# การเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอน ภายใต้ภาวะด่าง โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ (II) ออกไซด์ และไอร์ออน (III) ซัลเฟต

ธีร์ธวัช เต้จั้น

ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2560

# การเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอน ภายใต้ภาวะด่าง โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ (II) ออกไซด์ และไอร์ออน (III) ซัลเฟต

ธีร์ธวัช เต้จั้น

ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2560

# TWO-STEP CONVERSION OF LIGNIN TO PHENOLIC MONOMER COMPOUNDS UNDER ALKALINE CONDITIONS BY USING HYDROGEN PEROXIDE COUPLED WITH COPPER (II) OXIDE AND IRON (III) SULFATE AS CATALYSTS

THITHAWAT TECHAN

A REPORT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS
FOR THE DEGREE OF BACHELOR OF ENGINEERING IN CHEMICAL ENGINEERING
FACULTY OF ENGINEERING
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
ACADEMIC YEAR 2017

**ปริญญานิพนธ์เรื่อง** การเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอน ภายใต้ภาวะด่าง โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ (II) ออกไซด์ และไอร์ออน (III) ซัลเฟต

**โดย** นายธีรธวัช เต้จั้น

**อาจารย์ที่ปรึกษา** ดร.ณัฐนนท์ ไพบูลย์ศิลป์

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

---

ปริญญานิพนธ์นี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

คณะกรรมการตรวจสอบปริญญานิพนธ์

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

.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุรัตน์ อารีรัตน์)

.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธนวรรณ พิณรัตน์)

| | |
|---|---|
| **ปริญญานิพนธ์เรื่อง** | การเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอน ภายใต้ภาวะด่าง โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ (II) ออกไซด์ และไอร์ออน (III) ซัลเฟต |
| **โดย** | นายธีร์ธวัช เต้จั้น |
| **ปริญญา** | วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต |
| **สาขาวิชา** | วิศวกรรมเคมี |
| **ปีการศึกษา** | 2560 |
| **อาจารย์ที่ปรึกษา** | ดร.ณัฐนนท์ ไพบูลย์ศิลป์ |

## บทคัดย่อ

ปริญญานิพนธ์นี้ศึกษาการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอน ขั้นตอนที่ 1 การขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชของชานอ้อยเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัล ภาวะที่ศึกษา ได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 0.5-12 โดยมวลต่อปริมาตร และอุณหภูมิ 80-240 องศาเซลเซียส และขั้นตอนที่ 2 การเปลี่ยนลิกนินพอลิเมอร์ในผลิตภัณฑ์ของเหลวจากขั้นตอนแรกเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันภายใต้ภาวะด่าง โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ (II) ออกไซด์ และไอร์ออน (III) ซัลเฟต จากผลการทดลองในขั้นตอนที่ 1 พบว่าลิกนินร้อยละ 94.59-98.19 โดยมวลของลิกนินองค์ประกอบในชานอ้อย ถูกขจัดออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลว เมื่อใช้ภาวะการทดลองที่ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และอุณหภูมิ ดังนี้ (0.5, 210) (1, 200) (2, 180) (3, 160) (4, 140) และ (12, 100) ภายใต้ภาวะดังกล่าว เฮมิเซลลูโลสร้อยละ 85.56-92.20 โดยมวลของเฮมิเซลลูโลสองค์ประกอบในชานอ้อยถูกขจัดออกมาด้วย ส่วนกากของแข็งที่เหลือมีเซลลูโลสเป็นองค์ประกอบร้อยละ 73.26-78.52 โดยมวล จากผลการทดลองในขั้นตอนที่ 2 พบว่าลิกนินพอลิเมอร์ถูกเปลี่ยนเป็นไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์ กรดไฮดรอกซีเบนโซอิก วานิลลิน กรดวานิลลิก ไซริงกัลดีไฮด์ และกรดไซริงกิค ร้อยละผลได้รวมของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์สูงที่สุดเท่ากับ 3.09 โดยมวล เมื่อใช้ผลิตภัณฑ์ของเหลวจากขั้นตอนแรกที่ภาวะ (3, 160) ผลจากการศึกษานี้ชี้ให้เห็นว่า วิธีการเปลี่ยนลิกนินแบบ 2 ขั้นตอน สามารถขจัดองค์ประกอบอสัณฐานคือลิกนินและเฮมิเซลลูโลสออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวได้ในขั้นตอนที่ 1 และทำลายโครงสร้างของลิกนินพอลิเมอร์เกิดเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ได้ในขั้นตอนที่ 2 นอกจากนี้กากเซลลูโลสที่เหลือจากปฏิกิริยาในขั้นตอนที่ 1 ไม่ถูกปนเปื้อนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็ง ซึ่งสามารถนำไปใช้ประโยชน์หรือเปลี่ยนด้วยวิธีการทางเคมีเป็นผลิตภัณฑ์มูลค่าเพิ่มอื่นๆ ได้

| | |
|---|---|
| **Report Title** | Two-step Conversion of Lignin to Phenolic Monomer Compounds under Alkaline Conditions by using Hydrogen Peroxide coupled with Copper (II) Oxide and Iron (III) Sulfate as Catalysts |
| **By** | Mr. Thithawat Techan |
| **Degree** | Bachelor of Engineering |
| **Program** | Chemical Engineering |
| **Year** | 2017 |
| **Advisor** | Dr.Natthanon Phaiboonsilpa |


## ABSTRACT

Two-step conversion of lignin to phenolic monomer compounds was investigated. Hydrothermal liquefaction was performed to liquefy lignin from cell wall of sugarcane bagasse in the first stage. The reaction conditions, i.e. NaOH solutions of 0.5-12%w/v and temperatures of 80-240°C, were studied. The first-stage liquefied lignin was then subjected to oxidative depolymerization under alkaline conditions by using hydrogen peroxide coupled with copper (II) oxide and iron (III) sulfate as catalysts in the second stage. As a result, 94.59-98.19wt% of constituent lignin was removed from the cell wall and recovered as liquefied products in the first stage. The appropriate NaOH concentrations and the corresponding temperatures were (0.5, 210), (1, 200), (2, 180), (3, 160), (4, 140), and (12, 100). Under such conditions, 85.56-92.20wt% of constituent hemicelluloses were found to be liquefied, while 73.26-78.52wt% of the remaining solid residue were composed of cellulose. In the second stage, 4-hydroxybenzaldehyde, 4-hydroxybenzonic acid, vanillin, vanillic acid, syringaldehyde, and syringic acid were produced from the first-stage liquefied lignin. The highest total yield of phenolic monomers was found at 3.09wt% by using liquefied lignin from the first stage as treated by (3, 160). This two-step lignin conversion method has been proved to successfully liquefy the amorphous cell wall components, i.e. hemicelluloses and lignin, in the first stage into liquefied products which would be depolymerized further to obtain phenolic monomers in the second stage. The solid residue, composed mainly of cellulose, moreover does not contaminate with any solid catalysts. Therefore, this residual cellulose could be further utilized in a wide range of applications.

# กิตติกรรมประกาศ

ปริญญานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยความกรุณาจาก ดร.ณัฐนนท์ ไพบูลย์ศิลป์ อาจารย์ที่ปรึกษาปริญญานิพนธ์ ที่คอยให้คำแนะนำ ความช่วยเหลือ ความเมตตา ตลอดจนถ่ายทอดประสบการณ์ที่ดี และขอขอบคุณทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่ สัญญาเลขที่ MRG5980129 จากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ที่สนับสนุนเงินในการซื้อเครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย และสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.)

ขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุรัตน์ อารีรัตน์ และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธนวรรณ พิณรัตน์ กรรมการตรวจสอบปริญญานิพนธ์ที่ให้คำแนะนำในการสอบปริญญานิพนธ์ ตลอดจนคำชี้แนะในการเขียนปริญญานิพนธ์ฉบับนี้ให้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอบพระคุณคณาจารย์ประจำภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ถ่ายทอดความรู้เทคนิค และประสบการณ์ทางวิศวกรรมศาสตร์

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

กราบขอบพระคุณ บิดา มารดา ที่คอยให้กำลังใจ และให้การสนับสนุนในทุกๆ ด้าน ผู้ศึกษารู้สึกซาบซึ้งและสำนึกในพระคุณจากท่านทั้งสองอย่างยิ่ง

ขอบคุณ นายวศิน ศิริจันทร์ชื่น และเพื่อนร่วมชั้นเรียนภาควิชาวิศวกรรมเคมีทุกท่านที่ให้ความช่วยเหลือ และมีส่วนทำให้ปริญญานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยดี

ธีร์ธวัช เต้จั้น

# สารบัญ


บทคัดย่อ ..... I

กิตติกรรมประกาศ ..... III

สารบัญ ..... IV

สารบัญตาราง ..... VII

สารบัญรูป ..... VIII

บทที่ 1 บทนำ ..... 1

1.1 ที่มาและความสำคัญ ..... 1

1.2 วัตถุประสงค์ ..... 3

1.3 ขอบเขตการศึกษา ..... 3

1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ ..... 4

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง ..... 5

2.1 ชีวมวล ..... 5

2.2 ลิกโนเซลลูโลส ..... 5

2.2.1 เซลลูโลส ..... 6

2.2.2 เฮมิเซลลูโลส ..... 7

2.2.3 ลิกนิน ..... 7

2.3 การปรับสภาพทางเคมีของลิกโนเซลลูโลส ..... 10

2.3.1 การปรับสภาพโดยใช้ด่าง ..... 10

2.3.2 การปรับสภาพโดยใช้กรด ..... 11

2.3.3 การปรับสภาพโดยการระเบิดด้วยไอน้ำ ..... 11

2.3.4 การปรับสภาพโดยใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ ..... 11

2.4 วิธีการขจัดลิกนิน ..... 12

2.4.1 กระบวนการผลิตเยื่อกระดาษแบบคราฟท์ ..... 12

2.4.2 กระบวนการผลิตเยื่อกระดาษโดยใช้ซัลไฟต์ ..... 14

2.4.3 กระบวนการขจัดลิกนินโดยใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ ..... 14

2.4.4 กระบวนการขจัดลิกนินโดยการไฮโดรไลซิสภายใต้ภาวะกรด ..... 15

2.5 การออกซิเดชันของลิกนิน ..... 16

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง ..... 17

# สารบัญ (ต่อ)


บทที่ 3 วิธีการทดลอง ..... 19
3.1 การเตรียมตัวอย่างชานอ้อย ..... 19
3.1.1 การลดขนาด ..... 19
3.1.2 การสกัดด้วยอะซิโตน ..... 19
3.1.3 การสกัดด้วยน้ำร้อน ..... 19
3.2 การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของชานอ้อยด้วยวิธีเคลซอนลิกนิน ..... 20
3.3 การเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 1 ขั้นตอน ..... 22
3.4 การเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอน ..... 23
3.4.1 ขั้นตอนที่ 1 การขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชและเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัล ..... 23
3.4.2 ขั้นตอนที่ 2 การเปลี่ยนลิกนินในผลิตภัณฑ์ของเหลวเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน ..... 25
3.5 การสกัดสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ด้วยเอทิลอะซิเตท ..... 26
3.6 การทำปฏิกิริยาอนุพันธ์ซิลลิเลทของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ ..... 27
3.7 ขั้นตอนการวิเคราะห์ ..... 28
3.7.1 การวิเคราะห์น้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวในไฮโดรไลเซท ..... 28
3.7.2 การวิเคราะห์สารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ในผลิตภัณฑ์ของเหลว ..... 29
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผล ..... 30
4.1 ปริมาณเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินในโครงสร้างผนังเซลล์พืชของชานอ้อยปราศจากสารสกัด ..... 30
4.2 การเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 1 ขั้นตอน ..... 31
4.3 การเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอน ..... 34
4.3.1 ขั้นตอนที่ 1 การขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชและเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัล ..... 35
4.3.2 ขั้นตอนที่ 2 การเปลี่ยนลิกนินในผลิตภัณฑ์ของเหลวเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน ..... 38
บทที่ 5 สรุปผลและข้อเสนอแนะ ..... 44
5.1 สรุปผล ..... 44
5.2 ข้อเสนอแนะ ..... 45

# สารบัญ (ต่อ)

บรรณานุกรม ..... 46
ภาคผนวก ..... 50
ภาคผนวก ก การเตรียมสารเคมี ..... 51
ภาคผนวก ข ข้อมูลดิบ ..... 53
ภาคผนวก ค วิธีการคำนวณ ..... 59

# สารบัญตาราง


ตารางที่ 2.1 ร้อยละโดยมวลของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินในลิกโนเซลลูโลส ..... 6
ตารางที่ 4.1 น้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวที่เป็นองค์ประกอบในชานอ้อยปราศจากสารสกัด ..... 30
ตารางที่ 4.2 องค์ประกอบทางเคมีในโครงสร้างผนังเซลล์พืชของชานอ้อยปราศจากสารสกัด ..... 31
ตารางที่ 4.3 ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ แบบ 1 ขั้นตอน ภายใต้ภาวะด่าง โดยใช้ชานอ้อยปราศจากสารสกัด สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 12 โดยมวลต่อปริมาตร อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส และเวลา 60 นาที ..... 34
ตารางที่ 4.4 องค์ประกอบหลักทางเคมีที่เหลืออยู่ในกากของแข็งหลังทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลในขั้นตอนที่ 1 ..... 36
ตารางที่ 4.5 ร้อยละโดยมวลของเฮมิเซลลูโลสและลิกนินที่ถูกขจัดออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชของชานอ้อยปราศจากสารสกัดหลังทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลในขั้นตอนที่ 1 ..... 37
ตารางที่ 4.6 สารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันในขั้นตอนที่ 2 ..... 40
ตารางที่ 4.7 สารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์จากวิธีการเปลี่ยนลิกนินแบบ 1 และ 2 ขั้นตอน ..... 42
ตารางที่ 4.8 มูลค่าของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่ผลิตได้จากวิธีการเปลี่ยนลิกนินแบบ 1 และ 2 ขั้นตอน เมื่อใช้ชานอ้อยปราศจากสารสกัด 100 กิโลกรัม ..... 43
ตารางที่ ก.1 น้ำหนักโซเดียมไฮดรอกไซด์และความเข้มข้นสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ..... 51
ตารางที่ ข.1 ร้อยละโดยมวลของกากของแข็งหลังทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลในขั้นตอนที่ 1 ..... 54

# สารบัญรูป


รูปที่ 2.1 โครงสร้างโมเลกุลของเซลลูโลส ..... 7
รูปที่ 2.2 โครงสร้างโมเลกุลของเฮมิเซลลูโลส ..... 7
รูปที่ 2.3 โครงสร้างโมเลกุลหน่วยย่อยฟีนิลโพรเพน ..... 8
รูปที่ 2.4 โครงสร้างโมเลกุลหน่วยย่อยของลิกนิน ..... 8
รูปที่ 2.5 โครงสร้างโมเลกุลของลิกนิน ..... 9
รูปที่ 2.6 พันธะระหว่างหน่วยย่อยของลิกนิน ..... 10
รูปที่ 2.7 โครงสร้างโมเลกุลของคราฟท์ลิกนิน ..... 13
รูปที่ 2.8 ปฏิกิริยาหลักที่เกิดขึ้นในกระบวนการผลิตเยื่อกระดาษแบบคราฟท์ ..... 13
รูปที่ 2.9 โครงสร้างโมเลกุลของลิกนินที่เกิดขึ้นจากกระบวนการผลิตเยื่อกระดาษ โดยใช้ซัลไฟต์ ..... 14
รูปที่ 2.10 การสลายของลิกนินพอลิเมอร์เป็นลิกนินมอนอเมอร์ภายใต้ภาวะกรด ..... 15
รูปที่ 2.11 กลไกลการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของลิกนิน ..... 16
รูปที่ 2.12 กลไกลการรีพอลิเมอร์ไรเซชัน ..... 16
รูปที่ 4.1 โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิมอนอเมอร์แบบ 1 ขั้นตอน ภายใต้ภาวะด่าง โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้นร้อยละ 12 โดยมวลต่อปริมาตร อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส และเวลา 60 นาที ..... 32
รูปที่ 4.2 ร้อยละโดยมวลของกากของแข็งที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาไอโดรเทอร์มัลในขั้นตอนที่ 1 โดยใช้ชานอ้อยปราศจากสารสกัด สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้นร้อยละ 0.5-12 โดยมวลต่อปริมาตร อุณหภูมิ 80-240 องศาเซลเซียส และเวลา 30 นาที ..... 34
รูปที่ 4.3 ตัวอย่างโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชของชานอ้อยปราศจากสารสกัดในขั้นตอนที่ 1 โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 3 โดยมวลต่อปริมาตร อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส และเวลา 30 นาที ..... 38
รูปที่ 4.4 ตัวอย่างโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันในขั้นตอนที่ 2 โดยใช้ผลิตภัณฑ์ของเหลวจากขั้นตอนแรกที่มีภาวะการขจัดลิกนิน ได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 3 โดยมวลต่อปริมาตร อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส และเวลา 30 นาที ..... 39

# สารบัญรูป (ต่อ)


รูปที่ ข.1 รูปแบบของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลในขั้นตอนที่ 1 ..... 53
รูปที่ ข.2 กราฟมาตรฐานระหว่างพื้นที่ใต้กราฟและความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน กลูโคส ..... 54
รูปที่ ข.3 กราฟมาตรฐานระหว่างพื้นที่ใต้กราฟและความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน ไซโลส ..... 55
รูปที่ ข.4 กราฟมาตรฐานระหว่างพื้นที่ใต้กราฟและความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน อะราบิโนส ..... 55
รูปที่ ข.5 กราฟมาตรฐานระหว่างอัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟของสารละลายมาตรฐาน ต่อสารมาตรฐานและความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์ ..... 56
รูปที่ ข.6 กราฟมาตรฐานระหว่างอัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟของสารละลายมาตรฐาน ต่อสารมาตรฐานและความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานไฮดรอกซีเบนโซอิก ..... 56
รูปที่ ข.7 กราฟมาตรฐานระหว่างอัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟของสารละลายมาตรฐาน ต่อสารมาตรฐานภายในและความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานวานิลลิน ..... 57
รูปที่ ข.8 กราฟมาตรฐานระหว่างอัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟของสารละลายมาตรฐาน ต่อสารมาตรฐานและความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานกรดวานิลลิก ..... 57
รูปที่ ข.9 กราฟมาตรฐานระหว่างอัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟของสารละลายมาตรฐาน ต่อสารมาตรฐานและความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานไซริงกัลดีไฮด์ ..... 58
รูปที่ ข.10 กราฟมาตรฐานระหว่างอัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟของสารละลายมาตรฐาน ต่อสารมาตรฐานและความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานกรดไซริงกิค ..... 58

# บทที่ 1
# บทนำ

## 1.1 ที่มาและความสำคัญ

ปัญหาความไม่สมดุลระหว่างความต้องการใช้พลังงานที่สูงขึ้นกับปริมาณเชื้อเพลิงฟอสซิลที่มีอยู่อย่างจำกัดส่งผลให้เกิดแนวคิดเรื่องพลังงานทดแทนขึ้น โรงกลั่นชีวภาพ (biorefinery) เป็นแนวคิดการนำชีวมวลโดยเฉพาะอย่างยิ่งวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรมาแปลงสภาพทางเคมีเป็นเชื้อเพลิงและเคมีภัณฑ์ กระบวนการของโรงกลั่นชีวภาพประกอบด้วย 2 ขั้นตอน ได้แก่ ขั้นตอนที่ 1 การปรับสภาพชีวมวลเพื่อให้มีความพร้อมต่อการแปลงสภาพทางเคมีในขั้นตอนถัดไป และขั้นตอนที่ 2 การแปลงสภาพทางเคมีของชีวมวลเป็นเชื้อเพลิงและเคมีภัณฑ์

ชีวมวลเป็นแหล่งพลังงานหมุนเวียนที่มีศักยภาพในการเปลี่ยนเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพและเคมีภัณฑ์ที่มีมูลค่า ลิกโนเซลลูโลส (lignocellulose) คือ ชีวมวลที่มาจากผนังเซลล์พืชซึ่งมีองค์ประกอบหลักทางเคมี ได้แก่ เฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนิน อัตราส่วนโดยประมาณเป็นร้อยละ 30:40:30 ตามลำดับ ปริมาณและโครงสร้างทางเคมีของแต่ละองค์ประกอบแตกต่างกันขึ้นอยู่กับชนิดของพืช ตัวอย่างลิกโนเซลลูโลสที่พบได้ในประเทศไทย เช่น ชานอ้อย ซังข้าวโพด และฟางข้าว ปัจจุบันโดยส่วนใหญ่วัสดุดังกล่าวถูกนำมาใช้เป็นแหล่งเชื้อเพลิงเพื่อผลิตพลังงานความร้อนโดยการเผา แต่เมื่อพิจารณาองค์ประกอบของลิกโนเซลลูโลส พบว่าหากใช้กระบวนการแปลงสภาพที่เหมาะสมเพื่อแยกเฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนินออกจากกัน องค์ประกอบเหล่านี้สามารถนำมาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตเชื้อเพลิงหรือเคมีภัณฑ์ที่มีมูลค่าได้

เซลลูโลสเป็นพอลิเมอร์ที่เกิดจากการเชื่อมต่อกันของกลูโคสซึ่งเป็นน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวที่มีคาร์บอน 6 อะตอม และมีโครงสร้างผลึกที่ยากต่อการทำลายสายโซ่พอลิเมอร์ ส่วนเฮมิเซลลูโลสเป็นพอลิเมอร์ที่มีมวลโมเลกุลต่ำกว่าเซลลูโลส และมีโครงสร้างอสัณฐาน เกิดจากน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวชนิดที่มีคาร์บอน 5 อะตอม และชนิดที่มีคาร์บอน 6 อะตอม เชื่อมต่อกัน เซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสสามารถนำมาผลิตเป็นเชื้อเพลิงและสารเคมีได้ เช่น การนำลิกโนเซลลูโลสมาผ่านกระบวนการทำลายสายโซ่พอลิเมอร์ (depolymerization) เพื่อให้ได้น้ำตาลโมเลกุลเดี่ยว จากนั้นหมักน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวที่ได้เป็นเอทานอล เป็นต้น

ลิกนินเป็นพอลิเมอร์ที่มีความซับซ้อนมากกกว่าเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส เนื่องจากโครงสร้างของลิกนินประกอบด้วยหน่วยย่อย 3 ชนิด ได้แก่ พาราคูมาริลแอลกอฮอล์ (p-coumaryl alcohol) โคนิเฟอริลแอลกอฮอล์ (coniferyl alcohol) และซิแนพพิลแอลกอฮอล์ (sinapyl alcohol)

เชื่อมต่อกันด้วยพันธะระหว่างคาร์บอน 2 อะตอม (C-C) หรือพันธะระหว่างอะตอมของคาร์บอนและอะตอมของออกซิเจน (C-O) การเชื่อมต่อกันของทั้งสามหน่วยย่อยเกิดขึ้นอย่างอิสระทำให้ลิกนินพอลิเมอร์มีโครงสร้างสามมิติ

การผลิตเชื้อเพลิงหรือสารเคมีจากลิกนินโดยทั่วไปทำได้โดยการขจัดลิกนิน (delignification) ออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชให้อยู่ในรูปผลิตภัณฑ์ของเหลว จากนั้นทำลายสายโซ่พอลิเมอร์ของลิกนินเพื่อผลิตสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ ตัวอย่างกระบวนการขจัดลิกนินที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมผลิตกระดาษ ได้แก่ กระบวนการผลิตเยื่อกระดาษแบบคราฟท์ (Kraft pulping process) โดยขจัดลิกนินออกจากเยื่อกระดาษภายใต้ภาวะด่าง ผลิตภัณฑ์ลิกนินที่เกิดขึ้นเรียกว่า “คราฟท์ลิกนิน” ซึ่งนอกจากการนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงเพื่อผลิตพลังงานความร้อนแล้ว คราฟท์ลิกนินยังสามารถนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นเพื่อผลิตสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่มีมูลค่าสูงกว่าได้

Xinping และคณะ (2014) ศึกษาการทำลายโครงสร้างพอลิเมอร์ของลิกนินโดยปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบ 1 ขั้นตอน ภายใต้ภาวะด่าง โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ พบว่าการทำลายโครงสร้างพอลิเมอร์ของลิกนินจะเกิดขึ้นได้ดี เมื่อใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ ร่วมกับการใช้คอปเปอร์ (II) ออกไซด์และไอร์ออน (III) ซัลเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่วิธีการขจัดลิกนินและเปลี่ยนลิกนินพอลิเมอร์เป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 1 ขั้นตอน มีจุดด้อยคือกากของแข็งหลังทำปฏิกิริยาซึ่งประกอบด้วยเซลลูโลสปริมาณมากถูกเจือปนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็ง การนำกากเซลลูโลสนี้ไปใช้งานต่อจึงจำเป็นต้องอาศัยขั้นตอนการแยก ดังนั้นผู้ศึกษาจึงมีความสนใจที่จะพัฒนากระบวนการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอน ภายใต้ภาวะด่าง โดยในขั้นตอนที่ 1 เป็นการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชและเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัล (hydrothermal liquefaction) และขั้นตอนที่ 2 เปลี่ยนลิกนินที่อยู่ในรูปพอลิเมอร์ในผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากขั้นตอนแรกเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidative depolymerization) โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ร่วมกับการใช้คอปเปอร์ (II) ออกไซด์และไอร์ออน (III) ซัลเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการศึกษาเบื้องต้นโดยอติวิชญ์ (2559) การเปลี่ยนลิกนินในชานอ้อยปราศจากสารสกัดเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอน ภายใต้ภาวะด่าง ปัจจัยที่ศึกษาได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในช่วงร้อยละ 1.0-4.0 โดยมวลต่อปริมาตร และอุณหภูมิในช่วง 100-180 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะขนาด 10 มิลลิลิตร ระยะเวลา 30 นาที พบว่าเฮมิเซลลูโลสและลิกนินถูกขจัดออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชของอ้อยปราศจากสารสกัดได้ร้อยละ 89.87-92.20 และ 94.59-98.18 โดยมวล ตามลำดับ และในขั้นตอนที่ 2 ใช้ไฮโดรเจน

เปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ร่วมกับคอปเปอร์ (II) ออกไซด์ และไอร์ออน (III) ซัลเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่ามีความเป็นไปได้ที่ลิกนินพอลิเมอร์สามารถถูกเปลี่ยนเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ด้วยกระบวนการแบบ 2 ขั้นตอนดังกล่าว อย่างไรก็ตามการศึกษาข้างต้นยังขาดการวิเคราะห์ชนิดและปริมาณของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ งานวิจัยนี้จึงดำเนินการศึกษาต่อเพื่อประเมินภาวะที่เหมาะสมในการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอน โดยพิจารณาจากปริมาณสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์สูงที่สุด และการได้กลับคืนมาของเซลลูโลสในกากของแข็ง

## 1.2 วัตถุประสงค์

ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการเปลี่ยนลิกนินในชานอ้อยเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอน ภายใต้ภาวะด่าง โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ร่วมกับการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ และใช้คอปเปอร์ (II) ออกไซด์และไอร์ออน (III) ซัลเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

## 1.3 ขอบเขตการศึกษา

1.3.1 ศึกษาการเปลี่ยนลิกนินในชานอ้อยปราศจากสารสกัดเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอน ภายใต้ภาวะด่าง โดยในขั้นตอนที่ 1 เป็นการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชและเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัล และขั้นตอนที่ 2 เป็นการเปลี่ยนลิกนินที่อยู่ในรูปพอลิเมอร์ในผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากขั้นตอนแรกเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ ร่วมกับการใช้คอปเปอร์ (II) ออกไซด์ และไอร์ออน (III) ซัลเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

1.3.2 ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และอุณหภูมิต่อการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชในขั้นตอนที่ 1

1.3.3 วิเคราะห์ชนิดและปริมาณสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ในของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างของผนังเซลล์พืชในขั้นตอนที่ 1

1.3.4 ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในขั้นตอนที่ 1 ต่อการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ในขั้นตอนที่ 2

1.3.5 วิเคราะห์ชนิดและปริมาณของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่เกิดขึ้นจากการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ในขั้นตอนที่ 2

## 1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ

1.4.1 วิธีการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอนที่มีประสิทธิภาพ และสามารถนำกากของแข็งไปใช้ประโยชน์ต่อได้โดยไม่ต้องอาศัยขั้นตอนการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็ง

1.4.2 ภาวะที่เหมาะสมของการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอน

1.4.3 ทราบชนิดและปริมาณของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ ซึ่งสามารถนำไปเป็นข้อมูลประกอบในการพิจารณาแนวทางการนำไปใช้ประโยชน์เป็นสารตั้งต้นเพื่อผลิตเป็นเชื้อเพลิงหรือเคมีภัณฑ์ที่มีมูลค่าเพิ่มต่อไป

# บทที่ 2

# ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เนื้อหาในบทนี้กล่าวถึงชีวมวล ลิกโนเซลลูโลสและองค์ประกอบทางเคมี วิธีการปรับสภาพลิกโนเซลลูโลสเพื่อขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืช วิธีการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ และหัวข้อสุดท้ายเป็นการสรุปสาระสำคัญของงานวิจัยที่เกี่ยวข้องเพื่อเป็นแนวทางในการดำเนินงาน

## 2.1 ชีวมวล (biomass)

ชีวมวล คือ สารอินทรีย์ที่เป็นแหล่งกักเก็บพลังงานจากธรรมชาติและสามารถนำมาใช้ผลิตพลังงานได้ แบ่งชีวมวลตามแหล่งที่มาได้ 3 ประเภท ดังนี้

1) ชีวมวลจากพืช เช่น วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร และวัสดุเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรม
2) ชีวมวลจากสัตว์ เช่น ไขมัน ซากสัตว์ และมูลสัตว์
3) ชีวมวลจากกิจกรรมของมนุษย์ เช่น ของเสียจากครัวเรือน และขยะชุมชน

ลิกโนเซลลูโลส คือ ชีวมวลจากพืชที่ผนังเซลล์ประกอบด้วยองค์ประกอบหลักทางเคมี ได้แก่ เฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนิน ปริมาณของแต่ละองค์ประกอบขึ้นอยู่กับชนิดของพืช ตัวอย่างลิกโนเซลลูโลสที่พบได้ในประเทศไทย เช่น ชานอ้อย ซังข้าวโพด ฟางข้าว เป็นต้น

## 2.2 ลิกโนเซลลูโลส (lignocellulose)

ลิกโนเซลลูโลส คือ สารอินทรีย์จากพืชซึ่งมีสารประกอบเชิงซ้อนของเฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนินเป็นองค์ประกอบหลักทางเคมีของโครงสร้างผนังเซลล์ ลิกโนเซลลูโลสที่พบได้โดยทั่วไป เช่น ไม้เนื้อแข็งและไม้เนื้ออ่อน วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร เป็นต้น โครงสร้างผนังเซลล์พืชของลิกโนเซลลูโลสเหล่านี้มีองค์ประกอบหลักทางเคมีในปริมาณที่ต่างกัน โดยส่วนใหญ่มีอัตราส่วนโดยมวลของเฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนินเป็นร้อยละ 30:40:30 ปริมาณองค์ประกอบหลักทางเคมีในโครงสร้างผนังเซลล์พืชของลิกโนเซลลูโลสบางชนิดแสดงดังตารางที่ 2.1

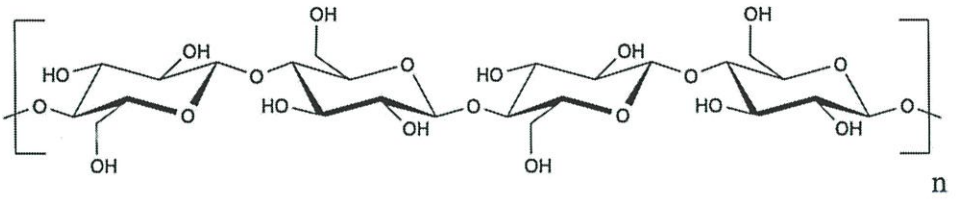
**ตารางที่ 2.1** ร้อยละโดยมวลของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินที่มีอยู่ในลิกโนเซลลูโลส (Rabemanolonsta และ Saka, 2013)

| ลิกโนเซลลูโลส | องค์ประกอบ (ร้อยละโดยมวล) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | เซลลูโลส | เฮมิเซลลูโลส | ลิกนิน | อื่นๆ* |
| พืชใบเลี้ยงเดี่ยว | | | | |
| ชานอ้อย | 40.92 | 33.01 | 22.33 | 3.74 |
| ซังข้าวโพด | 34.61 | 33.10 | 18.16 | 14.13 |
| ฟางข้าว | 34.53 | 21.82 | 20.22 | 23.42 |
| ลำต้นปาล์ม | 31.10 | 28.86 | 28.66 | 11.38 |
| พืชใบเลี้ยงคู่ | | | | |
| สนญี่ปุ่น | 38.67 | 23.16 | 33.78 | 4.39 |
| บีชญี่ปุ่น | 43.94 | 28.43 | 24.02 | 3.60 |

หมายเหตุ * องค์ประกอบอื่นๆ ได้แก่ โปรตีน แป้ง สารสกัด และเถ้า

### 2.2.1 เซลลูโลส (cellulose)

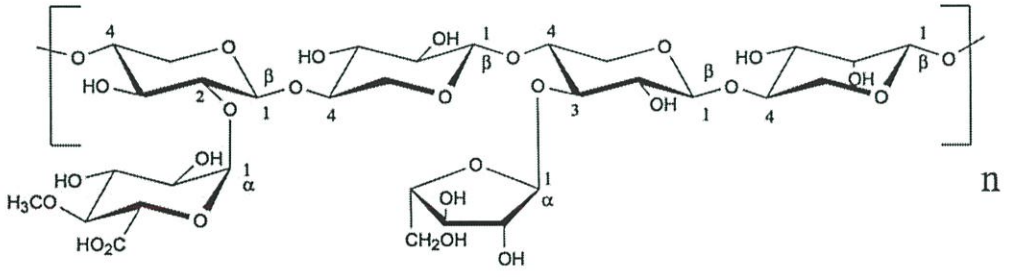
เซลลูโลสเป็นพอลิเมอร์ที่เกิดจากการเชื่อมต่อกันของกลูโคสด้วยพันธะเบต้า 1,4 ไกลโคซิดิก (β-(1,4)glycosidic linkage) ดังรูปที่ 2.1 สูตรโครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลสคือ $(C_6H_{10}O_5)_n$ เมื่อ n แสดงถึงจำนวนหน่วยย่อยที่ซ้ำกันซึ่งมีค่าตั้งแต่ 10–10,000 หน่วย เนื่องจากเซลลูโลสเกิดจากการเรียงตัวของหน่วยย่อยที่ซ้ำๆ กัน ทำให้โครงสร้างพอลิเมอร์มีลักษณะเป็นสายโซ่ตรง เรียกสายโซ่ตรงแต่ละสายว่า “ไฟบริล” (fibril) ไฟบริลแต่ละสายเชื่อมต่อกันด้วยพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลทำให้เกิดโครงสร้างผลึกขนานกันไป โครงสร้างผลึกนี้มีความแข็งแรงเนื่องจากมีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ ทำให้การทำลายโครงสร้างพอลิเมอร์ของเซลลูโลสในบริเวณดังกล่าวเกิดขึ้นได้ยาก อย่างไรก็ตาม เนื่องจากโครงสร้างบางส่วนของเซลลูโลสมีการจัดเรียงตัวแบบไม่เป็นระเบียบ ทำให้เกิดโครงสร้างแบบกึ่งผลึกเกิดขึ้น เรียกโครงสร้างแบบกึ่งผลึกนี้ว่า “เซลลูโลสกึ่งผลึก” (para-crystalline cellulose) ซึ่งเป็นบริเวณที่สามารถทำลายโครงสร้างพอลิเมอร์ได้ง่ายกว่าบริเวณที่มีโครงสร้างผลึก (Laine, 2005)



**รูปที่ 2.1** โครงสร้างโมเลกุลของเซลลูโลส (Laine, 2005)

### 2.2.2 เฮมิเซลลูโลส (hemicelluloses)

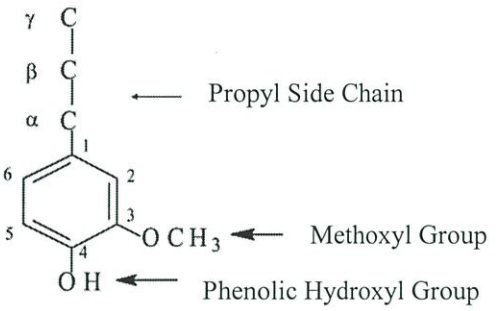
เฮมิเซลลูโลสเป็นพอลิเมอร์ที่มีมวลโมเลกุลต่ำกว่าเซลลูโลส โครงสร้างพอลิเมอร์ของเฮมิเซลลูโลสมีลักษณะเป็นแบบโซ่กิ่งดังรูปที่ 2.2 สายโซ่หลักเกิดจากการเชื่อมต่อกันของน้ำตาลที่มีคาร์บอน 5 อะตอม (pentose) และน้ำตาลที่มีคาร์บอน 6 อะตอม (glucose) และโซ่กิ่งเกิดจากการเชื่อมต่อของหมู่อัลคิล เช่น อะราบิโนส กาแลคโทส กรดแอซิติก เป็นต้น จากลักษณะสายโซ่กิ่งดังกล่าวทำให้เฮมิเซลลูโลสมีโครงสร้างอสัณฐาน ซึ่งง่ายต่อการทำลายสายโซ่พอลิเมอร์มากกว่าเซลลูโลสที่มีโครงสร้างผลึก (Laine, 2005)



**รูปที่ 2.2** โครงสร้างโมเลกุลของเฮมิเซลลูโลส (Laine, 2005)

### 2.2.3 ลิกนิน (lignin)

ลิกนินเป็นพอลิเมอร์ที่เกิดจากการเชื่อมต่อกันของหน่วยย่อยที่เรียกว่า “หน่วยย่อยฟีนิลโพรเพน” (phenyl propane unit, ppu) ซึ่งมีโครงสร้างเป็นวงอะโรมาติก ดังรูปที่ 2.3 โดยคาร์บอนตำแหน่งที่ 1 ของวงอะโรมาติกถูกเชื่อมด้วยโซ่กิ่งที่มีคาร์บอน 3 อะตอม เรียกโซ่กิ่งนี้ว่า “โซ่กิ่งโพรพิล” คาร์บอนตำแหน่งที่ 3 และ 5 ของวงอะโรมาติกอาจเชื่อมต่อด้วยอะตอมของไฮโดรเจนหรือหมู่เมทอกซิล และคาร์บอนตำแหน่งที่ 4 ของวงอะโรมาติกถูกเชื่อมด้วยหมู่ไฮดรอกซิล เรียกหมู่ไฮดรอกซิลนี้ว่า “หมู่ฟีนอลิกไฮดรอกซิล”

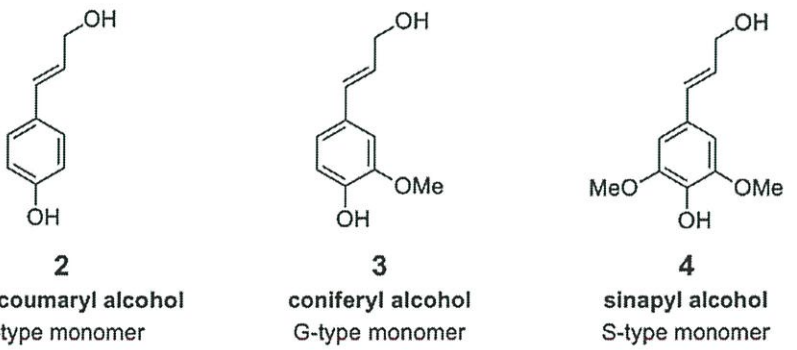



**รูปที่ 2.3** โครงสร้างโมเลกุลของหน่วยย่อยฟีนิลโพรเพน (Pandey, 2011)

เนื่องจากคาร์บอนตำแหน่งที่ 3 และ 5 ของวงอะโรมาติกอาจถูกเชื่อมด้วยไฮโดรเจน อะตอมหรือหมู่เมทอกซิล ดังนั้นสามารถแบ่งหน่วยย่อยของลิกนินออกเป็น 3 ประเภทตามจำนวนของหมู่เมทอกซิล ได้แก่

1) พาราคูมาริลแอลกอฮอล์ (p-coumaryl alcohol, P-type) เป็นหน่วยย่อยที่ไม่มีหมู่เมทอกซิลเชื่อมอยู่กับวงอะโรมาติก
2) โคนิเฟอริลแอลกอฮอล์ (coniferyl alcohol, G-type) เป็นหน่วยย่อยที่มีหมู่เมทอกซิลจำนวน 1 หมู่ เชื่อมอยู่กับวงอะโรมาติก
3) ซิแนพพิลแอลกอฮอล์ (sinapyl alcohol, S-type) เป็นหน่วยย่อยที่มีหมู่เมทอกซิลจำนวน 2 หมู่ เชื่อมอยู่กับวงอะโรมาติก

โครงสร้างของหน่วยย่อยทั้ง 3 ชนิดแสดงดังรูปที่ 2.4

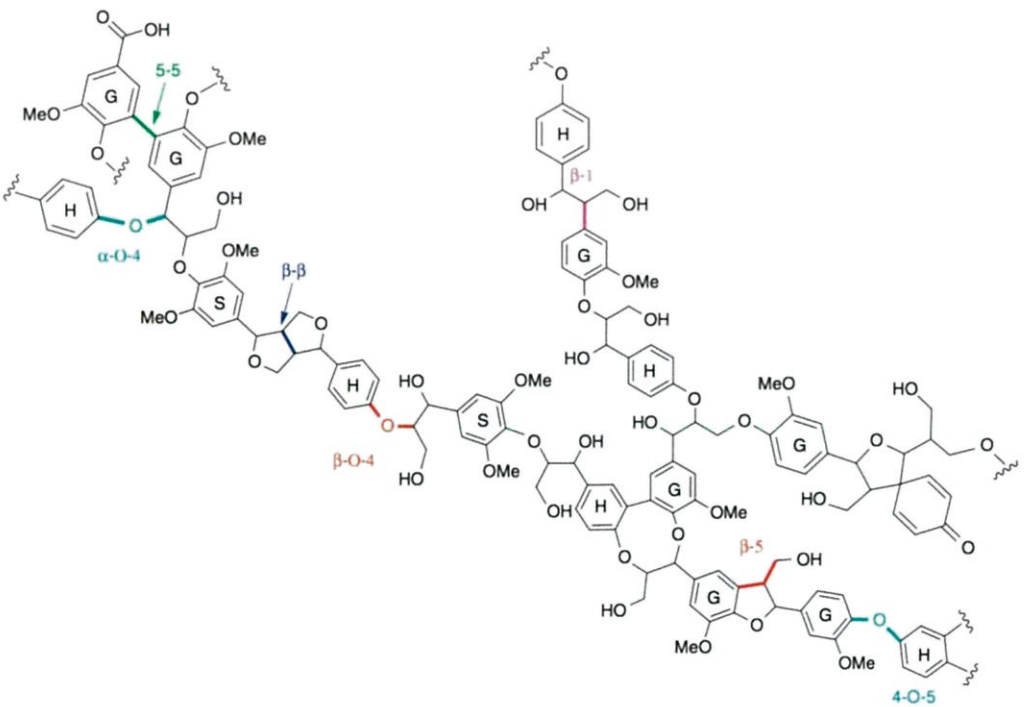



**รูปที่ 2.4** โครงสร้างโมเลกุลหน่วยย่อยของลิกนิน (Heiko, 2013)

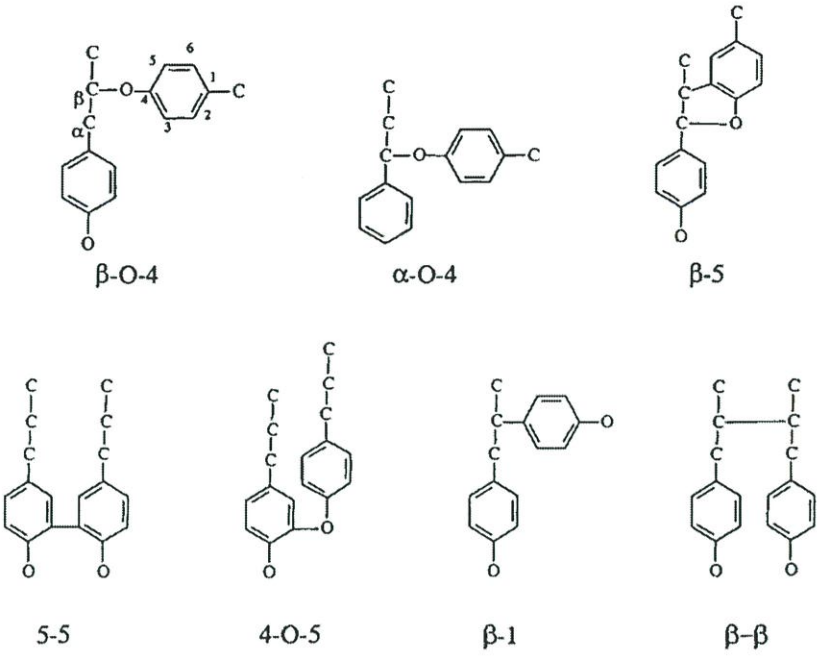
ปริมาณหน่วยย่อยทั้ง 3 ประเภทแตกต่างกันตามชนิดของพืช ซึ่งโดยส่วนใหญ่แล้วไม้เนื้ออ่อนมีโคนิเฟอริลแอลกอฮอล์มากกว่าหน่วยย่อยชนิดอื่น ไม้เนื้อแข็งมีโคนิเฟอริล

แอลกอฮอล์และซิแนพพิลแอลกอฮอล์ในปริมาณใกล้เคียงกัน และมากกว่าพาราคูมาริล แอลกอฮอล์

การเชื่อมต่อกันของพาราคูมาริลแอลกอฮอล์ โคนิเฟอริลแอลกอฮอล์ และซิแนพพิล แอลกอฮอล์ ด้วยพันธะระหว่างคาร์บอนและออกซิเจน (C-O linkage) หรือพันธะระหว่าง คาร์บอน 2 อะตอม (C-C linkage) เกิดขึ้นแบบสุ่ม ส่งผลให้ลิกนินมีลักษณะเป็นพอลิเมอร์ที่มี โครงสร้าง 3 มิติ และมีโครงสร้างอสัณฐาน ดังแสดงในรูปที่ 2.5 พันธะที่เชื่อมต่อกันระหว่าง หน่วยย่อยของลิกนินที่พบมากที่สุด คือ พันธะอีเทอร์ (arylglycerol-β-aryl ether, β-O-4) ซึ่งเป็นบริเวณที่การทำลายโครงสร้างพอลิเมอร์ของลิกนินเกิดขึ้นได้ง่ายกว่าบริเวณอื่นๆ นอกจากพันธะ β-O-4 แล้ว ยังพบพันธะอื่นๆ ที่เป็นพันธะเชื่อมระหว่างหน่วยย่อยของลิกนิน เช่น พันธะ α-O-4 พันธะ β-5 พันธะ 5-5 พันธะ 4-O-5 พันธะ β-1 พันธะ β-β ดังแสดง ในรูปที่ 2.6




**รูปที่ 2.5** โครงสร้างโมเลกุลของลิกนิน (Joffres, 2013)




รูปที่ 2.6 พันธะระหว่างหน่วยย่อยของลิกนิน (Sjostrom, 1993)

## 2.3 การปรับสภาพทางเคมีของลิกโนเซลลูโลส (chemical pretreatment of lignocellulose)

การปรับสภาพทางเคมีของลิกโนเซลลูโลสมีวัตถุประสงค์เพื่อปรับปรุงโครงสร้าง และแยกเฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนินออกจากกัน องค์ประกอบเหล่านี้สามารถนำไปผลิตเป็นเชื้อเพลิงหรือเคมีภัณฑ์ที่มีมูลค่าได้ วิธีการปรับสภาพทางเคมีที่นิยม ได้แก่ การปรับสภาพโดยใช้ด่าง การปรับสภาพโดยใช้กรด การปรับสภาพโดยการระเบิดด้วยไอน้ำ และการปรับสภาพโดยใช้ตัวทำละลายอินทรีย์

### 2.3.1 การปรับสภาพโดยใช้ด่าง (alkaline pretreatment)

การปรับสภาพโดยใช้ด่างเป็นวิธีที่นิยมใช้ในการขจัดลิกนิน ออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืช ด่างที่ใช้ในการปรับสภาพ เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ แคลเซียมไฮดรอกไซด์ เป็นต้น เนื่องจากลิกนินเชื่อมต่อกับเฮมิเซลลูโลสอย่างหนาแน่นด้วยพันธะโควาเลนต์ ดังนั้นการขจัดลิกนินจะเกิดขึ้นร่วมกับการขจัดเฮมิเซลลูโลส ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากการปรับสภาพโดยใช้ด่างแบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ ส่วนที่เป็นของเหลวซึ่งเป็นส่วนที่ลิกนินและเฮมิเซลลูโลสถูกขจัดออกมาจากโครงสร้างผนังเซลล์พืช และส่วนที่เป็นของแข็งซึ่งเป็นส่วนที่มีเซลลูโลสเหลืออยู่มาก นอกจากนี้ การปรับสภาพภายใต้

ภาวะด่างและอุณหภูมิสูง พันธะอีเทอร์ที่เชื่อมต่อระหว่างหน่วยย่อยของลิกนินจะถูกทำลาย ส่งผลให้เกิดการทำลายสายโซ่พอลิเมอร์ของลิกนินเกิดขึ้น (Harmsen, 2010)

### 2.3.2 การปรับสภาพโดยใช้กรด (acid pretreatment)

การปรับสภาพโดยใช้กรดเป็นวิธีที่นิยมใช้ในการผลิตน้ำตาลรีดิวซ์จากเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส กรดที่ใช้ในการปรับสภาพ เช่น กรดซัลฟิวริก กรดไฮโดรคลอริก กรดฟอสฟอริก กรดไนตริก เป็นต้น ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการปรับสภาพโดยใช้กรดแบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ ส่วนที่เป็นของเหลวซึ่งเป็นส่วนที่มีน้ำตาลรีดิวซ์ละลายอยู่ และส่วนที่เป็นของแข็งซึ่งเป็นส่วนที่มีลิกนินเหลืออยู่ การปรับสภาพโดยใช้กรดภายใต้ภาวะอุณหภูมิสูงส่งผลให้เซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสเกิดการไฮโดรไลซิสโดยการทำลายพันธะระหว่างโมเลกุลของน้ำตาล นอกจากนี้ยังเกิดการรีพอลิเมอร์ไรเซชัน (repolymerization) ของลิกนิน ทำให้ได้ลิกนินที่มีมวลโมเลกุลสูงขึ้นและยากต่อการทำลายสายโซ่พอลิเมอร์ (Carrott และคณะ, 2008) ดังนั้นวิธีการปรับสภาพโดยใช้กรดจึงเหมาะสมในแง่ของการผลิตน้ำตาลรีดิวซ์จากเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส แต่ไม่เหมาะกับการผลิตอนุพันธ์ของลิกนิน (Woiciechowski และคณะ, 2013)

### 2.3.3 การปรับสภาพโดยการระเบิดด้วยไอน้ำ (steam explosion pretreatment)

การระเบิดด้วยไอน้ำเป็นวิธีการปรับปรุงโครงสร้างและเพิ่มพื้นที่ผิวส่วนที่เป็นผลึกของลิกโนเซลลูโลส หลักการของการระเบิดด้วยไอน้ำ คือทำให้ลิกโนเซลลูโลสอิ่มตัวด้วยน้ำภายใต้ความดันสูง (0.69–4.83 เมกะปาสคัล) และอุณหภูมิสูง (160–260 องศาเซลเซียส) จากนั้นลดความดันลงอย่างรวดเร็ว ส่งผลให้น้ำเปลี่ยนสถานะจากของเหลวเป็นไอ และเกิดการขยายตัวอย่างรวดเร็ว กระบวนการดังกล่าวทำให้เกิดการทำลายโครงสร้างของลิกโนเซลลูโลสและการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนิน ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากการระเบิดด้วยไอน้ำสามารถนำไปทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสต่อเพื่อผลิตน้ำตาลรีดิวซ์ อย่างไรก็ตาม การระเบิดด้วยไอน้ำอาจทำให้เกิดตัวยับยั้งการทำงานของเอนไซม์ เช่น เฟอร์ฟูรอล เป็นต้น หากนำน้ำตาลรีดิวซ์ที่ได้ไปหมักด้วยเอนไซม์เพื่อผลิตเอทานอล เฟอร์ฟูรอลที่เกิดขึ้นจะเป็นตัวยับยั้งการทำงานของเอนไซม์ได้ (Wojciechowski และคณะ, 2013)

### 2.3.4 การปรับสภาพโดยใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ (organic solvent pretreatment)

การปรับสภาพโดยใช้ตัวทำละลายอินทรีย์เป็นวิธีการสำหรับแยกองค์ประกอบที่มีโครงสร้างอสัณฐานออกจากองค์ประกอบที่มีโครงสร้างผลึก โดยเฮมิเซลลูโลสและลิกนินที่มีโครงสร้างอสัณฐานจะเกิดการสลายตัวและละลายอยู่ในส่วนที่เป็นของเหลว ส่วนเซลลูโลสที่มีโครงสร้างผลึกจะเหลืออยู่ในส่วนที่เป็นของแข็ง ตัวทำละลายอินทรีย์ที่ถูกนำมาใช้

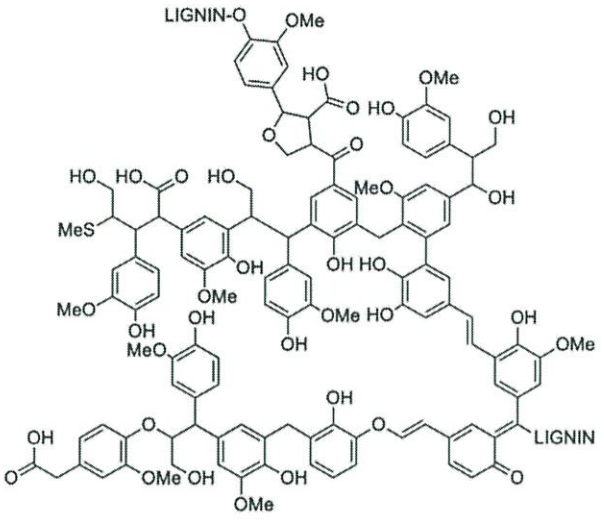
ในการปรับสภาพ เช่น เมทานอล เอทานอล ไกลคอล เป็นต้น การปรับสภาพโดยใช้ตัวทำละลายอินทรีย์อาจใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อลดอุณหภูมิและความดันในการทำปฏิกิริยา และเพื่อเพิ่มความจำเพาะเจาะจงของการเข้าทำปฏิกิริยาระหว่างตัวทำละลายอินทรีย์กับลิกนิน (Woiciechowski และคณะ, 2013)

## 2.4 วิธีการขจัดลิกนิน (delignification methods)

เฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนินเป็นองค์ประกอบหลักทางเคมีของโครงสร้างผนังเซลล์พืชในลิกโนเซลลูโลส องค์ประกอบเหล่านี้สามารถถูกแยกออกจากกันได้เมื่อใช้กระบวนการที่เหมาะสม การแยกลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชอาจเรียกว่า “การขจัดลิกนิน” (delignification) วิธีที่นิยม คือ วิธีการทางเคมีร่วมกับการใช้ความร้อน (thermochemical method) เช่น กระบวนการผลิตเยื่อกระดาษแบบคราฟท์ซึ่งเป็นกระบวนการที่ได้รับความนิยมในอุตสาหกรรมผลิตกระดาษ กระบวนการผลิตผลิตเยื่อกระดาษโดยใช้ซัลไฟต์ กระบวนการขจัดลิกนินโดยใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ กระบวนการขจัดลิกนินโดยการไฮโดรไลซิสภายใต้ภาวะกรด เป็นต้น

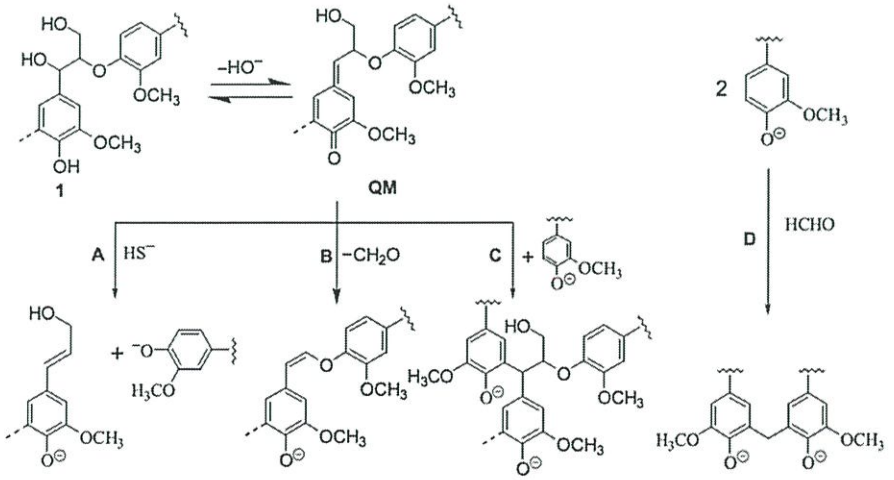
### 2.4.1 กระบวนการผลิตเยื่อกระดาษแบบคราฟท์ (Kraft pulping process)

กระบวนการผลิตเยื่อกระดาษมีวัตถุประสงค์เพื่อแยกเยื่อหรือเส้นใยออกจากองค์ประกอบอื่นๆ เซลลูโลสเป็นองค์ประกอบหลักและเป็นองค์ประกอบสำคัญสำหรับการทำเป็นเยื่อกระดาษ เนื่องจากมีโครงสร้างผลึกและมีลักษณะเป็นเส้นใย องค์ประกอบอื่นในโครงสร้างผนังเซลล์พืช ได้แก่ เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ทำหน้าที่เป็นสารยึดเหนี่ยวให้เส้นใยผนึกรวมกันจะถูกกำจัดออกเพื่อให้เหลือเพียงส่วนที่เป็นเยื่อโดยใช้สารละลายด่างที่มีความเข้มข้นสูง ด่างที่ถูกใช้ได้แก่ โซเดียมไฮดรอกไซด์ และโซเดียมซัลไฟด์ เรียกลิกนินที่ถูกกำจัดออกจากเยื่อกระดาษว่า“คราฟท์ลิกนิน” (Kraft lignin) โครงสร้างโมเลกุลของคราฟท์ลิกนินแสดงในรูปที่ 2.7




**รูปที่ 2.7** โครงสร้างโมเลกุลของคราฟท์ลิกนิน (Heiko, 2013)

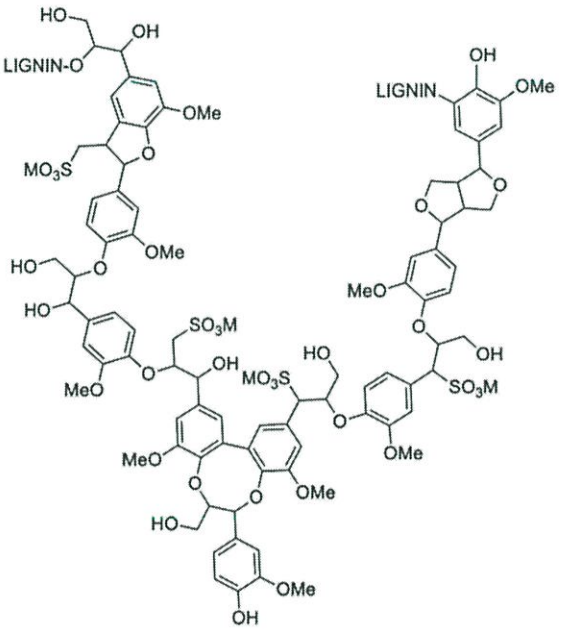
การทำปฏิกิริยาที่ความดันบรรยากาศและอุณหภูมิระหว่าง 170–176 องศาเซลเซียส ลิกนินและเฮมิเซลลูโลสจะเกิดการสลายตัวและละลายอยู่ในสารละลายด่างที่มีความเข้มข้นสูง ปฏิกิริยาหลักที่เกิดขึ้นในกระบวนการผลิตเยื่อกระดาษแบบคราฟท์แสดงดังรูปที่ 2.8 พันธะ β-O-4 ที่เชื่อมระหว่างมอนอเมอร์ของลิกนินจะถูกทำลาย นอกจากนี้ ในระหว่างการทำปฏิกิริยามักเกิดการรีพอลิเมอร์ไรเซชัน ส่งผลให้มอนอเมอร์ของลิกนินรวมตัวกันและกลายเป็นพอลิเมอร์อีกครั้ง และพันธะส่วนใหญ่ของคราฟท์ลิกนิน คือ พันธะระหว่างคาร์บอน 2 อะตอม หรืออาจเรียกว่า “พันธะที่สามารถทำให้เกิดการควบแน่นได้” (condensable linkage) ซึ่งยากต่อการทำลายสายโซ่พอลิเมอร์ ดังนั้นคราฟท์ลิกนินจึงไม่เหมาะต่อการนำไปผลิตเป็นมอนอเมอร์ (Heiko, 2013)




**รูปที่ 2.8** ปฏิกิริยาหลักที่เกิดขึ้นในกระบวนการผลิตเยื่อกระดาษแบบคราฟท์ (Berlin, 2014)

### 2.4.2 กระบวนการผลิตเยื่อกระดาษโดยใช้ซัลไฟต์ (sulfite pulping process)

กระบวนการผลิตเยื่อกระดาษโดยใช้ซัลไฟต์หรือกระบวนการผลิตเยื่อกระดาษโดยใช้กรดเป็นกระบวนการขจัดลิกนินออกจากเยื่อกระดาษโดยใช้ซัลไฟต์ ($SO_3^{2-}$) หรือไบซัลไฟต์ ($HSO^{3-}$) เป็นสารต้มเยื่อ ทำปฏิกิริยาที่ความดันบรรยากาศและอุณหภูมิระหว่าง 130–160 องศาเซลเซียส พันธะ α-O-4 และ พันธะ β-O-4 ที่เชื่อมระหว่างมอนอเมอร์ของลิกนินจะถูกทำลาย และเกิดการซัลโฟเนชัน (sulfonation) บริเวณโซ่กิ่งของลิกนินที่ตำแหน่งแอลฟาและเบต้า จึงมีหมู่ซัลโฟนิกปรากฏอยู่ในโครงสร้างโมเลกุลของลิกนิน ดังแสดงในรูปที่ 2.9 ส่งผลให้ลิกนินมีคุณสมบัติในการละลายน้ำเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ การทำปฏิกิริยาภายใต้ภาวะกรดส่งผลให้เส้นใยเซลลูโลสบางส่วนเกิดการสลายตัว เยื่อกระดาษที่ผลิตได้จากกระบวนการนี้จึงมีความแข็งแรงน้อยกว่าเยื่อกระดาษที่ผลิตได้จากกระบวนที่ใช้ด่าง (Heiko, 2013)




**รูปที่ 2.9** โครงสร้างโมเลกุลของลิกนินที่เกิดขึ้นจากกระบวนการผลิตเยื่อกระดาษโดยใช้ซัลไฟต์ (Heiko, 2013)

### 2.4.3 กระบวนการขจัดลิกนินโดยใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ (organic solvent delignification process)

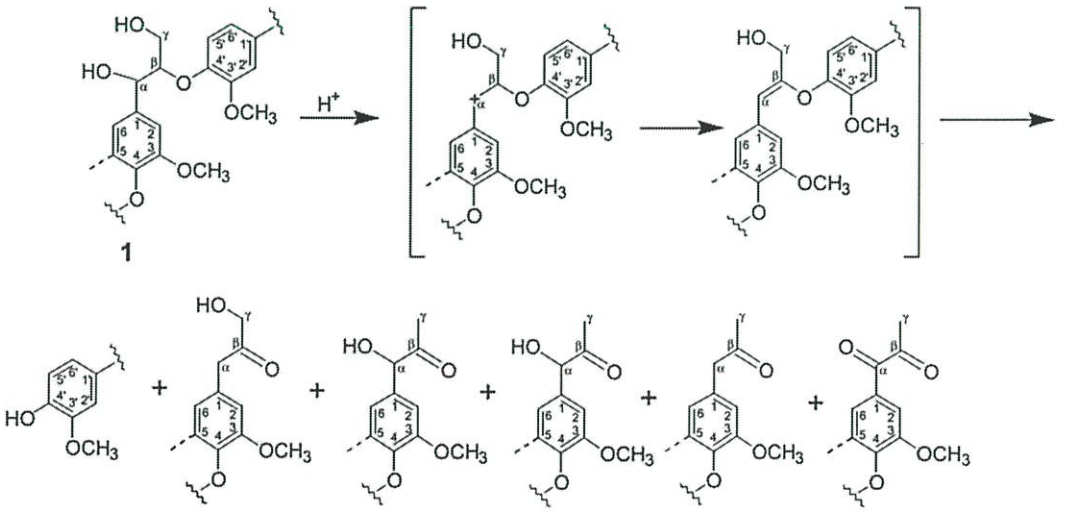
ตัวทำละลายอินทรีย์ที่ใช้ในการขจัดลิกนิน เช่น เมทานอล เอทานอล เป็นต้น ลิกนินที่ได้จากกระบวนการนี้ถูกเรียกว่า “ออร์แกโนโซฟลิกนิน” (organosolv lignin) ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของลิกนินและละลายอยู่ในตัวทำละลายอินทรีย์ การทำปฏิกิริยาภายใต้ภาวะอุณหภูมิ

และความดันสูง (ประมาณ 195 องศาเซลเซียส และ 28 บาร์) ส่งผลให้พันธะอีเทอร์ของคาร์บอนอะตอมที่ตำแหน่งแอลฟาและเบต้าบริเวณโซ่กิ่งของลิกนินเกิดการสลายตัวบางส่วนเท่านั่น ส่งผลให้ออร์แกโนโซฟลิกนินมีมวลโมเลกุลสูงเมื่อเปรียบเทียบกับลิกนินที่ได้จากกระบวนการอื่น นอกจากนี้ยังเกิดการสลายตัวของพันธะที่เชื่อมระหว่างโมเลกุลของลิกนินและโมเลกุลของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสร่วมด้วย (Heiko, 2013)

### 2.4.4 กระบวนการขจัดลิกนินโดยการไฮโดรไลซิสภายใต้ภาวะกรด (acid hydrolysis delignification process)

กระบวนการขจัดลิกนินโดยการไฮโดรไลซิสด้วยกรดอ่อนส่งผลให้พันธะที่เชื่อมระหว่างมอนอเมอร์ของลิกนินคือพันธะ β-O-4 ถูกทำลาย เกิดเป็นมอนอเมอร์ของลิกนิน หรือสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ ดังแสดงในรูปที่ 2.10 อย่างไรก็ตาม สารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่เกิดขึ้นจะไม่เสถียรในภาวะกรด ส่งผลให้เกิดการรีพอลิเมอร์ไรเซชันและเกิดเป็นพันธะที่ควบแน่นได้ ดังนั้นลิกนินที่เป็นผลิตภัณฑ์จากการไฮโดรไลซิสจึงมีมวลโมเลกุลสูงขึ้นและยากต่อการเปลี่ยนไปเป็นมอนอเมอร์ (Berlin, 2014)

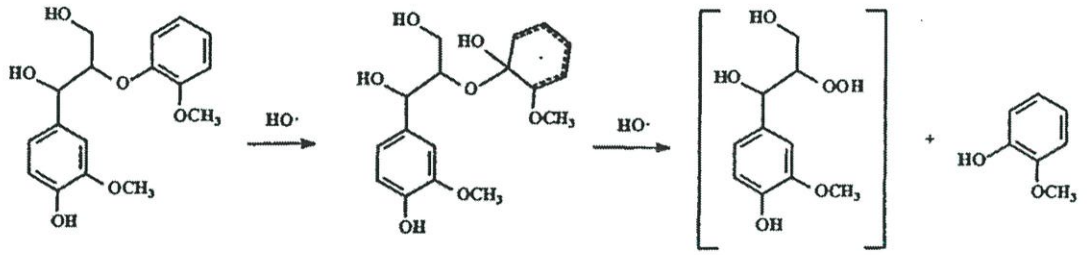
จากข้อจำกัดข้างต้น การไฮโดรไลซิสลิกโนเซลลูโลสด้วยกรดอ่อนจึงเหมาะกับการผลิตน้ำตาลรีดิวซ์ในรูปของเหลวจากเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส ซึ่งสามารถนำไปหมักต่อเพื่อผลิตเป็นเอทานอลได้ ส่วนกากของแข็งหลังทำปฏิกิริยาซึ่งมีลิกนินเหลืออยู่มากจะถูกใช้เป็นเชื้อเพลิงเพื่อผลิตพลังงานความร้อน



**รูปที่ 2.10** การสลายของลิกนินพอลิเมอร์เป็นลิกนินมอนอเมอร์ภายใต้ภาวะกรด (Berlin, 2014)

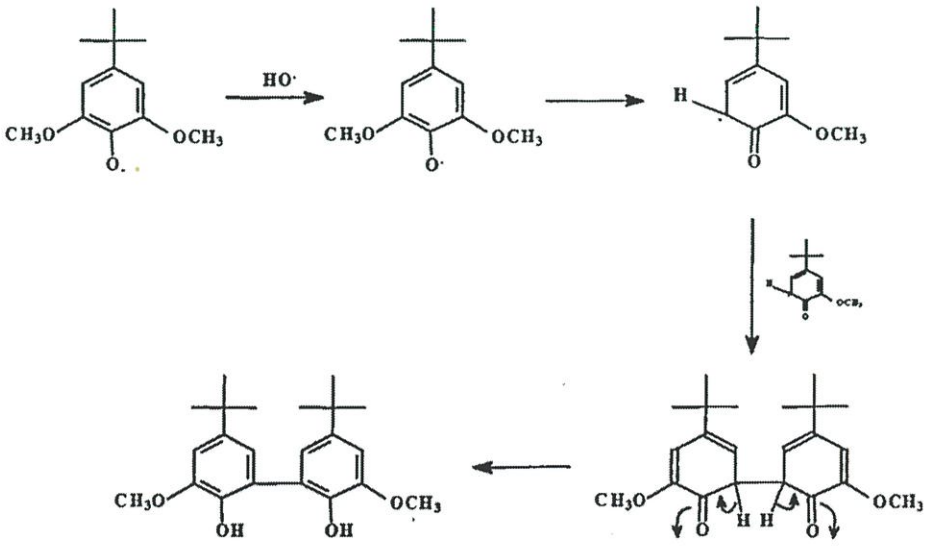
## 2.5 การออกซิเดชันของลิกนิน (lignin oxidation)

การออกซิเดชันของลิกนินหรือการสลายของลิกนินพอลิเมอร์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidative depolymerization of lignin) ถูกใช้ในการผลิตมอนอเมอร์ของลิกนิน ตัวออกซิไดซ์สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชัน เช่น ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ไนโตรเบนซีน ออกไซด์ของโลหะ เป็นต้น โดยตัวออกซิไดซ์ดังกล่าวทำให้เกิดการทำลายพันธะที่เชื่อมต่อระหว่างหน่วยย่อยของลิกนิน ได้แก่ พันธะระหว่างคาร์บอน 2 อะตอม และพันธะระหว่างคาร์บอนและออกซิเจน กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของลิกนินแสดงดังรูปที่ 2.11




**รูปที่ 2.11** กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของลิกนิน (Lee, 2002)

อย่างไรก็ตาม ในระหว่างการสลายตัวของลิกนินพอลิเมอร์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน อาจเกิดการรีพอลิเมอร์ไรเซชันของมอนอเมอร์ ดังแสดงในรูปที่ 2.12 พันธะที่เชื่อมต่อกันของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากการรีพอลิเมอร์ไรเซชันเป็นพันธะระหว่างคาร์บอน 2 อะตอม ซึ่งยากต่อการทำลายโครงสร้างพอลิเมอร์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Lee, 2002)




**รูปที่ 2.12** กลไกลของการรีพอลิเมอร์ไรเซชัน (Lee, 2002)

## 2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในช่วงหลายทศวรรษที่ผ่านมา นักวิจัยหลายท่านได้ศึกษาเกี่ยวกับขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืช และการเปลี่ยนลิกนินเป็นเชื้อเพลิงและสารเคมี งานวิจัยส่วนใหญ่ชี้ให้เห็นว่าการขจัดลิกนินให้อยู่ในรูปผลิตภัณฑ์ของเหลวเป็นวิธีที่ได้รับความนิยม และการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารเคมีต้องอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งเพื่อลดอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา อย่างไรก็ตาม การขจัดและเปลี่ยนลิกนินเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการภายในขั้นตอนเดียวมีข้อด้อยคือ เซลลูโลสที่เหลืออยู่ในกากของแข็งหลังทำปฏิกิริยาถูกเจือปนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา การนำกากเซลลูโลสนี้ไปใช้งานต่อจึงต้องอาศัยขั้นตอนการแยก ดังนั้นผู้ศึกษาจึงมุ่งเน้นที่จะพัฒนาวิธีการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอน โดยในขั้นตอนที่ 1 เป็นการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชของชานอ้อยและเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลว หลังจากนั้นในขั้นตอนที่ 2 เป็นการเปลี่ยนลิกนินในผลิตภัณฑ์ของเหลวจากขั้นตอนแรกเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ สาระสำคัญของงานวิจัยที่เกี่ยวข้องมีดังนี้

Sun และคณะ (2004) ศึกษาการขจัดลิกนินและเฮมิเซลลูโลสออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชของชานอ้อยโดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.5 และ 2.0 โมลาร์ ร่วมกับการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส และเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าลิกนินและเฮมิเซลลูโลสถูกขจัดออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชได้ร้อยละ 89 และ 90 โดยมวล ตามลำดับ และลิกนินที่ถูกขจัดออกเกิดการแปลงสภาพทางเคมีเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ ได้แก่ ไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์ กรดไฮดรอกซีเบนโซอิก วานิลลิน กรดวานิลลิก ไซริงกัลดีไฮด์ กรดไซริงกิค อะซิโตนวานิลโลน กรดคูมาริก และกรดเฟอรูริก

Wang และคณะ (2010) ศึกษาการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชของหญ้าเบอร์มิวด้าโดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.5–3 โดยมวลต่อปริมาตร เวลา 30-90 นาที และอุณหภูมิ 121 องศาเซลเซียส จากการศึกษาพบว่า เมื่อใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 3 โดยมวลต่อปริมาตร และเวลาในการทำปฏิกิริยา 90 นาที ลิกนินร้อยละ 85.41 โดยมวล ถูกขจัดออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชของหญ้าเบอร์มิวด้า นอกจากนี้เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเป็น 30 และ 60 นาที พบว่า ร้อยละของการขจัดลิกนินเท่ากับ 82.41 และ 85.81 โดยมวล ตามลำดับ ผลการทดลองดังกล่าวชี้ให้เห็นว่าการเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาจาก 30 เป็น 60 นาที ไม่ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืช

Zhou (2014) ศึกษาการสลายตัวของคราฟท์ลิกนินเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าเพิ่ม โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกะขนาด 250 มิลลิลิตร ตัวแปรที่ศึกษาคือ อุณหภูมิในช่วง 130-230 องศาเซลเซียส

และเวลาในช่วง 15-60 นาที จากการศึกษาพบว่า เมื่อกำหนดเวลาของการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 15 นาที และเปลี่ยนอุณหภูมิจาก 130 เป็น 180 องศาเซลเซียส ระดับการสลายตัว (degradation degree) เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 13.5 เป็นร้อยละ 17.6 โดยมวล และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 230 องศาเซลเซียส พบว่าระดับการสลายตัวเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 23.7 โดยมวล อย่างไรก็ตามการเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นส่งผลให้ระดับการสลายตัวเพิ่มขึ้นแต่ผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการลดลง

Xinping และคณะ (2014) ศึกษาการสลายตัวของลิกนินด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันเพื่อผลิตสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ คอปเปอร์ (II) ออกไซด์ และไอร์ออน (III) ซัลเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการทดลองภายใต้ภาวะด่างร่วมกับการฉายรังสีไมโครเวฟที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส และเวลา 90 นาที จากการศึกษาพบว่า เมื่อใช้คอปเปอร์ (II) ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์เพียงอย่างเดียว ระดับการสลายตัวของลิกนินและผลได้ของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์มีค่าต่ำ เมื่อใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์เพียงอย่างเดียว ระดับการสลายตัวเท่ากับร้อยละ 93.17 โดยมวล แต่ผลได้รวมของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์มีค่าต่ำ (ร้อยละ 4.01 โดยมวล) อย่างไรก็ตามเมื่อใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ร่วมกับการใช้คอปเปอร์ (II) ออกไซด์ และไอร์ออน (III) ซัลเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าระดับการสลายตัวเท่ากับร้อยละ 89.14 โดยมวล และเกิดสารประกอบฟีนอลิกมนอเมอร์สูงที่สุดร้อยละ 11.34 โดยมวล

อติวิชญ์ (2559) ศึกษาการเปลี่ยนลิกนินจากชานอ้อยเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอน ภายใต้ภาวะด่าง โดยในขั้นตอนที่ 1 เป็นการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชและเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัล และในขั้นตอนที่ 2 เป็นการเปลี่ยนลิกนินในผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากขั้นตอนแรกเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ร่วมกับการใช้คอปเปอร์ (II) ออกไซด์ และไอร์ออน (III) ซัลเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวแปรที่ศึกษาได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในช่วงร้อยละ 1.0-4.0 โดยมวลต่อปริมาตร และอุณหภูมิในช่วง 100-180 องศาเซลเซียส จากการศึกษาในขั้นตอนที่ 1 พบว่า เฮมิเซลลูโลสและลิกนินถูกขจัดออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชได้เท่ากับร้อยละ 89.87-92.20 และ 94.59-98.18 โดยมวล ตามลำดับ และในขั้นตอนที่ 2 พบว่าสามารถเปลี่ยนลิกนินพอลิเมอร์เป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ อย่างไรก็ตามการศึกษาดังกล่าวยังขาดการวิเคราะห์ชนิดและปริมาณของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่เกิดขึ้น งานวิจัยนี้จึงดำเนินการศึกษาต่อ เพื่อประเมินภาวะที่เหมาะสมในการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอน โดยพิจารณาจากปริมาณสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์สูงที่สุด และการได้กลับคืนมาของเซลลูโลสในกากของแข็ง

# บทที่ 3

# วิธีการทดลอง

เนื้อหาในบทนี้กล่าวถึงวิธีการเตรียมชานอ้อยปราศจากสารสกัด วิธีการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างของผนังเซลล์พืชให้อยู่ในรูปผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัล วิธีการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ ร่วมกับการใช้คอปเปอร์ (II) ออกไซด์ และไอร์ออน (III) ซัลเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา รวมถึงการวิเคราะห์ชนิดและปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น

## 3.1 การเตรียมตัวอย่างชานอ้อย

### 3.1.1 การลดขนาด

ชานอ้อยสายพันธุ์สิงคโปร์ถูกนำมาล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนและปล่อยให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นอบชานอ้อยที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ในตู้อบเป็นเวลา 12 ชั่วโมง ชานอ้อยที่ผ่านการอบแห้งแล้วจะถูกลดขนาดโดยการตัดและปั่นในเครื่องปั่น จากนั้นใช้ตะแกรงร่อนขนาด 425–850 ไมโครเมตร คัดขนาดชานอ้อย

### 3.1.2 การสกัดด้วยอะซิโตน

การกำจัดสารสกัดจำพวกไม่มีขั้วได้แก่ ไขมัน และน้ำมัน สามารถทำได้โดยการสกัดชานอ้อยด้วยอะซิโตน ในขั้นตอนนี้ชานอ้อยที่ผ่านการลดขนาดจะถูกสกัดด้วยอะซิโตนโดยใช้ชุดสกัดซอกห์เลต (Soxhlet) ใช้เวลาในการสกัด 8 ชั่วโมง สำหรับการสกัดรอบแรก และ 4 ชั่วโมง สำหรับการสกัดซ้ำ จากนั้นทิ้งชานอ้อยที่ผ่านการสกัดไว้ในตู้ดูดควันนาน 12 ชั่วโมง เพื่อระเหยอะซิโตนออก และนำไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และเวลา 12 ชั่วโมง

### 3.1.3 การสกัดด้วยน้ำร้อน

การสกัดชานอ้อยด้วยน้ำร้อนมีวัตถุประสงค์เพื่อกำจัดสารสกัดจำพวกมีขั้ว เช่น น้ำตาลอิสระ ไอออนอิสระ แป้ง เป็นต้น โดยบรรจุชานอ้อยที่ผ่านการลดขนาดและสกัดด้วยอะซิโตนลงในบีกเกอร์และเติมน้ำปราศจากไอออนให้ท่วมชานอ้อย ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และเวลา 1 ชั่วโมง ปล่อยให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้องแล้วกรองด้วยปั๊มสุญญากาศเพื่อแยกชานอ้อยปราศจากสารสกัดออกจากน้ำที่ใช้สกัด จากนั้นอบชานอ้อยปราศจากสารสกัดในตู้อบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส และเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อครบเวลาที่กำหนดแล้ว

นำชานอ้อยปราศจากสกัดออกจากตู้อบและเก็บในถุงปิดปากสนิทเพื่อใช้เป็นตัวอย่างสำหรับการทดลองนี้

อย่างไรก็ตามก่อนทำการทดลองจะต้องอบตัวอย่างชานอ้อยปราศจากสารสกัดที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส และเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อให้แน่ใจว่าไม่มีความชื้นเหลืออยู่ และนำไปชั่งน้ำหนักทันที การวิเคราะห์ที่เกี่ยวข้องกับน้ำหนักชานอ้อยปราศจากสารสกัดจะถูกรายงานเทียบกับน้ำหนักที่ชั่งได้ข้างต้น

## 3.2 การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของชานอ้อยปราศจากสารสกัดด้วยวิธีเคลซอนลิกนิน

การวิเคราะห์ด้วยวิธีเคลซอนลิกนิน (Klason lignin analysis) เป็นการวิเคราะห์เพื่อหาร้อยละโดยมวลขององค์ประกอบหลักที่มีอยู่ในชานอ้อยปราศจากสารสกัดได้แก่ เฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนิน ตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ได้แก่ ชานอ้อยปราศจากสารสกัดที่ผ่านการเตรียมตามข้อ 3.1 และกากของแข็งหลังทำปฏิกิริยาขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชในขั้นตอนที่ 1

### 3.2.1 วัสดุและสารเคมี

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

### 3.2.2 อุปกรณ์

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

### 3.2.3 ขั้นตอนการทดลอง

1. อบชานอ้อยปราศจากสารสกัดหรือกากของแข็งหลังทำปฏิกิริยาในขั้นตอนที่ 1 ที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส และเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นนำออกจากตู้อบและทิ้งให้เย็นตัวลงจนถึงอุณหภูมิห้องในหม้อดูดความชื้น
2. ชั่งน้ำหนักตัวอย่างจากข้อ 1. ประมาณ 0.2 กรัม และบรรจุลงในบีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร
3. ปิเปรตกรดซัลฟิวริกความเข้มข้นร้อยละ 72 โดยน้ำหนัก ปริมาตร 2 มิลลิลิตร ลงในบีกเกอร์ คนของผสมด้วยแท่งแก้วเพื่อให้ตัวอย่างกระจายตัวในกรดซัลฟิวริก และทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
4. ตวงน้ำกลั่นปริมาตร 75 มิลลิลิตร ลงในบีกเกอร์อีกใบ เมื่อทำปฏิกิริยาครบ 2 ชั่วโมง จึงเทน้ำกลั่นที่เตรียมไว้บางส่วนลงในบีกเกอร์เพื่อหยุดปฏิกิริยา
5. ถ่ายของผสมใส่ขวดบรรจุตัวอย่างขนาด 100 มิลลิลิตร จากนั้นใช้น้ำกลั่นที่เหลือล้างบีกเกอร์ซ้ำหลายๆ รอบ และเทใส่ขวดบรรจุตัวอย่างด้วยความระมัดระวังเพื่อให้มั่นใจว่าไม่มีการสูญเสียมวลของตัวอย่างและกรดซัลฟิวริก จะได้สารละลายปริมาตร 77 มิลลิลิตร ที่มีความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกเท่ากับร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก
6. ปิดฝาขวดบรรจุตัวอย่างที่ได้จากข้อ 5. ให้สนิท แล้วนำไปให้ความร้อนในหม้อต้มแรงดันสูงที่อุณหภูมิ 121 องศาเซลเซียส และเวลา 1 ชั่วโมง
7. นำขวดตัวอย่างออกจากหม้อต้มแรงดันสูงและทิ้งให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง
8. กรองของผสมที่ได้จากข้อ 7. ด้วยชุดกรองสุญญากาศเพื่อแยกกากของแข็งที่เหลืออยู่ออกจากผลิตภัณฑ์ของเหลวหรือไฮโดรไลเซท (hydrolysates)
9. วิเคราะห์ปริมาณน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวในไฮโดรไลเซทโดยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง เพื่อหาร้อยละโดยน้ำหนักของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสในตัวอย่าง
10. อบกากของแข็งที่กรองได้จากข้อ 8. ที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส และเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นทิ้งให้เย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้องในตู้ดูดความชื้นและชั่งน้ำหนักเพื่อคำนวณหาร้อยละโดยมวลของลิกนินในตัวอย่าง

## 3.3 การเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 1 ขั้นตอน

ในเบื้องต้นจะทำการทดลองเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 1 ขั้นตอน ภายใต้ภาวะด่าง โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ร่วมกับการใช้คอปเปอร์ (II) ออกไซด์และไอร์ออน (III) ซัลเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งอ้างอิงภาวะการทดลองจาก Xinping และคณะ (2016) ผลการทดลองที่ได้สามารถนำไปเปรียบเทียบกับวิธีการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอน ที่พัฒนาขึ้นในการศึกษานี้

### 3.3.1 วัสดุและสารเคมี

1. ชานอ้อยปราศจากสารสกัดที่ผ่านการอบแห้ง
2. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 12 โดยมวลต่อปริมาตร
3. กรดซัลฟิวริกความเข้มข้นร้อยละ 72 โดยน้ำหนัก
4. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก
5. คอปเปอร์ (II) ออกไซด์
6. ไอร์ออน (III) ซัลเฟต
7. เอทิลอะซิเตท

### 3.3.2 อุปกรณ์

1. เครื่องปฏิกรณ์แบบกะขนาด 10 มิลลิลิตร
2. ชุดอุปกรณ์ให้ความร้อน
3. ปิเปตขนาด 1 มิลลิลิตร
4. ชุดกรองสุญญากาศ
5. กระดาษกรองที่มีขนาดรูพรุน 0.45 ไมโครเมตร (กระดาษกรอง PTFE)
6. อ่างน้ำแข็งสำหรับลดอุณหภูมิ

### 3.3.3 ขั้นตอนการทดลอง

1. บรรจุตัวอย่างชานอ้อยปราศจากสารสกัด 0.1 กรัม คอปเปอร์ (II) ออกไซด์ 0.02 กรัม และไอร์ออน (III) ซัลเฟต 0.002 กรัม ลงในเครื่องปฏิกรณ์
2. เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 4 มิลลิลิตร และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.4 มิลลิลิตร ลงในเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นประกอบเครื่องปฏิกรณ์เข้ากับส่วนหัวที่มีเทอร์โมคัปเปิลติดอยู่ แล้วอัดแก๊สไนโตรเจนใส่เครื่องปฏิกรณ์ที่ความดัน 2.5 เมกะปาสคาล

3. ประกอบเครื่องปฏิกรณ์เข้ากับชุดอุปกรณ์ให้ความร้อน ตั้งค่าอุณหภูมิที่ต้องการ และเปิดสวิตช์เพื่อให้ความร้อน
4. ปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปจนกระทั่งครบเวลา 60 นาที ถอดเครื่องปฏิกรณ์ออกจากชุดอุปกรณ์ให้ความร้อน หยุดปฏิกิริยาโดยการจุ่มเครื่องปฏิกรณ์ลงในอ่างน้ำแข็งและปล่อยทิ้งไว้เป็นเวลา 30 นาที
5. ถอดเครื่องปฏิกรณ์ออกจากส่วนหัวที่มีเทอร์โมคัปเปิลติดอยู่ จากนั้นกรองของผสมที่ได้จากการทำปฏิกิริยาด้วยชุดกรองสุญญากาศ จะได้กากของแข็งหลังทำปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ของเหลว
6. ปรับสภาพผลิตภัณฑ์ของเหลวให้เป็นกลางโดยใช้กรดซัลฟิวริกความเข้มข้นร้อยละ 72 โดยน้ำหนัก
7. สกัดผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ผ่านการปรับสภาพให้เป็นกลางด้วยเอทิลอะซิเตท เพื่อแยกสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ให้อยู่ในชั้นของเอทิลอะซิเตท
8. วิเคราะห์ชนิดและปริมาณของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี
9. วิเคราะห์กากของแข็งที่ได้จากข้อ 5. โดยวิธีเคลซอนเพื่อหาปริมาณของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินที่เหลืออยู่ในกากของแข็งหลังทำปฏิกิริยา

## 3.4 การเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอน

การเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอน ภายใต้ภาวะด่าง โดยในขั้นตอนที่ 1 เป็นการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างของผนังเซลล์พืชและเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัล และในขั้นตอนที่ 2 เป็นการเปลี่ยนลิกนินในผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากขั้นตอนแรกเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ร่วมกับการใช้คอปเปอร์ (II) ออกไซด์ และไอร์ออน (III) ซัลเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

### 3.4.1 ขั้นตอนที่ 1 การขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชและเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัล

ชานอ้อยปราศจากสารสกัดที่ผ่านการอบแห้งถูกใช้เป็นตัวอย่างสำหรับการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชให้อยู่ในรูปผลิตภัณฑ์ของเหลวภายใต้ภาวะด่าง โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.5–12 โดยมวลต่อปริมาตร และอุณหภูมิในช่วง 80-240 องศาเซลเซียส

### 3.4.1.1 วัสดุและสารเคมี

1. ชานอ้อยปราศจากสารสกัดที่ผ่านการอบแห้ง
2. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.5–12 โดยมวลต่อปริมาตร

### 3.4.1.2 อุปกรณ์

1. เครื่องปฏิกรณ์แบบกะขนาด 10 มิลลิลิตร
2. ชุดอุปกรณ์ให้ความร้อน
3. ปิเปตขนาด 1 มิลลิลิตร
4. ชุดกรองสุญญากาศ
5. กระดาษกรองที่มีขนาดรูพรุน 0.45 ไมโครเมตร
6. อ่างน้ำแข็งสำหรับลดอุณหภูมิ

### 3.4.1.3 ขั้นตอนการทดลอง

1. บรรจุตัวอย่างชานอ้อยปราศจากสารสกัด 0.1 กรัม ลงในเครื่องปฏิกรณ์
2. เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 4 มิลลิลิตร ลงในเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นประกอบเครื่องปฏิกรณ์เข้ากับส่วนหัวที่มีเทอร์โมคัปเปิลติดอยู่ และอัดแก๊สไนโตรเจนใส่เครื่องปฏิกรณ์ที่ความดัน 2.5 เมกะปาสคาล
3. ประกอบเครื่องปฏิกรณ์เข้ากับชุดอุปกรณ์ให้ความร้อน ตั้งค่าอุณหภูมิที่ต้องการและเปิดสวิตช์เพื่อให้ความร้อน
4. ปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปจนกระทั่งครบเวลา 30 นาที ถอดเครื่องปฏิกรณ์ออกจากชุดอุปกรณ์ให้ความร้อน หยุดปฏิกิริยาโดยการจุ่มเครื่องปฏิกรณ์ลงในอ่างน้ำแข็งและปล่อยทิ้งไว้เป็นเวลา 30 นาที
5. ถอดเครื่องปฏิกรณ์ออกจากส่วนหัวที่มีเทอร์โมคัปเปิลติดอยู่ จากนั้นกรองของผสมที่ได้จากการทำปฏิกิริยาด้วยชุดกรองสุญญากาศ จะได้กากของแข็งหลังทำปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ของเหลว
6. เก็บผลิตภัณฑ์ของเหลวในตู้เย็นที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส ก่อนนำไปทดลองต่อในขั้นตอนที่ 2
7. อบกากของแข็งที่ได้จากการกรองในตู้อบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส และเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นนำออกจากตู้อบและเก็บในหม้อดูดความชื้นเพื่อใช้ในการวิเคราะห์ต่อไป

### 3.4.2 ขั้นตอนที่ 2 การเปลี่ยนลิกนินในผลิตภัณฑ์ของเหลวเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ลิกนินที่อยู่ในผลิตภัณฑ์ของเหลวจากขั้นตอนที่แรกจะถูกเปลี่ยนเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ร่วมกับการใช้คอปเปอร์ (II) ออกไซด์ และไอร์ออน (III) ซัลเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 3.4.2.1 วัสดุและสารเคมี

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

#### 3.4.2.2 อุปกรณ์

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

#### 3.4.2.3 ขั้นตอนการทดลอง

1. เติมผลิตภัณฑ์ของเหลวจากขั้นตอนที่ 1 ปริมาตร 4 มิลลิลิตร คอปเปอร์ (II) ออกไซด์ 0.02 กรัม และไอร์ออน (III) ซัลเฟต 0.002 กรัม ลงในเครื่องปฏิกรณ์
2. เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.4 มิลลิลิตร ลงในเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นประกอบเครื่องปฏิกรณ์เข้ากับส่วนหัวที่มีเทอร์โมคัปเปิลติดอยู่ และอัดแก๊สไนโตรเจนใส่เครื่องปฏิกรณ์ที่ความดัน 2.5 เมกะปาสคาล
3. ประกอบเครื่องปฏิกรณ์เข้ากับชุดอุปกรณ์ให้ความร้อน ตั้งค่าอุณหภูมิที่ต้องการสำหรับการทำปฏิกิริยาเป็น 150 องศาเซลเซียส และเปิดสวิตช์เพื่อให้ความร้อน

4. ปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปจนกระทั่งครบเวลา 30 นาที ถอดเครื่องปฏิกรณ์ออกจากชุดอุปกรณ์ให้ความร้อน หยุดปฏิกิริยาโดยการจุ่มเครื่องปฏิกรณ์ลงในอ่างน้ำแข็งและปล่อยทิ้งไว้เป็นเวลา 30 นาที
5. ถอดเครื่องปฏิกรณ์ออกจากส่วนหัวที่มีเทอร์โมคัปเปิลติดอยู่ จากนั้นกรองของผสมที่ได้จากการทำปฏิกิริยาด้วยชุดกรองสุญญากาศเพื่อแยกผลิตภัณฑ์ของเหลวออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา
6. ปรับสภาพผลิตภัณฑ์ของเหลวให้เป็นกลางโดยใช้กรดซัลฟิวริกความเข้มข้นร้อยละ 72 โดยน้ำหนัก
7. สกัดผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ผ่านการปรับสภาพให้เป็นกลางด้วยเอทิลอะซิเตทเพื่อแยกสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ให้อยู่ในชั้นของเอทิลอะซิเตท
8. วิเคราะห์ชนิดและปริมาณของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

## 3.5 การสกัดสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ด้วยเอทิลอะซิเตท

สารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่เกิดขึ้นจากการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 1 และ 2 ขั้นตอน สามารถนำมาวิเคราะห์เพื่อระบุชนิดและปริมาณได้ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี อย่างไรก็ตาม ในการวิเคราะห์จำเป็นต้องสกัดสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ให้ละลายอยู่ในชั้นเอทิลอะซิเตท

### 3.5.1 วัสดุและสารเคมี

1. ผลิตภัณฑ์ของเหลวจากการทดลองเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 1 หรือ 2 ขั้นตอน ที่ผ่านการทำให้เป็นกลาง
2. สารมาตรฐาน (1,3-ไดฟีนอกซีเบนซีน) ในเอทิลอะซิเตทความเข้มข้น 0.05 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร

### 3.5.2 อุปกรณ์

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

### 3.5.3 ขั้นตอนการทดลอง

1. เติมผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ผ่านการทำให้เป็นกลางปริมาตร 1.50 มิลลิลิตร ลงในหลอดทดลอง
2. เติมสารมาตรฐานในเอทิลอะซิเตทปริมาตร 0.30 มิลลิลิตร ลงในหลอดทดลองข้อ 1.
3. ปิดฝาหลอดทดลองให้สนิท เขย่าด้วยมือ 100 ครั้ง จากนั้นทิ้งให้เกิดการแยกชั้นของสารละลายและชั้นของเอทิลอะซิเตท
4. ใช้พาสเจอร์ปิเปตดูดชั้นของเอทิลอะซิเตทและเติมใส่ขวดเก็บตัวอย่างสำหรับวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทแกรม หรือนำไปทำปฏิกิริยาอนุพันธ์ซิลลิเลทก่อนการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

## 3.6 การทำปฏิกิริยาอนุพันธ์ซิลลิเลทของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์

Schummer และคณะ (2009) รายงานวิธีการวิเคราะห์ชนิดและปริมาณของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ว่า เมื่อทำปฏิกิริยาอนุพันธ์ซิลลิเลทด้วยสารทำปฏิกิริยาอนุพันธ์ซิลลิเลท (N,O-bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide, BSTFA) ก่อนนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี จะได้สารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่มีความสามารถในการเป็นไอและความเสถียรทางความร้อนสูงขึ้น ส่งผลให้ความสามารถในการถูกตรวจจับและโครมาโทแกรมของสารสามารถแยกกันได้ดีขึ้น

### 3.6.1 วัสดุและสารเคมี

1. ผลิตภัณฑ์ของเหลวจากการทดลองเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 1 หรือ 2 ขั้นตอน ในชั้นของเอทิลอะซิเตท
2. โซเดียมซัลเฟต
3. N,O-bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide
4. ไพริดีน

### 3.6.2 อุปกรณ์

1. ไมโครไซริงขนาด 20 50 และ 100 ไมโครลิตร
2. หลอดทดลองขนาด 5 มิลลิลิตร
3. ขวดเก็บตัวอย่างสำหรับวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทแกรม

### 3.6.3 ขั้นตอนการทดลอง

1. เติมผลิตภัณฑ์ของเหลวและโซเดียมซัลเฟตลงในหลอดทดลอง และปิดฝาให้สนิท

2. ทิ้งไว้ในตู้เย็นที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส และเวลา 12 ชั่วโมง
3. ใช้ไมโครไซริงดูชั้นเอทิลอะซิเตทปริมาตร 40 ไมโครลิตร และเติมลงในขวดเก็บตัวอย่างสำหรับวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทแกรม
4. เติม N,O-bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide ปริมาตร 20 ไมโครลิตร และไพริดีนปริมาตร 5 ไมโครลิตร ลงในขวดเก็บตัวอย่างในข้อ 5.
6. วิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

## 3.7 ขั้นตอนการวิเคราะห์

### 3.7.1 การวิเคราะห์น้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวในไฮโดรไลเซท

การวิเคราะห์น้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวในไฮโดรไลเซทจากวิธีเคลซอนลิกนิน ใช้เทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) ที่มีภาวะของเครื่องมือวิเคราะห์ดังนี้

| | |
|---|---|
| คอลัมน์วิเคราะห์ | Bio-Rad, Aminex HPX-87H |
| ตัววัดสัญญาณดัชนีหักเห | Refractive Index Detector (RID) |
| สารพา | กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.005 โมลาร์ |
| อัตราการไหลของสารพา | 0.60 มิลลิลิตรต่อนาที |
| อุณหภูมิคอลัมน์วิเคราะห์ | 65 องศาเซลเซียส |

สร้างกราฟมาตรฐาน (calibration curve) ด้วยสารละลายมาตรฐานที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอนอย่างน้อย 2 ค่า เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและพื้นที่ใต้กราฟโครมาโทแกรมของสารละลายมาตรฐานแต่ละชนิด จากนั้นใช้กราฟมาตรฐานนี้สำหรับการคำนวณหาปริมาณของน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวในไฮโดรไลเซท และรายงานผลเป็นค่าร้อยละโดยมวล

นอกจากนี้ สามารถคำนวณหาร้อยละโดยมวลของเซลลูโลสที่เหลืออยู่ในกากของแข็ง และร้อยละโดยมวลของเฮมิเซลลูโลสและลิกนินที่ถูกขจัดออกจากของแข็งได้ โดยใช้สมการในการคำนวณดังนี้

ร้อยละโดยมวลของเซลลูโลสที่เหลืออยู่

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

ร้อยละโดยมวลของเฮมิเซลลูโลสที่ถูกขจัดออก

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

ร้อยละโดยมวลของลิกนินที่ถูกขจัดออก

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

### 3.7.2 การวิเคราะห์สารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ในผลิตภัณฑ์ของเหลว

สารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่เกิดขึ้นจากการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 1 และ 2 ขั้นตอน และผ่านการสกัดด้วยเอทิลอะซิเตทสามารถนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography, GC) เพื่อระบุชนิดและปริมาณของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่เกิดขึ้น โดยใช้ภาวะของเครื่องมือวิเคราะห์ดังนี้

| | |
|---|---|
| คอลัมน์วิเคราะห์ | HP5-MS |
| แก๊สพา | ฮีเลียม |
| อุณหภูมิหัวฉีด | 200 องศาเซลเซียส |
| อุณหภูมิคอลัมน์วิเคราะห์ | 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที<br>จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิขึ้น 5 องศาเซลเซียส ทุกๆ 1 นาที<br>จนกระทั่งถึง 300 องศาเซลเซียส และคงอุณหภูมิไว้ที่<br>300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5นาที |

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

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

# บทที่ 4

# ผลการทดลองและอภิปรายผล

เนื้อหาในบทนี้กล่าวถึงปริมาณเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินในชานอ้อยปราศจากสารสกัด ผลการทดลองเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 1 และ 2 ขั้นตอน ร้อยละโดยมวลและองค์ประกอบหลักทางเคมีของกากของแข็งที่เหลือจากการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชด้วยปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลในขั้นตอนที่ 1 ชนิดและปริมาณของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันในขั้นตอนที่ 2 รวมถึงการอภิปรายผลการทดลอง

## 4.1 ปริมาณของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินในโครงสร้างผนังเซลล์พืชของชานอ้อยปราศจากสารสกัด

ปริมาณของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินในชานอ้อยสามารถหาได้ด้วยวิธีเคลซอนลิกนิน โดยใช้ชานอ้อยปราศจากสารสกัดทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซีสกับกรดซัลฟิวริกความเข้มข้นร้อยละ 72 โดยมวล ส่งผลให้เซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสถูกขจัดออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชและเกิดเป็นน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวที่อยู่ในรูปผลิตภัณฑ์ของเหลว ส่วนลิกนินจะเหลืออยู่ในกากของแข็งที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาซึ่งสามารถระบุปริมาณได้โดยการชั่งน้ำหนักกากของแข็งนี้ จากการวิเคราะห์พบว่าน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวที่เป็นองค์ประกอบในชานอ้อยปราศจากสารสกัดได้แก่ น้ำตาลกลูโคส และน้ำตาลไซโลส ปริมาณของน้ำตาลแต่ละชนิดเมื่อเปรียบเทียบกับการศึกษาของ Rabemanolontsoa และ Saka (2013) แสดงดังตารางที่ 4.1

**ตารางที่ 4.1** น้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวที่เป็นองค์ประกอบในชานอ้อยปราศจากสารสกัด

| งานวิจัย | น้ำตาลโมเลกุลเดี่ยว (ร้อยละโดยมวล) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | กลูโคส | ไซโลส | อะราบิโนส | กาแล็กโทส | ฟรุกโตส | แมนโนส |
| Rabemanolontsoa และ Saka (2013) | 45.47 | 27.78 | 1.60 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| การศึกษานี้ | 42.65 | 35.71 | - | - | - | - |

เนื่องจากเซลลูโลสเป็นพอลิเมอร์ที่เกิดจากการเชื่อมต่อกันของน้ำตาลกลูโคส และเฮมิเซลลูโลสเป็นพอลิเมอร์ที่เกิดจากการเชื่อมต่อกันของน้ำตาลไซโลส อะราบิโนส กาแล็กโทส ฟรุกโตส และแมนโนส การทำลายโครงสร้างพอลิเมอร์ของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสจะทำให้เกิดการฟอร์มตัวของน้ำเข้าไปยังโครงสร้างโมเลกุลของน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวที่เกิดขึ้น ดังนั้นถ้าต้องการแปลงปริมาณน้ำตาลกลูโคสเป็นปริมาณเซลลูโลสจะต้องคูณด้วยแฟกเตอร์ 0.90 และถ้าต้องการแปลงปริมาณ

น้ำตาลไซโลสเป็นปริมาณเฮมิเซลลูโลสจะต้องคูณด้วยแฟกเตอร์ 0.88 (Canettieri และคณะ, 2007) ตารางที่ 4.2 แสดงองค์ประกอบทางเคมีในผนังเซลล์พืชของชานอ้อยปราศจากสารสกัดที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยวิธีเคลซอนลิกนิน

**ตารางที่ 4.2** องค์ประกอบทางเคมีในโครงสร้างผนังเซลล์พืชของชานอ้อยปราศจากสารสกัด

| งานวิจัย | องค์ประกอบทางเคมี (ร้อยละโดยมวล) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | เซลลูโลส | เฮมิเซลลูโลส | ลิกนิน | อื่นๆ |
| Rabemanolontsa และ Saka (2013) | 40.92 | 33.01 | 22.33 | 1.61 |
| การศึกษานี้ | 38.38 | 31.43 | 20.90 | - |

จากการวิเคราะห์ด้วยวิธีเคลซอนลิกนินพบว่าปริมาณของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินในการศึกษานี้มีค่าใกล้เคียงกับกับการศึกษาของ Rabemanolontsoa และ Saka (2013) นอกจากนี้ Rabemanolontsa และ Saka (2013) ยังระบุว่าสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่เป็นหน่วยย่อยของลิกนินเรียงลำดับจากมากไปน้อยได้แก่ วานิลลิน (G-type) ไซริงกัลดีไฮด์ (S-type) และไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์ (H-type) อัตราส่วนโดยโมลของไซริงกัลดีไฮด์และไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์ต่อวานิลลินในชานอ้อยเท่ากับ 0.80 และ 0.19 ตามลำดับ

จากการวิเคราะห์ข้างต้นสามารถสรุปได้ว่าปริมาณของลิกนินในโครงสร้างผนังเซลล์พืชของชานอ้อยปราศจากสารสกัดในการศึกษานี้มีค่าเท่ากับร้อยละ 20.90 โดยมวล การวิเคราะห์ปริมาณสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่ผลิตได้จะถูกรายงานเทียบกับปริมาณของลิกนินในโครงสร้างผนังเซลล์พืชของชานอ้อยปราศจากสารสกัดนี้

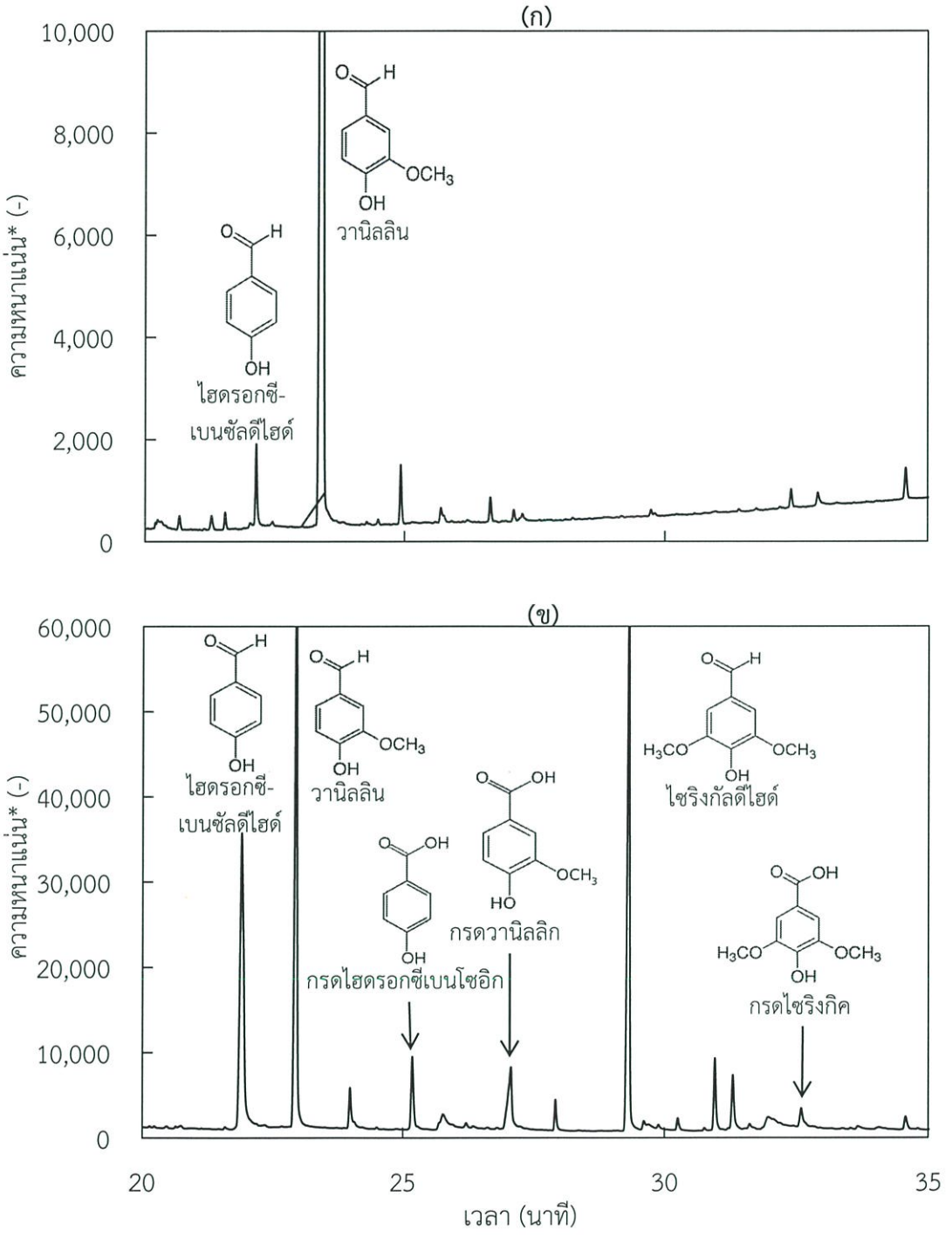
## 4.2 การเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 1 ขั้นตอน

การเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนิลิกมอนอเมอร์แบบ 1 ขั้นตอน ใช้ชานอ้อยปราศจากสารสกัดทำปฏิกิริยาภายใต้ภาวะด่าง โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 12 โดยมวลต่อปริมาตร และใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ (II) ออกไซด์ และไอร์ออน (III) ซัลเฟต ทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส และเวลา 60 นาที ภาวะการทดลองดังกล่าวอ้างอิงจากการศึกษาของ Xinping และคณะ (2016) ซึ่งถูกระบุว่าเป็นภาวะที่เหมาะสมของการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ โดยการเปลี่ยนลิกนินแบบ 1 ขั้นตอนนี้ จะเกิดกลไกย่อยขึ้น 2 กลไก ได้แก่ การขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชด้วยปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัล อย่างไรก็ตาม เนื่องจากลิกนินเชื่อมต่อกับเฮมิเซลลูโลสด้วยพันธะโควาเลนต์ในโครงสร้างผนังเซลล์พืช ส่งผลให้ในระหว่างการขจัดลิกนินจะเกิดการขจัดเฮมิเซลลูโลสร่วมด้วย (Maryana และคณะ, 2014) และกลไกที่สองคือ การ

เปลี่ยนลิกนินที่อยู่ในรูปของเหลวเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน ดังนั้น จากการทดลองนี้จะได้ผลิตภัณฑ์สองส่วนคือ กากของแข็งที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาซึ่งคาดว่าเป็นส่วนที่มีเซลลูโลสเหลืออยู่มาก และผลิตภัณฑ์ของเหลวซึ่งคาดว่าเป็นส่วนที่มีสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์เกิดขึ้น (Xinping และคณะ, 2016)

จากการทดลองเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 1 ขั้นตอน และวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี พบว่าสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่เกิดขึ้นได้แก่ ไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์ และวานิลลิน ดังแสดงในรูปที่ 4.1 (ก) คำนวณหาร้อยละผลได้ของไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์และวานิลลินได้เท่ากับ 0.03 และ 2.46 โดยมวล ตามลำดับ คิดเป็นร้อยละผลได้รวมของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์เท่ากับ 2.49 โดยมวล

อย่างไรก็ตาม Schummer และคณะ (2009) รายงานวิธีการวิเคราะห์ชนิดและปริมาณของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ว่า เมื่อทำปฏิกิริยาอนุพันธ์ซิลลิเลทด้วย N,O-bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide ก่อนนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี จะได้สารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่มีความสามารถในการกลายเป็นไอและความเสถียรทางความร้อนสูงขึ้น ส่งผลให้ความสามารถในการถูกตรวจจับและโครมาโทแกรมของสารแยกกันได้ดีขึ้น ดังนั้นผู้ศึกษาจึงนำเทคนิคการวิเคราะห์ดังกล่าวมาปรับใช้ในการศึกษานี้ จากการทำปฏิกิริยาอนุพันธ์ซิลลิเลทผลิตภัณฑ์ของเหลวที่เกิดขึ้นจากการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์พบว่าโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นแสดงดังรูปที่ 4.1 (ข) เมื่อเปรียบเทียบกับโครมาโทแกรมเดิมในรูปที่ 4.1 (ก) พบว่าการทำปฏิกิริยาอนุพันธ์ซิลลิเลทสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ก่อนนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี ส่งผลให้ความสามารถในการถูกตรวจจับของสารดีขึ้น และโครมาโทแกรมของสารแยกกันได้ดีขึ้น ชนิดและปริมาณของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ในผลิตภัณฑ์ของเหลวที่วิเคราะห์ได้แสดงดังตารางที่ 4.3 ร้อยละผลได้รวมของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์เท่ากับ 9.21 โดยมวล ซึ่งมากกว่ากรณีที่ไม่ทำปฏิกิริยาอนุพันธ์ซิลลิเลท




**รูปที่ 4.1** โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ของเหลวจากการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 1 ขั้นตอน ภายใต้ภาวะด่าง โดยใช้ชานอ้อยปราศจากสารสกัด สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 12 โดยมวลต่อปริมาตร อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส และเวลา 60 นาที (ก) ไม่ทำปฏิกิริยาอนุพันธ์ซิลลิเลท (ข) ทำปฏิกิริยาอนุพันธ์ซิลลิเลท

หมายเหตุ * สเกลความหนาแน่นของโครมาโทแกรมรูป (ก) และ (ข) ปรับเทียบให้เท่ากันโดยยึดความสูงของพีกสารมาตรฐานคือ 1,3-ไดฟีนอกซีเบนซีน

**ตารางที่ 4.3** ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 1 ขั้นตอน ภายใต้ภาวะด่าง โดยใช้ชานอ้อยปราศจากสารสกัด สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 12 โดยมวลต่อปริมาตร อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส และเวลา 60 นาที

| ปฏิกิริยาอนุพันธ์ซิลลิเลท | ผลได้ของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ (ร้อยละโดยมวล*) | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | H | HA | V | VA | S | SA | รวม |
| ไม่ทำ | 0.03 | 0 | 2.46 | 0 | 0 | 0 | 2.49 |
| ทำ | 2.28 | 0.69 | 2.45 | 0.80 | 2.70 | 0.29 | 9.21 |

หมายเหตุ H แทน ไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์ HA แทน กรดไฮดรอกซีเบนโซอิก
V แทน วานิลลิน VA แทน กรดวานิลลิก
S แทน ไซริงกัลดีไฮด์ SA แทน กรดไซริงกิค
* ร้อยละโดยมวลรายงานเทียบกับน้ำหนักชานอ้อยปราศจากสารสกัดเริ่มต้น

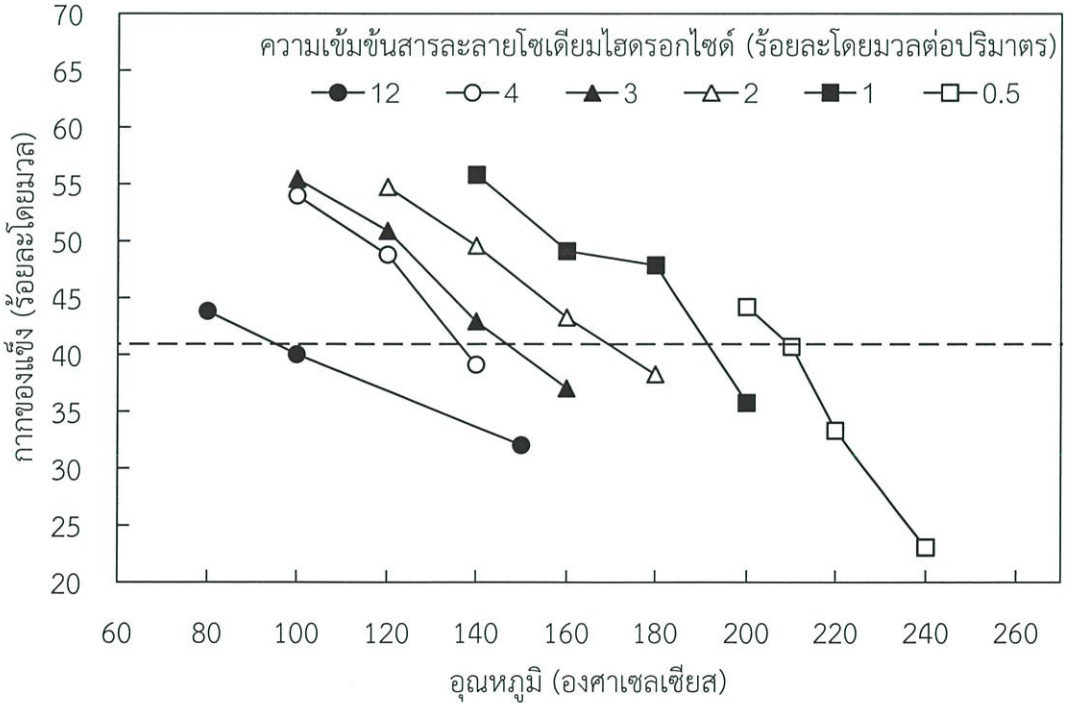
ผลการศึกษาข้างต้นชี้ให้เห็นว่าการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 1 ขั้นตอน ทำให้ได้สารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ในรูปผลิตภัณฑ์ของเหลว อย่างไรก็ตาม การเปลี่ยนลิกนินแบบ 1 ขั้นตอนนี้ มีจุดด้อยคือ กากของแข็งที่เหลือมีเซลลูโลสเป็นองค์ประกอบร้อยละ 73.26-78.52 โดยมวล ถูกปนเปื้อนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็ง การนำกากเซลลูโลสนี้ไปใช้งานต่อจึงจำเป็นต้องอาศัยขั้นตอนการแยก ดังนั้นผู้ศึกษาจึงมีความสนใจที่จะพัฒนากระบวนการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอน โดยในขั้นตอนที่ 1 เป็นการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชและเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัล และในขั้นตอนที่ 2 เปลี่ยนลิกนินพอลิเมอร์ในผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากขั้นตอนแรกเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันภายใต้ภาวะด่าง โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ (II) ออกไซด์ และไอร์ออน (III) ซัลเฟต

## 4.3 การเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอน

การเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอน โดยใช้ชานอ้อยปราศจากสารสกัดซึ่งโครงสร้างผนังเซลล์พืชประกอบด้วยส่วนที่เป็นผลึกคือเซลลูโลส และส่วนที่เป็นอสัณฐานคือเฮมิเซลลูโลสและลิกนิน ในขั้นตอนที่ 1 เป็นการขจัดองค์ประกอบที่มีโครงสร้างอสัณฐานออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชและเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัล และในขั้นตอนที่ 2 เป็นการเปลี่ยนลิกนินพอลิเมอร์ในผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากขั้นตอนแรกเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ร่วมกับการใช้คอปเปอร์ (II) ออกไซด์และไอร์ออน (III) ซัลเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

### 4.3.1 ขั้นตอนที่ 1 การขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชและเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัล

วัตถุประสงค์ของขั้นตอนที่ 1 คือการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชให้อยู่ในรูปผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัล ตัวแปรที่ศึกษาคือ ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในช่วงร้อยละ 0.5-12 โดยมวลต่อปริมาตร และอุณหภูมิในช่วง 80-240 องศาเซลเซียส จากผลการทดลองพบว่า เมื่อทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลโดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 12 โดยมวลต่อปริมาตร ที่อุณหภูมิ 80 100 และ 120 องศาเซลเซียส น้ำหนักของกากของแข็งที่เหลือจากการทำปฏิกิริยารายงานเทียบกับน้ำหนักชานอ้อยปราศจากสารสกัดเริ่มต้นมีค่าเท่ากับร้อยละ 43.82 40.02 และ 32.04 โดยมวลตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.2 นอกจากนี้เมื่อความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ลดลง พบว่าต้องใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นเพื่อให้เหลือกากของแข็งใกล้เคียงกับการใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นสูง




**รูปที่ 4.2** ร้อยละโดยมวลของกากของแข็งที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลในขั้นตอนที่ 1 โดยใช้ชานอ้อยปราศจากสารสกัด สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.5-12 โดยมวลต่อปริมาตร อุณหภูมิ 80–240 องศาเซลเซียส และเวลา 30 นาที

Maryana และคณะ (2014) รายงานว่าปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลภายใต้ภาวะด่างส่งผลให้เฮมิเซลลูโลสและลิกนินที่มีโครงสร้างอสัณฐานถูกขจัดออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชและเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลว ส่วนเซลลูโลสที่มีโครงสร้างผลึกจะเหลืออยู่ในกากของแข็ง และ

Rabemanolontsoa และ Saka (2013) รายงานว่าปริมาณของเซลลูโลสในชานอ้อยเท่ากับร้อยละ 40.92 โดยมวล ดังนั้นภาวะของการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชในขั้นตอนที่ 1 ในเบื้องต้นจะพิจารณาจากร้อยละโดยมวลของกากของแข็งที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาที่มีค่าเข้าใกล้และต่ำกว่าร้อยละ 40.90 โดยมวล ดังแสดงด้วยเส้นประในรูปที่ 4.2 โดยความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ในหน่วยโดยมวลต่อปริมาตรและอุณหภูมิในหน่วยองศาเซลเซียสที่เหมาะสมสำหรับการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชในขั้นตอนนี้ คือ (0.5, 210) (1, 200) (2, 180) (3, 160) (4, 140) และ (12, 100) ที่ภาวะการทำปฏิกิริยาดังกล่าว ร้อยละโดยมวลของกากของแข็งที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 40.68 35.75 38.26 37.03 39.11 และ 40.02 โดยมวล ตามลำดับ

เมื่อวิเคราะห์องค์ประกอบหลักทางเคมีของกากของแข็งที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลซอนลิกนิน พบว่ากากของแข็งที่เหลือนี้ประกอบด้วยเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ร้อยละ 26.02-31.70 4.47-11.32 และ 1.30-2.94 โดยมวล ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4.3 และสามารถคำนวณหาร้อยละโดยมวลของเฮมิเซลลูโลสและลิกนินที่ถูกขจัดออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชได้เท่ากับร้อยละ 85.56-92.03 และ 94.59-98.59 โดยมวล ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4.4 ผลจากการศึกษานี้ชี้ให้เห็นว่าการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชในขั้นตอนที่ 1 สามารถแยกองค์ประกอบที่เป็นอสัณฐานคือเฮมิเซลลูโลสและลิกนินออกมาในรูปผลิตภัณฑ์ของเหลว ส่วนกากของแข็งที่เหลือมีเซลลูโลสเป็นองค์ประกอบร้อยละ 73.26-78.52 โดยมวล

**ตารางที่ 4.4** องค์ประกอบทางเคมีที่เหลืออยู่ในกากของแข็งหลังทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลในขั้นตอนที่ 1

| ภาวะของการทำปฏิกิริยา | | กากของแข็ง (ร้อยละโดยมวล*) | องค์ประกอบทางเคมี (ร้อยละโดยมวล*) | | |
|---|---|---|---|---|---|
| ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (ร้อยละโดยมวลต่อปริมาตร) | อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) | | เซลลูโลส | เฮมิเซลลูโลส | ลิกนิน |
| 0.5 | 210 | 40.68 | 27.92 | 11.16 | 1.60 |
| 1 | 200 | 35.75 | 29.87 | 4.58 | 1.30 |
| 2 | 180 | 38.26 | 30.91 | 5.29 | 2.06 |
| 3 | 160 | 37.03 | 29.16 | 5.43 | 2.44 |
| 4 | 140 | 39.11 | 31.70 | 4.47 | 2.94 |
| 12 | 100 | 40.02 | 26.02 | 11.32 | 2.68 |

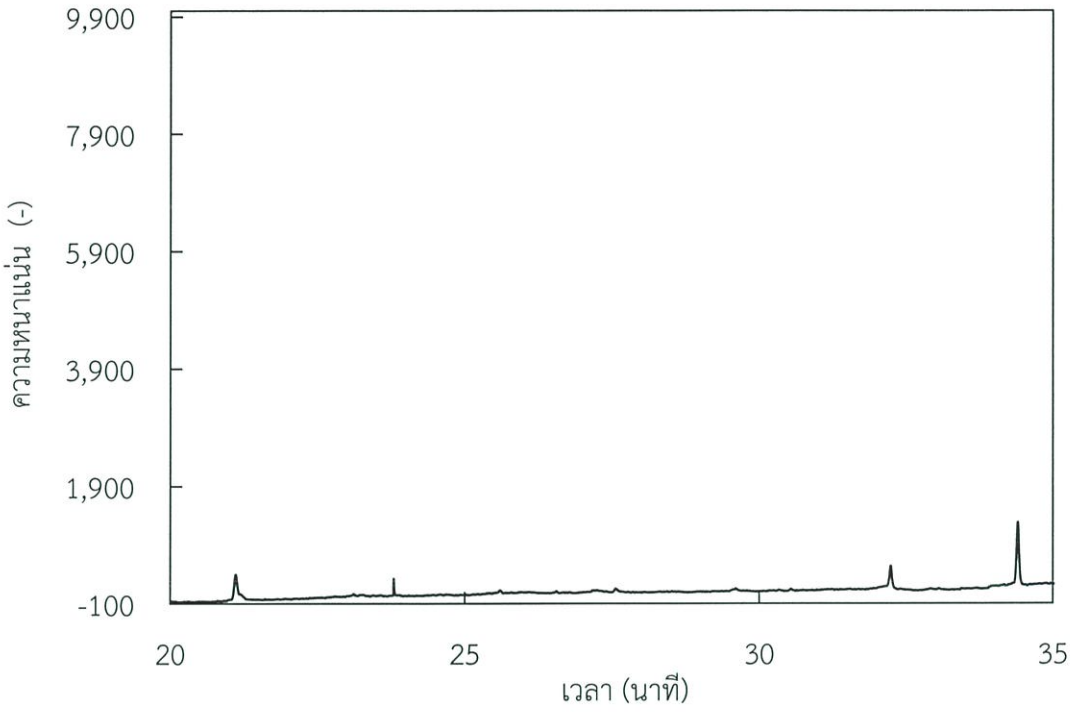
หมายเหตุ * ร้อยละโดยมวลรายงานเทียบกับน้ำหนักชานอ้อยปราศจากสารสกัดเริ่มต้น

**ตารางที่ 4.5** ร้อยละโดยมวลของเฮมิเซลลูโลสและลิกนินที่ถูกขจัดออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชของชานอ้อยปราศจากสารสกัดหลังทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลในขั้นตอนที่ 1

| ภาวะของการทำปฏิกิริยา | | การขจัดออก (ร้อยละโดยมวล*) | |
|---|---|---|---|
| ความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์ (ร้อยละโดยมวลต่อปริมาตร) | อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) | เฮมิเซลลูโลส | ลิกนิน |
| 0.5 | 210 | 85.56 | 96.89 |
| 1 | 200 | 92.20 | 98.19 |
| 2 | 180 | 90.74 | 96.27 |
| 3 | 160 | 89.87 | 95.28 |
| 4 | 140 | 92.03 | 94.59 |
| 12 | 100 | 85.59 | 94.87 |

หมายเหตุ * ร้อยละโดยมวลรายงานเทียบกับปริมาณองค์ประกอบในชานอ้อยปราศจากสารสกัดเริ่มต้น

การขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชของชานอ้อยปราศจากสารสกัดโดยใช้ภาวะที่เหมาะสม พบว่าสามารถขจัดลิกนินให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวได้ เมื่อนำผลิตภัณฑ์ของเหลวนี้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีเพื่อระบุชนิดและปริมาณของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ โดยสารมาตรฐานที่ใช้ในการวิเคราะห์ได้แก่ ไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์ กรดไฮดรอกซีเบนโซอิก วานิลลิน กรดวานิลลิก ไซริงกัลดีไฮด์ และกรดไซริงกิค จากการวิเคราะห์ดังแสดงด้วยโครมาโทแกรมในรูปที่ 4.3 พบว่าไม่เกิดสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ขึ้นในผลิตภัณฑ์ของเหลว ดังนั้นการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชในขั้นตอนที่ 1 นี้ไม่ทำให้เกิดการสลายตัวของลิกนินพอลิเมอร์เป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ อย่างไรก็ตามการศึกษาในขั้นตอนที่ 1 แสดงให้เห็นว่าความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืช คือ (0.5, 210) (1, 200) (2, 180) (3, 160) (4, 140) และ (12, 100) การทำปฏิกิริยาที่ภาวะดังกล่าวสามารถขจัดลิกนินพอลิเมอร์ให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลว ซึ่งสามารถนำไปทำลายโครงสร้างพอลิเมอร์ได้ต่อในขั้นตอนที่ 2



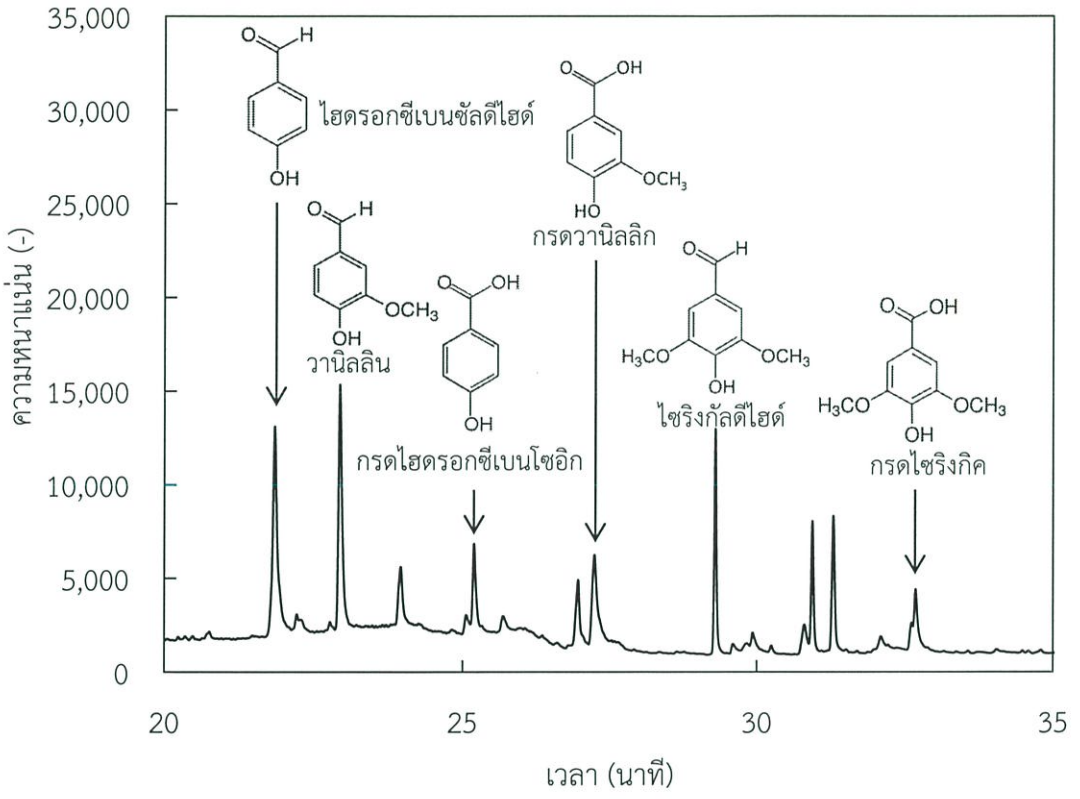

**รูปที่ 4.3** ตัวอย่างโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่เกิดขึ้นจากการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชของชานอ้อยปราศจากสารสกัดในขั้นตอนที่ 1 โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 3 โดยมวลต่อปริมาตร อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส และเวลา 30 นาที

### 4.3.2 ขั้นตอนที่ 2 การเปลี่ยนลิกนินในผลิตภัณฑ์ของเหลวเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน

วัตถุประสงค์ของขั้นตอนที่ 2 คือ การเปลี่ยนลิกนินในผลิตภัณฑ์ของเหลวจากขั้นตอนแรกเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันภายใต้ภาวะด่าง โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ (II) ออกไซด์ และไอร์ออน (III) ซัลเฟต ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส และเวลา 30 นาที ภาวะการทดลองดังกล่าวอ้างอิงจากการศึกษาของ Xinping และคณะ (2016) ซึ่งถูกระบุว่าเป็นภาวะที่เหมาะสมของการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์

เมื่อใช้ชานอ้อยปราศจากสารสกัดทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลในขั้นตอนที่ 1 โดยใช้ภาวะที่เหมาะสมของการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืช และนำผลิตภัณฑ์ของเหลวจากขั้นตอนแรกไปทำปฏิกิริยาต่อในขั้นตอนที่ 2 ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากขั้นตอนนี้จะถูกสกัดด้วยเอทิลอะซิเตท ทำปฏิกิริยาอนุพันธ์ซิลลิเลท และนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค

แก๊สโครมาโทกราฟีเพื่อระบุชนิดและปริมาณของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่เกิดขึ้น ตัวอย่างโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันในขั้นตอนที่ 2 แสดงดังรูปที่ 4.4




**รูปที่ 4.4** ตัวอย่างโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันในขั้นตอนที่ 2 โดยใช้ผลิตภัณฑ์ของเหลวจากขั้นตอนแรกที่มีภาวะการขจัดลิกนินได้แก่ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 3 โดยมวลต่อปริมาตร อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส และเวลา 30 นาที

เมื่อเปรียบเทียบภาวะการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชในขั้นตอนที่ 1 กับร้อยละผลได้รวมของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่เกิดขึ้นในขั้นตอนที่ 2 ดังแสดงในตารางที่ 4.6 พบว่าภาวะการขจัดลิกนินส่งผลต่อร้อยละผลได้ของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ เมื่อความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์สูงขึ้น ส่งผลให้ร้อยละผลได้รวมของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์สูงขึ้น โดยที่ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เท่ากับร้อยละ 0.5 1 2 และ 3 โดยมวลต่อปริมาตร ร้อยละผลได้รวมของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์มีค่าเท่ากับ 0.15 1.13 2.46 และ 3.09 โดยมวล ตามลำดับ อย่างไรก็ตามเมื่อใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 4 และ 12 โดยมวลต่อ

ปริมาตร ส่งผลให้ร้อยละผลได้รวมของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ลดลง Xinping และคณะ (2014) และ Javier และคณะ (2017) รายงานว่าโซเดียมไอออนที่แตกตัวจากโซเดียมไฮดรอกไซด์ทำหน้าที่เพิ่มความเป็นขั้วให้แก่พันธะ β-O-4 ที่ปรากฏอยู่ระหว่างหน่วยย่อยของลิกนิน ส่งผลให้ความแข็งแรงของพันธะดังกล่าวน้อยลง ดังนั้นเมื่อความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้น พันธะที่เชื่อมต่อระหว่างหน่วยย่อยของลิกนินจึงเกิดการสลายตัวได้ง่ายขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่อความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์สูงเกินไปจะทำให้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดซ์เกิดการสลายตัว ส่งผลให้ร้อยละผลได้ของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ลดลง

**ตารางที่ 4.6** สารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันในขั้นตอนที่ 2

| ภาวะที่เหมาะสมสำหรับการขจัดลิกนินในขั้นตอนที่ 1 | | ผลได้ของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่เกิดขึ้นในขั้นตอนที่ 2 (ร้อยละโดยมวล*) | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์ (ร้อยละโดยมวลต่อปริมาตร) | อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) | H | HA | V | VA | S | SA | รวม |
| 0.5 | 210 | 0.10 | 0 | 0.04 | 0 | 0 | 0 | 0.14 |
| 1 | 200 | 0.69 | 0.17 | 0.24 | 0 | 0.03 | 0 | 1.13 |
| 2 | 180 | 1.36 | 0.17 | 0.50 | 0.12 | 0.31 | 0 | 2.46 |
| 3 | 160 | 0.72 | 0.34 | 0.59 | 0.57 | 0.38 | 0.49 | 3.09 |
| 4 | 140 | 1.73 | 0.06 | 0.36 | 0 | 0.06 | 0.21 | 2.42 |
| 12 | 100 | 0.03 | 0 | 0.01 | 0 | 0 | 0 | 0.04 |

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

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

คือ ไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์ซึ่งเป็นหน่วยย่อยของลิกนินประเภทพาราคูมาริลแอลกอฮอล์ Maziero และคณะ (2011) รายงานว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันของลิกนินภายใต้ภาวะด่างโดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ทำให้เกิดการหลุดของหมู่เมทอกซิลจากหน่วยย่อยของลิกนิน จากผลการศึกษาดังกล่าวสามารถสันนิษฐานได้ว่าไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์หลักอาจเกิดขึ้นเนื่องจากการหลุดของหมู่เมทอกซิลจากวานิลลินและไซริงกัลดีไฮด์ นอกจากนี้ Gu และคณะ 2015 รายงานว่าไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์ วานิลลิน และไซริงกัลป์ดีไฮด์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของลิกนินภายใต้ภาวะด่างร่วมกับการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถเกิดการออกซิเดชันต่อและเกิดเป็นกรดไฮดรอกซีเบนโซอิก กรดวานิลลิก และกรดไซริงกิค ตามลำดับ

จากผลการศึกษาข้างต้นพบว่าวิธีการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอน ที่พัฒนาขึ้นในการศึกษานี้ สามารถเปลี่ยนลิกนินจากชานอ้อยปราศจากสารสกัดเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ได้ โดยภาวะการขจัดลิกนินที่เหมาะสมในขั้นตอนที่ 1 คือ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 3 โดยมวลต่อปริมาตร และอุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส พบว่าเมื่อเสร็จสิ้นการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอน เกิดสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ขึ้นสูงที่สุดร้อยละ 3.09 โดยมวล ซึ่งน้อยกว่าวิธีการเปลี่ยนลิกนินแบบ 1 ขั้นตอน ดังแสดงในตารางที่ 4.7 นอกจากนี้ ปริมาณสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แต่ละชนิดที่เกิดขึ้นแตกต่างกันตามวิธีการเปลี่ยน โดยการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 1 ขั้นตอน สามารถผลิตไซริงกัลดีไฮด์ได้มากที่สุด ส่วนการเปลี่ยนลิกนินแบบ 2 ขั้นตอน สามารถผลิตไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์ได้มากที่สุด

**ตารางที่ 4.7** สารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์จากวิธีการเปลี่ยนลิกนินแบบ 1 และ 2 ขั้นตอน

| วิธีการเปลี่ยนลิกนิน | | ผลได้ของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ (ร้อยละโดยมวล*) | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | H | HA | V | VA | S | SA | รวม |
| แบบ 1 ขั้นตอน | Xinping และคณะ (2016) | 0.27 | 1.00 | 2.67 | 1.67 | 2.67 | 2.00 | 10.28 |
| | การศึกษานี้ | 2.28 | 0.69 | 2.45 | 0.80 | 2.70 | 0.29 | 9.21 |
| แบบ 2 ขั้นตอน | การศึกษานี้ | 0.72 | 0.34 | 0.59 | 0.57 | 0.38 | 0.49 | 3.09 |

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

จากร้อยละผลได้ของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่เกิดขึ้น สามารถประเมินความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์เบื้องต้น โดยพิจารณาจากมูลค่าของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่สามารถผลิตได้ลบกับมูลค่าของชานอ้อยที่ใช้เป็นสารตั้งต้น ดังแสดงในตารางที่ 4.8 พบว่าวิธีการเปลี่ยนลิกนินแบบ 2 ขั้นตอน เมื่อใช้ชานอ้อย 100 กิโลกรัม ซึ่งมีมูลค่า 1,200 บาท สามารถผลิตไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์ กรดไฮดรอกซีเบนโซอิก วานิลลิน กรดวานิลลิก ไซริงกัลดีไฮด์ และกรดไซริงกิคได้ 0.72 0.34 0.59 0.57 0.38 และ 0.49 กิโลกรัม ตามลำดับ คิดเป็นมูลค่าของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แต่ละชนิดเท่ากับ 216 51 425 375 228 และ 171 บาท ตามลำดับ และมีมูลค่ารวมเท่ากับ 226 บาท ซึ่งน้อยกว่ามูลค่ารวมที่ได้จากการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลกมอนอเมอร์แบบ 1 ขั้นตอน อย่างไรก็ตาม ข้อดีของวิธีการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอน คือกากเซลลูโลส 37.03 กิโลกรัม ที่เหลือจากขั้นตอนที่ 1 ไม่ปนเปื้อนกับตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งที่ใช้ในการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ และมีมูลค่า 978 บาท ดังนั้นมูลค่ารวมของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์และกากเซลลูโลสที่ได้จากวิธีการเปลี่ยนลิกนินแบบ 2 ขั้นตอนมีค่าเท่ากับ 1,204 บาท

ผลการศึกษาการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอนชี้ให้เห็นว่าวิธีการเปลี่ยนลิกนินแบบ 2 ขั้นตอน เป็นวิธีการที่น่าสนใจและควรมีการศึกษาเพิ่มเติมเพื่อประเมินภาวะที่เหมาะสมในการเปลี่ยนลิกนินในผลิตภัณฑ์ของเหลวจากขั้นตอนแรก

ให้เกิดเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนเมอร์ในปริมาณเท่ากับหรือมากกว่าวิธีการเปลี่ยนลิกนินแบบ 1 ขั้นตอน และทำให้เกิดความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์ต่อไป

**ตารางที่ 4.8** มูลค่าของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่ผลิตได้จากวิธีการเปลี่ยนลิกนินแบบ 1 และ 2 ขั้นตอน เมื่อใช้ชานอ้อยปราศจากสารสกัด 100 กิโลกรัม

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

หมายเหตุ SB คือ ชานอ้อยปราศจากสารสกัด

H คือ ไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์ HA คือ กรดไฮดรอกซีเบนโซอิก

V คือ วานิลลิน VA คือ กรดวานิลลิก

S คือ ไซริงกัลดีไฮด์ SA คือ กรดไซริงกิค

* ใช้ชานอ้อยปราศจากสารสกัดเป็นสารตั้งต้นและมีมูลค่าเป็นลบ

** มูลค่าชานอ้อยและสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ในหน่วยบาทต่อกิโลกรัม

# บทที่ 5

# สรุปผลและข้อเสนอแนะ

## 5.1 สรุปผล

ปริญญานิพนธ์นี้ศึกษาการเปลี่ยนลิกนินจากชานอ้อยเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอน ภายใต้ภาวะด่าง โดยเปรียบเทียบกับวิธีการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 1 ขั้นตอน ซึ่งใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 12 โดยมวลต่อปริมาตร และใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ (II) ออกไซด์ และไอร์ออน (III) ซัลเฟต ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส และเวลา 60 นาที ภาวะการทดลองดังกล่าวอ้างอิงจากการศึกษาของ Xinping และคณะ (2016) ซึ่งถูกระบุว่าเป็นภาวะที่เหมาะสมของการเปลี่ยนลิกนินแบบ 1 ขั้นตอน จากการทดลองพบว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ได้แก่ ไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์ กรดไฮดรอกซีเบนโซอิก วานิลลิน กรดวานิลลิก ไซริงกัลดีไฮด์ และกรดไซริงกิค ร้อยละผลได้รวมของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์เท่ากับ 9.18 โดยมวล อย่างไรก็ตาม วิธีการเปลี่ยนลิกนินแบบ 1 ขั้นตอนนี้ มีจุดด้อยคือ กากของแข็งหลังทำปฏิกิริยาซึ่งมีเซลลูโลสเป็นองค์ประกอบหลักถูกปนเปื้อนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็ง การนำกากเซลลูโลสนี้ไปใช้งานต่อจึงจำเป็นต้องอาศัยขั้นตอนการแยก ดังนั้นผู้ศึกษาจึงมีความสนใจที่จะพัฒนาวิธีการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอน ภายใต้ภาวะด่าง โดยในขั้นตอนที่ 1 เป็นการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชและเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัล ตัวแปรที่ศึกษาคือ ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 0.5-12 โดยมวลต่อปริมาตร และอุณหภูมิ 80-240 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นในขั้นตอนที่ 2 เป็นการเปลี่ยนลิกนินในผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากขั้นตอนแรกเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ (II) ออกไซด์ และไอร์ออน (III) ซัลเฟต ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส และเวลา 30 นาที

จากผลการทดลองในขั้นตอนที่ 1 พบว่าลิกนินร้อยละ 94.59-98.19 โดยมวลของลิกนินองค์ประกอบในชานอ้อย ถูกขจัดออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชและเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลว เมื่อใช้ภาวะการทดลองที่ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์และอุณหภูมิ ดังนี้ (0.5, 210) (1, 200) (2, 180) (3, 160) (4, 140) และ (12, 100) ภายใต้ภาวะดังกล่าว เฮมิเซลลูโลสร้อยละ 85.56-92.20 โดยมวลของเฮมิเซลลูโลสองค์ประกอบในชานอ้อยถูกขจัดออกมาด้วย ส่วนกากของแข็งที่เหลือมีเซลลูโลสเป็นองค์ประกอบร้อยละ 73.26-78.52 โดยมวล จากผลการทดลองในขั้นตอนที่ 2 พบว่า

ภาวะการขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชในขั้นตอนที่ 1 ส่งผลต่อร้อยละผลได้รวมของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันในขั้นตอนที่ 2 โดยภาวะการขจัดลิกนินที่เหมาะสมในขั้นตอนที่ 1 ได้แก่ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 3 โดยมวลต่อปริมาตร และอุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เมื่อเสร็จสิ้นการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอน ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ได้แก่ ไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์ กรดไฮดรอกซีเบนโซอิก วานิลลิน กรดวานิลลิก ไซริงกัลดีไฮด์ และกรดไซริงกิค ร้อยละผลได้รวมของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์เท่ากับ 3.09 โดยมวล คิดเป็นมูลค่า 266 บาท เมื่อใช้ชานอ้อย 100 กิโลกรัม และได้กากเซลลูโลส 37.03 กิโลกรัม ซึ่งมีมูลค่า 978 บาท ดังนั้นมูลค่ารวมของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์และกากเซลลูโลสจากวิธีการเปลี่ยนลิกนินแบบ 2 ขั้นตอน เท่ากับ 1,204 บาท อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์ พบว่ามูลค่าที่ได้ยังต่ำกว่าวิธีการเปลี่ยนลิกนินแบบ 1 ขั้นตอน ซึ่งมีผลได้รวมของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์สูงกว่าวิธีการเปลี่ยนลิกนินแบบ 2 ขั้นตอน

ผลจากการศึกษานี้ชี้ให้เห็นว่าวิธีการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์แบบ 2 ขั้นตอน สามารถแยกองค์ประกอบที่เป็นอสัณฐานคือลิกนินและเฮมิเซลลูโลสออกมาในรูปผลิตภัณฑ์ของเหลวได้ในขั้นตอนที่ 1 ซึ่งสามารถนำไปทำลายโครงสร้างพอลิเมอร์ได้ต่อในขั้นตอนที่ 2 ส่วนกากของแข็งที่เหลือจากขั้นตอนที่ 1 ประกอบด้วยเซลลูโลสที่มีโครงสร้างเป็นผลึกสามารถนำไปใช้ประโยชน์หรือเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์มูลค่าเพิ่มอื่นๆ ได้ แต่อย่างไรก็ตามต้องมีการปรับปรุงภาวะในการทำปฏิกิริยาเพื่อเพิ่มผลได้ของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์และทำให้เกิดความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์ต่อไป

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 กากของแข็งที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาขจัดลิกนินออกจากโครงสร้างผนังเซลล์พืชในขั้นตอนที่ 1 ไม่ถูกปนเปื้อนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งและประกอบด้วยเซลลูโลสที่มีโครงสร้างเป็นผลึก ควรมีการศึกษาต่อเพื่อนำกากเซลลูโลสนี้ไปใช้ประโยชน์หรือเปลี่ยนด้วยวิธีการทางเคมีเป็นผลิตภัณฑ์มูลค่าเพิ่มอื่นๆ

5.2.2 เมื่อเปรียบเทียบร้อยละผลได้รวมของสารประกอบฟีนอลิกมอนเมอร์ที่ผลิตได้จากวิธีการเปลี่ยนลิกนินแบบ 2 ขั้นตอน พบว่ายังต่ำกว่าวิธีการเปลี่ยนลิกนินแบบ 1 ขั้นตอน ดังนั้นควรมีการศึกษาเพิ่มเติมเพื่อประเมินภาวะที่เหมาะสมในการเปลี่ยนลิกนินเป็นสารประกอบฟีนอลิกมอนเมอร์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันในขั้นตอนที่ 2 และทำให้เกิดความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์ต่อไป

# บรรณานุกรม

ศิริรัตน์ ศิริพรวิศาล. โรงกลั่นชีวภาพ แนวคิดเพื่อการแปรรูปชีวมวลอย่างมีประสิทธิภาพสูงสุด. มหาวิทยาลัยราชภัฏพระนครศรีอยุธยา. 2551

อรุณี ศุภสินสาธิต. พลังงานจากชีวมวลที่มีลิกโนเซลลูโลสสูง. จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 2555

Amen-chen, C.; Pakdel, H.; Roy, C., Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: A review, Bioresource Technology, 2001, 79, 277-299

Ana, T.; Luis, S.; Jalel, L., Organosolv lignin depolymerization with different base catalysts, 2012, 87, 1593-1599

Calvo, F. G.; DobaDo, J. A.; Isac-Garcia, J.; Martin-Martinez, F. J., Lignin and lignins as renewable raw materials: chemical, technology, and applications, 1st ed.: John Wiley and Sons, India, 2015

Canettieri, E.; Rocha, G.; De, C., Optimization of acid hydrolysis from the hemicellulose fraction of Eucalyptus grandis residue using response surface methodology, Bioresource Technology, 2007, 98(2), 722-428

Carrott, P. J. M.; Suhas, M. M. L.; Carrott, R.; Guerrero, C. I.; Delgado, L. A., Reactivity and porosity development during pyrolysis and physical activation in $CO_2$ or steam of Kraft and hydrolytic lignins, Journal of Analysis and Applications, 2008, 82(2), 264-271

Chongbo, C.; Jinzhi, W.; Dekui, S.; Iangtao, X.; Sipian, G.; Sai, G.; Kai, H. L., Catalytic oxidation of lignin in solvent systems for production of renewable chemicals: A review, Southeast University, 2017

Charalampos, P., Analysis of naturally occurring phenolic compounds in aromatic plant by RP-HPLC and GC-MS after silylation, Journal of Food Quality, 31, 402-414

Chen, H.; Liu, J.; Chang, X.; Chen, d.; Xue, Y.; Liu, P.; Lin, H., A review of the pretreatment of lignocellulose for high-value chemicals, Fuel Processing Technology, 2017, 160, 196-206

Christopher, L.; Stephen, O.; Fanny, T.; Nicholas, J., Isolation of functionalized phenolic monomers through selective oxidation and C-O bond cleavage of the β-O-4 linkages in lignin, Angew. Chem. Int. Ed., 2015, 54, 258–262

Francis, O., Derivatization reactions and reagents for gas chromatography analysis, Masinde Muliro University of Science and Technology, 2012, 5, 83-104

Gu, H.; Zhang, J.; Bao, J., Tolerance and physiological mechanism of Zymomonas mobilis to phenolic inhibitors in ethanol fermentation of corncob residue, Biotechnology and Bioengineering, 2015, 112(9)

Hai, W.; Melvin, T.; Yun, J., Recent development in chemical depolymerization of lignin: A review, Journal of Applied Chemistry, 2013

Harmsen, P. F. H.; Huijgen, W. J. J.; Bermúdez, L. M. L.; Bakker, R. R. C., Literature review of physical and chemical pretreatment processes for lignocellulosic biomass, Wageningen University and Research Centre, 2010

Heiko, L.; Silvia, D.; Claudia, C., Oxidative upgrade of lignin – recent routes reviewed, University of Rome, Italy, 2013

Javier, F.; Xabier, E.; Cristina, S.; María, G.; Jalel, L., Lignin depolymerization for phenolic monomers production by sustainable processes, Journal of Energy Chemistry, 2017, 26, 622-631

Joffres, B.; Laurenti, D.; Charon, N.; Daudin, A.; Quignard, A.; Geanlet, C., Thermochemical conversion of lignin for fuels and chemicals: A review, Oil and Gas Science and Technology, 2013, 68, 753-763

John, O. F.; Kenneth, J. M., Separation and quantification of lignin-derived phenolic monomers using high-resolution gas chromatography, Journal of agricultural food chemistry, 1987, 35, 710-713

Kang, H.; Li, X.; Fan, J.; Chan, J., Hydrothermal conversion of lignin: A review, Renewable and Sustainable Energy Review, 2013, 27, 546-558

Laine, C., Structures of hemicelluloses and pectins in wood and pulp, Helsinki University of Technology, 2005

Lee, O., Mechanism study of the oxidation of lignin and cellulose models, The University of Maine, 2002

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

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

Pandey, M.; Kim, C. S., Lignin depolymerization and conversion: A review of thermochemical methods, Chemical Engineering Technology, 2011, 34, 29-41

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

Rodrigues, P. C.; Borges, D.; Silva, E. A.; Rodrihgues, A. E., Lignin as source of fine chemicals: vanillin and syringaldehyde, Splinger: Berlin, 2012, 381-403

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

Sjostrom, E., Wood chemistry fundamental and applications, 1993, 78-89

Sun, J. X., Fractional extraction and structural characterization of sugarcane bagasse hemicelluloses, College of Forestry, 2004

Vishtal, A.; Kraslawki, A., Challenges in industrial applications of technical lignins, Bioresource technology, 2011, 6(3), 3547-3568

Walt, P., The aerobic oxidation cleavage of lignin to produce hydroxyl aromatic benzaldehydes and carboxylic acids via metal/bromide catalysts in acetic acid/water mixtures, Advance Synthesis and Catalysis, 2009, 351, 456-466

Wang, Z., Sodium hydroxide pretreatment and enzymatic hydrolysis of coastal Bermuda grass, Biological Systems Engineering, 2010, 143

Wojciechowski M. F., Towards a new classification of leguminosae: Naming clades using non-linnaean phylogenetic nomenclature, South African Journal of Botany, 2013, 89, 85-93

Woochul, J.; Dhanalekshmi, S.; Ratna, S.; Praveen, K., Changes in lignin chemistry of Switchgrass due to delignification by sodium hydroxide pretreatment, Energies, 2018, 11

Xiaoli, G.; Kanghua, C.; Ming, H.; Yijun, S.;, Zhongzheng, L., LA-modified SBA-15/$H_2O_2$ system for the microwave assisted oxidation of organosolv beech wood lignin, 2012, 14, 31-42

Xinping, O.; Tan, Y.; Qiu, X., Oxidative degradation of lignin for producing monophenolic compounds, Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2014, 42(6), 677-682

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

Zhou, X., Selective oxidation of Kraft lignin over zeolite-encapsulated Co(II) [$H_4$]salen and [$H_2$]salen complexes, Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(18)

# ภาคผนวก

# ภาคผนวก ก

## การเตรียมสารเคมี

### 1) การเตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

ชั่งน้ำหนักโซเดียมไฮดรอกไซด์ตามตารางที่ 1 และเติมลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 25 มิลลิลิตร จากนั้นเติมน้ำปราศจากไอออนลงในขวดวัดปริมาตรจนกระทั่งมีปริมาตรรวมเท่ากับ 25 มิลลิลิตร จะได้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้นต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 1

**ตารางที่ ก.1** น้ำหนักโซเดียมไฮดรอกไซด์และความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

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

### 2) การเตรียมสารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้นร้อยละ72 โดยมวล

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

### 3) การเตรียมสารละลายมาตรฐานน้ำตาล

น้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวที่ใช้เป็นสารละลายมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์ด้วยวิธีเคลซอนลิกนิน ได้แก่ กลูโคส ไซโลส และอะราบิโนส เตรียมสารละลายมาตรฐานโดยชั่งน้ำหนักน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยว

ประมาณ 0.005 กรัม จดบันทึกน้ำหนักที่แน่นอนและละลายด้วยน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 5 มิลลิลิตร

**4) การเตรียมสารละลายมาตรฐานสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์**

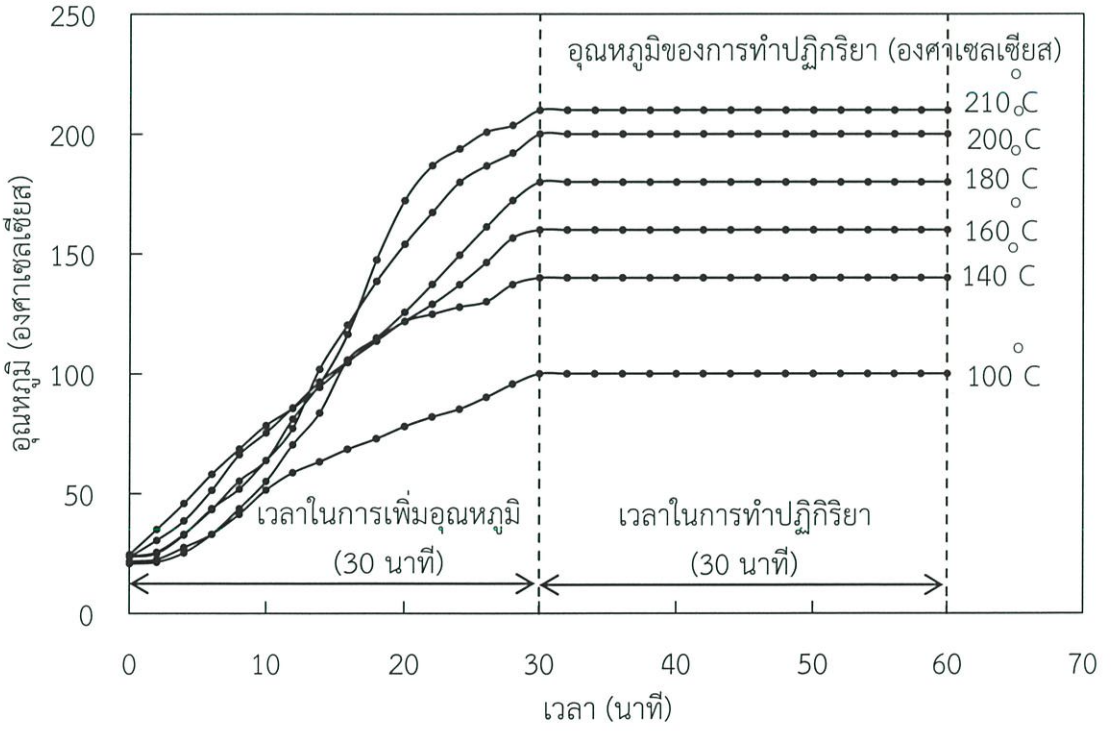
สารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ที่ใช้เป็นสารละลายมาตรฐานสำหรับวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี ได้แก่ ไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์ กรดไฮดรอกซีเบนโซอิก วานิลลิน กรดวานิลลิก ไซริงกัลดีไฮด์ และกรดไซริงกิค เตรียมสารละลายมาตรฐานโดยชั่งน้ำหนักสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์ประมาณ 0.005 กรัม จดบันทึกน้ำหนักที่แน่นอนและละลายด้วย 1,3-ไดฟีนอกซีเบนซีนในเอทิลอะซิเตทความเข้มข้น 0.05 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ปริมาตร 5 มิลลิลิตร

# ภาคผนวก ข

## ข้อมูลดิบ

### 1) รูปแบบของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

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



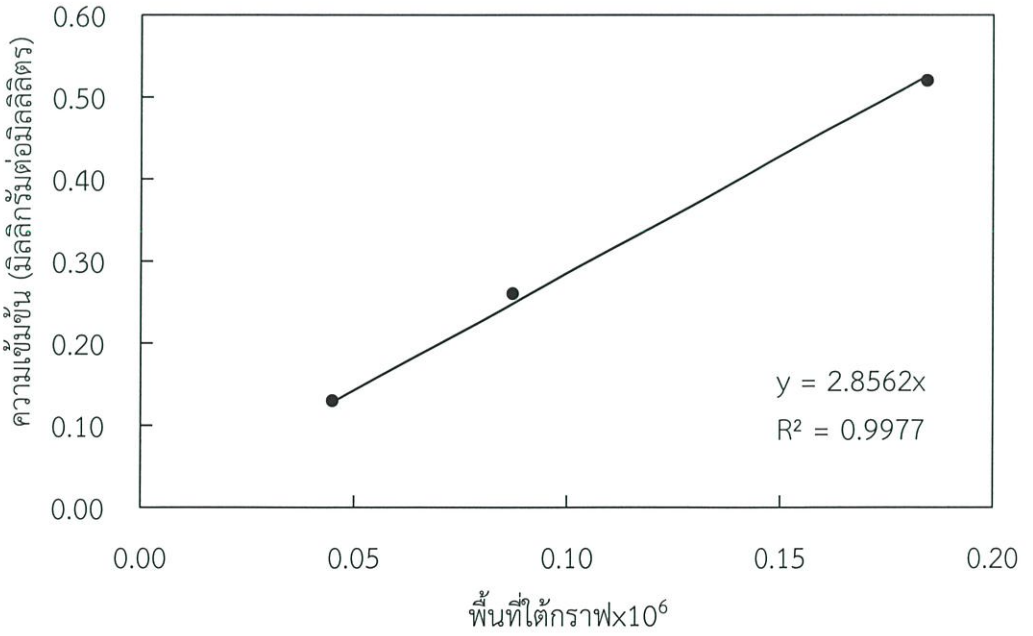

**รูปที่ ข.1** รูปแบบของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลในขั้นตอนที่ 1

**2) ร้อยละโดยมวลของกากของแข็งหลังทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลในขั้นตอนที่ 1**

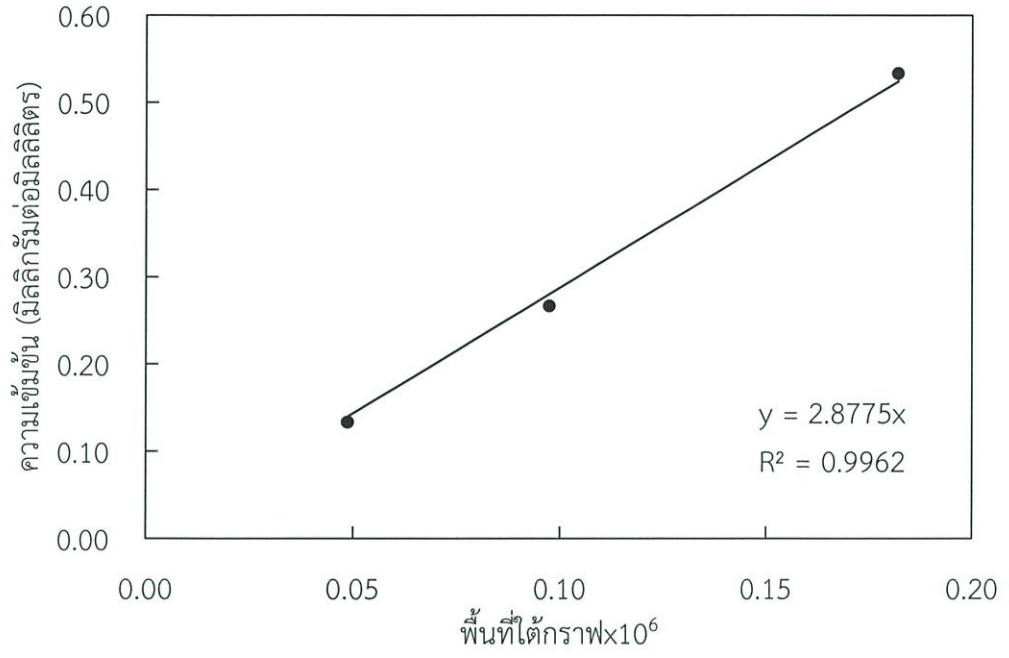
**ตารางที่ ข.1** ร้อยละโดยมวลของกากของแข็งหลังทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลในขั้นตอนที่ 1

| ความเข้มข้น (ร้อยละโดยมวลต่อปริมาตร) | อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 80 | 100 | 120 | 140 | 160 | 180 | 200 | 210 | 220 | 240 |
| 0.5 | - | - | - | - | - | - | 44.20 | 40.68 | 33.33 | 23.05 |
| 1 | - | - | - | 55.83 | 49.11 | 47.87 | 35.75 | - | - | - |
| 2 | - | - | 54.74 | 49.57 | 43.26 | 38.26 | - | - | - | - |
| 3 | - | 55.45 | 50.88 | 42.91 | 37.03 | 36.78 | - | - | - | - |
| 4 | - | 53.97 | 48.78 | 39.11 | - | - | - | - | - | - |
| 12 | 43.82 | 40.02 | - | - | - | - | - | - | - | - |

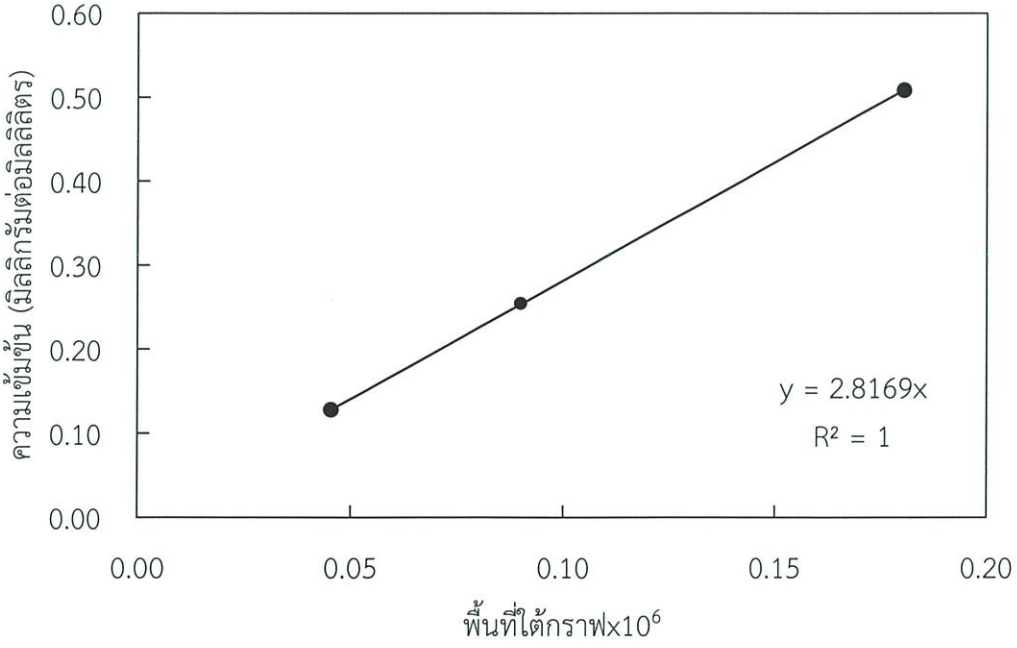
**3) กราฟมาตรฐานสำหรับการคำนวณความเข้มข้นของน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวจากการวิเคราะห์ด้วยวิธีเคลซอนลิกนิน**




**รูปที่ ข.2** กราฟมาตรฐานระหว่างพื้นที่ใต้กราฟและความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานกลูโคส

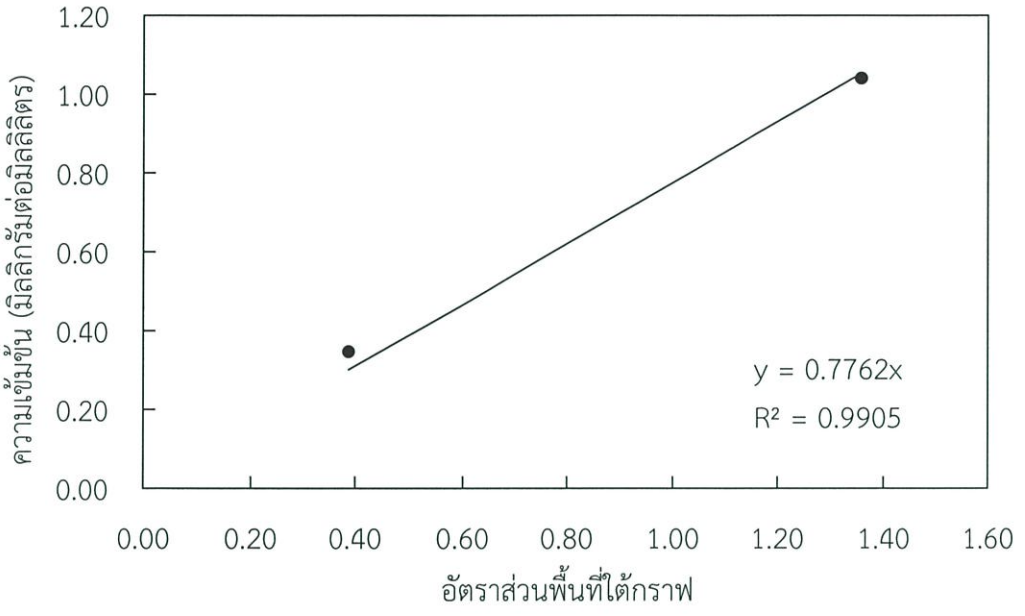



**รูปที่ ข.3** กราฟมาตรฐานระหว่างพื้นที่ใต้กราฟและความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานไซโลส

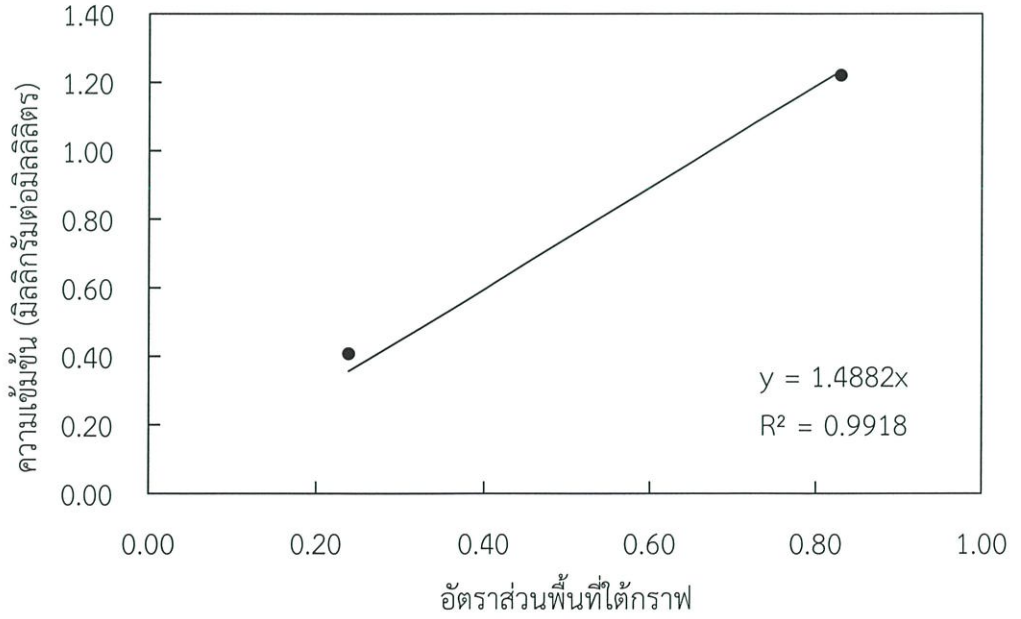



**รูปที่ ข.4** กราฟมาตรฐานระหว่างพื้นที่ใต้กราฟและความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานอะราบิโนส

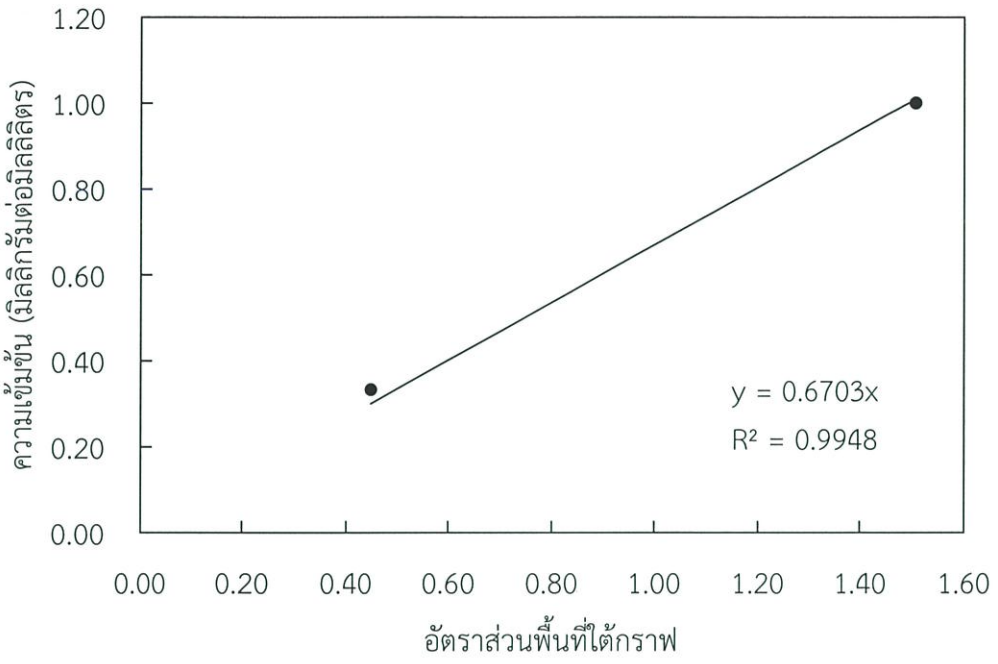
4) กราฟมาตรฐานสำหรับการคำนวณความเข้มข้นของสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์



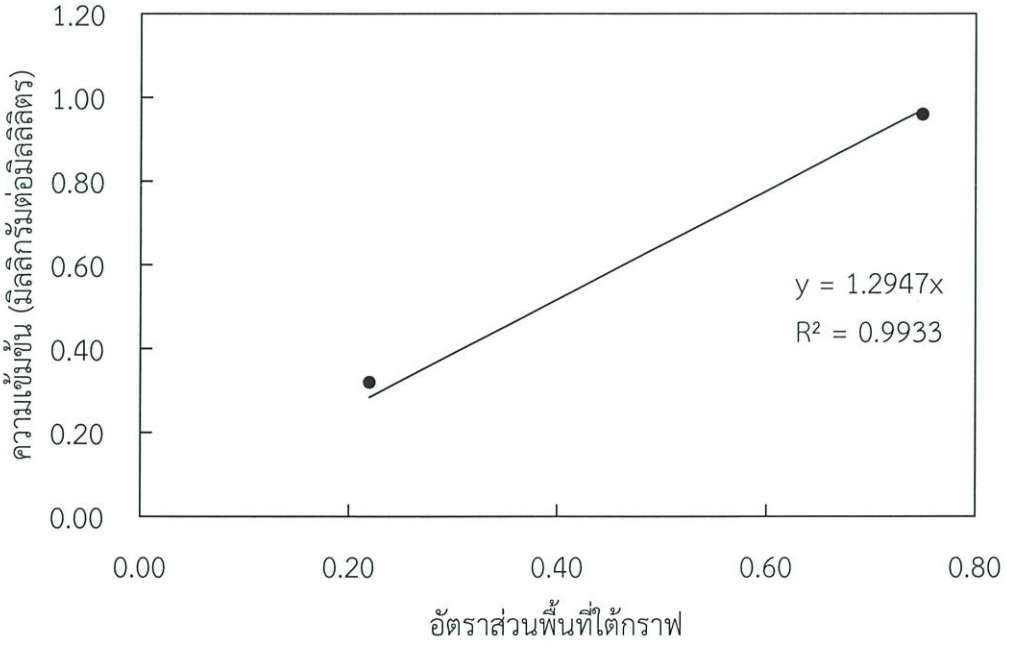

**รูปที่ ข.5** กราฟมาตรฐานระหว่างอัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟของสารละลายมาตรฐานต่อสารมาตรฐาน และความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์



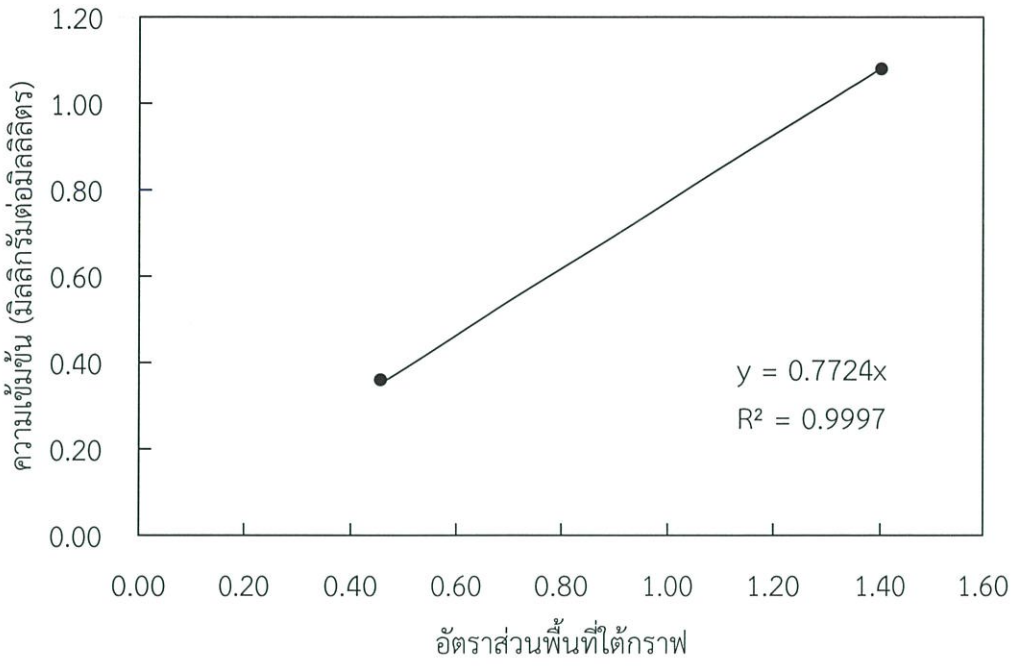

**รูปที่ ข.6** กราฟมาตรฐานระหว่างอัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟของสารละลายมาตรฐานต่อสารมาตรฐาน และความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานกรดไฮดรอกซีเบนโซอิก



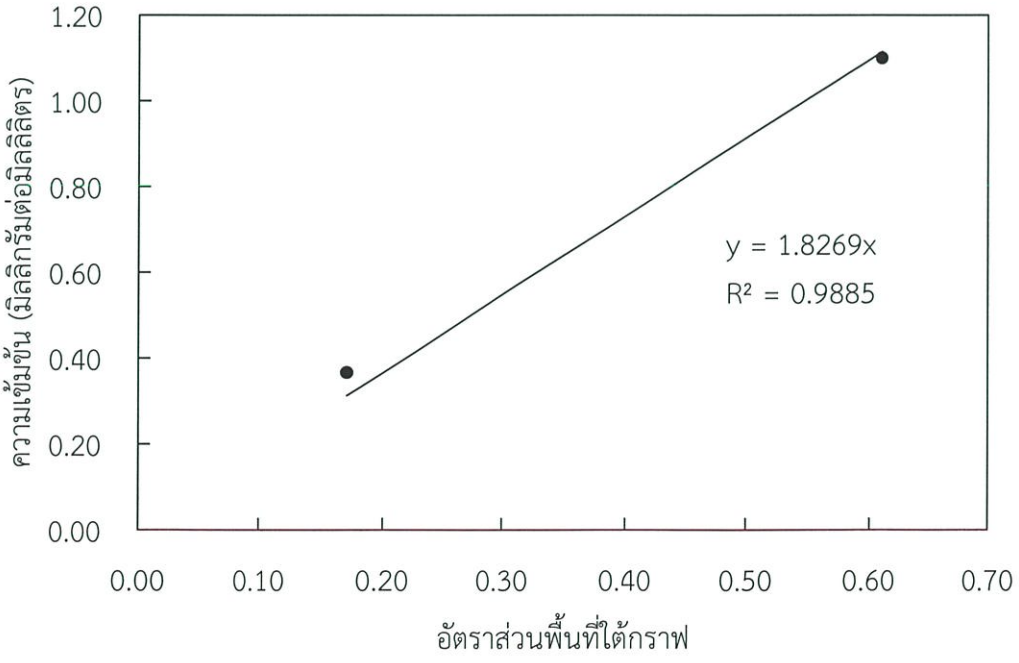

**รูปที่ ข.7** กราฟมาตรฐานระหว่างอัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟของสารละลายมาตรฐานต่อสารมาตรฐานและความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานวานิลลิน




**รูปที่ ข.8** กราฟมาตรฐานระหว่างอัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟของสารละลายมาตรฐานต่อสารมาตรฐานและความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานกรดวานิลลิก




**รูปที่ ข.9** กราฟมาตรฐานระหว่างอัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟของสารละลายมาตรฐานต่อสารมาตรฐานและความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานไซริงกัลดีไฮด์




**รูปที่ ข.10** กราฟมาตรฐานระหว่างอัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟของสารละลายมาตรฐานต่อสารมาตรฐานและความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานกรดไซริงกิค

# ภาคผนวก ค

## วิธีการคำนวณ

**1) ตัวอย่างการคำนวณปริมาณน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวจากการวิเคราะห์ด้วยวิธีเคลซอนลิกนิน**

เมื่อใช้ชานอ้อยปราศจากสารสกัดทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลในขั้นตอนที่ 1 โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.5 โดยมวลต่อปริมาตร อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส และนำกากของแข็งหลังทำปฏิกิริยาไปวิเคราะห์หาปริมาณกลูโคสด้วยวิธีเคลซอนลิกนินโดยใช้เทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง พบว่า พื้นที่ใต้กราฟมีค่าเท่ากับ 34,679

จากกราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟ (x) และความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานกลูโคส (y)

$$y = 2.8562\ x$$

แทนค่า

$$y = 2.8562\ (34{,}679/10^{6})$$
$$= 0.10 \text{ มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร}$$

เนื่องจากปริมาณสารละลายที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยวิธีเคลซอนลิกนินมีค่าเท่ากับ 19.28 มิลลิลิตร และเจือจางสารละลายดังกล่าว 20 เท่า ก่อนนำไปวิเคราะห์ด้วยโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง

ดังนั้น ปริมาณกลูโคสในกากของแข็งหลังทำปฏิกิริยา

$$= 0.10 \times 19.28 \times 20$$
$$= 38.56 \text{ มิลลิกรัม}$$

**2) ตัวอย่างการคำนวณปริมาณสารประกอบฟีนอลิกมอนอเมอร์จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี**

เมื่อใช้ชานอ้อยปราศจากสารสกัดทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลในขั้นตอนที่ 1 ที่ภาวะการทำปฏิกิริยาได้แก่ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 3 โดยมวลต่อปริมาตร และอุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ของเหลวจากขั้นตอนแรกไปทำปฏิกิริยาออกซิเดชันต่อในขั้นตอนที่ 2 ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากขั้นตอนนี้จะถูกสกัดด้วยเอทิลอะซิเตท ทำปฏิกิริยาอนุพันธ์ซิลลิเลท

และนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี จากการวิเคราะห์ พบว่าพื้นที่ใต้กราฟของไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์เท่ากับ 63,122 และพื้นที่ใต้กราฟของสารมาตรฐานเท่ากับ 493,958

จะได้

อัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟ = 63,122/493,958

= 0.1278

จากกราฟมาตรฐานระหว่างอัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟ (x) และความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์ (y)

$$y = 0.7762\ x$$

แทนค่า

$$y = 0.7762\ (0.1278)$$

= 0.10 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร

เนื่องจากการทำปฏิกิริยาในขั้นตอนที่ 2 ปริมาตรสารละลายรวมเท่ากับ 4.40 มิลลิลิตร และขั้นตอนการทำปฏิกิริยาอนุพันธ์ซิลลิเลททำให้สารละลายเจือจาง 65/40 เท่า

ดังนั้น ปริมาณของไฮดรอกซีเบนซัลดีไฮด์ที่เกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยาในขั้นตอนที่ 2

= 0.10 x 65/40 x 4.40

= 0.72 มิลลิกรัม