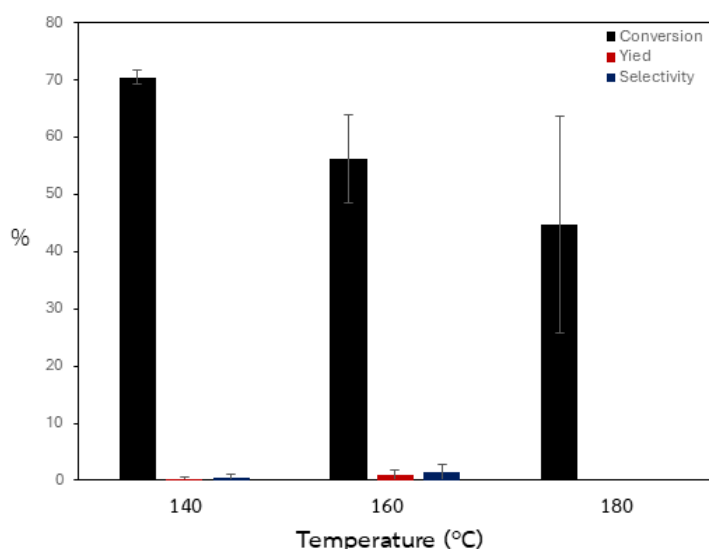
รูปที่ 9 แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิต่อการสังเคราะห์ 5-HMF จากน้ำตาลกลูโคส ที่อัตราส่วน Glucose: Cr^{3+} 1: 0.1

การสังเคราะห์ 5-HMF จากน้ำตาลกลูโคสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา PTA@DMSNs

จากตารางที่ 5 และรูปที่ 10 แสดงให้เห็นว่าเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิการทำปฏิกิริยา จาก 140°C เป็น 180°C ทำให้ร้อยละการแปลงผันลดลงจากร้อยละ 70.4 เป็นร้อยละ 44.7 และยังเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเพิ่มมากขึ้นจากการเพิ่มอุณหภูมิปฏิกิริยา เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้เกิดปฏิกิริยาการเติมน้ำกลับที่มากขึ้น ทำให้ 5-HMF เปลี่ยนเป็นกรดฟอร์มิกและกรดเลวูลินิกมากขึ้น

ตารางที่ 5 แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิต่อการสังเคราะห์ 5-HMF จากน้ำตาลกลูโคส โดยใช้ PTA@DMSNs เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Temperature (°C)	%Conversion	%Yield			%Selectivity	%C balance
		5-HMF	FA	LA		
140	70.4 ± 1.3	0.35 ± 0.1	21.2 ± 7.7	1.3 ± 0.7	0.5 ± 0.2	7.0
160	56.1 ± 7.7	0.86 ± 0.4	40.5 ± 2.1	5.2 ± 1.3	1.4 ± 0.5	21.2
180	44.7 ± 18	-	44.5 ± 2.1	2.9 ± 1.5	-	22.1



รูปที่ 10 แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิต่อการสังเคราะห์ 5-HMF จากน้ำตาลกลูโคส โดยใช้ PTA@DMSNs เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 6 แสดงผลการสังเคราะห์ 5-HMF จากน้ำตาลกลูโคสในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น (Tempelman, 2021)

Catalyst	Temperature (°C)	Time (h)	solvent	Glucose %conversion	5-HMF %yield
CrCl ₂ -Im-SBA-15	150	3	water and MIBK	67	28
Nb-SBA-15	165	3	water, NaCl and THF	94	62
PO4/NU-1000	140	5	water and THF	97	25
PCP(Cr)-SO ₃ HCr	180	4	water, NaCl and THF	100	80
NU-1000	140	5	water	60	2.3
ZIF-8	100	3	water	27	16
UiO-66-SO ₃ H	140	3	water	36	8
DMSNs3h/CrCl ₃ (Glucose: Cr ³⁺ =1:0.1)	140	5	water	66.0	10.2
DMSNs3h/CrCl ₃ (Glucose: Cr ³⁺ =1:0.1)	160	5	water	58.6	13.1
DMSNs3h/CrCl ₃ (Glucose: Cr ³⁺ =1:0.1)	180	5	water	31.1	8.6
PTA@DMSNs	140	5	water	70.4	0.35
PTA@DMSNs	160	5	water	56.1	0.86
PTA@DMSNs	180	5	water	44.7	-

หากนำตัวเร่งปฏิกิริยาจากงานวิจัยอื่นมาเทียบกับงานวิจัยนี้ในตารางที่ 6 จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา DMSNs3h/CrCl₃·6H₂O ให้ผลร้อยละการแปลงผันและร้อยละผลได้ที่สูงเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นที่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย แต่การใช้น้ำร่วมกับ MIBK หรือ THF เป็นตัวทำละลายในการทำปฏิกิริยาจะให้ร้อยละการแปลงผันและร้อยละผลได้ที่สูงกว่า เนื่องจาก 5-HMF จะละลายในตัวทำละลายดังกล่าวและหยุดปฏิกิริยาการเติมน้ำกลับทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเกิดน้อยลง

สรุปผลการวิจัย

จากผลการวิเคราะห์ TEM และ SEM ทำให้ทราบรูปร่างและขนาดของอนุภาค DMSNs ที่สังเคราะห์ได้ นอกจากนี้ยังยืนยันการปรับปรุงพื้นผิวของอนุภาค DMSNs ด้วย PTA โดยใช้เทคนิค EDX ที่ตรวจพบธาตุทุกสแตนท์ที่เป็นองค์ประกอบสำคัญของ PTA บนพื้นผิว DMSNs ใช้เทคนิค FT-IR ในการศึกษาหมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา และ TGA ที่บ่งบอกการสลายตัวเชิงความร้อนทำให้ทราบปริมาณของสารที่ติดอยู่บน DMSNs นอกจากนี้ยังศึกษาพื้นที่ผิว ปริมาตรและขนาดรูพรุนด้วยเทคนิค N₂ adsorption-desorption และคำนวณหาค่าความเป็นกรดบรอนสเตดและกรดลิวอิสได้จากการใช้เทคนิค py-FTIR ซึ่งจะช่วยในการศึกษาคุณสมบัติการเร่งปฏิกิริยาได้

การสังเคราะห์ 5-HMF จากน้ำตาลกลูโคสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา DMSNs3h ร่วมกับ CrCl₃·6H₂O โดยเปลี่ยนอัตราส่วน Glucose: Cr³⁺ ผลที่ได้คือการใช้ปริมาณ Cr³⁺ ที่มากขึ้น ส่งผลให้ค่าร้อยละผลได้และค่าร้อยละการเปิดปฏิกิริยาลดลงและเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงมากขึ้น เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงคือปฏิกิริยาการเติมน้ำ เปลี่ยน 5-HMF เป็นกรดฟอร์มิกและกรดเลวูลินิก นอกจากนี้จากการศึกษาผลของอุณหภูมิที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์ 5-HMF ที่อุณหภูมิ 140-180°C ผลที่ได้คือการใช้อุณหภูมิทำให้ร้อยละการแปลงผันลดลง และผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเพิ่มขึ้นอย่างมาก ทำให้ทราบได้ว่า

อุณหภูมิที่สูงขึ้นจะไปกระตุ้นการเกิดปฏิกิริยาการเติมน้ำกลับและยับยั้งปฏิกิริยาการคายน้ำที่จำเป็นต่อการสังเคราะห์ 5-HMF ซึ่งให้ผลไปในทิศทางเดียวกับการใช้ PTA@DMSNs เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้หากเทียบร้อยละผลได้ของ 5-HMF ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองตัว ในระบบเดียวกันจะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา PTA@DMSNs ให้ค่าที่น้อยกว่าตัวเร่ง DMSNs3h และ $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ มาก อาจเป็นไปได้เฉพาะและปริมาณรุกรานที่ลดลงอย่างมากเมื่อเทียบกับ DMSNs3h และเนื่องมาจากค่าความเป็นกรดบรอนสเตดที่สูงกว่ามากของ PTA@DMSNs ทำให้ปฏิกิริยาการเติมน้ำกลับเกิดขึ้นไวกว่าส่งผลให้ร้อยละผลได้ของ 5-HMF น้อยและเกิดกรดฟอร์มิกและกรดเลวูลินิกมากขึ้นตามไปด้วย

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณกลุ่มวิจัยของ รศ.ดร.สิทธิพงษ์ อำนวยพานิชย์และคณะ ที่มอบคำปรึกษาทั้งภาคทฤษฎีและภาคปฏิบัติในการดำเนินงานวิจัยนี้ให้สำเร็จลุล่วง ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่วิชาการ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่นที่อำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือวิจัย และขอขอบคุณโครงการพัฒนาและส่งเสริมผู้มีความสามารถพิเศษทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (พสวท.) ที่ช่วยสนับสนุนทุนวิจัยในการดำเนินงานวิจัยนี้มาตั้งแต่ต้นจนจบ

เอกสารอ้างอิง

- Akinjokun, A. I., Ojumu, T.V. and Ogunfowokan, A.O. (2016). Biomass, Abundant Resources for Synthesis of Mesoporous Silica Material. In Microporous Mesoporous Materials. London: IntechOpen. pp. 103 - 117.
- Arif, P., Lukman, A., Mardi, S., Juhana, J. and Hamid, I. (2022). Utilization of mesoporous phosphotungstic acid in nanocellulose membranes for direct methanol fuel cells. RSC Advances 12: 14411 - 14421.
- Chareonlimkun, A., Champreda, V., Shotipruk, A. and Laosiripojana, N. (2010). Reactions of C5 and C6-Sugars, Cellulose and Lignocellulose under Hot Compressed Water (HCW) in the Presence of Heterogeneous Acid Catalysts. Fuel 89(10): 2873 - 2880.
- Chen, D., Liang, F., Feng, D., Xian, M., Zhang, H., Liu, H. and Du, F. (2016). An efficient route from reproducible glucose to 5-Hydroxymethylfurfural catalyzed by porous coordination polymer heterogeneous catalysts. Chemical Engineering Journal 300(15): 177 - 184.
- Jiao, J., Fu, J., Wei, Y., Zhao, Z., Duan, A., Xu, Ch., Li, J., Song, H., Zheng, P., Wang, X., Yang, Y., Liu, Y. (2017). Al-modified dendritic mesoporous silica nanospheres-supported NiMo catalysts for the selective hydrodesulfurization of 4,6-dimethyl dibenzothiophene: Efficient accessibility of active sites by stable metal-support interaction. Journal of Catalysis 356: 269 - 282.
- Jiménez-Morales, I., Moreno-Recio, M., Santamaría-González, J., Maireles-Torres, P. and Jiménez-López, A. (2015). Production of 5-hydroxymethylfurfural from glucose using aluminium doped MCM-41 silica as acid catalyst. Applied Catalysis B: Environmental 164: 70 - 76.
- Khoonsap, S., Buengkitcharoen, L., Thongnoppakhun, N., Amnuaypanich, S., Thongnoppakhun, N., Patdhanagul, N., Suthirakun, S., Sukpattanacharoen, Ch., Amnuaypanich, S. (2023). Synergistic effect of silanols in mesopores leading to unexpected catalysis of dendritic mesoporous silica particles in the aqueous-phase synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from fructose. Chemical Engineering Journal 477: 147074.

- Li, X., Peng, K., Liu, X. and Xia, Q. (2017). Comprehensive understanding the role of Brønsted and Lewis acid sites in glucose conversion to 5-hydroxymethylfurfural. *ChemCatChem* 9: 2739 – 2746. doi: 10.1002/cctc.201601203.
- Liu, S., Shang, D., Wang, H. and Wu, J. (2022). Novel solid acid catalyst for the production of 5-hydroxymethylfurfural with fructose dehydration. *Bio-Medical Materials and Engineering* 33(6): 477 - 489.
- Naowanon, W., Chueachot, R., Klinsrisuk, S. and Amnuaypanich, S. (2018). Biphasic synthesis of amine-functionalized mesoporous silica nanospheres (MSN-NH₂) and its application for removal of ferrous (Fe²⁺) and copper (Cu²⁺) ions. *Powder Technology* 323: 548 - 557.
- Rosatella, A., Simeonov, S., Fradea, R. and Afonso, C. (2011). 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications. *Green Chemistry* 13(4): 754 - 793.
- Tempelman, C. H. L., Oozeerally, R. and Degirmenci, V. (2021). Heterogeneous Catalysts for the Conversion of Glucose into 5-Hydroxymethyl Furfural. *Catalysts* 11(7): 861.
- Tosi, I., Elliot, S. G., Jessen, B.M., Riisager, A., Taarning, E. and Meier, S. (2019). Uncharted pathways for CrCl₃ catalyzed glucose conversion in aqueous solution. *Topics in Catalysis* 62(7-11): 669 - 677.
- Zhang, C., Qi, S., Meng, J. and Chen, X. (2021). Selective and efficient extraction of heparin by arginine-functionalized flowered mesoporous silica nanoparticles with high capacity. *Separation and Purification Technology* 275: 119321.

