

พฤติกรรมการณ์เร่งปฏิกิริยาของโครเมียมที่ได้รับการเติมแต่งบนซีโอไลต์ ในการเปลี่ยนกลูโคสเป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอล

Catalytic Behavior of Cr-Modified Zeolites

in the Conversion of Glucose to 5-Hydroxymethylfurfural

อาทิติย์ อัสวสุชี^{1*}, สูดาร์ตน์ สมบัติศรี¹, ปกิต กำบุญมา¹ และตะวัน สุขน้อย²

Artit Ausavasukhi^{1*}, Sudarat Sombatsri¹, Pakit Kumboonma¹ and Tawan Sooknoi²

¹ สาขาวิชาเคมีประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์และศิลปศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน

² ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

¹ Program in Applied Chemistry, Faculty of Sciences and Liberal Arts, Rajamangala University of Technology Isan

² Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

วันที่รับบทความ 17 มิถุนายน พ.ศ. 2557

วันที่ตอบรับตีพิมพ์ 21 เมษายน พ.ศ. 2558

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนกลูโคสเป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอล ซึ่งเป็นสารตั้งต้นที่ใช้เป็นเชื้อเพลิง และวัสดุต่างๆ ในตัวกลางไดเมทิลซัลฟอกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่ได้รับการเติมแต่งจากการศึกษาชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีตำแหน่งที่ว่างไวเป็นกรด พบว่าซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 ให้ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอลเป็นผลิตภัณฑ์สูงสุด ซึ่งเกิดขึ้นจากการเร่งปฏิกิริยาโดยตำแหน่งกรดชนิดบรอนสเตด ซึ่งอยู่บริเวณปากรูพรุนของซีโอไลต์ เมื่อทำการเติมแต่งโครเมียมจำนวน 1 เปอร์เซ็นต์ลงในตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 (1Cr/HZSM-5) พบว่าสามารถเพิ่มปริมาณของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอล เมื่อเปรียบเทียบกับ HZSM-5 ทั้งนี้สันนิษฐานว่าโครเมียมบนซีโอไลต์สามารถเร่งปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันเปลี่ยนกลูโคสเป็นฟรุกโตส ซึ่งเป็นขั้นกำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยา มากไปกว่านั้นโครเมียมยังสามารถเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของฟรุกโตสเป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอลได้อีกด้วย

คำสำคัญ : 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอล การเปลี่ยนกลูโคส ซีโอไลต์ที่มีตำแหน่งที่ว่างไวเป็นกรด การเร่งปฏิกิริยาที่ปากรูพรุน การเติมแต่งโครเมียม

Abstract

In this work, the catalytic conversion of glucose into 5-Hydroxymethylfurfural (HMF), a platform chemical for fuels and materials, in a dimethyl sulfoxide (DMSO) medium using modified zeolite was investigated. Among the acid zeolites, HZSM-5 provides the highest HMF yield catalyzed by the bridging Brønsted acid sites located at pore mouths of zeolite. Interestingly, 1Cr/HZSM-5 readily improves the HMF yield, as compared to parent HZSM-5. This is presumably because Cr on an acid zeolite enhances the isomerization of glucose to fructose which is considered as a rate determining step. Moreover, such Cr can promote the fructose dehydration reaction that gives HMF.

Key words : 5-Hydroxymethylfurfural, Glucose conversion, Acid zeolite, Pore mouth catalysis, Cr incorporation

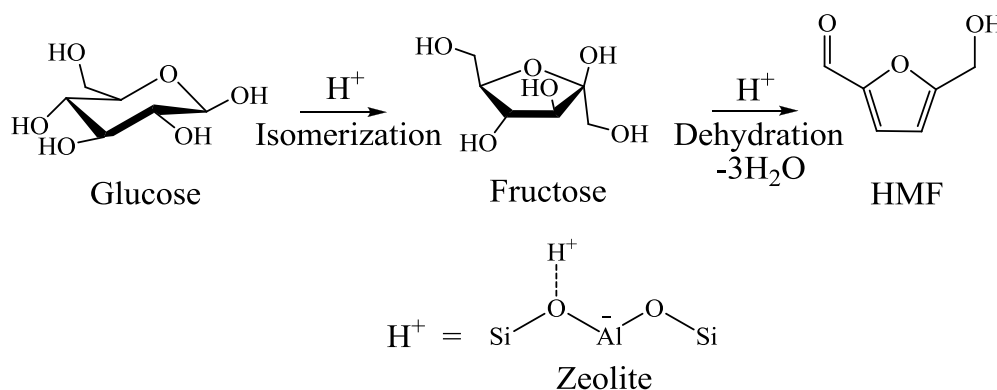
*Corresponding author. E-mail : ausavasukhi@gmail.com

บทนำ

ในปัจจุบันปัญหาเรื่องพลังงานเป็นปัญหาสำคัญของโลก และนับวันจะมีผลกระทบรุนแรงต่อมวลมนุษยชาติมากขึ้น ทุกที่ นักวิจัยให้ความสำคัญในการร่วมหาหนทางแก้ไข ทำการศึกษา ค้นคว้า สืบค้น ทดลอง ติดตามเทคโนโลยีทางด้านพลังงานอย่างจริงจังและต่อเนื่องมาโดยตลอด ตัวอย่างเช่นการพัฒนาพลังงานทดแทนจากน้ำมันปาล์มเพื่อผลิตไบโอดีเซล หรือการใช้ขี้้อยหรือมันสำปะหลังเพื่อผลิตแอลกอฮอล์ ซึ่งใช้เป็นส่วนผสมในน้ำมันแก๊สโซฮอล์เป็นต้น อย่างไรก็ตามพืชดังกล่าวข้างต้นเป็นพืชที่ใช้ในการบริโภคควบคู่ไปกับการใช้เป็นพืชน้ำมัน ในช่วงที่ผ่านมาประเทศไทยจึงประสบปัญหา ราคาพืชเศรษฐกิจที่นำมาใช้เป็นพืชน้ำมัน เนื่องจากการบริหารจัดการที่ไม่เป็นระบบ

การแก้ปัญหาที่เกิดขึ้นนี้สามารถกระทำได้ในหลายมิติ เช่น การศึกษาการบริหารจัดการ และมาตรการต่างๆ เพื่อให้การจัดการพืชน้ำมันเป็นไปอย่างมีประสิทธิภาพ หรือการสำรวจและประเมินศักยภาพพันธุ์พืชน้ำมันทางเลือกชนิดใหม่เพื่อเป็นวัตถุดิบผลิตไบโอดีเซล ในอีกมิติหนึ่งคณะผู้วิจัยได้เสนอแนวคิดการผลิตพลังงานเชื้อเพลิงรวมถึงสารป้อนในกระบวนการอุตสาหกรรมจากพืชทั่วไป หรือสารชีวภาพซึ่งมีส่วนประกอบหลักเป็นเซลลูโลส โดยนำเซลลูโลสมาผ่านกระบวนการเร่งปฏิกิริยาทางเคมีด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมเพื่อเปลี่ยนเป็นกลูโคส และเปลี่ยนกลูโคสเป็นสารตัวกลาง 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอรอล ซึ่งสามารถนำไปผลิตเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงรวมถึงสารป้อนในอุตสาหกรรมโดยผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) ไฮโดรจิเนชัน (Hydrogenation) และไฮโดรจิโนไลซิส (Hydrogenolysis) (Tong *et al.*, 2010; Rosatella *et al.*, 2011; Huber *et al.*, 2005) การเลือกใช้พืชทั่วไปหรือสารชีวภาพมาผลิตเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงและสารป้อนในอุตสาหกรรมทำให้การพัฒนาพลังงาน และอุตสาหกรรมในประเทศไทยสามารถพึ่งพาตนเองได้มากขึ้น ลดการนำเข้าน้ำมันดิบจากต่างประเทศ โดยสามารถจัดหาพลังงานให้เพียงพอ และมีเสถียรภาพ นอกจากนี้ยังเป็นการเสริมสร้างความมั่นคงด้านพลังงาน และเพื่อประโยชน์ของเกษตรกร ซึ่งสามารถกำหนดโครงสร้างราคาเชื้อเพลิงที่เหมาะสม และเอื้อต่อการพัฒนาพืชพลังงาน รวมถึงเป็นการส่งเสริมการแข่งขันและการลงทุนในธุรกิจพลังงาน

กระบวนการเปลี่ยนกลูโคสเป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอรอลสามารถทำได้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตำแหน่งที่ว่องไวเป็นกรดผ่านปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน (Isomerization) และปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (Dehydration) ดังแผนภาพที่ 1



แผนภาพที่ 1 การเปลี่ยนกลูโคสเป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตำแหน่งที่ว่องไวเป็นกรด

การสังเคราะห์ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอลจากกลูโคส เกิดขึ้นตั้งแต่ปลายศตวรรษที่ 19 (Kuster, 1990) อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอล โดยมีน้ำเป็นตัวทำละลายจะให้ผลิตภัณฑ์ที่ต่ำมาก เนื่องจากเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นเลวูลินิก (Levulinic) และกรดฟอร์มิก (Formic acid) ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) มากไปกว่านั้น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอลเองสามารถเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization) เกิดเป็นโพลิโกลิเมอร์ที่เรียกว่าฮิวมิน (Humins) (Kuster, 1990) จึงมีการพัฒนาการสังเคราะห์ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรด เช่น กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid; HCl) และกรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid; H₂SO₄) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst) โดยให้ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอลจำนวน 40-80 เปอร์เซ็นต์ (Roman-Leshkov *et al.*, 2006; Roman-Leshkov *et al.*, 2007) ในตัวทำละลายที่มีขั้วสูง เช่น ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (Dimethyl sulfoxide; DMSO) (Chheda *et al.*, 2007) ที่อุณหภูมิสูงประมาณ 180-250 องศาเซลเซียส (Bicker *et al.*, 2005) อย่างไรก็ตามกระบวนการสังเคราะห์ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอลด้วยวิธีนี้มีข้อด้อยเนื่องจากใช้พลังงานที่สูง ต้องมีการการแยกผลิตภัณฑ์ออกจากระบบ ตัวทำละลายมีราคาแพง และปัญหาการกัดกร่อนจากตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยากรดชนิดของแข็ง หรือเป็นแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst) ซึ่งเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม แยกออกจากระบบได้ง่าย และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ ทำให้มีต้นทุนที่ต่ำกว่าในการดำเนินการ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือ ซีโอไลต์ (Zeolite) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยากรดชนิดของแข็งซึ่งถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีอย่างแพร่หลาย และถูกนำมาใช้ในการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนสารชีวมวลด้วย (Taarning *et al.*, 2011) รวมถึงมีการนำตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีตำแหน่งที่ว่องไวเป็นกรดชนิด HZSM-5, HY, และ HBeta มาใช้ในการเปลี่ยนกลูโคสเป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอล ในสภาวะที่มีไดเมทิลซัลฟอกไซด์เป็นตัวทำละลายแต่ให้ผลิตภัณฑ์เป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอลที่มีค่าต่ำ (Yang *et al.*, 2012) ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะได้ศึกษาผลของการเติมแต่งโครเมียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีตำแหน่งที่ว่องไวเป็นกรดเพื่อใช้ในการเปลี่ยนกลูโคสเป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอล โดยโครเมียมที่ได้รับการเติมแต่งนี้คาดว่าจะช่วยในการเร่งปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของกลูโคสเป็นฟรุกโตส ซึ่งเป็นขั้นกำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยา (Rate determining step) ในการเปลี่ยนกลูโคสเป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอล (Daoratanachai *et al.*, 2012) ซึ่งงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าโครเมียม(III) สามารถช่วยเร่งปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันในการเปลี่ยนไซโลส (Xylose) เป็นไซลูโลส (Xylulose) (Choudhary *et al.*, 2012) ไอโซเมอไรเซชันในการเปลี่ยน แอลฟา-พีนิน (α -Pinene) เป็นแคมเฟน (Camphene) (Akgul *et al.*, 2013) นอกจากนี้ยังมีรายงานการใช้โครเมียม(III) ในการเปลี่ยนกลูโคสเป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอลในสภาวะไอออนิก ลิควิด (Ionic liquid) (Guan *et al.*, 2011) อีกด้วย อย่างไรก็ตามยังไม่มีการใช้โครเมียมที่ได้รับการเติมแต่งบนซีโอไลต์ในการเปลี่ยนกลูโคส เป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอลในตัวทำละลายไดเมทิลซัลฟอกไซด์ มากไปกว่านั้นในงานวิจัยนี้จะได้ศึกษาผลของอุณหภูมิ ปริมาณของน้ำในระบบ ชนิดของคาร์โบไฮเดรต ได้แก่ กลูโคส ฟรุกโตส ซูโครส แป้ง และเซลลูโลสเพื่อใช้ในการเปลี่ยนเป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอล รวมถึงการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ใช่ซีโอไลต์ด้วย ได้แก่ เคลย์ (Clay) ชนิดมอนต์มอริลโลไนต์ (Montmorillonite) และซิลิกาเจล (Silica gel) เพื่อใช้ในการเปรียบเทียบชนิดของตำแหน่งที่ว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา

วิธีการวิจัย

1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 (Si/Al ~ 15), NH₄Beta (Si/Al ~ 13), และ HY (Si/Al ~ 7) ได้รับจาก TRICAT (TZP 302), Zeolyst (CP814E), และ Tosoh (360HUA) ตามลำดับ HBeta จะถูกเตรียมขึ้นจาก NH₄Beta โดยการเผาในอากาศที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 ชั่วโมง สำหรับการเติมแต่งโครเมียมบนซีโอไลต์ที่มีตำแหน่งที่ว่างไว้เป็นกรดจำนวน 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ทำได้โดยวิธีการฝังตัว (Impregnation) โดยใช้โครเมียม(III) ไนเตรต (Chromium(III) nitrate; Cr(NO₃)₃) จากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จะถูกนำมาเผาในอากาศที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้นตอนนี้จะถูกเรียกว่า 1Cr/HZeolite เช่น 1Cr/HY คือการเติมแต่งโครเมียมจำนวน 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักบนซีโอไลต์ชนิด HY ส่วนในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ใช่ซีโอไลต์ จะประกอบด้วยเคลย์ชนิดมอนต์มอริลโลไนต์ และซิลิกาเจลที่ได้จาก SCG Chemicals และ Merck ตามลำดับ

2. การทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา

การเร่งปฏิกิริยาดำเนินการในขวดก้นกลมแก้วขนาด 100 มิลลิลิตรซึ่งต่อกับชุดรีฟลักซ์ (Reflux) จากนั้นเติมสารละลายความเข้มข้น 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของกลูโคสในไดเมทิลซัลฟอกไซด์จำนวน 50 มิลลิลิตร และทำการปั่นกววนด้วยแท่งแม่เหล็กที่ความเร็ว 700 รอบต่อนาที หลังจากนั้นจะเพิ่มอุณหภูมิจนถึงอุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบการเร่งปฏิกิริยา (110-150 องศาเซลเซียส) จากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวน 50 มิลลิกรัมจะถูกเติมลงในระบบ และเริ่มจับเวลา เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาขวดก้นกลมแก้วจะถูกทำให้เย็นและแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากระบบ และของเหลวที่ได้จะนำไปวิเคราะห์ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาต่อไป

3. การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์

ภายหลังจากการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น จะถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (High performance liquid chromatography; HPLC) ปริมาณของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอลจะถูกวัดโดยใช้ตัวตรวจวัดชนิดอุลตราไวโอเล็ตที่ความยาวคลื่น 300 นาโนเมตรโดยใช้คอลัมน์ Agilent™ SB-C₁₈ ชนิดกลับเฟส (4.6 mm × 150 mm) ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส โดยใช้อะซิโตไนไตรล์ (Acetonitrile) และน้ำในอัตราส่วน 1:9 และปรับพีเอชเป็น 2 เป็นสารตัวพา ด้วยอัตราการไหล 1.2 มิลลิลิตรต่อนาที

ผลการทดลองวิจัย และวิจารณ์ผล

1. การตรวจคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

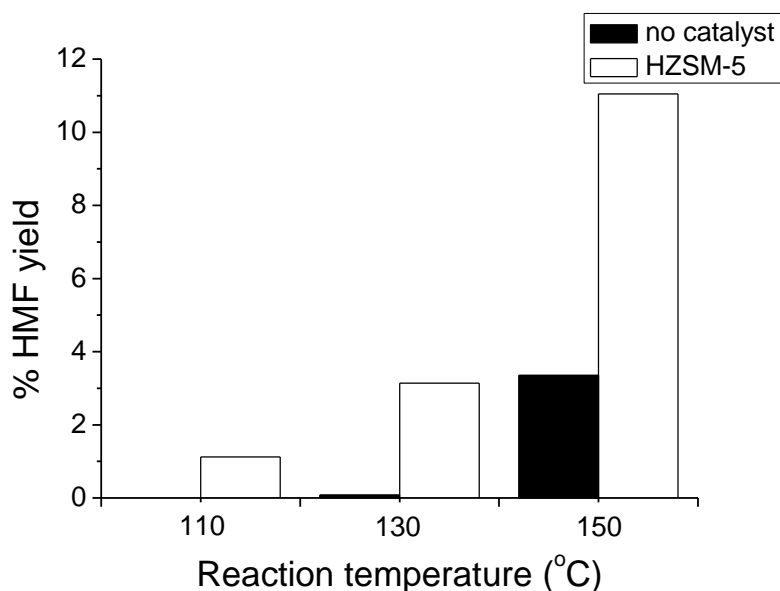
จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray powder diffraction) (ไม่ได้แสดงรูป) พบว่าซีโอไลต์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้มีความเป็นผลึกสูง และเมื่อตรวจวิเคราะห์ปริมาณธาตุพบว่าอัตราส่วนของซิลิกอนต่ออลูมิเนียม (Si/Al ratio) และขนาดรูพรุน (Channel diameter) ดังแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ซีโอไลต์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้

Zeolite	Entrance ring	Channel diameter (nm)	Si/Al ratio
ZSM-5 (Tsai <i>et al.</i> , 1999)	10 M	0.51 x 0.56 0.51 x 0.55	15
Beta (Cejka <i>et al.</i> , 2004)	12 M	0.76 x 0.64 0.55 x 0.55	13
Y (Cejka <i>et al.</i> , 2004)	12 M	0.74	7

2. ผลของอุณหภูมิในการเร่งปฏิกิริยาและผลของการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา

จากภาพที่ 1 พบว่าการทดสอบปฏิกิริยาการเปลี่ยนกลูโคสเป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอรอลโดยไม่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาลงในระบบที่อุณหภูมิ 110 และ 130 องศาเซลเซียส จะให้ผลิตภัณฑ์เป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอรอลต่ำมาก อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นเป็น 150 องศาเซลเซียส สามารถเปลี่ยนกลูโคสเป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอรอลได้มากขึ้น แต่ให้ผลิตภัณฑ์พลอยได้อื่นๆ ด้วย เช่น ฮิวมิน (Humins) (Kuster, 1990)



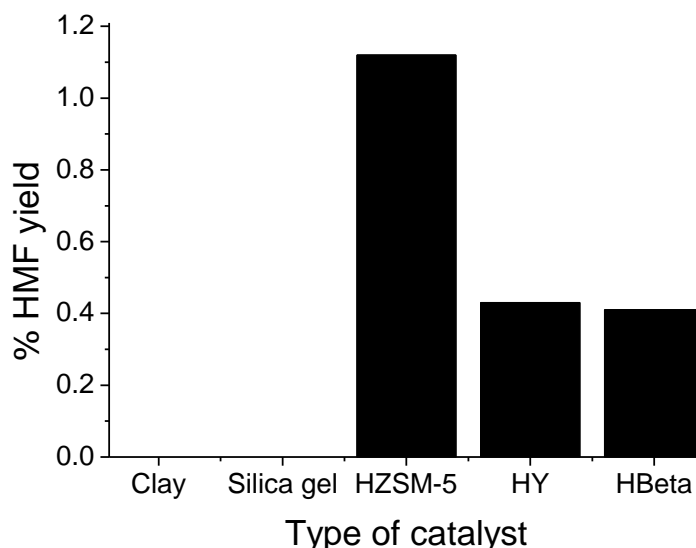
ภาพที่ 1 ผลของอุณหภูมิในการเร่งปฏิกิริยาและการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา

สภาวะในการเร่งปฏิกิริยา: สารป้อน = 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของกลูโคส, ตัวทำละลาย = ไดเมทิลซัลฟอกไซด์, HZSM-5 = 50 มิลลิกรัม, อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา = 110-150 องศาเซลเซียส, เวลาในการทำปฏิกิริยา = 5 ชั่วโมง, ปริมาตรของสารละลายกลูโคส = 50 มิลลิลิตร

เมื่อทำการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ลงในระบบพบว่าสามารถเพิ่ม 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอรอลให้มีค่าสูงขึ้น (ภาพที่ 1) ทั้งนี้สามารถอธิบายได้ว่าการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถลดพลังงานกระตุ้นทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้มากขึ้น สอดคล้องกับงานวิจัยของ Daoratanachai *et al.* (2012) ซึ่งรายงานว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนกลูโคสเป็นฟรุกโตสเป็นขั้นกำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยาและจำเป็นจะต้องมีตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยารวดไฮโดรคลอริกในระบบเอกพันธ์พบว่าให้ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอรอลจำนวน 7.11 เปอร์เซ็นต์ในสภาวะการทดลองเดียวกันที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส จากผลการทดลองแม้ว่าการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสจะให้ผลผลิตเป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอรอลที่ต่ำ แต่เพื่อเป็นการกำจัดปฏิกิริยาข้างเคียง (Side reaction) และลดค่าพลังงานในการดำเนินการจึงได้เลือกใช้อุณหภูมิที่ 110 องศาเซลเซียสในการศึกษาผลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป

3. ผลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากภาพที่ 2 เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ใช่ซีโอไลต์ ได้แก่ เคลย์ชนิดมอนต์มอริลโลไนต์ ซิลิกาเจล และซีโอไลต์ ได้แก่ HZSM-5, HY, และ HBeta พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 ให้ผลิตภัณฑ์เป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอรอลสูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับซีโอไลต์ชนิด HY และ HBeta ซึ่งมีขนาดรูพรุนที่ใหญ่กว่าซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 และมีจำนวนตำแหน่งกรดบรอนสเตด (Acidity) ที่ว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่า (พิจารณาจากค่าอัตราส่วนซิลิกอนต่ออลูมิเนียมโดยถ้ามีซิลิกอนต่ออลูมิเนียมต่ำจะมีตำแหน่งกรดสูง) (ตารางที่ 1)



ภาพที่ 2 ผลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

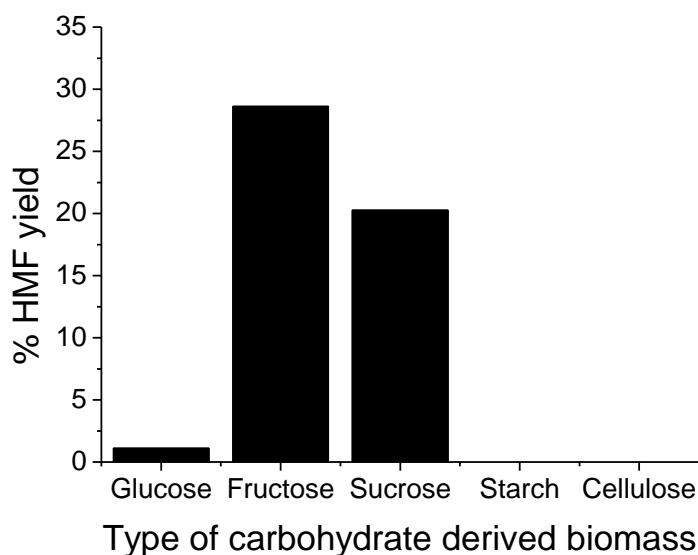
สภาวะในการเร่งปฏิกิริยา: สารป้อน = 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของกลูโคส, ตัวทำละลาย = ไดเมทิลซัลฟอกไซด์, ตัวเร่งปฏิกิริยา = 50 มิลลิกรัม, อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา = 110 องศาเซลเซียส, เวลาในการทำปฏิกิริยา = 5 ชั่วโมง, ปริมาตรของสารละลายกลูโคส = 50 มิลลิลิตร

การที่ซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 ให้ผลิตภัณฑ์เป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอลที่สูงกว่าแสดงให้เห็นว่าการเกิดขึ้นของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอล ไม่ได้ขึ้นกับจำนวนตำแหน่งกรดบรอนสเตดที่ว่องไว และขนาดรูพรุนที่ใหญ่ของซีโอไลต์ โดยประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของ HZSM-5 อาจเกิดขึ้นเนื่องจากความแรงของกรด (Acid strength) ที่สูงกว่า (พิจารณาจากค่าอัตราส่วนซิลิกอนต่ออลูมิเนียมโดยถ้ามีซิลิกอนต่ออลูมิเนียมสูง จะเป็นกรดที่แรง (Mortier, 1978)) นอกจากนี้การเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนกลูโคสเกิดเป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอล อาจเกิดขึ้นที่พื้นผิว (Surface of the zeolite) หรือปากรูพรุนของซีโอไลต์ (Pore mouth of the zeolite) ไม่ใช่เกิดขึ้นภายในรูพรุนของซีโอไลต์ซึ่งมีขนาดเล็กกว่า (0.51-0.56 นาโนเมตร) เมื่อเปรียบเทียบกับขนาดโมเลกุลของกลูโคสซึ่งมีขนาด 0.72 นาโนเมตร (Sjoman *et al.*, 2007) ซึ่งการเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ที่ปากรูพรุนสามารถเกิดขึ้นได้เช่นในกรณีของซีโอไลต์ชนิด ZSM-22 สามารถเร่งปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิง (Hydrocracking) ของไฮโดรคาร์บอนที่มีสายโซ่ยาวได้ (Long-chain *n*-alkanes) (Souverijns *et al.*, 1998) ทำให้เชื่อได้ว่าการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนกลูโคสเป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 เกิดขึ้นที่ปากรูพรุน

เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ชนิด HBeta และ HY พบว่า HBeta ซึ่งมีค่าอัตราส่วนซิลิกอนต่ออลูมิเนียมเป็น 13 ให้ปริมาณของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอลต่ำกว่าซีโอไลต์ชนิด HY ซึ่งมีค่าอัตราส่วนซิลิกอนต่ออลูมิเนียมเป็น 7 เพียงเล็กน้อย ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากสมบัติความชอบ และไม่ชอบน้ำของซีโอไลต์ (Hydrophilic/Hydrophobic character) (de Ridder *et al.*, 2012) ซึ่งมีผลต่อการดูดซับกลูโคสเข้าไปใกล้ที่พื้นผิว โดยซีโอไลต์ HY จะมีสภาพพื้นผิวที่เหมาะสมในการดูดซับกลูโคสเข้าที่พื้นผิวมากกว่า และสามารถเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนกลูโคสเป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอลได้มากกว่า อย่างไรก็ตามการเร่งปฏิกิริยานี้ เกิดขึ้นเนื่องจากตำแหน่งกรดชนิดบรอนสเตดที่เกิดขึ้นจากตำแหน่งอลูมิเนียมซึ่งเป็นเตตระไฮดรอล (แผนภาพที่ 1) บริเวณปากรูพรุนของซีโอไลต์เท่านั้น เพราะเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ใช่ซีโอไลต์ ได้แก่เคลย์ซินติมอนต์มอริลโลไนต์และซิลิกาเจล พบว่าไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนกลูโคสได้อย่างมีประสิทธิภาพ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยานี้ไม่มีตำแหน่งกรดบรอนสเตดที่เกิดขึ้นจากตำแหน่งอลูมิเนียม ซึ่งเป็นเตตระไฮดรอล แต่มีเพียงพื้นผิวที่มีหมู่ไฮดรอกซิล (Si-OH) ซึ่งมีความแรงของกรดที่ต่ำกว่าจึงไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนกลูโคสได้อย่างมีประสิทธิภาพ

4. ผลของชนิดของคาร์โบไฮเดรต

แม้ว่าซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 จะให้ประสิทธิภาพในการเปลี่ยนกลูโคสเป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอลในปริมาณที่ไม่สูงนัก แต่เมื่อใช้สารป้อนเป็นฟรุกโตสแทนพบว่าซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 สามารถเปลี่ยนฟรุกโตสเป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอลในปริมาณที่สูงมาก (ภาพที่ 3) จากผลการทดลองนี้ชี้ให้เห็นว่าการเปลี่ยนฟรุกโตสด้วยปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอลสามารถเกิดขึ้นได้ง่าย (แผนภาพที่ 1) แต่การเปลี่ยนกลูโคสไปเป็นฟรุกโตสจะเป็นขั้นกำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นถ้ามีตำแหน่งที่ว่องไวซึ่งสามารถเร่งปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของกลูโคสเป็นฟรุกโตสได้จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอลเพิ่มมากยิ่งขึ้น



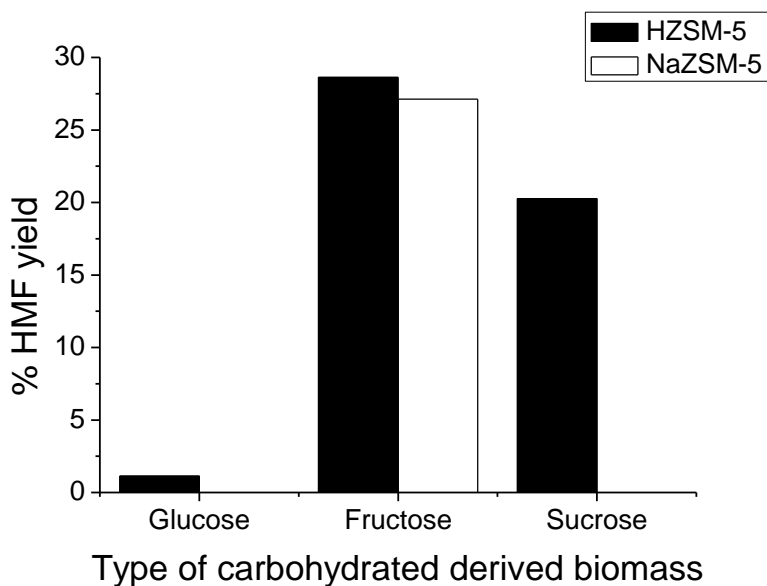
ภาพที่ 3 ผลของชนิดของคาร์โบไฮเดรตต่อการผลิต 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอล

สภาวะในการเร่งปฏิกิริยา: สารป้อน = 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของคาร์โบไฮเดรต, ตัวทำละลาย = ไดเมทิลซัลโฟไซด์, HZSM-5 = 50 มิลลิกรัม, อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา = 110 องศาเซลเซียส, เวลาในการทำปฏิกิริยา = 5 ชั่วโมง, ปริมาตรของสารละลายคาร์โบไฮเดรต = 50 มิลลิลิตร

ในกรณีของการใช้ซูโครส (น้ำตาลโมเลกุลคู่) เป็นสารป้อน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 สามารถเร่งปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) เปลี่ยนซูโครสเป็นกลูโคสและฟรุกโตสและสามารถเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวทั้งสองเป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอลได้ แต่อย่างไรก็ตามการใช้แป้ง (Starch) และเซลลูโลส (Cellulose) เป็นสารป้อนไม่สามารถทำให้เกิด 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอลได้ ภายใต้สภาวะในการเร่งปฏิกิริยานี้ โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนซูโครสจะเกิดจากการเปลี่ยนไดแซคคาไรด์เป็นมอนอแซคคาไรด์ และเปลี่ยนมอนอแซคคาไรด์เป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอล (Rinaldi *et al.*, 2008) ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ไอโซเมอไรเซชัน และดีไฮเดรชัน

5. ผลของชนิดของกรด

เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตำแหน่งกรดชนิดบรอนสเตดที่เกิดขึ้นจากตำแหน่งอลูมิเนียมซึ่งเป็นเตตระฮีดรอลกับหมู่ไฮดรอกซิลที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนคาร์โบไฮเดรตเป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอลพบว่าเมื่อใช้ซีโอไลต์ชนิด NaZSM-5 ซึ่งไม่มีตำแหน่งที่ว่างไว้เป็นกรดชนิดบรอนสเตดที่เกิดขึ้นจากตำแหน่งอลูมิเนียมซึ่งเป็นเตตระฮีดรอลเนื่องจากตำแหน่งกรดถูกแทนที่ด้วยไฮดรอกซิลไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนกลูโคส และซูโครสเป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอลได้ (ภาพที่ 4) แต่สามารถเปลี่ยนฟรุกโตสเป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอล แสดงว่าตำแหน่งกรดชนิดบรอนสเตดที่เกิดขึ้นจากตำแหน่งอลูมิเนียมมีส่วนสำคัญในการเร่งปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันและไฮโดรไลซิส จากการทดลองนี้ชี้ให้เห็นถึงตำแหน่งที่ว่างของกรด และความแรงของกรดต่อการเร่งปฏิกิริยาการผลิต 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอล

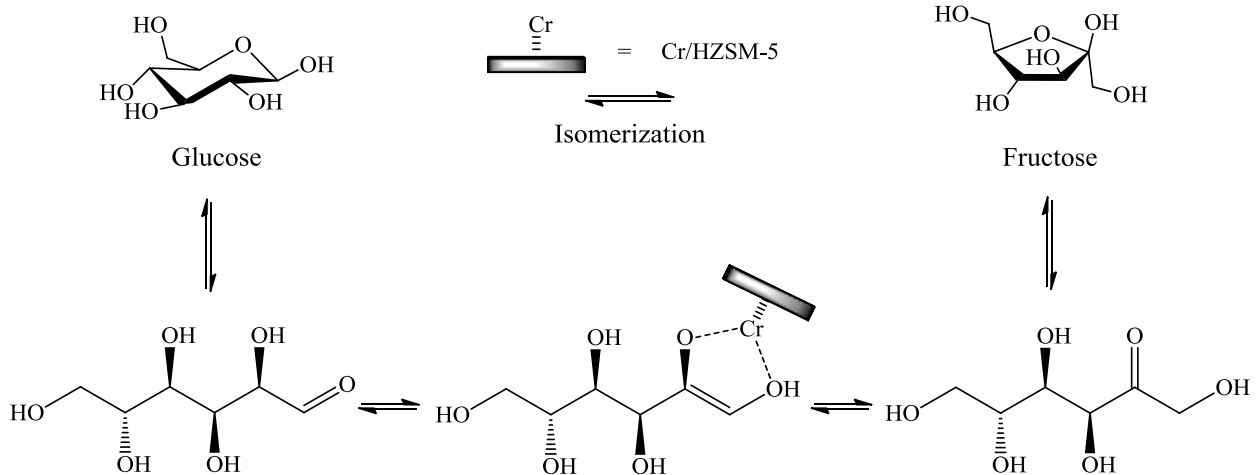


ภาพที่ 4 ผลของชนิดของกรดต่อการเร่งปฏิกิริยาการผลิต 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอล

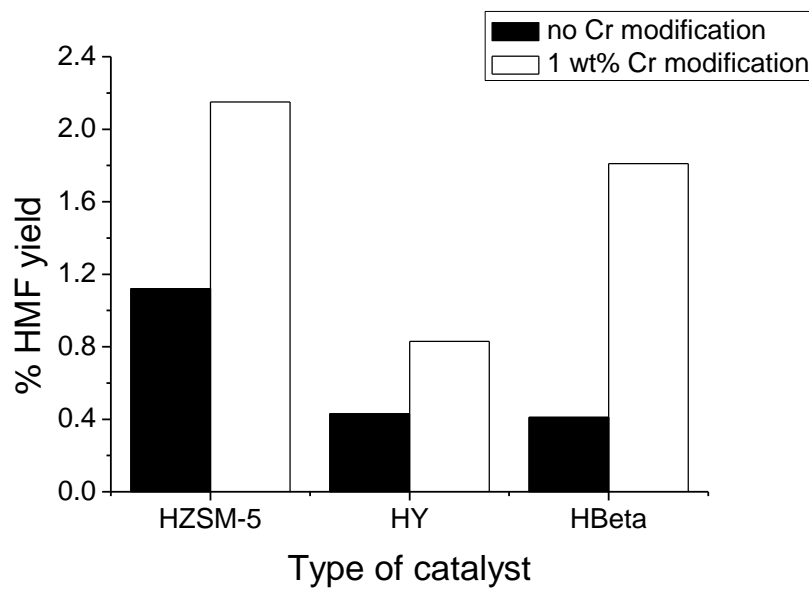
สภาวะในการเร่งปฏิกิริยา: สารป้อน = 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของคาร์โบไฮเดรต, ตัวทำละลาย = ไดเมทิลซัลฟอกไซด์, HZSM-5 และ NaZSM-5 = 50 มิลลิกรัม, อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา = 110 องศาเซลเซียส, เวลาในการทำปฏิกิริยา = 5 ชั่วโมง, ปริมาตรของสารละลายคาร์โบไฮเดรต = 50 มิลลิลิตร

6. ผลของการเติมแต่งโครเมียม

ปฏิกิริยาไอโซเมโรเซชันสามารถถูกเร่งได้ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด เบส หรือโลหะ ในงานวิจัยนี้เลือกใช้โครเมียมเติมแต่งลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ซึ่งมีตำแหน่งที่ว่างไว้เป็นกรดเพื่อเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาไอโซเมโรเซชันของกลูโคสเป็นฟรุกโตส จากภาพที่ 5 พบว่าเมื่อเติมแต่งโครเมียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ได้แก่ 1Cr/HZSM-5, 1Cr/HY, และ 1Cr/HBeta พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับการเติมแต่งโครเมียมนี้ให้ผลิตภัณฑ์เป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอลสูงกว่าในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีตำแหน่งที่ว่างไว้เป็นกรด ได้แก่ HZSM-5, HY, และ HBeta ซึ่งให้เห็นว่าการเติมแต่งโครเมียมสามารถเร่งปฏิกิริยาไอโซเมโรเซชันได้จริง สันนิษฐานว่าโครเมียมในซีโอไลต์ซึ่งทำหน้าที่เป็นกรดชนิดลิวอิส (Lewis acid) จะเกิดอันตรกิริยากับกลูโคสที่มีโครงสร้างแบบเปิด (Open-chain) ผ่านอินเทอร์มีเดียตฮีนไดโอด (Enediol intermediate) (แผนภาพที่ 2) เปลี่ยนกลูโคสซึ่งมีคาร์บอนตำแหน่งที่ 1 เป็นหมู่อัลดีไฮด์ (Aldehyde; -CHO) เป็นฟรุกโตสซึ่งมีคาร์บอนตำแหน่งที่ 1 เป็นหมู่ไฮดรอกซี (Hydroxy; -OH) และฟรุกโตสที่มีโครงสร้างเป็นวงสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องเปลี่ยนเป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอล



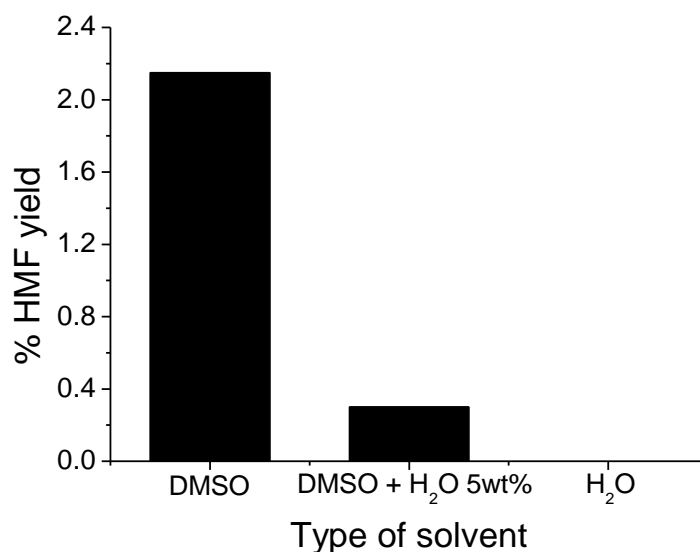
แผนภาพที่ 2 การเปลี่ยนกลูโคสเป็นฟรุกโตสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตำแหน่งที่ว่างไว้เป็นโครเมียม



ภาพที่ 5 ผลของการเติมแต่งโครเมียมบนซีโอไลต์ที่มีตำแหน่งที่ว่างไว้เป็นกรด

สภาวะในการเร่งปฏิกิริยา: สารป้อน = 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของกลูโคส, ตัวทำละลาย = ไดเมทิลซัลฟอกไซด์, ตัวเร่งปฏิกิริยา = 50 มิลลิกรัม, อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา = 110 องศาเซลเซียส, เวลาในการทำปฏิกิริยา = 5 ชั่วโมง, ปริมาตรของสารละลายกลูโคส = 50 มิลลิลิตร

จากเหตุผลดังกล่าวนี้ จึงได้ศึกษาผลของการเติมน้ำลงในระบบเพื่อศึกษาการเกิด 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอล โดยการเติมน้ำจำนวน 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักลงในตัวทำละลายไดเมทิลซัลฟอกไซด์ และการใช้น้ำเป็นตัวทำละลายให้ผลการทดลองดังภาพที่ 7



ภาพที่ 7 ผลของน้ำต่อการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนกลูโคส

สภาวะในการเร่งปฏิกิริยา: สารป้อน = 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของกลูโคส, 1Cr/HZSM-5 = 50 มิลลิกรัม, อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา = 110 องศาเซลเซียส, เวลาในการทำปฏิกิริยา = 5 ชั่วโมง, ปริมาตรของสารละลายกลูโคส = 50 มิลลิลิตร

จากภาพที่ 7 แสดงให้เห็นว่าเมื่อมีน้ำในระบบเพิ่มมากขึ้นจะทำให้ปริมาณ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอลลดลง ทั้งนี้เนื่องจากการทำปฏิกิริยาของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอล กับน้ำในระบบเกิดเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้นั่นเอง

สรุปผลการวิจัย

การศึกษาการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนกลูโคสเป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีตำแหน่งที่ว่างไว้เป็นกรดพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 ให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าซีโอไลต์ชนิด HY และ HBeta โดยการเร่งปฏิกิริยาเกิดจากตำแหน่งกรดบรอนสเตดที่เกิดขึ้นจากตำแหน่งอลูมิเนียมซึ่งเป็นเตตระไฮดรอลที่ปากรูพรุนของซีโอไลต์ และเมื่อมีการเติมแต่งโครเมียมลงบนซีโอไลต์ที่มีตำแหน่งที่ว่างไว้เป็นกรดพบว่าโครเมียมสามารถเร่งปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของกลูโคสเป็นฟรุกโตส และเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของฟรุกโตสได้ผลิตภัณฑ์เป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอลมากขึ้น ในขณะที่เมื่อมีน้ำในระบบพบว่าทำให้ผลิตภัณฑ์ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอฟูรอลมีปริมาณลดลงเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเกิดเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณทุนวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ปีงบประมาณ 2556

เอกสารอ้างอิง

- Akgul, M., Ozyagci, B., & Karabakan, A. (2013). Evaluation of Fe- and Cr-containing clinoptilolite catalysts for the production of camphene from α -pinene. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19, 240-249.
- Bicker, M., Kaiser, D., Ott, L., & Vogel, H. (2005). Dehydration of d-fructose to hydroxymethylfurfural in sub- and supercritical fluids. *The Journal of Supercritical Fluids*, 36, 118-126.
- Cejka, J., Kotrla, J., & Krejci, A. (2004). Disproportionation of trimethyl benzenes over large pore zeolites: catalytic and adsorption study. *Applied Catalysis A: General*, 277, 191-199.
- Chheda, J.N., Huber, G.W., & Dumesic, J.A. (2007). Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals. *Angewandte Chemie International Edition*, 46, 7164-7183.
- Choudhary, V., Sandler, S.I., & Vlachos, D.G. (2012). Conversion of xylose to furfural using Lewis and Brønsted acid catalysts in aqueous media. *ACS Catalysis*, 2, 2022-2028.
- Daoratanachai, P., Namuangruk, S., Viriya-empikul, N., Laosiripojana, N., & Faungnawakij, K. (2012). 5-Hydroxymethylfurfural production from sugars and cellulose in acid- and base-catalyzed conditions under hot compressed water. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18, 1893-1901.
- de Ridder, D.J., Verberk, J.Q.J.C., Heijman, S.G.J., Amy, G.L., & van Dijk, J.C. (2012). Zeolites for nitrosamine and pharmaceutical removal from demineralised and surface water: Mechanisms and efficacy. *Separation and Purification Technology*, 89, 71-77.
- Guan, J., Cao, Q., Guo, X., & Mu, X. (2011). The mechanism of glucose conversion to 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by metal chlorides in ionic liquid: A theoretical study. *Computational and Theoretical Chemistry*, 963, 453-462.
- Huber, G.W., Chheda, J.N., Barrett, C.J., & Dumesic, J.A. (2005). Production of liquid alkanes by aqueous-phase processing of biomass-derived carbohydrates. *Science*, 308, 1446-1450.
- Kuster, B.F.M. (1990). 5-Hydroxymethylfurfural (HMF). A Review Focusing on its Manufacture. *Starch*, 43, 314-321.
- Mortier, W.J. (1978). Zeolite electronegativity related to physicochemical properties. *Journal of Catalysis*, 55, 138-145.
- Rinaldi, R., Palkovits, R., & Schuth, F. (2008). Depolymerization of cellulose by solid catalysts in ionic liquids. *Angewandte Chemie International Edition*, 47, 8047-8050.

- Roman-Leshkov, Y., Barrett, C.J., Liu, Z.Y., & Dumesic, J.A. (2007). Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates. *Nature*, *447*, 982-985.
- Roman-Leshkov, Y., Chheda, J.N., & Dumesic, J.A. (2006). Phase modifiers promote efficient production of hydroxymethylfurfural from fructose. *Science*, *312*, 1933-1937.
- Rosatella, A.A., Simeonov, S.P., Frade, R.F.M., & Afonso, C.A.M. (2011). 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications. *Green Chemistry*, *13*, 754-793.
- Sjoman, E., Manttari, M., Nystrom, M., Koivikko, H., & Heikkil, H. (2007). Separation of xylose from glucose by nanofiltration from concentrated monosaccharide solutions. *Journal of Membrane Science*, *292*(1-2), 106-115.
- Souvereinjs, W., Martens, J.A., Froment, G.F., & Jacobs, P.A. (1998). Hydrocracking of isoheptadecanes on Pt/H-ZSM-22: An example of pore mouth catalysis. *Journal of Catalysis*, *174*, 177-184.
- Taarning, E., Osmundsen, C.M., Yang, X., Voss, B., Andersen, S.I., & Christensen, C.H. (2011). Zeolite-catalyzed biomass conversion to fuels and chemicals. *Energy & Environmental Science*, *4*, 793-804.
- Tong, X., Ma, Y., & Li, Y. (2010). Biomass into chemicals: Conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes. *Applied Catalysis A: General*, *385*, 1-13.
- Tsai, T.C., Liu, S.B., & Wang, I. (1999). Disproportionation and transalkylation of alkylbenzenes over zeolite catalysts. *Applied Catalysis A: General*, *181*, 355-398.
- Yang, Y., Xiang, X., Tong, D., Hua, C., & Abu-Omar, M.M. (2012). One-pot synthesis of 5-hydroxymethylfurfural directly from starch over $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ solid catalyst. *Bioresource Technology*, *116*, 302-306.