

กระบวนการออกแก๊สเพื่อแปรรูปกากชานอ้อยเป็นคาร์บอนรูพรุน  
สำหรับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอมโพสิต

ORGANOSOLV PRETREATMENT TRANSFORMATION PROCESS OF  
BAGASSE TO POROUS CARBON FOR COMPOSITE CATALYST SYNTHESIS



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต  
สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุนาโน  
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2558

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ORGANOSOLV PRETREATMENT TRANSFORMATION PROCESS OF  
BAGASSE TO POROUS CARBON FOR COMPOSITE CATALYST  
SYNTHESIS



A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FUFILLMENT  
OF THE REQUIRMENT FOR THE DEGREE OF

BACHELOR OF ENGINEERING

COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2015

COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาควิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี  
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
โครงการพิเศษ

หัวข้อโครงการพิเศษ กระบวนการออกแกโนโซลว์เพื่อแปรรูปกากชานอ้อยเป็นคาร์บอนรูพรุน  
สำหรับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอมโพสิต

Special Project Title Organosolv pretreatment transformation process of bagasse  
to porous carbon for composite catalyst synthesis

นักศึกษา นางสาวพรพรรณ นันทนาภิรมย์  
รหัสประจำตัว 55110033  
ปริญญา วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต  
ภาควิชา นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี  
สาขาวิชา วิศวกรรมวัสดุนาโน  
ปีการศึกษา 2558  
อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.อภิสิทธิ์ชัย เอียดเอื้อ  
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ดร.นาวัน วิริยะเอี่ยมพิกุล

คณะกรรมการสอบโครงการพิเศษ	ลายมือชื่อ
ผศ.ดร.วรรณวิไล วิทยากร	
ดร.กนกทิพย์ บุญยรัตกลิน	
ผศ.ดร.อภิสิทธิ์ชัย เอียดเอื้อ	

ภาควิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบังอนุมัติให้  
โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมวัสดุนาโน

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

๑๖ มิถุนายน  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุธี ชูดีไพจิตร)  
หัวหน้าภาควิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี  
วันที่..... 13 ..... เดือน..... มิถุนายน ..... พ.ศ. 2559

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงการพิเศษเรื่อง

กระบวนการออกแกโนโซลว์เพื่อแปรรูปกากขานอ้อยเป็นคาร์บอนรูพรุน สำหรับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอมโพสิต

นักศึกษา

นางสาวพรพรรณ นันทนาภิรมย์

รหัสประจำตัว

55110033

ปริญญา

วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชา

วิศวกรรมวัสดุนาโน

พ.ศ.

2558

อาจารย์ที่ปรึกษา

ผศ.ดร.อภิลักษณ์ เอียดเอื้อ

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

ดร.นาวิน วิริยะเอี่ยมพิกุล

### บทคัดย่อ

ในกระบวนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับนั้น ตัวรองรับที่ใช้ในทางอุตสาหกรรม เช่น อลูมินา คาร์บอน เป็นต้น มีราคาสูง จึงได้นำวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร เช่น กากขานอ้อย มาสังเคราะห์เป็นตัวรองรับคาร์บอน เนื่องจากมีราคาถูกกว่ามาก และสังเคราะห์ได้ง่าย งานวิจัยนี้จึงศึกษาสังเคราะห์ตัวรองรับคาร์บอนจากการแปรรูปกากขานอ้อยด้วยวิธีการออกแกโนโซลว์ โดยจะใช้ตัวทำละลายอินทรีย์มีส่วนร่วมในการทำปฏิกิริยาควบคู่ไปกับน้ำภายใต้อุณหภูมิและความดัน ซึ่งได้ศึกษาปัจจัยที่ส่งผลคือ อุณหภูมิ ความเข้มข้นของตัวทำละลายอินทรีย์ และ ชนิดของตัวทำละลายอินทรีย์ โดยตัวทำละลายอินทรีย์ที่เลือกใช้คือ เอทานอลและอะซิโตน สำหรับการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของกากขานอ้อยที่ผ่านการแปรรูปนั้นจะอ้างอิงจากน้ำตาลกลูโคสที่ได้จากการย่อยสลายด้วยกรดจากเทคนิค NREL พบว่าที่เงื่อนไขตัวทำละลายเอทานอลความเข้มข้น 25%v ที่อุณหภูมิ 180°C .ให้ปริมาณน้ำตาลกลูโคสสูงที่สุดเมื่อเทียบกับเงื่อนไขอื่น แสดงว่ามีพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนสูงที่สุด จากนั้นนำไปสังเคราะห์เป็นตัวรองรับคาร์บอนรูพรุนด้วยกระบวนการออกซิเดชันบางส่วน เพื่อให้มีพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนเพิ่มขึ้น โดยจะออกแบบการทดลองแบบส่วนผสมกลาง ด้วยวิธีทางสถิติที่เรียกว่า พื้นที่ผิวตอบสนอง เพื่อหาค่าสภาวะที่ดีที่สุดในการทำทดลอง โดยเงื่อนไขสภาวะที่เหมาะสมที่สุดที่ได้จากการคำนวณคือ เตาที่อุณหภูมิ 402°C 63 นาที จากนั้นจะสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะด้วยเทคนิคเคลือบผง โดยโลหะที่ใช้คือ นิกเกิล คอปเปอร์ และ โคบอลต์ สำหรับคาร์บอนรูพรุนที่สังเคราะห์ได้จะวิเคราะห์พื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนด้วย BET และตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ลงบนตัวรองรับคาร์บอนรูพรุนจะวิเคราะห์การกระจายตัวของโลหะด้วย SEM วิเคราะห์ความเป็นผลึกและรูปแบบของโลหะที่ได้ด้วย XRD

Special Project Title	Organosolv pretreatment transformation process of bagasse to porous carbon for composite catalyst synthesis
Student	Miss Pacharapan Nantnarphirom
Student ID	55110033
Degree	Bachelor of Engineering
Program	Nanomaterial Engineering
Year	2015
Special Project Advisor	Asst. Prof. Dr. Apiluck Eiad-Ua
Special Project Co-advisor	Dr. Nawin Viriya-empikul

## ABSTRACT

Porous carbon supported catalyst including alumina, silica and commercial carbon synthesized by complex method and expensive. Agricultural crop residues are considered a resource for carbon supported, for example, bagasse because of low price and easy to synthesize. This project studied synthesized porous carbon supported material from organosolv pretreated bagasse by using hot-compressed with organic solvent (acetone, ethanol) in various concentrations. The highest glucose yield from NREL was found at a pretreatment temperature 180°C with ethanol-water mixture (25%v) showing the highest surface area and porosity compared to other conditions. Then, pretreatment bagasse was transformed to porous carbon via partial oxidation process. The experiment was designed by central composite design and response surface methodology were used to optimize the partial oxidation conditions. The optimized condition was conducted at 402°C for 63 min. Finally, synthesis catalyst on supported carbon via impregnation process with Ni, Cu, and Co. Pretreatment bagasse and porous carbon were examined by Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared (FT-IR) analysis and characterized surface area by N<sub>2</sub> adsorption (BET). For carbon supported catalysts were examined dispersion and crystalline metal by Scanning Electron Microscopy (SEM), and X-ray diffraction (XRD), respectively.

## กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อภิสิทธิ์ชัย เอียดเอื้อ วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยี พระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อาจารย์ที่ปรึกษา ที่กรุณาให้คำปรึกษา คำแนะนำและความช่วยเหลือทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี กราบขอบพระคุณ ดร.นาวัน วิริยะเอี่ยมพิกุล สำนักงานกองทุนสนับสนุนงานวิจัย ที่กรุณาให้คำปรึกษา ให้ความรู้ ความช่วยเหลือและสนับสนุนสถานที่รวมทั้งเครื่องมือในการทำงานวิจัย จึงทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงตามเป้าหมายและขอบพระคุณ นายสวัสดิ์ ไกรทอง ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ ที่กรุณาให้คำแนะนำ ดูแลและช่วยเหลือด้านการทดลอง รวมทั้งอำนวยความสะดวกตลอดงานวิจัย

ขอขอบคุณ พี่ๆ และน้องๆ ในวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบังทุกท่าน ที่ได้ให้ความช่วยเหลือและให้กำลังใจ จนงานวิจัยลุล่วงไปด้วยดี สุดท้ายขอขอบพระคุณบิดา-มารดา และสมาชิกทุกคนในครอบครัวที่เป็นกำลังใจ เข้าใจ ให้ความช่วยเหลือและให้การสนับสนุนเป็นอย่างดี เสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

พชรพรรณ นันทนาภิรมย์

# สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย .....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ .....	II
กิตติกรรมประกาศ .....	III
สารบัญ .....	IV
สารบัญตาราง .....	VIII
สารบัญภาพ .....	IX
คำย่อและสัญลักษณ์ .....	XI

บทที่ 1 บทนำ .....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย .....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ .....	2
1.3 สมมติฐานงานวิจัย .....	2
1.4 ขอบเขตงานวิจัย .....	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ .....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ .....	4
2.1 วัสดุชีวมวล .....	4
2.1.1 องค์ประกอบของชีวมวล .....	4
2.1.2 สมบัติของชีวมวล .....	4
2.1.2.1 คาร์โบไฮเดรต (Carbohydrate) .....	4
2.1.2.2 ลิกนิน (Lignin) .....	6
2.1.3 วัตถุดิบเหลือใช้ .....	7
2.1.3.1 การใช้ประโยชน์จากวัตถุดิบเหลือใช้ .....	8
2.2 อ้อย .....	9
2.2.1 ลักษณะทางพฤกษศาสตร์ของอ้อย .....	9
2.2.2 การผลิตอ้อย .....	9
2.2.3 สถานการณ์การผลิตในประเทศไทย .....	10
2.2.4 การแปรรูปและการใช้ประโยชน์อ้อย .....	10
2.2.4.1 การใช้ประโยชน์น้ำตาล .....	10
2.2.4.2 การใช้ประโยชน์ผลพลอยได้ .....	10
2.3 กระบวนการแปรรูปชีวมวล (Pretreatment of biomass) .....	12
2.3.1 วิธีทางกายภาพ (Physical pretreatment) .....	12
2.3.1.1 การใช้แรงทางกล (Mechanical comminution) .....	12
2.3.1.2 การไพโรไลซิส (Pyrolysis) .....	13
2.3.1.3 การใช้ความร้อน (Thermal heat treatment) .....	13

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ(ต่อ)

หน้า

2.3.2	วิธีการทางชีวภาพ (Biological pretreatment).....	13
2.3.3	วิธีการทางเคมี (Chemical pretreatment).....	13
2.3.3.1	การทำปฏิกิริยากับโอโซน (Ozonolysis).....	13
2.3.3.2	การทำปฏิกิริยาด้วยการใช้ด่าง (Alkali pretreatment) .....	13
2.3.3.3	การทำปฏิกิริยาด้วยการใช้กรด (Acid pretreatment .....	14
2.3.4.	การแปรรูปด้วยวิธีทางกายภาพร่วมกับทางเคมี .....	14
2.3.4.1	การระเบิดด้วยไอน้ำ (Steam explosion).....	14
2.3.4.2	การระเบิดด้วยแอมโมเนีย (Ammonia fiber explosion, AFEX).....	14
2.3.4.3	ความร้อนชื้น (Liquid hot water).....	14
2.3.4.4	การย่อยเปียก (Wet oxidation).....	15
2.3.4.5	การแปรรูปด้วยคลื่นไมโครเวฟ (Microwave pretreatment) .....	15
2.3.4.6	การแปรรูปด้วยคลื่นความถี่สูงอัลตราซาวด์ (Ultrasonic pretreatment).....	15
2.3.4.7	การระเบิดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ (CO <sub>2</sub> explosion) .....	15
2.3.4.8	การแปรรูปด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ (Organosolv).....	15
2.4	ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst).....	17
2.4.1	ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา .....	17
2.4.1.1	ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalysis) .....	17
2.4.1.2	ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalysis).....	17
2.4.1.3	เอนไซม์ (Enzyme).....	17
2.4.2	องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	17
2.4.2.1	สารเร่งปฏิกิริยา (Active species).....	18
2.4.2.2	ตัวรองรับ (Supporter).....	18
2.4.2.3	โพรโมเตอร์ (Promoter) .....	18
2.4.3	ตัวรองรับ (Supporter).....	18
2.4.4	ปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา .....	19
2.4.5	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา .....	20
2.5	เทคนิคการเคลือบฝัง (Impregnation) .....	20
2.6	กรรมวิธีหลังการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา .....	21
2.7	กระบวนการคาร์บอนไนเซชัน (Carbonization) .....	21
2.7.1	ตัวแปรที่ส่งผลต่อกระบวนการคาร์บอนไนเซชัน.....	22
2.7.2	การกระตุ้น (activation).....	23
2.7.2.1	การกระตุ้นทางกายภาพ .....	23
2.7.2.2	การกระตุ้นทางเคมี .....	25
2.8	เทคนิคและเครื่องมือวัด .....	25
2.8.1	การออกแบบการทดลองแบบส่วนประสมกลาง (Central Composite Design)....	25

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
2.8.2 การวิเคราะห์องค์ประกอบของกากขี้เถ้าด้วยกระบวนกรของ NREL .....	27
2.8.3 การศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	27
2.8.3.1 หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	28
2.8.4 เทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FTIR).....	29
2.8.4.1 หลักการทำงานของเครื่อง FTIR Spectroscopy.....	30
2.8.4.2 ข้อดีและข้อจำกัดของเครื่อง FTIR Spectroscopy.....	30
2.8.5 การวัดพื้นที่ผิวและขนาดอนุภาครูพรุน โดยวิธีบีอีที (BET) .....	31
2.8.6 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยใช้การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) .....	32
2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	34
บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	37
3.1 การแปรรูปกากขี้เถ้าด้วยกระบวนการออกแกโนโซลว์ .....	37
3.1.1 อุปกรณ์.....	37
3.1.2 วัสดุและสารเคมี.....	38
3.1.3 ขั้นตอนการทดลอง.....	38
3.2 การสังเคราะห์ตัวรองรับคาร์บอนรูพรุน.....	38
3.2.1 อุปกรณ์.....	39
3.2.2 วัสดุและสารเคมี.....	39
3.2.3 วิธีการทดลอง.....	39
3.3 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมลงบนตัวรองรับคาร์บอนรูพรุนด้วยวิธีการเคลือบฝังโลหะ (Impregnation) .....	40
3.3.1 อุปกรณ์.....	40
3.3.2 วัสดุและสารเคมี.....	40
3.3.3 วิธีการทดลอง.....	40
3.4 การตรวจวัดและวิเคราะห์.....	41
3.4.1 การวิเคราะห์องค์ประกอบของชีวมวลด้วยวิธีการ NREL.....	41
3.4.2 การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM).....	44
3.4.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เรย์ (XRD) .....	44
3.4.4 การวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์การดูดซับเชิงกายภาพ .....	45
3.4.5 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี(FTIR).....	45
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผล.....	47
4.1 การศึกษาการแปรรูปกากขี้เถ้าด้วยกระบวนการออกแกโนโซลว์.....	47
4.2 ผลของการสังเคราะห์ตัวรองรับคาร์บอนรูพรุน.....	56
4.3 ผลของการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเคลือบฝัง.....	65

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
4.3.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ.....	65
4.3.1.2 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะด้วย SEM.....	65
4.3.1.2 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะด้วย EDX.....	66
4.3.1.3 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะด้วย XRD.....	67
บทที่ 5 สรุปผลการดำเนินงานและข้อเสนอแนะ.....	69
5.1 สรุปผลการดำเนินงาน.....	69
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	70
บรรณานุกรม.....	71
ภาคผนวก	
ภาคผนวก ก ตารางบันทึกข้อมูลการทดลอง	
ภาคผนวก ข การเผยแพร่งานวิจัย	
ประวัติผู้เขียน	

# สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 จุดเด่นและจุดด้อยของกระบวนการแปรรูปวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรประเภทลิกโนเซลลูโลสที่แตกต่างกัน.....	16
3.1 เงื่อนไขการคาร์บอนไนเซชันกากชานอ้อยให้เป็นคาร์บอนรูพรุน .....	39
3.2 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วย SEM.....	44
3.3 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วย SEM.....	45
3.4 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วย BET .....	45
3.5 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วย FTIR .....	46
4.1 แสดงน้ำหนักที่เหลือหลังจากทำปฏิกิริยาที่ใช้อะซิโตนในแต่ละความเข้มข้น .....	47
4.2 แสดงน้ำหนักที่เหลือหลังจากทำปฏิกิริยาที่ใช้เอทานอลในแต่ละความเข้มข้น.....	48
4.3 แสดงปริมาณลิกนินและเฮมิเซลลูโลสที่กำจัดออกจากโครงสร้างด้วยอะซิโตน .....	50
4.4 แสดงปริมาณลิกนินและเฮมิเซลลูโลสที่กำจัดออกจากโครงสร้างด้วยเอทานอล .....	51
4.5 แสดงการทดลองทั้งหมดที่ได้จากการออกแบบการทดลองแบบส่วนผสมกลาง .....	57
4.6 แสดงพื้นที่ผิวของตัวรองรับคาร์บอนรูพรุนต่อน้ำหนักตั้งต้นก่อนกระบวนการออกซิเดชันแบบบางส่วน.....	58
4.7 แสดงองค์ประกอบของตัวอย่างจากการวิเคราะห์ด้วย EDX.....	67

# สารบัญญภาพ

ภาพที่	หน้า
2.1 โครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลสที่ประกอบโมเลกุลของกลูโคสที่เชื่อมต่อกันด้วย พันธะเบต้า 1,4-ไกลโคซิดิก.....	5
2.2 โครงสร้างทางเคมีของแป้ง.....	5
2.3 โครงสร้างทางเคมีของเฮมิเซลลูโลส.....	6
2.4 สูตรโครงสร้างของ (a) trans-pcoumaryl alcohol (b) trans-coniferyl alcohol และ (c) trans-p-sinapyl alcohol.....	7
2.5 แสดงลักษณะของอ้อย.....	9
2.6 กากขานอ้อย.....	11
2.7 โครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีของวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรประเภทลิกโนเซลลูโลส.....	12
2.8 โมเดลแสดงการกระจายของปัจจัยด้วยแผนการทดลอง.....	26
2.9 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM).....	28
2.10 เครื่อง FTIR Spectroscopy.....	30
2.11 ไอโซเทิร์มของการดูดซับแก๊สที่สภาวะสมดุลที่จำแนกตามระบบ IUPAC.....	31
2.12 การสะท้อนของรังสีเอ็กซ์จากระนาบผลึกที่ขนานกันและระยะห่างของระนาบเท่ากับ d.....	33
3.1 แสดงวิธีการสังเคราะห์การตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเคลือบฝัง.....	41
3.2 กากขานอ้อยที่ผ่านการไฮโดรไลซิสหลังจาก Autoclave.....	43
3.3 การปรับ pH ผ่าน filter crucible แล้วนำไปอบให้แห้งในเตาอบ.....	43
3.4 การซัง filter crucible หลังผ่านการเผา ด้วยเครื่องซัง 4 ตำแหน่ง.....	44
4.1 กราฟเปรียบเทียบผลน้ำหนักรหลังจากการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิและความเข้มข้นตัวอะซิโตนแตกต่างกัน.....	49
4.2 กราฟเปรียบเทียบผลน้ำหนักรหลังจากการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิและความเข้มข้นเอทานอลแตกต่างกัน.....	49
4.3 กราฟแสดงปริมาณน้ำตาลที่ได้จากการย่อยสลายด้วยกรดจากเงื่อนไขต่างๆ.....	52
4.4 กราฟแสดงปริมาณน้ำตาลที่ได้จากการย่อยสลายด้วยกรดจากเงื่อนไขต่างๆ.....	52
4.5 เปรียบเทียบผลน้ำตาลกลูโคสที่ได้จากการแปรรูป.....	53
4.6 ภาพ SEM(กำลังขยาย 3000x) ของ (a) กากขานอ้อย และ (b) กากขานอ้อยที่ผ่านการแปรรูป.....	54
4.7 กราฟแสดงสเปกตรัม FT-IR ของกากขานอ้อย โดยที่ (a) $3330\text{ cm}^{-1}$ , (b) $2905\text{ cm}^{-1}$ ,.....	55
4.8 ผลการวิเคราะห์ค่าความแปรปรวนแบบทั้งสองด้านของการออกแบบการทดลองแบบส่วนผสมกลาง (central composite design).....	59
4.9 กราฟการกระจายตัวของข้อมูล.....	60
4.10 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าที่ได้จากการทดลองและค่าที่ได้จากการประเมินด้วย สมการที่ 4.2.....	61
4.11 แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในกระบวนการออกซิเดชันบางส่วนต่อ “พื้นที่ผิวต่อ น้ำหนักตั้งต้นก่อนกระบวนการออกซิเดชันแบบบางส่วน”.....	62

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

## สารบัญภาพ(ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4.12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอันตรกิริยาของอุณหภูมิและเวลาต่อ “พื้นที่ผิวต่อน้ำหนักตั้งต้นก่อนกระบวนการออกซิเดชันบางส่วน” .....	62
4.13 พื้นที่ผิวดูดซับแบบสามมิติและเส้นแสดงรูปร่างที่แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในกระบวนการออกซิเดชันบางส่วนต่อ “พื้นที่ผิวต่อน้ำหนักตั้งต้นก่อนกระบวนการออกซิเดชันแบบบางส่วน” .....	63
4.14 แสดงสภาวะที่เหมาะสมที่สุดที่ได้จากการประเมินด้วย การออกแบบการทดลองแบบส่วนผสมกลาง (central composite design).....	63
4.15 ไอโซเทอมการดูดซับของตัวรองรับคาร์บอนรูพรุน.....	64
4.16 แสดงภาพ SEM ของตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะในเงื่อนไข (a) Ni 100 wt%, (b) Ni-Cu 25 wt%, (c) Ni-Cu 50wt% และ (d) Ni-Cu 75 wt%.....	66
4.17 กราฟแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เรย์ (XRD) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่สังเคราะห์ลงบนตัวรองรับคาร์บอนรูพรุนจากกากชานอ้อย .....	68



## คำย่อและสัญลักษณ์

%	ร้อยละ
%wt	ร้อยละน้ำหนักโดยน้ำหนัก
%v	ร้อยละปริมาตรโดยปริมาตร
%w/v	ร้อยละน้ำหนักโดยปริมาตร
ml	มิลลิลิตร
°	องศา
°C	°C
N <sub>2</sub>	ไนโตรเจน
cm <sup>-1</sup>	เลขคลื่น
m <sup>2</sup> /g	ตารางเมตรต่อกรัม
cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	ลูกบาศก์เมตรต่อกรัม
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	กรดซัลฟิวริก
Ni	นิกเกิล
Cu	คอปเปอร์
SEM	Scanning electron microscopy
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
BET	Brunauer–Emmett–Teller
XRD	X-ray diffraction spectroscopy
UV-Vis	Ultraviolet visible spectroscopy
HPLC	High-performance liquid chromatography
CCD	Central Composite Design

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

พลังงานเป็นปัจจัยพื้นฐานที่สำคัญในการตอบสนองความต้องการพื้นฐานของมนุษย์ โดยเฉพาะพลังงานเชื้อเพลิง ที่นำมาใช้ประโยชน์ในการคมนาคมขนส่ง การผลิตไฟฟ้าและในกระบวนการอุตสาหกรรมต่างๆ ซึ่งแหล่งเชื้อเพลิงที่สำคัญนั้นมาจากถ่านหิน น้ำมัน และแก๊สธรรมชาติ แต่เมื่อมีการใช้พลังงานเหล่านี้ในปริมาณมากก็ย่อมนำไปสู่ภาวะขาดแคลนในที่สุด[1] ดังนั้นในปัจจุบัน จึงให้ความสนใจในการค้นหาวิธีผลิตพลังงานรูปแบบใหม่ที่สามารถทดแทนพลังงานธรรมชาติที่คาดว่าจะหมดไปในอนาคต เทคโนโลยีด้านพลังงานหมุนเวียนจึงเป็นที่ได้รับความสนใจ เนื่องจากเป็นพลังงานสะอาดที่ไม่ปลดปล่อยมลพิษจำนวนมากสู่ชั้นบรรยากาศ นอกจากนี้การผลิตพลังงานหมุนเวียนยังใช้แหล่งทรัพยากรธรรมชาติที่มีอยู่อย่างไม่จำกัด เช่น แสงแดด ลม และน้ำ เป็นต้น นอกจากแหล่งทรัพยากรธรรมชาติดังกล่าวแล้ว พลังงานหมุนเวียนที่ได้จากการแปรรูปชีวมวลไปเป็นพลังงานที่เรียกว่า พลังงานชีวมวล ก็มีศักยภาพที่จะสามารถใช้ทดแทนพลังงานธรรมชาติได้เช่นกัน [2] โดยเฉพาะเชื้อเพลิงชีวมวลที่ได้จากวัสดุชีวมวลอย่างเช่น แก๊สโซฮอลล์และไบโอดีเซล เป็นต้น

ไบโอดีเซล(Bio-diesel)เป็นเชื้อเพลิงทดแทน ที่ได้จากแหล่งทรัพยากรหมุนเวียน เช่น น้ำมันพืชหรือสัตว์ นำไปทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ ผ่านกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน(Trans-esterification) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไบโอดีเซลที่มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลและสามารถใช้ทดแทนน้ำมันดีเซลได้ แต่ไบโอดีเซลมีคุณสมบัติที่ไม่พึงประสงค์บางประการ เช่น ความหนืดสูง ค่าความร้อนต่ำ และมีฤทธิ์กัดกร่อน นอกจากนี้การนำน้ำมันดีเซลผสมกับไบโอดีเซลในสัดส่วนที่ไม่เหมาะสมจะทำให้ค่าความเสถียร(Oxidation stability) ของน้ำมันผสมมีค่าต่ำ ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่าย ซึ่งน้ำมันดีเซลปกติจะไม่เกิด จึงทำให้ผสมกันในอัตราส่วนที่ค่อนข้างต่ำ เช่น 4-10% ไบโอดีเซลต่อน้ำมันดีเซล จากข้อจำกัดของคุณสมบัติไบโอดีเซลนั้นจึงได้มีการพัฒนากระบวนการผลิตน้ำมันดีเซลสังเคราะห์ชนิดใหม่หรือที่เรียกว่าไบโอไฮโดรจีเนตดีเซล (Bio-hydrogenated diesel) จากการนำน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์มาผ่านการทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชัน (Hydrodeoxygenation) ที่อุณหภูมิและความดันสูง ซึ่งจะได้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนกลุ่มอัลเคนที่มีจำนวนอะตอมของคาร์บอนอยู่ในช่วงเดียวกับน้ำมันดีเซลทำให้มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลที่กลั่นจากปิโตรเลียม ซึ่งสามารถแก้ไขข้อจำกัดของไบโอดีเซลได้และสามารถนำไปผสมกับน้ำมันดีเซลในปริมาณที่สูงถึง 20-50% ไบโอไฮโดรจีเนตดีเซลต่อน้ำมันดีเซล

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการผลิตไบโอไฮโดรจีเนตดีเซลนั้น โดยทั่วไปจะนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มโลหะทรานส์ซิชัน เช่น โคบอลต์ (Co) นิกเกิล (Ni) โมลิบดีนัม (Mo) ทังสแตน (W) รูทีเนียม (Ru) โรเดียม (Rh) พัลลาเดียม (Pd) และแพลททินัม (Pt) เป็นต้น เนื่องจากมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและมีความเลือกจำเพาะสูงต่อผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน[3] ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวจะถูกสังเคราะห์ให้อยู่บนตัวรองรับ(Supporter)ชนิดต่างๆ เช่น ซิลิกา อะลูมินา ซีโอไลต์ คาร์บอน เป็นต้น ซึ่งมีพื้นที่ผิวต่ำและราคาแพง วัสดุชีวมวล(Biomass) คาร์บอน เป็นต้น จึงเป็นที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

น่าสนใจในการนำมาทำตัวรองรับคาร์บอนรูพรุน เนื่องจากง่ายต่อกระบวนการสังเคราะห์และมีพื้นที่ผิวที่สูง

ในประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรม นอกจากจะมีผลผลิตทางการเกษตรมากแล้ว ยังมีวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรมากตามไปด้วย เช่น กากชานอ้อย จึงเป็นที่น่าสนใจที่จะนำวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรมาใช้ประโยชน์ โดยนำกากชานอ้อยมาแปรรูปเป็นตัวรองรับคาร์บอนรูพรุน ซึ่งในงานวิจัยนี้จะใช้วิธีการอแกโนโซลว์ในการแปรรูปกากชานอ้อย เพื่อให้โครงสร้างของกากชานอ้อยแตกตัวและมีความไม่เป็นระเบียบ เนื่องจากวิธีการนี้จะใช้ตัวละลายอินทรีย์ในการทำหน้าที่สกัดลิกนินที่เป็นส่วนประกอบสำคัญของผนังเซลล์ออกจากเซลลูโลส จึงทำให้มีพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนเพิ่มขึ้นกว่าการใช้น้ำในการทำปฏิกิริยาเพียงอย่างเดียว ในขณะเดียวกันตัวรองรับจะต้องเป็นสารเฉื่อยสำหรับการกระจายตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวสูง จึงต้องทำให้เป็นคาร์บอนโดยเผาในอากาศด้วยกระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation) เพื่อให้เกิดการออกซิไดซ์บนพื้นผิวของกากชานอ้อย ทำให้กากชานอ้อยกลายเป็นคาร์บอนที่มีพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนเพิ่มขึ้น เหมาะสมต่อการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอมโพสิต

โดยในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอมโพสิตมีหลายวิธีด้วยกัน เช่น plasma reduction, sputtering, electrodeposition และ thermal evaporation ซึ่งเป็นวิธีที่ซับซ้อน และต้องใช้อุปกรณ์ที่จำเพาะซึ่งมีราคาสูง ในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้วิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ง่ายและประหยัด โดยจะทำการเจือโลหะลงบนตัวรองรับคาร์บอนรูพรุน ด้วยวิธีการเคลือบฝัง (Impregnation) สารละลายเกลือโลหะ เพื่อให้โลหะสามารถเกาะติดและแทรกอยู่ภายในรูพรุนของตัวรองรับคาร์บอน และยังได้เป็นโลหะผสมที่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้น

## 1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

1.2.1 เพื่อศึกษาการแปรรูปกากชานอ้อย โดยกระบวนการอแกโนโซลว์ (Organosolv) ซึ่งใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ 2 ชนิด คือ เอทานอลและอะซิโตน ที่อุณหภูมิและอัตราส่วนแตกต่างกัน

1.2.2 เพื่อศึกษาพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุนของตัวรองรับคาร์บอนรูพรุนจากการแปรรูปกากชานอ้อย โดยกระบวนการอแกโนโซลว์ (Organosolv)

1.2.3 เพื่อศึกษาการสังเคราะห์ตัวรองรับคาร์บอนรูพรุนด้วยกระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation)

1.2.4 เพื่อศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนรูพรุนที่มีหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว โดยใช้วิธีการเคลือบฝัง (Impregnation)

## 1.3 สมมติฐานงานวิจัย

ในการแปรรูปกากชานอ้อยด้วยกระบวนการอแกโนโซลว์เพื่อเป็นคาร์บอนรูพรุนที่มีหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวนั้น จะใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ผสมกับน้ำเพื่อให้น้ำเข้าไปทำปฏิกิริยาทำให้โครงสร้างชีวมวลแตกและตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีขั้วต่ำจะเข้าไปละลายลิกนินเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนของกากชานอ้อย โดยเมื่อให้อุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น ทำให้พื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนเพิ่มขึ้นด้วยถ้ามีอัตราส่วนตัวทำละลายอินทรีย์ต่อน้ำที่เหมาะสม ซึ่งเมื่อได้กากชานอ้อยที่มีพื้นที่ผิวแล้วความเป็นรูพรุนเพิ่มขึ้นจะนำไปสังเคราะห์เป็นตัวรองรับคาร์บอนรูพรุนที่มีหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนำไปเผยแพร่บนเว็บไซต์สาธารณะโดยไม่ผ่านการแก้ไขใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ด้วยการเผาในบรรยากาศ เพื่อให้บริเวณพื้นผิวของตัวรองรับเกิดการออกซิเดชันบางส่วนและทำให้เหมาะสมต่อการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอมโพสิตด้วยการทำให้อิมตัวในการละลายเรียกว่าวิธีการเคลือบฝัง (Impregnation)

#### 1.4 ขอบเขตงานวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการแปรรูปกากชานอ้อยด้วยกระบวนการออกแกโนโซลว์ โดยศึกษาปัจจัยที่ส่งผลคือ อุณหภูมิ อัตราส่วนตัวทำละลายอินทรีย์กับน้ำและชนิดตัวทำละลายอินทรีย์ ซึ่งจะศึกษาที่อุณหภูมิ 140 160 และ 180 °C โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 20 นาที ที่ตัวทำละลายอินทรีย์ความเข้มข้น 0%, 25%, 50%, 75% และ 100%v ซึ่งจะใช้อัตราส่วนไปโอแมสต่อตัวทำละลายคือ 1:6 และตัวทำละลายอินทรีย์คือ เอทานอล และ อะซิโตน และทำให้เป็นคาร์บอนโดยการเผาในบรรยากาศ โดยศึกษาอุณหภูมิระหว่าง 350 ถึง 450 °C ที่เวลาระหว่าง 30 ถึง 90 นาที และหาค่าที่เหมาะสมที่สุดด้วยวิธีการออกแบบส่วนประสมกลาง (Central Composite Design; CCD) และทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอมโพสิตบนตัวรองรับคาร์บอนรูพรุนด้วยเจือโลหะโดยทำให้อิมตัวในสารละลาย (Impregnation)

#### 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.5.1 สามารถสังเคราะห์ตัวรองรับคาร์บอนรูพรุน จากกากชานอ้อยที่มีพื้นที่ผิวสูงและมีความเป็นรูพรุนได้
- 1.5.2 สามารถสังเคราะห์ตัวรองรับคาร์บอนรูพรุนที่มีหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวได้
- 1.5.3 สามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอมโพสิตบนตัวรองรับคาร์บอนรูพรุนด้วยวิธีการเจือโลหะโดยทำให้อิมตัวในสารละลายได้
- 1.5.4 สร้างประโยชน์และคุณค่ากับวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร

## บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ

### 2.1 วัสดุชีวมวล

ชีวมวล (Biomass) คือ สารอินทรีย์ที่เป็นแหล่งกักเก็บพลังงานจากธรรมชาติ และสามารถนำมาใช้เป็นผลิตพลังงานได้ โดยชีวมวลนั้นประกอบด้วยธาตุหลักๆ คือ คาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจนรวมทั้งมีปริมาณของไนโตรเจนและธาตุอื่นๆ อีกเล็กน้อย สำหรับประเทศไทยนั้นเป็นประเทศหนึ่งที่มีวัสดุชีวมวลจำนวนมาก แต่มีการนำมาใช้ประโยชน์เป็นส่วนน้อย เช่น เศษวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรหรือจากกระบวนการผลิตในอุตสาหกรรมเกษตร ได้แก่ แกลบ พาง กากขาน อ้อย ต้นอ้อย กะลาปาล์ม ทะลายปาล์ม กะลามะพร้าว เศษไม้ เศษหญ้า เป็นต้น[5] แหล่งชีวมวลที่สำคัญของประเทศไทย โดยเฉพาะเศษวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรหรือจากอุตสาหกรรมเกษตร เช่น แกลบที่ได้จากการสีข้าวเปลือกและกากขานอ้อยที่ได้จากการผลิตน้ำตาลทราย มักจะถูกทิ้งไว้ในไร่หรือถูกเผาทิ้งเป็นส่วนใหญ่ ดังนั้นการนำวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรมาแปรรูปและพัฒนาเพื่อเพิ่มคุณค่าและทำให้เกิดประโยชน์แทนที่จะถูกละเลยจึงได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก

#### 2.1.1 องค์ประกอบของชีวมวล

องค์ประกอบของชีวมวลหรือสสารทั่วไปจะแบ่งออกเป็น 4 ส่วนหลัก คือ

- ความชื้น (Moisture) หมายถึง ปริมาณน้ำที่มีอยู่ ชีวมวลส่วนมากจะมีความชื้นค่อนข้างสูง เพราะเป็นผลผลิตทางการเกษตร
- คาร์บอนคงที่ (Fixed Carbon) เป็นส่วนที่เสถียรของโครงสร้างโมเลกุลของชีวมวล ประกอบด้วยคาร์บอนเป็นส่วนใหญ่
- สารระเหย (Volatile Matter) คือ ส่วนที่โมเลกุลถูกเผาไหม้ได้ง่าย
- ขี้เถ้า (Ash) เป็นส่วนประกอบอนินทรีย์ที่มีอยู่เดิมในชีวมวลที่ถูกออกซิเดส์สมบูรณ์

#### 2.1.2 สมบัติของชีวมวล

ชีวมวลจากวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรเป็นชีวมวลประเภทลิกโนเซลลูโลส(Lignocellulose) มีส่วนประกอบที่สำคัญ คือ คาร์โบไฮเดรต และ ลิกนิน

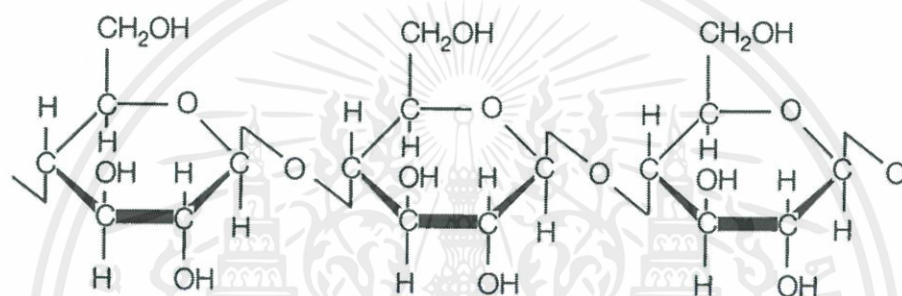
##### 2.1.2.1 คาร์โบไฮเดรต (Carbohydrate)

คือ สารพวกแซ็กคาไรด์ (Saccharides), เซลลูโลส (Cellulose), แป้ง (Starch) และ เฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose)

##### (1) เซลลูโลส

เป็นเส้นใยโพลีแซ็กคาไรด์ (polysaccharide) ที่ประกอบด้วยหน่วยซ้ำๆ กัน มีสูตรโมเลกุลทั่วไปคือ  $(C_6H_{10}O_5)_n$  ซึ่งเป็นองค์ประกอบสำคัญของผนังเซลล์ของพืชและมีอยู่มากเป็นส่วนที่ให้ความแข็งแรงแก่พืชและมีปริมาณ 40-50 เปอร์เซ็นต์ เซลลูโลสเป็นตัวที่ไม่ละลายในสารละลายอินทรีย์และไม่ค่อยทำปฏิกิริยาโดยเฉพาะไฮโดรไลซิส เซลลูโลสประกอบด้วยหน่วยของน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยว ดี-กลูโคไพราโนส (D-glucopyranose) เชื่อมต่อกันด้วยพันธะบีตา-1-4-ไกลโคซิดิก ( $\beta$ -1-4-เอกสาร์เป็นเอกสาร์ที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นับญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

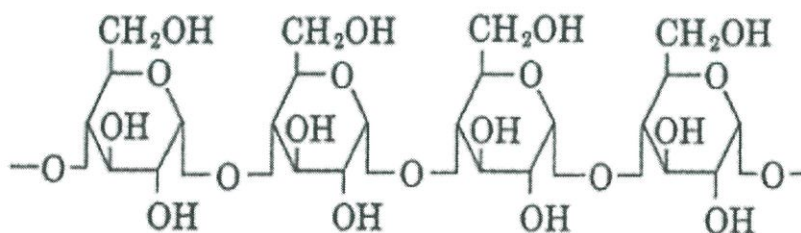
glycosidic) ซึ่งมีความยาวต่างกันไปจับลูกโซ่ข้างเคียงด้วยพันธะไฮโดรเจนทำให้เกิดเป็นลักษณะที่เรียกว่า ไฟบริล (fibrils) แต่ละไฟบริลจะเรียงต่อกันด้วยพันธะไฮโดรเจน ซึ่งมีทั้งบริเวณเรียงตัวแบบผลึก (crystalline) และเรียงตัวแบบสัณฐาน (amorphous) เซลลูโลสจะฝังตัวอยู่ในของเหลวที่มีรูปร่างไม่แน่นอน เรียกว่า แมทริกซ์โพลีแซคคาไรด์ โดยพบรวมกับลิกนิน เพนโตแซนกัน แทนนิน ไขมัน สารที่ทำให้เกิดสี เป็นต้น เซลลูโลสมีหมู่ไฮดรอกซิลถึง 3 หมู่ สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนได้แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของเซลลูโลส จึงมีมากและโครงสร้างของเซลลูโลสยังจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ จึงทำให้เซลลูโลสมีความเป็น ผลึกสูงมาก อุณหภูมิการหลอมตัวจึงสูงมาก มักจะเกิดการสลายตัวก่อนถึงอุณหภูมิหลอมตัว และมีความสามารถในการละลายต่ำ เซลลูโลสธรรมชาติจะมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยต่างกัน การกระจาย น้ำหนักโมเลกุลของเซลลูโลสมีความสำคัญต่อสมบัติทางกายภาพ ส่วนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจะส่งผลให้คุณสมบัติทางกายภาพไม่ดี เมื่อย่อยจะแตกตัวออกให้น้ำตาลกลูโคส [6]



ภาพที่ 2.1 โครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลสที่ประกอบด้วยโมเลกุลของกลูโคสที่เชื่อมต่อกันด้วยพันธะเบต้า 1,4-ไกลโคซิดิก [7]

## (2.) แป้ง [8]

คล้ายเซลลูโลส แป้งเป็นโพลีแซคคาไรด์ที่ประกอบด้วยหน่วยของดีกัลโคส แต่ถูกเชื่อมกันโดยพันธะแอลฟาไกลโคซิดิก เนื่องจากความต่างของโครงสร้างพันธะ เซลลูโลสจะไม่ละลายน้ำ แต่บางส่วนของแป้ง ในรูป กก จะละลายในน้ำร้อน (อะไมโลสที่มีน้ำหนักโมเลกุลตั้งแต่ 10,000 จนถึง 50,000 ประมาณ 10%-20%ของแป้ง) และบางส่วนที่ไม่ละลาย (อะไมโลเพกทิน ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลตั้งแต่ 50,000 ถึง 100,000 ประมาณ 80%-90% ของแป้ง) แป้งถูกพบในเมล็ด ราก และลำต้น ซึ่งถือเป็นอาหาร

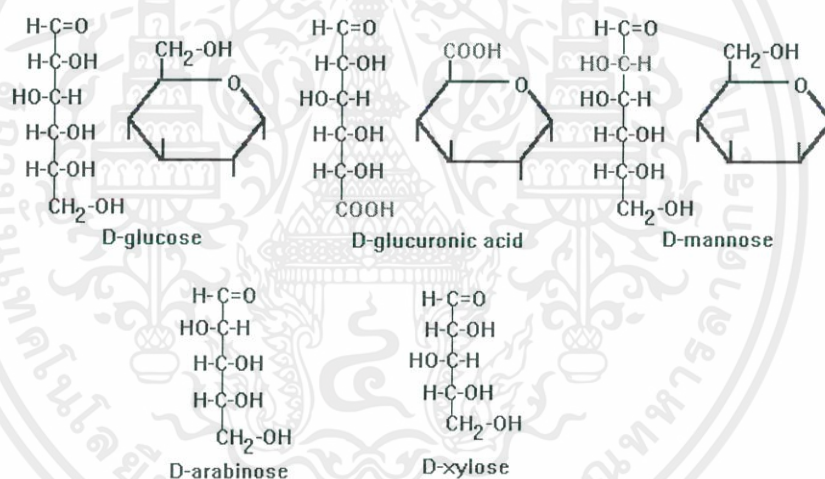


ภาพที่ 2.2 โครงสร้างทางเคมีของแป้ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไมอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### (3.) เฮมิเซลลูโลส [9]

เฮมิเซลลูโลส (hemicellulose) เป็นสารประกอบอินทรีย์ประเภทเฮเทอโรพอลิแซ็กคาไรด์ (heteropolysaccharide) มีโครงสร้างเป็นกิ่งและมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่าเซลลูโลสมาก โดยจะทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อมประสานกลุ่มเส้นใยเซลลูโลสกับลิกนินและเพกตินประกอบเป็นผนังเซลล์ ทำให้เซลล์มีความแข็งแรง สามารถคงรูปอยู่ได้และมีความคล้ายคลึงกับเซลลูโลส โดยทั่วไปแล้วเฮมิเซลลูโลสเป็นเฮเทอโรพอลิเมอร์ของน้ำตาลชนิดต่างๆ ประกอบด้วยน้ำตาลตั้งแต่ 2-4 ชนิดขึ้นไป มีทั้งน้ำตาลเฮกโซสและเพนโทส โดยน้ำตาลกลุ่มใหญ่ที่สุดจะเป็นน้ำตาลที่มีคาร์บอน 5 อะตอม และมีน้ำตาลชนิดอื่นมาต่อกันเป็นโซ่กิ่งหรือโซ่สาขา น้ำตาลที่พบมากคือ น้ำตาลไซโลส (D-xylose) และอะราบินอส (L-arabinose) นอกจากนี้ยังพบน้ำตาลกลูโคส (D-glucose) แมนโนส (D-mannose) กาแล็กโทส (D-galactose) กรดกลูคูโรนิก (D-glucuronic acid) และ 4-O-methyl-D-glucuronic acid อีกด้วย บุญล้อม (2546) กล่าวว่า เฮมิเซลลูโลสอาจจำแนกตามชนิดของน้ำตาลที่เป็นองค์ประกอบได้เป็นแมนแนน (mannans) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ของน้ำตาลแมนโนส กาแล็กแทน (galactans) เป็นพอลิเมอร์ของน้ำตาลกาแล็กโทส ไซแลน (xylans) เป็นพอลิเมอร์ของน้ำตาลไซโลส กลูโคแมนแนน (glucomannan) อะราบินอไซแลน (arabinoxylan) และอะราบินอกาแล็กแทน (arabinogalactan) เป็นต้น



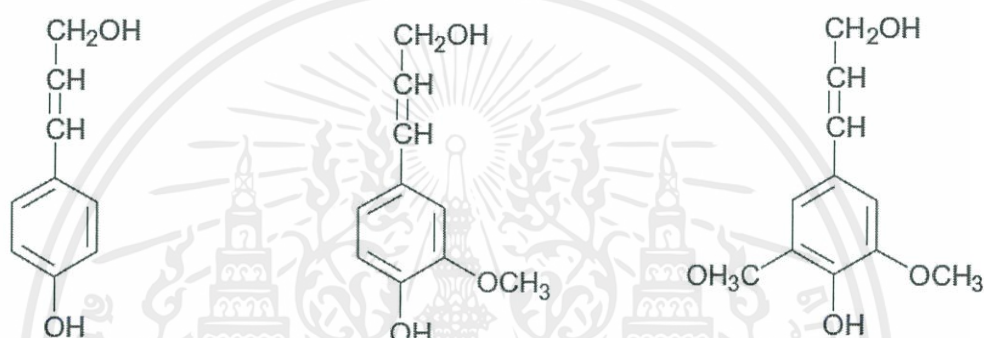
ภาพที่ 2.3 โครงสร้างทางเคมีของเฮมิเซลลูโลส

#### 2.1.2.2 ลิกนิน (Lignin)

ลิกนินเป็นกลุ่มสำคัญที่มีในชีวมวลแต่ไม่ใช่สารจำพวกคาร์โบไฮเดรต เป็นองค์ประกอบหลักที่สำคัญอีกชนิดหนึ่งในพืช ประกอบด้วยคาร์บอน ไฮโดรเจน และออกซิเจนรวมกันเป็นหน่วยย่อยหลายชนิดซึ่งเป็นสารอะโรมาติก โดยเป็นโครงสร้างอะโรมาติกของหน่วยฟีนิลโพรเพนที่เชื่อมต่อกันด้วยคาร์บอนสายตรง (Aliphatic Chain) พบในส่วนผนังเซลล์ของพืช โดยจะพบในปริมาณที่แตกต่างกันไปตามชนิดของพืช ในธรรมชาติลิกนินเป็นส่วนป้องกันเซลลูโลสไม่ให้ถูกย่อยสลายได้ง่ายโดยเอนไซม์ของจุลินทรีย์ ลิกนินเป็นเฮเทอโรพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างแบบ 3 มิติ ไม่แตกผลึก [10] ประกอบด้วยสารประกอบอะโรมาติก 3 ชนิด ประกอบด้วย *trans-p-coumaryl alcohol*, *trans-coniferyl alcohol* และ *trans-p-sinapyl alcohol* [11] นอกจากนี้โมเลกุลของลิกนินยังเชื่อมต่อกับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารประกอบอะโรมาติกอื่นอีกมากมาย เช่น vanillin และ syringaldehyde [12] สูตรโครงสร้างของ trans-p-coumaryl alcohol, trans-coniferyl alcohol และ trans-p-sinapyl alcohol ดังแสดง ในภาพที่ 2.4 ซึ่งจะเห็นว่าลิกนินมีคุณลักษณะที่เหมาะสมในการเป็นผลัดเซลล์ของพืชและช่วยเพิ่มความแข็งแรงของเซลล์พืช นอกจากนี้ลิกนินยังอยู่ในรูปอสัณฐานเช่นเดียวกับพวกเฮมิเซลลูโลส ลิกนินนั้นเป็นสารประกอบเชิงซ้อน มีน้ำหนักโมเลกุลสูง มักพบอยู่ร่วมกับเซลลูโลส ซึ่งจะไม่ละลายน้ำ ไม่มีสมบัติทางการยืดหยุ่น เพราะฉะนั้นจึงทำให้พืชที่มีลิกนินมากมีความแข็งแรงทนทาน เมื่อพืชตาย ลิกนินจะถูกย่อยด้วยเอนไซม์ลิกเนส (lignase) หรือลิกนินเนส (ligninase) ซึ่งเป็นจุลินทรีย์สำคัญในรา ลิกนินมักพบในผนังเซลล์ทุติยภูมิซึ่งตายแล้ว การมีลิกนินทำให้เซลล์แข็งแรงและทำให้ไฟบริลไม่เคลื่อนที่ ช่วยป้องกันอันตราย ให้ไฟบริลได้ด้วย และมีความต้านทานต่อสารเคมี และการกระทบกระแทกต่างๆ



ภาพที่ 2.4 สูตรโครงสร้างของ (a) trans-pcoumaryl alcohol (b) trans-coniferyl alcohol และ (c) trans-p-sinapyl alcohol [13]

### 2.1.3 วัตถุดิบเหลือใช้

วัตถุดิบเหลือใช้หรือที่เรียกว่าชีวมวลนั้น มีบางประเภทที่มีการใช้อย่างกว้างขวางและมีปริมาณคงเหลือไม่มาก แต่บางชนิดก็ขาดแคลน เช่น แกลบ กากอ้อย ซึ่งชีวมวลเหล่านี้เป็นประเภทที่เกิดขึ้นที่โรงงานอุตสาหกรรมและผู้ประกอบการต่าง ๆ ได้หาแนวทางในการใช้กำจัด และลดต้นทุนในการผลิตของตนด้วยการใช้แทนเชื้อเพลิงเชิงพาณิชย์ จนปัจจุบันเชื้อเพลิงเหล่านี้มีการซื้อขาย และมีกลไกด้านการตลาดครบวงจรหรืออาจกล่าวได้ว่าเป็นชีวมวลประเภทที่เป็น “เชื้อเพลิงชีวมวลเชิงพาณิชย์” ส่วนชีวมวลอีกหลายประเภทพบว่ามีปริมาณคงเหลืออยู่เป็น จำนวนมาก เนื่องจากมีการใช้อยู่ในวงจำกัดหรือบางประเภทยังไม่ได้มีการนำไปใช้อย่างเป็น รูปธรรม เช่น ยอดและใบอ้อย ฟางข้าว เหง้ามันสำปะหลัง ทะลายปาล์มเปล่า ทางใบและก้าน ปาล์ม เป็นต้น ซึ่งส่วนมากเป็นชีวมวลจากการเกษตรหรือเป็นวัตถุดิบเหลือใช้ทางการเกษตร

วัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรหลักที่สามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทน ได้แก่ แกลบ และฟางข้าว ชานอ้อย กากและกะลาปาล์ม กะลามะพร้าว เป็นต้น จากการประเมินศักยภาพ ของวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรจากพืช 10 ชนิดที่มีศักยภาพสูง ได้แก่ อ้อย ข้าว น้ำมันปาล์ม มะพร้าว มันสำปะหลัง ข้าวโพด ถั่วลิสง ฝ้าย ถั่วเหลืองและข้าวฟ่าง ในปีพ.ศ. 2543 พบว่า ปริมาณวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรประมาณ 63 ล้านตัน โดยถูกนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงและใช้เพื่อ วัตถุประสงค์อื่น ๆ ประมาณ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาตถือว่าผิดกฎหมาย

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

16 ล้านตัน ปริมาณวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร ส่วนที่ยังไม่ได้ใช้ เท่ากับ 42 ล้านตัน เทียบเท่าพลังงาน 604.82 PJ (เพตะจูล) (6.04 X 10<sup>15</sup> J (จูล หรือ Joule)) การผลิตผลิตภัณฑ์ของอุตสาหกรรมเกษตร จะมีผลที่ได้จากอุตสาหกรรมเกษตร 3 ประเภทคือ

- ผลิตภัณฑ์ (product) เป็นจุดประสงค์หลักของการผลิต
- ผลพลอยได้ (by-product) คือสิ่งที่ได้มาจากกรรมวิธีการแปรรูปวัตถุดิบ เป็นสิ่ง ที่สามารถนำไปทำผลิตภัณฑ์หรือเป็นสิ่งที่มียราคา แม้จะไม่ได้ดำเนินการต่อก็สามารถขายได้ ราคา เช่น กากน้ำตาล ขานอ้อย ก้างปลา เศษปลา ฟาง แกลบ เป็นต้น
- ของเหลือ (waste) คือวัสดุหรือวัตถุดิบเหลือใช้ซึ่งเป็นผลผลิตพลอยได้จาก อุตสาหกรรมประเภทหนึ่ง เช่น อุตสาหกรรมน้ำตาลใช้อ้อยเป็นวัตถุดิบ ได้น้ำตาลทรายขาว ของเหลือคือขานอ้อย (bagasse) โรงสีข้าวผลิตภัณฑ์คือข้าวสาร แกลบดิบเป็นของเหลือ เป็นต้น

### 2.1.3.1 การใช้ประโยชน์จากวัตถุดิบเหลือใช้ [14]

การผลิตผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมเกษตรซึ่งใช้วัตถุดิบหลักจากผลิตผลการเกษตร นอกจากจะได้ผลิตภัณฑ์ตามต้องการแล้ว ยังได้สิ่งอื่น ๆ เรียกว่าผลพลอยได้ (by-product) และ ของเหลือ (waste) เพิ่มจากผลิตภัณฑ์ ซึ่งโรงงานต้องหาทางใช้ประโยชน์ให้มากที่สุด เพื่อตัดปัญหาในการกำจัดและทำลาย รวมทั้งป้องกันมลภาวะอันจะเกิดขึ้นกับสภาพแวดล้อม ตลอดจนให้เป็นไปตามข้อบังคับการสุขภาพ และการกำจัดของเสียตามกฎหมาย อุตสาหกรรมเกษตรจะมีของเหลือเป็นปริมาณมากในรูปของแข็ง ของเหลว และน้ำเสียจากโรงงาน ซึ่งจะต้องหาวิธีใช้ประโยชน์ก่อนที่จะกำจัดทิ้ง การใช้ประโยชน์จากผลพลอยได้มี หลักการพิจารณาดังนี้

- (1) ปริมาณของผลพลอยได้ซึ่งจะนำไปใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิต
- (2) กรรมวิธีการผลิตไม่ซับซ้อนยุ่งยาก และเสียค่าใช้จ่ายสูง
- (3) ทุนที่ต้องใช้เพื่อจัดหาเครื่องมืออุปกรณ์ในการผลิต
- (4) ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่จะได้รับ และความต้องการของตลาดต่อผลิตภัณฑ์

การที่จะใช้ประโยชน์จากผลพลอยได้ด้วยการผลิตผลิตภัณฑ์จึงต้องมีโรงงานอุตสาหกรรมชนิดต่าง ๆ อยู่รวมกันเป็นกลุ่ม เช่น อุตสาหกรรมสีข้าวจะได้ปลายข้าวและรำเป็นผลพลอยได้จะต้องมีโรงงานอุตสาหกรรมทำแป้งและผลิตภัณฑ์จากแป้ง เช่น โรงงานทำเส้นหมี่ หรือเส้นก๋วยเตี๋ยว โรงงานสกัดน้ำมันรำ เป็นต้น

โดยทั่วไปโรงงานทุกแห่งพยายามจะใช้ประโยชน์จากของเหลือให้ได้มากที่สุดเพื่อ เป็นการลดค่าใช้จ่ายในการกำจัดทิ้งลง โดยตั้งจุดประสงค์ในการใช้ประโยชน์ 3 ประการ ดังต่อไปนี้

(1) ใช้เป็นเชื้อเพลิง เช่น โรงงานน้ำตาลทรายใช้ขานอ้อยที่เป็นของเหลือจากการหีบ อ้อยเป็นเชื้อเพลิง วิทยาการเกี่ยวกับก๊าซชีวภาพและการนำไปใช้ประโยชน์เป็นที่สนใจในปัจจุบัน เพราะเป็นการนำของเหลือมาใช้ประโยชน์เป็นการอนุรักษ์ทรัพยากรธรรมชาติและควบคุม สภาพแวดล้อมไม่ให้เกิดมลภาวะขึ้น อีกทั้งเป็นการรักษาความสะอาดให้ถูกสุขลักษณะ

(2) ทำเป็นปุ๋ยหมัก (compose) ถึงแม้ว่าจะใช้ของเหลือเป็นเชื้อเพลิงโดยตรงแล้วก็ตาม หากยังมีเหลือมากที่จะต้องกำจัดทิ้ง ซึ่งเป็นการเสียค่าใช้จ่ายโดยไม่มีผลตอบแทนทางตรง เช่น นำไปหมักเพื่อผลิตก๊าซชีวภาพนอกจากจะได้ก๊าซเป็นเชื้อเพลิงแล้ว กากที่เหลือจากการหมัก ยังนำไปใช้เป็นปุ๋ยได้ด้วย หากไม่ได้นำไปหมักเพื่อผลิตก๊าซชีวภาพยังมีวิธีการใช้ประโยชน์ของเหลือเหล่านี้วิธีหนึ่งคือการทำปุ๋ยหมัก เพื่อจำหน่ายแก่เกษตรกรราคาต่ำ เป็นการช่วยบำรุงดิน และเพิ่มธาตุอาหารแก่พืช ซึ่งเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จะส่งผลกลับมายังโรงงานในรูปของวัตถุดิบที่มีคุณภาพสูง ปุ๋ยหมัก คือปุ๋ยอินทรีย์ (organic fertilizer) ที่ได้จากการนำเศษพืช เศษวัชพืช หรือเศษสารอินทรีย์รูปอื่น ๆ หรือวัตถุดิบผลิตผลเกษตรที่เหลือจากโรงงานอุตสาหกรรม เช่น ชานอ้อย กากมันสำปะหลัง มาหมักเพื่อให้เกิดการสลายตัวจนถึงขั้นที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ ได้ในรูปของปุ๋ยอินทรีย์เพื่อปรับปรุงดิน

(3) ผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ การใช้ของเหลือเป็นวัตถุดิบสำหรับผลิตผลิตภัณฑ์นั้น จะต้องพิจารณาถึงปัจจัยต่าง ๆ เหล่านี้ประกอบด้วย คือ

- ชนิดของของเหลือ และปริมาณที่มีอยู่
- ต้นทุนในการใช้ของเหลือเพื่อผลิตเป็นผลิตภัณฑ์
- ความยุ่งยากในกรรมวิธีแปรรูป
- ความต้องการของตลาด

## 2.2 อ้อย

### 2.2.1 ลักษณะทางพฤกษศาสตร์ของอ้อย

อ้อย มีชื่อวิทยาศาสตร์ว่า *Saccharum esculentum* Maench อยู่ในตระกูล Gramineae มีระบบราก เป็นระบบรากฝอย แผ่กระจายออกโดยรอบลำต้น เป็นไม้ล้มลุกสูง 2-5 เมตร มีลักษณะเป็นปล้อง สั้นๆ สีของลำต้นมีหลายสีขึ้นอยู่กับพันธุ์และสภาพแวดล้อม เช่น สีเหลือง สีม่วงแดง หรือสีเขียว เป็นต้น ใบประกอบด้วย 2 ส่วน คือ กาบใบ และแผ่นใบทั้งสองส่วนต่อเชื่อมกัน โดยทั่วไปใบจะเกิดสลักกันที่ข้อและหุ้มตาเอาไว้ตรงรอยต่อระหว่างกาบใบกับแผ่นใบยังมีคอลลาร์ (Collar) ป้องกันไม่ให้ใบฉีกขาดได้ง่าย มีเขี้ยวใบ (Auricle) ที่ขอบกาบใบตอนบนและลิ้นใบ (Ligule) อยู่ด้านในของรอยต่อดอก มีลักษณะเป็นข้อแบบพานิเคิลหรือที่เรียกกันโดยทั่วไปว่า แอโร่ หรือ ทาสเวล (Arrow or tassel) ยาว 1-2 ฟุต เวลาดอกบานจะเห็นเป็นลักษณะคล้ายเส้นไหมสีขาวทั้งข้อมีทั้งดอกตัวผู้และดอกตัวเมียอยู่ในช่อดอกเดียวกัน ผลและเมล็ดของอ้อยเป็นชนิดคารีออปซิส (Caryopsis)



ภาพที่ 2.5 แสดงลักษณะของอ้อย

### 2.2.2 การผลิตอ้อย

อ้อยเป็นพืชเศรษฐกิจที่สำคัญสามารถปลูกได้เกือบทุกภาคของประเทศ มีอายุเก็บเกี่ยว 10-12 เดือน เก็บผลผลิตได้ 2-3 ปีสภาพแวดล้อมพันธุ์และการบำรุงดูแลรักษาเป็นปัจจัยสำคัญในการเพิ่มเอกสารเป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนุญาตให้มาไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลิตและคุณภาพของอ้อยอ้อยสามารถปลูกได้ในดินเกือบทุกประเภท ตั้งแต่ดินร่วนถึงดินร่วนปนทราย พื้นที่ปลูกควรเป็นที่ราบ ควรหลีกเลี่ยงการปลูกอ้อยในดินเหนียวจัดดินทรายจัดและดินลูกรัง

### 2.2.3 สถานการณ์การผลิตในประเทศไทย

จากรายงานการเก็บเกี่ยวอ้อยและการผลิตน้ำตาลทรายปี 2556 ของศูนย์บริหารการผลิต สำนักงานคณะกรรมการอ้อยและน้ำตาลทรายพบว่ามี การเก็บเกี่ยวอ้อยเข้าโรงงานน้ำตาลไปแล้ว จำนวน 99.61 ล้านตัน นำไปผลิตเป็นน้ำตาลได้ 10.02 ล้านตัน โดยแยกเป็นน้ำตาลทรายดิบ จำนวน 6.27 ล้านตันและน้ำตาลทรายขาว จำนวน 3.67 ล้านตันความหวานของอ้อยเฉลี่ย 11.58 ซี.ซี.เอส. [15]

### 2.2.4 การแปรรูปและการใช้ประโยชน์อ้อย

การแปรรูปและการใช้ประโยชน์ของอ้อยมีตั้งแต่ยอดจนถึงรากแต่ส่วนที่นำมาใช้ประโยชน์ มากที่สุดได้แก่ส่วนของลำต้น ซึ่งทำหน้าที่เก็บน้ำตาลไว้นั่นเอง อย่างไรก็ตามในการผลิตน้ำตาลทรายจากอ้อย โดยตรงนั้นมีผลพลอยได้ (By-products) เกิดขึ้นหลายอย่าง ที่สำคัญได้แก่ ชานอ้อย กากตะกอน (filter mud, filter cake) และกากน้ำตาล (molasses) ทั้งน้ำตาลและผลพลอยได้สามารถนำมาใช้ ประโยชน์ได้อย่างกว้างขวาง เพื่อความสะดวกจะได้แยก กล่าวเป็น 2 พวกคือ [16]

#### 2.2.4.1 การใช้ประโยชน์น้ำตาล การใช้ประโยชน์น้ำตาลแบ่งออกเป็น 2 อย่างคือ

(1) ใช้เป็นอาหารมนุษย์น้ำตาลมีความสำคัญและจำเป็นต่อชีวิตในฐานะที่เป็นอาหาร ทั้งในรูป ของอาหารคาวและหวาน นอกจากจะใช้เป็นอาหารโดยตรงแล้ว น้ำตาลยังใช้ในอุตสาหกรรมอาหาร เช่น สับปะรดกระป๋องผลิตภัณฑ์นม น้ำผลไม้กระป๋องและเครื่องดื่มที่ไม่มีแอลกอฮอล์ซึ่งได้แก่ น้ำขวด หรือน้ำอัดลมชนิดต่างๆ เป็นต้น

(2) ใช้ประโยชน์อย่างอื่น น้ำตาล (รวมทั้งแป้ง) สามารถใช้ประโยชน์ได้กว้างขวาง นับตั้งแต่ใช้ ผลิตแอลกอฮอล์โดยขบวนการหมักคองหรือเฟอร์เมนเตชัน (Fermentation) ซึ่งอาศัยเชื้อยีสต์ (yeast) จนถึงการผลิตผงซักฟอก (detergents) โดยอาศัยปฏิกิริยาโดยตรงระหว่างน้ำตาลและไขมัน (fat) ผงซักฟอกประเภทนี้เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมน้อยมากเพราะสามารถสลายตัวได้โดยชีวินทรีย์ (biodegradable) นอกจากนี้ น้ำตาลยังใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตสารเคลือบผิว (surfactant) สำหรับใช้ในการเกษตร สารดังกล่าวสลายตัวได้โดยชีวินทรีย์เช่นเดียวกันอย่างไรก็ตามการใช้ประโยชน์ ของน้ำตาล ในภาพที่มีใช้เป็นอาหารกำลังได้รับความสนใจเพิ่มขึ้นโดยลำดับซึ่งจะเห็นได้จากผลิตภัณฑ์ ใหม่ ๆ ที่ใช้น้ำตาลเป็นวัตถุดิบเกิดขึ้นเรื่อยๆ

#### 2.2.4.2 การใช้ประโยชน์ผลพลอยได้

(1) กากชานอ้อย (Bagasse) เป็นเศษของลำต้นอ้อยที่เหลือจากการหีบเอาน้ำอ้อยออกจาก ท่อนอ้อยแล้ว เมื่อท่อนอ้อยผ่านลูกหีบชุดแรก อาจจะมีน้ำอ้อยตกค้างเหลืออยู่ยังไม่หมด แต่ พอผ่านลูกหีบชุดที่ 3-4 ก็จะมีน้ำอ้อยตกค้างอยู่น้อยมาก หรือแทบจะไม่เหลืออยู่เลย คือเหลือแต่เส้น ไยล้วนๆประโยชน์ของกากอ้อย ในอดีตใช้กากอ้อยเป็นเชื้อเพลิงสำหรับต้มน้ำในหม้อน้ำให้เดือดแล้ว ใช้กำลังไอน้ำสำหรับเดินเครื่องจักรไอน้ำและสำหรับกำเนิดไฟฟ้าในระยะเวลาดังกล่าว กากอ้อยในยุค ก่อนๆ ยังมีน้ำตาลที่หีบออกไม่หมดหลงเหลืออยู่มาก และเป็นการสะดวกในการที่ป้อนกากอ้อยจาก เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ลูกทึบลูกสุดท้ายเข้าสู่เตาต้มน้ำหรือboilerได้ทันที ถึงกระนั้นก็ตามกากอ้อยก็ยังคงเหลืออยู่อีกมาก เนื่องจากหม้อน้ำใช้ไม่หมดทำให้เกิดปัญหาในการกำจัด และทำลายให้หมดไปจากบริเวณโรงงาน แม้ว่าบางโรงงานในแถบเวสต์อินดีสจะตัดแปลงไปใช้กลั่นเหล้ารัมหรือแอลกอฮอล์บ้าง กากอ้อยก็ยังคงเหลือ มีส่วนประกอบอย่างหยบๆ คิดเป็นค่าร้อยละโดยน้ำหนักของชานอ้อยเปียก (ความชื้นร้อยละ 48) คือ ชานอ้อยหรือไฟเบอร์ (fiber) 48.5% น้ำ 48.0% น้ำตาล3.0% และสารประกอบอื่นๆ นอกจากที่กล่าว แล้ว 0.5% ชานอ้อยใช้ประโยชน์ได้หลายอย่างดังนี้

1.1) ใช้เป็นเชื้อเพลิง สำหรับผลิตไอน้ำและกระแสไฟฟ้าสำหรับใช้ภายในโรงงานน้ำตาลนั่นเอง ชานอ้อยสามารถใช้แทนน้ำมันเชื้อเพลิง (fuel oil) ได้ดี ชานอ้อยที่มีความชื้นร้อยละ 50หนัก 3 ตันเมื่อเผาจะให้พลังงานใกล้เคียงกับน้ำมันเชื้อเพลิงหนัก 1 ตัน

1.2) ใช้ผลิตวัสดุก่อสร้างโดยอาศัยกาก เช่นอัดเป็นแผ่น (particle board) ไม้อัด ผิวเส้นใย (fiber-overlaid plywood) และแผ่นกันความร้อน (insulating board) เป็นต้น

1.3) ใช้ผลิตเยื่อกระดาษ (pulp) และกระดาษชนิดต่างๆ ชานอ้อยส่วนใหญ่ ประกอบด้วยลิกนิน (lignin) และมีเซลลูโลสอยู่บ้างเล็กน้อย ไฟเบอร์ของชานอ้อยค่อนข้างสั้น คือ มีความยาวเฉลี่ยเพียง 1.4 มิลลิเมตร เท่านั้น ในขณะที่เยื่อใยของไม้ไผ่เฉลี่ย 2.5 - 4.0 มิลลิเมตร

1.4) ใช้เป็นอาหารสัตว์ชานอ้อยถ้าให้สัตว์กินโดยตรงมักจะเกิดปัญหาเกี่ยวกับประสิทธิภาพย่อยของสัตว์ตลอดจนมีอัตราส่วนต่ำระหว่างอาหารที่สัตว์กินกับน้ำหนักตัวที่เพิ่ม วิธีที่ดีคือ นำมาหมักก่อนที่จะให้สัตว์กิน วัสดุที่หมักประกอบด้วยชานอ้อย 1 ตัน (ความชื้นร้อยละ 55.3) โซเดียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 5 ของน้ำหนักแห้ง กากน้ำตาลร้อยละ 15 ยูเรียร้อยละ 0.8 และข้าวโพด ร้อยละ 12 โดยน้ำหนัก ผสมแล้วทำให้มีความชื้นประมาณร้อยละ 60 หมักไว้ 4-6 สัปดาห์จึงให้สัตว์กิน

1.5) ใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับอุตสาหกรรมผลิต furfural, furfuryl alcohol และ xylitol

1.6) ใช้ทำปุ๋ยหมักโดยหมักร่วมกับปุ๋ยคอกกากตะกอน หรือปุ๋ยวิทยาศาสตร์ นอกจากนี้ยังใช้ปุ๋ยคอกสัตว์เพื่อรองรับมูลสัตว์ และทำปุ๋ยหมักต่อไป

1.7) ใช้เป็นวัตถุคลุมดินเพื่อรักษาความชื้นของดินและป้องกันวัชพืช

1.8) ใช้ผลิตเป็นคาร์บอนรูพรุน เพื่อนำไปเป็นตัวรองรับของการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

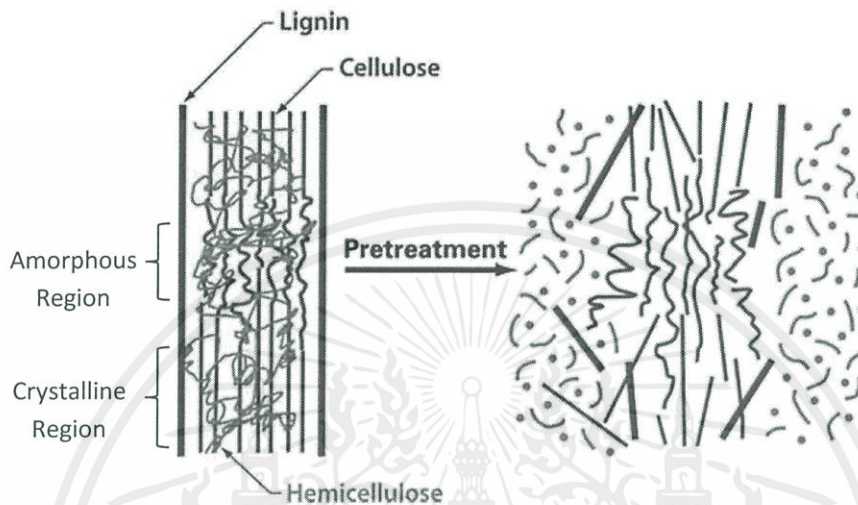


ภาพที่ 2.6 กากชานอ้อย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.3 กระบวนการแปรรูปชีวมวล (Pretreatment of biomass)

เนื่องจากลิกนินและเฮมิเซลลูโลสประกอบกันเป็นเปลือกหุ้มรอบๆ องค์ประกอบเซลลูโลสอยู่ ดังรูป 2.7 ดังนั้นจึงจำเป็นต้องทำการแยกสารเหล่านี้ออกไป ก่อนเข้าสู่กระบวนการย่อยเซลลูโลสหรือเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนของวัสดุชีวมวล เนื่องจากโครงสร้างของชีวมวลแตกออก



ภาพที่ 2.7 โครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีของวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรประเภทลิกโนเซลลูโลส

กระบวนการแปรรูป (Pretreatment)[17] วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรประเภทลิกโนเซลลูโลส เป็นการกระตุ้นให้มีการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางด้านกายภาพคือ ทำให้ชั้นแมทริกซ์ของวัสดุลิกโนเซลลูโลสถูกทำลาย ซึ่งมีผลทำให้เอนไซม์สามารถทำงานอย่างมีประสิทธิภาพส่งผลต่อการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสสามารถทำงานได้ง่ายขึ้น ในทางเดียวกันก็แสดงให้เห็นว่าวัสดุติดบมีพื้นที่ผิวเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากมีพื้นที่ทำปฏิกิริยามากขึ้น จุดประสงค์ของการแปรรูปวัสดุติดบ คือการทำลายโครงสร้างที่แข็งของลิกโนเซลลูโลสและเป็นการกำจัดลิกนินและเฮมิเซลลูโลส ลดความเป็นผลึกของเซลลูโลส และเพิ่มความพรุนของวัสดุ ซึ่งกระบวนการแปรรูปวัสดุติดบ สามารถแบ่งได้เป็น 4 วิธีหลักๆ ซึ่งแต่ละวิธีมีวิธีย่อยลงไปอีกดังนี้

### 2.3.1. วิธีทางกายภาพ (Physical pretreatment)

#### 2.3.1.1 การใช้แรงทางกล (Mechanical comminution)

วิธีการทำให้วัสดุติดบมีขนาดเล็กลงสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การทุบ การบด การไม่ การเขย่า วัสดุติดบ เป็นต้น ซึ่งจะมีผลทำให้เกิดการลดผลึก (cellulose crystallinity) และเพิ่มพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาให้มากขึ้น ความสามารถในการลดขนาดจะขึ้นอยู่กับขนาดสุดท้ายของวัสดุและคุณสมบัติของวัสดุนั้น ซึ่งปกติขนาดของเศษวัสดุติดบจะทำให้มีขนาดประมาณ 0.2-2 มิลลิเมตร (Sun and Cheng, 2002)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.3.1.2 การไพโรไลซิส (Pyrolysis)

วิธีการอบที่ใช้ความร้อนที่อุณหภูมิสูง ให้วัตถุดิบกลายเป็นแก๊สหรือของแข็งกระบวนการจะทำให้ช้าและการระเหยจะต่ำถ้าใช้อุณหภูมิต่ำ จากการวิจัยพบว่าการใช้อุณหภูมิมากไปหรือน้อยไป จะไม่เป็นผลดี จึงต้องมีการวิจัยที่เหมาะสม ซึ่งสำหรับงานวิจัยนี้ยังมีข้อมูลที่ค่อนข้างน้อย

### 2.3.1.3 การใช้ความร้อน (Thermal heat treatment)

เป็นการแปรรูปของวัตถุดิบเพื่อทำลายเนื้อเยื่อของเซลล์ลูลอส ซึ่งโดยส่วนใหญ่มักจะใช้อุณหภูมิมากกว่า 150-180 องศา เซลเซียส แต่ต้องทำให้วัสดุมีขนาดที่เล็กลงก่อนเข้าสู่กระบวนการย่อยวัตถุดิบทางความร้อน

### 2.3.2 วิธีการทางชีวภาพ (Biological pretreatment)

สามารถใช้จุลินทรีย์ในการแปรรูปวัตถุดิบประเภทลิกโนเซลลูโลสและยังเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพในย่อยวัตถุดิบด้วยเอนไซม์ ในการใช้จุลินทรีย์ในการแปรรูป มักจะย่อยลิกนินรวมทั้งย่อยเฮมิเซลลูโลสด้วย ส่วนเซลลูโลสถูกย่อยน้อยมากซึ่งเซลลูโลสมีความต้านทานในการถูกจุลินทรีย์ย่อยของจุลินทรีย์ได้มากกว่าส่วนอื่นๆของลิกโนเซลลูโลส มีการใช้จุลินทรีย์ Brown-, White-, และ soft-rot fungi ในการแปรรูปวัตถุดิบ White-rot fungi อาทิเช่น *Phanerochaete chrysosporium*, *Ceriporia lacerata*, *Cyathus stercolerus*, *Ceriporiopsis subvermispora*, *Pycnoporus cinnabarinus* และ *Pleurotus ostreatus* เป็นจุลินทรีย์ที่มีประสิทธิภาพสูงในการแปรรูปด้วยกระบวนการทางชีวภาพ[17]

### 2.3.3 วิธีการทางเคมี (Chemical pretreatment)

#### 2.3.3.1 การทำปฏิกิริยากับโอโซน (Ozonolysis)

โอโซนเป็นตัวออกซิแดนต์ที่มีประสิทธิภาพ และสามารถทำให้เกิดการแตกตัวของลิกนินและเฮมิเซลลูโลสในวัสดุพวกฟางข้าวได้ วิธีนี้มีจุดเด่นคือ เป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพในการเอาลิกนินออกได้ดี ไม่มีสารพิษที่จะไปยับยั้งการทำปฏิกิริยาในส่วนต่างๆ กระบวนการนี้สามารถทำได้ที่อุณหภูมิห้อง แต่ผลเสียของวิธีนี้คือค่าใช้จ่ายที่สูงมาก[18]

#### 2.3.3.2 การทำปฏิกิริยาด้วยการใช้ด่าง (Alkali pretreatment)

การใช้ด่างในกระบวนการแปรรูปวัตถุดิบมีผลต่อวัสดุจำพวกลิกโนเซลลูโลส และผลของด่างที่ใช้ในกระบวนการแปลงสภาพจะขึ้นอยู่กับปริมาณของลิกนินที่มีอยู่ในวัสดุนั้นด้วย[19] กลไกการทำงานของด่างนั้นเชื่อว่าจะไปเพิ่มการพองตัวของโมเลกุลภายในต่อสายพันธะภายในของไซแลนในเฮมิเซลลูโลส ความพรุนของวัสดุจะเพิ่มขึ้นได้เมื่อทำการกำจัดสายโซ่ที่เชื่อมต่อกันใน การใช้ด่างเจือจางในวัสดุลิกโนเซลลูโลสมีผลทำให้เกิดการบวมภายในเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสในการทำปฏิกิริยาทำให้วัสดุมีความพรุนเพิ่มขึ้นได้ ลดความเป็นโครงสร้างผลึกของเซลลูโลส ลดระดับความเป็นพอลิเมอร์ขนาดใหญ่ และสามารถแยกสายโครงสร้างระหว่างลิกนินและ คาร์โบไฮเดรต และเป็นการแยกองค์ประกอบหรือทำลายโครงสร้างของลิกนิน อย่างไรก็ตามการใช้ด่างเพื่อแปรรูปมักจะไม่ค่อยมีผลต่อ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วัสดุพวกไม้เนื้ออ่อนเท่าไม้เนื้อแข็ง ต่างที่นิยมใช้ในการแยกลิกนินได้แก่ โซเดียมไฮดรอกไซด์ และ แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์

### 2.3.3.3 การทำปฏิกิริยาด้วยการใช้กรด (Acid pretreatment)

กระบวนการแปรรูปโดยการใช้กรดนั้นมีจุดประสงค์คือเพื่อให้ได้น้ำตาลในปริมาณที่สูงจากวัสดุชีวมวล ชนิดของกรดที่นำมาแปรรูปมีมากมายหลายประเภทได้แก่ กรดซัลฟิวริก ไฮโดรคลอริก ไนตริก หรือ ฟอสฟอริก ในกระบวนการแปลงสภาพสามารถใช้ได้ทั้งกรดเข้มข้นและเจือจางเพื่อเพิ่มการทำงานของกระบวนการไฮโดรไลซิส[20] ในกระบวนการแปรรูปวัตถุดิบ การใช้กรดเจือจางเป็นวิธีหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจศึกษากันมากและแพร่หลายที่สุด[21] การใช้กรดเจือจางเพื่อแปรรูปวัสดุที่อุดมภูมิที่ เหมาะสมโดยใช้กรดซัลฟิวริกหรือกรดฟอสฟอริกมักจะถูกใช้สำหรับการเปลี่ยนวัสดุพวกลิกโน เซลลูโลส ซึ่งประกอบไปด้วยส่วนที่เป็นเฮมิเซลลูโลส ไปเป็นน้ำตาลที่ละลายได้ตามด้วยการใช้เอนไซม์ เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเพื่อให้เกิดเป็นกลูโคส

### 2.3.4. การแปรรูปด้วยวิธีทางกายภาพร่วมกับทางเคมี (Physicochemical pretreatment)

#### 2.3.4.1 การระเบิดด้วยไอน้ำ (Steam explosion)

วิธีการระเบิดด้วยไอน้ำเป็นวิธีที่ได้รับความนิยมในการแปรรูปวัตถุดิบประเภทลิกโนเซลลูโลส [19] การระเบิดด้วยไอน้ำโดยส่วนใหญ่แล้วจะที่อุณหภูมิช่วง 160-260 °C ภายใต้ความดัน 0.69-4.82 เมกะปาสคาล วัตถุดิบจะถูกผสมกับไอน้ำอ้อมตัวที่ความดันสูง แล้วทำการลดความดันอย่างรวดเร็ว เป็นผลทำให้เกิดการแยกเอาเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินออกจากกันที่อุณหภูมิสูง โดยส่วนของ เฮมิเซลลูโลสจะละลายในน้ำที่ควบแน่นจากไอน้ำปัจจัยที่มีผลในกระบวนการแปรรูปด้วยวิธีนี้คือ เวลาที่ใช้ อุณหภูมิ ขนาดของวัสดุตั้งต้นที่ใช่และ ปริมาณความชื้นที่อยู่ในวัตถุดิบ

#### 2.3.4.2 การระเบิดด้วยแอมโมเนีย (Ammonia fiber explosion, AFEX)

วิธีการนี้ใช้แอมโมเนียเหลวที่อุณหภูมิระหว่าง 60-100 °C ภายใต้ความดัน ระยะเวลาหนึ่ง แล้วทำการลดความดันลงซึ่งมีผลต่อวัตถุดิบโดยวัตถุดิบที่ผ่านกระบวนการนี้จะมีอัตราการเป็นน้ำตาลเพิ่ม มากขึ้น แต่ไม่มีผลต่อปริมาณของเฮมิเซลลูโลส ไม่เหมาะสมกับพืชที่มีลิกนินอยู่มาก ในกระบวนการนี้ สามารถนำแอมโมเนียกลับมาใช้ได้ใหม่ และไม่ก่อให้เกิดด้วยยังการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส เมื่อ เปรียบเทียบกับการแปรรูปด้วยวิธีอื่น เช่น การระเบิดด้วยไอน้ำจะได้ลักษณะของตัวอย่างที่ผ่านการ แปรรูปแบบกึ่งแข็งกึ่งเหลว (slurry) สามารถทำการแยกเป็นส่วนเป็นของแข็งและของเหลวออกจาก กันได้ ในขณะที่ AFEX จะให้ตัวอย่างที่ผ่านการแปรรูปเป็นของแข็งเท่านั้น [22]

#### 2.3.4.3 ความร้อนชื้น (Liquid hot water)

วิธีการนี้เป็นอีกกระบวนการที่มีการใช้ความร้อนชื้น ซึ่งจะดำเนินการอย่างช้าๆ และไม่ต้องการ สารเคมีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ต้องอาศัยความดันเพื่อควบคุมสถานะของน้ำในสภาวะของเหลว อุณหภูมิที่ใช้จะอยู่ระหว่าง 160-240 °C โดยจะส่งผลต่อเฮมิเซลลูโลส ตัวอย่างหลังจากการแปรรูปจะ อยู่ในรูปแบบกึ่งแข็งกึ่งเหลว (slurry) โดยส่วนที่เป็นของแข็งส่วนใหญ่จะเป็นเซลลูโลส ส่วนของเหลว ส่วนใหญ่เป็นเฮมิเซลลูโลส และเกิดน้ำตาลบางส่วน ทั้งนี้ควรมีการปรับค่า pH ให้อยู่ในช่วง 4-7 เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เนื่องจากว่าในช่วงดังกล่าวทำให้เฮมิเซลลูโลสยังคงอยู่ในรูปของโอลิโกเมอร์ (oligomeric form) ช่วยลดปัญหาการเกิดรวมตัวเกิดเป็นโพลีเมอร์ใหม่อีกครั้ง[23]

#### 2.3.4.4 การย่อยเปียก (Wet oxidation)

วิธีการนี้ใช้ออกซิเจน และอากาศเป็นตัวกลางในการทำปฏิกิริยา นิยมใช้ถังหมักชีวภาพในสภาวะที่อุณหภูมิต่ำภายใต้แรงดัน และเวลาสั้น จากงานวิจัยของ Mishima et al. (2006) พบว่ามีประสิทธิภาพในการแยกเฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ทำให้ปริมาณเซลลูโลสมีค่าเพิ่มขึ้น นิยมใช้ในการผลิตเอทานอลในขบวนการหมักแบบการย่อยให้เป็นน้ำตาลพร้อมการหมัก (Simultaneous saccharification and fermentation, SSF)

#### 2.3.4.5 การแปรรูปด้วยคลื่นไมโครเวฟ (Microwave pretreatment)

วิธีการแปรรูปโดยอาศัยคลื่นไมโครเวฟจัดเป็นวิธีการทางกายภาพร่วมกับทางเคมี เนื่องจากว่ามี การใช้ความร้อนจากคลื่นไมโครเวฟ และส่วนที่ใช้สารเคมีเจือจางในการแช่วัสดุ การให้คลื่นไมโครเวฟ จะแตกต่างกันไปตามชนิดของวัสดุใช้เวลาระหว่าง 5-20 นาที[24] จากการศึกษา พบว่าการใช้คลื่นไมโครเวฟร่วมกับสารละลายต่างมีประสิทธิภาพในการแปรรูปด้วยคลื่นไมโครเวฟมากกว่าสารละลายกรด

#### 2.3.4.6 การแปรรูปด้วยคลื่นความถี่สูงอัลตราซาวด์ (Ultrasonic pretreatment)

วิธีการแปรรูปด้วยคลื่นความถี่สูงอัลตราซาวด์ยังมีรายงานเกี่ยวกับวิธีดังกล่าวด้วย แต่ผลที่ได้จากการใช้คลื่นความถี่สูงอัลตราซาวด์พบว่าส่งผลให้เกิดการย่อยสลายวัสดุลิกโนเซลลูโลสด้วยเอนไซม์ได้มากขึ้น จากงานวิจัยของ Yachmenev et al. (2009) พบว่าคลื่นความถี่สูงอัลตราซาวด์มีผลทำให้เอนไซม์เข้าทำปฏิกิริยากับพื้นที่ผิวของวัสดุได้มากขึ้น และเพิ่มประสิทธิภาพในการย่อยสลาย

#### 2.3.4.7 การระเบิดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub> explosion)

วิธีการนี้ใช้คาร์บอนไดออกไซด์จากกรดคาร์บอนิกในการเพิ่มปฏิกิริยาย่อยสลายขั้นต่อไป นิยมใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ร่วมด้วย เช่น เอทานอล ช่วยในการกำจัดสารประเภทลิกนิน แต่วิธีการนี้ได้ผลผลิตต่ำกว่าการใช้ไอน้ำหรือแอมโมเนีย แต่ไม่เกิดตัวขัดขวางการทำงานของเอนไซม์ในขั้นตอนไฮโดรไลซิสเหมือนวิธีการระเบิดด้วยไอน้ำ[25]

#### 2.3.4.8 การแปรรูปด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ (Organosolv)

วิธีการอแกโนโซลวเป็นการใช้ตัวทำละลายอินทรีย์หรือส่วนผสมของตัวทำละลายอินทรีย์และน้ำ ในการกำจัดลิกนินก่อนนำไปย่อยสลายเซลลูโลสด้วยเอนไซม์ นอกจากกำจัดลิกนินแล้วยังทำการย่อยสลายเฮมิเซลลูโลสเป็นผลให้เอนไซม์สามารถเข้าไปทำการย่อยสลายเซลลูโลสได้มากขึ้น โดยทั่วไปตัวทำละลายอินทรีย์ที่ใช้ประกอบไปด้วย เอทานอล, เมทานอล, อะซิโตน, และเอทิลีนไกลคอล โดยอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการสามารถใช้ได้สูงถึง 200 °C แต่ทั้งนี้ทั้งนั้นก็ขึ้นกับประเภทวัสดุชีวมวลที่นำมาใช้และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้[26]

ในงานวิจัยนี้ เลือกใช้วิธีอแกโนโซลวในกระบวนการแปรรูปสำหรับวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรประเภทลิกโนเซลลูโลส ซึ่งเป็นการทำลายโครงสร้างที่แข็งของลิกโนเซลลูโลส ส่งผลให้เอนไซม์หรือเอนไซม์เป็นเอนไซม์ที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จุลินทรีย์ สามารถเข้าถึง และย่อยวัสดุได้มากขึ้น โดยเลือกใช้ตัวทำละลายอินทรีย์เป็นเอทานอล และอะซิโตน เนื่องจากราคาไม่แพงและไม่อันตรายมาก และด้วยความที่เอทานอลและอะซิโตนนั้น มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริก(Dielectric constant,  $\epsilon$ ) คือ 24.3 และ 20.7 ตามลำดับ ซึ่งบ่งบอกว่าเป็นตัวทำละลายที่มีความเป็นขั้วต่ำ จึงมีประสิทธิภาพในการแยกกลีซินและเฮมิเซลลูโลสออกจากเซลลูโลส ส่งผลให้มีพื้นที่ในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น โดยเฉพาะในขั้นตอนการย่อย (Hydrolysis) ซึ่งเป็นการเปลี่ยนเซลลูโลสให้เป็นน้ำตาลในรูปแบบของน้ำตาลรีดิวซ์ (reducing sugar) การย่อยเซลลูโลสให้เป็นน้ำตาลนั้นแสดงถึงพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาของวัสดุ ซึ่งถ้าวัสดุมีพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยามาก ก็จะส่งผลให้สามารถย่อยสลายเป็นน้ำตาลได้ ดังนั้นปริมาณน้ำตาลที่ได้จากการย่อยสลายจึงสามารถแสดงถึงพื้นที่ผิวของวัสดุได้

จากตารางที่ 2.1 จะเห็นว่าจุดเด่นและจุดด้อยของวิธีการแปรรูปซึ่งแต่ละวิธีการส่งผลให้กระบวนการผลิตเอทานอลมีประสิทธิภาพมากขึ้น กระบวนการแปรสภาพที่แตกต่างกันโดยแต่ละกระบวนการจะส่งผลต่อองค์ประกอบของวัสดุเหล่านี้แตกต่างกันออกไป ดังนั้นการเลือกใช้วัสดุเหล่านี้เป็นวัตถุดิบจึงจำเป็นต้องทำการศึกษา และคัดเลือกกระบวนการแปรสภาพที่เหมาะสม จะช่วยลดต้นทุนในการผลิตอย่างมาก อีกทั้งยังเป็นการนำวัสดุเหลือทิ้งมาใช้ประโยชน์ ซึ่งส่งผลดีต่อการกำจัดวัสดุเหล่านี้ออกจากสิ่งแวดล้อมทำให้สภาพแวดล้อมไม่เป็นพิษอันเนื่องมาจากการเสื่อมสลายของวัสดุเหล่านี้

ตารางที่ 2.1 จุดเด่นและจุดด้อยของกระบวนการแปรรูปวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรประเภทลิกโนเซลลูโลสที่แตกต่างกัน

การแปรรูป	จุดเด่น	จุดด้อย
ทางชีวภาพ	- ย่อยสลายกลีซินและเฮมิเซลลูโลส - ใช้พลังงานต่ำ	- มีอัตราการย่อยสลายช้า
การบด การม่	- ลดขนาดของเซลลูโลส	- ใช้พลังงานและพลังงานสูง
การระเบิดด้วยไอน้ำ	- มีผลทำให้กลีซินเปลี่ยนรูป และย่อยสลายเฮมิเซลลูโลสได้ดี - คุ่มค่าการลงทุน - ให้ผลผลิตของน้ำตาลกลูโคส และเฮมิเซลลูโลสสูง	- มีองค์ประกอบของสารอื่นที่เป็นพิษเจือปน
AFEX	- ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการย่อยสลาย - เกิดด้วยขี้ในขั้นตอนการย่อยน้อย	- ไม่เหมาะสมกับวัสดุที่มีปริมาณกลีซินสูง - การลงทุนสูง
การระเบิดด้วย CO <sub>2</sub>	- ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการย่อยสลาย - คุ่มค่าการลงทุน - มีองค์ประกอบของสารอื่นที่เป็นพิษเจือปนน้อย	- ไม่มีผลต่อกลีซิน และเฮมิเซลลูโลส - ระบบต้องใช้แรงดันสูง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การย่อยเปื่อย	-มีประสิทธิภาพในการแยกกลินิน -มีองค์ประกอบของสารอื่นที่เป็นพิษ เจือปนน้อย -ใช้พลังงานต่ำ	-มีค่าใช้จ่ายสูงในส่วนของ ตัวเร่งปฏิกิริยา
ปฏิกิริยาโอโซน	-ลดปริมาณกลินิน -ไม่ก่อให้เกิดองค์ประกอบของสารอื่นที่เป็นพิษ	-มีค่าใช้จ่ายสูง
สารละลายอินทรีย์	-ส่งผลต่อการย่อยสลายกลินิน และเฮมิ เซลลูโลส	-การลงทุนสูง -การใช้สารละลายอินทรีย์ ต้องมีดูแลและจัดการที่ดี

## 2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นสารที่เติมลงไปในปฏิกิริยาในจำนวนน้อยมากเมื่อเทียบกับสารตั้งต้น มีผลทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลเพิ่มขึ้นอย่างมาก โดยที่ตัวมันเองไม่ได้ถูกใช้อย่างถาวรในปฏิกิริยา ในขณะที่สารนั้นไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมี กล่าวคือ ตัวเร่งปฏิกิริยามีหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาให้เร็วขึ้นได้ โดยการเปลี่ยนแปลงกลไกในการเกิดปฏิกิริยา ทำให้พลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy) ที่ต้องการสำหรับการเกิดปฏิกิริยาลดต่ำลง

2.4.1 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแยกออกได้เป็น 3 แบบ คือ

2.4.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalysis) ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในเฟสเดียวกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่มักเป็นสารละลายที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นละลายอยู่ด้วยกัน

2.4.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalysis) ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีเฟสต่างจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ ส่วนใหญ่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นของแข็งและสารตั้งต้นจะเป็นแก๊สหรือของเหลวซึ่งจะไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งมีคุณสมบัติทางเคมีของพื้นผิว จึงเกิดปฏิกิริยาจำเพาะธรรมชาติทางเคมีของสารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดของแข็ง ในการเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาและระบบสารตั้งต้นกับสารผลิตภัณฑ์ต้องไม่เปลี่ยนแปลงธรรมชาติทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา ยกเว้นบริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้น การเปรียบเทียบปฏิกิริยาที่ผิว (Surface interaction) จึงต้องไม่เกิดปฏิกิริยาทะลุเข้าไปในเนื้อชิ้นในของของแข็งที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

2.4.1.3 เอนไซม์ (Enzyme) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโมเลกุลใหญ่ซึ่งเกี่ยวกับปฏิกิริยาชีวเคมี โดยทั่วไปแล้วเอนไซม์จะเป็น Specific catalyst นั่นคือจะเร่งได้เพียงหนึ่งปฏิกิริยาของหนึ่งสารตั้งต้น

2.4.2 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยสารหลายชนิด แต่องค์ประกอบที่สำคัญ มีดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4.2.1 สารเร่งปฏิกิริยา (Active species) เป็นสารที่ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยา ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาอาจประกอบด้วยสารเร่งปฏิกิริยาเท่านั้น แต่กรณีที่สารเร่งปฏิกิริยามีราคาแพงหรือมีพื้นที่ผิวต่ำจะนิยมใช้วิธีเคลือบสารเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ

2.4.2.2 ตัวรองรับ (Supporter) [27] เป็นสารเฉื่อยที่ใช้สำหรับการกระจายตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวต่ำและมีราคาแพง อาจอยู่ในรูปของเม็ด (Pellet) หรือผง (Powder) ที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรม คือ  $Al_2O_3$  (Alumina),  $SiO_2$  (Silica) และ Carbon

1.) หน้าที่ของตัวรองรับ (Support)

(1.1) ทำให้เกิดการกระจายตัวของโลหะ (Metal dispersion)

(1.2) เพิ่มความแข็งแรงให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาบางตัวที่มีโครงสร้างไม่แข็งแรง

(1.3) เพิ่มความเสถียรให้กับโครงสร้างของตำแหน่งว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา

(Active site)

(1.1) เพิ่มความสามารถในการต้านทานภาวะการรวมตัวกันเนื่องจากความร้อน

(Agglomeration)

2.) การเลือกตัวรองรับ (Support)

(2.1) เฉื่อยต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการ

(2.2) มีสมบัติเชิงกลที่ต้องการ เช่น ทนต่อการขัดสีและแรงกด มีความแข็งแรง เป็นต้น

(2.3) ควรมีพื้นที่ผิวมาก แต่ต้องคำนึงถึงขนาดของโมเลกุล

(2.4) มีรูพรุน ประกอบด้วยขนาดรูพรุนเฉลี่ยและการกระจายตัวของรูพรุน

(2.5) ราคาถูก

2.4.2.3 โพรโมเตอร์ (Promoter) เป็นสารที่ไม่ได้ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาโดยตรง จะเติมเข้าไปในปริมาณเล็กน้อยในขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อช่วยให้สารเร่งปฏิกิริยาทำหน้าที่ได้ดีขึ้น เช่น สามารถลดการหลอม (Fouling) และการเกาะรวมตัว (Sintering) ของตัวเร่งปฏิกิริยาในขณะเผา (Calcination) เป็นต้น

2.4.3 ตัวรองรับ (Supporter)

ตัวเร่งปฏิกิริยาในหลายอุตสาหกรรมประกอบด้วยโลหะหรือสารประกอบโลหะบนตัวรองรับที่เหมาะสม หน้าที่พื้นฐานของตัวรองรับคือ การเพิ่มพื้นที่การทำปฏิกิริยาให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาและกระจายไปทั่วบนตัวรองรับ อย่างไรก็ตาม มีงานวิจัยระบุว่าบทบาทของตัวรองรับไม่ได้เป็นเพียงแค่นั้น ผลของปฏิสัมพันธ์ระหว่างตัวรองรับหรือสารประกอบโลหะหรือการทำปฏิกิริยาของสารประกอบโลหะกับตัวรองรับมีผลต่อกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ลักษณะที่สำคัญที่สุดของตัวเร่งปฏิกิริยาอุตสาหกรรมคือ องค์กรประกอบทางเคมี พื้นที่ผิว เสถียรภาพและสมบัติเชิงกล การช่วยกระจายตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเพิ่มพื้นที่ในการทำปฏิกิริยา ตัวรองรับที่ดีจะต้องไม่ทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นโดยตรง มีเสถียรภาพต่อปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น นำกลับมาใช้ใหม่ได้ง่าย มีความเป็นรูพรุนสูง มีพื้นที่ผิวมาก และมีลักษณะทางเคมีที่เหมาะสม

ปัจจุบันตัวรองรับที่ได้รับความนิยมที่สุด คือ ตัวรองรับคาร์บอน เนื่องจากโครงสร้างผลึกคาร์บอนมีความยืดหยุ่นจึงเหมาะสำหรับการปรับเปลี่ยนสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อตอบสนองเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ความต้องการที่เฉพาะเจาะจง และความยืดหยุ่นเหล่านี้เป็นผลมาจากโครงสร้างที่มีรูพรุนซึ่งเป็นตัวกำหนดการเกาะตัวของด้านที่ทำปฏิกิริยา โครงสร้างทางเคมีที่มีอิทธิพลต่อการมีปฏิสัมพันธ์กับโมเลกุลต่างๆ สมบัติที่สำคัญของพื้นผิวคาร์บอนคือโครงสร้างคาร์บอนสามารถทนต่อกรดหรือเบส โครงสร้างที่มีเสถียรภาพที่อุณหภูมิสูง (แม้มากกว่า 727 °C) โครงสร้างที่มีรูพรุนสูง แม้ว่าคาร์บอนจะไม่ชอบน้ำ แต่ลักษณะทางเคมีของพื้นผิวที่สามารถปรับเปลี่ยนเพื่อเพิ่มความชอบน้ำและสมบัติแลกเปลี่ยนไอออนสามารถเตรียมขึ้นมาได้ เนื่องจากตัวรองรับส่วนใหญ่มีการสังเคราะห์ที่ยาก และมักมีราคาแพง จึงได้เลือกวัสดุชีวมวลมาสังเคราะห์เป็นตัวรองรับคาร์บอนรูพรุน ด้วยวัสดุชีวมวลที่ใช้เป็นวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร จึงมีราคาถูกและเป็นการเพิ่มประโยชน์ให้แก่วัสดุเหล่านั้น วัสดุชีวมวลนั้นสังเคราะห์เป็นคาร์บอนได้ง่าย และมีพื้นที่ผิวและรูพรุนสูง จึงเป็นทางเลือกที่ดีในการสังเคราะห์ตัวรองรับคาร์บอนจากวัสดุชีวมวล และใช้ตัวรองรับคาร์บอนนี้แทนวัสดุชนิดอื่นๆ

#### 2.4.4 ปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ประสิทธิภาพในกระบวนการผลิตน้ำมันดีเซลสังเคราะห์ชนิดใหม่หรือที่เรียกว่าไบโอดีเซล (Bio-hydrogenated diesel, BHD) นั้น ขึ้นอยู่กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เลือกใช้ ดังนั้นการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงจะช่วยให้ผลิตน้ำมันดีเซลได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ [28]

- ขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่เกิดขึ้นที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเป็นปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดอนุภาคเล็กจะมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาสูงซึ่งจะช่วยให้เกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น

- การกระจายตัวของโลหะ เมื่อโลหะมีการกระจายตัวที่ดีบนตัวรองรับจะทำให้มีพื้นที่ผิวที่ว่างไวต่อการเกิดปฏิกิริยามาก ตัวเร่งปฏิกิริยาก็จะไม่เกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อน ทำให้ไม่บดบังพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพสูงในการเร่งปฏิกิริยา

- ปริมาตรช่องว่างของตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาตรช่องว่าง (Void volume) หรือปริมาตรรูพรุน (Pore volume) ของตัวเร่งปฏิกิริยามีความสัมพันธ์กับพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งที่มีปริมาตรรูพรุนสูงจะมีพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงด้วย ส่งผลให้การเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น

- การกระจายตัวของขนาดของรูพรุนของตัวรองรับ การกระจายตัวของรูพรุนที่ดีก็เป็นอีกปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งขนาดของรูพรุนก็จะแตกต่างกันตามชนิดของตัวรองรับที่นำมาใช้ การกระจายตัวของขนาดของรูพรุนสามารถวัดได้ 2 วิธี คือ การคายซับไนโตรเจน (Nitrogen-desorption) และ การแทนที่ด้วยปรอท (Mercury-penetration) ซึ่งสามารถจำแนกขนาดของรูพรุนตามขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนได้ ดังนี้ [29]

ก. Sub-micropores คือ รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 0.8 นาโนเมตร

ข. Micropores คือ รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.8-2 นาโนเมตร

ค. Mesopores คือ รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2-50 นาโนเมตร

ง. Macropores คือ รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่กว่า 50 นาโนเมตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst activity) ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะบอกถึงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา หรืออัตราเร็วที่ทำให้ปฏิกิริยาดำเนินเข้าสู่สมดุลเคมีได้ ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับธรรมชาติของสารเคมี พื้นผิว (Active surface) การกระจายตัวของขนาดรูพรุน และการผสมตัวปรับแต่ง (Modifiers) โปรโมเตอร์ (Promoter) หรือตัวยับยั้ง (Inhibitors) ซึ่งสามารถปรับเปลี่ยนสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ แต่ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาเองได้

#### 2.4.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

สิ่งจำเป็นพื้นฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาที่ดีนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาต้องมีคุณสมบัติสองประการ คือ ประการที่หนึ่ง ตัวเร่งปฏิกิริยาต้องสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาให้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการและมีอัตราเร็วของปฏิกิริยาที่สูงเพียงพอที่ยอมรับได้ภายใต้เงื่อนไขของอุณหภูมิและความดันขณะทำการทดลอง โดยให้ปฏิกิริยาข้างเคียง (Side reaction) เกิดขึ้นน้อยที่สุดหรือไม่เกิดเลย ประการที่สอง ตัวเร่งปฏิกิริยาต้องคงทนต่อปฏิกิริยาสามารถใช้งานได้ช่วงเวลานาน การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต้องคำนึงถึงตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีหลายวิธีด้วยกัน เช่น Impregnation, Precipitation, Electroplating, Impregnation, Ion exchange เป็นต้น แต่ในที่นี้จะขอกล่าวถึงวิธีการเตรียมโดยการเคลือบ/y' (Impregnation)

### 2.5 เทคนิคการเคลือบฝัง (Impregnation)

โดยทั่วไปเทคนิคการเคลือบฝังเป็นเทคนิคที่ง่ายและสะดวกที่สุดในการเตรียมตำแหน่งที่ว่องไวบนตัวรองรับ (Supporting material) โดยตรง ซึ่งแบ่งออกได้เป็น 3 รูปแบบ โดยใช้ปริมาตรสารละลายเทียบกับปริมาตรของรูพรุนของตัวรองรับเป็นเกณฑ์ดังนี้ [30]

- (ก) Dry impregnation เป็นวิธีการที่ใช้ปริมาตรสารละลายน้อยกว่าปริมาตรของรูพรุนของตัวรองรับ
- (ข) Incipient wetness เป็นวิธีการที่ใช้ปริมาตรสารละลายเท่ากับปริมาตรของรูพรุนของตัวรองรับ
- (ค) Wet impregnation เป็นวิธีการที่ใช้ปริมาตรสารละลายน้ำมากกว่าปริมาตรของรูพรุนของตัวรองรับ

วิธีการ Dry impregnation และ Incipient wetness นั้น มีข้อดีคือ เมื่อทำอย่างเหมาะสมแล้ว โลหะที่ต้องการเติมลงไปบนตัวรองรับที่มีอยู่ในสารละลายที่ใช้ทำการชุบเปียก จะสามารถเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับได้เกือบทั้งหมด มีตกค้างอยู่บนผิวภาชนะที่ใช้ในการเคลือบฝังเป็นส่วนน้อย ซึ่งเหมาะแก่การเติมโลหะที่มีราคาสูง (เช่น Pt Pd Ag เป็นต้น) แต่สองวิธีการนี้จะมีปัญหาถ้าหากปริมาตรรูพรุนของตัวรองรับนั้นต่ำ ซึ่งจะทำให้ปริมาตรตัวทำละลายนั้นต่ำไปด้วย และเกลือของโลหะที่ต้องการเติมนั้นละลายในตัวทำละลายได้น้อย ทำให้ไม่สามารถละลายเกลือของโลหะที่ต้องการเจอได้หมดในการละลายเพียงครั้งเดียว ซึ่งในกรณีเช่นนี้ อาจต้องทำการเคลือบฝังหลายครั้ง โดยจะละลายเกลือโลหะทีละน้อย ๆ ในตัวทำละลายที่มีปริมาตรเท่ากับรูพรุน จากนั้นจึงนำสารละลายนั้นไปทำการเคลือบฝัง อบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเคลือบฝังแล้วให้แห้ง และทำการเคลือบฝัง-อบแห้งซ้ำอีก เพื่อให้สามารถเติมโลหะได้ในปริมาณที่ต้องการ

วิธีการ wet impregnation นั้นทำได้ง่ายกว่า เพราะสามารถปรับปริมาตรตัวทำละลายให้เหมาะสมกับค่าการละลายของเกลือโลหะที่ต้องการเติมได้ แต่วิธีการนี้มีปัญหาในเรื่องเมื่อตัวทำเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ละลายแห้ง บางส่วนของโลหะที่ต้องการเติมนั้นไม่ได้เข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับ แต่ตกผลึกค้างอยู่บนผิวภาชนะที่ใช้ในการเตรียม ปริมาณเกลือที่ตกค้างบนผิวภาชนะขึ้นกับปัจจัยหลายอย่าง เช่น รูปร่างภาชนะ ความรุนแรงของการปั่นกววน อัตราการระเหย ปริมาตรตัวทำละลายที่ใช้ เป็นต้น

## 2.6 กรรมวิธีหลังการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

- การทำให้แห้ง (Drying) เป็นกระบวนการเพื่อกำจัดน้ำในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำในตู้อบหรือห้องไว้ในอากาศ แต่นิยมทำในตู้อบที่ 100 °C ประมาณ 24 ชั่วโมง ขั้นตอนการทำให้แห้งมีความสำคัญมากต่อการกระจายตัวของโลหะบนผิวของตัวรองรับหากการทำให้แห้งเป็นไปอย่างช้าๆ จะทำให้โลหะเคลื่อนย้ายมาบริเวณปากของรูพรุนซึ่งทำให้การกระจายตัวของโลหะบนผิวไม่สม่ำเสมอ ดังนั้น ถ้าต้องการให้เกิดการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างสม่ำเสมอ (Uniform distribution) บนตัวรองรับ จะต้องไล่ตัวทำละลายอย่างรวดเร็วในขั้นตอนการทำให้แห้ง

- การทำแคลซิเนชันหรือการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา (Calcination) การเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง มีเหตุผลหลายประการ ดังนี้

- เพื่อกำจัดสิ่งแปลกปลอมที่ไม่ต้องการ เช่น ไอออนบวก/ไอออนลบที่ไม่เสถียร และสารที่ระเหยได้ง่ายที่เติมลงไปในช่วงขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา
- การเปลี่ยนรูปเกลือโลหะให้เป็นโลหะออกไซด์

อุณหภูมิที่ใช้ในการเผานั้นขึ้นอยู่กับชนิดโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและจะมีผลต่อความพรุนและขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา คือถ้าใช้อุณหภูมิสูงเกินไปเมื่อลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็วมีส่วนทำให้อนุภาคเกิดการเย็นตัวอย่างรวดเร็ว อนุภาคที่ได้จะมีขนาดใหญ่ มีความพรุนต่ำและอาจทำให้สารประกอบบางตัวสลายตัวได้ ดังนั้น จึงควรใช้อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิการสลายตัวของสารประกอบที่ต้องการ แต่อุณหภูมิที่ใช้ก็ควรสูงพอที่จะทำให้เกิดสภาพการเริ่มต้นของการรวมตัวของผลึก (Incipient sintering) แต่ต้องไม่ให้เกิดการรวมตัวของผลึกอันเกิดจากความร้อนที่มากเกินไป (Excessive sintering) ซึ่งถ้าเกิดการรวมตัว (Sintering) จะทำให้พื้นที่ผิว (Surface area) ลดลง จะมีผลทำให้พื้นที่ผิวที่ว่างไวในการเกิดปฏิกิริยา (Active site) ลดลงและอาจเป็นสาเหตุของการจำกัดการแพร่ (Diffusional limitation) เพราะขนาดของรูพรุนที่เล็กลง

- การทำปฏิกิริยารีดักชันที่อุณหภูมิสูง ทำโดยการผ่านแก๊สไฮโดรเจนเพื่อให้เกิดการรีดักชันของสารประกอบออกไซด์ เช่น ออกซีคลอไรด์ (Oxychloride) ที่ได้จากการคลอของโลหะคลอไรด์ เพื่อให้โลหะอยู่ในสภาพโลหะที่สมบูรณ์ [33]

## 2.7 กระบวนการคาร์บอนเซชัน (Carbonization)

กระบวนการคาร์บอนเซชัน เป็นกระบวนการสลายตัวของชีวมวลด้วยความร้อนในสภาพอับอากาศ แบ่งออกได้เป็น 4 ขั้นตอน คือ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- การไล่ความชื้น เป็นการให้ความร้อนแก่ชีวมวลที่อุณหภูมิบรรยากาศจนถึง 180 °C ช่วงนี้ชีวมวลจะคายน้ำที่ดูดซับอยู่ในช่องว่างระหว่างเซลล์ (Free water) และน้ำที่อยู่ในผนังเซลล์ (Bound water) ควันที่ออกมาจะมีสีขาวปนน้ำเงินอ่อนซึ่งจะมีแต่ไอน้ำ ไม่มีกลิ่นฉุน ไม่แสบตาและจุ่ม

- การไล่สารระเหิด เป็นการให้ความร้อนแก่ชีวมวลที่อุณหภูมิประมาณ 180 - 270 °C ช่วงนี้เฮมิเซลลูโลส (Hemicelluloses) จะสลายตัวออกมาจนไปหมดที่อุณหภูมิประมาณ 270 °C เตาเผาถ่านที่ดีจะรักษาอุณหภูมิระดับนี้ไว้นานและใกล้เคียงกันทั่วทุกจุดของเตา ควันที่ออกมาในช่วงนี้จะเริ่มมีสีจาง ๆ เจือปนอยู่ด้วย และจะมีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>) กรดน้ำส้ม (Acetic acid) และเมทานอล (Methanol) เจือปนออกมากับควันด้วย แต่มีปริมาณต่ำมากนำไปใช้ประโยชน์ไม่ได้

- การเปลี่ยนชีวมวลเป็นถ่าน อุณหภูมิจะอยู่ประมาณ 270 - 400°C ช่วงนี้ชีวมวลสลายตัวด้วยตัวเองจากปฏิกิริยาคายความร้อน (Exothermic reaction) อันเกิดจากความร้อนที่สะสมไว้ เซลลูโลสจะเริ่มสลายตัวอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิประมาณ 275 °C ควันที่ออกมาจะมีสีขาวปนเหลือง มีกลิ่นฉุนจัด สามารถติดไฟได้ การดักเก็บน้ำส้มควันไม้ที่มีคุณภาพจะทำได้ในช่วงนี้ ลิกนิน (Lignin) จะเริ่มสลายตัวที่อุณหภูมิประมาณ 310 °C จนถึงอุณหภูมิประมาณ 400 °C หลังจากกระบวนการนี้ชีวมวลจะกลายเป็นถ่านทั้งหมดแล้ว

- การทำให้ถ่านบริสุทธิ์ แม้ว่าชีวมวลจะกลายเป็นถ่านแล้วที่อุณหภูมิประมาณ 500 °C แต่ยังคงมีน้ำมันดินในปริมาณที่สูง เมื่อนำไปใช้ปิ้งย่าง น้ำมันดินที่เผาไหม้ในเตาถ่านจะเกิดเป็นสารประกอบ เบนโซไพเร็น (Benzopyrene) และไดเบนซานทราเซน (Dibenzanthracene) ซึ่งเป็นสารก่อมะเร็ง จึงยังเป็นถ่านที่มีคุณภาพต่ำ ควรอบถ่านต่อไปที่อุณหภูมิในช่วง 500 - 600 °C ต่อไปอีกระยะหนึ่งเพื่อไล่ น้ำมันดินให้หมดไป

### 2.7.1 ตัวแปรที่ส่งผลต่อกระบวนการคาร์บอนเซชัน

การคาร์บอนเซชันให้ได้ถ่านที่คุณสมบัติที่ต้องการทำได้โดยการปรับสภาวะให้เหมาะสม โดยมีตัวแปรคือ

- อุณหภูมิ

อุณหภูมิจะมีผลต่อปริมาณผลิตภัณฑ์มากที่สุด คือเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ปริมาณการเกิดถ่านชาร์จะลดลง ส่วนน้ำมันทาร์และแก๊สที่ได้เพิ่มมากขึ้น และคุณสมบัติของน้ำมันทาร์จะมีกลุ่มโครงสร้างเปลี่ยนแปลงไปด้วย เพราะการเพิ่มอุณหภูมิเป็นการเพิ่มพลังงานเพื่อทำลายพันธะภายในโครงสร้างของวัตถุดิบนั้น

- อัตราความร้อน

อัตราความร้อนจะมีผลต่อคุณสมบัติและปริมาณของน้ำมันทาร์และสารระเหย การเพิ่มอัตราความร้อนอย่างรวดเร็วจะมีผลทำให้ปริมาณสารระเหยถูกปลดปล่อยอย่างรวดเร็วทำให้ถ่านที่ได้มีรูพรุนขนาดใหญ่ ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงกว่าถ่านที่ได้จากการให้ความร้อนด้วยอัตราที่ต่ำกว่า เพราะถ่านชาร์ที่ได้จากการคาร์บอนเซชันด้วยอัตราเพิ่มอุณหภูมิสูง คาร์บอนจะเรียงตัวเป็นระเบียบน้อยกว่า ทำให้เกิดช่องว่างเป็นรูพรุนขนาดใหญ่เมื่อทำการกระตุ้น สารกระตุ้นจะเข้าไปทำปฏิกิริยาได้ง่าย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### - ตัวกลางของปฏิกิริยา

ตัวกลางของปฏิกิริยา (medium of reaction) จะมีผลกระทบบต่อปฏิกิริยา ถ้าแก๊สและไอที่เกิดขึ้นระหว่างการไพโรไลซิสถูกพาออกไปอย่างรวดเร็ว โดยแก๊สที่เป็นตัวกลางเช่น แก๊สไนโตรเจน (เฉื่อยต่อปฏิกิริยาการเผาไหม้ของคาร์บอน) และแก๊สจากการเผาไหม้ ถ้าตัวกลางเป็นแก๊สที่ได้จากการเผาไหม้ ปริมาณถ่านที่ได้จะน้อยกว่าตัวกลางที่เป็นแก๊สไนโตรเจน แต่มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยากับตัวกระตุ้นสูงกว่า

#### - ธรรมชาติของวัตถุดิบ

วัตถุดิบแต่ละชนิดจะมีภาวะที่เหมาะสมแตกต่างกันในการคาร์บอนไนซ์ โดยถ่านกัมมันต์ที่แตกต่างกันอาจมีวิธีการกระตุ้นที่แตกต่างกัน เพื่อให้ได้ถ่านกัมมันต์ที่มีคุณภาพดีที่สุด ซึ่งเหมาะแก่การนำไปใช้งานในระบบที่เหมาะสมต่อไป

### 2.7.2 การกระตุ้น (activation) [34]

การกระตุ้น หมายถึงการทำให้คาร์บอนหรือถ่านมีความสามารถในการดูดซับสูงขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากการเพิ่มพื้นที่ผิว และการทำให้ถ่านมีความว่องไวมากขึ้น ความหมายของการกระตุ้นมี 3 ลักษณะ คือ

- เป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวว่องไว (active surface area) โดยเกิดปฏิกิริยาเคมีทำให้โมเลกุลบางกลุ่มหลุดออกไป และส่วนที่มีอำนาจดูดซับขึ้นมาแทน
- เป็นการเพิ่มความว่องไวในการดูดซับให้กับผิวที่มีอยู่แล้ว ซึ่งหมายถึงทำให้ห่อหุ้มของคาร์บอนมีพลังงานศักย์สูงขึ้น โดยจัดเปลี่ยนโครงสร้างใหม่ เพื่อให้มีความว่องไวในการดูดซับสูงขึ้น
- เป็นการกำจัดสารอินทรีย์วัตถุหรืออนินทรีย์วัตถุต่างๆ ซึ่งเป็นสารปนเปื้อนออกจากบริเวณที่ทำหน้าที่ดูดซับ (active center)

การกระตุ้นถ่านกัมมันต์แบ่งตามกลไกวิธีการกระตุ้นที่ใช้ สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธีใหญ่ๆ คือ

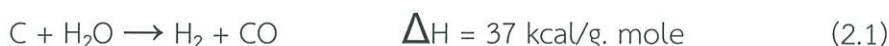
#### 2.7.2.1 การกระตุ้นทางกายภาพ

วิธีการกระตุ้นทางกายภาพเป็นการผลิตถ่านกัมมันต์โดยที่ผิวคาร์บอนเกิดการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ เช่น ให้มีรูพรุนขนาดต่างๆ ให้มีพื้นที่ผิวมากขึ้น และคาร์บอนมีการจัดเรียงโครงสร้างใหม่ซึ่งจะเพิ่มความสามารถในการดูดซับให้สูงขึ้น โดยทั่วไปสารที่ใช้ในการกระตุ้นทางกายภาพ ได้แก่ ไออน้ำ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ อากาศ แก๊สออกซิเจน และแก๊สไอเสียจากการเผา ซึ่งเรียกรวมกันว่า แก๊สออกซิไดซ์ (oxidizing gas) โดยใช้ร่วมกับการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 800 – 1000 °C ขึ้นกับชนิดของวัตถุดิบ แก๊สพวกนี้จะไปทำปฏิกิริยากับทาร์ที่เหลืออยู่และคาร์บอนอะตอมในถ่านเกิดการแก๊สซิฟิเคชัน (gasification) บางส่วนของเม็ดถ่านทำให้คาร์บอนอะตอมหลุดออกไป ทำให้เกิดรูพรุนด้วยกลไกที่ต่างๆกันคือ การเปิดรูพรุนที่ปิด การทำให้รูพรุนขนาดเล็กใหญ่ขึ้น และการสร้างรูพรุนใหม่ ทำให้ถ่านมีรูพรุนและมีพื้นที่ผิวที่มีอิเล็กตรอนอิสระมากขึ้น จึงส่งผลให้มีความสามารถในการดูดซับสูงขึ้น ข้อดีของการกระตุ้นวิธีนี้ คือ ไม่มีสารเคมีตกค้างอยู่ในถ่านกัมมันต์ แต่มีข้อเสียคือต้องใช้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อุณหภูมิในการกระตุ้นสูง ตัวแปรที่มีผลต่อการกระตุ้นด้วยแก๊สออกซิไดซ์ ได้แก่ ชนิดและปริมาณขององค์ประกอบที่มีอยู่ในวัตถุดิบ ชนิดของแก๊สออกซิไดซ์ อัตราส่วนของแก๊สที่ใช้ อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการกระตุ้น ตัวอย่างการกระตุ้นโดยวิธีทางกายภาพ [35] คือ

- การกระตุ้นด้วยไอน้ำ โดยการใช้ไอน้ำเป็นตัวออกซิไดซ์คาร์บอน จัดว่าเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน ดังนั้นจึงต้องทำการกระตุ้นที่อุณหภูมิสูง ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังสมการ 2.1



อัตราการออกซิไดซ์เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว แต่ไม่ควรให้อุณหภูมิสูงเกิน 1,000 °C เพราะปฏิกิริยาจะกลายเป็น diffusion controlled rate ซึ่งอะตอมของคาร์บอนที่อยู่ชั้นนอก จำนวนมากจะถูกเผาไหม้ให้มีขนาดและความพรุนของอนุภาคเล็กลง

- การกระตุ้นด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ โดยการให้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์คาร์บอน จัดว่าเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อนเช่นกัน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังสมการที่ 2.2



จากค่า  $\Delta H$  จะเห็นได้ว่าปฏิกิริยานี้ต้องการพลังงานความร้อนมากกว่าวิธีการกระตุ้นด้วยไอน้ำ ดังนั้นจึงใช้อุณหภูมิกระตุ้นสูงกว่าการกระตุ้นด้วยไอน้ำ โดยทั่วไปมักจะใช้อุณหภูมิในการกระตุ้นประมาณ 850-1,100 °C ทั้งนี้อุณหภูมิที่ใช้จะขึ้นอยู่กับวัตถุดิบที่ใช้ด้วย แต่ในทางปฏิบัติแล้วจะใช้แก๊สเชื้อเพลิงเผาไหม้ ซึ่งจะให้ทั้งไอน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และอาจมีแก๊สออกซิเจนส่วนเกินบ้างเล็กน้อย หรืออาจจะมีการเติมไอน้ำเข้าไปด้วยเพื่อเป็นการกระตุ้น โดยใช้ทั้งสองวิธีร่วมกัน

- การกระตุ้นด้วยอากาศ โดยการใช้ออกซิเจนในอากาศเป็นตัวออกซิไดซ์คาร์บอน เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และคาร์บอนมอนนอกไซด์ จัดเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังสมการ 2.3 และ 2.4



การใช้อากาศเพื่อทำการกระตุ้นมีการใช้กันน้อยมาก ทั้งนี้เพราะว่าการควบคุมอุณหภูมิให้อยู่ในสภาวะที่ต้องการทำได้ยากกว่า อีกทั้งแก๊สออกซิเจนอาจจะทำให้เกิดการเผาไหม้ที่ผิวของถ่านทำให้เกิดความเสียหายได้ด้วย

ซึ่งในงานวิจัยนี้ต้องการให้คาร์บอนถูกออกซิไดซ์โดยออกซิเจนในบรรยากาศ เพื่อเพิ่มหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบบนพื้นผิวของคาร์บอน

### 2.7.2.2 การกระตุ้นทางเคมี [36]

วิธีกระตุ้นทางเคมี เป็นการคาร์บอนไนซ์วัตถุดิบที่ผสมกับสารเคมีที่ใช้เป็นสารกระตุ้นที่อุณหภูมิ 500-900 °C ขึ้นกับชนิดของวัตถุดิบและสารเคมีที่ใช้ สารเคมีที่ใช้เป็นสารกระตุ้นโดยทั่วไปเป็นสารประเภทอัลคาไลน์ โลหะอัลคาไลน์ สารประกอบคาร์บอนเนต สารประเภทเบส และกรดบางชนิด เช่น โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) โพแทสเซียมคาร์บอเนต ( $K_2CO_3$ ) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ซิงค์คลอไรด์ ( $ZnCl_2$ ) และ กรดฟอสฟอริก ( $H_3PO_4$ ) เป็นต้น

สารเคมีที่เติมลงไปจะช่วยทำลายโครงสร้างของวัตถุดิบและขณะที่ทำการคาร์บอนไนซ์จะเกิดการสลายตัวของสารอินทรีย์ในวัตถุดิบและเกิด การเชื่อมไขว้กัน (cross-link) ของโครงสร้างทำให้ถ่านหินเกิดรูพรุนขึ้น สารระเหยบางตัวในโครงสร้างของวัตถุดิบไม่สามารถหลุดออกไปได้ เนื่องจากติดการเชื่อมไขว้กันนี้ทำให้ปริมาณคาร์บอนที่ได้เพิ่มขึ้นและการเกิดทาร์ลดลง การเชื่อมไขว้กัน ประกอบกับสารเคมีที่ใช้มีความคงทนต่อการสลายตัวที่อุณหภูมิสูงๆ จึงยังคงสภาพนุ่มอยู่รอบๆ และแทรกตัวอยู่ภายใน ทำให้เกิดการหดตัวน้อย เมื่อนำถ่านที่ได้มาล้างสารเคมีออกด้วยน้ำหรือกรดจะเกิดช่องว่างหรือรูพรุนเพิ่มขึ้นอีก

ข้อดีของวิธีนี้คือ ใช้อุณหภูมิไม่สูงมากนัก แต่มีข้อเสียคือมีสารตกค้างในถ่านกัมมันต์ทำให้ต้องเสียเวลาและค่าใช้จ่ายในการล้างสารเคมี รวมทั้งเครื่องมือที่ใช้ต้องเป็นชนิดพิเศษที่สามารถต้านทานการกัดกร่อนได้เพราะสารเคมีบางชนิดเป็นสารกัดกร่อน ตัวแปรที่มีผลต่อการกระตุ้นด้วยวิธีทางเคมีได้แก่ ชนิดและปริมาณขององค์ประกอบที่มีอยู่ในวัตถุดิบ ชนิดของสารเคมี อัตราส่วนของสารเคมีต่อวัตถุดิบ อุณหภูมิ และเวลา

## 2.8 เทคนิคและเครื่องมือวัด

### 2.8.1 การออกแบบการทดลองแบบส่วนประสมกลาง (Central Composite Design, CCD)

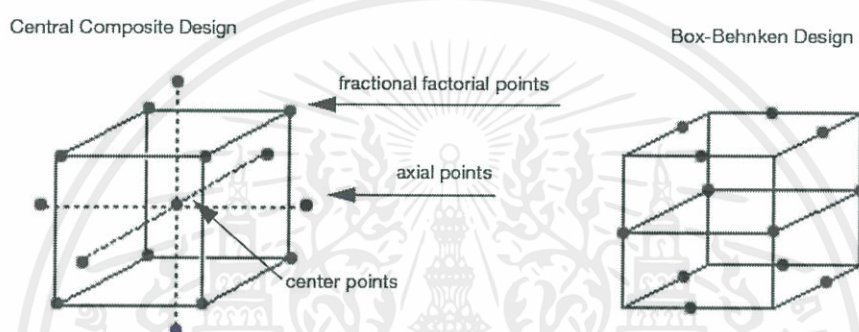
การออกแบบการทดลอง (Design of Experimental) หรือเรียกว่า DOE เป็นการออกแบบเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความเหมาะสม โดยการหาค่าที่เหมาะสมที่สุด (Optimization) ซึ่งอาศัยแบบจำลอง หรือสมการทางคณิตศาสตร์มาอธิบายความสัมพันธ์ของปัจจัยที่มีผลต่อคุณภาพของผลิตภัณฑ์ สามารถศึกษาผลของหลายๆปัจจัยพร้อม กันในเวลาเดียวกันด้วยวิธีใช้จำนวนการทดลองน้อยกว่าการศึกษาที่ละปัจจัย การออกแบบการทดลองจึงเป็นวิธีการเก็บข้อมูลที่มีประสิทธิภาพโดยการเปลี่ยนแปลงหรือปรับค่าของปัจจัย (factors) อย่างมีจุดมุ่งหมายที่จะสังเกตการเปลี่ยนแปลงของผลลัพธ์ (response) ที่เกิดขึ้น

การออกแบบส่วนประสมกลาง (Central Composite Design; CCD) เป็นหนึ่งในวิธีการหาพื้นผิวผลตอบ (Response surface) ซึ่งคิดค้นโดย Box ในปี ค.ศ. 1948 เป็นวิธีการที่ใช้เทคนิคทางสถิติและคณิตศาสตร์เพื่อพัฒนา และหาสภาวะที่เหมาะสมของกระบวนการ หรือใช้ในการออกแบบและพัฒนาผลิตภัณฑ์ใหม่ หรือปรับปรุงผลิตภัณฑ์เดิม สามารถนำไปประยุกต์ใช้กับอุตสาหกรรมต่างๆ ได้ดี เพื่อหาคุณลักษณะของคุณภาพ (Quality characteristic) ของผลิตภัณฑ์ที่เรียกว่า ตัวแปร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตอบสนอง (Response)หรือ ผลลัพธ์ โดยในการศึกษาหาความสัมพันธ์ของผลลัพธ์กับปัจจัยการทดลองจะต้องมีการวางแผนและออกแบบการทดลองให้เหมาะสมกับลักษณะของข้อมูลด้วย[37]

การออกแบบการทดลองด้วยวิธี full fractional factorial ที่อาศัยค่ากลางของข้อมูลจากระดับปัจจัยที่ส่งผลต่อค่าตอบสนองสูงสุด โดยนิยมออกแบบการทดลอง 2 วิธี คือ Central Composite Design (CCD) และ Box-Behnken Design (BBD) โดยใช้การกระจายระดับของข้อมูลออกจากศูนย์กลาง เพื่อศึกษาระดับของปัจจัยที่ส่งผลต่อค่าตอบสนองสูงสุด ลักษณะการวางตำแหน่งและการกระจายระดับของปัจจัย ดังภาพที่ 2.10 จะเห็นได้ว่าการออกแบบการทดลองแบบ BBD จะเน้นที่จุดรอบๆค่ากลาง โดยไม่รวมค่าการกระจายระดับแกน (axial point) และค่ามุม (factorial point) ทำให้ค่าคงที่ได้ไม่ครอบคลุมปลายสุดของระดับปัจจัย ดังนั้นการออกแบบการทดลองแบบ CCD จึงได้รับความนิยมมากกว่า[39]



ภาพที่ 2.8 โมเดลแสดงการกระจายของปัจจัยด้วยแผนการทดลอง

ในการกำหนดค่ารหัส (code value) ของระดับปัจจัย กำหนดให้ค่า 0 แทนค่ากลาง (center point) ซึ่งในการทดลองทั่วไปนิยมทำค่ากลางไว้หลายจุด เพื่อให้ความคลาดเคลื่อนของผลการทดลองในการประมวลผลทางสถิติน้อยที่สุด ถ้าทำการทดลองที่ 2 ปัจจัยการทดลองจะเป็น  $2^k$  คือ 4 ในแต่ละชนิดของปัจจัยค่ามุม (factorial point) จะมีอยู่ 4 จุด ให้ค่าเป็น +1 สำหรับค่าสูงสุด และ -1 สำหรับค่าต่ำ และค่าแกน (axial point) จะมีอยู่ 4 จุด ให้เป็น  $+\alpha$  และ  $-\alpha$  แทนค่าสูงและต่ำตามลำดับ โดยค่า  $\alpha$  สามารถหาได้จากรากที่ 4 ของ  $2^k$  เมื่อ  $k$  คือจำนวนปัจจัยที่ใช้ในการทดลองโดยค่า  $\alpha$  ที่ได้จะต้องนำไปคูณกับค่าคงที่ของความกว้างช่วงการแปรของระดับปัจจัย ดังนั้นการทดลองแบบ CCD จึงมี 5 ระดับ คือ  $-\alpha, -1, 0, 1$  และ  $+\alpha$  ตามลำดับจากค่ามากไปน้อย

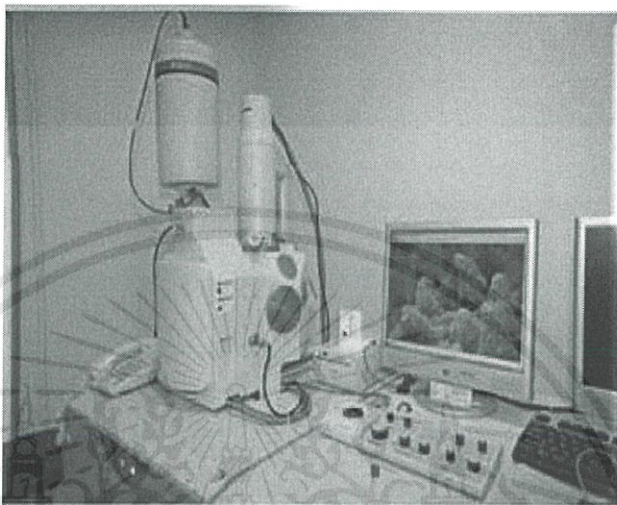
การวิเคราะห์ผลการทดลองทางสถิติด้วยวิธี Response surface methodology (RMS) เพื่อความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรที่จะศึกษากับค่าตอบสนองที่สนใจเพื่อหาภาวะที่เหมาะสมในการผลิต โดยใช้วิธีการวิเคราะห์แบบ Multiple regression analysis ซึ่งหากตัวแปรใดมีผลต่อค่าการตอบสนองอย่างมีนัยทางสถิติ ( $P < 0.05$ ) ตัวแปรนั้นจะปรากฏในสมการอันดับสอง (second order model) ดังสมการที่ 2.5 สมการกำลังสองของตัวแปร 5 ปัจจัย

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=1}^n b_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n b_{ij} x_i x_j + e_i \quad (2.5)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) ดังตัวอย่าง ภาพที่แสดงในรูป 2.11 ใช้สำหรับศึกษารายละเอียดของโครงสร้างภายนอกหรือผิวของตัวอย่าง ดังนั้นตัวอย่างไม่จำเป็นต้องตัดให้บาง สามารถใช้ศึกษาตัวอย่างที่มีขนาดใหญ่ได้ ภาพที่ได้จากกล้อง SEM จะเป็นภาพเสมือน 3 มิติที่มีความลึก และมีความสามารถในการแยกชัดของลักษณะของพื้นผิวของชิ้นงานได้ดีอีกด้วย



ภาพที่ 2.9 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM)

กล้อง SEM ใช้อิเล็กตรอนที่ถูกเร่งให้มีพลังงานในช่วง 0.1 – 30 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ มีขนาดลำอิเล็กตรอนที่เล็กกว่า 10 นาโนเมตร กราดลงไปบนผิวตัวอย่างของแข็งในคอลัมน์สุญญากาศ เมื่ออิเล็กตรอนกระทบผิวตัวอย่างจะมีอิเล็กตรอนสะท้อนกลับขึ้นมา (reflected electron) ขณะที่ลำอิเล็กตรอนส่องกราดในลักษณะแบบราสเตอร์ (raster) อิเล็กตรอนที่สะท้อน กลับดังกล่าวจะถูกตรวจจับด้วยหัวตรวจวัด และทำให้เกิดภาพบนจอแสดงผลตารางเล็กๆ ที่รู้จักกันดีในชื่อ “พิกเซล” (pixel) ที่ประกอบกันขึ้นมาเป็นภาพ ในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด(SEM) สัญญาณภาพที่ได้ อาจเกิดจากการใช้ตัวตรวจวัดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron detector, SE detector) มาจับสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิที่เกิดขึ้นเพื่อให้ภาพในลักษณะที่มีความสูงต่ำเสมือนสามมิติ หรือใช้ตัวตรวจวัดอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (backscatter electron detector, BSE detector) มาจับสัญญาณอิเล็กตรอนกระเจิงกลับที่เกิดขึ้นเพื่อให้ภาพที่มีลักษณะที่มีความเปรียบต่างของค่าเลขอะตอมเฉลี่ยในแต่ละพื้นที่ของชิ้นงาน ดังนั้นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบนี้จะสามารถนำไปประยุกต์กับการวิเคราะห์ที่หลากหลายมากขึ้นได้

### 2.8.3.1 หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

อิเล็กตรอนปฐมภูมิ(primary electron) จากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) จะถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง (100 ถึง 30,000 อิเล็กตรอนโวลต์หรือมากกว่า) ที่สามารถปรับค่าได้จากนั้น จึงถูกดึงดูดลงสู่เบื้องล่างโดยแผ่นอานอด (anode plate) ภายใต้ภาวะความดันสุญญากาศ  $10^{-5}$  ถึง  $10^{-7}$  ทอร์ และมีชุดคอนเดนเซอร์เลนส์ที่จะปรับลำอิเล็กตรอน (electron beam) ให้มีขนาดเล็กลงเพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มของลำอิเล็กตรอน จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งลงสู่เบื้องล่างผ่านเลนส์วัตถุ ซึ่งทำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่เสียค่าใช้จ่าย  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หน้าที่ในการปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างพอดี และลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบผิววัตถุหรือตัวอย่างจะมีขนาดในช่วง 5 ถึง 200 นาโนเมตร โดยมีชุดขดลวดควบคุมการ ราว (scan coil) ทำหน้าที่ในการควบคุมทิศทางเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนพื้นผิวตัวอย่าง ซึ่งผู้ใช้สามารถกำหนดได้โดยผ่านทางชุดควบคุม (control unit) ขณะที่ลำอิเล็กตรอนกระทบผิว ตัวอย่างจะเกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมธาตุในวัตถุหรือตัวอย่างและเกิดการถ่ายโอนพลังงานที่ขึ้นความลึกจากพื้นผิวที่ระดับต่าง ๆ ทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณอิเล็กตรอน (electron signal) ชนิดต่าง ๆ ออกมา ซึ่งใช้ประโยชน์ในการศึกษาลักษณะผิวของตัวอย่างและวิเคราะห์ธาตุที่มีในตัวอย่างได้ตามลักษณะสัญญาณภาพที่ได้จากสัญญาณ อิเล็กตรอนชนิดต่างๆ ที่เกิดขึ้นคือ

(1) สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (backscattered electron image, BEI) หรือเป็นกลุ่มอิเล็กตรอนที่เกิดการกระเจิงมุมสูง (มากกว่า 90 องศา) สูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชั้นงานเพียงบางส่วนและกระเจิงกลับออกมา ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิเกิดที่พื้นผิวระดับลึกกว่า 10 นาโนเมตร โดยเกิดได้ดีกับธาตุที่มีเลขอะตอมสูง สัญญาณภาพที่ได้จะเป็นการแสดงความเปรียบต่างระหว่างเลขอะตอมเฉลี่ยในแต่ละพื้นที่บนผิวชั้นงาน

(2) สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron image, SEI) หรือเป็นกลุ่มอิเล็กตรอนพลังงานต่ำ 3 ถึง 5 อิเล็กตรอนโวลต์ เกิดที่พื้นผิวระดับไม่ลึก (ไม่เกิน 10 นาโนเมตร) โดยเกิดกับธาตุที่มีแรงยึดเหนี่ยวอิเล็กตรอนที่ผิวต่ำ ให้ข้อมูลลักษณะพื้นผิว และเป็นสัญญาณที่นำมาสร้างภาพใช้งานแพร่หลายมากที่สุด

(3) สัญญาณภาพจากรังสีเอ็กซ์ (X-Ray image , XRI) รังสีเอ็กซ์ลักษณะเฉพาะเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เกิดจากอิเล็กตรอนในระดับชั้นโคจรต่างๆ (K , L , M ,....) ถูกกระตุ้น (excited) หรือได้รับพลังงานมากพอจนหลุดออกจากวงโคจรออกมา ทำให้อะตอมต้องรักษาสสมดุลของโครงสร้างรวมภายในอะตอมโดยการดึงอิเล็กตรอนจากชั้นโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่ และต้องลดระดับพลังงานภายในเนื่องจากอิเล็กตรอนที่ถูกดึงมาแทนมีระดับพลังงานสูงกว่า โดยการปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เพื่อให้ตัวเองมีพลังงานเท่ากับชั้นโคจรที่ไป แทนที่ซึ่งคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านี้มีความยาวคลื่นเฉพาะในแต่ละธาตุจึงสามารถนำมาใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์ธาตุตามระดับพลังงานของตัวอย่างในแต่ละธาตุจึงสามารถนำมาใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์ธาตุตามระดับพลังงานของตัวอย่างได้ทั้งเชิงปริมาณและคุณภาพ

#### 2.8.4 เทคนิคฟูเรียร์ทรานซ็อม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)

FT-IR นั้นใช้การวัดความเข้มเข้มแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆ กันอย่างต่อเนื่องเปรียบเทียบกับเวลา (Time - Domain Spectrum) จากนั้นจะถูกเปลี่ยนให้เป็นสเปกตรัมของความเข้มของแสงต่อความยาวคลื่นหรือเลขคลื่นโดยการ Fourier Transform ด้วยคอมพิวเตอร์ก็จะได้ออกมาเป็น Fourier Transform Spectrum ด้วย วิธีการนี้จะช่วยให้การวิเคราะห์มีความรวดเร็วเพิ่มขึ้นพร้อมทั้ง Resolution ดีขึ้นด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 2.10 เครื่อง FTIR Spectroscopy

#### 2.8.4.1 หลักการทำงานของเครื่อง FTIR Spectroscopy

(1) แหล่งกำเนิดรังสีอินฟราเรดจะทำการผลิตรังสีอินฟราเรดในช่วงความยาวคลื่น หรือเลขคลื่นที่จะใช้ในการวิเคราะห์

(2) Beam Splitter ซึ่ง Beam Splitter จะปล่อยให้ทะลุผ่านไปที่ Fixed Mirror 50% และสะท้อน กลับมาที่ Mobile Mirror 50%

(3) Fixed Mirror จะสะท้อนกลับมาที่ Beam Splitter

(4) Mobile Mirror จะสะท้อนกลับมาที่ Beam Splitter

(5) อินฟราเรดที่สะท้อนมาจาก ทั้ง Mobile Mirror และ Fixed Mirror จะมา รวมกันและเกิดการแทรกสอดกันขึ้น แต่จากการที่ Mobile Mirror สามารถเคลื่อนที่ได้โดยการ ควบคุมระยะการเคลื่อนที่ โดย Laser เมื่อ Mobile Mirror เคลื่อนที่ก็จะทำให้ระยะทางการ สะท้อนกลับของ รังสีอินฟราเรด ของ Mobile Mirror และ Fixed Mirror ไม่เท่ากันซึ่งก็จะส่งผล ให้รังสีอินฟราเรดที่ได้มีความยาวคลื่นเปลี่ยนไปอันเกิดจาก การแทรกสอด แบบเสริมกัน หรือ หักล้างกัน เรียกว่า Interferogram

(6) อินฟราเรดที่ความยาวคลื่นต่างๆ จะสะท้อนไปที่ Sample Compartment ผ่าน Sample ซึ่งจะมีการดูดกลืนอินฟราเรด เอาไว้บางส่วนในบางความยาวคลื่น ส่วน อินฟราเรดที่ไม่ถูกดูดกลืนก็จะผ่านเข้าสู่ Detector สัญญาณที่ได้คอมพิวเตอร์จะทำการแปลง สัญญาณ Interferogram ด้วยสมการ Fourier Transform ผลที่ได้จะเป็นสเปกตรัม การ ดูดกลืนแสงอินฟราเรดของสารที่ความยาวคลื่นต่าง ๆ

#### 2.8.4.2 ข้อดีและข้อจำกัดของเครื่อง FTIR Spectroscopy

FTIR ให้ผลการวิเคราะห์ที่รวดเร็วและมีความไวสูง (โดยส่วนใหญ่จะใช้เวลาในการวิเคราะห์ประมาณ 1-5 นาที) โดยมีอัตราส่วนของสัญญาณต่อสัญญาณรบกวน ( signal-to-noise; S/N ) ต่ำ อัตรา S/N จะแปรผันกับรากที่สองของปริมาณสัญญาณที่ตรวจวัดได้ทั้งหมด ความไวของเครื่องตรวจวัดสามารถเพิ่มขึ้นได้ด้วยการเพิ่ม S/N ร่วมกับการเพิ่มจำนวนรอบของแสกน มีการใช้ circular optical aperture แทนที่ entrance slit ทำให้ลำรังสีมีขนาดมากกว่าแบบ Dispersive ถึง 75-100 เท่า มีกำลังแสงสูงขึ้น เหมาะสำหรับตัวอย่างหรือเทคนิคบางเทคนิคที่มีข้อจำกัดของกำลังแสง นอกจากนี้ FTIR ยังให้ประสิทธิภาพในการแยกสูงรวมทั้งมีความถูกต้องไม่ต่ำกว่า  $0.01 \text{ cm}^{-1}$  มีกลไกการทำงานที่ง่าย แต่ FTIR มีข้อจำกัดในการเตรียมตัวอย่างบางเทคนิคที่ต้องใช้สารละลายที่ยินยอมให้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษเท่านั้น เมื่อผู้ยาดเห็น ข้อเสียหรือข้อผิดพลาดในการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รังสีทะลุผ่านและตัวอย่างจะต้อง active ในช่วงอินฟราเรด นอกจากนี้ เครื่องมือที่ใช้มีราคาค่อนข้างสูงและมีค่าใช้จ่ายในการบำรุงรักษาสูง

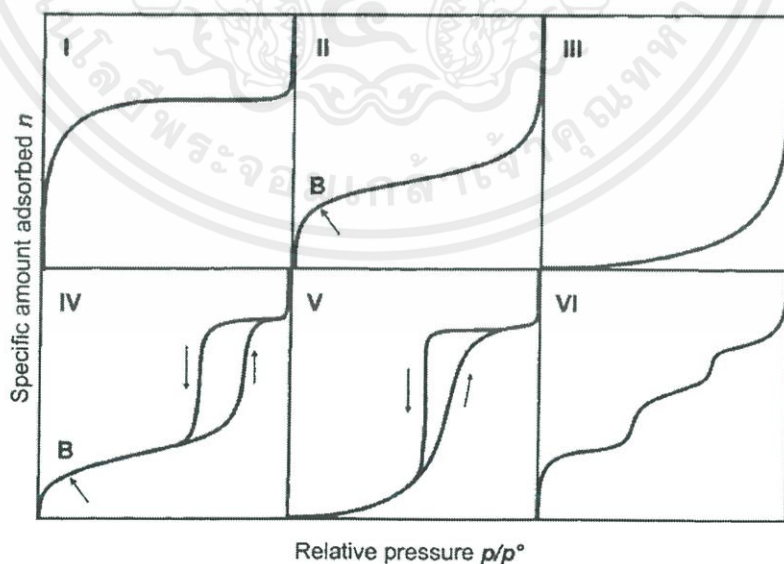
### 2.8.5 การวัดพื้นที่ผิวและขนาดอนุภาครูพรุน โดยวิธีบีอีที (BET) [36]

พื้นที่ผิว (Surface Area) ของสารเป็นสมบัติทางภาพภาพที่มีความสำคัญต่อการนำไปใช้ประกอบการพิจารณาเพื่อนำสารนั้นไปพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์ ต่างๆ ที่มีคุณภาพตามที่ต้องการหรือตามที่มีมาตรฐานกำหนดการวัดพื้นที่ผิวภายในวัสดุที่มีความพรุนทำได้โดยการศึกษาการดูดซับของแก๊สไนโตรเจนหรือแก๊สอื่นที่มีขนาดเล็ก เช่น อาร์กอน โดยใช้ประโยชน์จากไอโซเทิร์มของการดูดซับทางกายภาพหรือวิธีบีอีที (BET ย่อมาจาก Brunauer- Emmett-Teller Method)

ไอโซเทิร์มของการดูดซับ (Adsorption Isotherm) เป็นข้อมูลเชิงฟิสิกส์พื้นฐานที่สภาวะสมดุลการดูดซับที่สามารถอธิบายพฤติกรรมการดูดซับได้ซึ่งกราฟไอโซเทิร์มจะแสดงความสัมพันธ์ที่แตกต่างกันสำหรับระบบสถานะของเหลวและแก๊สโดยในสถานะของเหลวจะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของสารที่ถูกดูดซับต่อน้ำหนักของตัวดูดซับเทียบกับความเข้มข้นของสารถูกดูดซับที่เหลืออยู่ในสารละลาย ส่วนในสถานะแก๊สจะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของสารที่ถูกดูดซับต่อน้ำหนักของตัวดูดซับเทียบกับความดัน[41]

ร้อยละของแก๊สที่เป็นสารที่ถูกดูดซับ หรือในรูปของความดันสัมพันธ์ ( $p/p^0$ ) โดย  $p$  คือ ความดันจริงที่วัดได้ในระบบขณะทำการทดลอง และ  $p^0$  คือ ความดันไออิ่มตัวของสารถูกดูดซับที่อุณหภูมิของการดูดซับ ค่าความดันสัมพันธ์นี้จะมีค่าในช่วง 0 ถึง 1

ชนิดของไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สจำแนกตามระบบ IUPAC ได้ 6 แบบ[42]ซึ่งก่อนนั้นได้มีการจำแนกตามแบบ BDDT (Brunauer, Deming, Deming and Teller) ออกเป็น 5 แบบ คือ แบบที่ 1 ถึงแบบที่ 5 (Type I ถึง Type V) (Brunauer et al., 1940)[43] ต่อมาแบบที่ 6 (Type VI) ได้ถูกเสนอขึ้นโดย Sing ดังแสดงในภาพที่ 2.11



ภาพที่ 2.11 ไอโซเทิร์มของการดูดซับแก๊สที่สภาวะสมดุลที่จำแนกตามระบบ IUPAC [29]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แบบที่ 1 (Type I) เป็นไอโซเทิร์มการดูดซับแบบที่ง่ายและพบมากที่สุด ซึ่งมีการดูดซับเพียงชั้นเดียว(monolayer adsorption) เรียกไอโซเทิร์มการดูดซับแบบแลงมัวร์(Langmuir isotherm) เป็นการดูดซับที่เกิดขึ้นเมื่อขนาดรูพรุนของตัวดูดซับมีขนาดใหญ่กว่าโมเลกุลของสารถูกดูดซับไม่มากนัก การดูดซับในรูพรุนจึงเกิดจากการเรียงโมเลกุลของสารดูดซับได้เพียงชั้นเดียวจนเต็มรูพรุนพบได้ในการดูดซับของตัวถูกดูดซับที่มีรูพรุนขนาดเล็ก ในการดูดซับนี้ปริมาณการดูดซับจะเพิ่มขึ้นและเข้าสู่สมดุลอย่างรวดเร็วในตอนต้นหรือที่ความดันสัมพัทธ์ต่ำ ๆ

แบบที่ 2 (Type II) ลักษณะไอโซเทิร์มเป็นรูปตัว S (S-shaped isotherm) เป็นการดูดซับที่พบได้ในตัวดูดซับที่ไม่มีรูพรุนหรือมีรูพรุนขนาดใหญ่ (macroporous) จากการที่รูพรุนมีการกระจายขนาดในช่วงที่กว้าง การดูดซับจึงเกิดขึ้นได้อย่างต่อเนื่องกระทั่งเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียวขึ้นอย่างสมบูรณ์ที่จุดเปลี่ยนกราฟ B (inflection point or knee of isotherm) จากนั้นจำนวนชั้นของการดูดซับจะเริ่มมากขึ้นหรือเรียกว่าแบบหลายชั้น (multilayer adsorption) เมื่อความดันสัมพัทธ์มีค่าสูงขึ้น

แบบที่ 3 (Type III) ลักษณะกราฟของไอโซเทิร์มเป็นแบบโค้งหงาย ไม่มีจุดเปลี่ยนกราฟพบได้ในตัวดูดซับที่ไม่มีรูพรุนหรือมีรูพรุนขนาดใหญ่ แต่การดูดซับในระบบนี้แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลสารถูกดูดซับด้วยกันเองมีค่ามากกว่าของสารถูกดูดซับกับตัวดูดซับ ทำให้ปริมาณการดูดซับเกิดขึ้นได้น้อยที่ความดันสัมพัทธ์ต่ำ แต่เมื่อความดันสัมพัทธ์มีค่าสูงขึ้น ความสามารถในการดูดซับจะมากขึ้นเนื่องจากเกิดการดูดซับระหว่างโมเลกุลของสารถูกดูดซับที่มากขึ้น

แบบที่ 4 (Type IV) ไอโซเทิร์มการดูดซับลักษณะนี้พบได้ในตัวดูดซับที่มีรูพรุนขนาดกลางเป็นหลัก ในช่วงแรกที่ค่าความดันสัมพัทธ์ต่ำไอโซเทิร์มจะมีลักษณะคล้ายกับในแบบที่ 2 แต่เมื่อความดันสัมพัทธ์มีค่าสูงขึ้นปริมาณการดูดซับโมเลกุลแก๊สจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วและเริ่มคงที่เมื่อความดันสัมพัทธ์มีค่าเข้าใกล้ 1 ในไอโซเทิร์มของการดูดซับแบบนี้ในช่วงที่มีการลดความดันเพื่อคายซับ (desorption) จะมีวงฮีสเทอรีซิส (hysteresis loop) เกิดขึ้น เนื่องจากในขั้นตอนการดูดซับมีการควบแน่นแคปิลลารี (capillary condensation) ในรูพรุนทำให้มีสถานะคล้ายของเหลวและมีแรงตึงผิวเกิดขึ้น ดังนั้นในการคายซับจึงต้องทำการลดความดันของระบบให้ต่ำกว่าความดันในช่วงการดูดซับเพื่อเอาชนะแรงตึงผิวนั้น ทำให้เส้นไอโซเทิร์มในช่วงของการดูดซับและการคายซับไม่ซ้อนทับกัน

แบบที่ 5 (Type V) ในช่วงแรกที่ความดันสัมพัทธ์มีค่าต่ำ ไอโซเทิร์มของการดูดซับนี้จะคล้ายกับแบบที่ 3 แต่จะมีวงฮีสเทอรีซิสเกิดขึ้นเมื่อโมเลกุลของแก๊สเกิดการควบแน่นในรูพรุนเช่นเดียวกับไอโซเทิร์มการดูดซับแบบที่ 4 พบได้ทั้งในตัวดูดซับที่มีรูพรุนขนาดกลางและขนาดเล็ก

แบบที่ 6 (Type VI) เป็นไอโซเทิร์มแบบขั้นบันได (stepped isotherm) ที่จะเกิดการดูดซับโมเลกุลของแก๊สบนชั้นผิวการดูดซับแบบขั้นต่อขั้นด้วยแรงที่สม่ำเสมอ โดยบันไดแต่ละขั้นจะแสดงถึงลักษณะการดูดซับในแต่ละชั้น

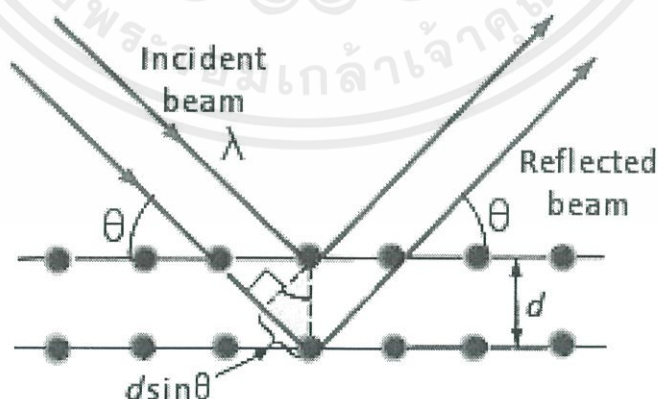
#### 2.8.6 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยใช้การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD) [41]

ในปี ค.ศ.1895 W.C. Rontgen ได้ค้นพบรังสีเอ็กซ์ (x-ray) ซึ่งเป็นสเปกตรัมของการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าช่วงหนึ่ง มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 0.1 – 100 Å หรือ 0.01 – 10 nm รังสีเอ็กซ์ จัดว่าเอกสารถูกค้นพบโดยบังเอิญจากการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นานนักก็ถูกนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่เว้นกรรมใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เป็นแหล่งพลังงานที่สำคัญในการศึกษาทางวิทยาศาสตร์หลายๆ อย่าง ดังที่มีผู้ได้รับรางวัลโนเบลไปแล้วหลายท่าน ซึ่งล้วนแล้วแต่ศึกษาเกี่ยวกับสมบัติและการเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสสารทั้งสิ้น การเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสสารนั้นก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่างๆ เช่น เกิดการเปล่งแสงบางชนิด (emission) การดูดกลืน (absorption) การกระเจิง (scattering) หรือเกิดการเลี้ยวเบน (diffraction) เป็นต้น ปรากฏการณ์เหล่านี้เป็นลักษณะเฉพาะ (characteristic) ของแต่ละสสารที่เราสามารถนำมาวิเคราะห์ทางเคมีได้ดังนี้คือ

- ใช้วิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุต่างๆ ใน (elemental analysis) ทั้งในเชิงคุณภาพ (qualitative) และปริมาณ (quantitative)
- ใช้ศึกษาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ (electronic structure) ซึ่งสามารถให้ข้อมูล เกี่ยวกับการเกิดพันธะเคมี (chemical bonding)
- ใช้ศึกษาโครงสร้างผลึก (crystal structure) หรือโมเลกุลของสารด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (x-ray diffraction)

การวิเคราะห์สารตัวอย่างโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เป็นวิธีที่รวดเร็วและตรวจสอบได้ง่าย ใช้สารปริมาณน้อย สะดวกและรวดเร็ว เมื่อฉายรังสีเอกซ์ลงไปยังสารตัวอย่างโดยมีค่าความยาวคลื่นที่แน่นอน โดยกำหนดมุมที่รังสีตกกระทบกับสารตัวอย่าง พบว่ามุมที่รังสีสะท้อนออกมาจะเกิดการแทรกสอดเกิดขึ้นที่มุมสะท้อนค่าหนึ่ง ซึ่งสามารถวัดออกมาโดยใช้ฟิล์มถ่ายรูปหรือต่อกับเครื่อง diffractometer นำมาเขียนเป็นกราฟความสัมพันธ์ ระหว่างความเข้มของรังสีที่สะท้อนออกมาและมุมที่เลี้ยวเบนจากแนวเดิม ซึ่งจะได้สเปกตรัมของสารตัวอย่างมาจากค่าความเข้มของรังสีที่สะท้อนออกมา ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ และค่ามุมที่เลี้ยวเบนนำมาคำนวณหาค่าความหนาของชั้นผลึกของสารที่รังสีเอกซ์ไปตกกระทบแล้ว สะท้อนกลับหรือค่า d-spacing ได้ Bragg ได้แสดงการเกิดดิฟแฟรกชันอันเนื่องจากการสะท้อนด้วยระนาบ (hkl) ซึ่งมีระยะห่างของระนาบเท่ากับ d ดังแสดงในภาพที่ 2.12



ภาพที่ 2.12 การสะท้อนของรังสีเอกซ์จากระนาบผลึกที่ขนานกันและระยะห่างของระนาบเท่ากับ d

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ถ้าให้มุมตกกระทบ และมุมดิฟแฟรคชันเท่ากับ  $2\theta$  รังสีดิฟแฟรคชันจะเกิดการแทรกสอดแบบเสริมสร้างได้ในกรณีที่ความแตกต่างของระยะทางการเดินทางของรังสีทั้ง 2 เส้น (เส้น 1 และ 2) มีค่าเป็นจำนวนเต็มเท่าของความยาวคลื่นนั้นคือ

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.6)$$

สมการนี้เรียกว่า เงื่อนไขการดิฟแฟรคชันของ Bragg โดยที่สมการนี้จะเกิดขึ้นได้เมื่อ  $\lambda \leq 2d$

ในการทดลองจะได้กราฟระหว่างความเข้มของรังสีเอ็กซ์ กับค่ามุม  $2\theta$  ซึ่งกราฟที่ได้จากวิเคราะห์จะระบุระนาบซึ่งเป็นเลขดัชนี miller (hkl) ไว้ จากกราฟสามารถคำนวณหาค่า  $d$  แล้วนำไปคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซ (lattice constant) ตัวอย่างเช่น ในโครงสร้างที่เป็น เฮกซะโกนอล (hexagonal phase) สามารถคำนวณหาค่า  $d$  ได้จากสมการ

$$\frac{1}{d} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.7)$$

## 2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

X. Zhao, K. Cheng และ D. Liu [44] ศึกษาเกี่ยวกับการปรับปรุงโครงสร้างไบโอแมสด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ (Organosolv pretreatment) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการไฮโดรไลซิสด้วยกรดของวัสดุชีวมวลประเภทลิกโนเซลลูโลส โดยวิธีการออกแกโนโซลว์เป็นกระบวนการที่นำตัวทำละลายอินทรีย์ผสมกับน้ำในอัตราส่วนต่างๆ แล้วผสมกับไบโอแมส เมื่อให้ความร้อน ตัวทำละลายนี้จะทำให้ไบโอแมสแตกตัวและทำให้ลิกนินและเฮมิเซลลูโลสแยกออกจากเซลลูโลส โดยส่วนใหญ่จะนิยมใช้ เมทานอล (Methanol), เอทานอล (Ethanol), กรดอะซิติก (Acetic acid) และอะซิโตน (acetone) เพราะจุดเดือดต่ำ สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ และราคาไม่แพง บางครั้งอาจใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วย เพื่อลดอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาหรือเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในกระบวนการสกัดลิกนิน

M. Wang และคณะ [45] ได้ทำการปรับปรุงโครงสร้างไบโอแมสด้วยวิธีออกแกโนโซลว์ (Organosolv) โดยใช้ตัวทำละลายอินทรีย์เป็นเอทานอลผสมกับน้ำในอัตราส่วนต่างๆ พบว่าอัตราส่วนเอทานอลต่อน้ำ 1:1 ที่อุณหภูมิ 180 °C เป็นเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดในการแยกลิกนินออกจากชีเลื้อยไม้สน เนื่องจากเอทานอลกับน้ำทำงานร่วมกันในกระบวนการกำจัดลิกนิน โดยน้ำจะทำหน้าที่เหมือนนิวคลีโอไฟล์ไปทำให้ลิกนินเกิดการแตกตัว และเอทานอลจะทำหน้าที่พาลิกนินที่แตกตัวออกมาผสมกับสารละลายเอทานอล จึงส่งผลให้มีพื้นที่ผิวมากเหมาะต่อการทำตัวรองรับคาร์บอน

Soo-Kyeong Jang และคณะ [46] ได้ศึกษาปัจจัยที่ส่งผลในการแปรรูปชีวมวลประเภทลิกโนเซลลูโลสด้วยวิธีการออกแกโนโซลว์โดยใช้ตัวทำละลายเอทานอล ปัจจัยที่ศึกษาประกอบได้ด้วยอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เวลา และความเข้มข้นของกรดที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เงื่อนไขในการแปรสภาพที่ต่างกันจะมีระดับความรุนแรงของการแปรรูปเหมือนกัน (Combined severity factor) พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาและค่า pH สูงขึ้น ส่วนของเศษที่ไม่ละลายน้ำจะลดลงจาก 52.6% เป็น 42.4% และปริมาณลิกนินจากเศษที่เป็นของแข็งจะลดลงจาก 10.4% เป็น 5.5% ในขณะที่การย่อยสลายของเอนไซม์เพิ่มขึ้นถึง 97.99% เนื่องจากการแปรรูปด้วยวิธีการออกแกโนโซลว์ด้วยตัวทำเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ละลายเอทานอลนั้น เป็นการทำลายโครงสร้างของวัตถุดิบ ทำให้เกิดการรูดชั้นที่พันธะไฮโดรเจนของสายโซ่เซลลูโลส และเกิดการขยายของพื้นที่ไมโครโพริล

M. Sevilla และคณะ [47] ได้ทำการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันวัสดุชีวมวลอุณหภูมิ 250 °C ได้เป็นไฮโดรชาร์ (Hydrochar) ซึ่งเมื่อทำการวิเคราะห์โครงสร้างของไฮโดรชาร์ด้วย SEM พบว่า บริเวณพื้นผิวจะพบอนุภาคทรงกลมเล็กๆ (Microspere) กระจายตัวอยู่รอบๆ ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของเซลลูโลสระหว่างเกิดปฏิกิริยา แต่อย่างไรก็ตาม ลิกนินนั้นมีเสถียรภาพทางเคมีสูงจึงเกิดการสลายตัวเพียงเล็กน้อยเท่านั้น จากการเกิดปฏิกิริยาทางเคมี ไฮโดรชาร์ที่ได้นั้นจะเกิดอะโรเมติกขึ้นและเต็มไปด้วยหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจน เช่น คาร์บอนิล (carbonyl), คาร์บอกซิลิก (carboxylic), ไฮดรอกซิล (hydroxyl), เอสเทอร์ (ester) ฯลฯ ซึ่งเมื่อวิเคราะห์ด้วย FTIR และ XPSพบว่าที่พื้นผิวของไฮโดรชาร์ปรากฏหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนประกอบ ซึ่งแสดงถึงคุณสมบัติชอบน้ำ (Hydrophilic)

Hamid Reza Hafizi-Atabak และคณะ [48] ได้ทำการศึกษาการผลิต Activated carbon จากของเสียเซลลูโลสจากโรงงานผลิตกระดาษโดยแบ่งเป็น 2 ตัวอย่างจากคนละโรงงาน ทำการกระตุ้นด้วยสารเคมี เช่น แอมโมเนียมคลอไรด์, แคลเซียมคลอไรด์, กรดไฮโดรคลอริก, กรดไนตริก, แมกนีเซียมคลอไรด์, กรดฟอสฟอริก, โพแทสเซียมคาร์บอเนต, โซเดียมคาร์บอเนต, โซเดียมไฮดรอกไซด์, กรดซัลฟิวริก และ ซิงค์คลอไรด์ ซึ่งพบว่ากรดฟอสฟอริกและซิงค์คลอไรด์เป็นตัวทำการกระตุ้นที่ดีที่สุด ปริมาณความเข้มข้นที่เหมาะสมของกรดซัลฟิวริกอยู่ที่ 60%wt และ 50%wt ในตัวอย่างที่ 1 และ 2 ตามลำดับ อุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำคาร์บอนไนเซชันมีผลต่อการดูดซับของวัสดุ Active carbon ที่ได้มา ที่อุณหภูมิต่ำจะไม่เกิดการกำจัดสารประกอบระเหยง่ายออกจากวัสดุ และถ้าอุณหภูมิสูงเกินไปรูพรุนจะถูกปิดกั้นจากการเกิดทาร์ จากการทดลองพบว่ามีอุณหภูมิที่เหมาะสมที่ 200°C ทั้งในตัวอย่างที่ 1 และตัวอย่างที่ 2 และเวลาที่เหมาะสมอยู่ที่ 2 และ 5 ชั่วโมงในตัวอย่างที่ 1 และ 2 ตามลำดับ

E. Bekyarova. และ D. Mehandjiev [49] ได้ศึกษาวิจัยเกี่ยวกับการพัฒนาแอคทีฟคาร์บอน (Active carbon) ด้วยกระบวนการเคลือบฝัง (impregnation) ด้วยสารละลายของ  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2% Ni) โดยตัวอย่างจะทำการเผาในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 200, 300, 400, และ 550°C พบว่าการเผาด้วยความร้อนที่อุณหภูมิสูงกว่า 400°C ทำให้เกิดการกระตุ้นให้โลหะเข้าไปในตัวอย่าง และเป็นการเพิ่มคุณสมบัติการดูดซับของตัวอย่าง ที่อุณหภูมิเหล่านี้จะสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงในส่วน of ไมโครพอร์เป็นส่วนใหญ่ ที่อุณหภูมิ 550°C พบว่าโครงสร้างของตัวอย่างถูกทำลายและมีคุณสมบัติดูดซับลดน้อยลง พร้อมทั้งพบเฟสของ NiO และ Ni ที่อุณหภูมิ 200°C จะพบเฟสของ  $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  และ NiO รวมกัน ส่วนที่อุณหภูมิ 300°C และ 400°C พบเฟสของ  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  และ NiO นอกจากนี้ เฟสของตัวรองรับยังส่งผลต่อลักษณะพื้นผิวของ AC เห็นได้จากคุณสมบัติการดูดซับที่เพิ่มขึ้น ระหว่างการเผาที่อุณหภูมิ 400°C พร้อมทั้งพบการเปลี่ยนแปลงของไมโครพอร์ โดยมีปริมาตรไมโครพอร์เพิ่มขึ้นจากการเพิ่มขึ้นของจำนวน supermicropores

E. Bekyarova. M. Khristova และ D. Mehandjiev [50] ได้ทำการศึกษากระบวนการ impregnation ลงบน active carbon ด้วยสารละลาย 2 ชนิด คือ Co และ Cu nitrate พบว่าไอออนของคอปเปอร์สามารถเคลือบติดได้ดีกว่าไอออนของโคบอลต์ เนื่องจากมีค่าความสัมพันธ์การดูดซับระหว่างตัวรองรับคาร์บอนกับไอออนของคอปเปอร์สูงกว่า โดยจะพบเฟสของโคบอลต์ที่เด่นเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ผ่านการคัดค้านไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กว่า เมื่อเตรียมสารละลายในการ impregnation ที่มีปริมาณโคบอลต์มากกว่าคอปเปอร์มากๆ ซึ่งถ้า สารละลายของโคบอลต์และนิกเกิลมีความเข้มข้นมากกว่า 3% จะส่งผลให้มีการปรับปรุงพื้นผิวของ คาร์บอน ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน ซึ่งปริมาตรรูพรุนจะลดลง เมื่อสารละลาย impregnation มีความเข้มข้นสูงขึ้น โดยในการทดลองนี้จะทำการแคลไซน์ตัวเร่ง ปฏิริยาด้วยอุณหภูมิ 200°C เนื่องจากจะได้ Cu-Co ในรูปแบบ Spinel เมื่อทำการทดลองที่อุณหภูมิ ต่ำ ซึ่งเมื่อทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 400°C จะทำให้เกิดเฟสของโคบอลต์ออกไซด์บนตัว รองรับคาร์บอน

D. A. Mortari และคณะ [51] ทำการศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของกากขานอ้อยและ ถ่านหิน โดยวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TGA โดยศึกษาที่ช่วงอุณหภูมิระหว่าง 230-525°C, 380-665°C, 260-640°C และ 260-640°C สำหรับกากขานอ้อยชนิดเดียว ถ่านหินชนิดเดียว กากขานอ้อยผสม ถ่านหิน 25%-75% และกากขานอ้อยผสมถ่านหิน 50%-50% ตามลำดับ สำหรับตัวอย่างที่ผสมกัน ทั้งสองอัตราส่วนนี้ การสลายตัวในช่วงอุณหภูมิแรกๆจะยังไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อเปรียบเทียบกับ การสลายตัวของกากขานอ้อยเพียงชนิดเดียว แต่อย่างไรก็ตาม การเปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นในการสลายตัว ช่วงที่สอง โดยลิกนินจะสลายตัวในช่วงที่สอง ส่วนเฮมิเซลลูโลสและเซลลูโลสจะสลายตัวในช่วงแรก

Jie Fu และคณะ [52] การทดลองนี้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิริยานิกเกิลลงบนอลูมินัม ออกไซด์ ( $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 4 รูปแบบ โดยมีปริมาณนิกเกิลโหลดดิ่งที่แตกต่างกัน ซึ่งจะสังเคราะห์ด้วย วิธีการ co-precipitation ก่อนนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิริยาไฮโดรจีเนชันของกรดเลวูเลนิกไปเป็น แกมมา วาเลโรแลกโตน โดยโลหะนิกเกิลจะกระจายตัวอยู่บนอลูมินาออกไซด์ และเมื่อวิเคราะห์การ ดูดซับไนโตรเจน พบว่า ค่าพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและขนาดของรูพรุนลดลงเมื่อปริมาณนิกเกิล เพิ่มขึ้น ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิริยา  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ปรากฏว่าเกิดการเร่งปฏิริยาที่ดี และมีความ เสถียรในไดออกเซน จากการทดสอบการเกิดปฏิริยาพบว่า เกิด LA conversion 100% และ GVL yield 99.2% ในอุณหภูมิ 180°C หลังจาก 2 ชั่วโมง และตัวเร่งปฏิริยายังสามารถเร่งปฏิริยาได้ดี หลังจากผ่านการใช้งานถึง 4 ครั้ง ในไดออกเซน นอกจากนั้น LA conversion เพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณ นิกเกิลเพิ่มขึ้น ในงานทดลองที่พบว่าปริมาณนิกเกิล 40% ให้ผล เกิด LA conversion รวมทั้ง GVL yield สูงที่สุด และที่อุณหภูมิสูง ความดันสูง ทำให้ได้ LA conversion ที่สูงตามไปด้วย

Tianbao Shi และคณะ [53] ทำการศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิริยา Ni-Cu-Co ลงบนอลูมิ นานา เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิริยาไฮโดรจีเนชันของหมู่ฟังก์ชันออกแกนิกที่มี -CN, -C≡C- และ  $\text{NO}_2$  ในเบนซีน ในงานวิจัยนี้จะศึกษาปัจจัยของปริมาณตัวเร่งปฏิริยา คือ 20%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 20%Ni-3%Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 20%Ni-3%Cu-5%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, และ 20%Ni-5%Cu-5%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> พบว่าเงื่อนไข, 20%Ni-3%Cu-5%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> มีประสิทธิภาพสูงสุด ปรากฏ 100% conversion และ 84-99.8% selectivity ซึ่งจากการวิเคราะห์ผลด้วย SEM, H<sub>2</sub>-TPR/TPD, XPS และ XRD แสดงให้เห็นว่า เกิดการรีดักชันของ Ni<sup>2+</sup> เพิ่มมากขึ้น เกิดเป็นโลหะ Ni<sup>0</sup> กระจายตัวอยู่มากขึ้นตามไป ด้วย ซึ่งเป็นผลมาจากการการทำปฏิริยาร่วมกันของ Cu และ Co

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 3

### วิธีดำเนินงานวิจัย

การแปรรูปชีวมวลนั้นมีหลายวิธี ดังที่กล่าวไว้ในบทที่ 2 จุดประสงค์ของการแปรรูปคือ ทำลายโครงสร้างที่แข็งของชีวมวล กำจัดลิกนินและเฮมิเซลลูโลส ลดความเป็นผลึกของเซลลูโลส และเพิ่มความพรุนของวัสดุ เพื่อให้พื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น โดยในงานวิจัยนี้จะเลือกวิธีการออกแกโนโซลว์ หรือการแปรรูปด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ เนื่องจากเป็นวิธีที่ง่าย และเพิ่มประสิทธิภาพของการแปรรูปจากวิธีไฮโดรเทอร์มัล (Hydrothermal) ที่ใช้น้ำในการทำปฏิกิริยา ซึ่งจะวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของกากชานอ้อยด้วยวิธีการวิเคราะห์ห้องค้ประกอบชีวมวลและปริมาณน้ำตาลกลูโคสที่ได้จากเทคนิค NREL โดยถ้าได้น้ำตาลกลูโคสมาก ก็บ่งบอกได้ว่ามีพื้นที่ผิวสูง

งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอมโพสิตโดยวิธีการเคลือบฝัง ซึ่งจะสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนตัวรองรับคาร์บอนรูพรุนที่ได้จากการแปรรูปกากชานอ้อยด้วยกระบวนการออกแกโนโซลว์ตามด้วยกระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (partial oxidation) โดยการแปรรูปจะศึกษาอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ชนิดของตัวทำละลายอินทรีย์และความเข้มข้นตัวทำละลายอินทรีย์เปรียบเทียบกับการใช้น้ำเพียงอย่างเดียว เพื่อหาเงื่อนไขที่ทำให้ได้พื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนมากที่สุด ก่อนนำกากชานอ้อยไปทำการคาร์บอนไนเซชันในบรรยากาศออกซิเจนบางส่วน โดยจะออกแบบเงื่อนไขการทดลองแบบส่วนประสมกลาง (central composite design) เพื่อให้ได้คาร์บอนรูพรุนที่มีพื้นที่ผิวสูงเหมาะสมต่อการสังเคราะห์โลหะลงบนตัวรองรับคาร์บอนรูพรุนด้วยวิธีการเคลือบฝัง (Impregnation)

#### 3.1 การแปรรูปกากชานอ้อยด้วยกระบวนการออกแกโนโซลว์

การแปรรูปกากชานอ้อยด้วยวิธีการออกแกโนโซลว์ ตัวทำละลายอินทรีย์ที่เลือกใช้ในงานวิจัยนี้คือเอทานอลและอะซิโตน เนื่องจากเป็นสารเคมีที่หาง่าย ราคาถูก รวมทั้งปลอดภัย และที่สำคัญยังมีคุณสมบัติที่ต้องการเหมาะสมกับการทำปฏิกิริยา คือตัวทำละลายอินทรีย์ทั้งสองชนิดนี้ มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant ;  $\epsilon$ ) ที่ต่ำ เมื่อเทียบกับน้ำ ซึ่งค่าคงที่ไดอิเล็กทริกนั้นจะบ่งบอกความเป็นขั้วของสารละลาย โดยน้ำมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก คือ 80.1 และอะซิโตนและเอทานอลมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเป็น 20.7 และ 24.5 ตามลำดับ จึงมีความสามารถในการแยกส่วนที่เป็นลิกนินและเฮมิเซลลูโลสที่มีขั้วต่ำออกจากโครงสร้างได้ดี โดยจะศึกษาอัตราส่วนของตัวทำละลายอินทรีย์กับน้ำ และอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา ซึ่งจะใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 20 นาที นับตั้งแต่อุณหภูมิภายในถึงปฏิกิริยาถึงอุณหภูมิที่ต้องการ และใช้อัตราส่วนชีวมวลต่อตัวละลายเป็น 1/6 ซึ่งอ้างอิงจากการทำการทดลองก่อนหน้า ที่ทดลองโดยใช้น้ำในการทำไฮโดรเทอร์มัลกากชานอ้อย พบว่าที่ อัตราส่วน 1/6 เวลา 20 นาที ให้ผลปริมาณน้ำตาลกลูโคสสูงสุด

##### 3.1.1 อุปกรณ์

- (1) ถังปฏิกรณ์สำหรับกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล (Autoclave)
- (2) ภาชนะแก้วสำหรับใส่ในถังปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัล (Glass)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- (3) ตู้อบ (Oven)
- (4) เครื่องชั่งสาร (Balances)
- (5) กระบอกตวง (Cylinder)
- (6) ปีกเกอร์ (Beaker)

### 3.1.2 วัสดุและสารเคมี

- (1) กากขานอ้อย (Bagasse) จาก PTTGC ขนาดน้อยกว่า 0.85 ไมโครเมตร
- (2) น้ำปลอดประจุ (De-ionized water)
- (3) สารละลายเอทานอล (Ethanol)
- (4) สารละลายอะซิโตน (Acetone)

### 3.1.3 ขั้นตอนการทดลอง

(1) ออกแบบการทดลองโดยกำหนดปัจจัยที่ส่งผลต่อการแปรรูปกากขานอ้อย คือ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ความเข้มข้นของตัวทำละลายอินทรีย์ และชนิดของตัวทำละลาย โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา คือ 140, 160, และ 180 °C สำหรับความเข้มข้นของตัวทำละลายอินทรีย์ที่ใช้คือ 0%, 25%, 50%, 75% และ 100%v ซึ่งกำหนดอัตราส่วนกากขานอ้อยต่อตัวทำละลาย คือ 1:6 ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเมื่ออุณหภูมิภายในถึงปฏิกิริยาดังเงื่อนไขที่กำหนด 20 นาที โดยใช้ตัวทำละลายอินทรีย์เป็นอะซิโตนและเอทานอล

(2) นำกากขานอ้อยที่ผ่านการบดและแยกให้มีความน้อยกว่า 0.85 mm จาก PTTGC มาอบไล่ความชื้นในตู้อบที่อุณหภูมิ 105 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ก่อนทำการทดลอง

(3) ชั่งกากขานอ้อยที่อบแล้วปริมาณ 40 กรัม ใส่ในภาชนะแก้วสำหรับใส่ในถังปฏิกรณ์ จากนั้นตัวทำละลาย โดยผสมน้ำกับตัวทำละลายอินทรีย์ในอัตราส่วนตามเงื่อนไขที่กำหนด เทผสมให้เข้ากับกากขานอ้อยในภาชนะแก้ว จนเป็นเนื้อเดียวกันกับตัวทำละลายแล้วใส่ในถังปฏิกรณ์ จากนั้นนำเข้าเตาอบ ตั้งอุณหภูมิเตาตามเงื่อนไขที่กำหนด แล้ววัดอุณหภูมิภายในถังปฏิกรณ์จนกระทั่งอุณหภูมิภายในสูงถึงที่กำหนด แล้วจึงจับเวลา 20 นาที

(4) จากนั้นนำถังปฏิกรณ์ออกมาทำให้เย็นทันทีด้วยน้ำแข็ง เพื่อหยุดปฏิกิริยา เป็นเวลา 30 นาที หรือจนถังปฏิกรณ์เย็น

(5) นำตัวอย่างไปอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หรือจนแห้ง นำไปวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วย SEM และวิเคราะห์หาค่าองค์ประกอบชีวมวลและปริมาณน้ำตาลโดยนำไปย่อยสลายด้วยกรดตามเทคนิค NREL

## 3.2 การสังเคราะห์ตัวรองรับคาร์บอนรูพรุน

ตัวรองรับจะต้องเป็นสารเฉื่อยสำหรับการกระจายตัวเร่งปฏิกิริยาและมีพื้นที่ผิวสูง จึงต้องทำให้เป็นคาร์บอนโดยเผาในอากาศด้วยกระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation) เพื่อให้เกิดการออกซิไดซ์บนพื้นผิวของกากขานอ้อย ทำให้กากขานอ้อยกลายเป็นคาร์บอนที่มีพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนเพิ่มขึ้น เหมาะสมต่อการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอมโพสิต โดยในงานวิจัยนี้จะศึกษา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เวลาและอุณหภูมิในการเผา โดยวิธีการคำนวณเชิงสถิติ เพื่อให้ได้ค่าที่เหมาะสม (Optimization) ที่สุด ที่ทำให้ตัวรองรับคาร์บอนมีพื้นที่ผิวสูงสุด ก่อนนำไปสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

### 3.2.1 อุปกรณ์

- (1) ถ้วย (Crucible)
- (2) เตาเผา (Muffle furnace)

### 3.2.2 วัสดุและสารเคมี

- (1) กากชานอ้อยที่ผ่านการแปรรูปแล้ว (Pretreated bagasse)

### 3.2.3 วิธีการทดลอง

(1) ออกแบบการทดลองแบบส่วนประสมกลาง (Central Composite Design) ด้วยโปรแกรม Minitab เพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการคาร์บอนไนเซชัน โดยกำหนดปัจจัยสำหรับการทดลอง คือ อุณหภูมิ และเวลา ได้ดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 เงื่อนไขการคาร์บอนไนเซชันกากชานอ้อยให้เป็นคาร์บอนรูพรุน

	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (นาที)
1	400	60
2	450	90
3	400	18
4	400	60
5	400	60
6	350	30
7	330	60
8	400	102
9	400	60
10	400	60
11	450	30
12	471	60
13	350	90

(2) ชั่งกากชานอ้อยที่ผ่านการแปรรูปแล้วปริมาณ 3 กรัม ใส่ในถ้วยสำหรับเผา

(3) ปิดฝาถ้วย โดยจะปิดไม่สนิท พอให้อากาศเข้าได้เล็กน้อย เพื่อให้ออกซิเจนเข้าไปทำปฏิกิริยาออกซิเดชันได้บางส่วน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(4) นำถั่วยเข้าเตาเผา ที่ตามเงื่อนไขที่กำหนด เพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับการคาร์บอนไนเซชันให้ได้คาร์บอนรูพรุนที่มีพื้นที่ผิวสูงสุด

(5) นำคาร์บอนรูพรุนที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์พื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนด้วย BET และวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วย SEM

(6) นำผลที่ได้ไปคำนวณหาเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุด (Optimization) โดยมีพื้นที่ผิวมากที่สุดด้วยวิธี Central composite design

### 3.3 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมลงบนตัวรองรับคาร์บอนรูพรุนด้วยวิธีการเคลือบฝังโลหะ (Impregnation)

ในงานวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะลงบนตัวรองรับคาร์บอนรูพรุนด้วยวิธีการเคลือบฝัง เนื่องจากเป็นวิธีที่ง่าย ใช้เวลาน้อย และไม่ต้องมีอุปกรณ์ที่จำเพาะ โดยจะใช้โลหะที่ความเข้มข้น 40% โดยมวลคาร์บอน จากงานวิจัยของคุณ Jie Fu และคณะ [54] พบว่า ในกระบวนการไฮโดรจีเนชัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์บนตัวรองรับในอัตราส่วน 40% โดยมวล เป็นเงื่อนไขที่มีการกระจายตัวที่ดีรวมทั้งมีขนาดผลึกที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยา ทำให้ได้ %Conversion และ %Selectivity ที่สูง ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน ทางผู้วิจัยจึงได้เลือกอัตราส่วนดังกล่าวมาทำการทดลอง รวมทั้งทำการทดลองโดยใช้โลหะผสม Ni-Cu ในอัตราส่วนความเข้มข้น 25%, 50%, 75% และ 100% โดยมวล ซึ่งจะศึกษาการกระจายตัวของโลหะ รูปแบบการกระจายตัวและรูปแบบของโลหะที่ได้

#### 3.3.1 อุปกรณ์

- (1) บีกเกอร์ (Beaker)
- (2) เครื่องกวนสารให้ความร้อน (Hotplate stirrer)
- (3) แท่งแม่เหล็กกวนสาร (Magnetic bar)
- (4) ปิเปตบิวเรต (Pipette burette)

#### 3.3.2 วัสดุและสารเคมี

- (1) ผงนิกเกิลไนเตรท (Nickel nitrate)
- (2) ผงโคบอลต์ไนเตรท (Cobalt nitrate)
- (3) ผงคอปเปอร์ไนเตรท (Copper nitrate)
- (4) น้ำปลอดประจุ (DI water)
- (5) ผงคาร์บอนรูพรุนที่ได้จากการเผา (Porous carbon)

#### 3.3.3 วิธีการทดลอง

- (1) ชั่งผงคาร์บอนรูพรุนที่ได้จากการเผาปริมาณ 5 กรัม ใส่ในบีกเกอร์
- (2) เตรียมสารละลายเกลือโลหะที่ความเข้มข้น 40% โดยมวลคาร์บอน ซึ่งจะใช้เป็นโลหะผสม Ni-Cu ที่อัตราส่วนความเข้มข้น 25, 50, 75 และ 100% โดยมวล ผสมกับน้ำปลอดประจุ 10 มิลลิลิตร ผสมกันลงในบีกเกอร์ และปั่นกวนด้วยแท่งแม่เหล็กกวนสารบนเครื่องกวนสาร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- (3) เมื่อสารผสมเป็นเนื้อเดียวกันแล้ว เทสารละลายเกลือโลหะลงในปิเปตบิวเรต แล้วค่อยๆ หยดสารละลายลงบนคาร์บอนรูพรุนที่อยู่ในบีกเกอร์ และอยู่บนเครื่องกวนสารให้ความร้อน ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 120 °C พร้อมทั้งคนสารให้เข้ากับสารละลายไปด้วยในขณะหยดสาร
- (4) นำไปอบให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- (5) นำไปเผาที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- (6) วิเคราะห์ด้วยเครื่องรับคาร์บอนที่ผ่านการสังเคราะห์ด้วยแรงปฏิกิริยาโลหะผสมด้วยเครื่อง XRD และวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานด้วย SEM



ภาพที่ 3.1 แสดงวิธีการสังเคราะห์การตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเคลือบฝัง

### 3.4 การตรวจวัดและวิเคราะห์

#### 3.4.1 การวิเคราะห์องค์ประกอบของชีวมวลด้วยวิธีการ NREL

วิธีการ NREL เป็นวิธีการวิเคราะห์องค์ประกอบชีวมวลจากห้องปฏิบัติการพลังงานหมุนเวียนแห่งชาติ ประเทศสหรัฐอเมริกา (National Renewable Energy Laboratory ;USA) โดยจะวิเคราะห์หาปริมาณลิกนิน เซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสที่มีอยู่ในชีวมวล ซึ่งจะใช้กรดในการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส และดูปริมาณน้ำตาลที่ได้ โดยเซลลูโลส โครงสร้างทางเคมีเป็น C6 ก็อ้างอิงปริมาณเซลลูโลสจากน้ำตาลกลูโคส และเฮมิเซลลูโลสมีโครงสร้างทางเคมีเป็น C5 จึงอ้างอิงปริมาณเฮมิเซลลูโลสจากน้ำตาลไซโลส โดยปริมาณน้ำตาลกลูโคสที่ย่อยสลายได้ จะแสดงถึงปริมาณรูพรุนและพื้นที่ผิวที่กรดสามารถเข้าไปทำปฏิกิริยาได้ ซึ่งถ้าสามารถทำปฏิกิริยาย่อยสลายได้เป็นน้ำตาลได้มากก็แสดงถึงความเป็นรูพรุนและพื้นที่ผิวที่มาก จึงใช้วิธีนี้ในการทดสอบความเป็นรูพรุนและพื้นที่ผิวของกากขานอ้อยที่ผ่านการแปรรูปด้วยวิธีการออกแกโนโซลว์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.4.1.1 อุปกรณ์

- (1) หลอดทดลองฝาเกลียว (Test tube screw cap)
- (2) ถ้วย (Crucible)
- (3) เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง (Analytical balance)
- (4) เครื่องทำความสะอาดด้วยแรงสั่น (Sonicator)
- (5) หม้อนึ่งฆ่าเชื้อ (Autoclave)
- (6) ไชริงค์พลาสติก (Syringe)
- (7) ตัวกรองสารละลาย (Syringe filter)
- (8) เตาเผา (Muffle furnace)
- (9) ตู้อบ (Oven)
- (10) เครื่อง UV-visible spectroscopy
- (11) เครื่อง HPLC

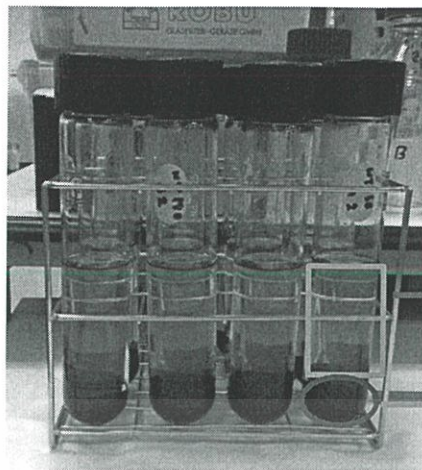
### 3.4.1.2 วัสดุและสารเคมี

- (1) กากขานอ้อยที่ผ่านการแปรรูป
- (2) กรดซัลฟิวริก ( $H_2SO_4$ )
- (3) โซเดียมคาร์บอเนต ( $NaCO_3$ )
- (4) น้ำปลอดประจุ (DI water)

### 3.4.1.3 วิธีการทดลอง

- (1) ชั่งกากขานอ้อยที่ผ่านการปรับปรุงโครงสร้างแล้วมาปริมาณ 0.3000 กรัม (จัดบันทึกน้ำหนักไว้ โดยไม่ให้เกิน 0.3020) ใส่ลงในหลอดทดลอง และใส่ในถ้วย (crucible)
- (2) นำถ้วยที่ใส่กากขานอ้อยที่ชั่งแล้วไปเผาที่อุณหภูมิ 575°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แล้วชั่งน้ำหนักหลังจากเผาเสร็จ เพื่อนำไปคำนวณหาปริมาณที่ไม่ผ่านการไฮโดรไลซิสด้วยกรด
- (3) ใส่กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 72% ปริมาตร 3 ml ลงในกากขานอ้อยที่อยู่ในหลอดทดลอง แล้วใช้ vortex เขย่าให้กรดกับกากขานอ้อยผสมกัน
- (4) นำไป sonication ที่อุณหภูมิ 30°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
- (5) เติมน้ำ DI ปริมาตร 84 ml ลงในหลอดทดลอง แล้วนำหลอดทดลองใส่ในถุงพลาสติกมัดปากถุงให้แน่น แล้วเจาะรูด้านบน
- (6) นำไปนึ่งในหม้อนึ่ง autoclave ที่อุณหภูมิ 121°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- (7) นำออกมาและทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง เก็บส่วนที่เป็นของเหลว ฉีดผ่าน syringe filter ขนาด 0.45  $\mu m$  เก็บไว้ในขวดสีชาขนาด 12 ml เพื่อนำไปวิเคราะห์ปริมาณที่ละลายในกรดด้วยเครื่อง UV-Visible spectroscopy และนำส่วนของเหลวประมาณ 3 ml ไปปรับ pH ให้เป็นกลางด้วยแคลเซียมคาร์บอเนต แล้วนำไปปั่นเหวี่ยง จากนั้นเก็บสารละลายใส่ขวด 3 ml โดยฉีดลงขวดผ่าน syringe filter ขนาด 0.22  $\mu m$  เพื่อนำไปวิเคราะห์เซลล์ูโลสและเฮมิเซลล์ูโลสด้วยเครื่อง HPLC

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

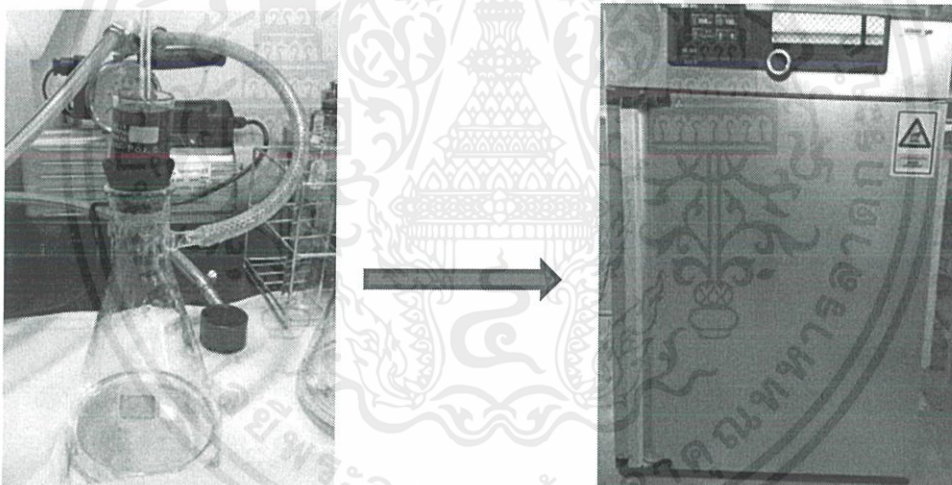


วิเคราะห์ด้วย UV  
visible spectroscopy  
และ HPLC

ปรับ pH ให้เป็นกลาง  
และนำไปเผา

ภาพที่ 3.2 กากขานอ้อยที่ผ่านการไฮโดรไลซิสหลังจาก Autoclave

(8) สำหรับส่วนที่เป็นของแข็งที่เหลืออยู่ นำไปกรองปรับ pH ให้เท่ากับ DI ผ่าน filter crucible เสร็จแล้วนำไปอบให้แห้งในเตาอบที่อุณหภูมิ 105°C



ภาพที่ 3.3 การปรับ pH ผ่าน filter crucible แล้วนำไปอบให้แห้งในเตาอบ

(9) จากนั้นชั่งน้ำหนัก filter crucible ก่อนแล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 575°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ชั่งน้ำหนักหลังเผา เพื่อที่จะได้คำนวณหาน้ำหนักของลิกนินที่ไม่ละลายในกรด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 3.4 การซัง filter crucible หลังผ่านการเผา ด้วยเครื่องซัง 4 ตำแหน่ง

(10) หลังจากได้ข้อมูลมาแล้ว สามารถนำมาคำนวณหาปริมาณลิกนิน เซลลูโลส และเฮมิเซลลูโลสในกากขานอ้อยที่ผ่านการปรับปรุงโครงสร้างในแต่ละเงื่อนไขได้ เพื่อให้ทราบถึงเงื่อนไขที่ทำให้ได้น้ำตาลมากที่สุด โดยพื้นที่ผิวจะส่งผลต่อปริมาณน้ำตาลที่ได้

### 3.4.2 การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

การศึกษาสัณฐานวิทยา (Morphology) ของตัวอย่างและการกระจายตัวของโลหะด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยตัวอย่างจะทำการเคลือบด้วยทองด้วยวิธีสปัตเตอร์ริงก่อนที่จะทำการวัด เพื่อให้พื้นผิวของตัวอย่างมีการนำไฟฟ้าเมื่อทำการวัดจะทำให้พื้นผิวมีความคมชัดในการตรวจวัด และวัดชนิดของธาตุด้วย EDX กำหนดเงื่อนไขดังตารางที่ 3.2

#### ตารางที่ 2.2 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วย SEM

Scanning electron microscope	: Hitachi, s3400N
Magnification	: 100X, 1000X, 2000x และ 3000X

### 3.4.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เรย์ (X-ray Diffraction, XRD)

การศึกษาองค์ประกอบธาตุและสารประกอบที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอนรูพรุนจากกากขานอ้อย พร้อมทั้งศึกษาความเป็นผลึกของวัสดุ (Crystalline) กำหนดเงื่อนไขดังตารางที่ 3.3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### ตารางที่ 3.3 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วย SEM

X-ray Diffractometer	: Bruker model AXS, d8 Advance
2 $\theta$	: 5 – 85 degree
Power	: 40 kV, 40 mA
Increment (Step size)	: 0.02 degree
Scanspeed (Step time)	: 0.5 s

#### 3.4.4 การวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์การดูดซับเชิงกายภาพ (Physical adsorption Analyzer)

การศึกษาพื้นที่ผิว (Surface area) และความเป็นรูพรุน (Porosity) ของตัวรองรับคาร์บอนรูพรุน ด้วยการวัดการดูดซับ-คายซับแก๊สไนโตรเจนของตัวอย่าง โดยชั่งตัวอย่างใส่ในเซลล์แก้วที่มีลักษณะเป็นกระเปาะประมาณ 0.1000 กรัม นำมาวิเคราะห์ในเครื่องวิเคราะห์การดูดซับเชิงกายภาพ แล้วทำการไล่ความชื้น (Degas) เพื่อกำจัดโมเลกุลของน้ำออกจากตัวอย่างที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ก่อนทำการวิเคราะห์ โดยใช้เทคนิค Brunauer–Emmett–Teller (BET) ดังตารางที่ 3.4

### ตารางที่ 3.4 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วย BET

เครื่อง Brunauer–Emmett–Teller	: Quantachrome NOVA 2000e
Sample weight	: 0.1000 g
Degas status	: 150°C , 3 hr
Analysis Point	: Adsorption 40 point, Desorption 34 point และ BET 11 point
Carrier gas	: N <sub>2</sub>

#### 3.4.5 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานซฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)

การศึกษาหมู่ฟังก์ชัน (Functional group) บนพื้นผิวของตัวอย่าง โดยจะใช้หัวเพชรและโหมด ATR ในการวิเคราะห์ สแกนในช่วงระหว่างเลขคลื่นที่ 400 cm<sup>-1</sup> ถึง 4000 cm<sup>-1</sup>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### ตารางที่ 3.5 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วย FTIR

---

FTIR Spectrometer	: Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR Spectrometer
Measurement mode	: ATR
Wavenumber range	: 400–4000 $\text{cm}^{-1}$

---



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและอภิปรายผล

#### 4.1 การศึกษาการแปรรูปกากขานอ้อยด้วยกระบวนการอแกโนโซลว์

จากการแปรรูปกากขานอ้อยด้วยกระบวนการอแกโนโซลว์ ที่อุณหภูมิ 140, 160 และ 180 °C โดยใช้อะซิโตนและเอทานอลเป็นตัวทำละลายอินทรีย์ที่ความเข้มข้น 0%, 25%, 50%, 75% และ 100%v โดยจะศึกษาผลของอุณหภูมิที่ส่งผลต่อการแตกโครงสร้างกากขานอ้อย และศึกษาอิทธิพลของตัวทำละลายอินทรีย์ที่ส่งผลต่อการทำลายโครงสร้างของกากขานอ้อยและกำจัดลิกนินและเฮมิเซลลูโลสของจากโครงสร้าง ตัวทำละลายอินทรีย์ที่เลือกใช้ คือ อะซิโตนและเอทานอล เนื่องจากสารทั้งสองชนิดนี้มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ต่ำ(Dielectric constant;  $\epsilon$ ) เมื่อเทียบกับน้ำ ซึ่งค่าคงที่ไดอิเล็กทริกนั้นจะบ่งบอกความเป็นขั้วของสารละลาย โดยน้ำมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก คือ 80.1 และอะซิโตนและเอทานอลมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเป็น 20.7 และ 24.5 ตามลำดับ จึงมีความสามารถในการแยกส่วนที่เป็นลิกนินและเฮมิเซลลูโลสที่มีขั้วต่ำออกจากโครงสร้างได้ดี ซึ่งได้ผลน้ำหนักของแข็งที่ได้หลังจากการทำปฏิกิริยา (Solid yield) ดังตาราง

ตารางที่ 4.1 แสดงน้ำหนักที่เหลือหลังจากทำปฏิกิริยาที่ใช้อะซิโตนในแต่ละความเข้มข้น

Solvent type	Temperature (°C)	Solvent (%v)	Solid yield (%w)
Acetone	140	0	87.01
		25	94.94
		50	95.35
		75	93.60
		100	98.58
	160	0	79.12
		25	80.39
		50	83.43
		75	93.14
		100	99.23
	180	0	67.34
		25	66.81
		50	74.46
		75	82.73
		100	96.13

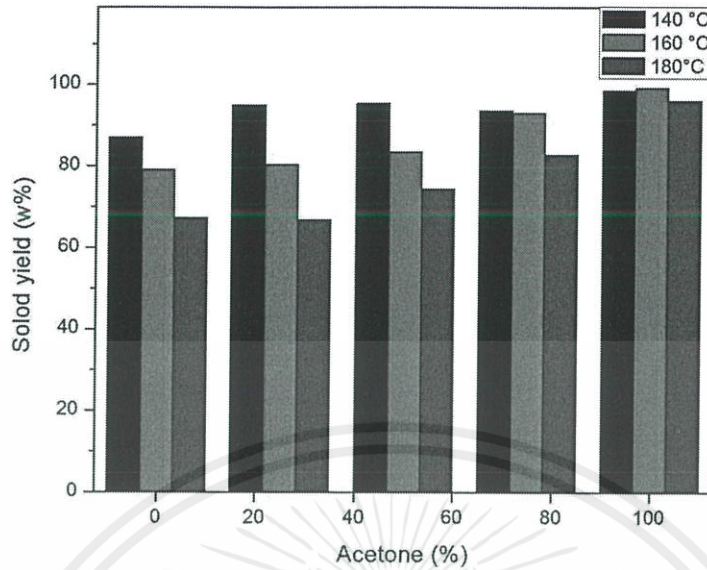
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.2 แสดงน้ำหนักที่เหลือหลังจากทำปฏิกิริยาที่ใช้เอทานอลในแต่ละความเข้มข้น

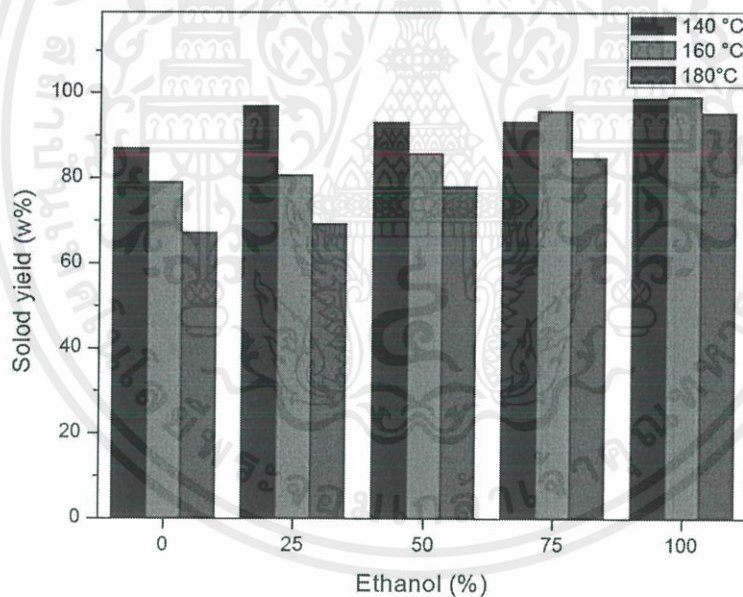
Solvent type	Temperature (°C)	Solvent (%v)	Solid yield (%w)
Erhanol	140	0	87.01
		25	97.04
		50	93.23
		75	93.30
		100	98.84
	160	0	79.12
		25	80.75
		50	85.76
		75	95.83
		100	99.28
	180	0	67.34
		25	69.30
		50	78.07
		75	84.83
		100	95.46

จากตารางที่ 4.1 และ 4.2 พบว่าการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 140 °C ค่าน้ำหนักที่วัดได้หลังจากการทำปฏิกิริยามีการเปลี่ยนแปลงน้อยมากเมื่อเทียบกับอุณหภูมิที่สูงกว่า ซึ่งเป็นไปในแนวโน้มเดียวกันของทั้งตัวทำละลายอินทรีย์ชนิดอะซิโตนและเอทานอล โดยเมื่อทำการเปรียบเทียบผลน้ำหนักหลังการทำปฏิกิริยาจะได้ผลดังภาพที่ 4.1 และ 4.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.1 กราฟเปรียบเทียบผลน้ำหนักรักษาหลังการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิและความเข้มข้นตัวอะซิโตนแตกต่างกัน



ภาพที่ 4.2 กราฟเปรียบเทียบผลน้ำหนักรักษาหลังการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิและความเข้มข้นเอทานอลแตกต่างกัน

จากกราฟพบว่าที่อุณหภูมิ 180 °C มีค่าน้ำหนักหลังการทำปฏิกิริยาน้อยที่สุดเมื่อเทียบกับอุณหภูมิ 140 และ 160 °C ในทุกเงื่อนไขความเข้มข้นตัวทำละลาย เนื่องจากที่อุณหภูมิ 180 °C เป็นอุณหภูมิที่ทำให้น้ำและตัวทำละลายอินทรีย์มีอุณหภูมิสูงขึ้น และมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกต่ำลงมากพอที่จะทำให้มีความสามารถในการทำลายโครงสร้างของกากขานอ้อย ทำให้แตกตัวและมีความไม่เป็นระเบียบ พร้อมทั้งตัวทำละลายอินทรีย์สามารถเข้าไปในโครงสร้างทำการแยกกลีซินและเฮมิเซลลูโลสที่มีความเป็นขั้วต่ำเช่นกันออกจากโครงสร้าง จึงทำให้มีมวลลดลง ซึ่งจากทั้งอะซิโตนและเอทานอลให้ผลไปในทางเดียวกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อนำไปวิเคราะห์องค์ประกอบชีวมวลและปริมาณน้ำตาลที่ย่อยสลายได้ด้วยกรดจากเทคนิค NREL ได้ผลดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 แสดงปริมาณลิกนินและเฮมิเซลลูโลสที่กำจัดออกจากโครงสร้างด้วยอะซิโตน

Solvent type	Temperature (°C)	Solvent (%v)	Lignin removal (%w)	Hemi-cellulose removal (%w)
Acetone	140	0	13.62	31.60
		25	11.63	15.50
		50	5.88	18.26
		75	6.98	17.89
		100	0.42	11.82
	160	0	13.41	62.26
		25	24.12	63.92
		50	15.02	46.18
		75	4.58	34.36
		100	4.17	14.65
	180	0	18.53	95.74
		25	23.31	96.93
		50	15.98	96.23
		75	21.85	28.25
		100	13.10	22.00

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

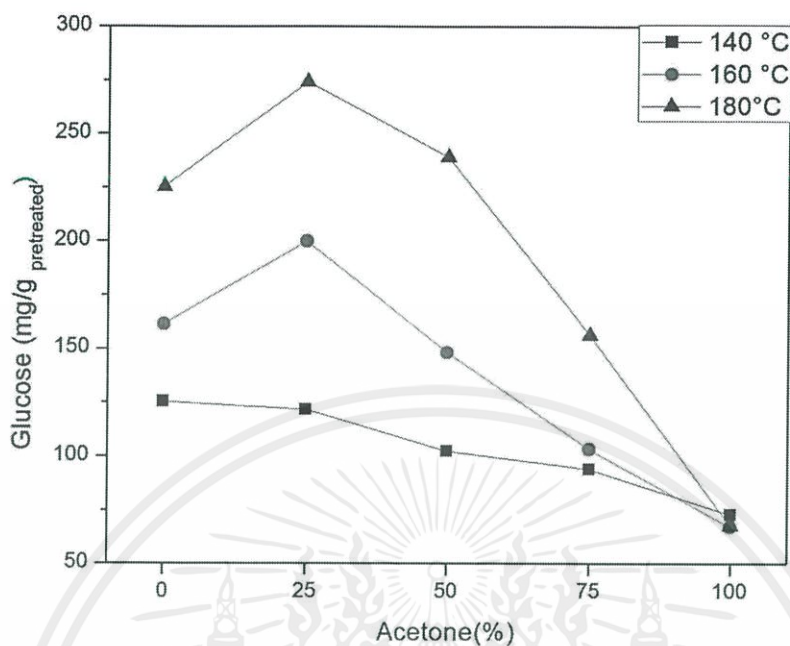
ตารางที่ 4.4 แสดงปริมาณลิกนินและเฮมิเซลลูโลสที่กำจัดออกจากโครงสร้างด้วยเอทานอล

Solvent type	Temperature (°C)	Solvent (%v)	Lignin removal (%w)	Hemi-Cellulose removal (w%)
Ethanol	140	0	13.62	31.60
		25	13.87	19.23
		50	12.32	37.93
		75	11.21	20.52
		100	2.33	13.58
	160	0	13.41	62.26
		25	12.62	65.50
		50	11.37	58.14
		75	5.30	18.69
		100	0.98	9.85
	180	0	18.53	95.74
		25	16.63	96.65
		50	12.82	81.39
		75	13.06	33.53
		100	9.09	19.58

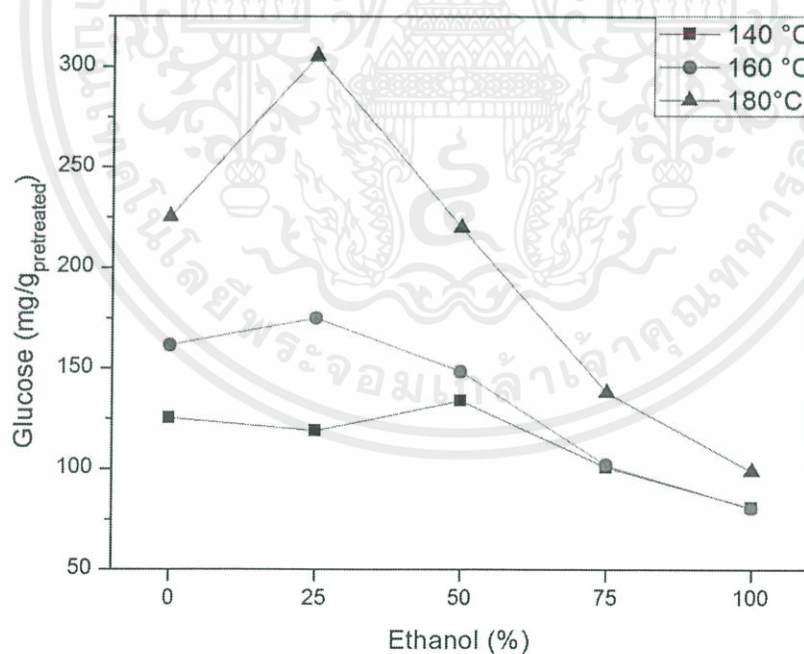
จากตารางพบว่าที่อุณหภูมิ 180 °C สามารถกำจัดลิกนินและเฮมิเซลลูโลสออกได้มากที่สุดซึ่งผลสอดคล้องกับน้ำหนักที่เหลือหลังจากการทำปฏิกิริยา และที่ตัวทำละลายความเข้มข้น 25%v พบว่าเป็นเงื่อนไขที่สามารถกำจัดลิกนินและเฮมิเซลลูโลสได้ดีที่สุดเมื่อเทียบกับความเข้มข้นอื่นๆ ของทั้งอะซิโตนและเอทานอล เนื่องจากที่ความเข้มข้นนี้เป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมสำหรับน้ำในการเข้าไปทำปฏิกิริยาแตกโครงสร้างกากขานอ้อยและตัวทำละลายอินทรีย์ทำหน้าที่แยกลิกนินและเฮมิเซลลูโลสออกจากโครงสร้างได้พอดี ซึ่งเมื่อนำกากขานอ้อยที่ผ่านการแปรรูปในเงื่อนไขต่างๆ ไปทำการย่อย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สลายด้วยกรดเพื่อให้ได้ผลผลิตน้ำตาล โดยน้ำตาลที่ได้จะแสดงถึงความเป็นรูปพรุนและพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาของกากชานอ้อย ได้ผลดังภาพที่ 4.3 และ 4.4



ภาพที่ 4.3 กราฟแสดงปริมาณน้ำตาลที่ได้จากการย่อยสลายด้วยกรดจากเงื่อนไขต่างๆ

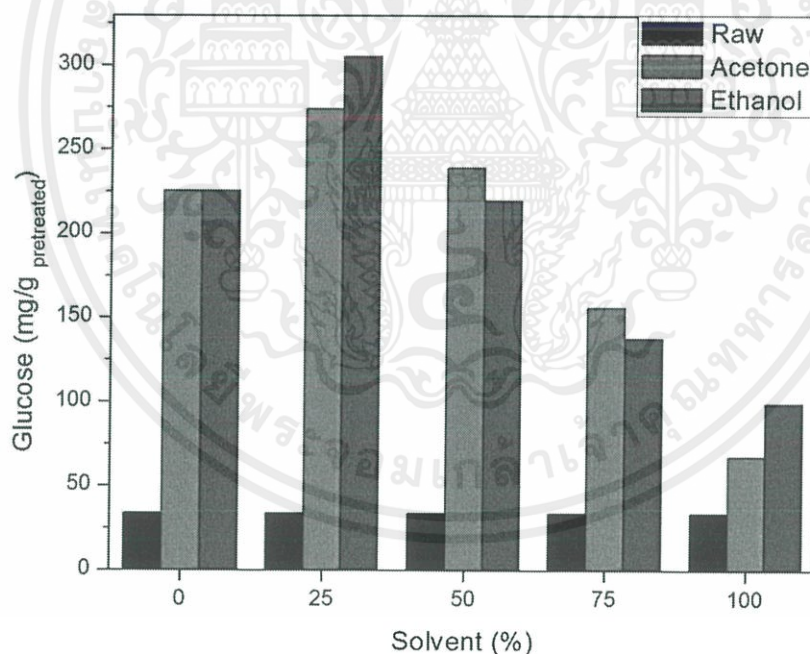


ภาพที่ 4.4 กราฟแสดงปริมาณน้ำตาลที่ได้จากการย่อยสลายด้วยกรดจากเงื่อนไขต่างๆ

จากรูปที่ 4.3 และ 4.4 พบว่าปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อการปรับปรุงโครงสร้างให้เหมาะสมกับการย่อยสลายด้วยกรด คือ อุณหภูมิ และความเข้มข้นของทำละลายอินทรีย์ ซึ่งปริมาณของน้ำตาลกลูโคสจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงขึ้นทำให้พันธะเอกสาร์นี้เป็นเอกสาร์ที่สวงนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไฮโดรเจนของน้ำอ่อน และทำให้เกิดประจุและประพตตัวคล้ายกรดทำปฏิกิริยากับกากขานอ้อยทำให้โครงสร้างบวมและแตกตัว เกิดความไม่เป็นระเบียบและลดความเป็นผลึกเซลลูโลส เพิ่มพื้นที่ผิวรวมถึงเพิ่มรูพรุน ทำให้กรดเข้าไปย่อยสลายเซลลูโลสได้ดียิ่งขึ้น ซึ่งเซลลูโลสมีโครงสร้างทางเคมีเป็น  $C_6$  เมื่อถูกย่อยจะกลายเป็นน้ำตาลกลูโคส โดยน้ำตาลกลูโคสที่ได้จากการย่อยจะสามารถมากบอกรพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนของโครงสร้างได้ ถ้าโครงสร้างมีพื้นที่ผิวสูง กรดก็สามารถเข้าไปทำปฏิกิริยาได้มากขึ้นจึงทำให้ได้ผลน้ำตาลที่สูง ดังนั้น ผลน้ำตาลกลูโคสที่ได้จะสัมพันธ์กับพื้นที่ผิวของกากขานอ้อย

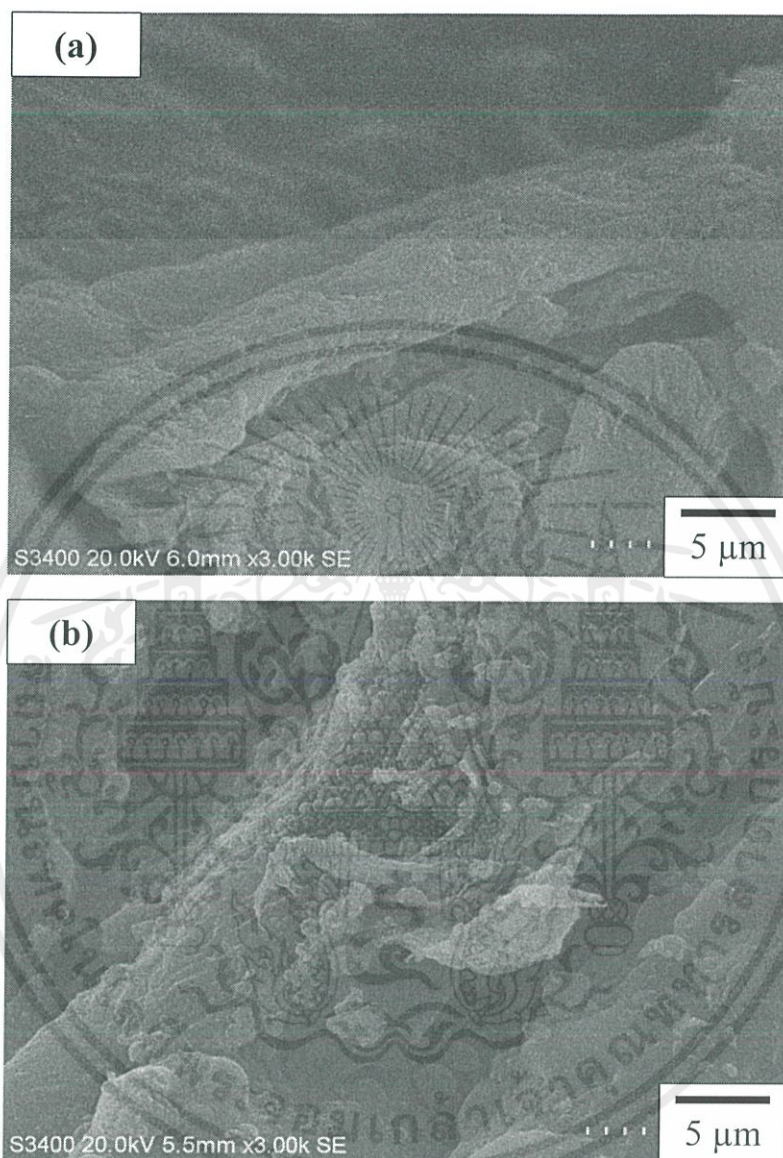
จากการทดลองสรุปได้ว่า การทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  ให้ผลผลิตน้ำตาลมากที่สุด เนื่องจากตัวทำละลายอินทรีย์ที่ใช้ มีความเป็นขั้วต่ำทำหน้าที่ชะล้างลิกนินและเฮมิเซลลูโลสที่เป็นตัวขัดขวางการทำงานของกรด โดยความเข้มข้นของตัวทำละลายอินทรีย์ที่เหมาะสมที่ทำให้ได้ผลผลิตน้ำตาลมากที่สุด คือ  $25\%v$  ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่น้ำพอดีกับกากขานอ้อย ในการทำหน้าที่ทำลายโครงสร้าง และตัวทำละลายอินทรีย์พอดีกับกากขานอ้อยในการทำหน้าที่ชะล้างลิกนินและเฮมิเซลลูโลสออกจากโครงสร้าง ซึ่งเงื่อนไขอื่นอาจเกิดจากปริมาณน้ำที่ใช้ทำปฏิกิริยามีปริมาณน้อยจึงทำหน้าที่แตกโครงสร้างได้ไม่สมบูรณ์ ตัวทำละลายอินทรีย์จึงแยกลิกนินและเฮมิเซลลูโลสออกจากโครงสร้างได้น้อย ส่งผลให้ได้ปริมาณน้ำตาลที่ได้จากการย่อยสลายด้วยกรดน้อยกว่าเงื่อนไขข้างต้น



ภาพที่ 4.5 เปรียบเทียบผลน้ำตาลกลูโคสที่ได้จากการแปรรูป

จากผลการเปรียบเทียบปริมาณน้ำตาลที่ได้จากกากขานอ้อยที่ผ่านการแปรรูปด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ชนิดอะซิโตนและเอทานอลที่ความเข้มข้น  $25\%v$  โดยใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  พบว่าตัวทำละลายอินทรีย์ชนิดเอทานอล ได้ปริมาณน้ำตาลน้ำตาลสูงกว่าเมื่อเทียบกับตัวทำละลายอะซิโตน เนื่องจากจุดเดือดของเอทานอลสูงกว่าอะซิโตน โดยเอทานอลมีจุดเดือด  $78.5\text{ }^{\circ}\text{C}$  และอะซิโตนมีจุดเดือดอยู่ที่  $57\text{ }^{\circ}\text{C}$  ซึ่งเมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงถึง  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  อะซิโตนจึงระเหยได้เร็วกว่า จึงทำให้เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

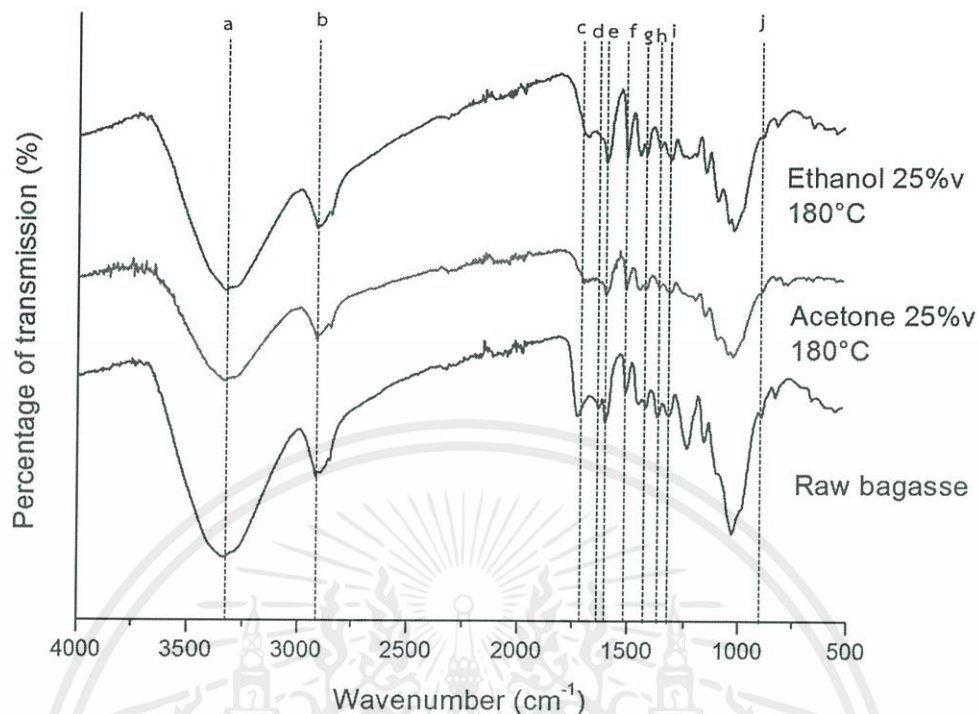
ประสิทธิภาพการแยกกลินน้อยกว่า จึงทำให้กรดเข้าไปย่อยสลายได้น้อยกว่า ปริมาณน้ำตาลกลูโคสที่ได้จากเซลลูโลสจึงน้อยกว่าเล็กน้อย



ภาพที่ 4.6 ภาพ SEM (กำลังขยาย 3000x) ของ (a) กากชานอ้อย และ (b) กากชานอ้อยที่ผ่านการแปรรูป

จากการวิเคราะห์รูปร่างของกากชานอ้อยด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด(SEM) โดยรูป (a) เป็นกากชานอ้อยก่อนการแปรรูป และ (b) เป็นกากชานอ้อยที่ผ่านการแปรรูปด้วยวิธีการออกแกโนโซลว์ที่อุณหภูมิ 180 °C ด้วยตัวทำละลายเอทานอลเข้มข้น 25%v พบว่า กากชานอ้อยที่ผ่านการแปรรูปแล้วจะพบอนุภาคทรงกลมเล็กๆกระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของเส้นใย และโครงสร้างมีความไม่เป็นระเบียบเพิ่มขึ้น เนื่องจากอิทธิพลของน้ำและตัวทำละลายที่ทำให้โครงสร้างกากชาน อ้อยถูกทำลาย ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.7 กราฟแสดงสเปกตรัม FT-IR ของกากขานอ้อย โดยที่ (a)  $3330\text{ cm}^{-1}$ , (b)  $2905\text{ cm}^{-1}$ , (c)  $1732\text{ cm}^{-1}$ , (d)  $1634\text{ cm}^{-1}$ , (e)  $1600\text{ cm}^{-1}$ , (f)  $1515\text{ cm}^{-1}$ , (g)  $1425\text{ cm}^{-1}$  (h)  $1375\text{ cm}^{-1}$ , (i)  $1328\text{ cm}^{-1}$  และ (j)  $897\text{ cm}^{-1}$

วิเคราะห์ด้วย FT-IR เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีของกากขานอ้อยหลังจากการแปรรูปด้วยวิธีการออกแกโนโซลว์ สเปกตรัมของกากขานอ้อยก่อนแปรรูป และที่แปรรูปด้วยเอทานอลความเข้มข้น 25%v ที่อุณหภูมิ  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  พบว่าที่แถบพลังงาน  $3330\text{ cm}^{-1}$  และ  $2905\text{ cm}^{-1}$  แสดงให้เห็นถึงหมู่ไฮดรอกซิล (หมู่ OH) และพันธะการสั่นแบบ stretching C-H ซึ่งพบทั้งในกากขานอ้อยที่ผ่านการแปรรูปและที่ยังไม่ผ่านการแปรรูป ซึ่งแถบพลังงานเหล่านี้แสดงถึงส่วนประกอบเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินในกากขานอ้อย ซึ่งเป็นการยืนยันว่ากากขานอ้อยเป็นสารชีวมวลแบบลิกโนเซลลูโลส ในการเปรียบเทียบปริมาณเฮมิเซลลูโลสและลิกนิน กากขานอ้อยที่ผ่านการแปรรูปจะส่งผลต่อเซลลูโลสมากกว่า สังเกตที่แถบพลังงาน  $1425\text{ cm}^{-1}$  แสดงถึงพันธะ  $\text{CH}_2$  ในโครงสร้างผลึกเซลลูโลส ซึ่งลดลงหลังจากผ่านการแปรรูป (เป็นอสัณฐานมากขึ้น) เซลลูโลสแบบอสัณฐานมีการดูดซับที่แถบพลังงาน  $897\text{ cm}^{-1}$  และมีความเข้มมากขึ้นหลังจากผ่านกระบวนการแปรรูป เซลลูโลสอสัณฐานนั้นพบว่ามีความเป็นรูพรุนมากกว่าแบบปกติ ซึ่งหลังจากแปรรูป ทำให้ได้ความเป็นอสัณฐานมากขึ้นเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวและรูพรุน โครงสร้างของลิกนิน แสดงให้เห็นในพีค  $1600\text{ cm}^{-1}$  และ  $1515\text{ cm}^{-1}$  และเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยหลังจากผ่านกระบวนการออกแกโนโซลว์ ความเข้มของพีคที่แถบ  $1515\text{ cm}^{-1}$  กับพีคบริเวณ  $1600\text{ cm}^{-1}$  หายไปในกากขานอ้อยที่ผ่านการแปรรูปแล้ว ซึ่งเป็นการแสดงให้เห็นว่าการกำจัดลิกนินออกจากโครงสร้างระหว่างกระบวนการออกแกโนโซลว์ พีค ลิกนินอื่นๆ ปรากฏเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ที่บริเวณ  $1634\text{ cm}^{-1}$ ,  $1375\text{ cm}^{-1}$  และ  $1328\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งบอกถึง OH bending ของการดูดซับน้ำ CH deformation และ syringyl unit ในลิกนิน ที่หลงเหลืออยู่ในกากชานอ้อยที่ผ่านการแปรรูป แสดงให้เห็นว่ายังมีลิกนินอยู่จำนวนมากหลังจากการแปรรูป เฮมิเซลลูโลสส่วนใหญ่ปรากฏที่พิคบริเวณ  $1732\text{ cm}^{-1}$  Zhao et al.[ ] บอกว่าแถบพลังงานนี้อธิบายการ Stretching ของ หมู่ C=O ใน acetyl ของเฮมิเซลลูโลส ซึ่งการวิเคราะห์ด้วย FT-IR นั้น เป็นการยืนยันว่ามีเซลลูโลสที่เป็นอสัญฐานเพิ่มมากขึ้นรวมทั้งโครงสร้างของลิกนินเปลี่ยนแปลงไปหลังจากผ่านการแปรรูปด้วยวิธีการออกแกโนโซลว์

จากการแปรรูปกากชานอ้อยด้วยวิธีการออกแกโนโซลว์ สรุปได้ว่า การแปรสภาพที่อุณหภูมิ  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  ความเข้มข้นตัวทำละลายอินทรีย์ 25%v ของทั้งอะซิโตนและเอทานอล ทำให้ได้พื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนมากที่สุดโดยพิจารณาจากผลน้ำตาคลูโคสที่ได้ โดยตัวทำละลายเอทานอลจะให้ผลน้ำตาคลูโคสมากกว่าเล็กน้อย จึงใช้เอทานอลความเข้มข้น 25%v มาทำการแปรรูปกากชานอ้อยที่อุณหภูมิ  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  และนำไปสังเคราะห์คาร์บอนรูพรุนด้วยวิธีการคาร์บอนไนเซชัน เพื่อเป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ

#### 4.2 ผลของการสังเคราะห์ตัวรองรับคาร์บอนรูพรุน

ในส่วนของการสังเคราะห์ตัวรองรับคาร์บอนรูพรุนจากกากชานอ้อยนั้น จะออกแบบการทดลองด้วยวิธีทางสถิติที่เรียกว่า “พื้นที่ผิวตอบสนอง (response surface design)” เพื่อหาค่าสภาวะที่ดีที่สุดในการทำการทดลอง ซึ่งวิธีพื้นที่ผิวตอบสนองที่ใช้ในงานวิจัย คือ การออกแบบการทดลองแบบส่วนผสมกลาง (Central Composite Design; CCD) และใช้โปรแกรม Minitab 17 (Minitab Inc., State College, PA, USA) ในการช่วยออกแบบและวิเคราะห์การทดลองจากวิธีการทางสถิติ โดยปัจจัยที่ใช้หาสภาวะที่เหมาะสมที่สุด ประกอบด้วย อุณหภูมิ และเวลาในกระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (partial oxidation) ซึ่งตัวแปรตอบสนองที่ใช้ในการตัดสินใจปัจจัยที่ดีที่สุดคือ พื้นที่ผิวดของตัวรองรับคาร์บอนที่ได้หลังจากผ่านการบวนการ partial oxidation

การออกแบบการทดลองด้วยพื้นที่ผิวตอบสนองแบบการทดลองส่วนผสมกลาง จะใช้การกระจายของข้อมูลออกจากศูนย์กลาง เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรที่จะศึกษากับค่าตอบสนองที่สนใจ เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิต โดยใช้วิธีการวิเคราะห์แบบถดถอยพหุ (Multiple regression Analysis) ดังแสดงในสมการที่ 2.5 ซึ่งหากตัวแปรใดที่ทำการวิเคราะห์มีความน่าจะเป็นที่คำนวณได้จากเงื่อนไขเริ่มต้นของสมมติฐานแห่งความไม่แตกต่าง (P-value) น้อยกว่า 0.05 แสดงว่าตัวแปรนั้นส่งผลต่อตัวแปรตอบสนองอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ

โดยทั่วไปในการออกแบบการทดลองจะมีการทำการทดลองซ้ำหลายครั้ง ที่ค่ากลาง เพื่อให้ความคลาดเคลื่อนของผลการทดลองในการประมวลผลทางสถิติน้อยที่สุด ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวรองรับคาร์บอนรูพรุนด้วยกระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (partial oxidation) โดยจะทำการกำหนดระดับของปัจจัยที่ใช้ในการศึกษาด้วยการออกแบบการทดลองแบบส่วนผสมกลาง (central composite design) ซึ่งปัจจัยเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กำหนดอุณหภูมิระหว่าง 350 ถึง 450 °C ที่เวลาระหว่าง 30 ถึง 90 นาที ได้เงื่อนไขในการทดลอง ดังแสดงในตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 แสดงการทดลองทั้งหมดที่ได้จากการออกแบบการทดลองแบบส่วนผสมกลาง

ลำดับมาตรฐาน	ลำดับการทดลอง	ชนิดของระดับ	บล็อก	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (นาที.)
10	1	0	1	400	60
4	2	1	1	450	90
7	3	-1	1	400	18
9	4	0	1	400	60
12	5	0	1	400	60
1	6	1	1	350	30
5	7	-1	1	329	60
8	8	-1	1	400	102
11	9	0	1	400	60
13	10	0	1	400	60
2	11	1	1	450	30
6	12	-1	1	471	60
3	13	1	1	350	90

ทำการทดลอง โดยใช้กากชานอ้อยที่ผ่านการแปรรูปด้วยวิธีการออกแกโนโซลว์ ในเงื่อนไขเอทานอลความเข้มข้น 25%v ที่อุณหภูมิ 180°C จากการทดลองที่ผ่านมา นำมาผ่านกระบวนการ partial oxidation ตามเงื่อนไขดังตารางที่ 4.5 จากนั้นนำไปวิเคราะห์พื้นที่ผิวตัวรองรับคาร์บอนรูพรุน ด้วยเครื่องวิเคราะห์การดูดซับเชิงกายภาพ ( Physical adsorption Analyzer) ซึ่งค่าตัวแปรตอบสนองที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วยวิธีทางสถิติคือ ค่าพื้นที่ผิวของตัวรองรับคาร์บอนก่อนดำเนินการ partial oxidation ดังแสดงในสมการที่ 4.1

$$\text{พื้นที่ผิว} \left( \frac{m^2}{g(PT)} \right) = \frac{\text{น้ำหนักหลังออกซิเดชันแบบบางส่วน} (g(AC))}{\text{น้ำหนักก่อนออกซิเดชันแบบบางส่วน} (g(PT))} \times \text{พื้นที่ผิว} \left( \frac{m^2}{g(AC)} \right) \quad (4.1)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.6 แสดงพื้นที่ผิวของตัวรองรับคาร์บอนรูพรุนต่อน้ำหนักตั้งต้นก่อนกระบวนการออกซิเดชันแบบบางส่วน

ลำดับ การ ทดลอง	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (นาที.)	น้ำหนัก (กรัม)		% ผลได้ โดย น้ำหนัก	พื้นที่ผิว (m <sup>2</sup> /g(AC))	พื้นที่ผิว (m <sup>2</sup> /g(PT))
			สารตั้งต้น	สาร ผลิตภัณฑ์			
1	400	60	3.00	1.05	0.35	175	61.2
2	450	90	3.00	0.49	0.16	139	22.7
3	400	18	3.00	1.32	0.44	14	6.1
4	400	60	3.00	1.1	0.37	157	57.4
5	400	60	3.00	0	0	0	0.0
6	350	30	3.00	1.5	0.50	21.7	10.8
7	329	60	3.00	1.51	0.50	22.7	11.4
8	400	102	3.00	0.72	0.24	106	25.4
9	400	60	3.00	0	0	0	0.0
10	400	60	3.00	0	0	0	0.0
11	450	30	3.00	0.67	0.22	153	34.3
12	471	60	3.00	0.7	0.23	78.4	18.3
13	350	90	3.00	0.64	0.21	146	31.1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	5	2956.12	591.22	10.25	0.021
Linear	2	238.30	119.15	2.07	0.242
Temp (C)	1	76.95	76.95	1.33	0.312
Time (mins)	1	161.35	161.35	2.80	0.170
Square	2	2465.77	1232.89	21.38	0.007
Temp (C)*Temp (C)	1	1800.71	1800.71	31.23	0.005
Time (mins)*Time (mins)	1	1721.15	1721.15	29.85	0.005
2-Way Interaction	1	252.05	252.05	4.37	0.105
Temp (C)*Time (mins)	1	252.05	252.05	4.37	0.105
Error	4	230.66	57.66		
Lack-of-Fit	3	223.59	74.53	10.55	0.222
Pure Error	1	7.07	7.07		
Total	9	3186.78			

## Model Summary

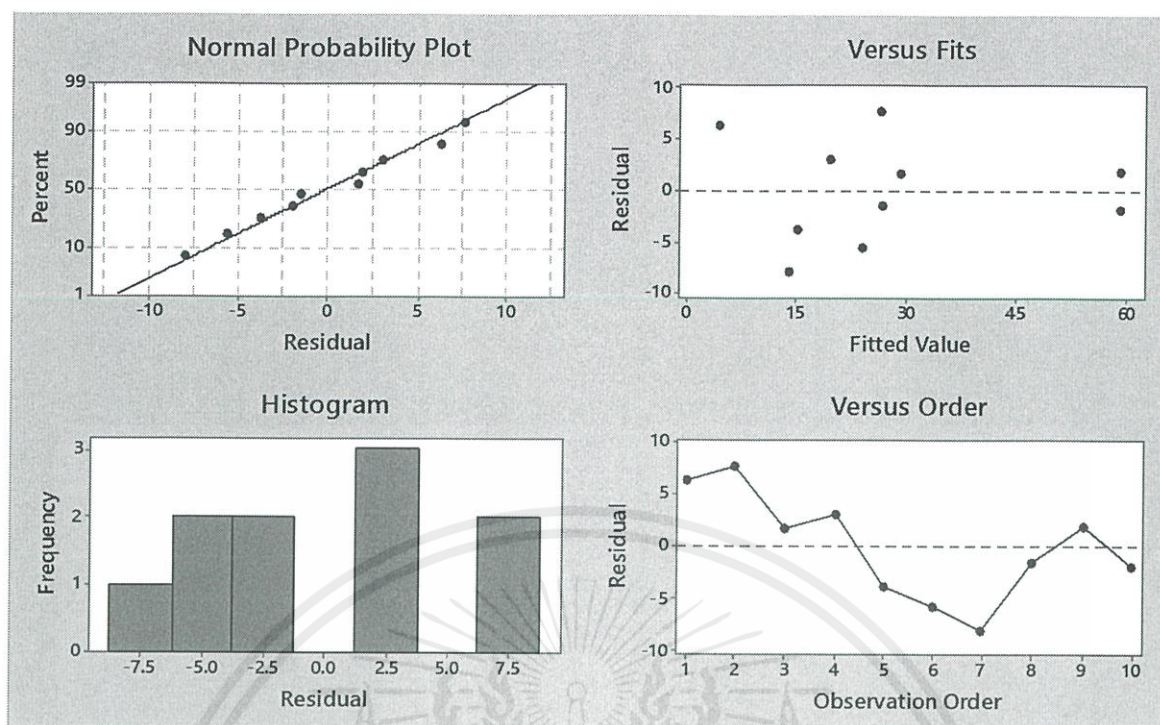
S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
1	93.70%	92.53%	91.83%

## Coded Coefficients

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant		59.27	5.37	11.04	0.000	
Temp (C)	6.20	3.10	2.68	1.16	0.312	1.00
Time (mins)	8.98	4.49	2.68	1.67	0.170	1.00
Temp (C)*Temp (C)	-39.69	-19.85	3.55	-5.59	0.005	1.23
Time (mins)*Time (mins)	-38.81	-19.40	3.55	-5.46	0.005	1.23
Temp (C)*Time (mins)	-15.88	-7.94	3.80	-2.09	0.105	1.00

ภาพที่ 4.8 ผลการวิเคราะห์ค่าความแปรปรวนแบบทั้งสองด้านของการออกแบบการทดลองแบบ ส่วนผสมกลาง (central composite design)

หลังจากทำการทดลองตามเงื่อนไขในตารางที่ 4.5 แล้วนำไปวิเคราะห์พื้นที่ผิวได้ผลดังแสดงใน ตารางที่ 4.6 ซึ่งประกอบไปด้วยน้ำหนักก่อนและหลังจากระบวนการออกซิเดชันแบบบางส่วน พื้นที่ ผิวของสารผลิตภัณฑ์ และพื้นที่ผิวต่อน้ำหนักตั้งต้นก่อนกระบวนการออกซิเดชันแบบบางส่วนที่ใช้ สมการที่ 4.1 ในการคำนวณ และผลการทดลองนำไปวิเคราะห์ด้วยการออกแบบส่วนผสมกลางเพื่อ หาอิทธิพลของปัจจัยอิสระที่ส่งผลกระทบต่อพื้นที่ในช่วงที่ทำการศึกษา “พื้นที่ผิวต่อน้ำหนักตั้งต้น ก่อนกระบวนการออกซิเดชันแบบบางส่วน” อย่างมีนัยสำคัญ โดยก่อนที่จะนำข้อมูลไปใช้วิเคราะห์ ด้วยวิธีทางสถิตินั้น จะมีการทดสอบการกระจายตัวของข้อมูลก่อนดังภาพที่ 4.8 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ข้อมูลที่ได้จากการทดลองมีการกระจายตัวอย่างอิสระ



ภาพที่ 4.9 กราฟการกระจายตัวของข้อมูล

จากภาพที่ 4.9 แสดงให้เห็นว่าปัจจัยอิสระในช่วงระดับที่ทำการศึกษาที่ส่งอิทธิพลต่อ “พื้นที่ผิวต่อน้ำหนักตั้งต้นก่อนกระบวนการออกซิเดชันแบบบางส่วน” อย่างมีนัยสำคัญ ประกอบไปด้วย เวลา อุณหภูมิและเวลาที่มีพหุนามดีกรีสอง และสมการที่ใช้ในการประเมินค่า “พื้นที่ผิวต่อน้ำหนักตั้งต้นก่อนกระบวนการออกซิเดชันบางส่วน” ที่ได้จากสมการแบบการวิเคราะห์ถดถอยพหุ (Multiple regression Analysis) แสดงดังสมการที่ 4.2

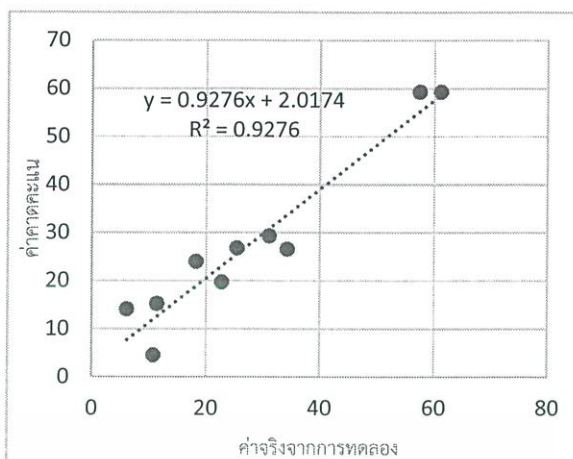
$$\begin{aligned} \text{Surface area (m}^2/\text{g}_{\text{PT}}) = & -1449 + 6.73 \text{ Temperature} - 4.85 \text{ Time} \\ & - 0.00794 \text{ Temperature*Temperature} \\ & - 0.02156 \text{ Time*Time} - 0.00529 \text{ Temperature*Time} \end{aligned} \quad (4.2)$$

เมื่อนำค่าที่ได้จากการประเมินด้วยสมการที่ 4.2 ไปทำการสร้างกราฟความสัมพันธ์กับค่าจริงที่ได้จากการทดลองพบว่าได้ค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (Coefficient of Determination:  $R^2$ ) เท่ากับ 0.9276 ดังแสดงในภาพที่ 4.10

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## Fits and Diagnostics for All Observatio

Obs	Surface Area (m <sup>2</sup> /gAT)	Fit	Resid	Std Resid
1	10.83	4.49	6.34	1.36
2	34.26	26.57	7.69	1.65
3	31.08	29.35	1.73	0.37
4	22.75	19.68	3.07	0.66
5	11.44	15.19	-3.76	-0.81
6	18.30	23.96	-5.66	-1.22
7	6.14	14.11	-7.97	-1.71
8	25.37	26.82	-1.44	-0.31
9	61.15	59.27	1.88	0.35
10	57.39	59.27	-1.88	-0.35

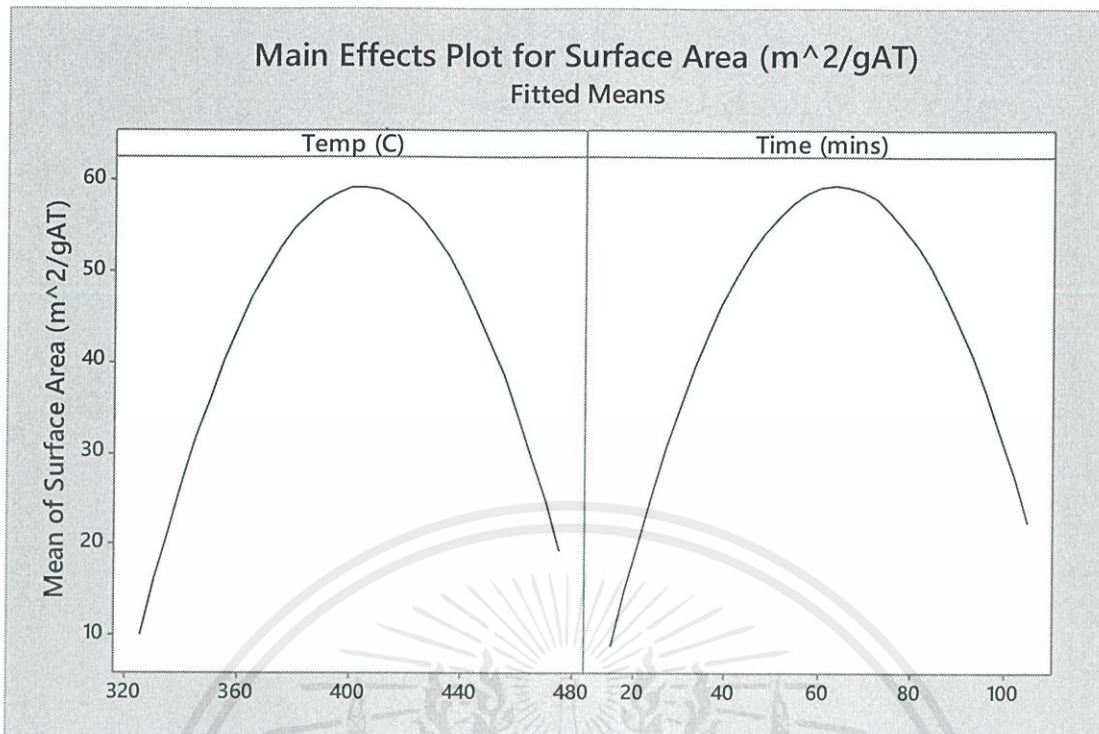


ภาพที่ 4.10 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าที่ได้จากการทดลองและค่าที่ได้จากการประเมินด้วยสมการที่ 4.2

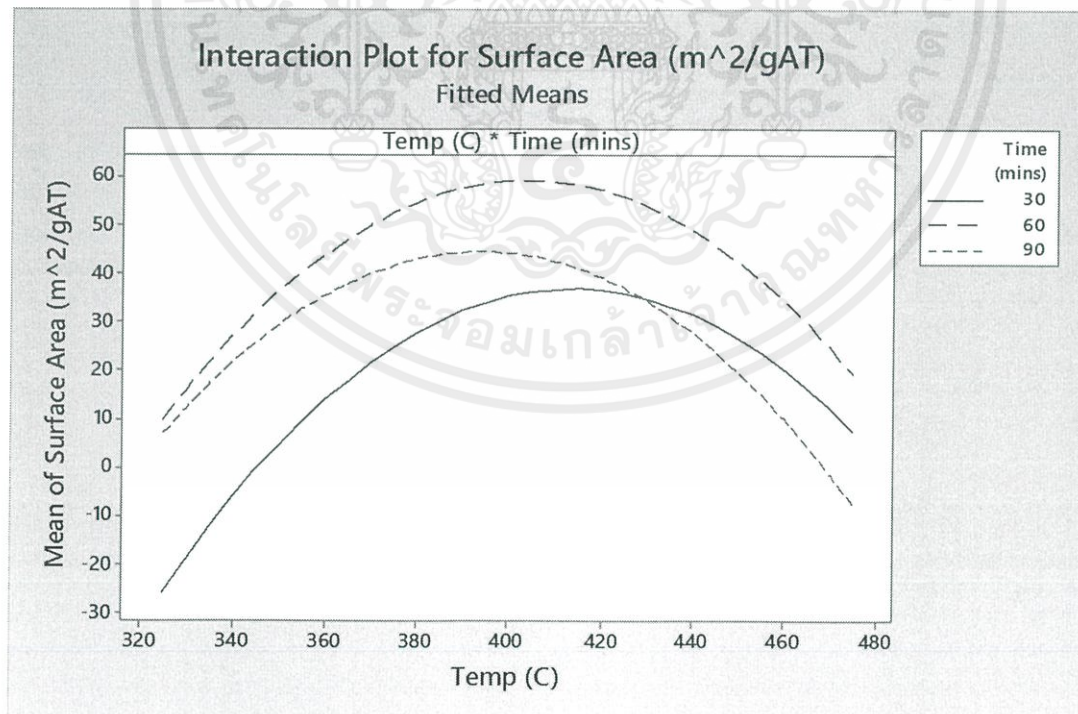
จากการวิเคราะห์อิทธิพลหลักของอุณหภูมิที่ส่งผลต่อ “พื้นที่ผิวต่อน้ำหนักตั้งต้นก่อนกระบวนการออกซิเดชันแบบบางส่วน” ด้วยการออกแบบการทดลองแบบส่วนผสมกลาง (central composite design) นั้นพบว่า เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิขึ้นจาก 329 °C ไปจนถึง 402 °C จะส่งผลให้ค่า “พื้นที่ผิวต่อน้ำหนักตั้งต้นก่อนกระบวนการออกซิเดชันแบบบางส่วน” มีปริมาณเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่สูงขึ้น แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเกินกว่า 402 °C จะส่งผลให้ค่า “พื้นที่ผิวต่อน้ำหนักตั้งต้นก่อนกระบวนการออกซิเดชันแบบบางส่วน” มีแนวโน้มที่ลดลงตามอุณหภูมิที่เพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิในช่วงที่ต่ำกว่า 402 °C จะทำให้มีพลังงานที่สูงขึ้นเพียงพอที่จะทำให้เกิดการจัดเรียงโครงสร้างและการสลายตัวที่เหมาะสมของส่วนที่เป็นสารไฮโดรคาร์บอนระเหยได้ (Volatile Carbon) โดยที่ไม่ทำให้เกิดการเผาไหม้ของปริมาณคาร์บอนคงตัว (fix carbon) ที่มากเกินไป ซึ่งทำให้เกิดพื้นที่ผิวที่สูงมากขึ้น แต่เมื่ออุณหภูมิสูงเกินกว่า 402 °C ถึงแม้จะส่งผลให้ได้พื้นที่ผิวต่อน้ำหนักของสารผลิตภัณฑ์ที่เพิ่มขึ้น แต่จะทำให้เกิดการเผาไหม้ของปริมาณคาร์บอนคงตัว (fix carbon) ที่มากเกินไป ส่งผลให้ % ผลได้ของคาร์บอนมีค่าที่น้อยลง ทำให้ได้ค่า “พื้นที่ผิวต่อน้ำหนักตั้งต้นก่อนกระบวนการออกซิเดชันแบบบางส่วน” ที่น้อยลง ดังแสดงในภาพที่ 4.11

ในขณะที่ผลการวิเคราะห์อิทธิพลหลักของเวลาในการทำออกซิเดชันบางส่วนที่ส่งผลต่อ “พื้นที่ผิวต่อน้ำหนักตั้งต้นก่อนกระบวนการออกซิเดชันบางส่วน” ด้วยการออกแบบการทดลองแบบส่วนผสมกลาง (central composite design) พบว่า เมื่อทำการเพิ่มเวลาที่ใช้ในกระบวนการทำออกซิเดชันแบบบางส่วนในช่วง 17 ถึง 63 นาที จะส่งผลให้ค่า “พื้นที่ผิวต่อน้ำหนักตั้งต้นก่อนกระบวนการออกซิเดชันแบบบางส่วน” เพิ่มขึ้น แต่มีค่าลดลงเมื่อเวลาเกิน 63 นาที เนื่องจากเมื่อทำการเพิ่มเวลามากขึ้นจะส่งผลให้เกิดการเผาไหม้ (combustion) ของปริมาณคาร์บอนคงตัว (fix carbon) ที่สูงมากขึ้นตามช่วงเวลาที่เพิ่มมากขึ้นและอาจจะส่งผลให้เกิดการรวมตัวของอนุภาคคาร์บอนได้ ดังแสดงในภาพที่ 4.12

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

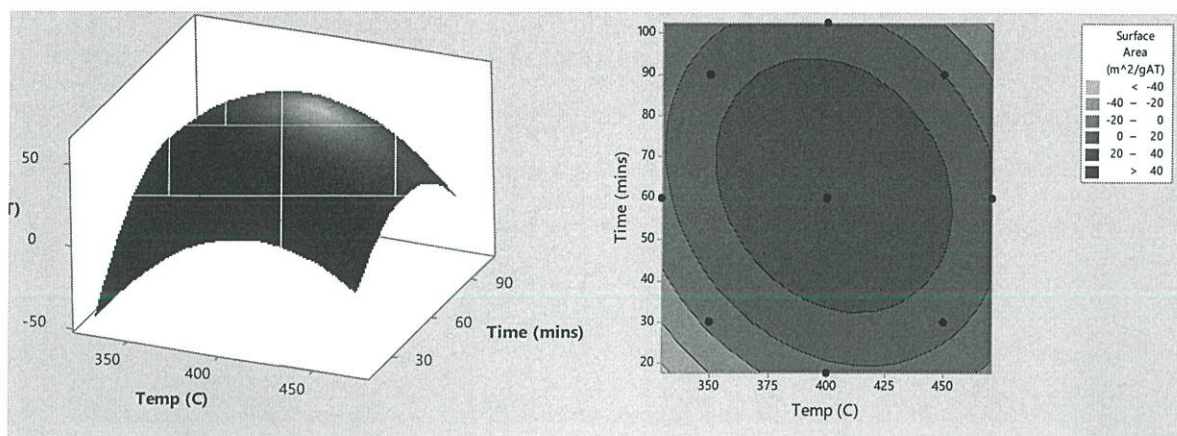


ภาพที่ 4.11 แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในกระบวนการออกซิเดชันบางส่วนต่อ “พื้นที่ผิวต่อน้ำหนักตั้งต้นก่อนกระบวนการออกซิเดชันแบบบางส่วน”



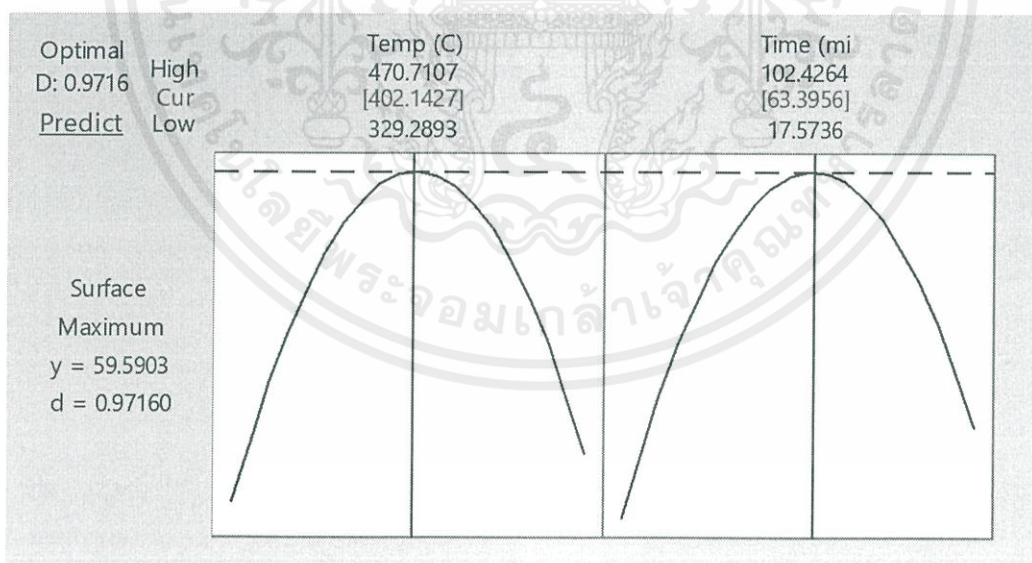
ภาพที่ 4.12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอันตรกิริยาของอุณหภูมิและเวลาต่อ “พื้นที่ผิวต่อน้ำหนักตั้งต้นก่อนกระบวนการออกซิเดชันบางส่วน”

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.13 พื้นที่ผิวตอบสนองแบบสามมิติและเส้นแสดงรูปร่างที่แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในกระบวนการออกซิเดชันบางส่วนต่อ “พื้นที่ผิวต่อน้ำหนักตั้งต้นก่อนกระบวนการออกซิเดชันแบบบางส่วน”

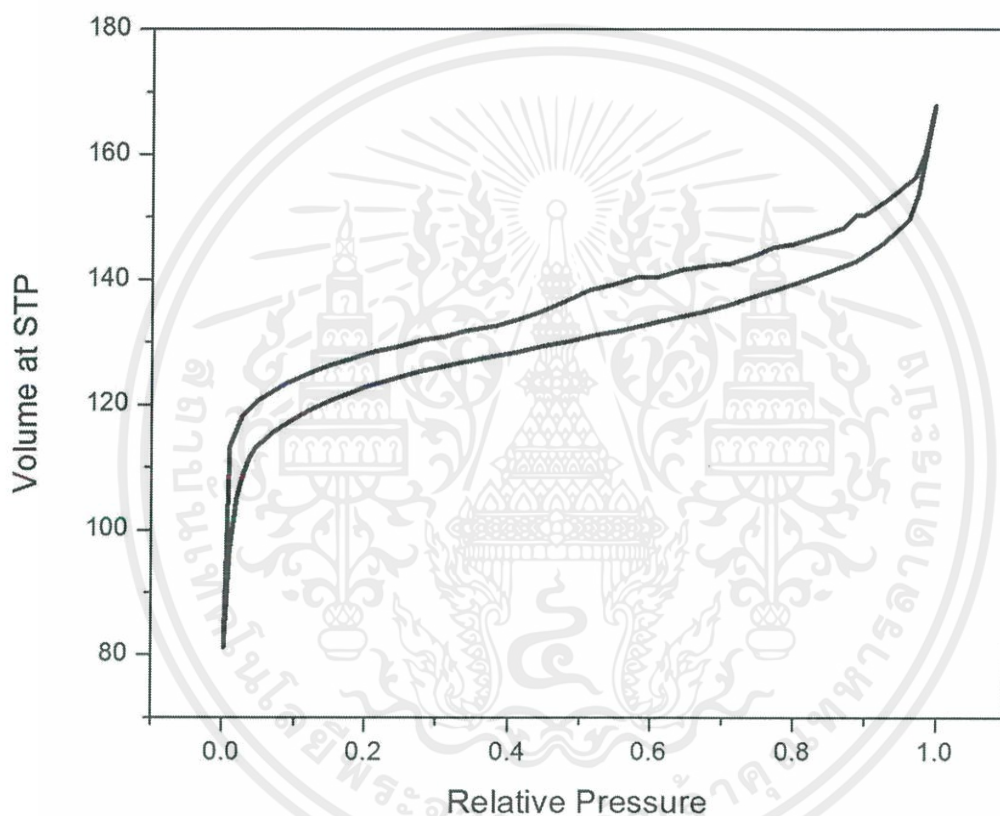
การวิเคราะห์อิทธิพลของอันตรกิริยาของอุณหภูมิและเวลาที่ส่งผลต่อ “พื้นที่ผิวต่อน้ำหนักตั้งต้นก่อนกระบวนการออกซิเดชันแบบบางส่วน” ด้วย การออกแบบการทดลองแบบส่วนผสมกลาง (central composite design) นั้นแสดงดังในภาพที่ 4.12 พบว่าที่อิทธิพลหลักที่ส่งผลต่อพื้นที่ผิวคือเวลาในการเกิดอันตรกิริยา โดยเป็นไปในแนวโน้มนเดียวกันในแต่ละอุณหภูมิ ซึ่งอิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาทั้งหมดในช่วงที่ทำการศึกษาต่อ “พื้นที่ผิวต่อน้ำหนักตั้งต้นก่อนกระบวนการออกซิเดชันแบบบางส่วน” แสดงได้โดยพื้นที่ผิวตอบสนองแบบสามมิติและเส้นแสดงรูปร่างดังในภาพที่ 4.13



ภาพที่ 4.14 แสดงสถานะที่เหมาะสมที่สุดที่ได้จากการประเมินด้วย การออกแบบการทดลองแบบส่วนผสมกลาง (central composite design)

ค่าสถานะที่เหมาะสมที่สุดในการสังเคราะห์ตัวรองรับคาร์บอนรูพรุนที่ได้จากการประเมินด้วยการออกแบบการทดลองแบบส่วนผสมกลาง (central composite design) แสดงดังในภาพที่ 4.14 เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พบว่าสภาวะที่ทำให้ได้ “พื้นที่ผิวต่อน้ำหนักตั้งต้นก่อนกระบวนการออกซิเดชันแบบบางส่วน” สูงสุดที่ 59 ตารางเมตรต่อกรัมของสารตั้งต้นก่อนกระบวนการออกซิเดชันแบบบางส่วน คือ ที่อุณหภูมิ 402 °C และใช้เวลาในการสังเคราะห์ 63 นาที ซึ่งเมื่อนำค่าที่สภาวะที่ดีที่สุดไปทำการทดลองจริงและวัดค่าพื้นที่ผิวดูดซับพบว่า ได้ค่า % ผลได้โดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์เท่ากับ 33% และได้ค่าพื้นที่ผิวของตัวดูดซับอยู่ที่ 222.6 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งส่งผลให้ค่า “พื้นที่ผิวต่อน้ำหนักตั้งต้นก่อนกระบวนการออกซิเดชันแบบบางส่วน” เป็น 73 ตารางเมตรต่อกรัมของสารตั้งต้นก่อนกระบวนการออกซิเดชันแบบบางส่วน ซึ่งค่าที่ได้เป็นค่าที่ใกล้เคียงค่าที่ได้จากประเมินด้วยวิธีการออกแบบการทดลองแบบส่วนผสมกลาง (central composite design) รวมทั้งสูงกว่าที่คำนวณไว้เล็กน้อย จึงจะใช้สภาวะที่เหมาะสมในการให้พื้นที่ผิวที่สูงที่สุดนี้ไปเป็นตัวรองรับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะต่อไป



ภาพที่ 4.15 ไอโซเทอมการดูดซับของตัวรองรับคาร์บอนรูพรุน

จากภาพที่ 4.15 พบว่าไอโซเทอมการดูดซับของตัวรองรับคาร์บอนรูพรุนเป็นแบบที่ 4 (Type IV) ซึ่งไอโซเทอมการดูดซับลักษณะนี้พบได้ในตัวดูดซับที่มีรูพรุนขนาดกลางเป็นหลักหรือเป็นรูพรุนระดับ mesopore นั่นเอง ซึ่งจากการสังเคราะห์ตัวรองรับคาร์บอนรูพรุนด้วยกระบวนการออกซิเดชันบางส่วน สามารถสังเคราะห์ตัวรองรับคาร์บอนที่มีพื้นที่ผิวสูงและมีความเป็นรูพรุนที่เหมาะสมกับการนำไปเป็นตัวรองรับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 4.3 ผลของการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเคลือบฝัง

ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะลงบนตัวรองรับคาร์บอนรูพรุน ในงานวิจัยนี้จะเลือกใช้วิธีการเคลือบฝัง (impregnation) โดยจะศึกษาการกระจายตัวของโลหะบนพื้นผิวตัวรองรับ และรูปแบบของโลหะที่ได้ ซึ่งโลหะที่ใช้ในการทดลองคือ Ni พร้อมทั้งศึกษาโลหะผสม Ni-Cu ในอัตราส่วน 25%, 50% และ 75% โดยมวล ในการทดลองนั้นจะใช้ความเข้มข้นของเกลือโลหะ 40% ของน้ำหนักตัวรองรับคาร์บอน โดยจะวิเคราะห์ด้วย SEM ,EDX และ XRD

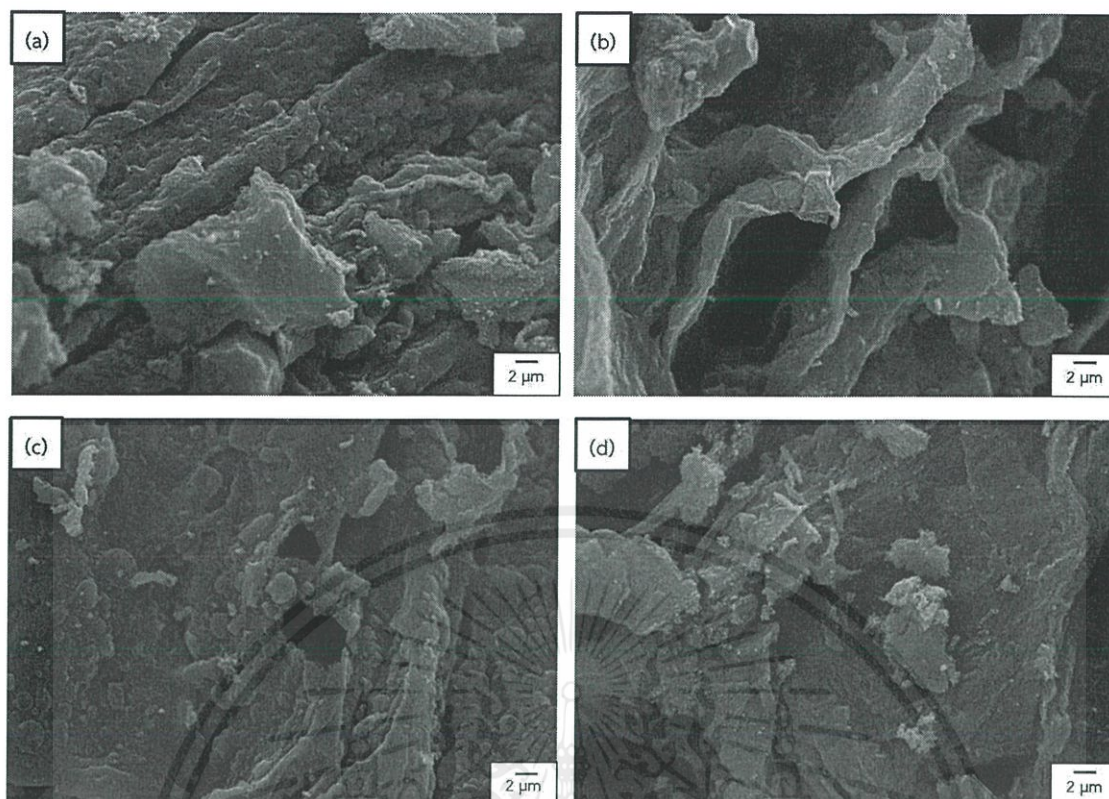
#### 4.3.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ

กระบวนการสังเคราะห์ตัวเร่งโลหะลงบนตัวรองรับคาร์บอนรูพรุน จะสังเคราะห์ด้วยวิธีการเคลือบฝัง(impregnation) เนื่องจากเป็นวิธีที่ทำได้ง่าย ใช้เวลาน้อยและประหยัด โดยในงานวิจัยนี้จะสังเคราะห์โลหะนิกเกิล และโลหะผสม นิกเกิล-คอปเปอร์ โดยปรับเปลี่ยนอัตราส่วนของนิกเกิล-คอปเปอร์ ซึ่งก็คือ 25%, 50% และ 75% โดยมวล รวมทั้งจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ความเข้มข้น 40% โดยมวลคาร์บอน ซึ่งอ้างอิงจากงานวิจัยของคุณ Jie Fu และคณะ [54] ทดลองใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่สังเคราะห์บนตัวรองรับในอัตราส่วน 10-40% โดยมวล ในกระบวนการไฮโดรจีเนชัน พบว่าที่ความเข้มข้น 40% ทำให้ได้ %Conversion และ %Selectivity ที่สูง ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน ทางผู้วิจัยจึงได้เลือกความเข้มข้นตัวเร่งปฏิกิริยา 40% โดยมวลคาร์บอนมาทำการ impregnation ลงบนคาร์บอนรูพรุนที่สังเคราะห์ไว้ จากนั้นนำไปแคลซิเนชันที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศ  $N_2$  เพื่อให้โลหะฟอร์มตัวเป็นผลึกและเคลือบติดอยู่บนพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอน โดยจะศึกษาการกระจายตัวของโลหะด้วย SEM และรูปแบบของโลหะที่ได้ด้วย XRD

##### 4.3.1.2 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะด้วย SEM

จากการวิเคราะห์ภาพจากเครื่อง SEM ของตัวรองรับคาร์บอนรูพรุนจากกากขานอ้อยหลังจากผ่านกระบวนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาจากวิธีการ impregnation ที่อัตราส่วนโลหะ 40 wt% และแคลซิเนชันที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 2000 เท่า พบว่า ในภาพที่ 4.15 (a) เงื่อนไขตัวเร่งปฏิกิริยา Ni 100% มีการกระจายตัวเป็นอนุภาคเล็กๆอยู่บนพื้นผิวของคาร์บอน แต่ไม่สม่ำเสมอ มีการรวมตัวกันบ้างบางพื้นที่ รูปที่ 4.15 (b) เงื่อนไขตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Cu 25 wt% พบอนุภาคเล็กๆกระจายตัวอยู่ทั่วพื้นผิวของคาร์บอน แต่มีขนาดอนุภาคไม่สม่ำเสมอ มีบางส่วนรวมตัวกันทำให้มีอนุภาคใหญ่ขึ้นเล็กน้อย รูปที่ 4.15 (c) เงื่อนไขตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Cu 50 wt% เกิดอนุภาคใหญ่ขึ้นอย่างเห็นได้ชัด ขนาดของอนุภาคไม่สม่ำเสมอ และกระจายตัวซ้อนกันบนพื้นผิวของคาร์บอน และ รูปที่ 4.15 (d) เงื่อนไขตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Cu 75 wt% พบการกระจายตัวอย่างไม่สม่ำเสมอบนพื้นผิวเช่นกัน และเกิดการรวมตัวกันเป็นบางพื้นที่ โดยทุกเงื่อนไข จากภาพ SEM ไม่สามารถแยกชนิดของโลหะนิกเกิลและคอปเปอร์ได้ จึงทำการวัดผลด้วย EDX และ XRD ในส่วนถัดไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.16 แสดงภาพ SEM ของตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิริยาโลหะในเงื่อนไข (a) Ni 100 wt%, (b) Ni-Cu 25 wt%, (c) Ni-Cu 50wt% และ (d) Ni-Cu 75 wt%

#### 4.3.1.2 ผลการวิเคราะห์ด้วย EDX

หลังจากการวิเคราะห์ผลด้วย SEM พบว่าไม่สามารถแยกแยะชนิดของโลหะที่เคลือบติดได้จากภาพ จึงทำการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุในตัวเร่งปฏิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอนในแต่ละเงื่อนไขการเติมโลหะด้วยเทคนิค EDX ซึ่งได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4.7 โดยจากตารางจะเห็นว่าประกอบไปด้วยองค์ประกอบหลักๆ คือ คาร์บอน นิกเกิล และคอปเปอร์ โดยเงื่อนไขที่สังเคราะห์โลหะ Ni-Cu พบว่าธาตุนิกเกิลและคอปเปอร์ปรากฏอยู่ ซึ่งสามารถยืนยันได้ว่าตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์นั้น สามารถทำหน้าที่เป็นตัวรองรับการสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิริยาได้ และตัวเร่งปฏิริยาโลหะสามารถเกาะอยู่บนตัวรองรับคาร์บอนได้ โดยปริมาณธาตุที่วัดได้นั้นสอดคล้องกับอัตราส่วนของโลหะที่สังเคราะห์ โดยเงื่อนไข Ni-Cu 25% ก็จะมีปริมาณ Cu สูงกว่า ส่วนเงื่อนไข Ni-Cu 50% นั้นจะมีปริมาณใกล้เคียงกันของทั้งสองธาตุ โดยอาจจะไม่เท่ากันเนื่องจากการกระจายตัวไม่สม่ำเสมอของโลหะ และเงื่อนไข Ni-Cu 75% จะมีปริมาณ Ni สูงกว่า

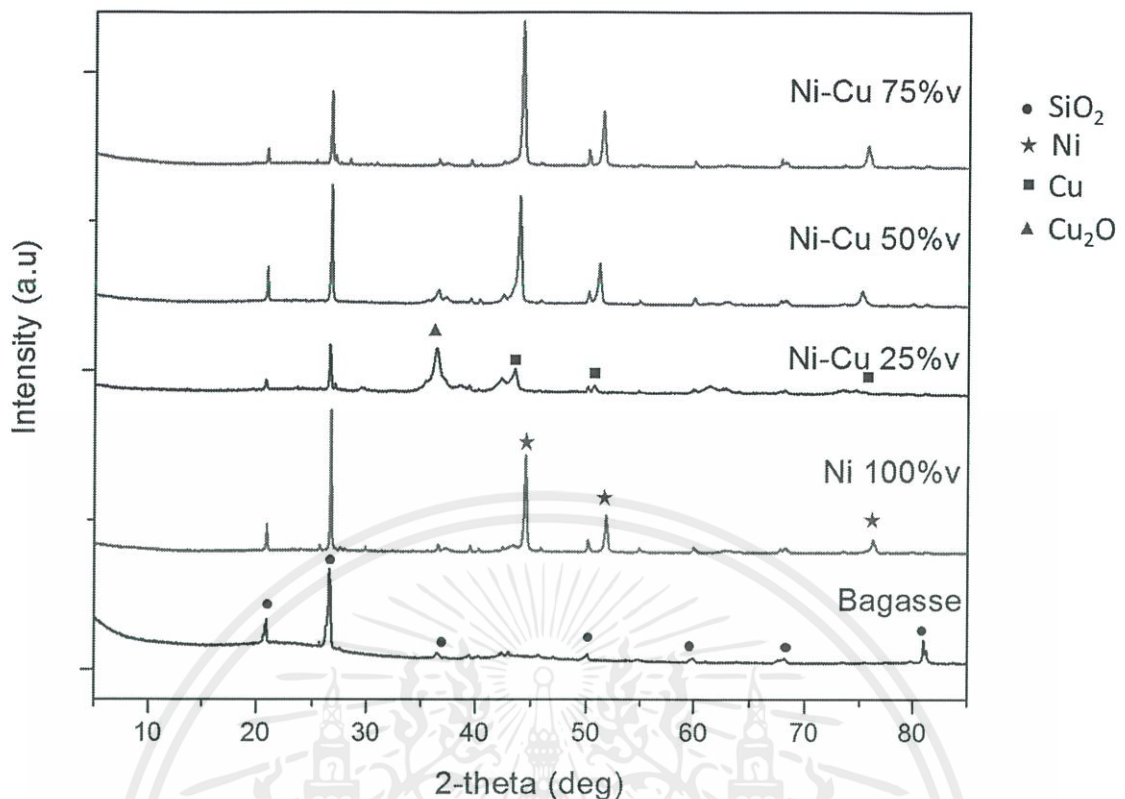
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.7 แสดงองค์ประกอบของตัวอย่างจากการวิเคราะห์ด้วย EDX

Sample	Composition (wt%)		
	C	Ni	Cu
Ni	70.91	28.24	-
Ni-Cu 25%	78.12	3.99	17.89
Ni-Cu 50%	77.73	9.12	13.15
Ni-Cu 75%	57.18	29.17	13.66

#### 4.3.1.3 ผลการวิเคราะห์ที่ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะด้วย XRD

จากกราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่สังเคราะห์ลงบนตัวรองรับคาร์บอนที่เงื่อนไขความเข้มข้นต่างๆ ในภาพที่ 4.16 จะสังเกตเห็นว่า ทุกเงื่อนไขจะพบพีคที่ตำแหน่ง  $2\theta = 20.73^\circ, 26.59^\circ, 36.42^\circ, 50.00^\circ, 59.92^\circ, 68.04^\circ$  และ  $81.02^\circ$  ซึ่งทั้งหมดเป็นพีคของ  $\text{SiO}_2$  เกิดพีคเหล่านี้เนื่องจาก  $\text{SiO}_2$  นั้นเป็นองค์ประกอบหลักที่สามารถพบได้ทั่วไปในกากขานอ้อย โดยเมื่อทำการแคลซิเนชันที่อุณหภูมิสูงจึงทำให้มีความเป็นผลึกมากขึ้น ส่งผลให้พีคสูงและเห็นได้ชัดในทุกเงื่อนไข นอกจากนี้ที่บริเวณตำแหน่งพีค  $2\theta = 44.45^\circ, 51.80^\circ$  และ  $76.26^\circ$  นั้นเป็นพีคแสดงถึงเฟสของโลหะนิกเกิล โดยรูปแบบของโลหะนิกเกิลที่ปรากฏนั้นอยู่ในรูปของโลหะอิสระ (metal free form) มีประจุโลหะเท่ากับศูนย์คืออยู่ในรูปของ  $\text{Ni}^0$  จากกราฟจะปรากฏรูปแบบ Ni อิสระ ที่มีระนาบแตกต่างกัน โดยพีคที่ตำแหน่ง  $44.45^\circ, 51.80^\circ, 76.26^\circ$  แสดงระนาบ Ni(100), Ni(200) และ Ni(220) ตามลำดับ ในกรณีของโลหะ Cu นั้น จะแสดงพีคที่ตำแหน่ง  $2\theta = 43.64^\circ, 50.80^\circ$  และ  $74.42^\circ$  ซึ่งเป็นเฟสของโลหะคอปเปอร์ที่เป็นโลหะอิสระหรือ  $\text{Cu}^0$  โดยอยู่ในระนาบ Cu(111), Cu(200) และ Cu(220) ตามลำดับนอกจากนี้ยังปรากฏเฟสของคอปเปอร์ออกไซด์อยู่ที่ในรูปแบบของ  $\text{Cu}_2\text{O}$  ซึ่งเป็นโลหะคอปเปอร์ที่ถูกรีดิวซ์ได้ไม่หมด ปรากฏที่ตำแหน่งพีค  $2\theta = 35.6^\circ$



ภาพที่ 4.17 กราฟแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เรย์ (XRD) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่สังเคราะห์ลงบนตัวรองรับคาร์บอนรูพรุนจากกากชานอ้อย

จากกราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD พบว่าที่เงื่อนไข Ni 100%v จะพบพีคของโลหะนิกเกิลในรูปแบบอิสระอย่างชัดเจน แต่เมื่อเพิ่มปริมาณคอปเปอร์เพิ่มขึ้นจะปรากฏพีคของนิกเกิลร่วมกับพีคของคอปเปอร์ โดยตำแหน่งของพีคนั้นจะอยู่ใกล้เคียงกัน ทำให้เกิดพีคที่กว้างขึ้น (Broad peak) ซึ่งเกิดในเงื่อนไข Ni-Cu 50%v และ Ni-Cu 75%v อย่างเห็นได้ชัด ส่วนนั้นเงื่อนไข Ni-Cu 25%v นั้นมีปริมาณนิกเกิลน้อยกว่าคอปเปอร์ จึงเกิดแสดงคอปเปอร์ที่ชัดเจนกว่า นอกจากนี้ยังพบเฟสของ Cu<sub>2</sub>O มากกว่าเงื่อนไขอื่น เป็นเพราะว่ามีปริมาณคอปเปอร์มากจึงเกิดการรีดิวส์ได้ไม่หมด

## สรุปผลการดำเนินงานและข้อเสนอแนะ

## 5.1 สรุปผลการดำเนินงาน

จากการดำเนินงานที่ผ่านมา การแปรรูปกากขานอ้อยด้วยวิธีอ็อกซิเจนโซลว์เพื่อให้ได้กากขานอ้อยที่มีพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนเพิ่มขึ้นก่อนนำไปสังเคราะห์เป็นคาร์บอนรูพรุน พบว่าปัจจัยที่ส่งผลต่อการทำปฏิกิริยามากที่สุดคือ อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยากับความเข้มข้นตัวทำละลายอินทรีย์ โดยจากการทดลอง ที่อุณหภูมิ 180 °C และที่ความเข้มข้นตัวทำละลาย 25%v เป็นเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดที่ทำให้กากขานอ้อยมีพื้นที่ผิวและรูพรุนเพิ่มขึ้นมากที่สุด ซึ่งที่อุณหภูมิสูง น้ำจะแตกตัวเป็นไอออนมีคุณสมบัติเป็นกรดอ่อนๆ เข้าไปทำให้โครงสร้างของกากขานอ้อยบวมและแตกออก เกิดความไม่เป็นระเบียบภายในโครงสร้าง รวมทั้งลดความเป็นผลึกของเซลลูโลส พร้อมทั้งตัวทำละลายอินทรีย์เข้าไปชะล้างและแยกกลีซินและเฮมิเซลลูโลสออกจากโครงสร้าง ซึ่งเป็นตัวขัดขวางกรดในการเข้าไปทำปฏิกิริยาย่อยสลายเซลลูโลสเป็นกลูโคส โดยปริมาณน้ำตาลที่ได้จะบ่งบอกถึงพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนของกากขานอ้อย จากการทดลองพบว่า ตัวทำละลายเอทานอลให้ปริมาณน้ำตาลกลูโคสมากกว่าอะซิโตน เนื่องจากเอทานอลมีจุดเดือดสูงกว่า จึงมีประสิทธิภาพในการขจัดกลีซินและเฮมิเซลลูโลสออกจากโครงสร้างได้ดีกว่าที่อุณหภูมิสูง

ในส่วนของการสังเคราะห์ตัวรองรับคาร์บอนรูพรุน โดยออกแบบการทดลองแบบส่วนผสมกลาง โดยศึกษาปัจจัยอุณหภูมิและเวลา จากการทดลองและการคำนวณเชิงสถิติ ทำให้ได้ค่าสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการสังเคราะห์ตัวรองรับคาร์บอนคือที่อุณหภูมิ 402 °C และใช้เวลาในการสังเคราะห์ 63 นาที ซึ่งทำให้ได้ “พื้นที่ผิวต่อน้ำหนักตั้งต้นก่อนกระบวนการออกซิเดชันแบบบางส่วน” สูงสุดที่ 59 ตารางเมตรต่อกรัมของสารตั้งต้นก่อนกระบวนการออกซิเดชันแบบบางส่วน ซึ่งเมื่อนำค่าที่สภาวะที่ดีที่สุดไปทำการทดลองจริงและวัดค่าพื้นที่ผิวตัวรองรับคาร์บอน พบว่า ได้ค่าใกล้เคียงกับที่คำนวณไว้ จึงได้เลือกเงื่อนไขนี้ไปทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ

จากการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะลงบนตัวรองรับคาร์บอน ด้วยกระบวนการ impregnation พบว่า โลหะสามารถเคลือบฝังอยู่ในตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ แต่การกระจายตัวของอนุภาคไม่สม่ำเสมอ และเกิดการรวมกลุ่มกันบ้าง ซึ่งโลหะที่สังเคราะห์ได้นั้น ส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปแบบโลหะอิสระ โดยเฉพาะโลหะนิกเกิล จากการตรวจวัดด้วย XRD พบเฉพาะโลหะนิกเกิลอิสระในทุกเงื่อนไขความเข้มข้น แต่โลหะคอปเปอร์นั้น เกิดการรีดิวซ์ได้ไม่สมบูรณ์ จึงเกิดเฟสของ  $\text{Cu}_2\text{O}$  ซึ่งจะปรากฏเด่นชัดในเงื่อนไขที่โลหะคอปเปอร์มีปริมาณมากกว่าโลหะนิกเกิล

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะลงบนตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการแปรรูปด้วยกระบวนการออกแก๊สโนโซลว โดยใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ ทางผู้วิจัยจึงอยากเสนอแนะให้มีการใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ชนิดอื่นเพิ่ม เช่น เมทานอล โพรพานอล เป็นต้น เนื่องจากตัวทำละลายชนิดนี้อาจช่วยให้แปรรูปชีวมวลได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้น นอกจากนี้ในงานวิจัยได้การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะชนิด Ni Cu ซึ่งหลังจากกระบวนการเคลือบฝังแล้ว นำตัวอย่างไปเผาที่ไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 900°C 1 ชั่วโมง โดยศึกษาเฉพาะการกระจายและรูปแบบของโลหะที่อยู่บนพื้นผิวตัวรองรับ ทางผู้วิจัยจึงอยากเสนอแนะให้ทำศึกษาอุณหภูมิในการแคลไซน์ให้ได้รูปแบบโลหะที่เหมาะสมต่อการทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันรวมทั้งทำการทดสอบ โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะชนิดต่างๆไปทำการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน เพื่อทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ รวมทั้งศึกษาโลหะชนิดอื่นๆเพิ่มขึ้น เนื่องจากโลหะแต่ละชนิดอาจมีสมบัติและประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาไม่เท่ากัน



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บรรณานุกรม

- [1] “เชื้อเพลิงและพลังงานในชีวิตประจำวัน”. (ออนไลน์). แหล่งที่มา: [http://www.truelookpanya.com/new/cms\\_detail/knowledge/3178-00/](http://www.truelookpanya.com/new/cms_detail/knowledge/3178-00/)
- [2] “วิทยาศาสตร์ เทคโนโลยีและนวัตกรรม เพื่อพัฒนาพลังงานชีวมวล”. (ออนไลน์). แหล่งที่มา: <http://horizon.sti.or.th/node/32>
- [3] D. M. Alonso, S. G. Wettstein, J. A. Dumesic, “Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals”, Chemical Society Reviews, vol 41, pp. 8075-8098. 2012.
- [4] Amelio, J.W., G.K. Lemon, V. Markovich, T. Panasik, C.J. Sambucetti and D.J. Trevitt. 1984. Method For Selective Electroless Plating of Copper onto A Non-Conductive Substrate Surface. United States Patent 4448804.
- [5] กิตติ แจ่มสว่าง และคณะ. 2536. การศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพของผลผลิตทางการเกษตร. รายงานปัญหาพิเศษ, ภาควิชาวิศวกรรมเกษตร คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์กำแพงแสน
- [6] ณัฐดา จันทอม. 2553. การวิเคราะห์ปัจจัยของการแปลงไม้ไผ่เป็นกลูโคสโดยการทำปฏิกิริยาดวกรดเจือจาง และการไฮโดรไลซิสด้วยเอนไซม์. มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
- [7] Choe Van, “Cellulose”. 2010. [Online]. Available from Internet: <https://myorganicchemistry.wikispaces.com/Cellulose>
- [8] “ทรัพยากรชีวมวล”. (ออนไลน์).แหล่งที่มา: [http://www.jie.or.jp/biomass/AsiaBiomassHandbook/Thai/Part-2\\_T.pdf](http://www.jie.or.jp/biomass/AsiaBiomassHandbook/Thai/Part-2_T.pdf)
- [9] Bastawde, K. B., “Xylan structure microbial xylanases, and their mode of action”, World J. Microbiol. Biotechnology. Vol 8, pp.353-368, 1992.
- [10] Cheng, K.K., J.A. Zhang., W.X. Ping., J.P. Ge., Y.J. Zhou., H.Z. Ling and J.M. Xu., “Sugarcane Bagasse Mild Alkaline/Oxidative Pretreatment for Ethanol Production by Alkaline Recycle Process”. Biochem Biotechnol. Vol 151, pp. 43-50. 2008.
- [11] Eriksson, K.E.L., “Biotechnology in the pulp and paper industry. Wood Science and Technology. vol 24. pp. 79-101, 1990.
- [12] Yudkin, M. and Offord, R. “Comprehensible biochemistry”. American ed, Biochemistry Bibliography, pp. 547-550, 1973.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [13] Pandey, A., Larroche, C., et al. (2011), *Biofuels: alternative feedstocks and conversion processes* 1<sup>st</sup> ed. Elsevier, Oxford.
- [14] “วัตถุดิบเหลือใช้และการใช้ประโยชน์”. (ออนไลน์). แหล่งที่มา: [http://www.teacher.ssru.ac.th/reudee\\_ni/file.php/1/research-biomass2557/4-c-2.pdf](http://www.teacher.ssru.ac.th/reudee_ni/file.php/1/research-biomass2557/4-c-2.pdf)
- [15] คณะผู้บริหารและทีมงาน. 2557. “ข้อมูลอ้อยและน้ำตาลทราย”. สำนักงานคณะกรรมการพัฒนาการเศรษฐกิจและสังคมแห่งชาติ.
- [16] กระทรวงพลังงาน. 2555. “โครงการศึกษาความเป็นไปได้ในการผลิตเอทานอลจากเซลลูโลสเชิงพาณิชย์”. กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน.
- [17] Kumar, P., Barrett, M. D., et al. (2009), “Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol 48, pp. 3713–3729, 2009.
- [18] Y. Sun and J.Cheng, “Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review”, *Bioresource Technol*, vol 83, pp. 1–11, 2002.
- [19] James D. McMillan, “Pretreatment of Lignocellulosic Biomass”, *ACS Symposium Series*, Vol. 566, pp 292—324, 1994.
- [20] Palmqvist and Hahn-Hagerdal., “Fermentation of lignocellulosic hydrolysates II: Inhibitors and mechanism of inhibition”, *Bioresource Technol*, vol 74, pp. 25-33, 2000.
- [21] Mussatto SI, Roberto IC., “Acid hydrolysis and fermentation of brewer’s spent grain to produce xylitol”, *J. Sci. Food. Agric*, vol 85, pp. 2453-2460, 2005.
- [22] P. Alvira, E. Tomás-Pejó, M. Ballesteros, M.J. Negro, “Pretreatment technologies for an efficient production process based on enzymatic hydrolysis: A review”, *Bioresource Technol*, vol 101, pp 4851-4861, 2010.
- [23] Mosier N, Wyman CE, Dale BE, Elander RT, Lee YY, Holtzapple M, Ladisch M., “Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass”, *Biores Technol*, vol 96, pp. 673–686, 2005.
- [24] Deepak R. Keshwani, Jay J. Cheng, “Microwave-based alkali pretreatment of switchgrass and coastal bermudagrass for bioethanol production”, *Biotechnology Prog*, Vol 26, pp 644–652, 2009.
- [25] Ragg, P. L. and Fields, P. R., “The development of a process for the hydrolysis of lignocellulosic waste”, *Phil Trans R Soc Lond*, vol 321, pp. 537-547, 1987.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [26] Ghose, T.K., P.V. Pannir Selvam, “Catalytic solvent delignification of agricultural residues: Organic catalysts”, *Biotechnology and Bioengineering*, vol 25, pp. 2577-2590, 1983.
- [27] Patrick, John W., “Porosity in carbon: Characterize and Application”, London: Edward Arnold, 1995.
- [28] กาญจนรชตะ, ณ., 2011. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/รูทีเนียมรองรับบนคาร์บอนด้วยการชุบเคลือบโดยไม่ใช้ไฟฟ้า ในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์, ภาควิชาเคมีเทคนิค, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [29] Sing, K.S., “Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity”, *Pure and applied chemistry*. 57, pp. 603-619, 1985.
- [30] นพรัตน์ ศ., 2007. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนด้วยการชุบเคลือบโดยไม่ใช้ไฟฟ้าสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็ลล์, ภาควิชาเคมีเทคนิค, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [31] Mutreja, L.K. *Electroplating & Electroless plating, Metal coating on plastic*, Small business publication, pp. 157, 1979.
- [32] Bessarabov D. and Michaels W., “Preparation and Characterisation of chemically modified perfluorinated cation-exchange platinum containing membrane”, *Journal of Membrane Science.*, vol 179, pp. 221 – 229, 2000.
- [33] วินิตย์ บุญเกียรติ. 2547. ผลของตัวรองรับต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงแบบฟิวเอ็ลล์. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [34] อนุสรณ์ ดิษฐสุวรรณค์ ณรงค์ศักดิ์ อินถานนท์ และมารุต วิชยา. 2541. รายงานปัญหาพิเศษ, วิทยาศาสตร์บัณฑิต, มหาวิทยาลัยราชภัฏนครสวรรค์.
- [35] วิจิตร จินดาพันธ์ไพโรจน์. 2543. การเตรียมถ่านกัมมันต์จากไม้ยูคาลิปตัส *Euacalyptus camaldensis* Dehnh. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [36] นภรัตน์ จิวลักษณ์. 2543. การเตรียมและวัดสมบัติถ่านกัมมันต์จากถ่านหินลิกไนต์โดยวิธีการกระตุ้นทางกายภาพและทางเคมี. วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี.
- [37] Box, G.E.P., W.G. Hunter and J.S. Hunter, “Statistics for Experimenters: An Introduction to Design, Data Analysis and Model Building”, John Wiley and Sons Inc., New York, USA., ISBN-13: 9780471093152, pp. 653, 1978.
- [38] Norman R. Draper, “Response surface design”, *Encyclopedis of Statistical Sciences*, vol 11, pp. 7232-7243, 2006.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [40] Zhou, W. Advanced scanning microscopy for nanotechnology techniques and applications. New York, NY: Springer, 2007.
- [41] เจือจันทร์ เกตษา. 2556. ผลของอุณหภูมิคาร์บอนเซชันต่อสมบัติของถ่านชาร์และถ่านกัมมันต์จากกะลามะพร้าว. วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต มหาวิทยาลัย เทคโนโลยีสุรนารี.
- [42] Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Mosoul L., Pierotti R.A., Rouguerol J., and Siemieniewska T., “Reporting physisorption data to the determination of surface area and porosity”, Pure and Applied Chemistry, vol 57, pp. 603–619, 1985.
- [43] Brunauer S., Deming L.S., Deming W.S., and Teller E.A., “Theory of the van der Waals adsorption of gases”, Journal of the American Chemical Society, vol 62, pp. 1723–1732, 1940.
- [44] Zhao, X. et al., “Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis”, Appl.Microbiol. Biotechnol, vol 82, pp. 815–827, 2009.
- [45] M. Wang et al., “Synthesis of phenol–formaldehyde resol resins using organosolv pine lignins”, European Polymer Journal, vol 45, pp. 3380–3388, 2009.
- [46] .K. Jang , H.Y. Kim et al., “Effect of ethanol organosolv pretreatment factors on enzymatic digestibility and ethanol organosolv lignin structure from Liriodendron tulipifera in specific combined severity factors”, Renewable Energy ,pp. 599-606, 2015.
- [47] Marta Sevilla, Juan Antonio Macià-Agulló and Antonio B. Fuertes, “Hydrothermal carbonization of biomass as a route for the sequestration of CO<sub>2</sub>: Chemical and structural properties of the carbonized products”, Biomass&Bioenergy, vol 35, pp. 3152-3159, 2011.
- [48] Hamid Reza, Hafizi-Atabak et al., “Production of Activated Carbon from Cellulose Wastes”, University of Tehran, Vol. 4, pp. 13-25, 2013
- [49] E. Bekyarova, D. Mehandjiev., “Studies of Ni-impregnation active carbon Part I. effect of thermal treatment on the texture of active carbon amd state of the active phase”, Colloid and interface science, vol 179, pp. 509-516, 1966.
- [50] E. Bekyarova, M. Khristova, D. Mehandjiev, “Study on active carbon-supported two-component catalysts for NO conversion”, Colloid and interface science, vol 213, pp. 400-404, 1999

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [51] D. A. Mortari, et al, “Study of thermal decomposition and ignition temperature of bagasse, coal and their blends”, Thermal Engineering, vol 9, pp. 81–88, 2010.
- [52] Jie Fu, Dong Sheng , Xiuyang Lu, “Hydrogenation of levulinic acid over nickel catalysts supported on aluminum oxide to prepare  $\alpha$ -Valerolactone”, Catalyst 2016
- [53] Tianbao Shi, Hui Li, et al., “Ni-CO-Cu supported on pseudoboehmite-derived  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Highly efficient catalysts for the hydrogenation of organic functional groups”, Applied Catalysis vol 425-426, pp.68-73, 2012



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาคผนวก (ก)  
(ตารางบันทึกข้อมูลการทดลอง)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 1(ก) แสดงองค์ประกอบปริมาณและผลผลิตน้ำตาลที่ได้จากกากขาน้อยที่ผ่านการแปรรูปด้วยตัวทำละลายอะซิโตน

Solvent type	Temperature (°C)	Solvent (%v)	Composition (w% raw mat.)				Solid yield (%w)	Lignin removal (%w)	Hemi-cellulose removal (%w)	Glucose (mg/g <sup>pretreated</sup> )	Glucose (mg/g <sub>raw mat.</sub> )
			Lignin	Cellulose	Hemi-cellulose	Ash					
Acetone	Raw material		26.17	41.95	21.98	4.70	N/A	N/A	N/A	N/A	33.87
		0	22.61	37.95	15.03	4.70	87.01	13.62	31.60	144.12	125.40
		25	23.31	38.48	15.57	4.99	94.94	11.63	15.50	127.99	121.52
		50	24.63	38.84	17.97	5.09	95.35	5.88	18.26	107.40	102.41
	75	24.34	37.65	18.05	4.95	93.60	6.98	17.89	100.22	93.81	
	100	26.06	40.45	19.38	5.13	98.58	0.42	11.82	73.94	72.88	
	0	22.66	37.46	8.29	3.70	79.12	13.41	62.26	203.92	161.34	
	25	19.85	37.57	7.93	4.45	80.39	24.12	63.92	248.70	199.94	
	50	22.24	37.78	11.83	3.56	83.43	15.02	46.18	177.55	148.12	
	75	24.97	38.09	14.43	4.33	93.14	4.58	34.36	110.91	103.30	
	100	25.08	40.06	18.76	4.60	99.23	4.17	14.65	67.73	67.21	
	0	21.32	32.27	0.94	4.80	67.34	18.53	95.74	334.73	225.40	
25	20.07	32.95	0.67	4.73	66.81	23.31	96.93	410.12	274.01		
50	21.99	35.58	0.83	5.17	74.46	15.98	96.23	321.05	239.06		
75	20.45	34.34	15.77	5.85	82.73	21.85	28.25	188.99	156.34		
100	22.74	43.74	17.15	6.45	96.13	13.10	22.00	70.48	67.75		

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2(ก) แสดงองค์ประกอบชีวมวลและผลผลิตน้ำตาลที่ได้จากกากขาน้อยที่ผ่านการแปรรูปด้วยตัวทำละลายเอทานอล

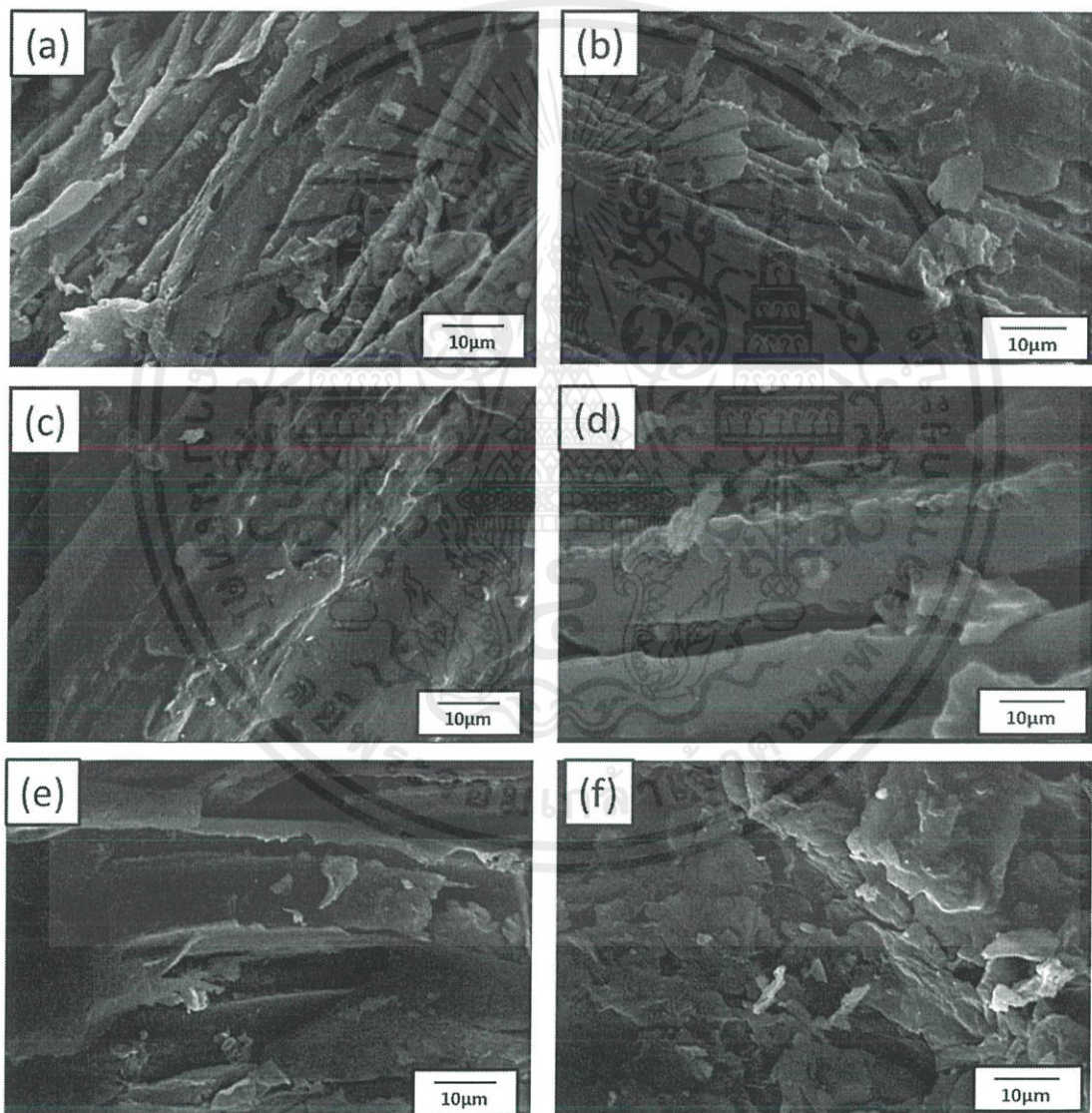
Solvent type	Temperature (°C)	Solvent (%v)	Composition (w% raw mat.)				Solid yield (%w)	Lignin removal (%w)	Hemi-Cellulose removal (%w)	Glucose (mg/g <sub>pretreated</sub> )	Glucose (mg/g <sub>raw mat.</sub> )
			Lignin	Cellulose	Hemi-cellulose	Ash					
Erhanol	Raw material		26.17	41.95	21.98	4.70	N/A	N/A	N/A	N/A	33.87
	140	0	22.61	37.95	15.03	4.70	87.01	13.62	31.60	144.12	125.40
		25	22.54	38.92	17.75	4.75	97.04	13.87	19.23	122.66	119.03
		50	22.95	37.40	13.64	4.39	93.23	12.32	37.93	143.70	133.97
		75	23.24	40.79	17.47	4.11	93.30	11.21	20.52	108.17	100.92
	100	25.56	40.35	18.99	4.35	98.84	2.33	13.58	81.93	80.98	
	160	0	22.66	37.46	8.29	3.70	79.12	13.41	62.26	203.92	161.34
		25	22.87	35.48	7.58	4.53	80.75	12.62	65.50	216.48	174.80
		50	23.19	38.27	9.20	3.17	85.76	11.37	58.14	173.08	148.44
		75	24.78	39.24	17.87	4.28	95.83	5.30	18.69	106.41	101.97
	100	25.91	40.04	19.82	4.37	99.28	0.98	9.85	81.14	80.55	
	180	0	21.32	32.27	0.94	4.80	67.34	18.53	95.74	334.73	225.40
25		21.82	34.00	0.74	4.70	69.30	16.63	96.65	438.79	305.08	
50		22.82	38.22	4.09	4.77	78.07	12.82	81.39	281.48	219.74	
75		22.75	34.61	14.61	5.07	84.83	13.06	33.53	162.75	138.05	
100	23.79	40.08	17.68	5.70	95.46	9.09	19.58	103.76	99.05		

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ผลการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะลงบนตัวรองรับคาร์บอน

ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะลงบนตัวรองรับคาร์บอนรูปพรุนโดยวิธีการเคลือบฝัง (impregnation) โลหะ Ni, Cu, Co พร้อมทั้งศึกษาโลหะผสม คือ Ni-Cu, Ni-Co และ Cu-Co ในอัตราส่วน 1:1 โดยใช้ความเข้มข้นของเกลือโลหะ 40% ของน้ำหนักตัวรองรับคาร์บอน และนำไปแคลซิเนชันในบรรยากาศปกติ(ออกซิเจน)ที่อุณหภูมิ 200 °C 1.5 ชั่วโมง โดยจะวิเคราะห์ด้วย SEM ,EDX และ XRD

ผลจากการวิเคราะห์ด้วย SEM



ภาพที่ 1(ก) แสดงภาพ SEM ของตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะในเงื่อนไข

(a) Ni, (b) Cu, (c) Co, (d) Ni-Cu, (e) Ni-Co และ (f) Cu-Co

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

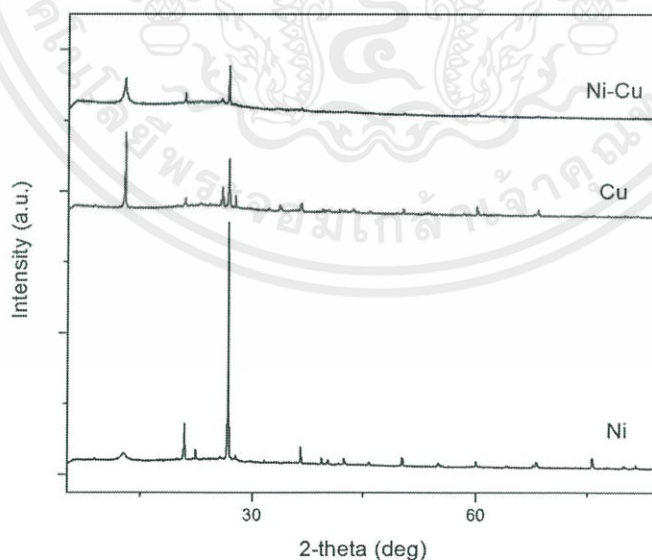
จากการวิเคราะห์ด้วย SEM ในเงื่อนไขชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์แตกต่างกัน พบอนุภาคกระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของตัวรองรับ แต่ไม่สามารถจำแนกชนิดของโลหะได้จากภาพ จึงได้ทำการวิเคราะห์ด้วย EDX แสดงผลดังตาราง

ตารางที่ 3(ก) แสดงองค์ประกอบของตัวอย่างจากการวิเคราะห์ด้วย EDX

Sample	Composition (wt%)				
	C	Ni	Cu	Co	O
Ni	54.05	17.78	-	-	28.18
Cu	51.24	-	14.93	-	33.83
Co	54.81	-	-	12.07	33.12
Ni-Cu	60.21	3.48	4.92	-	31.39
Ni-Co	64.23	2.77	-	3.95	29.05
Cu-Co	56.86	-	4.97	3.75	34.42

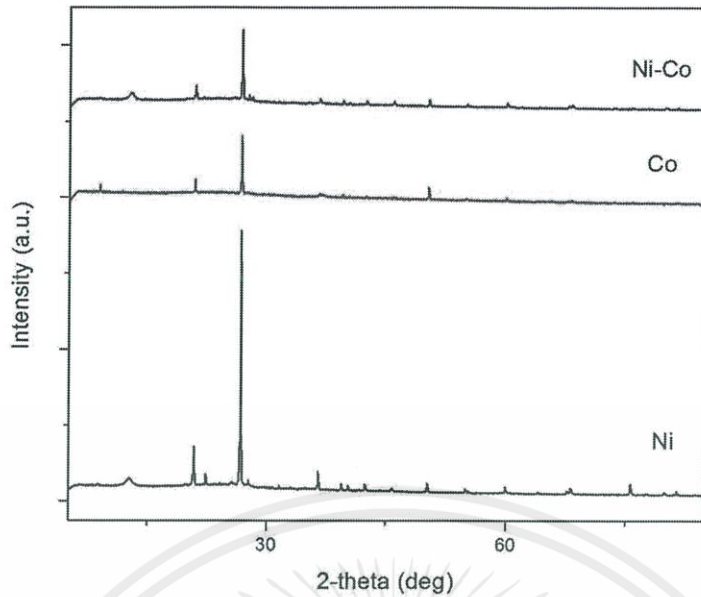
จากการวิเคราะห์ด้วย EDX พบโลหะที่ทำการสังเคราะห์บนพื้นผิวของตัวรองรับ รวมทั้งพบออกซิเจนด้วย เนื่องจากทำการเผาในบรรยากาศปกติ รูปแบบโลหะที่ได้อาจได้เป็นโลหะออกไซด์

### ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะด้วย XRD

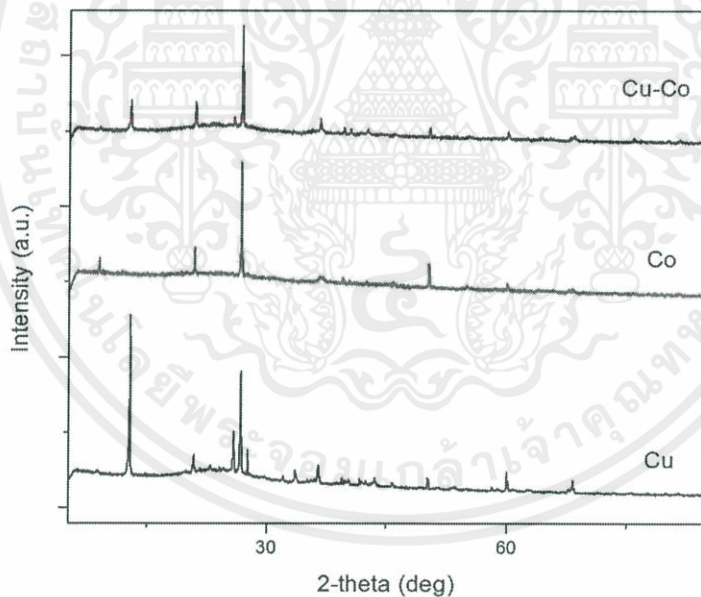


ภาพที่ 2(ก) กราฟแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เรย์ (XRD) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่สังเคราะห์ลงบนตัวรองรับคาร์บอนรูพรุนจากกากชานอ้อยในเงื่อนไข Ni, Cu และ Ni-Cu

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 3(ก) กราฟแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เรย์ (XRD) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่สังเคราะห์ลงบนตัวรองรับคาร์บอนรูพรุนจากกากชานอ้อยในเงื่อนไข Ni, Co และ Ni-Co



ภาพที่ 4(ก) กราฟแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เรย์ (XRD) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่สังเคราะห์ลงบนตัวรองรับคาร์บอนรูพรุนจากกากชานอ้อยในเงื่อนไข Cu, Co และ Cu-Co

จากการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะด้วย XRD ไม่ปรากฏพีคของโลหะที่สังเคราะห์ในการตรวจวัด ปรากฏแต่พีคของคาร์บอนและกากชานอ้อย อาจเกิดจากเวลาและอุณหภูมิในการแคลซิเนชันไม่เหมาะสม ทำให้โลหะยังไม่ฟอร์มตัวเป็นผลึก จึงไม่สามารถตรวจวัดโลหะด้วยเทคนิค XRD ได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# Porous carbon xerogel beads by simple method

Kantapat Nakaphan, Pacharapan Nantanapirom, Sutee Chutipaijit and Apiluck Eiad-ua\*

College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,  
1 Chalongkrung 1, Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

\*Corresponding Author, E-mail address: keapiluc@kmitl.ac.th

## Abstract

The production carbon aerogel and cryogel as an porous carbon with various applications in different field of study, are considerably high due to the extremely expensive critical drying and freeze drying method employed and the high cost starting material. Carbon xerogel has been introduced by replacing supercritical drying and freeze drying with hot drying technique. In this study, carbon xerogel beads were successfully prepared by sol-gel polymerization in silicone oil by simple method. Silicone oil was used in this experiment because it's a simple and inexpensive. Various resorcinol-formaldehyde beads were synthesized by changing rotation time, which related to the particles size and the porous properties of the porous carbon xerogel beads. From the experiment, the particle size increase with the increase in rotation time.

Keyword: Porous carbon; Xerogel; Silicone oil; Simple method

## 1. Introduction

Nanoporous carbon beads are widely used in various applications such as adsorbent material, material for catalyst, electric double capacitors and there still many space to explore. The synthesized carbon beads can obtained by supercritical drying with CO<sub>2</sub>, freeze drying and hot drying which called aerogel, cryogel and xerogel, respectively. Supercritical drying and freeze drying are effective method but the cost of processing very expensive comparing with hot air drying. The cost of carbon processing is attempt to select the suitable method. Furthermore, hot drying was the interested method to produce RF beads because of short drying time and much easier.

The purpose of this research was to prepare the RF xerogel beads with various particle size distributions by varying rotation times which related to the particle size by simple method via overhead stirrer. Particle size increase with the increase in rotation time but decrease with the increase in rotation speed. The overhead stirrer stirs RF solution in silicon oil. RF solution was the dispersed phase; silicon oil was used as a continuous phase. RF solution was separated from silicon oil. Silicon oil was used in this method because silicon oil has non-polar non-toxic and low cost but RF solution has polar. Due to the different polar, RF solution and silicon oil does not mix together. When started to stir, the hydro gel beads occurred, then followed by washing, hot air drying and carbonization.

## 2. Experimental

In this work, carbon xerogel beads CXBs were synthesized from the sol-gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde followed by inverse emulsion polymerization, hot drying and carbonize in air in Fig.1 [ ] At first, resorcinol-formaldehyde (RF) solution was prepared from resorcinol with formaldehyde in distilled water. Sodium carbonate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) was used as the basic catalyst. The prepared RF solution was kept at gelation temperature (303 K). Before RF solution lost their fluidity, it was dispersed into silicone oil solution. After that the emulsion (RF solution + silicone oil) was agitated at 200 rev/min and 343 K for 1, 3 and 5 hr, respectively in Fig.2. Before hot drying, cyclohexane, ethanol and propanol were used for solvent exchange. After that, RF beads were hot dried at 333 K for 24 hr to obtain RF xerogel beads. Finally, carbon xerogel beads were obtained by carbonization RF xerogel beads at 773 K for 2 hr

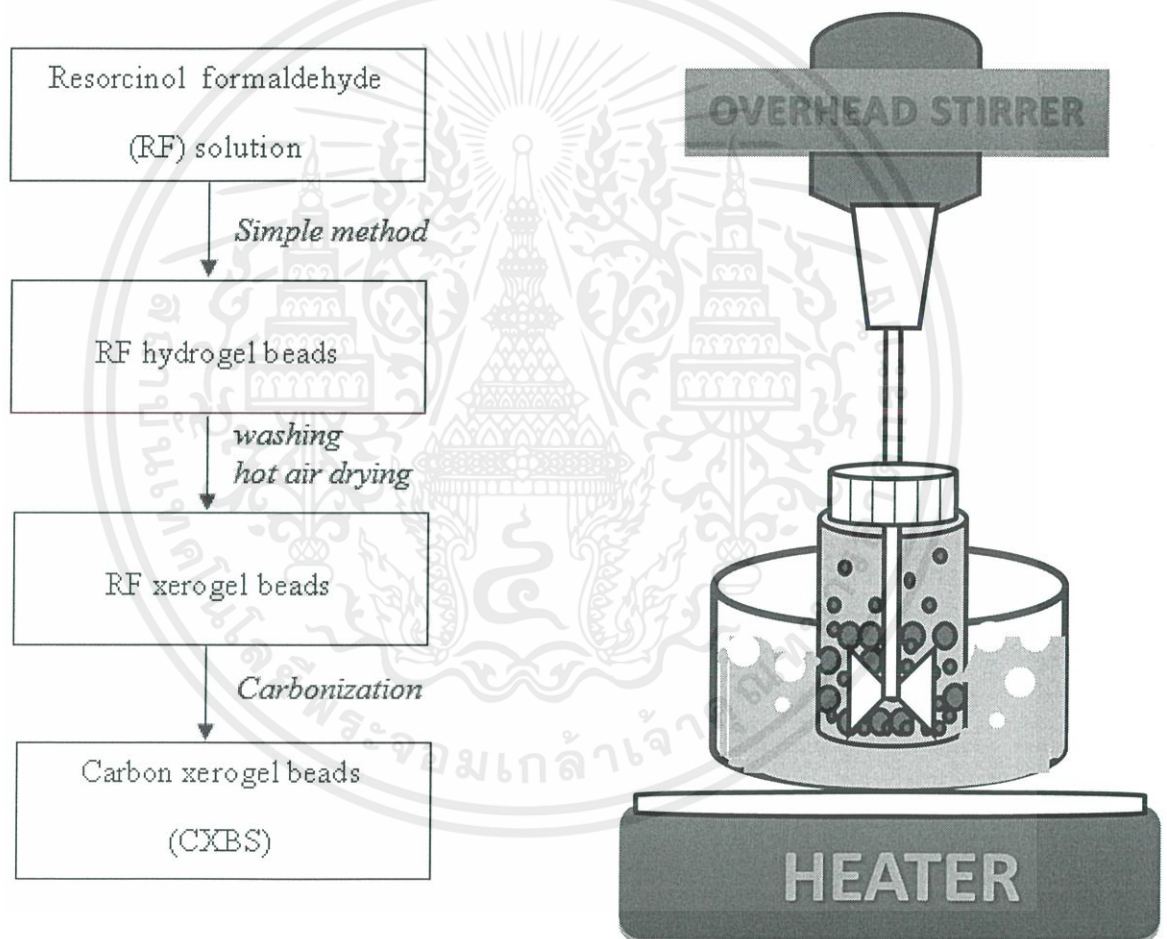


Fig. 1 The overhead stirrer in simple method

Fig. 2 The overhead stirrer in simple method

## 3. Result and discussion

The surface and morphology of carbon xerogel beads were observed by light microscope (Olympus) in Fig. 3. For a stirring time of 2 h, 3 h and 5 h, the average of diameter of particles was 102, 134 and 153  $\mu\text{m}$  respectively. The size of RF xerogel beads was increased by increasing time of stirring.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

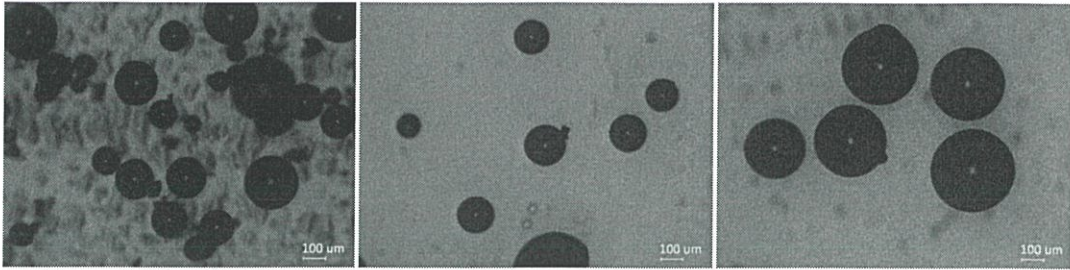


Fig. 3 Optical micrographs of the RF xerogel beads with different stirring times 2 h, 3 h and 5 h

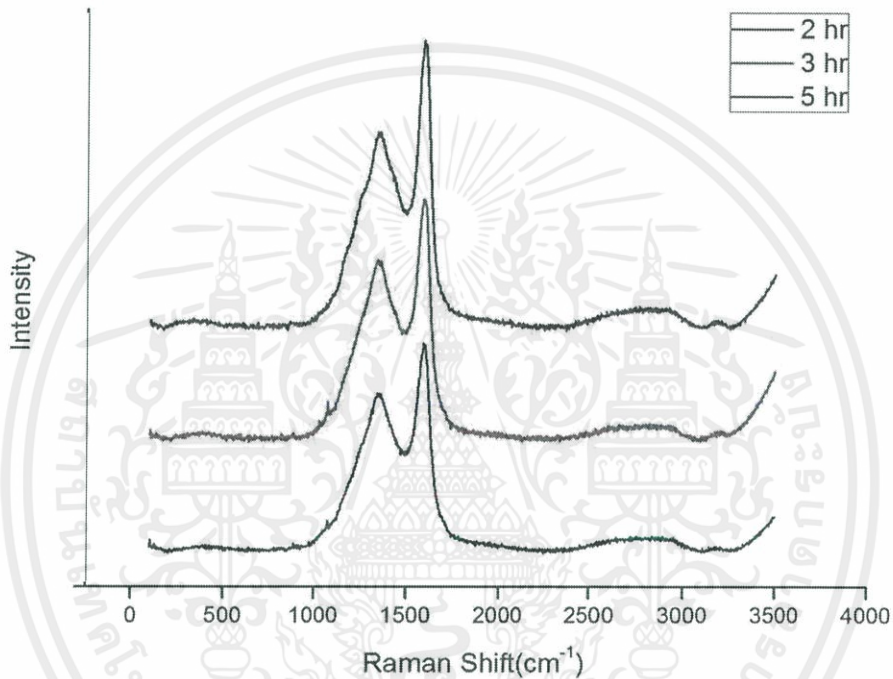


Fig. 4 Raman spectrum of carbon xerogel beads

Raman spectroscopy (Thermo Scientific™, DXR SmartRaman) with an excited laser wavelength of 532 nm (2.33 eV) with respect to three different points in the Raman shift range of 100 - 3500  $\text{cm}^{-1}$  was used to ensure that the carbon xerogel beads after carbonization have completely carbon. In Fig. 4 have shown the Raman spectrum of RF xerogel beads in different time of stirring. The centered of peak D and peak G at about 1345 and 1590  $\text{cm}^{-1}$ . The intensity of D band and G band of 2 h, 3h and 5 h was 420.58 and 555.21, 676.72 and 839.35, 1220.91 and 1465.48, respectively.  $I_G/I_D$  ratio of following time was 1.32, 1.24 and 1.20, respectively. Which indicated an amorphous structure [7]

#### 4. Conclusion

Carbon xerogel beads were successfully prepared by simple method via polycondensation of resorcinol-formaldehyde (RF) solution. The particle size increased with the increase in rotation time. The results offer a more effective method for preparing carbon beads that may be suitable for some applications, when

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

compared with conventional method. It is possible to scale up the apparatus for the mass production of carbon beads in the near future.

### Acknowledgements

The authors are grateful to the financial support from King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang Research Fund and also sincerely thank you to College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology for their supporting.

### References

- [1] S. Kim, T. Yamamoto, A. Endo, T. Ohmori, M. Nakaiwa, Adsorption of phenol and reactive dyes from aqueous solution on carbon cryogel microspheres with controlled porous structure, *Micro. Mes. Mat.*, 96 (2006) 191-196.
- [2] C. S. Sharma, M. M. Kulkarni, A. Sharma, M. Madou, Synthesized of carbon xerogel particles and fractal-like structures, *Chem. Eng.*, 64 (2009) 1536-1543.
- [3] T. Yamamoto, T. Nishimura, T. Suzuki, H. Tamon, Control of mesoporosity of carbongels prepared by sol-gel polycondensation and freeze-drying, *Non. Crys. Sol.*, 288 (2001) 46-55
- [4] S.I. Kim, T. Yamamoto, A. Endo, T. Ohmori, M. Nakaiwa. Influence of nonionic surfactant concentration on physical characteristics of resorcinol-formaldehyde carbon cryogel microspheres, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2006; 12 (3):484-488
- [5] T. Yamamoto, T. Sugimoto, T. Suzuki, S.r. Mukai, H. Tamon, Preparation and characterization of carbon cryogel microspheres, *Carbon.*, 40 (2002) 1345-1351
- [6] A. Eiad-ua, P. Sengsiri, W. Pecharpa, Facile preparation of monodisperse carbon beads, *Proceeding of PACCON2014.*, (2014) 449-452.
- [7] V. G. Pol et al, Carbon spherules: synthesis, properties and mechanistic elucidation, *Carbon.*, 42 (2004) 111-116.
- [8] S. Chandra, M. Manish, S. Ashutosh, M. Marc, Synthesis of carbon xerogel particle and fractal-like structures, *Chem. Eng. Sci.*, 64 (2009) 1536-1543.
- [9] A. Eiad-ua, P. Sangsiri, N. Kaewtrakulchai, Saruny Saksakunkrai, W. Pecharpa, Synthesis and characterization of metal supported on carbon xerogel beads with uniform particle size for application methylene blue adsorption, *Proceeding of GTSNN2014.*, (2014).



STEMa2016

## Organosolv pretreatment transformation process of bagasse to porous carbon material

Pacharapan Nantnarphirom<sup>a</sup>, Wasawat Kraithong<sup>b</sup>, Nawin Viriya-empikul<sup>c</sup> and Apiluck Eiad-ua<sup>a</sup> 1

- <sup>a</sup>College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL), Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>2</sup>National Nanotechnology Center, National Science and Technology Development Agency (NSTDA), 111, Thailand Science Park, Klougluang, Pathumthani 12120, Thailand

- <sup>c</sup>The Thailand Research Fund (TRF), Phaholyothin Road, Samsan Nai, Phayathai, Bangkok 10400, Thailand

### Abstract

Porous carbon material was synthesized from sugarcane bagasse by 2 steps. Firstly, organosolv pretreatment was using hot-compressed ethanol/water with various concentrations (0-100 %v). Secondly, transformed pretreatment bagasse to porous carbon via carbonization process under nitrogen atmosphere at 900°C for 2 hours. The highest surface area was found at a pretreatment temperature 180°C with ethanol-water mixture (25%v) and specific surface area was 382 m<sup>2</sup>/g while raw bagasse without pretreatment was 189 m<sup>2</sup>/g. Pretreatment bagasse and porous carbon were examined by Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared (FT-IR) analysis and characterized surface area by N<sub>2</sub> adsorption (BET). The result was showed that organosolv pretreatment using ethanol mixed water can increase the surface area and porosity of bagasse.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Selection and Peer-review under responsibility of International Conference on Science and Technology of the Emerging Materials.

**Keywords:** Bagasse; Organosolv Pretreatment; Organic Solvent; Carbon Material, Porous carbon

### 1. Introduction

Agricultural residues are the most abundantly found lignocellulosic biomass especially in countries where agricultural activities are dominant [1]. The agricultural processing industries are important sector, both economically and socially, but they also produce significant amount of by-products such as sugar industry. It has bagasse that was major by-product of cane sugar production. These by-products could be potentially used in many applications such as fuel in boilers to raise steam, used for paper production, fermentation sugar or carbon supported catalyst. Porous carbon has been a good catalyst support material because of its diverse porous structure, resistance to acidic and basic environment, low

\* Corresponding author. Tel.: +0-000-000-0000 ; fax: +0-000-000-0000 .

E-mail address: [apiluck.ei@kmitl.ac.th](mailto:apiluck.ei@kmitl.ac.th)

cost, easy accessibility and good recycling characteristics [2].

Lignocellulosic biomass was low cost residues mainly composed of cellulose, hemicellulose and lignin. These components were linkage within each other to form cell wall structure. It was hard to convert biomass into value-added products due to the complexity of structure of biomass. Thus, pretreatment process is necessary to alter the structure of biomass by increasing their surface area, removing the lignin content, reducing cellulose crystallinity or depolymerizing the hemicellulose, depending on the pretreatment methods employed [3]-[4]. Pretreatment would increase specific surface area and porosity to enhance the effective of catalyst support. Organosolv pretreatment is the process to extract lignin from lignocellulosic biomass with organic solvents such as methanol, ethanol, acetone etc. For economic reasons aqueous ethanol is generally the preferred solvent, having low boiling point, toxicity and cost, but the pretreatment process is always conducted under high pressure. In addition, mixture of solvent/water could improve ability to cleave structure of biomass and delignification which increase the surface area and porosity of the products.

Carbonization process is the method to turn biomass into porous carbon by carbonized in an inert atmosphere for produce porous carbon with high surface area and porosity which suitable for carbon-support material.

In this work, porous carbon with high porosity and surface area were synthesized by organosolv pretreatment of bagasse with ethanol/water in various concentrations. The process was conduct under temperature 180°C to study the effect of solvent that influent to structure of bagasse followed by carbonization process in nitrogen atmosphere at 900°C for 2 hours. This work aims to enhance the surface area of porous carbon via organosolv pretreatment.

## 2. Materials and methods

### 2.1 Raw Material

Sugarcane bagasse obtained from the PTT Global Chemical Public Company Limited, Thailand was used as the feedstock in this work. Bagasse was sieving size and choosing less than 0.85 mm. The bagasse was dried at 105 °C for 12 hours before processing .A portion of the sugarcane bagasse was carbonization under nitrogen atmosphere at 900°C 2 hours and characterized surface area by Brunauer-Emmett-Teller (BET) .Both untreated and treated sugarcane bagasse were analyzed and compared.

### 2.2 Bagasse Pretreatment

Organosolv pretreatment was performed in an autoclave reactor 600 mL with various concentrations of ethanol-water mixture) 0-100 v%) under temperature 180°C .The reaction time and solvent to bagasse ratio in all experiments were kept at 20 minutes and 6:1, respectively. When the desired reaction time was reached, the reactor was cooled down by immersing into a cold water bath. Then, sample was dried at 90°C for 24 hours.

### 2.3 Carbonization

Samples after pretreatment were put into the horizontal tube furnace reactor under nitrogen (N<sub>2</sub>) atmosphere. The carbonization temperature was 900°C at heating rate 5°C min<sup>-1</sup> under N<sub>2</sub> flow rate was 100 mL min<sup>-1</sup> and maintained at this temperature for 2 hours. After the reaction, the tube furnace reactor was naturally cooled to room temperature to obtained porous carbon with the highest surface area.

### 2.4 Characterization

The samples were examined morphology, chemical structure, surface area and porosity by Scanning Electron Microscopy (SEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET) and Fourier Transform Infrared (FT-IR) analysis.

## 3. Result and discussion

The morphology was investigated by Scanning Electron Microscope (SEM). Fig. 1 show the SEM image of untreated bagasse, ethanol-water mixture (25%v) pretreated bagasse and carbonized bagasse. Pretreated bagasse with ethanol-water mixture (25%v) appears the spherical particle on fiber surface. Carbonized bagasse has a more irregular and corrugated surface with thinner fibers compared to the untreated and pretreated bagasse as illustrated in Fig. 1 (a), (b). However, a relatively more porous structure can be observed for ethanol-water mixture (25%v) pretreated bagasse. Thus, pretreatment process can enhance surface area and porosity of bagasse due to structural damage by ethanol and water.

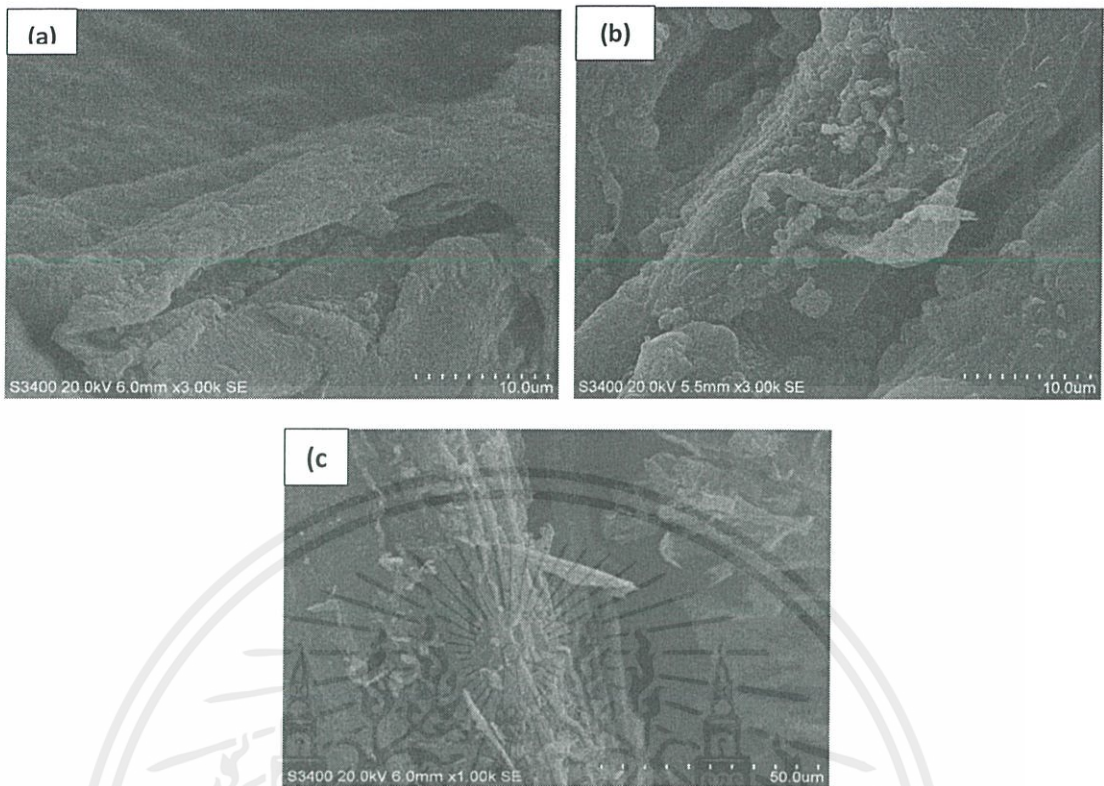


Fig. 1 SEM image of sugarcane bagasse (a) untreated bagasse (3000x magnification); (b) ethanol-water mixture (25%v) pretreated bagasse (3000x magnification); (c) carbonized bagasse (1000x magnification)

Brunauer-Emmett-Teller (BET) was used for measurement of surface area in carbonized porous carbon. Table 1 shows the carbon-support which were directly prepared from organosolv pretreatment under different conditions and carbonization.

In the table 1., we developed the porous carbon directly from carbonization under nitrogen atmosphere at 900 °C with different ethanol-water concentrations such as, 0, 25, 50, 75, 100 %v with BET surface areas of 366, 382, 327, 178 and 84 m<sup>2</sup>/g, respectively and pore diameter were 3.997, 3.682, 3.688, 3.692 and 3.718 nm respectively. In case of, BET surface area of untreated bagasse was 189 m<sup>2</sup>/g and pore diameter was 3.712 nm. As a result, the carbonized porous carbon of ethanol-water mixture (25%v) pretreated bagasse has highest BET surface area and lowest pore diameter. This condition appears to be the optimal co-solvent for bagasse delignification. As such, the use of either pure ethanol or water alone could not extensively delignify the biomass because of the decoupling of the synergistic roles that water could act as a nucleophile to attack and promote the cleavage of lignin, and ethanol could act as impregnating reagent and carry the degraded lignin fragments away from the bagasse into the ethanol solution [5]. These reasons cause to be increase of surface area and porosity of porous carbon. Therefore, condition, ethanol as a stand-alone solvent led to underdeveloped porosity reported from lowest BET surface area.

Table 1. The BET surface area of carbon-support in various condition of pretreatment.

Condition	Surface area (S <sub>BET</sub> , m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Pore diameter (nm)
Untreated bagasse	189	3.712
Ethanol/water 0%v	366	3.997
Ethanol/water 25%v	382	3.682
Ethanol/water 50%v	327	3.688
Ethanol/water 75%v	178	3.692
Ethanol/water 100%v	84	3.718

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

FTIR analysis was applied to examine the changes in chemical structures of bagasse after organosolv pretreatment. The spectra of ethanol-water mixture pretreated bagasse (0-100%v) and untreated bagasse were found to be similar as illustrated in Fig. 2. The bands at  $3330\text{ cm}^{-1}$  and  $2905\text{ cm}^{-1}$  which represent the hydroxyl (O-H) group [6] and CH stretching [7] were present in both untreated and pretreated bagasse. The presence of these bands might be attributed to the cellulose, hemicellulose and lignin content in bagasse, confirming the appearance of lignocellulosic matrix in this biomass [8]. The spectra at  $1425\text{ cm}^{-1}$  which represent the  $\text{CH}_2$  scissoring motion in crystalline cellulose diminished after pretreatment [9]. Whereas the absorbance of amorphous cellulose at  $897\text{ cm}^{-1}$  turned out to be more intense after organosolv pretreatment [1]. Amorphous cellulose as reported its more porous and irregular structure. This outcome suggests that the cellulose content in bagasse was altered into a more amorphous structure that contributed to a greater improvement in surface area and porosity enhancing after organosolv pretreatment. Lignin structure characterized by the peaks at  $1600\text{ cm}^{-1}$  and  $1515\text{ cm}^{-1}$  undergone some slight changes after the pretreatment. A reduction in the intensity of  $1515\text{ cm}^{-1}$  band coupled with the disappearance of  $1600\text{ cm}^{-1}$  band was observed in pretreated bagasse. These spectra [10] suggested that these findings might be the results of depolymerization of lignin during pretreatment.

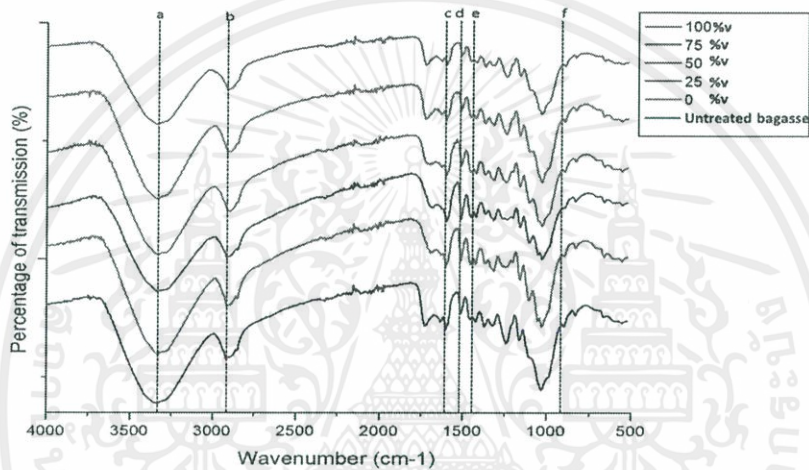


Fig. 2. FTIR Spectra of Pretreated and Untreated Bagasse (a)  $3330\text{ cm}^{-1}$ ; (b)  $2905\text{ cm}^{-1}$ ; (c)  $1600\text{ cm}^{-1}$ ; (d)  $1515\text{ cm}^{-1}$ ; (e)  $1425\text{ cm}^{-1}$  and (f)  $897\text{ cm}^{-1}$

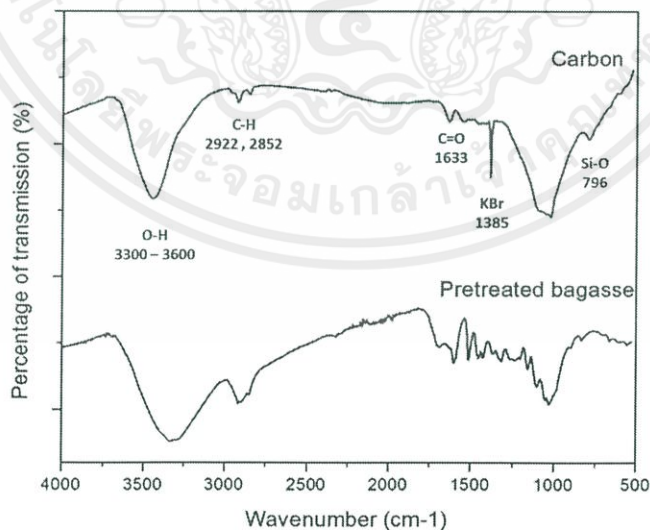


Fig. 3. FTIR Spectra of Pretreated Bagasse and carbon

Carbon from pretreated bagasse (25%v) was shown in Fig.3. The bands at  $3445\text{ cm}^{-1}$  which represent the hydroxyl (O-H) group in carbon same as pretreated bagasse. The spectra at  $2922\text{ cm}^{-1}$  and  $2852\text{ cm}^{-1}$  which represent the CH stretching that appear slightly of cellulose, hemicellulose and lignin content in carbon still remain after carbonization process. The peaks at  $1633\text{ cm}^{-1}$  attributable to C-O

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

stretch, probably carbonyl (conjugated C = O) as report carbon in form of coal. Lignin structure was disappear in carbon which peaks at 1600  $\text{cm}^{-1}$  and 1515  $\text{cm}^{-1}$  compare to pretreated bagasse that show transformation from bagasse to carbon.

#### 4. Conclusion

This study examined the effect of solvent concentration loading on bagasse by organosolv pretreatment. The pretreatment condition of ethanol-water mixture (25%v) has given highest surface area after carbonization process. Although changes in the chemical composition of pretreated bagasse was not apparent, the pretreated bagasse has more porous and less crystalline structure which is a desired feature for carbonization process and enhancement of surface area. The content of amorphous cellulose increased after organosolv pretreatment as confirmed by FTIR analysis. Then, the pretreated bagasse as mention was synthesized to porous carbon material with high surface area and porosity.

#### Acknowledgments

The authors are grateful for the National Nanotechnology Center (NANOTEC), National Science and Technology Development Agency (NSTDA) and College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang for their supporting

#### Reference

- [1] L.W. Yoon, T.N. Ang, G.C. Ngoh and A.M. Chua: Regression analysis on ionic liquid pretreatment of sugarcane bagasse and assessment of structural changes: *Biomass and Bioenergy* Vol. 36 (2012), p. 160-169.
- [2] Y. Yürüm, A. Taralp and T.N. Veziroglu: Storage of hydrogen in nanostructured carbon materials: *International journal of hydrogen energy* Vol. 34 (2009), p.3784-3798.
- [3] S. Banerjee, R. Sen, R.A. Pandey, T. Chakrabarti, et al.: Evaluation of wet air oxidation as a pretreatment strategy for bioethanol production from rice husk and process optimization: *Biomass and Bioenergy* Vol. 33 (2009), p.1680-1686.
- [4] Galbe M, Zacchi G: Pretreatment of lignocellulosic materials for efficient bioethanol production: *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology* Vol.108 (2007), p.41-65.
- [5] M.Wang, M. Leitch, C.C. Xu: Synthesis of phenol-formaldehyde resol resins using organosolv pine Lignins: *European Polymer Journal* Vol.45 (2009), p.3380-3388.
- [6] S. Kumar, U. Kothari, LZ Kong, YY Lee, RB Gupta: Hydrothermal pretreatment of switchgrass and corn stover for production of ethanol and carbon microspheres: *Biomass and Bioenergy* Vol.35 (2011), p.956-968.
- [7] S.Y. Oh<sup>a</sup>, D. Il Yoo , Y. Shin, et al.: Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy: *Carbohydrate Reserch* Vol.340 (2005), p.2376-2391.
- [8] S. Naik, V.V. Goud, P.K. Rout, K. Jacobson, A.K. Dalai: Characterization of Canadian biomass for alternative renewable biofuel: *Renewable Energy* Vol.35 (2010), p.1624-1631.
- [9] C.H. Kuo, C.K. Lee: Enhancement of enzymatic saccharification of cellulose by cellulose dissolution pretreatments: *Carbohydrate Polymers* Vol.77 (2009), p.41-46.
- [10] A.M. Adel, Z.H.A. El-Wahab, A.A. Ibrahim, M.T. Al-Shemy: Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lignocellulosic materials. Part I: Acid catalyzed hydrolysis: *Bioresource Technology* Vol.101 (2010), p.4446-4455.

## Introduction

The synthesized carbon beads can be obtained by supercritical drying with CO<sub>2</sub>, freeze drying and hot drying which called aerogel, cyrogel and xerogel, respectively. Supercritical drying and freeze drying are effective methods but the cost of processing is very expensive compared with hot air drying. The cost of carbon processing is attempted to select the suitable method. Furthermore, hot drying was the interested method to produce RF beads because of short drying time and much easier. The purpose of this research was to prepare the RF xerogel beads with various particle size distributions by varying rotation times which related to the particle size by simple method via overhead stirrer. Particle size increases with the increase in rotation time but decreases with the increase in rotation speed. The overhead stirrer stirs RF solution in silicon oil. RF solution was the dispersed phase; silicon oil was used as a continuous phase. RF solution was separated from silicon oil. Silicon oil was used in this method because silicon oil has non-polar, non-toxic and low cost but RF solution is polar. Due to the different polarity, RF solution and silicon oil do not mix together. When started to stir, the hydrogel beads occurred, then followed by washing, hot air drying and carbonization.

## Result and discussion

The surface and morphology of carbon xerogel beads were observed by light microscope (Olympus) in Fig. 3. For a stirring time of 2 h, 3 h and 5 h, the average diameter of particles was 102, 134 and 153 μm respectively. The size of RF xerogel beads was increased by increasing time of stirring.

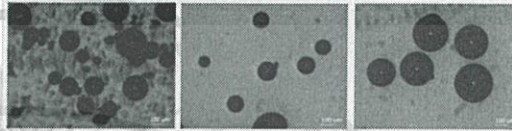


Fig. 3 Optical micrographs of the RF xerogel beads with different stirring times 2 h, 3 h and 5 h

Raman spectroscopy has shown the Raman spectrum of RF xerogel beads at different stirring times. The centered peak D and peak G are at about 1345 and 1590 cm<sup>-1</sup>. The intensity of the D band and G band for 2 h, 3 h and 5 h was 420.58 and 555.21, 676.72 and 839.35, 1220.91 and 1465.48, respectively. The I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> ratio for the following times was 1.32, 1.24 and 1.20, respectively, which indicated an amorphous structure.

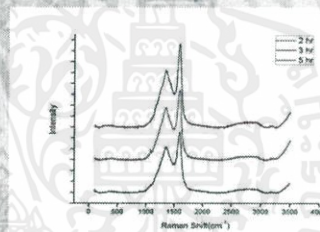
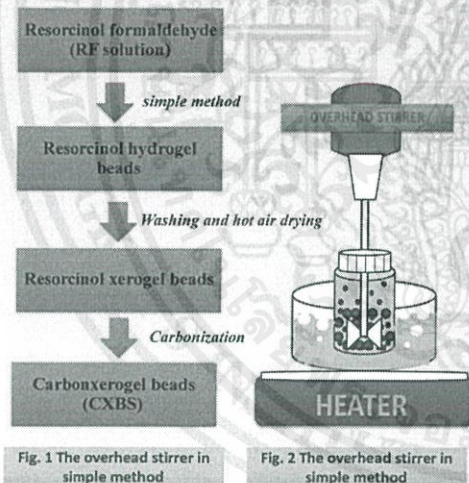


Fig. 4 Raman spectrum of carbon xerogel beads

## Experimental



## Conclusions

Carbon xerogel beads were successfully prepared by simple method via polycondensation of resorcinol-formaldehyde (RF) solution. The particle size increased with the increase in rotation time. The results offer a more effective method for preparing carbon beads that may be suitable for some applications, when compared with conventional methods. It is possible to scale up the apparatus for the mass production of carbon beads in the near future.

## Acknowledgment

The authors are grateful to the financial support from King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang Research Fund and also sincerely thank you to College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology for their supporting.

# ประวัติผู้เขียน



ชื่อ-นามสกุล นางสาวพรพรรณ นันทนาภิรมย์  
วัน เดือน ปีเกิด 2 สิงหาคม 2536  
ที่อยู่ 683/4 ถ.พหลโยธิน ต.ปากเพรียว อ.เมืองฯ  
จ.สระบุรี 18000  
E-mail address n.pacharapan@gmail.com  
ประวัติการศึกษา ระดับมัธยมศึกษา โรงเรียนสระบุรีวิทยาคม จังหวัดสระบุรี  
ประวัติการฝึกงาน ห้องปฏิบัติการวัสดุนาโนเพื่อพลังงานและการเร่งปฏิกิริยา ศูนย์นาโน  
เทคโนโลยีแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ  
(สวทช.)

## ผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์

- [1] K. Nakapan, P. Nantanapirom, S. Chutipaijit and A. Eiad-ua, "Porous carbon xerogel beads by simple method", Proceeding of Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology (JCREN 2014), December 21-23, 2014, Kanchanaburi, Thailand (Presenter-Poster)
- [2] P. Nantnarphirom, W. Kraithong, N. Viriya-empikul, A. Eiad-ua, "Organosolv pretreatment transformation process of bagasse to porous carbon material" Proceeding of International Conference on Science and Technology of Emerging Materials (STEMa2016).

## ผลงานที่ได้นำเสนอในที่ประชุมวิชาการ

- [1] K. Nakapan, P. Nantanapirom, S. Chutipaijit and A. Eiad-ua, "Porous carbon xerogel beads by simple method", Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology (JCREN 2014), December 21-23, 2014, Kanchanaburi, Thailand (Presenter-Poster)
- [2] P. Nantnarphirom, W. Kraithong, N. Viriya-empikul, A. Eiad-ua, "Organosolv pretreatment transformation process of bagasse to porous carbon material" International Conference on Science and Technology of Emerging Materials (STEMa2016), July 27-29, 2016, Chonburi, Thailand (Presenter-Poster)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้