

การสังเคราะห์น้ำตาลจากเซลลูโลสบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์

นางสาวอัมพิกา ตั้งจิตมั่น

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2553

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# SUGAR SYNTHESIS FROM CELLULOSE OVER METAL OXIDE CATALYSTS

Miss Ampika Tangchitman

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science Program in Fuel Technology

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2010

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การสังเคราะห์น้ำตาลจากเซลลูโลสบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ  
ออกไซด์

โดย

นางสาวอัมพิกา ตั้งจิตมั่น


สาขาวิชา

เทคโนโลยีเชื้อเพลิง

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ


คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน  
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโทบริหารธุรกิจ


  
..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์  
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ นารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

  
..... ประธานกรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร. ธีรพงษ์ วิทิตสานต์)

  
..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

  
..... กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประพันธ์ คูชลธาวา)

  
..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ไชยยันต์ ไชยยะ)

อัมพิกา ตั้งจิตมั่น : การสังเคราะห์น้ำตาลจากเซลลูโลสบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์.

(SUGAR SYNTHESIS FROM CELLULOSE OVER METAL OXIDE CATALYSTS)

อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ผศ. ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ, 77 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเซลลูโลสด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ ตัวแปรที่จะศึกษา คือ อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาระหว่าง 150 - 250 องศาเซลเซียส เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาระหว่าง 1 - 30 นาที ความดันเริ่มต้นของแก๊สไฮโดรเจนระหว่าง 5 - 7 เมกกะปาสคาล และอัตราส่วนระหว่างเซลลูโลสต่อตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่าง 1:0.25 - 1:0.75 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ โดยเทคนิคการทำให้เอิบร่วมของนิกเกิลออกไซด์ที่มีความเข้มข้นของนิกเกิล ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก แล้วนำไปเร่งทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเซลลูโลสในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ขนาด 250 มิลลิตร ซึ่งจะใช้น้ำเป็นตัวกลางและอัดความดันด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตรา 300 องศาเซลเซียสต่อชั่วโมง และทำการกวนที่ 500 รอบต่อนาที เมื่อหยุดปฏิกิริยานำของเหลวที่ได้มากกรองแล้วนำส่วนที่เป็นของแข็งที่เหลือออกไปอบให้แห้ง ทิ้งไว้ข้ามคืนและนำไปเผาเพื่อหาปริมาณของเซลลูโลสที่เหลืออยู่โดยการคำนวณ ส่วนของเหลวที่ได้ทำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮเปอร์ฟอร์แมนซ์ ลิกวิดโครมาโทกราฟี(HPLC) จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC พบว่าภาวะที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเซลลูโลสด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์ คือ อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา 230 องศาเซลเซียส เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 5 นาที ความดันเริ่มต้นของแก๊สไฮโดรเจน 6 เมกกะปาสคาล และอัตราส่วนระหว่างเซลลูโลสต่อตัวเร่งปฏิกิริยา 1:0.5

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....  
สาขาวิชา.....เทคโนโลยีเชื้อเพลิง.....  
ปีการศึกษา.....2553.....

ลายมือชื่อนิสิต..... อัมพิกา ตั้งจิตมั่น.....  
ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....

## 5072569023: MAJOR FUEL TECHNOLOGY

KEY WORDS: HYDROLYSIS / SUGAR ALCOHOL / CELLULOSE / SORBITOL / MANNITOL

AMPIKA TANGCHITMAN: SUGAR SYNTHESIS FROM CELLULOSE OVER METAL OXIDE CATALYSTS. THESIS ADVISOR: ASST.PROF.PRASERT REUBROYCHAROEN, Ph.D., 77 pp.

Cellulose is cracked by hydrothermal catalytic process to give glucose and derivatives glucose. It can be one of the key technologies for a future sustainable society using cellulose biomass. This study was to investigate the factors that could make the effects to catalytic hydrolysis reaction of cellulose. The factors were included with temperature (150 - 250 °C), reaction time (1 - 30 minutes), pressure (5 - 7 MPa) and cellulose/catalyst ratio (1:0.25 - 1:0.75). The reaction was carried out in a stainless steel autoclave with capability of 250 ml by water media and used Avicel (Merck, microcrystalline) as cellulose. 20 wt% NiO/ZSM-5 prepared by co-impregnation technique was used as catalyst in this study. Liquid-phase products were analyzed by HPLC. Residue cellulose and catalyst were filtrated and weighted for calculation. Cellulose conversions were determined by the change in the weight of cellulose loaded before and after the reaction, and selectivity are reported on a carbon basis. From the results, The optimal condition for catalytic hydrolysis reaction of cellulose to synthesis glucose and glucose derivatives was in temperature of 230 °C, reaction time of 5 minutes, pressure of 6 MPa and cellulose/catalyst ratio of 1:0.5.

Department : .....

Chemical Technology

Student's Signature : .....



Field of Study : .....

Fuel Technology

Advisor's Signature : .....



Academic Year : .....

2010

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีด้วยความช่วยเหลืออย่างดียิ่งของ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ อาจารย์ที่ปรึกษา ซึ่งท่านได้ให้คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่างๆ ด้วยดีตลอดมารวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำแนะนำในงานวิจัยนี้

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประพันธ์ คุชฌลธारा และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ไชยยันต์ ไชยยะ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำแนะนำในการจัดทำวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ของภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่าน ที่ให้ความช่วยเหลือในการสร้างซ่อมแซมเครื่องมือและอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือในการทดลองและห้องปฏิบัติการ

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ญาติพี่น้อง ที่ให้ความช่วยเหลือ เป็นกำลังใจอย่างดีและให้การสนับสนุนจนสำเร็จการศึกษา รวมทั้งขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ชาวเคมีเทคนิคทุกคนที่ให้กำลังใจ ช่วยเหลือและให้คำแนะนำด้วยดีเสมอมา

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญภาพ.....	ฉ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย.....	2
1.5 วิธีการดำเนินงานวิจัย .....	3
2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 ชีวมวล.....	4
2.2 พลังงานชีวมวล.....	6
2.3 องค์ประกอบของชีวมวล.....	7
2.4 การย่อยสลายเซลลูโลส.....	12
2.5 การสังเคราะห์น้ำตาลโมเลกุลเดี่ยว.....	13
2.6 การเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเซลลูโลสด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์.....	16
2.7 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาทางเคมี.....	19
2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	33
3 เครื่องมือและวิธีการทดลอง.....	36
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	36
3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	39
3.3 วิธีการทดลอง.....	40
4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	43
4.1 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	44

บทที่	หน้า
4.2	ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของเซลลูโลส..... 46
4.3	ผลของอุณหภูมิที่มีต่อการเกิดน้ำตาลในปฏิกิริยาการไฮโดรไลซิสเซลลูโลส..... 48
4.4	ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเซลลูโลส..... 50
4.5	ผลของความดันที่มีต่อการเกิดน้ำตาลในปฏิกิริยาการไฮโดรไลซิสเซลลูโลส..... 52
4.6	ผลของความดันที่มีต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเซลลูโลส..... 53
4.7	ผลของระยะเวลาที่มีต่อการเกิดน้ำตาลในปฏิกิริยาการไฮโดรไลซิสเซลลูโลส..... 55
4.8	ผลของระยะเวลาที่มีต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงเซลลูโลส..... 57
4.9	ผลของอัตราส่วนระหว่างเซลลูโลสต่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการเกิดน้ำตาลใน ปฏิกิริยาการไฮโดรไลซิสเซลลูโลส..... 58
4.10	ผลของอัตราส่วนระหว่างเซลลูโลสต่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อค่าร้อยละการ เปลี่ยนแปลงของเซลลูโลส..... 60
5	สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ..... 62
5.1	สรุปผลการทดลอง..... 62
5.2	ข้อเสนอแนะ..... 62
	รายการอ้างอิง..... 64
	ภาคผนวก..... 66
	ภาคผนวก ก..... 67
	ภาคผนวก ข..... 70
	ภาคผนวก ค..... 73
	ภาคผนวก ง..... 75
	ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์..... 77



## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 แสดงปริมาณองค์ประกอบของหญ้าและเนื้อไม้ที่มีปริมาณเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และ ลิกนิน แตกต่างกัน.....	12
2.2 ความแตกต่างของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์.....	22
2.3 แรงดันคาพิลลารี (Capillary force) สำหรับรูพรุนของตัวรองรับที่มีลักษณะทรงกระบอก.	30
2.4 ข้อได้เปรียบเสียเปรียบของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบซึบและแบบตกตะกอน.....	31
3.1 แสดงสภาวะสำหรับการวิเคราะห์ของเหลวด้วยเครื่องวิเคราะห์โครมาโตกราฟของเหลว สมรรถนะสูง.....	39
4.1 แสดงผลองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์บนตัวรองรับซีโอไลท์.....	44
4.2 ผลการวิเคราะห์ขนาดพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนใช้ด้วยเทคนิค Brunauer, Emmett, Teller (BET).....	46
4.3 ผลการวิเคราะห์แบบประมาณ (proximate analysis) ของเซลลูโลส.....	46
4.4 ผลการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (ultimate analysis) ของเซลลูโลส.....	47
4.5 ผลของอุณหภูมิในกระบวนการไฮโดรไลซิสของเซลลูโลสที่มีต่อผลได้น้ำตาลและ กลีเซอรอล.....	48
4.6 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนของเซลลูโลส.....	50
4.7 ผลของความดันไฮโดรเจนต่อผลได้น้ำตาลและกลีเซอรอลในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ของเซลลูโลส.....	52
4.8 ผลของความดันไฮโดรเจนต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเซลลูโลสในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ของเซลลูโลส.....	53
4.9 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อผลได้น้ำตาลและกลีเซอรอลในปฏิกิริยาไฮโดรไล ซิสของเซลลูโลส.....	55
4.10 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ของเซลลูโลส.....	57
4.11 ผลของเวลาในการทำอัตราส่วนระหว่างเซลลูโลสต่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการเกิด น้ำตาลในปฏิกิริยาการไฮโดรไลซิสเซลลูโลส.....	58
4.12 ผลของอัตราส่วนระหว่างเซลลูโลสต่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละการ เปลี่ยนแปลงของเซลลูโลส.....	60

ตารางที่	หน้า
ง1 ข้อมูลผลได้ของน้ำตาลแต่ละชนิดและร้อยละการเปลี่ยนของเซลลูโลสที่อุณหภูมิต่างๆ ในกระบวนการไฮโดรไลซิส (ภาวะ: เซลลูโลส 1 กรัม, 20% Ni/ZSM-5 0.5 กรัม, ความดัน 6 เมกะปาสคาล, ปริมาณน้ำ 20 มิลลิลิตร, ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 10 นาที, ความเร็วรอบของใบกวน 500 รอบต่อนาที).....	75
ง2 ข้อมูลผลได้ของน้ำตาลแต่ละชนิดและร้อยละการเปลี่ยนของเซลลูโลสที่ความดันต่างๆ (ภาวะ: เซลลูโลส 1 กรัม, 20% Ni/ZSM-5 0.5 กรัม, ปริมาณน้ำ 20 มิลลิลิตร, อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส, ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 10 นาที, ความเร็วรอบของใบกวน 500 รอบต่อนาที).....	75
ง3 ข้อมูลผลได้ของน้ำตาลแต่ละชนิดและร้อยละการเปลี่ยนของเซลลูโลสที่เวลาทำปฏิกิริยาต่างๆ (ภาวะ: เซลลูโลส 1 กรัม, 20% Ni/ZSM-5 0.5 กรัม, ปริมาณน้ำ 20 มิลลิลิตร, อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส, ความดัน 6 เมกะปาสคาล, ความเร็วรอบของใบกวน 500 รอบต่อนาที).....	76
ง4 ข้อมูลผลได้ของน้ำตาลแต่ละชนิดและร้อยละการเปลี่ยนของเซลลูโลสที่อัตราส่วนน้ำหนักเซลลูโลสต่อตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ (ภาวะ: เซลลูโลส 1 กรัม, 20% Ni/ZSM-5 0.5 กรัม, ปริมาณน้ำ 20 มิลลิลิตร, อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส, ความดัน 6 เมกะปาสคาล, ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 5 นาที, ความเร็วรอบของใบกวน 500 รอบต่อนาที).....	76

## สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
2.1 องค์ประกอบของชีวมวล.....	7
2.2 ลักษณะเซลลูโลสที่ได้มาจากพืช.....	8
2.3 ลักษณะการจัดเรียงตัวของกลูโคสในเซลลูโลส.....	9
2.4 โครงสร้างของเฮมิเซลลูโลส.....	9
2.5 โครงสร้างของน้ำตาลทั้ง 5 ชนิด และกรด ในเฮมิเซลลูโลส.....	10
2.6 โมโนเมอร์ในโครงสร้างลิกนิน.....	11
2.7 โครงสร้างของลิกนิน.....	11
2.8 โครงสร้างโมเลกุลน้ำตาลเซลโลไบโอส.....	13
2.9 ปฏิริยาการเปลี่ยนรูปของเซลลูโลสให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์น้ำตาลต่างๆ.....	14
2.10 กลไกของเซลลูเลสกับพันธะเบตา-ไกลโคซิดิก.....	16
2.11 การไฮโดรไลซิสเซลลูโลสด้วยตัวเร่งปฏิริยา.....	17
2.12 กลไกการดูดซับแบบแตกตัวของไฮโดรเจนที่ผิวของตัวเร่งปฏิริยา.....	18
2.13 ประโยชน์ของซอร์บิทอล.....	19
2.14 การเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงพลังงานระหว่างมีและไม่มีตัวเร่งปฏิริยา.....	20
2.15 กลไกการเร่งปฏิริยาแบบวิวิธพันธุ์.....	28
2.16 การผสมสารละลายเกลือของโลหะที่ว่องไวกับตัวรองรับ.....	30
3.1 ชุดอุปกรณ์สำหรับทำปฏิริยาไฮโดรไลซิส.....	36
3.2 ถังปฏิกรณ์จากเหล็กกล้า.....	37
3.3 เทอร์โมคัปเปิ้ลและเครื่องกวน.....	37
3.4 เครื่องควบคุมอุณหภูมิและความเร็วรอบการกวน.....	37
3.5 เครื่องวัดความดัน.....	38
3.6 ถังแก๊ส.....	38
3.7 เครื่องวิเคราะห์โครมาโตกราฟของเหลวสมรรถนะสูง.....	39
3.8 การตั้งเครื่องมือในการทำปฏิริยาไฮโดรไลซิส.....	41
4.1 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิริยานิกเกิลก่อนทำปฏิริยา.....	45
4.2 พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของเซลลูโลสจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis (TG-DTA).....	48
4.3 ผลของอุณหภูมิในกระบวนการไฮโดรไลซิสของเซลลูโลสที่มีต่อผลได้น้ำตาล.....	49

ภาพที่	หน้า
4.4 ผลของอุณหภูมิในกระบวนการไฮโดรไลซิสของเซลลูโลสที่มีต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเซลลูโลส.....	51
4.5 ผลของความดันในปฏิกิริยาที่มีต่อผลได้น้ำตาลชนิดต่างๆ.....	52
4.6 ผลของความดันในปฏิกิริยาที่มีต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเซลลูโลส.....	54
4.7 ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อผลได้น้ำตาลชนิดต่างๆ.....	55
4.8 แสดงกลไกการทำปฏิกิริยาของเซลลูโลสด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา.....	56
4.9 ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเซลลูโลส....	57
4.10 ผลของอัตราส่วนระหว่างเซลลูโลสต่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อผลได้น้ำตาลชนิดต่างๆ.....	59
4.11 ผลของอัตราส่วนระหว่างเซลลูโลสต่อตัวเร่งปฏิกิริยากับค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเซลลูโลส.....	60

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย

จากความก้าวหน้าทางเทคโนโลยีในด้านต่างๆ ที่มีการพัฒนาอย่างต่อเนื่อง ก่อให้เกิดการขยายตัวของภาคอุตสาหกรรมอย่างรวดเร็ว ส่งผลให้ประเทศต่างๆ ทั่วโลก มีความต้องการใช้พลังงานเพิ่มสูงขึ้น โดยแหล่งพลังงานที่สำคัญและนิยมใช้ในปัจจุบันคือ แหล่งพลังงานจากเชื้อเพลิงฟอสซิล อาทิเช่น น้ำมันดิบ ถ่านหิน และก๊าซธรรมชาติ ซึ่งแหล่งพลังงานเหล่านี้ล้วนแล้วแต่เป็นทรัพยากรที่มีอยู่อย่างจำกัด ใช้แล้วหมดไป จึงส่งผลให้ราคาของเชื้อเพลิงเหล่านี้ค่อนข้างผันผวนและมีแนวโน้มสูงขึ้นเรื่อยๆ ทุกปี ดังนั้นทุกประเทศจึงความพยายามค้นคว้าและวิจัยหาแหล่งพลังงานทางเลือกใหม่ที่มีปริมาณเพียงพอที่จะสามารถใช้ทดแทนแหล่งพลังงานจากเชื้อเพลิงฟอสซิลได้อย่างยั่งยืน ในขณะที่เดียวกันก็ต้องเป็นพลังงานที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมด้วย นอกจากนี้ประเทศไทยก็ถือเป็นประเทศเกษตรกรรม ดังนั้นแหล่งพลังงานทางเลือกที่น่าสนใจเป็นอย่างยิ่ง คือ แหล่งพลังงานทางเลือกที่มาจากกระบวนการแปรรูปของชีวมวล เนื่องจากชีวมวลมีปริมาณมาก ราคาถูก และมีประสิทธิภาพสูงในการแปรรูปไปเป็นเชื้อเพลิงและเคมีภัณฑ์ต่างๆ ได้ โดยเชื้อเพลิงสังเคราะห์ก็ถือเป็นการแปรรูปทางชีวเคมีจากชีวมวลรูปแบบหนึ่ง ที่สามารถนำเชื้อเพลิงที่ได้ไปใช้ทดแทนเชื้อเพลิงจากฟอสซิลได้โดยตรง ตัวอย่างเช่น เอทานอล ซึ่งเชื้อเพลิงชนิดนี้เป็นเชื้อเพลิงที่ไม่เป็นอันตราย และสามารถใช้ได้โดยตรงกับเซลล์เชื้อเพลิง สำหรับกระบวนการผลิตนั้นได้จากการหมักของน้ำตาลที่กินได้ ตัวอย่างเช่น น้ำตาลกลูโคส หรือน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวอื่นๆ ได้ ซึ่งชีวมวลที่นิยมใช้จะต้องเป็นชีวมวลที่สามารถให้น้ำตาลในปริมาณมากๆ ได้ ตัวอย่างเช่น อ้อย มันสำปะหลัง ข้าวโพด ข้าวฟ่างหวาน กากน้ำตาล และเศษลำต้นอ้อย อย่างไรก็ตามพืชต่างๆ เหล่านี้ก็ถือเป็นอาหารของมนุษย์เช่นกัน ดังนั้นการนำอาหารเหล่านี้มาผลิตพลังงานอาจส่งผลให้เกิดวิกฤติการณ์ทางด้านอาหารได้ นอกจากนี้ส่วนที่ไม่สามารถให้น้ำตาลได้ก็จะถูกนำไปทิ้งโดยเปล่าประโยชน์และก่อให้เกิดปัญหาในการกำจัดอีกด้วย

จากปัญหาดังกล่าวจึงทำให้มีแนวคิดในการนำเซลล์ลูโลส ซึ่งเป็นส่วนประกอบหนึ่งของชีวมวลที่เหลือจากกระบวนการทางการเกษตรมาใช้ในการสังเคราะห์น้ำตาลที่มีความจำเพาะสูง เช่น ซอร์บิทอล และแมนนิทอล หรือที่เรียกว่าน้ำตาลเฮกซิทอล ที่สามารถนำไปใช้ในการผลิตเอทานอล หรือสารเคมีที่มีมูลค่าสูงได้ โดยวิธีการที่นิยมทำกันคือ การนำชีวมวลมาผสมกับสารละลายกรดในการทำปฏิกิริยาเพื่อผลิตน้ำตาล แต่การแยกเอากกรดออกจากผลิตภัณฑ์น้ำตาลนั้นทำได้

ยาก เนื่องจากมีความเป็นเนื้อเดียวกัน แม้จะสามารถแยกออกจากกันได้แล้ว ก็ยังเป็นปัญหาในด้านความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมด้วย แนวทางการแก้ปัญหาดังกล่าว คือ การนำเอาตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ในการผลิตน้ำตาลทดแทนสารละลายกรด ซึ่งข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน สามารถแยกออกจากผลิตภัณฑ์น้ำตาลได้ง่าย อีกทั้งยังสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้อย่างมีประสิทธิภาพ ซึ่งในปัจจุบันมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์น้ำตาลแอลกอฮอล์ โดยมุ่งเน้นที่การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับที่มีรูพรุน เช่น แพลลาทินัมบนแกรมมาอลูมินา เป็นต้น โดยการใช้เทคนิคการเคลือบฝัง (Impegnation) ซึ่งเป็นเทคนิคที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะที่ว่องไวบนตัวรองรับของแข็งที่มีความเป็นรูพรุนสูง นอกจากนี้ยังสามารถแยกออกจากผลิตภัณฑ์ได้ ดังนั้นหากนำวิธีการนี้มาใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบน ZSM-5 เพื่อใช้ในการเปลี่ยนเซลลูโลสเป็นน้ำตาลแอลกอฮอล์ คาดว่าจะช่วยเพิ่มอัตราความจำเพาะต่อการเกิดปฏิกิริยา พร้อมทั้งลดปัญหาการแยกออกจากผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ส่งผลให้สามารถใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาได้หลายครั้ง และช่วยลดสถานะการทำปฏิกิริยาเพื่อลดการใช้พลังงานอีกด้วย

โดยในงานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์น้ำตาลจากเซลลูโลส โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ ในเครื่องปฏิกรณ์แรงดันสูง (High pressure reactor) ซึ่งตัวแปรที่ใช้ ได้แก่ ปริมาณการเติมโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา ความดัน อุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ทำการตรวจวิเคราะห์องค์ประกอบและปริมาณของผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (High Performance Liquid Chromatography : HPLC)

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ในการสังเคราะห์น้ำตาลจากเซลลูโลส

## 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

ศึกษาอิทธิพลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณการเติมโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา ความดัน อุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ในเครื่องปฏิกรณ์แรงดันสูง (High pressure reactor) ในระดับการทดลอง (Batch scale)

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์และภาวะที่เหมาะสมเพื่อการสังเคราะห์น้ำตาลจากเซลลูโลส

## 1.5 วิธีดำเนินการวิจัย

- 1.5.1 ศึกษาค้นคว้าทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์น้ำตาลแอลกอฮอล์
- 1.5.2 จัดเตรียมเครื่องมืออุปกรณ์การทดลองและสารเคมี
- 1.5.3 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์เพื่อสังเคราะห์น้ำตาลแอลกอฮอล์ โดยตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาคือ
  - อัตราส่วนโดยน้ำหนักของโลหะร้อยละ 20
  - วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ เทคนิคการเคลือบฝัง (Impregnation)
- 1.5.4 วิเคราะห์ลักษณะเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction: XRD) การวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีบีอีที (Brunauer Emmett Teller: BET) เทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์ (X-Ray Fluorescence : XRF)
- 1.5.5 ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์น้ำตาลแอลกอฮอล์จากเซลลูโลส โดยตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาคือ
  - ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ เช่น Ni
  - ตัวรองรับ เช่น zeolite
  - ความดันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา อยู่ในช่วงระหว่าง 5 ถึง 7 เมกะพาสคาล
  - อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา อยู่ในช่วงระหว่าง 150 ถึง 250 องศาเซลเซียส
  - เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา อยู่ในช่วงระหว่าง 5 ถึง 60 นาที
  - อัตราส่วนระหว่างเซลลูโลสต่อตัวเร่งปฏิกิริยา 1 : 0.25 – 1 : 1
- 1.5.6 วิเคราะห์องค์ประกอบและปริมาณของผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง(High Performance Liquid Chromatography: HPLC) เครื่องวิเคราะห์ธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน (CHN analyzer) เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักด้วยระบบความร้อน (Thermogravimetric Analyzer)
- 1.5.7 วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 ชีวมวล

ชีวมวล (Biomass) หมายถึง สารอินทรีย์ที่ได้จากสิ่งมีชีวิต พืช และสัตว์ หรือกระบวนการทางชีวภาพที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติ มีความหลากหลายของรูปแบบและลักษณะเฉพาะตามความหลากหลายและซับซ้อนทางชีววิทยาและสภาพสิ่งแวดล้อม ชีวมวลเป็นแหล่งพลังงานหมุนเวียนที่กักเก็บพลังงานจากดวงอาทิตย์ซึ่งมาจากการสังเคราะห์ด้วยแสงและเกิดขึ้นหมุนเวียนซ้ำแล้วซ้ำอีกได้ในธรรมชาติ สามารถนำมาใช้ผลิตพลังงานเพื่อใช้ทดแทนพลังงานที่ได้จากแหล่งพลังงานฟอสซิลซึ่งมีอยู่อย่างจำกัดและอาจหมดลงได้ ชีวมวลเป็นพลังงานที่มาจากแหล่งที่ไม่มีวันหมดไป เพราะวงจรการผลิตชีวมวลคือวงจรของพืชที่มีระยะเวลาสั้น ต่างจากน้ำมันหรือถ่านหินที่ต้องอาศัยการทับถมกันเป็นเวลาหลายล้านปี (นคร ทิพย์วงศ์, 2552)

ชีวมวลประกอบด้วยธาตุหลักๆ คือ คาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน รวมทั้งมีปริมาณของไนโตรเจนและธาตุอื่นๆ อีกเล็กน้อยในรูปแบบของคาร์โบไฮเดรตหรือเซลลูโลส ชีวมวลนั้นมีอยู่มากมาย ทั้งที่ได้จากสิ่งมีชีวิต และยังรวมไปถึงสิ่งต่างๆ ที่มีธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจนเป็นองค์ประกอบหลักในรูปแบบอื่นๆ โดยทั่วไปชีวมวลอาจจำแนกออกเป็น 3 ประเภทหลักๆ คือ ชีวมวลแบบไม้ (woody) แบบไม่ใช่ไม้ (non woody) และของเสียจากสัตว์ ซึ่งมาจากแหล่งต่างๆ ดังนี้

- 2.1.1 พืชผลทางการเกษตร (agricultural crops) เช่น อ้อย มันสำปะหลัง ข้าวโพด ข้าวฟ่างหวาน ที่เป็นแหล่งของคาร์โบไฮเดรต แป้งและน้ำตาล รวมถึงพืชน้ำมันต่างๆ ที่สามารถนำน้ำมันมาใช้เป็นพลังงานได้
- 2.1.2 เศษวัสดุเหลือทิ้งการเกษตร (agricultural residues) เช่น ฟางข้าว เศษลำต้นข้าวโพด ชังข้าวโพด เหง้ามันสำปะหลัง
- 2.1.3 ไม้และเศษไม้ (wood and wood residues) ได้จากการแปรรูปไม้ยางพาราหรือไม้ยูคาลิปตัสเป็นส่วนใหญ่ และบางส่วนได้จาก สวนป่าที่ปลูกไว้ เช่น ไม้โตเร็ว ยูคาลิปตัส กระถินณรงค์ เศษไม้จากโรงงานผลิตเครื่องเรือน และโรงงานผลิตเยื่อกระดาษ เป็นต้น
- 2.1.4 ของเหลือจากจากอุตสาหกรรมและชุมชน (waste streams) เช่น กากน้ำตาล และขานอ้อยจากโรงงานน้ำตาล แกลบได้จากการสีข้าวเปลือก ชี้เลี้ยง เส้นใยปาล์ม



และกะลาปาล์ม กากปาล์ม ได้จากการสกัดน้ำมันปาล์มดิบออกจากผลปาล์มสด  
 สำห้ได้จากการผลิตอัลกอฮอล์เป็นต้น

แหล่งพลังงานชีวมวลปฐุมภูมิที่ชัดเจน ได้แก่ ไม้พืน ซึ่งมีความสะดวกในการใช้และมีการ  
 ใช้กันมากอย่างแพร่หลาย โดยเฉพาะในชนบท ในเขตเมืองก็มีการใช้ไม้พืนในอุตสาหกรรมและ  
 โรงงานขนาดเล็ก แหล่งที่มาของไม้พืนเหล่านี้หาได้ตามป่าไม้ พืนที่รกร้าง ป่าปลูก และต้นไม้ตาม  
 หัวไร่ปลายนาหรือในสวน ซึ่งจะเป็นส่วนลำต้น กิ่ง ก้าน ใบ หรือบางครั้งอาจรวมถึงโคนและราก  
 ด้วย ในพืนที่ที่ค่อนข้างอุดมสมบูรณ์ แหล่งไม้พืนจะหาได้จากการเก็บ ตัด พืน ไม้แห้งที่ตายแล้ว  
 ในบางพืนที่มีจำกัดอาจจะได้จากการตัดโค่นไม้สดมาเลย

แหล่งพลังงานชีวมวลทุติยภูมิได้จาก ชีวมวลจากเศษวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร เศษกาก  
 จากกระบวนการในโรงงาน ชีวมวลจากสัตว์เลี้ยง หรือชีวมวลที่ผ่านกระบวนการการแปรรูปมาแล้ว  
 เศษกากวัสดุที่ผลิตภายในประเทศจะแปรผันและขึ้นอยู่กับปริมาณผลผลิตทางการเกษตรของ  
 ประเทศ ซึ่งแต่ละชนิดมีข้อดีข้อเสียแตกต่างกันไป บางชนิดไม่เหมาะที่จะนำมาเผาไหม้โดยตรงเพื่อ  
 ผลิตไฟฟ้า เช่น กากมันสำปะหลังและสำห้ เพราะมีความชื้นสูงถึงร้อยละ 80 ถึง 90 บางชนิด  
 ต้องนำมาย่อยก่อนนำไปเผาไหม้ เช่น เศษไม้ยางพารา เป็นต้น

ชีวมวล มีอยู่ทั่วไปในประเทศไทย การนำชีวมวลมาใช้จึงช่วยลดการสูญเสียเงินตรา  
 ต่างประเทศในการนำเข้าเชื้อเพลิงและสร้างรายได้ให้กับคนท้องถิ่น เกษตรกรจึงมีรายได้เพิ่มเติม  
 จากการจำหน่ายชีวมวลผู้ผู้ใช้ และยังช่วยลดการนำเข้าพลังงานจากต่างประเทศได้อีกด้วย ข้อดี  
 ต่อสิ่งแวดล้อมที่สำคัญ คือ การใช้ชีวมวลในการผลิตความร้อนหรือไฟฟ้าจะไม่เพิ่มปริมาณสุทธิ  
 ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในชั้นบรรยากาศโลก ในกรณีที่เรามีการผลิตชีวมวลขึ้นมาเพื่อ  
 ทดแทนชีวมวลที่ได้ใช้ไป แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะถูกหมุนเวียนมาใช้ใน ชีวมวลที่ผลิตใหม่  
 เท่ากับปริมาณแก๊สที่ถูกผลิตจากการเผาไหม้ชีวมวลนั้นๆ เนื่องจากพืชต้องหายใจเอาแก๊ส  
 คาร์บอนไดออกไซด์เข้าไปใช้ในการเจริญเติบโต อีกทั้งชีวมวลยังมีปริมาณกำมะถันต่ำกว่า  
 เชื้อเพลิงฟอสซิลมาก ซึ่งการผลิตพลังงานจากเชื้อเพลิงชีวมวลด้วยเทคโนโลยีที่เหมาะสม จะไม่  
 ก่อให้เกิดมลภาวะและไม่สร้างสภาวะเรือนกระจก เนื่องจากการปลูกทดแทนทำให้แก๊ส  
 คาร์บอนไดออกไซด์เกิดการหมุนเวียนและไม่มีการปลดปล่อยเพิ่มเติม

## 2.2 พลังงานชีวมวล

ชีวมวลสามารถเปลี่ยนรูปเป็นพลังงานได้ เพราะในขั้นตอนของการเจริญเติบโตนั้น พืชใช้คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ เปลี่ยนพลังงานจากแสงอาทิตย์โดยผ่านกระบวนการสังเคราะห์แสงได้ออกมาเป็นแป้งและน้ำตาล กักเก็บไว้ตามส่วนต่างๆ ของพืช ดังนั้นเมื่อนำพืชมาเป็นเชื้อเพลิงเราก็จะได้พลังงานออกมา พลังงานชีวมวล (Bio-energy) จึงเป็นพลังงานที่ได้จากการแปรรูปชีวมวลต่างๆ โดยมีรูปแบบต่างๆ มีดังนี้คือ

### 2.2.1 การเผาไหม้โดยตรง (combustion)

เมื่อนำชีวมวลมาเผาจะได้ความร้อนออกมาตามค่าความร้อนของชนิดชีวมวล ความร้อนที่ได้จากการเผาสามารถนำไปใช้ในการผลิตไอน้ำที่มีอุณหภูมิ และความดันสูงไอน้ำนี้จะถูกนำไปขับเคลื่อนไอน้ำเพื่อผลิตไฟฟ้าต่อไป ตัวอย่างชีวมวลประเภทนี้คือ เศษวัสดุทางการเกษตร และเศษไม้

### 2.2.2 การผลิตแก๊ส (gasification)

เป็นกระบวนการเปลี่ยนเชื้อเพลิงแข็งหรือชีวมวลให้เป็นแก๊สเชื้อเพลิง เรียกว่าแก๊สชีวภาพ (biogas) มีองค์ประกอบของแก๊สมีเทน แก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ สามารถนำไปใช้สำหรับกังหันแก๊ส (gas turbine)

### 2.2.3 การหมัก (fermentation)

เป็นการนำชีวมวลมาหมักด้วยแบคทีเรียในสภาวะไร้อากาศ ชีวมวลจะถูกย่อยสลายและแตกตัวเกิดแก๊สชีวภาพ (biogas) ที่มีองค์ประกอบของแก๊สมีเทนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สมีเทนใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์สำหรับผลิตไฟฟ้า นอกจากนี้สามารถใช้ขยะอินทรีย์ชุมชน มูลสัตว์ น้ำเสียจากชุมชนหรืออุตสาหกรรมเกษตร เป็นแหล่งวัตถุดิบชีวมวลได้

### 2.2.4 การผลิตเชื้อเพลิงเหลวจากพืช ซึ่งมีกระบวนการที่ใช้ผลิต ดังต่อไปนี้

#### 2.2.4.1 กระบวนการทางชีวภาพ

ทำการย่อยสลายแป้ง น้ำตาล และเซลลูโลสจากพืชทางการเกษตร เช่น อ้อย มันสำปะหลัง ข้าวโพด ข้าวฟ่างหวาน กากน้ำตาล และเศษลำต้นอ้อย ให้เป็นเอทานอล เพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงเหลวในเครื่องยนต์เบนซิน

### 2.2.4.2 กระบวนการทางฟิสิกส์และเคมี

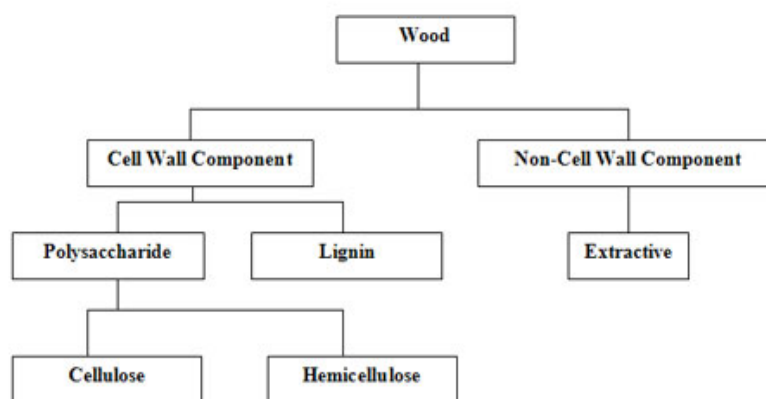
โดยสกัดน้ำมันออกจากพืชน้ำมัน จากนั้นนำน้ำมันที่ได้ไปผ่านกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (transesterification) เพื่อผลิตเป็นไบโอดีเซล

### 2.2.4.3 กระบวนการใช้ความร้อนสูง

เป็นกระบวนการเช่นเดียวกับการไพโรไลซิส เมื่อวัสดุทางการเกษตรได้รับความร้อนสูงในสภาพไร้ออกซิเจน จะเกิดการสลายตัว เกิดเป็นเชื้อเพลิงในรูปของเหลวและแก๊สผสมกัน ซึ่งเชื้อเพลิงในรูปของเหลว ตัวอย่างเช่น เอทานอล และไบโอดีเซล

## 2.3 องค์ประกอบของชีวมวล

ผลผลิตที่มาจากป่าไม้ การเกษตร และอุตสาหกรรมเกษตร เช่น ไม้ หญ้า ฟางข้าว ชานอ้อย ชังข้าวโพด และของเสียจากอุตสาหกรรมเยื่อกระดาษ เป็นวัตถุดิบที่มีส่วนประกอบสำคัญ 4 ชนิด คือ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส ลิกนิน และสารประกอบอื่นๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.1 (ปรีชา เกียรติกระจาย และทรงกลด จารุสมบัติ, 2528)



รูปที่ 2.1 องค์ประกอบของชีวมวล

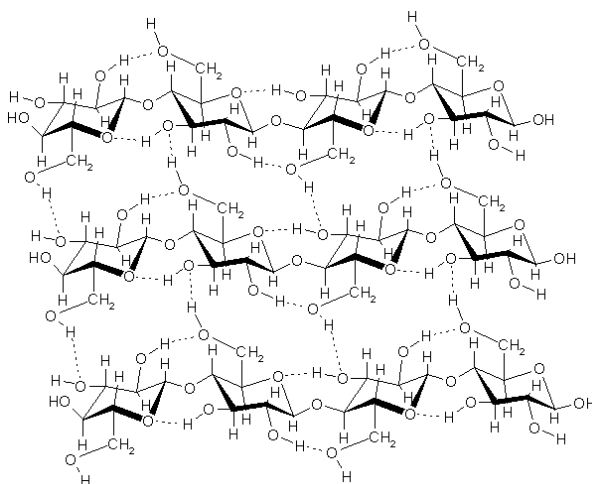
### 2.3.1 เซลลูโลส (cellulose)

เป็นคาร์โบไฮเดรตโมเลกุลใหญ่ที่มีอยู่ในธรรมชาติ พบมากในพืชสีเขียว และแบคทีเรียบางชนิด เป็นส่วนประกอบของผนังเซลล์ (cell wall) ในพืช เพื่อทำหน้าที่เสริมโครงสร้างของลำต้นและกิ่งก้านของพืชผักและผลไม้ให้แข็ง เซลลูโลสเป็นสารโพลีเมอร์ของน้ำตาลกลูโคส

เกิดจากหน่วยของ D-กลูโคส มาจับต่อกันด้วยพันธะ beta-1,4 ไกลโคซิดิก (beta-1,4 glycosidic bond) การมีพันธะแบบ beta ทำให้โพลีเมอร์มีลักษณะเป็นโซ่ตรง ไม่มีกิ่งก้านสาขา โดยโซ่แต่ละสายจะวิ่งขนานกันและสร้างพันธะไฮโดรเจนเชื่อมต่อกัน ซึ่งจะมีความยาวประมาณ 1,250 ถึง 12,500 โมเลกุล นอกจากนี้ยังมีสมบัติไม่ละลายน้ำ เพราะมีโมเลกุลใหญ่มาก และการมีพันธะไฮโดรเจนระหว่างสายโซ่ของเซลลูโลส จึงทำให้เกิดเป็นเส้นใยที่เรียกว่า ไมโครไฟบริล (microfibril) และมีโครงสร้างที่เป็นผลึกจึงส่งผลให้เซลลูโลสมีความเสถียรสูง ซึ่งสัดส่วนของเซลลูโลสที่พบมีประมาณร้อยละ 40 ถึง 60 โดยส่วนใหญ่เซลลูโลสจะฝังตัวอยู่ในของเหลวที่มีรูปร่างไม่แน่นอน เรียกว่า เมทริกซ์พอลิแซ็กคาไรด์ เซลลูโลสในรูปอิสระมักรวมกับกลีซิน เฮมิเซลลูโลส เพนโตแซน ยางเหนียว แทนนิน ไชมัน สารเกิดสี เซลลูโลสเป็นน้ำตาลโมเลกุลใหญ่ที่ต่างจากแป้ง คือ มีการจัดเรียงตัวที่ต่างกัน เอนไซม์ที่สามารถย่อยยให้กลายเป็นน้ำตาลได้จึงเป็นคนละชนิดกัน เอนไซม์ที่ย่อยเซลลูโลสให้กลายเป็นน้ำตาลเชิงเดี่ยว คือ เซลลูเลส ลักษณะทางกายภาพของเซลลูโลสและการเรียงตัวของกลูโคสในเซลลูโลส แสดงได้ดังรูปที่ 2.2 และ 2.3



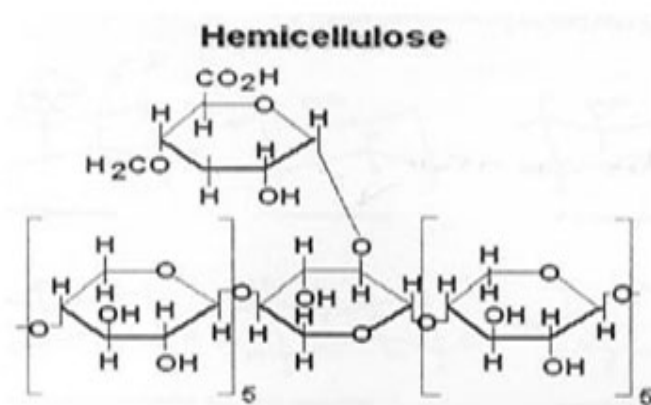
รูปที่ 2.2 ลักษณะเซลลูโลสจากพืช (<http://qwikstep.eu/search/fibre-cellulose.html>: online)



**รูปที่ 2.3** ลักษณะการจัดเรียงตัวของกลูโคสในเซลลูโลส  
(<http://www.incomen.com/forum/index.php> : online)

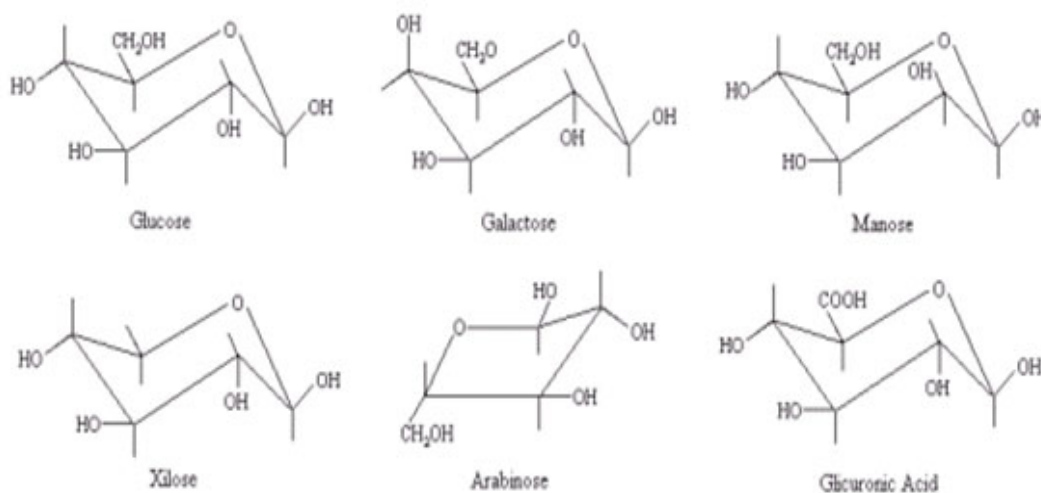
### 2.3.2 เฮมิเซลลูโลส

โดยทั่วไปเฮมิเซลลูโลสจะมีประมาณร้อยละ 20 ถึง 40 โดยมีโครงสร้างที่มีกิ่งมากกว่าเซลลูโลสและไม่เป็นผลึกทำให้สามารถไฮโดรไลซิสได้ง่ายกว่า โดยในเฮมิเซลลูโลสจะประกอบด้วยน้ำตาล 5 ชนิด และกรดบางชนิด คือ เฮกโซส (มีจำนวนคาร์บอน 6 อะตอม) (ได้แก่ กลูโคส, แมนโนส กาแลกโตส) และเพนโทส (มีจำนวนคาร์บอน 5 อะตอม) (ได้แก่ ไซโลส, อราบิโนส) รวมทั้งมี 4-O-methyl-D glucuronic acid ซึ่งสูตรโครงสร้างของเฮมิเซลลูโลส และน้ำตาลต่างๆ แสดงได้ดังรูปที่ 2.4 และ 2.5



**รูปที่ 2.4** โครงสร้างของเฮมิเซลลูโลส

([http://buranapagroup.com/en/knowledge\\_chemical.php](http://buranapagroup.com/en/knowledge_chemical.php) : online)



**รูปที่ 2.5** โครงสร้างของน้ำตาลทั้ง 5 ชนิด และกรด ในเฮมิเซลลูโลส

([http://buranapagroup.com/en/knowledge\\_chemical.php](http://buranapagroup.com/en/knowledge_chemical.php) : online)

### ประโยชน์ของเฮมิเซลลูโลส

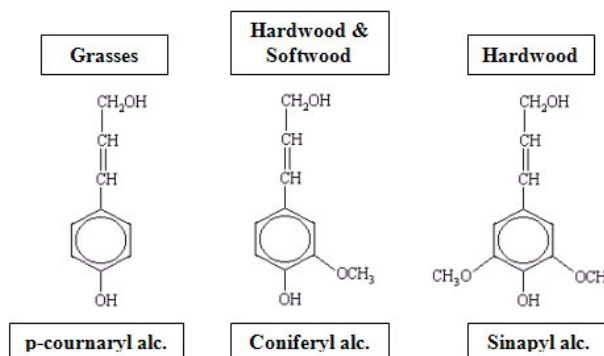
2.3.2.1 ในรูป monomer สามารถแยกน้ำตาลโดยวิธี hydrolysis (Hydrolysis คือ การสลายโดยใช้น้ำเป็นตัวช่วยสลาย ทำให้โมเลกุลของสารเปลี่ยนแปลงไป คุณสมบัติก็เปลี่ยนแปลงไป) เรียกวิธีนี้ว่า wood saccharification (การทำน้ำตาลจากเนื้อไม้) และวิธี คือ steam explosion ใช้ไอน้ำไปแยกใช้ได้ดีและได้น้ำตาลมาก

2.3.2.2 ในรูป polymer มีผลทำให้ผลผลิตเยื่อมากขึ้น ทำให้ความแข็งแรงของเยื่อและกระดาษเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากมีโครงสร้างเป็น Amorphous (อยู่รวมกันแบบหลวมๆ) น้ำจึงเข้าไปได้ง่าย เกิดการพองตัวตัวเยื่ออุ้มน้ำได้ดี มีประโยชน์ในการตีเยื่อ คือ ทำให้ผิวของเส้นใยแตกออกเกิดการประสานตัวด้วย H-bond ทำให้เยื่อมีความแข็งแรงมากขึ้น

2.3.2.3 เมื่อนำไปทำปฏิกิริยาทางเคมีสังเคราะห์ ได้ food additive (สารแต่งเติม ทำให้อาหารข้น), jelly agent (ใช้ในเครื่องสำอาง เป็นตัว absorbent), adhesive (ตัวเชื่อมประสาน) เป็นต้น

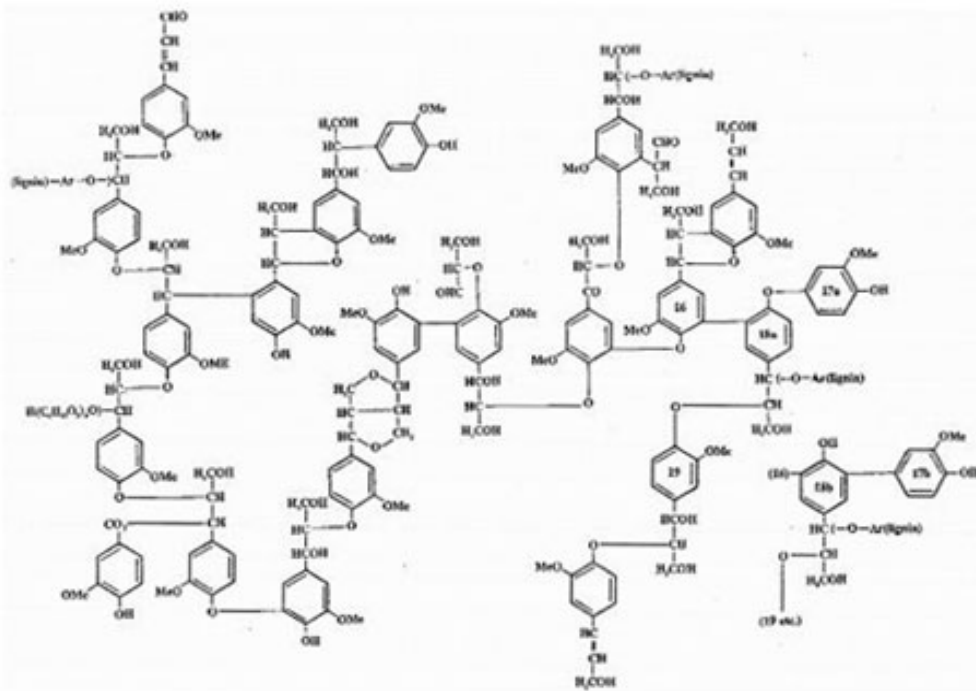
### 2.3.3 ลิกนิน

พบมากในผนังเซลล์พืชที่ตายแล้ว ลิกนินทำให้เซลล์แข็งแรง ไฟบริลที่ไม่เคลื่อนที่ และช่วยป้องกันอันตรายให้ไฟบริลได้ด้วย โครงสร้างมีความซับซ้อนกว่าเซลลูโลส และเฮมิเซลลูโลส ประกอบด้วยสารเคมีที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงพวกกลุ่มฟีนอลิกจนกลายเป็นโครงสร้าง 3 มิติ ทำให้เซลล์มีความแข็งแรงมากขึ้น และมีความต้านทานต่อสารเคมีและการกระทบกระเทือนต่างๆ ซึ่งโมโนเมอร์ และโครงสร้างของลิกนิน แสดงได้ดังรูปที่ 2.6 และ 2.7



รูปที่ 2.6 โมโนเมอร์ในโครงสร้างลิกนิน

([http://buranapagroup.com/en/knowledge\\_chemical.php](http://buranapagroup.com/en/knowledge_chemical.php) : online)



รูปที่ 2.7 โครงสร้างของลิกนิน

([http://buranapagroup.com/en/knowledge\\_chemical.php](http://buranapagroup.com/en/knowledge_chemical.php) : online)

### ประโยชน์ของลิกนิน

- 2.3.3.1 ลิกนินที่ได้จากการต้มเยื่อกระดาษสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงได้
- 2.3.3.2 ลิกนินที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำเมื่อนำมาสังเคราะห์จะได้สารอินทรีย์ เช่น วานิลลิน (vanillin), ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (dimethyl sulfoxide = DMSO)
- 2.3.3.3 ลิกนินที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงมักใช้ในรูปของแหล่งลิกนินที่ได้มาโดยตรง เช่น ลิกนินซัลไฟเนตหรือคราฟลิกนิน และลิกนินที่มี นน.โมเลกุลสูงใช้กันมากในอุตสาหกรรมการขูดเจาะน้ำมัน ทำสี ทำยาฆ่าแมลง ทำซีเมนต์ ทำยาง และอาจใช้เป็นตัวเพิ่ม (Extenders) ในกาวยีนอล

อย่างไรก็ตามชีวมวลแต่ละชนิดมักมีปริมาณเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน แตกต่างกันไป ดังแสดงในตารางที่ 2.1

**ตารางที่ 2.1** แสดงปริมาณองค์ประกอบของหญ้าและเนื้อไม้ที่มีปริมาณเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน แตกต่างกัน

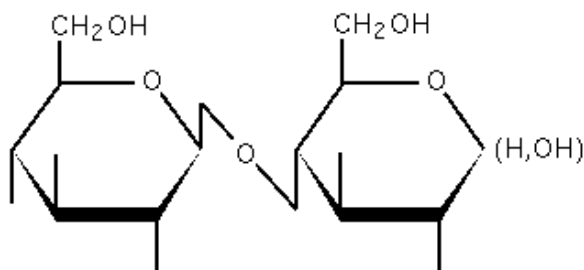
Plant Group	Grasses	Wood
Cellulose	40%	43%
Hemicellulose	35%	28%
Lignin	12%	27%
Soluble Organics	13%	2%

## 2.4 การย่อยสลายเซลลูโลส

สายโซ่เซลลูโลสในพืชจะวางตัวเป็นชั้นๆ โดยมีพันธะไฮโดรเจน (เส้นประ ดังรูปที่ 2.2) ระหว่างหน่วยกลูโคสต่างๆ ที่อยู่ในชั้นติดกัน และระหว่างหน่วยกลูโคสต่างๆ ในสายเดียวกันด้วย ทำให้เกิดเป็นแผ่นเซลลูโลสที่ละลายน้ำได้ยาก และย่อยด้วยเอนไซม์ได้ไม่่ง่ายนัก แต่เมื่อเซลลูโลสแตกออกมาจนเป็นน้ำตาล ดี-กลูโคส ได้โดยวิธีการต่างๆ เราสามารถใช้น้ำตาลกลูโคสหน่วยเดี่ยวนี้มาเป็นอาหารของคนและสัตว์ทั่วไปได้ โดยทั่วไปแล้วสัตว์มีกระดูกสันหลังมักไม่มีเอนไซม์ที่จะย่อยเซลลูโลสได้ เมื่อสัตว์กินพืชกินเซลลูโลสเข้าไปจะไม่ได้ย่อยได้ด้วยกระบวนการย่อยของตนเอง แต่เป็นเพราะมีพวกสิ่งมีชีวิตเล็กๆพวกจุลชีพ (microbes) อยู่ที่ทางเดินอาหารที่สร้างเอนไซม์เซลลูเลสซึ่งสามารถ hydrolyze cellulose ได้ เซลลูโลสเมื่อย่อยจะแตกตัวออกให้น้ำตาลกลูโคส แต่ถ้าสลายไม่สมบูรณ์ จะได้เป็นน้ำตาลเซลโลไบโอส แสดงได้ดังรูปที่ 2.8 นอกจากนี้เซลลูโลสไม่



สามารถเกิดปฏิกิริยากับสารละลายเบเนดิกต์ได้ แต่ถ้าไฮโดรไลซ์เซลลูโลสด้วยการต้มกับสารละลายกรด เซลลูโลสจะถูกไฮโดรไลซ์ได้กลูโคส ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยากับสารละลายเบเนดิกต์



รูปที่ 2.8 โครงสร้างโมเลกุลน้ำตาลเซลโลไบโอส

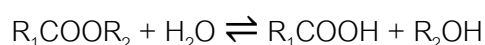
อย่างไรก็ตามร่างกายคนเราไม่สามารถย่อยสลายเซลลูโลสได้ แต่จะมีการขับถ่ายออกมาในลักษณะของกากเรียกว่า เส้นใยอาหาร ช่วยกระตุ้นให้ลำไส้ใหญ่ทำงานอย่างมีประสิทธิภาพยิ่งขึ้น ทำให้ขับถ่ายสะดวก ป้องกันท้องผูก พืชประเภทผัก ถั่ว และผลไม้ จัดเป็นแหล่งที่ให้เส้นใยอาหาร เพราะมีเซลลูโลสอยู่ปริมาณสูง ดังนั้นจึงควรกินเป็นประจำทุกวัน

## 2.5 การสังเคราะห์น้ำตาลโมเลกุลเดี่ยว

การสังเคราะห์น้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวโดยทั่วไปจากชีวมวลที่ประกอบด้วยเฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนิน สามารถทำได้โดยอาศัยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ดังต่อไปนี้

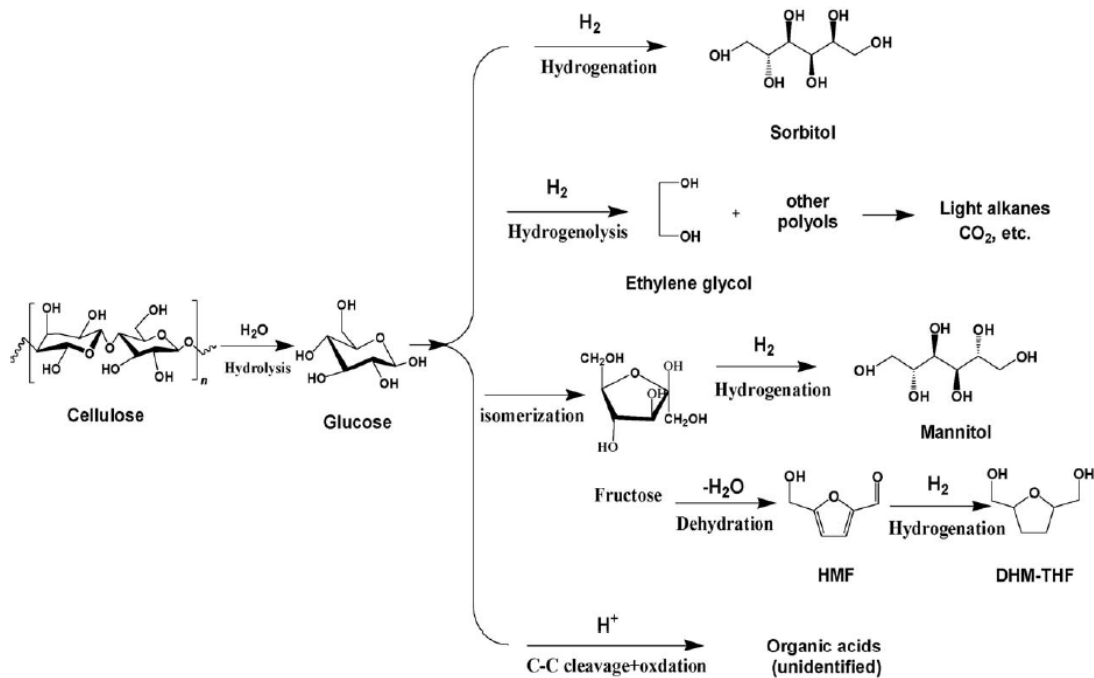
### 2.5.1 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส

เป็นปฏิกิริยาเคมีที่โมเลกุลของน้ำจะแตกเป็นไฮโดรเจนและไฮดรอกไซด์ไอออน เพื่อจะทำปฏิกิริยาต่อไป ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาการสลายตัว เช่น พอลิเมอร์โดยเฉพาะที่เกิดจากปฏิกิริยา step-growth polymerization การสลายตัวของพอลิเมอร์มักใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด เช่น กรดซัลฟิวริกเข้มข้น  $[H_2SO_4]$  หรือเบส เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์  $[NaOH]$  ตัวอย่างการไฮโดรไลซิสของเอสเทอร์ได้กรดกับแอลกอฮอล์ (Tanksale et al., 2010) ดังแสดงในสมการต่อไปนี้



การไฮโดรไลซิสเป็นปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำ ซึ่งการไฮโดรไลซิสของเซลลูโลสด้วยน้ำจะเริ่มจากอิเล็กโตรฟิลิกไฮโดรเจนอะตอม (electrophilic hydrogen atoms) ของโมเลกุลน้ำจะเข้าไปทำปฏิกิริยาที่ไกลโคซิดิกออกซิเจน (glycosidic oxygen) ของเซลลูโลสซึ่ง

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นกลูโคส และสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์อื่นๆได้อีก (Chen et al., 2009) ซึ่งแสดงได้ดังรูปที่ 2.9 อย่างไรก็ตามในขั้นตอนของการเกิดกลูโคสนั้น จะเกิดได้ช้ามากจึงต้องอาศัยอุณหภูมิและความดันเข้ามาช่วยให้เกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้น และก็ได้มีการพัฒนาในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้ามาช่วยเร่งปฏิกิริยาดังเช่น การใช้กรด(กรดเข้มข้นหรือกรดเจือจาง), การใช้เอนไซม์ (cellulases) และการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (โลหะออกไซด์)



รูปที่ 2.9 ปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปของเซลลูโลสให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์น้ำตาลต่างๆ(N. Ji et al.,2009)

## 2.5.2 ชนิดของไฮโดรไลซิส

### 2.5.2.1 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสด้วยกรด หรือปฏิกิริยาแยกสลายด้วยน้ำและกรด

เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างไอออนกับน้ำ ไอออนบางชนิดจะทำปฏิกิริยากับน้ำให้  $H_3O^+$  หรือ  $OH^-$  ทำให้สารละลายมีฤทธิ์เป็นกรดหรือเป็นเบส เช่น HCl เมื่อละลายน้ำแล้วจะได้สารละลายที่มีฤทธิ์เป็นกรด ดังสมการ



ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเซลลูโลสจะเป็นการทำลายพันธะเบต้า-1-4-ไกลโคซิดิก ( $\beta$ -1-4-glycosidic) ประกอบด้วย 3 ขั้นตอน

ขั้นตอนที่ 1 โปรตอนจากกรดจะเข้าไปที่ออกซิเจนที่เชื่อมด้วยพันธะไกลโคซิดิกของน้ำตาลสองหน่วยแล้วจัดตัวเป็นคู่กรด

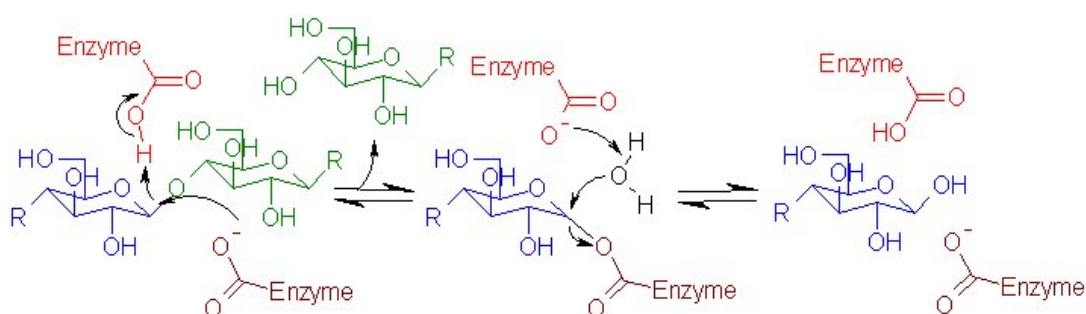
ขั้นตอนที่ 2 มีการแตกออกระหว่างพันธะของคาร์บอนและออกซิเจนของคู่กรด เกิดเป็นไซคลิกคาร์โบเนียมไอออน ซึ่งจัดเรียงตัวเป็นฮาร์ฟแชร์ (half-chair conformation) (การเกิดขึ้นของสารมัธยันต์คาร์โบเนียมไอออน (intermediate carbonium ion) จะถูกแทนที่อย่างรวดเร็วที่ปลายและกลางสายโซ่พอลิแซคคาไรด์)

ขั้นตอนที่ 3 หลังจากนั้นน้ำก็จะเข้าไปอย่างรวดเร็ว ได้เป็นน้ำตาลอิสระและโปรตอนที่หลุดออกมา

- ข้อดี
- สามารถทำปฏิกิริยาได้เร็ว
  - มีค่าการเปลี่ยนแปลงของเอนทัลปีสูง
  - เทคโนโลยีที่ใช้มีมูลค่าต่ำ
- ข้อเสีย
- ความจำเพาะต่อปฏิกิริยาต่ำ
  - ในขั้นตอนการแยกเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่สามารถทำได้ยาก
  - มีความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม
  - ชิ้นส่วนภายในจำเป็นต้องใช้วัสดุที่ทนทานต่อการกัดกร่อนของกรดได้ดี
  - ใช้อุณหภูมิสูง (150-300 องศาเซลเซียส)

### 2.5.2.2 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสด้วยเอนไซม์ หรือปฏิกิริยาแยกสลายด้วยน้ำและเอนไซม์

เอนไซม์ที่ใช้ในการไฮโดรไลซิสเซลลูโลส คือ เอนไซม์จำพวกเซลลูเลส (Cellulase) ที่ใช้สำหรับการไฮโดรไลซิสเซลลูโลสเพื่อให้ได้กลูโคสออกมา แสดงได้ดังรูปที่ 2.10 ซึ่งจะทำปฏิกิริยาที่ไม่รุนแรง คือประมาณ (30 ถึง 70 องศาเซลเซียส) จะให้ปริมาณกลูโคสสูงกว่าการไฮโดรไลซิสด้วยใช้กรดอ่อน โดยเอนไซม์ที่ใช้มาจากพวกไมโครออร์กานิซึมหลายๆชนิด เช่น แบคทีเรีย (bacteria) และ รา (fungi)



รูปที่ 2.10 กลไกของเซลล์ลูเลสกับพันธะเบตา-ไกลโคซิดิก

- ข้อดี
- มีความจำเพาะต่อการเกิดปฏิกิริยาและความว่องไวสูง
  - เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม

- ข้อเสีย
- ต้องมีการบำบัดเอาลิแกนด์ออกเสียก่อน
  - ในขั้นตอนการแยกเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่สามารถทำได้ยาก
  - เทคโนโลยีที่ใช้มีมูลค่าสูง

### 2.5.2.3 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาริวิวิพันธ์ (โลหะออกไซด์) หรือปฏิกิริยาแยกสลายด้วยน้ำและกรด

กรดที่ใช้เป็นกรดที่ได้มาจากการแตกตัวของไฮโดรเจนที่อยู่ในสถานะเป็นแก๊ส ซึ่งการที่จะแตกตัวได้นั้นต้องอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะ ใช้สภาวะในการทำปฏิกิริยาไม่รุนแรงมากนัก (150 ถึง 300 องศาเซลเซียส)

- ข้อดี
- ทำการแยกออกจากผลิตภัณฑ์หลังสิ้นสุดปฏิกิริยาได้โดยง่าย
  - สามารถนำกลับมาใช้ซ้ำโดยไม่สูญเสียความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา

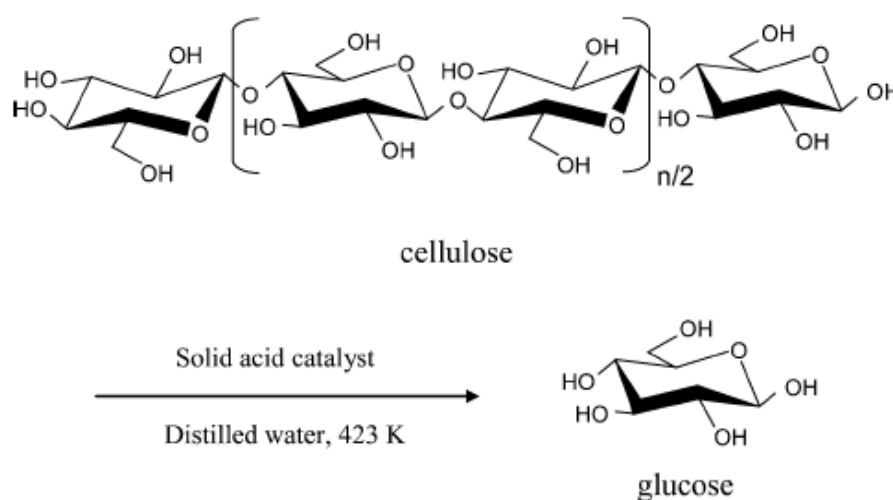
- ข้อเสีย
- โลหะที่ใช้มีมูลค่าสูง

## 2.6 การเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเซลล์ลูเลสด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์

จากการใช้กรดในการทำปฏิกิริยา ทำให้ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม และไม่สามารถนำกรดกรดกลับมาใช้ใหม่ได้ นอกจากนี้ส่วนที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาจะมีความเป็นกรดหลงเหลืออยู่ ก่อนการทิ้งจึงต้องมีการบำบัด โดยทำให้เป็นกลางเพื่อไม่ให้มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม จึงเป็นการสูญเสียทรัพยากรเพิ่มขึ้น จากปัญหาดังกล่าวจึงมีการพัฒนาตัวเร่ง

ปฏิกิริยาที่ช่วยในการย่อยสลายเซลลูโลสและเป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมน้อยที่สุด อีกทั้งยังทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้นด้วย

จากการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งจะสามารถแยกออกจากปฏิกิริยาได้ง่าย อีกทั้งยังสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้โดยไม่สูญเสียความว่องไวในการทำปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังช่วยลดอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา โดยมีขั้นตอนการดำเนินปฏิกิริยา (Onda et al.,2008) แสดงได้ดังรูปที่ 2.11

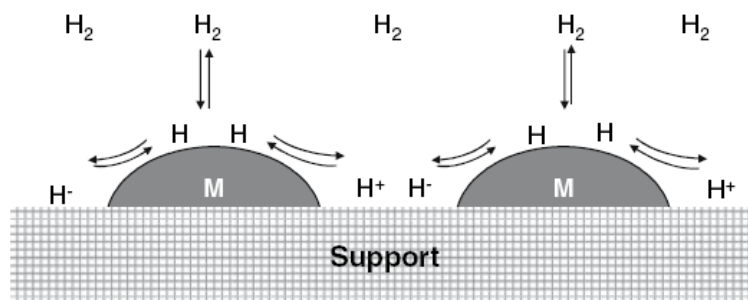


รูปที่ 2.11 การไฮโดรไลซิสเซลลูโลสด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา

### 2.6.1 น้ำตาลแอลกอฮอล์ที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเซลลูโลสด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์

น้ำตาลแอลกอฮอล์ หรือที่เรียกว่า Polyol เป็นสารให้ความหวานที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติ มีอยู่ในอาหาร และในพืชบางชนิด ในฐานะที่เป็นน้ำตาลชนิดหนึ่ง น้ำตาลแอลกอฮอล์ ได้แก่ แมนนิทอล (mannitol) ซอร์บิทอล (Sorbitol) ซิลลิตอล (Xylitol) แลคซีทอล (Lacitol) ไอโซมอลท์ (Isomol) และ HSH (Hydrogenated starch hydrolysates) แม้ น้ำตาลแอลกอฮอล์จะไม่ได้ใช้ในครัวเรือนทั่วไป แต่ก็มีการใช้ในอาหารบางอย่าง ที่ระบุในฉลากว่า ปราศจากน้ำตาล หรือ "Sugar-free" ในลูกกวาด คุกกี้ หมากฝรั่ง เครื่องดื่ม ยาอม โดยเฉพาะอย่างยิ่งใช้มากในผลิตภัณฑ์ช่องปาก เช่น ยาสีฟัน และยาอมบ้วนปาก

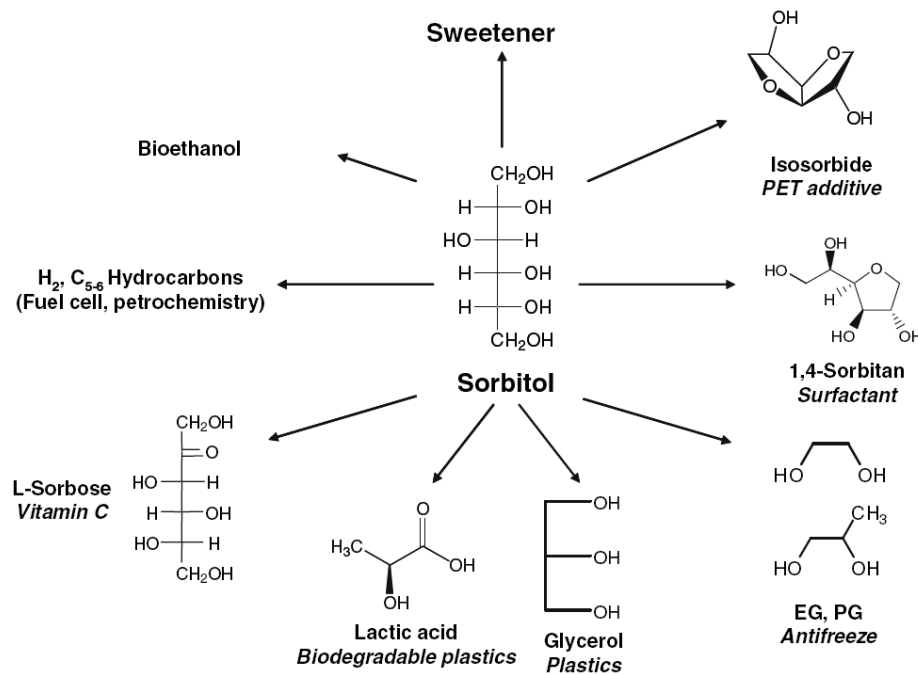
กลไกในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเซลลูโลสด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งและไฮโดรเจน เริ่มจากไฮโดรเจนดูดซับแบบแตกตัวบนพื้นผิวของโลหะ และไฮโดรเจนที่แตกตัวเป็นประจุจะกระจายตัวไปบนผิวของตัวรองรับ (Dhepe and Fukuoka, 2007) แสดงได้ดังรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 กลไกการดูดซับแบบแตกตัวของไฮโดรเจนที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากนั้นไฮโดรเจนที่มีประจุจะเร่งปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเซลลูโลสเกิดเป็นกลูโคส หลังจากนั้นจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันของหมู่เอมิอะซิโตลในกลูโคสด้วยไฮโดรเจนที่มีประจุเกิดเป็นซอร์บิทอล โดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเซลลูโลสเกิดเป็นกลูโคสจะเป็นขั้นกำหนดปฏิกิริยา โดยในปฏิกิริยานี้แมนนิทอลที่เกิดขึ้นจะเป็นผลพลอยได้ของผลิตภัณฑ์

น้ำตาลแอลกอฮอล์ที่ได้จากการปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเซลลูโลส เช่น ซอร์บิทอล สามารถนำไปใช้ประโยชน์หลักๆ ได้ 3 ด้าน คือ สามารถใช้เป็นสารให้ความหวานทดแทนน้ำตาล ซึ่งจะให้พลังงานน้อยกว่ากลูโคส จึงเหมาะกับคนที่ต้องการควบคุมปริมาณน้ำตาล สามารถใช้เป็นสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมต่างๆ อีกมากมาย เช่นเป็นสารตั้งต้นของ isosorbide, propylene glycol, glycerol, 1,4-sorbitan และ lactic acid และยังสามารถนำมาใช้เป็นพลังงานทดแทนโดยจะเป็นตัวกลางในการผลิตไฮโดรเจน จากชีวมวลจากปฏิกิริยาฟีฟอร์มมิง โดยชนิดของผลิตภัณฑ์ที่ได้จะขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งขึ้นอยู่กับความต้องการในการนำไปใช้ เช่น น้ำตาลแอลกอฮอล์ที่สังเคราะห์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์จะได้ ซอร์บิทอลและแมนนิทอลเป็นผลิตภัณฑ์หลัก (A. Tanksale et al., 2010) ซึ่งสามารถใช้เป็นสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมการผลิตหลากหลายประเภท (Dhepe and Fukuoka, 2007, 2009) แสดงได้ดังรูปที่ 2.13 ดังนั้นน้ำตาลจึงถือว่ามีบทบาทที่สำคัญในอุตสาหกรรมต่างๆ มากมาย ซึ่งรวมถึงการนำไปใช้ทดแทนเชื้อเพลิงที่ผลิตจากแก๊สธรรมชาติและถ่านหิน



รูปที่ 2.13 ประโยชน์ของซอร์บิทอล

## 2.7 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเคมี (catalytic process)

### 2.7.1 คำนิยามที่เกี่ยวข้องกับการเร่งปฏิกิริยา

#### 2.7.1.1 การเร่งปฏิกิริยา (catalysis)

การเร่งปฏิกิริยาเป็นกระบวนการที่เพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีให้เข้าสู่สมดุลเร็วขึ้นโดยการเติมสารชนิดหนึ่งที่เรียกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ลงไป โดยตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะไม่เปลี่ยนแปลงไปอย่างถาวรในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา

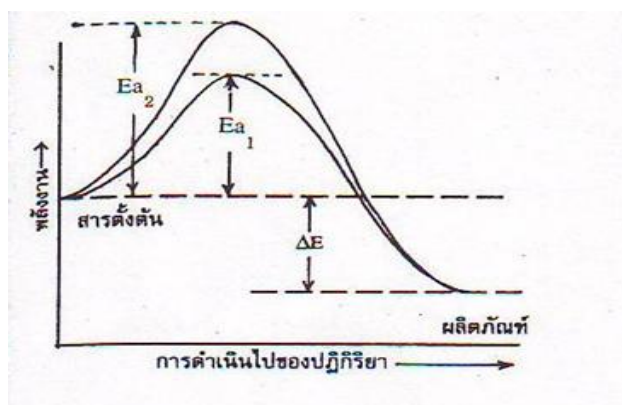
#### 2.7.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยา คือสารที่เติมลงไปเพียงปริมาณเล็กน้อย แล้วสามารถเพิ่มอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา ทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลได้เร็วขึ้น โดยที่ตัวมันจะไม่ถูกใช้หรือเปลี่ยนไปอย่างถาวร ตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะไม่ทำให้สมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์เปลี่ยนแปลงไป เพียงแต่จะทำให้ผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นเข้าสู่สมดุลได้เร็วมากขึ้นเท่านั้น

ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเร่งปฏิกิริยาเคมีโดยทำให้เกิดเส้นทางระหว่างสารตั้งต้นกับสารผลิตภัณฑ์ที่มีพลังงานต่ำกว่า ซึ่งโดยทั่วไปจะเกี่ยวข้องกับการเกิดสารมัธยันตร์ (intermediate) ซึ่งจะไม่เกิดขึ้นในกรณีที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา การเกิดสารมัธยันตร์ (intermediate) ทำให้ปฏิกิริยา

โดยทั่วไปมีกำแพงของพลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy barrier) ที่ต่ำกว่าปฏิกิริยาที่เปลี่ยนจากสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์โดยตรงในระบบที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งแสดงได้ดังรูปที่

2.14



**รูปที่ 2.14** การเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงพลังงานระหว่างมีและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

$E_{a1}$  = พลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาเมื่อไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

$E_{a2}$  = พลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาเมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา

$\Delta E$  = พลังงานของปฏิกิริยา

ซึ่งแสดงให้เห็นว่ายิ่งพลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy) ต่ำเท่าไรก็ยิ่งทำให้อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้นเท่านั้น

### 2.7.1.3 ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst activity)

ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นการวัดในเชิงปริมาณที่บ่งบอกถึงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา หรือกล่าวอีกนัยคือ อัตราเร็วที่ทำให้ปฏิกิริยาดำเนินเข้าสู่สมดุลเคมีได้ โดยความว่องไวนี้ไม่เพียงขึ้นกับธรรมชาติของสารเคมีนั้นๆ แต่ยังขึ้นกับพื้นที่ผิว (active surface) การกระจายตัวของขนาดรูพรุน และการผสมตัวปรับแต่ง (modifiers) ตัวส่งเสริม (promoter) หรือตัวยับยั้ง (inhibitors) ซึ่งสามารถเปลี่ยนคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ โดยตัวปรับแต่งเหล่านี้ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาเองได้

### 2.7.1.4 สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Selectivity)

สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา คือความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ชอบทำให้เกิดปฏิกิริยาในเส้นทางหนึ่ง (reaction pathway) มากกว่าเส้นทางอื่นๆ



ทั้งหมด โดยจะเลือกเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการและให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (side reaction) น้อยที่สุด การที่มีสัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยาสูงสำหรับผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ จะเป็นสิ่งที่จำเป็นอย่างยิ่งสำหรับคุณภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 2.7.1.5 ความเสถียร (stability) หรือ อายุการใช้งาน (lifetime)

ความเสถียรหรืออายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ เวลาที่ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถคงสภาพในการเร่งปฏิกิริยาได้ก่อนที่มันจะเสื่อมสภาพ เนื่องมาจากการสูญเสียความว่องไว ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีต้องมีอายุการใช้งานที่นาน สามารถเร่งปฏิกิริยาได้หลายรอบโดยที่ไม่เสื่อมสภาพ การเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาควรคำนึงถึงความเสถียรของมันด้วย เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเร่งได้หลายปฏิกิริยาและปฏิกิริยาข้างเคียงบางปฏิกิริยาอาจทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนรูปไปอยู่ในสภาพที่ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้อีก

### 2.7.2 การจำแนกประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเป็นได้ทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์และตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ ขึ้นอยู่กับว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสถานะเดียวกับสารตั้งต้นหรือไม่

#### 2.7.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalysts)

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์จะมีสถานะเดียวกับสารตั้งต้นแต่กลไกการเกิดปฏิกิริยาเบื้องต้นเป็นพื้นฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์จะละลายในตัวทำละลายกับสารตั้งต้น ตัวอย่างเช่น เมทิลอะซิเตต (methyl acetate ) จากกรดอะซิติก (acetic acid) และเมทานอล (methanol)

### 2.7.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalysts)

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์จะมีสถานะแตกต่างจากสารตั้งต้น โดยส่วนมากแล้วตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์จะเป็นของแข็งและทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นที่เป็นของเหลวหรือแก๊ส กลไกของปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นที่พื้นผิว ซึ่งขึ้นอยู่กับจะเกิดการดูดซับอย่างไร (Langmuir-Hinshelwood และ Eley-Rideal) ตัวอย่างเช่น ในกระบวนการเฮเบอร์ (Haber process) เหล็กจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์แอมโมเนียจากไนโตรเจนและไฮโดรเจน โดยแก๊สจะดูดซับที่บริเวณของ "active sites" บนอนุภาคของเหล็ก แล้วหลังจากนั้นพันธะระหว่างโมเลกุลจะอ่อนลงแล้วก็จะเริ่มเกิดพันธะใหม่กับส่วนที่แตกออกของอีกตัวที่อยู่ใกล้กัน ซึ่งพันธะสามของของไนโตรเจนจะอ่อนลงมาก ไฮโดรเจนและไนโตรเจนอะตอมจะรวมตัวกันอย่างรวดเร็ว ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์แบบหนึ่งคือ ตัวรองรับ (supported) ซึ่งหมายความว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะกระจายตัวไปบนวัสดุอีกตัว บางครั้งตัวรองรับก็อยู่บนผิวของตัวเร่งที่แพร่กระจายอยู่เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิว และมีอยู่บ่อยๆที่ตัวรองรับกับตัวเร่งทำปฏิกิริยากันที่จะส่งผลต่อการเร่งปฏิกิริยา โดยความแตกต่างของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดแสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ความแตกต่างของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์	ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์
1. ตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นอยู่ในเฟสเดียวกัน	1. ตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นอยู่คนละเฟส หรือคนละสถานะกัน
2. ตัวเร่งปฏิกิริยากระจายตัวอย่างสม่ำเสมอทั่วทั้งระบบ และตัวเร่งมีความสามารถในการเคลื่อนที่ของตัวเร่งเช่นเดียวกับสารตั้งต้น	2. ตัวเร่งปฏิกิริยากระจายตัวไม่สม่ำเสมอตลอดทั้งระบบ และความสามารถในการเคลื่อนที่ของตัวเร่งแตกต่างจากสารตั้งต้น
3. ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดปฏิกิริยาทั่วทั้งเนื้อสาร และอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา	3. ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดปฏิกิริยาเฉพาะที่ผิว และอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นสัดส่วนโดยตรงกับพื้นที่ผิว

### 2.7.3 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา (บุศรินทร์ เหมะปะบุตร, 2549)

โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยสารหลายชนิด แต่พอจะแบ่งออกได้ดังนี้

### 2.7.3.1 สปีชีส์ที่ว่องไว (active species)

เป็นสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่แท้จริง ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจประกอบด้วยสปีชีส์ที่ว่องไว (active species) ล้วนๆ แต่ในกรณีที่สปีชีส์ที่ว่องไวเป็นสารที่มีราคาแพงหรือมีพื้นที่ผิวต่ำ จะนิยมใช้วิธีเคลือบสปีชีส์ที่ว่องไวลงบนตัวรองรับ

### 2.7.3.2 ตัวโปรโมเตอร์ (promoter)

เป็นสารที่เติมลงไปเพียงปริมาณเล็กน้อยในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อทำให้ความว่องไว (activity) สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา (selectivity) และความเสถียร (stability) ดีขึ้น อีกทั้งยังช่วยลดการหลอมรวมตัว (sintering) หรือ การปนเปื้อน (fouling) ลงด้วย แต่ตัวมันเองไม่ได้ทำหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยา โดยทั่วไปตัวส่งเสริม (promoter) สามารถแบ่งเป็น 2 ชนิด คือ textural promoter และ structural promoter

1. **Textural Promoter** เป็นสารเฉื่อยที่ไปยับยั้งการเกิดซินเทอริง (sintering) ของผลึกระดับไมโคร ณ ตำแหน่งที่ว่องไว (active site) โดยปรากฏในรูปของอนุภาคที่ละเอียดมาก และอนุภาคเหล่านี้จะไปแยกอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อไม่ให้เกิดการรวมตัวกันจึงลดการสูญเสียพื้นที่ของตัวเร่งปฏิกิริยา

คุณสมบัติโดยทั่วไปของ Textural Promoter คือ

- ต้องมีขนาดอนุภาคที่เล็กกว่าสปีชีส์ที่ว่องไว (active species)
- ต้องกระจายตัวได้เป็นอย่างดี
- ต้องไม่ทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยา
- ต้องมีจุดหลอมเหลวสูง (melting point) ซึ่งโดยทั่วไปเป็นสารประกอบพวกออกไซด์ เช่น  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$  เป็นต้น

2. **Structural Promoter** จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงส่วนประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเฉพาะอัลคาไลน์จะมีผลหลายประการต่อตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น

- ผลเชิงเร่งของอัลคาไลน์ จะเพิ่มการกำจัดไค้กโดยทำปฏิกิริยากับไอน้ำ
- เกิดตำแหน่งที่เป็นด่าง ทำให้เกิดการเร่งปฏิกิริยาที่ถูกเร่งด้วยด่างได้ดี
- ทำให้ตำแหน่งที่เป็นกรดมีสภาพเป็นกลาง
- ปรับปรุงคุณสมบัติการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยา
- ป้องกันและลดอัตราของการเปลี่ยนแปลงเฟส

### 2.7.3.3 ตัวยับยั้ง (inhibitor)

ตัวยับยั้ง คือสารที่ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ช้าลง ในกรณีที่เป็นตัวยับยั้งชนิดแข่งขัน นั้น มันจะแข่งขันกับสารตั้งต้นในการทำพันธะกับตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวยับยั้งที่แข็งแรงมากๆ จะสามารถทำพันธะได้อย่างแข็งแรง ทำให้สารตั้งต้นไม่สามารถทำพันธะกับตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ในกรณีนี้จะเรียกตัวยับยั้งนี้ว่า สารพอยซัน (poison)

### 2.7.3.4 ตัวรองรับ (catalyst supports)

เนื่องจากปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalyst) นั้น จะเกิดขึ้นกับอะตอมหรือไอออนที่อยู่บนพื้นผิวของสปีชีส์ที่ว่องไวเท่านั้น อะตอมหรือไอออนที่อยู่ลึกลงไปจะไม่มีโอกาสเข้ามาร่วมทำปฏิกิริยาด้วย ในกรณีที่สปีชีส์ที่ว่องไวเป็นสารที่มีราคาแพงจึงต้องพยายามเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสารเหล่านี้ปรากฏบนพื้นผิวให้มากที่สุด วิธีหนึ่งที่จะช่วยได้คือการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีขนาดเล็กมากๆ แต่วิธีการนี้ไม่สามารถเพิ่มพื้นที่ผิวได้มากนัก นอกจากนี้เมื่อนำไปใช้งานในอุณหภูมิสูง อุณหภูมิเล็กๆเหล่านี้มีแนวโน้มที่จะหลอมรวมตัวกัน อีกทางหนึ่งที่นิยมคือนำเอาสปีชีส์ที่ว่องไวไปเคลือบลงบนวัสดุอื่นที่มีพื้นที่ผิวสูงซึ่งเรียกกันว่าตัวรองรับ ตัวอย่างเช่น อะลูมินา ( $Al_2O_3$ ) นอกจากจะสามารถเพิ่มพื้นที่ผิวของสปีชีส์ที่ว่องไวแล้ว ยังอาจช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของสปีชีส์ที่ว่องไว และลดการหลอมรวมตัวกันของสปีชีส์ที่ว่องไวด้วย

#### เกณฑ์การเลือกใช้ตัวรองรับ

1. เชื้อต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการ
2. มีคุณสมบัติทางกลและทางกายภาพตามต้องการ เช่น ความแข็งแรง ความทนทานต่อการกระแทก ความทนต่อแรงกดอัด ตัวอย่างเช่น ถ้านำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้ในฟลูอิดไคซ์ ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะต้องทนต่อสภาวะการกระแทก การเสียดสี ที่เกิดขึ้นในเบดได้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่บรรจุในเบดหนึ่งที่อยู่ทางตอนล่างจะต้องสามารถรับน้ำหนักของเบดและความดันลดที่เกิดขึ้นได้เป็นต้น
3. มีเสถียรภาพภายใต้สภาวะการทำงาน ซึ่งอาจเป็นช่วงที่ต้องเผชิญกับอุณหภูมิสูง ซึ่งตัวรองรับนั้นควรจะไม่ต้องมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง
4. ความเป็นรูพรุน ขนาดของรูพรุน และการแจกแจงขนาดของรูพรุน ซึ่งจะเกี่ยวข้องกับความสามารถในการแพร่ของสารตั้งต้นเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยา
5. ราคาไม่ควรแพงเกินไป

### ตัวรองรับซีโอไลต์ (ZSM-5)

ตัวรองรับซีโอไลต์ จัดเป็นสารประกอบโครงสร้างอะลูมิเนียมซิลิเกตหรือ สารอะลูมิเนียมฟอสเฟต มีสูตรโครงสร้างทางเคมี คือ  $M_x/n[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot wH_2O$  เมื่อ M คือไอออนบวกที่มีเวเลนซ์อิเล็กตรอนเท่ากับ n ส่วน w คือจำนวนของน้ำในโมเลกุล และอัตราส่วน  $y/x$  จะมีค่าอยู่ในช่วง 1 ถึง 5 ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับโครงสร้างของซีโอไลต์ ซึ่ง ซีโอไลต์จัดเป็นสารโมเลกุลขนาดเล็กที่มีความพรุนสูง (microporous molecules) โครงสร้างของซีโอไลต์มีขนาดของช่องว่างหรือโพรงที่สม่ำเสมอ โดยทั่วไปมีค่าประมาณ 3 ถึง 10 อังสตรอม ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับหน่วยของโครงสร้างของผลึกจากการที่ซีโอไลต์มีขนาดของโพรงที่สม่ำเสมอ จึงทำให้มีสมบัติของตะแกรงร่อนโมเลกุล ซึ่งซีโอไลต์ยอมให้โมเลกุลที่มีขนาดเล็กกว่าโพรงเข้าไปในโครงสร้าง ในขณะที่โมเลกุลที่มีขนาดใหญ่กว่าโพรงไม่สามารถผ่านเข้าไปได้นอกจากซีโอไลต์จะมีสมบัติคล้ายตะแกรงร่อนโมเลกุลแล้วถ่านหินแก้ว ที่มีรูพรุน (porous glass) ถ่านคาร์บอน (active carbons) ก็มีสมบัตินี้ได้เช่นกัน อย่างไรก็ตามคุณสมบัติของซีโอไลต์ขึ้นอยู่กับลักษณะโครงสร้าง ขนาดรูปร่าง และช่องว่างภายในผลึก รวมไปถึงตำแหน่งของประจุ และขนาดของไอออนบวกที่อยู่ในโครงสร้างด้วย (อัฉรภา วรรณตะธร และไพศาล คงคาอุยฉาย, 2548)

ซีโอไลต์มีประโยชน์ในอุตสาหกรรมมากมาย โดยได้ถูกนำไปใช้งานในด้านของการแลกเปลี่ยนไอออนและด้านของสารดูดซับ เช่น การนำไปเป็นส่วนผสมของผงซักฟอกเพื่อลดความกระด้างของน้ำ การนำไปบำบัดน้ำเสียโดยการแลกเปลี่ยนไอออนกับโลหะหนักหรือแอมโมเนียที่มีอยู่ในน้ำ การดูดซับแก๊สที่ไม่ต้องการในกระบวนการผลิต เป็นต้น และนอกจากนี้ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ซีโอไลต์ยังมีประโยชน์ในด้านการนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย และมีมูลค่าสูงในเชิงพาณิชย์ จึงทำให้ซีโอไลต์เป็นที่ต้องการในทางอุตสาหกรรม

#### 2.7.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับ (metal supported catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารที่ช่วยเพิ่มอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่สนใจ โดยตัวเร่งปฏิกิริยามีผลช่วยเพิ่มอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาเคมีไปข้างหน้า (forward rate) พร้อมกับกับเพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาย้อนกลับ (reverse rate) ทำให้ปฏิกิริยาเคมีที่สนใจเข้าสู่สมดุลเคมี (chemical equilibrium) ได้เร็วขึ้นโดยไม่มีผลต่อสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ (thermodynamic) ของปฏิกิริยา เนื่องจากเป็นสมดุลเคมีเดียวกัน

ในอุตสาหกรรม ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ส่วนใหญ่พบอยู่ในรูปของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะบนตัวรองรับ ด้วยเหตุผลที่ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีข้อดีดังต่อไปนี้

- เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถจัดหาหรือเตรียมขึ้นได้ง่าย และปลอดภัย
- สามารถใช้ได้กับเครื่องปฏิกรณ์หลายชนิด และในเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ตัวกลางเป็นของเหลวสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้โดยการกรอง
- อนุภาคที่เป็นโลหะอยู่แยกกันอย่างเป็นอิสระเมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิสูง จึงไม่ทำให้อนุภาคโลหะรวมตัวกันเป็นอนุภาคใหญ่
- ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ ตัวรองรับอาจเป็นตัวโปรโมเตอร์ (promoter) ได้อีกด้วย

โดยส่วนข้อดีอื่น ๆ ขึ้นอยู่กับสมบัติเฉพาะตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนั้น ๆ และระบบของปฏิกิริยา ได้แก่ ธรรมชาติของโลหะ ชนิดของโปรโมเตอร์ และตัวพุง เป็นต้น

#### 2.7.4.1 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

**โลหะแพลตตินัม (Platinum)** แพลตตินัมมาจากชื่อในภาษาสเปนที่แปลว่า “สีเงินน้อยๆ” มันมีแข็งและมีความหนาแน่นมาก โครงร่างผลึกเป็น Face Centered Cubic (FCC) มีจุดหลอมเหลวสูง นำไฟฟ้า มีความต้านทานการกัดกร่อนและออกซิเดชัน และสารประกอบของแพลตตินัมสามารถหยุดการเจริญเติบโตของเซลล์มะเร็งได้ แพลตตินัมเป็นโลหะทรานซิชันที่มีเลขอะตอมเท่ากับ 78 และมีมวลโมเลกุลเท่ากับ 195.078 แพลตตินัมมีจุดหลอมเหลวที่สูงมากคือ 2041.4 เคลวินหรือ 1768.3 °C ค่าการนำไฟฟ้าที่ 298 เคลวินเป็น  $9.43 \times 10^6$  ( $\text{Ohm}^{-1} \text{m}^{-1}$ ) สรุปลแล้วแพลตตินัมและอัลลอยด์ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในการนำไปใช้ประโยชน์ เช่น ส่วนประกอบของเครื่องใช้ไฟฟ้า หรือต่อสู้กับมะเร็ง แพลตตินัมยังเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีมากใน catalytic converters ของรถโดยจะทำให้ น้ำมันแตกตัวและยังเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงอีกด้วย

**โลหะรูทีเนียม (Ruthenium)** รูทีเนียมเป็นโลหะทรานซิชันที่มีเลขอะตอมเท่ากับ 44 มีเลขออกซิเดชันช่วง +1 ถึง +8 และ -2 ที่พบมากจะเป็น +2, +3, และ +4 โครงร่างผลึกเป็น Hexagonal (HEX) รูทีเนียมใช้ผสมกับแพลตตินัมและแพลลาเดียมอัลลอยด์เพื่อที่จะใช้ทำ wear-resistant electrical contacts รูทีเนียมยังใช้ในใบกังหันของเครื่องเจ็ท และสามารถเร่งปฏิกิริยาได้หลากหลายเช่น ไฮโดรเจนซัลไฟด์สามารถแตกตัวด้วยแสงและของเหลวที่มีอนุภาคของ CdS ซึ่งใส่รูทีเนียมออกไซด์ลงไปแขวนลอยอยู่เพื่อกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์ออกจากน้ำมันที่กลั่นแล้วและในกระบวนการอื่นๆในอุตสาหกรรมออกาโนเมทัลลิก รูทีเนียม คาร์บีน (Organometallic ruthenium carbene) และอัลเลนไลดีน (allenylidene) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงสำหรับปฏิกิริยา olefin metathesis ที่มีความสำคัญมากในด้านเคมีอินทรีย์และทางเภสัชกรรมเคมี

**โลหะนิกเกิล (Nickel)** เป็นโลหะที่มีสี่เงินมันวาวมีเลขอะตอมเท่ากับ 28 เป็นโลหะทรานซิชัน โครงร่างผลึกเป็น Face Centered Cubic (FCC) มีความต้านทานการกัดกร่อนส่วนใหญ่จะพบที่ใช้ในอัลลอยด์ เช่น ใช้ในการทำเหรียญ แม่เหล็ก เครื่องใช้ในครัวเรือน แล้วยังเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับ hydrogenation และอื่นๆอีกมาก เช่นเดียวกับโคบอลต์, อลูมิเนียม และ ไททาเนียม, นิกเกิลจะ reactive มากแต่จะทำปฏิกิริยาได้ช้าในอุณหภูมิและความดันปกติ เนื่องจากมีความเสถียรในบรรยากาศและมีอัตราการเกิดออกซิเดชันช้ากว่า โดยธรรมชาติแล้ว นิกเกิลจะเป็นพวก magnetostrictive หมายความว่า จะเกิดการเปลี่ยนแปลงในสนามแม่เหล็กโดย นิกเกิลจะเปลี่ยนแปลงในชั่วเวลา

### 2.7.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาในการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์

กลไกของการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยามีขั้นตอนที่สำคัญอยู่ 7 ขั้นตอน ดังนี้

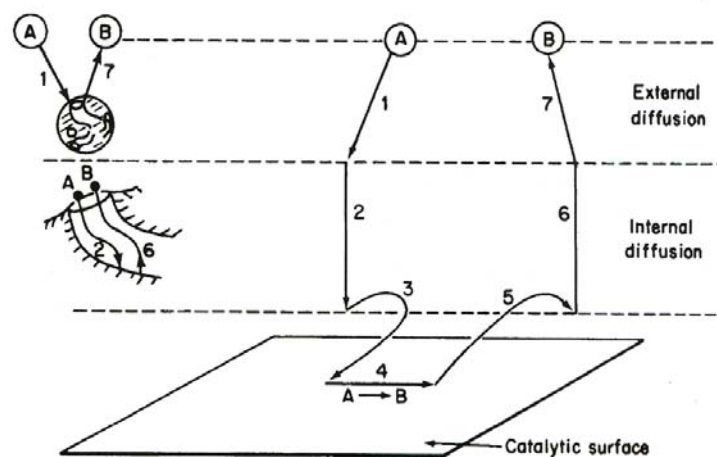
2.7.5.1 การถ่ายเทมวลหรือการแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้นจากของไหลผ่านไปยังพื้นผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยในขั้นนี้ยังไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมีเกิดขึ้น

2.7.5.2 การถ่ายเทมวลหรือการแพร่ภายในของสารตั้งต้นจากบริเวณปากของรูพรุนผ่านรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปยังพื้นผิวภายในที่อยู่ใกล้ๆ โดยรูพรุนจะมีขนาดเล็กและมีรูปร่างไม่แน่นอน ทำให้มีการชนกันเองระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้น หรือมีการชนกันของโมเลกุลสารตั้งต้นกับผนังของรูพรุนในระหว่างการแพร่ ขั้นนี้ยังไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมีเกิดขึ้น

2.7.5.3 การดูดซับของสารตั้งต้นบนพื้นผิวของปฏิกิริยา (active site) เมื่อโมเลกุลของสารตั้งต้นแพร่เข้าไปถึงในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว โมเลกุลของสารตั้งต้นจะถูกดูดซับอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ตำแหน่งที่ว่างไว้ (active site) การดูดซับเป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมีทำให้เกิด chemical species ใหม่เกิดขึ้น ในการเร่งปฏิกิริยานั้น จะเกี่ยวข้องกับการดูดซับเชิงเคมี (chemical adsorption) เสมอ ซึ่งเป็นการเกิดพันธะเคมีระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้นกับผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง ในที่นี้จะเรียกโมเลกุลของสารตั้งต้นว่า ตัวถูกดูดซับ (adsorbate) และเรียกตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งว่า ตัวดูดซับ (adsorbent)

- 2.7.5.4 การเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (surface reaction) โมเลกุลของสารตั้งต้นที่ถูกดูดซับนั้นจะทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของสารตั้งต้นอีกโมเลกุลหนึ่งที่ถูกดูดซับและอยู่ข้างเคียง หรือทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของสารตั้งต้นอีกโมเลกุลหนึ่งที่มาจากวัฏภาคของแก๊ส
- 2.7.5.5 การคายออก (desorption) ของผลิตภัณฑ์จากผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะหลุดออกจากผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมีขั้นสุดท้าย
- 2.7.5.6 การแพร่ของผลิตภัณฑ์จากภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาไปยังบริเวณปากของรูพรุนที่พื้นผิวภายนอก ซึ่งขั้นตอนนี้เป็นกระบวนการย้อนกลับของขั้นที่ 2 ยกเว้นสารที่แพร่ออกมาเป็นผลิตภัณฑ์ไม่ใช่สารตั้งต้น
- 2.7.5.7 การถ่ายเทมวลภายนอกของผลิตภัณฑ์จากพื้นผิวภายนอกไปยังของไหล (bulk fluid) ผลิตภัณฑ์จะแพร่ออกสู่วัฏภาคของแก๊ส ขั้นตอนนี้เป็นกระบวนการย้อนกลับของขั้นที่ 1 ยกเว้นสารที่แพร่ออกมาเป็นผลิตภัณฑ์ไม่ใช่สารตั้งต้น

เมื่อใดก็ตามที่ขั้นตอนที่ 2.7.5.1, 2.7.5.2, 2.7.5.6 และ 2.7.5.7 นี้ช้ากว่าขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาเคมี ปฏิกิริยาเคมีนั้นจะถูกควบคุมโดยกระบวนการแพร่ (diffusion limited or mass transport limited) เมื่อใดก็ตามที่อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาเคมีถูกควบคุมโดยการแพร่ แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยายังไม่ถูกใช้งานเต็มประสิทธิภาพ โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวិวิพพันธุ์ถูกแสดงดังรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 กลไกการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิพพันธุ์ ตัวเลขในรูปแบบแทนแต่ละขั้นตอนของกลไกการเร่งปฏิกิริยา ส่วน A แทนสารตั้งต้นชนิด A และ B แทนสารผลิตภัณฑ์ชนิด B (บุศรินทร์ เหมชะปะบุตร, 2549)



## 2.7.6 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาถือว่าเป็นศาสตร์ที่สำคัญมากในการศึกษาเกี่ยวข้องกับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมต้องมีความว่องไวในเชิงปฏิกิริยาต้องอยู่ตัว และสามารถบังคับไม่ให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้ ซึ่งสิ่งเหล่านี้ขึ้นอยู่กับเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

### 2.7.6.1 การเคลือบ (Impregnation)

เป็นวิธีที่ง่ายและใช้มากที่สุดในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ทำได้โดยเตรียมตัวรองรับ (Support) เช่น อะลูมินา ลงในสารละลายของเกลือโลหะ เช่น เกลือไนเตรท เกลือโลหะจะแพร่กระจายสู่ตัวรองรับ จากนั้นก็ทำให้เกลือโลหะร้อนเพื่อให้เกลือโลหะที่อยู่บนตัวรองรับสลายตัวให้โลหะออกไซด์เกาะบนตัวรองรับ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการเคลือบแบ่งเป็น 2 ชนิด คือ

#### 1. การเคลือบแบบฝั่งเปียก (Wet Impregnation)

วิธีนี้เติมตัวรองรับลงในสารละลายของเกลือโลหะที่มีปริมาณมากเกินพอ ดังนั้นปริมาณของเกลือโลหะที่เกาะบนตัวรองรับ รู้ได้ก็ต่อเมื่อรู้ปริมาณของเกลือโลหะก่อนและหลังเตรียม ผลต่างของปริมาณเกลือโลหะก่อนและหลังเป็นปริมาณของเกลือโลหะที่เกาะบนตัวรองรับ ซึ่งไม่สะดวกนักถ้าทำในห้องปฏิบัติการ

#### 2. การเคลือบแบบแห้ง (Dry Impregnation)

เป็นวิธีที่สะดวกในห้องปฏิบัติการเพราะต้องเตรียมสารละลายของเกลือให้มีปริมาณพอดีที่จะเกาะบนตัวรองรับ ตัวอย่างเช่น การเคลือบแบบแช่ และการเคลือบแบบทะลุทะลวง

- การเคลือบแบบแช่ เป็นการเคลือบของสารละลายเกลือโลหะบนตัวรองรับ โดยวิธีชั่งปริมาณและการกระจายของเกลือโลหะบนพื้นผิวภายในตัวรองรับ มีผลต่อคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น ซึ่งปริมาณการแลกเปลี่ยนขึ้นอยู่กับลักษณะการดูดซับของสารละลายเกลือโลหะเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับ
- การทะลุทะลวงของของเหลว (Penetration) เป็นการเคลือบของเหลวเข้าไปในรูพรุนโดยมีแรงขับ แรงขับที่ว่าคือแรงดันคาพิลารี (Capillary force) ซึ่งเป็นแรงตึงผิวต่อ 1 หน่วยพื้นที่หน้าตัด ดังแสดงในตารางที่ 2.3 ซึ่งตารางที่ 2.5 ใช้สำหรับรูพรุนของตัวรองรับที่มีลักษณะทรงกระบอก

ตารางที่ 2.3 แรงดันคาพิลลารี (Capillary force) สำหรับรูปพูนของตัวรองรับที่มีลักษณะทรงกระบอก

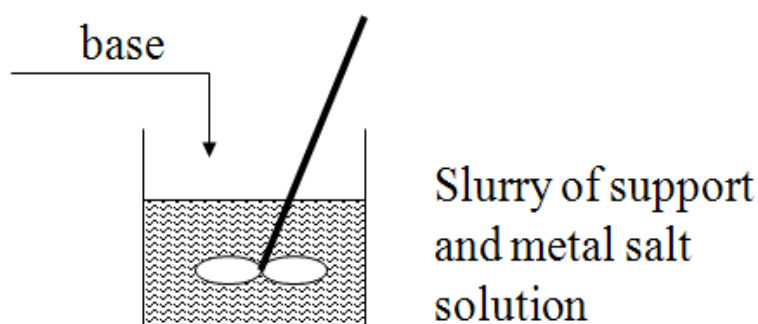
Type of Support	Surface Area (m <sup>2</sup> /gm)	Capillary Pressure (atm)
Silicagel, Devison	650	1300
Alumina F-10	110	200
Silica-Alumina beads, 10% Alumina	350	640

### 2.7.6.2 การตกตะกอน (Precipitation)

เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรม รองลงมาจากวิธีการเคลือบ แต่มีข้อได้เปรียบที่ว่าจะสามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้มีเปอร์เซ็นต์ของโลหะสูงๆได้ ซึ่งวิธีการเคลือบทำไม่ได้ การตกตะกอนมี 2 วิธี คือ

#### 1. การตกตะกอนธรรมดา

เพื่อให้ได้โลหะออกไซด์อย่างเดียว วิธีการทำได้โดยเติมสารละลายเกลือที่เป็นโลหะลงในตัวรองรับจำพวกสารละลายพวกอัลคาไลน์ไฮดรอกไซด์ (Alkaline hydroxide) หรือแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Ammonium hydroxide) หรือแอมโมเนียมคาร์บอเนต (Ammonium Carbonate) ได้โลหะไฮดรอกไซด์หรือโลหะคาร์บอเนต แสดงได้ดังรูปที่ 2.16 ซึ่งสามารถเปลี่ยนเป็นโลหะออกไซด์ โดยทำให้ร้อนขึ้น



รูปที่ 2.16 การผสมสารละลายเกลือของโลหะที่ว่องไวกับตัวรองรับ (บุศรินทร์ เมษะปะบุตร, 2549)

## 2. การตกตะกอนร่วม

ทำวิธีการเช่นเดียวกับการตกตะกอนธรรมดา แต่แทนที่จะใช้เพียงโลหะเกลือชนิดเดียว ต้องใช้มากกว่า 2 ชนิด เพื่อให้เกิดสารละลายเชิงซ้อน ซึ่งเรียกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาพรีเคอร์เซอร์ (Catalyst Precursor)

ข้อควรระวังในการเตรียมตัวเร่งแบบตกตะกอน คือ การควบคุมสภาวะในระหว่างการเตรียม เช่น pH, อัตราการผสม, อัตราการเติมสารที่ทำให้ตกตะกอน ตัวแปรเหล่านี้มีผลต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอย่างมาก การเลือกเกลือโลหะไม่ว่าจะเป็นการเตรียมแบบเคลือบและแบบตกตะกอนนิยมใช้เกลือไนเตรดและฟอร์เมต ส่วนเกลือซัลเฟตและคลอไรด์ไม่นิยม เพราะสามารถเกิดเป็นคลอไรด์และกำมะถันซึ่งเป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยา ข้อได้เปรียบของการเตรียมทั้งสองวิธี แสดงในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 ข้อได้เปรียบเสียเปรียบของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบชั้นและแบบตกตะกอน

แบบเคลือบ	แบบตกตะกอน
1.เตรียมง่าย สะดวก สามารถควบคุมสภาวะการทดลองได้ 2.เตรียมร้อยละโลหะบนตัวรองรับได้จำกัด ขึ้นอยู่กับปริมาตรของรูพรุนของตัวรองรับ 3.คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยมากถูกควบคุมด้วยคุณสมบัติของตัวรองรับ เช่น พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามากหรือน้อยขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวของตัวรองรับ	1.เตรียมยากกว่า การควบคุมสภาวะการทดลองก็ยากกว่า 2.เตรียมร้อยละของโลหะได้ตามต้องการ 3. คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ อยู่ที่สภาวะการควบคุมระหว่างการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งวิธีการเคลือบและการตกตะกอนนิยมมากในอุตสาหกรรม ส่วนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีอื่น เช่น การหลอมด้วยความร้อน (Thermal Fusion), ปฏิกิริยาเคมี, การระเหยของไอโลหะ เป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิดเท่านั้น

หลังจากที่เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเสร็จแล้ว ลำดับต่อไปคือ

การล้าง เพื่อกำจัดสิ่งสกปรก ซึ่งไม่จำเป็นนักสำหรับการเคลือบแข็ง

การทำแห้ง สามารถทำได้ทั้งในเตาอบ หรือทิ้งไว้ในอากาศ แต่โดยมากนิยมทำแห้งในตู้อบอุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ประมาณ 24 ชั่วโมง เพื่อให้แน่ใจว่าน้ำได้ออกจากโครงสร้างจนหมดแล้ว

การจัดรูป ขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์การใช้งาน แต่ถ้าเป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบขับ การจัดรูปอาจทำในช่วงการเตรียมตัวรองรับ รูปทรงที่นิยมใช้อาจเป็นเม็ด ทรงกลม เม็ดแบนหรือ ทรงกระบอก

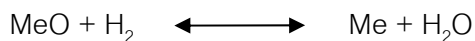
การเผาที่อุณหภูมิสูง (Calcination) เพื่อกำจัดสิ่งสกปรกที่ไม่ต้องการในตัวเร่งปฏิกิริยา ออกไป เช่น ประจุบวกหรือลบที่ไม่เสถียรหรือระเหยง่าย แต่เหตุผลที่สำคัญที่สุด คือต้องการ เปลี่ยนรูปเกลือโลหะให้เป็นโลหะออกไซด์ อุณหภูมิที่ใช้ควรสูงพอเพื่อให้เกิดสภาพการเริ่มต้นของการรวมตัวของเม็ดผลึกด้วยความร้อน (Incipient Sintering) แต่ต้องไม่ให้เกิดการรวมตัวของเม็ดผลึกด้วยความร้อนมากเกินไป (Excessive Sintering) ถ้าเกิดสภาพนี้จะลดความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาอันเนื่องมาจากพื้นที่ผิวที่เป็นตำแหน่งการเกิดปฏิกิริยาลดลง และยังเป็นสาเหตุจำกัด การแพร่กระจาย (Diffusion limitation) เนื่องจากขนาดรูพรุนลดลง โดยทั่วไปการเลือกอุณหภูมิที่ใช้ในการเผานั้นขึ้นกับชนิดของโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งอุณหภูมิของเตาปฏิกรณ์เคมี สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ใช้ในปฏิกิริยาสตรีมรีฟอร์มมิ่งใช้ประมาณ 500 องศาเซลเซียส

ปัญหาที่พบบ่อยระหว่างการเผาที่อุณหภูมิสูงคือ อาจเกิดปฏิกิริยาระหว่างตัวรองรับโลหะออกไซด์ เช่น โลหะออกไซด์กับอะลูมินาได้โลหะอะลูมินेट โลหะออกไซด์กับซิลิกาได้โลหะซิลิเกต

การรีดักชันเป็นโลหะ (Reduction to Metal) เพื่อเปลี่ยนรูปโลหะออกไซด์เป็นโลหะ การรีดักชันสามารถทำได้ทั้งในเตาปฏิกรณ์เคมี หรือเครื่องเผาที่อุณหภูมิสูง (Calcinator) ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับสภาวะหลังการรีดักชันว่าโลหะนั้นว่องไวแค่ไหน ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการรีดักชัน มีความว่องไวสูง สามารถลุกติดไฟได้เอง ควรทำการรีดักชันในเตาปฏิกรณ์เคมี แต่ถ้าทำไม่ได้ต้องเพิ่มความระมัดระวังในการรีดักชันเป็นอย่างมาก

การรีดักชันโลหะออกไซด์ต้องทำที่อุณหภูมิสูง โดยการพ่นแก๊สไฮโดรเจนอย่างเดียวหรือพ่นแก๊สไนโตรเจนตามไปด้วย (เพื่อเหตุผลในแง่ความปลอดภัย) นอกจากนี้อาจพ่นสารอื่นลงไปอีก

นอกจากชนิดของโลหะออกไซด์ ความเร็วของแก๊สไฮโดรเจนที่ผ่านชั้นของโลหะออกไซด์ต้องสูงพอ เพื่อสามารถพาไอน้ำที่เกิดขึ้นออกไปให้หมด เพราะไอน้ำเป็นตัวหน่วงอัตราเร็วของรีดักชันโดยเกิดไฮดรอกซิลเลตที่ผิว



อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดักชันโลหะออกไซด์ในกลุ่ม 8 ของตารางปิริออดิก รวมทั้ง ทองแดง เงิน ทอง ริเนียม โคโรเนียม วานาเดียม แทนทาลัม ไททาเนียม แมงกานีส ใช้ตั้งแต่ 300 ถึง 600 องศาเซลเซียส ทั้งนี้อุณหภูมิสูงสุดในการรีดักชันต้องไม่มากกว่าอุณหภูมิที่ใช้ในเตาปฏิกรณ์เคมี

นอกจากนี้การรีดักชันจะง่ายยากยิ่งขึ้นกับชนิดของตัวรองรับ และการเผาที่อุณหภูมิสูงจะลดความสามารถของการรีดักชันโลหะออกไซด์บนตัวรองรับอันเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างตัวรองรับกับโลหะออกไซด์ หลังการเผาที่อุณหภูมิสูง

จากการศึกษาความง่ายง่ายของการรีดักชันโลหะบนตัวรองรับเดียวกัน พบว่าความง่ายง่ายของการรีดักชันโลหะ เรียงจากง่ายไปยากคือ  $\text{Pt} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{F}$

## 2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Atsushi Fukuoka และ Paresh L. Dhepe ได้ศึกษาการไฮโดรไลซิสของเซลลูโลสไปเป็นกลูโคสและเกิดรีดักชันของกลูโคสได้เป็น ซอร์บิทอลและแมนนิทอลใช้ น้ำเป็นตัวกลาง ซอร์บิทอลสร้างมาจากการ ไฮโดรจีเนชันของกลูโคสโดยใช้  $\text{Pt}/\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  ไม่เพียงใช้เป็นสารให้ความหวานยังใช้เป็นสารตั้งต้นของกลีเซอรอล กรดแลคติก วิตามินซี เป็นต้น และซอร์บิทอลยังเป็นสารตั้งต้นที่จำเพาะกว่ากลูโคสในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง โดย  $\text{Pt}/\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  จะให้น้ำตาลแอลกอฮอล์ 31% ของผลที่ได้ (ซอร์บิทอล: 25%, แมนนิทอล: 6%), โดยซอร์บิทอลเป็นผลิตภัณฑ์หลักที่มีอัตราส่วนของ ซอร์บิทอล/แมนนิทอลเป็น 4:1 หรือสูงกว่า ในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเซลลูโลส อุณหภูมิที่ให้ผลดีที่สุดจะอยู่ที่ 463 เคลวิน ในช่วง 443–473 เคลวิน หลังจากการใช้ครั้งแรกของ  $\text{Pt}/\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  เซลลูโลสที่เหลืออยู่จะถูกกรองและล้างด้วยน้ำ แล้วเติมเซลลูโลสและน้ำใหม่เข้าไปทำปฏิกิริยาซ้ำอีกครั้ง จะให้ผลของน้ำตาลแอลกอฮอล์ที่ได้ มีค่าใกล้เคียงกันเมื่อทำซ้ำถึงสามครั้ง และเมื่อศึกษาผลของตัวรองรับพบว่าปริมาณกลูโคสที่เกิดขึ้นน้อยกว่า 4% แสดงว่าโลหะที่เติมลงไปจะสนับสนุนการไฮโดรไลซิสของเซลลูโลสมากกว่าตัวรองรับ

Satoshi Suganuma และคณะ ได้ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเซลลูโลสที่เป็นของแข็ง โดยพบว่า crystalline cellulose ไม่สามารถไฮโดรไลซ์ด้วยกรดบรอนซ์สเตด แต่สำหรับ amorphous carbon ที่มีหมู่ SOOH, COOH, และ OH สามารถทำปฏิกิริยาได้ดี ซึ่งจะมีพลังงานที่ใช้ในการไฮโดรไลซิสของตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนเท่ากับ 110 กิโลจูลต่อโมล โดยจะมีค่าน้อยกว่าการใช้กรดซัลฟูริก (170 กิโลจูลต่อโมล) ซึ่งตัวเร่งคาร์บอนจะสามารถแยกออกจากสารละลายแซคคาไรด์ได้ง่าย และไม่สูญเสียความว่องไวในการทำปฏิกิริยาอีกด้วย โดยความว่องไวจะเกิดจากความสามารถในการดูดซับ  $\beta$ -1,4 glucan ได้ดี

Ali Sinag และคณะ ได้ศึกษาการทำปฏิกิริยาด้วยความร้อนของซีลี้อย และเซลลูโลสของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ เช่น  $K_2CO_3$ , HZSM-5, Ni, และ  $SiO_2$  โดยทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 225, 300 และ 375 องศาเซลเซียส ซึ่งทำให้ได้สารต่างๆ ในรูปของสารละลายเช่น กรดอะซิติก กรดฟอร์มิก กรดไกลโคลิก อะซิตัลดีไฮด์ ฟอร์มัลดีไฮด์ ฟีนอล และอนุพันธ์ของฟีนอล เพอร์ฟูรัล เมทิลเพอร์ฟูรัล ไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟูรัล

Ananda S. Amarasekara และ Chidinma C. Ebede ศึกษาผลของซิงค์คลอไรด์ต่อการสลายตัวของเซลลูโลส สำหรับการทำให้ปฏิกิริยาจะใช้ซิงค์คลอไรด์ 0.5 ต่อโมลของหน่วยกลูโคสที่มีอยู่ในเซลลูโลส ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส จะได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็น เพอร์ฟูรัล 5-ไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟูรัล และกรดลิวลินิก โดยจะให้เพอร์ฟูรัลสูงที่สุด 9 % 5-ไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟูรัล 8 % และกรดลิวลินิก 6 % ของกลูโคสที่อยู่ในเซลลูโลส ซึ่งจะทำการปฏิกิริยา 150 วินาที

Zehui Zhang และ Zongbao K. Zhao ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งที่เป็นกรด (H-beta (Si/Al = 25), HY (Si/Al = 5), HZSM-5a (Si/Al = 38), และ HZSM-5b (Si/Al = 140) ที่ใช้เร่งปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเซลลูโลสในของเหลว ที่มีไอออนโดยใช้ความร้อนจากคลื่นไมโครเวฟ ซีไอไลซ์ที่มีอัตราส่วนซิลิกาต่ออลูมิเนียมต่ำๆ และมีพื้นที่ผิวมากจะมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่ว่องไว โดยจะมีคุณสมบัติดีกว่า sulfated ion-exchanging resin NKC-9 เมื่อทำในอ่างน้ำมันร้อน ซึ่งการใช้ไมโครเวฟ จะช่วยลดเวลาในการทำปฏิกิริยาและเพิ่มผลิตภัณฑ์น้ำตาลรีดิวิซ์เป็น 37 % เมื่อทำการปฏิกิริยา 8 นาที

Li Liu และคณะ ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาเกลืออนินทรีย์ที่ใช้เร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลส ที่มีอยู่ในซังข้าวโพดเช่น NaCl, KCl,  $CaCl_2$ ,  $MgCl_2$ ,  $FeCl_2$ ,  $FeSO_4$ ,  $FeCl_3$  และ  $Fe_2(SO_4)_3$  พบว่า  $FeCl_3$  จะเพิ่มการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลสในสารละลายของเหลว ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 140-200 องศาเซลเซียส โดยจะได้ไซโลสประมาณ 90 % และเหลือเซลลูโลสประมาณ 10%

โดยจะสามารถละลายเฮมิเซลลูโลสได้มากกว่าตัวเร่งชนิดอื่นๆถึง 11 เท่าภายใต้สภาวะเดียวกัน และมากกว่ากรดซัลฟูริกเจือจาง 6 เท่า เมื่อมีค่า pH เท่ากัน เมื่อทำปฏิกิริยาด้วย 0.1 M FeCl<sub>3</sub> 140 องศาเซลเซียส 20 นาที จะละลายตัวเฮมิเซลลูโลสมากที่สุด 91 % ซึ่งจะได้ไซโลสประมาณ 89 % และเหลือเซลลูโลสประมาณ 9 %

I. Romero และคณะ ศึกษาการเพิ่มมูลค่าของต้นมะกอกโดยการไฮโดรไลซิสด้วยกรดซัลฟูริก เข้มข้นระหว่าง 0–32% (โดยน้ำหนัก), มีอุณหภูมิตั้งแต่ 60 - 90 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 0 - 240 นาที โดยให้แบบจำลองปฏิกิริยาเป็นแบบปฏิกิริยาอันดับที่หนึ่ง จะเห็นว่าค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาจะสัมพันธ์กับความเข้มข้นของกรด และนอกจากนี้ Arrhenius-type equation สามารถคำนวณค่าพลังงานการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเส้นใยและการเกิดน้ำตาลได้เท่ากับ 26.4 และ 25.9 กิโลจูลต่อโมล

Masahiro Matsunaga และคณะศึกษาไม้ Sugi (*Cryptomeria japonica* D. Don) โดยการแยกด้วยน้ำที่สภาวะกึ่งวิกฤติในเตาปฏิกรณ์แบบ semi-batch โดยไม้ sugi 70–90% โดยน้ำหนักจะเปลี่ยนไปในรูปของสารประกอบละลาย ซึ่งจะมีสารประกอบหลักเป็นน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวและน้ำตาลโมเลกุลคู่ เช่นเดียวกับการไฮโดรไลซิสของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส ซึ่งทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 48 ชั่วโมง และเมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วย X-ray diffractometry พบว่าเซลลูโลสจะเป็นประเภท 2 ผลผลิตน้ำตาลทั้งหมด (รวมกับที่ตกตะกอน)จะได้จากการทำปฏิกิริยาที่ 310–320 องศาเซลเซียส, 25 เมกกะปาสคา และอัตราการไหลของน้ำ 65 กรัมต่อนาทีต่อไม้ 2.0 g, ขณะที่การละลายตัวจะเสร็จสมบูรณ์ประมาณ 20 นาที และสามารถเพิ่มผลผลิตเกินกว่า 60 % เมื่อนำไม้ไปบำบัดด้วยน้ำก่อน โดยแสดงให้เห็นว่าการผลิตน้ำตาลจากผงไม้ sugi จะสามารถเกิดได้อย่างรวดเร็วเมื่อทำในน้ำที่สภาวะกึ่งวิกฤติ

Jason A. Bootsma และคณะศึกษาการไฮโดรไลซิสของน้ำตาลโมเลกุลคู่โดยใช้ propylsulfonic acid-functionalized mesoporous silica ในเตาปฏิกรณ์แบบไม่ต่อเนื่อง พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทำงานดีขึ้น โดยเมื่อใช้อุณหภูมิสูงๆจะทำให้มีความจำเพาะต่อการเกิดกลูโคส แต่จะจะทำให้อลาบินอสลายตัว ไซโลสเกิดได้มากขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิแต่ก็จะเกิดการละลายตัวเช่นกัน แต่เมื่อนำมาทำเป็นต้นแบบของการทำปฏิกิริยาของสารละลายโปรตีน พบว่าเกิดการเชื่อมตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา organic-inorganic hybrid แต่เมื่อทำการบำบัดด้วยซิลิกาที่ว่องไวจะลดการเสื่อมสภาพได้

## บทที่ 3

### วิธีการดำเนินการวิจัย

#### 3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- 3.1.1 ชุดอุปกรณ์ที่ใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยส่วนต่างๆ ดังนี้
  - 3.1.1.1 เครื่อง Ultrasonic bath
  - 3.1.1.2 เครื่องอัดเม็ด
  - 3.1.1.3 ครกบด
  - 3.1.1.4 ปีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร
  - 3.1.1.5 แท่งแก้วคน
  - 3.1.1.6 เทอร์โมมิเตอร์
  - 3.1.1.7 ตะแกรงร่อน
  - 3.1.1.8 ซ้อนตักสาร
  - 3.1.1.9 หลอดหยด
  - 3.1.1.10 เครื่องชั่งละเอียด 4 ตำแหน่ง
  - 3.1.1.11 ตู้อบ
  - 3.1.1.12 เตาเผาความร้อนสูง
  - 3.1.1.13 ถ้วยกระเบื้อง
- 3.1.2 ชุดอุปกรณ์ที่ใช้ทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส แสดงได้ดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 ชุดอุปกรณ์สำหรับทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส



ชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ประกอบด้วยส่วนต่างๆ ดังต่อไปนี้

### 3.1.2.1 ถังปฏิกรณ์จากเหล็กกล้า



รูปที่ 3.2 ถังปฏิกรณ์จากเหล็กกล้า

### 3.1.2.2 เทอร์โมคัปเปิ้ลและเครื่องกวน



รูปที่ 3.3 เทอร์โมคัปเปิ้ลและเครื่องกวน

### 3.1.2.3 มอเตอร์ (motor)

### 3.1.2.4 เครื่องควบคุมอุณหภูมิและความเร็วรอบการกวน



รูปที่ 3.4 เครื่องควบคุมอุณหภูมิและความเร็วรอบการกวน

### 3.1.2.5 เครื่องวัดความดัน



รูปที่ 3.5 เครื่องวัดความดัน

### 3.1.2.6 ถังน้ำแข็ง

### 3.1.2.7 หลอดหยด (dropper)

### 3.1.2.8 ถังแก๊ส



รูปที่ 3.6 ถังแก๊ส

### 3.1.2.9 ขวดใส่สารละลายสำหรับนำไปใส่เครื่องตกตะกอนแบบเหวี่ยง

### 3.1.2.10 เตาเผาความร้อนสูง (muffle furnace)

### 3.1.2.11 ถ้วยกระเบื้อง

### 3.1.2.12 เครื่องตกตะกอนแบบเหวี่ยง

### 3.1.3 เครื่องมือวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (High Performance Liquid Chromatography : HPLC)

ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง HPLC ยี่ห้อ Alltech ดังรูปที่ 3.8 โดยสภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ของเหลว แสดงดังตารางที่ 3.2



รูปที่ 3.7 เครื่อง HPLC

#### ตารางที่ 3.1 แสดงสภาวะสำหรับการวิเคราะห์ของเหลวด้วยเครื่องHPLC

แก๊สพา (carrier gas)	แก๊สฮีเลียม (He)
ระบบตรวจวัด (detector)	ELSD
ชนิดคอลัมน์	Inertsil NH <sub>2</sub>
อุณหภูมิการฉีด (injector temperature)	40 องศาเซลเซียส
เฟสเคลื่อนที่ (mobile phase)	85% Acetonitrile/H <sub>2</sub> O
อัตราการไหล (flow rate)	1.0 ml/min

### 3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

- 3.2.1 เซลลูโลส (cellulose)
- 3.2.2 นิกเกิลอะซิเตรท (nigelacetate)
- 3.2.3 แพลตตินัมคลอไรด์ (platinumchloride)
- 3.2.4 ซีโอไลท์(ZSM-5)

- 3.2.5 น้ำกลั่น (distilled water)
- 3.2.6 แก๊สไนโตรเจน (nitrogen 99.99%)
- 3.2.7 แก๊สไฮโดรเจน (hydrogen 99.99%)

### 3.3 วิธีการทดลอง

- 3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนซีโอไลท์ (Ni/ZSM-5)
  - 3.3.1.1 ละลายนิกเกิลอะซิเตรท ด้วยน้ำในอัตราส่วนเชิงโดยน้ำหนักของ Ni:ZSM-5 เป็น 20:80 โดยให้ปริมาตรของน้ำพอดีกับปริมาตรรูพรุนของ ZSM-5
  - 3.3.1.2 หยดสารละลายนิกเกิลอะซิเตรทบน ZSM-5 ที่ละหยด คนไปเรื่อยๆ บนอ่าง ultrasonic bath
  - 3.3.1.3 นำสารที่เตรียมได้ไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
  - 3.3.1.4 นำสารที่ผ่านการอบแล้วไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง
  - 3.3.1.5 นำสารที่เผาแล้วไปบดและอัดเม็ด
  - 3.3.1.6 รีดิวซ์สารที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง
- 3.3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตตินัมบนซีโอไลท์ (Pt-Ni/ZSM-5)
  - 3.3.1.1 ละลายแพลตตินัมคลอไรด์ ด้วยน้ำในอัตราส่วนเชิงโดยน้ำหนักของ Pt: Ni:ZSM-5 เป็น 0.1:99.9 โดยให้ปริมาตรของน้ำพอดีกับปริมาตรรูพรุนของ ZSM-5
  - 3.3.1.2 หยดสารละลายแพลตตินัมคลอไรด์บน Ni:ZSM-5 ที่ละหยด คนไปเรื่อยๆ บนอ่าง ultrasonic bath
  - 3.3.1.3 นำสารที่เตรียมได้ไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
  - 3.3.1.4 นำสารที่ผ่านการอบแล้วไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง
  - 3.3.1.5 นำสารที่เผาแล้วไปบดและอัดเม็ด
  - 3.3.1.6 รีดิวซ์สารที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

### 3.3.3 การทดลองเพื่อศึกษากระบวนการไฮโดรไลซิส

3.3.3.1 นำตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับ ZSM-5 0.5 กรัม เซลลูโลส 1.0 กรัม และน้ำ 20 มิลลิลิตร บรรจุลงในเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง (Parr reactor) แล้วประกอบเครื่องปฏิกรณ์ ดังแสดงในรูปที่ 3.9



รูปที่ 3.8 การตั้งเครื่องมือในการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส

- 3.3.3.2 เปิดแก๊สไนโตรเจนเพื่อไล่เอาอากาศที่อยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ออก
- 3.3.3.3 เปิดแก๊สไฮโดรเจนไล่เอาแก๊สไนโตรเจนออกจากเครื่องปฏิกรณ์ แล้วเพิ่มความดันของแก๊สไฮโดรเจนเป็น 60 บาร์
- 3.3.3.4 ให้ความร้อนเครื่องปฏิกรณ์เพื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส
- 3.3.3.5 เปิดเครื่องกวนเพื่อให้ภายในเครื่องปฏิกรณ์เกิดการถ่ายเทความร้อนอย่างสม่ำเสมอ
- 3.3.3.6 ทำปฏิกิริยาตามเวลาที่กำหนดโดยตรวจสอบความดันที่เพิ่มขึ้นขณะทำปฏิกิริยา
- 3.3.3.7 เมื่อถึงเวลาที่กำหนดหยุดปฏิกิริยาทันทีโดยการลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็ว
- 3.3.3.8 เมื่ออุณหภูมิจากเครื่องปฏิกรณ์ลดลงจนถึงอุณหภูมิต้องเทของผสมที่อยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ลงในขวด แล้วนำไปตกตะกอนด้วยเครื่องตกตะกอนแบบเหวี่ยง
- 3.3.3.9 ดูดของเหลวที่อยู่ด้านบนออกมา แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง HPLC

- 3.3.3.10 นำตะกอนที่เหลือไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำไปชั่งน้ำหนัก
- 3.3.3.11 นำตะกอนที่อบแห้งและชั่งน้ำหนักแล้วไปเผาเพื่อกำจัดเซลล์โลสที่เหลือ แล้วนำไปชั่งน้ำหนักอีกครั้ง
- 3.3.3.12 ทำการทดลองซ้ำที่อุณหภูมิ 150 180 และ 200 องศาเซลเซียส โดยให้ความดันขณะทดลองคงที่ที่ 60 บาร์
- 3.3.3.13 ทำการทดลองซ้ำที่ความดัน 50 และ 70 บาร์ โดยให้อุณหภูมิคงที่ที่ 230 องศาเซลเซียส
- 3.3.3.14 ทำการทดลองซ้ำทั้งหมดตั้งแต่ข้อ 1) – 14) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น แพททินัมบนตัวรองรับ Ni/ZSM-5
- 3.3.3.15 นำผลที่ได้จากการทดลองมาวิเคราะห์ผลการทดลอง

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ ศึกษาการสังเคราะห์น้ำตาลจากเซลลูโลสด้วยกระบวนการไฮโดรไลซิสในเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซีโอไลต์ (Ni/ZSM-5) เพื่อช่วยในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเซลลูโลส โดยทำการศึกษาผลของปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ได้แก่ คุณสมบัติของปฏิกิริยา ความดันขณะเกิดปฏิกิริยา ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อตัวเร่งปฏิกิริยา และชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลการทดลองแบ่งออกเป็น 10 ส่วน ดังนี้

- 4.1 คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 4.2 คุณสมบัติของเซลลูโลส
- 4.3 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อการเกิดน้ำตาลในปฏิกิริยาการไฮโดรไลซิสเซลลูโลส
- 4.4 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเซลลูโลส
- 4.5 ผลของความดันที่มีต่อการเกิดน้ำตาลในปฏิกิริยาการไฮโดรไลซิสเซลลูโลส
- 4.6 ผลของความดันที่มีต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเซลลูโลส
- 4.7 ผลของระยะเวลาที่มีต่อการเกิดน้ำตาลในปฏิกิริยาการไฮโดรไลซิสเซลลูโลส
- 4.8 ผลของระยะเวลาที่มีต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเซลลูโลส
- 4.9 ผลของอัตราส่วนระหว่างเซลลูโลสต่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการเกิดน้ำตาลในปฏิกิริยาการไฮโดรไลซิสเซลลูโลส
- 4.10 ผลของอัตราส่วนระหว่างเซลลูโลสต่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเซลลูโลส

#### 4.1 คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์บนตัวรองรับซีโอไลต์ โดยใช้การวัดปริมาณรังสีเอกซ์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray fluorescence; XRF)

ตารางที่ 4.1 แสดงผลองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์บนตัวรองรับซีโอไลต์

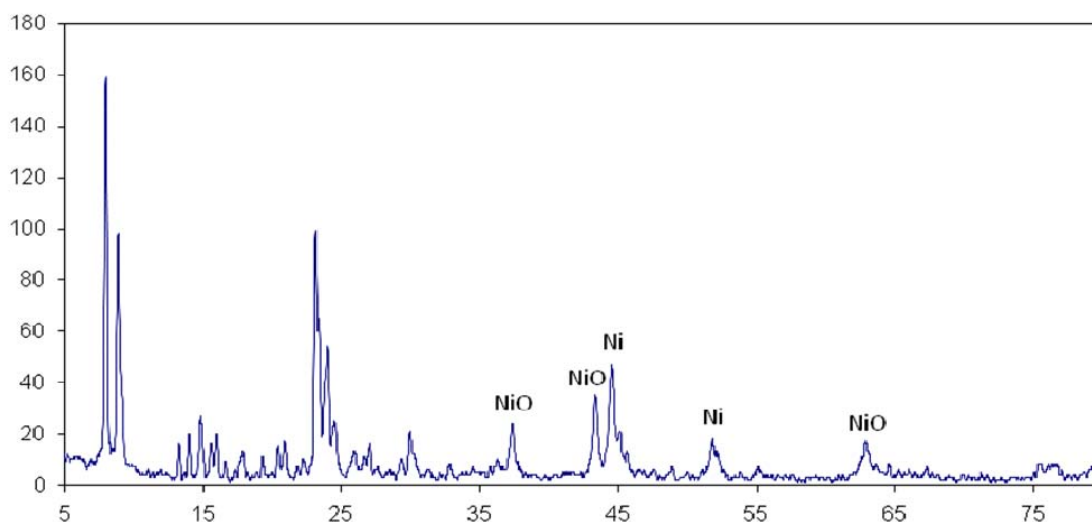
Symbol	Element	Concentration (%)
Mg	Magnesium	< 0.09
Al	Aluminum	0.36
Si	Silicon	>75.97
P	Phosphorus	>0.9016
S	Sulfur	>0.20
Ti	Titanium	0.0396
V	Vanadium	0.0101
Cr	Chromium	0.01276
Mn	Manganese	0.0066
Fe	Iron	0.03077
Ni	Nickel	22.13
Cu	Copper	0.0231
Zn	Zinc	0.02492
Ga	Gallium	0.00449
Nb	Niobium	0.1523
Mo	Molybdenum	<0.30
Pt	Platinum	0.0152
Pb	Lead	<0.0031

จากตารางที่ 4.1 แสดงผลองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์บนตัวรองรับซีโอไลต์ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF พบว่าธาตุองค์ประกอบส่วนใหญ่ คือ ซิลิคอน นิกเกิล และอะลูมิเนียม คิดเป็นร้อยละ 75.97, 22.13 และ 0.36 ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องมาจากตัวรองรับซีโอไลต์นั้น มีธาตุซิลิคอน และอะลูมิเนียมเป็นองค์ประกอบหลักจึงทำให้พบในปริมาณมากที่สุด ส่วนนิกเกิลเป็นธาตุโลหะที่เติมลงไป ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก จึงทำให้พบในปริมาณที่น้อยกว่าธาตุ



สองชนิดแรก ซึ่งจากผลการทดสอบนี้สามารถยืนยันได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้นั้นมีธาตุนิกเกิลอยู่บนตัวรองรับซีโอไลท์จริง

ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่เตรียมได้ก่อนการใช้งาน แสดงไว้ในผลวิเคราะห์ (X-ray diffraction; XRD) แสดงได้ดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลก่อนทำปฏิกิริยา

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลก่อนใช้ ด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) พบว่าโลหะนิกเกิลจะปรากฏพีกขึ้นที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $44.6^\circ$  และ  $51.8^\circ$  ส่วนโครงสร้างอะลูมิเนียม-ซิลิเกต ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 54\text{SiO}_2$ ) จะปรากฏพีกขึ้นที่  $2\theta$  เท่ากับ  $8.0^\circ$ ,  $8.9^\circ$  และ  $23.2^\circ$  และผลึกนิกเกิลออกไซด์ (NiO) จะปรากฏพีกของ ขึ้นที่  $2\theta$  เท่ากับ  $37.2^\circ$ ,  $43.3^\circ$  และ  $60.4^\circ$  ตามลำดับ จากผลการวิเคราะห์สามารถยืนยันได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีโครงสร้างของ active site ที่ใช้เร่งปฏิกิริยาเป็น NiO และ Ni

ตารางที่ 4.2 แสดงผลการวิเคราะห์ขนาดพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนใช้ด้วยเทคนิค Brunauer, Emmett, Teller (BET) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ZSM-5 ที่มีปริมาณของโลหะ Ni ร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของตัวรองรับอะลูมินา มีขนาดรูพรุน 30.25 อังสตรอม มีพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาทั้งหมด 279.56 (ตร.ม./กรัม)

**ตารางที่ 4.2** ผลการวิเคราะห์ขนาดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนใช้ด้วยเทคนิค Brunauer, Emmett, Teller (BET)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว BET (ตร.ม./กรัม)	ปริมาตรรูพรุน (ลูกบาศก์เซนติเมตร/กรัม)	ขนาดรูพรุน (อังสตรอม)
Ni/ZSM-5	279.56	0.2162	30.25

ปริมาณของโลหะ Ni ร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของตัวรองรับอะลูมินา

#### 4.2 ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของเซลล์โลส

4.2.1 ผลการวิเคราะห์แบบประมาณ (proximate analysis) และแบบแยกธาตุ (ultimate analysis) ของเซลล์โลส

จากผลการวิเคราะห์แบบประมาณ (proximate analysis) ของเซลล์โลสในตารางที่ 4.2 พบว่าเซลล์โลสมีปริมาณสารระเหยค่อนข้างสูงคิดเป็นร้อยละ 86.66 แต่ปริมาณคาร์บอนคงตัวและเถ้ามีอยู่เล็กน้อย ส่วนผลการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (ultimate analysis) ในตารางที่ 4.3 พบว่าเซลล์โลสมีปริมาณธาตุคาร์บอนและออกซิเจนค่อนข้างสูง และใกล้เคียงกันคิดเป็นร้อยละ 46.11 และ 46.72 ตามลำดับ

**ตารางที่ 4.3** ผลการวิเคราะห์แบบประมาณ (proximate analysis) ของเซลล์โลส

	องค์ประกอบ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)			
	ความชื้น	สารระเหย	เถ้า	คาร์บอนคงตัว*
เซลล์โลส	3.48	86.66	3.72	6.14

คาร์บอนคงตัว\* = 100-ผลรวมขององค์ประกอบแต่ละชนิดยกเว้นคาร์บอนคงตัว

**ตารางที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (ultimate analysis) ของเซลลูโลส**

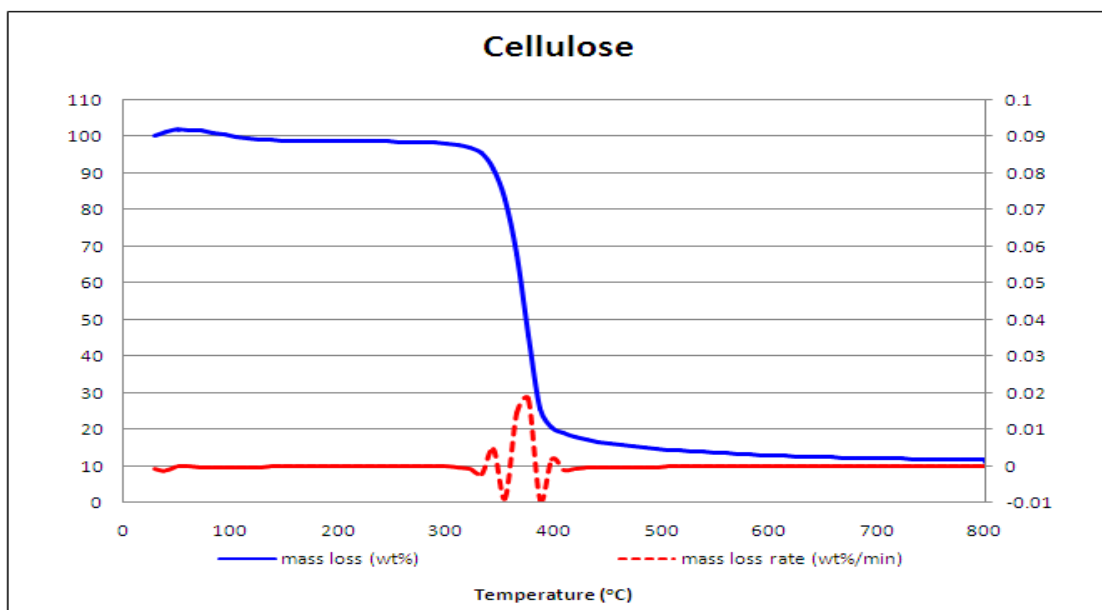
	ธาตุ (% daf)*			
	คาร์บอน	ไฮโดรเจน	ไนโตรเจน	ออกซิเจน*
เซลลูโลส	46.11	7.09	0.08	46.72

ออกซิเจน\* = 100-ผลรวมของธาตุแต่ละชนิดยกเว้นออกซิเจน

daf\* = dry ash free

#### 4.2.2 พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวล

การวิเคราะห์พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของเซลลูโลสด้วยเครื่อง thermogravimetric analyzer (TG-DTA) แสดงได้ดังในรูปที่ 4.2 พบว่าเซลลูโลสเริ่มสลายตัวที่อุณหภูมิประมาณ 320 องศาเซลเซียส สลายตัวมากที่สุดที่อุณหภูมิประมาณ 380 องศาเซลเซียส และสลายตัวอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิประมาณ 500 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังพบว่า ร้อยละการสูญเสียน้ำหนักของเซลลูโลส (% mass loss) นั้นมีค่าสูงเกือบถึงร้อยละ 90 แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าเซลลูโลสสามารถสลายตัวได้ง่ายและรวดเร็ว ซึ่งผลการทดลองดังกล่าว ยังสอดคล้องกับปริมาณสารระเหยที่มีค่อนข้างสูง (จากการวิเคราะห์แบบประมาณ) ทั้งนี้เนื่องมาจากเซลลูโลสมีปริมาณธาตุออกซิเจนที่ค่อนข้างสูง (จากการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ) ซึ่งจะส่งผลให้เซลลูโลสนั้นมีความไวต่อการสลายตัวทางความร้อนได้อย่างรวดเร็วนั่นเอง



รูปที่ 4.2 พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของเซลลูโลสจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค

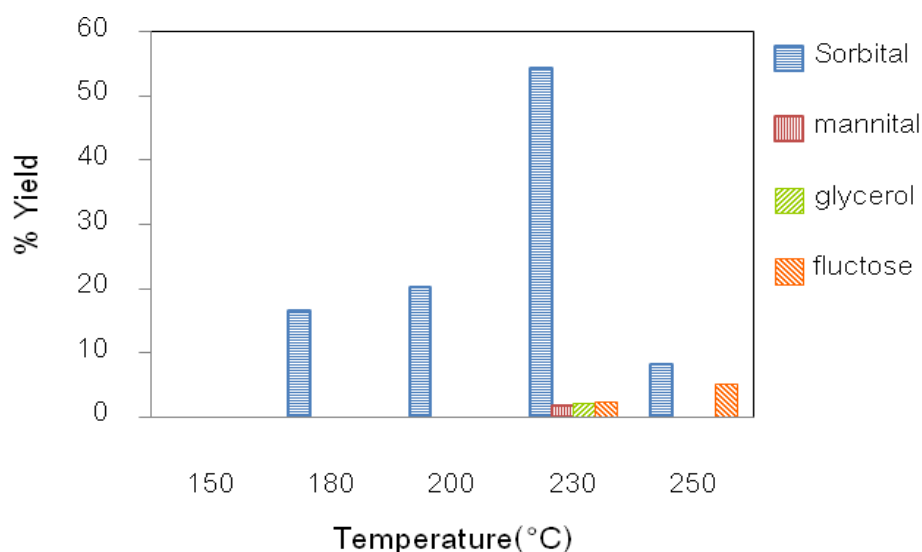
Thermogravimetric analysis (TG-DTA)

#### 4.3 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อการเกิดน้ำตาลในปฏิกิริยาการไฮโดรไลซิสเซลลูโลส

ศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อร้อยละผลได้น้ำตาลทั้งสามชนิด และกลีเซอรอล ในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเซลลูโลส ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซีโอไลต์ (Ni/ZSM-5)

ตารางที่ 4.5 ผลของอุณหภูมิในกระบวนการไฮโดรไลซิสของเซลลูโลสที่มีต่อผลได้น้ำตาลและกลีเซอรอล

Temperature (°C)	yield				selectivity
	Sorbital	mannital	glycerol	fluctose	
150	0	0	0	0	0
180	16.71	0	0	0	69.91
200	20.16	0	0	0.08	58.77
230	54.46	1.8	2.05	2.43	63.17
250	8.29	0	0	5.16	8.80



**รูปที่ 4.3** ผลของอุณหภูมิในกระบวนการไฮโดรไลซิสของเซลลูโลสที่มีต่อผลได้ของน้ำตาลชนิดต่างๆ (ภาวะ: เซลลูโลส 1 กรัม, 20% Ni/ZSM-5 0.5 กรัม, ความดัน 6 เมกะปาสคาล, ปริมาณน้ำ 20 มิลลิลิตร, ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 10 นาที, ความเร็วรอบของใบกวน 500 รอบต่อนาที)

จากรูปที่ 4.3 แสดงผลการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเซลลูโลสในช่วงอุณหภูมิ 150 ถึง 250 องศาเซลเซียส ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ZSM-5 พบว่าที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ไม่สามารถตรวจวัดน้ำตาลเฮกซิทอลได้เลย ต่อมาเมื่อใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเป็น 180 องศาเซลเซียส สามารถตรวจวัดน้ำตาลซอบิทอลที่เกิดขึ้นได้ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 200 องศาเซลเซียส พบว่ามีน้ำตาลฟลูคโตสเกิดขึ้น อาจเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของน้ำตาลกลูโคสไปเป็นน้ำตาลฟลูคโตส (Kobayashi et al., 2010) และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิไปจนถึง 230 องศาเซลเซียส พบว่าน้ำตาลซอบิทอลที่ได้มีค่าสูงสุด เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ไฮโดรเจนที่มีอยู่สามารถแตกตัวได้ดีขึ้น มีค่าความเป็นกรดเพิ่มขึ้น (Luo et al., 2007) ทำให้สามารถเร่งปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเซลลูโลสให้เปลี่ยนเป็นกลูโคสได้เร็วขึ้นได้เร็วขึ้น และหลังจากนั้นกลูโคสที่เกิดขึ้น ก็จะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นน้ำตาลแอลกอฮอล์หรือ ซอบิทอลนั่นเอง ในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมินี้ยังสามารถตรวจพบน้ำตาลแมนนิทอลได้อีกเล็กน้อยด้วย ซึ่งแมนนิทอลนี้ก็คืออีพิเมอร์ของซอบิทอลนั่นเอง รวมถึงพบว่ามีกลีเซอรอลเกิดขึ้นอีกด้วย

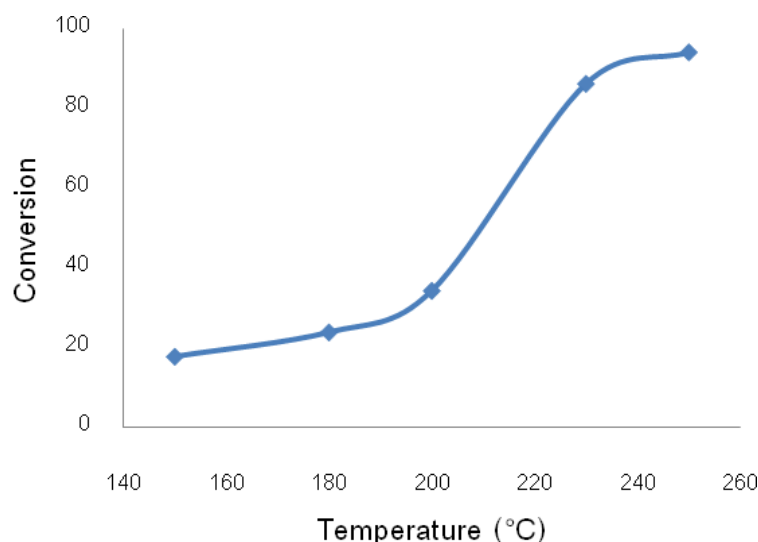
ในทางกลับกันเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงกว่า 230 องศาเซลเซียส กลับพบว่าปริมาณน้ำตาลซอพิทอลมีค่าน้อยลง และไม่สามารถวิเคราะห์หาแมนนิทอลได้ เนื่องมาจากเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นทำให้เกิดการสลายตัวของเซลลูโลสกลายเป็นน้ำตาลซอพิทอลอย่างรวดเร็ว และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ความจำเพาะเจาะจงต่อการเกิดน้ำตาลเฮกซิทอลมีค่าน้อยลง รวมไปถึงน้ำตาลเฮกซิทอลที่เกิดขึ้นมา ก็จะสามารถสลายตัวเปลี่ยนไปเป็นอนุพันธ์ของน้ำตาลที่มีขนาดและจำนวนคาร์บอนดน้อยลงไป ส่งผลให้ปริมาณน้ำตาลที่ตรวจวัดได้มีค่าน้อยลงไปเรื่อยๆตามอุณหภูมิที่สูงขึ้นกว่า 230 องศาเซลเซียส (Dhepe and Fukuoka, 2006, Luo et al., 2007) ในกรณีการหายไปของแมนนิทอลก็จะสอดคล้องกับการหายไปกับซอพิทอลเนื่องจาก ซอพิทอลและแมนนิทอลมีลักษณะและคุณสมบัติทางเคมีคล้ายคลึงกัน (Deng et al., 2010) ซึ่งจะอ้างถึงการสลายตัวไปของน้ำตาลเฮกซิทอล แล้วมีการเปลี่ยนแปลงไปเป็นอนุพันธ์ของน้ำตาลตัวอื่นๆได้ดังรูปที่ 4.4 ที่กล่าวถึงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเซลลูโลสเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น

#### 4.4 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเซลลูโลส

ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเซลลูโลส ในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเซลลูโลส ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซีโอไลต์ (Ni/ZSM-5)

ตารางที่ 4.6 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเซลลูโลส

Temperature (°C)	%conversion
150	17.8
180	23.9
200	34.3
230	86.2
250	94.1



**รูปที่ 4.4** ผลของอุณหภูมิในกระบวนการไฮโดรไลซิสของเซลลูโลสที่มีต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเซลลูโลส (ภาวะ: เซลลูโลส 1 กรัม, 20% Ni/ZSM-5 0.5 กรัม, ความดัน 6 เมกะปาสคาล, ปริมาณน้ำ 20 มิลลิลิตร, ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 10 นาที, ความเร็วรอบของใบกวน 500 รอบต่อนาที)

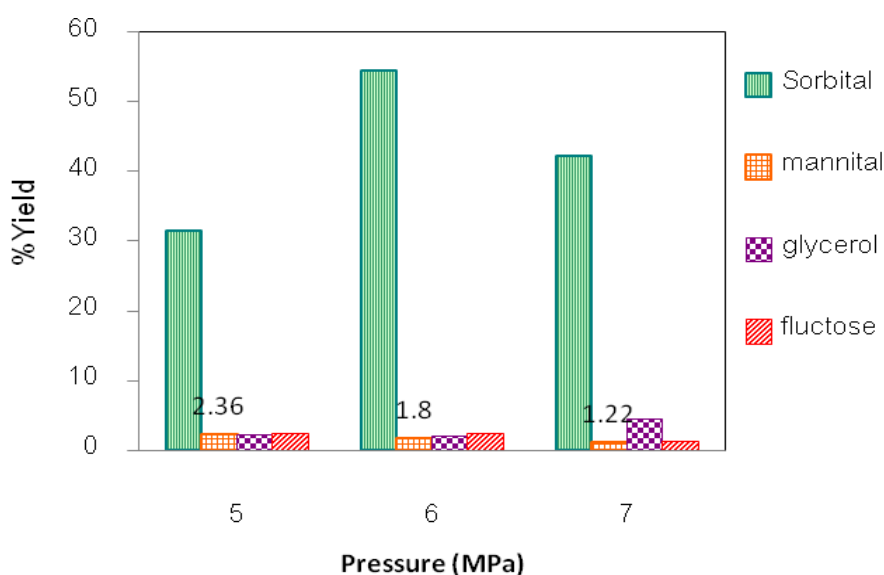
จากรูปที่ 4.4 แสดงผลของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของเซลลูโลส พบว่าเมื่อในช่วงแรกจะมีอัตราการเปลี่ยนแปลงของเซลลูโลสไม่มากนัก แต่เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 200 องศาเซลเซียส อัตราการเปลี่ยนแปลงของเซลลูโลสได้เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ซึ่งเป็นผลมาจากการแตกตัวของน้ำและไฮโดรเจนที่เพิ่มมากขึ้นส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสได้ดียิ่งขึ้น ค่าร้อยละการเปลี่ยนของเซลลูโลสจึงมีค่าเพิ่มมากขึ้น รวมไปถึงอุณหภูมิที่สูงๆจะสามารถลดค่าความเป็นผลึกของเซลลูโลสให้น้อยลงอีกด้วย จึงง่ายต่อการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส และเมื่ออุณหภูมิมีค่าสูงกว่า 230 องศาเซลเซียส อัตราค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเซลลูโลสจะมีการเปลี่ยนแปลงน้อยมาก เพราะว่ามีปริมาณของเซลลูโลสในปฏิกิริยามีค่าลดน้อยลงเป็นจำนวนมาก

#### 4.5 ผลของความดันไฮโดรเจนที่มีต่อการเกิดน้ำตาลในปฏิกิริยาการไฮโดรไลซิสเซลลูโลส

ศึกษาผลของความดันไฮโดรเจนต่อผลได้น้ำตาลในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเซลลูโลสด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซีโอไลต์ (Ni/ZSM-5)

**ตารางที่ 4.7** ผลของความดันไฮโดรเจนต่อผลได้น้ำตาลและกลีเซอรอลในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเซลลูโลส

Pressure (MPa)	yield				selectivity
	Sorbital	mannital	glycerol	fluctose	
5	31.47	2.36	2.19	2.48	39.28
6	54.46	1.8	2.05	2.43	63.17
7	42.23	1.22	4.55	1.34	46.96



**รูปที่ 4.5** ผลของความดันในปฏิกิริยาที่มีต่อผลได้น้ำตาลชนิดต่างๆ (ภาวะ: เซลลูโลส 1 กรัม, 20% Ni/ZSM-5 0.5 กรัม, ปริมาณน้ำ 20 มิลลิลิตร, อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส, ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 10 นาที, ความเร็วรอบของใบกวน 500 รอบต่อนาที)



จากรูปที่ 4.5 แสดงผลของความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นที่มีต่อผลได้น้ำตาลซอพิทอลและแมนนิทอล ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ZSM-5 ที่อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส พบว่าเมื่อเพิ่มความดันจาก 5 เป็น 6 เมกกะปาสคาล ปริมาณของน้ำตาลซอพิทอลมีค่ามากขึ้น เนื่องจากการเพิ่มความดันส่งผลให้เซลลูโลสเกิดการสลายตัวและเปลี่ยนรูปกลายเป็นน้ำตาลซอพิทอลได้ดีขึ้น โดยเมื่อความดันมากขึ้นไฮโดรเจนก็จะสามารถแตกตัวได้ดีขึ้น ทำให้ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา(Ka) มีค่าสูงขึ้น (Farooq et al., 2004) รวมถึงสามารถผลักดันให้เซลลูโลสเข้าไปอยู่ในบริเวณ active site ของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดียิ่งขึ้น

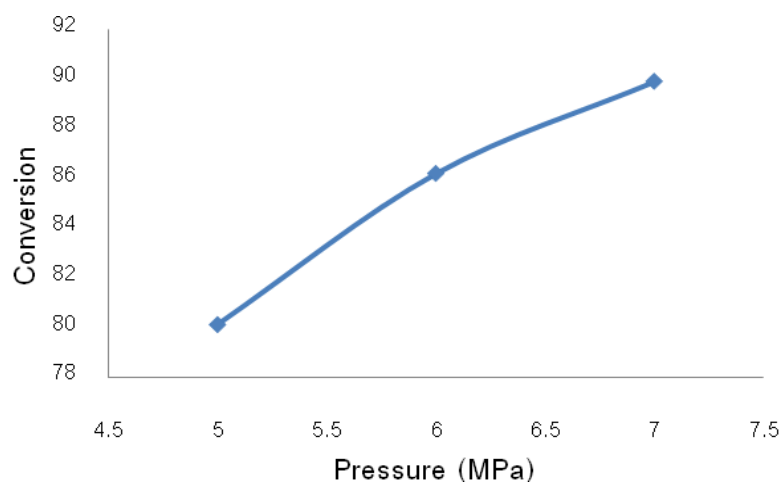
นอกจากนี้เมื่อเพิ่มความดันขึ้นไปเป็น 7 เมกกะปาสคาล น้ำตาลซอพิทอลกลับมีปริมาณน้อยลง เนื่องจากการเพิ่มความดันที่สูงมากเกินไป ค่าความเป็นกรดก็จะมีค่าสูงมากดังเหตุผลที่กล่าวมาข้างต้น ส่งผลให้น้ำตาลซอพิทอลที่เคยเกิดขึ้นสลายตัวต่อได้ ยืนยันได้จากปริมาณของกลีเซอรอลที่เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความดันมากขึ้น ซึ่งจากผลการทดลองดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าความดันที่ 6 เมกกะปาสคาล เป็นความดันที่ดีที่สุดสำหรับการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเซลลูโลสให้กลายเป็นซอพิทอล ซึ่งสอดคล้องกับรายงานก่อนหน้า (Ji et al.,2009, Van de Vyver et al.,2010) ส่วนปริมาณของแมนนิทอลนั้น พบว่าเมื่อเพิ่มความดันไฮโดรเจนจาก 5 เป็น 7 เมกกะปาสคาล แมนนิทอลมีปริมาณลดลงเช่นเดียวกับฟลูคโตส จึงอาจกล่าวได้ว่าแมนนิทอลสามารถสลายตัวได้ได้ง่ายกว่าซอพิทอล

#### 4.6 ผลของความดันไฮโดรเจนที่มีต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเซลลูโลส

ศึกษาผลของความดันไฮโดรเจนต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของเซลลูโลสในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเซลลูโลส ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซีโอไลต์ (Ni/ZSM-5)

**ตารางที่ 4.8** ผลของความดันไฮโดรเจนต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของเซลลูโลสในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเซลลูโลส

Pressure (MPa)	%conversion
5	80.11
6	86.2
7	89.91



**รูปที่ 4.6** ผลของความดันในปฏิกิริยาที่มีต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเซลลูโลส (ภาวะ: เซลลูโลส 1 กรัม, 20% Ni/ZSM-5 0.5 กรัม, ปริมาณน้ำ 20 มิลลิลิตร, อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส, ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 10 นาที, ความเร็วรอบของใบกวน 500 รอบต่อนาที)

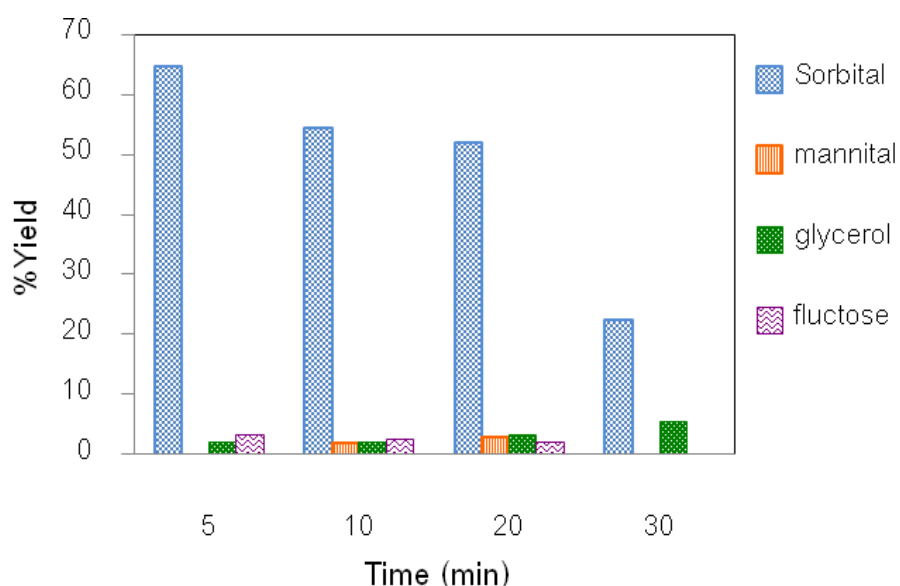
จากรูปที่ 4.6 แสดงผลของความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นที่มีต่อผลได้น้ำตาลซอพิทอลและแมนนิทอล ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ZSM-5 ที่อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส พบว่าเมื่อเพิ่มความดันไฮโดรเจนจาก 5 เป็น 7 เมกกะปาสคาล ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเซลลูโลสเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มความดันขึ้น สภาวะในการทำการทดลองก็จะเป็นกรดมากขึ้นดังได้กล่าวมาก่อนหน้านี้ ซึ่งเป็นการเร่งสภาวะในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเซลลูโลสกับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ZSM-5 ให้รุนแรงขึ้น ก่อให้เกิดการสลายตัวของเซลลูโลสได้มากขึ้นตามไปด้วย แต่เมื่อความดันที่สูงมากจนเกินไปก็จะส่งผลให้สามารถเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องจากน้ำตาลเฮกซิทอล เปลี่ยนไปเป็นสารประกอบตัวอื่นๆได้ อย่างไรก็ตามความดันไฮโดรเจนที่เหมาะสมต่อการสลายตัวของเซลลูโลสกลายเป็นน้ำตาลซอพิทอลและแมนนิทอลนั้น คือ 6 เมกกะปาสคาล ดังเหตุผลที่ได้กล่าวไปแล้วในข้างต้น

#### 4.7 ผลของระยะเวลาที่มีต่อการเกิดน้ำตาลในปฏิกิริยาการไฮโดรไลซิสเซลลูโลส

ศึกษาผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อผลได้น้ำตาลซอร์บิทอลและแมนนิทอลในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเซลลูโลส ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซีโอไลต์ (Ni/ZSM-5)

**ตารางที่ 4.9** ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อผลได้น้ำตาลและกลีเซอรอลในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเซลลูโลส

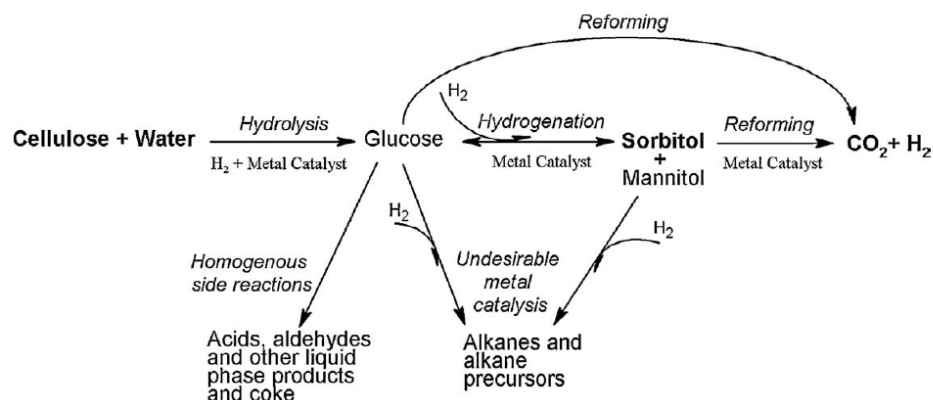
Reaction time (min)	yield				selectivity
	Sorbital	mannital	glycerol	fluctose	
2.5	62.76	0	2.53	2.6	72.63
5	64.53	0	1.93	3.27	74.17
10	54.46	1.8	2.05	2.43	63.17
20	52.03	2.72	3.28	2.07	58.72
30	22.29	0	5.39	0	24.36



**รูปที่ 4.7** ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อผลได้น้ำตาลชนิดต่างๆ (ภาวะ: เซลลูโลส 1 กรัม, 20% Ni/ZSM-5 0.5 กรัม, ปริมาณน้ำ 20 มิลลิลิตร, อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส, ความดัน 6 เมกะปาสคาล, ความเร็วรอบของใบกวน 500 รอบต่อนาที)

จากรูปที่ 4.7 แสดงผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเซลลูโลสที่มีต่อผลของน้ำตาลเฮกซิทอล พบว่าน้ำตาลซอบิทอลมีปริมาณสูงที่สุดเมื่อทำปฏิกิริยาไปแล้ว 5 นาที แสดงว่าซอบิทอลมีอัตราการเกิดที่รวดเร็วมากในสภาวะนี้ และเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นกลับพบว่าปริมาณซอบิทอลลดน้อยลง โดยคาดว่าซอบิทอลที่เกิดขึ้นสามารถทำปฏิกิริยาอื่นๆอย่างต่อเนื่อง เกิดเป็นอนุพันธ์ุของน้ำตาลต่างๆ รวมถึงสารประกอบที่มีจำนวนของคาร์บอนลดน้อยลงอีกด้วย ดังจะเห็นได้จากปริมาณของกลีเซอรอลที่เพิ่มขึ้น

เมื่อทำการทดลองที่เวลา 10 นาทีสามารถตรวจพบน้ำตาลแมนนิทอลเกิดขึ้นและเพิ่มปริมาณขึ้นเมื่อใช้เวลาทำปฏิกิริยา 20 นาที เมื่อเพิ่มเวลาขึ้นเป็น 30 นาที ก็ไม่สามารถตรวจพบน้ำตาลแมนนิทอล โดยเป็นผลมาจากน้ำตาลซอบิทอลสามารถเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วในช่วงแรก เมื่อเวลาผ่านไปซอบิทอลสามารถเปลี่ยนเป็นแมนนิทอล แต่เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยายาวนานขึ้นทั้งซอบิทอลและแมนนิทอลเกิดการเปลี่ยนแปลงไปเป็นอนุพันธ์ุน้ำตาลตัวอื่นๆที่มีขนาดเล็กลง (Deng et al.,2010) ซึ่งคาดว่าเป็นไปตามกลไกดังรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.8 แสดงกลไกการทำปฏิกิริยาของเซลลูโลสด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (A. Tanksale et al.,2010)

จากผลการทดลองและกลไกการเกิดปฏิกิริยาข้างต้น อาจสันนิษฐานได้ว่าขั้นตอนการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเซลลูโลส ที่ให้กลูโคสเป็นผลิตภัณฑ์ จะมีอัตราการเกิดที่รวดเร็วกว่าขั้นตอนการรีดักชันกลูโคส ให้เปลี่ยนเป็นซอบิทอลและแมนนิทอล เนื่องจากเมื่อนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแยกสารผสมแบบใช้เครื่องมือวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง ไม่

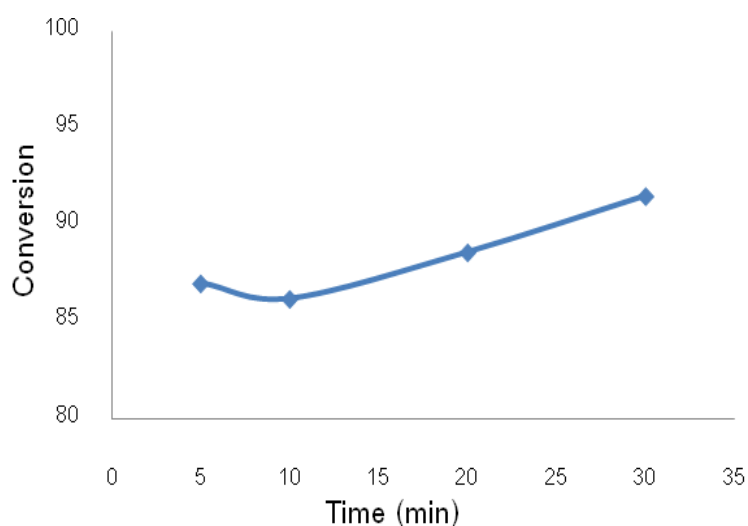
สามารถตรวจหาก๊าซได้ แสดงว่าปฏิกิริยานั้นได้เกิดผ่านขั้นตอนไฮโดรไลซิสไปแล้ว จึงสรุปได้ว่าขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยารีดักชันเป็นขั้นตอนกำหนดปฏิกิริยา

#### 4.8 ผลของระยะเวลาที่มีต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงเซลลูโลส

ศึกษาผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเซลลูโลส ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซีโอไลต์ (Ni/ZSM-5)

**ตารางที่ 4.10** ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเซลลูโลส

Reaction time (min)	%conversion
2.5	86.4
5	87
10	86.2
20	88.6
30	91.5



**รูปที่ 4.9** ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเซลลูโลส (ภาวะ: เซลลูโลส 1 กรัม, 20% Ni/ZSM-5 0.5 กรัม, ปริมาณน้ำ 20 มิลลิลิตร, อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส, ความดัน 6 เมกะปาสคาล, ความเร็วรอบของใบกวน 500 รอบต่อนาที)

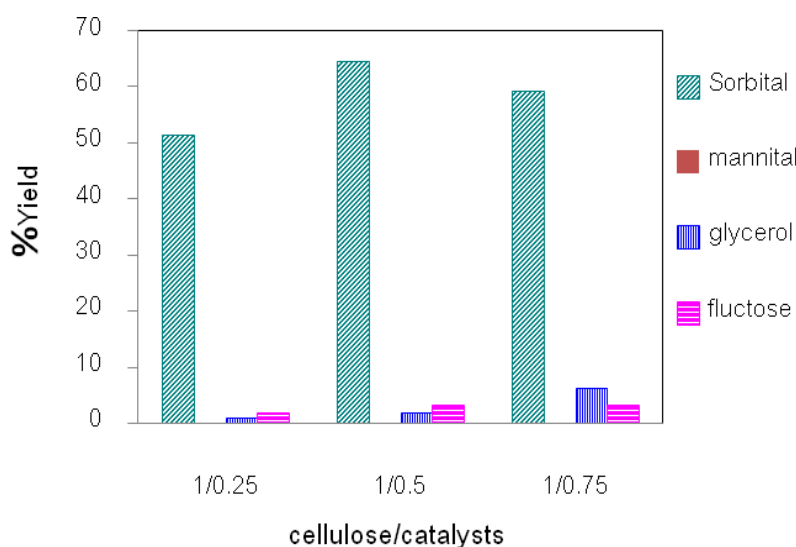
จากรูปที่ 4.9 แสดงผลของเวลาที่สัมพันธ์กับค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเซลลูโลส พบว่าในช่วงแรกมีการเปลี่ยนแปลงไม่มากนัก เนื่องจากเซลลูโลสมีค่าความผลึก (Crystallinity) สูง โอกาสที่สายโซ่ของเซลลูโลสจะไปทำปฏิกิริยากันที่บริเวณ active site จึงเป็นไปได้ยาก (Gabriele and Rutger, 2007) ดังนั้น ในช่วงแรกของการทำปฏิกิริยาจะเกิดการลดค่าความเป็นผลึกลง ให้ได้เซลลูโลสที่มีลักษณะอสัณฐานมากขึ้น เพื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเข้ามาทำปฏิกิริยาได้ง่ายขึ้น อัตราค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงจึงมีค่าไม่สูงมากนัก แต่เมื่อเวลานานมากกว่า 10 นาทีขึ้นไปพบว่ามีการเปลี่ยนแปลงที่รวดเร็วยิ่งขึ้น เนื่องจากค่าความเป็นผลึกของเซลลูโลสลดลงอย่างมาก เปลี่ยนแปลงจนมีลักษณะอสัณฐาน จึงส่งผลให้การเข้าทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยากับเซลลูโลสได้ง่ายขึ้น

#### 4.9 ผลของอัตราส่วนระหว่างเซลลูโลสต่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการเกิดน้ำตาลในปฏิกิริยาการไฮโดรไลซิสเซลลูโลส

ศึกษาผลของเวลาในการทำอัตราส่วนระหว่างเซลลูโลสต่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการเกิดน้ำตาลในปฏิกิริยาการไฮโดรไลซิสเซลลูโลสด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซีโอไลต์ (Ni/ZSM-5)

**ตารางที่ 4.11** ผลของเวลาในการทำอัตราส่วนระหว่างเซลลูโลสต่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการเกิดน้ำตาลในปฏิกิริยาการไฮโดรไลซิสเซลลูโลส

Ratio	yield				selectivity
	Sorbital	mannital	glycerol	fluctose	
1/0.25	51.37	0	0.93	1.72	87.06
1/0.5	64.53	0	1.93	3.27	74.17
1/0.75	59.23	0	6.14	3.32	66.06



**รูปที่ 4.10** ผลของอัตราส่วนระหว่างเซลลูโลสต่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อผลได้น้ำตาลชนิดต่างๆ (ภาวะ: เซลลูโลส 1 กรัม, 20% Ni/ZSM-5 0.5 กรัม, ปริมาณน้ำ 20 มิลลิลิตร, อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส, ความดัน 6 เมกะปาสคาล, ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 5 นาที, ความเร็วรอบของใบกวน 500 รอบต่อนาที)

จากการทดสอบอัตราส่วนระหว่างเซลลูโลสต่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อปริมาณน้ำตาลเฮกซิทอลดัง รูปที่ 4.10 พบว่าที่อัตราส่วนระหว่างเซลลูโลสต่อตัวเร่งปฏิกิริยา 1: 0.5 ของเซลลูโลสต่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอัตราส่วนที่ให้ปริมาณน้ำตาลซอบิทอลมากที่สุด ซึ่งคาดว่าในการใช้อัตราส่วนระหว่างเซลลูโลสต่อตัวเร่งปฏิกิริยา 1: 0.25 โอกาสที่ตัวเซลลูโลสจะมาสัมผัสบริเวณของ active site ของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเป็นไปได้ยากเนื่องจากมีการบดบังกันของเซลลูโลส ทำให้บริเวณรอบๆด้านนอกของเซลลูโลสเท่านั้นที่สัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยา จึงส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเซลลูโลสที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในอัตราส่วน 1: 0.25 มีค่าน้อยกว่าที่ 1: 0.5

สำหรับค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเซลลูโลสที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาใน อัตราส่วน 1: 0.75 พบว่ามีค่าใกล้เคียงกันกับอัตราส่วน 1: 0.5 ซึ่งอาจเป็นผลมาจากปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีมากเกินไปพอสำหรับการทำปฏิกิริยา ทำให้มีโอกาสที่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะบดบัง active site ของตัวอื่น ๆ มีค่ามากขึ้น ส่งผลให้โอกาสที่เซลลูโลสที่จะเข้าทำปฏิกิริยาไม่ได้เพิ่มขึ้นตามปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นในการ ปริมาณน้ำตาลที่ได้จึงมีค่าใกล้เคียงกันกับอัตราส่วนที่ 1: 0.5 ซึ่ง

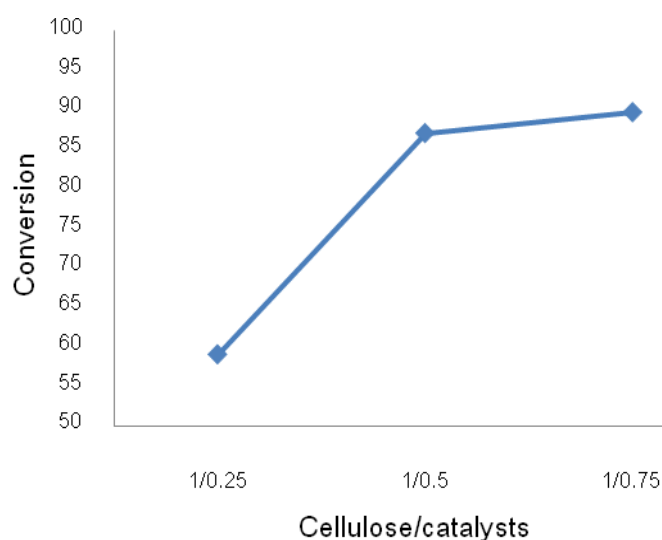
สอดคล้องกับผลของค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเซลลูโลสที่มีค่าใกล้เคียงกันดังรูปที่ 4.9 และจากการทดสอบสภาวะดังกล่าวพบว่า ไม่สามารถตรวจหาน้ำตาลแมนนิทอลได้พบ

#### 4.10 ผลของอัตราส่วนระหว่างเซลลูโลสต่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเซลลูโลส

ศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างเซลลูโลสต่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเซลลูโลส ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซีโอไลต์ (Ni/ZSM-5)

ตารางที่ 4.12 ผลของอัตราส่วนระหว่างเซลลูโลสต่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเซลลูโลส

Ratio	%conversion
1/0.25	59
1/0.5	87
1/0.75	89.65



รูปที่ 4.11 ผลของอัตราส่วนระหว่างเซลลูโลสต่อตัวเร่งปฏิกิริยากับค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเซลลูโลส (ภาวะ: เซลลูโลส 1 กรัม, 20% Ni/ZSM-5 0.5 กรัม, ปริมาณน้ำ 20 มิลลิลิตร, อุณหภูมิ



230 องศาเซลเซียส, ความดัน 6 เมกะปาสคาล, ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 5 นาที, ความเร็วรอบของใบกวน 500 รอบต่อนาที)

เมื่อทดสอบอัตราส่วนระหว่างเซลล์โลสต่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเซลล์โลสพบว่า เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงก็จะเพิ่มขึ้นเช่นกันเนื่องจากโอกาสในการทำปฏิกิริยาของเซลล์โลสเพิ่มขึ้นนั่นเอง เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณน้อยๆ (1: 0.25) โอกาสที่เซลล์โลสจะเข้าไปยังบริเวณ active site ของตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อทำปฏิกิริยาก็จะน้อยลงไปด้วย เมื่อทำปฏิกิริยาที่เวลาเท่ากัน คือเมื่อเซลล์โลสที่มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยามากๆ เซลล์โลสที่บริเวณใกล้ๆกับตัวเร่งปฏิกิริยาจะเข้าทำปฏิกิริยาก่อน ทำให้ต้องใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาจนเซลล์โลสหมด ดังนั้นในเวลาเท่ากันปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่น้อยกว่า จะทำปฏิกิริยาให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของเซลล์โลสได้น้อยกว่า ในทางกลับกันการใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากเกินไป (1: 0.75) ก็ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาบดบังกันเองเช่นกัน ทำให้เซลล์โลสไม่สามารถเข้าถึงบริเวณ active site ของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ครบทุกตัว จึงส่งผลให้อัตราการเข้าทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการทดลองเบื้องต้นสามารถสรุปได้ว่า อุณหภูมิเป็นตัวแปรที่มีความสำคัญซึ่งจะส่งผลกระทบต่อเวลาที่จะใช้ในการทำปฏิกิริยาเป็นอย่างมาก เนื่องจากในสภาวะที่อุณหภูมิสูงกว่า 230 องศาเซลเซียส จะเกิดการสลายตัวอย่างรวดเร็วของน้ำตาลเฮกซิทอล ซึ่งทำให้น้ำตาลที่ตรวจวิเคราะห์ได้มีค่าน้อยลงเป็นอย่างมาก โดยอุณหภูมิจะมีความสัมพันธ์แบบผกผันกับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา แต่ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเซลลูโลสจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิและเวลาเพิ่มขึ้น

ส่วนปริมาณน้ำตาลเฮกซิทอลหรือซอบิทอลที่มีค่าสูงสุดจะอยู่ที่อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียสในเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาแค่ 5 นาทีเท่านั้น มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเซลลูโลสคิดเป็นร้อยละ 87 และปริมาณน้ำตาลซอบิทอล คิดเป็นร้อยละ 64.53 ของปริมาณเซลลูโลสที่ใช้ในการทดลอง และพบว่าอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่างเซลลูโลสและตัวเร่งปฏิกิริยา 20%(wt)Ni/ZSM-5 ก็คือ 1 : 0.5 ซึ่งใช้ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นที่ 6 เมกกะปาสคาล

จากผลการทดลองที่ไม่สามารถตรวจวิเคราะห์กลูโคสได้ สันนิษฐานได้ว่าขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยารีดักชันเป็นขั้นตอนกำหนดปฏิกิริยาของกระบวนการเปลี่ยนเซลลูโลสให้กลายเป็นน้ำตาลแอลกอฮอล์

#### 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับภาวะที่ใช้อุณหภูมิต่ำลงกว่านี้โดยการเพิ่มประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ใช้โลหะตัวอื่นที่ว่องไวกว่านิกเกิล หรือใช้โลหะตัวอื่นทำงานร่วมกับนิกเกิล เป็นต้น
2. ศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการนำกลับมาใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อลดต้นทุนในการผลิต

3. ศึกษาตัวรองรับในรูปแบบอื่นๆ เช่น ซีโอดีชนิดต่างๆ รวมไปถึงขั้นตอนวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปแบบต่างๆอีกด้วย
4. ปรับปรุงกระบวนการโดยนำข้อมูลที่ได้จากการทดลองไปประยุกต์ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่างๆ เช่น เครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง เป็นต้น เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพและผลิตภัณฑ์ที่ได้
5. ศึกษาผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อชีวมวล เพื่อทดสอบประสิทธิภาพการใช้งานจริง

## รายการอ้างอิง

### ภาษาไทย

นคร ทิพย์าวงศ์. เทคโนโลยีการแปลงสภาพชีวมวล. สำนักพิมพ์ ส.ส.ท., 2552.

บุศรินทร์ เชมะปะบุตร. เคมีของกระบวนการเร่งปฏิกิริยา. เอกสารประกอบการสอน ภาควิชาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร วิทยาเขตพระราชวังสนามจันทร์, 2549.

ปรีชา เกียรติกระจาย และทรงกลด จารุสมบัติ. เคมีของเนื้อไม้. ภาควิชาวนผลิตภัณฑ์ คณะวนศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, 2528.

อััจฉรา วรระตถ และ ไพศาล คงคาอุยฉาย. การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 จากไดอะตอมไมต์. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, 2548.

### ภาษาอังกฤษ

Chen, J.G., et al. Catalytic conversion of cellulose into ethylene glycol over supported carbide catalysts. Catalysis Today 147 (2009): 77–85.

Chen, J.G., et al. Direct catalytic conversion of cellulose into ethylene glycol using nickel-promoted tungsten carbide catalysts. Angew.Chem. Int. Ed. 47 (2008): 8510–8513.

Deng, W., et al. Conversion of cellobiose into sorbitol in neutral water medium over carbon nanotube-supported ruthenium catalysts. Journal of Catalysis 271 (2010): 22–32.

Deng, W., et al. Conversion of cellulose into sorbitol over carbon nanotube-supported ruthenium catalyst. Catal Lett 133 (2009):167–174.

Dhepe, P.L., and Fukuoka, A. Cracking of cellulose over supported metal catalysts. Catalyst Survey Asia 11 (2007): 186–191.

- Dhepe, P.L., and Fukuoka, A. Catalytic conversion of cellulose into sugar alcohols. Chem. Int. Ed. 45 (2006): 5161–5163.
- Dhepe, P.L., and Fukuoka, A. Cellulose Conversion under Heterogeneous Catalysis. ChemSusChem 1 (2008): 969 – 975.
- Dhepe, P.L., and Fukuoka, A. Sustainable green catalysis by supported metal nanoparticles. The Chemical Record 9 (2009): 224–235.
- Dhepe, P.L., et al. Synthesis of sugar alcohols by hydrolytic hydrogenation of cellulose over supported metal catalysts. Green Chem. 13 (2011): 326-333.
- Dusselier, M., et al. Selective bifunctional catalytic conversion of cellulose over reshaped Ni particles at the tip of carbon nanofibers. ChemSusChem 3 (2010): 698 – 701.
- Kovacs, D., et al. Conversion of cellulose to value added-chemicals. Student Summer Scholars 37 (2009): 1-12.
- Luo, C., et al. Cellulose conversion into polyols catalyzed by reversibly formed acids and supported ruthenium clusters in hot water. Angew. Chem. Int. Ed. 46 (2007): 7636-7639.
- Onda, A., et al. Selective hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts. Green Chem 10 (2008): 1033–1037.
- Wang, A., et al. Catalytic conversion of cellulose to ethylene glycol over tungsten phosphide catalysts. Chin. J. Catal 31 (2010): 928–932.

ภาคผนวก

**ภาคผนวก ก**  
**วิธีวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพของเซลลูโลส**

1. การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate Analysis): ASTM D3172

1.1 ความชื้น (Moisture): ASTM D3173

1.1.1 วิธีการทดลอง

- 1) อบถาดอลูมิเนียมพร้อมฝาในเตาอบ (drying oven) 104-110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำเข้าเดสิเคเตอร์ (desicator) ทิ้งไว้ประมาณ 15 นาที นำไปชั่งแล้วบันทึกน้ำหนัก
- 2) ชั่งตัวอย่างประมาณ 1 กรัม ลงในถาดอลูมิเนียมพร้อมฝาที่ทราบน้ำหนักแล้ว บันทึกน้ำหนักตัวอย่าง
- 3) นำไปเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 104-110 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 1 ชั่วโมงหรือจนน้ำหนักตัวอย่างคงที่
- 4) นำถาดอลูมิเนียมออกมาทิ้งไว้ให้เย็นลง แล้วนำเข้าเดสิเคเตอร์ ประมาณ 15 นาที แล้วชั่งถาดอลูมิเนียมพร้อมฝาที่มีตัวอย่างอบแล้วอยู่ภายในบันทึกผล

1.1.2 สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$M = 100(W_1 - W_2) / W$$

เมื่อ M = ร้อยละของความชื้น

$W_1$  = น้ำหนักของถาดอลูมิเนียมพร้อมฝารวมกับน้ำหนักตัวอย่างเริ่มต้นก่อนอบ (กรัม)

$W_2$  = น้ำหนักของถาดอลูมิเนียมพร้อมฝารวมกับน้ำหนักตัวอย่างเริ่มต้นหลังอบ (กรัม)

W = น้ำหนักของตัวอย่าง (กรัม)

## 1.2 เถ้า (Ash): ASTM D3174

### 1.2.1 วิธีการทดลอง

- 1) เเผาครุชชีเบลพร้อมฝาในเตาเผา (Muffle Furnace) ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำออกมาทำให้เย็นในเดสิเคเตอร์ (desiccator) ซึ่งนำหนักครุชชีเบล (crucible) พร้อมฝา
- 2) ชั่งน้ำหนักตัวอย่างใส่ครุชชีเบล ประมาณ 1 กรัม
- 3) นำไปเผาบนตะเกียงเบนเซนจนควันระเหยหมด
- 4) ใส่ครุชชีเบลพร้อมฝาในเตาเผาที่อุณหภูมิประมาณ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 2 ชั่วโมงหรือจนน้ำหนักคงที่
- 5) นำครุชชีเบลออกจากเตาเผาวางทิ้งไว้ให้เย็น แล้วนำไปใส่ในเดสิเคเตอร์ แล้วชั่งน้ำหนักพร้อมบันทึกผล

### 1.2.2 สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$A = 100(W_3 - W_4) / W$$

เมื่อ	A	=	ร้อยละของเถ้า
	$W_3$	=	น้ำหนักของครุชชีเบลพร้อมฝาที่มีเถ้า (กรัม)
	$W_4$	=	น้ำหนักของครุชชีเบลพร้อมฝา (กรัม)
	W	=	น้ำหนักของตัวอย่าง (กรัม)

## 1.3 ปริมาณสารระเหย (Volatile Matter): ASTM D3175

### 1.3.1 วิธีการทดลอง

- 1) เเผาครุชชีเบล (crucible) พร้อมฝาในเตาเผาอุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส ประมาณ 30 นาที นำออกจากเตาเผา ทำให้เย็นในเดสิเคเตอร์ (desiccator) แล้วชั่งน้ำหนักครุชชีเบลพร้อมฝา บันทึกผล
- 2) ชั่งตัวอย่างใส่ในครุชชีเบลประมาณ 1 กรัม แล้วปิดฝาให้เรียบร้อย



- 3) นำไปให้ความร้อนโดยอยู่เหนือปากเตาเผา (Tubular Furnace) อุณหภูมิประมาณ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 นาที
- 4) หย่อนครุชชีเบลให้อยู่บริเวณปากเตา ที่อุณหภูมิประมาณ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 นาที
- 5) หย่อนครุชชีเบลให้อยู่กึ่งกลางเตา อุณหภูมิประมาณ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 นาที
- 6) นำครุชชีเบลออกมาทิ้งไว้ให้เย็น แล้วนำไปใส่ในเคสิเคเตอร์ประมาณ 15 นาที นำไปชั่งและบันทึกผล

### 1.1.1 สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$V = [100(W_5 - W_6) / W] - M$$

เมื่อ	V	=	ร้อยละของสารระเหย
	$W_5$	=	น้ำหนักของครุชชีเบลพร้อมฝาพร้อมกับน้ำหนักตัวอย่างก่อนเผา (กรัม)
	$W_6$	=	น้ำหนักของครุชชีเบลพร้อมฝาพร้อมกับน้ำหนักตัวอย่างหลังเผา (กรัม)
	W	=	น้ำหนักของตัวอย่าง (กรัม)
	M	=	ร้อยละของความชื้น

## 1.2 ปริมาณคาร์บอนคงตัว (Fixed Carbon)

### 1.2.1 สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$\text{ร้อยละของคาร์บอนคงตัว} = 100 - M - A - V$$

## ภาคผนวก ข

### วิธีการวิเคราะห์โดยเทคนิคโครมาโตกราฟี

ในงานวิจัยนี้ใช้เทคนิคโครมาโตกราฟี คือ โครมาโตกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (High performance liquid chromatography; HPLC) เพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำตาลที่สังเคราะห์ได้

#### โครมาโตกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง

โครมาโตกราฟีของเหลวสมรรถนะสูงแยกสารเคมีภายใต้ความดันของเหลว เป็นเทคนิคการวิเคราะห์สารเชิงคุณภาพวิเคราะห์ (qualitative analysis) และปริมาณวิเคราะห์ (quantitative analysis) ที่นิยมใช้มากวิธีหนึ่ง โดยสามารถใช้กับงานด้านต่าง ๆ อย่างกว้างขวาง เช่นในการวิเคราะห์ทางอาหาร ยา ยาฆ่าแมลง ทางด้านการแพทย์ สมุนไพร และทางด้านสิ่งแวดล้อม เป็นต้น สามารถตรวจวิเคราะห์ปริมาณต่ำๆ ได้ในระดับไมโครกรัม ( $\mu\text{g}$ ) ถึงพิโคกรัม (pg) เมื่อเลือกใช้เครื่องตรวจวัดที่เหมาะสม

HPLC เป็นเทคนิคแยกสารผสมแบบใช้เครื่องสูบแรงดันสูง (high pressure pump) สูบตัวทำละลายซึ่งทำหน้าที่เป็นเฟสเคลื่อนที่ (mobile phase) พาสารตัวอย่างที่ถูกฉีดเข้าทางช่องฉีดสาร (injector) ผ่านอนุภาคที่เป็นเฟสอยู่กับที่ (stationary phase) ซึ่งบรรจุอยู่ในคอลัมน์ (column) สารผสมตัวอย่างจะเคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์และถูกแยกออกมา ผ่านเข้าสู่เครื่องตรวจวัด (detector) ในเวลาที่ต่างกัน สัญญาณที่วัดได้จะอยู่ในรูปสัญญาณไฟฟ้าตามเวลาและปริมาณของสารแต่ละตัวที่ตรวจวัดได้ จากนั้นสัญญาณจะถูกส่งไปยังเครื่องบันทึกสัญญาณ เพื่อแสดงผลออกมาเป็นโครมาโทแกรม (chromatogram)

ส่วนประกอบที่สำคัญของ HPLC มีดังต่อไปนี้

1. Mobile phase reservoir เป็นภาชนะใช้บรรจุ mobile phase
2. Degasser เป็นอุปกรณ์ในการกำจัดฟองอากาศในสารละลาย
3. Pump เนื่องจากในการแยกสารผสมในเทคนิค HPLC จะอาศัยหลักการไหลของเฟสเคลื่อนที่ผ่านเฟสอยู่กับที่ ที่มีขนาดอนุภาคเล็กมาก จึงทำให้เกิดความต้านทานการไหล ระบบปั๊มจึงมีความสำคัญมากในการที่จะทำให้เกิดความดันสูงเพื่อที่จะเอาชนะแรงต้านทาน
4. Sample injection เป็นอุปกรณ์ในการฉีดสารตัวอย่างมีทั้งแบบ manual และแบบ automatic sampler

## 5. Column มี 2 ชนิดคือ

- 5.1. Analytical column มีความยาวประมาณ 10 - 30 ซม. เส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 4 - 10 มิลลิเมตร วัสดุที่ใช้ทำภาชนะบรรจุ เช่น stainless steel polyethylene แก้ว PEEK เป็นต้น สำหรับส่วนที่เป็น packing material ที่บรรจุอยู่ภายใน ได้แก่ silica based resins gels bonded phases เป็นต้น
- 5.2. Guard column นิยมต่อระหว่างส่วน injector และส่วนของ analytical column ซึ่งจะทำหน้าที่กรองอนุภาคหรือสิ่งสกปรกที่ปนเปื้อนมากับสารตัวอย่างรวมทั้งตัวทำละลาย เพื่อช่วยยืดอายุการใช้งานของ analytical column ส่วนที่เป็น packing material จะคล้ายคลึงกับ analytical column

## 6. Column มี 2 ชนิดคือ

- 6.1. Analytical column มีความยาวประมาณ 10 - 30 ซม. เส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 4 - 10 มิลลิเมตร วัสดุที่ใช้ทำภาชนะบรรจุ เช่น stainless steel polyethylene แก้ว PEEK เป็นต้น สำหรับส่วนที่เป็น packing material ที่บรรจุอยู่ภายใน ได้แก่ silica based resins gels bonded phases เป็นต้น
- 6.2. Guard column นิยมต่อระหว่างส่วน injector และส่วนของ analytical column ซึ่งจะทำหน้าที่กรองอนุภาคหรือสิ่งสกปรกที่ปนเปื้อนมากับสารตัวอย่างรวมทั้งตัวทำละลาย เพื่อช่วยยืดอายุการใช้งานของ analytical column ส่วนที่เป็น packing material จะคล้ายคลึงกับ analytical column

## 7. Detector เป็นเครื่องตรวจวัดสัญญาณสำหรับ HPLC เครื่องตรวจวัดที่นิยมใช้ ได้แก่

- 7.1. Ultraviolet-Visible detector: เช่น Diode array detector เป็น detector ที่วัดค่าการดูดกลืนแสงของสาร สามารถวัดได้ที่หลายความยาวคลื่นในเวลาเดียวกัน และวัดได้ตั้งแต่ 190-900 nm ระบบการเดินทางของแสงจะเป็นแบบย้อนแสง แสงจากแหล่งกำเนิดแสง light source จะผ่านไปยัง flow cell ก่อนที่จะผ่านไปยัง monochromator คือ slit และ grating เมื่อแสงตกกระทบบน grating แสงจะกระจายออกเป็นความยาวคลื่นต่างๆ

แล้วไปตกกระทบบนแผงของ Diode array ตรวจวัดสัญญาณออกมาเป็น โครมาโตแกรม Diode array detector สามารถเก็บข้อมูล spectrum ของ พีคต่างๆ ของโครมาโตแกรมและสามารถนำออกมาใช้งานเมื่อไหร่ก็ได้

- 7.2. Fluorescence detector: เป็น detector ที่มีความไวสูงและเฉพาะ (selective) เนื่องจากมีความสามารถในการวัด fluorescence ที่ได้ออกมา จากตัวอย่าง ที่ถูกกระตุ้น (excited) ด้วยแสงยูวี โดยที่แสงยูวีจาก แหล่งกำเนิดแสง light source ผ่านเครื่องกรองแสงคือ monochromator เพื่อให้แสงที่มีความยาวคลื่นตามต้องการผ่านเข้าไปยัง flow cell ที่มีสาร ตัวอย่างที่ออกมาจากคอลัมน์ เมื่อตัวอย่างถูกกระตุ้นจะปล่อย emission ออกมาทุกทิศทางแต่จะมี emission ที่ทำมุม 90 องศาเท่านั้นซึ่งเป็นความ ยาวคลื่นเฉพาะผ่านไปยัง filter ตัดแสงที่ไม่ต้องการออกจากรัศมีนั้นจึงผ่าน เข้าไปยัง photo cell ตรวจวัดสัญญาณออกมาเป็นโครมาโตแกรม ดังนั้น ทั้งความยาวคลื่น excitation และ emission จึงเป็นความยาวคลื่นที่เป็น ลักษณะจำเพาะกับตัวอย่างนั้นๆเท่านั้น ดังนั้นตัวอย่างที่เหมาะสมกับ Fluorescence Detector เช่น ตัวอย่างสารชีวภาพ เลือด ปัสสาวะ เป็นต้น
- 7.3. Refractive index detectors (RI detector): ใช้วัดปริมาณสารใดก็ได้ที่มี ค่าดัชนีหักเหแตกต่างจากเฟสเคลื่อนที่ นั่นคือจะเกิดความแตกต่างกัน ระหว่าง reference cell (มีเฟสเคลื่อนที่ไหลผ่าน) และ sample cell (มี สารที่เราสนใจ) ภายใน detector จึงทำให้ได้ค่าดัชนีหักเหที่ต่างกัน จึง ตรวจวัดสัญญาณได้
- 7.4. Electrochemical detectors: ใช้วัดการสูญเสียหรือได้รับอิเล็กตรอนของ สารที่ออกมาจากคอลัมน์
- 7.5. Conductivity detectors: ใช้วัดความสามารถในการนำไฟฟ้าของสารที่ ต้องการวิเคราะห์กับเฟสเคลื่อนที่

## ภาคผนวก ค

### การคำนวณ

#### 1. หาน้ำหนักของนิกเกิลในเตรตที่ใช้ในการเตรียม 20% (wt)Ni/ZSM-5

เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 20% (wt)Ni/ZSM-5	5	กรัม
ZSM-5 (80%wt)	4	กรัม
Ni (20%wt)	1	กรัม

มวลโมเลกุล Ni	58.70	กรัมต่อโมล
มวลโมเลกุลของนิกเกิลในเตรต	290.80	กรัมต่อโมล

เพราะฉะนั้น Ni 1 กรัม จะต้องใช้นิกเกิลในเตรต  $(290.8/58.7)*1$

จะได้ = 4.95 กรัม

#### 2. หาร้อยละการเปลี่ยนของเซลลูโลส

กำหนดให้	A	=	น้ำหนักกระดาษกรอง
	B	=	น้ำหนักกระดาษกรองรวมตะกอนและถ้วยกระเบื้องก่อนเผา
	C	=	น้ำหนักกระดาษกรองรวมตะกอนและถ้วยกระเบื้องหลังเผา
%conversion	=	$1 - \{(B-A)-C\} \times 100\%$	

ตัวอย่างการคำนวณ จากข้อมูลผลได้ของน้ำตาลแต่ละชนิดและร้อยละการเปลี่ยนของเซลลูโลสที่อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส ในกระบวนการไฮโดรไลซิส

น้ำหนักกระดาษกรอง	0.76	กรัม
น้ำหนักกระดาษกรองรวมตะกอนและถ้วยกระเบื้องก่อนเผา	84.89	กรัม
น้ำหนักกระดาษกรองรวมตะกอนและถ้วยกระเบื้องหลังเผา	83.99	กรัม

$$\begin{aligned} \%conversion &= 1 - \{(84.89 - 0.76) - 83.99\} \times 100\% \\ &= 86.2\% \end{aligned}$$

### 3. การหาร้อยละผลได้ของน้ำตาล

$$\text{ร้อยละผลได้ของน้ำตาล} = (\text{ความเข้มข้นของน้ำตาล} / \text{ความเข้มข้นของเซลลูโลส}) \times 100$$

#### ตัวอย่างการคำนวณ

ในการทดลองใช้เซลลูโลส 1 กรัม ในน้ำ 20 มิลลิลิตร คิดเป็นความเข้มข้นเท่ากับ 50 กรัมต่อลิตร จากผลวิเคราะห์โครมาโตกราฟแบบความดันสูงพบว่า มีน้ำตาลอยู่ 30 กรัมต่อลิตร

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละผลได้ของน้ำตาล} &= 30(\text{g/l})/50(\text{g/l}) \times 100 \\ &= 60 \end{aligned}$$

## ภาคผนวก ง

## ข้อมูลการทดลอง

ตาราง ง1 ข้อมูลผลได้ของน้ำตาลแต่ละชนิดและร้อยละการเปลี่ยนของเซลลูโลสที่อุณหภูมิต่างๆ ในกระบวนการไฮโดรไลซิส (ภาวะ: เซลลูโลส 1 กรัม, 20% Ni/ZSM-5 0.5 กรัม, ความดัน 6 เมกะปาสคาล, ปริมาณน้ำ 20 มิลลิลิตร, ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 10 นาที, ความเร็วรอบของใบกวน 500 รอบต่อนาที)

Temperature (°C)	%conversion	yield				selectivity
		Sobital	mannital	glycerol	fluctose	
150	17.8	0	0	0	0	0
180	23.9	16.71	0	0	0	69.92
200	34.3	20.16	0	0	0.08	58.78
230	86.2	54.46	1.8	2.05	2.43	63.18
250	94.1	8.29	0	0	5.16	8.81

ตาราง ง2 ข้อมูลผลได้ของน้ำตาลแต่ละชนิดและร้อยละการเปลี่ยนของเซลลูโลสที่ความดันไฮโดรเจนต่างๆ (ภาวะ: เซลลูโลส 1 กรัม, 20% Ni/ZSM-5 0.5 กรัม, ปริมาณน้ำ 20 มิลลิลิตร, อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส, ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 10 นาที, ความเร็วรอบของใบกวน 500 รอบต่อนาที)

Pressure (MPa)	%conversion	yield				selectivity
		Sobital	mannital	glycerol	fluctose	
5	80.11	31.47	2.36	2.19	2.48	39.28
6	86.2	54.46	1.8	2.05	2.43	63.18
7	89.91	42.23	1.22	4.55	1.34	46.97

ตาราง ง3 ข้อมูลผลได้ของน้ำตาลแต่ละชนิดและร้อยละการเปลี่ยนของเซลลูโลสที่เวลาทำปฏิกิริยาต่าง ๆ (ภาวะ: เซลลูโลส 1 กรัม, 20% Ni/ZSM-5 0.5 กรัม, ปริมาณน้ำ 20 มิลลิลิตร, อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส, ความดัน 6 เมกะปาสคาล, ความเร็วรอบของใบกวน 500 รอบต่อนาที)

Reaction time (min)	%conversion	yield				selectivity
		Sobital	mannital	glycerol	fluctose	
5	87	64.53	0	1.93	3.27	74.17
10	86.2	54.46	1.8	2.05	2.43	63.18
20	88.6	52.03	2.72	3.28	2.07	58.72
30	91.5	22.29	0	5.39	0	24.36

ตาราง ง4 ข้อมูลผลได้ของน้ำตาลแต่ละชนิดและร้อยละการเปลี่ยนของเซลลูโลสที่อัตราส่วนน้ำหนักเซลลูโลสต่อตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ (ภาวะ: เซลลูโลส 1 กรัม, 20% Ni/ZSM-5 0.5 กรัม, ปริมาณน้ำ 20 มิลลิลิตร, อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส, ความดัน 6 เมกะปาสคาล, ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 5 นาที, ความเร็วรอบของใบกวน 500 รอบต่อนาที)

Ratio	%conversion	yield				selectivity
		Sobital	mannital	glycerol	fluctose	
1/0.25	59	51.37	0	0.93	1.72	87.07
1/0.5	87	64.53	0	1.93	3.27	74.17
1/0.75	89.65	59.23	0	6.14	3.32	66.07



## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวอัมพิกา ตั้งจิตมั่น เกิดเมื่อวันที่ 2 กรกฎาคม พ.ศ.2527 สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมี) คณะวิทยาศาสตร์ ในปีการศึกษา 2549 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค สาขาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อ พ.ศ. 2550