การเปลี่ยนชานอ้อยเป็นสารประกอบฟีนอกลิกมอนอเมอร์และน้ำตาลรีดิวซ์แบบ 2 ขั้นตอน โดยใช้การขจัดลิกนินภายใต้ภาวะด่างและการแตกพอลิเมอร์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ทักษิณ ทองเอื้อ

ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2561

การเปลี่ยนชานอ้อยเป็นสารประกอบฟีนอกลิกมอนอเมอร์และน้ำตาลรีดิวซ์แบบ 2 ขั้นตอน โดยใช้การขจัดลิกนินภายใต้ภาวะด่างและการแตกพอลิเมอร์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ทักษิณ ทองเอื้อ

ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2561

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

TWO-STEP CONVERSION OF SUGARCANE BAGASSE TO PHENOLIC MONOMERS AND REDUCING SUGARS BY ALKALINE DELIGNIFICATION FOLLOWED BY OXIDATIVE DEPOLYMERIZATION

THAKSIN THONGUE

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

ปริญญานิพนธ์เรื่อง การเปลี่ยนชานอ้อยเป็นสารประกอบฟีนอกลิกมอนอเมอร์และน้ำตาลรีดิวซ์แบบ 2 ขั้นตอน โดยใช้การขจัดลิกนินภายใต้ภาวะด่างและการแตกพอลิเมอร์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน

โดย นายทักษิณ ทองเอื้อ

อาจารย์ที่ปรึกษา ดร.ณัฐนนท์ ไพบูลย์ศิลป์

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปริญญานิพนธ์นี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

คณะกรรมการตรวจสอบปริญญานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ
(ดร.ณัฐนนท์ ไพบูลย์ศิลป์)

.....กรรมการ
(ผศ.ดร.อมตะ อนันต์พินิจวัฒนา)

.....กรรมการ
(ผศ.ดร.ณัฐพล ฤกษ์เกษมสันติ์)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญานิพนธ์เรื่อง	การเปลี่ยนชานอ้อยเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์และน้ำตาลรีดิวซ์แบบ 2 ขั้นตอน โดยใช้การขจัดลิกนินภายใต้ภาวะด่างและการแตกพอลิเมอร์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน
โดย	นายทักษิณ ทองเอื้อ
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา	2561
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.ณัฐนนท์ ไพบูลย์ศิลป์

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการเปลี่ยนชานอ้อยเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์และน้ำตาลรีดิวซ์แบบ 2 ขั้นตอน คือ การขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชของชานอ้อยในขั้นตอนที่ 1 ด้วยปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัล โดยใช้สารละลายด่างโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น ร้อยละ 0.5-12 โดยมวลต่อปริมาตร ที่อุณหภูมิ 130-225 องศาเซลเซียส และเวลา 30 นาที และในขั้นตอนที่ 2 การแตกพอลิเมอร์ลิกนินในผลิตภัณฑ์ของเหลวของขั้นตอนแรกเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดส์ร่วมกับการใช้คอปเปอร์ (II) ออกไซด์และไอร์ออน (III) ซัลเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 130-190 องศาเซลเซียส และเวลา 30 นาที ผลการทดลองพบว่าเฮมิเซลลูโลสและลิกนินถูกขจัดออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชของชานอ้อยปราศจากสารสกัดได้ร้อยละ 69.97-81.33 และ 86.48-95.07 โดยมวลตามลำดับ เมื่อใช้ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในหน่วยร้อยละโดยมวลต่อปริมาตรและอุณหภูมิในหน่วยองศาเซลเซียสในขั้นตอนที่ 1 คือ (0.5, 225), (1, 210), (2, 180), (3, 160), (4, 140) และ (12, 130) และเมื่อนำผลิตภัณฑ์ของเหลวจากขั้นตอนที่ 1 ที่ได้จากภาวะ (4, 140) ทำปฏิกิริยาออกซิเดชันในขั้นตอนที่ 2 ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส เกิดเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ ประกอบด้วย ไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์, กรดไฮดรอกซีเบนโซอิก, วานิลลิน, กรดวานิลลิก, ไซริงกัลดีไฮด์ และกรดไซริงกิค มีร้อยละผลได้รวมสูงสุดเท่ากับร้อยละ 13.58 โดยมวล หากใช้อุณหภูมิในขั้นตอนที่ 2 เท่ากับ 130 องศาเซลเซียส จะพบกรดคูมาริกเป็นผลิตภัณฑ์หลักแทน นอกจากนี้ยังพบว่าเกิดน้ำตาลไซโลสขึ้นจากการสลายตัวของไซลานเฮมิเซลลูโลส ซึ่งสามารถผลิตได้ในขั้นตอนที่ 2 มากกว่าขั้นตอนที่ 1 เนื่องจากเกิดการสลายโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนของลิกนิน-คาร์โบไฮเดรต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Report Title	Two-step Conversion of Sugarcane Bagasse to Phenolic Monomers and Reducing Sugars by Alkaline Delignification followed by Oxidative Depolymerization
By	Mr. Thaksin Thongue
Degree	Bachelor of Engineering
Program	Chemical Engineering
Year	2018
Advisor	Dr.Natthanon Phaiboonsilpa

ABSTRACT

The two-step conversion of sugarcane bagasse to phenolic monomers and reducing sugars was investigated. In the first step, alkaline delignification from cell wall of sugarcane bagasse was studied, using NaOH solutions of 0.5-12%w/v and temperatures of 130-225°C for 30 min. In the second step, The first step liquefied lignin was then subjected to oxidative depolymerization under alkaline conditions by using hydrogen peroxide coupled with copper (II) oxide and iron (III) sulfate as catalysts in the temperature condition of 130-170 °C for 30 min. As a result, 86.48-95.07wt% of lignin and 69.97-81.33 wt% of hemicellulose was removed from the cell wall of sugarcane bagasse and recovered as liquefied products in the first step when NaOH concentrations (%w/v) and the corresponding temperatures (°C) of (0.5, 225), (1, 210), (2, 180), (3, 160), (4, 140), and (12, 130) were used. In the second step, hydroxybenzaldehyde, hydroxybenzonic acid, vanillin, vanillic acid, syringaldehyde, and syringic acid were produced by using liquefied lignin as treated by (4, 140) from the first step and 190 °C from the second step which provide the highest yield of phenolic monomers of 13.58wt%. coumaric acid was found to be the main product by using 130 °C in the second step. Also, xyloses from hemicellulose of the second step were found more total yield than that of the first step because lignin-carbohydrate complex is destroyed by the oxidative depolymerization.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

ปริญญานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยความกรุณาจาก ดร.ณัฐนนท์ ไพบูลย์ศิลป์ อาจารย์ที่ปรึกษาปริญญานิพนธ์ ที่คอยให้คำแนะนำ ความช่วยเหลือ ความเมตตา ตลอดจนถ่ายทอดประสบการณ์ที่ดี ขอขอบคุณทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่ สัญญาเลขที่ MRG5980129 จากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) และสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) และทุนพัฒนาและวิจัยใหม่ สัญญาเลขที่ KREF046202 จากกองทุนวิจัยสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่สนับสนุนค่าเครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

ขอบพระคุณ ผศ.ดร.อมตะ อนันต์พินิจวัฒนา และ ผศ.ดร.ณัฐพล ฤกษ์เกษมสันติ์ กรรมการตรวจสอบปริญญานิพนธ์ที่ให้คำแนะนำในการสอบปริญญานิพนธ์ ตลอดจนคำชี้แนะในการเขียนปริญญานิพนธ์ฉบับนี้ให้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอบพระคุณคณาจารย์ประจำภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ถ่ายทอดความรู้เทคนิค และประสบการณ์ทางวิศวกรรมศาสตร์

ขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.นวดล เหล่าศิริพจน์ อาจารย์ประจำบัณฑิตวิทยาลัยร่วมด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยพระจอมเกล้าธนบุรี และ ดร.วีระวัฒน์ แช่มปรีดา หัวหน้าห้องปฏิบัติการเอนไซม์/ห้องปฏิบัติการพลังงานและเคมีชีวภาพ ศูนย์พันธุวิศวกรรมและเทคโนโลยีชีวภาพแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) ที่เอื้อเฟื้อห้องปฏิบัติการ และอุปกรณ์สำหรับการทดลอง

กราบขอบพระคุณ บิดา มารดา ที่คอยให้กำลังใจ และให้การสนับสนุนในทุกๆ ด้าน ผู้ศึกษารู้สึกซาบซึ้งและสำนึกในพระคุณจากท่านทั้งสองอย่างยิ่ง

ขอบคุณ นางสาวธนัชชา คุณวิโรจน์พานิช และเพื่อนร่วมชั้นเรียนภาควิชาวิศวกรรมเคมีทุกท่านที่ให้ความช่วยเหลือ และมีส่วนทำให้ปริญญานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยดี

ทักษิณ ทองเอื้อ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ I

กิตติกรรมประกาศ III

สารบัญ IV

สารบัญตาราง VII

สารบัญรูป VIII

บทที่ 1 บทนำ 1

1.1 ที่มาและความสำคัญ 1

1.2 วัตถุประสงค์ 3

1.3 ขอบเขตการศึกษา 3

1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ 4

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 5

2.1 ชีวมวล 5

2.2 ลิกโนเซลลูโลส 5

2.2.1 เซลลูโลส 6

2.2.2 เฮมิเซลลูโลส 7

2.2.3 ลิกนิน 7

2.3 การปรับสภาพทางเคมีของลิกโนเซลลูโลส 10

2.3.1 การปรับสภาพด้วยกรด 10

2.3.2 การปรับสภาพด้วยด่าง 11

2.4 วิธีการขจัดลิกนิน 11

2.4.1 กระบวนการผลิตเยื่อกระดาษแบบคราฟท์ 11

2.4.2 กระบวนการผลิตเยื่อกระดาษโดยใช้ซัลไฟต์ 12

2.4.3 กระบวนการขจัดลิกนินโดยใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ 13

2.5 การออกซิเดชันของลิกนิน 13

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 14

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

บทที่ 3 วิธีการทดลอง 18

3.1 การเตรียมตัวอย่างชานอ้อย 18

3.1.1 การลดขนาด 18

3.1.2 การสกัดด้วยอะซิโตน 18

3.1.3 การสกัดด้วยน้ำร้อน 18

3.2 การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของชานอ้อยด้วยวิธีเคลซอนลิกนิน 19

3.3 การเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอน 21

3.3.1 ขั้นตอนที่ 1 การขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชและเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัล 21

3.3.2 ขั้นตอนที่ 2 การเปลี่ยนลิกนินในผลิตภัณฑ์ของเหลวเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน 22

3.4 การสกัดสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ด้วยเอทิลอะซิเตท 24

3.5 ขั้นตอนการวิเคราะห์ 24

3.5.1 การวิเคราะห์น้ำตาลรีดิวซ์ในไฮโดรไลเซท 24

3.5.2 การวิเคราะห์สารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ในผลิตภัณฑ์ของเหลว 26

บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผล 27

4.1 ปริมาณเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินในโครงสร้างผนังเซลล์พืชของชานอ้อยปราศจากสารสกัด 27

4.2 การเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอน 28

4.2.1 ขั้นตอนที่ 1 การขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชและเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัล 29

4.2.2 ขั้นตอนที่ 2 การเปลี่ยนลิกนินในผลิตภัณฑ์ของเหลวเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์และน้ำตาลรีดิวซ์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน 35

บทที่ 5 สรุปผลและข้อเสนอแนะ 46

5.1 สรุปผล 46

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

5.2 ข้อเสนอแนะ 48

บรรณานุกรม 49

ภาคผนวก 53

ภาคผนวก ก การเตรียมสารเคมี 54

ภาคผนวก ข ข้อมูลดิบ 56

ภาคผนวก ค วิธีการคำนวณ 62

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 ร้อยละโดยมวลของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินที่มีอยู่ในลิกโนเซลลูโลส.....6
ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบทางเคมีในโครงสร้างผนังเซลล์พืชของชานอ้อยปราศจากสารสกัด.....28
ตารางที่ 4.2 องค์ประกอบทางเคมีของกากของแข็งจากชานอ้อยหลังทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลในขั้นตอนที่ 1.....31
ตารางที่ 4.3 ร้อยละโดยมวลของเฮมิเซลลูโลสและลิกนินที่ถูกขจัดออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชของชานอ้อยหลังทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลในขั้นตอนที่ 1.....32
ตารางที่ 4.4 ร้อยละโดยมวลของน้ำตาลรีดิวซ์ทั้งก่อนและหลังการไฮโดรไลซ์ผลิตภัณฑ์ของเหลวจากการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลในขั้นตอนที่ 1.....34
ตารางที่ 4.5 สารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันในขั้นตอนที่ 2 เมื่อใช้อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส.....37
ตารางที่ 4.6 สารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันในขั้นตอนที่ 2 เมื่อใช้อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส.....38
ตารางที่ 4.7 สารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันในขั้นตอนที่ 2 เมื่อใช้อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส.....38
ตารางที่ 4.8 สารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันในขั้นตอนที่ 2 เมื่อใช้อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส.....39
ตารางที่ 4.9 สารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์จากวิธีการเปลี่ยนลิกนินแบบ 1 และ 2 ขั้นตอน.....42
ตารางที่ 4.10 น้ำตาลไซโลโอลิโกเมอร์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันในขั้นตอนที่ 2 จากตัวอย่างที่ผ่านขั้นตอนการไฮโดรไลซ์ด้วยกรดเจือจาง.....44
ตารางที่ 4.11 มูลค่าของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่ผลิตได้จากวิธีการเปลี่ยนลิกนินแบบ 1 และ 2 ขั้นตอน เมื่อใช้ชานอ้อยปราศจากสารสกัด 100 กิโลกรัม.....45
ตารางที่ ก.1 น้ำหนักโซเดียมไฮดรอกไซด์และความเข้มข้นสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์.....54

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 2.1 โครงสร้างโมเลกุลของเซลลูโลส 7

รูปที่ 2.2 โครงสร้างโมเลกุลของเฮมิเซลลูโลส 7

รูปที่ 2.3 โครงสร้างโมเลกุลของหน่วยย่อยฟีนิลโพรเพน 8

รูปที่ 2.4 โครงสร้างโมเลกุลหน่วยย่อยของลิกนิน 9

รูปที่ 2.5 พันธะระหว่างหน่วยย่อยของลิกนิน 10

รูปที่ 2.6 ปฏิกิริยาของการสลายลิกนินในกระบวนการคราฟท์ 12

รูปที่ 2.7 โครงสร้างของลิกโนซัลโฟเนตจากกระบวนการซัลไฟต์ 13

รูปที่ 2.8 กลไกลการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของลิกนิน 14

รูปที่ 4.1 ร้อยละโดยมวลของกากของแข็งที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาไอโดรเทอร์มัลในขั้นตอนที่ 1 โดยใช้ชานอ้อยปราศจากสารสกัด สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.5-12 โดยมวลต่อปริมาตร อุณหภูมิ 80-240 องศาเซลเซียส และเวลา 30 นาที 30

รูปที่ 4.2 ตัวอย่างโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชของชานอ้อยปราศจากสารสกัดในขั้นตอนที่ 1 โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 4 โดยมวลต่อปริมาตร อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส และเวลา 30 นาที 33

รูปที่ 4.3 ตัวอย่างโครมาโทแกรมของสารละลายสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์มาตรฐานที่เกิดขึ้นในขั้นตอนที่ 2 36

รูปที่ 4.4 ตัวอย่างโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากขั้นตอนที่ 2 โดยใช้ภาวะในขั้นตอนที่ 1 คือ ความเข้มข้นสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 4 โดยมวลต่อปริมาตร และอุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิในขั้นตอนที่ 2 ที่ 130 องศาเซลเซียส 41

รูปที่ 4.5 ตัวอย่างโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากขั้นตอนที่ 2 โดยใช้ภาวะในขั้นตอนที่ 1 คือ ความเข้มข้นสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 4 โดยมวลต่อปริมาตร และอุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิในขั้นตอนที่ 2 ที่ 190 องศาเซลเซียส 41

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

หน้า

รูปที่ ข.1 รูปแบบของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลในขั้นตอนที่ 1 56

รูปที่ ข.2 กราฟมาตรฐานระหว่างอัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟของสารละลายมาตรฐานต่อสารมาตรฐานและความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์ 57

รูปที่ ข.3 กราฟมาตรฐานระหว่างอัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟของสารละลายมาตรฐานต่อสารมาตรฐานและความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานไฮดรอกซีเบนโซอิก 57

รูปที่ ข.4 กราฟมาตรฐานระหว่างอัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟของสารละลายมาตรฐานต่อสารมาตรฐานภายในและความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานวานิลลิน 58

รูปที่ ข.5 กราฟมาตรฐานระหว่างอัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟของสารละลายมาตรฐานต่อสารมาตรฐานและความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานกรดวานิลลิก 58

รูปที่ ข.6 กราฟมาตรฐานระหว่างอัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟของสารละลายมาตรฐานต่อสารมาตรฐานและความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานไซริงกัลดีไฮด์ 59

รูปที่ ข.7 กราฟมาตรฐานระหว่างอัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟของสารละลายมาตรฐานต่อสารมาตรฐานและความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานกรดไซริงกิค 59

รูปที่ ข.8 กราฟมาตรฐานระหว่างพื้นที่ใต้กราฟและความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานกลูโคส 60

รูปที่ ข.9 กราฟมาตรฐานระหว่างพื้นที่ใต้กราฟและความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานไซโลส 60

รูปที่ ข.10 กราฟมาตรฐานระหว่างพื้นที่ใต้กราฟและความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานอะราบิโนส 61

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

ชีวมวล (biomass) คือ สารอินทรีย์ที่เป็นแหล่งกักเก็บพลังงานจากธรรมชาติและสามารถนำพลังงานมาใช้ประโยชน์ได้ ชีวมวลนับรวมถึงวัสดุเหลือทิ้งจากการเกษตร เช่น ฟางข้าว แกลบ ซังข้าวโพด และชานอ้อย เป็นต้น วัสดุเหล่านี้จัดเป็นชีวมวลประเภทลิกโนเซลลูโลส (lignocellulose) ซึ่งเป็นชีวมวลที่มาจากผนังเซลล์พืชและมีองค์ประกอบหลักทางเคมี ได้แก่ ลิกนิน เซลลูโลส และเฮมิเซลลูโลส แม้ว่าโดยส่วนใหญ่วัสดุดังกล่าวจะใช้วิธีการเผาไหม้โดยตรงเพื่อแปรรูปให้ชีวมวลเปลี่ยนเป็นพลังงานความร้อน แต่องค์ประกอบหลักของลิกโนเซลลูโลสทั้ง 3 ชนิด สามารถแยกส่วนและผลิตเป็นเคมีภัณฑ์ที่มีมูลค่าได้ ในปัจจุบันจึงมีการพัฒนากระบวนการแปลงสภาพที่เหมาะสมเพื่อแยกองค์ประกอบของลิกนิน เซลลูโลส และเฮมิเซลลูโลสออกจากกัน (Kumar และคณะ, 2009)

เซลลูโลสเป็นสารประกอบคาร์โบไฮเดรตที่ประกอบด้วยน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวที่มีคาร์บอน 6 อะตอมเชื่อมต่อกัน มีความแข็งแรงเนื่องจากโครงสร้างที่เป็นผลึก ส่วนเฮมิเซลลูโลสเป็นสารประกอบคาร์โบไฮเดรตที่ประกอบด้วยน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวที่มีคาร์บอน 5 และ 6 อะตอมเชื่อมต่อกัน มีความแข็งแรงน้อยกว่าและถูกแยกสลายได้ง่ายกว่าเซลลูโลสเนื่องจากโครงสร้างที่เป็นอสัณฐาน เซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสสามารถนำไปแปรรูปเป็นเชื้อเพลิงและเคมีภัณฑ์ได้ เช่น การผลิตเอทานอลจากเซลลูโลส เป็นต้น

ลิกนินเป็นสารประกอบไม่มีรูปผลึกที่มีโครงสร้างสามมิติ ประกอบด้วยหน่วยย่อยสามชนิด ได้แก่ พาราคูมาริลแอลกอฮอล์ (p-coumaryl alcohol) โคนิเฟอริลแอลกอฮอล์ (coniferyl alcohol) และซิแนพพิลแอลกอฮอล์ (sinapyl alcohol) เชื่อมต่อกันอย่างอิสระ การแยกองค์ประกอบของลิกนินออกมาจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชของลิกโนเซลลูโลสทำได้โดยวิธีการขจัดลิกนิน (delignification) เช่นการไฮโดรไลซิสภายใต้ภาวะด่าง ลิกนินที่ถูกขจัดออกมาจะอยู่ในรูปของเหลว และยังสามารถสลายพันธะลิกนินในผลิตภัณฑ์ของเหลวต่อเพื่อผลิตเป็นฟีนอลิกมอนอเมอร์ซึ่งเป็นอนุพันธ์ของลิกนินได้ ฟีนอลิกมอนอเมอร์เป็นสารเคมีที่นำไปใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย เช่น อุตสาหกรรมอาหารและยา อุตสาหกรรมเครื่องสำอาง อุตสากรรมสารเติมแต่ง เป็นต้น

การสลายพันธะของลิกนินด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันถูกใช้สำหรับการผลิตอนุพันธ์ของลิกนิน เนื่องจากตัวออกซิไดซ์สามารถทำให้เกิดการสลายพันธะที่เชื่อมต่อระหว่างหน่วยย่อยของลิกนินได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย นอกจากนี้การทำลายโครงสร้างของลิกนินจะเกิดขึ้นได้ดีเมื่อใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดส์ร่วมกับการใช้คอปเปอร์ (II) ออกไซด์และไอร์ออน (III) ซัลเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Xinping และคณะ, 2014) แต่กากของแข็งซึ่งประกอบด้วยเซลลูโลสจำนวนมากหลังทำปฏิกิริยาจะถูกเจือปนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็ง จึงจำเป็นต้องแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากกากของแข็งก่อนนำไปใช้งาน

จากการศึกษาการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอนโดย ธีร์ธวัช (2560) ซึ่งเป็นการเปลี่ยนลิกนินในชานอ้อยปราศจากสารสกัดเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ภายใต้ภาวะด่าง โดยในขั้นตอนที่ 1 เป็นการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชและเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวและกากของแข็งด้วยปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัล (hydrothermal liquefaction) และขั้นตอนที่ 2 เป็นการเปลี่ยนลิกนินที่อยู่ในรูปพอลิเมอร์ในผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากขั้นตอนแรกเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ร่วมกับการใช้คอปเปอร์ (II) ออกไซด์และไอร์ออน (III) ซัลเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อให้กากของแข็งที่ประกอบด้วยเซลลูโลสหลังทำปฏิกิริยาไม่ถูกเจือปนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็ง ปัจจัยที่ศึกษาในขั้นตอนที่ 1 ได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในช่วงร้อยละ 0.5-12.0 โดยมวลต่อปริมาตร และอุณหภูมิในช่วง 80-240 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที พบว่าในขั้นตอนที่ 1 ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ในหน่วยโดยมวลต่อปริมาตรและอุณหภูมิในหน่วยองศาเซลเซียสที่เหมาะสมสำหรับการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชในขั้นตอนนี้คือ (0.5, 210), (1, 200), (2, 180), (3, 160), (4, 140) และ (12, 100) และในขั้นตอนที่ 2 ทำปฏิกิริยาออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที พบว่าภาวะการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างลิกโนเซลลูโลสในขั้นตอนที่ 1 ส่งผลต่อร้อยละผลได้รวมของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันในขั้นตอนที่ 2 โดยความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่สูงขึ้น จะส่งผลให้ร้อยละผลได้รวมของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์สูงขึ้น ที่ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เท่ากับร้อยละ 0.5 1 2 และ 3 โดยมวลต่อปริมาตร ร้อยละผลได้รวมของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์มีค่าเท่ากับ 0.15 1.13 2.46 และ 3.09 โดยมวล ตามลำดับ เนื่องจากโซเดียมไอออนที่แตกตัวจากโซเดียมไฮดรอกไซด์ทำหน้าที่เพิ่มความเป็นขั้วให้แก่พันธะ β-O-4 ที่ปรากฏอยู่ระหว่างหน่วยย่อยของลิกนิน ส่งผลให้ความแข็งแรงของพันธะดังกล่าวน้อยลง ดังนั้นเมื่อความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้น พันธะที่เชื่อมต่อระหว่างหน่วยย่อยของลิกนินจึงเกิดการสลายตัวได้ง่ายขึ้น (Xinping และคณะ, 2014) อย่างไรก็ตาม เมื่อใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 4 และ 12 โดยมวลต่อปริมาตร จะส่งผลให้ร้อยละผลได้รวมของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ลดลง เนื่องจากความเข้มข้นของสารละลาย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่สูงเกินไปจะทำให้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดส์เกิดการสลายตัว ส่งผลให้ร้อยละผลได้ของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ลดลง (Javier และคณะ, 2017)

อย่างไรก็ตามการศึกษาข้างต้นยังขาดการพิจารณาผลของน้ำตาลรีดิวซ์ที่เกิดขึ้นจากการทดลอง รวมทั้งผลของภาวะในขั้นตอนที่ 2 ต่อการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ งานวิจัยนี้จึงดำเนินการศึกษาต่อ เพื่อศึกษาภาวะการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์และน้ำตาลรีดิวซ์แบบ 2 ขั้นตอน ตัวแปรที่ศึกษา ได้แก่ ผลของอุณหภูมิในขั้นตอนที่ 2 จากช่วงความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์และอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดในขั้นตอนที่ 1 โดยพิจารณาจากปริมาณสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์สูงที่สุด และการได้กลับคืนมาของเซลลูโลสในกากของแข็ง รวมทั้งผลได้ปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์ที่ได้ ได้แก่ กลูโคส ไซโลส และอะราบิโนส

1.2 วัตถุประสงค์

ศึกษาการเปลี่ยนลิกนินในชานอ้อยเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์และน้ำตาลรีดิวซ์ แบบ 2 ขั้นตอน ภายใต้ภาวะด่าง โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ร่วมกับการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ และใช้คอปเปอร์ (II) ออกไซด์และไอร์ออน (III) ซัลเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยศึกษาผลของอุณหภูมิในขั้นตอนที่ 2 จากช่วงความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์และอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดในขั้นตอนที่ 1 ต่อผลได้ของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์และน้ำตาลรีดิวซ์

1.3 ขอบเขตการศึกษา

1.3.1 ใช้วิธีการเปลี่ยนลิกนินในชานอ้อยเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์และน้ำตาลรีดิวซ์แบบ 2 ขั้นตอน ภายใต้ภาวะด่าง โดยในขั้นตอนที่ 1 เป็นการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชและเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัล และขั้นตอนที่ 2 เป็นการเปลี่ยนลิกนินที่อยู่ในรูปพอลิเมอร์ในผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากขั้นตอนแรกเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดส์ ร่วมกับการใช้ คอปเปอร์ (II) ออกไซด์ และไอร์ออน (III) ซัลเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะปริมาตร 10 มิลลิลิตร

1.3.2 ใช้ความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์ระหว่างร้อยละ 0.5-12 โดยมวลต่อปริมาตรและอุณหภูมิระหว่าง 130-225 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ในขั้นตอนที่ 1 และศึกษาอุณหภูมิระหว่าง 130-170 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ในขั้นตอนที่ 2

1.3.3 วิเคราะห์ชนิดและปริมาณของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์และน้ำตาลรีดิวซ์ที่เกิดขึ้นจากการเปลี่ยนลิกนินในชานอ้อยเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์และน้ำตาลรีดิวซ์แบบ 2 ขั้นตอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ

1.4.1 สามารถหาความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับวิธีการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอน ที่มีประสิทธิภาพ

1.4.2 สามารถผลิตสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์จากลิกนินหลากหลายชนิด และใช้ข้อมูลเกี่ยวกับชนิดและปริมาณของผลิตภัณฑ์เป็นแนวทางในการพิจารณาการนำไปใช้เพื่อผลิตเป็นเคมีภัณฑ์ที่มีประโยชน์ชนิดต่างๆต่อไป

1.4.3 สามารถนำกากของแข็งที่ประกอบด้วยเซลลูโลสเป็นหลักไปใช้ประโยชน์ต่อได้โดยไม่ต้องผ่านขั้นตอนการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เนื้อหาในบทนี้กล่าวถึงชีวมวล ลิกโนเซลลูโลสและองค์ประกอบทางเคมีได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน วิธีการปรับสภาพทางเคมีของลิกโนเซลลูโลส วิธีการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างลิกโนเซลลูโลส วิธีการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ และหัวข้อสุดท้ายเป็นการสรุปสาระสำคัญของงานวิจัยที่เกี่ยวข้องเพื่อเป็นแนวทางในการดำเนินงาน

2.1 ชีวมวล (biomass)

ชีวมวล คือ สารอินทรีย์ที่เป็นแหล่งกักเก็บพลังงานจากธรรมชาติและสามารถนำมาใช้ผลิตพลังงานได้ ซึ่งเกิดจากการรวมตัวกันของธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจนและออกซิเจน เนื่องจากเชื้อเพลิงชีวมวลเป็นแหล่งพลังงานที่สามารถหาได้และเกิดทดแทนขึ้นในธรรมชาติและสิ่งแวดล้อมเป็นวัฏจักร ชีวมวลจึงนับเป็นพลังงานหมุนเวียนชนิดหนึ่ง หนึ่งในวัสดุชีวมวลที่มีความสำคัญในอุตสาหกรรมของประเทศไทยในปัจจุบัน คือ ลิกโนเซลลูโลส

2.2 ลิกโนเซลลูโลส (lignocellulose)

ลิกโนเซลลูโลส คือ สารอินทรีย์ที่เป็นสารประกอบเชิงซ้อนของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนินในสัดส่วนปริมาณที่ต่างกัน เป็นองค์ประกอบของโครงสร้างผนังเซลล์พืชและนับเป็นชีวมวลชนิดหนึ่ง เช่น วัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร เป็นต้น โดยส่วนใหญ่มีอัตราส่วนโดยมวลของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนินประมาณเป็นร้อยละ 38 : 31 : 21 ตามลำดับ (ธีร์ธวัช, 2560) ปริมาณองค์ประกอบในโครงสร้างลิกโนเซลลูโลสของผนังเซลล์พืชบางชนิด พิจารณาเฉพาะ 3 องค์ประกอบหลัก แสดงดังตารางที่ 2.1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

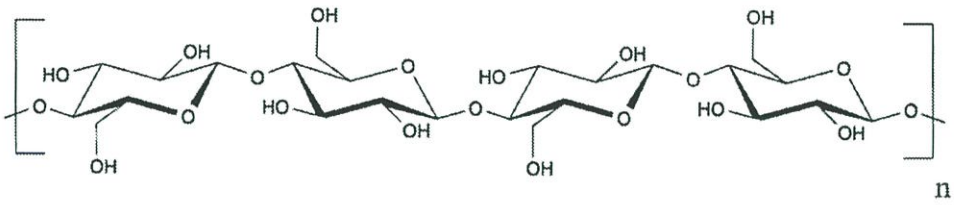
ตารางที่ 2.1 ร้อยละโดยมวลของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินที่มีอยู่ในลิกโนเซลลูโลส (Anwar และคณะ, 2014)

ลิกโนเซลลูโลส	เซลลูโลส	เฮมิเซลลูโลส	ลิกนิน
ไม้เนื้อแข็ง	18-25	24-40	40-55
ไม้เนื้ออ่อน	25-35	25-35	45-50
วัสดุเหลือใช้จากการเกษตร			
-ชานอ้อย	20	25	42
-เปลือกข้าวฟ่าง	21	27	45
-ซังข้าวโพด	15	35	45
-ฟางข้าว	18	24	32.1
-ฟางข้าวสาลี	16-21	26-32	29-35
-เปลือกถั่ว	30-40	25-30	25-30

2.2.1 เซลลูโลส (cellulose)

เซลลูโลสเป็นสารประกอบคาร์โบไฮเดรตที่เกิดจากการเชื่อมต่อกันของกลูโคสด้วยพันธะเบต้า 1,4 ไกลโคซิดิก (β-(1,4)-glycosidic linkage หรือ β-(1,4) glucopyranosyl) ต่อกันเป็นสายยาวตรง ดังรูปที่ 2.1 มีสูตรโมเลกุลคือ $(C_6H_{10}O_5)_n$ เมื่อ n แสดงถึงจำนวนหน่วยย่อยที่ซ้ำกันซึ่งมีค่าตั้งแต่ 10–10,000 หน่วย มีหน่วยซ้ำๆเรียกว่า เซลโลไบโอส (cellobiose) ทำหน้าที่เป็นหน่วยโครงสร้างของเซลลูโลส โครงสร้างของสายพอลิเมอร์เซลลูโลสมีลักษณะราบไม่มีกิ่งก้าน มีความแข็งแรงและเสถียรเนื่องจากการเชื่อมต่อกันด้วยพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ไฮดรอกซิล เรียกสายเหล่านี้ว่า ไฟบริล (fibril) โครงสร้างส่วนใหญ่ของไฟบริลเป็นบริเวณเกิดผลึก (crystalline region) ซึ่งเป็นส่วนที่มีความแข็งแรงเนื่องจากมีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ แต่บางส่วนจะเป็นโครงสร้างอสัณฐาน (amorphous region) ซึ่งเป็นส่วนที่มีการจัดเรียงตัวไม่เป็นระเบียบ ซึ่งบริเวณนี้จะง่ายต่อการถูกสลายพันธะเนื่องจากมีความไวกับสารเคมีและเอนไซม์มากกว่าบริเวณเกิดผลึก

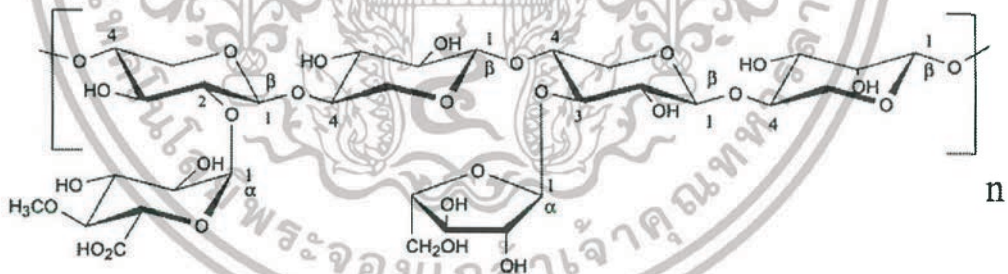
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.1 โครงสร้างโมเลกุลของเซลลูโลส (Laine, 2005)

2.2.2 เฮมิเซลลูโลส (hemicelluloses)

เฮมิเซลลูโลสเป็นสารประกอบคาร์โบไฮเดรตพอลิแซ็กคาไรด์ ในโมเลกุลของเฮมิเซลลูโลสเป็นเฮทเทอร์โรโพลีแซคคาไรด์ เกิดจากการเชื่อมต่อกันของน้ำตาลที่มีคาร์บอน 5 อะตอม ได้แก่ ไซโลส และอะราบิโนส และน้ำตาลที่มีคาร์บอน 6 อะตอม ได้แก่ กลูโคส กาแล็กโทส และแมนโนส มีโครงสร้างคล้ายกับเซลลูโลสเนื่องจากสายโซ่หลักต่อกันด้วยหน่วยพันธะเบต้า 1,4 ไกลโคซิดิก แต่พอลิเมอร์ของเฮมิเซลลูโลสจะมีลักษณะเป็นแบบโซ่กิ่ง และตามธรรมชาติจะมีโครงสร้างแบบอสัณฐานดังรูปที่ 2.2



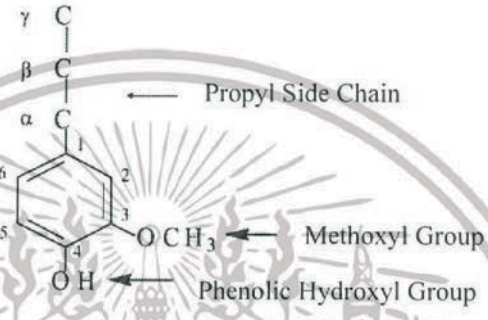
รูปที่ 2.2 โครงสร้างโมเลกุลของเฮมิเซลลูโลส (Laine, 2005)

2.2.3 ลิกนิน (lignin)

ลิกนินเป็นหนึ่งในอะโรมาติกพอลิเมอร์ (aromatic polymer) ที่มีมากที่สุดบนพื้นโลก เป็นตัวยึดเกาะระหว่างเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสและเป็นส่วนที่ทำให้เนื้อเยื่อไม้มีความแข็งแรงเพิ่มขึ้นจากกระบวนการลิกนิฟิเคชัน (lignification) ลิกนินสร้างจากหน่วยย่อยของฟีนิลโพรเพน (phenyl propane unit) หรือฟีนิลโพรพิโอนิกแอลกอฮอล์(phenylpropionic

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

alcohol) ซึ่งมีโครงสร้างเป็นวงอะโรมาติก ดังรูปที่ 2.3 คาร์บอนตำแหน่งที่ 1 ของวงอะโรมาติกเชื่อมต่อกับโซ่กิ่งที่มีคาร์บอน 3 อะตอม เรียกโซ่กิ่งนี้ว่าโซ่กิ่งโพรพิล (propyl side chain) คาร์บอนตำแหน่งที่ 3 และ 5 ของวงอะโรมาติกอาจเชื่อมต่อกับอะตอมของไฮโดรเจนหรือหมู่เมทอกซิล (methoxyl group, OMe) และคาร์บอนตำแหน่งที่ 4 ของวงอะโรมาติกเชื่อมต่อกับหมู่ไฮดรอกซิลฟีนอลิกไฮดรอกซิล (phenolic hydroxyl group)



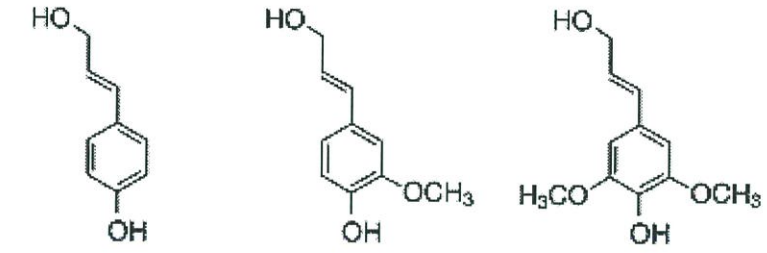
รูปที่ 2.3 โครงสร้างโมเลกุลของหน่วยย่อยฟีนิลโพรเพน (Pandey, 2011)

หน่วยย่อยฟีนิลโพรเพนสามารถแบ่งประเภทตามจำนวนของหมู่เมทอกซิล เนื่องจากคาร์บอนตำแหน่งที่ 3 และ 5 ของวงอะโรมาติกอาจเชื่อมต่อกับอะตอมของไฮโดรเจนหรือหมู่เมทอกซิล แบ่งเป็น 3 ประเภทดังนี้

1) พาราคูมาริลแอลกอฮอล์ (p-coumaryl alcohol, P-type) เป็นหน่วยย่อยที่ไม่มีหมู่เมทอกซิลเชื่อมต่อกับวงอะโรมาติก
2) โคนิเฟอริลแอลกอฮอล์ (coniferyl alcohol, G-type) เป็นหน่วยย่อยที่มีหมู่เมทอกซิล 1 หมู่ เชื่อมต่อกับวงอะโรมาติก
3) ซิแนพพิลแอลกอฮอล์ (sinapyl alcohol, S-type) เป็นหน่วยย่อยที่มีหมู่เมทอกซิล 2 หมู่ เชื่อมต่อกับวงอะโรมาติก

โครงสร้างของหน่วยย่อยทั้ง 3 ชนิดแสดงดังรูปที่ 2.4

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

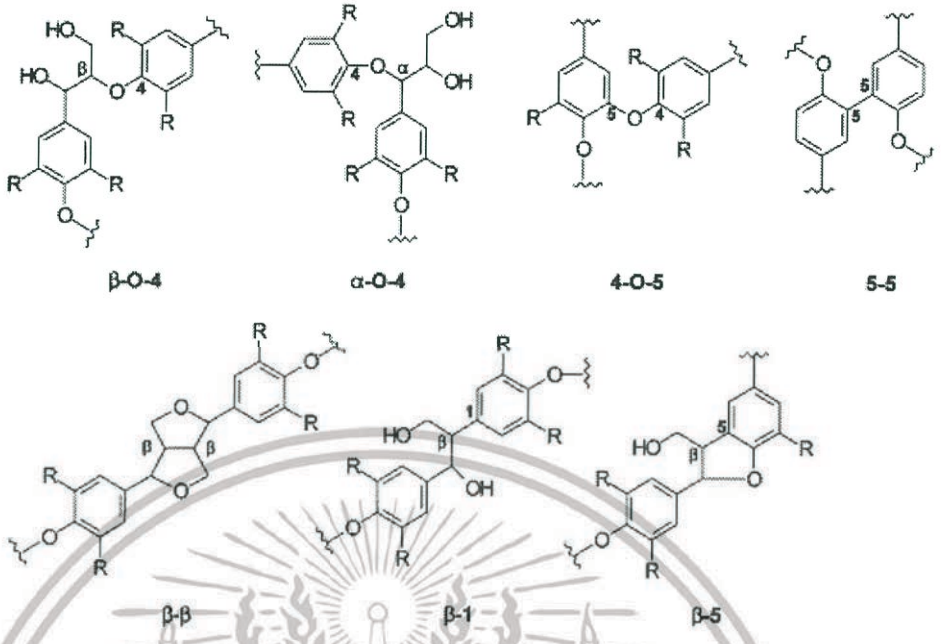


รูปที่ 2.4 โครงสร้างโมเลกุลหน่วยย่อยของลิกนิน (Macfarlane และคณะ, 2014)

หน่วยย่อยฟีนิลโพรเพนทั้ง 3 ประเภท มีปริมาณแตกต่างกันตามชนิดของพืช ลิกนินในหญ้ามีพาราคูมาริลแอลกอฮอล์ โคนิเฟอริลแอลกอฮอล์ และซิแนพพิลแอลกอฮอล์ในปริมาณใกล้เคียงกัน ลิกนินในไม้เนื้อแข็งมีโคนิเฟอริลแอลกอฮอล์และซิแนพพิลแอลกอฮอล์ในปริมาณใกล้เคียงกันและมากกว่าพาราคูมาริลแอลกอฮอล์ ลิกนินในไม้เนื้ออ่อนมีโคนิเฟอริลแอลกอฮอล์มากถึง 90% จากหน่วยย่อยทั้งหมด (Faix, 1991)

หน่วยย่อยฟีนิลโพรเพนเชื่อมต่อกันด้วยพันธะอีเทอร์ ซึ่งเป็นพันธะระหว่างคาร์บอนและออกซิเจน (C-O-C linkage) หรือพันธะระหว่างคาร์บอน 2 อะตอม (C-C linkage) พันธะที่เชื่อมต่อกันระหว่างหน่วยย่อยของลิกนินที่พบมากที่สุด คือ β-O-4 (arylglycerol-β-aryl ether) ซึ่งเป็นบริเวณที่การทำลายโครงสร้างพอลิเมอร์ของลิกนินเกิดขึ้นได้ง่ายกว่าบริเวณอื่นๆ นอกจากพันธะ β-O-4 แล้ว ยังพบพันธะอื่นๆ ที่เป็นพันธะเชื่อมระหว่างหน่วยย่อยของลิกนิน ได้แก่ พันธะ α-O-4 พันธะ 4-O-5 พันธะ 5-5 พันธะ β-β พันธะ β-1 และพันธะ β-5 ดังแสดงในรูปที่ 2.5 การเชื่อมต่อกันด้วยพันธะเหล่านี้เกิดขึ้นแบบสุ่ม ส่งผลให้ลิกนินมีลักษณะเป็นพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้าง 3 มิติ และมีโครงสร้างอสัณฐาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.5 พันธะระหว่างหน่วยย่อยของลิกนิน (Dorrestijn และคณะ, 2000)

2.3 การปรับสภาพทางเคมีของลิกโนเซลลูโลส (chemical pretreatment of lignocellulose)

การปรับสภาพทางเคมีของลิกโนเซลลูโลสมีวัตถุประสงค์เพื่อปรับปรุงโครงสร้างของวัสดุลิกโนเซลลูโลส และแยกองค์ประกอบของลิกนิน เซลลูโลส และเฮมิเซลลูโลสออกจากกัน การปรับสภาพทางเคมีของลิกโนเซลลูโลสสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธีหลัก ดังนี้

2.3.1 การปรับสภาพด้วยกรด (acid pretreatment)

การปรับสภาพด้วยกรดมีจุดประสงค์เพื่อให้ได้น้ำตาลรีดิวซ์จากเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสในปริมาณที่สูง กรดที่นิยมนำมาใช้ ได้แก่ กรดซัลฟิวริกและกรดไฮโดรคลอริก ในการปรับสภาพสามารถใช้ได้ทั้งกรดเข้มข้นและกรดเจือจางเพื่อเพิ่มการทำงานของการไฮโดรไลซิส แต่เนื่องจากกรดเข้มข้นมีฤทธิ์กัดกร่อน มีความเป็นพิษและอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม ค่าใช้จ่ายในการคืนสภาพสูงและต้องใช้ถังปฏิกิริยาที่ทนทานการกัดกร่อน ปัจจุบันการใช้กรดเจือจางจึงเป็นวิธีที่ได้รับการศึกษาแพร่หลายที่สุด (Mussatto และคณะ, 2005) หลังจากการปรับสภาพด้วยกรดจะได้ส่วนที่เป็นของเหลวซึ่งมีน้ำตาลรีดิวซ์ละลายอยู่และส่วนที่เป็นของแข็งซึ่งมีกาก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ลิกนินเหลืออยู่เนื่องจากลิกนินเกิดการคอนเดนเซชัน (condensation) ทำให้ได้ลิกนินที่มีมวลโมเลกุลสูงขึ้น (Sannigrahi และคณะ, 2008) ดังนั้นการปรับสภาพด้วยกรดจึงไม่เหมาะกับการผลิตอนุพันธ์ลิกนิน

2.3.2 การปรับสภาพด้วยด่าง (alkaline pretreatment)

การปรับสภาพด้วยด่างจะเพิ่มการพองตัวภายในโมเลกุลของวัสดุ ความพรุนของวัสดุจะเพิ่มขึ้น เป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวของการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ลดความเป็นผลึกของเซลลูโลส นอกจากนี้ที่อุณหภูมิสูง พันธะอีเทอร์ที่เชื่อมต่อระหว่างหน่วยย่อยของลิกนินจะถูกทำลาย ส่งผลให้เกิดการสลายโครงสร้างของลิกนิน (Bali และคณะ, 2014; Kumar และคณะ, 2009; Harmsen และคณะ, 2010) การปรับสภาพด้วยด่างจึงเป็นวิธีที่นิยมในการขจัดลิกนิน (delignification) ด่างที่นิยมใช้ในการปรับสภาพ เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ และแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ เป็นต้นหลังจากการปรับสภาพด้วยด่างจะได้ส่วนที่เป็นของเหลวที่มีลิกนินและเฮมิเซลลูโลสถูกขจัดออกมาจากลิกโนเซลลูโลส และส่วนที่เป็นของแข็งที่ประกอบ ด้วยเซลลูโลสเป็นหลัก

2.4 วิธีการขจัดลิกนิน (delignification methods)

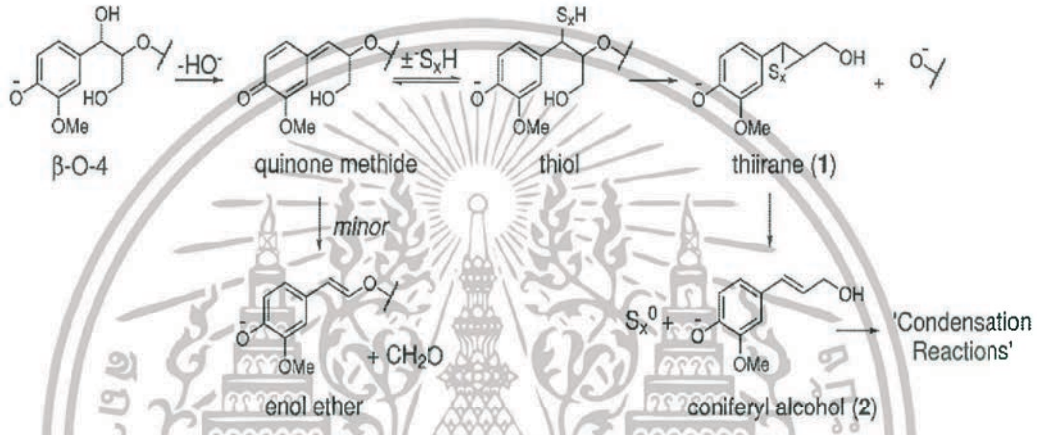
การขจัดลิกนิน (delignification) เป็นการแยกลิกนินออกจากโครงสร้างลิกโนเซลลูโลส วิธีที่นิยม คือ วิธีการทางเคมีร่วมกับการใช้ความร้อน ได้แก่ การผลิตเยื่อกระดาษแบบคราฟท์ การผลิตเยื่อกระดาษโดยใช้ซัลไฟต์ และการขจัดลิกนินโดยใช้ตัวทำละลาย

2.4.1 กระบวนการผลิตเยื่อกระดาษแบบคราฟท์ (Kraft pulping process)

กระบวนการคราฟท์หรือซัลเฟต (sulfate process) เป็นวิธีการขจัดลิกนินที่ได้รับความนิยมในอุตสาหกรรมผลิตกระดาษ มีวัตถุประสงค์เพื่อแยกเยื่อ (pulp) ออกจากลิกโนเซลลูโลส เยื่อที่แยกออกมาจะประกอบด้วยเส้นใยเซลลูโลสซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักสำหรับการทำเยื่อกระดาษต่อไป องค์ประกอบอื่นในโครงสร้างลิกโนเซลลูโลส ได้แก่ เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน จะถูกกำจัดออกมาอยู่ในรูปของน้ำมันยางดำ (black liquor) ซึ่งประกอบด้วยของเหลวเป็นส่วนใหญ่ สารละลายที่ใช้ในการต้มเยื่อ (white liquor) มีคุณสมบัติเป็นด่างความเข้มข้นสูง โดยด่างที่ถูกใช้ได้แก่ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และโซเดียมซัลไฟด์ (Na_2S) และเรียกลิกนินที่ถูกกำจัดออกจากเยื่อกระดาษว่า คราฟท์ลิกนิน (Kraft lignin) ปฏิกิริยาหลักของการสลาย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ลิกนินที่เกิดขึ้นในกระบวนการผลิตเยื่อกระดาษแบบคราฟท์แสดงดังรูปที่ 2.6 ซึ่งเกิดการสลายพันธะอีเทอร์ β-O-4 ที่เชื่อมระหว่างมอนอเมอร์ของลิกนิน นอกจากนี้ปฏิกิริยานี้ยังส่งผลให้เกิดการรีพอลิเมอร์ไรเซชันของพันธะระหว่างคาร์บอน 2 อะตอมซึ่งเป็นพันธะที่สามารถทำให้เกิดการควบแน่นได้ ส่งผลให้มอนอเมอร์ของลิกนินรวมตัวกันและกลายเป็นพอลิเมอร์อีกครั้ง (Chen และคณะ, 2013) เนื่องจากคราฟท์ลิกนินประกอบด้วยพันธะคาร์บอน 2 อะตอมเป็นหลัก กระบวนการคราฟท์จึงไม่เหมาะต่อการนำไปผลิตเป็นมอนอเมอร์

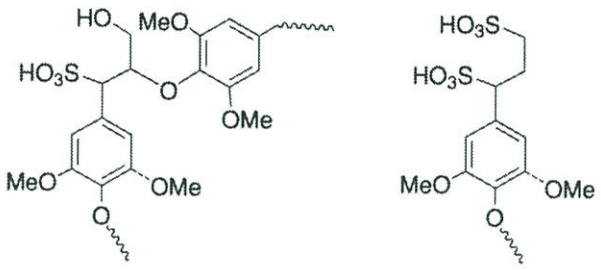


รูปที่ 2.6 ปฏิกิริยาของการสลายลิกนินในกระบวนการคราฟท์ (Lancefield และคณะ, 2018)

2.4.2 กระบวนการผลิตเยื่อกระดาษโดยใช้ซัลไฟต์ (sulfite pulping process)

กระบวนการซัลไฟต์หรือกระบวนการผลิตเยื่อกระดาษโดยใช้กรดเป็นกระบวนการขจัดลิกนินออกจากเยื่อกระดาษโดยใช้ไอออนของกรดซัลฟิวรัส (H_2SO_3) ได้แก่ ซัลไฟต์ (SO_3^{2-}) หรือไบซัลไฟต์ (HSO^3) เป็นสารต้มเยื่อ ซึ่งจะเกิดการสลายพันธะ α-O-4 และ พันธะ β-O-4 ที่เชื่อมระหว่างมอนอเมอร์ของลิกนิน และเกิดการซัลโฟเนชัน (sulfonation) บริเวณโซ่กิ่งของลิกนินที่ตำแหน่ง α และ β จึงมีหมู่ซัลโฟนิก ($R–S(=O)_2–OH$) ปรากฏอยู่ในโครงสร้างโมเลกุลของลิกนิน เรียกลิกนินที่มีหมู่ซัลโฟนิกนี้ว่า ลิกโนซัลโฟเนต (lignosulfonate) ดังแสดงในรูปที่ 2.7 ส่งผลให้ลิกนินมีคุณสมบัติในการละลายน้ำเพิ่มขึ้น (Fredheim และคณะ, 2003) นอกจากนี้ การทำปฏิกิริยาภายใต้ภาวะกรดส่งผลให้เกิดการไฮโดรไลซิสเซลลูโลสบางส่วน เยื่อกระดาษที่ผลิตได้จากกระบวนการนี้จึงมีความแข็งแรงน้อยกว่าเยื่อกระดาษที่ผลิตได้จากกระบวนการคราฟท์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.7 โครงสร้างของลิกโนซัลโฟเนตจากกระบวนการซัลไฟต์ (Pinto และคณะ, 2012)

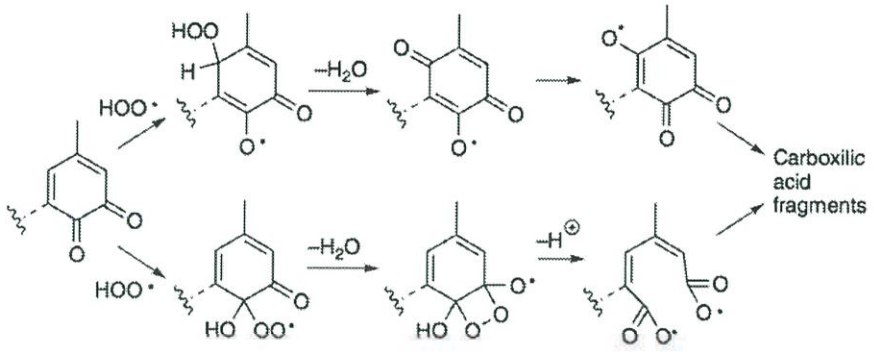
2.4.3 กระบวนการขจัดลิกนินโดยใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ (organic solvent delignification process)

กระบวนการนี้ใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ เช่น เอทานอล รวมกับตัวเร่งปฏิกิริยากรด ทำปฏิกิริยากับลิกโนเซลลูโลสภายใต้ภาวะอุณหภูมิและความดันสูง ลิกนินที่ได้จากกระบวนการนี้เรียกว่า ออร์แกโนโซฟลิกนิน (organosolv lignin) ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของลิกนินและละลายอยู่ในตัวทำละลายอินทรีย์ ส่งผลให้พันธะอีเทอร์ของคาร์บอนอะตอมที่ตำแหน่งแอลฟาและเบต้าบริเวณโซ่กิ่งของลิกนินเกิดการสลายตัวบางส่วน เมื่อเทียบกับกระบวนการคราฟท์แล้ว กระบวนการนี้จะมีการสูญเสียเยื่อน้อยกว่า เกิดการฟอกขาวเยื่อได้ง่ายกว่า ราคาลงทุนต่ำและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม (Lawther และคณะ, 1997) อย่างไรก็ตามกระบวนการนี้ไม่สามารถสลายพันธะลิกนินได้อย่างสมบูรณ์เนื่องจากภาวะปฏิกิริยาที่เป็นกรดทำให้เกิดการคอนเดนเซชัน (Tian และคณะ, 2017)

2.5 การออกซิเดชันของลิกนิน (lignin oxidation)

การออกซิเดชันของลิกนิน เป็นกระบวนการสำหรับการผลิตมอนอเมอร์ของลิกนินโดยใช้ตัวออกซิไดซ์สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชัน เช่น ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ หรือไนโตรเบนซีน เป็นต้น โดยตัวออกซิไดซ์ดังกล่าวทำให้เกิดการสลายพันธะที่เชื่อมต่อระหว่างหน่วยย่อยของลิกนินทุกพันธะ ได้แก่ พันธะอีเทอร์ระหว่างคาร์บอนและออกซิเจน และพันธะระหว่างคาร์บอน 2 อะตอม ปฏิกิริยาออกซิเดชันของลิกนินแสดงดังรูปที่ 2.8

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.8 กลไกลการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของลิกนิน (Calvo-Flores และคณะ, 2015)

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เป็นเวลากว่าศตวรรษที่นักวิจัยได้ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างและอนุพันธ์ของลิกนิน วิธีการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างลิกโนเซลลูโลส และการเปลี่ยนลิกนินเป็นเชื้อเพลิงและเคมีภัณฑ์ งานวิจัยส่วนใหญ่บ่งชี้ว่าการขจัดลิกนินให้อยู่ในรูปผลิตภัณฑ์ของเหลวเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพและได้รับความนิยม อีกทั้งการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งยังส่งผลต่อการเพิ่มประสิทธิภาพการทำปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามการขจัดลิกนินออกจากลิกโนเซลลูโลสและเปลี่ยนลิกนินเป็นอนุพันธ์ฟีนอลิกมอนอเมอร์ภายในขั้นตอนเดียวมีข้อเสียคือ กากของแข็งหลังทำปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยเซลลูโลสจะถูกเจือปนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา จึงจำเป็นต้องแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากกากของแข็งก่อนนำไปใช้งาน ดังนั้นจุดประสงค์ของการวิจัยนี้คือการพัฒนาวิธีการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอน ซึ่งขั้นตอนที่ 1 เป็นการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างลิกโนเซลลูโลสของชานอ้อยในรูปของผลิตภัณฑ์ของเหลว หลังจากนั้นในขั้นตอนที่ 2 เป็นการเปลี่ยนลิกนินในผลิตภัณฑ์ของเหลวจากขั้นตอนที่ 1 เป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ โดยการปรับเปลี่ยนความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์และอุณหภูมิในขั้นตอนที่ 2 สาระสำคัญของงานวิจัยที่เกี่ยวข้องมีดังนี้

Sun และคณะ (2004) ศึกษาการขจัดลิกนินและเฮมิเซลลูโลสออกจากโครงสร้างลิกโนเซลลูโลสในชานอ้อยโดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ร่วมกับการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าลิกนินและเฮมิเซลลูโลสถูกขจัดออกจากโครงสร้างลิกโนเซลลูโลสของชานอ้อยได้ร้อยละ 89 และ 90.4 โดยมวล ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นอกจากนี้ ลิกนินที่ถูกขจัดออกมายังเกิดการสลายพันธะกลายเป็นผลิตภัณฑ์ฟีนอลิกมอนอเมอร์ ได้แก่ กรดไฮดรอกซีเบนโซอิก ไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์ กรดวานิลลิก วานิลลิน กรดไซริงกิค ไซริงกัลดีไฮด์ อะซิโตนวานิลโลน กรดคูมาริก และกรดเฟอรูริก ซึ่งผลิตภัณฑ์ฟีนอลิกมอนอเมอร์สองชนิดที่พบมากที่สุดคือ ไซริงกัลดีไฮด์ และวานิลลิน ตามลำดับ

Wang และคณะ (2010) ศึกษาการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างลิกโนเซลลูโลสของหญ้าเบอร์มิวด้า (coastal Bermuda grass) โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.5–3 โดยมวลต่อปริมาตร อุณหภูมิ 121 องศาเซลเซียส ในเวลา 30-90 นาที จากการศึกษาพบว่า เมื่อใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 3 โดยมวลต่อปริมาตร และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 90 นาที ลิกนินร้อยละ 85.41 โดยมวล ถูกขจัดออกจากโครงสร้างลิกโนเซลลูโลสของหญ้าเบอร์มิวด้า อย่างไรก็ตาม การเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาไม่ส่งผลต่อปริมาณการขจัดลิกนินอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากเมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเป็น 30 และ 60 นาที พบว่าปริมาณการขจัดลิกนินเท่ากับร้อยละ 82.41 และ 85.81 โดยมวลตามลำดับ

Zhou (2014) ศึกษาการสลายตัวของคราฟท์ลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ ตัวแปรที่ศึกษาคือ อุณหภูมิ 130 180 และ230 องศาเซลเซียส และเวลาในช่วง 15-60 นาที โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ขนาด 250 มิลลิลิตรใช้ตัวอย่างคราฟท์ลิกนิน 5 กรัม ในน้ำปราศจากไอออน 30 มิลลิลิตร จากการศึกษาพบว่า เมื่อกำหนดเวลาของการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 15 นาที จะได้ระดับการสลายตัวของลิกนินเท่ากับ ร้อยละ 13.5 17.6 และ 23.7 โดยมวล เมื่อใช้อุณหภูมิ 130 180 และ 230 องศาเซลเซียสตามลำดับ อย่างไรก็ตามการเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นจะส่งผลให้ผลได้รวมของผลิตภัณฑ์ฟีนอลิกมอนอเมอร์ลดลง แม้ว่าระดับการสลายตัวจะเพิ่มขึ้นก็ตาม

Xinping และคณะ (2014) ศึกษาการสลายตัวของลิกนินในฟางข้าวสาลีด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันเพื่อผลิตสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยาคือ คอปเปอร์ (II) ออกไซด์ และไอร์ออน (III) ซัลเฟต ทำการทดลองภายใต้ภาวะด่างโดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ร่วมกับการฉายรังสีไมโครเวฟ จากการศึกษาพบว่า ระดับการสลายตัวของลิกนินและผลได้ของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์มีค่าต่ำเมื่อใช้คอปเปอร์ (II) ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์เพียงตัวเดียว แต่เมื่อใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์เพียงตัวเดียว จะได้ระดับการสลายตัวของลิกนินที่สูง (ร้อยละ 93.17 โดยมวล) แต่ผลได้ของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์มีค่าต่ำ (ร้อยละ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.01 โดยมวล) อย่างไรก็ตามเมื่อใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดส์ร่วมกับการใช้คอปเปอร์ (II) ออกไซด์ และไอร์ออน (III) ซัลเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าระดับการสลายตัวเท่ากับร้อยละ 89.14 โดยมวล และเกิดสารประกอบฟีนอลิกมนอเมอร์สูงที่สุดร้อยละ 11.34 โดยมวล ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส และเวลา 90 นาที

Anantkijthamrong (2016) ศึกษาการเปลี่ยนลิกนินจากชานอ้อยเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอน ภายใต้ภาวะด่าง โดยในขั้นตอนที่ 1 เป็นการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชและเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัล และในขั้นตอนที่ 2 เป็นการเปลี่ยนลิกนินในผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากขั้นตอนแรกเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ร่วมกับการใช้คอปเปอร์ (II) ออกไซด์ และไอร์ออน (III) ซัลเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวแปรที่ศึกษาได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในช่วงร้อยละ 1.0-4.0 โดยมวลต่อปริมาตร และอุณหภูมิในช่วง 100-180 องศาเซลเซียส จากการศึกษาในขั้นตอนที่ 1 พบว่า เฮมิเซลลูโลสและลิกนินถูกขจัดออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชได้เท่ากับร้อยละ 89.87-92.20 และ 94.59-98.18 โดยมวลตามลำดับ และในขั้นตอนที่ 2 พบว่าสามารถเปลี่ยนลิกนินในของเหลวเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ได้ อย่างไรก็ตามการศึกษานี้ยังขาดการวิเคราะห์ชนิดและปริมาณสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่เกิดขึ้น

ธีร์ธวัช (2560) ศึกษาการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอนภายใต้ภาวะด่างโดยมีขั้นตอนแบบเดียวกับ Anantkijthamrong (2559) แต่เปลี่ยนภาวะการทดลอง ได้แก่ ศึกษาความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในช่วงร้อยละ 0.5-12 โดยมวลต่อปริมาตร และอุณหภูมิในช่วง 80-240 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที จากการศึกษาในขั้นตอนที่ 1 พบว่า ลิกนินร้อยละ 94.59-98.19 โดยมวล ถูกขจัดออกจากโครงสร้างลิกโนเซลลูโลสและเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลว เมื่อใช้ภาวะการทดลองที่ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ในหน่วยร้อยละโดยมวลต่อปริมาตรและอุณหภูมิในหน่วยองศาเซลเซียสจากขั้นตอนที่ 1 ได้แก่ (0.5, 210), (1, 200), (2, 180), (3, 160), (4, 140) และ (12, 100) และในขั้นตอนที่ 2 ใช้ภาวะการทดลองที่ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที พบว่าภาวะการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างลิกโนเซลลูโลสในขั้นตอนที่ 1 ส่งผลต่อร้อยละผลได้รวมของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันใน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขั้นตอนที่ 2 ซึ่งภาวะการขจัดลิกนินที่เหมาะสมในขั้นตอนที่ 1 ได้แก่ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 3 โดยมวลต่อปริมาตร และอุณหภูมิ 160 ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ได้แก่ ไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์ กรดไฮดรอกซีเบนโซอิก วานิลลิน กรดวานิลลิก ไซริงกัลดีไฮด์ และกรดไซริงกิค ผลได้สารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์รวมคือ ร้อยละ 3.09 โดยมวล อย่างไรก็ตามการศึกษาดังกล่าวยังขาดการพิจารณาผลของภาวะในขั้นตอนที่ 2 ต่อการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ รวมทั้งน้ำตาลรีดิวซ์ที่ได้จากการทดลอง

งานวิจัยนี้จึงดำเนินการศึกษาต่อ เพื่อศึกษาการเปลี่ยนลิกนินในชานอ้อยเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์และน้ำตาลรีดิวซ์แบบ 2 ขั้นตอน ได้แก่ ผลของอุณหภูมิในขั้นตอนที่ 2 จากช่วงความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์และอุณหภูมิที่เหมาะสมในขั้นตอนที่ 1 ต่อผลได้ของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์และน้ำตาลรีดิวซ์ โดยพิจารณาจากปริมาณสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์และน้ำตาลรีดิวซ์ที่ได้จากทั้ง 2 ขั้นตอน และการได้กลับคืนมาของเซลลูโลสในกากของแข็ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

วิธีการทดลอง

3.1 การเตรียมตัวอย่างชานอ้อย

3.1.1 การลดขนาด

ชานอ้อยสายพันธุ์สิงคโปร์ถูกนำมาล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนและปล่อยให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นอบชานอ้อยที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ในตู้อบเป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำเข้าเครื่องปั่น จากนั้นใช้ตะแกรงร่อนเพื่อคัดชานอ้อยให้ได้ขนาดราว 425–850 ไมโครเมตร

3.1.2 การสกัดด้วยอะซิโตน

ชานอ้อยที่ผ่านการลดขนาดจะถูกสกัดด้วยอะซิโตนโดยใช้ชุดสกัดซอกห์เลต (Soxhlet) เป็นเวลา 8 ชั่วโมงจากนั้นนำชานอ้อยที่ผ่านการสกัดเข้าไปไว้ในตู้ดูดควันนาน 24 ชั่วโมง เพื่อระเหยอะซิโตนออก และนำไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3.1.3 การสกัดด้วยน้ำร้อน

ชานอ้อยที่ผ่านการลดขนาดและสกัดด้วยอะซิโตนถูกบรรจุลงในบีกเกอร์และเติมน้ำปราศจากไอออน ใช้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ปล่อยให้สารผสมเย็นจนถึงอุณหภูมิห้องแล้วกรองด้วยปั๊มสุญญากาศเพื่อแยกชานอ้อยปราศจากสารสกัดออกจากของเหลว จากนั้นอบชานอ้อยปราศจากสารสกัดในตู้อบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อครบเวลาที่กำหนดแล้ว นำชานอ้อยปราศจากสารสกัดออกจากตู้อบและเก็บในถุงปิดปากสนิทเพื่อใช้เป็นตัวอย่างสำหรับการทดลองนี้ อย่างไรก็ตามก่อนทำการทดลองจะต้องอบตัวอย่างชานอ้อยปราศจากสารสกัดที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อให้แน่ใจว่าไม่มีความชื้นเหลืออยู่ และนำไปชั่งน้ำหนักทันที การคำนวณหรือการวิเคราะห์ทั้งหมดของผลการทดลองเกี่ยวกับค่าร้อยละผลได้ขององค์ประกอบน้ำหนักจะถูกรายงานเทียบกับน้ำหนักที่ชั่งได้ข้างต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2 การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของชานอ้อยปราศจากสารสกัดด้วยวิธีเคลซอนลิกนิน

การวิเคราะห์ด้วยวิธีเคลซอนลิกนิน (Klason lignin analysis) เป็นการวิเคราะห์ตัวอย่างชานอ้อยปราศจากสารสกัดที่ผ่านการเตรียมตามข้อ 3.1 และกากของแข็งหลังทำปฏิกิริยาขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชในขั้นตอนที่ 1 เพื่อหาร้อยละโดยมวลขององค์ประกอบหลักที่มีอยู่ในชานอ้อยปราศจากสารสกัดได้แก่ เฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนิน

3.2.1 วัสดุและสารเคมี

1. ชานอ้อยปราศจากสารสกัดหรือกากของแข็งหลังทำปฏิกิริยาในขั้นตอนที่ 1
2. กรดซัลฟิวริกความเข้มข้นร้อยละ 72 โดยน้ำหนัก
3. น้ำปราศจากไอออน

3.2.2 อุปกรณ์

1. ขวดบรรจุตัวอย่างขนาด 100 มิลลิลิตร
2. ปิเปตขนาด 1 มิลลิลิตร
3. บีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร
4. หม้อดูดความชื้น (desiccator)
5. หม้อต้มแรงดันสูง (autoclave)
6. ชุดกรองสุญญากาศ
7. กระดาษกรองขนาดรูพรุน 8 ไมโครเมตร (Whatman เกรด 540)
8. กรวยแก้ว
9. แท่งแก้ว

3.2.3 ขั้นตอนการทดลอง

1. อบตัวอย่างที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำออกจากตู้อบและทิ้งไว้ในหม้อดูดความชื้นให้ตัวอย่างเย็นตัวลงจนถึงอุณหภูมิห้อง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. ชั่งน้ำหนักตัวอย่างจากข้อ 1. ประมาณ 0.1 กรัม และบรรจุลงในบีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร
3. ปิเปตกรดซัลฟิวริกความเข้มข้นร้อยละ 72 โดยน้ำหนัก ปริมาตร 1 มิลลิลิตร ลงในบีกเกอร์ คนของผสมด้วยแท่งแก้วเพื่อให้ตัวอย่างผสมตัวกับกรดซัลฟิวริกและทำปฏิกิริยากันที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
4. ตวงน้ำกลั่นปริมาตร 37.5 มิลลิลิตร ลงในบีกเกอร์อีกใบ เมื่อทำปฏิกิริยาครบ 2 ชั่วโมง จึงเทน้ำกลั่นที่เตรียมไว้บางส่วนลงในบีกเกอร์ในข้อ 3. เพื่อหยุดปฏิกิริยา
5. ถ่ายของผสมใส่ขวดบรรจุตัวอย่างขนาด 60 มิลลิลิตร จากนั้นใช้น้ำกลั่นที่เหลือล้างบีกเกอร์ซ้ำหลายๆ รอบ และเทใส่ขวดบรรจุตัวอย่างด้วยความระมัดระวังเพื่อให้มั่นใจว่าไม่มีการสูญเสียมวลของตัวอย่างและกรดซัลฟิวริก จะได้สารละลายปริมาตร 38.5 มิลลิลิตร ที่มีความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกเท่ากับร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก
6. ปิดฝาขวดบรรจุตัวอย่างที่ได้จากข้อ 5 แล้วนำไปให้ความร้อนในหม้อต้มแรงดันสูงที่อุณหภูมิ 121 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำขวดตัวอย่างออกจากหม้อต้มแรงดันสูงและทิ้งให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง
7. กรองของผสมที่ได้จากข้อ 6 ด้วยชุดกรองสุญญากาศเพื่อแยกกากของแข็งที่เหลืออยู่ออกจากผลิตภัณฑ์ของเหลวหรือไฮโดรไลเซท (hydrolyzates)
8. วิเคราะห์ปริมาณน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวในไฮโดรไลเซทโดยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง เพื่อหาร้อยละโดยน้ำหนักของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสในตัวอย่าง
9. อบกากของแข็งที่กรองได้จากข้อ 7. ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นทิ้งให้เย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้องในตู้ดูดความชื้นและชั่งน้ำหนักเพื่อคำนวณหาร้อยละโดยน้ำหนักของลิกนินในตัวอย่าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3 การเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอน

3.3.1 ขั้นตอนที่ 1 การขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชและเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัล

ชานอ้อยปราศจากสารสกัดที่ผ่านการอบแห้งถูกใช้เป็นตัวอย่างสำหรับการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างลิกโนเซลลูโลสให้อยู่ในรูปผลิตภัณฑ์ของเหลวภายใต้ภาวะด่าง โดยดัดแปลงภาวะที่เหมาะสม ของธีร์ธวัช (2560) ได้แก่ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ช่วง 0.5-12 โดยมวลต่อปริมาตร และอุณหภูมิช่วง 130-225 องศาเซลเซียส

3.3.1.1 วัสดุและสารเคมี

1. ชานอ้อยปราศจากสารสกัดที่ผ่านการอบแห้ง
2. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.5–12 โดยมวลต่อปริมาตร

3.3.1.2 อุปกรณ์

1. เครื่องปฏิกรณ์แบบกะขนาด 10 มิลลิลิตร
2. ปิเปตขนาด 1 มิลลิลิตร
3. ชุดอุปกรณ์ให้ความร้อน
4. ชุดกรองสุญญากาศ
5. กระดาษกรองขนาดรูพรุน 0.45 ไมโครเมตร
6. อ่างน้ำแข็ง

3.3.1.3 ขั้นตอนการทดลอง

1. บรรจุตัวอย่างชานอ้อยปราศจากสารสกัด 0.1 กรัม ลงในเครื่องปฏิกรณ์
2. เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 6 มิลลิลิตร ลงในเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นอัดแก๊สไนโตรเจนใส่เครื่องปฏิกรณ์ที่ความดัน 2.5 เมกะปาสคาล และเช็คการรั่วไหลของเครื่องปฏิกรณ์
3. ประกอบเครื่องปฏิกรณ์เข้ากับชุดอุปกรณ์ให้ความร้อน ตั้งค่าอุณหภูมิที่ต้องการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. เปิดสวิตซ์ให้ความร้อน ปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปจนกระทั่งครบเวลา 30 นาที ถอดเครื่องปฏิกรณ์ออกจากชุดอุปกรณ์ให้ความร้อน แล้วนำไปจุ่มในอ่างน้ำแข็งเป็นเวลา 30 นาที เพื่อหยุดปฏิกิริยา
5. ถอดเครื่องปฏิกรณ์ออก จากนั้นกรองของผสมที่ได้จากการทำปฏิกิริยาด้วยชุดกรองสุญญากาศ เพื่อแยกผลิตภัณฑ์ของเหลวออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา
6. เก็บผลิตภัณฑ์ของเหลวในตู้เย็นที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส ก่อนนำไปทดลองต่อในขั้นตอนที่ 2
7. อบกากของแข็งที่ได้จากการกรองในตู้อบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส และเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นนำออกจากตู้อบและเก็บในหม้อดูดความชื้นเพื่อใช้ในการวิเคราะห์ต่อไป

3.3.2 ขั้นตอนที่ 2 การเปลี่ยนลิกนินในผลิตภัณฑ์ของเหลวเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ลิกนินที่อยู่ในผลิตภัณฑ์ของเหลวจากขั้นตอนที่ 1 จะถูกเปลี่ยนเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ ร่วมกับการใช้คอปเปอร์ (II) ออกไซด์ และไอร์ออน (III) ซัลเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้อุณหภูมิในช่วง 130-190 องศาเซลเซียส

3.3.2.1 วัสดุและสารเคมี

1. ผลิตภัณฑ์ของเหลวจากขั้นตอนที่ 1
2. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก
3. คอปเปอร์ (II) ออกไซด์
4. ไอร์ออน (III) ซัลเฟต
5. 1,3-ไดฟีนอกซีเบนซีนในเอทิลอะซิเตทความเข้มข้น 0.05 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร
6. กรดซัลฟิวริกความเข้มข้นร้อยละ 72 โดยน้ำหนัก

3.3.2.2 อุปกรณ์

1. เครื่องปฏิกรณ์แบบกะขนาด 10 มิลลิลิตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. ปิเปตขนาด 1 มิลลิลิตร
3. ชุดอุปกรณ์ให้ความร้อน
4. ชุดกรองสุญญากาศ
5. กระดาษกรองขนาดรูพรุน 0.45 ไมโครเมตร
6. อ่างน้ำแข็ง

3.3.2.3 ขั้นตอนการทดลอง

1. นำผลิตภัณฑ์ของเหลวจากขั้นตอนที่ 1 ปริมาตร 4 มิลลิลิตร เติม คอปเปอร์ (II) ออกไซด์ 0.02 กรัม และไอร์ออน (III) ซัลเฟต 0.002 กรัม ลงในเครื่องปฏิกรณ์
2. เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.4 มิลลิลิตร ลงในเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นอัดแก๊สไนโตรเจนใส่เครื่องปฏิกรณ์ที่ความดัน 2.5 เมกะปาสคาล
3. ประกอบเครื่องปฏิกรณ์เข้ากับชุดอุปกรณ์ให้ความร้อน ตั้งค่าอุณหภูมิที่ต้องการ
4. เปิดสวิตซ์ให้ความร้อน ปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปจนกระทั่งครบเวลา 30 นาที ถอดเครื่องปฏิกรณ์ออกจากชุดอุปกรณ์ให้ความร้อน แล้วนำไปจุ่มในอ่างน้ำแข็งเป็นเวลา 30 นาที เพื่อหยุดปฏิกิริยา
5. ถอดเครื่องปฏิกรณ์ออก จากนั้นกรองของผสมที่ได้จากการทำปฏิกิริยาด้วยชุดกรองสุญญากาศเพื่อแยกผลิตภัณฑ์ของเหลวออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา
6. ปรับสภาพผลิตภัณฑ์ของเหลวให้เป็นกลางโดยใช้กรดซัลฟิวริกความเข้มข้นร้อยละ 72 โดยน้ำหนัก
7. สกัดผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ผ่านการปรับสภาพด้วยเอทิลอะซิเตท เพื่อแยกสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ให้อยู่ในชั้นของเอทิลอะซิเตท
8. วิเคราะห์ชนิดและปริมาณของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี รวมทั้งวิเคราะห์ชนิดและปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4 การสกัดสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ด้วยเอทิลอะซิเตท

3.4.1 วัสดุและสารเคมี

1. ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ผ่านการทำให้เป็นกลางจากขั้นตอนที่ 3.3.2.3
2. สารมาตรฐาน (1,3-ไดฟีนอกซีเบนซีน) ในเอทิลอะซิเตทความเข้มข้น 0.05 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร

3.4.2 อุปกรณ์

1. ปิเปตขนาด 1 มิลลิลิตร
2. พาสเจอร์ปิเปต
3. หลอดทดลองขนาด 5 มิลลิลิตร
4. ขวดเก็บตัวอย่างสำหรับวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

3.4.3 ขั้นตอนการทดลอง

1. เติมผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ผ่านการทำให้เป็นกลางจากขั้นตอนที่ 1 หรือขั้นตอนที่ 2 ปริมาตร 1.50 มิลลิลิตร ลงในหลอดทดลอง
2. เติมสารละลายมาตรฐานในเอทิลอะซิเตทปริมาตร 0.30 มิลลิลิตร ลงในหลอดทดลอง
3. ปิดฝาหลอดทดลองให้สนิท เขย่าด้วยมือ 100 ครั้ง จากนั้นทิ้งให้เกิดการแยกชั้นของชั้นเอทิลอะซิเตทและชั้นสารละลาย
4. ใช้ไมโครปิเปตดูดชั้นของเอทิลอะซิเตทและเติมใส่ขวดเก็บตัวอย่างสำหรับวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี หรือนำไปทำปฏิกิริยาอนุพันธ์ซิลลิเลทก่อนการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

3.5 ขั้นตอนการวิเคราะห์

3.5.1 การวิเคราะห์น้ำตาลรีดิวซ์ในไฮโดรไลเซท

การวิเคราะห์น้ำตาลรีดิวซ์ในไฮโดรไลเซทจากวิธีเคลซอนลิกนินใช้เทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (High Performance Liquid Chromato graphy, HPLC) ที่มีภาวะของเครื่องมือวิเคราะห์ดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คอลัมน์วิเคราะห์	Shodex KS-801
ตัววัดสัญญาณดัชนีหักเห	Refractive Index Detector (RID)
สารพา	น้ำปราศจากไอออน
อัตราการไหลของสารพา	1 มิลลิลิตรต่อนาที
อุณหภูมิคอลัมน์วิเคราะห์	80 องศาเซลเซียส

สร้างกราฟมาตรฐาน (calibration curve) ด้วยสารละลายมาตรฐานที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอนอย่างน้อย 2 ค่า เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟโครมาโทแกรมของสารละลายมาตรฐานแต่ละชนิดและความเข้มข้น จากนั้นใช้กราฟมาตรฐานนี้คำนวณหาปริมาณน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวในไฮโดรไลเซท และรายงานผลในหน่วยร้อยละโดยมวล

นอกจากนี้ยังสามารถคำนวณหาร้อยละโดยมวลของเฮมิเซลลูโลสและลิกนินที่ถูกขจัดออกจากของแข็งและร้อยละโดยมวลของเซลลูโลสที่เหลืออยู่ในกากของแข็ง โดยใช้สมการในการคำนวณดังนี้

ร้อยละโดยมวลของเซลลูโลสที่เหลืออยู่

$$= \frac{\text{ปริมาณเซลลูโลสในกากของแข็ง}}{\text{ปริมาณเซลลูโลสในชานอ้อยปราศจากสารสกัด}} \times 100 \qquad (3.1)$$

ร้อยละโดยมวลของเฮมิเซลลูโลสที่ถูกขจัดออก

$$= \frac{\text{ปริมาณเฮมิเซลลูโลสในผลิตภัณฑ์ของเหลว}}{\text{ปริมาณเฮมิเซลลูโลสในชานอ้อยปราศจากสารสกัด}} \times 100 \qquad (3.2)$$

ร้อยละโดยมวลของลิกนินที่ถูกขจัดออก

$$= \frac{\text{ปริมาณลิกนินในผลิตภัณฑ์ของเหลว}}{\text{ปริมาณลิกนินในชานอ้อยปราศจากสารสกัด}} \times 100 \qquad (3.3)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.5.2 การวิเคราะห์สารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ในผลิตภัณฑ์ของเหลว

สารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่ผ่านการสกัดด้วยเอทิลอะซิเตทสามารถนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography, GC) เพื่อระบุชนิดและปริมาณของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่เกิดขึ้น โดยใช้ภาวะของเครื่องมือวิเคราะห์ดังนี้

คอลัมน์วิเคราะห์	HP5-MS, DB5-MS
แก๊สพา	ฮีเลียม
อุณหภูมิหัวฉีด	200 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิคอลัมน์วิเคราะห์	40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิขึ้น 5 องศาเซลเซียส ทุกๆ 1 นาที จนกระทั่งถึง 300 องศาเซลเซียส และคงอุณหภูมิไว้ เป็นเวลา 5นาที

ระบุชนิดของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์โดยใช้กราฟมาตรฐานของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์มาตรฐาน และหาปริมาณโดยใช้อัตราส่วนระหว่างพื้นที่ใต้กราฟโครมาโทแกรมของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ต่อพื้นที่ใต้กราฟโครมาโทแกรมของสารมาตรฐาน (1,3-ไดฟีนอกซีเบนซีน) ดังสมการ 3.4 เมื่อนำอัตราส่วนของพื้นที่ใต้กราฟไปเทียบกับกราฟมาตรฐานจะทราบปริมาณของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่เกิดขึ้น

$$\text{อัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟ} = \frac{\text{พื้นที่ใต้กราฟของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์}}{\text{พื้นที่ใต้กราฟของสารละลายมาตรฐาน}} \qquad (3.4)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผล

เนื้อหาในบทนี้กล่าวถึง ผลการทดลองเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอน ปริมาณเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินในชานอ้อยปราศจากสารสกัด ร้อยละโดยมวลและองค์ประกอบหลักทางเคมีของกากของแข็งที่เหลือจากการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชด้วยปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลในขั้นตอนที่ 1 ชนิดและปริมาณของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันในขั้นตอนที่ 2 ปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์ที่เกิดขึ้นจากขั้นตอนที่ 1 และ 2 รวมถึงการอภิปรายผลการทดลอง

4.1 ปริมาณของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินในโครงสร้างผนังเซลล์พืชของชานอ้อยปราศจากสารสกัด

ปริมาณของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินในชานอ้อยสามารถหาได้ด้วยวิธีเคลซอนลิกนิน โดยใช้ชานอ้อยปราศจากสารสกัดทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับกรดซัลฟิวริกความเข้มข้นร้อยละ 72 โดยมวล ส่งผลให้เซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสถูกขจัดออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชและเกิดเป็นน้ำตาลรีดิวซ์ที่อยู่ในรูปผลิตภัณฑ์ของเหลว ส่วนลิกนินจะเหลืออยู่ในกากของแข็งที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาซึ่งสามารถระบุปริมาณได้โดยการชั่งน้ำหนักกากของแข็งนี้ จากการวิเคราะห์พบว่าน้ำตาลรีดิวซ์ที่เป็นองค์ประกอบในชานอ้อยปราศจากสารสกัดได้แก่ น้ำตาลกลูโคส และน้ำตาลไซโลส

เนื่องจากเซลลูโลสเป็นพอลิเมอร์ที่เกิดจากการเชื่อมต่อกันของน้ำตาลกลูโคส และเฮมิเซลลูโลสเป็นพอลิเมอร์ที่เกิดจากการเชื่อมต่อกันของน้ำตาลไซโลสเป็นหลัก การทำลายโครงสร้างพอลิเมอร์ของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสจะทำให้เกิดการฟอร์มตัวของน้ำเข้าไปยังโครงสร้างโมเลกุลของน้ำตาลรีดิวซ์ที่เกิดขึ้น ดังนั้นถ้าต้องการแปลงปริมาณน้ำตาลกลูโคสเป็นปริมาณเซลลูโลสจะต้องคูณด้วยแฟกเตอร์ 0.90 และถ้าต้องการแปลงปริมาณน้ำตาลไซโลสเป็นปริมาณเฮมิเซลลูโลสจะต้องคูณด้วยแฟกเตอร์ 0.88 (Canettieri และคณะ, 2007) ตารางที่ 4.1 แสดงองค์ประกอบทางเคมีในผนังเซลล์พืชของชานอ้อยปราศจากสารสกัดที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยวิธีเคลซอนลิกนินเปรียบเทียบกับองค์ประกอบทางเคมีที่วิเคราะห์ได้ของธีร์ธวัช (2560)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบทางเคมีในโครงสร้างผนังเซลล์พืชของชานอ้อยปราศจากสารสกัด

งานวิจัย	องค์ประกอบทางเคมี (ร้อยละโดยมวล)			
	เซลลูโลส	เฮมิเซลลูโลส	ลิกนิน	อื่นๆ
ธีร์ธวัช (2560)	38.38	31.43	20.90	-
การศึกษานี้	33.09	24.98	28.61	-

จากการวิเคราะห์ด้วยวิธีเคลซอนลิกนินพบว่าปริมาณของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินในการศึกษานี้มีค่าแตกต่างจากการศึกษาของธีร์ธวัช (2560) นอกจากนี้ Rabemanolontsa และ Saka (2013) ยังระบุว่าสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่เป็นหน่วยย่อยของลิกนินเรียงลำดับจากมากไปน้อยได้แก่ วานิลลิน (G-type) ไซริงกัลดีไฮด์ (S-type) และไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์ (H-type)

จากการวิเคราะห์ข้างต้นจึงสรุปว่าปริมาณของลิกนินในโครงสร้างผนังเซลล์พืชของชานอ้อยปราศจากสารสกัดในการศึกษานี้มีค่าเท่ากับร้อยละ 28.61 โดยมวล การวิเคราะห์ปริมาณสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่ผลิตได้จะถูกรายงานเทียบกับปริมาณของลิกนินในโครงสร้างผนังเซลล์พืชของชานอ้อยปราศจากสารสกัดนี้

4.2 การเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอน

การเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอน โดยใช้ชานอ้อยปราศจากสารสกัดจะอ้างอิงจากวิธีของธีร์ธวัช (2560) ซึ่งในขั้นตอนที่ 1 เป็นการขจัดองค์ประกอบที่มีโครงสร้างอสัณฐาน ได้แก่ ลิกนินและเฮมิเซลลูโลส ออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชและเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัล เนื่องจากลิกนินเชื่อมต่อกับเฮมิเซลลูโลสด้วยพันธะโควาเลนต์ในโครงสร้างผนังเซลล์พืช ส่งผลให้ในระหว่างการขจัดลิกนินจะเกิดการขจัดเฮมิเซลลูโลสร่วมด้วย (Maryana และคณะ, 2014) ซึ่งในขั้นตอนนี้กากของแข็งที่เหลือจะเป็นส่วนที่มีความเป็นผลึกเป็นส่วนใหญ่นั่นคือเซลลูโลส และในขั้นตอนที่ 2 เป็นการเปลี่ยนลิกนินพอลิเมอร์ในผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากขั้นตอนแรกเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ร่วมกับการใช้คอปเปอร์ (II) ออกไซด์และไอร์ออน (III) ซัลเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วิธีการทดลองดังกล่าวดัดแปลงจากการศึกษาการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 1 ขั้นตอนของ Xinping และคณะ (2016) ซึ่งถูกระบุว่าเป็นภาวะที่เหมาะสมของการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์

Schummer และคณะ (2009) รายงานวิธีการวิเคราะห์ชนิดและปริมาณของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ว่า เมื่อทำปฏิกิริยาอนุพันธ์ซิลลิเลทด้วย N,O-bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide และไพริดีน ก่อนนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี จะได้สารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่มีความสามารถในการกลายเป็นไอและความเสถียรทางความร้อนสูงขึ้น ทำให้ความสามารถในการถูกตรวจจับและโครมาโทแกรมของสารแยกกันได้ดีขึ้น ดังนั้นผู้ศึกษาจึงนำเทคนิคการวิเคราะห์ดังกล่าวมาปรับใช้ในการศึกษานี้

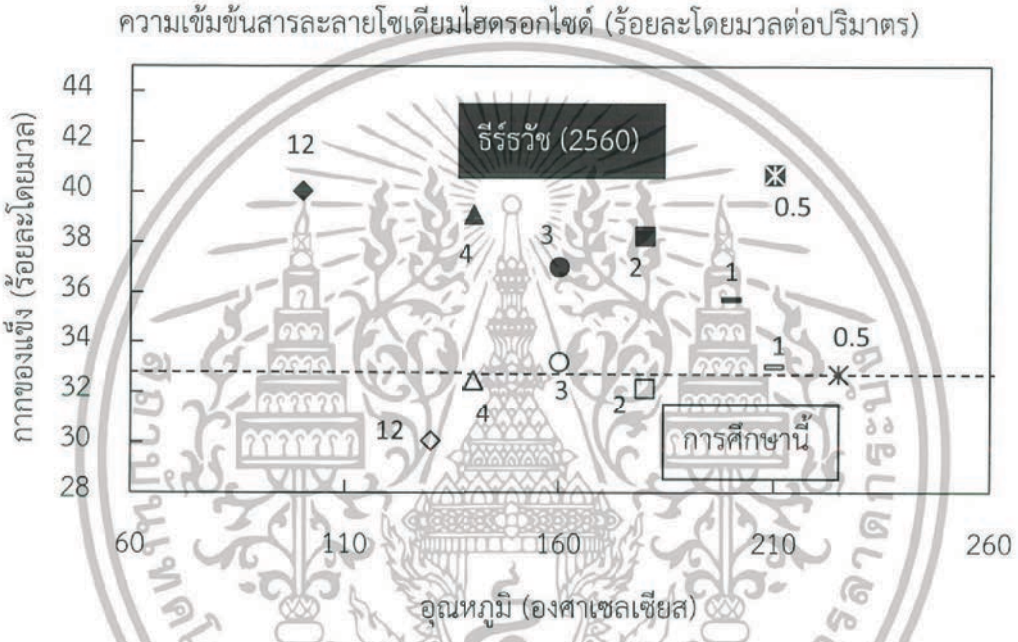
4.2.1 ขั้นตอนที่ 1 การขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชและเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัล

วัตถุประสงค์ของขั้นตอนที่ 1 คือการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชให้อยู่ในรูปผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัล ตัวแปรที่ศึกษาคือ ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในช่วงร้อยละ 0.5-12 โดยมวลต่อปริมาตร และอุณหภูมิในช่วง 80-240 องศาเซลเซียส Maryana และคณะ (2014) รายงานว่าปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลภายใต้ภาวะด่างส่งผลให้เฮมิเซลลูโลสและลิกนินที่มีโครงสร้างอสัณฐานถูกขจัดออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชและเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลว ส่วนเซลลูโลสที่มีโครงสร้างผลึกจะเหลืออยู่ในกากของแข็ง ธีร์ธวัช (2560) ระบุภาวะของการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชในขั้นตอนที่ ซึ่งพิจารณาจากร้อยละโดยมวลของกากของแข็งที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาที่มีค่าเข้าใกล้และต่ำกว่าร้อยละ 40.90 โดยมวล เนื่องจากRabemanolontsoa และ Saka (2013) รายงานว่าปริมาณของเซลลูโลสในซานอ้อยเท่ากับร้อยละ 40.92 โดยมวล โดยความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ในหน่วยโดยมวลต่อปริมาตรและอุณหภูมิในหน่วยองศาเซลเซียสที่เหมาะสมสำหรับการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชในขั้นตอนนี้ของธีร์ธวัช (2560) คือ (0.5, 210), (1, 200), (2, 180), (3, 160), (4, 140) และ (12, 100) ที่ภาวะการทำปฏิกิริยาดังกล่าวร้อยละโดยมวลของกากของแข็งที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 40.68 35.75 38.26 37.03 39.11 และ 40.02 โดยมวล ตามลำดับ

อย่างไรก็ตามการศึกษาของธีร์ธวัช (2560) พิจารณาภาวะที่เหมาะสมของความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์และอุณหภูมิจากร้อยละโดยมวลของกากของแข็งที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาที่มีค่าเข้าใกล้และต่ำกว่าร้อยละ 40.90 โดยมวล แต่การศึกษานี้จะพิจารณาภาวะที่เหมาะสม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากปริมาณเซลลูโลสร้อยละ 33.09 โดยมวล ซึ่งได้จากการทดลองด้วยวิธีเคลซอนลิกนินของการศึกษานี้เอง โดยความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ในหน่วยโดยมวลต่อปริมาตรและอุณหภูมิในหน่วยองศาเซลเซียสที่เหมาะสมสำหรับการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชของการศึกษานี้ คือ (0.5, 225), (1, 210), (2, 180), (3, 160), (4, 140) และ (12, 130) ที่ภาวะการทำปฏิกิริยาดังกล่าว ร้อยละโดยมวลของกากของแข็งที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 32.76 33.08 32.21 33.26 32.53 และ 31.28 โดยมวล ตามลำดับ



รูปที่ 4.1 ร้อยละโดยมวลของกากของแข็งที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลในขั้นตอนที่ 1 โดยใช้ชานอ้อยปราศจากสารสกัด สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.5-12 โดยมวลต่อปริมาตร อุณหภูมิ 80–240 องศาเซลเซียส และเวลา 30 นาที

เมื่อวิเคราะห์องค์ประกอบหลักทางเคมีของกากของแข็งที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลซอนลิกนิน พบว่ากากของแข็งที่เหลือนี้ประกอบด้วยเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินร้อยละ 22.42-27.71 4.29-6.90 และ 1.51-4.04 โดยมวล ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4.2 และสามารถคำนวณหาร้อยละโดยมวลของเฮมิเซลลูโลสและลิกนินที่ถูกขจัดออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชได้เท่ากับร้อยละ 69.97-81.33 และ 86.48-95.07 โดยมวล ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4.3 ผลจากการศึกษานี้ชี้ให้เห็นว่าการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชในขั้นตอนที่ 1 สามารถแยกองค์ประกอบที่เป็นอสัณฐานคือเฮมิเซลลูโลสและลิกนินออกมาในรูป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลิตภัณฑ์ของเหลว ส่วนกากของแข็งที่เหลือมีเซลลูโลสเป็นองค์ประกอบร้อยละ 67.75-81.23 โดยมวล

ตารางที่ 4.2 องค์ประกอบทางเคมีของกากของแข็งจากชานอ้อยหลังทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลในขั้นตอนที่ 1

ภาวะของการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัล		ปริมาณกากของแข็ง (ร้อยละโดยมวล*)	องค์ประกอบทางเคมีของกากของแข็ง (ร้อยละโดยมวล*)		
ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (ร้อยละโดยมวลต่อปริมาตร)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)		เซลลูโลส	เฮมิเซลลูโลส	ลิกนิน
0.5	225	32.76	24.44	4.82	2.31
1	210	33.08	24.15	4.77	2.13
2	180	32.21	26.88	4.74	2.09
3	160	33.26	26.58	4.41	2.05
4	140	32.53	27.71	4.29	1.51
12	130	30.08	22.42	6.90	4.14

หมายเหตุ * ร้อยละโดยมวลรายงานเทียบกับน้ำหนักชานอ้อยปราศจากสารสกัดเริ่มต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

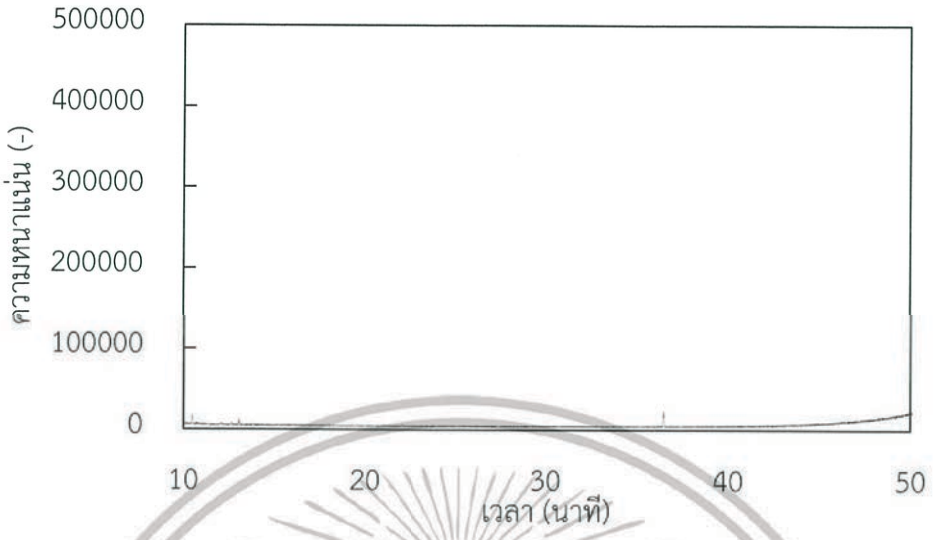
ตารางที่ 4.3 ร้อยละโดยมวลของเฮมิเซลลูโลสและลิกนินที่ถูกขจัดออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชของชานอ้อยปราศจากสารสกัดหลังทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลในขั้นตอนที่ 1

ภาวะของการทำปฏิกิริยา		การขจัดออก (ร้อยละโดยมวล*)	
ความเข้มข้นสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (ร้อยละโดยมวลต่อปริมาตร)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	เฮมิเซลลูโลส	ลิกนิน
0.5	225	79.03	92.45
1	210	79.24	93.04
2	180	79.37	93.17
3	160	80.81	93.30
4	140	81.33	95.07
12	130	69.97	86.48

หมายเหตุ * ร้อยละโดยมวลรายงานเทียบกับปริมาณองค์ประกอบในชานอ้อยปราศจากสารสกัดเริ่มต้น

เมื่อนำผลิตภัณฑ์ของเหลวนี้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีเพื่อระบุชนิดและปริมาณของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ โดยสารมาตรฐานที่ใช้ในการวิเคราะห์ได้แก่ ไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์ กรดไฮดรอกซีเบนโซอิก วานิลลิน กรดวานิลลิก ไซริงกัลดีไฮด์ และกรดไซริงกิค จากการวิเคราะห์ดังแสดงด้วยโครมาโทแกรมในรูปที่ 4.2 พบว่าไม่เกิดสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ขึ้นในผลิตภัณฑ์ของเหลว ดังนั้นการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชในขั้นตอนที่ 1 นี้ ไม่ทำให้เกิดการสลายตัวของลิกนินพอลิเมอร์เป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ ทำได้เพียงแยกลิกนินพอลิเมอร์ออกมาจากผนังเซลล์ชานอ้อยให้อยู่ในรูปของเหลว อย่างไรก็ตาม การศึกษาในขั้นตอนที่ 1 แสดงให้เห็นว่าความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืช คือ (0.5, 225), (1, 210), (2, 180), (3, 160), (4, 140) และ (12, 130) ซึ่งเป็นภาวะที่ใกล้เคียงกับการศึกษาของธีร์ธวัช (2560) การทำปฏิกิริยาที่ภาวะดังกล่าวสามารถขจัดลิกนินพอลิเมอร์ให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลว ซึ่งสามารถนำไปทำลายโครงสร้างพอลิเมอร์ได้ต่อในขั้นตอนที่ 2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.2 ตัวอย่างโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่เกิดขึ้นจากการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชของชานอ้อยปราศจากสารสกัดในขั้นตอนที่ 1 โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 4 โดยมวลต่อปริมาตร อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส และเวลา 30 นาที

การวิเคราะห์ปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์จะใช้เทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูงจากของเหลวในขั้นตอนที่ 1 โดยตรง สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณน้ำตาลโอลิโกเมอร์ทั้งหมด จะนำตัวอย่างของเหลวมาทำการ acid hydrolysis เนื่องจากในของเหลวจะประกอบด้วยน้ำตาลรีดิวซ์และน้ำตาลโอลิโกเมอร์ละลายอยู่ การทำไฮโดรไลซ์ด้วยกรดเจือจางโดยใช้กรดซัลฟิวริก จะทำให้น้ำตาลทั้งหมดละลายอยู่ในรูปของมอนอเมอร์ เมื่อนำปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์จากตัวอย่างที่ทำการไฮโดรไลซ์ด้วยกรดเจือจางมาหักลบกับปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์ที่วิเคราะห์ได้จากตัวอย่างโดยตรง จะได้ปริมาณน้ำตาลโอลิโกเมอร์จากการไฮโดรไลซิสด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในขั้นตอนที่ 1 ออกมา น้ำตาลรีดิวซ์หลักที่ใช้วิเคราะห์หาปริมาณจะมีทั้งหมด 3 ชนิด คือ กลูโคส ไซโลส และอะราบิโนส ดังแสดงในตารางที่ 4.4

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.4 ร้อยละโดยมวลของน้ำตาลรีดิวซ์ทั้งก่อนและหลังการไฮโดรไลซ์ผลิตภัณฑ์ของเหลวจากการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลในขั้นตอนที่ 1

ภาวะที่เหมาะสมสำหรับการขจัดลิกนินในขั้นตอนที่ 1		ผลได้ของน้ำตาลรีดิวซ์ที่เกิดขึ้นในขั้นตอนที่ 1 (ร้อยละโดยมวล)*					
ความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์ (ร้อยละโดยมวลต่อปริมาตร)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	กลูโคสมอนอเมอร์	กลูโคโอลิโกเมอร์	ไซโลสมอนอเมอร์	ไซโลโอลิโกเมอร์	อะราบิโนสมอนอเมอร์	อะราบิโนโอลิโกเมอร์
0.5	225	0.52	0.36	0.38	0.54	0.00	0.00
1	210	0.40	0.27	0.21	0.23	0.00	0.02
2	180	0.31	0.26	0.09	0.06	0.00	0.00
3	160	0.20	0.22	0.07	0.06	0.00	0.05
4	140	0.20	0.74	0.03	1.45	0.00	0.02
12	130	0.00	0.21	0.02	0.58	0.00	0.00

หมายเหตุ * ร้อยละโดยมวลรายงานเทียบการน้ำหนักชานอ้อยปราศจากสารสกัดเริ่มต้น

เมื่อนำค่าปริมาณน้ำตาลรีดิวจากตัวอย่างของเหลวที่ผ่านการทำไฮโดรไลซ์ด้วยกรดเจือจางมาหักลบกับค่าน้ำตาลรีดิวซ์ที่ไม่ได้ทำการไฮโดรไลซ์ จะได้ปริมาณน้ำตาลโอลิโกเมอร์ออกมา เนื่องจากการทำไฮโดรไลซ์ด้วยกรดเจือจาง คือการใช้กรดซัลฟิวริก ร้อยละ 72 โดยมวล ปริมาตร 17.25 ไมโครลิตร เพื่อทำให้ pH เท่ากับ 3 ทำปฏิกิริยากับตัวอย่างของเหลวที่อุณหภูมิ 121 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ขั้นตอนนี้จะทำให้โอลิโกเมอร์ของสารประกอบคาร์โบไฮเดรตทั้งหมดแตกตัวกลายเป็นโมเลกุลย่อยนั่นคือ ปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์ จากตารางพบว่า เมื่อใช้ภาวะความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 0.5 โดยมวลต่อปริมาตร อุณหภูมิ 225 องศาเซลเซียส จะได้ปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์ก่อนทำไฮโดรไลซ์ด้วยกรดเจือจางออกมามากที่สุด กล่าวได้ว่าผลได้ปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์จะแปรผันตรงกับอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาในขั้นตอนที่ 1 แต่เมื่อพิจารณาผลได้รวมของน้ำตาลกลูโคสและกลูโคโอลิโกเมอร์และผลได้รวมของไซโลสและไซโลโอลิโก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

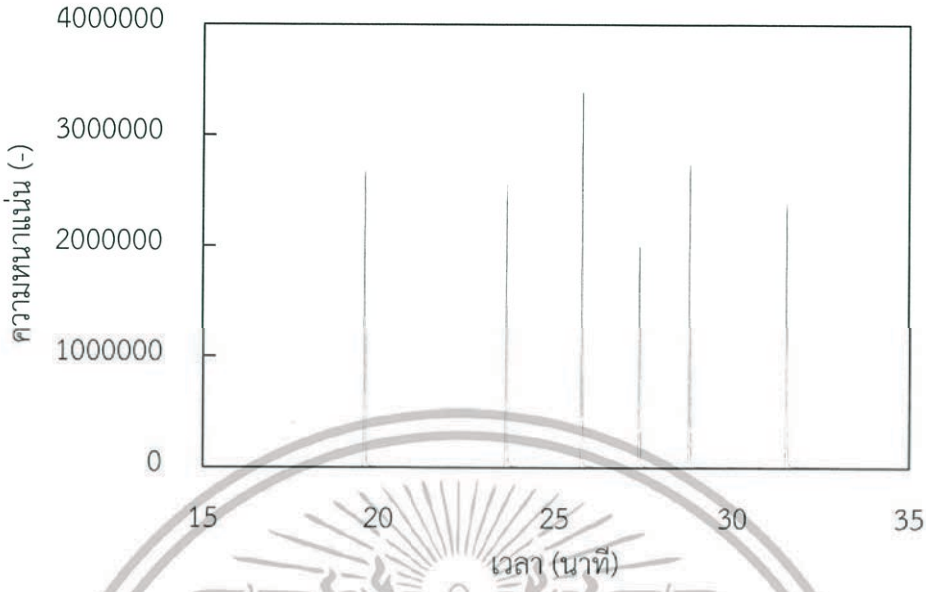
เมอร์ พบว่าผลรวมที่มากที่สุดจะได้ที่ภาวะความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 4 โดยมวลต่อปริมาตร อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส จากตารางพบว่าปริมาณกลูโคสและกลูโคโอลิโกเมอร์ที่วิเคราะห์ได้จะมีปริมาณเพียงเล็กน้อย เนื่องจากกากของแข็งที่เหลือจากการทำไฮโดรเทอร์มัลในขั้นตอนที่ 1 จะมีเซลลูโลสเป็นองค์ประกอบหลัก ขณะที่ของเหลวจากการทำปฏิกิริยาจะประกอบด้วยส่วนของเฮมิเซลลูโลสและลิกนินละลายอยู่เป็นหลัก อย่างไรก็ตามปริมาณของไซโลสและไซโลโอลิโกแซ็กคาไรด์ที่ตรวจจับได้มีปริมาณน้อยกว่าร้อยละการขจัดออกของเซลลูโลสที่มากถึงร้อยละ 69.97-81.33 โดยมวล เนื่องจากสภาวะไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิสูงสามารถทำให้ไซโลสและอะราบิโนสเปลี่ยนรูปไปเป็นผลิตภัณฑ์อื่นได้

4.2.2 ขั้นตอนที่ 2 การเปลี่ยนลิกนินในผลิตภัณฑ์ของเหลวเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์และน้ำตาลรีดิวซ์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน

วัตถุประสงค์ของขั้นตอนที่ 2 คือ การเปลี่ยนลิกนินพอลิเมอร์ในผลิตภัณฑ์ของเหลวจากขั้นตอนที่ 1 เป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันภายใต้ภาวะด่าง โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ (II) ออกไซด์ และไอร์ออน (III) ซัลเฟต ทำปฏิกิริยาที่ช่วงอุณหภูมิ 130-190 องศาเซลเซียส และเวลา 30 นาที ภาวะการทดลองดังกล่าวดัดแปลงจากการศึกษาของ ธีร์ธวัช (2560) ซึ่งอ้างอิงมาจาก Xinping และคณะ (2016) ซึ่งระบุว่าการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที เป็นภาวะที่เหมาะสมของการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์

หลังจากนำผลิตภัณฑ์ของเหลวจากขั้นตอนที่ 1 ไปทำปฏิกิริยาต่อในขั้นตอนที่ 2 ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากขั้นตอนที่ 2 นี้จะถูกสกัดด้วยเอทิลอะซิเตท ทำปฏิกิริยาอนุพันธ์ซิลลิเลชด้วย N,O-bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide และไพริดีน ก่อนจะนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีเพื่อระบุชนิดและปริมาณของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่เกิดขึ้น ตำแหน่งโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ที่จะเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันในขั้นตอนที่ 2 แสดงดังรูปที่ 4.3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.3 ตัวอย่างโครมาโทแกรมของสารละลายสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์มาตรฐานที่เกิดขึ้นในขั้นตอนที่ 2 (สารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์จากซ้ายไปขวา : ไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์ วานิลลิน กรดไฮดรอกซีเบนโซอิก กรดวานิลลิก ไซริงกัลดีไฮด์ กรดไซริงกิค ตามลำดับ)

เมื่อเปรียบเทียบภาวะการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชในขั้นตอนที่ 1 กับร้อยละผลได้รวมของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่เกิดขึ้นในขั้นตอนที่ 2 ดังแสดงในตารางที่ 4.5, 4.6, 4.7 และ 4.8 พบว่าภาวะการขจัดลิกนินส่งผลต่อร้อยละผลได้สารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ เมื่อความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์สูงขึ้น ส่งผลให้ร้อยละผลได้รวมของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์สูงขึ้นทั้ง 4 สภาวะอุณหภูมิในขั้นตอนที่ 2 อย่างไรก็ตามเมื่อใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 12 โดยมวลต่อปริมาตร ส่งผลให้ร้อยละผลได้รวมของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ลดลง Xinping และคณะ (2014) และ Javier และคณะ (2017) รายงานว่าโซเดียมไอออนที่แตกตัวจากโซเดียมไฮดรอกไซด์ทำหน้าที่เพิ่มความเป็นขั้วให้แก่พันธะ β-O-4 ซึ่งเป็นพันธะหน่วยย่อยของลิกนิน ส่งผลให้ความแข็งแรงของพันธะน้อยลง ดังนั้นเมื่อความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้น พันธะที่เชื่อมต่อระหว่างหน่วยย่อยของลิกนินจึงเกิดการสลายตัวได้ง่ายขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่อความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์สูงเกินไปจะทำให้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ซึ่งทำหน้าที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เป็นตัวออกซิไดซ์เกิดการสลายตัว ส่งผลให้ร้อยละผลได้ของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ลดลง

ตารางที่ 4.5 สารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันในขั้นตอนที่ 2 เมื่อใช้อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส

ภาวะที่เหมาะสมสำหรับการขจัดลิกนินในขั้นตอนที่ 1		ผลได้ของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่เกิดขึ้นในขั้นตอนที่ 2 (ร้อยละโดยมวล*)						
ความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์ (ร้อยละโดยมวลต่อปริมาตร)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	H	HA	V	VA	S	SA	รวม
0.5	225	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1	210	0.49	0.39	0.38	0.04	0.00	0.00	1.06
2	180	1.55	0.14	0.55	0.15	0.00	0.00	2.40
3	160	1.40	0.37	0.89	0.43	0.11	0.00	3.21
4	140	2.33	0.43	1.33	0.92	0.27	0.00	5.28
12	130	0.34	0.21	0.00	0.1	0.00	0.00	0.65

หมายเหตุ H คือ ไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์ HA คือ กรดไฮดรอกซีเบนโซอิก
V คือ วานิลลิน VA คือ กรดวานิลลิก
S คือ ไซริงกัลดีไฮด์ SA คือ กรดไซริงกิค
* ร้อยละโดยมวลรายงานเทียบการน้ำหนักชานอ้อยปราศจากสารสกัดเริ่มต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.6 สารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันในขั้นตอนที่ 2 เมื่อใช้อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส

ภาวะที่เหมาะสมสำหรับการขจัดลิกนินในขั้นตอนที่ 1		ผลได้ของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่เกิดขึ้นในขั้นตอนที่ 2 (ร้อยละโดยมวล*)						
ความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์ (ร้อยละโดยมวลต่อปริมาตร)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	H	HA	V	VA	S	SA	รวม
0.5	225	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1	210	0.86	0.10	0.13	0.00	0.00	0.00	1.09
2	180	2.02	0.38	0.19	0.05	0.00	0.23	2.87
3	160	2.73	0.68	0.22	0.18	0.66	0.23	4.71
4	140	1.91	1.16	0.16	1.07	0.12	0.56	4.99
12	130	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

ตารางที่ 4.7 สารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันในขั้นตอนที่ 2 เมื่อใช้อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส

ภาวะที่เหมาะสมสำหรับการขจัดลิกนินในขั้นตอนที่ 1		ผลได้ของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่เกิดขึ้นในขั้นตอนที่ 2 (ร้อยละโดยมวล*)						
ความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์ (ร้อยละโดยมวลต่อปริมาตร)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	H	HA	V	VA	S	SA	รวม
0.5	225	0.14	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.22
1	210	0.87	0.06	0.39	0.16	0.00	0.08	1.55
2	180	2.95	0.12	0.22	0.37	0.08	0.00	3.73
3	160	3.55	0.13	0.16	0.21	0.08	0.00	4.13
4	140	3.93	0.16	0.14	1.13	0.54	0.53	6.43
12	130	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.8 สารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันในขั้นตอนที่ 2 เมื่อใช้อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส

ภาวะที่เหมาะสมสำหรับการขจัดลิกนินในขั้นตอนที่ 1		ผลได้ของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่เกิดขึ้นในขั้นตอนที่ 2 (ร้อยละโดยมวล*)						
ความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์ (ร้อยละโดยมวลต่อปริมาตร)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	H	HA	V	VA	S	SA	รวม
0.5	225	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1	210	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2	180	1.81	0.21	0.37	0.03	0.00	0.00	2.41
3	160	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
4	140	7.37	1.60	2.25	1.97	0.40	0.00	13.58
12	130	2.53	0.56	0.81	2.26	0.00	0.31	6.47

เมื่อเปรียบเทียบผลของภาวะอุณหภูมิในขั้นตอนที่ 2 พบว่า อุณหภูมิในขั้นตอนที่ 2 ที่เพิ่มสูงขึ้นจะส่งผลต่อร้อยละผลได้ของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่มากขึ้น อุณหภูมิในขั้นตอนที่ 2 ที่ทำให้ได้ร้อยละผลได้ของฟีนอลิกมอนอเมอร์มากที่สุดคือ 190 องศาเซลเซียส จากภาวะการขจัดลิกนินในขั้นตอนที่ 1 คือความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 4 โดยมวลต่อปริมาตร และอุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส อีกทั้งภาวะในขั้นตอนที่ 1 นี้ยังทำให้ได้ผลได้ของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์มากที่สุดในทุกค่าอุณหภูมิของการทำปฏิกิริยาในขั้นตอนที่ 2

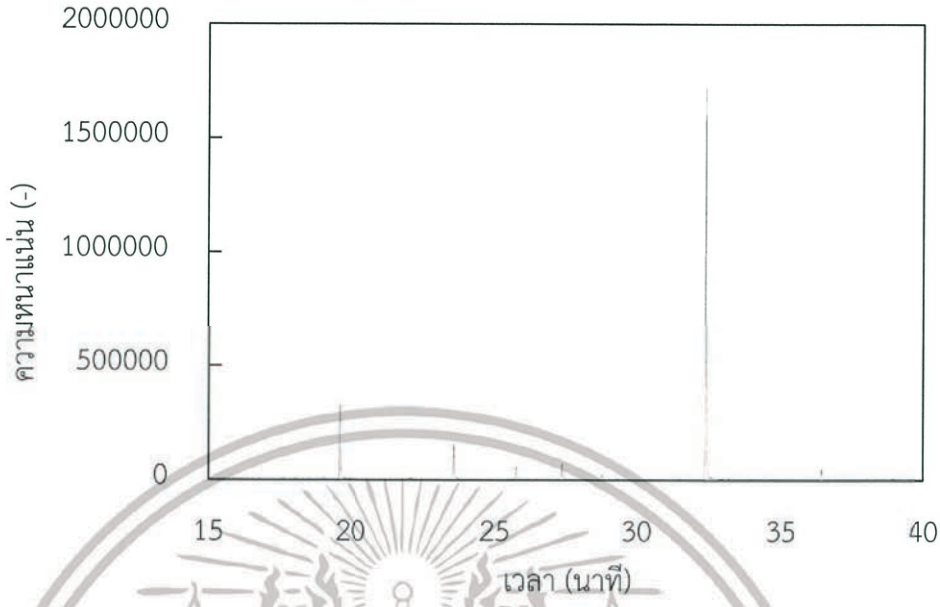
Rabemanolontsoa และ Saka (2013) ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีในโครงสร้างผนังเซลล์พืชของชีวมวลและรายงานว่าหน่วยย่อยของลิกนินในซานอ้อยเรียงลำดับจากมากไปน้อยได้แก่ ซิแนพพิลแอลกอฮอล์ (S-type) โคนิเฟอริลแอลกอฮอล์ (G-type) และพาราคูมาริลแอลกอฮอล์ (H-type) ตามลำดับ อย่างไรก็ตามการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอน พบว่าผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันในขั้นตอนที่ 2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

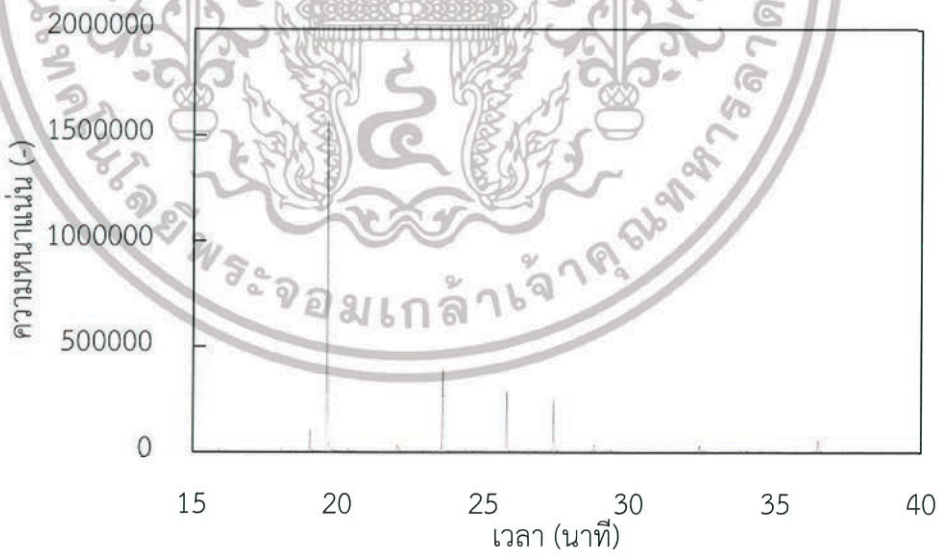
คือ ไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์ซึ่งเป็นหน่วยย่อยของลิกนินประเภทพาราคูมาริลแอลกอฮอล์ Maziero และคณะ (2011) รายงานว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันของลิกนินภายใต้ภาวะด่างโดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ทำให้เกิดการหลุดของหมู่เมทอกซิลจากหน่วยย่อยของลิกนิน จากผลการศึกษาดังกล่าวสามารถสันนิษฐานได้ว่าไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์หลักอาจเกิดขึ้นเนื่องจากการหลุดของหมู่เมทอกซิลจากวานิลลินและไซริงกัลดีไฮด์

นอกจากนี้ยังพบว่า เมื่อกำหนดภาวะอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาในขั้นตอนที่ 2 ให้ต่ำลง จะทำให้ได้ปริมาณสารฟีนอลิกมอนอเมอร์อีกหนึ่งชนิดเพิ่มขึ้นมานั่นคือ กรดคูมาริก (p-coumaric acid) แสดงดังรูปที่ 4.4 ซึ่งลักษณะโครงสร้างของกรดคูมาริกจะเป็นรูปแบบของพาราคูมาริลแอลกอออล์คล้ายกับกรดไฮดรอกซีเบนโซอิก แต่บริเวณโซ่กิ่งโพรพิลที่เป็นหมู่คาร์บอกซิลเหนือวงเบนซีนจะมีคาร์บอนจับกัน 3 ตัว ในขณะที่กรดไฮดรอกซีเบนโซอิกจะมีเพียงตัวเดียว และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาในขั้นตอนที่ 2 จะทำให้ร้อยละผลได้ของกรดคูมาริกลดลงแต่จะทำให้ร้อยละผลได้ของกรดไฮดรอกซีเบนโซอิกและไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามการศึกษานี้ยังขาดการวิเคราะห์ปริมาณและสมบัติของกรดคูมาริกที่แน่นอน แต่จากผลการศึกษาสามารถสันนิษฐานได้ว่าเมื่อทำกระบวนการออกซิเดชันที่ใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นจะส่งผลให้หมู่โพรพิลของกรดคูมาริกแตกตัวออกไปและทำให้ผลได้ของไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์และกรดไฮดรอกซีเบนโซอิกเพิ่มขึ้นมา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.4 ตัวอย่างโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากขั้นตอนที่ 2 โดยใช้ภาวะในขั้นตอนที่ 1 คือ ความเข้มข้นสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 4 โดยมวลต่อปริมาตรและอุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิในขั้นตอนที่ 2 ที่ 130 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.5 ตัวอย่างโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากขั้นตอนที่ 2 โดยใช้ภาวะในขั้นตอนที่ 1 คือ ความเข้มข้นสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 4 โดยมวลต่อปริมาตร และอุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิในขั้นตอนที่ 2 ที่ 190 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากผลการศึกษาข้างต้นพบว่า ภาวะการขจัดลิกนินที่เหมาะสมในขั้นตอนที่ 1 คือ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 4 โดยมวลต่อปริมาตร และอุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เมื่อเสร็จสิ้นการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอน เกิดสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ขึ้นสูงที่สุดร้อยละ 13.58 โดยมวล ซึ่งมากกว่าวิธีการเปลี่ยนลิกนินแบบ 1 ขั้นตอนของ Xinping และคณะ (2016) และการศึกษาของธีร์ธวัช (2560) ดังแสดงในตารางที่ 4.9 นอกจากนี้ ปริมาณสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แต่ละชนิดที่เกิดขึ้นแตกต่างกันตามวิธีการเปลี่ยน โดยการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 1 ขั้นตอน สามารถผลิตไซริงกัลดีไฮด์ได้มากที่สุด ส่วนการเปลี่ยนลิกนินแบบ 2 ขั้นตอน สามารถผลิตไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์ได้มากที่สุด

ตารางที่ 4.9 สารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์จากวิธีการเปลี่ยนลิกนินแบบ 1 และ 2 ขั้นตอน

วิธีการเปลี่ยนลิกนิน		ผลได้ของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ (ร้อยละโดยมวล*)						
		H	HA	V	VA	S	SA	รวม
แบบ 1 ขั้นตอน	Xinping และคณะ (2016)	0.27	1.00	2.67	1.67	2.67	2.00	10.28
	ธีร์ธวัช (2560)	2.28	0.69	2.45	0.80	2.70	0.29	9.21
แบบ 2 ขั้นตอน	ธีร์ธวัช (2560)	0.72	0.34	0.59	0.57	0.38	0.49	3.09
	การศึกษานี้	7.37	1.60	2.25	1.97	0.39	0.00	13.58

หมายเหตุ H คือ ไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์ HA คือ กรดไฮดรอกซีเบนโซอิก
V คือ วานิลลิน VA คือ กรดวานิลลิก
S คือ ไซริงกัลดีไฮด์ SA คือ กรดไซริงกิค
* ร้อยละโดยมวลรายงานเทียบการน้ำหนักชานอ้อยปราศจากสารสกัดเริ่มต้น

ผลการศึกษาร้อยละผลได้ของปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์และน้ำตาลโอลิโกเมอร์จากตัวอย่างของเหลวที่ผ่านการออกซิเดชันในขั้นตอนที่ 2 พบว่าไม่สามารถตรวจพบน้ำตาลรีดิวซ์ทั้ง 3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชนิด จากตัวอย่างของเหลวที่ไม่ได้ผ่านการทำไฮโดรไลซ์ด้วยกรดเจือจาง อย่างไรก็ตามเมื่อคำนวณผลโครมาโทแกรมจากตัวอย่างของเหลวที่ผ่านการไฮโดรไลซ์ด้วยกรดเจือจางแล้ว พบว่ามีเพียงบางสภาวะที่สามารถตรวจพบน้ำตาลรีดิวซ์ในผลิตภัณฑ์ นอกจากนี้น้ำตาลรีดิวซ์ที่สามารถตรวจพบได้มีเพียงไซโลโอลิโกเมอร์เท่านั้น แสดงดังตารางที่ 4.10

ตารางที่ 4.10 น้ำตาลไซโลโอลิโกเมอร์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันในขั้นตอนที่ 2 จากตัวอย่างที่ผ่านขั้นตอนการไฮโดรไลซ์ด้วยกรดเจือจาง

ภาวะที่เหมาะสมสำหรับการขจัดลิกนินในขั้นตอนที่ 1		อุณหภูมิการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันในขั้นตอนที่ 2 (องศาเซลเซียส)	ผลได้ของน้ำตาลไซโลโอลิโกเมอร์ที่เกิดขึ้นในขั้นตอนที่ 2 จากตัวอย่างที่ผ่านการไฮโดรไลซ์ด้วยกรดเจือจาง (ร้อยละโดยมวล*)
ความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์ (ร้อยละโดยมวลต่อปริมาตร)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)		
3	160	130	5.22
4	140	130	4.35
3	160	150	4.71
1	210	170	1.74
2	180	170	0.32
3	160	170	0.34

หมายเหตุ * ร้อยละโดยมวลรายงานเทียบการน้ำหนักชานอ้อยปราศจากสารสกัดเริ่มต้น

ผลการศึกษาชี้ให้เห็นว่า ภาวะอุณหภูมิการออกซิเดชันในขั้นตอนที่ 2 มีผลต่อร้อยละผลได้ของน้ำตาลไซโลส การเพิ่มความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์จากขั้นตอนที่ 1 หรือการเพิ่มอุณหภูมิในขั้นตอนที่ 2 จะทำให้ผลได้ของน้ำตาลไซโลสลดลง ทั้งนี้อาจสันนิษฐานได้ว่าโมเลกุลของน้ำตาลรีดิวซ์ที่ได้จากขั้นตอนที่ 1 ถูกห่อหุ้มไว้ภายในโครงสร้างของลิกนินในรูปสารประกอบเชิงซ้อนลิกนิน-คาร์โบไฮเดรต ซึ่งไม่สามารถวิเคราะห์น้ำตาลรีดิวซ์ได้ด้วยเทคนิค

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง แม้ว่าจะทำไฮโดรไลซ์สารประกอบเชิงซ้อนลิกนิน-คาร์โบไฮเดรตในผลิตภัณฑ์ของเหลวจากขั้นตอนที่ 1 ดังกล่าวด้วยกรดเจือจางแล้วก็ตาม แต่เมื่อทำการออกซิไดซ์ผลิตภัณฑ์ของเหลวในขั้นตอนที่ 2 แล้ว ทำให้พันธะเอสเทอร์ระหว่างลิกนินและคาร์โบไฮเดรตถูกทำลาย จึงเผยโครงสร้างของไซลานเฮมิเซลลูโลสออกมาได้ จึงทำให้ผลได้ของน้ำตาลรีดิวซ์มีค่าสูงขึ้น

การประเมินความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์เบื้องต้นจากร้อยละผลได้ของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่เกิดขึ้น สามารถพิจารณาได้จากการนำมูลค่าสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่ผลิตได้ลบกับมูลค่าของชานอ้อยที่ใช้เป็นสารตั้งต้น ดังแสดงในตารางที่ 4.11 พบว่าวิธีการเปลี่ยนลิกนินแบบ 2 ขั้นตอน เมื่อใช้ชานอ้อย 100 กิโลกรัม ซึ่งมีมูลค่า 1,200 บาท สามารถผลิตไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์ กรดไฮดรอกซีเบนโซอิก วานิลลิน กรดวานิลลิก และไซริงกัลดีไฮด์ได้ 7.37 1.60 2.25 1.97 และ 0.40 กิโลกรัม ตามลำดับ คิดเป็นมูลค่าของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แต่ละชนิดเท่ากับ 2,211 240 1,620 1,477 และ 240 บาท ตามลำดับ และมีมูลค่ารวมเมื่อหักลบกับค่าชานอ้อยแล้ว เท่ากับ 4,588 บาท ซึ่งมากกว่ามูลค่ารวมที่ได้จากการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลกมอนอเมอร์แบบ 1 ขั้นตอนของ Xinping และคณะ (2016) และแบบ 2 ขั้นตอนจากการศึกษาของธีร์ธวัช (2560) นอกจากนี้ ข้อดีของวิธีการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอน คือกากเซลลูโลส 32.53 กิโลกรัม คิดเป็นมูลค่า 859 บาท ซึ่งเหลือจากขั้นตอนที่ 1 ไม่ปนเปื้อนกับตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งคอปเปอร์ (II) ออกไซด์ และไอร์ออน (III) ซัลเฟตที่ใช้ในการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ ดังนั้นมูลค่ารวมของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์และกากเซลลูโลสที่ได้จากวิธีการเปลี่ยนลิกนินแบบ 2 ขั้นตอน มีค่าเท่ากับ 5,447 บาท

ผลการศึกษาการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอน โดยการศึกษาผลของภาวะอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาในขั้นตอนที่ 2 เบื้องต้น ชี้ให้เห็นว่าวิธีการเปลี่ยนลิกนินแบบ 2 ขั้นตอน เป็นวิธีการที่ทำให้เกิดความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์ในระดับสูงและควรมีการศึกษาเพิ่มเติมเพื่อประเมินภาวะที่เหมาะสมในการเปลี่ยนลิกนินในผลิตภัณฑ์ของเหลวจากขั้นตอนที่ 1 ให้เกิดเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนเมอร์ในปริมาณสูงสุดเพื่อสร้างมูลค่าเพิ่มทางอุตสาหกรรมและความคุ้มค่าสูงสุดทางเศรษฐศาสตร์ต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.11 มูลค่าของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่ผลิตได้จากวิธีการเปลี่ยนลิกนินแบบ 1 และ 2 ขั้นตอน เมื่อใช้ชานอ้อยปราศจากสารสกัด 100 กิโลกรัม

วิธีการเปลี่ยนลิกนิน		มูลค่าของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่ผลิตได้ (บาท)							
		SB* (12)**	H (300)**	HA (150)**	V (720)**	VA (750)**	S (600)**	SA (300)**	รวม
แบบ 1 ขั้นตอน	Xinping และคณะ (2016)	-1,200	81	150	1,922	1,253	1,602	600	4,408
	ธีร์ธวัช (2560)	-1,200	684	102	1,764	218	1,620	240	3,428
แบบ 2 ขั้นตอน	ธีร์ธวัช (2560)	-1,200	216	51	425	375	228	171	266
	การศึกษานี้	-1,200	2,211	240	1,620	1,477	240	0	4,588

หมายเหตุ SB คือ ชานอ้อยปราศจากสารสกัด

H คือ ไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์ HA คือ กรดไฮดรอกซีเบนโซอิก

V คือ วานิลลิน VA คือ กรดวานิลลิก

S คือ ไซริงกัลดีไฮด์ SA คือ กรดไซริงกิค

* ใช้ชานอ้อยปราศจากสารสกัดเป็นสารตั้งต้นและมีมูลค่าเป็นลบ

** มูลค่าชานอ้อยและสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ในหน่วยบาทต่อกิโลกรัม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผล

ปริญญานิพนธ์นี้จัดทำขึ้นเพื่อศึกษาการเปลี่ยนลิกนินจากชานอ้อยเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอน ภายใต้ภาวะด่าง และใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ (II) ออกไซด์ และไอร์ออน (III) ซัลเฟต การทดลองดังกล่าวต่อยอดจากการศึกษาของธีร์ธวัช (2560) ซึ่งอ้างอิงจากการศึกษาภาวะที่เหมาะสมของการเปลี่ยนลิกนินแบบ 1 ขั้นตอน ของ Xinping และคณะ (2016) จากการศึกษาของธีร์ธวัช (2560) เมื่อเสร็จสิ้นการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอน ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ได้แก่ ไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์ กรดไฮดรอกซีเบนโซอิก วานิลลิน กรดวานิลลิก ไซริงกัลดีไฮด์ และกรดไซริงกิค ร้อยละผลได้รวมของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์เท่ากับ 3.09 โดยมวล อย่างไรก็ตามการศึกษาของธีร์ธวัช (2560) ยังขาดการศึกษาผลของภาวะจากขั้นตอนที่ 2 ต่อการเปลี่ยนลิกนินเป็นฟีนอลิกมอนอเมอร์ น้ำตาลรีดิวซ์ที่เกิดขึ้น รวมทั้งฟีนอลิกมอนอเมอร์ชนิดอื่นที่เกิดขึ้นภายในผลิตภัณฑ์ การศึกษานี้จึงดำเนินการต่อยอดจากการศึกษาของธีร์ธวัช (2560) โดยในขั้นตอนที่ 1 เป็นการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชและเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัล ตัวแปรที่ศึกษาคือ ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 0.5-12 โดยมวลต่อปริมาตร และอุณหภูมิ 80-240 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นในขั้นตอนที่ 2 เป็นการเปลี่ยนลิกนินในผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากขั้นตอนแรกเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ (II) ออกไซด์ และไอร์ออน (III) ซัลเฟต โดยตัวแปรที่ศึกษาคืออุณหภูมิการทำปฏิกิริยา 130-190 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที เพื่อศึกษาร้อยละผลได้ของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์และน้ำตาลรีดิวซ์ที่เกิดขึ้น

จากผลการทดลองในขั้นตอนที่ 1 พบว่าลิกนินร้อยละ 86.48-95.07 โดยมวลของลิกนินองค์ประกอบในชานอ้อย ถูกขจัดออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชและเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลว เมื่อใช้ภาวะทดลองที่ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์และอุณหภูมิ ดังนี้ (0.5, 225), (1, 210),

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(2, 180), (3, 160), (4, 140) และ (12, 130) ภายใต้ภาวะดังกล่าว เฮมิเซลลูโลสร้อยละ 69.97-81.33โดยมวลของเฮมิเซลลูโลสองค์ประกอบในชานอ้อยถูกขจัดออกมาด้วย ส่วนกากของแข็งที่เหลือมีเซลลูโลสเป็นองค์ประกอบร้อยละ 67.75-81.23 โดยมวล จากผลการทดลองในขั้นตอนที่ 2 พบว่าภาวะการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชในขั้นตอนที่ 1 และอุณหภูมิในขั้นตอนที่ 2 ส่งผลต่อร้อยละผลได้รวมของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันในขั้นตอนที่ 2 อุณหภูมิในขั้นตอนที่ 2 ที่ทำให้ได้ร้อยละผลได้ของฟีนอลิกมอนอเมอร์มากที่สุดคือ 190 องศาเซลเซียส จากภาวะการขจัดลิกนินในขั้นตอนที่ 1 คือความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 4 โดยมวลต่อปริมาตร และอุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เมื่อเสร็จสิ้นการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอน ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ได้แก่ ไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์ กรดไฮดรอกซีเบนโซอิก วานิลลิน กรดวานิลลิก ไซริงกัลดีไฮด์ และกรดไซริงกิค ร้อยละผลได้รวมของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์เท่ากับ 13.58 โดยมวล คิดเป็นมูลค่า 4,588 บาท เมื่อใช้ชานอ้อย 100 กิโลกรัม และได้กากเซลลูโลส 32.53 กิโลกรัม ซึ่งมีมูลค่า 859 บาท ดังนั้นมูลค่ารวมของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์และกากเซลลูโลสจากวิธีการเปลี่ยนลิกนินแบบ 2 ขั้นตอน เท่ากับ 5,447 บาท เมื่อพิจารณาความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์ พบว่ามูลค่าที่ได้สูงกว่าวิธีการเปลี่ยนลิกนินแบบ 2 ขั้นตอนของธีร์ธวัช (2560) และวิธีการเปลี่ยนลิกนินแบบ 1 ขั้นตอน นอกจากนี้ยังตรวจพบกรดคูมาริกซึ่งจะเป็นฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่จะศึกษาคุณสมบัติและวิเคราะห์ปริมาณต่อไปในอนาคต ในส่วนของน้ำตาลรีดิวซ์ ผลได้รวมของน้ำตาลรีดิวซ์ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลในขั้นตอนที่ 1 และออกซิเดชันในขั้นตอนที่ 2 มีค่าต่อนข้างต่ำเมื่อประเมินจากเฮมิเซลลูโลสและเซลลูโลสบางส่วนที่ถูกขจัดออกมาระหว่างการทำปฏิกิริยา แม้ว่าตัวอย่างของเหลวจะผ่านการไฮโดรไลซ์ด้วยกรดเจือจางมาแล้วก็ตาม สันนิษฐานว่าภาวะที่ทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลและออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูงรุนแรงเกินไป ทำให้ไซโลสถูกย่อยสลายกลายเป็นกรดอินทรีย์หรือเกิดการแตกตัวผลิตภัณฑ์ในวัฏภาคก๊าซ และเนื่องจากการออกซิเดชันในขั้นตอนที่ 2 ทำให้พันธะสารประกอบเชิงซ้อนของลิกนินและคาร์โบไฮเดรตถูกทำลาย จึงทำให้ผลได้ของน้ำตาลรีดิวซ์สูงขึ้นมากกว่าขั้นตอนที่ 1

ผลจากการศึกษานี้ชี้ให้เห็นว่าวิธีการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอน สามารถผลิตฟีนอลิกมอนอเมอร์ได้ในปริมาณสูงกว่าวิธีการออกซิเดชันภายใต้ภาวะด่าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แบบเดิม อีกทั้งยังมีแนวโน้มที่สามารถปรับปรุงภาวะในการทำปฏิกิริยาเพื่อเพิ่มผลได้ของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์และทำให้เกิดความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์เพิ่มขึ้นต่อไปได้

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 กากของแข็งที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชในขั้นตอนที่ 1 ไม่ถูกปนเปื้อนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งและประกอบด้วยเซลลูโลสที่มีโครงสร้างเป็นผลึก ควรมีการศึกษาต่อเพื่อนำกากเซลลูโลสนี้ไปใช้ประโยชน์หรือเปลี่ยนด้วยวิธีการทางเคมีเป็นผลิตภัณฑ์มูลค่าเพิ่มอื่นๆ

5.2.2 แม้ว่าการเปรียบเทียบร้อยละผลได้รวมของสารประกอบฟีนอลิกมอนเมอร์ที่ผลิตได้จากวิธีการเปลี่ยนลิกนินแบบ 2 ขั้นตอน จะได้สูงกว่าวิธีการเปลี่ยนลิกนินแบบ 1 ขั้นตอน แต่การประเมินภาวะที่เหมาะสมในการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนเมอร์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันในขั้นตอนที่ 2 ด้วยการเพิ่มอุณหภูมิหรือแม้แต่ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ยังสามารถวิเคราะห์ต่อไปได้เพื่อเพิ่มผลได้ของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์และเพิ่มมูลค่าทางเศรษฐศาสตร์ต่อไป

5.2.3 จากการศึกษาพบว่ากรดคูมาริกเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์อีกชนิดหนึ่งซึ่งตรวจพบได้ปริมาณมากเมื่อใช้ภาวะอุณหภูมิในขั้นตอนที่ 2 ต่ำ กรดคูมาริกจึงสามารถนำมาศึกษาคุณสมบัติและวิเคราะห์ปริมาณเพื่อเพิ่มมูลค่าทางเศรษฐศาสตร์ต่อไปได้

5.2.4 ควรมีการศึกษาเพิ่มเติมเพื่อหาสาเหตุของการสลายตัวของน้ำตาลรีดิวซ์ รวมทั้งภาวะที่เหมาะสมสำหรับการผลิตน้ำตาลรีดิวซ์ให้ได้ปริมาณสูงควบคู่กับการผลิตฟีนอลิกมอนอเมอร์จากการออกซิเดชันภายใต้ภาวะด่างแบบ 2 ขั้นตอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บรรณานุกรม

กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน. 2558. แผนพัฒนาพลังงานทดแทนและพลังงานทางเลือก พ.ศ. 2558-2579 (Alternative Energy Development Plant: AEDP2015).

ธีร์ธวัช เต้จั้น, 2560. การเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอน ภายใต้ภาวะด่าง โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ (II) ออกไซด์ และไอร์ออน (III) ซัลเฟต, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.

Anwar, Z., Gulfraz M., Irshad M., 2014. Agro-industrial Lignocellulosic Biomass a Key to Unlock the Future Bio-energy: A Brief Review, J. Radiat. Res. Appl. Sci. 7, 163-173.

Anantkijthamrong, A., 2559. Conversion of Lignin to Phenolic Monomers under Alkaline Condition by using Hydrogen Peroxide with Cu(II) and Fe(III) Catalysts, Partial fulfillment report of requirements for bachelor degree of chemical engineering, King's Mongkut Institute of Technology Ladkrabang.

Bali, G., Meng, X., Deneff, J. I., Sun, Q., Raguaskas, A. J., 2014. The Effect of Alkaline Pretreatment Methods on Cellulose Structure and Accessibility, Chemsuschem. 8(2), 275-279.

Calvo, F. G., DobaDo, J. A., Isac-Garcia, J., Martin-Martinez, F. J., 2015. Lignin and Lignans as Renewable Raw Materials: Chem. Technol. Appl. 1st ed.: John Wiley and Sons, India.

Canettieri, E.; Rocha, G.; De, C., 2017. Optimization of acid hydrolysis from the hemicellulose fraction of Eucalyptus grandis residue using response surface methodology, *Bioresource Technology*. 98(2), 722-428.

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.

Dorrestijn, E., Laarhoven, L. J. J., Arends, I. W. C. E., Mulder, P., 200. The Occurrence and Reactivity of Phenoxyl Linkages in Lignin and Low Rank Coal, J. Anal. Appl. Pyrolysis. 54, 153-192.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Faix, O., 1991. Classification of Lignins from Different Botanical Origins by FT-IR Spectroscopy. Holzforschung. 45, 21-27.

Fredheim, G. E., Christensen, B. E., 2003. Polyelectrolyte Complexes: Interactions between Lignosulfonate and Chitosan, Biomacromolecules. 4(2), 232-239.

Harmsen, P. F. H., Huijgen, W. J. J., Bermúdez, L. M. L., Bakker, R. R. C., 2010. Literature Review of Physical and Chemical Pretreatment Processes for Lignocellulosic Biomass. Wageningen University and Research Centre.

Hernandez, A., Corcos, P., Beauchet, R., Lavoie, J., 2013. Biofuels and co-products of hemicelluloses, Energy Engineering.

Javier, F., Xabier, E., Cristina, S., Maria, G., Jalel, L., 2017. Lignin Depolymerization for Phenolic Monomers Production by Sustainable Processes, J. Energy. Chem. 26, 622-631.

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), 3713–3729.

Laine, C., 2005. Structures of Hemicelluloses and Pectins in Wood and Pulp, Helsinki University of Technology.

Lancefield, C. S., Weink, H. L. J., Boelens, R., Weckhuysen, B. M., Bruijnincx, P. C. A., 2018. Identification of a Diagnostic Structural Motif Reveals a New Reaction Intermediate and Condensation Pathway in Kraft Lignin Formation, Chem. Sci. 9, 6348-6360.

Lawther, J. M., Sun, R.-C., Banks, W. B., 1997. Isolation and Characterization of Organosolv Lignin under Alkaline Condition from Wheat Straw, International Journal of Polymer Analysis and Characterization. 3, 159-175.

Macfarlane, A. L., Mai, M., Kadla, J. F., 2014. Bio-based Chemicals from Biorefining: Lignin Conversion and Utilization, Biomass and Waste Supply Chain Exploitation. 659-692.

Maryana, R.; Marifatun, D.; Wheni, A. I.; Rizal, W. A., 2014. Alkaline pretreatment of sugarcane bagasse for bioethanol production, Energy Procedia. 47, 250-254.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Maziero, P.; Polikarpov, I.; Neto, M. O.; Goncalves, A. R., 2011. Structural features of lignin obtained at different alkaline oxidation conditions from sugarcane bagasse, Industrial Crops and Products. 35(1), 61-69.

Mussatto, S. I., Dragone, G., Roberto, I. C., 2005. Influence of the Toxic Compounds Present in Brewer's spent Grain Hemicellulosic Hydrolysate on Xylose-to-Xylitol Bioconversion by Candida Guilliermondii, Process Biochem. 40(12), 3801-3806.

Pandey, M., Kim, C. S., 2011. Lignin Depolymerization and Conversion: A Review of Thermochemical Methods, Chem. Eng. Technol. 34, 29-41.

Pinto, P. C. R., Borges da Silva, E. A., Rodrigues, A. E., 2012. Lignin as Source of Fine Chemicals: Vanillin and Syringaldehyde, Splinger: Berlin. 381-403.

Rabemanolontsoa, H.; Saka, S., 2013. Comparative study on chemical composition of various biomass species, RSC Advances. 3, 3946-3956.

Sannigrahi, P., Raguaskas, A. J., Miller, S. J., 2008. Effects of Two-Stage Dilute Acid Pretreatment on the Structure and Composition of Lignin and Cellulose in Loblolly Pine, Bioenergy Research. 1(3), 205-214.

Schummer, C.; Delhomme, O.; Appenzeller, B.; Wennig, R.; Millet, M., 2008. Comparison of MTBSTFA and BSTFA in derivatization reactions of polar compounds prior to GC/MS analysis. 77(4), 1473-1482.

Sun, J. X., 2004. Fractional Extraction and Structural Characterization of Sugarcane Bagasse Hemicelluloses, College of Forestry.

Tian, D., Chandra, R. P., Lee, J.-S., Lu, C., Saddler, J. N., 2017. A Comparison of Various *Lignin-Extraction Methods to Enhance the Accessibility and Ease of Enzyma*tic Hydrolysis of the Cellulosic Component of Steam-pretreated Poplar, Biotechnol. Biofuels. 10:157.

Wang, Z., 2010. Sodium Hydroxide Pretreatment and Enzymatic Hydrolysis of Coastal Bermuda Grass, Biological Systems Engineering, 143.

Xinping, O., Tan, Y., Qiu, X., 2014. Oxidative Degradation of Lignin for Producing Monophenolic Compounds, J. Fuel. Chem. Technol. 42(6), 677-682.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Xinping, O.; Tan, Y.; Qiu, X., 2016. Effect of solvent on hydrothermal oxidation depolymerization of lignin for the production of monophenolic compounds, Fuel Processing Technology. 144, 181-185.

Zhou, X., 2014. Selective Oxidation of Kraft Lignin over Zeolite-Encapsulated Co(II) [H4]Salen and [H2]Salen Complexes, J. Appl. Polym. Sci. 131(18).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

การเตรียมสารเคมี

1) การเตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

ชั่งน้ำหนักโซเดียมไฮดรอกไซด์ตามตารางที่ 1 และเติมลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 25 มิลลิลิตร จากนั้นเติมน้ำปราศจากไอออนลงในขวดวัดปริมาตรจนกระทั่งมีปริมาตรรวมเท่ากับ 25 มิลลิลิตร จะได้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้นต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ ก.1 น้ำหนักโซเดียมไฮดรอกไซด์และความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

น้ำหนัก (กรัม)	ความเข้มข้น (ร้อยละโดยมวลต่อปริมาตร)
0.125	0.5
0.250	1
0.500	2
0.750	3
1.000	4
3.000	12

2) การเตรียมสารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้นร้อยละ72 โดยมวล

เติมน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 30 มิลลิลิตร ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร และจุ่มในอ่างน้ำเย็น จากนั้นปิเปตกรดซัลฟิวริกความเข้มข้นร้อยละ 98 โดยมวล ความหนาแน่น 1.83 กิโลกรัมต่อลิตร ปริมาตร 65 มิลลิลิตร แล้วค่อยๆ เติมลงในขวดวัดปริมาตรที่จุ่มอยู่ในอ่างน้ำเย็น เติมน้ำปราศจากไอออนลงขวดวัดปริมาตรจนกระทั่งมีปริมาตรรวมเท่ากับ 100 มิลลิลิตร จะได้สารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้นร้อยละ 72 โดยมวล ความหนาแน่น 1.63 กิโลกรัมต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3) การเตรียมสารละลายมาตรฐานน้ำตาล

น้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวที่ใช้เป็นสารละลายมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์ ได้แก่ กลูโคส ไซโลส และอะราบิโนส เตรียมสารละลายมาตรฐานโดยชั่งน้ำหนักน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวประมาณ 0.01 กรัม จดบันทึกน้ำหนักที่แน่นอนและละลายด้วยน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 5 มิลลิลิตร จะได้สารละลายน้ำตาลความเข้มข้น 2 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร จากนั้นนำมาเจือจางด้วยน้ำปราศจากไอออนตามความเข้มข้นที่ต้องการอย่างน้อย 2 ค่า เพื่อสร้างกราฟมาตรฐาน

4) การเตรียมสารละลายมาตรฐานสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์

สารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่ใช้เป็นสารละลายมาตรฐานสำหรับวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี ได้แก่ ไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์ กรดไฮดรอกซีเบนโซอิก วานิลลิน กรดวานิลลิก ไซริงกัลดีไฮด์ และกรดไซริงกิค เตรียมสารละลายมาตรฐานโดยชั่งน้ำหนักสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ประมาณ 0.01 กรัม จดบันทึกน้ำหนักที่แน่นอนและละลายด้วย 1,3-ไดฟีนอกซีเบนซีนในเอทิลอะซิเตทความเข้มข้น 0.05 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ปริมาตร 5 มิลลิลิตร จะได้สารละลายฟีนอลิกมอนอเมอร์ความเข้มข้น 2 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร จากนั้นนำมาเจือจางด้วยน้ำปราศจากไอออนตามความเข้มข้นที่ต้องการอย่างน้อย 2 ค่า เพื่อสร้างกราฟมาตรฐาน

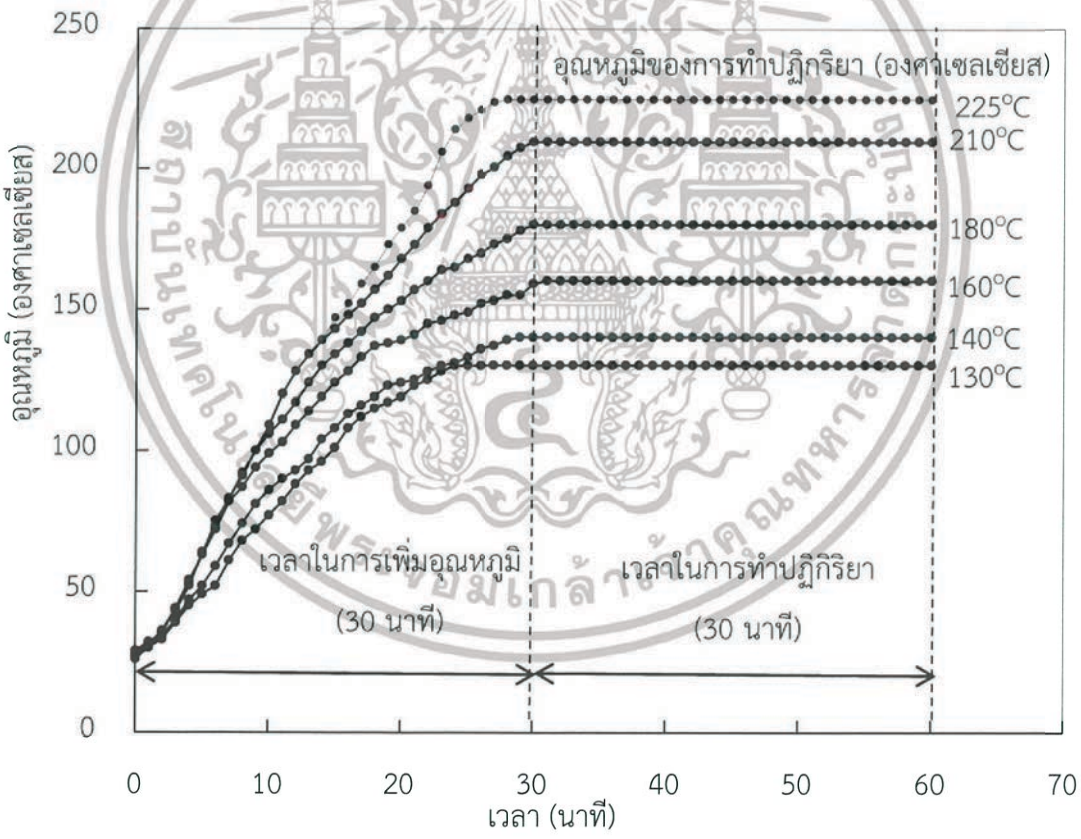
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข

ข้อมูลดิบ

1) รูปแบบของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

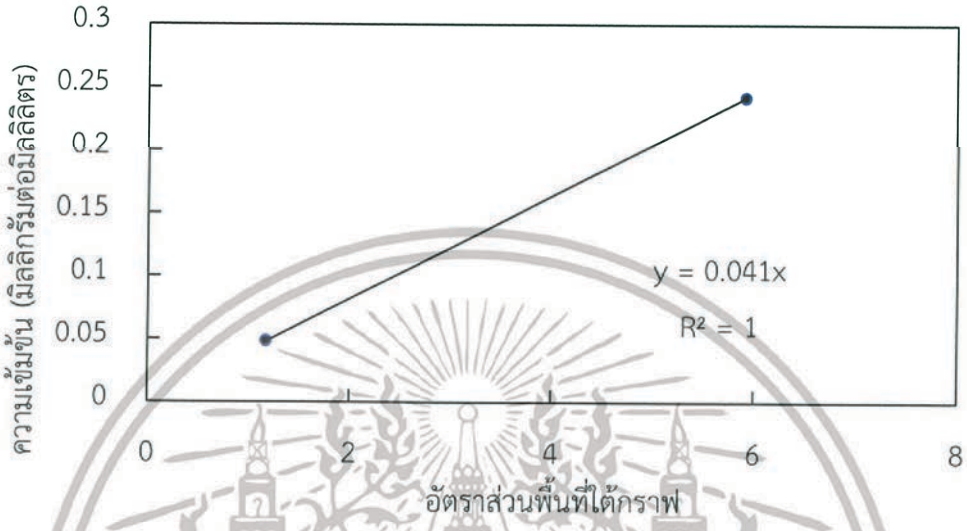
การทดลองเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอน ในการศึกษานี้ใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ โดยในช่วง 30 นาทีแรก เป็นเวลาในการเพิ่มอุณหภูมิให้ถึงค่าที่ต้องการในการทำปฏิกิริยา หลังจากนั้นจึงเริ่มนับเวลาในการทำปฏิกิริยา ตัวอย่างรูปแบบของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ ข.1



รูปที่ ข.1 รูปแบบของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลในขั้นตอนที่ 1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

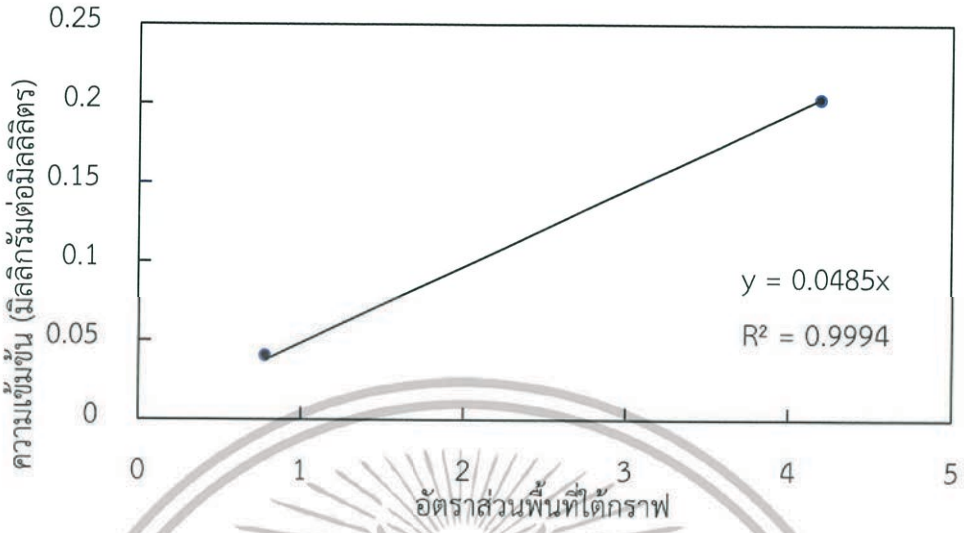
2) กราฟมาตรฐานสำหรับการคำนวณความเข้มข้นของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี



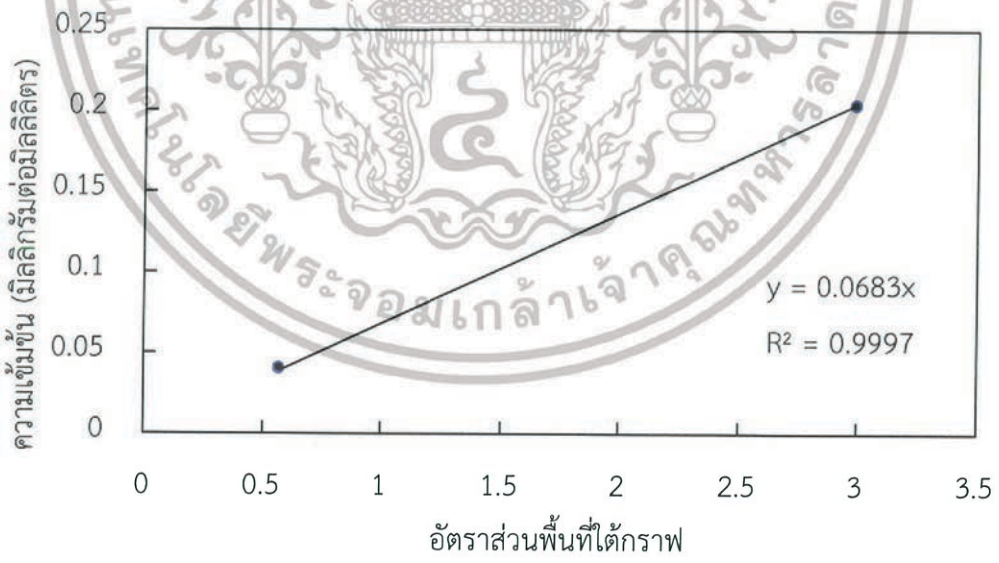
รูปที่ ข.2 กราฟมาตรฐานระหว่างอัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟของสารละลายมาตรฐานต่อสารมาตรฐานและความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์

รูปที่ ข.3 กราฟมาตรฐานระหว่างอัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟของสารละลายมาตรฐานต่อสารมาตรฐานและความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานกรดไฮดรอกซีเบนโซอิก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

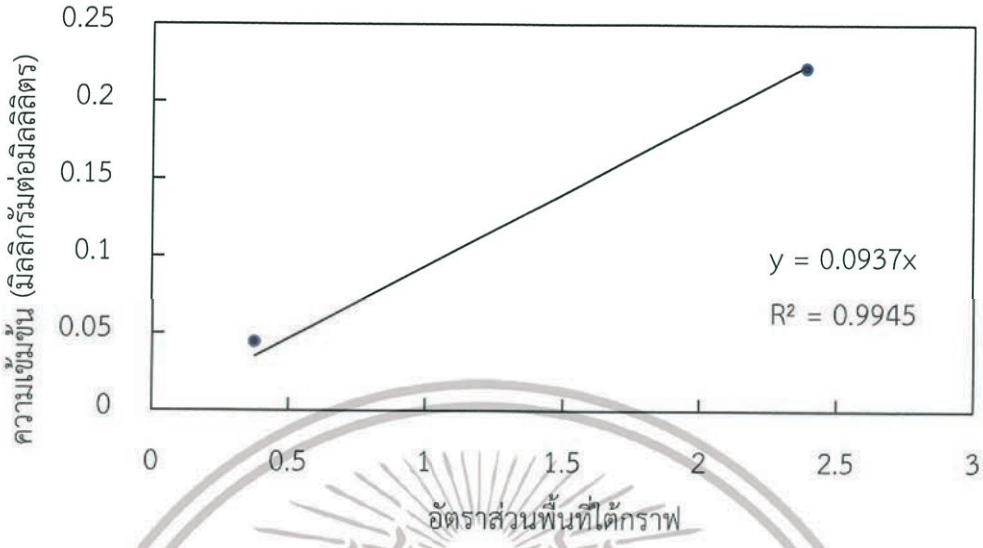


รูปที่ ข.4 กราฟมาตรฐานระหว่างอัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟของสารละลายมาตรฐานต่อสารมาตรฐาน และความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานวานิลลิน

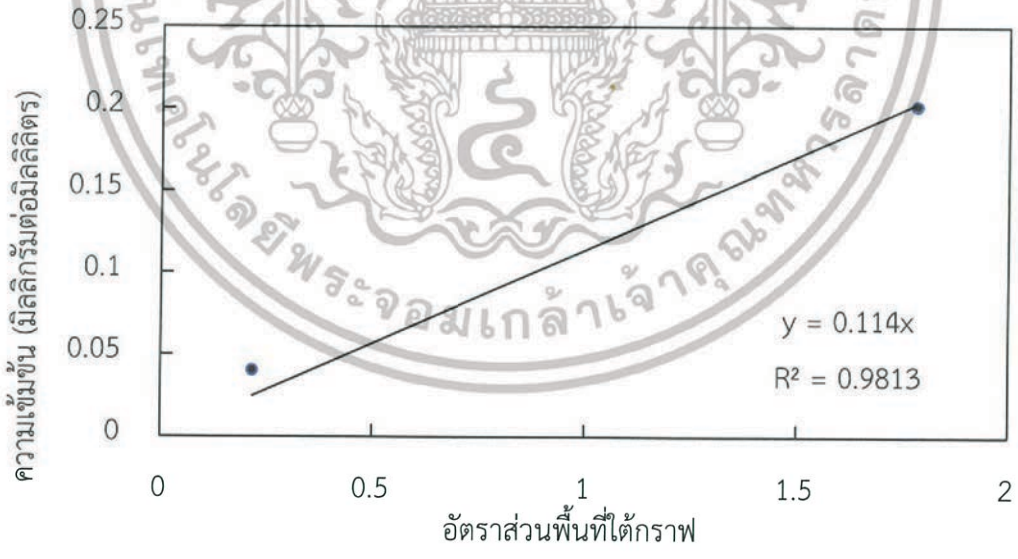


รูปที่ ข.5 กราฟมาตรฐานระหว่างอัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟของสารละลายมาตรฐานต่อสารมาตรฐาน และความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานกรดวานิลลิก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



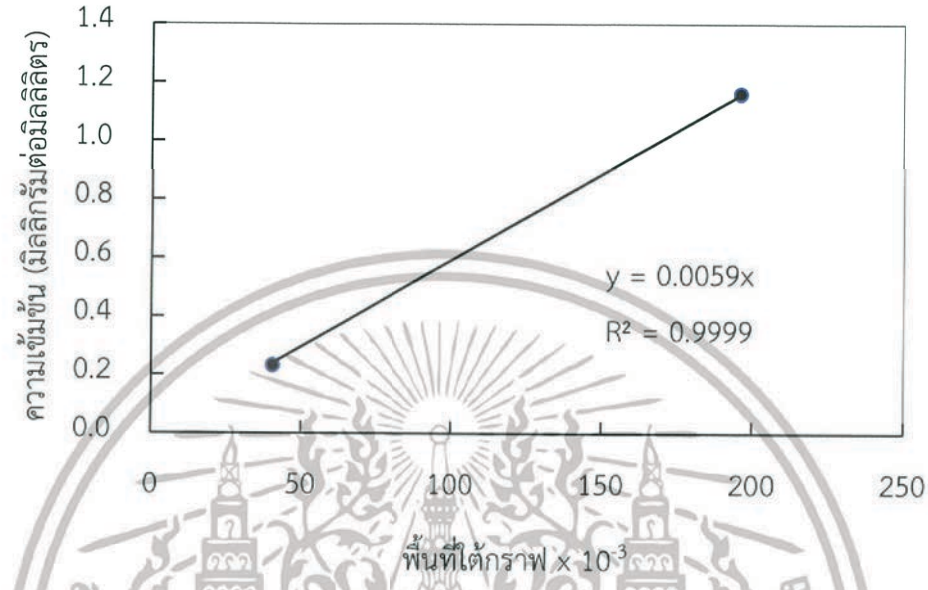
รูปที่ ข.6 กราฟมาตรฐานระหว่างอัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟของสารละลายมาตรฐานต่อสารมาตรฐานและความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานไซริงกัลดีไฮด์



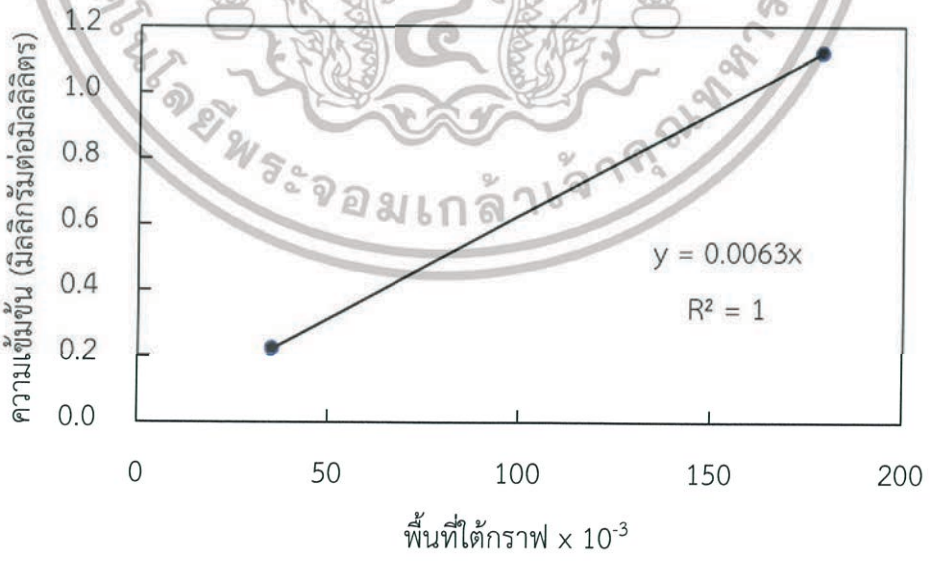
รูปที่ ข.7 กราฟมาตรฐานระหว่างอัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟของสารละลายมาตรฐานต่อสารมาตรฐานและความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานกรดไซริงกิค

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3) กราฟมาตรฐานสำหรับการคำนวณความเข้มข้นของน้ำตาลรีดิวซ์จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง

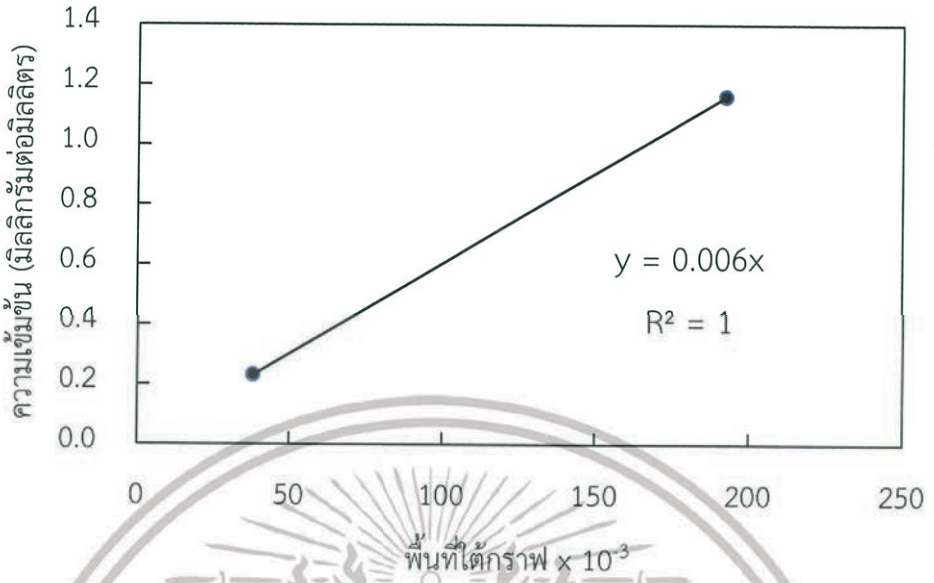


รูปที่ ข.8 กราฟมาตรฐานระหว่างพื้นที่ใต้กราฟและความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานกลูโคส



รูปที่ ข.9 กราฟมาตรฐานระหว่างพื้นที่ใต้กราฟและความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานไซโลส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ข.10 กราฟมาตรฐานระหว่างพื้นที่ใต้กราฟและความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานอะราบิโนส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ค

วิธีการคำนวณ

1) ตัวอย่างการคำนวณปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์จากการวิเคราะห์ด้วยวิธีเคลซอนลิกนิน

เมื่อใช้ชานอ้อยปราศจากสารสกัดทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลในขั้นตอนที่ 1 โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.5 โดยมวลต่อปริมาตร อุณหภูมิ 225 องศาเซลเซียส และนำกากของแข็งหลังทำปฏิกิริยาไปวิเคราะห์หาปริมาณกลูโคสด้วยวิธีเคลซอนลิกนินโดยใช้เทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง พบว่า พื้นที่ใต้กราฟมีค่าเท่ากับ 15,932

จากกราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟ (x) และความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานกลูโคส (y)

$$y = 0.0059\ x$$

แทนค่า

$$y = 0.0059\ (15,932/10^{3})$$

$$= 0.094 \text{ มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร}$$

เนื่องจากปริมาณสารละลายที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยวิธีเคลซอนลิกนินมีค่าเท่ากับ 19.28 มิลลิลิตร และเจือจางสารละลายดังกล่าว 20 เท่า ก่อนนำไปวิเคราะห์ด้วยโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง

ดังนั้น ปริมาณกลูโคสในกากของแข็งหลังทำปฏิกิริยา

$$= 0.094 \times 19.28 \times 20$$

$$= 36.4 \text{ มิลลิกรัม}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2) ตัวอย่างการคำนวณปริมาณสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

เมื่อใช้ชานอ้อยปราศจากสารสกัดทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลในขั้นตอนที่ 1 ที่ภาวะการทำปฏิกิริยาได้แก่ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 4 โดยมวลต่อปริมาตร และอุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ของเหลวจากขั้นตอนแรกไปทำปฏิกิริยาออกซิเดชันต่อในขั้นตอนที่ 2 ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากขั้นตอนนี้จะถูกสกัดด้วยเอทิลอะซิเตท ทำปฏิกิริยาอนุพันธ์ซิลลิเลท และนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี จากการวิเคราะห์ พบว่าพื้นที่ใต้กราฟของไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์เท่ากับ 3,841,625 และพื้นที่ใต้กราฟของสารมาตรฐานไดฟีนอกซีเบนซีนเท่ากับ 152,808

จะได้

อัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟ = 3,841,625/152,808

= 25.41

จากกราฟมาตรฐานระหว่างอัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟ (x) และความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์ (y)

$$y = 0.041\ x$$

แทนค่า

$$y = 0.041\ (25.41)$$

= 1.03 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร

เนื่องจากการทำปฏิกิริยาในขั้นตอนที่ 2 ปริมาตรสารละลายรวมเท่ากับ 4.40 มิลลิลิตร และขั้นตอนการทำปฏิกิริยาอนุพันธ์ซิลลิเลททำให้สารละลายเจือจาง 65/40 เท่า

ดังนั้น ปริมาณของไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์ที่เกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยาในขั้นตอนที่ 2

= 1.03 x 65/40 x 4.40

= 7.37 มิลลิกรัม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้