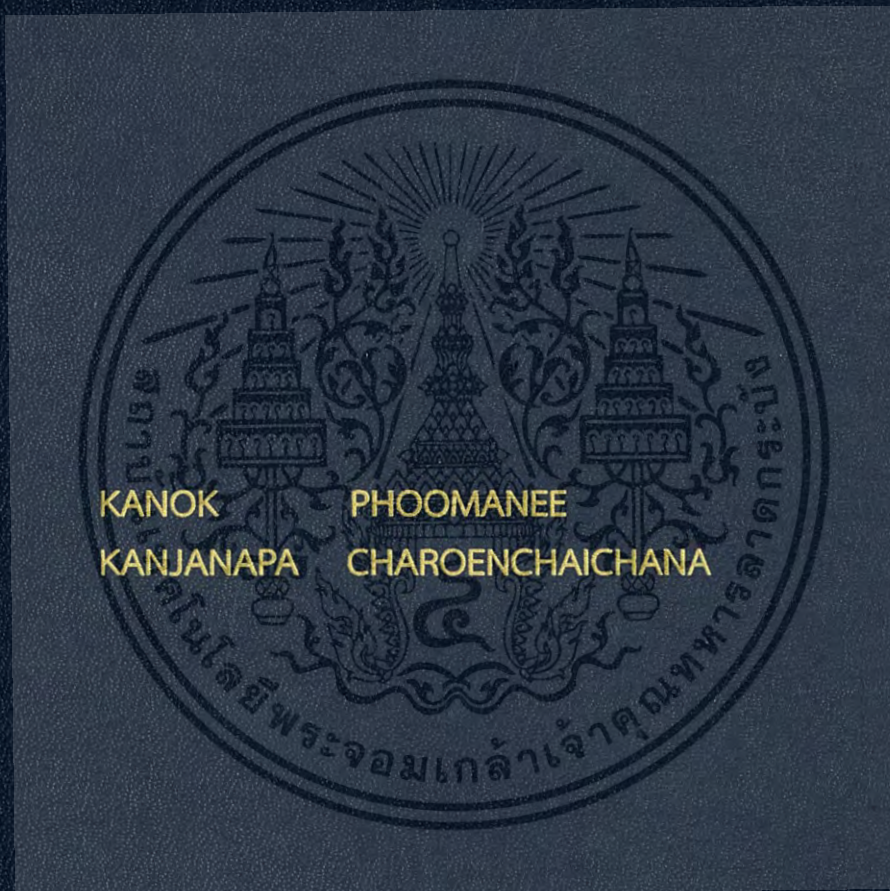


**SYNTHESIS OF BIMETALLIC Ni-Cu/SiO₂ CATALYSTS FOR
LIQUID-PHASE SELECTIVE HYDROGENATION OF
FURFURAL TO FURFURYL ALCOHOL**



**A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF
THE REQUIREMENTS FOR
THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE (INDUSTRIAL CHEMISTRY)
DEPARTMENT OF CHEMISTRY, FACULTY OF SCIENCE
KING MONKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**

SYNTHESIS OF BIMETALLIC Ni-Cu/SiO₂ CATALYSTS FOR
LIQUID-PHASE SELECTIVE HYDROGENATION OF
FURFURAL TO FURFURYL ALCOHOL



A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF
THE REQUIREMENTS FOR
THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE (INDUSTRIAL CHEMISTRY)
DEPARTMENT OF CHEMISTRY, FACULTY OF SCIENCE
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
ACADEMIC YEAR 2017

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลคอปเปอร์บนตัวรองรับซิลิกา
สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแบบเลือกเกิดในวัฏภาคของเหลว
ของเฟอร์ฟูรอลเปลี่ยนเป็นเฟอฟูริวแอลกอฮอล์

SYNTHESIS OF BIMETALLIC Ni-Cu/SiO₂ CATALYSTS FOR
LIQUID-PHASE SELECTIVE HYDROGENATION OF
FURFURAL TO FURFURYL ALCOHOL



โครงงานพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
ภาควิชาเคมีคณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2560

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Title Synthesis of bimetallic Ni-Cu/SiO₂ catalysts for liquid-phase selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol

Student Mr. Kanok Phoomanee Student ID 57050367
Miss Kanjanapa Charoenchaichana Student ID 57050375

Degree Bachelor of Science (Industrial Chemistry)

Department Chemistry

Academic Year 2017

Advisor Dr. Patcharaporn Weerachawanasak

Co-advisor Assoc. Prof. Dr. Tawan Sooknoi

Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, has approved this special project submitted in partial fulfillment of requirements for the degree of Bachelor of Science in academic year 2017.

Committees	Signatures
Dr. Amnat Permsubscul Committee chairman	
Dr. Karoon Sadorn Committee	Karoon Sadorn
Dr. Patcharaporn Weerachawanasak Committee and Advisor	พชราภรณ์ วีระสงหะศักดิ์
Assoc. Prof. Dr. Tawan Sooknoi Committee and Co-advisor	

COPYRIGHT 2017

FACULTY OF SCIENCE

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ	การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์บนตัวรองรับซิลิกาสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแบบเลือกเกิดในวัฏภาคของเหลวของเฟอร์ฟูรอลเปลี่ยนเป็นเฟอฟูริวแอลกอฮอล์
ชื่อนักศึกษา	นายกนก พุ่มมณี รหัสนักศึกษา 57050367 นางสาวกาญจนาภา เจริญชัยชนะ รหัสนักศึกษา 57050375
ปริญญา	วิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
ภาควิชา	เคมี
คณะ	วิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัย	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.)
ปีการศึกษา	2560
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร. พัทธราภรณ์ วีระชวนะศักดิ์
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	รศ.ดร. ตะวัน สุขน้อย

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลคอปเปอร์บนตัวรองรับซิลิกาที่มีประสิทธิภาพสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแบบเลือกเกิดในวัฏภาคของเหลวของเฟอร์ฟูรอลเปลี่ยนเป็นเฟอฟูริวแอลกอฮอล์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลคอปเปอร์บนตัวรองรับซิลิกาจะถูกเตรียมด้วยวิธีที่แตกต่างกันได้แก่ การดูดซับแบบไฟฟ้าสถิตย์ที่แข็งแรงร่วมกับการจุ่มซุบ การดูดซับแบบไฟฟ้าสถิตย์ที่แข็งแรงร่วมกับการพอกพูนแบบไม่ใช่ไฟฟ้า และ การจุ่มซุบร่วม จากผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการกระเจิงรังสีเอกซ์พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลคอปเปอร์บนตัวรองรับซิลิกาที่เตรียมขึ้นทั้ง 3 วิธีประกอบด้วยโลหะผสมของนิกเกิลและคอปเปอร์ที่มีขนาดแตกต่างกันซึ่งส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของเฟอร์ฟูรอล โดยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลคอปเปอร์ที่เตรียมด้วยวิธีการดูดซับแบบไฟฟ้าสถิตย์ที่แข็งแรงร่วมกับการจุ่มซุบให้ค่าการแปรผันของเฟอร์ฟูรอลสูงที่สุดประมาณ 86.3% และค่าการเลือกเกิดของเฟอฟูริวแอลกอฮอล์เท่ากับ 76.9% ทั้งนี้เนื่องมาจากการเกิดโลหะผสมของนิกเกิลคอปเปอร์ขนาดเล็กที่มีคุณลักษณะเหมือนกับโลหะคอปเปอร์ซึ่งส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแบบเลือกเกิดได้ดีขึ้น ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลคอปเปอร์บนตัวรองรับซิลิกาที่เตรียมด้วยวิธีการจุ่มซุบร่วมจะให้ผลน้อยกว่า และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลคอปเปอร์บนตัวรองรับซิลิกาที่เตรียมด้วยวิธีการดูดซับแบบไฟฟ้าสถิตย์ที่แข็งแรงร่วมกับการพอกพูนแบบไม่ใช่ไฟฟ้าจะมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาต่ำที่สุด

คำสำคัญ: ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลคอปเปอร์บนตัวรองรับซิลิกา ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแบบเลือกเกิดในวัฏภาคของเหลว เฟอร์ฟูรอล การดูดซับแบบไฟฟ้าสถิตย์ที่แข็งแรง การพอกพูนแบบไม่ใช่ไฟฟ้า การจุ่มซุบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Title	Synthesis of bimetallic Ni-Cu/SiO ₂ catalysts for liquid – phase selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol
Student	Mr. Kanok Phoomanee Student ID 57050367 Miss Kanjanapa Charoenchaichana Student ID 57050375
Degree	Bachelor of Science (Industrial Chemistry)
Department	Chemistry
Faculty	Science
University	King Mongkut’s Institute of Technology Ladkrabang (KMITL)
Academic Year	2017
Advisor	Dr. Patcharaporn Weerachawanasak
Co-advisor	Assoc. Prof. Dr. Tawan Sooknoi

ABSTRACT

In work has been studied and developed the effective Ni-Cu/SiO₂ catalysts for the liquid-phase selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. The Ni-Cu/SiO₂ catalysts were prepared by different methods such as strong electrostatic adsorption (SEA) with Impregnation (IM), strong electrostatic adsorption (SEA) with electroless deposition (ED), and Co-Impregnation (Co-IM). According to XRD results, all Ni-Cu/SiO₂ catalysts which prepared from three methods consisted of various sizes of NiCu alloy that significantly related to the catalytic performances of furfural hydrogenation. The Ni-Cu/SiO₂ [SEA-IM] shows the highest performance which a furfural conversion around 86.3% with furfuryl alcohol selectivity around 76.9%. This probably due to the small NiCu alloy particle sizes that exhibited the behavior similar to metallic Cu promoting to higher catalytic performance in selective hydrogenation. In addition, the Ni-Cu/SiO₂[Co-IM] catalysts showed the lower catalytic activity whereas Ni-Cu/SiO₂[SEA-ED] catalysts gave the lowest catalytic performance.

Keywords: Ni-Cu/SiO₂ catalyst, Liquid-phase selective hydrogenation, Furfural, Strong Electrostatics adsorption, Electroless deposition, Impregnation

ACKNOWLEDGMENT

This special project is successful because we receive the courtesy and kindness of the teachers and the benefactor of many people.

We would like to express my sincere thanks to the special project advisors, Dr. Patcharaporn Weerachawanasak and Assoc. Prof. Dr. Tawan Sooknoi for their invaluable helps, comments and constant encouragements throughout this work.

We also would like to thanks Dr. Kittisak Choojun for advice and invaluable help including guidelines to troubleshoot the problem.

We would like to thank Dr. Amnat Permsubscul and Dr. Karoon Sadorn for examination committee. They also provide knowledge, advice and help to correct the book of special project to come out complete.

Thanks all scientific staff of Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang for supporting throughout this special project.

Finally, we most gratefully acknowledge our parents and friends for all their supports throughout the period of this study.

Kanok Phoomanee
Kanjanapa Charoenchaichana

TABLE OF CONTENTS

	Pages
ABSTRACT IN THAI.....	I
ABSTRACT IN ENGLISH.....	II
ACKNOWLEDGEMENTS.....	III
TABLE OF CONTENTS.....	IV
LIST OF TABLES.....	VII
LIST OF FIGURES.....	VIII
CHAPTER 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Rationale	1
1.2 Research objective	3
1.3 Research scope	3
1.4 Benefits of study.....	3
CHAPTER 2 THEORY AND LITERATURE REVIEWS.....	4
2.1 The liquid-phase selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol.....	4
2.2 Catalysts.....	5
2.2.1 Silicon dioxide (SiO ₂).....	5
2.2.2 Nickel metal.....	6
2.2.3 Copper metal.....	7
2.3 Strong electrostatic adsorption (SEA).....	7
2.4 Electroless deposition method (ED).....	8
2.5 Literature reviews.....	9
CHAPTER 3 EXPERIMENTAL.....	15
3.1 Chemicals.....	15
3.2 Catalysts preparation.....	15

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

TABLE OF CONTENTS (CONT.)

	Pages
3.2.1 Preparation of hexamine-nickel (II) chloride [Ni(NH ₃) ₆]Cl ₂	15
3.2.2 Determine the adsorption profile of hexamine nickel (II) chloride on the SiO ₂	16
3.2.3 Preparation of 2%Ni/SiO ₂ catalysts by SEA method.....	17
3.2.4 Preparation of bimetallic 2%Ni-2%Cu/SiO ₂ catalysts by electroless deposition method.....	17
3.2.5 Preparation of 2%Ni-7%Cu/SiO ₂ catalyst by impregnation method.....	17
3.2.6 Preparation of 2%Ni-2%Cu/SiO ₂ catalyst by Co- impregnation method.....	17
3.2.7 Preparation of 7%Ni-7%Cu/SiO ₂ catalyst by Co- impregnation method	18
3.3 Catalyst characterizations.....	18
3.3.1 UV-VIS spectroscopy.....	18
3.3.2 X-ray fluorescence (XRF).....	18
3.3.3 X-ray diffraction (XRD).....	18
3.3.4 Scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy.....	19
3.3.5 Temperature-programmed reduction (TPR).....	19
3.4 Liquid-phase selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol.....	19
CHAPTER 4 RESULTS AND DISCUSSION.....	21
4.1 Preparation of nickel on silica.....	21
4.2 Characterization Ni-Cu/SiO ₂ catalyst.....	21
4.2.1 The elemental compositions of the catalysts by the XRF..	22
4.2.2 XRD.....	23
4.2.3 TPR.....	24

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

TABLE OF CONTENTS (CONT.)

	Pages
4.2.4 SEM-EDX.....	27
4.3 The catalytic performances in the liquid-phase selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol	30
CHAPTER 5 CONCLUSIONS AND SUGGESTIONS.....	32
5.1 Conclusions.....	32
5.2 Suggestions	32
REFERANCES.....	33
APPENDICES.....	36
APPENDIX A.....	37
APPENDIX B.....	40
APPENDIX C.....	55



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

LIST OF TABLES

Tables	Pages
2.1 Properties of Silica.....	6
2.2 Properties Nickel metal (Ni).....	6
2.3 Properties Copper metal (Cu).....	7
2.4 Literature reviews.....	9
3.1 Chemicals used for catalysts preparation and reaction study.....	15
3.2 Concentration of $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ solutions for determining Ni adsorption on SiO_2	16
3.3 The amount of catalysts and metal content for each experiment reaction.....	20
4.1 Elemental compositions of Ni/SiO_2 and $\text{Ni-Cu}/\text{SiO}_2$ catalysts which prepared by different methods.....	22
4.2 Catalytic performance of Ni/SiO_2 and $\text{Ni-Cu}/\text{SiO}_2$ catalysts in the liquid-phase selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol.....	30
A1 The example of the peak area for gas chromatography.....	37
A2 % Yield of products derived by liquid phase selective hydrogenation.....	38
C1 Concentration and weight of Ni complex use for load Ni on SiO_2	55
C2 The area of all product of hydrogenation of furfural at conversion.....	56
C3 % Conversion and Selectivity in hydrogenation of furfural.....	57

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

LIST OF FIGURES

Figures	Pages
2.1 Hydrogenation pathways of furfural.....	4
2.2 Mechanism of electrostatic adsorption.....	7
3.1 Schematic of furfural hydrogenation system.....	20
4.1 Adsorption profile of Ni on SiO ₂ support.....	21
4.2 XRD patterns of reduced catalysts.....	23
4.3 TPR profiles of Ni-Cu/SiO ₂ catalysts.....	25
4.4 TPR profiles of (a) 2.0%Ni-5.6%Cu/SiO ₂ [SEA-IM].....	25
4.5 TPR profiles of (b) 1.6%Ni-1.7%Cu/SiO ₂ [Co-IM].....	26
4.6 TPR profiles of (c) 1.9%Ni/SiO ₂ [SEA].....	26
4.7 SEM images of Ni-Cu/SiO ₂ catalysts.....	27
4.8 EDX images of Ni-Cu/SiO ₂ catalysts.....	28
B1 SEM profiles 1.9%Ni/SiO ₂ [SEA].....	40
B2 SEM Profiles 2.0%Ni-5.6%Cu/SiO ₂ [SEA-IM].....	41
B3 SEM profiles 3.6%Ni-1.5%Cu/SiO ₂ [SEA-ED].....	42
B4 SEM profiles 1.6%Ni-1.7%Cu/SiO ₂ [Co-IM].....	43
B5 SEM profiles 5.8%Ni-5.9%Cu/SiO ₂ [Co-IM].....	44
B6 EDX profiles 1.9%Ni/SiO ₂ [SEA].....	45
B7 EDX profiles 2.0%Ni-5.6%Cu/SiO ₂ [SEA-IM].....	46
B8 EDX profiles 3.6%-1.5%Cu/SiO ₂ [SEA-ED].....	47
B9 EDX profiles 1.6%Ni-1.7%Cu/SiO ₂ [Co-IM].....	48
B10 EDX profiles 5.88%-5.9%Cu/SiO ₂ [Co-IM].....	49
B11 XRD pattern for 1.9%Ni/SiO ₂ [SEA].....	50
B12 XRD pattern for 2.0%Ni-5.6%Cu/SiO ₂ [SEA-IM].....	50
B13 XRD pattern for 3.6%Ni-1.5%Cu/SiO ₂ [SEA-ED].....	51
B14 XRD pattern for 1.6%Ni-1.7%Cu/SiO ₂ [Co-IM].....	51
B15 XRD pattern for 5.8%Ni-5.9%Cu/SiO ₂ [Co-IM].....	52

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

LIST OF FIGURES (CONT.)

B16 TPR of 1.9%Ni/SiO ₂ [SEA].....	53
B17 TPR of 2.0%Ni-5.6%Cu/SiO ₂ [SEA-IM].....	53
B18 TPR of 1.6%Ni-1.7%Cu/SiO ₂ [Co-IM].....	54



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

CHAPTER 1

INTRODUCTION

1.1 Rationale

Furfuryl alcohol is one of the most importance intermediate for chemical industries. It is widely used in the production of thermostatic resins with high chemical resistance to acids, bases and certain solvents, liquid resins for galvanic bath, synthetic fibers, farm chemicals, foundry binders and adhesives for plywood and furniture, and other fine chemical products such as vitamin C and lysine. [1] Generally, furfuryl alcohol can produced as the main product from hydrogenation of furfural with noble metals or transition metals catalysts. For the liquid-phase hydrogenation of furfural, there are many reaction pathways can be proposed. For the example, hydrogenation of the carbonyl group of furfural to produce furfuryl alcohol that is the preferable reaction, hydrogenation of C=C bonds to give tetrahydrofurfural, and decarbonylation of furfuryl to produce furan. [2]

Several factors have influence to the performance of liquid-phase selective hydrogenation such as liquid-phase compositions (substrate structure, solvent effect, etc.), type of catalysts and the reaction conditions (temperature, pressure, etc.) Among of these, type of catalyst is one of the most important factors. Typically, copper chromite (Cu-Cr) catalysts have frequently used in hydrogenation of furfural because they give a moderate activity with high selectivity. However, the main problem of the Cu-Cr catalysts is high toxicity that causes severe environmental pollution. [3] Therefore, the environmental friendly catalysts for selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol with high activity and selectivity should be considered.

Various catalysts including noble metals and non-noble metals such as Pt [4], Pd [5], Co [6], Fe [7], Cu [8] and Ni [9] catalysts have been employed in the liquid phase selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. Although precious metal-based catalysts have shown outstanding catalytic performance for the hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol, the high costs may hinder their wide application. According to non-noble metal catalysts, Cu-based and Ni-based catalysts have reported to be active in the liquid-phase hydrogenation. Cu-catalysts could selectively hydrogenated the c=O bond while leaving the furan ring untouched whereas Ni-catalysts showed the

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ทางการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

high activity of hydrogenation but moderate selectivity of furfuryl alcohol. However, both of metal catalysts cannot give simultaneously high activity and high selectivity for the liquid-phase selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol.

Therefore, to improve the activity and selectivity for furfural hydrogenation, bimetallic catalyst or adding a second metal with high metal dispersion is one of the good choice. [10] Different preparation methods have been developed to improve the metal dispersion such as precipitation, sol immobilization, wet impregnation, or strong electrostatic adsorption. In this work, we focused on strong electrostatic adsorption (SEA) because it can obtain a monolayer of metal active species with high metal dispersion catalysts.

For adding of second metal, several methods are available such as impregnation subsequent reduction of metal salts, galvanic displacement, and electroless deposition (ED). Among of these methods, ED is a catalytic or autocatalytic process for the deposition of metallic components by a controlled chemical reaction. Only second metal can deposit on the surface of a pre-existing metallic surface (i.e., not on support). Thus, bimetallic surface compositions can be more effectively controlled to permit more precise correlation of catalyst composition. [11]

In this research, we try to synthesize bimetallic effective Ni-Cu/SiO₂ catalysts for liquid-phase selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. Because of bimetallic Ni-Cu catalysts exhibited a good catalytic activity in many important reactions, such as CO hydrogenation, ethanol steam reforming, methane partial oxidation, and selective hydrogenation of unsaturated aldehydes. Their catalytic activity and selectivity were depending on their tunable composition, particle dispersion and synergistic effect between different metals. The Ni/SiO₂ catalyst was prepared by strong electrostatic adsorption method. Then Cu was added using two different methods impregnation and electroless deposition. The bimetallic Ni-Cu/SiO₂ will be characterized and tested in liquid-phase selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol using batch operation.

1.2 Research objective

1) To synthesize the high performance Ni/SiO₂ and Ni-Cu/SiO₂ catalysts for liquid-phases selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol.

2) To investigate the characteristics and catalytic properties of Ni-Cu/SiO₂ catalysts which prepared by strong electrostatic adsorption, impregnation, and electroless deposition method.

1.3 Research scope

- 1) Preparation of Ni supported on SiO₂ by SEA method
- 2) Adding Cu second metal by using impregnation method and ED method
- 3) All catalysts will be characterized by the following techniques;
 - X-ray diffraction (XRD)
 - X-ray fluorescence (XRF)
 - UV/VIS Spectrophotometer
 - Temperature-programmed reduction (TPR)
 - SEM-EDX
- 4) Ni-Cu/SiO₂ catalysts will be tested in liquid-phase selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol.

1.4 Benefits of the study

1) To obtain the high efficiency bimetallic Ni-Cu/SiO₂ catalysts for liquid-phase selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol.

2) To understand the catalytic mechanism of bimetallic Ni-Cu/SiO₂ catalyst in liquid phase selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol.

CHAPTER 2

THEORY AND LITERATURE REVIEWS

2.1 The liquid-phase selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol

Furfural is one of the most important biomass-derived platform molecules and can be obtained from the lignocelluloses via acid-catalyzed hydrolysis and dehydration reaction. Since the chemical structure of furfural consisted of an aldehyde and one aromatic ring, thus it can be converted to many high valuable-added compounds such as furfuryl alcohol, tetrahydrofurfuryl alcohol, tetrahydrofuran or methylfuran, etc. Various products that derived from furfural are depending on the catalytic system. For the example, furfuryl alcohol and tetrahydrofurfuryl alcohol can be obtained through the selective hydrogenation at the aldehyde group and further furan ring of furfural, respectively. Besides, other chemicals such as 2-methylfuran and furan could be produced via the hydrogenolysis and decarbonylating with different catalysts. Among these transformations, the selective hydrogenation of furfural into furfuryl alcohol is of a great importance because of it has significant application in the production of pentanediols, environmental benign solvents, industrial resins and fuel additives. [12,13]

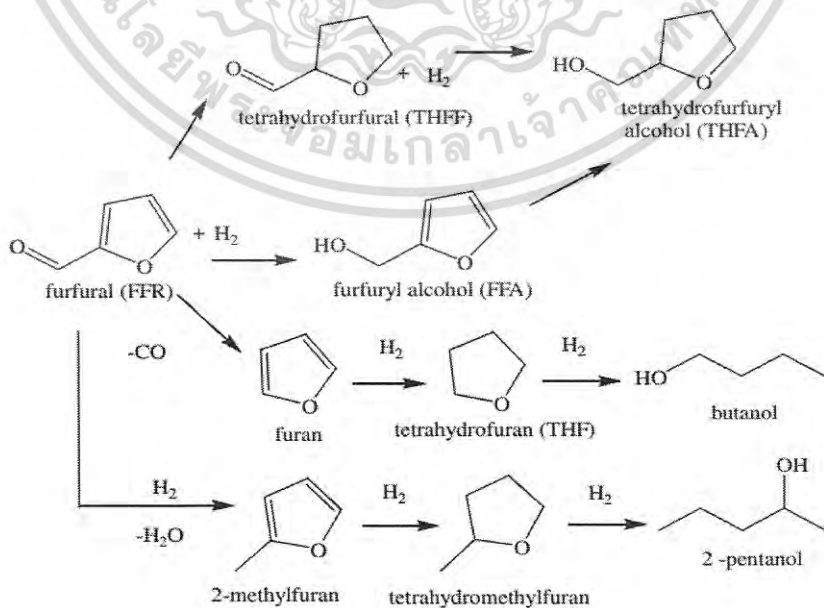


Figure 2.1 Hydrogenation pathways of furfural [14]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอญญาติเหินาไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Figure 2.1 shows the hydrogenation pathways of furfural. The possible hydrogenation products of furfural are i) the hydrogenation of the carbonyl group of furfural to produce furfuryl alcohol, ii) the reduction of the C=C bonds in furan ring to produce tetrahydrofurfural and iii) decarbonylation of furfural to produce furan. These three primary products can be converted into several other compounds by further hydrogenation and hydrogenolysis reactions. Moreover, other possible products could be 2-methylfuran, 2-methyl-tetrahydrofuran, 2-pentanol, tetrahydrofuran, and 1-butanol. According to furfuryl alcohol, the main product from the selective hydrogenation of furfural, is widely employed in the chemical industries such as an additive or solvent in the production of resins and using as chemical intermediate for manufacturing of lysine, vitamin C, lubricants, dispersing agents and to obtain tetrahydrofurfuryl alcohol. [15]

2.2 Catalysts

The liquid-phase selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol has widely studied using various types of catalyst such as catalyst based on Ni, Ru, Pt, Pd, etc. Moreover, the addition of a second metal or a promoter to improve the activity and/or the selectivity has also reported. Recently, catalysts based on Ni modified with Cu have proved to be very successful, reaching 98% selectivity to the unsaturated alcohol, at almost total conversion. However, the main disadvantage is the deactivation of catalyst and its cannot be reused. [16] Therefore, the development of catalyst system to improve the catalytic performance in different reaction conditions should be investigated.

2.2.1 Silicon dioxide (SiO₂)

“Silicon dioxide” or “silica” has been used in all stages of civilization, starting from the ancient flints of the stone age to the modern silica laboratory ware. Because of silica has been used in many applications, and stable in difference structural forms depended on the original sources, thus silica is called with various names when compared with any other minerals. Many of the older names of flint are now so obsolete than repetition is needless, but many of the present-day names for quartz gems save to a few jewelers. Then, the exact research of the modern laboratory has shown several distinct crystallographic varieties of silica; some of which are closely

connected with the temperatures experienced in their life-history. In catalysis, silica is one of the most useful supports because it has high surface area, high pore volume, and can be controlled pore size and particle size by the preparation conditions. [17] Although it is a naturally occurring material in minerals, most of the silica used in catalyst applications is amorphous silica of synthetic origin. The properties of silica are summarized in **Table 2.1**

Table 2.1 Properties of SiO₂ [18]

Properties of Silica	
Other names	Glass, Quartz
Molecular formula	SiO ₂
Molar mass	60.1 g/mol
Appearance	White or colorless solid (when pure)
Form	Solid
Solubility in water	Insoluble
Melting point	1610 °C
Boiling point	2230 °C

2.2.2 Nickel metal (Ni)

Table 2.2 Properties of nickel metal (Ni) [19]

Properties of Nickel	
Color	Silvery – white metal
Phase at STP	Solid
Conductivity	Fairly good conductor of heat and electricity
Melting point	1728 K
Boiling point	3003 K
Density	8.908 g/cm ³

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.3 Copper metal (Cu)

Table 2.3 Properties of copper metal (Cu) [20]

Properties of Copper	
Color	Reddish-Brown metal
Phase at STP	Solid
Conductivity	Excellent transmission of heat or electricity
Melting point	1356.6 K
Boiling point	2840 K
Density	8.96 g/cm ³

2.3 Strong Electrostatic Adsorption (SEA)

SEA is an interesting method that recently applied for catalysts preparation because it can give a high metal dispersion with a uniform metal particle size. The principle of SEA is electrostatic adsorption between metal and support via a special case of wet impregnation. The electrostatic adsorption will be occurred when adjusted the pH of solution above or below point of zero charge (PZC) of the support. **Figure 2.2** shows the mechanism of electrostatic adsorption. It can be observed that the hydroxyl groups on support surface become neutral when pH equaled to PZC of support. The hydroxyl groups on support surface become protonated or positively charged when the pH of solution lower than PZC. On the other hand, the hydroxyl groups on the support surface become deprotonated or negatively charged when pH of solution higher than PZC. In case of pH value below the PZC, anions could adsorb on the support surface whereas at pH values above the PZC, cation could adsorb.

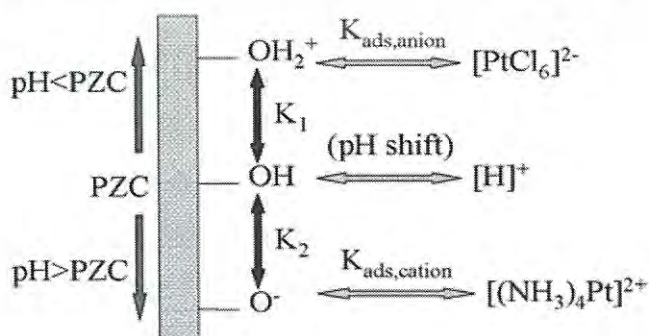


Figure 2.2 Mechanism of electrostatic adsorption [21]

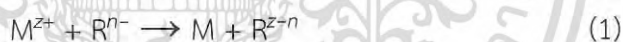
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

A simple intuitive picture of this surface chemistry is depicted in **Figure 2.2** Brunelle cited many instances in which oxides placed in solutions at pH values below their PZC would adsorb such anions as hexachloroplatinate $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, whereas at pH values above their PZC would adsorb such cations as platinum tetraammine $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}]^{2+}$.

2.4 Electroless deposition method (ED)

Electroless deposition is a catalytic or autocatalytic process for the deposition of metallic components by a controlled chemical reaction that is catalyzed by the pre-existing metal (catalysis) or the metal which is being deposited (auto-catalysis). In principle, all metals that can be deposited using electrodeposition can also be deposited using ED, without the difficulties of maintaining electrical conductivity, which is required in conventional electrochemistry.

The electroless deposition is a reducible metal salt (cation or anion) can be deposited on the catalytically active sites of a monometallic primary metal surface through a controlled chemical reaction with a liquid-phase reducing agent. The electroless deposition of a metal M, using a reducing agent R^{n-} , can be described with the following generic reaction:



As shown by this reaction, the metallic ions M^{z+} will be reduced to metal M, while the reducing agent ions R^{n-} will be oxidized to R^{z-n} . It is combination of two reaction occur simultaneously at the electrode surface. The anodic reaction is the oxidation of the reducing agent and the cathodic reaction is the reduction of the metal following in (2) and (3). [22]



Literature Reviews

This part is summarized the literature researches which related to catalysts preparation (strong electrostatic adsorption and electroless deposition), and liquid-phase hydrogenation of furfural.

Table 2.4 Literature reviews which related to this work

Reference	Metal and Characterizations	Studied	Conclusions
L. Jiao et al. (2008)	Pd, Cu, Co, Ru, and Ni onto SiO ₂ Characterization: TPR, STEM, EDXS and XPS	To determine the correlation between strong electrostatic interaction during impregnation and the high dispersion of reduced metal, a series silica supported noble and base metal catalyst prepared by SEA was compared IWI.	The SEA method appears to be a rational procedure for the cheap, simple, and scalable preparation of highly dispersed supported catalysts, even at relatively high metal loadings.
L. Jiao et al. (2008)	Pt, Pd, Cu, Co, Ru and Ni on SBA-15 Characterization: TPR, STEM, and EDXS	The catalyst synthesis method SEA was applied to SBA-15	Pt and Pd metal Low-temperature-reducing, high dispersed nanoparticles after reduction, with small standard deviation.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

			<ul style="list-style-type: none"> - Cu and Ni metal High temperature reducing - Co particles were larger, because the much higher temperature required for reduction of the adsorbed cobalt ammine complex led to metal sintering. - The SEA-prepared Co particles were still much smaller than the DI-prepared particles, which could be reduced at much lower temperature.
S. Lambert et al. (2009) [23]	<p>Pt/Carbon xerogels catalyst</p> <p>Characterization: STEM, TEM, ICP-AES</p>	<p>The catalyst synthesis method SEA was applied to Carbon xerogels</p>	<p>Pt/carbon xerogels catalysts are highly dispersion and very small platinum particles. and active for the hydrogenation of benzene into cyclohexane.</p>
M.T.Shaal et al. (2007) [24]	<p>Cu-Pd/SiO₂ catalysts</p> <p>Characterization: Atomic absorption, CO</p>	<p>Prepare Cu-Pd/SiO₂ bimetallic catalysts Cu loading on the Pd surface by</p>	<p>Cu is not distributed in a monodisperse manner on the Pd surface, indicating the existence of</p>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับกรใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้ทำซ้ำโดยไม่ได้รับอนุญาต

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

	chemisorption, FT-IR	electroless deposition for hydrogenation of 3,4-epoxy-1- butene	autocatalytic deposition of Cu on Cu sites. The FT-IR results that although CO adsorption on all sites is suppressed by Cu addition, initial Cu deposition occurs more readily on certain sites. The bimetallic Cu-Pd sites that are formed exhibit unusually high activity for EpB conversion and formation of unsaturated alcohols and aldehydes. This bimetallic effect on catalyst activity and selectivity is best explained, not by the existence of either ligand or ensemble effects, but rather by the bifunctional nature of the Cu-Pd sites present on the surface of these catalysts
--	-------------------------	---	---

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

S. Bhogeswararao et al. (2015) [25]	Pd and Pt/Al ₂ O ₃ catalyst Characterization: XRD, H ₂ -TPR	The synthesis Pd/Al ₂ O ₃ and Pt/Al ₂ O ₃ catalysts for liquid-phase hydrogenation of furfural	Pd/Al ₂ O ₃ has crystalline size smaller than Pt/Al ₂ O ₃ The H ₂ -TPR result that Pd, Pt used low-temperature-reducing, high dispersed. The Pd and Pt catalysts were active for hydrogenation of furfural even at room temperature Pd catalysts yielded both furfuryl alcohol and tetrahydrofurfuryl alcohol hydrogenated of C=C and C=O groups), the Pt catalysts were selective (>99 wt%) to furfuryl alcohol formation (C=O hydrogenated product)
M.M. Villaverde et al. (2013) [26]	(Cu/SiO ₂ -I), (Cu/SiO ₂ -PD) (CuMgAl, CuZnAl and Cu-Cr) catalyst	The synthesis Cu-base catalyst different method for liquid-phase hydrogenation	A (Cu/SiO ₂ -I) catalyst was prepared by the incipient wetness impregnation method, (Cu/SiO ₂ -PD) catalyst was prepared by the

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้ทำซ้ำโดยไม่ได้รับอนุญาตจากเจ้าของลิขสิทธิ์

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

	<p>Characterization: XRD, H₂-TPR</p>	<p>precipitation–deposition method and CuZnAl, CuMgAl and Cu-Cr catalysts were prepared by the co-precipitation method. The result XRD Cu/SiO₂-PD oxide precursor and samples prepared by co-precipitation, showed a low crystallinity degree and small mean crystallite size of about 5 nm. CuZnAl and CuMgAl mixed oxides after decomposition, thereby indicating that the cations are highly dispersed in the spinel-like matrix. Finally, the only polycrystalline phase detected for the Cu-Cr sample was CuCr₂O₄, which also has a spinel-like structure. All Cu-base catalysts used high</p>
--	---	--

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้ทำซ้ำโดยไม่ได้รับอนุญาต

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

			<p>temperature reduction. We have shown that Cu-based catalysts free of Cr are active for the liquid-phase hydrogenation of furfural with 100% selectivity to furfuryl alcohol. In particular, a CuMgAl catalyst, was more active for this reaction than a copper chromite traditional catalyst.</p>
--	--	--	--



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

CHAPTER 3

EXPERIMENTAL

This chapter explains about the research methodology including the catalysts preparation, the characterization of catalysts, and the experimental for liquid-phase hydrogenation of furfural, respectively.

3.1 Chemicals

All chemicals which used for preparation of Ni/SiO₂, Ni-Cu/SiO₂ catalysts, and also used for reaction study have been summarized in **Table 3.1**

Table 3.1 Chemicals used for catalysts preparation and reaction study.

Chemicals	Formula	Supplier
Nickel (II) chloride hexahydrate	NiCl ₂ ·6H ₂ O	CARLO ERBA
Ammonia solution 30 %	NH ₄ OH	CARLO ERBA
Silica dioxide, Anatase, 99%	SiO ₂	SIGMA-ALDRICH
Copper (II) nitrate trihydrate	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	CARLO ERBA
Nickel (II) nitrate hexahydrate	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	CARLO ERBA
Formaldehyde	CH ₂ O	SIGMA-ALDRICH
Disodium EDTA	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	SIGMA-ALDRICH
Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	SIGMA-ALDRICH
Methanol	CH ₃ OH	MERCK
Air zero gas, zero grade 99.99%		PRAXAIR
Hydrogen gas, high purity 99.99%		PRAXAIR
Nitrogen gas, ultra-high purity 99.99%		PRAXAIR

3.2 Catalysts preparation

3.2.1 Preparation of hexamine-nickel (II) chloride [Ni(NH₃)₆] Cl₂

Approximately 6 g of NiCl₂·6H₂O was dissolved in 10 ml of deionized water and then warm solution until got the clear green nickel solution. Afterward, the solution

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

was soak in an ice bath then adjusted the pH to 12 with 30% NH_4OH solution. Hexamine nickle (II) chloride was precipitated as the color of solution changed to deep blue color. The precipitation solution was filtered using vacuum filter and washed one with 5-8 ml of 30% NH_4OH solution following twice with 5 ml of acetone. The precipitated powder was dried in the oven at 110°C for 30 min.

3.2.2 Determine the adsorption profile of hexamine nickel (II) chloride on the SiO_2

To determine the maximum adsorption of nickel on SiO_2 support, various concentrations of $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_2$ from 600 to 1400 ppm were prepared as shown in **Table 3.2** The adsorption profile of hexamine nickel (II) chloride on the SiO_2 were determined by UV-visible spectroscopy technique (UV-Vis). Firstly, the desired amount of $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_2$ was weight and dissolved in deionization water and then adjusted the volume to 250 mL by using volumetric flask. After that, the pH of solutions was tuned to 12 with 30% NH_4OH solution. The standard curve of nickel solution was make from 100 mL for each nickel concentration by using UV-Vis adsorbent. Secondly, 0.5 g of SiO_2 was added into 100 mL of various concentrations of $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ solutions and then left them to shake at room temperature for 1 h. After shaking, the solutions were filtrated by vacuum filtration and keep the supernatant to measure UV-vis and 30 ml. The amount of nickel that can adsorbed on SiO_2 when various nickel concentration will be calculated by using initial amount of nickel at starting solution minus with total amount of nickel after adsorption.

Table 3.2 Concentration of $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_2$ solutions for determining Ni adsorption on SiO_2

Catalysts	Conc.(ppm)	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ in 100 g/ml
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	600	0.0604
	800	0.0804
	1000	0.1002
	1200	0.1204
	1400	0.1410
	1600	0.1604

3.2.3 Preparation of 2%Ni/SiO₂ catalysts by SEA method

Firstly, 0.5 g of SiO₂ was added in 100 mL of 1400 ppm Ni(NH₃)₆Cl₂ solution which adjusted the pH to 12. Then, the solution was continuously shook at room temperature for 1 h. After that, the catalyst was filtrated, washed with mother liquor at pH=12, and dried in the oven at 110-120°C 12 h. Afterward, the Ni/SiO₂ catalyst was calcined in air at 450°C for 3 h.

3.2.4 Preparation of 2%Ni-2%Cu/SiO₂ catalysts by electroless deposition method

Approximately, 2% by weight of Cu was added as a second metal to 2 wt.% Ni/SiO₂ catalyst by electroless deposition following by [24]. The 2%Ni/SiO₂ catalyst was prepared by SEA method. All electroless deposition baths were prepared using Cu(NO₃)₂·3H₂O, DI water, the EDTA disodium salt as a stabilizing agent, 37% aqueous formaldehyde (HCHO) as the reducing agent, and NaOH that needed to adjust the pH of the solution to 12.5. The total volumes of electroless baths were maintained at 100 mL with a temperature 50°C. Then, 1.94%Ni/SiO₂ was added and left it to stirred for 10 min Afterthat, the slurry was filtered and washed repeatedly until all the remaining water-soluble ligands were removed. The catalysts were dried overnight 100°C and stored at ambient conditions.

3.2.5 Preparation of 2%Ni-7%Cu/SiO₂ catalyst by impregnation method

The 2 wt.% Ni/SiO₂ catalyst which prepared from SEA method was used for preparation of bimetallic 2%Ni-7%Cu/SiO₂ catalyst by impregnation method. The 2% Ni/SiO₂ catalyst were impregnated with an aqueous solution of copper (II) nitrate trihydrate. The impregnated catalysts were left to stand for 6 hours to assure adequate distribution of metal complex. The catalysts were subsequently dried at 100°C. The dried impregnation catalysts were calcined in air at 450°C with a heating rate 10°C/min.

3.2.6 Preparation of 2%Ni-2%Cu/SiO₂ catalyst by co-impregnation method

The 2 wt.% of Ni and 2 wt.% of Cu were used for preparation of Ni-Cu on SiO₂ by impregnation method. Aqueous solution of copper (II) nitrate trihydrate and Nickel (II) nitrate hexahydrate were slowly impregnated on to SiO₂ surface. The impregnated catalysts were left to stand for 6 hours to assure adequate distribution of metal

complex. The catalyst was subsequently dried at 110°C and then calcined in air at 450°C with heating rate was at 10°C/min.

3.2.7 Preparation of 7%Ni-7%Cu/SiO₂ catalyst by co-impregnation method

The 7 wt.% of Ni and 7 wt.% of Cu were used for preparation of Ni-Cu on SiO₂ by impregnation method. Aqueous solution of copper (II) nitrate trihydrate and Nickel (II) nitrate hexahydrate were slowly impregnated on to SiO₂ surface. The impregnated catalysts were left to stand for 6 hours to assure adequate distribution of metal complex. The catalyst was subsequently dried at 110°C and then calcined in air at 450°C with heating rate was at 10°C/min.

3.3 Catalyst characterizations

All catalysts were characterized by several techniques as follows:

3.3.1 UV/Vis spectroscopy

UV/Vis spectroscopy is routinely used in analytical chemistry for the quantitative determination of different analytes. Samples for UV/Vis spectrophotometry are most often liquids. Samples are typically placed in a transparent cell, known as a cuvette.

3.3.2 X-ray fluorescence (XRF)

The conventional technique to check the chemical composition of catalyst is by X-ray fluorescence spectroscopy. This technique can be done according to the following procedure: the catalyst sample was weighed about 0.5g and boric acid was weighted about 4.5g, then sample and boric were mixed together, and compressed into alumina pan before bring into the XRF sample holder in XRF instrument.

3.3.3 X-ray diffraction (XRD)

X-ray diffraction (XRD) data provides information on the structures of crystalline solid to determine the bulk phase of catalyst. XRD patterns were carried out exsitu employing and X-ray diffractometer, SIEMENS XRD D5000. X-ray diffractometer connected to a personal computer with diffract A T version 3.3 program for fully control of the XRD analyzer. The experiments were carried out by using CuK α radiation

with Ni filter in the 2 θ range of 20° to 80° and resolution 0.04°

เอกสารนี้เป็นลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.4 Scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX)

SEM was used to observe of Ni-Cu catalyst and the dispersion on silica. The sample must be conductive prevent charging by coating with gold particle by ion sputtering device. Sample was analyzed by JEOL JSM-6400 scanning electron microscopy. Energy dispersive X-ray spectroscopy is an analytical technique used for the elemental analysis or chemical characterization of a sample which was analyzed by ISIS Series 300 program at Scientific instruments center, KMITL

3.3.5 Temperature-programmed reduction (TPR)

Temperature-programmed reduction (TPR) provides information on the active site species of the catalysts by monitoring their reducibility and determine the % metal loading of the catalysts. Temperature-programmed reduction (TPR) was measured using thermal conductivity detector (TCD). The sample weighed 300 mg was placed into a quartz tube reactor, which was located inside a temperature-regulated furnace. Prior to the H₂-TPR, each sample was heated to its activations temperature in air zero (30ml/min). After that, the heating rate of 10 °C/min, 20 ml/min of 10% H₂ in Ar was applied for TPR analysis. Water production during the reduction process was removed in a U-shape tube trap before entering the TCD.

3.4 Liquid-phase selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol

The liquid phase hydrogenation of furfural was carried out in a 50 ml autoclave equipped with a mechanical stirrer. For a typical experiment, 50 µl of furfural and 10 ml of methanol solvent with desired amount of catalyst that gave a similar nickel content Table 3.3 were placed in the reactor and the reactor was heated to 50°C then, the reactor was purified with hydrogen 3 times to replace the air in the setup and filled with 20 bar H₂ with a stirring speed was set at 900 rpm 2 h. Homogeneous mixing was assumed and the liquid products were separated with catalysts and known by qualitative analysis of a FID gas chromatograph using HP-5 capillary column and GC-MS (HP 6890, 5973 MSD). Accurate calculation of conversion and selectivity.

Table 3.3 The amount of catalysts and metal content for each experiment reaction condition: Furfural 50 μl , H_2 20 bar, temperature 50 $^\circ\text{C}$, stirring speed 900 rpm.

Catalysts	amount of catalyst (g)	amount of metal content	
		Ni(g)	Cu(g)
1.9%Ni/SiO ₂ [SEA]	0.2577	0.0050	-
2.0%Ni-5.6%Cu/SiO ₂ [SEA-IM]	0.2500	0.0050	0.0141
3.6%Ni-1.5%Cu/SiO ₂ [SEA-ED]	0.1350	0.0050	0.0020
1.6%Ni-1.7%Cu/SiO ₂ [Co-IM]	0.3125	0.0050	0.0055
5.8%Ni-5.9%Cu/SiO ₂ [Co-IM]	0.0850	0.0050	0.0050

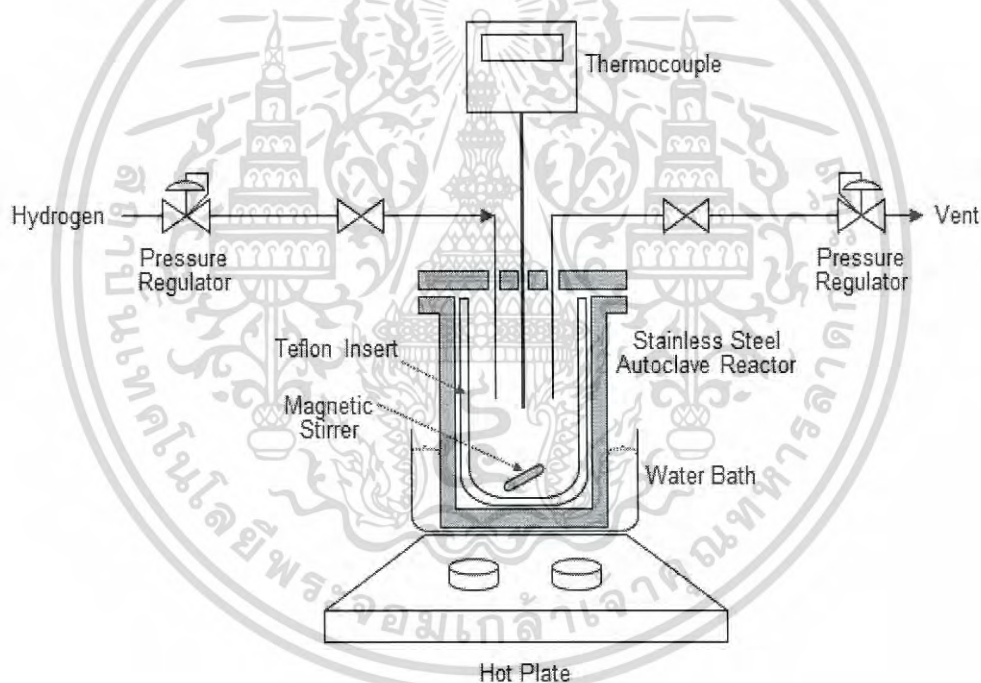


Figure 3.1 Schematic of furfural hydrogenation system

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

CHAPTER 4

RESULTS AND DISCUSSION

4.1 Determining the maximum adsorption of Ni on SiO₂ support by UV-Vis spectroscopy

In order to prepare Ni supported on SiO₂ by strong electrostatic adsorption, the maximum adsorption of Ni on the SiO₂ support was determined by using UV-visible spectroscopy technique. **Figure 4.1** shows the adsorption profile of Ni on the SiO₂ support. When increased the Ni concentrations from 600-1200 ppm, the amount of Ni adsorbed on SiO₂ support also increased. However, it can be seen that the adsorption profile reached to the equilibrium when the concentration of Ni equal to 1400 ppm. Therefore, the maximum adsorption of Ni on the SiO₂ support was found to be 3.5% by weight of Ni.

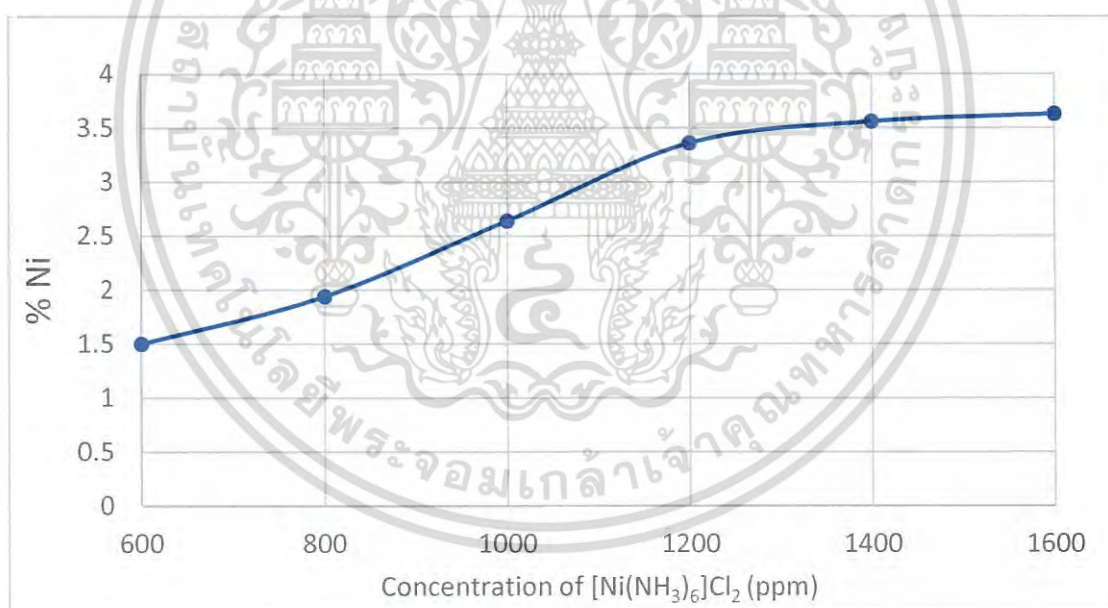


Figure 4.1 adsorption profile of Ni on SiO₂ support.

4.2 Characterization of Ni/SiO₂ and Ni-Cu/SiO₂ catalysts

In this section, the characteristics of Ni/SiO₂, and Ni-Cu/SiO₂ catalysts which prepared by different methods were characterized by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM), and Temperature program

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

reduction (TPR) techniques. There are five catalysts in this work such as 2%Ni/SiO₂-[SEA], 2%Ni-7%Cu/SiO₂[SEA-IM], 2%Ni-2%Cu/SiO₂[SEA-ED], 2%Ni-2%Cu/SiO₂[Co-IM], and 7%Ni-7%Cu/SiO₂[Co-IM].

4.2.1 The elemental compositions of the catalysts by the XRF

The elemental compositions of all catalysts were analyzed by the X-ray fluorescence (XRF) as the results are summarized in **Table 4.1**

Table 4.1 Elemental compositions of Ni/SiO₂ and Ni-Cu/SiO₂ catalysts which prepared by different methods

Catalysts	Amount of metal (wt.%)			
	Ni	Cu	Si	O
(a) 2%Ni/SiO ₂ [SEA]	1.94	-	45.50	52.40
(b) 2%Ni-7%Cu/SiO ₂ [SEA-IM]	2.00	5.64	42.10	5.00
(c) 2%Ni-2%Cu/SiO ₂ [SEA-ED]	3.68	1.50	35.30	46.20
(d) 2%Ni-2%Cu/SiO ₂ [Co-IM]	1.60	1.76	44.50	51.80
(e) 7%Ni-7%Cu/SiO ₂ [Co-IM]	5.88	5.92	39.50	48.30

For Ni/SiO₂-SEA catalyst, the actual percentage of Ni loading was found to be 1.94%, which was lower than the maximum adsorption of Ni (3.5%). As for bimetallic Ni-Cu/SiO₂ catalysts, the catalyst preparation method shows significantly effect to the actual amount of metal loading. Adding 7% wt. of Cu metal into 2%Ni/SiO₂-(SEA) by conventional impregnation can be obtained a close Cu loading at around 5.64%. whereas adding 2% wt. of Cu into 2%Ni/SiO₂-SEA by electroless deposition (ED) gave higher Ni loading around 3.68% but lower Cu loading around 1.50%. Moreover, the actual amount of Ni and Cu containing in 2%Ni-2%Cu/SiO₂[SEA-ED] catalysts prepared by co-impregnation method give a higher Ni content at 3.68% and lower Cu content at 1.50% than the initial desired amount of metal. However, the bimetallic Ni-Cu/SiO₂ catalysts prepared by co-impregnation, which were 2%Ni-2%Cu/SiO₂[Co-IM] and 7%Ni-7%Cu/SiO₂[Co-IM], give a bit lower of Ni and Cu contents than the initial metal requirement.

4.2.2 X-ray diffraction (XRD)

The crystal structure and chemical phase composition of Ni/SiO₂ and Ni-Cu/SiO₂ catalysts were characterized by X-ray diffraction technique. The measurements were carried out at the diffraction angles (2θ) between 20° and 80°. The XRD patterns of reduced catalysts were illustrated in **Figure 4.2**. For monometallic 1.9%Ni/SiO₂ -SEA catalysts, the XRD characteristic peaks corresponded to metallic Ni at 2θ = 44.46°, 51.85° and 76.37° were not detected due probably to the low amount of Ni loading and/or very small Ni⁰ crystallite size. Almost of bimetallic Ni-Cu/SiO₂ catalysts such as 1.6%Ni-1.7%Cu/SiO₂ [Co-IM], 2.0%Ni-5.6%Cu/SiO₂ [SEA-IM] and 5.8%Ni-5.9%Cu/SiO₂ [Co-IM] catalysts show the three XRD characteristic peaks at around 2θ= 43.81°, 51.06° and 75.16° which were assigned to the (111), (200) and (220) crystal planes of Ni-Cu alloy species.[27] Nevertheless, it cannot observe the XRD characteristic peaks of Ni⁰, Cu⁰, and Ni-Cu alloy species for 3.6%Ni-1.5%Cu/SiO₂ [SEA-ED] catalysts suggesting to it might be contains a uniform and small crystallite size of Ni-Cu alloy species. However, the crystallinity of Ni-Cu alloy in each catalyst was difference implying that preparation method has influence to the crystallite site of Ni-Cu alloy forming.

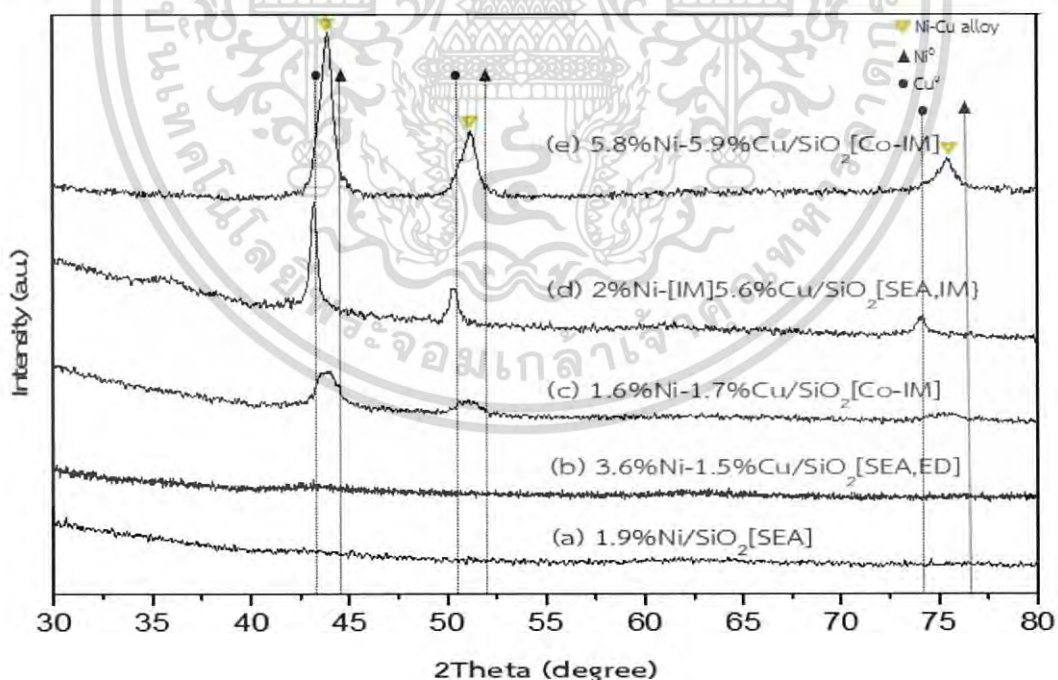


Figure 4.2 XRD patterns of reduced catalysts (a) 1.9%Ni/SiO₂ [SEA], (b) 3.6%Ni-1.5%Cu/SiO₂ [SEA-ED], (c) 1.6%Ni-1.7%Cu/SiO₂ [Co-IM], (d) 2.0%Ni-5.6%Cu/SiO₂ [SEA-IM], (e) 5.8%Ni-5.9%Cu/SiO₂ [Co-IM]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.3 Temperature Programmed Reduction (TPR)

The reducibility and reduction behavior of Ni-Cu/SiO₂ catalysts was investigated by temperature programmed reduction technique. **Figure 4.3** exhibits the TPR profiles of 1.9%Ni/SiO₂ [SEA], 2.0%Ni-[IM] 5.6%Cu/SiO₂ [SEA-IM], and 1.6%Ni-1.7%Cu/SiO₂ [Co-IM]. Since SiO₂ could not be reduced in this temperature range, the present of reduction peaks can be attributed to the reduction process of different Ni and Cu species existed in our catalysts. The monometallic 1.9%Ni/SiO₂ [SEA] catalyst shows a board reduction peak from 200-600°C with a center around 450 °C, which range is similar reduction temperature of typical metallic Ni species. For bimetallic 2.0%Ni-5.6%Cu/SiO₂ [SEA-IM] catalyst, a main broad hydrogen consumption peak occurred in temperature range 100-300°C with a maximum temperature around 160 °C. This peak can be attributed to reduction of Ni-Cu alloy because the maximum temperature shift to lower reduction temperature of metallic Ni⁰ and Cu⁰ species which should be around 450 and 350 °C respectively. [28] Moreover, a main broad reduction peak with shoulder in the range of 100-250°C was found on 1.6%Ni-1.7%Cu/SiO₂ [Co-IM]. Although, the reduction temperature range for both bimetallic catalysts were similar, the H₂ consumption was difference. The 2.0%Ni-5.6%Cu/SiO₂ [SEA-IM] catalyst gave higher H₂ consumption than 1.6%Ni-1.7%Cu/SiO₂ [Co-IM] catalyst suggesting to higher amount of active species.

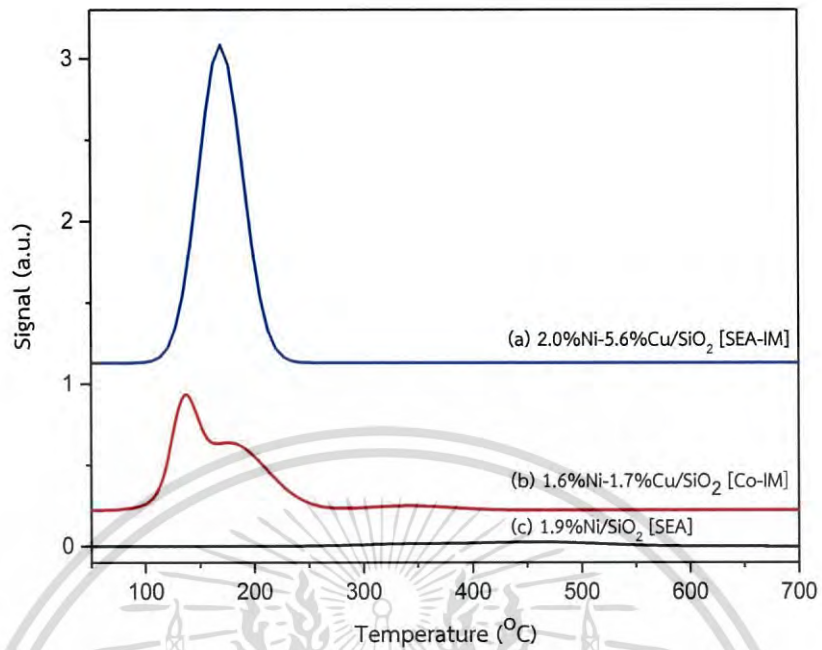


Figure 4.3 TPR profiles of (a) 2.0%Ni-5.6%Cu/SiO₂ [SEA-IM], (b) 1.6%Ni-1.7%Cu/SiO₂ [Co-IM], (c) 1.9%Ni/SiO₂ [SEA]

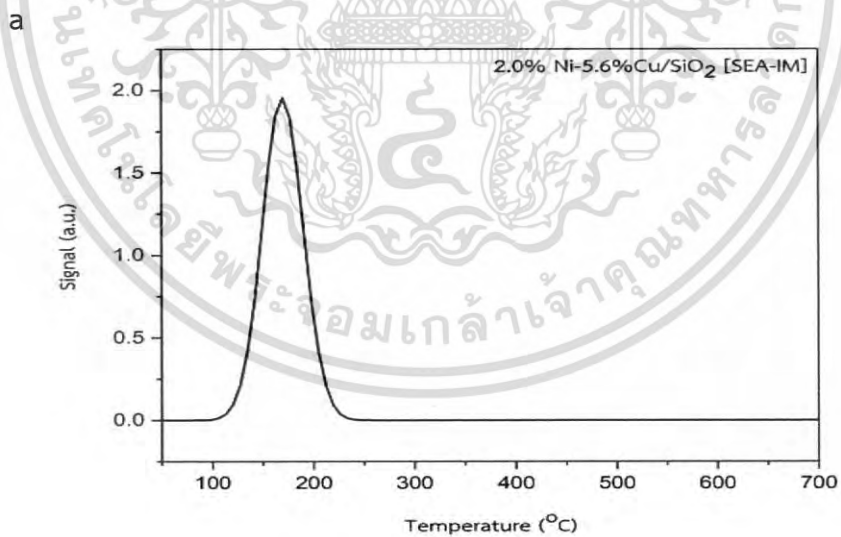


Figure 4.4 TPR profiles of (a) 2.0%Ni-5.6%Cu/SiO₂ [SEA-IM]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

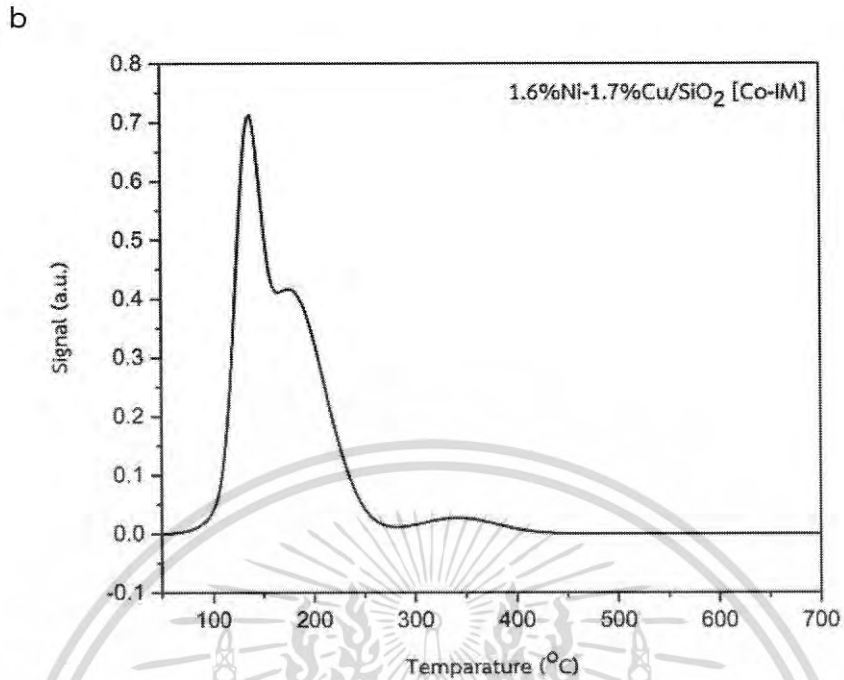


Figure 4.5 TPR profiles of (b) 1.6%Ni-1.7%Cu/SiO₂ [Co-IM]

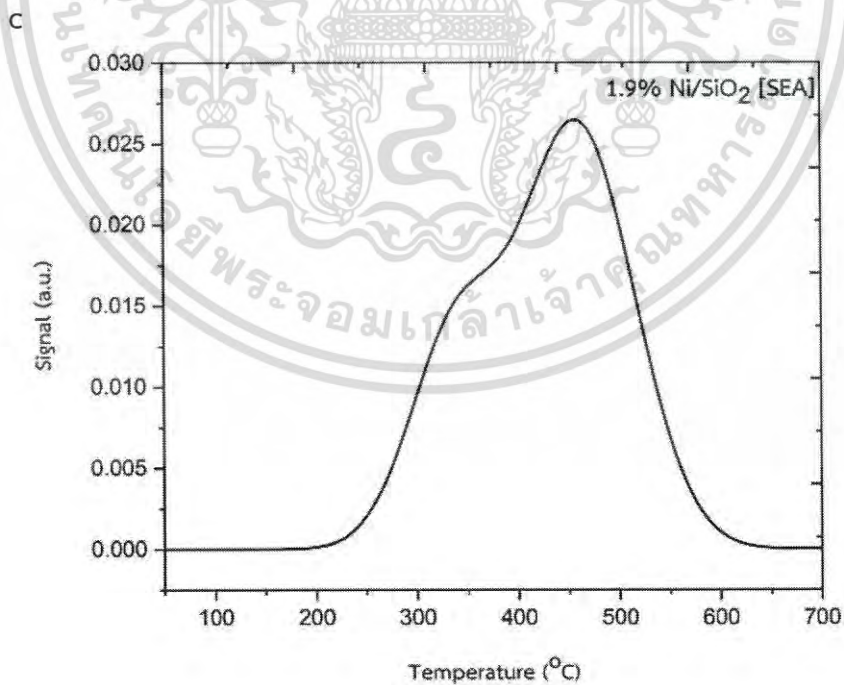


Figure 4.6 TPR profiles of (c) 1.9%Ni/SiO₂ [SEA]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.4 SEM-EDX

Scanning electron microscopy (SEM) is a tool for observing the morphology and metal dispersion of Ni/SiO₂ catalyst and Ni-Cu/SiO₂ catalysts prepared by different method. The amount of Ni, Cu were also analyzed by Energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDX) technique.

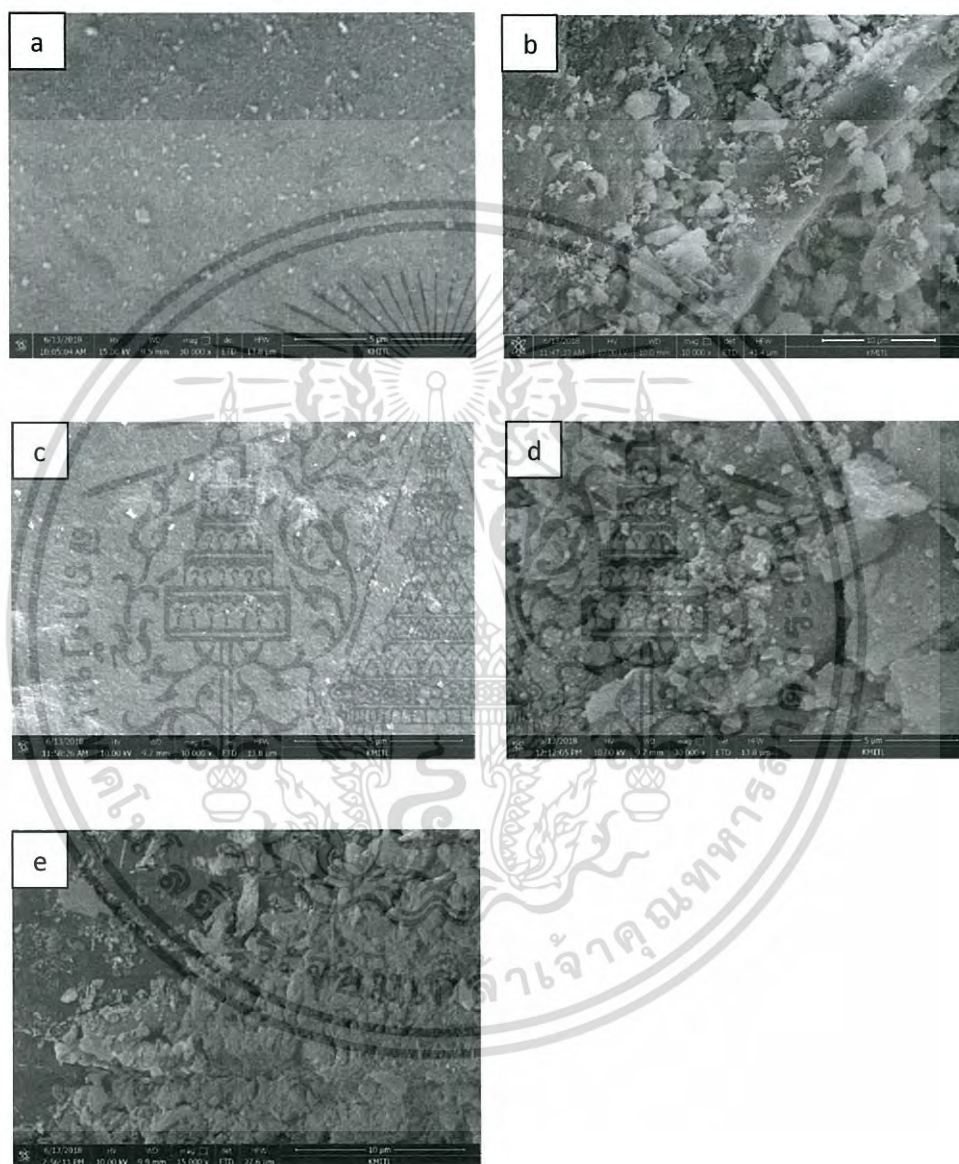
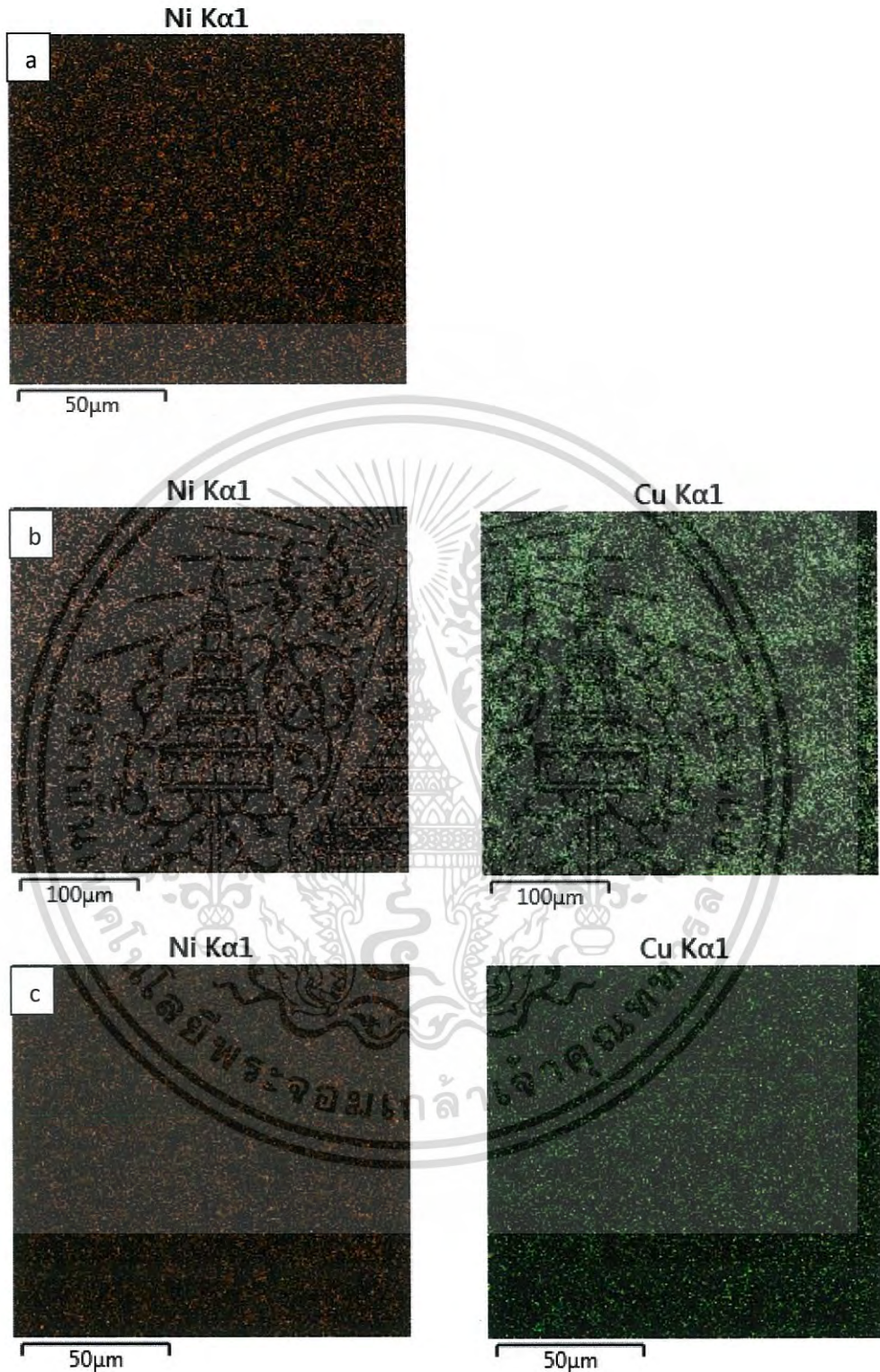


Figure 4.7 SEM images of (a) 1.9%Ni/SiO₂ [SEA], (b) 2.0%Ni-5.6%Cu/SiO₂ [SEA-IM], (c) 3.6%Ni-1.5%Cu/SiO₂ [SEA-ED], (d) 1.6%Ni-1.7%Cu/SiO₂ [Co-IM], (e) 5.8%Ni-5.9%Cu/SiO₂ [Co-IM]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

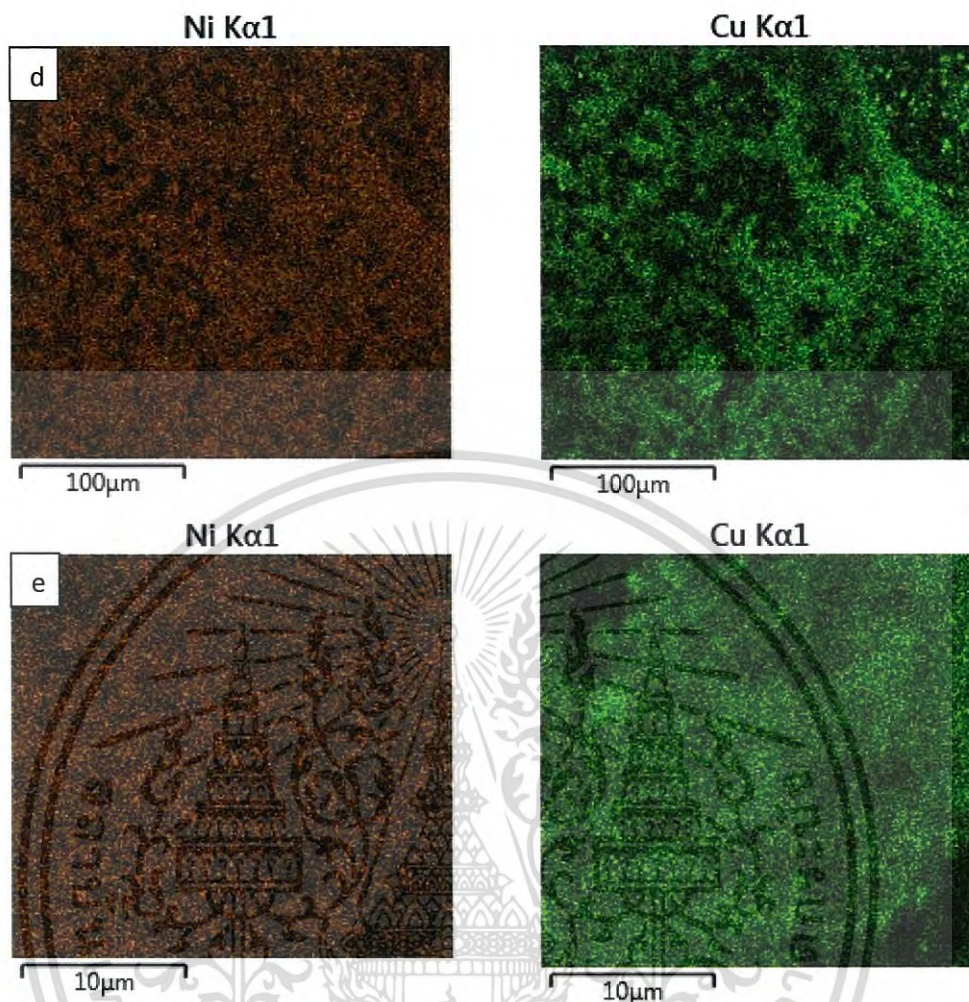


Figure 4.8 EDX images of (a) 1.9%Ni/SiO₂ [SEA], (b) 2.0%Ni-5.6%Cu/SiO₂ [SEA-IM], (c) 3.6%Ni-1.5%Cu/SiO₂ [SEA-ED], (d) 1.6%Ni-1.7%Cu/SiO₂ [Co-IM] (e) 5.8%Ni-5.9%Cu/SiO₂ [Co-IM]

Figure 4.7 shows the SEM images of all catalysts. The Ni/SiO₂ and bimetallic Ni-Cu/SiO₂ catalysts have the similar morphology as an agglomeration of small lumps. However, the metal dispersion can be investigated by EDX technique as the results were exhibited in Figure 4.8 High dispersion of small Ni particle size was found on 1.9%Ni/SiO₂ [SEA] catalyst as similar as Ni image of 2.0%Ni-5.6%Cu/SiO₂ [SEA-IM] and 3.6%Ni-1.5%Cu/SiO₂ [SEA-ED] catalysts. These results confirm that the strong electrostatic adsorption method gives the high metal dispersion. Moreover, high Cu dispersion was also observed in 3.6%Ni-1.5%Cu/SiO₂ [SEA-ED] catalysts suggesting to adding second metal by electroless deposition also obtain a high metal dispersion.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

On the other hand, adding of Cu metal by conventional impregnation, the agglomeration of Cu metal with large metal particle size were found on 1.6%Ni-1.7%Cu/SiO₂ [Co-IM] and 5.8%Ni-5.9%Cu/SiO₂ [Co-IM] catalysts.

4.3 The catalytic performances in the liquid-phase selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol

The catalyst performances in the liquid-phase selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol were evaluated in batch type reactor and the catalytic performance were reported in terms of furfural conversion and furfuryl alcohol selectivity. Table 4.2 summarized catalytic performance of Ni/SiO₂ and Ni-Cu/SiO₂ catalysts in the liquid-phase selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol.

Table 4.2 Catalytic performance of Ni/SiO₂ and Ni-Cu/SiO₂ catalysts in the liquid-phase selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol

Catalysts	conversion	(%) selectivity			
		FFA	THFA	solvent Product	unk now n
(a) 1.9%Ni/SiO ₂ [SEA]	7.7	49.8	-	50.2	-
(b) 2.0%Ni-5.6%Cu/SiO ₂ [SEA-IM]	86.3	76.9	14.3	-	8.8
(c) 3.6%Ni-1.5%Cu/SiO ₂ [SEA-ED]	12.9	-	-	100	-
(d) 1.6%Ni-1.7%Cu/SiO ₂ [Co-IM]	37.5	78.6	3.1	8.3	10.0
(e) 5.8%Ni-5.9%Cu/SiO ₂ [Co-IM]	20.8	63.6	-	27.0	9.4

FFA = furfuryl alcohol

THFA = tetrahydrofurfuryl alcohol

Solvent product = 2-furaldehyde dimethyl acetal

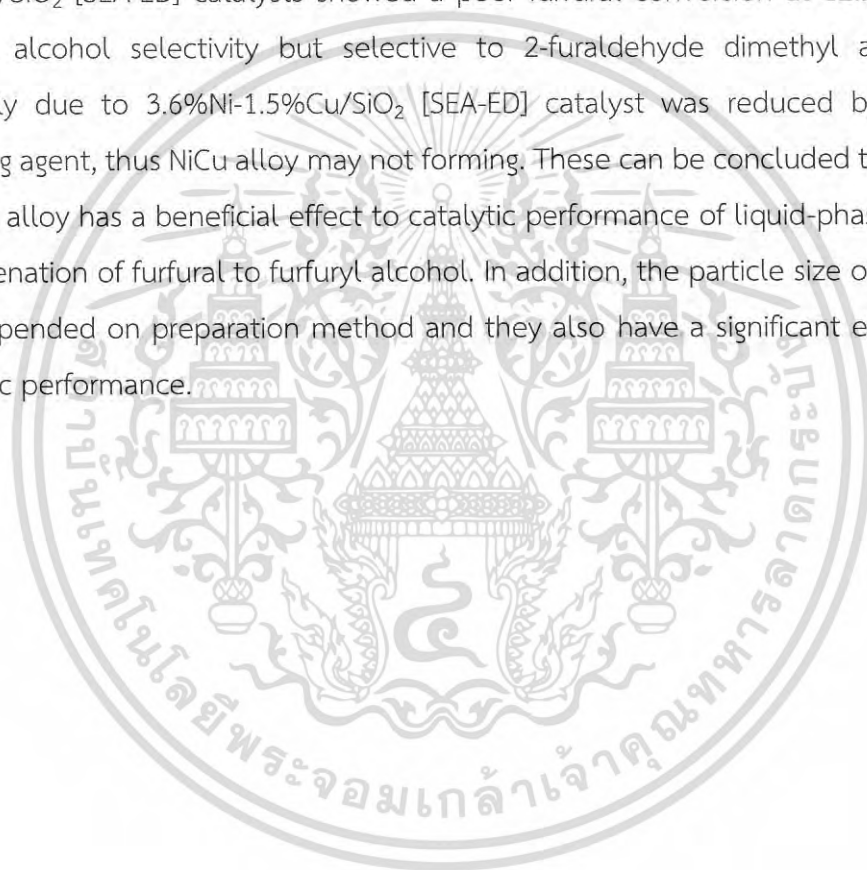
In this work, monometallic 1.9%Ni/SiO₂ [SEA] catalyst show the lowest furfural conversion at 7.7% with a moderate furfuryl alcohol selectivity at 49.8%. Although, Ni have been reported to be active in hydrogenation, in this case very small Ni particle size (< 5 nm) showed a poor activity. However, after adding Cu as a second metal,

2.0%Ni-5.6%Cu/SiO₂ [SEA-IM] catalyst showed the highest furfural conversion around

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

86.3% with high furfuryl alcohol selectivity at 76.9%. This might be because of it occupy the high amount of small Ni-Cu alloy particles which found by TPR technique. Moreover, the characteristic of NiCu alloy according to the XRD result exhibited the behavior seem to Cu metallic resulting to easy carbonyl group adsorption and easy for hydrogenation. For 1.6%Ni-1.7%Cu/SiO₂ [Co-IM] and 5.8%Ni-5.9%Cu/SiO₂ [Co-IM], the catalytic activity become lower when compared with 2.0%Ni-5.6%Cu/SiO₂ [SEA-IM] catalyst. These probable due to bimetallic catalyst which prepared by co-impregnation method obtained larger NiCu alloy particle sizes. On the other hand, 3.6%Ni-1.5%Cu/SiO₂ [SEA-ED] catalysts showed a poor furfural conversion at 12.9% with no furfuryl alcohol selectivity but selective to 2-furaldehyde dimethyl acetal. This probably due to 3.6%Ni-1.5%Cu/SiO₂ [SEA-ED] catalyst was reduced by chemical reducing agent, thus NiCu alloy may not forming. These can be concluded that forming of NiCu alloy has a beneficial effect to catalytic performance of liquid-phase selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. In addition, the particle size of NiCu alloy was depended on preparation method and they also have a significant effect to the catalytic performance.



CHAPTER 5

CONCLUSIONS AND SUGGESTIONS

5.1 Conclusions

1. 2.0%Ni-5.6%Cu/SiO₂ [SEA-IM] shows the excellent catalytic performance for the liquid-phase selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol.
2. Formation of Ni-Cu alloy has a beneficially effect to the catalytic performance of liquid-phase selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol.
3. For Ni-Cu/SiO₂ [Co-IM] catalysts, particle size of Ni-Cu alloy was found to be importance factor for hydrogenation reaction.

5.2 Suggestions

1. The studies of other metal to improve the conversion and selectivity furfuryl alcohol.
2. Various temperature, reaction time and H₂ pressure for liquid-phase hydrogenation furfural to furfuryl alcohol.

REFERENCES

- [1] Carolina R. et al. 2018. "Optimization of ruthenium based catalysts for the aqueous phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol" *Applied Catalysis A, General* 563 : 177-184
- [2] Andrea B. et al. 2009. "Bimetallic PtSn catalyst for the selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol in liquid-phase" *Catalysis Communications* 10 : 1665-1669
- [3] Lujie L. et al. 2018. "Selective hydrogenation of furfural over Pt based and Pd based bimetallic catalysts supported on modified multiwalled carbon nanotubes (MWNT)" *Applied Catalysis A, General* 550 : 1-10
- [4] Martin J. et al. 2016. "Highly selective hydrogenation of furfural over supported Pt nanoparticles under mild conditions" *Applied Catalysis B: Environmental* 180 : 580-585
- [5] Dongdong Y. et al. 2018. "Highly selective hydrogenation of furfural to tetrahydrofurfuryl alcohol over MIL-101(Cr)-NH₂supported Pd catalyst at low temperature" *Chinese Journal of Catalysis* 39 : 319-326
- [6] Yuan W. et al. 2017. "Metal-organic frameworks derived bimetallic Cu-Co catalyst for efficient and selective hydrogenation of biomass-derived furfural to furfuryl alcohol" *Molecular catalysis* 436 : 128-137
- [7] Natalia P. et al. 2017. "Structure, activity, and selectivity of bimetallic Pd-Fe/SiO₂ and Pd-Fe/ γ -Al₂O₃ catalysts for the conversion of furfural" *Journal of catalysis* 350 : 30-40
- [8] H.R. et al. 2018. "Hydrogenation efficiency of highly porous Cu-Al oxides derived from dealuminated LDH in the conversion of furfural to furfuryl alcohol" *Journal of industrial and engineering chemistry* 62 : 96-105
- [9] Wanbing G. et al. 2018. "Sulfonate group modified Ni catalyst for highly efficient liquid-phase selective hydrogenation of bio-derived furfural" *Chinese chemical letter*

- [10] Hailong L. et al. 2018. "Efficient bimetallic NiCu-SiO₂ catalysts for selective hydrogenolysis of xylitol to ethylene glycol and propylene glycol" *Applied Catalysis B: Environmental* 220 : 251–263
- [11] E. Linga Reddy. et al. 2015. "Steam reforming of methanol over structured catalysts prepared by electroless deposition of Cu and Zn on anodically oxidized alumina" *international journal of hydrogen energy* 40 : 2509 - 2517
- [12] Ke X. et al. 2016. "Reaction pathways of furfural, furfuryl alcohol and 2-methylfuran on Cu(111) and NiCu bimetallic surfaces" *Surface Science* 652 : 91–97
- [13] Yiping L. et al. "The production of furfural directly from hemicellulose in lignocellulosic biomass: A review" *Catalysis Today*
- [14] Yuan W. et al. 2017. "Metal-organic frameworks derived bimetallic Cu-Co catalyst for efficient and selective hydrogenation of biomass-derived furfural to furfuryl alcohol" *Molecular Catalysis* 436 : 128–137
- [15] Rodiansono. et al. 2018. "Novel preparation method of bimetallic Ni-In alloy catalysts supported on amorphous alumina for the highly selective hydrogenation of furfural" *Molecular Catalysis* 445 : 52–60
- [16] Nisarath W. et al. 2015. "SELECTIVE HYDROGENATION OF ACETYLENE OVER TiO₂ SUPPORTED Pd-Au AND Pd-Cu CATALYSTS PREPARED BY STRONG ELECTROSTATIC ADSORPTION AND ELECTROLESS DEPOSITION"
- [17] Xumeng C. et al. 2017. "The effect of amorphous silica on pulp rheology and copper flotation" *Minerals Engineering* 113 : 41–46
- [18] Peter S. et al. 2003. "Silicon chemistry: from the atom to extended systems" *Wiley-VCH*. ISBN 3-527-30647-1.
- [19] Anonymous "NickelProperties" [Online] <http://www.elementalmatter.info/nickel-properties.htm>
- [20] Anonymous "CopperProperties" [Online] <http://www.elementalmatter.info/copper-properties.htm>
- [21] Ling J. et al. 2008. "The synthesis of highly dispersed noble and base metals on silica via strong electrostatic adsorption: I. Amorphous silica" *Journal of Catalysis* 260 : 329–341
- [22] Sumonrat R. et al 2016. "Preparation of improved Ag-Pd/TiO₂ catalysts using the combined strong electrostatic adsorption and electroless"

- deposition methods for the selective hydrogenation of acetylene” *Catal. Sci. Technol* 6 :5608
- [23] Anthony Z. et al. 2018. “Streamlining of the synthesis process of Pt/carbon xerogel electrocatalysts with high Pt loading for the oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells applications” *Applied Catalysis B: Environmental* 225 : 364-378
- [24] M.T.Schaal. et al. 2007. “Hydrogenation of 3,4-epoxy-1-butene over Cu-Pd/SiO₂ catalysts prepared by electroless deposition” *Catalysis Today* 123 :142–150
- [25] S. Bhogeswararao et al. 2015. “Catalytic conversion of furfural to industrial chemicals over supported Pt and Pd catalysts” *Journal of Catalysis* 327 : 65–77
- [26] M.M. Villaverde et al. 2013 “Selective liquid-phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu-based catalysts” *Catalysis Today* 213 : 87– 92
- [27] Zhaolin F. et al. 2017. “High efficient conversion of furfural to 2-methylfuran over Ni-Cu/Al₂O₃ catalyst with formic acid as a hydrogen donor” *Applied Catalysis A, General* 547 : 248–255
- [28] Surapas S. et al. 2011. “Kinetics and mechanism of hydrogenation of furfural on Cu/SiO₂ catalysts” *Journal of Catalysis* 277 : 1–13



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

APPENDIX A

EXAMPLE OF CALCULATION

Calculation the weight of $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ at different concentration in 250 ml volume.

$$\text{Weight of } [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 = \frac{\text{volume solution} \times \text{weight of Ni complex in 1000 ml}}{1000 \text{ ml}}$$

Example

Concentration of $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ at 1400 ppm in 250 ml

$$\begin{aligned} \text{Weight of } [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 &= \frac{250 \text{ ml} \times 1400 \text{ ml}}{1000 \text{ ml}} \\ &= 0.3500 \text{ g} \end{aligned}$$

In 100 ml

$$\begin{aligned} \text{Weight of } [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 &= \frac{0.35 \text{ g} \times 100 \text{ ml}}{250 \text{ ml}} \\ &= 0.1400 \text{ g} \end{aligned}$$

Table A1 The example of the peak area for gas chromatography

Product	Peak area
Furfural	168,937.6
Furfuryl alcohol	820,586.3
Tetrahydrofurfuryl alcohol	152,846.0
Solvent product	-
Unknown	93,688.8
Total	1,236,059

*Data from %conversion 2.00%Ni-5.64%Cu/SiO₂ [SEA-IM] (Temperatures : 260.0 °C Flow 9.7mL/min Hydrogen of methanol 10 ml)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Calculation of reaction Yield of furfuryl alcohol

Calculate the percent yield of each component in sample as follow:

$$\% \text{Yield of each product} = \frac{\text{area product}}{\text{area total}} \times 100$$

Example

$$\text{FFA yield(\%)} \text{ of } 2.0\% \text{Ni-}5.6\% \text{Cu/SiO}_2 \text{ [SEA-IM]} = \frac{820,586.3}{1,236,059} \times 100$$

$$= 66.4\%$$

Table A2 % Yield of products derived by liquid phase selective hydrogenation

Product	Yield (%)
Methanol (Feed)	90.1
Furfural	1.4
Furfuryl alcohol	6.5
Tetrahydrofurfuryl alcohol	1.2
Solvent product	-
Unknown	0.7
Total Yield	100

*Data from %conversion 2.00%Ni-5.64%Cu/SiO₂ [SEA-IM] (Temperatures : 260.0 °C Flow 9.7mL/min Hydrogen of methanol 10 ml)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Calculation of furfural conversion

% Conversion can be calculated from the following equation :

$$\% \text{Conversion} = \frac{(\text{Area Total} - \text{area Feed})}{\text{Area Total}}$$

Example

$$\text{FFR \%Conversion} = \frac{(1,236,059 - 168937.6)}{1,236,059} \times 100$$

$$= 86.3 \%$$

Calculation of furfuryl alcohol selectivity

%Selectivity can be obtained from the following equation :

$$\% \text{Selectivity} = \frac{\% \text{Yield Product}}{\% \text{Conversion}} \times 100$$

Example

$$\text{FFA Selectivity}(\%) \text{ of } 2.0\% \text{Ni-}5.6\% \text{Cu/SiO}_2 \text{ [SEA-IM]} = \frac{66.4}{86.3} \times 100$$

$$= 76.9 \%$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

APPENDIX B

CATALYST CHARACTERIZATION

The result scanning electron microscopy (SEM)

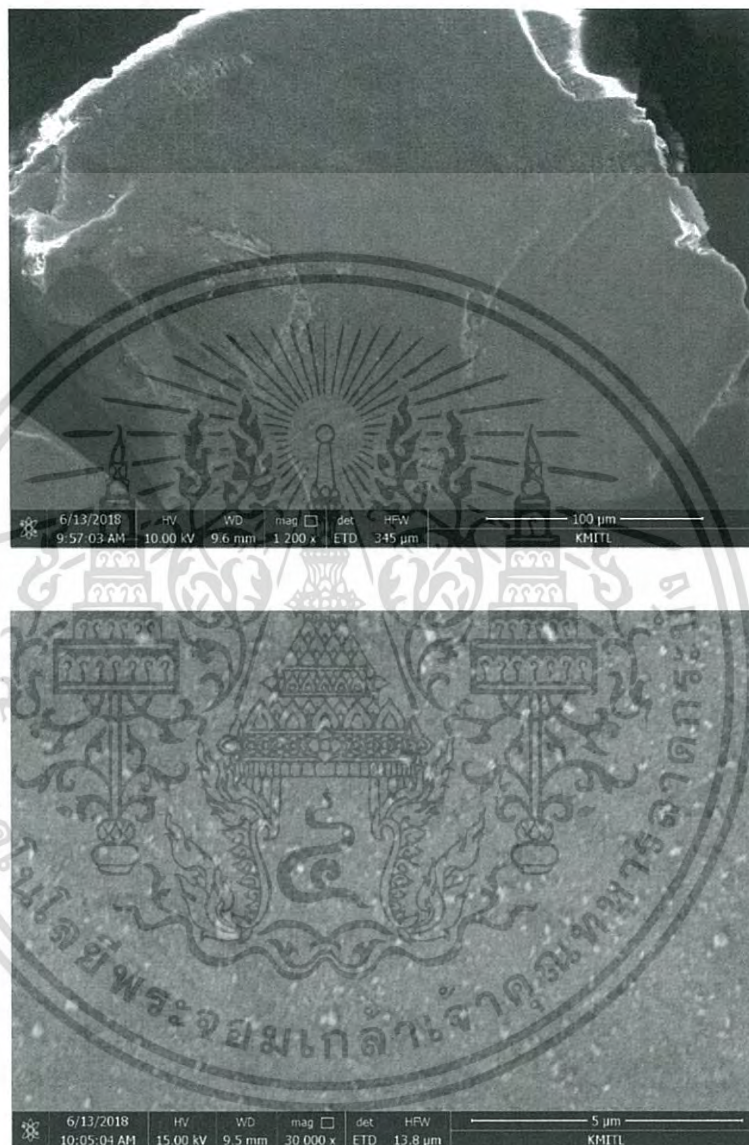


Figure B1 SEM Profiles 1.9%Ni/SiO₂ [SEA] at 1200X and 30,000X magnification

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

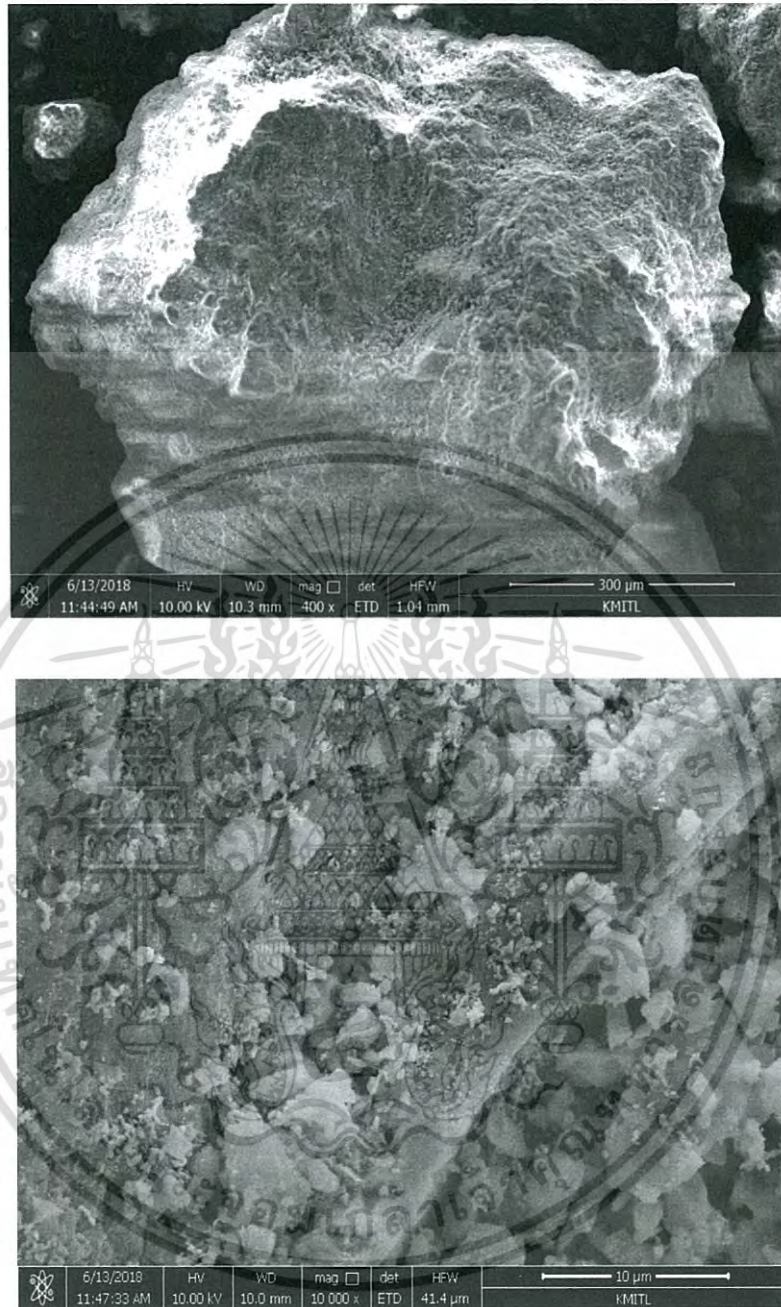


Figure B2 SEM Profiles 2.0%Ni-5.6%Cu/SiO₂ [SEA-IM] at 400X and 10,000X magnification

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



Figure B3 SEM Profiles 3.6%Ni-1.5%Cu/SiO₂ [SEA-ED] at 1,200X and 30,000X magnification

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

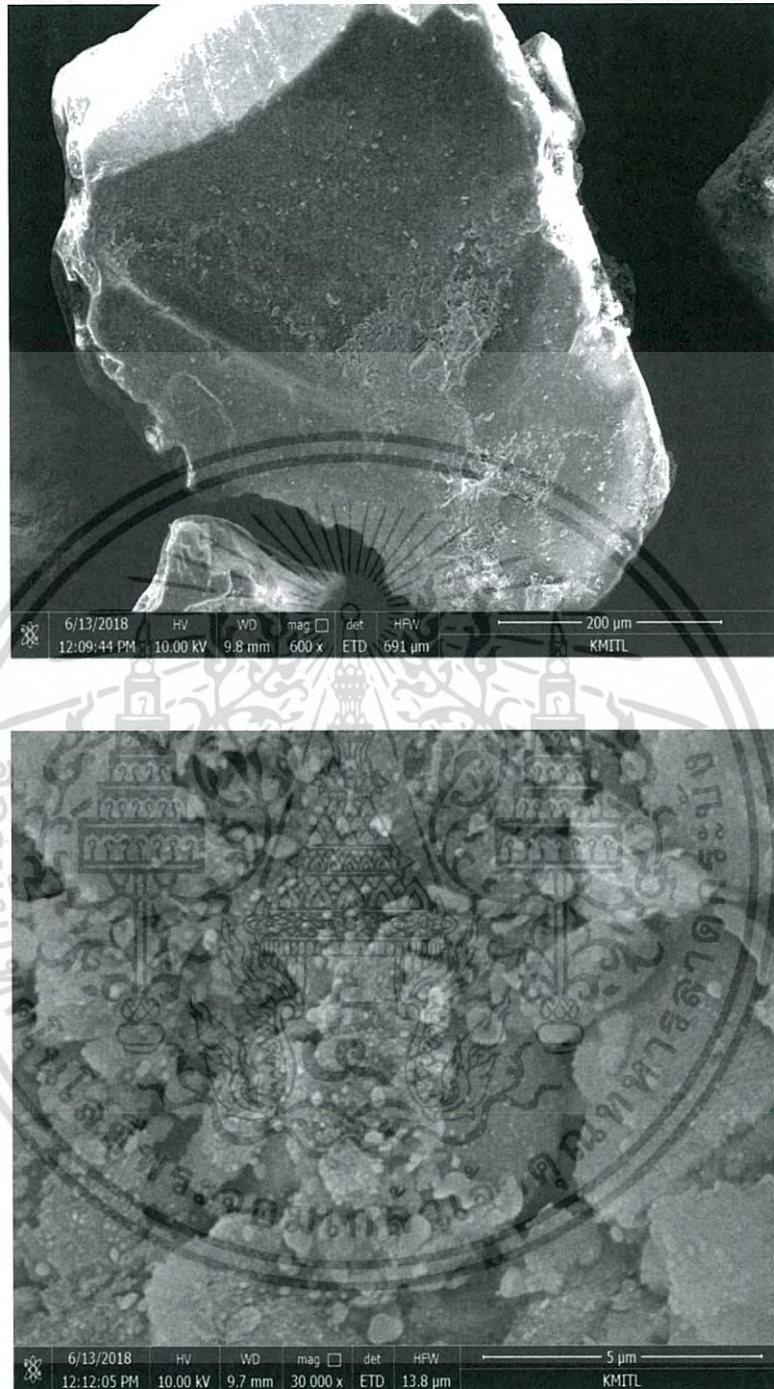


Figure B4 SEM Profiles 1.6%Ni-1.7%Cu/SiO₂ [CO-IM] at 600X and 30,000X magnification

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

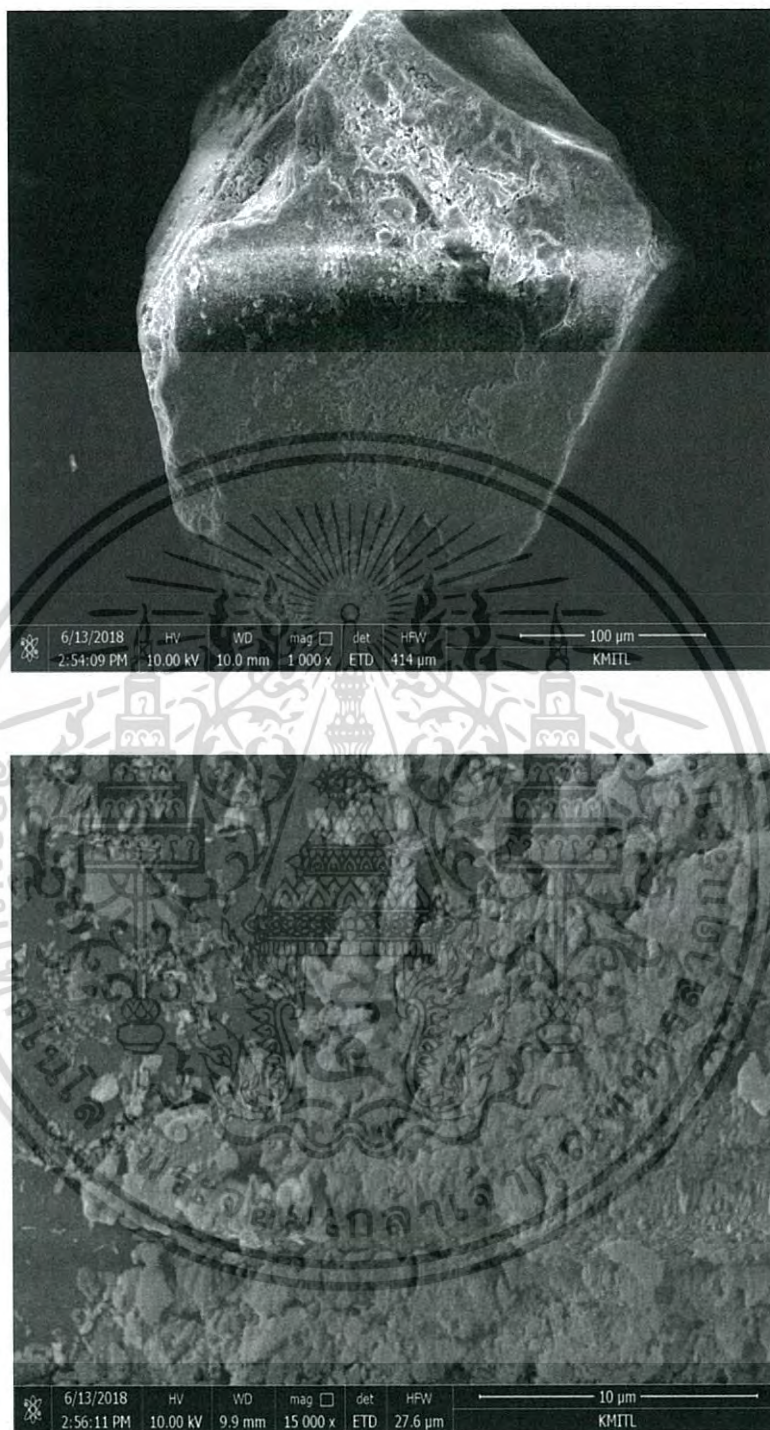


Figure B5 SEM Profiles 5.8%Ni-5.9%Cu/SiO₂ [CO-IM] at 1,000X and 15,000X magnification

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

The result energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDX)

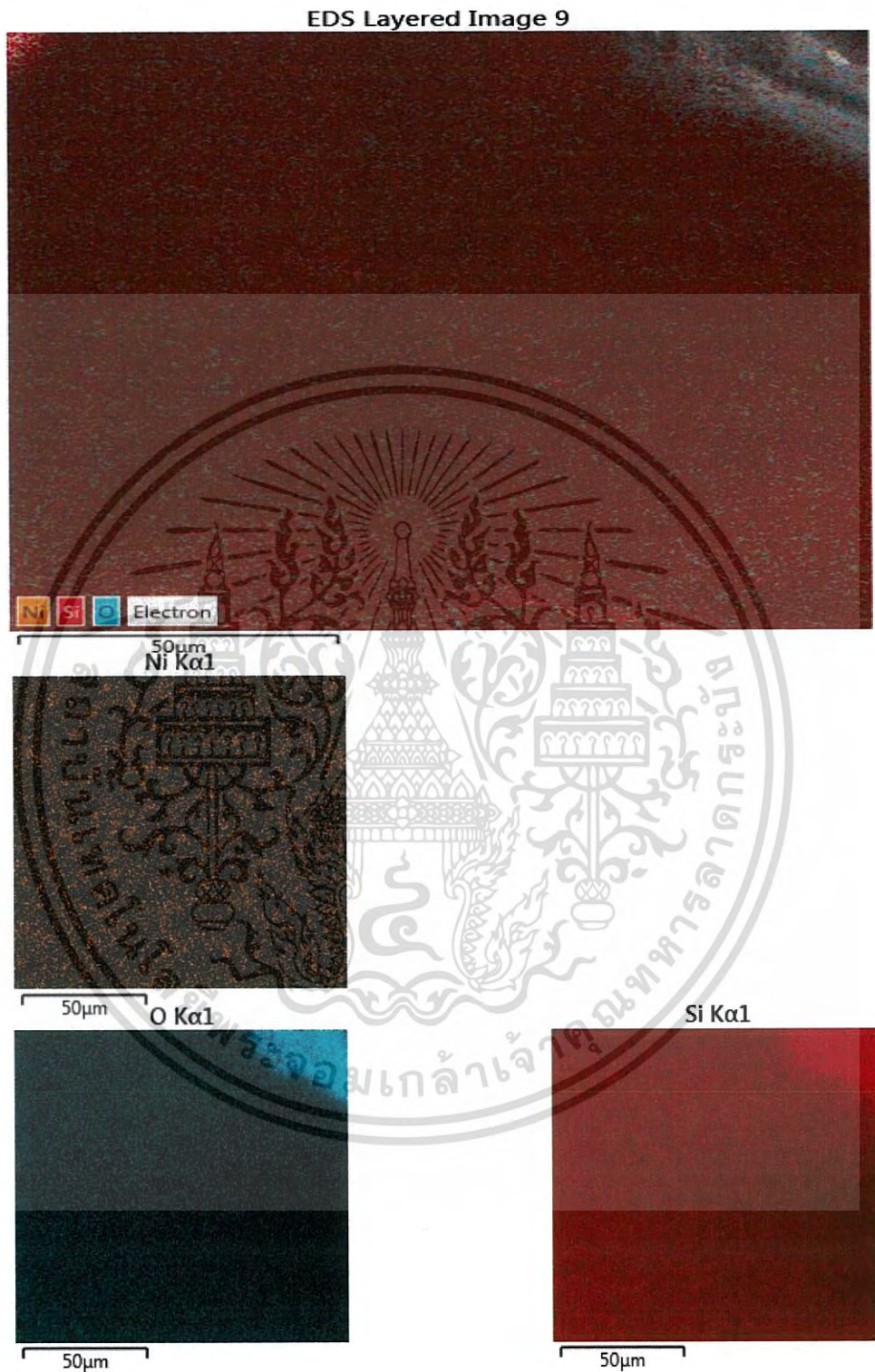


Figure B6 EDX Profiles 1.9%Ni/SiO₂ [SEA] at 50 μm of Ni, O and Si

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



Figure B7 EDX Profiles 2.0%Ni-5.6%Cu/SiO₂ [SEA-IM] at 100 μm of Ni, Cu, O and Si

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

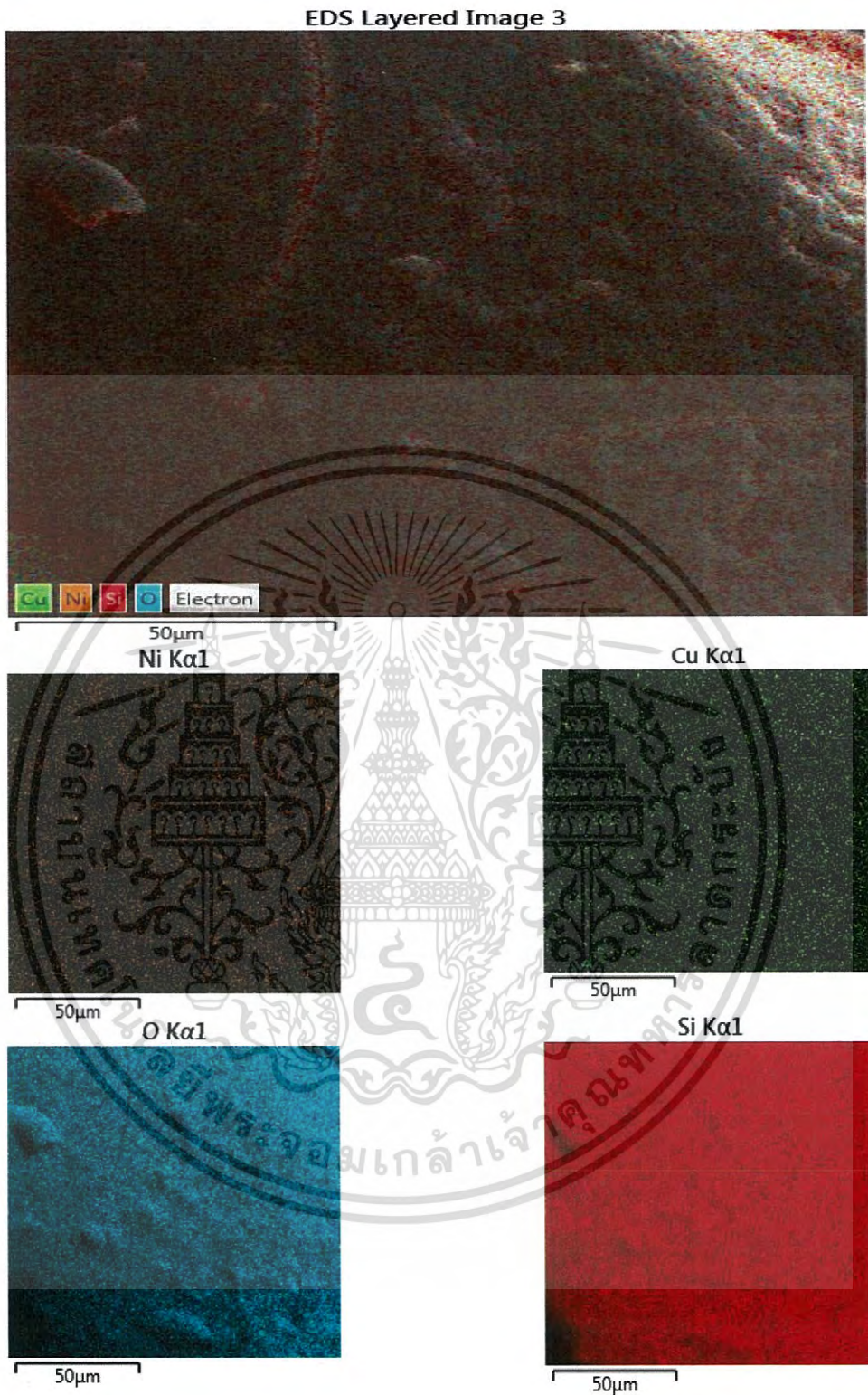


Figure B8 EDX Profiles 3.6%Ni-1.5%Cu/SiO₂ [SEA-ED] at 50 μm of Ni, Cu, O and S

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

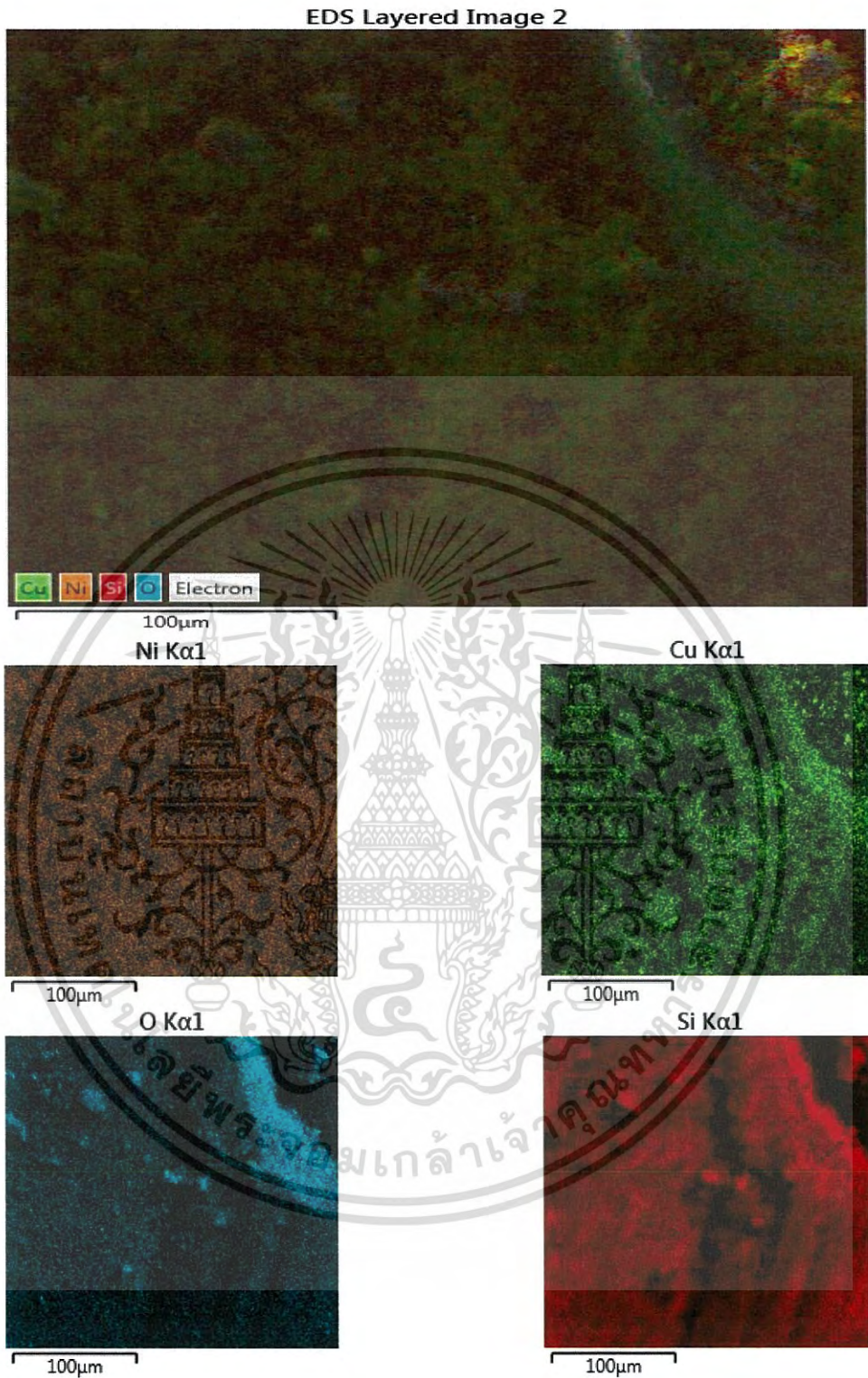


Figure B9 EDX Profiles 1.6%Ni-1.7%Cu/SiO₂ [CO-IM] at 100 μm of Ni, Cu, O and Si

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

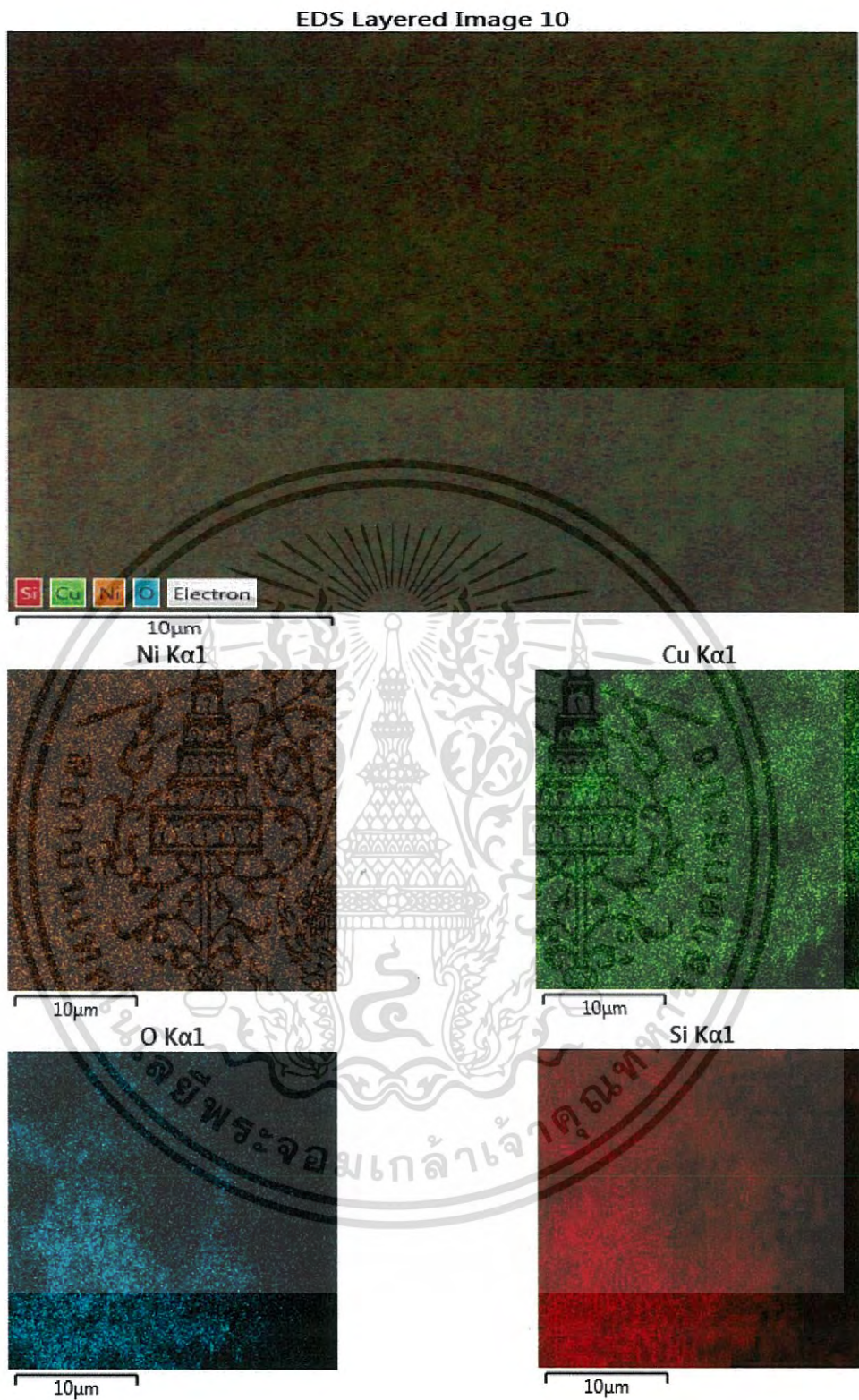
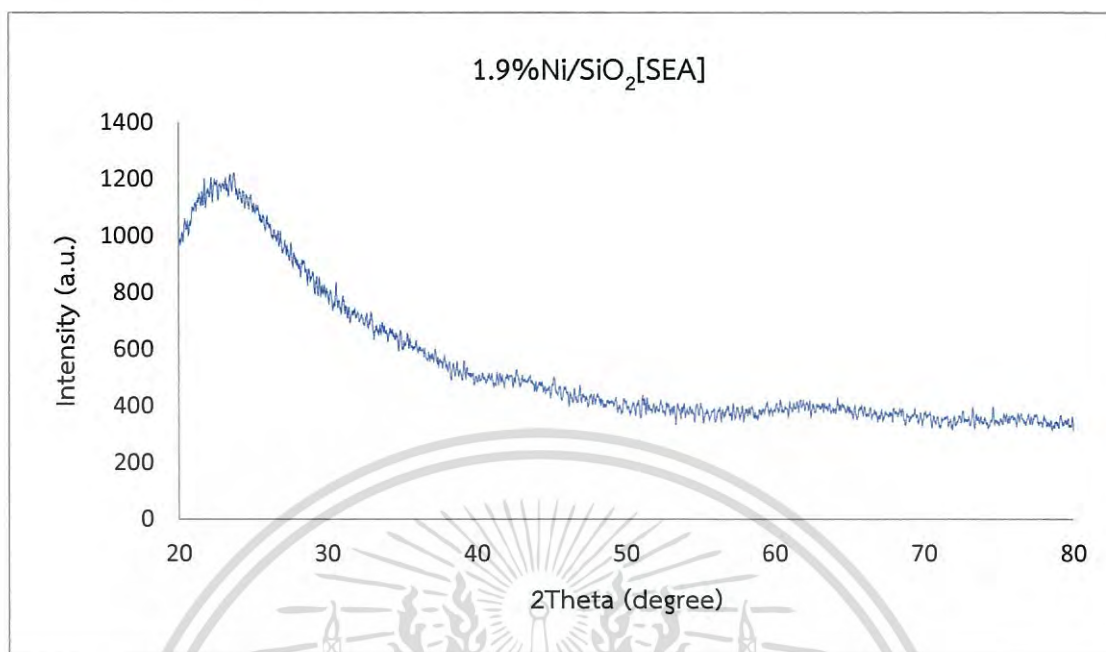
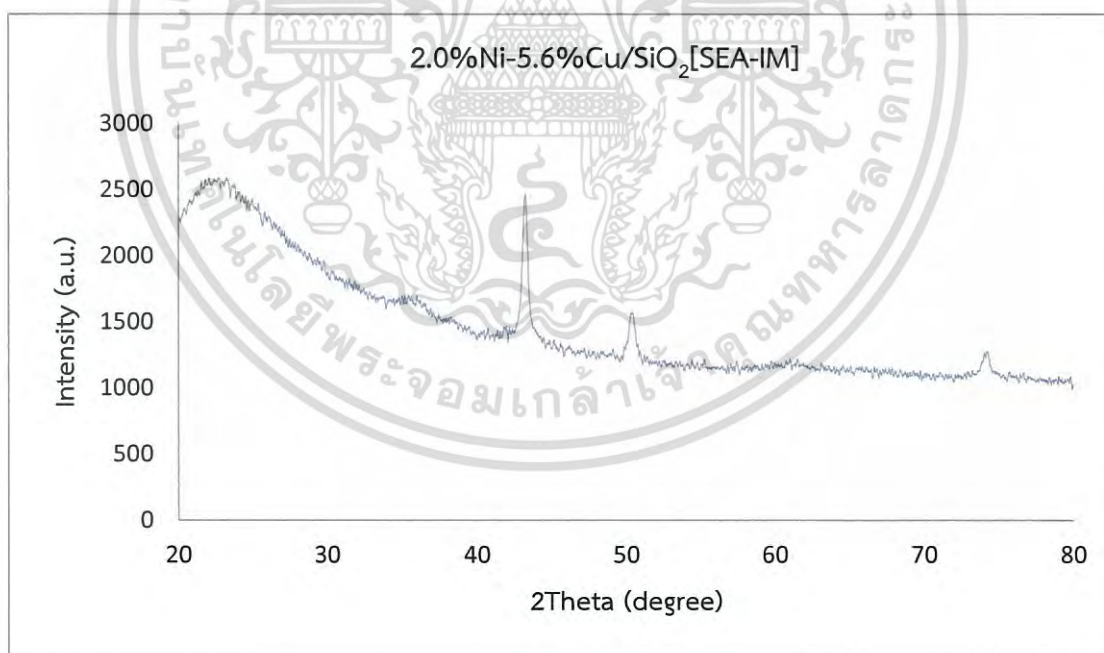


Figure B10 EDX Profiles 5.8%Ni-5.9%Cu/SiO₂ [CO-IM] at 10 µm of Ni, Cu, O and Si

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

The Results X-Ray Diffraction

Figure B11 XRD pattern for 1.9%Ni/SiO₂ [SEA]Figure B12 XRD pattern for 2.0%Ni-5.6%Cu/SiO₂ [SEA-IM]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

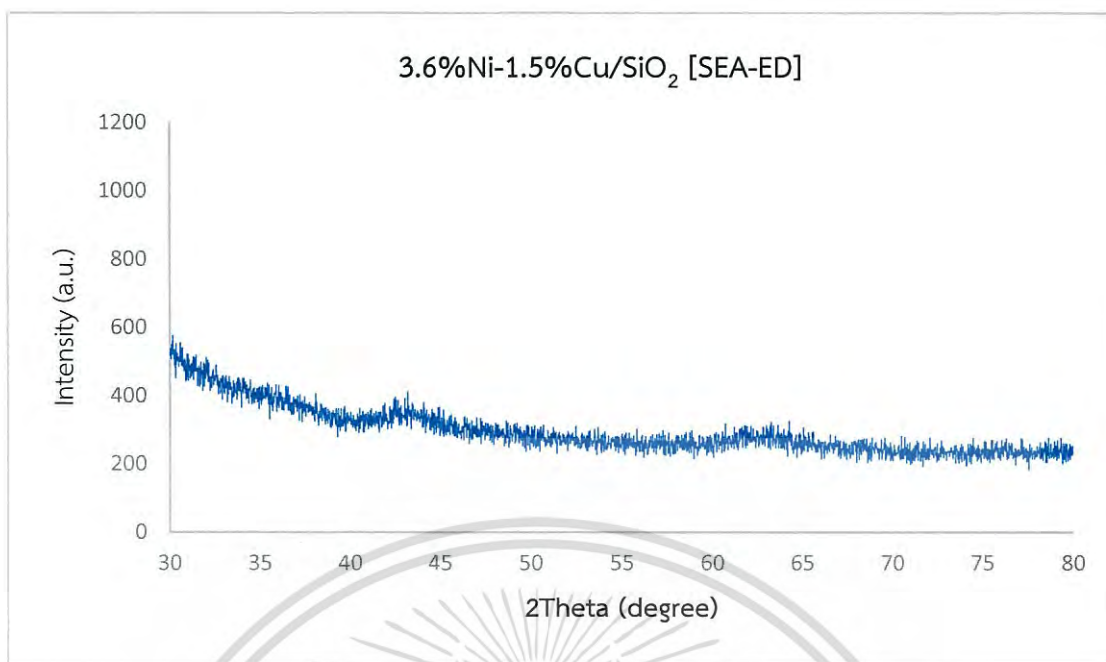


Figure B13 XRD pattern for 3.6%Ni-1.5%Cu/SiO₂ [SEA-ED]

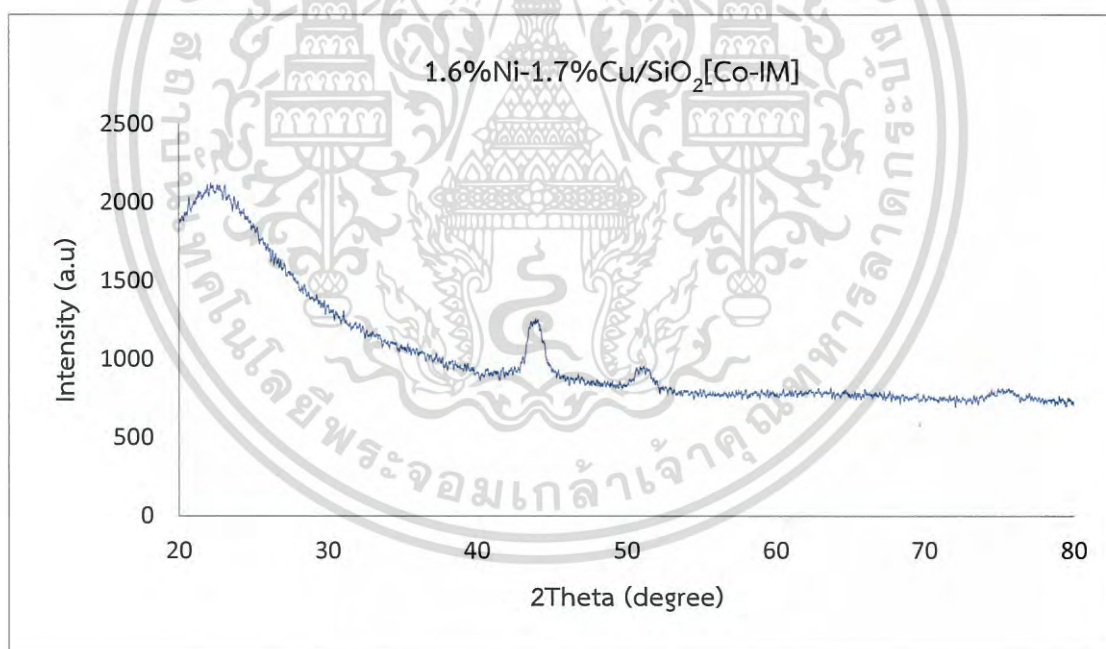


Figure B14 XRD pattern for 1.6%Ni-1.7%Cu/SiO₂ [Co-IM]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

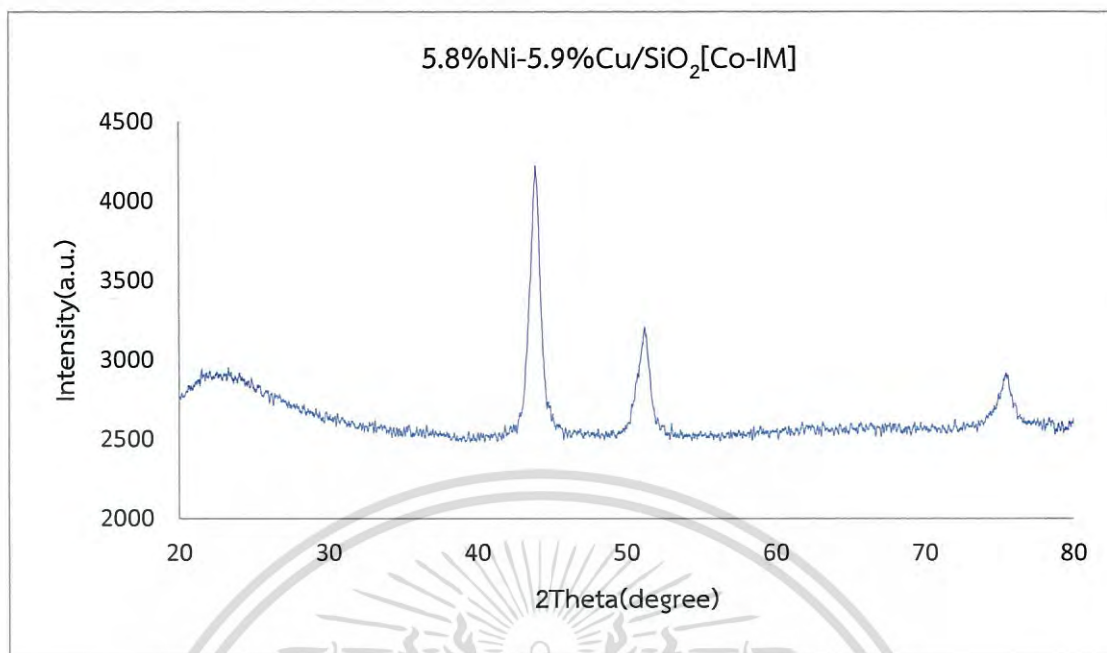
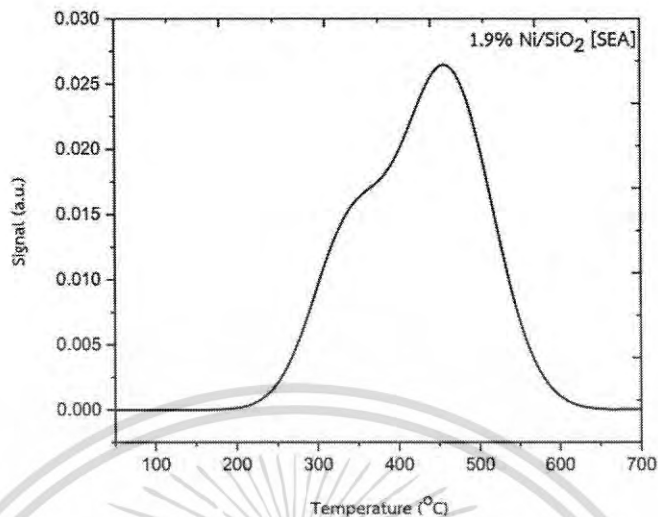
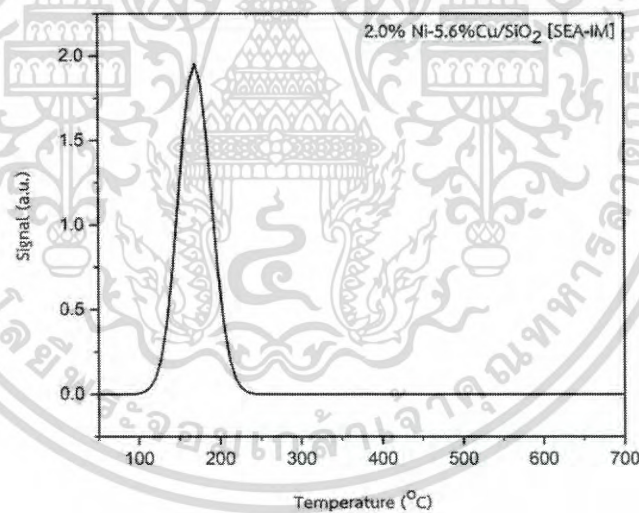


Figure B15 XRD pattern for 5.8%Ni-5.9%Cu/SiO₂ [Co-IM]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Temperature programmed reduction (TPR)

Figure B16 TPR of 1.9%Ni/SiO₂ [SEA]Figure B17 TPR of 2.0%Ni-5.6%Cu/SiO₂ [SEA-IM]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

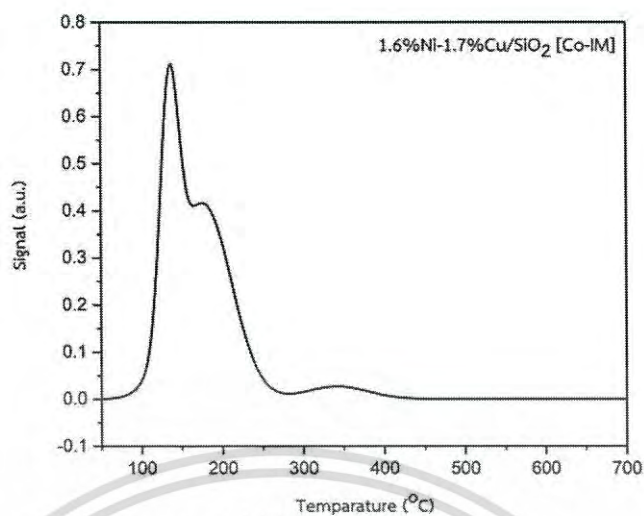


Figure B18 TPR of 1.6%Ni-1.7%Cu/SiO₂ [Co-IM]



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

APPENDIX C

REACTION DATA

Table C1 Concentration and weight of Ni complex use for load Ni on SiO₂

Catalysts	conc. (ppm)	catalysts in 100 mg/ml	change mg → g	Ni load on SiO ₂	%Ni adsorption
[Ni(NH ₃) ₆]Cl ₂	600	30.3146	0.0303	7.6282	1.5
	800	41.3314	0.0413	9.8927	1.9
	1000	46.6200	0.0466	13.5774	2.6
	1200	129.7691	0.0519	17.4040	3.3
	1400	169.9810	0.0679	18.4865	3.5



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Table C2 The area of all product of hydrogenation of furfural at conversion (catalyst 50 μ L of furfural 10 ml of methanol
 P_{H_2} =20 bar T=50 $^{\circ}$ C and T=2 h)

Catalysts	Area						total area
	Feed	FFR	FFA	THFA	solvent product	unknown	
1.9%Ni/SiO ₂ [SEA]	1,879,842.4	1,604,930.8	76,165.25	-	67,312.85	-	3,628,251.
2.0%Ni5.6%-Cu/SiO ₂ [SEA-IM]	11,303,302	168,937.6	820,586.3	152,846	-	93,688.8	12,539,361
3.6%Ni-1.5%Cu/SiO ₂ [SEA-ED]	910,388.5	804,583.6	-	-	119,193	-	1,834,165
1.6%Ni-1.7%Cu/SiO ₂ [Co-IM]	1,883,216	1,495,161	705,957.4	27,620.5	7,4291.9	90,290.6	4,276,537
5.8%Ni-5.9%Cu/SiO ₂ [Co-IM]	1,934,684.2	1,851,494.5	309,244.2	-	131,228.5	45,681.7	4,272,333

Table C3 % Conversion and Selectivity in hydrogenation of Furfural at conversion (catalyst 50 μ L of furfural 10 ml of methanol P_{H_2} =20 bar $T=50$ $^{\circ}$ C and $T=2$ h)

Catalysts	%conversion	%selectivity			
		FFA	THFA	solvent product	unknown
1.9% Ni/SiO ₂ [SEA]	7.7	49.8	-	50.2	-
2.0%Ni-5.6%-Cu/SiO ₂ [SEA-IM]	86.3	76.9	14.3	-	8.8
3.6%Ni-1.5%Cu/SiO ₂ [SEA-ED]	12.9	-	-	100	-
1.6%Ni-1.7%Cu/SiO ₂ [Co-IM]	37.5	78.6	3.1	8.3	10.0
5.8%Ni-5.9%Cu/SiO ₂ [Co-IM]	20.8	63.6	-	27.0	9.4



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



งานทะเบียนคณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

คำรับรองเล่มโครงการพิเศษ

วันที่...18...เดือน...กรกฎาคม...พ.ศ...2561....

ข้าพเจ้า นาย.....ภนก.....พุ่มมณี.....รหัสประจำตัว...5.7050367.....

นางสาว.....ภกญจนาภา.....เจริญชัยชนะ.....รหัสประจำตัว...5.7050375.....

นักศึกษาหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชา.....เคมีอุตสาหกรรม.....ภาควิชา.....เคมี.....

ขอรับรองว่าโครงการพิเศษ เรื่อง

ชื่อภาษาไทย.....การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-คอปเปอร์บนตัวรองรับซิลิกาสำหรับปฏิกิริยา...

ไฮโดรจิเนชันแบบเลือกเกิดในวัฏภาคของเหลวของเฟอร์ฟูรอลเปลี่ยนเป็นเฟอร์ฟูริลแอลกอฮอล์.....

ชื่อภาษาอังกฤษ.....Synthesis of Bimetallic Ni-Cu/SiO₂ Catalysts for Liquid-Phase.....

.....Selective Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol.....

ปีการศึกษา.....2560.....

เป็นผลงานวิจัยที่ได้คัดลอกหรือละเมิดลิขสิทธิ์ของผู้อื่นและได้ผ่านการตรวจสอบความซ้ำซ้อน

เรียบร้อยแล้ว และได้แนบเอกสารการตรวจสอบการลอกเลียนงานวรรณกรรมที่ตรวจสอบจากเล่ม

โครงการพิเศษฉบับสมบูรณ์แล้ว

โปรแกรมอักขราวิสุทธิ์.....0.00.....%

ลงชื่อ *ภนก พุ่มมณี*
(*ภนก พุ่มมณี*)

นักศึกษา

ลงชื่อ *ภกญจนาภา เจริญชัยชนะ*
(*นางสาวภกญจนาภา เจริญชัยชนะ*)

นักศึกษา

ข้าพเจ้า ดร. พัทธวรรณ วีระชนนะศักดิ์ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการพิเศษ ได้ตรวจสอบโครงการ

พิเศษของนักศึกษาข้างต้นแล้ว ขอรับรองว่าเป็นผลงานวิจัยของนักศึกษาจริงและมีเนื้อหาสมบูรณ์ จึง

ลงชื่อไว้เป็นหลักฐาน

ลงชื่อ *พัทธวรรณ วีระชนนะศักดิ์*

ลงชื่อ *[Signature]*

อาจารย์ที่ปรึกษา

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้