

การศึกษาจลนพลศาสตร์ทางเคมีของการทำให้ไซลานเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วย
วิธีการไฮโดรเทอร์มัลที่แตกต่างกัน



ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2561

การศึกษาจลนพลศาสตร์ทางเคมีของการทำให้ไซลานเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วย
วิธีการไฮโดรเทอร์มัลที่แตกต่างกัน



ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2561

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

KINETICS STUDY ON LIQUEFACTION OF XYLAN AS TREATED BY
DIFFERENT HYDROTHERMAL METHODS



A REPORT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS
FOR THE DEGREE OF BACHELOR OF ENGINEERING IN CHEMICAL ENGINEERING
FACULTY OF ENGINEERING
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
ACADEMIC YEAR 2018

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญานิพนธ์ การศึกษาจลนพลศาสตร์ทางเคมีของการทำให้ไซลานเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลว
เรื่อง ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลที่แตกต่างกัน
โดย นางสาวรัชชา คุณวิโรจน์พานิช
อาจารย์ที่ปรึกษา ดร.ณัฐนนท์ ไพบูลย์ศิลป์
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปริญญานิพนธ์นี้ได้ รับการพิจารณาอนุมัติให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

คณะกรรมการตรวจสอบปริญญานิพนธ์


ประธานกรรมการ
(ดร.ณัฐนนท์ ไพบูลย์ศิลป์)


กรรมการ
(อ.บุณชัย โชติวิริยาณิชย์)


กรรมการ
(ผศ.ดร.สันติ วัฒนานุสรณ์)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญานิพนธ์เรื่อง	การศึกษาจลนพลศาสตร์ทางเคมีของการทำให้ไซลानเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลที่แตกต่างกัน
โดย	นางสาวธนัชชา คุณวิโรจน์พานิช
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา	2561
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.ณัฐนนท์ ไพบูลย์ศิลป์

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาจลนพลศาสตร์ทางเคมีของการทำให้ไซลานที่สกัดจากขังข้าวโพดให้เป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลที่แตกต่างกัน 4 วิธี ได้แก่ การใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนหรือคาร์บอนไดออกไซด์ สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนหรือคาร์บอนไดออกไซด์ ทดลองที่อุณหภูมิ 150-250 องศาเซลเซียส และเวลา 0-90 นาที ภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะขนาด 10 มิลลิลิตร จากการทดลองพบว่าผลิตภัณฑ์จากการสลายตัวของไซลานด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสหรือออกซิเดชันคือไซโลโอลิโกเมอร์และไซโลส ผลิตภัณฑ์จากไซลานได้แก่ อะราบินอส และ กรดอะซิติก วิธีการไฮโดรเทอร์มัลทั้ง 4 แบบ มีความรุนแรงของปฏิกิริยาต่างกัน การใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์ทำให้ไซโลโอลิโกเมอร์สลายตัวได้มากขึ้น การเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และกรดอะซิติกใส่ลงด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ส่งผลให้ความรุนแรงมากขึ้นตามลำดับ เมื่อศึกษาแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมีของการสลายตัวของไซโลโอลิโกเมอร์เป็นไซโลสในช่วงอุณหภูมิ 190-230 องศาเซลเซียส พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิทำให้ความเข้มข้นของไซโลโอลิโกเมอร์ที่เวลาใดๆ มีค่าต่ำ เนื่องจากการสลายตัวของไซโลโอลิโกเมอร์มากกว่าร้อยละ 90 ในช่วงเวลาให้ความร้อนก่อนเข้าสู่ช่วงอุณหภูมิกึ่งที่ ทำให้ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาของไซโลโอลิโกเมอร์ที่สลายตัวเป็นไซโลสที่คำนวณได้มีค่าต่ำลง นอกจากนี้ไซโลสสูญเสียน้ำ 1 โมเลกุลออกจากโครงสร้างเกิดเป็นเพอร์ฟูรัล จากนั้นเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสได้ต่อเปลี่ยนเป็นกรดเลวูลินิก ซึ่งเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นกรดซัคซินิกอย่างรวดเร็ว เนื่องจากไซโลโอลิโกเมอร์สลายตัวเกือบทั้งหมดในช่วงเวลาให้ความร้อนก่อนเข้าสู่ช่วงอุณหภูมิกึ่งที่ ส่งผลทำให้ไม่สามารถประเมินพลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยาในขั้นตอนต่างๆ ได้สำหรับทุกวิธีการไฮโดรเทอร์มัล ทั้งนี้อุณหภูมิที่ทำการทดลองมีค่าสูงเกินไปสำหรับการศึกษาจลนพลศาสตร์ทางเคมี

Report Title Kinetics Study on Liquefaction of Xylan as Treated by Different Hydrothermal Methods
By Ms.Tanatcha Khunvirojpanich
Degree Bachelor of Engineering
Program Chemical Engineering
Year 2018
Advisor Dr.Nattanon Phaiboonsilpa

ABSTRACT

This work is a study on kinetic liquefaction behaviors of xylan as treated by four different hydrothermal methods. The xylan sample isolated from corn core was subjected to hot-compressed water under pressurization of N₂ or CO₂, hot-compressed 0.01wt% H₂O₂ solution under pressurization of N₂ or CO₂ at 150-250 °C for 0-90 min in a 10-ml batch-type reactor. As a result, liquefied products from xylan were xylo-oligomers and xylose by hydrolysis or oxidation reactions. Arabinose and acetic acid were also recovered from a branched chain of xylan. The different hydrothermal methods resulted in different severity of reactions. Hot-compressed water under pressurization of CO₂ decomposed more xylo-oligomers than that under pressurization of N₂. The addition of hydrogen peroxide and pressurization of CO₂ caused a higher degree of severity, respectively. From the kinetics study in a range of 190-230 °C, concentration of xylo-oligomers appeared to be low because more than 90% of xylo-oligomers were decomposed to xylose during the heating time prior to isothermal condition. The rate constants of the reaction then became low. In addition, xylose was dehydrated 1 molecule of water and formed into furfural. Then, furfural was hydrolyzed to levulinic acid which was rapidly oxidized to succinic acid. Because almost all the xylo-oligomers were decomposed to xylose during the heating time, activated energy of those reaction steps could not be estimated appropriately for all hydrothermal methods. This is due to the studied temperatures were too high for the kinetics study.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

ปริญญานิพนธ์ฉบับนี้ สำเร็จได้ด้วยความกรุณาจากอาจารย์ที่ปรึกษา ดร.ณัฐนนท์ ไพบูลย์ศิลป์ ที่ให้ความช่วยเหลือ ให้คำชี้แนะ และช่วยแก้ปัญหาต่างๆ ตลอดจนให้ความรู้และประสบการณ์ที่ดีแก่ข้าพเจ้า

ขอขอบพระคุณ อ.บุญชัย โชติวิริยวาณิชย์ และ ผศ.ดร.สันติ วัฒนานุสรณ์ กรรมการผู้ตรวจสอบปริญญานิพนธ์ที่ตรวจแก้รายงานให้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธีรินทร์ ฉายศิริโชติ ที่เอื้อเฟื้อหมอบหนึ่งอัดไอน้ำ คณาจารย์ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คุณพิสันต์ ผลโพธิ์ และเจ้าหน้าที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมี สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่าน ที่ให้ความช่วยเหลือในทุกๆ ด้าน

ขอขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.นวดล เหล่าศิริพจน์ อาจารย์ประจำบัณฑิตวิทยาลัยร่วมด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี และ ดร.วีระวัฒน์ แซ่มปรีดา หัวหน้าห้องปฏิบัติการเทคโนโลยีเอนไซม์/ห้องปฏิบัติการพลังงานและเคมีชีวภาพ ศูนย์พันธุวิศวกรรมและเทคโนโลยีชีวภาพแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ ที่เอื้อเฟื้อห้องปฏิบัติการและเครื่องมือสำหรับการทดลอง และขอขอบคุณพี่ๆ ในห้องปฏิบัติการที่คอยช่วยเหลือและสอนวิธีการใช้เครื่องมืออุปกรณ์ต่างๆ

ขอขอบพระคุณทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่ สัญญาเลขที่ MRG5980129 จากสำนักงานกองทุนสนับสนุนงานวิจัย (สกว.) และสำนักงานคณะกรรมการอุดมศึกษา (สกอ.) และทุนพัฒนาและวิจัยใหม่ สัญญาเลขที่ KREF046202 จากกองทุนวิจัยสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่สนับสนุนค่าเครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

สุดท้ายขอขอบพระคุณบิดา มารดา ครอบครัว และเพื่อนๆ ที่คอยเป็นกำลังแรงใจตลอดการทำโครงการนี้

สำหรับคุณงามความดีอันใดที่เกิดจากปริญญานิพนธ์ฉบับนี้ ข้าพเจ้าขอมอบแก่บิดามารดา ซึ่งเป็นที่รักและเคารพยิ่ง ตลอดจนครูอาจารย์ที่เคารพทุกท่านที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้และถ่ายทอดประสบการณ์ที่ดีให้แก่ข้าพเจ้า

ธัชชา คุณวิโรจน์พานิช

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ.....	I
ABSTRACT.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VI
สารบัญรูป.....	VII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 ขอบเขตการศึกษา.....	3
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 ชีวมวล (biomass).....	4
2.2 ลิกโนเซลลูโลส (lignocellulose).....	4
2.2.1 เซลลูโลส (cellulose).....	5
2.2.2 เฮมิเซลลูโลส (hemicellulose).....	6
2.2.3 ลิกนิน.....	6
2.3 น้ำตาลรีดิวซ์ (reducing sugar).....	7
2.4 การไฮโดรไลซิสลิกโนเซลลูโลส.....	8
2.5 กระบวนการปรับสภาพลิกโนเซลลูโลส.....	8
2.5.1 วิธีการทางกายภาพ.....	8
2.5.2 วิธีการทางชีวภาพ.....	9
2.5.3 วิธีการทางเคมี.....	9
2.5.4 วิธีการทางกายภาพพร้อมกับทางเคมี.....	10
2.6 จลนพลศาสตร์ทางเคมี (chemical kinetics).....	12
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	15
บทที่ 3 วิธีการทดลอง.....	20
3.1 การไฮโดรไลซิสด้วยน้ำร้อนอัดความดัน.....	20
3.1.1 วัสดุและสารเคมี.....	20

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.1.2 อุปกรณ์.....	20
3.1.3 ขั้นตอนการทดลอง.....	20
3.2 ไฮโดรไลซิสด้วยน้ำอัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์.....	21
3.3 การไฮโดรไลซิสด้วยสารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์เข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล อัดก๊าซไนโตรเจน.....	21
3.3.1 วัสดุและสารเคมี.....	21
3.3.2 อุปกรณ์.....	22
3.3.3 ขั้นตอนการทดลอง.....	22
3.4 การไฮโดรไลซิสด้วยสารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์เข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล อัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์.....	23
3.5 การวิเคราะห์ผล.....	23
3.5.1 การวิเคราะห์ปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลว.....	23
3.5.2 การวิเคราะห์เฟอร์ฟูรัลในไฮโดรไลเซท.....	24
3.5.3 การกำจัดสารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์จากไฮโดรไลเซท.....	24
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปราย.....	25
4.1 การปรับสภาพไซลानด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัล 4 แบบ.....	25
4.2 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการปรับสภาพไซลानด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัล 4 แบบ.....	26
4.2.1 ผลได้ของน้ำตาลรีดิวซ์.....	26
4.2.2 ผลได้ของสารประกอบฟูแรน.....	33
4.2.3 ผลได้ของกรดอินทรีย์.....	38
4.3 การศึกษาจลนพลศาสตร์ทางเคมี.....	48
4.3.1 กลไกการสลายตัวของไซลานเอมิเซลลูโลส.....	48
4.3.2 แบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมี.....	49
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	65

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 ร้อยละโดยมวลของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินที่มีอยู่ในลิกโนเซลลูโลส คิดจากร้อยละโดยมวลของชีวมวลแห้ง (Yun Yu และคณะ, 2007).....	5
ตารางที่ 2.2 พลังงานกระตุ้นและค่าคงที่ของปฏิกิริยาจากงานวิจัยของ Narbarlatz และคณะ (2004).....	17
ตารางที่ 2.3 พลังงานกระตุ้นและค่าคงที่ของปฏิกิริยาจากงานวิจัยของ Garrote และคณะ (2001).....	18
ตารางที่ 4.1 ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีจากวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้ บรรยากาศไนโตรเจน.....	53
ตารางที่ 4.2 ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีจากวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้ บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์.....	57
ตารางที่ 4.3 ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีจากวิธีการใช้สารละลาย ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน.....	60
ตารางที่ 4.4 ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีจากวิธีการใช้สารละลาย ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์.....	64
ตารางที่ ข.1 พื้นที่ใต้กราฟโครมาโตแกรมของสารละลายน้ำตาล.....	76
ตารางที่ ข.2 พื้นที่ใต้กราฟโครมาโตแกรมของสารละลายกรดอินทรีย์.....	77
ตารางที่ ข.3 พื้นที่ใต้กราฟโครมาโตแกรมของสารประกอบฟิวแรน.....	77

สารบัญรูป

		หน้า
รูปที่ 2.1	โครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลส (Yun Yu และคณะ, 2007).....	6
รูปที่ 2.2	โครงสร้างทางเคมีเฮมิเซลลูโลสของใบจาก (Phaiboonsilapa และคณะ, 2011).....	6
รูปที่ 2.3	โครงสร้างโมเลกุลของลิกนิน (Joffers, 2013).....	7
รูปที่ 2.4	โครงสร้างโมเลกุลหน่วยย่อยของลิกนิน.....	7
รูปที่ 2.5	ผลจากการปรับสภาพวัสดุชีวมวลประเภทลิกโนเซลลูโลส (Anwar และคณะ, 2014).....	8
รูปที่ 2.6	ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เมื่อเวลาผ่านไป.....	14
รูปที่ 2.7	แผนภาพการเกิดปฏิกิริยาการกลายเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวของไซลานจากซังข้าวโพด.....	17
รูปที่ 2.8	แผนภาพการสลายตัวของการไฮโดรไลซิสไซลานที่เป็นองค์ประกอบของซังข้าวโพด.....	17
รูปที่ 2.9	แผนภาพแสดงการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลส (Chimpalee, 2560).....	19
รูปที่ 4.1	รูปแบบการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ.....	25
รูปที่ 4.2	ผลได้ของไซโลแซ็กคาไรด์ที่ได้จากการปรับสภาพไซลานสกัดจากแกนข้าวโพด ด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน.....	27
รูปที่ 4.3	ผลได้ของไซโลแซ็กคาไรด์ที่ได้จากการปรับสภาพไซลานสกัดจากแกนข้าวโพด ด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์.....	27
รูปที่ 4.4	ผลได้ของไซโลแซ็กคาไรด์ที่ได้จากการปรับสภาพไซลานสกัดจากแกนข้าวโพด ด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์เข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน.....	28
รูปที่ 4.5	ผลได้ของไซโลแซ็กคาไรด์ที่ได้จากการปรับสภาพไซลานสกัดจากแกนข้าวโพด ด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์เข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน.....	28
รูปที่ 4.6	ผลได้ของอะราบินอสที่ได้จากการปรับสภาพไซลานสกัดจากแกนข้าวโพด ด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน.....	29
รูปที่ 4.7	ผลได้ของอะราบินอสที่ได้จากการปรับสภาพไซลานสกัดจากแกนข้าวโพด ด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์.....	29
รูปที่ 4.8	ผลได้ของอะราบินอสที่ได้จากการปรับสภาพไซลานสกัดจากแกนข้าวโพด ด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์เข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน.....	30

สารบัญญรูป (ต่อ)

หน้า

รูปที่ 4.9	ผลได้ของอะราปิโนสที่ได้จากการปรับสภาพไซลานสกัดจากแกนข้าวโพด ด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน.....	30
รูปที่ 4.10	ผลได้ของกลูโคแซ็กคาไรด์ที่ได้จากการปรับสภาพไซลานสกัดจากแกนข้าวโพด ด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน.....	31
รูปที่ 4.11	ผลได้ของกลูโคแซ็กคาไรด์ที่ได้จากการปรับสภาพไซลานสกัดจากแกนข้าวโพด ด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์.....	31
รูปที่ 4.12	ผลได้ของกลูโคแซ็กคาไรด์ที่ได้จากการปรับสภาพไซลานสกัดจากแกนข้าวโพด ด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน.....	32
รูปที่ 4.13	ผลได้ของกลูโคแซ็กคาไรด์ที่ได้จากการปรับสภาพไซลานสกัดจากแกนข้าวโพด ด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน.....	32
รูปที่ 4.14	ผลได้ของเพอร์ฟูรัลที่ได้จากการปรับสภาพไซลานสกัดจากแกนข้าวโพด ด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน.....	33
รูปที่ 4.15	ผลได้ของเพอร์ฟูรัลที่ได้จากการปรับสภาพไซลานสกัดจากแกนข้าวโพด ด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์.....	34
รูปที่ 4.16	ผลได้ของเพอร์ฟูรัลที่ได้จากการปรับสภาพไซลานสกัดจากแกนข้าวโพด ด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน.....	34
รูปที่ 4.17	ผลได้ของเพอร์ฟูรัลที่ได้จากการปรับสภาพไซลานสกัดจากแกนข้าวโพด ด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน.....	35
รูปที่ 4.18	ผลได้ของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟูรัลที่ได้จากการปรับสภาพไซลานสกัดจากแกนข้าวโพด ด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน.....	36
รูปที่ 4.19	ผลได้ของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟูรัลที่ได้จากการปรับสภาพไซลานสกัดจากแกนข้าวโพด ด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์.....	36

สารบัญรูป (ต่อ)

หน้า

รูปที่ 4.20	ผลได้ของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟูรัลที่ได้จากการปรับสภาพไซลนสกัดจากแกนข้าวโพด ด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์เข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน.....	37
รูปที่ 4.21	ผลได้ของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟูรัลที่ได้จากการปรับสภาพไซลนสกัดจากแกนข้าวโพด ด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์เข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน.....	37
รูปที่ 4.22	ผลได้ของกรดอะซิติกที่ได้จากการปรับสภาพไซลนสกัดจากแกนข้าวโพด ด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน.....	38
รูปที่ 4.23	ผลได้ของกรดอะซิติกที่ได้จากการปรับสภาพไซลนสกัดจากแกนข้าวโพด ด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์.....	39
รูปที่ 4.24	ผลได้ของกรดอะซิติกที่ได้จากการปรับสภาพไซลนสกัดจากแกนข้าวโพด ด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์เข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน.....	39
รูปที่ 4.25	ผลได้ของกรดอะซิติกที่ได้จากการปรับสภาพไซลนสกัดจากแกนข้าวโพด ด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์เข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน.....	40
รูปที่ 4.26	ผลได้ของกรดฟอร์มิกที่ได้จากการปรับสภาพไซลนสกัดจากแกนข้าวโพด ด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน.....	41
รูปที่ 4.27	ผลได้ของกรดฟอร์มิกที่ได้จากการปรับสภาพไซลนสกัดจากแกนข้าวโพด ด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์.....	41
รูปที่ 4.28	ผลได้ของกรดฟอร์มิกที่ได้จากการปรับสภาพไซลนสกัดจากแกนข้าวโพด ด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์เข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน.....	42
รูปที่ 4.29	ผลได้ของกรดฟอร์มิกที่ได้จากการปรับสภาพไซลนสกัดจากแกนข้าวโพด ด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์เข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน.....	42
รูปที่ 4.30	ผลได้ของกรดเลวูลินิกที่ได้จากการปรับสภาพไซลนสกัดจากแกนข้าวโพด ด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน.....	43

สารบัญรูป (ต่อ)

หน้า

รูปที่ 4.31	ผลได้ของกรดเลวูลินิกที่ได้จากการปรับสภาพไซลานสกัดจากแกนข้าวโพด ด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์.....	44
รูปที่ 4.32	ผลได้ของกรดเลวูลินิกที่ได้จากการปรับสภาพไซลานสกัดจากแกนข้าวโพด ด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์เข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน.....	44
รูปที่ 4.33	ผลได้ของกรดเลวูลินิกที่ได้จากการปรับสภาพไซลานสกัดจากแกนข้าวโพด ด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์เข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน.....	45
รูปที่ 4.34	ผลได้ของกรดซัคซินิกที่ได้จากการปรับสภาพไซลานสกัดจากแกนข้าวโพด ด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน.....	46
รูปที่ 4.35	ผลได้ของกรดซัคซินิกที่ได้จากการปรับสภาพไซลานสกัดจากแกนข้าวโพด ด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์.....	46
รูปที่ 4.36	ผลได้ของกรดซัคซินิกที่ได้จากการปรับสภาพไซลานสกัดจากแกนข้าวโพด ด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์เข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน.....	47
รูปที่ 4.37	ผลได้ของกรดซัคซินิกที่ได้จากการปรับสภาพไซลานสกัดจากแกนข้าวโพด ด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์เข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน.....	47
รูปที่ 4.38	กลไกการสลายตัวของไซลานเฮมิเซลลูโลสสำหรับสร้าง แบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมี.....	48
รูปที่ 4.39	ความเข้มข้นของไซโลโอลิโกเมอร์ที่ได้จากการทดลอง (จุด) และแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมี (เส้น) ที่เวลาต่างๆ ด้วยวิธีการใช้ น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน.....	50
รูปที่ 4.40	ความเข้มข้นของไซโลสที่ได้จากการทดลอง (จุด) และแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมี (เส้น) ที่เวลาต่างๆ ด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน.....	51
รูปที่ 4.41	ความเข้มข้นของของเฟอร์ฟูรัลที่ได้จากการทดลอง (จุด) และแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมี (เส้น) ที่เวลาต่างๆ ด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน.....	52

สารบัญรูป (ต่อ)

หน้า

รูปที่ 4.42	ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกที่ได้จากการทดลอง (จุด) และแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมี (เส้น) ที่เวลาต่างๆ ด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน.....	52
รูปที่ 4.43	ความเข้มข้นของโซลีโอลิโกเมอร์ที่ได้จากการทดลอง (จุด) และแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมี (เส้น) ที่เวลาต่างๆ ด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์.....	54
รูปที่ 4.44	ความเข้มข้นของโซลอสที่ได้จากการทดลอง (จุด) และแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมี (เส้น) ที่เวลาต่างๆ ด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์.....	55
รูปที่ 4.45	ความเข้มข้นของเพอร์ฟลูรีลที่ได้จากการทดลอง (จุด) และแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมี (เส้น) ที่เวลาต่างๆ ด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์.....	56
รูปที่ 4.46	ร้อยละผลได้ของกรดซัลฟิวริกที่ได้จากการทดลอง (จุด) และแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมี (เส้น) ที่เวลาต่างๆ ด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์.....	56
รูปที่ 4.47	ความเข้มข้นของโซลีโอลิโกเมอร์ที่ได้จากการทดลอง (จุด) และแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมี (เส้น) ที่เวลาต่างๆ ด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน.....	58
รูปที่ 4.48	ความเข้มข้นของโซลอสที่ได้จากการทดลอง (จุด) และแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมี (เส้น) ที่เวลาต่างๆ ด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน.....	59
รูปที่ 4.48	ความเข้มข้นของเพอร์ฟลูรีลที่ได้จากการทดลอง (จุด) และแบบจำลองจลนพลศาสตร์ ทางเคมี (เส้น) ที่เวลาต่างๆ ด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน.....	59
รูปที่ 4.49	ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกที่ได้จากการทดลอง (จุด) และแบบจำลองจลนพลศาสตร์ ทางเคมี (เส้น) ที่เวลาต่างๆ ด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน.....	60

สารบัญรูป (ต่อ)

หน้า

รูปที่ 4.50	ความเข้มข้นของโซลีโอลิโกเมอร์ที่ได้จากการทดลอง (จุด) และแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมี (เส้น) ที่เวลาต่างๆ ด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์.....	61
รูปที่ 4.51	ความเข้มข้นของโซลอสที่ได้จากการทดลอง (จุด) และแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมี (เส้น) ที่เวลาต่างๆ ด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์.....	62
รูปที่ 4.52	ความเข้มข้นของเฟอร์ฟูรัลที่ได้จากการทดลอง (จุด) และแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมี (เส้น) ที่เวลาต่างๆ ด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์.....	63
รูปที่ 4.53	ความเข้มข้นของกรดซึกซินิกที่ได้จากการทดลอง (จุด) และแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมี (เส้น) ที่เวลาต่างๆ ด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์.....	63
รูปที่ ข.1	กราฟมาตรฐานพื้นที่ได้กราฟโครมาโทแกรมและความเข้มข้นของโซลอส.....	72
รูปที่ ข.2	กราฟมาตรฐานพื้นที่ได้กราฟโครมาโทแกรมและความเข้มข้นของกลูโคส.....	72
รูปที่ ข.3	กราฟมาตรฐานพื้นที่ได้กราฟโครมาโทแกรมและความเข้มข้นของอะราบิโนส.....	73
รูปที่ ข.4	กราฟมาตรฐานพื้นที่ได้กราฟโครมาโทแกรมและความเข้มข้นของกรดซึกซินิก.....	73
รูปที่ ข.5	กราฟมาตรฐานพื้นที่ได้กราฟโครมาโทแกรมและความเข้มข้นของกรดฟอร์มิก.....	74
รูปที่ ข.6	กราฟมาตรฐานพื้นที่ได้กราฟโครมาโทแกรมและความเข้มข้นของกรดอะซิติก.....	74
รูปที่ ข.7	กราฟมาตรฐานพื้นที่ได้กราฟโครมาโทแกรมและความเข้มข้นของกรดเลวูลินิก.....	75
รูปที่ ข.8	กราฟมาตรฐานพื้นที่ได้กราฟโครมาโทแกรมและความเข้มข้นของเฟอร์ฟูรัล.....	75
รูปที่ ข.9	กราฟมาตรฐานพื้นที่ได้กราฟโครมาโทแกรมและความเข้มข้นของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล.....	76

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

สถานการณ์โลกปัจจุบันกำลังเผชิญอยู่กับภาวะขาดแคลนพลังงาน จากปัจจัยทางด้านเศรษฐกิจ และการบริโภคใช้สอยที่เกินพอดี ส่งผลให้ประเทศไทยได้สร้างแผนพัฒนาพลังงานทดแทน และพลังงานทางเลือก พ.ศ.2558 ถึง 2579 (AEDP 2015) โดยมีจุดมุ่งหมายเพื่อส่งเสริมการผลิตพลังงานจากวัตถุดิบพลังงานทดแทนที่มีอยู่ภายในประเทศให้เต็มตามศักยภาพ พัฒนาศักยภาพการผลิตพลังงานทดแทนด้วยเทคโนโลยีที่มีความเหมาะสม และพัฒนาพลังงานทดแทนเพื่อผลประโยชน์ร่วมในมิติด้านสังคมและสิ่งแวดล้อมแก่ชุมชน (กรมพัฒนาพลังงานทดแทน และอนุรักษ์พลังงาน, 2561) อย่างไรก็ตามการใช้ประโยชน์จากแหล่งพลังงานทางเลือกยังมีข้อจำกัดทางเทคนิค และต้องใช้เวลาในการพัฒนาเทคโนโลยีให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น

ชีวมวล คือ มวลที่ได้มาจากสิ่งมีชีวิต เช่น ชากพืช ของเสียจากสัตว์ ของเสียจากกิจกรรมมนุษย์ เป็นสารอินทรีย์ที่กักเก็บพลังงานจากแสงอาทิตย์ในรูปของพันธะเคมีโดยผ่านกระบวนการสังเคราะห์ด้วยแสง (photosynthesis) สามารถทำได้จากผลผลิตและวัสดุเหลือใช้จากการทำเกษตร เช่น ชังข้าวโพด เหง้ามันสำปะหลัง ชานอ้อย ฟางข้าวและแกลบ ชีวมวลที่มาจากผนังเซลล์พืชเรียกว่า ลิกโนเซลลูโลส (lignocellulose) มีองค์ประกอบหลักทางเคมีได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และ ลิกนิน อัตราส่วนโดยประมาณร้อยละ 40:30:30 ลิกโนเซลลูโลสส่วนใหญ่ถูกนำมาเป็นแหล่งพลังงานเชื้อเพลิงที่มีมูลค่าต่ำ หากวัสดุชนิดนี้ถูกปรับสภาพด้วยวิธีที่เหมาะสมเพื่อแยกองค์ประกอบหลักทั้ง 3 อย่างออกจากกัน ผลิตภัณฑ์ที่ได้สามารถใช้เป็นวัตถุดิบมูลค่าสูงที่ใช้ในการผลิตเคมีภัณฑ์ได้

เซลลูโลส คือ พอลิเมอร์ธรรมชาติที่ประกอบด้วยน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวที่มีคาร์บอน 6 อะตอม เชื่อมต่อกันด้วยพันธะไกลโคไซด์ มีลักษณะโครงสร้างเป็นผลึกที่ยากต่อการทำลายสายโซ่พอลิเมอร์ ในขณะที่เฮมิเซลลูโลสเป็นพอลิเมอร์ธรรมชาติที่ประกอบด้วยน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวที่มีคาร์บอน 5 และ 6 อะตอม ลักษณะโครงสร้างอสัณฐาน เนื่องจากโครงสร้างเป็นกึ่งโดยธรรมชาติ จึงทำให้สามารถถูกแยกสลายด้วยน้ำหรือไฮโดรไลซิสได้ง่ายกว่าเซลลูโลส เมื่อนำเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสมาผ่านกระบวนการทำลายสายโซ่พอลิเมอร์ (depolymerization) จะสามารถผลิตน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวซึ่งสามารถนำมาผลิตต่อเป็นเชื้อเพลิงและสารเคมีได้ เช่น การหมักเพื่อให้ได้เอทานอล เป็นต้น

เฮมิเซลลูโลสมีองค์ประกอบหลัก ได้แก่ ไซลาน และกลูโคแมนแนน ในสัดส่วนต่างกันตามสายพันธุ์ของพืช เฮมิเซลลูโลสจากพืชใบเลี้ยงเดี่ยว เช่น ชังข้าวโพด ชานอ้อย เมล็ดทานตะวัน และเปลือกข้าว มีไซลานเป็นสายโซ่หลักและมีโซ่กิ่งได้แก่ อะราบิโนส กรดอะซิติก กลูโคส และแมนโน

เมื่อปรับสภาพโซลานด้วยเทคนิคที่เหมาะสมจะเกิดผลิตภัณฑ์ เช่น เฟอร์ฟูรัล 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล และสารประกอบที่มีมวลโมเลกุลต่ำได้ สารเคมีเหล่านี้เมื่อถูกปรับสภาพต่อไปจะสลายตัวกลายเป็นกรดอินทรีย์ชนิดต่างๆ (Phaiboonsilapa และคณะ, 2011)

การกลายเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวของลิกโนเซลลูโลสด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัล คือการแตกพันธะทางเคมีด้วยน้ำและอุณหภูมิสูง เนื่องจากหมู่ไฮดรอกซิล (OH^-) และไฮโดรเจนไอออน (H^+) เข้าไปทำลายพันธะของลิกโนเซลลูโลส แบ่งออกเป็น 2 ประเภท ได้แก่ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา การไฮโดรเทอร์มัลแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นการเพิ่มร้อยละผลได้ของน้ำตาลรีดิวซ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ได้แก่ กรด หรือ เบส ซึ่งความเป็นกรดหรือเบสนี้ส่งผลให้เกิดการกัดกร่อนและเป็นพิษขึ้นภายในระบบ การไฮโดรเทอร์มัลแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น การใช้น้ำที่ภาวะเหนือหรือใต้วิกฤต การระเบิดด้วยไอน้ำ การใช้น้ำร้อนอัดความดัน วิธีการที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาน่าสนใจเนื่องจากไม่สร้างความเป็นพิษให้กับระบบและสามารถได้ร้อยละผลได้ของน้ำตาลรีดิวซ์สูงขึ้น

Chimpalee (2017) ได้ศึกษาพฤติกรรมการกลายเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวของโซลานที่สกัดจากชังข้าวโพดด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน 6 วิธี ได้แก่ น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนหรือคาร์บอนไดออกไซด์ สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 และ 0.1 โดยมวล อัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนหรือคาร์บอนไดออกไซด์ ที่เวลา 0 นาที เท่านั้น จากผลการทดลองพบว่าผลิตภัณฑ์ของเหลวจากโซลานไม่ได้มีเพียงไซโลสและไซโลโอลิโกแซ็กคาร์ไรด์ซึ่งได้จากสายโซ่หลักของโซลาน แต่ยังมีเอราบินอส และกรดอะซิติก จากโซ่กิ่งด้วย นอกจากนี้ยังพบสารประกอบที่ได้จากการสลายตัวของไซโลส ได้แก่ เฟอร์ฟูรัล กรดฟอร์มิก กรดเลวูลินิก กรดซักซินิก และผลิตภัณฑ์ย่อยสลายอื่นๆ อย่างไรก็ตามผลงานดังกล่าวยังขาดการศึกษาด้านจลนพลศาสตร์ทางเคมีเพื่อยืนยันและอธิบายพฤติกรรมของการเปลี่ยนโซลานที่สกัดจากชังข้าวโพดเป็นของเหลวด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลที่แตกต่างกันได้อย่างชัดเจนขึ้น

1.2 วัตถุประสงค์

เพื่อศึกษาจลนพลศาสตร์ทางเคมีของการทำให้โซลานเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลที่แตกต่างกัน 4 วิธี ได้แก่ น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนหรือคาร์บอนไดออกไซด์ สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล อัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนหรือคาร์บอนไดออกไซด์

1.3 ขอบเขตการศึกษา

- 1.3.1 ศึกษาการเปลี่ยนโซลานเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกะขนาด 10 มิลลิลิตร ในช่วงอุณหภูมิ 150-250 องศาเซลเซียส และเวลา 0-60 นาที อัดก๊าซที่ใช้เป็นบรรยากาศของปฏิกิริยาที่ความดัน 5 เมกกะปาสคัล ณ อุณหภูมิห้อง โดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน 4 วิธี ได้แก่
- น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน
 - น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์
 - สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน
 - สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์
- 1.3.2 ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ ได้แก่ 150, 170, 190, 210, 230 และ 250 องศาเซลเซียส และเวลา 0, 30 และ 60 นาที ที่มีต่อพฤติกรรมการเปลี่ยนโซลานเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวต่างๆ ได้แก่ โซโลโอสิโกเมอร์ โซโลส อะราบิโนส กรดอะซิติก กรดฟอร์มิก เฟอร์ฟูรัล กรดเลวูลินิก และกรดซัคซินิก ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่แตกต่างกัน 4 วิธี
- 1.3.3 ศึกษาจลนพลศาสตร์ทางเคมีและสร้างแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมีของการเปลี่ยนโซโลโอสิโกเมอร์เป็น โซโลส เฟอร์ฟูรัล และกรดซัคซินิก ภายใต้ภาวะอุณหภูมิคงที่ ได้แก่ 190, 210 และ 230 องศาเซลเซียส โดยมีสมมติฐานว่าปฏิกิริยาทั้งหมดเป็นปฏิกิริยากำลึง 1 นอกจากนี้แก้สมการด้วยวิธีการ Rung-Kutta กำลึง 4

1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ

- 1.4.1 ภาวะที่เหมาะสมในการผลิตน้ำตาลโซโลสและโซโลโอสิโกแซ็กคารไรด์จากโซลาน ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่แตกต่างกัน 4 วิธี
- 1.4.2 ภาวะทางเลือกในการผลิตผลิตภัณฑ์อื่นๆ เช่น น้ำตาลรีดิวซ์ สารประกอบฟูแรน กรดอินทรีย์ ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล
- 1.4.3 สามารถใช้แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการเกิดโซโลสและเฟอร์ฟูรัล ที่ได้จากการสลายตัวของโซลานด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลที่แตกต่างกัน 4 วิธี ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ทำนายเวลาเพื่อให้ได้ปริมาณโซโลสและเฟอร์ฟูรัลที่ต้องการได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เนื้อหาในบทนี้กล่าวถึงชีวมวล ลิกโนเซลลูโลส น้ำตาลรีดิวิซ กระบวนการปรับสภาพ ลิกโนเซลลูโลส วิธีการปรับสภาพลิกโนเซลลูโลสเพื่อแยกส่วนประกอบออกมาใช้ประโยชน์ องค์ประกอบทางเคมีของลิกโนเซลลูโลส จลน์พลศาสตร์ทางเคมี และหัวข้อสุดท้ายเป็นการสรุปสาระสำคัญของงานวิจัยที่เกี่ยวข้องเพื่อเป็นแนวทางในการดำเนินงาน

2.1 ชีวมวล (biomass)

ชีวมวล หรือ มวลชีวภาพ (biomass) เกิดจากการรวมตัวกันของธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และ ออกซิเจน หรือจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ เป็นสารอินทรีย์ที่เก็บกักพลังงานจากแสงอาทิตย์ และปล่อยออกซิเจนออกมา เมื่อชีวมวลทำปฏิกิริยากับออกซิเจน แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และ พลังงานเคมีถูกปล่อยออกมา ชีวมวลแบ่งออกเป็น 6 ชนิด ตามแหล่งที่มา ได้แก่

1. ชีวมวลจากป่า ได้แก่ ผลผลิตจากป่า (forestry crops) และเศษวัสดุจากป่า (forestry residues)
2. ชีวมวลจากการทำเกษตรกรรม ได้แก่ ผลผลิตทางการเกษตร (agricultural crops) และ วัสดุเหลือใช้จากการทำการเกษตร (agricultural residues)
3. สิ่งปฏิกูล (sewage) ที่มีชีวมวลหลงเหลืออยู่ เช่น เศษพืช เศษอาหาร
4. ขยะชุมชน (municipal solid wastes: MSW)
5. มูลหรือซากสัตว์ (animal residues)
6. ของเหลือจากอุตสาหกรรม (industrial residues)

2.2 ลิกโนเซลลูโลส (lignocellulose)

ลิกโนเซลลูโลส คือ สารอินทรีย์จากผนังเซลล์พืชที่มีองค์ประกอบหลัก ได้แก่ เฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส ลิกนิน ในปริมาณที่ต่างกันตามสายพันธุ์ของพืชนั้นๆ ส่วนใหญ่มีสัดส่วนของเฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนิน 30:40:30 ปริมาณองค์ประกอบหลักทางเคมีในโครงสร้างผนังเซลล์พืชของ ลิกโนเซลลูโลสบางชนิดแสดงดังตารางที่ 2.1

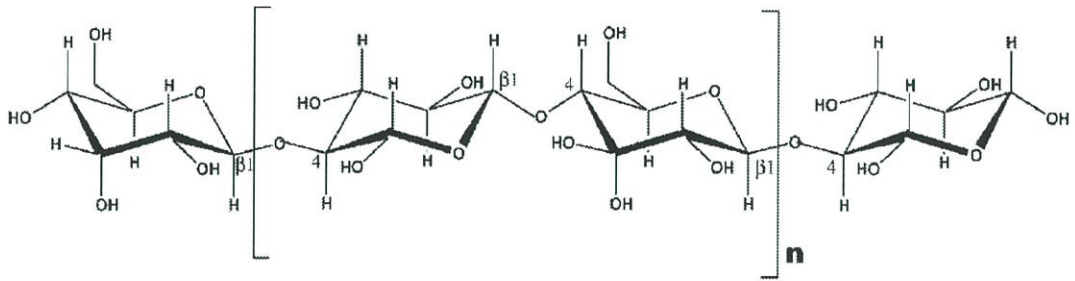
ตารางที่ 2.1 ร้อยละโดยมวลของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินที่มีอยู่ในลิกโนเซลลูโลส คัดจากร้อยละโดยมวลของชีวมวลแห้ง (Yun Yu และคณะ, 2007)

ลิกโนเซลลูโลส	เซลลูโลส	เฮมิเซลลูโลส	ลิกนิน	เถ้า
ไม้เนื้อแข็ง				
พอปาร์ขาว (white poplar)	49.0	25.6	23.1	0.2
เบิซยุโรป (european birch)	48.5	25.1	19.4	0.3
วิลโลว์ขาว (white willow)	49.6	26.7	22.7	0.3
ไม้เนื้ออ่อน				
สปรูสขาว (white spruce)	44.8	30.9	27.1	0.3
สน monterey (monterey pine)	41.7	20.5	25.9	0.3
ไม้ดักลาสเฟอร์ (douglas fir)	42.0	23.5	27.8	0.4
วัสดุเหลือใช้จากการเกษตร				
ซังข้าวโพด	37.1	24.2	18.2	5.2
ชานอ้อย	39.0	24.9	23.1	3.7
ฟางข้าวสาลี	44.5	24.3	21.3	3.1
อื่นๆ				
กระดาษหนังสือพิมพ์	40-55	25-40	18-30	NA
เศษกระดาษจากเยื่อเคมี	60-70	10-20	5-10	NA
ขยะที่ถูกแยกแล้ว	60	20	20	NA

2.2.1 เซลลูโลส (cellulose)

เซลลูโลส คือพอลิเมอร์ที่พบในธรรมชาติที่ประกอบด้วยกลูโคส 5,000 ถึง 10,000 หน่วย เชื่อมต่อกันด้วยพันธะเบต้า 1,4 ไกลโคซิดิก (β -(1,4) glycosidic linkage) มีสูตรเคมีคือ $(C_6H_{10}O_5)_n$ เมื่อ n แสดงถึงจำนวนหน่วยย่อยที่ซ้ำกันมีค่าตั้งแต่ 10-10,000 หน่วย และมีมวลโมเลกุลรวมเฉลี่ยไม่ต่ำกว่า 1,000 กิโลกรัมต่อโมล โครงสร้างพื้นฐานของเซลลูโลสมีหน่วยย่อยที่เหมือนกันและซ้ำกันเป็นพอลิเมอร์ เรียกว่า เซลโลไบโอส (cellobiose) ดังแสดงในรูปที่ 2.1 ชีวมวลทั่วไปมีเซลลูโลสร้อยละ 40 ถึง 50 เป็นองค์ประกอบของผนังเซลล์พืช โครงสร้างของเซลลูโลสมีลักษณะเป็นเส้นใยเล็กๆ เรียกว่าไฟบริล (fibril) ซึ่งมีตรวมกันอยู่อย่างแข็งแรงด้วยพันธะไฮโดรเจน ทำให้โครงสร้างเป็นผลึก แต่บางส่วนอาจมีการจัดเรียงตัวไม่เป็นระเบียบเรียกว่าโครงสร้างกึ่งผลึก (para-crystalline) ซึ่งเป็นส่วนที่ง่ายต่อการทำลายทำให้เซลลูโลสสามารถสลายตัวแยกออกจากกันด้วยปฏิกิริยาหรือเอนไซม์ได้ (Yun Yu และคณะ, 2007)

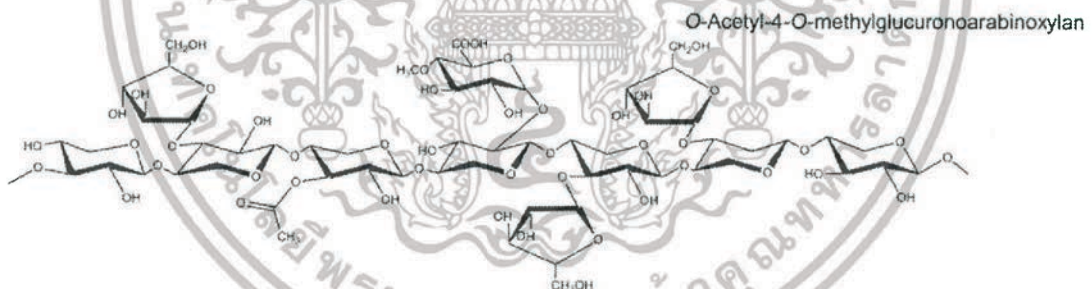
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.1 โครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลส (Yun Yu และคณะ, 2007)

2.2.2 เฮมิเซลลูโลส (hemicellulose)

เฮมิเซลลูโลส เป็นคาร์โบไฮเดรตประเภทเฮเทอโรโพลิแซคคาไรด์ (heteropolysaccharide) ซึ่งมีโครงสร้างแบบอสัณฐาน (amorphous) ประกอบด้วยน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวหลายชนิดเชื่อมต่อกัน ความยาวเฉลี่ย 200 หน่วย ด้วยพันธะไกลโคไซด์ (glycosidic bond) ประกอบด้วยส่วนที่เป็นโซ่ตรงและโซ่กิ่งดังรูปที่ 2.2 โซ่ตรงของเฮมิเซลลูโลส ได้แก่ ไคซาน เกิดจากไซโลสมาเชื่อมต่อกัน และโซ่กิ่ง ได้แก่ อะราบิโนส แมนโนส และกลูโคส เฮมิเซลลูโลสสามารถแยกสลายด้วยน้ำหรือการไฮโดรไลซิส (hydrolysis) กลายเป็นน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวได้ง่ายกว่าเซลลูโลส อัตราส่วนและชนิดของน้ำตาลที่เป็นองค์ประกอบของเฮมิเซลลูโลสขึ้นอยู่กับชนิดของพืช

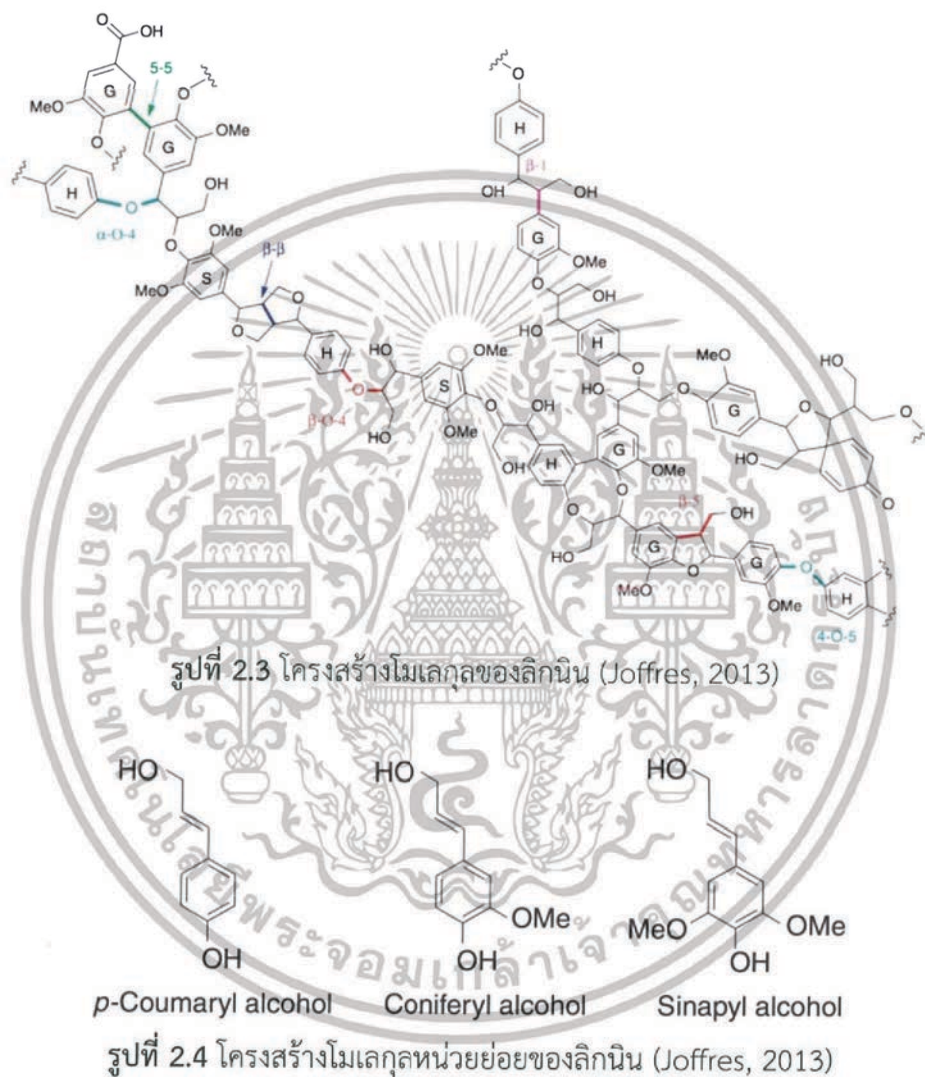


รูปที่ 2.2 โครงสร้างทางเคมีเฮมิเซลลูโลสของใบจาก (Phaiboonsilapa และคณะ, 2011)

2.2.3 ลิกนิน

ลิกนินเป็นพอลิเมอร์ที่เกิดจากหน่วยย่อยฟีนิลโพรเพน (phenyl propane unit, ppu) เชื่อมต่อกันด้วยพันธะอีเทอร์ (C-O-C) และพันธะคาร์บอนที่ต่อกับคาร์บอน (C-C) ซึ่งมีโครงสร้างเป็นวงอะโรมาติก 3 มิติที่มีความซับซ้อนและแตกต่างจากเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส ดังรูปที่ 2.3 เมื่อแบ่งหน่วยย่อยของลิกนินตามจำนวนของหมู่เมทอกซิล สามารถแบ่งได้ 3 ประเภท ได้แก่ พาราคูมาริลแอลกอฮอล์ (p-coumaryl alcohol) โคนิเฟอริลแอลกอฮอล์ (coniferyl alcohol) และซินเนพิลแอลกอฮอล์ (sinapyl alcohol) โครงสร้างของหน่วยย่อยทั้ง 3 ชนิดนี้แสดงดังรูปที่ 2.4 โดยปริมาณ

ของหน่วยย่อย 3 ประเภทนี้แตกต่างกันตามชนิดของพืช โดยส่วนใหญ่แล้วในไม้เนื้ออ่อนมีโคนิเฟอร์แอลกอฮอล์มากกว่าหน่วยย่อยประเภทอื่น ไม้เนื้อแข็งมีโคนิเฟอร์แอลกอฮอล์และซิแนพซิลแอลกอฮอล์ใกล้เคียงกันและมากกว่าพาราคูมาริลแอลกอฮอล์ ลิกนินเมื่อถูกสลายตัวทางความร้อนจะให้สารประกอบฟีนอลที่เชื่อมกับหมู่ไฮดรอกซิลและเมทอกซีหลายชนิด



2.3 น้ำตาลรีดิวซ์ (reducing sugar)

น้ำตาลรีดิวซ์ คือน้ำตาลที่มีหมู่อัลดีไฮด์หรือหมู่คีโตนอยู่ในโมเลกุล ทำให้มีคุณสมบัติเป็นตัวรีดิวซ์ได้ น้ำตาลที่จัดเป็นน้ำตาลรีดิวซ์ ได้แก่ น้ำตาลโมเลกุลเดี่ยว (monosaccharide) ทั้งหมด เช่น กลูโคส ฟรุคโทส กาแล็กโทส ซาโลส อะราบิโนส และแมนโนส น้ำตาลโมเลกุลคู่ (disaccharide) เช่น ซูโครส มอลโทส แล็กโทส และน้ำตาลหลายโมเลกุล (polysaccharide) เช่น เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4 การไฮโดรไลซิสลิกโนเซลลูโลส

การไฮโดรไลซิสลิกโนเซลลูโลสมีวัตถุประสงค์เพื่อทำลายโครงสร้างของวัสดุ และตัดสายโซ่พอลิเมอร์ของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสให้สั้นลงโดยใช้ น้ำ ที่ภาวะความดันมากกว่า 5 เมกกะปาสคาล อุณหภูมิสูงกว่า 170 องศาเซลเซียส อาจมีการใช้กรดหรือเอนไซม์ในการเร่งปฏิกิริยาได้ ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเรียกว่า ไฮโดรไลเซต (hydrolysate) ประกอบด้วยน้ำตาลรีดิวซ์หลายชนิด น้ำตาลรีดิวซ์ที่ได้สามารถนำไปหมักเพื่อให้ได้เอทานอลเป็นอันดับถัดไป

2.5 กระบวนการปรับสภาพลิกโนเซลลูโลส

กระบวนการปรับสภาพลิกโนเซลลูโลส เป็นกระบวนการในการทำลายโครงสร้างที่แข็งแรงของลิกนินเพื่อให้เซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสสามารถหลุดออกมาได้แสดงดังรูปที่ 2.5 ส่งผลให้การย่อยสลายองค์ประกอบต่างๆ เกิดขึ้นได้สมบูรณ์ วิธีการปรับสภาพลิกโนเซลลูโลสแบ่งได้หลักๆ 4 ประเภท ได้แก่ วิธีการทางกายภาพ วิธีการทางชีวภาพ วิธีการทางเคมี และวิธีการทางกายภาพร่วมกับทางเคมี



รูปที่ 2.5 ผลจากการปรับสภาพวัสดุชีวมวลประเภทลิกโนเซลลูโลส (Anwar และคณะ, 2014)

2.5.1 วิธีการทางกายภาพ

2.5.1.1 การใช้แรงทางกล

การใช้แรงทางกลในการปรับสภาพวัสดุลิกโนเซลลูโลสมีวัตถุประสงค์เพื่อลดขนาดของวัสดุ ทำลายโครงสร้างผลึกของเซลลูโลส และเพิ่มพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเพื่อให้การปรับสภาพทางเคมีมีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้น การใช้แรงกลสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การบด การทุบ การไม่ เป็นต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5.1.2 การไพโรไลซิส (pyrolysis)

กระบวนการไพโรไลซิส เป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นที่ภาวะปราศจากออกซิเจนและอุณหภูมิสูง ใช้ในการสลายตัวหรือสลายโมเลกุลของวัสดุต่างๆ ผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดขึ้นประกอบด้วยของแข็ง ของเหลว และก๊าซ วิธีการนี้ไม่เป็นที่นิยมเนื่องจากค่าใช้จ่ายที่เกิดจากกระบวนการเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม (อรทัย และคณะ, 2559)

2.5.2 วิธีการทางชีวภาพ

การไฮโดรไลซิสด้วยเอนไซม์

กระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยเอนไซม์สามารถผลิตน้ำตาลรีดิวซ์ได้ปริมาณมากและเหมาะสมสำหรับนำไปหมักเป็นเอทานอล เนื่องจากไม่เกิดสารพลอยได้ที่มีฤทธิ์ยับยั้งการทำงานของจุลินทรีย์ เอนไซม์ที่สำคัญที่ใช้ในการไฮโดรไลซิส ได้แก่ เซลลูเลส (cellulase) เนื่องจากเป็นเอนไซม์ที่มีความจำเพาะกับเซลลูโลส สามารถเร่งปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสในการทำลายพันธะของเซลลูโลสได้ อัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเซลลูโลสโดยใช้เอนไซม์ขึ้นอยู่กับปริมาณและความบริสุทธิ์ของเซลลูโลส แต่เนื่องจากในวัสดุลิกโนเซลลูโลสมีเฮมิเซลลูโลสและลิกนินเป็นองค์ประกอบ ดังนั้นก่อนการไฮโดรไลซิสด้วยเอนไซม์จึงควรปรับสภาพลิกโนเซลลูโลสก่อนเพื่อกำจัดลิกนินและเฮมิเซลลูโลส

2.5.3 วิธีการทางเคมี

2.5.3.1 การปรับสภาพด้วยต่าง

การปรับสภาพลิกโนเซลลูโลสด้วยต่างส่งผลให้โมเลกุลภายในลิกโนเซลลูโลสมีความเป็นรูพรุนสูงขึ้น เพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัส เฮมิเซลลูโลสขบวมตัวและสามารถละลายออกมาได้ ความเป็นผลึกของเซลลูโลสลดลง (Anwar และคณะ 2014; Cheng และคณะ, 2010; Ibrahim และคณะ, 2011; Sills และ Gossett, 2011; Wan และ Li, 2010) ต่างในปฏิกิริยาเข้าไปทำลายพันธะเคมีระหว่างโมเลกุลของลิกนินและทำลายพันธะเคมีระหว่างโมเลกุลของลิกนินและเฮมิเซลลูโลส การใช้ต่างจึงเหมาะสมสำหรับปรับสภาพโนเซลลูโลส หรือทำลายโครงสร้างของลิกนิน ซึ่งวิธีนี้เหมาะสำหรับปรับสภาพวัสดุลิกโนเซลลูโลสประเภทที่ไม่มีเนื้อไม้ (Herbaceous) ไม้เนื้อแข็ง และวัสดุเศษเหลือทางการเกษตรมากกว่าไม้เนื้ออ่อน (Chen และคณะ, 2013) ต่างที่นิยมใช้ในการไฮโดรไลซิส ได้แก่ โซเดียมไฮดรอกไซด์ โซเดียมคาร์บอเนต แอมโมเนีย และแคลเซียมไฮดรอกไซด์ (Kim และคณะ, 2016)

2.5.3.2 การไฮโดรไลซิสด้วยกรด

จุดประสงค์ของการไฮโดรไลซิสด้วยกรดคือเพื่อได้น้ำตาลจากลิกโนเซลลูโลส ในปริมาณที่สูง กรดที่นิยมนำมาใช้มากที่สุด ได้แก่ กรดซัลฟิวริกความเข้มข้นต่ำกว่าร้อยละ 4 โดยมวล เนื่องจากราคาถูกและมีประสิทธิภาพในการไฮโดรไลซิสสูง กรดซัลฟิวริกเจือจางเมื่อผสมเข้ากับ ลิกโนเซลลูโลสจะเข้าไปสลายตัวเฮมิเซลลูโลสให้กลายเป็นน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวไซโลส และ น้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวอื่นๆ เมื่อปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินต่อไป ทำให้เกิดสารพลอยได้จาก น้ำตาลไซโลสที่สูญเสียไปคือ เฟอร์ฟูรัล (Furfural) (Kumar และคณะ, 2009) ส่งผลให้ผลได้ของ น้ำตาลรีดิวซ์ต่ำลงและมีฤทธิ์ยับยั้งการทำงานของเอนไซม์ในขั้นตอนการหมักเพื่อผลิตเอทานอล ปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อการไฮโดรไลซิสด้วยกรด คือ ชนิดและความเข้มข้นของกรดที่ใช้ อุณหภูมิ และ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา Akanksha และคณะ (2014) ได้ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการปรับสภาพ ข้าวฟ่างด้วยกรดซัลฟิวริก จากนั้นใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการไฮโดรไลซิส พบว่าภาวะ ที่เหมาะสมคือ การใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 0.37 โดยปริมาตร ไฮโดรไลซิสข้าวฟ่าง ร้อยละ 16 โดยมวล ที่ภาวะ 150 องศาเซลเซียส 15 นาที อุณหภูมิที่ใช้ในการไฮโดรไลซิสด้วยกรด ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นและชนิดของกรด หากกรดที่ใช้เจือจาง อุณหภูมิที่ใช้ในการไฮโดรไลซิสจำเป็นต้องสูงเพื่อให้ประสิทธิภาพการไฮโดรไลซิสดีที่สุด แต่หากใช้กรดที่มีความเข้มข้นสูง อุณหภูมิในการ ไฮโดรไลซิสสามารถลดลงได้

2.5.4 วิธีการทางกายภาพร่วมกับทางเคมี

2.5.4.1 การระเบิดด้วยไอน้ำ (steam explosion)

การระเบิดด้วยไอน้ำ เป็นเทคนิคการใช้ไอน้ำที่ความดันและอุณหภูมิสูงในช่วง ระยะเวลาสั้นปรับสภาพลิกโนเซลลูโลส เมื่อเซลลูโลสอิมมัตด้วยไอน้ำที่ความดันสูง ทำการลดความดัน อย่างรวดเร็ว หลังจากนั้นน้ำที่อยู่ภายในโครงสร้างระเหยออกมาอย่างรวดเร็ว ส่งผลให้เส้นใยของวัสดุ เกิดการแยกออกจากกัน เฮมิเซลลูโลสบางส่วนถูกไฮโดรไลซิสเกิดเป็นน้ำตาลรีดิวซ์ ประสิทธิภาพการ ไฮโดรไลซิสเซลลูโลสสูงขึ้น นอกจากนี้การระเบิดด้วยไอน้ำช่วยระงับการเกิดสารที่เป็นตัวยับยั้งการ ไฮโดรไลซิสด้วยเอนไซม์หรือการหมัก (Kang และคณะ, 2013) วิธีการนี้เหมาะกับวัสดุที่เป็นไม้เนื้อแข็ง และวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร เนื่องจากขณะวัสดุลิกโนเซลลูโลสที่ถูกระเบิดด้วยไอน้ำเกิด กรดอะซิติกจากเฮมิเซลลูโลส ซึ่งกรดอะซิติกที่เกิดขึ้นทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดการ ไฮโดรไลซิสต่อไป เรียกกระบวนการนี้ว่า ออโตไฮโดรไลซิส (autohydrolysis) (Clark และ Mackie, 1987)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5.4.2 การระเบิดด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂ explosion)

การระเบิดด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์คือการอัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความดันมากกว่า 70 เท่าของความดันบรรยากาศ ที่อุณหภูมิประมาณ 30 องศาเซลเซียส ในภาวะนี้ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ประพฤติตัวเป็นของไหลหนืดและไต่วิกฤติ ทำให้วิธีการนี้คล้ายกับการสกัดองค์ประกอบที่ไม่มีชีวิต ส่งผลให้ลิกนินถูกสกัดแยกออกมา เมื่อลดความดันในระบบลงอย่างรวดเร็ว ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กลับสู่ภาวะก๊าซดั้งเดิม ในภาวะนี้โครงสร้างของลิกโนเซลลูโลสเกิดการแยกตัวคล้ายกับการระเบิดด้วยไอน้ำ ซึ่งไม่เกิดด้วยยังการทำงานของเอนไซม์ในการไฮโดรไลซิสหรือหมัก

2.5.4.3 การสันดาปเปียก (wet oxidation)

เมื่ออากาศหรือแก๊สออกซิเจนถูกใช้เป็นตัวกลางในการเกิดปฏิกิริยาภายในถังหมักชีวภาพภายใต้ภาวะอุณหภูมิ 170 ถึง 200 องศาเซลเซียส ความดัน 1 ถึง 1.2 เมกกะปาสคาล เวลา 10 ถึง 15 นาที (Ogbonna และคณะ, 2001) ในภาวะนี้ส่งผลให้เกิดการสันดาปเปียกขึ้น ผลจากวิธีการนี้ทำให้เซลลูโลสหลุดออกมาอยู่ในกากของแข็งเพิ่มขึ้น ซึ่งเฮมิเซลลูโลสและลิกนินถูกไฮโดรไลซิสเพิ่มขึ้น (Mishima และคณะ, 2006) วิธีการนี้ใช้สำหรับการปรับสภาพลิกโนเซลลูโลสก่อนที่จะเข้าสู่ขั้นตอนการหมักเพื่อให้ได้เอทานอลเป็นอันดับถัดไป

2.5.4.4 การใช้น้ำร้อนอัดความดัน

การไฮโดรไลซิสลิกโนเซลลูโลสโดยใช้น้ำภายใต้ภาวะความดันสูงกว่า 5 เมกกะปาสคาล อุณหภูมิ 160 ถึง 240 องศาเซลเซียส ส่งผลให้เกิดน้ำตาลรีดิวซ์และโอลิโกแซ็กคาไรด์เป็นผลิตภัณฑ์หลัก Mosier และคณะ (2005) ได้ทดลองเติมกรดในขณะไฮโดรไลซิสเฮมิเซลลูโลสโดยใช้น้ำร้อนอัดความดันเพื่อให้ระบบมีค่าพีเอชอยู่ในช่วง 4 ถึง 7 พบว่าเฮมิเซลลูโลสเกิดการสลายตัวให้น้ำตาลไซโลสได้มากถึงร้อยละ 88 ถึง 90 โดยมวล การไฮโดรไลซิสด้วยน้ำร้อนอัดความดันสามารถลดการเกิดสารยับยั้งการทำงานของจุลินทรีย์ในขั้นตอนการหมักเพื่อให้ได้เอทานอล เช่น เฟอร์ฟูรัล ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล และกรดคาร์บอกซิลิก

2.5.4.5 การใช้น้ำอัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

เมื่ออัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความดันสูงกว่า 5 เมกกะปาสคาล ลงน้ำในช่วงอุณหภูมิ 150 ถึง 230 องศาเซลเซียส ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ละลายลงในน้ำส่งผลให้เกิดกรดคาร์บอนิกที่ประพฤติตัวเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส จากรายงานการวิจัยที่เคยศึกษามาแล้ว (Van Walsum และคณะ, 2004; Miyazawa และ Funazukuri, 2005) พบว่าการไฮโดรไลซิสด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

น้ำอัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ให้ผลได้ของน้ำตาลไซโลสสูงกว่าการใช้น้ำร้อนอัดความดัน การใช้น้ำอัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นทางเลือกที่ปลอดภัยจากสารเคมีอันตรายและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากไม่มีการเติมสารเคมีเข้าไปในปฏิกิริยา และกรดคาร์บอนิกสามารถสลายตัวเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำตามเดิมหลังจากเกิดปฏิกิริยา จึงไม่จำเป็นต้องแยกกรดออกจากระบบ (Toscan และคณะ, 2017)

2.5.4.6 การใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์อัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

การอัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ลงในสารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ส่งผลให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในวัฏภาคของเหลวทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์เกิดเป็นกรดเพอร์ออกซีคาร์บอนิก ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบกรดที่มีความรุนแรงมากกว่ากรดคาร์บอนิก จากการศึกษาค้นคว้าของ ชัยธัช (2559) พบว่าการใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์อัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในการปรับสภาพลิกโนเซลลูโลส ทำให้การไฮโดรไลซิสเอมิเซลลูโลสเกิดขึ้นได้ในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำลง กล่าวคือ ตั้งแต่ 170 องศาเซลเซียส โดยใช้ระยะเวลา 0 นาที ซึ่งได้ผลิตภัณฑ์เป็นไซโลแซ็กคาไรด์ปริมาณมากถึงร้อยละ 8.1 โดยมวล ในขณะที่การใช้น้ำร้อนอัดความดัน หรือน้ำอัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีผลได้ของไซโลแซ็กคาไรด์ที่อุณหภูมิเดียวกันร้อยละ 2.4 และ 4.5 โดยมวล ตามลำดับ

2.6 จลนพลศาสตร์ทางเคมี (chemical kinetics)

การศึกษาจลนพลศาสตร์ทางเคมีเป็นการศึกษาเกี่ยวกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีของสารต่างๆ มุ่งเน้นไปถึงปัจจัยที่ส่งผลกระทบต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี กลไกในการเกิดปฏิกิริยาเคมี สถานะกัมมันต์ รวมไปถึงการสร้างแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์เพื่อใช้ในการอธิบายและทำนายการดำเนินไปของปฏิกิริยาเคมี

ชนิดของปฏิกิริยาเมื่อแบ่งตามวัฏภาคที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาแบ่งได้ 2 ประเภท ได้แก่

1. ปฏิกิริยาเอกพันธ์ (homogeneous reactions) คือ ปฏิกิริยาที่สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์อยู่ในวัฏภาคเดียวกัน
2. ปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (heterogenous reactions) คือ ปฏิกิริยาที่สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์อยู่ในวัฏภาคที่ต่างกัน

ชนิดของปฏิกิริยาเมื่อแบ่งตามจำนวนสมการปริมาณสัมพันธ์แบ่งได้ 4 ประเภท ได้แก่

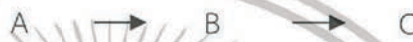
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. ปฏิกิริยาเดี่ยว (single reactions) คือ ปฏิกิริยาที่สามารถเขียนด้วยสมการปริมาณสัมพันธ์เพียงสมการเดียวในการแสดงความสัมพันธ์ของสารที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา เช่น



2. พหุปฏิกิริยา (multiple reactions) คือ ปฏิกิริยาที่ต้องใช้สมการปริมาณสัมพันธ์หลายสมการในการแสดงความสัมพันธ์ของสารที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา แบ่งออกเป็น

- ปฏิกิริยาแบบอนุกรม (series reactions) คือ ปฏิกิริยาที่สารตั้งต้นทำปฏิกิริยาแล้วเกิดผลิตภัณฑ์ และผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นนี้ทำหน้าที่เป็นสารตั้งต้นให้กับปฏิกิริยาถัดไป เช่น



- ปฏิกิริยาแบบขนาน (parallel reactions) คือ ปฏิกิริยาที่สารตั้งต้นเมื่อทำปฏิกิริยาแล้วเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต่างกัน เช่น



- ปฏิกิริยาเชิงซ้อน (complex reactions) คือ ปฏิกิริยาที่มีการรวมปฏิกิริยาแบบขนานและอนุกรมไว้ด้วยกัน เช่น



- ปฏิกิริยาอิสระจากกัน (independent reactions) คือ ปฏิกิริยา 2 ปฏิกิริยาขึ้นไปที่เกิดขึ้นในเวลาเดียวกัน



ชนิดของปฏิกิริยาเมื่อแบ่งตามการผันกลับได้ของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์

- ปฏิกิริยาย้อนกลับไม่ได้ (irreversible reactions) คือปฏิกิริยาที่สารตั้งต้นสามารถทำปฏิกิริยาเป็นผลิตภัณฑ์เท่านั้น และผลิตภัณฑ์ไม่สามารถย้อนกลับมาเป็นสารตั้งต้นได้ เช่น



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- ปฏิกิริยาย้อนกลับได้ (reversible reactions) คือ ปฏิกิริยาที่ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นสามารถย้อนกลับมากลายเป็นสารตั้งต้นได้อีกครั้ง เช่น



อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี หมายถึง ปริมาณสารตั้งต้นที่ลดลงต่อหน่วยเวลา หรือปริมาณสารผลิตภัณฑ์ที่เพิ่มขึ้นต่อหน่วยเวลา จากตัวอย่างปฏิกิริยา $A \rightarrow B$ เป็นปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ สร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์กับเวลาดังรูปที่ 2.6 เห็นได้ว่าเมื่อเวลาผ่านไปความเข้มข้นของสารตั้งต้นลดลง ในขณะที่ผลิตภัณฑ์มีความเข้มข้นเพิ่มขึ้น ความสัมพันธ์ที่ได้สามารถนำมาใช้หา “กฎอัตราได้” (rate law) ซึ่งเขียนในรูปทั่วไปได้ดังนี้



รูปที่ 2.6 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เมื่อเวลาผ่านไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ความเข้มข้นที่บันทึกได้จากการทดลองโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกะที่เวลา และอุณหภูมิต่างกัน สามารถนำมาหาค่าคงที่ของปฏิกิริยา (k) ได้ ซึ่งค่าคงที่ของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างกันนี้สามารถนำไปหาค่าของพลังงานก่อกัมมันต์ หรือพลังงานกระตุ้น (activated energy) ได้โดยความสัมพันธ์ของอาร์เรเนียส (Arrhenius) แสดงดังนี้

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

โดย	k	=	ค่าคงที่ของปฏิกิริยา
	A	=	อาร์เรเนียสแฟกเตอร์ หรือแฟกเตอร์แห่งความถี่
	E_a	=	พลังงานก่อกัมมันต์หรือพลังงานกระตุ้น (จูลต่อโมล)
	T	=	อุณหภูมิ (เคลวิน)
	R	=	ค่าคงที่ของแก๊ส (8.314 จูลต่อโมลต่อเคลวิน)

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในช่วงหลายทศวรรษที่ผ่านมา มีนักวิจัยจำนวนมากศึกษาเกี่ยวกับการกลายเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวขององค์ประกอบของลิกโนเซลลูโลสโดยเฉพาะเอมิเซลลูโลส ด้วยวิธีการต่างๆ เช่น การใช้ความร้อนอัดความดัน การใช้กรดปรับสภาพ หรือการใช้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ จุดประสงค์ของงานวิจัยครั้งนี้คือ การนำหลักการทางจลนพลศาสตร์มาอธิบายปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้น รวมไปถึงการสร้างแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์เพื่อนำมาใช้ทำนายการเกิดปฏิกิริยาได้

Sluiter และคณะ (2010) ได้ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของชีวมวล ในขั้นตอนแรกใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 72 โดยมวลที่อุณหภูมิและความดันบรรยากาศ หลังจากนั้นเจือจางด้วยการเติมน้ำและให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิ 100 ถึง 125 องศาเซลเซียส ที่ภาวะนี้ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเกิดขึ้น ส่งผลให้น้ำตาลหลายโมเลกุลสลายตัวกลายเป็นน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยว ซึ่งอยู่ในรูปของเหลวที่สามารถนำไปวิเคราะห์ปริมาณเซลลูโลสและเอมิเซลลูโลสในชีวมวลได้ ในส่วนของกากของแข็งที่แยกได้จากปฏิกิริยา เมื่อนำมาอบแห้งแล้ว น้ำหนักที่เหลือทั้งหมดคือปริมาณของลิกนิน วิธีนี้เป็นวิธีที่ได้รับการยอมรับและเป็นวิธีที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน

Phaiboonsilpa และคณะ (2011; 2013) ศึกษาการแปลงสภาพทางเคมีของลิกโนเซลลูโลส 5 ชนิด ได้แก่ บีชญี่ปุ่น สนญี่ปุ่น ทางจาก ฟางข้าว และแกลบ ด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันแบบ 2 ขั้นตอน โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบไหลผ่าน (Flowthrough reactor) ที่ความดัน 10 เมกะปาสคาล ระยะเวลาไฮโดรไลซิส 60 นาที และอัตราการไหลของน้ำร้อนอัดความดัน 10 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิที่เหมาะสมในการไฮโดรไลซิสเอมิเซลลูโลสคือ 230 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับไฮโดรไลซิสเซลลูโลสคือ 270 ถึง 280 องศาเซลเซียส ผลจากการทดลองพบว่าเอมิเซลลูโลสถูก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไฮโดรไลซิสเกือบทั้งหมด และเซลลูโลสถูกไฮโดรไลซิสมากถึงร้อยละ 70 โดยน้ำหนัก และผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากองค์ประกอบทั้งสองได้ถูกเปลี่ยนเป็นน้ำตาลรีดิวซ์ทั้งหมด

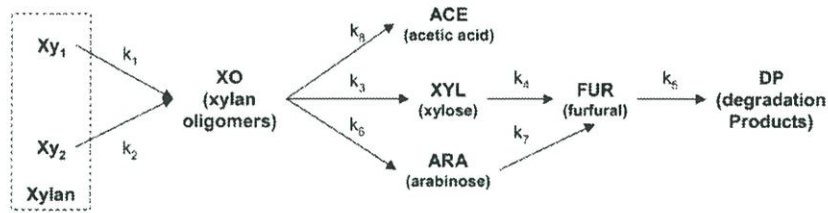
Walsum และคณะ (2001) ศึกษาการไฮโดรไลซิสซังข้าวโพดโดยใช้กรดคาร์บอนิกเพิ่มประสิทธิภาพ โดยใช้ขนาดซังข้าวโพด 0.5 ถึง 1 มิลลิเมตร ในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะขนาด 15 มิลลิลิตร ทดลองโดยการอัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความดัน 5.5 เมกะปาสคาล อุณหภูมิ 180 ถึง 220 องศาเซลเซียส เวลา 2 ถึง 32 นาที ผลที่ได้พบว่ากรดคาร์บอนิกสามารถทำให้ผลได้ของไฮโดรไลซิสไฮโดรไลเซทเพิ่มขึ้น 2 เท่า เมื่อเทียบกับการไฮโดรไลซิสโดยใช้น้ำอย่างเดียว

Juttamalakul (2559) ศึกษาการไฮโดรไลซิสขานอ้อยปริมาณ 0.1 กรัมโดยใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้นร้อยละ 1 โดยมวล ภายใต้การอัดความดันโดยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะขนาด 10 มิลลิลิตร อุณหภูมิ 150 ถึง 250 องศาเซลเซียส เวลา 0 ถึง 30 นาที พบว่าสารละลายเปอร์ออกไซด์ประพุดิตัวเป็นตัวออกซิไดซ์ที่เร่งส่งผลให้ร้อยละผลได้ของน้ำตาลรีดิวซ์สูงขึ้น ร้อยละผลได้และร้อยละผลได้คีนของไฮโลโอลิโกเมอร์จากเฮมิเซลลูโลสเท่ากับ 10.03 และ 33.46 โดยมวล

Zhuang และคณะ (2009) ได้ศึกษาจลนพลศาสตร์ทางเคมีของของโซลานสกัดจากต้นบีช (*Fagus sylvatica*) พางข้าว และเปลือกปาล์มที่ถูกไฮโดรไลซิสด้วยน้ำร้อนอัดความดัน ภายในเครื่องปฏิกรณ์ 316 ลิตร ความดัน 4 เมกะปาสคาล 160-220 องศาเซลเซียส สัดส่วนระหว่างของแข็งและของเหลว 1 ต่อ 20 กรัมต่อลิตร โดยทำการเก็บตัวอย่างทุกๆ 5 นาที เป็นเวลา 60 นาที พบว่าพฤติกรรมจลนพลศาสตร์ทางเคมีที่เกิดขึ้นกับสารตั้งต้นทั้ง 3 ชนิดแตกต่างกัน และเวลาในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่นานเป็นผลให้น้ำตาลเกิดการสลายตัวเพิ่มขึ้น

Nabarlatz และคณะ (2004) ได้ศึกษาค้นคว้าแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ของการกลายเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวของไฮโลโอลิโกเมอร์จากเฮมิเซลลูโลสภายในซังข้าวโพด โดยการบรรจุซังข้าวโพด 2.5 กรัม และน้ำปราศจากไอออน 20 มิลลิลิตรลงในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะขนาด 25 มิลลิลิตร ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150 159 169 179 และ 190 องศาเซลเซียส เวลา 1.5 ถึง 330 นาที ภายในเครื่องปฏิกรณ์เกิดปฏิกิริยาออกโตไฮโดรไลซิสขึ้น ผลิตภัณฑ์การกลายเป็นของเหลวที่เกิดขึ้น ได้แก่ ไฮโลโอลิโกเมอร์ ไฮโดร อะราบินอส กรดอะซิติก เฟอร์ฟูรัล แสดงแผนภาพการเกิดปฏิกิริยาดังรูปที่ 2.7 แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ที่ได้จากการทดลองสามารถทำนายผลได้ของผลิตภัณฑ์การกลายเป็นของเหลวได้สอดคล้องกับผลได้ของผลิตภัณฑ์การกลายเป็นของเหลวที่ได้จากการทดลอง โดยมีค่าพลังงานก่อกัมมันต์หรือพลังงานกระตุ้น และค่าคงที่ของปฏิกิริยาดังตารางที่ 2.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

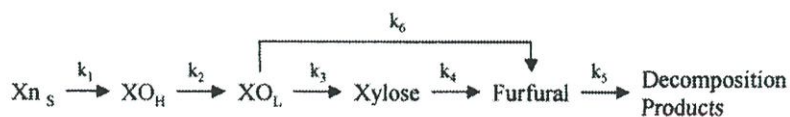


รูปที่ 2.7 แผนภาพการเกิดปฏิกิริยาการกลายเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวของไซลันจากซังข้าวโพด

ตารางที่ 2.2 พลังงานกระตุ้นและค่าคงที่ของปฏิกิริยาจากงานวิจัยของ Nabarlitz และคณะ (2004)

ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา (k_j)	พลังงานกระตุ้น (E_{aj}) (kJ/mol)
k_1	127.3
k_2	251.7
k_3	119
k_4	122.5
k_5	132
k_6	106.2
k_7	125.2
k_8	65.1

Garrote และคณะ (2001) ศึกษาแบบจำลองจลนพลศาสตร์ของการไฮโดรไลซิสซังข้าวโพดด้วยน้ำ ภายใต้อุณหภูมิ 145 ถึง 190 องศาเซลเซียส เพื่อสลายตัวเฮมิเซลลูโลสให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลว โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์สแตนเลส (Parr reactor model 4563 M) โดยมีสมมติฐานคือปฏิกิริยาเกิดขึ้นในเฟสของเหลวเท่านั้น (pseudohomogeneous) และเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง มีแผนภาพการสลายตัวดังแสดงในรูปที่ 2.2 จากผลการทดลองทำให้สามารถคำนวณค่าคงที่ของปฏิกิริยา รวมไปถึงพลังงานกระตุ้นได้ดังตารางที่ 2.8



รูปที่ 2.8 แผนภาพการสลายตัวของไฮโดรไลซิสไซลันที่เป็นองค์ประกอบของซังข้าวโพด

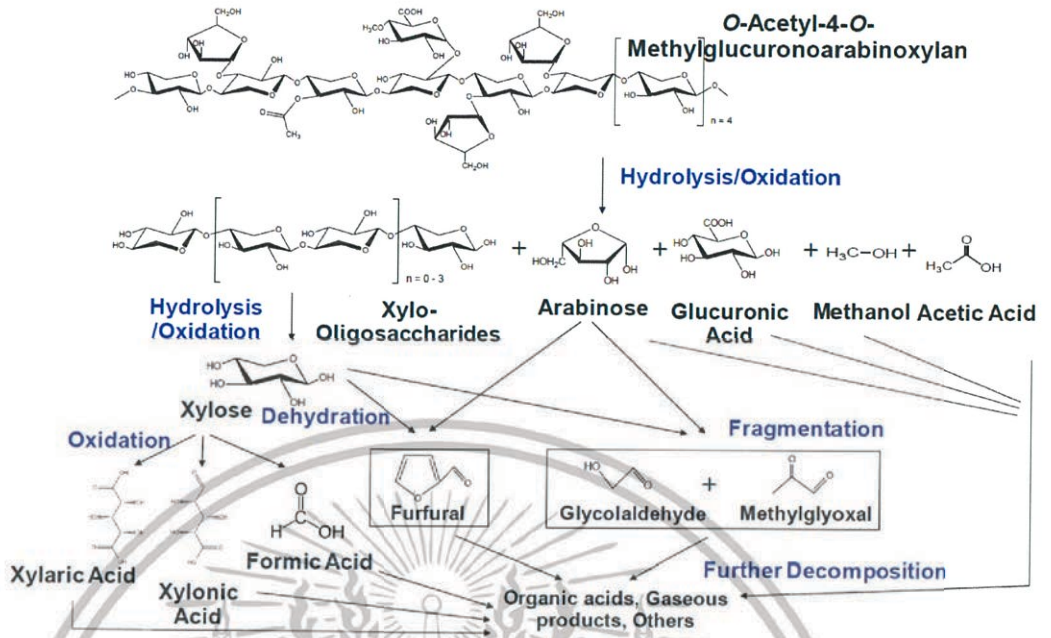
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.3 พลังงานกระตุ้นและค่าคงที่ของปฏิกิริยาจากงานวิจัยของ Garrote และคณะ (2001)

Kinetic coefficient	ln (k_{0i}) (h^{-1})	E_{ai} (kJ/mol)
k_1	36.2	130
k_2	28.8	104
k_3	27.8	102
k_4	28.8	109
k_5	32.3	117
k_6	28.4	106

Chimpalee (2560) ศึกษาพฤติกรรมการกลายเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวของไซลันที่สกัดจาก ชังข้าวโพดด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน 6 วิธี ได้แก่ น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศ ก๊าซไนโตรเจน หรือก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 และ 0.1 โดยมวล ภายใต้การอัดความดันด้วยก๊าซไนโตรเจนหรือคาร์บอนไดออกไซด์ ทำการ ทดลองที่อุณหภูมิ 110 ถึง 250 องศาเซลเซียส เวลา 0 นาที โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกะปริมาณ 10 มิลลิลิตร จากผลการทดลองพบว่าผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้ไม่ได้มีเพียงน้ำตาลไซโลสและไซโลโอลิโก เมอร์ แต่ยังมีอะราบีโนส กลูโคส และกรดอะซิดิกจากองค์ประกอบที่เป็นไซกิงของเฮมิเซลลูโลส นอกจากนี้ยังพบสารประกอบที่ได้จากการสลายตัว เช่น ฟูแรน และกรดอินทรีย์ ซึ่งสามารถนำมา เขียนแผนภาพแสดงการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลสได้ตามรูปที่ 2.8 อุณหภูมิที่ทำให้เกิดผลได้ ร้อยละของน้ำตาลไซโลสสูงสุดสำหรับวิธีการไฮโดรเทอร์มัลทั้งหมดพบว่ามีค่าเท่ากันคือ 210 องศาเซลเซียส ยกเว้นวิธีการที่ใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.1 โดยมวล ร้อนอัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ คือ 190 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.9 แผนภาพแสดงการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลส (Chimpalee, 2560)

จากทฤษฎีและการศึกษาทางวิจัยที่เกี่ยวข้องข้างต้น งานวิจัยนี้จึงศึกษาจลนพลศาสตร์ทางเคมีของการทำให้ไซลันเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลที่แตกต่างกัน ได้แก่ น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนหรือคาร์บอนไดออกไซด์ สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล อัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนหรือคาร์บอนไดออกไซด์ อุณหภูมิ 150 ถึง 250 องศาเซลเซียส เวลา 0 ถึง 60 นาที ซึ่งคาดว่าเวลาในการไฮโดรไลซิสที่นานขึ้น สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการไฮโดรไลซิสไซลันเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวและแบบจำลองจลนพลศาสตร์ที่ได้สามารถอธิบายพฤติกรรมต่างๆ ที่เกิดขึ้นได้

บทที่ 3

วิธีการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการไฮโดรไลซิสไซลานที่สกัดจากชั่งข้าวโพดด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนหรือคาร์บอนไดออกไซด์ สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 อัตราความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนหรือคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 150 170 190 210 230 และ 250 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 0 10 20 30 และ 60 นาที โดยมีวิธีการดำเนินการดังนี้

3.1 การไฮโดรไลซิสด้วยน้ำร้อนอัตราความดัน

การทดลองในครั้งนี้เพื่อศึกษาผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการปรับสภาพด้วยน้ำร้อนภายใต้ภาวะการอัตราความดันด้วยก๊าซไนโตรเจน 5 เมกกะปาสคาล

3.1.1 วัสดุและสารเคมี

1. ไซลานที่สกัดจากชั่งข้าวโพด
2. แก๊สไนโตรเจนบริสุทธิ์ร้อยละ 99 โดยมวล

3.1.2 อุปกรณ์

1. เครื่องปฏิกรณ์แบบกะขนาด 10 มิลลิลิตร
2. ชุดอุปกรณ์ให้ความร้อน
3. ปิเปตขนาด 10 มิลลิลิตร
4. กระดาษกรองขนาดรูปวง 8 ไมโครเมตร (Whatman เบอร์ 4)
5. ชุดกรองสุญญากาศ

3.1.3 ขั้นตอนการทดลอง

1. ชั่งน้ำหนักไซลานที่สกัดจากชั่งข้าวโพด 0.025 กรัม บรรจุลงในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะขนาด 10 มิลลิลิตร
2. ปิเปตน้ำปราศจากไอออน (deionized water) 6 มิลลิลิตร ลงในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ และปิดฝาเครื่องปฏิกรณ์ให้แน่น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. อัดก๊าซไนโตรเจนใส่ในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะที่ความดัน 5 เมกกะปาสคาล หลังจากนั้นใช้การรั่วไหลของเครื่องปฏิกรณ์
4. ติดตั้งเครื่องปฏิกรณ์ลงในชุดอุปกรณ์ให้ความร้อน ตั้งค่าอุณหภูมิที่ต้องการ
5. กดสวิทช์ให้ความร้อน ควบคุมให้เครื่องปฏิกรณ์มีอุณหภูมิตามต้องการในเวลา 30 นาที หลังจากนั้นปล่อยให้เกิดปฏิกิริยาตามเวลาที่ต้องการ
6. เมื่อครบกำหนดเวลาที่ต้องการ ปิดสวิทช์ให้ความร้อน ถอดเครื่องปฏิกรณ์แบบกะออกจากชุดอุปกรณ์ให้ความร้อน และนำไปจุ่มในน้ำเย็นครึ่งชั่วโมงเพื่อหยุดปฏิกิริยา
7. เปิดวาล์วที่เครื่องปฏิกรณ์แบบกะเพื่อปล่อยความดันภายใน จากนั้นเปิดฝาเครื่องปฏิกรณ์ กรองสารที่อยู่ภายในด้วยชุดกรองสุญญากาศเพื่อแยกไฮโดรไลเซตออกจากกากของแข็ง
8. วิเคราะห์ปริมาณผลิตภัณฑ์ต่างๆ ในไฮโดรไลเซตด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง

3.2 ไฮโดรไลซิสด้วยน้ำอัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

การทดลองไฮโดรไลซิสไซลันที่สกัดจากชังข้าวโพดด้วยน้ำอัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีวิธีการทดลองเช่นเดียวกับการไฮโดรไลซิสด้วยน้ำร้อนอัดความดันในหัวข้อ 3.1 แตกต่างกันเพียงแค่เปลี่ยนจากการอัดก๊าซไนโตรเจน เป็นการอัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ทิ้งไว้ 30 นาที ลงเครื่องปฏิกรณ์แทน

3.3 การไฮโดรไลซิสด้วยสารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์เข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล อัดก๊าซไนโตรเจน

สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์เป็นสารเคมีที่มีฤทธิ์เป็นตัวออกซิไดซ์ที่สูง การทดลองนี้จึงเป็นการศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันที่เกิดกับไซลันที่สกัดจากชังข้าวโพด ภายใต้การเพิ่มความดันโดยการอัดก๊าซไนโตรเจน 5 เมกกะปาสคาล

3.3.1 วัสดุและสารเคมี

1. ไซลันที่สกัดจากชังข้าวโพด
2. แก๊สไนโตรเจนความบริสุทธิ์ร้อยละ 99 โดยมวล
3. สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์เข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.2 อุปกรณ์

1. เครื่องปฏิกรณ์แบบกะขนาด 10 มิลลิลิตร
2. ชุดอุปกรณ์ให้ความร้อน
3. ปิเปตขนาด 10 มิลลิลิตร
4. ไมโครปิเปต
5. กระดาษกรองขนาดรพูน 8 ไมโครเมตร (Whatman เบอร์ 4)
6. ชุดกรองสุญญากาศ

3.3.3 ขั้นตอนการทดลอง

1. ชั่งน้ำหนักโซลวานที่สกัดจากข้าวโพด 0.025 กรัม บรรจุลงในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะขนาด 10 มิลลิลิตร
2. ปิเปตสารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ 0.002 มิลลิลิตร และเติมน้ำปราศจากไอออน 5.998 มิลลิลิตรโดยใช้ไมโครปิเปต หลังจากนั้นบรรจุลงในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ และปิดฝาเครื่องปฏิกรณ์ให้แน่น
3. อัดก๊าซไนโตรเจนใส่ในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะที่ความดัน 5 เมกกะปาสคาล หลังจากนั้นเช็คการรั่วไหลของเครื่องปฏิกรณ์
4. ติดตั้งเครื่องปฏิกรณ์ลงในชุดอุปกรณ์ให้ความร้อน ตั้งค่าอุณหภูมิที่ต้องการ
5. กดสวิทซ์ให้ความร้อนให้ ควบคุมให้เครื่องปฏิกรณ์มีอุณหภูมิตามต้องการในเวลา 30 นาที หลังจากนั้นปล่อยให้เกิดปฏิกิริยาตามเวลาที่ต้องการ
6. เมื่อครบกำหนดเวลาที่ต้องการ ปิดสวิทซ์ให้ความร้อน ถอดเครื่องปฏิกรณ์แบบกะออกจากชุดอุปกรณ์ให้ความร้อน และนำไปจุ่มลงในน้ำเย็นครึ่งชั่วโมงเพื่อหยุดปฏิกิริยา
7. เปิดวาล์วที่เครื่องปฏิกรณ์แบบกะเพื่อปล่อยความดันภายใน จากนั้นเปิดฝาเครื่องปฏิกรณ์ กรองสารที่อยู่ภายในด้วยชุดกรองสุญญากาศเพื่อแยกไฮโดรไลเซทออกจากกากของแข็ง
8. วิเคราะห์ปริมาณผลิตภัณฑ์ต่างๆ ในไฮโดรไลเซทด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4 การไฮโดรไลซิสด้วยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้นร้อยละ

0.01 โดยมวล อัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

การทดลองในหัวข้อนี้มีขั้นตอนการทดลองเช่นเดียวกับการทดลองในหัวข้อ 3.3 แต่เปลี่ยนจากการอัดก๊าซไนโตรเจน เป็นการอัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความดัน 5 เมกกะปาสคาลทิ้งไว้ 30 นาที ในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะแทน เพื่อที่ศึกษาผลกระทบของกรดเปอร์ออกซีคาร์บอนิกที่เกิดขึ้น

3.5 การวิเคราะห์ผล

3.5.1 การวิเคราะห์ปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลว

น้ำตาลรีดิวซ์และสารอื่นๆ ที่ได้จากการปรับสภาพไซลานที่สกัดจากข้าวโพดถูกวิเคราะห์หาปริมาณโดยใช้เทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง ซึ่งการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้สามารถวิเคราะห์ได้เฉพาะน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวเท่านั้น ดังนั้นหากต้องการวัดปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์ทั้งหมด (total reducing sugar) จึงจำเป็นต้องเติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 98 โดยน้ำหนัก ปริมาตร 1.25 มิลลิลิตร ลงในไฮโดรไลเซตปริมาตร 1 มิลลิลิตร เพื่อให้ได้สารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก หลังจากนั้นนำไปใส่ในหม้อนึ่งไอน้ำอัดความดันและให้ความร้อนที่ 121 องศาเซลเซียส 30 นาที เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสอีกครั้ง ในขั้นตอนนี้น้ำตาลหลายโมเลกุลถูกไฮโดรไลซ์เป็นน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวทั้งหมด วิธีการนี้เรียกว่าการทำโพสต์ไฮโดรไลซิส (post hydrolysis) เมื่อนำไปวิเคราะห์จะได้ปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์ทั้งหมด และสามารถทราบปริมาณน้ำตาลโมเลกุลคู่และหลายโมเลกุลจากการหักออกด้วยปริมาณน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวที่วิเคราะห์ก่อนทำโพสต์ไฮโดรไลซิส

การวิเคราะห์น้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวและหลายโมเลกุลในไฮโดรไลเซตที่ได้จากวิธีการทำให้ไซลานกลายเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยวิธีที่ต่างกัน และการวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยวิธีเคลซอนลิกัน ใช้เทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง ซึ่งมีรายละเอียดในการวิเคราะห์ดังนี้

- คอลัมน์วิเคราะห์ Shodex SH-1011, Bio-rad
- สารพา คือ กรดฟอสฟอริกเข้มข้น 3.33 มิลลิโมลาร์
- อัตราการไหลของสารพา 1 มิลลิลิตรต่อนาที
- อุณหภูมิคอลัมน์ 50 องศาเซลเซียส
- ตัววัดสัญญาณดัชนีหักเห (refractive index detector: RID)

เนื่องจากสัญญาณที่วัดได้จากเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูงออกมาเป็นพื้นที่ใต้กราฟโครมาโทแกรม จึงจำเป็นต้องสร้างกราฟมาตรฐาน (calibration curve) เพื่อหาความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ต่างๆ โดยใช้สารละลายมาตรฐาน ได้แก่ ไซโลส อะราบิโนส กรดอะซิติก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมทานอล เฟอร์ฟูรัล กรดฟอร์มิก กรดเลวูลินิก และซัคซินิก ที่ทราบความเข้มข้น 2 ค่า เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและพื้นที่ใต้กราฟ และรายงานค่าเป็นร้อยละผลได้เทียบกับน้ำหนักไซลันที่สกัดได้จากซังข้าวโพดเริ่มต้น

3.5.2 การวิเคราะห์เฟอร์ฟูรัลในไฮโดรไลเซท

การวิเคราะห์เฟอร์ฟูรัลโดยใช้เทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง มีรายละเอียดเช่นเดียวกับกรณีของน้ำตาลรีดิวซ์และกรดอินทรีย์ต่างๆ ยกเว้นตัววัดสัญญาณซึ่งใช้ดัชนีรังสีอัลตราไวโอเลต (ultraviolet index detector) ที่ความยาวคลื่น 280 นาโนเมตร

3.5.3 การกำจัดสารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์จากไฮโดรไลเซท

การใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ในการทดลองทำเพื่อเพิ่มขึ้นตามจำนวนของน้ำตาลโมเลเดี่ยวและหลายโมเลกุล แต่สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ที่ยังคงอยู่ในไฮโดรไลเซทส่งผลให้ปริมาณน้ำตาลหลายโมเลกุลมีค่าลดลง เนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ยังคงดำเนินอยู่ในไฮโดรไลเซท ดังนั้นจึงต้องกำจัดสารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์โดยการให้ความร้อน 80 องศาเซลเซียส 60 นาที กับไฮโดรไลเซทปริมาตร 2 มิลลิลิตร ก่อนนำไปทำโพสทีไฮโดรไลซิส

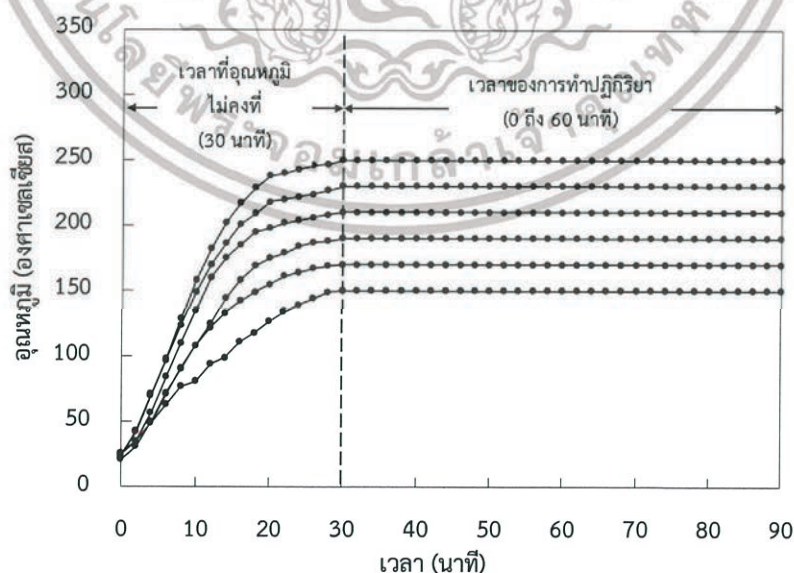
บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผล

ในบทนี้จะแสดงผลการทดลองและอภิปรายผลเกี่ยวกับการปรับสภาพโซลานสกัดจากแกนข้าวโพดด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัล 4 แบบ ได้แก่ การใช้ความร้อนอัดความดันภายใต้ความดันบรรยากาศ ไนโตรเจนหรือคาร์บอนไดออกไซด์ และการใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนหรือคาร์บอนไดออกไซด์ เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์มูลค่าเพิ่มต่างๆ ได้แก่ น้ำตาล พูแรน และกรดอินทรีย์ โดยทำการทดลองที่เวลา 0, 30 และ 60 นาที ที่อุณหภูมิ 150, 170, 190, 210, 230 และ 250 องศาเซลเซียส และทำการทดลองที่เวลา 0, 10, 20, 30 และ 60 นาที ที่อุณหภูมิ 190, 210 และ 230 องศาเซลเซียส เพื่อนำข้อมูลมาใช้ในการหาแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมี

4.1 การปรับสภาพโซลานด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัล 4 แบบ

การปรับสภาพโซลานด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลที่แตกต่างกัน 4 แบบ โดยทำการศึกษาการกลายเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวของโซลานเมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิและเวลา รูปแบบอุณหภูมิที่เวลาต่างๆ ภายในเครื่องปฏิกรณ์ แสดงในรูปที่ 4.1 อุปกรณ์ถูกควบคุมให้อุณหภูมิเพิ่มขึ้นถึงอุณหภูมิที่ต้องการภายในเวลา 30 นาที หลังจากนั้นควบคุมอุณหภูมิให้คงที่จนครบเวลาที่ต้องการให้เกิดปฏิกิริยา ดังนั้นเพื่อให้ง่ายต่อการสร้างแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมีจึงทำการวิเคราะห์เฉพาะช่วงหลังจาก 30 นาทีแรกเรียกว่า เวลาของการทำปฏิกิริยา ซึ่งเป็นช่วงเวลาที่อุณหภูมิคงที่



รูปที่ 4.1 รูปแบบการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ

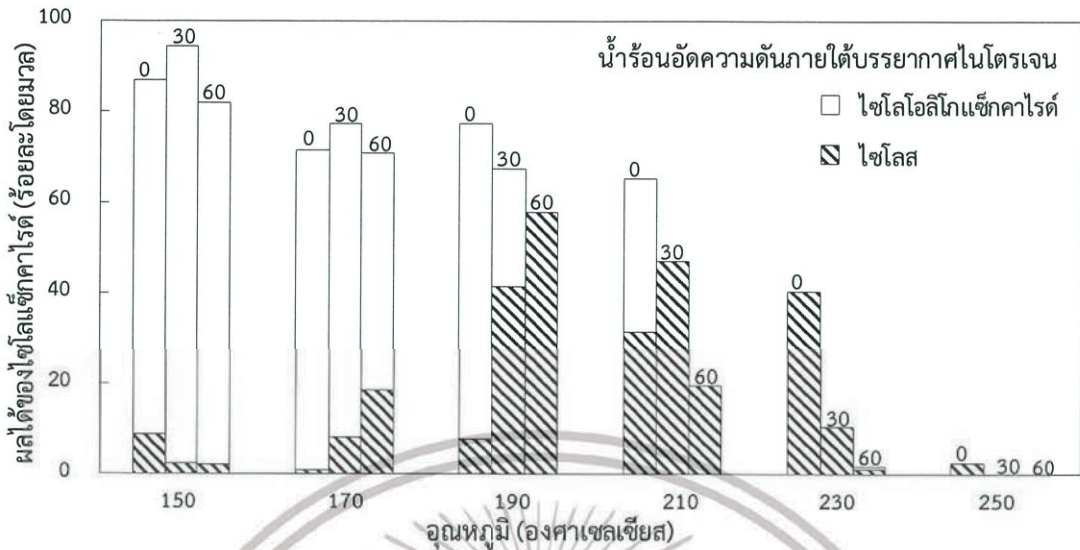
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2 ผลลัพธ์ที่ได้จากการปรับสภาพไซลानด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัล 4 แบบ

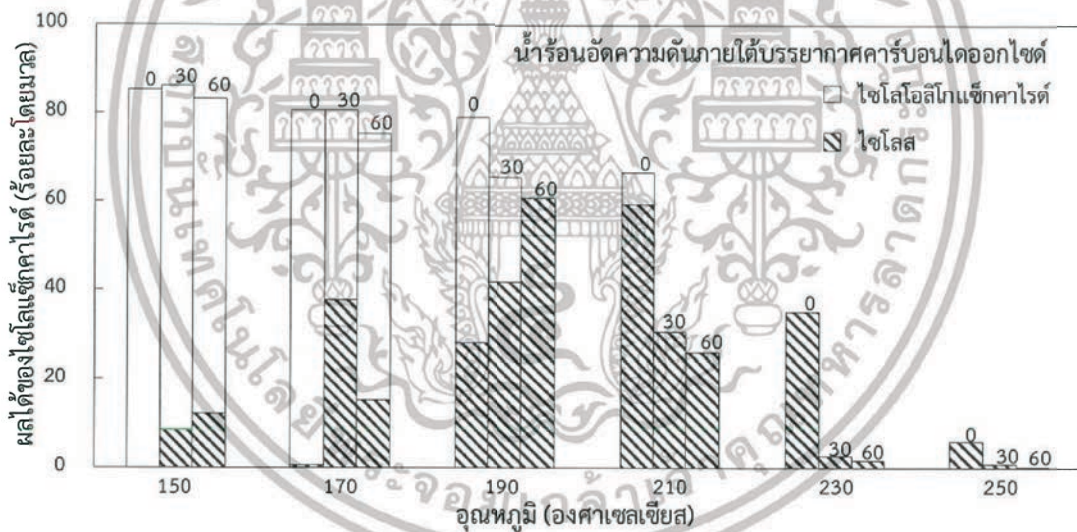
4.2.1 ผลได้ของน้ำตาลรีดิวซ์

จากการปรับสภาพไซลานด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลที่แตกต่างกัน 4 ขั้นตอน พบว่าน้ำตาลรีดิวซ์หลักที่ได้คือไซโลแซ็กคาไรด์ ซึ่งประกอบด้วยน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยว คือ ไซโลส และน้ำตาลหลายโมเลกุลคือไซโลโอลิโกเมอร์ จากรูปที่ 4.2 ถึง 4.5 พบว่าอุณหภูมิที่สูงขึ้นส่งผลให้ผลได้ของไซโลโอลิโกเมอร์ลดลง เนื่องจากความรุนแรงของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นทำให้ไซโลโอลิโกเมอร์ที่ถูกสลายตัวกลายเป็นไซโลส หรือผลิตภัณฑ์อื่นๆ (Phaiboonsilapa และคณะ, 2011) นอกจากนี้ในช่วงอุณหภูมิ 190 ถึง 250 องศาเซลเซียส เวลา 30 ถึง 60 นาที ปริมาณไซโลโอลิโกเมอร์มีน้อยมาก แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิและเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่นานขึ้น ส่งผลให้เกิดน้ำตาลไซโลสในรูปของโมโนเมอร์มากขึ้น โดยภาวะที่ทำให้ได้น้ำตาลไซโลสสูงที่สุดสำหรับวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันคือที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส เวลา 60 นาที สำหรับวิธีการที่ใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ร้อนอัดความดันคือที่อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส 0 นาที เนื่องจากความรุนแรงของปฏิกิริยาออกซิเดชันที่เกิดขึ้นทำให้น้ำตาลไซโลสเกิดมากขึ้นในภาวะที่อุณหภูมิต่ำลง ปริมาณน้ำตาลไซโลสสูงที่สุดที่ได้คือร้อยละ 53.7, 60.8, 59.1 และ 59.9 โดยมวล ด้วยวิธีการน้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์ สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์ ตามลำดับ

จากโครงสร้างของไซลาน อะราบินอสที่อยู่ในรูปของโซ่กิ่งได้หลุดออกมากลายเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลว ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.6 ถึง 4.9 วิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ทำให้อะราบินอสสูงขึ้นไป (รูปที่ 4.8 และ 4.9) อะราบินอสเพิ่มเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นและลดลงเรื่อยๆ เนื่องจากอะราบินอสเกิดปฏิกิริยากำจัดน้ำ (dehydration reaction) อะราบินอสถูกดึงน้ำออก 1 โมเลกุล กลายเป็นเฟอร์ฟูรัล เวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดอะราบินอสสูงที่สุดคือ 60 นาที สำหรับวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนหรือคาร์บอนไดออกไซด์ และ 0 นาที สำหรับการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนหรือคาร์บอนไดออกไซด์

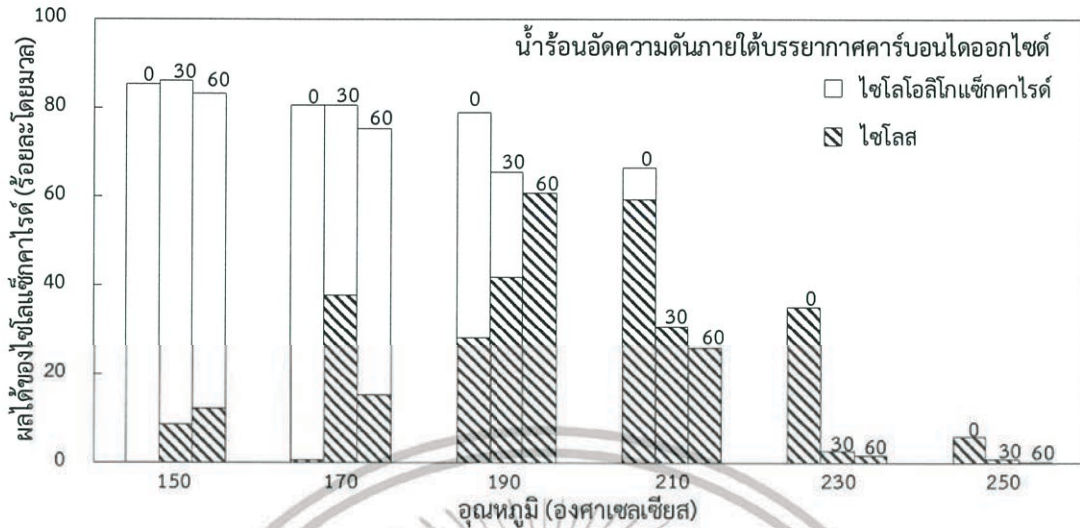


รูปที่ 4.2 ผลได้ของโซลีโอลิโกแซ็คคาไรด์ที่ได้จากการปรับสภาพโซลานสกัดจากแกนข้าวโพดด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

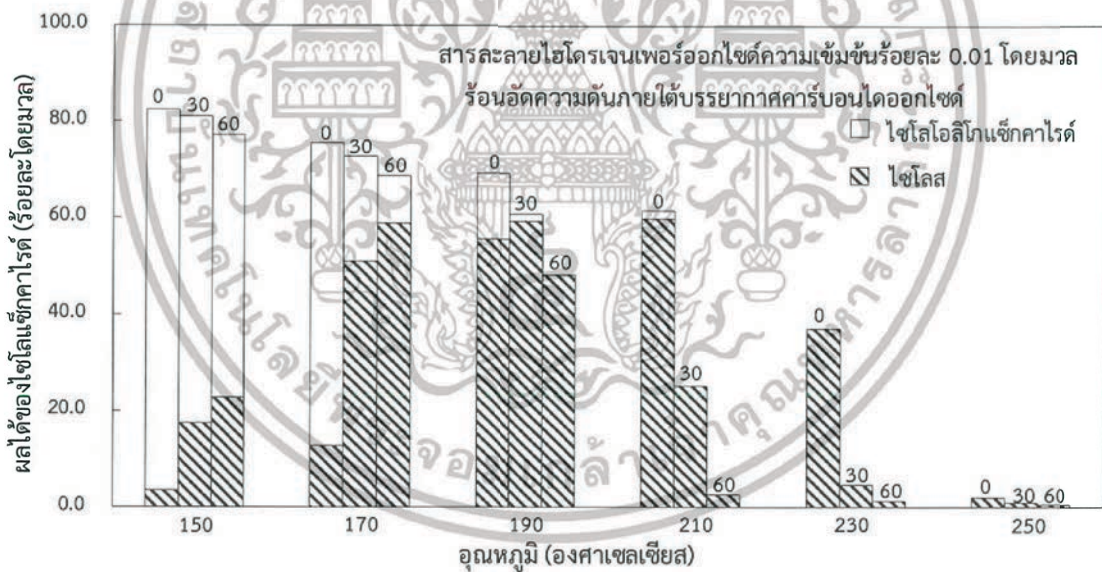


รูปที่ 4.3 ผลได้ของโซลีโอลิโกแซ็คคาไรด์ที่ได้จากการปรับสภาพโซลานสกัดจากแกนข้าวโพดด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

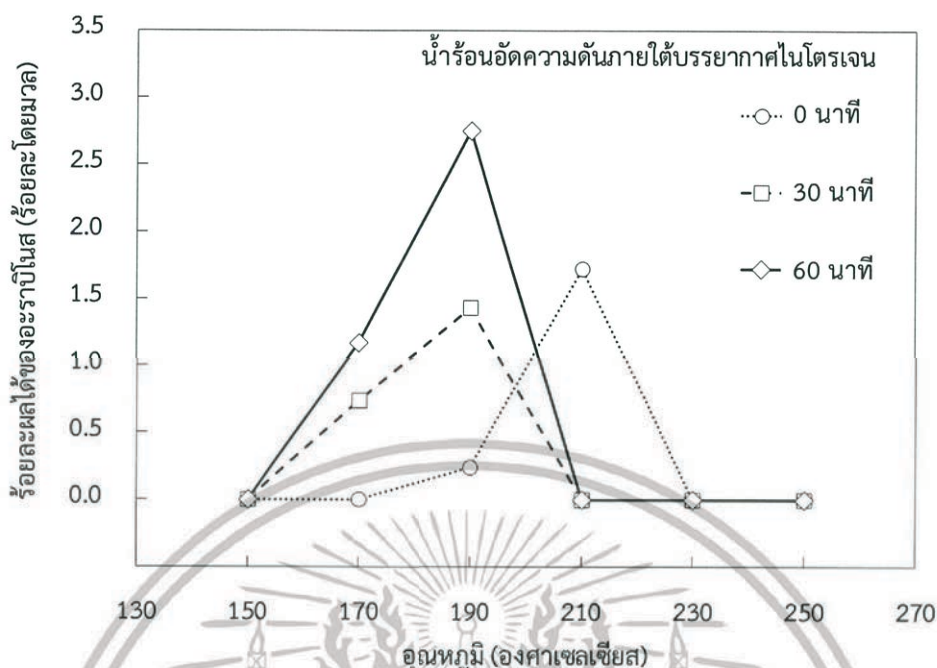


รูปที่ 4.4 ผลได้ของไซโลแช่คั่วไรต์ที่ได้จากการปรับสภาพไซลีสกัดจากแกนข้าวโพดด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

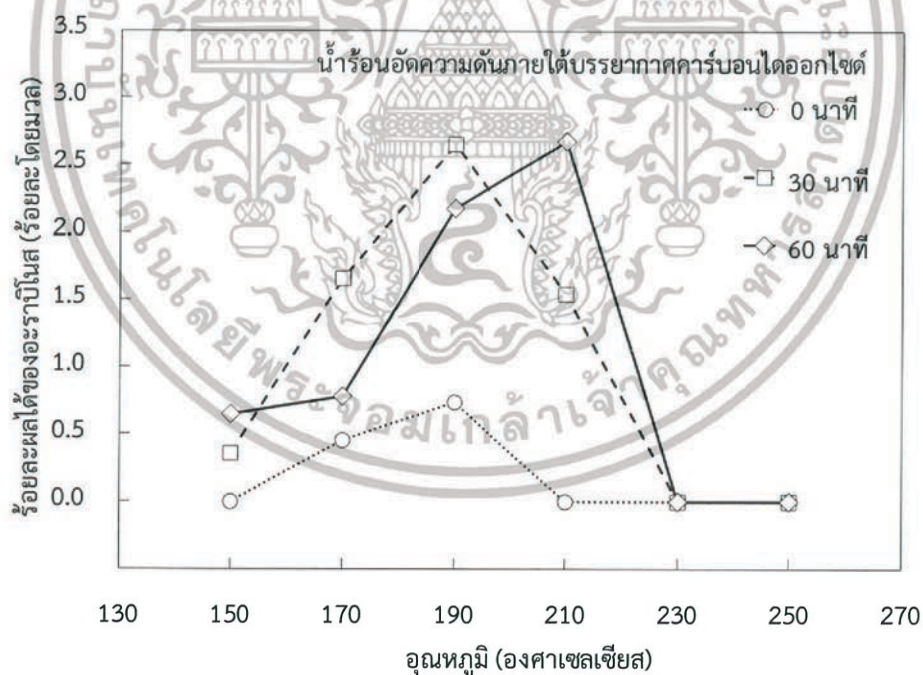


รูปที่ 4.5 ผลได้ของไซโลแช่คั่วไรต์ที่ได้จากการปรับสภาพไซลีสกัดจากแกนข้าวโพดด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

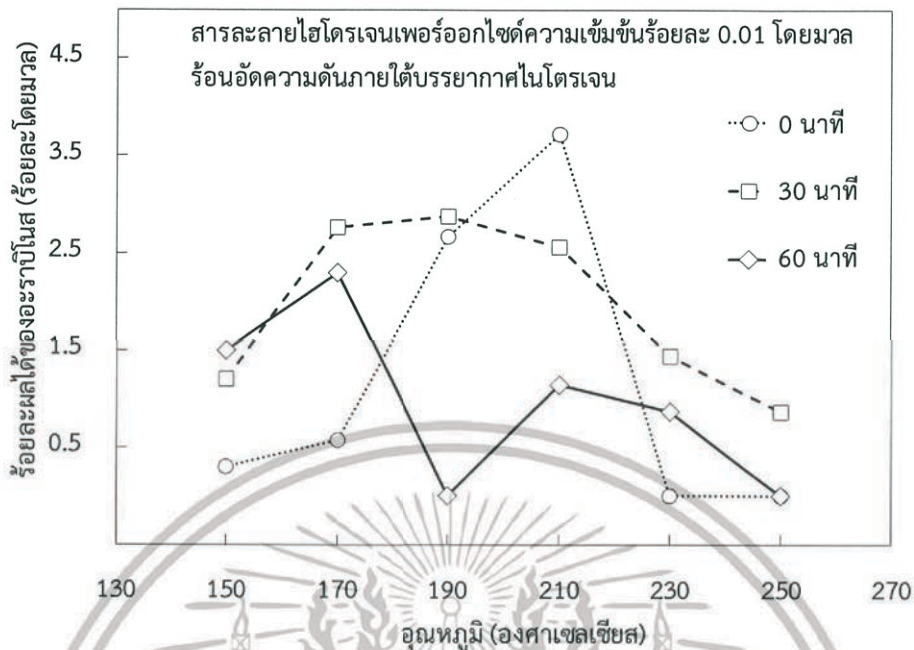


รูปที่ 4.6 ผลได้ของอะราบิโนสที่ได้จากการปรับสภาพไซลานสกัดจากแกนข้าวโพดด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

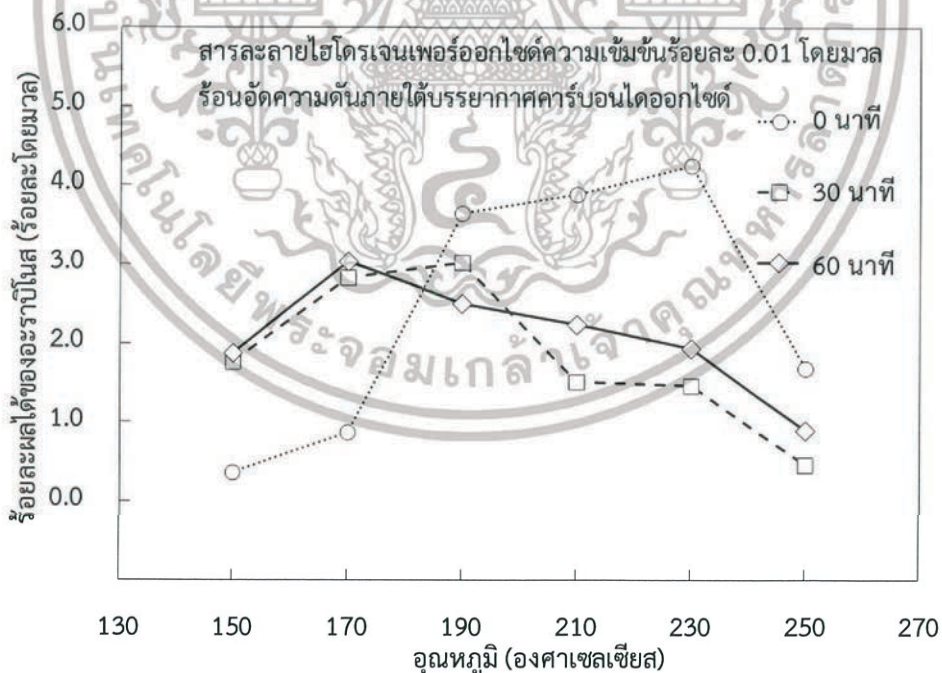


รูปที่ 4.7 ผลได้ของอะราบิโนสที่ได้จากการปรับสภาพไซลานสกัดจากแกนข้าวโพดด้วยวิธีการน้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



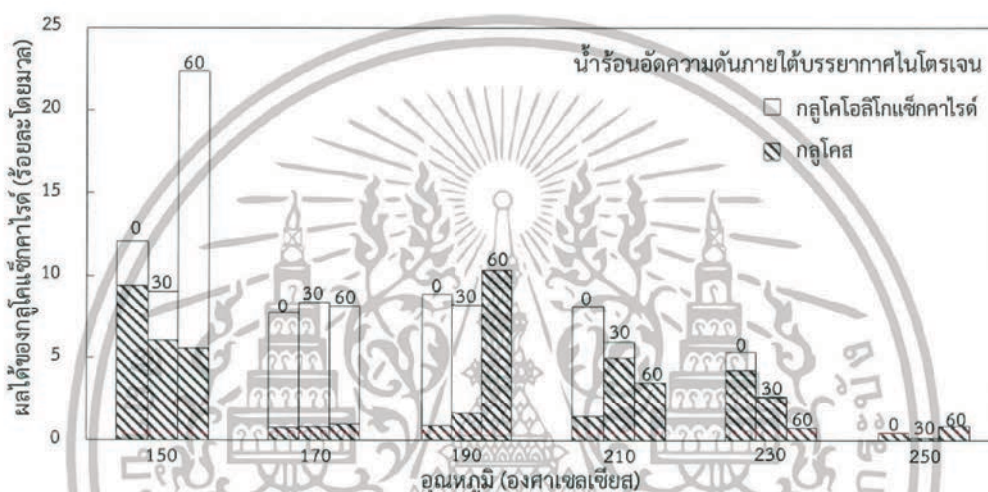
รูปที่ 4.8 ผลได้ของอะราบิโนสที่ได้จากการปรับสภาพไซลันสกัดจากแกนข้าวโพดด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดัน ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน



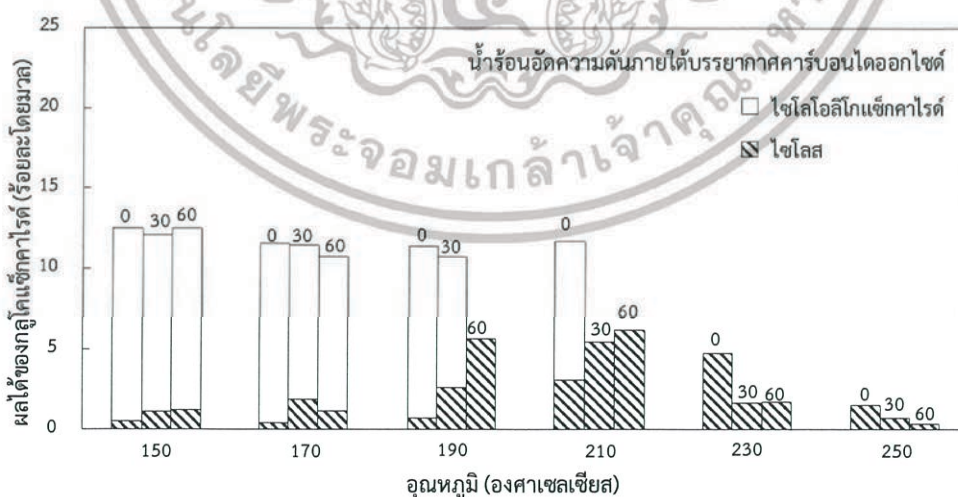
รูปที่ 4.9 ผลได้ของอะราบิโนสที่ได้จากการปรับสภาพไซลันสกัดจากแกนข้าวโพดด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดัน ภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการศึกษารูปร่างสามมิติด้วยเทคนิค X-ray Diffraction พบว่าผลึกของเซลลูโลส ยังคงเหลืออยู่ในไซลัน ดังนั้นจึงเกิดกลูโคแซ็กคาไรด์ซึ่งประกอบด้วยกลูโคโอลิโกเมอร์ และกลูโคสชั้น แสดงดังรูปที่ 4.10 ถึง 4.13 จากผลการทดลองพบว่า อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่สูงขึ้น ส่งผลให้ ร้อยละผลได้โดยมวลของกลูโคแซ็กคาไรด์และสัดส่วนของไซโลโอลิโกเมอร์ลดลง สำหรับทุก กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล โดยภาวะที่ทำให้ได้กลูโคสมากที่สุดของแต่ละกระบวนการคือ 190 องศาเซลเซียส 60 นาที สำหรับทุกกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ยกเว้นการใช้ น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์คือ 210 องศาเซลเซียส 60 นาที

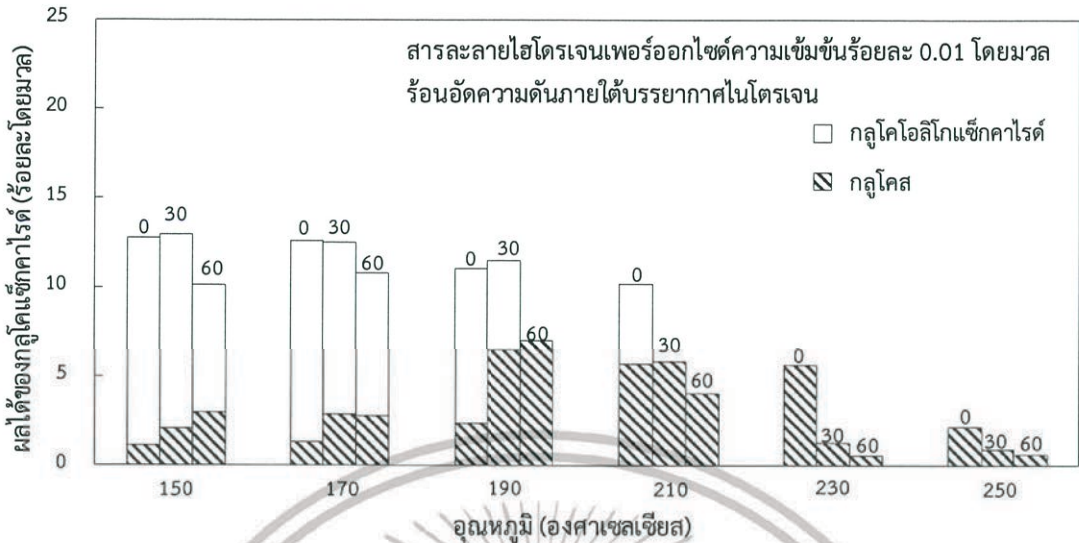


รูปที่ 4.10 ผลได้ของกลูโคแซ็กคาไรด์ที่ได้จากการปรับสภาพไซลันสกัดจากแกนข้าวโพดด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

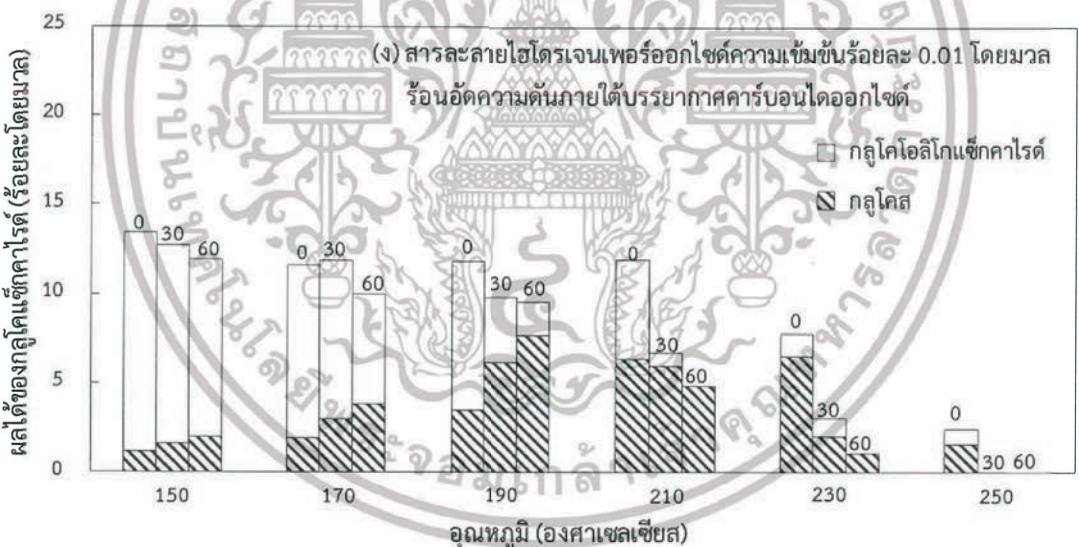


รูปที่ 4.11 ผลได้ของกลูโคแซ็กคาไรด์ที่ได้จากการปรับสภาพไซลันสกัดจากแกนข้าวโพดด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.12 ผลได้ของกลูโคแซ็กคาไรด์ที่ได้จากการปรับสภาพไซลานสกัดจากแกนข้าวโพดด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

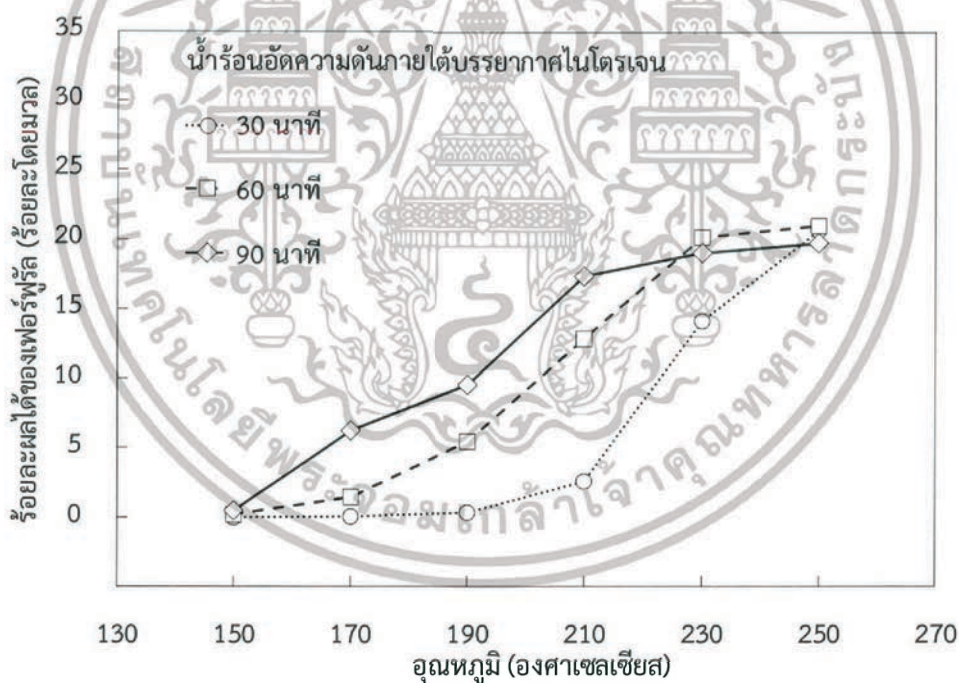


รูปที่ 4.13 ผลได้ของกลูโคแซ็กคาไรด์ที่ได้จากการปรับสภาพไซลานสกัดจากแกนข้าวโพดด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์

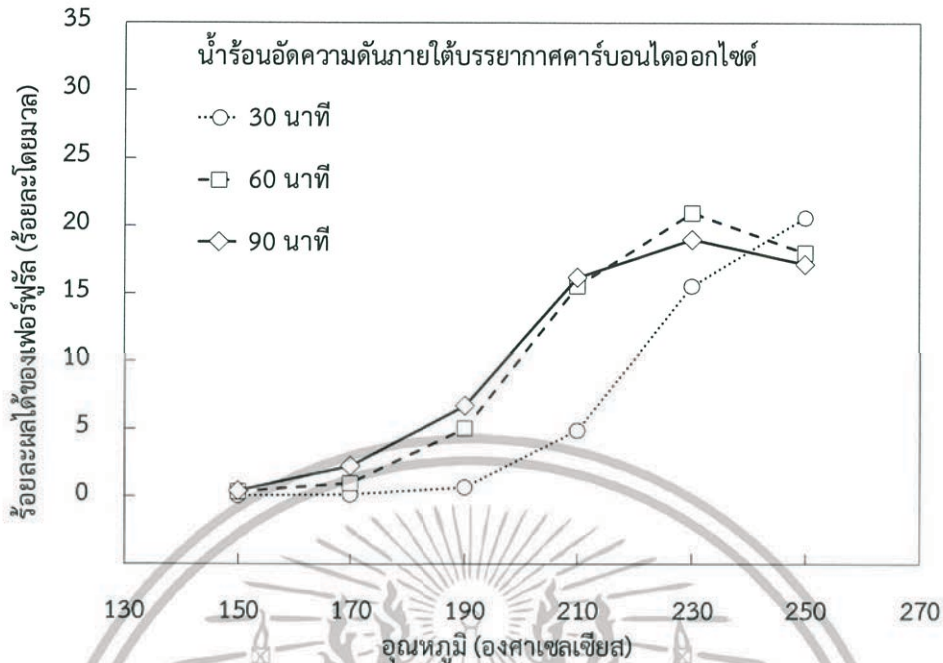
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.2 ผลได้ของสารประกอบฟูแรน

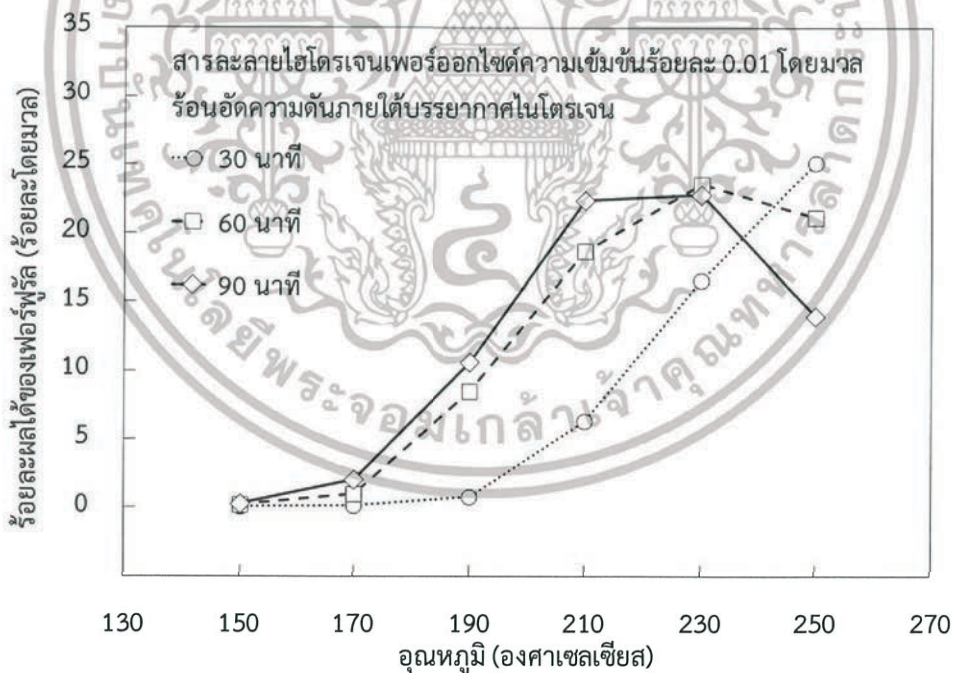
น้ำตาลไซโลสที่เกิดปฏิกิริยากำจัดน้ำแล้วจะเกิดเป็นเฟอร์ฟูรัล การใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์เข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์ ทำให้ได้ร้อยละของเฟอร์ฟูรัลสูงที่สุดคือร้อยละ 26.38 โดยมวล ที่ภาวะ 210 องศาเซลเซียส 60 นาที การเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยาส่งผลให้ผลได้ของเฟอร์ฟูรัลเพิ่มขึ้น เช่นเดียวกับการเพิ่มอุณหภูมิที่ส่งผลให้ผลได้ของเฟอร์ฟูรัลเพิ่มขึ้นเช่นกัน แต่หากเพิ่มอุณหภูมิสูงเกิน 230 องศาเซลเซียส และใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 30 หรือ 60 นาที ร้อยละผลได้ของเฟอร์ฟูรัลลดลง เนื่องจากความรุนแรงของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่ทำให้เฟอร์ฟูรัลสลายตัวกลายเป็นกรดเลวูลินิก ในส่วนของกระบวนการทำให้เป็นผลิตภัณฑ์ของเหลว การใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนหรือคาร์บอนไดออกไซด์ (รูปที่ 4.16 ถึง 4.17) เป็นวิธีที่มีความรุนแรงของปฏิกิริยามาก ทำให้ร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัลมีปริมาณน้อยกว่า การใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนหรือคาร์บอนไดออกไซด์ (รูปที่ 4.14 ถึง 4.15)



รูปที่ 4.14 ผลได้ของเฟอร์ฟูรัลที่ได้จากการปรับสภาพไซลันสกัดจากแกนข้าวโพดด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

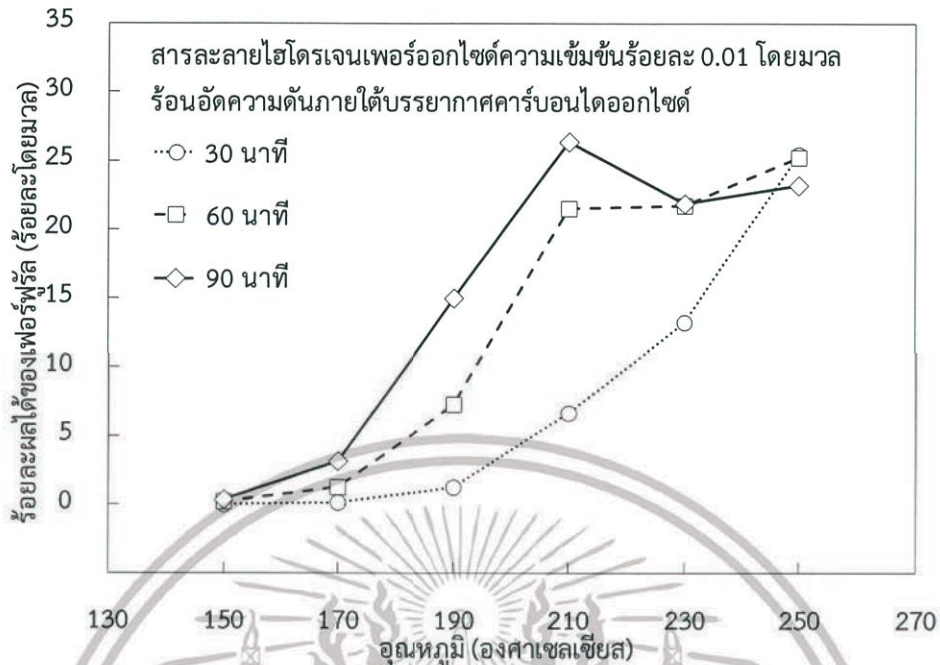


รูปที่ 4.15 ผลได้ของเพอร์ฟูลิตที่ได้จากการปรับสภาพซิลานสกัดจากแกนข้าวโพดด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์



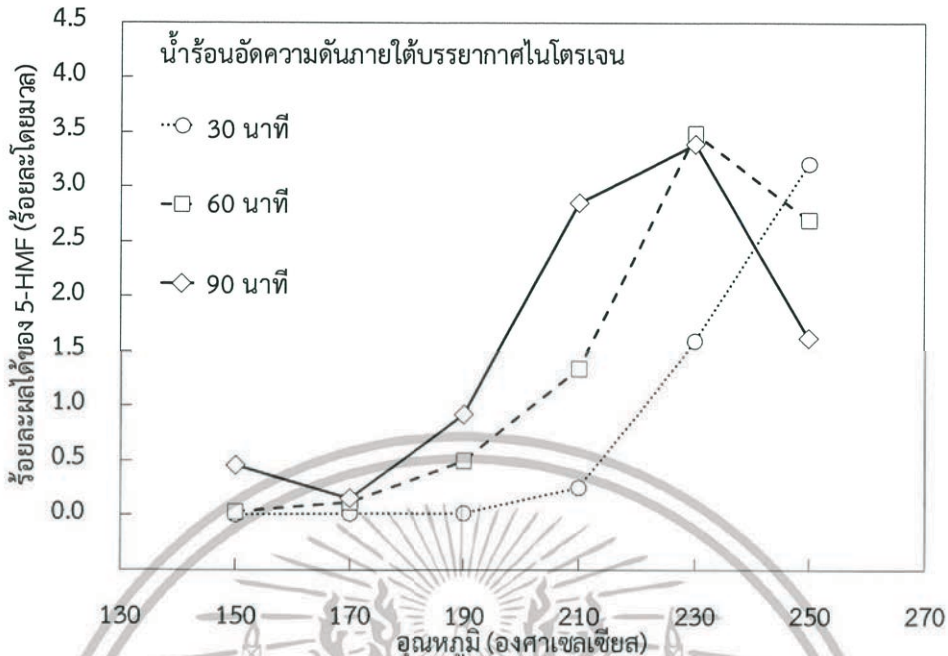
รูปที่ 4.16 ผลได้ของเพอร์ฟูลิตที่ได้จากการปรับสภาพซิลานสกัดจากแกนข้าวโพดด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล น้ำร้อนอัดความดัน ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

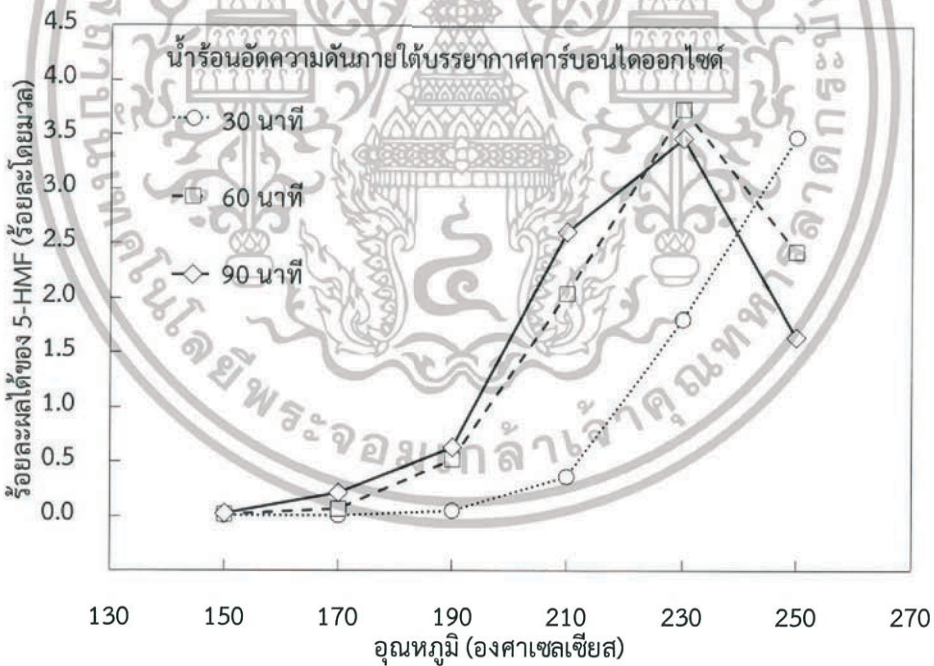


รูปที่ 4.17 ผลได้ของเฟอร์ฟูรัลที่ได้จากการปรับสภาพไซลานสกัดจากแกนข้าวโพดด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมีมวล ร้อนอัดความดัน ภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์

เซลล์โลสที่เหลือนอยู่ในไซลานสกัดจากแกนข้าวโพดสามารถสลายตัวเกิดเป็นน้ำตาลกลูโคสขึ้น เมื่อกลูโคสเกิดปฏิกิริยากำจัดน้ำจะเกิด 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล (5-HMF) (รูปที่ 4.18 ถึง 4.21) เวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่นานขึ้นจะส่งผลให้ร้อยละผลได้ของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลเพิ่มขึ้นด้วย ยกเว้นที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยาเพียง 0 นาที จะทำให้ได้ร้อยละผลได้ของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลสูงที่สุด การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิส่งผลให้ร้อยละผลได้ของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล เพิ่มขึ้นเช่นเดียวกับการเพิ่มเวลา แต่หากเพิ่มจนเกิน 230 องศาเซลเซียส ร้อยละผลได้ของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลลดลง เนื่องจากความรุนแรงของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่สลายตัว 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล กลายเป็นกรดฟอร์มิกได้

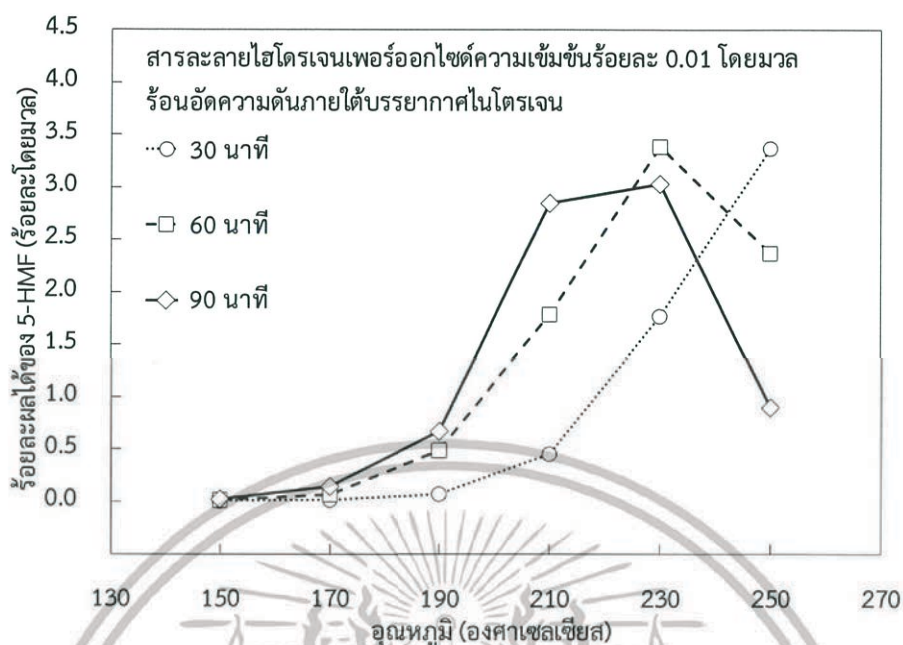


รูปที่ 4.18 ผลได้ของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอรัลที่ได้จากการปรับสภาพชีลาณสกัดจากแกนข้าวโพด ด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

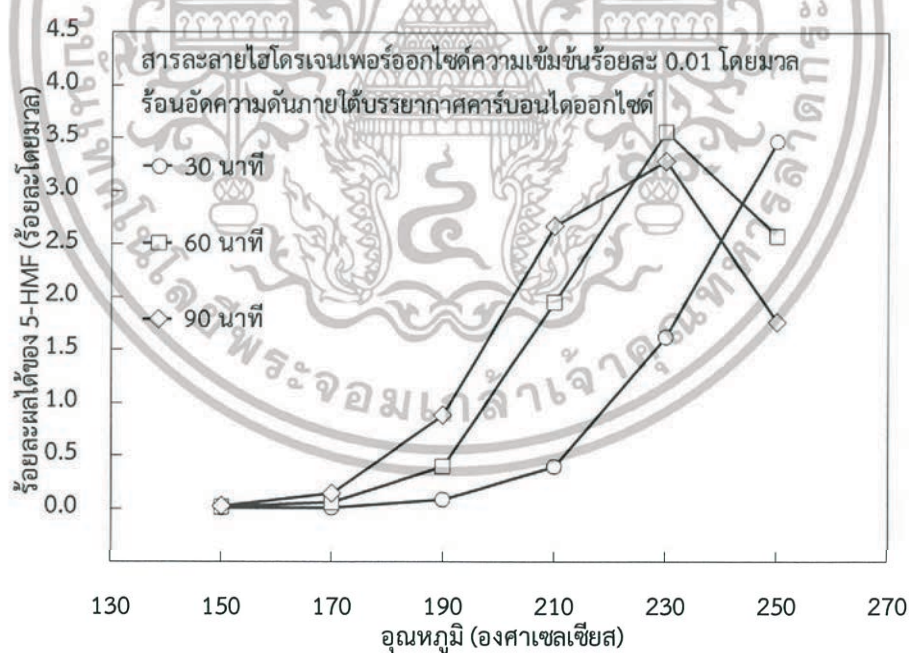


รูปที่ 4.19 ผลได้ของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอรัลที่ได้จากการปรับสภาพชีลาณสกัดจากแกนข้าวโพด ด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.20 ผลได้ของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลที่ได้จากการปรับสภาพไซลานสกัดจากแกนข้าวโพด ด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดัน ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

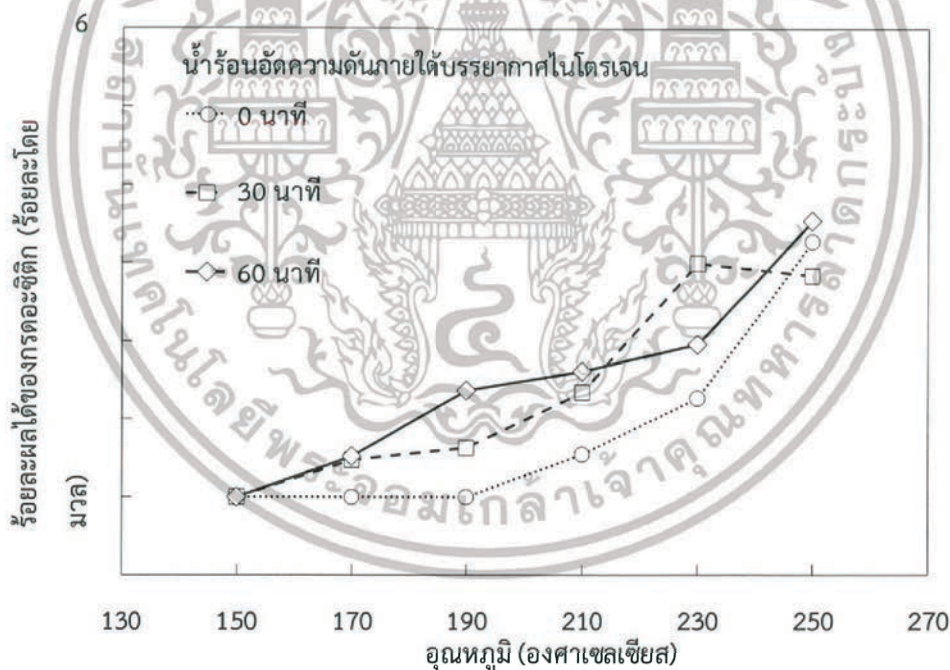


รูปที่ 4.21 ผลได้ของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลที่ได้จากการปรับสภาพไซลานสกัดจากแกนข้าวโพด ด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดัน ภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์

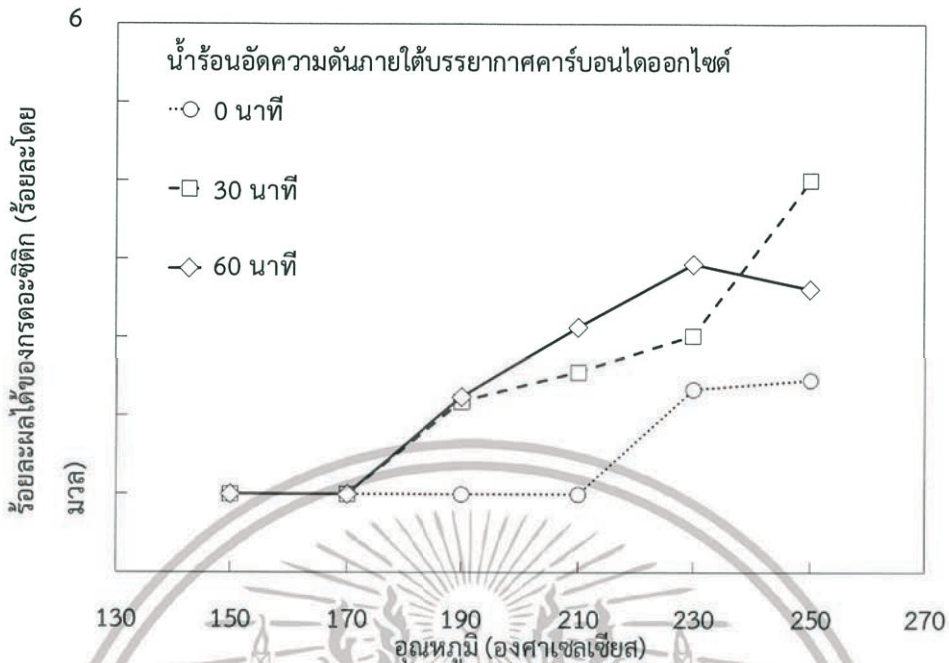
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.3 ผลได้ของกรดอินทรีย์

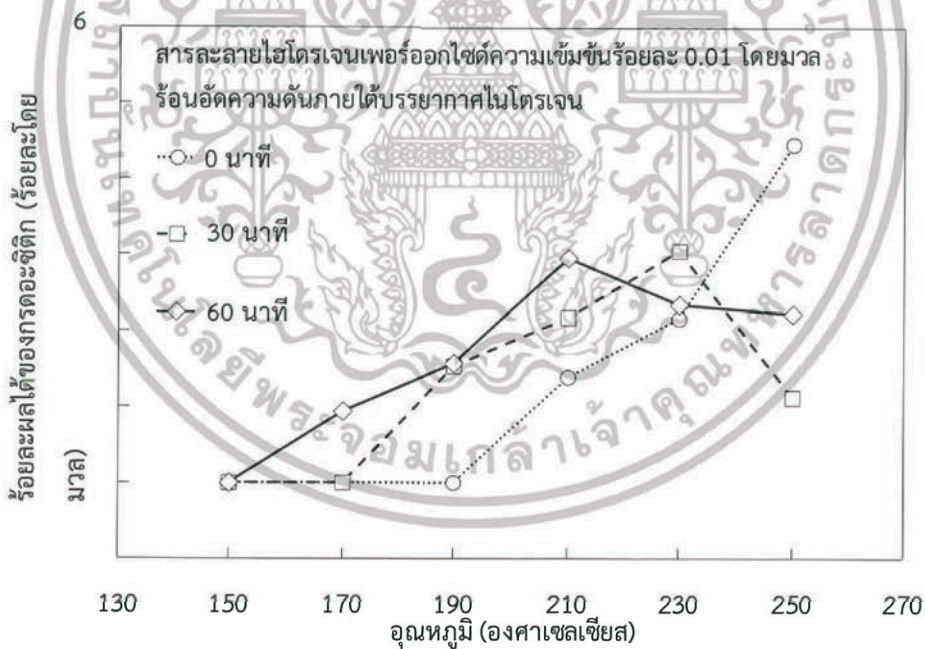
ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากไซลानไม่ได้มีเพียงน้ำตาลเท่านั้น ยังมีกรดอะซิติกซึ่งหลุดออกมาจากโซ่กิ่งของไซลาน จากผลการทดลองพบว่าร้อยละผลได้ของอะซิติกจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิหรือเวลาเพิ่มขึ้น หากใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาเพียงแค่ 0 นาที กรดอะซิติกจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ขึ้นไปสำหรับกระบวนการปรับสภาพด้วยการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนหรือคาร์บอนไดออกไซด์ (รูปที่ 4.22 ถึง 4.23) หรือสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน (รูปที่ 4.24) และ 210 องศาเซลเซียส สำหรับการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์ (รูปที่ 4.25) วิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์เข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ส่งผลให้ร้อยละผลได้ของกรดอะซิติกเพิ่มขึ้น การใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์ร้อนอัดความดันที่อุณหภูมิสูงกว่า 210 องศาเซลเซียส ส่งผลให้ร้อยละผลได้ของกรดอะซิติกลดลง เนื่องจากกรดอะซิติกเกิดการสลายตัวไปเป็นสารอื่นในรูปแบบแก๊ส



รูปที่ 4.22 ผลได้ของกรดอะซิติกที่ได้จากการปรับสภาพไซลานสกัดจากแกนข้าวโพดด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

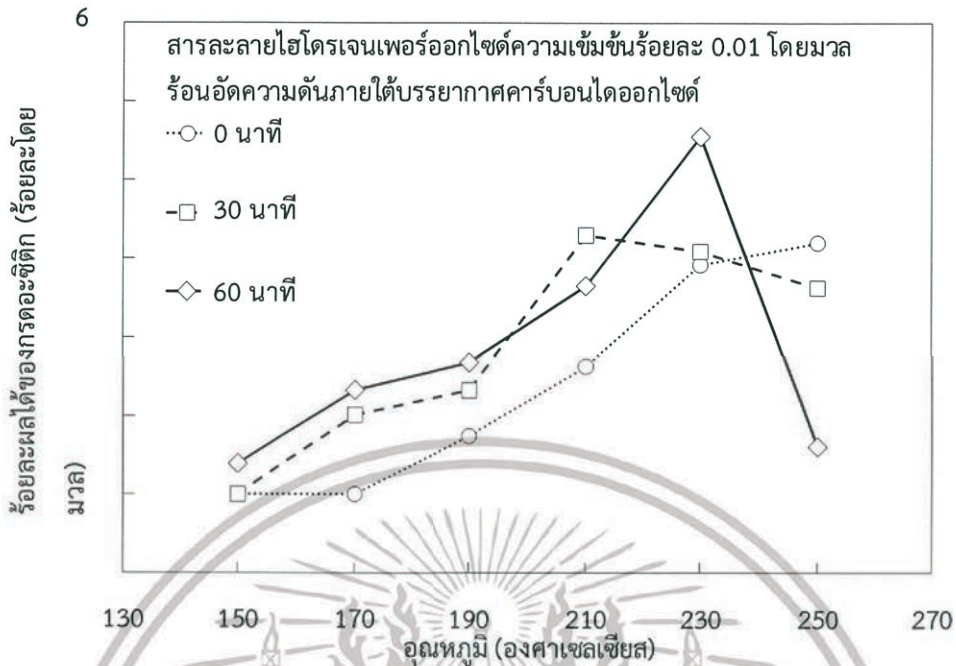


รูปที่ 4.23 ผลได้ของกรดองซดิกที่ได้จากการปรับสภาพโซลานสกัดจากแกนข้าวโพดด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์



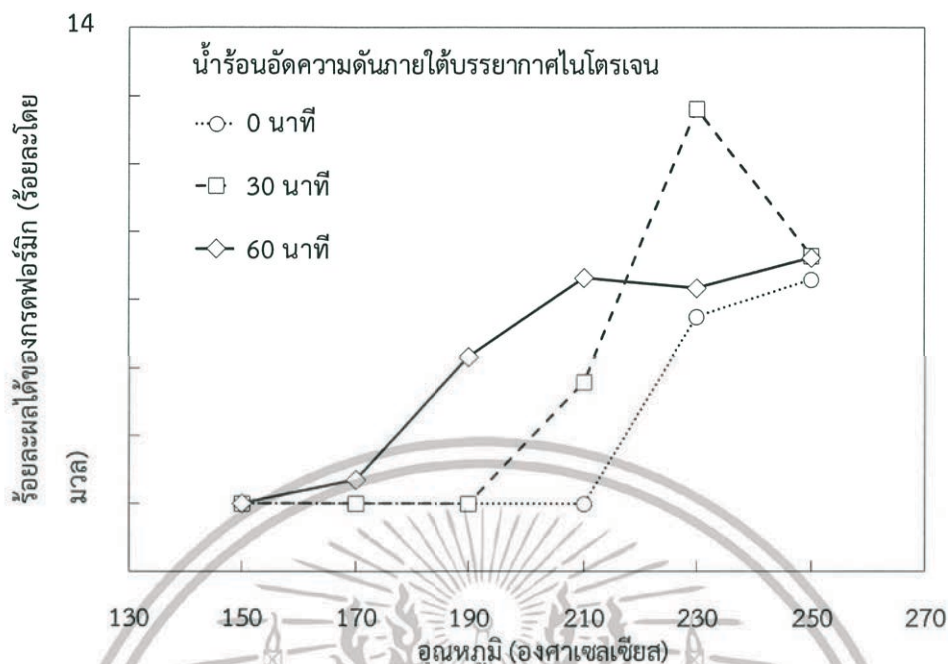
รูปที่ 4.24 ผลได้ของกรดองซดิกที่ได้จากการปรับสภาพโซลานสกัดจากแกนข้าวโพดด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดัน ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

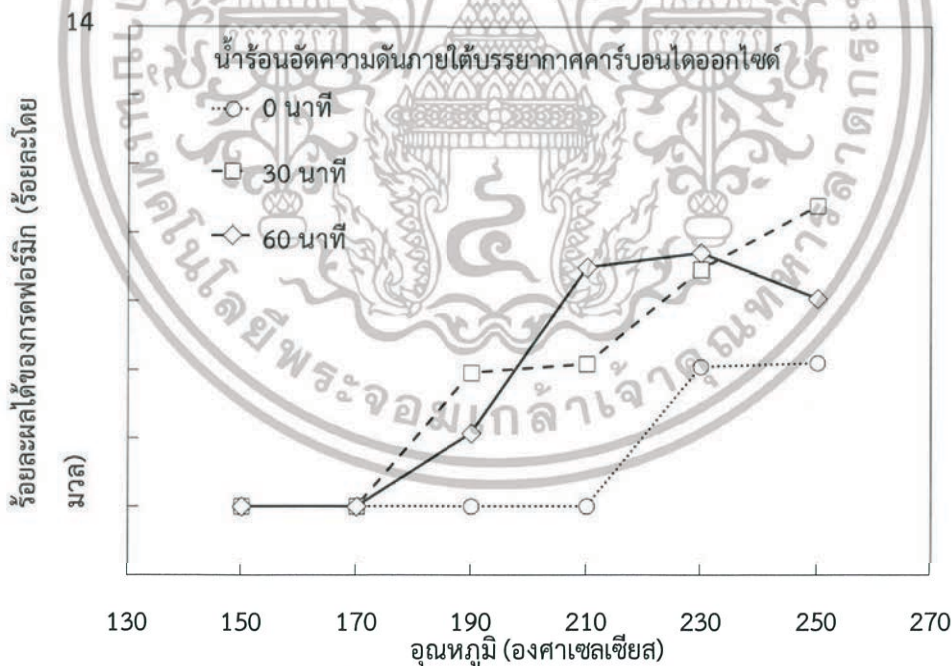


รูปที่ 4.25 ผลได้ของกรดอะซิติกที่ได้จากการปรับสภาพไซลอสันสกัดจากแกนข้าวโพดด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดัน ภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์

กรดฟอร์มิกจากไซลอสที่ถูกปรับสภาพโดยการใช้ น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน (รูปที่ 4.26) หรือคาร์บอนไดออกไซด์ (รูปที่ 4.27) โดยใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 0 นาที เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียสขึ้นไป แต่หากเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยา กรดฟอร์มิกเกิดขึ้นที่อุณหภูมิจะต่ำลง หากเปรียบเทียบกับการใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน (รูปที่ 4.27) หรือคาร์บอนไดออกไซด์ (รูปที่ 4.28) กรดฟอร์มิกเกิดขึ้นตั้งแต่อุณหภูมิตั้งแต่ 190 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยาเพียง 0 นาที เนื่องจากฟอร์มิกเกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของไซลอส ดังนั้นการใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์จึงทำให้กรดฟอร์มิกเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิต่ำได้

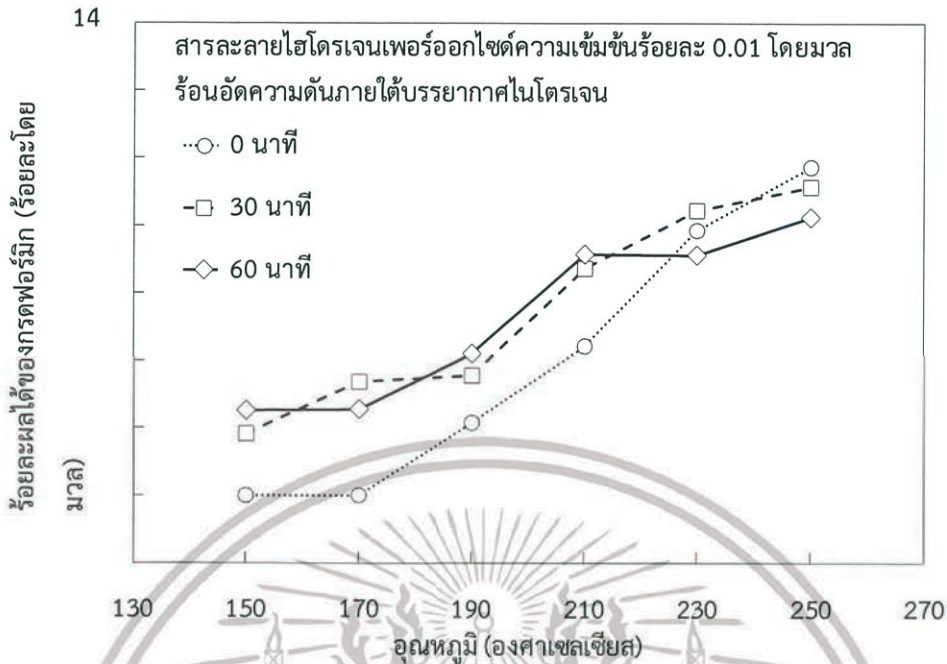


รูปที่ 4.26 ผลได้ของกรดพอร์มิกที่ได้จากการปรับสภาพไซลันสกัดจากแกนข้าวโพดด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

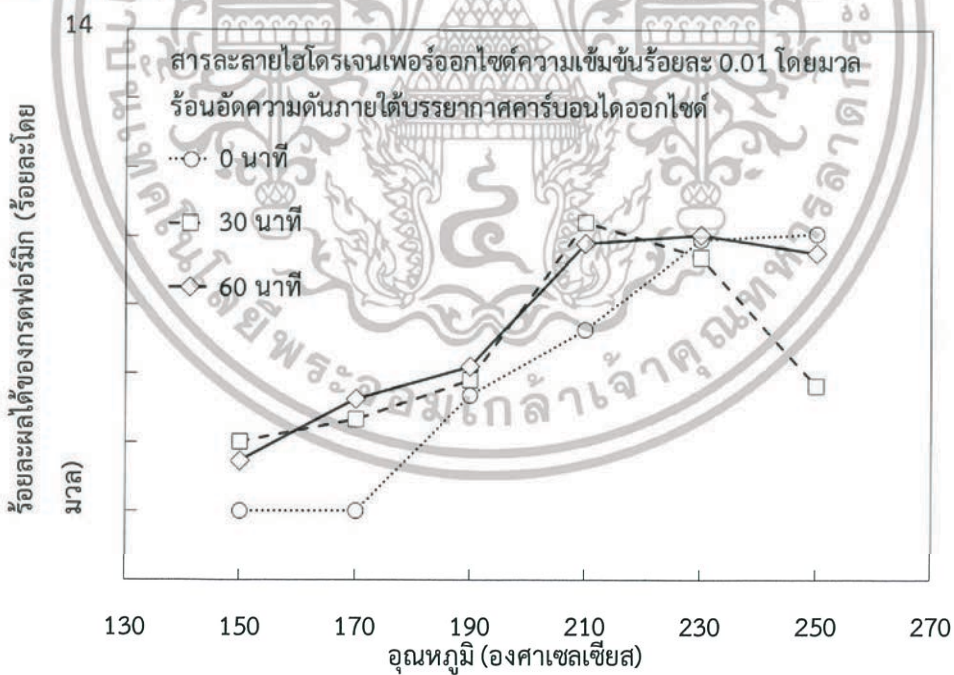


รูปที่ 4.27 ผลได้ของกรดพอร์มิกที่ได้จากการปรับสภาพไซลันสกัดจากแกนข้าวโพดด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



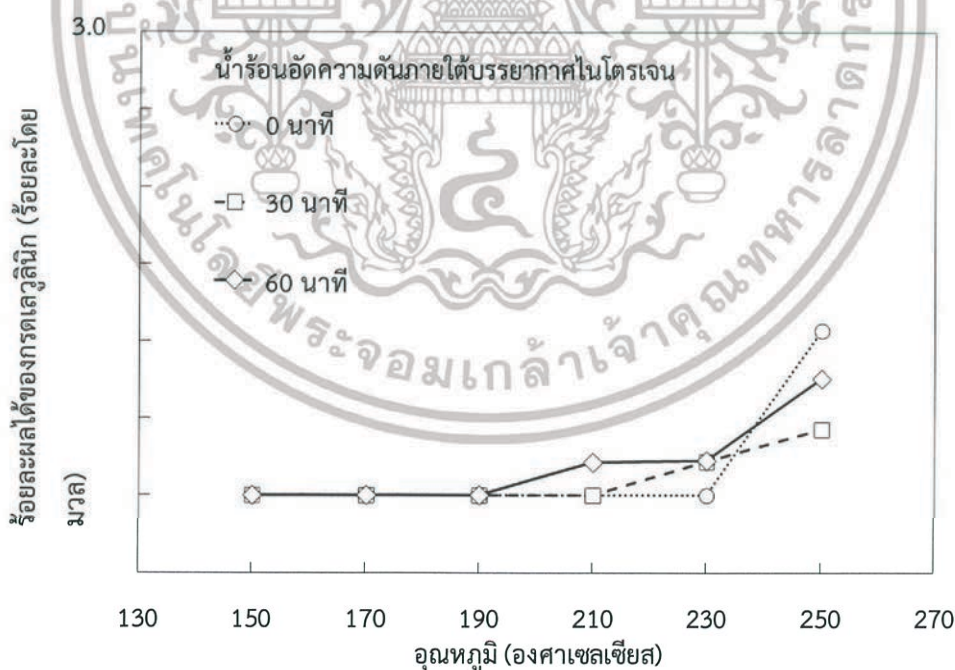
รูปที่ 4.28 ผลได้ของกรตฟอร์มิคที่ได้จากการปรับสภาพไซลานสกัดจากแกนข้าวโพดด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดัน ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน



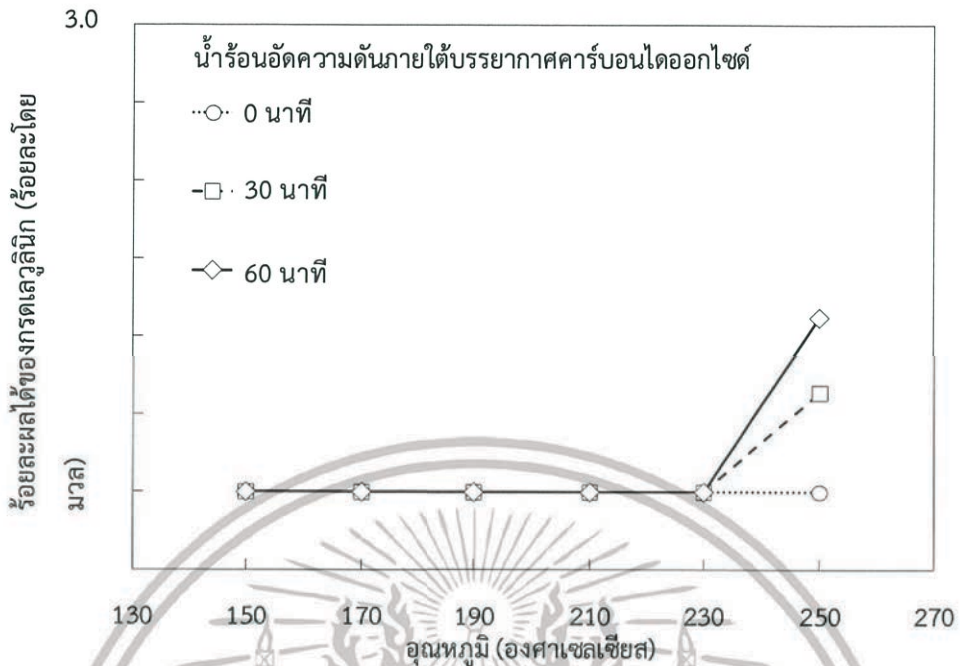
รูปที่ 4.29 ผลได้ของกรตฟอร์มิคที่ได้จากการปรับสภาพไซลานสกัดจากแกนข้าวโพดด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดัน ภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

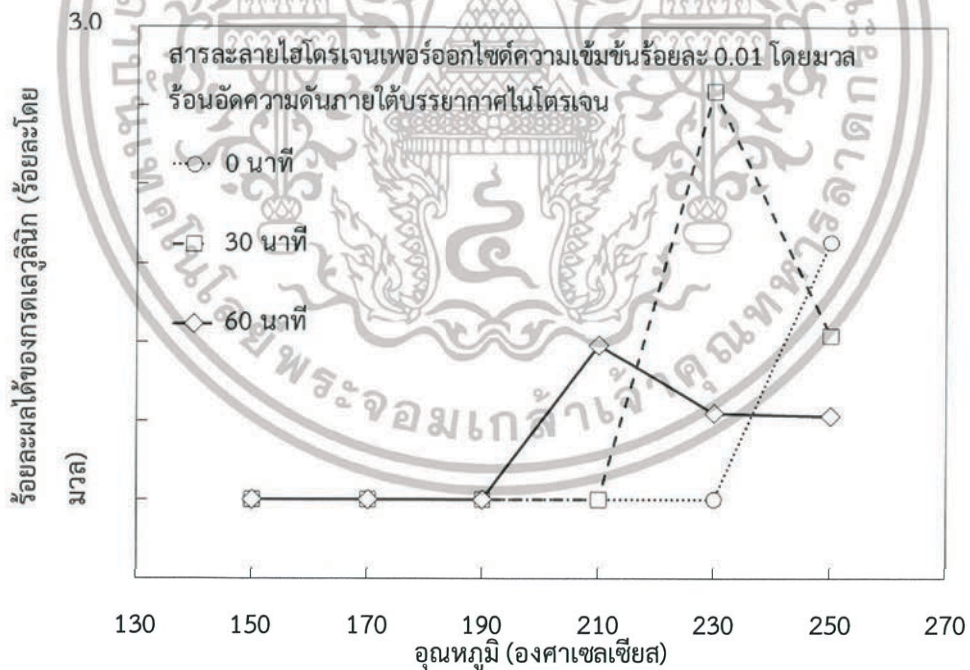
จากการศึกษาของ Gurbuz และคณะ (2012) พบว่าเฟอร์ฟูรัสสามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเกิดเป็นกรดเลวูลินิกได้ ร้อยละผลได้โดยมวลของกรดเลวูลินิกแสดงดังรูปที่ 4.30 ถึง 4.33 จากผลการทดลองพบว่ากรดเลวูลินิกที่เกิดจากไซลานที่ปรับสภาพด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์ไม่สามารถตรวจวัดปริมาณของกรดเลวูลินิกได้ เนื่องจากความรุนแรงมากของปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ทำให้กรดเลวูลินิกเกิดเป็นกรดซัคซินิกอย่างรวดเร็ว การเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยาส่งผลให้เกิดกรดเลวูลินิกปริมาณเพิ่มขึ้น สำหรับวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่เวลา 0 นาที เกิดกรดเลวูลินิกที่อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียสขึ้นไป แต่เมื่อเพิ่มเวลาในการดำเนินปฏิกิริยาให้เป็น 30 และ 60 นาที กรดเลวูลินิกเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 210 และ 190 องศาเซลเซียสขึ้นไปตามลำดับ การใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์ กรดเลวูลินิกเกิดขึ้นเฉพาะที่เวลา 30 และ 60 นาที และที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียสเท่านั้น การใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส และเวลา 30 นาที เป็นวิธีที่เกิดกรดเลวูลินิกปริมาณมากที่สุดเท่ากับร้อยละ 2.6 โดยมวล สำหรับวิธีนี้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่นานไม่ได้ส่งผลให้กรดเลวูลินิกมีปริมาณมากขึ้น เนื่องจากความรุนแรงของปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ทำให้กรดเลวูลินิกเกิดปฏิกิริยาเป็นซัคซินิกอย่างรวดเร็ว



รูปที่ 4.30 ผลได้ของกรดเลวูลินิกที่ได้จากการปรับสภาพไซลานสกัดจากแกนข้าวโพดด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

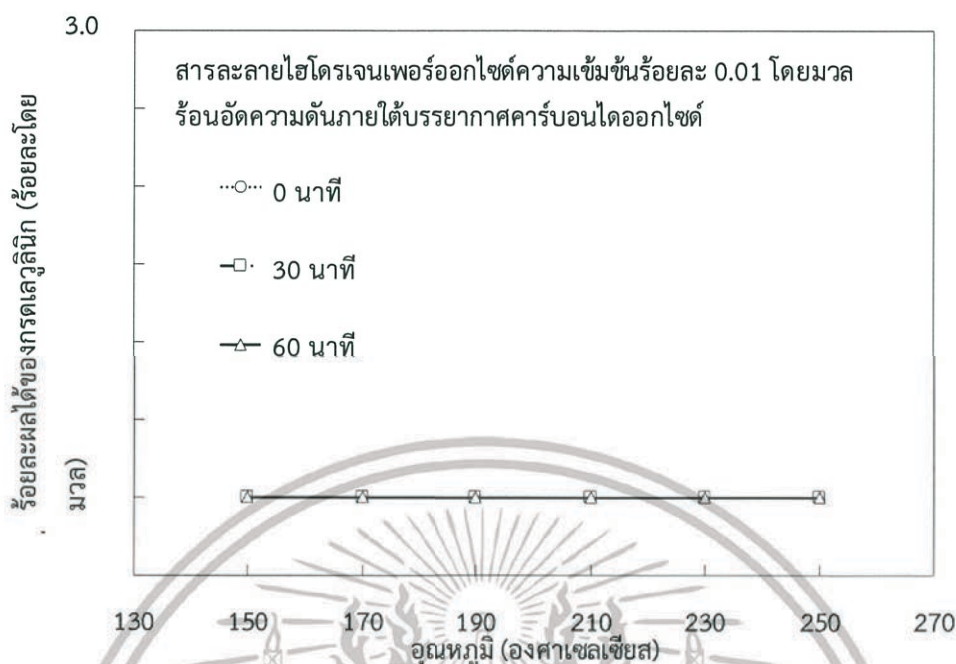


รูปที่ 4.31 ผลได้ของกรดเลวูลินิกที่ได้จากการปรับสภาพไซลานสกัดจากแกนข้าวโพดด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์



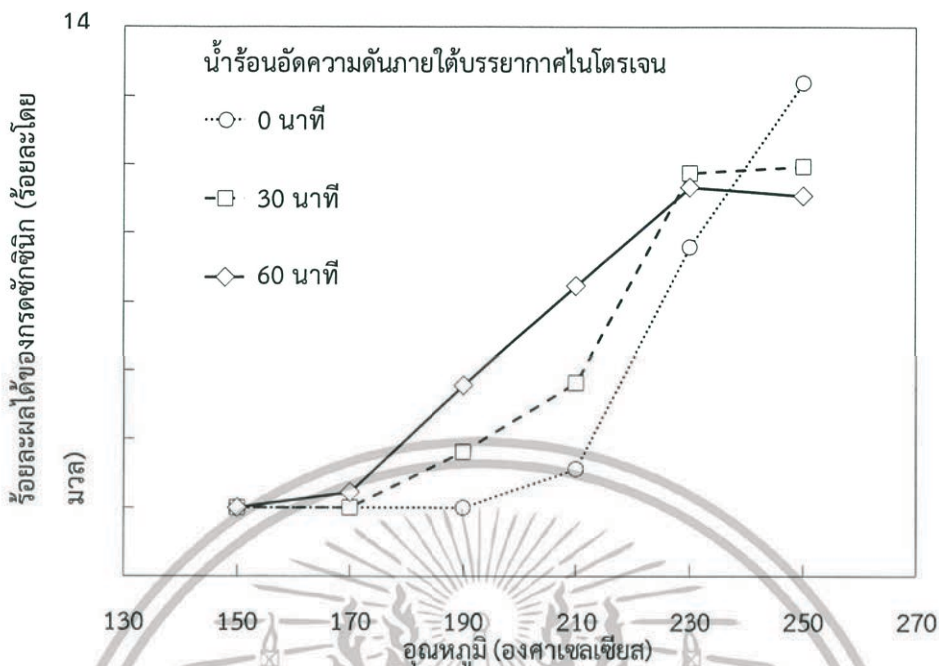
รูปที่ 4.32 ผลได้ของกรดเลวูลินิกที่ได้จากการปรับสภาพไซลานสกัดจากแกนข้าวโพดด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดัน ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

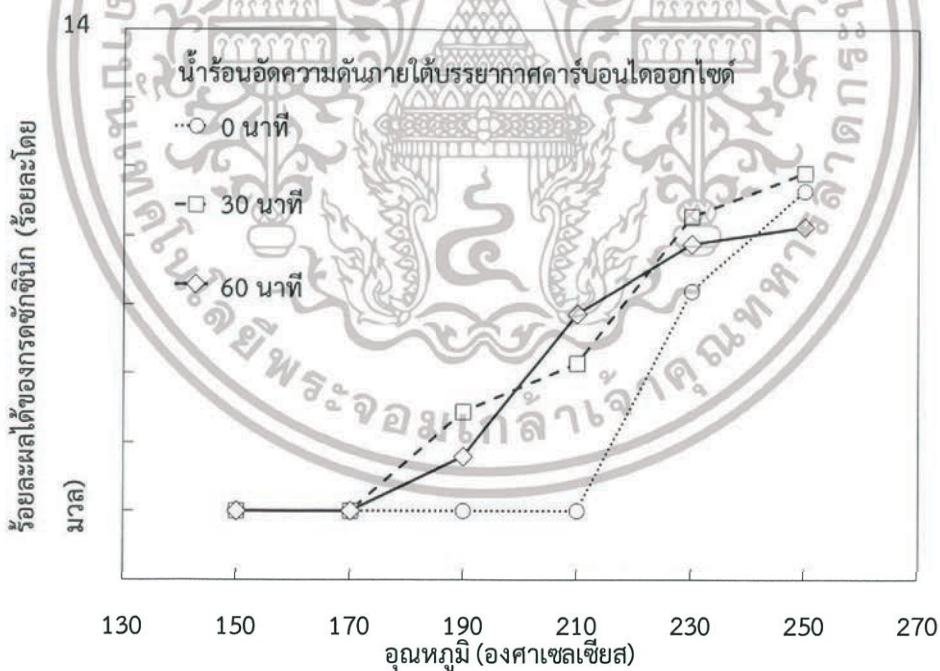


รูปที่ 4.33 ผลได้ของกรดเลวูลินิกที่ได้จากการปรับสภาพไซลันสกัดจากแกนข้าวโพดด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดัน ภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์

กรดซัคซินิกเกิดจากกรดเลวูลินิกที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่สูงขึ้นส่งผลให้ผลได้ของกรดซัคซินิกสูงขึ้นด้วย เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 0 นาที อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เป็นภาวะที่เกิดกรดซัคซินิกสูงที่สุดกว่าภาวะอื่นๆ ที่ได้ทำการทดลอง ยกเว้นการใช้ น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์ การเกิดขึ้นของกรดซัคซินิกที่ได้จากวิธีการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล (รูปที่ 4.36 และ 4.37) เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ขึ้นไปสำหรับทุกเวลาในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งสำหรับวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดัน (รูปที่ 4.34 และ 4.35) ที่เวลา 0 นาที การเกิดขึ้นของกรดซัคซินิกของวิธีที่ใช้น้ำร้อนอัดความดันจะเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิที่สูงกว่าคือ 190 และ 210 องศาเซลเซียส เนื่องจากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวเร่งในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ในช่วงอุณหภูมิต่ำลง

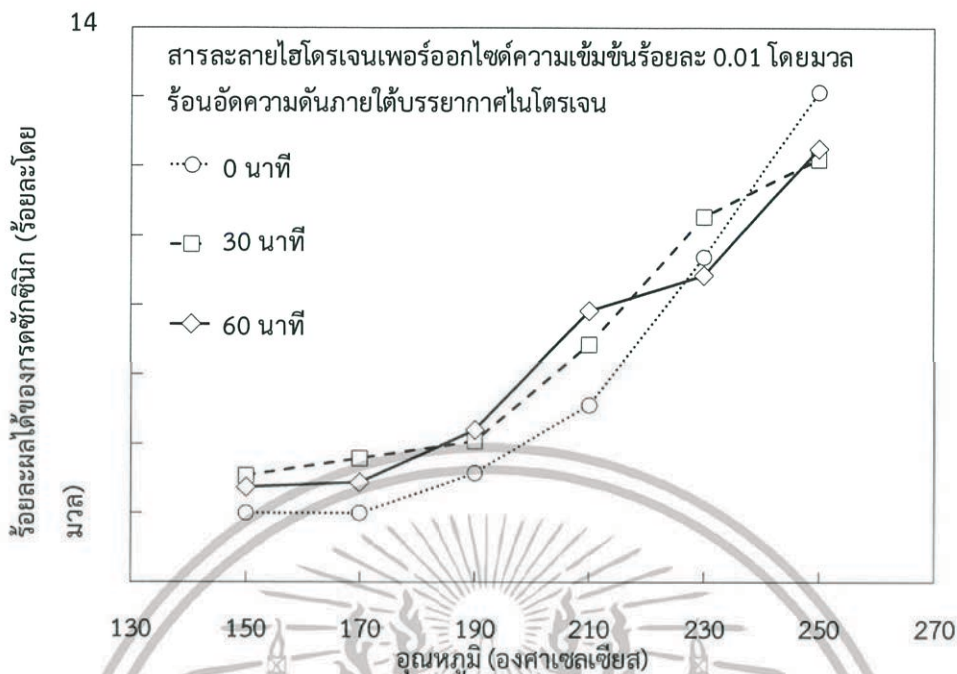


รูปที่ 4.34 ผลได้ของกรดซัคซินิกที่ได้จากการปรับสภาพไซลานสกัดจากแกนข้าวโพดด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

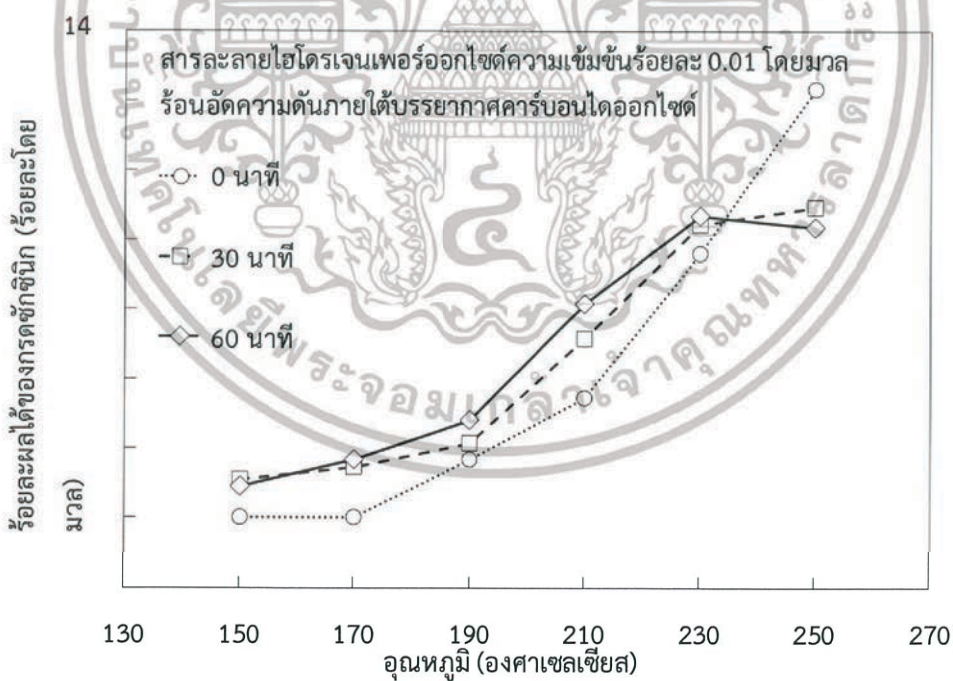


รูปที่ 4.35 ผลได้ของกรดซัคซินิกที่ได้จากการปรับสภาพไซลานสกัดจากแกนข้าวโพดด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.36 ผลได้ของกรดซัลฟิวริกที่ได้จากการปรับสภาพโซลานสกัดจากแกนข้าวโพดด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดัน ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน



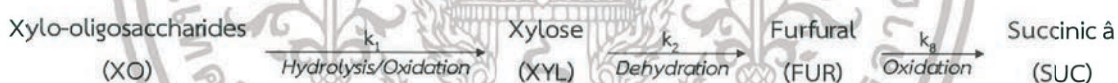
รูปที่ 4.37 ผลได้ของกรดซัลฟิวริกที่ได้จากการปรับสภาพโซลานสกัดจากแกนข้าวโพดด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดัน ภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3 การศึกษาจลนพลศาสตร์ทางเคมี

4.3.1 กลไกการสลายตัวของไซลานเอมิเซลลูโลส

จากงานวิจัยของ Chimpalee (2018) ได้ศึกษาพฤติกรรมของการกลายเป็นของเหลวของไซลานเอมิเซลลูโลสด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนหรือคาร์บอนไดออกไซด์ และการใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้นร้อยละ 0.1 หรือ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนหรือคาร์บอนไดออกไซด์ และได้อธิบายกลไกการสลายตัวของไซลานเอมิเซลลูโลสดังรูปที่ 2.8 เนื่องจากความซับซ้อนทางคณิตศาสตร์ เพื่อให้ง่ายในการสร้างแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมี ผู้วิจัยจึงให้ความสนใจเฉพาะในช่วงที่อุณหภูมิของปฏิกิริยาเคมีคือ หลังจากเริ่มให้ความร้อนกับเครื่องปฏิกรณ์ไปแล้ว 0 นาที และใช้ไซโลโอลิโกเมอร์มาคิดเป็นสารตั้งต้น นอกจากนี้ด้วยเทคนิคในการวิเคราะห์ที่ไม่สามารถตรวจวัดกรดกลูคูโรนิก เมทานอล กรดไซลาลิก และกรดไซโลนิก รวมไปถึงผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สต่างๆ ผลิตภัณฑ์เหล่านี้จึงไม่ถูกนำมาใช้ในการสร้างแบบจำลอง นอกจากนี้กรดฟอร์มิก กรดอะซิติก กรดฟอร์มิก กรดเลวูลินิก และอะราบิโนส มีปริมาณน้อยมากเมื่อเทียบกับน้ำตาลไซโลส จึงไม่นำมาคิดในแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมีเช่นเดียวกัน จากเหตุผลทั้งหมดนี้จึงได้ปรับปรุงแบบจำลองการสลายตัวของไซลานขึ้นมาใหม่ แสดงดังรูป 4.11



รูปที่ 4.38 กลไกการสลายตัวของไซลานเอมิเซลลูโลสสำหรับสร้างแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมี

ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีความจำเพาะกับปฏิกิริยาต่างๆ ที่เกิดขึ้นภายในระบบ วิธีการไฮโดรเทอร์มัลที่ทำการศึกษา 4 วิธี มีความรุนแรงของปฏิกิริยาแต่ละชนิดต่างกัน การใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนมีปฏิกิริยาที่มีความรุนแรงที่สุดคือไฮโดรไลซิส การใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์มีความรุนแรงของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่รุนแรงมากกว่าวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน เนื่องจากเกิดกรดคาร์บอนิกซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นร้อยละโดยมวลของไซโลสจากการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์จึงมีปริมาณมากกว่าจากการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน การใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนมีปฏิกิริยาออกซิเดชันที่รุนแรง การใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร้อนอัดความดัน

ภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์มีปฏิกิริยาออกซิเดชันที่รุนแรงกว่าการใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน เนื่องจากเกิดกรดเปอร์ออกซี (peroxy acid)

4.3.2 แบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมี

การนำกฎอัตรามาสร้างความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ กับเวลาต่างๆ จำเป็นที่ต้องตั้งสมมติฐานขึ้นเพื่อให้ง่ายต่อการคำนวณ สมมติฐานได้แก่

- 1.) ปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง
- 2.) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอยู่ในช่วงอุณหภูมิคงที่
- 3.) ปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาเนื้อเดียวกัน (Well mixed) และอยู่ในเฟสของเหลวทั้งหมด
- 4.) อัตราการเกิดขึ้นของมอนอเมอร์ที่เกิดจากโอลิโกเมอร์ไม่ขึ้นอยู่กับมวลโมเลกุล โครงสร้าง และองค์ประกอบของโอลิโกเมอร์

จากสมมติฐานที่ตั้งขึ้น และกฎอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี จึงสามารถสร้างสมการหาความสัมพันธ์ของความเข้มข้นและเวลาได้ดังนี้

$$\frac{dC_{XO}}{dt} = -k_1 C_{XO} \quad (1)$$

$$\frac{dC_{XYL}}{dt} = k_1 C_{XO} - k_2 C_{XYL} \quad (2)$$

$$\frac{dC_{FUR}}{dt} = k_2 C_{XYL} - k_3 C_{FUR} \quad (3)$$

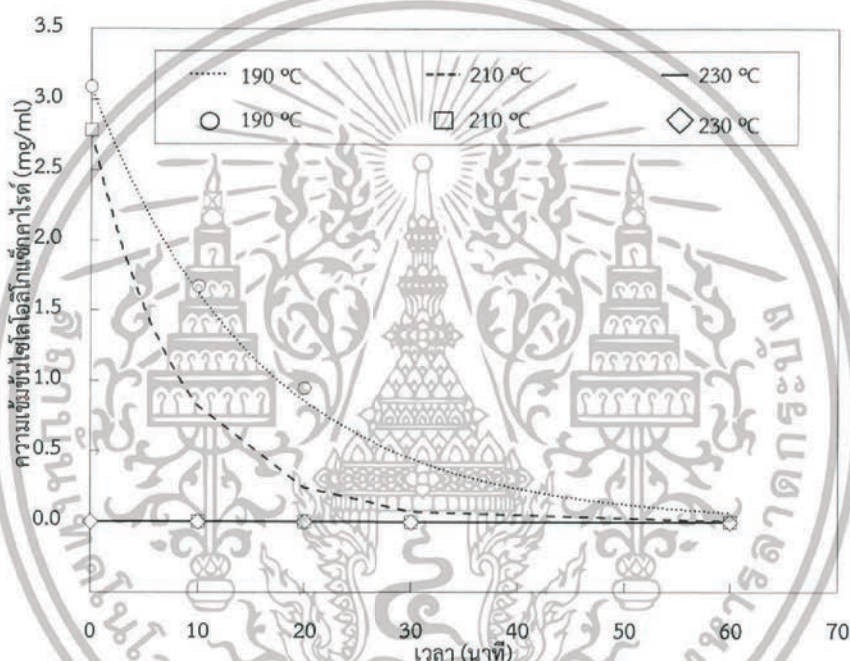
$$\frac{dC_{SUC}}{dt} = k_3 C_{FUR} \quad (4)$$

จากนั้นทำการแก้สมการโดยใช้โปรแกรม Microsoft excel โดยอาศัยนิยามทางคณิตศาสตร์ Rung-Kutta method order 4nd ทำให้ได้เส้นแนวโน้มของแบบจำลองจลนพลศาสตร์ขึ้นมา แบบจำลองที่ได้จะแสดงความแตกต่างของพฤติกรรมการกลายเป็นของเหลวของไซลันที่อุณหภูมิต่างๆ กัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

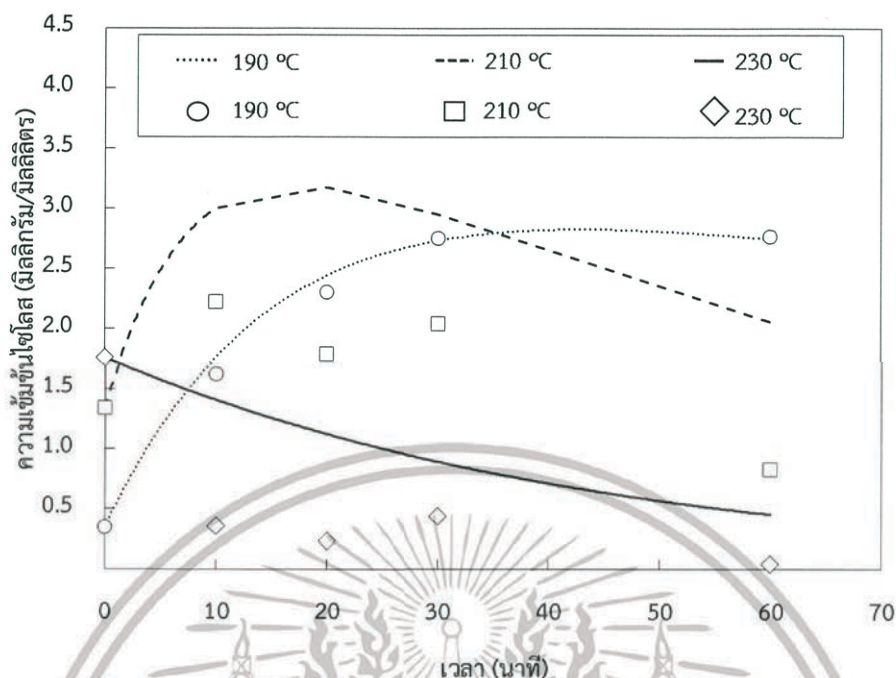
4.3.2.1 น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

จากรูปที่ 4.39 แสดงความเข้มข้นของไซโลแซ็กคาไรด์ที่ได้จากแบบจำลอง จลนพลศาสตร์ทางเคมีและจากผลการทดลอง พบว่าแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมีสามารถทำนาย ปริมาณของไซโลโอลิโกเมอร์ที่เกิดขึ้นได้ อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น ความแม่นยำของ แบบจำลองมีแนวโน้มที่มากขึ้น นอกจากนี้เวลาและอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยานานขึ้น ปริมาณของ ไซโลโอลิโกเมอร์ลดลง นอกจากนี้ที่อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส ไซโลโอลิโกเมอร์เกิดปฏิกิริยา ไฮโดรไลซิสสลายตัวกลายเป็นไซโลสจนหมด



รูปที่ 4.39 ความเข้มข้นของไซโลโอลิโกเมอร์ที่ได้จากการทดลอง (จุด) และแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมี (เส้น) ที่เวลาต่างๆ ด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

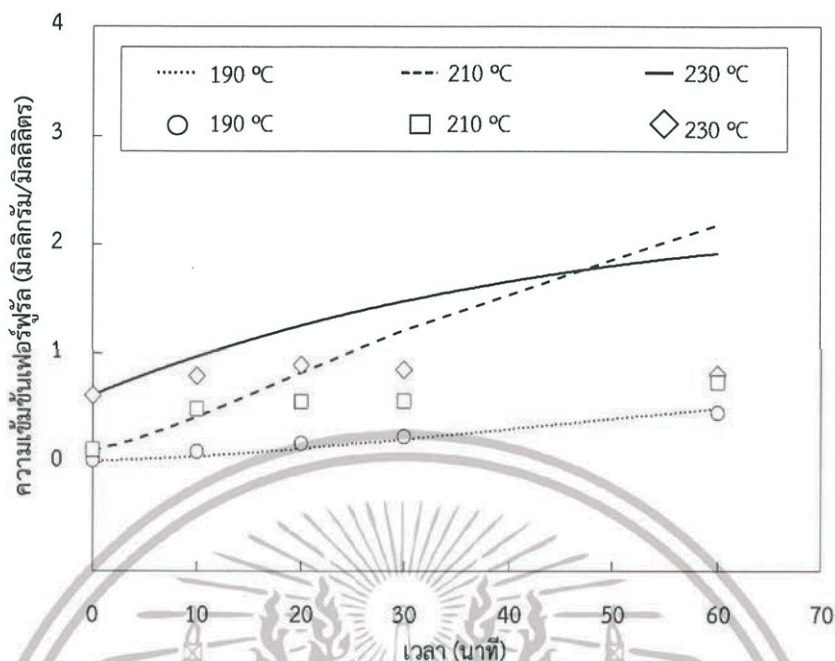
จากรูปที่ 4.39 ไซโลโอลิโกเมอร์ที่สลายตัวเกิดเป็นไซโลสเป็นหลัก เมื่อปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสมีความรุนแรงมากขึ้น ไซโลสจะเกิดปฏิกิริยากำจัดน้ำเกิดเป็นเฟอร์ฟูรัล ดังนั้นพฤติกรรมของไซโลสที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียสจึงมีการเพิ่มขึ้นจนถึงเวลา 20 นาที หลังจากนั้นจึงเริ่มลดลง การทดลองที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้ไซโลสมีปริมาณลดลงตั้งแต่ 0 นาที เนื่องจากความรุนแรงของปฏิกิริยาที่ทำให้ไซโลสเกิดการสลายตัวต่อไป แบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมีของไซโลสมีความแม่นยำที่อุณหภูมิ 190 และ 230 องศาเซลเซียส แบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมีที่อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส ยังคงมีความคลาดเคลื่อน เนื่องจากการตั้งสมมติฐานที่ไม่ได้คำนวณปริมาณกรดฟอร์มิก ทำให้ค่าที่ได้จากการทดลองมีค่าต่ำกว่าค่าที่ได้จากแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมี



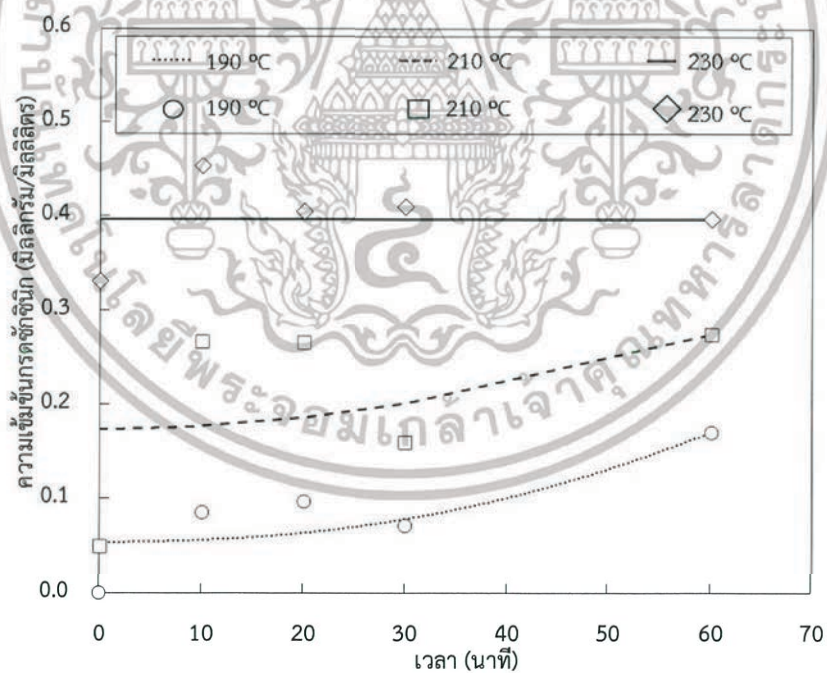
รูปที่ 4.40 ความเข้มข้นของไซโลสที่ได้จากการทดลอง (จุด) และแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมี (เส้น) ที่เวลาต่างๆ ด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

ไซโลสที่เกิดปฏิกิริยากำจัดน้ำเกิดเป็นเฟอร์ฟูรัล จากรูปที่ 4.41 พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น ปริมาณของเฟอร์ฟูรัลเพิ่มขึ้นด้วย แต่ที่อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส เฟอร์ฟูรัลมีแนวโน้มที่ลดลงเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้น เนื่องจากเฟอร์ฟูรัลจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสสลายตัวเป็นกรดเลวูลินิก จากนั้นกรดเลวูลินิกที่เกิดขึ้นเกิดปฏิกิริยากลายเป็นกรดซัคซินิกอย่างรวดเร็ว ความคลาดเคลื่อนของแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมีของน้ำตาลไซโลสที่ 210 องศาเซลเซียส ส่งผลให้แบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมีของเฟอร์ฟูรัลที่ 210 องศาเซลเซียส มีความคลาดเคลื่อนตามไปด้วย อย่างไรก็ตามแบบจำลองที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ยังคงมีความแม่นยำสามารถทำนายปริมาณของเฟอร์ฟูรัลที่เกิดขึ้นได้

กรดซัคซินิกเกิดจากกรดเลวูลินิกที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เมื่ออุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น ปริมาณของกรดอะซิดิกก็เพิ่มขึ้นด้วย ในขณะเดียวกัน การเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยา กรดซัคซินิกมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน แบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมีของกรดซัคซินิก (รูปที่ 4.42) สามารถทำนายปริมาณกรดซัคซินิกที่จะเกิดขึ้นได้



รูปที่ 4.41 ความเข้มข้นของเฟอร์ฟูรัลที่ได้จากการทดลอง (จุด) และแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมี (เส้น) ที่เวลาต่างๆ ด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน



รูปที่ 4.42 ความเข้มข้นของกรดซัคซินิกที่ได้จากการทดลอง (จุด) และแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมี (เส้น) ที่เวลาต่างๆ ด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

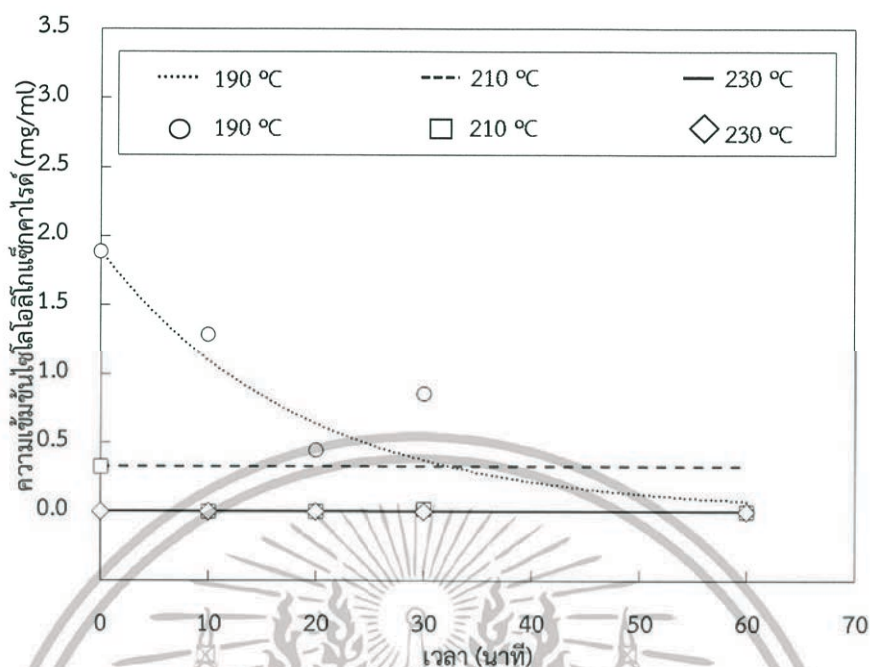
จากผลการทดลอง เมื่อคำนวณหาค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีพบว่าค่า k_1 ที่อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส มีค่าต่ำเนื่องจากภาวะที่ทำการทดลองเป็นภาวะที่น้ำตาลไซโลสสลายตัวไปแล้วในปริมาณที่มาก ทำให้ไม่สามารถคำนวณหาค่าพลังงานกระตุ้นได้ ในส่วนของค่า k_3 เป็นค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เฟอร์ฟูรัลกลายเป็นกรดซัคซินิก พบว่าค่าคงที่ที่ได้ที่อุณหภูมิสูงขึ้นกลับมีค่าลดลง ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ไซโลสกลายเป็นเฟอร์ฟูรัล (k_2) มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 4.1 ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีจากวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	190	210	230
ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี (นาที ⁻¹)			
k_1	1.217	4.202	0.404
k_2	0.113	0.211	0.634
k_3	0.033	0.0329	0.002

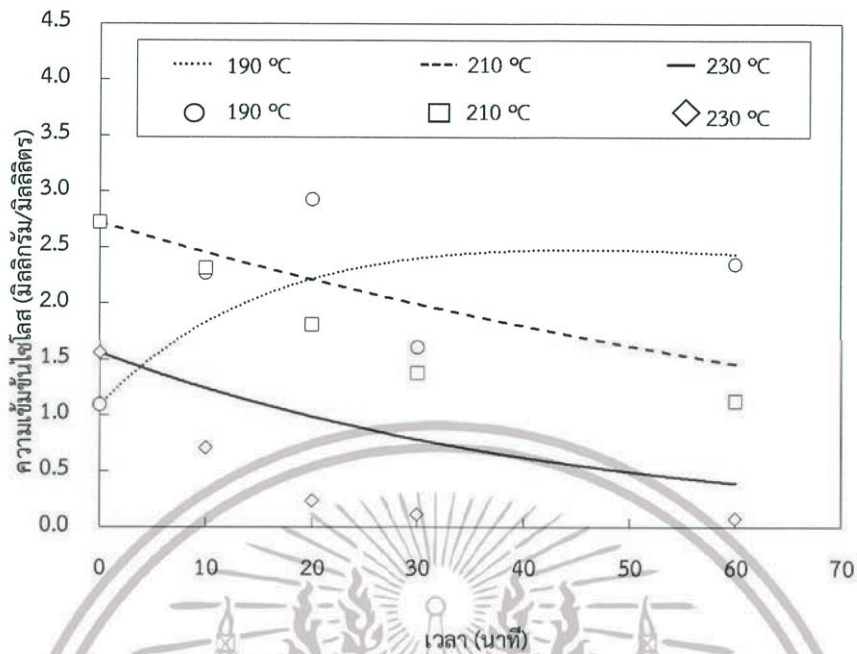
4.3.2.2 น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์

วิธีการนี้เป็นจะทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่รุนแรง เนื่องจากในระบบเกิดกรดคาร์บอนิกซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้เกิดกรดอินทรีย์ปริมาณมากกว่าการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน จากแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมีของไซโลโอลิเมอร์ (รูปที่ 4.43) พบว่าที่อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส ไซโลโอลิโกลิเมอร์ไม่เหลืออยู่เลย เนื่องจากการที่ไซโลโอลิโกลิเมอร์สลายตัวกลายเป็นสารอื่นๆ อย่างรวดเร็วก่อนเข้าสู่ภาวะที่อุณหภูมิคงที่



รูปที่ 4.43 ความเข้มข้นของไซโลโอลิโกเมอร์ที่ได้จากการทดลอง (จุด) และแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมี (เส้น) ที่เวลาต่างๆ ด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์

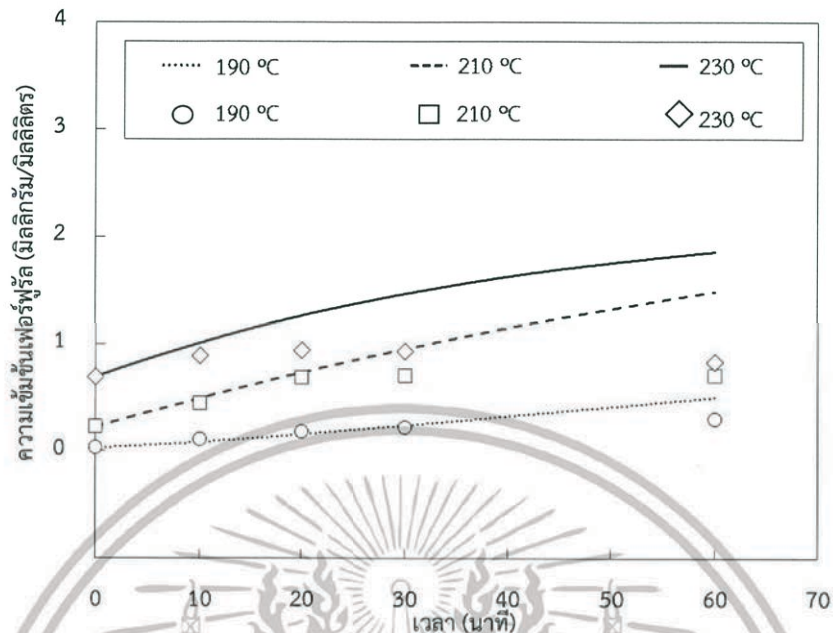
จากแบบจำลองจลนพลศาสตร์ของไซโลส (รูปที่ 4.44) พบว่าที่อุณหภูมิ 210 และ 230 องศาเซลเซียส เมื่อเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยา ปริมาณของไซโลสจะลดลง ซึ่งตรงกันข้ามกับที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ที่เมื่อเพิ่มเวลา ปริมาณของไซโลสยังคงเพิ่มขึ้น เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงจะส่งผลให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้ามากขึ้น ไซโลสจะถูกดึงน้ำออกจากโครงสร้างเกิดเป็นเฟอร์ฟูรัล ซึ่งสอดคล้องกับแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมีของเฟอร์ฟูรัล (รูปที่ 4.45) ที่มีอัตราเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิและเวลาเพิ่มขึ้น



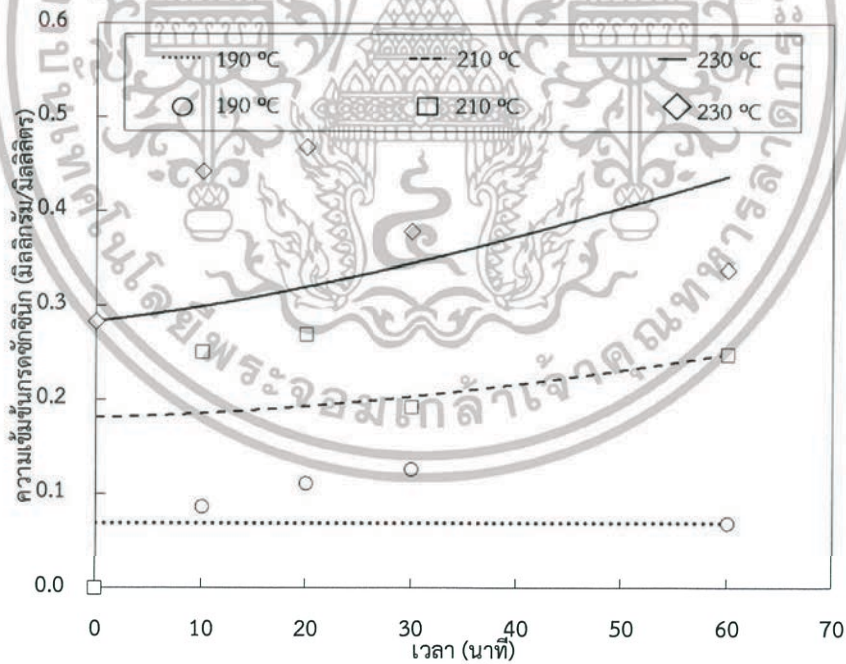
รูปที่ 4.44 ความเข้มข้นของไซโลสที่ได้จากการทดลอง (จุด) และแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมี (เส้น) ที่เวลาต่างๆ ด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์

จากรูปที่ 4.45 พบว่าเฟอร์ฟูรัลมีปริมาณเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิและเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น แบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมีที่สร้างขึ้นมีความคลาดเคลื่อนเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น โดยแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมีทำนายปริมาณเฟอร์ฟูรัลเกินจากผลการทดลอง เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ทำให้ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสมีความรุนแรงขึ้น ไซโลสสามารถสลายตัวกลายเป็นกรดฟอร์มิก ซึ่งทำให้ปริมาณเฟอร์ฟูรัลเกิดน้อยลง

จากรูปที่ 4.46 กรดซัคซินิกจะมีปริมาณมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิและเวลาในการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น ความแม่นยำของแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมีสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น แบบจำลองจึงมีความแม่นยำในภาวะที่อุณหภูมิสูง ปริมาณของกรดซัคซินิกที่ภาวะอุณหภูมิต่ำมีน้อยมาก แบบจำลองอาจมีความคลาดเคลื่อนที่เกิดจากการตรวจวัดปริมาณกรดซัคซินิกได้



รูปที่ 4.45 ความเข้มข้นของเฟอร์ฟูรัลที่ได้จากการทดลอง (จุด) และแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมี (เส้น) ที่เวลาต่างๆ ด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์



รูปที่ 4.46 ความเข้มข้นของกรดซัคซินิกที่ได้จากการทดลอง (จุด) และแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมี (เส้น) ที่เวลาต่างๆ ด้วยวิธีการใช้น้ำร้อนร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อนำข้อมูลที่ได้อ้อมาคำนวณหาค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาพบว่าค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาที่ไซโลโอลิโกเมอร์สลายตัวเป็นไซโลส (k_1) ที่อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส มีค่าเท่ากับ 0 เนื่องจากไซโลโอลิโกเมอร์ที่ภาชนะนี้สลายตัวเป็นไซโลสอย่างรวดเร็ว นอกจากนี้ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ทำเฟอร์ฟูรัลเปลี่ยนเป็นกรดซัคซินิกที่อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส มีค่าน้อยมาก เนื่องจากกรดซัคซินิกอาจเกิดการสลายตัวกลายเป็นผลิตภัณฑ์ที่อยู่ในรูปแก๊ส ทำให้ปริมาณที่วัดได้น้อยลงกว่าปริมาณกรดซัคซินิกที่เคยเกิดขึ้นจริงได้

ตารางที่ 4.2 ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีจากวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	190	210	230
ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี (นาที ⁻¹)			
k_1	0.469	0	0.404
k_2	0.035	0.100	0.266
k_3	0.011	0.037	0.009

4.3.2.3 สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

การใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่รุนแรงขึ้นภายในระบบ จากแบบจำลองของไซโลโอลิโกเมอร์ (รูปที่ 4.47) ที่อุณหภูมิ 210 และ 230 องศาเซลเซียส ไม่มีไซโลโอลิโกเมอร์เหลืออยู่แล้ว แต่ที่อุณหภูมิต่ำ 190 องศาเซลเซียส ไซโลโอลิโกเมอร์ยังหลงเหลืออยู่และลดลงอย่างรวดเร็วใน 10 นาทีแรก เมื่อเปรียบเทียบพฤติกรรมของไซโลแซ็กคาไรด์ที่ได้จากวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนหรือคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส ยังมีไซโลโอลิโกเมอร์เหลืออยู่ เห็นได้ว่าการเติมสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ทำให้ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและออกซิเดชันรุนแรงขึ้น

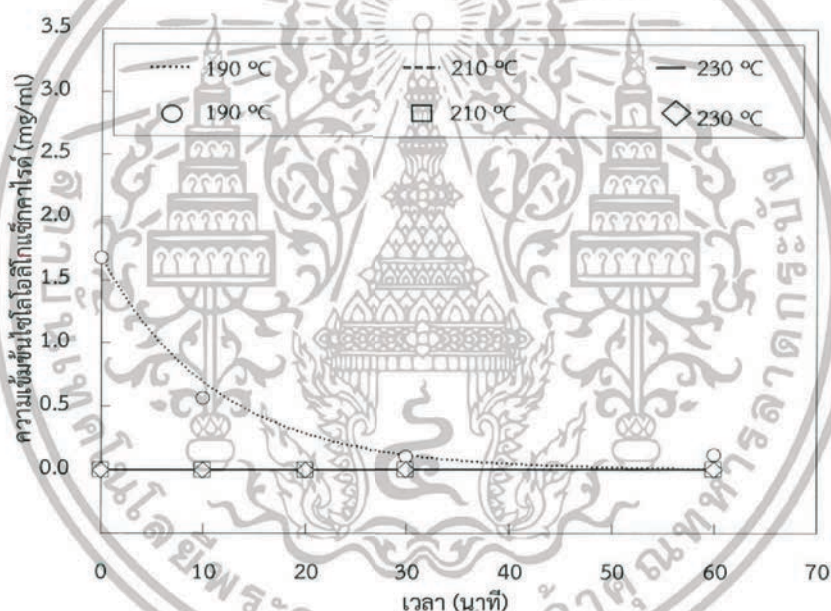
จากแบบจำลองจลนพลศาสตร์ของไซโลส (รูปที่ 4.48) พบว่า ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ไซโลสมีปริมาณเพิ่มขึ้นจนถึงเวลาประมาณ 10 นาที และเริ่มลดลงอย่างช้าๆ แต่ที่อุณหภูมิ 210 และ 230 องศาเซลเซียส ไซโลสที่เกิดขึ้นเริ่มลดลงตั้งแต่หรือก่อน 0 นาที ซึ่งสอดคล้องกับแบบจำลองของเฟอร์ฟูรัล ที่อุณหภูมิสูงขึ้นอัตราการเพิ่มขึ้นของเฟอร์ฟูรัล (รูปที่ 4.49) เพิ่มขึ้นแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมีของไซโลสสามารถทำนายปริมาณของไซโลสได้คลาดเคลื่อนมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เนื่องจากไซโลสสามารถสลายตัวกลายเป็นกรดฟอร์มิกเพิ่มเติม ซึ่งไม่ได้นำมาคิด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

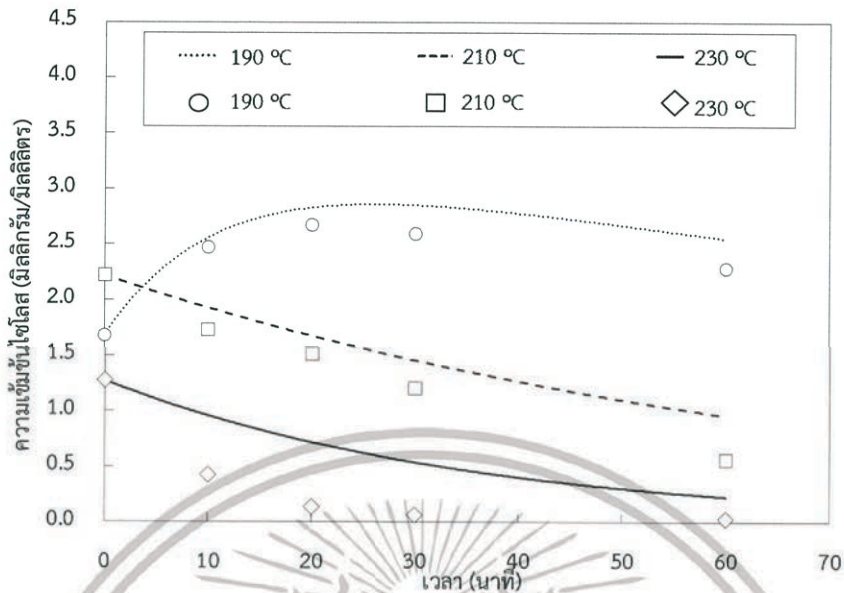
รวมกับแบบจำลองในการศึกษาครั้งนี้ ทำให้แบบจำลองทำนายปริมาณของไซโลสมากกว่าผลการทดลอง

เพอร์ฟูรัลเกิดจากไซโลสที่เกิดปฏิกิริยากำจัดน้ำ เมื่ออุณหภูมิและเวลาในการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น เพอร์ฟูรัลจะมีปริมาณเพิ่มขึ้นด้วย แบบจำลองจลนพลศาสตร์ของเพอร์ฟูรัลมีความแม่นยำลดลงเมื่ออุณหภูมิและเวลาเพิ่มขึ้น เนื่องจากอาจเกิดจากกรดฟอรัลิกซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสน้ำตาลไซโลสที่มีปริมาณมากขึ้น ทำให้แบบจำลองทำนายปริมาณมากเกินไปผลการทดลอง

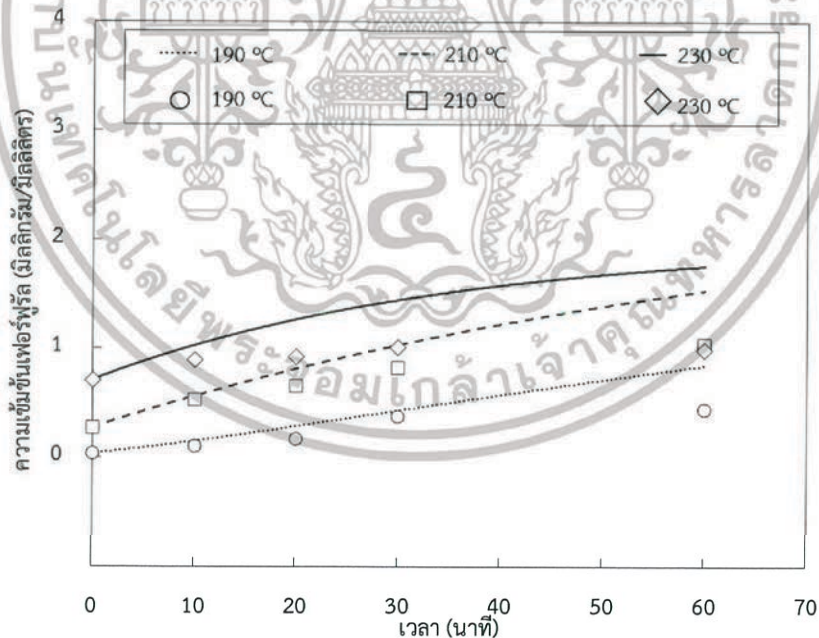
แบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมีของกรดซัคซินิก (รูปที่ 4.50) พบว่าอุณหภูมิที่สูงขึ้นจะส่งผลให้กรดซัคซินิกมีปริมาณมากขึ้น แต่อัตราการเพิ่มขึ้นของกรดซัคซินิกลดลง แบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมีของกรดซัคซินิกมีความแม่นยำที่อุณหภูมิต่ำๆ เนื่องจากเป็นภาวะที่กรดซัคซินิกยังไม่มีการสลายตัวกลายเป็นผลิตภัณฑ์แก๊สอื่นๆ ที่ไม่สามารถวิเคราะห์ได้



รูปที่ 4.47 ความเข้มข้นของไซโลโอลิโกเมอร์ที่ได้จากการทดลอง (จุด) และแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมี (เส้น) ที่เวลาต่างๆ ด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

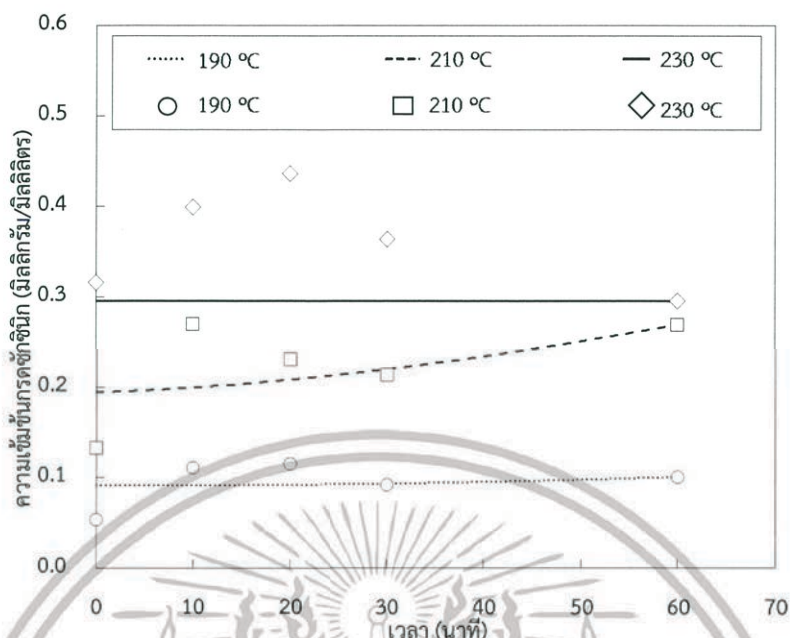


รูปที่ 4.48 ความเข้มข้นของไอโอดีนที่ได้จากการทดลอง (จุด) และแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมี (เส้น) ที่เวลาต่างๆ ด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน



รูปที่ 4.49 ความเข้มข้นของเพอร์ฟูลที่่ได้จากทดลอง (จุด) และแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมี (เส้น) ที่เวลาต่างๆ ด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.50 ความเข้มข้นของกรดซัคซินิกที่ได้จากการทดลอง (จุด) และแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมี (เส้น) ที่เวลาต่างๆ ด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

จากการคำนวณค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่ไซโลโอลิโกเมอร์สลายตัวเป็นน้ำตาลไซโลส (k_1) พบว่าที่ภาวะ 210 และ 230 องศาเซลเซียส ค่าคงที่ที่ได้มีค่าน้อยเมื่อเทียบกับค่าที่ภาวะ 190 องศาเซลเซียส เนื่องจากที่ภาวะนี้ไซโลโอลิโกเมอร์สลายตัวเป็นน้ำตาลไซโลสก่อนเข้าสู่ภาวะอุณหภูมิคงที่ ทำให้ไซโลโอลิโกเมอร์ที่เหลืออยู่เพื่อใช้ในการเริ่มการคำนวณมีค่าน้อยกว่าที่ควรจะเป็น ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ไซโลสกลายเป็นเฟอร์ฟูรัล (k_2) มีค่าเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ซึ่งสามารถนำไปคำนวณหาค่าพลังงานกระตุ้นได้

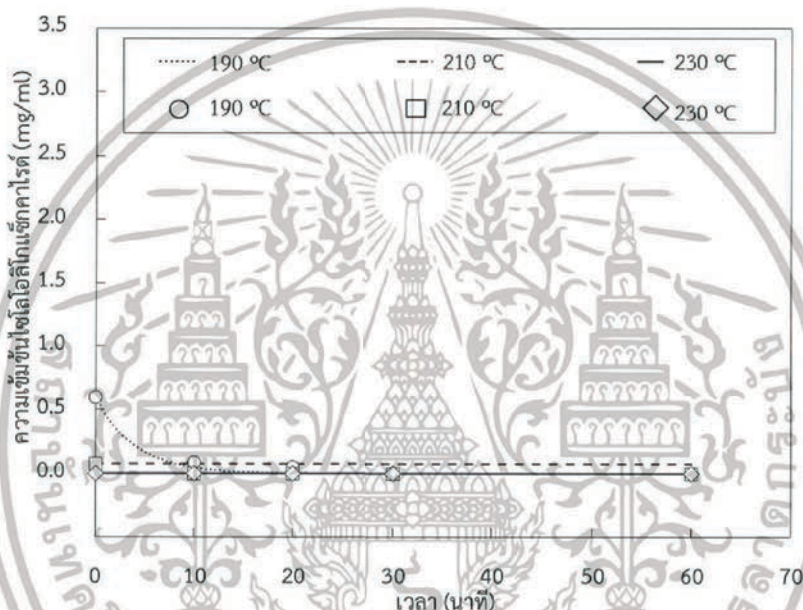
ตารางที่ 4.3 ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีจากวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	190	210	230
ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี (นาที ⁻¹)			
k_1	1.609	0.124	0.404
k_2	0.051	0.135	0.421
k_3	0.013	0.019	0.000

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.2.4 สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดัน ภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์

สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร้อนอัดความดันเมื่ออยู่ภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์จะเกิดกรดเปอร์ออกซิกซ์ ซึ่งทำให้เกิดภาวะออกซิเดชันที่รุนแรงมากกว่าการใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ด้วยเหตุนี้จึงทำให้ไซโลโอลิโกเมอร์สลายตัวกลายเป็นไซโลสได้อย่างรวดเร็ว (รูปที่ 4.51) ที่อุณหภูมิ 210 และ 230 องศาเซลเซียส ไซโลโอลิโกเมอร์สลายตัวจนเหลืออยู่ปริมาณน้อยมาก



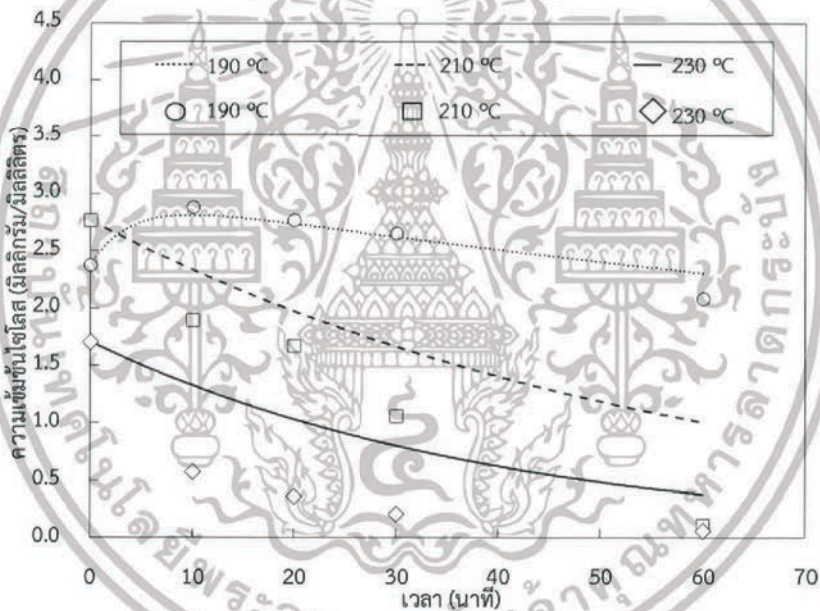
รูปที่ 4.51 ความเข้มข้นของไซโลโอลิโกเมอร์ที่ได้จากการทดลอง (จุด) และแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมี (เส้น) ที่เวลาต่างๆ ด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์

จากแบบจำลองจลนพลศาสตร์ของไซโลส (รูปที่ 4.52) ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ไซโลสยังคงเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วง 35 นาทีแรก หลังจากนั้นจึงค่อยๆ ลดลง แต่ในช่วงอุณหภูมิที่สูงขึ้นคือ 210 และ 230 องศาเซลเซียส ที่ลดลงเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นตั้งแต่เข้าสู่ช่วงอุณหภูมิตั้งที่ ไซโลสที่ลดลงเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาดังน้ำออกและกลายเป็นเพอร์ฟูรัล จากแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมีสามารถทำนายได้ว่าไซโลสจะสลายตัวจนหมดที่อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส เวลาประมาณ 55 นาที ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลอง

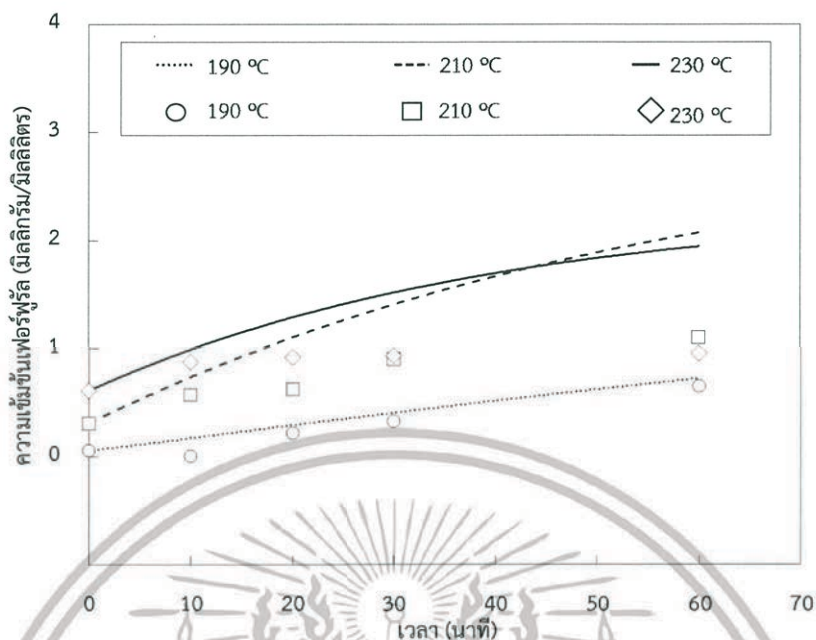
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.53 ที่อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส เฟอ์ฟูร์ลจะเพิ่มขึ้นถึงเวลาประมาณ 30 นาที หลังจากนั้นจะเริ่มลดลงเนื่องจากความรุนแรงของปฏิกิริยาที่ทำให้เฟอ์ฟูร์ลกลายสลายตัวเป็นกรดเลวูลินิก ซึ่งทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกลายเป็นกรดซัคซินิกอย่างรวดเร็ว แบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมีของเฟอ์ฟูร์ลมีความแม่นยำเมื่ออยู่ในภาวะอุณหภูมิต่ำ ความคลาดเคลื่อนของแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมีที่ภาวะอุณหภูมิสูงเกิดจากความรุนแรงของปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ทำให้เฟอ์ฟูร์ลสลายตัวเป็นกรดอินทรีย์อื่นๆ ที่ไม่สามารถวิเคราะห์ได้อย่างรวดเร็ว

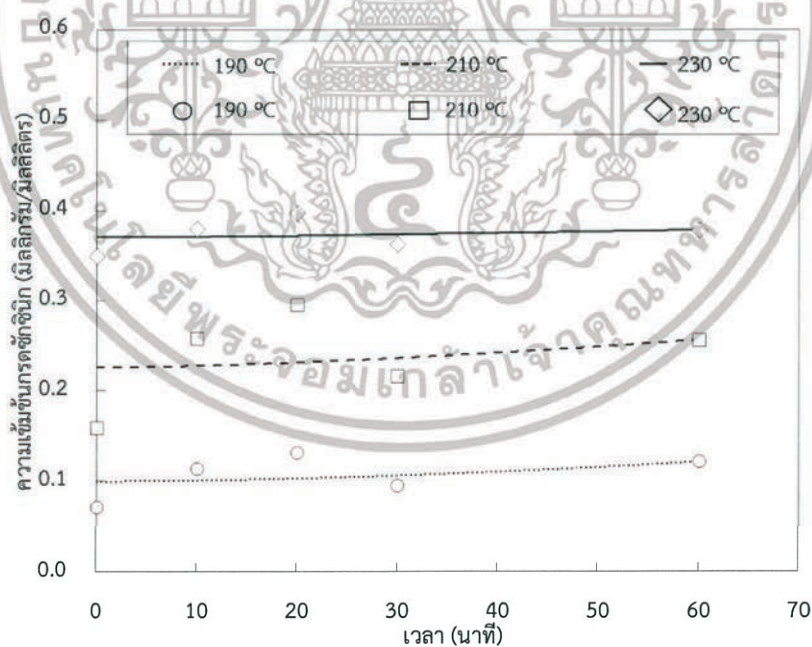
แบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมีของซัคซินิกดังรูปที่ 4.54 ที่มีปริมาณมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิและเวลาเพิ่มขึ้น กรดซัคซินิกเกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของเฟอ์ฟูร์ล ซึ่งจะกลายเป็นกรดเลวูลินิก กรดเลวูลินิกที่เกิดขึ้นจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสอย่างรวดเร็วกลายเป็นกรดซัคซินิก ด้วยวิธีการนี้เป็นวิธีการออกซิเดชันที่มีความรุนแรงที่สุด ซึ่งอาจส่งผลให้ซัคซินิกที่เกิดขึ้นมีปริมาณมาก



รูปที่ 4.52 ความเข้มข้นของไซโลสที่ได้จากการทดลอง (จุด) และแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมี (เส้น) ที่เวลาต่างๆ ด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์



รูปที่ 4.53 ความเข้มข้นของเฟอร์ฟูรัลได้จากการทดลอง (จุด) และแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมี (เส้น) ที่เวลาต่างๆ ด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมีมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์



รูปที่ 4.54 ความเข้มข้นของกรดซัคซินิกที่ได้จากการทดลอง (จุด) และแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมี (เส้น) ที่เวลาต่างๆ ด้วยวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมีมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่ไซโลโอลิโกเมอร์ (k_1) ที่ภาวะ 210 และ 230 องศาเซลเซียส มีค่าน้อยเมื่อเทียบกับค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ภาวะ 190 องศาเซลเซียส เนื่องจากที่ภาวะนี้ไซโลโอลิโกเมอร์สลายตัวเป็นน้ำตาลไซโลสก่อนเข้าสู่ภาวะอุณหภูมิคงที่ ทำให้ไซโลโอลิโกเมอร์ที่เหลืออยู่เพื่อใช้ในการเริ่มการคำนวณมีค่าน้อยกว่าที่ควรจะเป็น นอกจากนี้ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ทำเฟอร์ฟูรัลเปลี่ยนเป็นกรดซัคซินิกมีค่าน้อยลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เนื่องจากกรดซัคซินิกที่เกิดขึ้น ถูกสลายตัวกลายเป็นผลิตภัณฑ์อื่นๆ ที่อยู่ในสถานะแก๊ส

ตารางที่ 4.4 ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีจากวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	190	210	230
ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี (นาที ⁻¹)			
k_1	5.797	0.001	0.404
k_2	0.040	0.182	0.677
k_3	0.020	0.011	0.004

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

จากการศึกษาพฤติกรรมการกลายเป็นผลึกภัณฑ์ของเหลวของโซลานฮีเมลลูโลสที่สกัดแยกจากซังข้าวโพดด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลที่แตกต่างกัน 4 วิธี ที่อุณหภูมิ 150 ถึง 250 องศาเซลเซียส เวลา 0 ถึง 60 นาที พบว่าผลึกภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ได้แก่ โซโลโอลิโกเมอร์ และโซโลส จากโซหลักของโซลาน และอะราบินอส และกรดอะซิดิก ที่มาจากองค์ประกอบที่เป็นโซกิ่งของโซลาน สารประกอบที่ได้จากการสลายตัวของโซโลส ได้แก่ เพอร์ฟูรัล กรดฟอร์มิก กรดเลวูลินิก และกรดซัคซินิก นอกจากนี้ยังตรวจพบกลูโคสที่เกิดจากการสลายตัวของเซลลูโลสที่หลงเหลืออยู่ในโครงสร้างของโซลาน และ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟูรัลที่เกิดจากการกำจัดน้ำออกจากโมเลกุลของกลูโคส สำหรับวิธีการใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ ภาวะที่ทำให้ผลได้น้ำตาลโซโลสสูงที่สุด คือ 190 องศาเซลเซียส 60 นาที มีปริมาณเท่ากับร้อยละ 53.7 และ 60.8 โดยมวล ตามลำดับ และสำหรับวิธีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 โดยมวล ร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ คือ 210 องศาเซลเซียส 0 นาที ผลได้น้ำตาลโซโลสสูงที่สุดเท่ากับร้อยละ 59.1 และ 59.9 โดยมวล ตามลำดับ การใช้น้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์ทำให้โซโลโอลิโกเมอร์สลายตัวได้มากกว่าการอัดความดันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ในขณะที่การเติมไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์และการอัดสารละลายไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ส่งผลให้ความรุนแรงมากขึ้นตามลำดับ

จากแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมีของการกลายเป็นผลึกภัณฑ์ของเหลวของโซลานโดยพิจารณาการสลายตัวตามลำดับดังนี้ โซโลโอลิโกเมอร์ \rightarrow โซโลส \rightarrow เพอร์ฟูรัล \rightarrow กรดซัคซินิก ที่อุณหภูมิ 190, 210 และ 230 องศาเซลเซียส พบว่าแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมีของโซโลโอลิโกเมอร์ที่สลายตัวเป็นโซโลส มีความแม่นยำที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ความคลาดเคลื่อนของแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมีที่อุณหภูมิ 210 และ 230 องศาเซลเซียส เกิดจากโซโลโอลิโกเมอร์ที่สลายตัวมากกว่าร้อยละ 90 ในช่วงเวลาให้ความร้อนก่อนเข้าสู่ช่วงอุณหภูมิคงที่ ทำให้ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาของโซโลโอลิโกเมอร์ที่สลายตัวเป็นโซโลสที่คำนวณได้มีค่าต่ำและไม่สามารถคำนวณพลังงานกระตุ้นได้ แบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมีปฏิกิริยากำจัดน้ำของโซโลสที่เกิดเป็นเพอร์ฟูรัล มีความแม่นยำที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส เช่นเดียวกัน เมื่อพิจารณาปฏิกิริยาในขั้นตอนถัดไป คือ เพอร์ฟูรัลเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเปลี่ยนเป็นกรดซัคซินิก พบว่าปริมาณของกรดซัคซินิกเปลี่ยนแปลงน้อยมากเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น ดังนั้นค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่คำนวณได้จึงมีค่าน้อยมากและไม่สามารถคำนวณหาพลังงานกระตุ้นได้ ในการศึกษาในช่วงอุณหภูมิที่ทำการทดลองมีค่าสูงเกินไปและไม่เหมาะสมสำหรับการศึกษาจลนพลศาสตร์ทางเคมี เพราะโซโลโอลิโกเมอร์สลายตัวหมดก่อนที่เริ่มเข้าสู่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ช่วงเวลาที่ยุณหภูมิคงที่ ส่งผลให้ไม่สามารถประเมินพลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยาในขั้นตอนต่างๆ ได้สำหรับทุกวิธีการไฮโดรเทอร์มัล

ข้อเสนอแนะ

1. การทำการทดลองเพื่อนำข้อมูลมาสร้างแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมีของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากโซลานควรทำให้เครื่องปฏิกรณ์แบบกะเข้าสู่ภาวะอุณหภูมิคงที่ให้รวดเร็วที่สุด เพื่อลดการสลายตัวของโซลานในช่วงให้ความร้อนซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิไม่คงที่ การนิยามเวลาในการศึกษาจลพลศาสตร์ทางเคมีเริ่มต้นตั้งแต่จุดของเวลาที่อุณหภูมิคงที่แล้วเท่านั้น
2. จากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่าการศึกษาจลพลศาสตร์ทางเคมีของการกลายเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวของโซลาน อุณหภูมิที่ใช้ทำการทดลองอยู่ในช่วง 150-190 องศาเซลเซียส ดังนั้นควรทดลองศึกษาในช่วงอุณหภูมิดังกล่าว เพื่อให้ไฮไลโอลิโกเมอร์มีปริมาณเหลืออยู่เพียงพอ และใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับการเกิดเป็นผลิตภัณฑ์อื่นๆ ในขั้นตอนปฏิกิริยาถัดไป ซึ่งคาดว่าจะสามารถสร้างแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางเคมีและคำนวณค่าคงที่ของอัตรา การเกิดปฏิกิริยาเคมีได้อย่างถูกต้องและแม่นยำมากขึ้น
3. ตัวอย่างที่ได้จากการทดลองควรวิเคราะห์ปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลวที่เกิดขึ้นทั้งหมดโดยทันทีเพื่อลดความคลาดเคลื่อนในการคำนวณผลได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งกรดอินทรีย์ที่สามารถสลายตัวได้อย่างรวดเร็วหากไม่จัดเก็บที่อุณหภูมิต่ำอย่างเพียงพอ (4 องศาเซลเซียส)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บรรณานุกรม

- กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน. 2558. แผนพัฒนาพลังงานทดแทนและพลังงานทางเลือก พ.ศ. 2558-2579 (Alternative Energy Development Plant: AEDP2015). แหล่งที่มา: http://www.dede.go.th/download/files/AEDP2015_Final_version.pdf (สืบค้นวันที่: 22 พฤศจิกายน 2561)
- ชัยธัช จัตตะมละกุล. 2017. การไฮโดรไลซิสซังอ้อยด้วยน้ำร้อนอัดความดัน น้ำอัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์อัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- รวีภาส ฉิมพลี. 2017. การศึกษาเชิงเปรียบเทียบพฤติกรรมการกลายเป็นพฤติกรรมของของเหลวด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่ต่างกัน, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- อรทัย วงษาเวียง, มาลีวรรณ อุนพิพัฒน์, ชลธิชา เจริญเนตร และเอกราชัญย์ ไชยชนะ. 2559. ไพโรไลซิสของวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรในท้องถิ่นจังหวัดนครปฐม. วารสารสหวิทยาการ. ปีที่ 11, 46-53
- Akanksha, K., Prasad A., Sukumaran, R. K., Nampoothiri M., Pandey, A., SS, R., Binod, P. 2014. Dilute acid pretreatment and enzymatic hydrolysis of sorghum biomass for sugar recovery-A statistical approach. 52, 1082-1089.
- Anwar, Z., Gulfranz M., Irshad M. 2014. Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review, Journal of Radiation Research and Applied Sciences. 7, 163-173
- Chen, Y, Stevens A. M., Zhu, Y., Holmes, J., Xu, H. 2013. Understanding of alkaline pretreatment parameters for corn stover enzymatic saccharification, Biotechnology for Biofuels. 6-8.
- Cheng, Y. S., Zheng, Y., Yu, C. W., Dooley, T. M., Jenkins, B. M., & VanderGheynst, J. S. 2010. Evaluation of high solids alkaline pretreatment of rice straw. Applied Biochemistry and Biotechnology. 162, 1768-1784.
- Clark, T.A., and Mackie, K.L. 1987. Steam explosion of the soft-wood Pinus radiata with sulphur dioxide addition. Process optimization. Journal of Wood Chemistry and Technology. 7, 373-403

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- Gurbuz, E. I., Wettstein, S. G., and Dumesic, J. A. 2012. Conversion of hemicellulose to furfural and levulinic acid using biphasic reactors with alkylphenol solvents. *ChemSusChem*. 5, 383 – 387
- Ibrahim, M. M., El-Zawawy, W. K., Abdel-Fattah, Y. R., Soliman, N. A., & Agblevor, F. A. 2011. Comparison of alkaline pulping with steam explosion for glucose production from rice straw, *Carbohydrate Polymers*. 83, 720-726.
- Joffres, B., Laurenti, D., Charon, N., Daudin, A., Quignard, A., Geanlet, C. 2013. Thermochemical conversion of lignin for fuels and chemicals: A review, *Oil & Gas Science and Technology*. 68, 753-763
- Kang, Y., Bansal, P., Realff, M.J., Bommarius, A.S. 2013. SO₂-catalyzed steam explosion: the effects of different severity on digestibility, accessibility, and crystallinity of lignocellulosic biomass. *Biotechnol. Prog.* <http://dx.doi.org/10.1002/btpr.1751>.
- Kim, J.S., Lee, Y.Y., Kim, T.H. 2016. A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*. 199, 42-48
- Kumar, P., Barrett, D. M., Delwiche, M. J., Stroeve, P. 2009. Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production. *I&EC research*. 48 (8), pp 3713–3729
- Mishima, D., Tateda, M., Ike, M. and Fujita, M. 2006. Comparative study on chemical pretreatments to accelerate enzymatic hydrolysis of aquatic macrophyte biomass used in water purification processes. *Bioresource Technology*. 97, 2166-2172
- Miyazawa, T. and Funazukuri, T. 2005. Polysaccharide hydrolysis accelerated by adding carbon dioxide under hydrothermal conditions. *Biotechnology Progress*. 21, 1782-1785
- Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y., Holtzapple, M. and Ladisch, M. 2005. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*. 96, 673-686
- Nabarlatz, D., Farriol, X., Montane, D. 2004. Kinetic modelling of the autohydrolysis of lignocellulosic biomass for the production of hemicellulose-derived oligosaccharides. 43, 4124-4131

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- Ogbonna, J.C., Mashima, H. and Tanaka, H. 2001. Scale up of fuel ethanol production from sugar beet juice using loofa sponge immobilized bioreactor. *Bioresources Technology*. 76, 1-8
- Phaiboonsilpa, N. Mai O., Yamauchi K., Rabemanolontsoa H. and Saka S. 2013. Two-step hydrolysis of rice (*Oryza sativa*) husk as treated by semi-flow hot-compressed water. *Industrial Crops and Products*. 49, 484-491
- Phaiboonsilpa, N., Tamunaida, P. and Saka S. 2011. Two step hydrolysis of nipa frond (*Nypa fruticans*) as treated by semi-flow hot-compressed water. *Journal of Agricultural Food Chemistry*. 65, 659-666
- Sills, D. L., & Gossett, J. M. 2011. Assessment of commercial hemicellulases for saccharification of alkaline pretreated perennial biomass. *Bioresource Technology*. 102, 1389-1398.
- Sluiter, J.B., Ruiz, R.O., Scarlata, C.J., Sluiter, A.D. and Templeton, D.W. 2010. Composition analysis of lignocellulosic feedstocks. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 58, 9043-9053
- Toscan, A., Morais, A. R. C., Paizao, S. M., Alves, L., Andreus, J., Camassola, M., Dillon, A. J. P., Lukasiak, R. M. 2017. High-pressure carbon dioxide /water pre-treatment of sugarcane bagasse and elephant grass: Assessment of the effect of biomass composition on process efficiency, *Bioresource Technology*. 224, 639-647
- Van Walsum, G. P. 2001. Severity function describing the hydrolysis of xylan using carbonic acid. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 91-93, 317-329
- Van Walsum, G. P. and Shi, H. 2004. Carbonic acid enhancement of hydrolysis in aqueous pretreatment of corn stover. *Biomass and Bioenergy*. 93, 217-266
- Yu, Y., Lou, X., Wu, H. 2008. Some Recent Advances in hydrolysis of biomass in hot-compressed water and its comparisons with other hydrolysis methods, *Energy & Fuels*. 22, 46-60
- Zhu, J., Wan, C., & Li, Y. 2010. Enhanced solid-state anaerobic digestion of corn stover by alkaline pretreatment. *Bioresource Technology*. 101, 7523-7528.
- Zhuang, X., Yuan, Z., Ma, L., Wu, C., Xu M., Xu, J., Zhu, S., Qi, W. 2009. Kinetic study of hydrolysis of xylan and agricultural wastes with hot liquid water. *Biotechnology advances*. 27, 578-582.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

การคำนวณ

1. คำนวณปริมาณไซลานปราศจากความชื้น

$$\text{มวลไซลานปราศจากความชื้น} = \text{มวลไซลาน} \times (1-0.0016)$$

2. คำนวณปริมาณผลได้และผลได้คืนของผลิตภัณฑ์ของเหลวจากไซลาน

$$\text{ร้อยละผลได้โดยมวลของน้ำตาลรีตีวซ์} = \frac{\text{ปริมาณน้ำตาลรีตีวซ์ที่วิเคราะห์ (g)}}{\text{ปริมาณของไซลานปราศจากความชื้น (g)}} \times 100$$

$$\text{ร้อยละผลได้โดยมวลของกรดอินทรีย์} = \frac{\text{ปริมาณน้ำกรดอินทรีย์ที่วิเคราะห์ (g)}}{\text{ปริมาณของไซลานปราศจากความชื้น (g)}} \times 100$$

ตัวอย่าง 2 คำนวณปริมาณร้อยละผลได้ของน้ำตาลไซโลสที่ได้จากการทำไซลานให้เป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลโดยน้ำร้อนอัดความดันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์ที่ภาวะ 230 องศาเซลเซียส 60 นาที

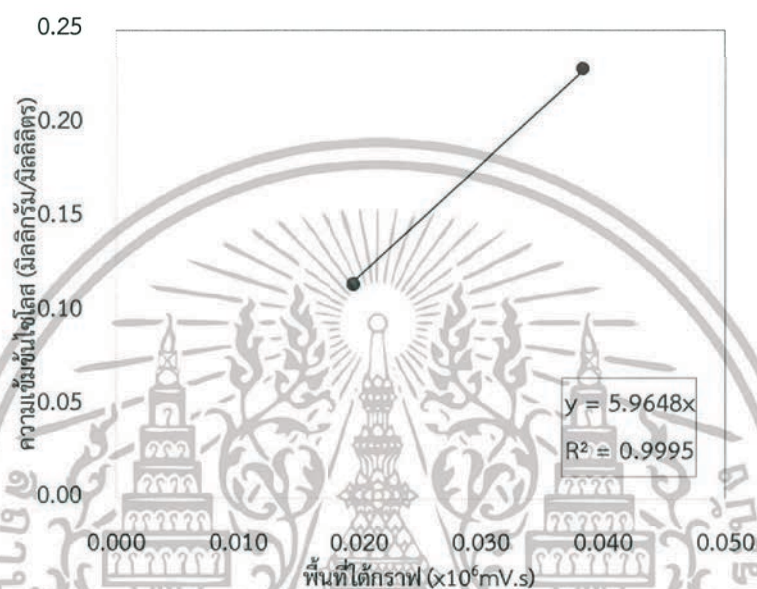
$$\text{มวลไซลานปราศจากความชื้น} = 0.02619 \times (1-0.0016) = 0.02614 \text{ g}$$

$$\text{ร้อยละผลได้โดยมวลของน้ำตาลรีตีวซ์} = \frac{0.00034 \text{ (g)}}{0.02614 \text{ (g)}} \times 100 = 1.3$$

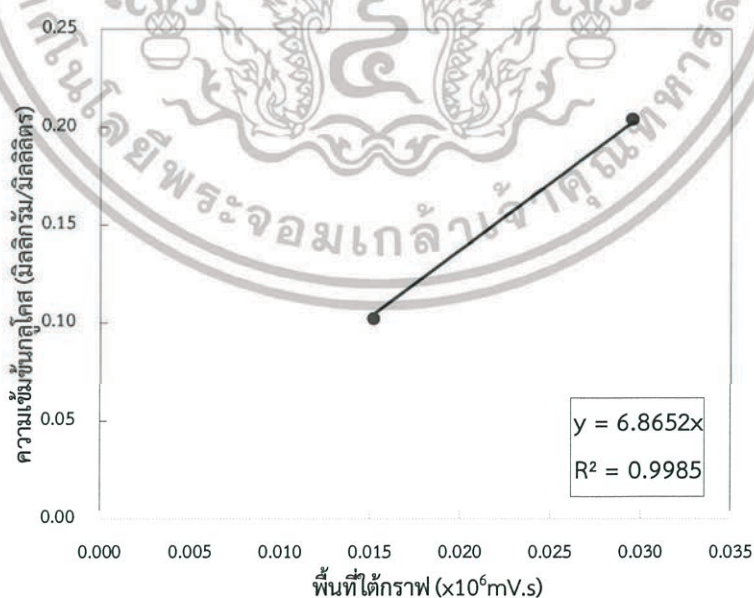
ภาคผนวก ข

ข้อมูลดิบ

1. กราฟมาตรฐานสำหรับการคำนวณความเข้มข้นของน้ำตาลรีดิวซ์และสารพลอยได้จากพื้นที่ใต้กราฟโครมาโทแกรม

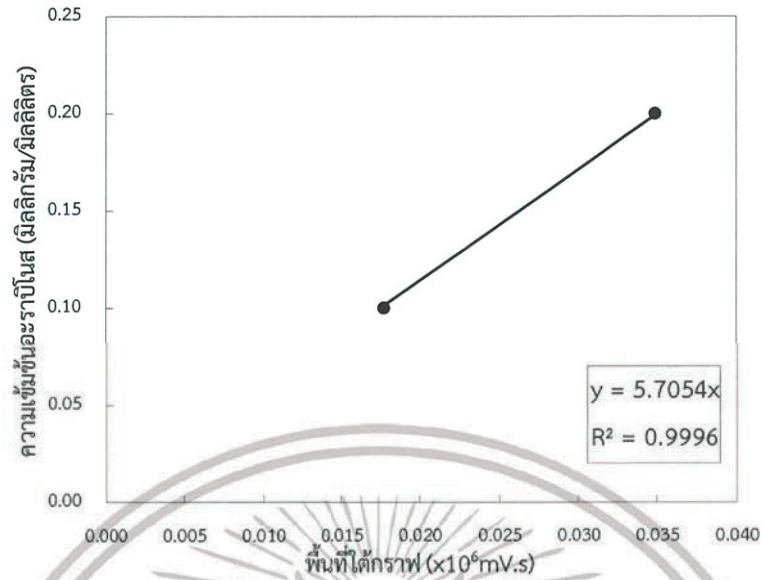


รูปที่ ข.1 กราฟมาตรฐานพื้นที่ใต้กราฟโครมาโทแกรมและความเข้มข้นของไซโลส

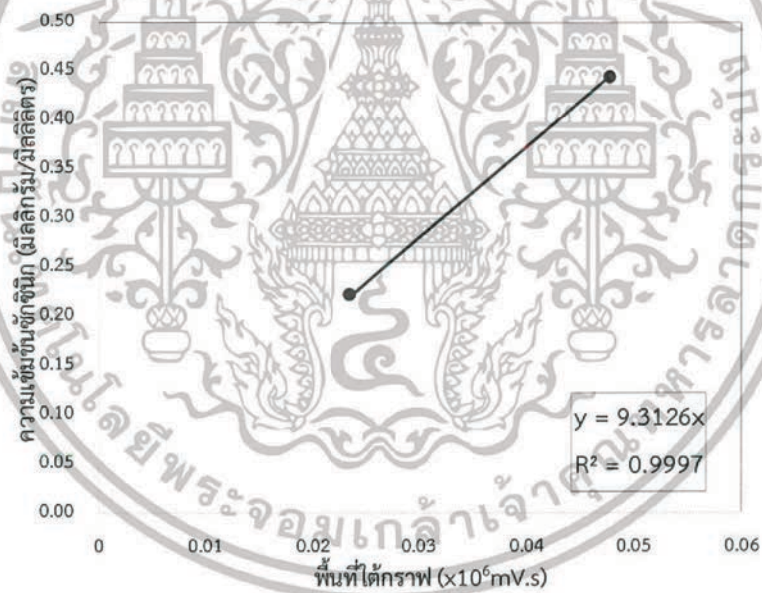


รูปที่ ข.2 กราฟมาตรฐานพื้นที่ใต้กราฟโครมาโทแกรมและความเข้มข้นของกลูโคส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

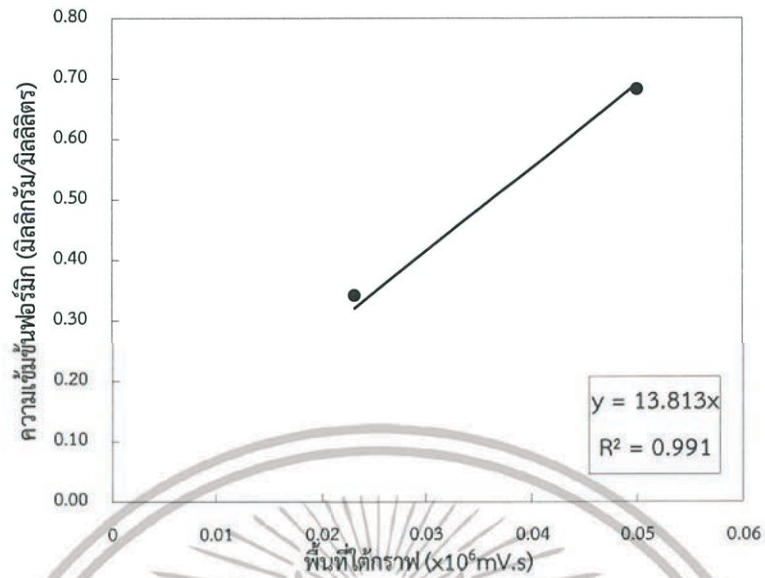


รูปที่ ข.3 กราฟมาตรฐานพื้นที่ใต้กราฟโครมาโทแกรมและความเข้มข้นของอะราบิโนส

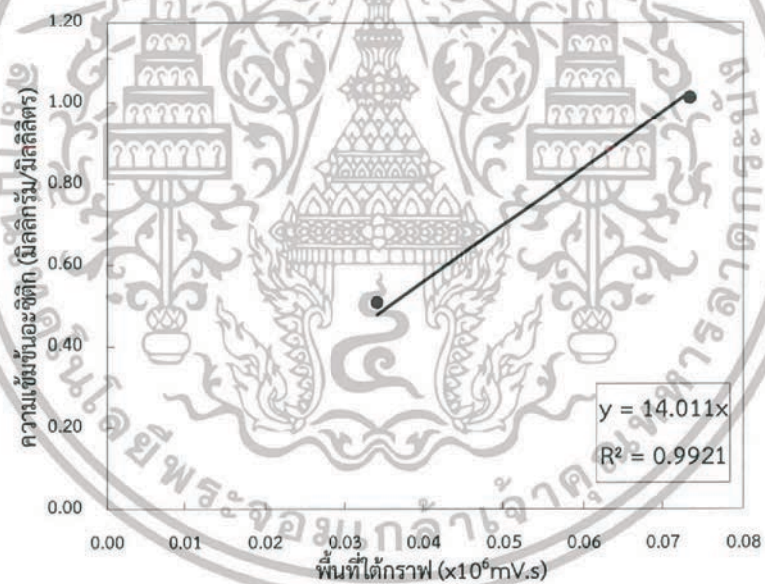


รูปที่ ข.4 กราฟมาตรฐานพื้นที่ใต้กราฟโครมาโทแกรมและความเข้มข้นของกรดซิงกิงนิค

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

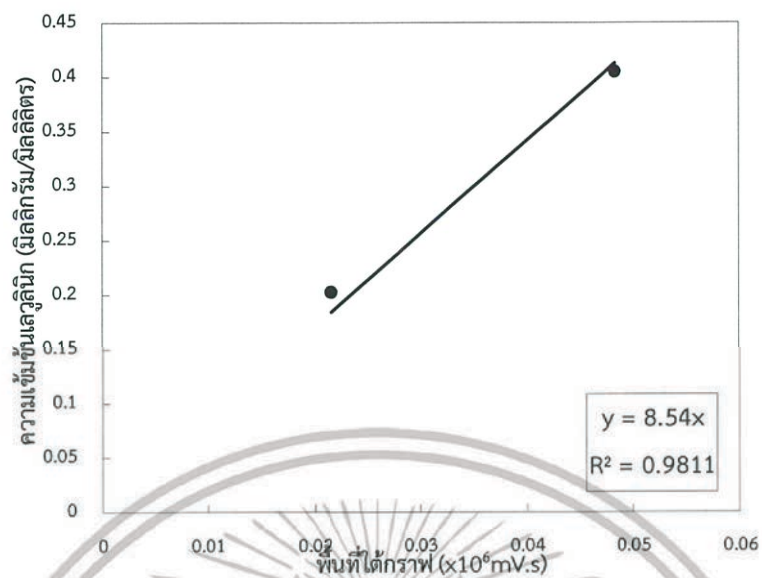


รูปที่ ข.5 กราฟมาตรฐานพื้นที่ใต้กราฟโครมาโทแกรมและความเข้มข้นของกรดฟอร์มิค



รูปที่ ข.6 กราฟมาตรฐานพื้นที่ใต้กราฟโครมาโทแกรมและความเข้มข้นของกรดอะซิติก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

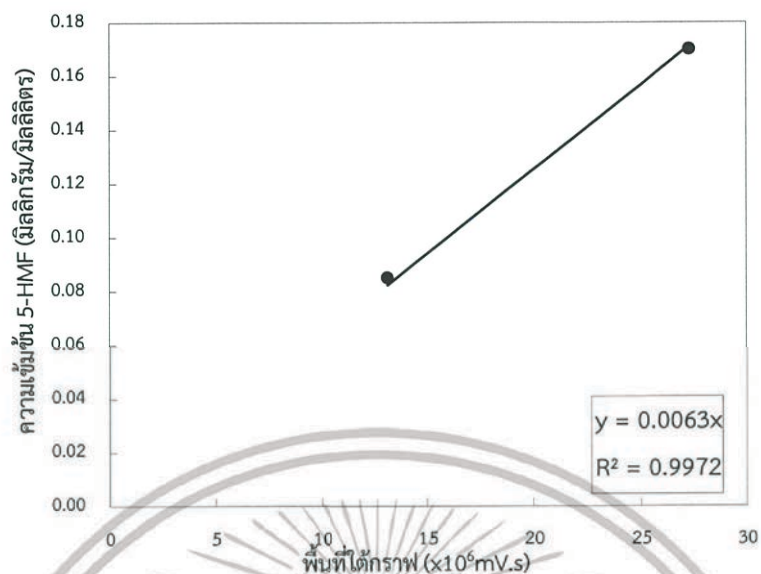


รูปที่ ข.7 กราฟมาตรฐานพื้นที่ใต้กราฟโครมาโทแกรมและความเข้มข้นของกรดแลวลินิก



รูปที่ ข.8 กราฟมาตรฐานพื้นที่ใต้กราฟโครมาโทแกรมและความเข้มข้นของเพอร์ฟูร์ล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ข.1 กราฟมาตรฐานพื้นที่ใต้กราฟโครมาโทแกรมและความเข้มข้นของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล (5-HMF)

2. พื้นที่ใต้กราฟโครมาโตแกรมของสารละลายมาตรฐาน

ตารางที่ ข.1 พื้นที่ใต้กราฟโครมาโตแกรมของสารละลายน้ำตาล

สารละลาย	ความเข้มข้น (มิลลิกรัม/มิลลิลิตร)	พื้นที่ใต้กราฟโครมาโตแกรม (mV.s)	Retention Time (นาที)
อะราบิโนส	1.1620	192,229	8.654
	0.2324	38,076	8.656
กลูโคส	1.1620	195,902	7.684
	0.2324	40,556	7.692
ไซโลส	1.1210	178,653	8.073
	0.2242	35,145	8.070

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข.2 พื้นที่ใต้กราฟโครมาโตแกรมของสารละลายกรดอินทรีย์

สารละลาย	ความเข้มข้น (มิลลิกรัม/มิลลิลิตร)	พื้นที่ใต้กราฟโครมาโตแกรม (mV.s)	Retention Time (นาที)
Succinic acid	1.0290	121,272	9.551
	0.2058	22,999	9.562
formic acid	2.3900	178,902	10.557
	0.4780	35,506	10.511
acetic acid	1.5300	143,286	11.487
	0.3060	28,343	11.499
Lactic acid	3.3870	237,328	9.812
	0.6774	44,830	9.799
Fumaric acid	1.6390	213,338	10.441
	0.3278	42,715	10.338
Levulinic acid	3.2660	402,057	12.467
	0.6532	83,411	12.467

ตารางที่ ข.3 พื้นที่ใต้กราฟโครมาโตแกรมของสารประกอบฟูแรน

สารละลาย	ความเข้มข้น (มิลลิกรัม/มิลลิลิตร)	พื้นที่ใต้กราฟโครมาโตแกรม (mV.s)	Retention Time (นาที)
Furfural	0.5800	33,490,816	36.25
	0.0580	3,455,227	36.49
5-HMF	0.1420	22,170,091	23.99
	0.0710	10,937,521	24.07

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้