

การผลิตเฟอร์พัวร์จากแกลบโดยไฮโดรไลซิสควบคู่กับการสกัดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต



นางสาว วิรัชรอง แสงอรุณเลิศ

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค


คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2547

ISBN 974-17-6611-4

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

FURFURAL PRODUCTION FROM RICE HUSK BY HYDROLYSIS ACCOMPANYING SUPERCRITICAL  
CARBON DIOXIDE EXTRACTION



Miss Wirungrong Sangarunlert

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science in Chemical Technology

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2004

ISBN 974-17-6611-4

หัวข้อวิทยานิพนธ์                      การผลิตเฟอร์พูล์จากแกลบโดยไฮโดรไลซิสควบคู่กับการสกัดด้วย  
คาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต  
โดย    นางสาว วิริงรอง แสงอรุณเลิศ  
สาขาวิชา                                    เคมีเทคนิค  
อาจารย์ที่ปรึกษา                          รองศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสุสิทธิ์

---

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยรับนี้เป็นส่วน  
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์  
(ศาสตราจารย์ ดร.เปี่ยมศักดิ์ เมนะเศวต)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ  
(ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษา  
(รองศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสุสิทธิ์)

..... กรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร.พรพจน์ เปี่ยมสมบูรณ์)

..... กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.แก้วลี พุกษาทร)

วิรั้งรอง แสงอรุณเลิศ : การผลิตเฟอร์ฟูรัลจากแกลบโดยไฮโดรไลซิสควบคู่กับการสกัดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต (FURFURAL PRODUCTION FROM RICE HUSK BY HYDROLYSIS ACCOMPANYING SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE EXTRACTION)  
 อาจารย์ ที่ปรึกษา : รศ.ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสุทธิ, จำนวนหน้า 110 หน้า. ISBN 974-17-6611-4.

เฟอร์ฟูรัลผลิตได้จากปฏิกิริยาไฮเดรชันของเพนโตสที่มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งได้จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเพนโตแซนที่มีในชีวมวล โดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เฟอร์ฟูรัลที่เกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์จะเกิดการสูญเสียโดยปฏิกิริยาข้างเคียงเช่น ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันและปฏิกิริยาการสลายตัว งานวิจัยนี้ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการผลิตเฟอร์ฟูรัลจากแกลบโดยไฮโดรไลซิสควบคู่กับการสกัดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต ในเครื่องปฏิกรณ์ทนอุณหภูมิและความดันสูงแบบกึ่งต่อเนื่อง ขนาดความจุ 80 มิลลิลิตร โดยออกแบบการทดลองเป็นแบบแฟกทอเรียล 2 ระดับที่ส่งผลกระทบต่อร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัล โดยทดลองเปลี่ยนค่าตัวแปรต่อไปนี้ คือ อุณหภูมิ 70-130 องศาเซลเซียส ความดัน 90-160 บาร์ ร้อยละโดยน้ำหนักของกรดซัลฟิวริก 1-5 และอัตราส่วนของกรดซัลฟิวริกต่อแกลบ 5:1-15:1 (vol./wt.) ได้ภาวะที่เหมาะสมคือ อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส ความดัน 160 บาร์ ร้อยละโดยน้ำหนักของกรดซัลฟิวริก 5 อัตราส่วนของกรดซัลฟิวริกต่อแกลบ 5:1 และอัตราการป้อนเข้าคาร์บอนไดออกไซด์ 5 กรัมต่อนาที โดยให้ร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัล 17.71

ผลการทดลองที่ได้จากการออกแบบการทดลอง พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ความดัน ร้อยละโดยน้ำหนักของกรดซัลฟิวริก แต่ลดอัตราส่วนของกรดซัลฟิวริกต่อแกลบ จะทำให้ได้ร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัลเพิ่มขึ้น

เนื่องจากร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัลยังค่อนข้างต่ำ จึงทดลองเพิ่มอัตราการป้อนเข้าคาร์บอนไดออกไซด์และผลิตเฟอร์ฟูรัลด้วยกระบวนการสองขั้นตอน (ไฮโดรไลซิสเบื้องต้น และดีไฮเดรชัน) พบว่าภาวะที่ให้ร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัลสูงสุดคือ อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส ความดัน 180 บาร์ ร้อยละโดยน้ำหนักของกรดซัลฟิวริก 7 อัตราส่วนของกรดซัลฟิวริกต่อแกลบ 1:1 อัตราการป้อนเข้าคาร์บอนไดออกไซด์ 10 กรัมต่อนาที และเวลาในการไฮโดรไลซิสเบื้องต้น 15 นาที โดยให้ร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัล 80.14

ภาควิชา	เคมีเทคนิค	ลายมือชื่อนิสิต.....
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค	ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ปีการศึกษา	2547	

# # 4572495423 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORD : FURFURAL / EXTRACTION / RICE HUSK / SUPERCRITICAL FLUID / CARBON DIOXIDE

WIRUNGRONG SANGARUNLERT : FURFURAL PRODUCTION FROM RICE HUSK BY HYDROLYSIS ACCOMPANYING SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE EXTRACTION

THESIS ADVISOR : SOMKIAT NGAMPRASERTSITH, Dr.de I'INPT, 110 PP. ISBN 974-17-6611-4.

Furfural is produced by acid catalytic dehydration of pentose, which is obtained by acid catalytic hydrolysis of pentosan from biomass. Furfural that produced in a reactor disappears by side reactions such as polymerization and decomposition. The aim of this research was to study the furfural production from rice husk by hydrolysis accompanying supercritical CO<sub>2</sub> extraction. This study was conducted in an 80-ml high pressure and high temperature semi-batch reactor. The two-level factorial experimental design method was used to optimize the production with respect to furfural yield. The process variables are temperature range of 70-130 °C, pressure 90-160 bar, sulfuric acid concentration 1 to 5 (%wt) and ratio of liquid to solid 5:1 to 15:1 (vol./wt.). The optimum condition was at temperature of 130 °C, pressure 160 bar, sulfuric acid concentration 5 %wt, liquid : solid ratio of 5:1 and CO<sub>2</sub> flow rates of 5 g/min which gave 17.71% of theoretical furfural yield.

The results obtained from the experimental design showed that the furfural yield increased with increasing temperature, pressure and sulfuric acid concentration while decreasing ratio of liquid to solid could improved furfural yield.

Because of furfural yield rather low, further experhments were conducted by increasing CO<sub>2</sub> flow rates and the furfural production was performed in two-stage process (pre-hydrolysis and dehydration). The condition for maximum yield was at temperature of 160 °C, pressure of 180 bar, sulfuric acid concentration of 7 %wt, liquid : solid ratio of 1:1, CO<sub>2</sub> flow rates of 10 g/min and pre-hydrolysis time of 15 minutes which gave 80.14 % of theoretical furfural yield.

Department      Chemical Technology      Student's signature.....

Field of study    Chemical Technology      Advisor's signature.....

Academic year 2004

## กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสุทธิ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำการทำวิจัย ตลอดจนให้ความเห็นเพื่อปรับปรุงแก้ไขการทำวิจัยให้มีความสมบูรณ์ด้วยดียิ่ง รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำแนะนำ

ผู้วิจัยต้องขอขอบคุณการสนับสนุนเงินทุนจากโครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านเชื้อเพลิงภายใต้โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ศูนย์ปิโตรเลียมและเทคโนโลยีปิโตรเคมี ทุนอุดหนุนโครงการวิจัยหรือค้นคว้าเพื่อทำวิทยานิพนธ์ ทุนสนับสนุนกลุ่มวิทยานิพนธ์เพื่อการตีพิมพ์เผยแพร่ และโครงการทุนวิจัยมหาดบัณฑิต สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) สาขาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี เป็นอย่างยิ่ง

ขอกราบขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.พรพจน์ เปี่ยมสมบูรณ์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เก็จวดี พุกษาทร กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำแนะนำในการจัดทำวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบคุณ ภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ที่ให้ความช่วยเหลือในการวิเคราะห์หาองค์ประกอบทางเคมีของแกลบ

ขอขอบคุณบุคลากรภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่อำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือในการทดลองและห้องปฏิบัติการ

ขอขอบคุณ พี่ๆ เพื่อนๆ น้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคที่คอยช่วยเหลือและเป็นกำลังใจให้การทำวิทยานิพนธ์สำเร็จลุล่วง ขอขอบคุณ คุณเรืองวิทย์ สว่างแก้ว นิสิตปริญญาโท เพื่อนผู้ให้คำแนะนำและช่วยเหลือในการประกอบเครื่องมือ

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ญาติพี่น้อง ที่เป็นกำลังใจอย่างดีและให้การสนับสนุนจนผู้วิจัยสำเร็จการศึกษา

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฌ
สารบัญภาพ.....	ญ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	6
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	6
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	6
2 ทฤษฎี.....	7
2.1 ชีวมวล.....	7
2.2 เฟอร์ฟิวรัลและอนุพันธ์เฟอร์ฟิวรัล.....	13
2.3 สมบัติทางกายภาพ.....	14
2.4 สมบัติทางเคมีและปฏิกิริยา.....	18
2.5 การเปลี่ยนเฟอร์ฟิวรัลเป็นอนุพันธ์หลัก.....	20
2.6 ประโยชน์ของเฟอร์ฟิวรัล.....	21
2.7 วัตถุประสงค์ในการผลิตเฟอร์ฟิวรัล.....	24
2.8 การผลิตเฟอร์ฟิวรัล.....	24
2.9 ของไหลภาวะเหนือวิกฤต.....	28
2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	41
3 เครื่องมือและวิธีการทดลอง.....	44
3.1 รูปแบบการศึกษา.....	44
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง.....	44
3.3 สารตั้งต้นและสารเคมี.....	50
3.4 การดำเนินการวิจัย.....	51

	หน้า
3.5 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย.....	54
4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์.....	58
4.1 องค์ประกอบทางเคมีของแกลบ.....	58
4.2 การทดลองผลิตเฟอร์ฟูรัลจากแกลบโดยไฮโดรไลซิสควบคู่กับ การสกัดด้วยไอน้ำ.....	60
4.3 การทดลองสกัดเฟอร์ฟูรัลด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต.....	61
4.4 การผลิตเฟอร์ฟูรัลจากแกลบโดยไฮโดรไลซิสควบคู่กับการสกัดด้วย คาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต.....	62
4.5 การผลิตเฟอร์ฟูรัลจากแกลบโดยไฮโดรไลซิสควบคู่กับการสกัดด้วย คาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต โดยพิจารณาผลการทดลองที่ ได้จากการออกแบบการทดลองเชิงแฟกทอเรียลแบบ $2^k$ .....	72
4.6 การเปรียบเทียบร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัล.....	76
5 สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ.....	81
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	81
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	83
รายการอ้างอิง.....	84
ภาคผนวก.....	87
ภาคผนวก ก.....	88
ภาคผนวก ข.....	102
ภาคผนวก ค.....	104
ภาคผนวก ง.....	106
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	110



## สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
1.1 อัตราส่วนของการเปลี่ยนแปลงปริมาณผลผลิตทางการเกษตร เป็นวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร.....	2
1.2 การประเมินศักยภาพพลังงานจากวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร.....	3
2.1 สมบัติทางกายภาพของเฟอร์ฟูรัลและอนุพันธ์ฟูแรน.....	16
2.2 ความสามารถในการละลายซึ่งกันและกันของเฟอร์ฟูรัลและน้ำ.....	18
2.3 ผลผลิตเฟอร์ฟูรัลที่ได้จากวัตถุดิบชนิดต่างๆ.....	25
2.4 สมบัติกายภาพของของไหลภาวะเหนือวิกฤต เปรียบเทียบกับแก๊สและของเหลว.....	30
2.5 การเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต และตัวทำละลายอินทรีย์ ที่ 25 องศาเซลเซียส.....	30
2.6 ข้อมูลอุณหภูมิและความดันวิกฤตของสารชนิดต่างๆ.....	32
3.1 ตัวแปรและระดับของตัวแปรที่ทำการศึกษา.....	52
3.2 การออกแบบการทดลองแบบแฟกทอเรียล 4 ตัวแปร.....	53
4.1 ผลการวิเคราะห์ความชื้นของแกลบก่อนและหลังสกัดสารแทรก.....	60
4.2 สรุปผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของแกลบ.....	60
4.3 การออกแบบการทดลองและร้อยละผลได้ของเฟอร์ฟูรัลจากแกลบโดยไฮโดรไลซิส ควบคู่กับการสกัดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต.....	63
4.4 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัล.....	64
4.5 ค่าสถิติสำหรับสมการถดถอยเชิงเส้นของผลตอบสนองร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัล.....	67
4.6 การเปรียบเทียบร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัลของงานวิจัยอื่นกับงานวิจัยนี้.....	76
ก1 ผลการวิเคราะห์หาปริมาณสารแทรกในตัวทำละลายเอทานอล-เบนซีนของแกลบ.....	90
ก2 ผลการวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรเซลลูโลสของแกลบ.....	92
ก3 ผลการวิเคราะห์หาปริมาณลิกนินของแกลบ.....	94
ก4 ผลการวิเคราะห์หาปริมาณแอลฟา-เซลลูโลสของแกลบ.....	96
ก5 ผลการวิเคราะห์หาปริมาณเถ้าของแกลบ.....	97
ก6 ผลการวิเคราะห์หาปริมาณเพนโตแซนของแกลบ.....	101

## สารบัญภาพ

ภาพประกอบ	หน้า
2.1 สายโซ่ตรงของกลูโคสที่เชื่อมต่อกันด้วยพันธะ $\beta$ -Glycosidic ประกอบเป็นเซลลูโลส.....	8
2.2 โมโนเมอร์ที่สำคัญของเฮมิเซลลูโลส.....	10
2.3 โครงสร้างแบบพอลิเมอร์ของกลูโคสในแป้ง.....	11
2.4 การเชื่อมต่อแบบ $\beta$ -O-4 ของโครงสร้างลิกนิน.....	11
2.5 โมโนเมอร์ที่สำคัญของลิกนิน.....	12
2.6 สรุประบวนการไฮโดรไลซิสของกลุ่มน้ำตาลเฮกโซส กลุ่มน้ำตาลเพนโตส และลิกนิน.....	13
2.7 สูตรโครงสร้างของเฟอร์ฟูรัลและอนุพันธ์ของเฟอร์ฟูรัล.....	14
2.8 เฟอร์ฟูรัลและการเกิดอนุพันธ์ของเฟอร์ฟูรัล.....	14
2.9 สมดุลไอ-ของเหลวในระบบเฟอร์ฟูรัล-น้ำ.....	17
2.10 ปฏิกิริยาการเกิดเฟอร์ฟูรัล.....	26
2.11 ปฏิกิริยาการสูญเสียเฟอร์ฟูรัล.....	26
2.12 ค่าคงที่ของความเร็วของปฏิกิริยาการแตกตัวของเพนโตแซน ปฏิกิริยาการสลายตัวของเพนโตส ปฏิกิริยาคอนเดนเซชัน และปฏิกิริยาการกลายเป็นเรซินของเฟอร์ฟูรัล.....	27
2.13 เฟสไดอะแกรมของของไหลภาวะเหนือวิกฤต.....	29
2.14 เส้นทางการเข้าสู่ภาวะเหนือวิกฤตจากของเหลวและแก๊ส.....	31
2.15 การเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นรีดิวซ์ของสารบริสุทธิ์ในบริเวณที่ใกล้กับจุดวิกฤต.....	33
2.16 การเปลี่ยนแปลงสภาพแพร่ของคาร์บอนไดออกไซด์ ในช่วงอุณหภูมิ-ความดันต่างๆ.....	34
2.17 การเปลี่ยนแปลงความหนืดของคาร์บอนไดออกไซด์กับความดันที่อุณหภูมิต่างๆ.....	36
2.18 ผลของความดันที่มีต่อสภาพขั้วของอีเทน โพรเพน ฟลูโอโรฟอร์ม และซัลเฟอร์เฮกซะฟลูโอไรด์ ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส.....	36
2.19 ความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติพื้นฐานกับลักษณะเฉพาะของของไหลภาวะเหนือวิกฤตที่มีต่อการสกัด.....	39

## สารบัญญภาพ (ต่อ)

ฉ

ภาพประกอบ	หน้า
2.20 เฟสไดอะแกรมของคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต.....	40
3.1 ชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการผลิตเฟอร์พัวร์จากแกลบโดยไฮโดรไลซิส ควบคุมกับการสกัดด้วยการกลั่นด้วยไอน้ำ.....	45
3.2 ชุดเครื่องปฏิกรณ์กึ่งต่อเนื่อง ที่ใช้ในการผลิตเฟอร์พัวร์จากแกลบโดยไฮโดรไลซิส ควบคุมกับการสกัดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต.....	46
3.3 อ่างทำความเย็น.....	46
3.4 เครื่องสูบแรงดันสูง.....	47
3.5 อ่างน้ำให้ความร้อน.....	47
3.6 เตาเผาความร้อนสูง.....	48
3.7 เครื่องกักความดันกลับ.....	49
3.8 หลอดเก็บตัวอย่างผลิตภัณฑ์.....	49
3.9 เครื่องยิวี-วิลีเบล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์.....	50
4.1 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณเพนโตแซนกับค่าการดูดกลืนแสง.....	59
4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคแกลบกับร้อยละผลได้เฟอร์พัวร์.....	61
4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการสกัดกับร้อยละการแยกเฟอร์พัวร์.....	62
4.4 Normal Probability Plot ของร้อยละผลได้เฟอร์พัวร์สำหรับการ ผลิตเฟอร์พัวร์จากแกลบโดยไฮโดรไลซิสควบคุมกับการสกัดด้วย คาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต.....	64
4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้างกับ Normal % Probability.....	66
4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้างกับค่าที่ได้จากสมการถดถอย.....	66
4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้างกับลำดับการเก็บข้อมูล.....	67
4.8 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละผลได้เฟอร์พัวร์.....	69
4.9 ผลของความดันต่อร้อยละผลได้เฟอร์พัวร์.....	70
4.10 ผลของความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกต่อร้อยละผลได้เฟอร์พัวร์.....	71
4.11 ผลของอัตราส่วนของกรดซัลฟิวริกต่อแกลบต่อร้อยละผลได้เฟอร์พัวร์.....	72
4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการสกัดกับร้อยละผลได้เฟอร์พัวร์ที่ ได้จากการผลิตเฟอร์พัวร์จากแกลบโดยพิจารณาผลการทดลองที่ได้จาก การออกแบบการทดลองเชิงแฟกทอเรียลแบบ $2^k$ .....	73

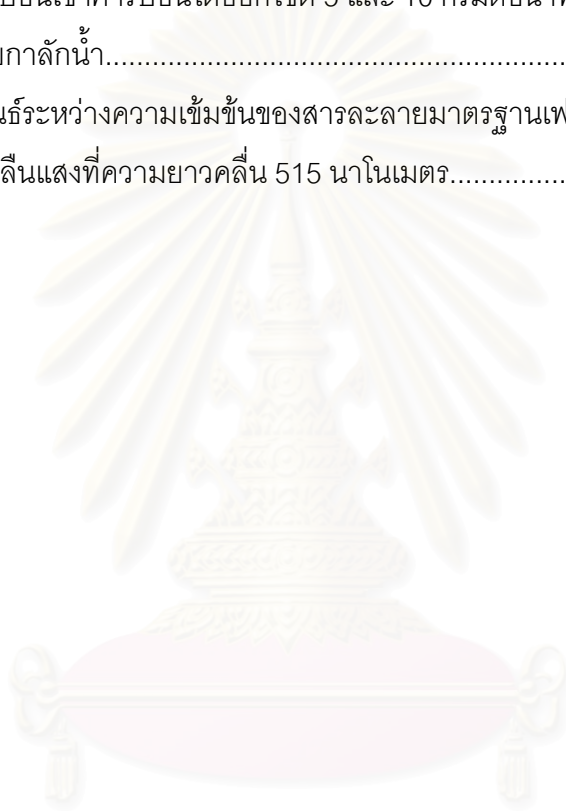
## สารบัญญภาพ (ต่อ)

ฎ

ภาพประกอบ

หน้า

4.13	ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการสกัดกับร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัลที่ได้จากการเพิ่มอัตราการป้อนเข้าคาร์บอนไดออกไซด์เป็น 10 กรัมต่อนาที.....	74
4.14	ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการ pre-hydrolysis กับร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัลที่อัตราการป้อนเข้าคาร์บอนไดออกไซด์ 5 และ 10 กรัมต่อนาที.....	75
ก1	ชุดกลั่นแบบกาลักน้ำ.....	89
ค1	ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานเฟอร์ฟูรัลกับค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 515 นาโนเมตร.....	105



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรม มีผลผลิตทางการเกษตรเป็นจำนวนมาก เช่น ข้าว น้ำตาล ข้าวโพด เป็นต้น ผลผลิตส่วนหนึ่งส่งออกไปยังต่างประเทศมีมูลค่าปีละหลายหมื่นล้านบาท อย่างไรก็ตามในการแปรรูปผลผลิตทางการเกษตรเหล่านี้ จะมีวัสดุเหลือใช้ออกมาจำนวนหนึ่ง ได้แก่ แกลบ ชานอ้อย ชังข้าวโพด เป็นต้น ปริมาณวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรที่สามารถผลิตได้ภายในประเทศ จะแปรผันและขึ้นอยู่กับปริมาณผลผลิตทางการเกษตรของประเทศ ซึ่งจากสถิติการเกษตรของประเทศไทย สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตรและสหกรณ์ ในปีเพาะปลูก 2546/47 เมื่อนำมาคำนวณอัตราส่วนของการเปลี่ยนแปลงปริมาณผลผลิตทางการเกษตรเป็นวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร ดังที่ปรากฏในตารางที่ 1.1 เพื่อประมาณปริมาณวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรที่ผลิตได้รวมทั้งประเทศในปี 2546/47 จะได้ปริมาณประมาณ 63 ล้านตัน โดยถูกนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิง และใช้เพื่อวัตถุประสงค์อื่นๆ ประมาณ 16 ล้านตัน ปริมาณวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร ส่วนที่ยังไม่ได้ใช้เท่ากับ 42 ล้านตัน เทียบเท่ากับพลังงาน 604,822 เทราจูล ( $6.04 \times 10^{17}$  จูล) ดังตารางที่ 1.2 วัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรที่สามารถผลิตได้ส่วนใหญ่คือ ชานอ้อยมีปริมาณ 15.6 ล้านตัน และแกลบมีปริมาณ 5.6 ล้านตัน

ในปัจจุบันนี้ยังไม่ได้มีการนำวัสดุที่เหลือใช้จากการเกษตรมาใช้ให้เป็นประโยชน์เพื่อเพิ่มคุณค่าทางเศรษฐกิจมากนัก จึงเป็นการสมควรที่จะได้ทำการศึกษาวิจัย เพื่อที่จะนำวัสดุเหลือใช้เหล่านี้มาใช้ให้เป็นประโยชน์เพื่อเพิ่มคุณค่าทางเศรษฐกิจให้มากขึ้น เช่น ใช้ผลิตสารเคมี เช่น เฟอร์ฟูรัล (Furfural) ไชลิตอล (Xylitol) เอทานอล (Ethanol) ใช้ผลิตแก๊สชีวภาพ ใช้ผลิตถ่านกัมมันต์ (Activated Carbon) ซึ่งนำมาอัดทำเป็นเชื้อเพลิง ไม้อัด และใช้เป็นส่วนผสมในการทำคอนกรีตเบา เป็นต้น

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 1.1 อัตราส่วนของการเปลี่ยนแปลงปริมาณผลผลิตทางการเกษตรเป็นวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร, ปีเพาะปลูก 2546/47

ชนิด	ผลผลิตต่อปี (10 <sup>6</sup> กก.)	วัสดุเหลือใช้	อัตราส่วนวัสดุ เหลือใช้ต่อผลผลิต	วัสดุเหลือใช้ที่เกิดขึ้น (10 <sup>6</sup> กก.)
1. อ้อย	53,494	ชานอ้อย	0.291	15,567
		ส่วนยอดและใบ	0.302	16,155
2. ข้าว	24,172	แกลบ	0.230	5,560
		ฟาง (ส่วนบน)	0.447	10,805
3.ปาล์มน้ำมัน	3,256	ทะลายปาล์ม	0.428	1,394
		เส้นใยปาล์ม	0.147	479
		กะลาปาล์ม	0.049	160
		ก้าน	2.604	8,479
		ทะลายตัวผู้	0.233	759
4. มะพร้าว	1,400	เปลือก	0.362	507
		กะลามะพร้าว	0.160	224
		ทะลายมะพร้าว	0.049	69
		ทางมะพร้าว	0.225	315
5. มันสำปะหลัง	19,064	ลำต้น	0.088	1,678
6. ข้าวโพด	4,286	ซังข้าวโพด	0.273	1,170
7. ถั่วลิสง	138	เปลือก	0.323	45
8. ฝ้าย	36	ลำต้น	3.232	116
9. ถั่วเหลือง	319	ลำต้น, ใบ, เปลือก	2.663	849
10. ข้าวฟ่าง	142	ใบ, ต้น	1.252	178

ที่มา : 1. "ผลผลิต": ศูนย์สารสนเทศการเกษตร, สถิติการเกษตรของประเทศไทย ปีเพาะปลูก 2546/2547, กรุงเทพฯ, 2547.

2. "อัตราส่วนวัสดุเหลือใช้ต่อผลผลิต" สำหรับชานอ้อย ฟางข้าว ต้นมันสำปะหลัง เปลือก ถั่วลิสง และต้นฝ้าย: Bhattacharya S.C., Shrestha R.M. and Suchitra Ng., Potential of Biomass Residue Availability : The Case of Thailand, Energy Sources, Vol.11, 1989.

3. "อัตราส่วนวัสดุเหลือใช้ต่อผลผลิต" สำหรับไบและยอดอ้อย ชังข้าวโพด วัสดุเหลือใช้จากถั่วเหลืองและข้าวฟ่าง: กรมพัฒนาและส่งเสริมพลังงาน, การศึกษาพฤติกรรมและรูปแบบการใช้พลังงานในการเพาะปลูก, 2535.
4. "อัตราส่วนวัสดุเหลือใช้ต่อผลผลิต" สำหรับแกลบ: Black & Veatch(Thailand), Thailand Biomass-Based Power Generation and Cogeneration within Small Rural Industries(Progress report), 1999.
5. "อัตราส่วนวัสดุเหลือใช้ต่อผลผลิต" สำหรับปาล์มน้ำมัน: กรมพัฒนาและส่งเสริมพลังงาน, รายงานผลการสำรวจวัสดุเหลือใช้จากปาล์มน้ำมัน, 2538.
6. "อัตราส่วนวัสดุเหลือใช้ต่อผลผลิต" สำหรับมะพร้าว: กรมพัฒนาและส่งเสริมพลังงาน, รายงานผลการสำรวจวัสดุเหลือใช้จากมะพร้าว, 2537.

ตารางที่ 1.2 การประเมินศักยภาพพลังงานจากวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร, ปีเพาะปลูก 2546/47

ชนิด	วัสดุเหลือใช้	แฟกเตอร์ของการใช้เป็นพลังงาน	ปริมาณวัสดุเหลือใช้ที่เป็นพลังงาน (10 <sup>6</sup> กก.)	แฟกเตอร์วัสดุเหลือใช้ที่ยังไม่มีการใช้	ปริมาณวัสดุเหลือใช้ที่ยังไม่มีการใช้ (10 <sup>6</sup> กก.)	ค่าความร้อน (เมกะจูล/กก.)	พลังงาน (เทราจูล)
1. อ้อย	ชานอ้อย	0.793	12,344	0.207	3,222	14.40	46,401
	ส่วนยอดและใบ	0.000	0	0.986	15,929	17.39	277,006
2. ข้าว	แกลบ	0.507	2,819	0.493	2,741	14.27	39,112
	ฟาง (ส่วนบน)	0.000	0	0.684	7,391	10.24	75,679
3. ปาล์มน้ำมัน	ทะลายปาล์ม	0.030	42	0.584	814	17.86	14,535
	เส้นใยปาล์ม	0.858	411	0.134	64	17.62	1,130
	กะลาปาล์ม	0.588	94	0.037	6	18.46	109
	ก้าน	0.000	0	1.000	8,479	9.83	83,345
	ทะลายตัวผู้	0.000	0	1.000	759	16.33	12,389

ตารางที่ 1.2 การประเมินศักยภาพพลังงานจากวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร, ปีเพาะปลูก 2546/47  
(ต่อ)

ชนิด	วัสดุเหลือใช้	แฟกเตอร์ของการใช้เป็นพลังงาน	ปริมาณวัสดุเหลือใช้ที่ใช้เป็นพลังงาน (10 <sup>6</sup> กก.)	แฟกเตอร์วัสดุเหลือใช้ที่ยังไม่มีการใช้	ปริมาณวัสดุเหลือใช้ที่ยังไม่มีการใช้ (10 <sup>6</sup> กก.)	ค่าความร้อน (เมกะจูล/กก.)	พลังงาน (เทราจูล)
4. มะพร้าว	เปลือก	0.289	146	0.595	302	16.23	4,894
	กะลามะพร้าว	0.413	93	0.378	85	17.93	1,518
	ทะลายมะพร้าว	0.144	10	0.843	58	15.40	891
	ทางมะพร้าว	0.159	50	0.809	255	16.00	4,077
5. มันสำปะหลัง	ลำต้น	0.000	0	0.407	683	18.42	12,577
6. ข้าวโพด	ซังข้าวโพด	0.193	226	0.670	784	18.04	14,142
7. ถั่วลิสง	เปลือก	0.000	0	1.000	45	12.66	564
8. ฝ้าย	ลำต้น	0.000	0	1.000	116	14.49	1,686
9. ถั่วเหลือง	ลำต้น, ใบ, เปลือก	0.007	6	0.760	646	19.44	12,551
10. ข้าวฟ่าง	ใบ, ต้น	0.118	21	0.648	115	19.23	2,215
รวมทั้งหมด							604,822

ที่มา : 1. "แฟกเตอร์ของการใช้เป็นพลังงาน" และ "แฟกเตอร์วัสดุเหลือใช้ที่ยังไม่มีการนำไปใช้" สำหรับใบและยอดอ้อย ฟางข้าว ต้นมันสำปะหลัง ซังข้าวโพด และวัสดุเหลือใช้จากถั่วเหลืองและข้าวฟ่าง : กรมพัฒนาและส่งเสริมพลังงาน, การศึกษาพฤติกรรมและรูปแบบการใช้พลังงานในการเพาะปลูก, 2535.  
2. แฟกเตอร์ของการใช้เป็นพลังงาน" และ "แฟกเตอร์วัสดุเหลือใช้ที่ยังไม่มีการนำไปใช้" สำหรับชานอ้อย : Black & Veatch(Thailand), Thailand Biomass-Based Power Generation and Cogeneration within Small Rural Industries(Progress report), 1999.



3. "แฟกเตอร์ของการใช้เป็นพลังงาน" และ"แฟกเตอร์วัสดุเหลือใช้ที่ยังไม่มีการนำไปใช้" สำหรับปาล์มน้ำมัน:กรมพัฒนาและส่งเสริมพลังงาน, รายงานผลการสำรวจวัสดุเหลือใช้จากปาล์มน้ำมัน, 2538.
4. "แฟกเตอร์ของการใช้เป็นพลังงาน" และ "แฟกเตอร์วัสดุเหลือใช้ที่ยังไม่มีการนำไปใช้" สำหรับมะพร้าว:กรมพัฒนาและส่งเสริมพลังงาน, รายงานผลการสำรวจวัสดุเหลือใช้จากมะพร้าว, 2537.
5. "แฟกเตอร์ของการใช้เป็นพลังงาน" สำหรับแกลบ : กรมพัฒนาและส่งเสริมพลังงาน, รายงานพลังงานของประเทศไทย , 2544.

วัสดุเหลือใช้จากการเกษตรพวกแกลบ ชังข้าวโพด ชานอ้อย และอื่นๆ ซึ่งองค์ประกอบส่วนใหญ่ เป็นพวกเซลลูโลส (Cellulose) และเพนโตแซน (Pentosan) สามารถจะไฮโดรไลซ์ (Hydrolyse) ด้วยกรดได้สารเพนโตส (Pentose) จากนั้นผ่านกระบวนการดีไฮเดรชัน (Dehydration) และไซโคลเซชัน (Cyclization) ก็จะได้สารเฟอร์ฟูรัล ซึ่งสามารถนำไปใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมเคมีต่างๆมากมาย เช่น เป็นตัวทำละลายในการทำให้น้ำมันบริสุทธิ์ ใช้เป็นตัวกลางในการสกัดบิวทาไดอีน (Butadiene) จากปิโตรเลียม นอกจากนี้ยังใช้เฟอร์ฟูรัลในอุตสาหกรรมผลิตอนุพันธ์ต่างๆของสารในกลุ่มฟูแรน (Furan) เช่น เฟอร์ฟูรัลแอลกอฮอล์ (Furfuryl Alcohol) เตตระไฮโดรเฟอร์ฟูรัลแอลกอฮอล์ (Tetrahydrofurfuryl Alcohol) เตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran) เป็นต้น และยังใช้ผลิตภัณฑ์ ไนลอน พลาสติก เส้นใยพลาสติก ใช้ในการทำยาฆ่าเชื้อโรค ฆ่าเชื้อรา ฆ่าแบคทีเรีย

แกลบเป็นส่วนที่ห่อหุ้มเมล็ดข้าว จะแยกออกมาเป็นแกลบเมื่อมีการสีเปลือกของข้าวออกมาแล้ว โดยมีเพนโตแซนเป็นองค์ประกอบประมาณ 18-20% ซึ่งน้อยกว่าชังข้าวโพด (30-40%) ชานอ้อย (25-27%) แต่เนื่องจากราคาต่อตันต่ำกว่า และงานวิจัยที่เกี่ยวกับการผลิตเฟอร์ฟูรัลส่วนใหญ่จะใช้ชังข้าวโพด และชานอ้อยเป็นวัตถุดิบ ไม่ค่อยพบใช้แกลบเป็นวัตถุดิบ อีกทั้งประเทศไทยส่งออกข้าวเป็นอันดับต้นๆของโลก จึงมีแกลบเหลือเป็นวัตถุดิบจำนวนมาก จึงเป็นเหตุผลที่เลือกแกลบเป็นวัตถุดิบ

ในระหว่างกระบวนการดีไฮเดรชัน จะมีการสูญเสียเฟอร์ฟูรัลได้โดยปฏิกิริยาการสลายตัว (Decomposition) และปฏิกิริยาคอนเดนเซชัน (Condensation) จึงจำเป็นต้องมีการแยกเฟอร์ฟูรัลออกจากเครื่องปฏิกรณ์โดยเร็ว ซึ่งเทคนิคในการแยกมีดังนี้คือ การกลั่นด้วยไอน้ำ (Steam Distillation) แต่มีข้อเสียคือ จะสิ้นเปลืองพลังงานสูง และการสกัดด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ที่ไตรออกทิลฟอสฟีนออกไซด์ (Trooctylphosphineoxide) แต่ข้อเสียคือ จะทำให้เกิดเรซิน และ

ตัวทำละลายอินทรีย์มีราคาแพง รวมถึงยังต้องหาวิธีกำจัดทิ้ง เพื่อไม่ให้เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นการสกัดเพอร์ฟูรัลด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical Carbon Dioxide Extraction) จึงเป็นทางเลือกที่ดีไม่ทำให้เกิดการสลายตัว ทำให้ได้ผลผลิตเพอร์ฟูรัลที่สูงขึ้น นอกจากนี้การใช้คาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical Carbon Dioxide : SC-CO<sub>2</sub>) เป็นตัวทำละลาย นอกจากจะสามารถละลายผลิตภัณฑ์ที่ต้องการได้อย่างดีแล้ว ยังแยกออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่าย ไม่เป็นพิษ ไม่ทำปฏิกิริยากับผลิตภัณฑ์ ราคาถูก จัดหาได้ง่าย ใช้กระบวนการสกัดที่ไม่ซับซ้อนเพื่อเพิ่มคุณภาพของผลิตภัณฑ์ ลดต้นทุนในการผลิตในเชิงธุรกิจ และไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. ผลิตเพอร์ฟูรัลจากแอลกอฮอล์โดยไฮโดรไลซิสควบคู่กับการสกัดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต
2. ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการผลิต และวิเคราะห์ปริมาณของเพอร์ฟูรัลที่สกัดได้

## 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1. วิเคราะห์ส่วนประกอบทางเคมีของแอลกอฮอล์ที่ใช้เป็นวัตถุดิบ
2. ศึกษาวิธีวิเคราะห์ปริมาณเพอร์ฟูรัลด้วย UV-VISIBLE SPECTROPHOTOMETER
3. ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อปริมาณเพอร์ฟูรัลที่ผลิตได้ และหาภาวะที่เหมาะสมในการผลิต

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ภาวะที่เหมาะสมในการผลิตเพอร์ฟูรัลจากแอลกอฮอล์โดยไฮโดรไลซิสควบคู่กับการสกัดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## บทที่ 2 ทฤษฎี

### 2.1 ชีวมวล

ชีวมวล หมายถึง เศษวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร หรือกากจากกระบวนการผลิตในอุตสาหกรรมการเกษตร เช่น

แกลบ ได้จากการสีข้าวเปลือก

ชานอ้อย ได้จากการผลิตน้ำตาลทราย

เศษไม้ ได้จากการแปรรูปไม้ยางพาราหรือไม้ยูคาลิปตัสเป็นส่วนใหญ่ และบางส่วนได้จากสวนป่าที่ปลูกไว้

กากปาล์ม ได้จากการสกัดน้ำมันปาล์มดิบออกจากผลปาล์มสด

กากมันสำปะหลัง ได้จากการผลิตแป้งมันสำปะหลัง

ซังข้าวโพด ได้จากการสีข้าวโพดเพื่อนำเมล็ดออก

กากและกะลามะพร้าว ได้จากการนำมะพร้าวมาปอกเปลือกออกเพื่อนำเนื้อมะพร้าวไปผลิตกะทิและน้ำมันมะพร้าว

#### 2.1.1 องค์ประกอบทางเคมีของชีวมวล

องค์ประกอบทางเคมีของชีวมวล ได้แก่

- ความชื้น (Moisture)
- สารแทรกในตัวทำละลายเอทานอล-เบนซีน (Ethanol-Benzene Extractive) ได้แก่ ยางเหนียว (Waxes), ไขมัน (Fats), น้ำมัน (Oils), ยางไม้ (Resins), แทนนิน (Tannins) และส่วนประกอบอื่น ๆ ที่ไม่ละลายในอีเทอร์ (Ether)
- ไฮโดรเซลลูโลส (Holocellulose) คือ เฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose) รวมกับเซลลูโลส (Cellulose)

- แอลฟา-เซลลูโลส ( $\alpha$ -Cellulose)
- เถ้า (Ash)
- ลิกนิน (Lignin)
- เพนโตแซน (Pentosan)

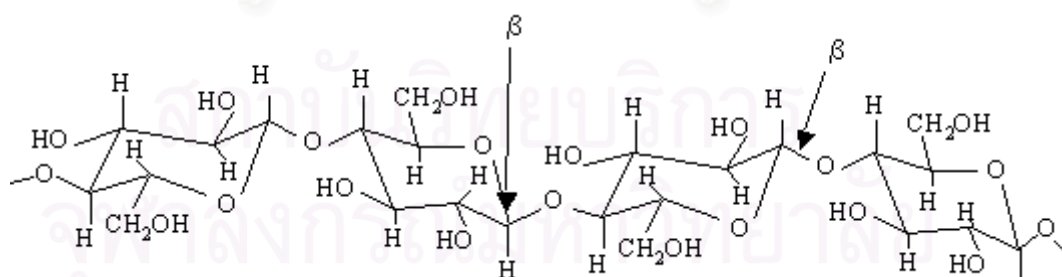
## 2.1.2 สมบัติและกระบวนการแปรรูปที่สำคัญ

### 2.1.2.1 คาร์โบไฮเดรต (Carbohydrate)

คาร์โบไฮเดรต คือ น้ำตาลหรือพอลิเมอร์ของน้ำตาล เช่น ซูโครส (Sucrose) กลูโคส (Glucose) แมนโนส (Mannose) และฟรุคโตส (Fructose) ซึ่งแตกต่างกันที่การจัด H- และ OH-groups ที่ C แบ่งออกเป็น

#### 2.1.2.1.1 เซลลูโลส

เป็นกลุ่มน้ำตาลที่มีรูปร่างแบบเส้นใย (Fibrous Polysaccharide) ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่สำคัญของผนังเซลล์ของพืช และมีอยู่มาก ในเซลลูโลสจะมีการเชื่อมต่อกันของสายโซ่ตรงของกลูโคสแบบ  $\beta$  ( $\beta$ -linkage) ทำให้โครงสร้างมีเสถียรภาพสูงและไม่ค่อยทำปฏิกิริยา เนื่องจากมีพันธะไฮโดรเจนเป็นจำนวนมากระหว่างโครงสร้างของเซลลูโลส ดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 สายโซ่ตรงของกลูโคสที่เชื่อมต่อกันด้วยพันธะ  $\beta$ -Glycosidic ประกอบเป็นเซลลูโลส (จันทนา, 2527)

#### 2.1.2.1.2 เฮมิเซลลูโลส

เป็นกลุ่มน้ำตาลที่ไม่มีรูปร่างเป็นที่แน่นอนอน (Amorphous Polysaccharide) เนื่องจากโครงสร้างที่มีกิ่งก้าน พบรวมกับเซลลูโลส และมีมวลโมเลกุลต่ำกว่า จึงละลายน้ำได้ดีกว่าเซลลูโลส เมื่อถูกไฮโดรไลซ์ เฮมิเซลลูโลสในไม้เนื้อแข็ง (Hardwood) จะเปลี่ยนเป็นไซโลส ในขณะที่ไม้เนื้ออ่อน (Softwood) จะเกิดเป็นน้ำตาลที่มีคาร์บอน 6 อะตอม โครงสร้างของเฮมิเซลลูโลส ประกอบด้วยน้ำตาลที่มีคาร์บอน 5 อะตอม (น้ำตาลไซโลส (D-xylose) และน้ำตาลอะราบินอส (L-arabinose) เป็นชนิดที่สำคัญ) น้ำตาลที่มีคาร์บอน 6 อะตอม (น้ำตาลกาแลคโตส (D-galactose) น้ำตาลกลูโคส (D-glucose) และน้ำตาลแมนโนส (D-mannose) เป็นชนิดที่สำคัญ) และกรดยูโรนิก (Uronic acid)

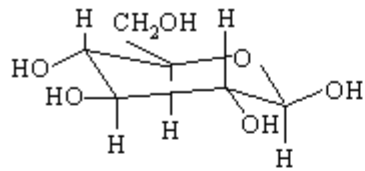
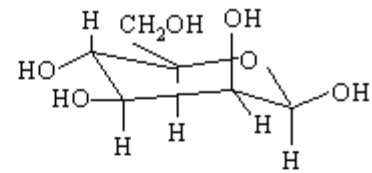
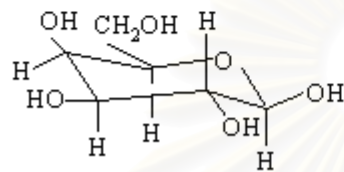
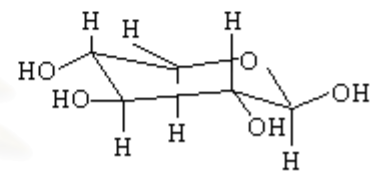
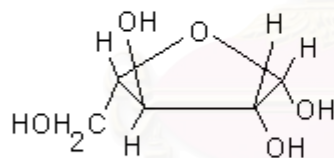
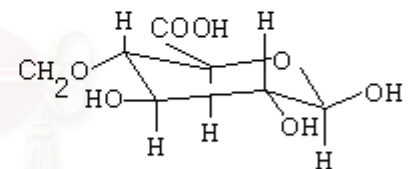
กลุ่มที่มีน้ำตาลเพนโตสหรือไซโลสประกอบอยู่เรียกว่าเพนโตแซน (Pentosan) หรือไซแลน (Xylan) และรูปที่ 2.2 แสดงโมโนเมอร์ (Monomer) ที่สำคัญของเฮมิเซลลูโลส

#### 2.1.2.1.3 แป้ง (Starch)

เป็นกลุ่มน้ำตาลที่มีลักษณะเป็นเม็ด (Granular Polysaccharide) ที่ถูกเก็บไว้ในส่วนที่ใช้เก็บอาหาร (Storage Organ) ของพืช ได้แก่ เมล็ด ราก หัว และลำต้น โครงสร้างประกอบด้วยโมเลกุลของกลูโคสที่เชื่อมต่อบนแบบไกลโคซิดิก (Glycosidic Linkage) ซึ่งเชื่อมต่อกันเป็นเส้นตรงแบบ  $\alpha$ -1,4 และเชื่อมต่อกันเป็นกิ่งก้านแบบ  $\alpha$ -1,6 ดังรูปที่ 2.3

#### 2.1.2.2 ลิกนิน

เป็นกลุ่มสำคัญที่มีในชีวมวล โครงสร้างเป็นพอลิเมอร์ของวงแหวนเบนซีนที่เชื่อมต่อกับโมโนเมอร์ (Monomer) แบบ  $\beta$ -O-4 ( $\beta$ -O-4 linkage) ดังรูปที่ 2.4 และรูปที่ 2.5 แสดงโมโนเมอร์ที่สำคัญของลิกนิน ลิกนินจะทำหน้าที่เป็นกาวเชื่อมเกาะให้เกิดความแข็งแรงเชิงกล (Mechanical Strength) โครงสร้างไม่มีรูปร่างเป็นที่แน่นอน และละลายน้ำได้ดีกว่าเซลลูโลส

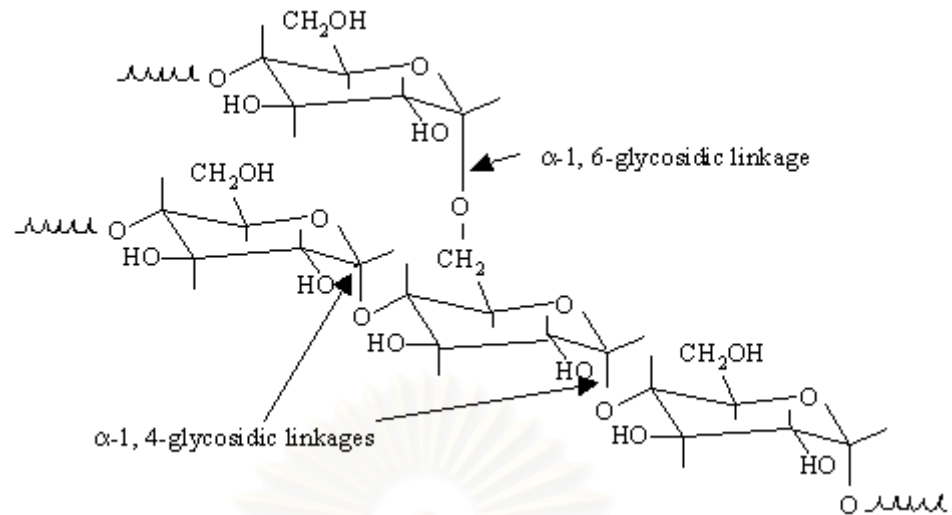
 $\beta$ -D-Glucose $\beta$ -D-Glucopyranose $\beta$ -D-Glup $\beta$ -D-Mannose $\beta$ -D-Mannopyranose $\beta$ -D-Manp $\beta$ -D-Galactose $\beta$ -D-Galactopyranose $\beta$ -D-Galp $\beta$ -D-Xylose $\beta$ -D-Xylopyranose $\beta$ -D-Xylp $\alpha$ -L-Arabinose $\alpha$ -L-Arabinofuranose $\alpha$ -L-Araf

4-O-Methylglucuronic acid

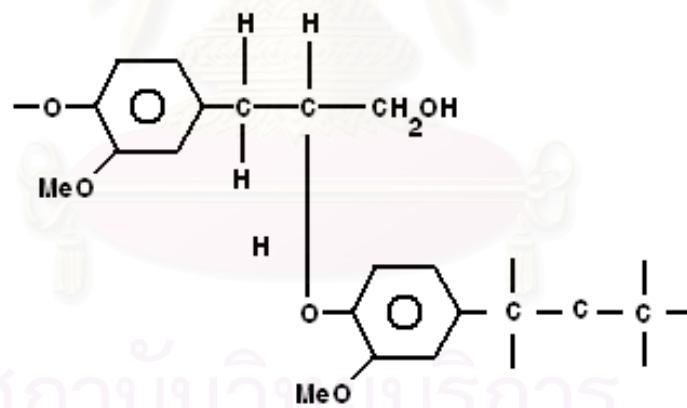
4-O-Methylglucopyranosyluronic acid

4-O-Me- $\alpha$ -D-GlupA

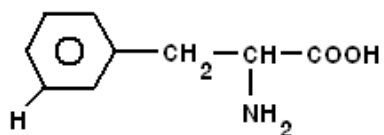
รูปที่ 2.2 โมโนเมอร์ที่สำคัญของเฮมิเซลลูโลส (จันทนา, 2527)



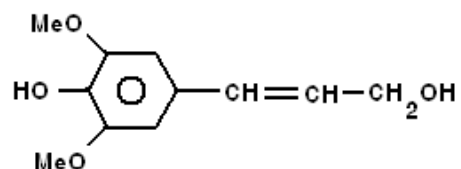
รูปที่ 2.3 โครงสร้างแบบพอลิเมอร์ของกลูโคสในแป้ง (จันทนา, 2527)



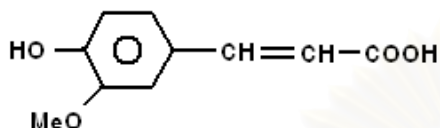
รูปที่ 2.4 การเชื่อมต่อแบบ  $\beta$ -O-4 ของโครงสร้างลิกนิน (จันทนา, 2527)



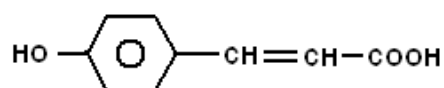
a) PHENYLALANINE



b) SINAPYL ALCOHOL



c) CONIFERYL ALCOHOL



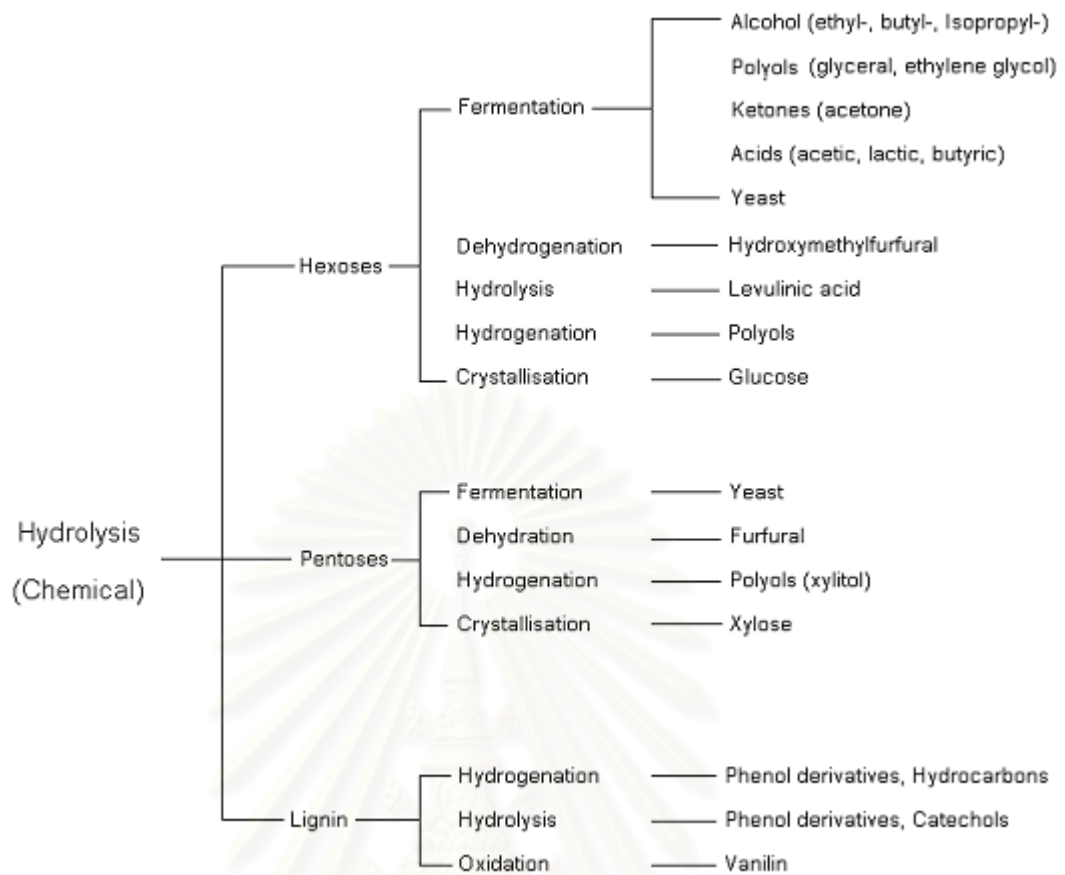
d) PARA COUMARYL ALCOHOL

รูปที่ 2.5 โมโนเมอร์ที่สำคัญของลิกนิน (จันทนา, 2527)

รูปที่ 2.6 แสดงแผนผังสรุปกระบวนการไฮโดรไลซิสของกลุ่มน้ำตาลเฮกไซส (Hexose) กลุ่มน้ำตาลเพนโตส และลิกนิน

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

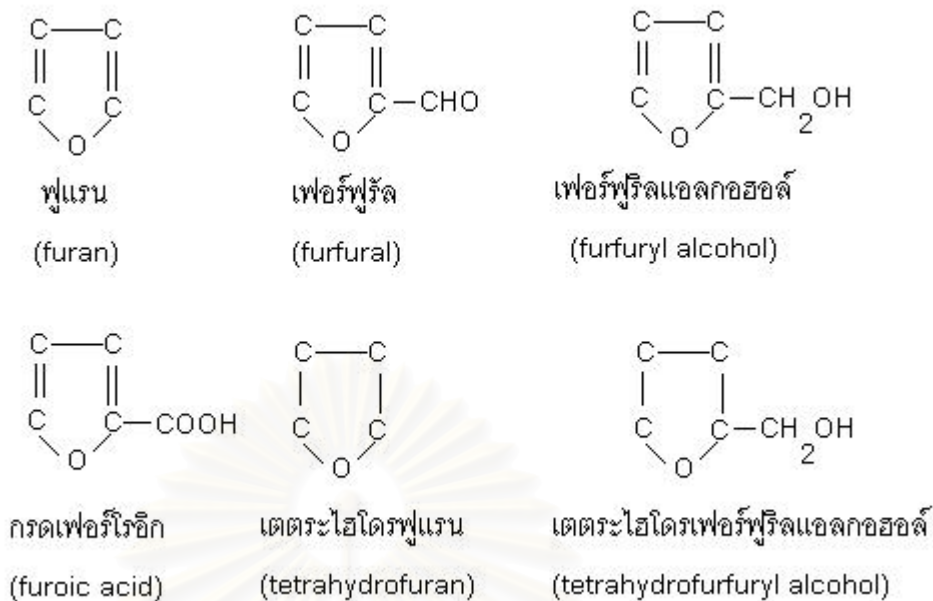




รูปที่ 2.6 สรุปกระบวนการไฮโดรไลซิสของกลุ่มน้ำตาลเฮกโซส กลุ่มน้ำตาลเพนโตส และลิกนิน (วารสารพลังงาน, 2542)

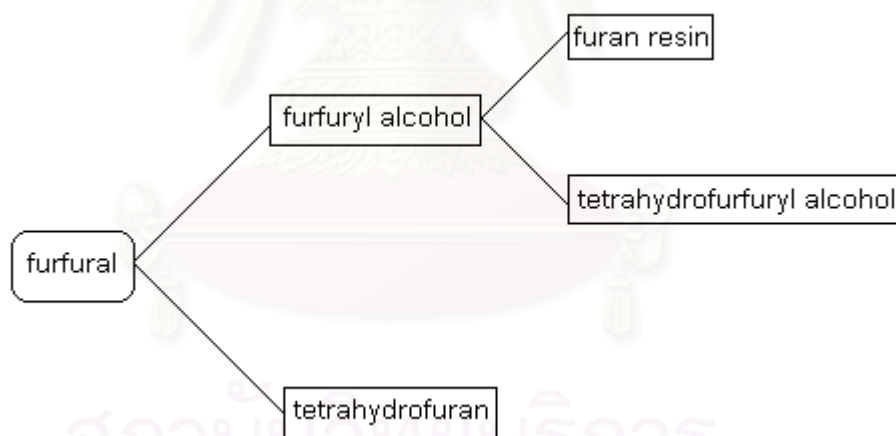
## 2.2 เฟอรัลและอนุพันธ์เฟอรัล

เฟอรัล หรือเฟอรัลดีไฮด์ หรือฟูรอล หรือ 2-เฟอรัลดีไฮด์ หรือเฟอรัล เป็นสารสำคัญในกลุ่มสารประกอบเฮเทอโรไซคลิก (Heterocyclic) กลุ่มฟูแรน (Furan) ซึ่งมีลักษณะเป็นวงแหวนคาร์บอน 5 อะตอมที่มีคาร์บอนไม่อิ่มตัวอยู่ 2 คู่ และมีออกซิเจน 1 อะตอม เฟอรัลเป็นแอลดีไฮด์ (Aldehyde) ที่มี  $-CHO$  อยู่ที่ตำแหน่งที่ 2 ซึ่งได้จากสารคาร์โบไฮเดรตเชิงซ้อนพวกเพนโตแซนที่อยู่ในรูปของเซลลูโลสในเนื้อเยื่อของพืชหลายชนิด อนุพันธ์ของเฟอรัล ได้แก่ เฟอรัลแอลกอฮอล์ (Furfuryl Alcohol) เตตระไฮโดรเฟอรัลแอลกอฮอล์ (Tetrahydrofurfuryl Alcohol) เตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran) กรดเฟอรัลิก (Furoic acid) โดยสูตรโครงสร้างแสดงดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 สูตรโครงสร้างของเฟอร์ฟูรัลและอนุพันธ์ของเฟอร์ฟูรัล (จันทนา, 2527)

เฟอร์ฟูรัลและการเกิดอนุพันธ์ของเฟอร์ฟูรัลสามารถเขียนเป็นแผนผังได้ดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 เฟอร์ฟูรัลและการเกิดอนุพันธ์ของเฟอร์ฟูรัล (จันทนา, 2527)

ในเชิงพาณิชย์ สารเคมีตัวกลางที่สำคัญที่สุดที่ผลิตได้จากเฟอร์ฟูรัลคือ เฟอร์ฟูรัลแอลกอฮอล์ ซึ่งใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตฟูแรนเรซิน และเตตระไฮโดรเฟอร์ฟูรัลแอลกอฮอล์ และเฟอร์ฟูรัลยังสามารถใช้ผลิตเตตระไฮโดรฟูแรนได้ด้วย

### 2.3 สมบัติทางกายภาพ (Physical properties)

เพอร์ฟูรัล ( $C_5H_4O_2$ ) เป็นแอลดีไฮด์เหลว มีกลิ่นคล้ายผลอัลมอนด์ (Almond) ไม่มีสีเมื่อกลั่นใหม่ ๆ แต่จะมีสีคล้ำขึ้นเมื่อสัมผัสกับอากาศ เพอร์ฟูรัลจากอุตสาหกรรมจะมีสีเหลืองสว่างจนถึงสีน้ำตาล จะเกิดการพอร์มเป็นพอลิเมอร์เมื่อเก็บเพอร์ฟูรัลไว้ในที่สัมผัสกับอากาศได้ และการออกซิเดชันของเพอร์ฟูรัลที่ภาวะไอโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้กรดมาลิก (Maleic acid) เพอร์ฟูรัลจะละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ และละลายในสารประกอบอะลิฟาติกไฮโดรคาร์บอนที่อิ่มตัว (Saturated Aliphatic Hydrocarbon) เพียงเล็กน้อย แต่สารประกอบอนินทรีย์จะไม่ละลายในเพอร์ฟูรัล

เพอร์ฟูรัลแอลกอฮอล์ ( $C_5H_6O_2$ ) เป็นของเหลวใสไม่มีสี มีกลิ่นคล้ายแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ (Primary Alcohol) และจะมีสีคล้ำขึ้นเมื่อสัมผัสกับอากาศ ละลายในน้ำ แอลกอฮอล์ อีเทอร์ (Ether) อะซีโตน (Acetone) และเอทิลแอซีเตต (Ethylacetate) ได้อย่างสมบูรณ์ และละลายในตัวทำละลายอินทรีย์เป็นส่วนใหญ่

เตตระไฮโดรเพอร์ฟูรัลแอลกอฮอล์ ( $C_5H_{10}O_2$ ) เป็นของเหลวไม่มีสี จุดเดือดสูง เป็นแอลกอฮอล์ที่ประกอบด้วยวงแหวนเฮเทอโรไซคลิก ละลายได้ดีในน้ำ และเกิดปฏิกิริยาเช่นเดียวกับแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ

ตารางที่ 2.1 แสดงสมบัติที่สำคัญของเพอร์ฟูรัลและอนุพันธ์ที่กล่าวข้างต้น และรูปที่ 2.9 แสดงองค์ประกอบของไอ-ของเหลว สำหรับระบบเพอร์ฟูรัล-น้ำ

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของเฟอร์ฟูรัลและอนุพันธ์ฟูแรน (Kirth-Othmer, 1984)

	Furfural [98-01-1]	FA <sup>a</sup> [98-00-0]	Furan [110-00-9]	THFA <sup>b</sup> [97-99-4]
<i>General properties</i>				
molecular weight	96.09	98.10	68.08	102.13
boiling point at 101.3 kPa (1 atm), °C	161.7	170	31.36	178
freezing point, °C	-36.5		-85.6	<-80
metastable crystalline form		-29		
stable crystalline form		-14.63		
refractive index, $n_D$				
20°C	1.5261	1.4868	1.4214	1.4250
25°C	1.5235			1.4499
density, $d_4$ , at 20°C	1.1598	1.1285	0.9378	1.0511
vapor pressure, 100 Pa (0.75 mm Hg)				
-15°C			130	
0°C			277	
20°C			658	
50°C			1980	
60°C	21	8.5		10
80°C	56	25		28
100°C	132	68		68
120°C	280	164		156
140°C	567	361		324
vapor density (air = 1)	3.3	3.4	2.36	3.5
critical pressure, $P_c$ , MPa <sup>c</sup>	5.502		5.32	
critical temperature, $T_c$ , °C	397		214	
solubility, wt %, in water				
20°C	8.3	∞		∞
25°C			1	
alcohol; ether	∞	∞	∞	∞
<i>Thermodynamic properties</i>				
heat of vaporization, kJ/mol <sup>d</sup>	38.6		27.1	
specific heat (liq), J/(g·K) <sup>d</sup>				
20°C			1.699	
20-27°C				1.774
20-100°C	1.741			
25°C		2.100		
specific heat (vap), J/(g·K) <sup>d</sup>				
31.36°C			1.021	
98.99°C			1.251	
heat of combustion (liq), kJ/mol <sup>d</sup>	2344	2548	2092	2965
<i>Fluid properties</i>				
viscosity, mPa·s (= cP)				
20°C			0.38	6.24
25°C	1.49	4.62		
surface tension, mN/m (= dyn/cm)				
25°C		ca 38		37
29.9°C	40.7			

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของเฟอร์ฟูรัลและอนุพันธ์ฟูแรน (Kirth-Othmer, 1984) (ต่อ)

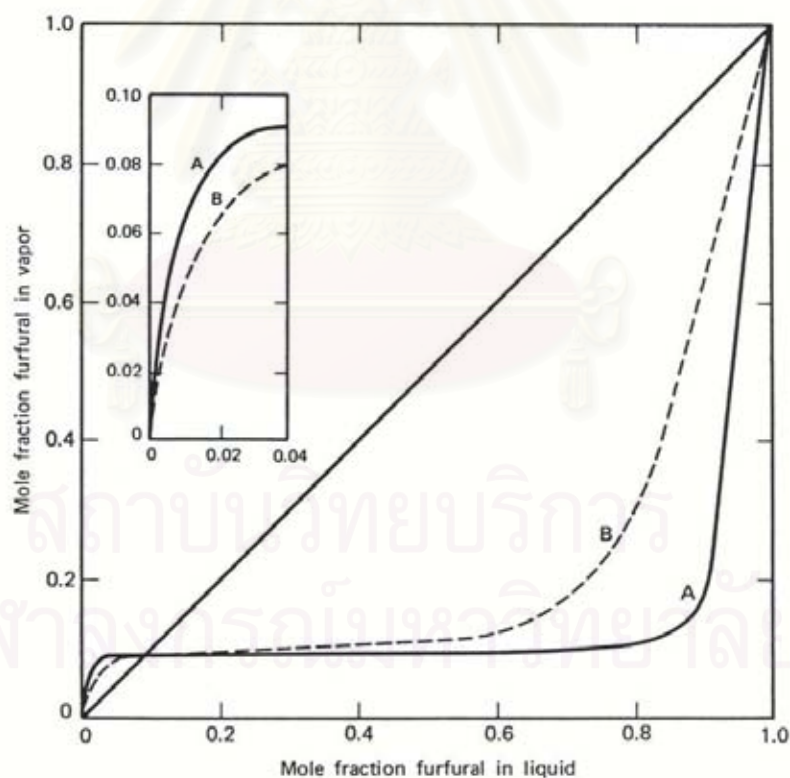
	Furfural [98-01-1]	FA <sup>a</sup> [98-00-0]	Furan [110-00-9]	THFA <sup>b</sup> [97-99-4]
<i>Electrical properties</i>				
dielectric constant				
20°C	41.9			
23°C				13.6
<i>Flammability properties</i>				
explosion limits (in air), vol %	2.1–19.3	1.8–16.3	2.3–14.3	1.5–9.7
flash point, °C				
Tag closed cup	61.7	65	–35.5	
Tag open cup				83.9
ignition temperature, °C	315	391		282

<sup>a</sup> Furfuryl alcohol.

<sup>b</sup> Tetrahydrofurfuryl alcohol.

<sup>c</sup> To convert MPa to atm, divide by 0.101.

<sup>d</sup> To convert J to cal, divide by 4.184.



รูปที่ 2.9 สมดุลไอ-ของเหลวในระบบเฟอร์ฟูรัล-น้ำ เส้น A ที่ความดัน 101 กิโลพาสคัล (1 บรรยากาศ) และเส้น B ที่ความดัน 598 กิโลพาสคัล (5.92 บรรยากาศ) (Kirth-Othmer, 1984)

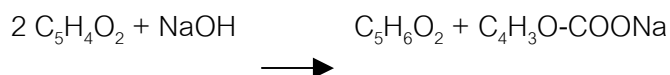
ตารางที่ 2.2 แสดงความสามารถในการละลายซึ่งกันและกันของเฟอร์ฟูรัลและน้ำ ซึ่งจะละลายได้ดีเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 2.2 ความสามารถในการละลายซึ่งกันและกันของเฟอร์ฟูรัลและน้ำ (จันทนา, 2527)

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	เฟอร์ฟูรัล (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	
	เฟสน้ำ	เฟสเฟอร์ฟูรัล
10	7.9	96.1
20	8.3	95.2
30	8.8	94.2
40	9.5	93.3
50	10.4	92.4
60	11.7	91.4
70	13.2	90.3
80	14.8	88.7
90 (จุดเดือด)	16.6	86.5
97.7 (ที่ 760 torr)	18.4	84.1

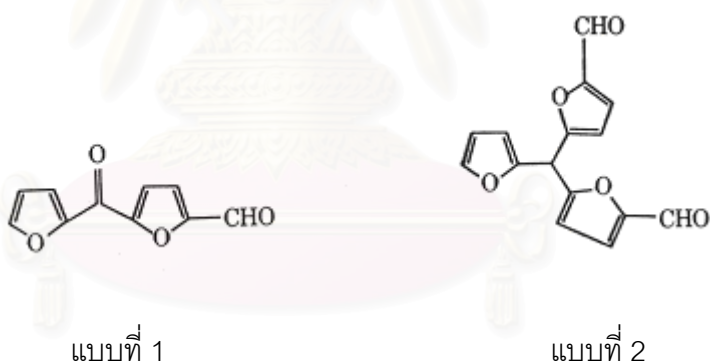
#### 2.4 สมบัติทางเคมีและปฏิกิริยา

เฟอร์ฟูรัลมีลักษณะเป็นแอลโรแมติกแอลดีไฮด์ (Aromatic Aldehyde) สามารถถูกออกซิไดซ์เป็นกรดเฟอร์โรอิก ฤทธิ์ดีวส์เป็นเฟอร์ฟูรัลแอลกอฮอล์ และเปลี่ยนเป็นฟูแรนโดยการดึงเอากลุ่มคาร์บอนิลออก (Decarbonylation) บนตัวเร่งปฏิกิริยาเฉพาะ เฟอร์ฟูรัลสามารถเกิดปฏิกิริยาแคนนิซซาโร (Cannizzaro Reaction) กับด่างแก่ที่เข้มข้น เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ ให้เฟอร์ฟูรัลแอลกอฮอล์ และโซเดียมเฟอร์โรเอต (Sodium Furoate) ดังปฏิกิริยาข้างล่างนี้

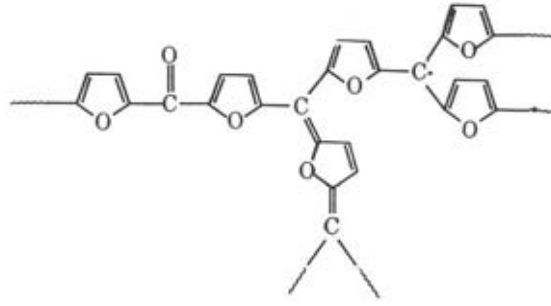


เช่นเดียวกับแอลดีไฮด์ เฟอร์ฟูรัลสามารถรวมตัว (Condense) กับสารประกอบที่มีกลุ่มเมทิลีนที่ว่องไว (Active Methylene) เช่น อะลิฟาติกคาร์บอกซิลิกเอสเทอร์ (Aliphatic Carboxylic Ester) แอนไฮไดรด์ (Anhydride) คีโตน (Ketone) ไนไตรล์ (Nitrile) และไนโตรพาราฟิน (Nitroparffin) เฟอร์ฟูรัลกับเฟอร์ฟูรัล แอลกอฮอล์และสารประกอบฟีนอลิก (Phenolic Compound) จะเกิดเรซิน

การเกิดเรซินของเฟอร์ฟูรัลที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดหรือความร้อนได้มีการค้นพบมาเป็นเวลาหลายปี โดยได้เสนอกลไกการเกิดเป็นปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน และเนื่องจากความซับซ้อนของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน ทำให้ไม่สามารถบอกได้ว่ามีอินเทอร์มีเดียต (Intermediate) เป็นสารใด แต่เมื่อเร็ว ๆ นี้ได้มีการเสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน โดยพิจารณาในเรื่องปฏิกิริยาทางความร้อน (Thermal Reaction) ที่อุณหภูมิ 100-250 องศาเซลเซียสในภาวะสุญญากาศ จะสามารถจำแนกผลิตภัณฑ์อินเทอร์มีเดียตได้เป็น 2 แบบ (Dunlop, 1984) ดังนี้



มีการเสนอโครงสร้างของเรซินที่เกิดขึ้นดังรูปข้างล่าง (Dunlop, 1984) และการที่มีอนุมูลอิสระ (Free Radical) ที่เสถียรในพอลิคอนเดนเสต (Polycondensate) จะไปสนับสนุนว่าเรซินนั้นเป็นตัวยับยั้งที่แรงที่มีต่อการเกิดพอลิเมอไรเซชันทางความร้อน (Thermal Polymerization) ของสไตรีน (Styrene)

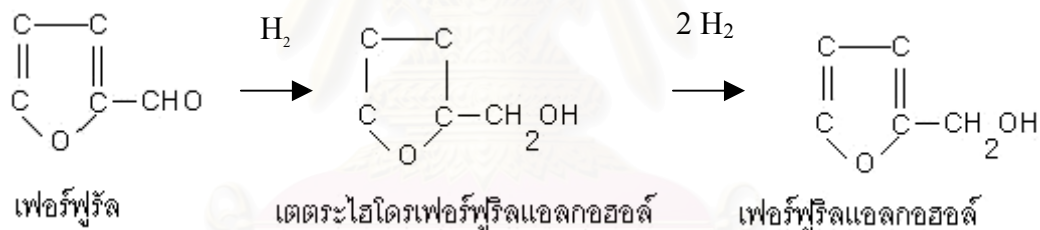


เฟอร์ฟูรัลสามารถทำปฏิกิริยากับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Poly(vinyl alcohol)) โดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดเป็นพอลิไวนิลเฟอร์ฟูรัล (Poly(vinyl furfural)) ซึ่งมีมวลโมเลกุลสูง

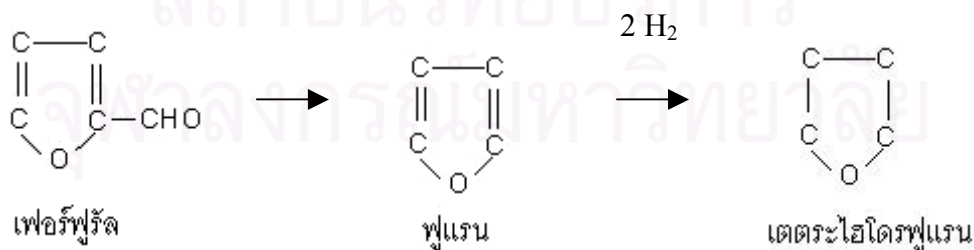
ไนเทรชัน (Nitration) และแฮโลจีเนชัน (Halogenation) ของเฟอร์ฟูรัล จะเกิดการแทนที่ในตำแหน่งที่ 5 ของวงแหวนที่เปิดออก

## 2.5 การเปลี่ยนเฟอร์ฟูรัลเป็นอนุพันธ์หลัก

ปฏิกิริยาการเปลี่ยนเฟอร์ฟูรัลเป็นเฟอร์ฟูรัลแอลกอฮอล์ และเตตระไฮโดรเฟอร์ฟูรัลแอลกอฮอล์ โดยการเติมไฮโดรเจนในภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นดังนี้



เตตระไฮโดรฟูแรนเกิดจากการดึงเอากลุ่มคาร์บอนิลออกจากเฟอร์ฟูรัลในที่มีไฮโดรเจน โดยมีซิงก์-โครเมียม-โมลิบดีนัม (Zinc-Chromium-Molybdenum) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะได้ฟูแรน จากนั้นทำการเติมไฮโดรเจนโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา ก็จะได้เตตระไฮโดรฟูแรน ดังนี้





## 2.6 ประโยชน์ของเฟอ์ฟูรัล

เฟอ์ฟูรัลเป็นสารละลายเฉพาะที่มีความไวต่อปฏิกิริยาคอนเดนเซชันและปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันสูง มีการผลิตในเชิงพาณิชย์จากเปลือกข้าวโอ๊ต โดยบริษัทแควกเกอร์โอ๊ต (Quaker Oats) ประเทศสหรัฐอเมริกา เมื่อครั้งศตวรรษที่ผ่านมา และต่อมาก็ได้มีการวิจัยถึงประโยชน์ของเฟอ์ฟูรัล ซึ่งแบ่งออกเป็น 2 ประเภทใหญ่ๆได้คือ การนำเอาไปใช้ประโยชน์ในทางอุตสาหกรรมโดยตรง และใช้เป็นสารเคมีตัวกลางในการผลิตสารเคมีในกลุ่มฟูแรน

### 2.6.1 การใช้ประโยชน์โดยตรงของเฟอ์ฟูรัล

#### 2.6.1.1 เป็นสารละลายเฉพาะในการทำให้น้ำมันบริสุทธิ์

การใช้ประโยชน์โดยตรงของเฟอ์ฟูรัลส่วนใหญ่จะใช้ในอุตสาหกรรมน้ำมันแร่ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในการผลิตน้ำมันหล่อลื่น โดยจะใช้เฟอ์ฟูรัลในการแยกสารประกอบพวกไซคลิกที่ไม่อิ่มตัวซึ่งมีความสามารถละลายในเฟอ์ฟูรัลสูง การกำจัดสารประกอบเหล่านี้มีความสำคัญต่อการเพิ่มค่าดัชนีความหนืดของน้ำมันเครื่อง และยังช่วยลดปริมาณซัลเฟอร์และคาร์บอนที่เหลืออีกด้วย

ฟินอลเป็นสารคู่แข่งสำคัญของเฟอ์ฟูรัลในอุตสาหกรรมประเภทนี้ และน้ำมันแร่อื่นๆ สามารถปรับปรุงคุณภาพได้ด้วยเฟอ์ฟูรัล เซลล์เพอโรลดีเซลก็สามารถทำให้บริสุทธิ์ได้ด้วยเฟอ์ฟูรัล

#### 2.6.1.2 เป็นตัวกลางในกระบวนการสกัดบิวทาไดอิน

การใช้ประโยชน์โดยตรงของเฟอ์ฟูรัลที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งคือ การสกัดบิวทาไดอินจากปิโตรเลียม โดยในโรงงานขนาดใหญ่จะใช้เฟอ์ฟูรัลเป็นตัวกลางในกระบวนการสกัดแยกโดยการกลั่น เพื่อแยก  $C_4$  ไฮโดรคาร์บอน เช่น นอร์มอล-บิวเทน (n-butane), ไอโซบิวเทน (iso-butane) ออกจากน้ำมัน ซึ่งการเติมเฟอ์ฟูรัลนั้นจะทำให้จุดเดือดของสารประกอบปิโตรเลียมที่ต้องการแยกออกจากกัน ซึ่งปกติจะห่างกันเพียงเล็กน้อยเกิดการเบี่ยงเบนไป เนื่องจากความสามารถในการละลายที่แตกต่างกัน การเบี่ยงเบนของจุดเดื่อนี้จะทำให้การแยกสารประกอบดังกล่าวเป็นไปได้ง่ายขึ้น

### 2.6.1.3 เป็นสารกำจัดสีสำหรับยางไม้ที่เหนียว

สารมีสีที่ไม่ต้องการในยางไม้เหนียวสามารถถูกกำจัดออกได้โดยการกลั่นลำดับส่วนด้วยไอกซ์เฟอร์ฟูรัล ทำให้ได้ยางไม้ที่มีสีสว่าง หรือยางบริสุทธิ์สำหรับใช้ในอุตสาหกรรมน้ำมันชักเงาและกระดาษ

### 2.6.1.4 เป็นสารละลายและช่วยในกระบวนการผลิตถ่านและผลิตภัณฑ์ถ่าน

โดยจะใช้ในการแยกแอนทราซีน (Antracene) ออกจากน้ำมันแอนทราซีน โดยการตกผลึกเฉพาะหรือการระเหิด

### 2.6.1.5 ใช้ในการทำเรซิน

เฟอร์ฟูรัลและฟีนอลสามารถทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นเรซินที่หลอมละลายและละลายได้ และมีสมบัติลอง-โฟล (Long-flow) ซึ่งใช้ประโยชน์ในการหล่อหรือพิมพ์ตามแบบ การประยุกต์ใช้ที่สำคัญคือ ใช้ในการผลิต duroplastic phenolic (Duroplastic Phenolic) เช่นเดียวกับฟอร์มัลดีไฮด์ เฟอร์ฟูรัลเป็นแอลดีไฮด์ชนิดหนึ่งที่สามารถทำให้เกิดผลิตภัณฑ์คอนเดนเซชันในสารละลายกรดหรือด่างที่มีความต้านทานสูงต่อความร้อนและด่าง และมีสมบัติทางไฟฟ้าและทางกลศาสตร์ที่ดี ข้อได้เปรียบของการใช้เฟอร์ฟูรัลแทนฟอร์มัลดีไฮด์ในการผลิตฟีนอลิกเรซินคือ ให้ผลิตภัณฑ์ฟีนอลิกเรซินสูงกว่า ฟีนอลิกเรซินที่เกิดจากเฟอร์ฟูรัล และฟีนอลจะมีสมบัติเฉพาะในการทำแบบหล่อที่เหมาะสมทำให้สามารถทำแบบหล่อขนาดใหญ่ได้ และยังสามารถลดเวลาในการเกิดปฏิกิริยา ทั้งนี้ขึ้นกับความบริสุทธิ์ของเฟอร์ฟูรัล

### 2.6.1.6 เป็นสารละลายที่ว่องไวในการผลิตล้อยอบ

ในการผลิตล้อยอบด้วยแบบหล่อเย็น หินบดจะถูกทำให้เปียกด้วยสารละลายเฟอร์ฟูรัลร้อยละ 2 หรือ 3 ตามด้วยการเติมฟีนอลิกเรซิน โดยเฟอร์ฟูรัลจะทำหน้าที่เป็นพลาสติกไซเซออร์ (Plasticizer) ชั่วคราว และเป็นสารทำให้เปียก (Wetting Agent) ในการผสม ซึ่งจะนำไปทำแบบหล่อเย็นต่อไป หลังจากนั้นจะนำไปอบเพื่อรักษาสภาพของเรซิน เฟอร์ฟูรัลทำปฏิกิริยากับเรซินจะกลายเป็นส่วนสำคัญของพันธะระหว่างโมเลกุลของเรซิน ฝ่าเบรกสำหรับรถยนต์ก็ผลิตด้วยวิธีนี้เช่นเดียวกัน

## 2.6.2 การใช้เฟอร์พูริลเป็นสารตัวกลางในการผลิตสารเคมีในกลุ่มฟูแรน

### 2.6.2.1 ใช้ผลิตเฟอร์พูริลแอลกอฮอล์ ซึ่งสามารถนำไปใช้ประโยชน์ต่างๆได้ดังนี้

- ใช้ผลิตฟูแรนเรซินซึ่งใช้เป็นสารยึดในการหล่อ โดยได้มีการนำมาใช้ในอุตสาหกรรมการหล่อตั้งแต่ปี 1950 เรซินนี้ใช้ในการทำสารยึดทรายที่เป็นของเหลวสำหรับเตรียมแบบหล่อและแกนองค์ประกอบของเฟอร์พูริลแอลกอฮอล์ในสารยึดนี้อาจจะแปรไปตั้งแต่ร้อยละ 45 ถึง 95 ในกระบวนการที่ไม่มีการอบ (No-bake) และแปรไปตั้งแต่ร้อยละ 25 ถึง 60 ในกระบวนการฮอต-บ็อกซ์ (Hot-box)

- ใช้ผลิตฟูแรนเรซินที่มีความต้านทานต่อการกัดกร่อน
- ใช้ในการปรับปรุงคุณภาพของกาวไม้
- ใช้เป็นสารละลายในการแช่สารที่มีรูละเอียด เช่น ไม้ หิน อิฐ ถ่าน หรือแกรไฟต์ ทำให้สารเหล่านี้มีความหนาแน่นสูงขึ้น แข็งแรงขึ้น

### 2.6.2.2 ใช้ผลิตเตตระไฮโดรเฟอร์พูริลแอลกอฮอล์ ซึ่งสามารถนำไปใช้ประโยชน์ต่างๆได้ดังนี้

- ใช้เป็นพลาสติกไซเซอรส์สำหรับการผลิตในลอน
- ใช้เป็นสารละลายสำหรับการสังเคราะห์เรซิน
- ใช้เป็นสารละลายสำหรับสี โดยช่วยให้การกระจายตัวของสีลึกลงและเร็ว
- ใช้เป็นส่วนผสมของสีทาบ้านและสารชักเงา

### 2.6.2.3 ใช้ผลิตเตตระไฮโดรฟูแรน ซึ่งสามารถนำไปใช้ประโยชน์ต่างๆได้ดังนี้

- ใช้เป็นสารละลายสำหรับเรซินสังเคราะห์และเรซินธรรมชาติ
- ใช้เป็นวัตถุดิบในทางเภสัชกรรม
- ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตในลอน 66
- ใช้เป็นตัวทำละลาย

นอกจากนี้เฟอ์ฟูร์ลยังใช้ประโยชน์ด้านอื่นๆอีก เช่น

- ใช้เป็นสารแอมโรแมติกสำหรับใช้ในอุตสาหกรรมบรันดีและน้ำหอม
- ประยุกต์ใช้ในการถนอมและฆ่าเชื้อโรคพวกธัญพืชและไม้แทนฟอร์มาลดีไฮด์ โดยเฟอ์ฟูร์ลมีสมบัติในการฆ่าเชื้อราได้แรงกว่า
- ใช้เป็นสารต้านการแข็งตัว (Antifreeze)
- ประยุกต์ใช้เป็นยาปราบวัชพืชและยาฆ่าแมลง

## 2.7 วัตถุดิบในการผลิตเฟอ์ฟูร์ล

เฟอ์ฟูร์ลผลิตได้จากเพนโตแซนที่มีอยู่ในพืช แต่จะมีพืชเฉพาะอย่างเท่านั้นที่มีเพนโตแซนเป็นองค์ประกอบมากพอที่จะใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตเฟอ์ฟูร์ลได้

วัสดุเหลือใช้จากการเกษตรต่างๆมีเพนโตแซนเป็นองค์ประกอบต่างกัันดังแสดงในตารางที่ 2.3 โดยทฤษฎีแล้ววัสดุที่มีเพนโตแซนเป็นองค์ประกอบทุกชนิดสามารถนำมาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตเฟอ์ฟูร์ลได้ แต่อย่างไรก็ตาม ในการผลิตเป็นอุตสาหกรรมต้องการวัสดุที่ประกอบด้วยเพนโตแซนอย่างน้อยร้อยละ 18 ถึง 20 และปริมาณเพียง 1 ใน 3 ของเพนโตแซนที่มีอยู่ในวัตถุดิบเท่านั้นที่จะสามารถเปลี่ยนเป็นเฟอ์ฟูร์ล เนื่องจากในระหว่างกระบวนการดีไฮเดรชันเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงอื่นๆ ทำให้ผลผลิตเฟอ์ฟูร์ลลดลง ด้วยเหตุผลนี้จึงจำเป็นต้องมีการแยกเฟอ์ฟูร์ลออกจากเครื่องปฏิกรณ์โดยเร็ว การสกัดเฟอ์ฟูร์ลด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตจึงเป็นทางเลือกที่ดีไม่ให้เกิดการสลายตัว ทำให้ได้ผลผลิตเฟอ์ฟูร์ลที่สูงขึ้น

## 2.8 การผลิตเฟอ์ฟูร์ล

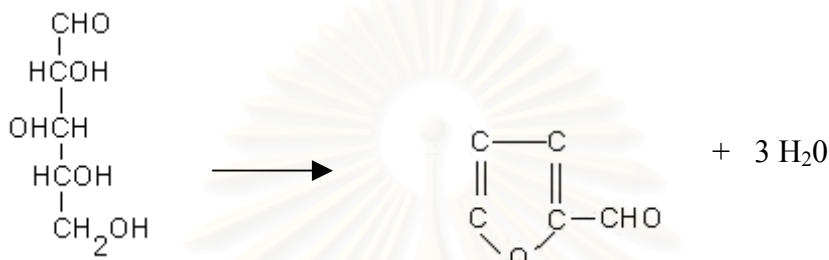
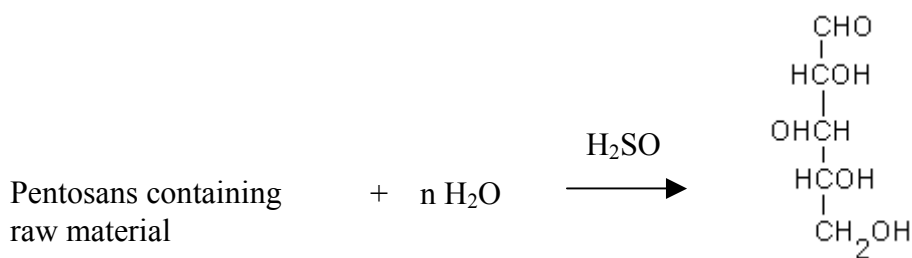
### 2.8.1 เคมีของการเกิดเฟอ์ฟูร์ล

เฟอ์ฟูร์ลผลิตได้จากวัตถุดิบที่มีเพนโตแซนเป็นองค์ประกอบ โดยการไฮโดรไลซิส ขั้นตอนแรกของการเกิดเฟอ์ฟูร์ลคือ ไซเพนโตแซนจะถูกไฮโดรไลซ์เป็นเพนโตสในสารละลายกรดที่อุณหภูมิสูง ขั้นที่สอง เพนโตสจะเปลี่ยนเป็นเฟอ์ฟูร์ลโดยการคายน้ำออก ดังรูปที่ 2.10 โดยมีผลผลิตเฟอ์ฟูร์ลที่เกิดจากการคำนวณมวลสารสัมพันธ์เกิดขึ้น 72.72 กรัมต่อเพนโตแซน 100 กรัม

ตารางที่ 2.3 ผลผลิตเฟอร์ฟูรัลที่ได้จากวัตถุดิบชนิดต่างๆ (ร้อยละต่อน้ำหนักแห้ง)

วัตถุดิบ	ร้อยละเพนโตแซน (เฉลี่ย)	ร้อยละผลผลิตเฟอร์ฟูรัลใน อุตสาหกรรม
ซังข้าวโพด	30-32	10
เปลือกข้าวโอ๊ต	32	10
เปลือกอัลมอนด์	30	9-10
ชานอ้อย	25-27	8-9
เปลือกฝ้าย	27	8-9
เปลือกเมล็ดฮาเซล (Hazelnut)	24	7-8
ไม้เนื้อแข็งพวกเบิช (Birch)	21-24	6-8
เปลือกเม็ดทานตะวัน	23-25	6-7
แกลบ	16-18	6
เปลือกไม้บีช (Beech Bark)	19-21	5-6
เกาลัด (Chestnut) หลังจากสกัดแทนนิน	18	5-6
โอลีฟที่ถูกรีด (Olive Press Cake)	21-23	5-6
ไม้ควบราโช (Quebracho wood) หลังจาก ที่สกัดแทนนิน	19	5-6

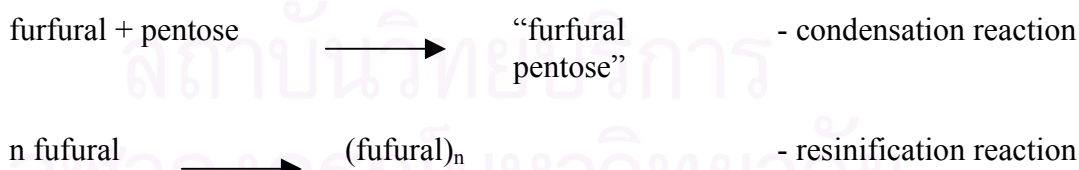
ที่มา : W.Jaeggli, Integrated production of furfural and acetic from fibrous residue in a continuous process. (1975)



Stoichiometric yield of furfural is 72.72 g per 100 g of pentosan

รูปที่ 2.10 ปฏิกิริยาการเกิดเฟอร์ฟูรัล (Arnold and Buzzard, 2003)

ในขณะที่เกิดไฮโดรไลซิสของโมเลกุลขนาดใหญ่ของเพนโตแซนเป็นโมเลกุลเดี่ยวและเกิดเพนโตสอย่างรวดเร็วและมีปริมาณมากนั้น จะเกิดการสูญเสียน้ำจากเพนโตส 3 โมเลกุลกลายเป็นเฟอร์ฟูรัล ในขณะที่เดียวกันเฟอร์ฟูรัลบางส่วนจะสูญเสียไปโดยการทำปฏิกิริยารวมตัวกับเพนโตสที่ถูกดึงน้ำออกบางส่วน ทำให้กลายเป็นเรซินดังรูปที่ 2.11

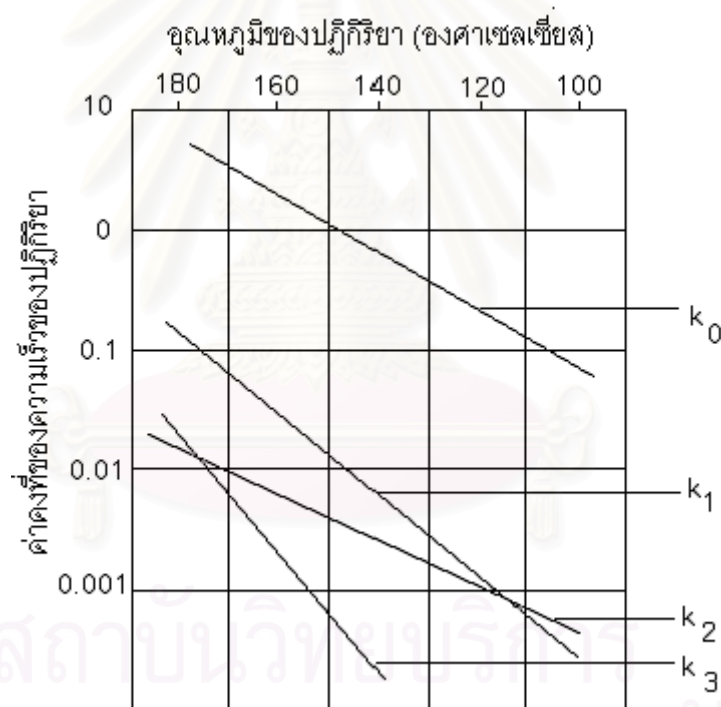


รูปที่ 2.11 ปฏิกิริยาการสูญเสียเฟอร์ฟูรัล (Arnold and Buzzard, 2003)

## 2.8.2 ผลของตัวแปรที่มีต่อการเกิดเฟอร์พัวร์

### 2.8.2.1 อุณหภูมิ

เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาหลายปฏิกิริยาในขณะเดียวกัน จึงจำเป็นที่จะต้องทำให้ปฏิกิริยาคอนเดนเซชัน และปฏิกิริยาของการกลายเป็นเรซินเกิดน้อยลง ในขณะที่ต้องทำให้เกิดปฏิกิริยาเป็นเฟอร์พัวร์มาก ค่าคงที่ของความเร็วของปฏิกิริยาแสดงในรูปที่ 2.12 พบว่าที่อุณหภูมิสูง ค่าคงที่ของความเร็วของปฏิกิริยาการแตกตัวของเพนโตแซนและปฏิกิริยาการสลายตัวของเพนโตสจะสูง ทำให้การเกิดเป็นเฟอร์พัวร์สูง ในขณะเดียวกันค่าคงที่ของความเร็วของปฏิกิริยาคอนเดนเซชันและปฏิกิริยาการกลายเป็นเรซินของเฟอร์พัวร์ก็สูงขึ้นด้วย ดังนั้นอุณหภูมิจึงเป็นปัจจัยสำคัญประการหนึ่งของการควบคุมการสูญเสียเฟอร์พัวร์โดยปฏิกิริยาคอนเดนเซชันและปฏิกิริยาการกลายเป็นเรซินให้เกิดขึ้นน้อยที่สุด



รูปที่ 2.12 ค่าคงที่ของความเร็วของปฏิกิริยาการแตกตัวของเพนโตแซน ( $k_0$ ) ปฏิกิริยาการสลายตัวของเพนโตส ( $k_1$ ) ปฏิกิริยาคอนเดนเซชัน ( $k_2$ ) และปฏิกิริยาการกลายเป็นเรซินของเฟอร์พัวร์ ( $k_3$ ) (William and Dunlop, 1976)

### 2.8.2.2 ความเข้มข้นของกรด

ผลผลิตเฟอร์ฟูรัลเป็นส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของกรด กรดแร่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความไวสูง แต่อย่างไรก็ตามกรดไฮโดรคลอริกซึ่งมีความสามารถในการกลายเป็นไอสูงจะปรากฏอยู่ในสารที่ถูกกลั่นออกมาสูงและไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ ทำให้ความเข้มข้นของกรดในปฏิกิริยาลดลง ซึ่งจะปลดความไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในเฟสของเหลวด้วย ในขณะที่ถ้าใช้กรดซัลฟิวริกจะยังคงมีปริมาณกรดในปฏิกิริยาสูง จึงเป็นข้อจำกัดอย่างหนึ่งในการเลือกใช้กรดเพื่อผลประโยชน์ในทางเศรษฐกิจ

### 2.8.2.3 อัตราส่วนของของเหลวต่อของแข็ง (ซีวมวล)

อัตราส่วนของของเหลวต่อของแข็งในเครื่องปฏิกรณ์จะต้องพอเหมาะ ไม่ให้สูงเกินไปเพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง

### 2.8.2.4 ความดันของคาร์บอนไดออกไซด์เหลว

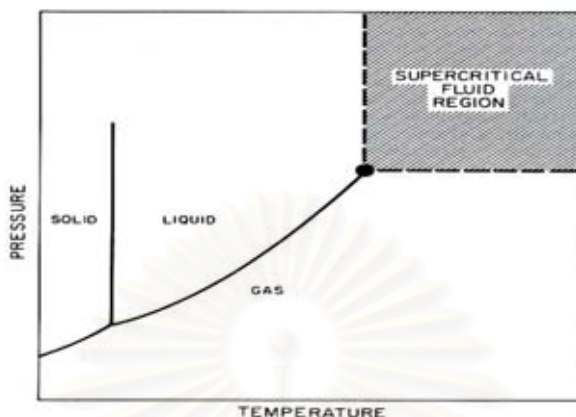
ความดันของคาร์บอนไดออกไซด์เหลวที่สูงขึ้น จะทำให้การสกัดเฟอร์ฟูรัลออกจากปฏิกิริยามีประสิทธิภาพสูงขึ้น ทำให้ได้ผลผลิตเฟอร์ฟูรัลสูงขึ้น

## 2.9 ของไหลภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical Fluid)

ของไหลภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical Fluid, SCF) หมายถึงสารใดๆในภาวะซึ่งจำแนกไม่ได้ว่าเป็นแก๊สหรือของเหลว ภาวะเช่นนี้สามารถอธิบายได้จากแผนภาพวัฏภาคความดัน-อุณหภูมิ (Pressure-Temperature Phase Diagram) ของสารบริสุทธิ์ใดๆดังรูปที่ 2.13 ซึ่งแสดงบริเวณที่สารอยู่ในสถานะของแข็ง ของเหลว และแก๊ส จะเห็นว่ามีเส้น 3 เส้นที่แบ่งสารเป็น 3 บริเวณตามสถานะ โดยมีเส้นการระเหิด (Sublimation Line) อยู่ระหว่างบริเวณที่สารอยู่ในสถานะของแข็งกับแก๊ส เส้นการหลอมเหลว (Melting Line) จะอยู่ระหว่างสถานะของแข็งกับของเหลว และเส้นความดันไอ (Vapor Pressure Line) อยู่ระหว่างสถานะแก๊สกับของเหลว และจุดที่อยู่ระหว่างทั้ง 3 สถานะ เรียกว่า Triple point (TP) โดยแก๊สสามารถเปลี่ยนสถานะเป็นของเหลวได้ 2 วิธีคือ การเพิ่มความดัน หรือลดอุณหภูมิเพื่อลดพลังงานจลน์ ทำให้ระยะทางระหว่างโมเลกุลลดลง เกิดแรงดึงดูดระหว่างกันควบแน่นเป็นของเหลว แต่ที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดๆหนึ่ง โมเลกุลของแก๊สจะมีพลังงานจลน์มาก แม้จะให้ความดันเท่าใดก็ไม่สามารถทำให้แก๊สเกิดการควบแน่นเป็นของเหลวได้ อุณหภูมิสูงสุดที่แก๊สยังสามารถควบแน่นเป็นของเหลวได้ เรียกว่า อุณหภูมิวิกฤต (Critical



Temperature) และความดันที่จุดนี้จะเรียกว่า ความดันวิกฤต (Critical Pressure) จุดที่มีอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิวิกฤต และความดันเท่ากับความดันวิกฤต เรียกว่า จุดวิกฤต (Critical Point, CP)



รูปที่ 2.13 เฟสไดอะแกรมของของไหลภาวะเหนือวิกฤต (McHugh, 1994)

ของไหลภาวะเหนือวิกฤตจะมีสถานะร่วมระหว่างของเหลวกับแก๊ส เมื่อพิจารณาสมบัติทางเคมีฟิสิกส์ (Physicochemical Properties) ดังตารางที่ 2.4 สมบัติการเป็นตัวทำละลายจะขึ้นกับความหนาแน่นซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับของเหลว โดยโมเลกุลของสารที่ถูกละลายจะถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของของไหลภาวะเหนือวิกฤต เกิดปฏิสัมพันธ์ (เช่น การมีขั้ว, พันธะไฮโดรเจน ซึ่งขึ้นอยู่กับตัวถูกละลาย) ทำให้พลังงานเอนทัลปีลดลง จึงเกิดการละลายได้ดี ขณะเดียวกันของไหลภาวะเหนือวิกฤตก็มีความหนืดและแรงตึงผิวต่ำ ทำให้มีความสามารถในการแพร่กระจาย จึงสามารถแทรกเข้าไปในโครงสร้างภายในของตัวถูกละลาย (Solute Matrix) ได้ดี ด้วยสมบัติดังกล่าวจึงนำของไหลภาวะเหนือวิกฤตมาใช้เป็นตัวทำละลาย ซึ่งมีข้อดีกว่าตัวทำละลายของเหลวคือมีความสามารถในการทำละลาย (Solvent Power) ที่ดีกว่า และมีอัตราการถ่ายโอนมวลที่เร็ว

สถาบันวิจัยปฏิกาย  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.4 สมบัติกายภาพของของไหลภาวะเหนือวิกฤต เปรียบเทียบกับแก๊สและของเหลว (Taylor, 1996)

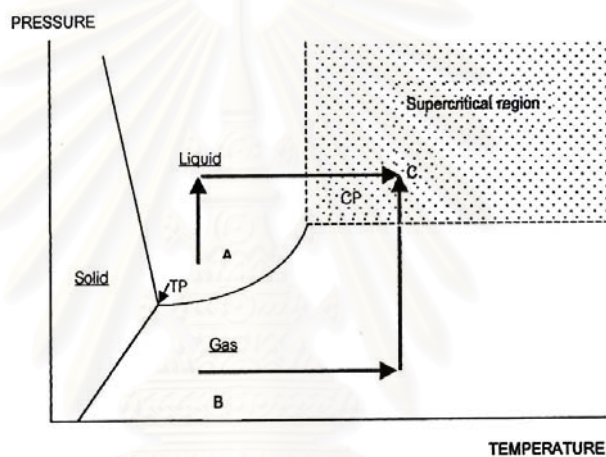
State of fluid	Density (g/ml)	Dynamic Viscosity (g/cm-sec)	Diffusion Coefficient (cm <sup>2</sup> /sec)
Gas (ambient)	0.0006-0.002	0.0001-0.003	0.1-0.4
Supercritical fluid (T <sub>c</sub> , P <sub>c</sub> )	0.2-0.5	0.0001-0.0003	0.0007
Liquid (ambient)	0.6-1.6	0.002-0.03	0.000002-0.00002

ตารางที่ 2.5 แสดงการเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตและตัวทำละลายอินทรีย์

ตารางที่ 2.5 การเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตและตัวทำละลายอินทรีย์ ที่ 25 องศาเซลเซียส (Taylor, 1996)

Physical Properties	CO <sub>2</sub>	n-Hexane	Methylene Chloride	Methanol
Density (g/ml)	0.746	0.660	1.326	0.791
Kinematic viscosity (m <sup>2</sup> /s×10 <sup>7</sup> )	1.00	4.45	3.09	6.91
Diffusivity of benzoic acid (m <sup>2</sup> /s×10 <sup>9</sup> )	6.0	4.0	2.9	1.8

โดยสามารถควบคุมสมบัติต่างๆดังกล่าวได้ง่ายจากการเพิ่มอุณหภูมิและความดันให้มากกว่าอุณหภูมิวิกฤตและความดันวิกฤต โดยเส้นทางที่จะเปลี่ยนไปสู่ภาวะของไหลเหนือวิกฤตมี 2 เส้นทางที่แตกต่างกันดังแสดงในรูปที่ 2.14 คือ ถ้าเริ่มพิจารณาที่จุด A ในสถานะของเหลว จะเปลี่ยนไปสู่ภาวะเหนือวิกฤตได้โดยเพิ่มความดันให้เหนือกว่าความดันเหนือวิกฤต จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิ ให้เหนือกว่าอุณหภูมิวิกฤต คือจุด C และอีกเส้นทางหนึ่งคือ เริ่มจากสถานะแก๊สที่จุด B โดยเพิ่มอุณหภูมิจนมีอุณหภูมิเหนือวิกฤต และเพิ่มความดันจนสูงกว่าความดันวิกฤต คือจุด C ค่าอุณหภูมิและความดันวิกฤตของสารต่างๆแสดงดังตารางที่ 2.6



รูปที่ 2.14 เส้นทาง การเข้าสู่ภาวะเหนือวิกฤต (จุด C) จากของเหลว (จุด A) และแก๊ส (จุด B) (Luque de Castro et al., 1994)

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.6 ข้อมูลอุณหภูมิและความดันวิกฤตของสารชนิดต่างๆ (Taylor, 1996)

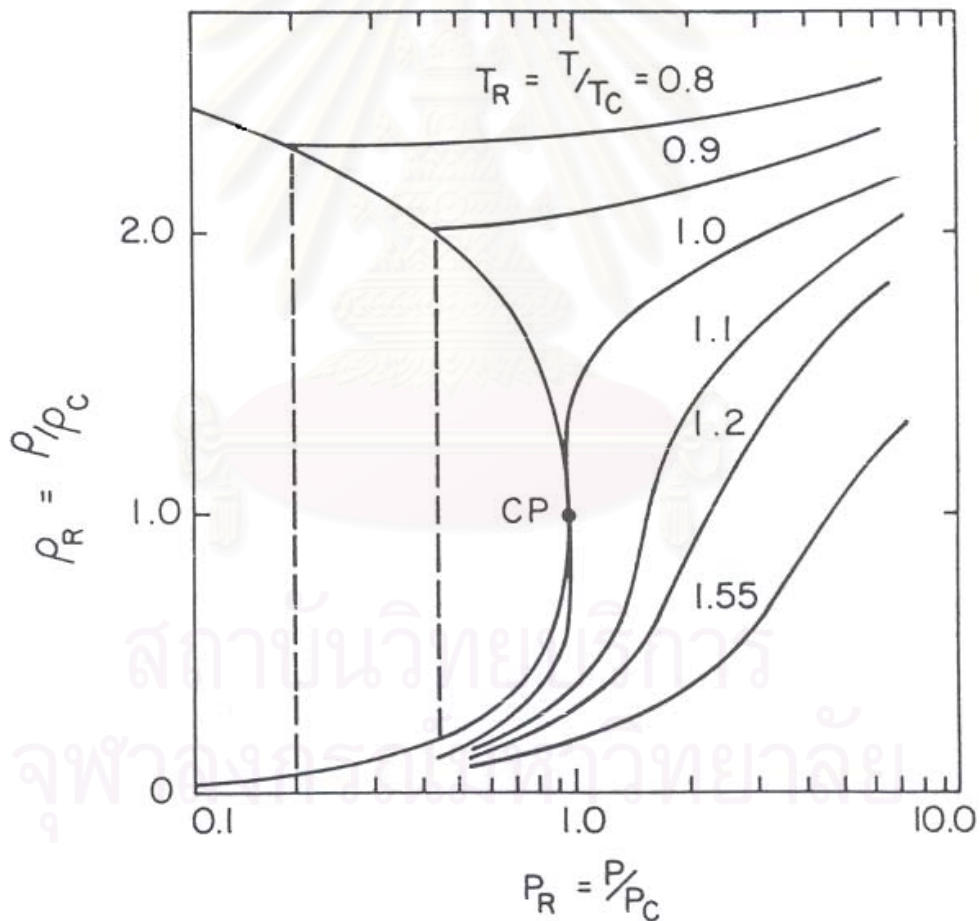
Gas	$T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$P_c$ (bar)
Xenon	16.6	57.6
Trifluoromethane	25.9	46.9
Chlorotrifluoromethane	29.0	38.7
Carbon dioxide	31.0	72.9
Dinitrogen monoxide	36.5	71.7
Sulfur hexafluoride	45.5	37.1
Chlorodifluoromethane	96.4	48.5
Propane	96.8	42.4
Ammonia	132.4	111.3
Trichlorofluoromethane	198.0	43.5
Water	374.0	217.7

### 2.9.1 สมบัติพื้นฐานของของไหลภาวะเหนือวิกฤต

ของไหลภาวะเหนือวิกฤตเมื่อได้รับอิทธิพลของอุณหภูมิและความดัน จะส่งผลต่อสมบัติของของไหลภาวะเหนือวิกฤต เช่น ความหนาแน่น (Density) สภาพแพร่ (Diffusivity) ความหนืด (Viscosity) และค่าคงที่สภาพขั้ว (Dielectric Constant)

## 2.9.1.1 ความหนาแน่น

ความหนาแน่นของของไหลภาวะเหนือวิกฤตขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความดัน จากรูปที่ 2.15 แสดงการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของตัวทำละลายบริสุทธิ์ในบริเวณจุดวิกฤต สำหรับ อุณหภูมิรีดิวซ์ ( $T_R = T/T_C$ ) ในช่วง 0.9-1.2 และความดันรีดิวซ์ ( $P_R = P/P_C$ ) ที่มากกว่า 1.0 พบว่า ความหนาแน่นรีดิวซ์ ( $\rho_R = \rho/\rho_C$ ) จะเพิ่มขึ้นจาก 0.1 ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับแก๊สจนถึง 2.5 ซึ่งทำให้มีค่าใกล้เคียงกับของเหลว แต่เมื่อ  $T_R$  เพิ่มขึ้นถึง 1.55 จะต้องเพิ่ม  $P_R$  มากกว่า 10 จึงจะทำให้ของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีความหนาแน่นใกล้เคียงกับของเหลว โดยจะสังเกตเห็นว่าความหนาแน่นที่เพิ่มขึ้นเมื่อความดันเพิ่มขึ้นและอุณหภูมิมคงที่ จะไม่เป็นลักษณะเชิงเส้นคือ ความหนาแน่นของของไหลภาวะเหนือวิกฤตจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อมีการเพิ่มความดันเพียงเล็กน้อยและอุณหภูมิมคงที่



รูปที่ 2.15 การเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นรีดิวซ์ ( $\rho_R$ ) ของสารบริสุทธิ์ในบริเวณที่ใกล้กับจุดวิกฤต (McHugh, 1994)

จากกฎของแก๊สอุดมคติสามารถใช้หาความสัมพันธ์ของความดันและความหนาแน่นตามอุณหภูมิที่ต้องการได้ดังนี้

$$PV = ZRT, \rho = MV, \rho = MP/ZRT$$

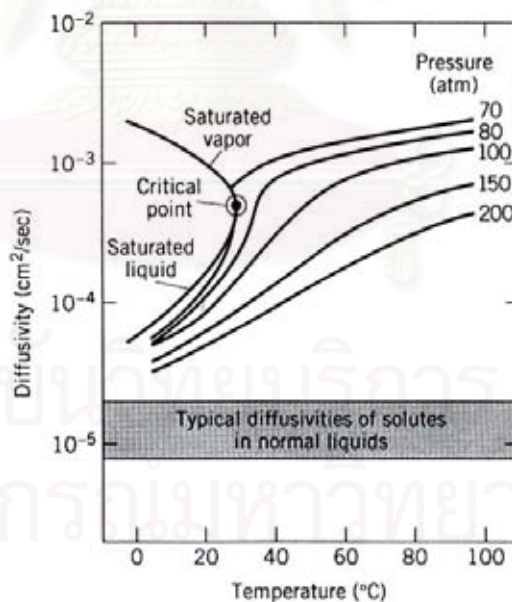
เมื่อ  $V$  คือ ปริมาตรต่อโมล (Molar Volume),  $z$  คือ แฟกเตอร์สภาพอัด (Compressibility Factor),  $R$  คือ ค่าคงที่ของแก๊ส (Gas Constant),  $\rho$  คือ ความหนาแน่น (Density) และ  $M$  คือ น้ำหนักโมเลกุล (Molecular Weight)

ค่าคงที่สภาพอัดสามารถคำนวณได้จาก

$$z = z^{(0)} + \omega z^{(1)}$$

เมื่อ  $\omega$  คือ แฟกเตอร์อะเซนทริก (Acentric Factor) คำนวณได้จาก ( $\omega = -\log P_r - 1.0$ ) และ  $z^{(0)}$  และ  $z^{(1)}$  หาได้จากตารางของ Pitzer ที่เป็นฟังก์ชัน  $P_r$  และ  $T_r$

### 2.9.1.2 การแพร่



รูปที่ 2.16 การเปลี่ยนแปลงสภาพแพร่ของคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงอุณหภูมิ-ความดันต่างๆ (McHugh, 1994)

รูปที่ 2.16 แสดงการเปลี่ยนแปลงสภาพแพร่ของคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงอุณหภูมิ-ความดันต่างๆ เปรียบเทียบกับสภาพแพร่ของตัวถูกละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ (โดยเฉลี่ยประมาณ  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ )

โดยพบว่าสภาพแพร่ของของเหลวเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิเป็นดังนี้

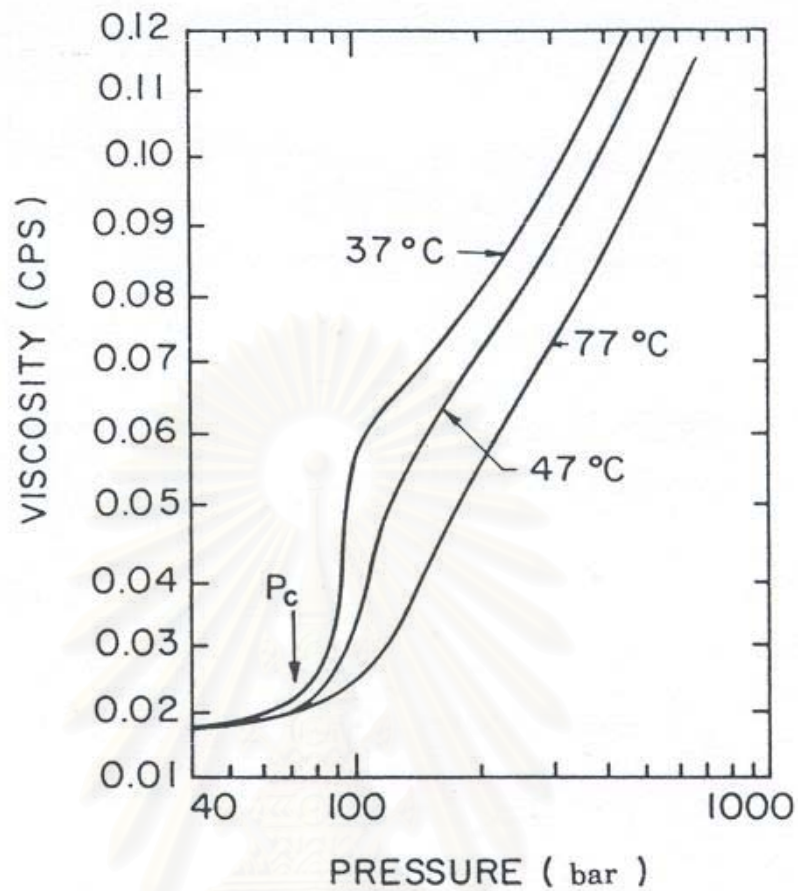
1. สภาพแพร่ของตัวถูกละลายในตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤตมีค่ามากกว่าสภาพแพร่ของตัวถูกละลายในตัวทำละลายที่อยู่ในสถานะของเหลว
2. สภาพแพร่ในภาวะเหนือวิกฤตลดลงเมื่อความดันเพิ่มขึ้น
3. สภาพแพร่เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นและมีการเปลี่ยนแปลงมากขึ้นเมื่ออยู่ใกล้จุดวิกฤต

#### 2.9.1.3 ความหนืด

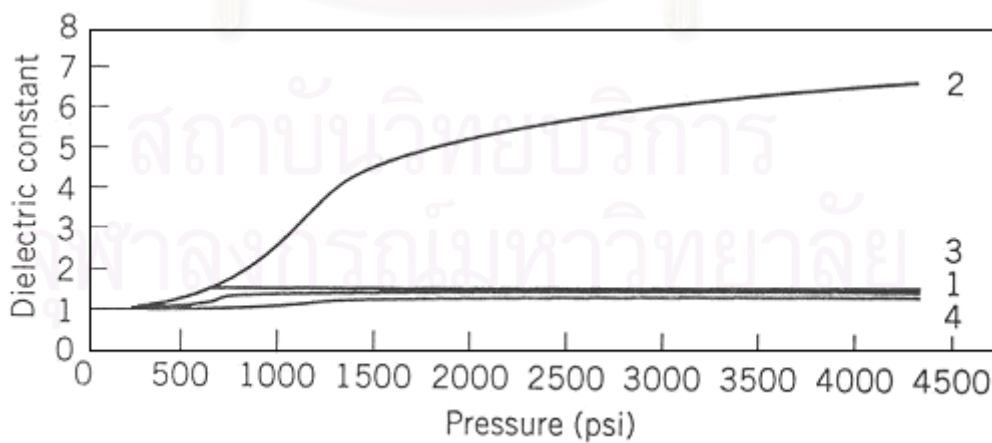
ความหนืดของแก๊ส ของไหลภาวะเหนือวิกฤต ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความดัน แต่สำหรับของเหลวจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ในขณะที่ความดันจะมีผลเพียงเล็กน้อยต่อความหนืดของของเหลว และจากรูปที่ 2.17 ซึ่งแสดงการเปลี่ยนแปลงความหนืดของคาร์บอนไดออกไซด์กับความดัน ที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าความหนืดของคาร์บอนไดออกไซด์จะเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วในบริเวณจุดวิกฤต แต่ถึงแม้ว่าความดันจะสูงถึง 300-400 บาร์ คาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตก็ยังมี ความหนืดเพียง 0.09 cps ซึ่งต่ำกว่าความหนืดของตัวทำละลายอินทรีย์โดยทั่วไป กล่าวโดยสรุปคือ สำหรับของไหลภาวะเหนือวิกฤต เมื่ออุณหภูมิต่ำที่ ความหนืดจะเพิ่มขึ้นตามความดันที่เพิ่มขึ้น และความหนืดจะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น

#### 2.9.1.4 ค่าคงที่สภาพขั้ว

ค่าคงที่สภาพขั้วสัมพันธ์กับสมบัติการละลาย (Solubility) ของของไหล เช่น น้ำมีค่าสภาพขั้วลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและลดความดัน เป็นผลให้ศักย์ไฟฟ้าสถิตย์ (Electrostatic Potential) ระหว่างไอออนลดลง ทำให้ไอออนสามารถเป็นอิสระจากไอออนคู่ ดังนั้นภายใต้ภาวะดังกล่าวทำให้น้ำในภาวะเหนือวิกฤตประพฤติตัวเป็นตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วมากกว่าตัวทำละลายที่มีขั้ว โดยรูปที่ 2.18 แสดงตัวอย่างของผลของความดันที่มีต่อสภาพขั้วและความหนาแน่นของอีเทน (Ethane) โพรเพน (Propane) ฟลูออโรฟอร์ม (Fluoroform) และซัลเฟอร์เฮกซะฟลูออไรด์ (Sulfur Hexafluoride) ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส



รูปที่ 2.17 การเปลี่ยนแปลงความหนืดของคาร์บอนไดออกไซด์กับความดัน ที่อุณหภูมิต่างๆ (McHugh, 1994)



รูปที่ 2.18 ผลของความดันที่มีต่อสภาพขั้วของอีเทน (เส้น 4) โพรเพน (เส้น 3) ฟลูออโรฟอร์ม (เส้น 2) และซัลเฟอร์เฮกซะฟลูออไรด์ (เส้น 1) ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส (Taylor, 1996)



## 2.9.2 ลักษณะเฉพาะของของไหลภาวะเหนือวิกฤต

### 2.9.2.1 สมบัติการถ่ายโอน (Transport Properties)

จากการที่ของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีความหนืดต่ำและสัมประสิทธิ์การแพร่สูงทำให้สามารถกระจายตัวได้อย่างทั่วถึง สามารถแทรกซึม (Penetrate) เข้าไปในโครงสร้างภายในของตัวถูกละลายได้ดี ทำให้ตัวถูกละลายสามารถละลายเข้าไปในของไหลภาวะเหนือวิกฤต และกระจายออกจากบริเวณที่เกิดการสกัดไปบริเวณอื่นได้ง่าย คือมีอัตราการถ่ายโอนมวลสูง ส่งผลให้ของไหลภาวะเหนือวิกฤตเป็นตัวทำละลายที่ดี แต่อย่างไรก็ตามค่าความหนืดและสัมประสิทธิ์การแพร่ของของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีความสัมพันธ์กับปัจจัยหลายประการ เช่น อุณหภูมิ ความดัน และชนิดของของไหลภาวะเหนือวิกฤต ดังนั้นจึงต้องมีการปรับภาวะให้เหมาะสมเพื่อให้การสกัดสารที่ต้องการได้อย่างดีที่สุด

### 2.9.2.2 ความสามารถในการทำละลาย

เป็นสมบัติเด่นประการหนึ่งของของไหลภาวะเหนือวิกฤตที่เหนือกว่าตัวทำละลายอินทรีย์ทั่วไป เนื่องจากสามารถปรับให้มีค่ามากหรือน้อยได้ง่ายกว่า โดยการปรับภาวะให้เป็นภาวะเหนือวิกฤต ตัวแปรประการแรกคือ อุณหภูมิ โดยทั่วไปการเพิ่มอุณหภูมิให้กับตัวทำละลายที่เป็นของเหลวทำให้มีการละลายเพิ่มขึ้น แต่ในของไหลภาวะเหนือวิกฤตการเพิ่มอุณหภูมิก่อให้เกิดผล 2 ประการที่ขัดแย้งกัน ประการแรกคือ เพิ่มการละลายของตัวถูกละลาย และประการที่สอง คือ ลดความหนาแน่น ทำให้โมเลกุลของของไหลภาวะเหนือวิกฤตกับตัวถูกละลายอยู่ห่างกัน การละลายของตัวถูกละลายจึงลดลง

ผลรวมของผลที่ขัดแย้งกัน 2 ประการนี้คือ ความสามารถในการทำละลายของของไหลภาวะเหนือวิกฤต ซึ่งข้อขัดแย้งในประการที่สองนั้นสามารถแก้ไขได้โดยการเพิ่มความดันให้กับของไหลภาวะเหนือวิกฤต กล่าวโดยสรุปคือ ตัวแปรที่มีผลโดยตรงต่อความสามารถในการละลายคือ อุณหภูมิและความหนาแน่น ส่วนความดันไม่มีผลโดยตรง แต่มีผลโดยผ่านความหนาแน่น

ความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการทำละลาย อุณหภูมิ และความหนาแน่นของของไหลภาวะเหนือวิกฤต สามารถแสดงในรูป Mass Action ได้ดังนี้

$$C = d^k \exp[a/(T+b)]$$

ซึ่ง C คือ ความเข้มข้นของตัวถูกละลายในของไหลภาวะเหนือวิกฤต (g/l)

d คือ ความหนาแน่นของของไหลภาวะเหนือวิกฤต (g/l)

k คือ association number ซึ่งได้แสดงถึง complex form ระหว่างตัวถูกละลาย-ตัวทำละลาย

T คือ อุณหภูมิ (K)

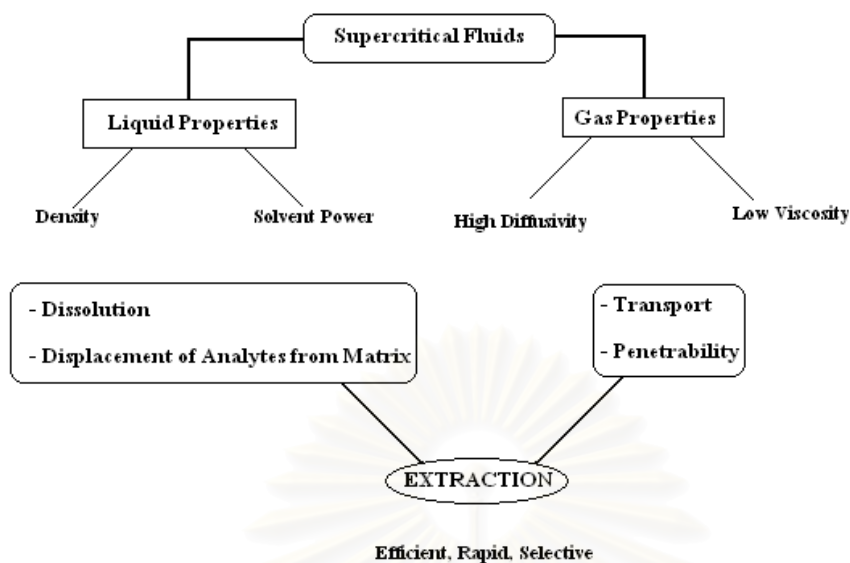
a, b คือ ค่าคงที่

### 2.9.2.3 สมบัติการเลือก (Selectivity Property)

เป็นสมบัติของของไหลภาวะเหนือวิกฤตที่สามารถปรับอุณหภูมิและความดันเพื่อให้มีความสามารถในการทำละลายที่เหมาะสมเฉพาะกับสารที่ต้องการสกัดให้มีการสกัดได้มากที่สุด โดยที่มีสารที่ไม่ต้องการปนออกมาน้อยที่สุด จากการศึกษาของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีสมบัติการเลือกเฉพาะค่อนข้างดี ทำให้สามารถนำมาใช้ในการสกัดแบบ Fractionated Extraction ภาวะที่ใช้จะเริ่มต้นจากบริเวณจุดวิกฤต แล้วค่อยๆเพิ่มอุณหภูมิและความดัน ด้วยเทคนิคนี้สามารถสกัดแยกสารออกเป็นส่วนต่างๆ เช่น การสกัดพริกไทย แยกเป็นส่วนที่ให้รสเผ็ด และส่วนที่ให้กลิ่นหอม เป็นต้น

จากสมบัติของของไหลภาวะเหนือวิกฤตที่มีทั้งสมบัติของแก๊สและของเหลวคือ มีสัมประสิทธิ์การแพร่สูงและความหนืดต่ำ ซึ่งเป็นสมบัติของแก๊ส และมีค่าความหนาแน่น ความสามารถในการละลายสูง ซึ่งเป็นสมบัติของของเหลว จึงทำให้ของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีความสามารถในการสกัดได้อย่างมีประสิทธิภาพ รวดเร็ว และมีความเลือกเฉพาะสูง ดังแสดงในรูปที่

2.19



รูปที่ 2.19 ความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติพื้นฐานกับลักษณะเฉพาะของของไหลภาวะเหนือวิกฤตที่มีต่อการสกัด (Luque de Castro et al., 1994)

### 2.9.3 ประโยชน์ของของไหลภาวะเหนือวิกฤต

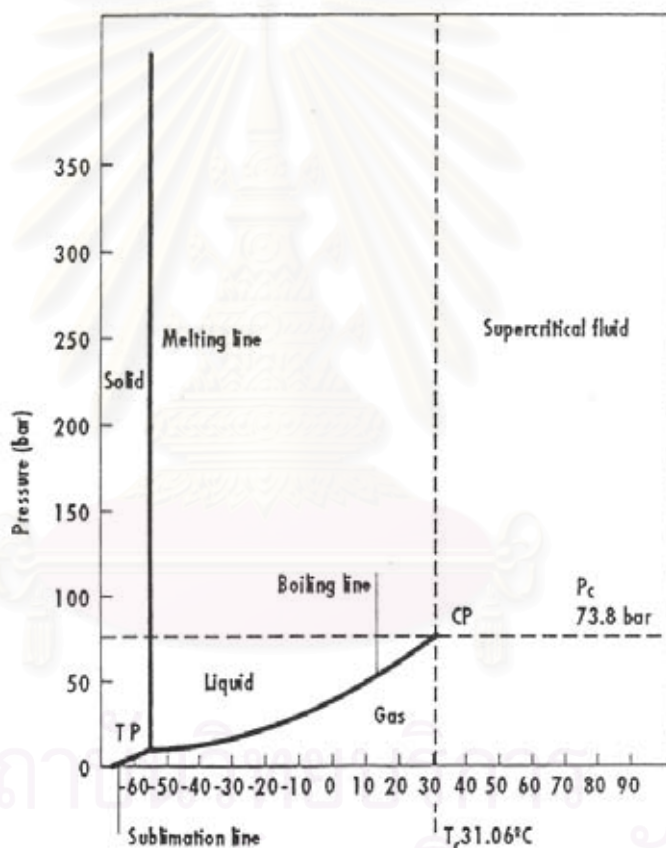
ถึงแม้ว่าของไหลภาวะเหนือวิกฤตจะเป็นที่รู้จักกันมานานแล้ว แต่การนำมาใช้ประโยชน์เริ่มแพร่หลายเมื่อไม่นานมานี้เอง ประโยชน์ของของไหลภาวะเหนือวิกฤตสรุปได้ดังนี้

1. ใช้เป็นตัวทำละลายในงานสกัด (Supercritical Fluid Extraction : SCF) ทั้งงานสกัดเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นจำนวนมาก และที่ได้รับความสนใจค่อนข้างมากคือ งานสกัดสารที่มีปริมาณน้อย
2. ใช้เป็นเฟสเคลื่อนที่ในงานวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟี (Supercritical Fluid Chromatography)
3. ใช้ในการศึกษาทางสเปกโทรสโกปี (Spectroscopic Studies) ของสารผสมเชิงซ้อน (Complex Mixtures)
4. ใช้ประโยชน์ในด้านการรักษาสิ่งแวดล้อม (Environment Remediation) เช่น การกำจัดสารเคมีในดิน (Removal of Chemicals from Soil) และการบำบัดของเสีย (Waste Treatment)

5. ใช้ในการสังเคราะห์ทางเคมี (Chemical Synthesis) เช่น นาโนเทคโนโลยี (Nanotechnology)
6. ใช้ในการผลิตพลังงานไฟฟ้าจากถ่านหินชั้นต่ำ (Power Generation with Low-ranked Coals)

#### 2.9.4 คาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต

คาร์บอนไดออกไซด์มีอุณหภูมิวิกฤต 31.06 องศาเซลเซียส และความดันวิกฤต 73.8 บาร์ ดังแสดงในรูปที่ 2.20



รูปที่ 2.20 เฟสไดอะแกรมของคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต (Taylor, 1996)

ในอุตสาหกรรมการสกัด สารที่นิยมนำมาใช้เป็นตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤตคือ คาร์บอนไดออกไซด์ โดยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตมีข้อดีหลายประการดังนี้คือ

1. มีความสามารถในการแพร่กระจายได้ดี และมีความหนาแน่นสูง

2. มีอุณหภูมิวิกฤตและความดันวิกฤตต่ำ ทำให้สามารถควบคุมได้ง่าย ไม่เป็นอันตราย และใช้พลังงานในการดำเนินงานต่ำ
3. เป็นแก๊สที่ความดันบรรยากาศและอุณหภูมิห้อง ทำให้คาร์บอนไดออกไซด์ระเหย แยกออกจากผลิตภัณฑ์ได้เองโดยไม่ต้องผ่านกระบวนการแยก
4. ไม่ทำปฏิกิริยากับผลิตภัณฑ์ที่ต้องการสกัด
5. ไม่เป็นพิษ
6. ราคาถูก และหาได้ง่าย

## 2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Mansilla และคณะ (1998) ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อเฟอร์ฟูรัลที่ผลิตได้จากแกลบโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่อุณหภูมิสูง ตัวเร่งปฏิกิริยาคือ กรดซัลฟิวริก เมทัลลิกออกไซด์ (Metallic Oxides) หรือเมทัลลิกคลอไรด์ (Metallic Chlorides) และสกัดเฟอร์ฟูรัลโดยการกลั่นด้วยไอน้ำ โดยจำแนกเทคโนโลยีในการผลิตเฟอร์ฟูรัลเป็น 2 แบบคือ กระบวนการแบบขั้นตอนเดียว (One-stage Process) ซึ่งเพนโตแซนเกิดปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชัน (Depolymerization Reaction) และปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (Dehydration Reaction) ในเวลาเดียวกัน ได้สารเฟอร์ฟูรัล อีกกระบวนการหนึ่งคือ กระบวนการแบบสองขั้นตอน (Two-stage Process) ซึ่งเพนโตแซนจะละลาย (Dissolution) ในกรดและเกิดปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชันในภาวะที่ไม่รุนแรง ตามด้วยปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของไซโลส (Xylose) ได้เฟอร์ฟูรัล และปัจจัยที่มีผลต่อเฟอร์ฟูรัลที่ผลิตได้ที่ทำการศึกษา ได้แก่ ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก ขนาดอนุภาคของแกลบ อัตราส่วนระหว่างกรดซัลฟิวริกและแกลบ และผลของเมทัลลิกออกไซด์ และเมทัลลิกคลอไรด์ ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่ากระบวนการแบบสองขั้นตอนให้ร้อยละโดยน้ำหนักของเฟอร์ฟูรัลสูงกว่า ทั้งนี้เพราะในขั้นตอน Pre-hydrolysis เป็นขั้นตอนสำคัญที่ไปเพิ่มประสิทธิภาพของการผลิตเฟอร์ฟูรัลให้สูงขึ้น เนื่องจากเป็นขั้นตอนที่ทำให้เกิดน้ำตาลไซโลส จากผลการทดลองพบว่าที่เวลาในการ Pre-hydrolysis หลังจาก 30 นาทีจะทำให้ได้เฟอร์ฟูรัลลดลง เนื่องจากเฟอร์ฟูรัลที่เกิดขึ้นจะเกิดการสลายตัวระหว่างขั้นตอน Pre-hydrolysis และพบว่าขนาดของแกลบไม่มีผลต่อร้อยละโดยน้ำหนักของเฟอร์ฟูรัลที่ผลิตได้ ในขณะที่ไททาเนียมออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้ผลิตเฟอร์ฟูรัลได้สูงสุดในทั้งสองกระบวนการ เพราะจะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนซัลเฟต (Sulphate Complexes) บนผิวของไททาเนียมออกไซด์ ซึ่งทำหน้าที่เหมือนกรดลิวอิส (Lewis Acids) ที่ทำให้สารที่ไม่เสถียร (Intermediate) ในขั้นตอนดีไฮโดรไซโคลเซชัน (Dehydrocyclization) ของไซโลสมีเสถียรภาพ

เพื่อที่จะได้ร้อยละการผลิตสูงสุดควรเพิ่มอุณหภูมิ เพิ่มความเข้มข้นกรด และลดเวลาในการทำปฏิกิริยา (Reaction Time) ในกระบวนการแบบสองขั้นตอน ภาวะที่ให้ร้อยละการผลิตสูงสุดคือ อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ เวลาที่ใช้ในการรีฟลักซ์ (Reflux Time) 30 นาที ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก 15 % w/w อัตราส่วนระหว่างกรดซัลฟิวริกและแอลบ 25 ml/g

Gamse และ Marr (1997) ศึกษาถึงการสกัดเฟอร์ฟูรัลด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical Carbon Dioxide Extraction) ซึ่งเป็นทางเลือกที่ดีกว่าการสกัดด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ โดยพิจารณาการละลายของเฟอร์ฟูรัลในน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต สมดุลของระบบเฟอร์ฟูรัล-น้ำ-คาร์บอนไดออกไซด์ และสมดุลของระบบเฟอร์ฟูรัล-กรดแอสติก-น้ำ-คาร์บอนไดออกไซด์ รวมถึงอัตราการถ่ายโอนมวล ผลการทดลองสรุปได้ดังนี้ การละลายของเฟอร์ฟูรัลในคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตจะเพิ่มขึ้น เมื่อความดันเพิ่มขึ้นและอุณหภูมิลดลง สมดุลของระบบเฟอร์ฟูรัล-น้ำ-คาร์บอนไดออกไซด์ เมื่ออุณหภูมิกิ่งที่ การละลายของเฟอร์ฟูรัลในคาร์บอนไดออกไซด์จะลดลง เมื่อความดันเพิ่ม สมดุลของระบบเฟอร์ฟูรัล-กรดแอสติก-น้ำ-คาร์บอนไดออกไซด์ ในการทดลองใช้ความเข้มข้นของกรดแอสติกคิงที่คือ 5 wt% ความเข้มข้นของเฟอร์ฟูรัล 1, 2 และ 4 wt% ที่ความดันคิงที่ เมื่ออุณหภูมิมสูงขึ้น สมบัติการกระจายตัว (Distribution Properties) และสมบัติการละลาย (Solubility Properties) ของเฟอร์ฟูรัลในคาร์บอนไดออกไซด์จะลดลง และความเข้มข้นของกรดแอสติกที่สูงขึ้นจะมีผลต่อการกระจายตัวของเฟอร์ฟูรัลอย่างมาก เพราะทำให้เกิดการสูญเสียร้อยละโดยน้ำหนักของเฟอร์ฟูรัลที่สกัดได้ ภาวะที่เหมาะสมในการสกัดเฟอร์ฟูรัลแบบต่อเนื่องด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตที่ทำให้ร้อยละการผลิตสูงสุดมีดังนี้ คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของเฟอร์ฟูรัล และกรดแอสติก 1 wt% และ 5 wt% ตามลำดับ อัตราส่วนระหว่างสารป้อนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ 1:2 อุณหภูมิ 298 เคลวิน ความดัน 130 บาร์ ความสูงของคอลัมน์ (Active Height) เท่ากับ 2 เมตร ใช้เวลาทดลองทั้งหมด 3 ชั่วโมง และเก็บตัวอย่างทุกๆ 30 นาที โดยประสิทธิภาพในการสกัดจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิลดลง

Lavarack และคณะ (2002) ศึกษาถึงปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสด้วยกรดเจ็จของขานอ้อยซึ่งเฮมิเซลลูโลสที่เป็นองค์ประกอบถูกเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆคือ ไซโลส (Xylose) อะราบิโนส (Arabinose) กลูโคส (Glucose) ลิกนินที่ละลายในกรด (Acid-Soluble Lignin, ASL) และเฟอร์ฟูรัล (Furfural) โดยภาวะของปฏิกิริยาที่ทำการศึกษาได้แก่ อุณหภูมิ (80-200 °C) อัตราส่วนโดยมวลระหว่างขานอ้อยต่อกรดเจ็จ (1:5-1:20) ชนิดของขานอ้อย (Bagasse หรือ Bagacillo) ความเข้มข้นของกรด (0.25-8 wt%) ชนิดของกรด (กรดไฮโดรคลอริก หรือกรดซัลฟิวริก) และเวลาในการทำปฏิกิริยา (10-2000 นาที) และศึกษาแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ (Kinetic Modelling) ของอัตราการเกิดผลิตภัณฑ์ โดยพบว่าแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการสลายตัวของไซแลน (Xylan) เป็นดังนี้คือ ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของไซแลนเกิดเป็นไซโลส ตาม

ด้วยปฏิกิริยาการสลายตัวของไซโลส แบบจำลองแบบเดียวกันนี้ถูกใช้ในการออกแบบการผลิตอะราบินอส กลูโคส และเฟอร์ฟูรัลจากเฮมิเซลลูโลส ส่วนการผลิต ASL จะใช้แบบจำลองปฏิกิริยาการสลายตัวอันดับหนึ่งของลิกนินเกิดเป็น ASL ตามด้วยปฏิกิริยาการสลายตัวของ ASL แบบผันกลับได้ พบว่าผลิตภัณฑ์ไซโลสที่ได้สูงสุดคือ 220 mg ไซโลส/g ชานอ้อย คิดเป็น 80 % ของผลิตภัณฑ์ที่ได้ทางทฤษฎี ขนาดอนุภาคของชานอ้อยไม่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส และกรดไฮโดรคลอริกมีความแรงในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของไซโลสได้น้อยกว่ากรดซัลฟิวริก

Montane และคณะ (2002) ศึกษาการผลิตเฟอร์ฟูรัลจากเมล็ดโอลีฟโดยไฮโดรไลซิสด้วยกรด โดยเน้นศึกษาการไฮโดรไลซิสในกรดซัลฟิวริกเจือจาง ( $0.05\text{-}0.250\text{ mol l}^{-1}$ ) ที่อุณหภูมิสูง (220-240 องศาเซลเซียส) และเวลาในการทำปฏิกิริยาสั้น (ประมาณ 2-3 นาที) โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ (Tubing-bomb Reactor) พบว่าความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกที่สูงขึ้น จะทำให้ได้ปริมาณเฟอร์ฟูรัลสูงขึ้น และลดเวลาในการทำปฏิกิริยา โดยได้ผลผลิตเฟอร์ฟูรัลสูงสุดอยู่ในช่วง 50-65 % ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นกรดซัลฟิวริกและอุณหภูมิ

Sako และคณะ (1992) ศึกษาและทำการเปรียบเทียบระหว่างการผลิตเฟอร์ฟูรัลโดยไฮโดรไลซิสไซโลสด้วยกรดซัลฟิวริกควบคู่กับการสกัดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต และไม่ได้สกัดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต ซึ่งมีผลต่อความเลือกเฉพาะในการสกัดและปริมาณเฟอร์ฟูรัลที่ผลิตได้ และได้เสนอแบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาโดยอาศัยข้อมูลทางจลนพลศาสตร์เป็นพื้นฐานสำหรับการเกิดเฟอร์ฟูรัลทั้งที่สกัดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต และไม่ได้สกัดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต ผลการทดลองสรุปว่า การสกัดเฟอร์ฟูรัลด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตจะไปเพิ่มความเลือกเฉพาะในการสกัดและปริมาณเฟอร์ฟูรัลที่ผลิตได้ ทั้งนี้เนื่องจากจะไปลดการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง เช่น ปฏิกิริยาการสลายตัว และปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน และแบบจำลองอย่างง่ายที่นำเสนอสามารถใช้อธิบายถึงความเลือกเฉพาะในการสกัดและปริมาณเฟอร์ฟูรัลที่ผลิตได้สำหรับการผลิตเฟอร์ฟูรัลที่ไม่ได้สกัดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตได้เป็นอย่างดี และอธิบายการผลิตเฟอร์ฟูรัลควบคู่กับการสกัดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตได้ดีพอใช้

## บทที่ 3 เครื่องมือและวิธีการทดลอง

### 3.1 รูปแบบการศึกษา

เป็นการวิจัยที่ทดลองในห้องปฏิบัติการเพื่อหาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตเฟอร์ฟูรัลจากแกลบโดยไฮโดรไลซิสควบคู่กับการสกัดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต โดยมีกรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส การทดลองแบ่งออกเป็น 3 ส่วน คือ

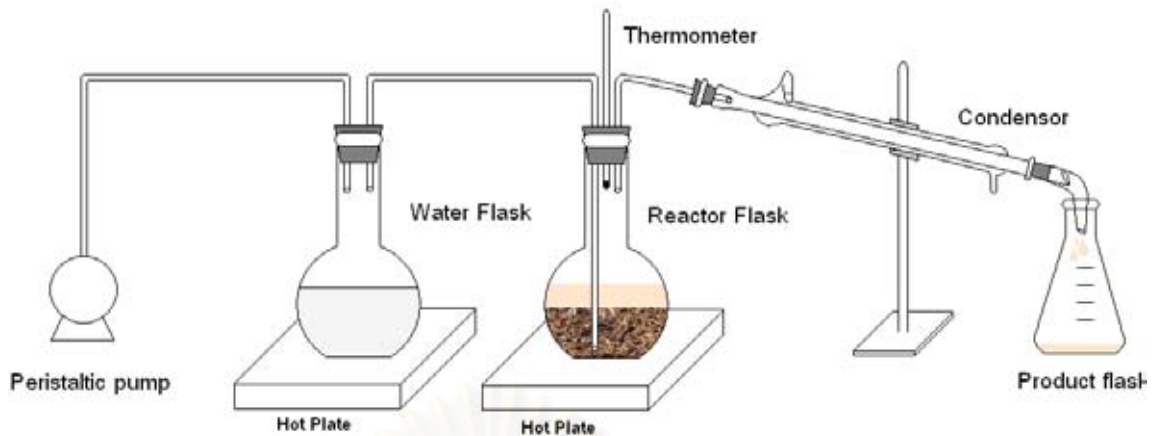
1. การออกแบบและสร้างเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง
  - 1.1 เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการผลิตเฟอร์ฟูรัลจากแกลบโดยไฮโดรไลซิสควบคู่กับการสกัดด้วยการกลั่นด้วยไอน้ำ
  - 1.2 เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการผลิตเฟอร์ฟูรัลจากแกลบโดยไฮโดรไลซิสควบคู่กับการสกัดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต
2. ศึกษาผลของตัวแปร อุณหภูมิ ความดัน ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก และอัตราส่วนของกรดซัลฟิวริกต่อแกลบ ที่มีต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้ โดยการออกแบบการทดลองเพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เฟอร์ฟูรัล
3. การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์เฟอร์ฟูรัลเพื่อหาภาวะที่เหมาะสมสำหรับร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เฟอร์ฟูรัล

### 3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง

1. ชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการผลิตเฟอร์ฟูรัลจากแกลบโดยไฮโดรไลซิสควบคู่กับการสกัดด้วยการกลั่นด้วยไอน้ำ แสดงดังรูปที่ 3.1

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

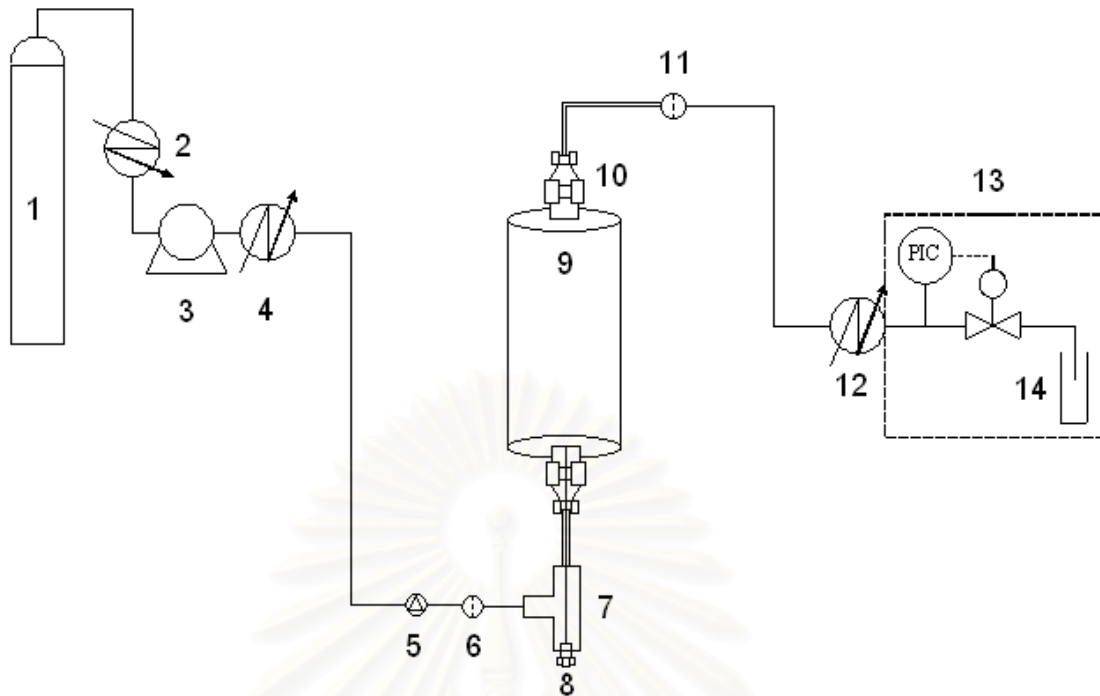




รูปที่ 3.1 ชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการผลิตเฟอริฟูรัลจากแกลปโดยไฮโดรไลซิสควบคู่กับการสกัดด้วยการกลั่นด้วยไอน้ำ

ประกอบด้วย

- 1) เครื่องสูบของเหลว (Peristaltic Pump)
  - 2) ขวดต้มน้ำ (Water Flask) ขนาด 500 มิลลิลิตร
  - 3) ขวดทำปฏิกิริยา (Reactor flask) ขนาด 500 มิลลิลิตร
  - 4) เตาไฟฟ้าแบบแผ่นให้ความร้อน (Hot Plate)
  - 5) เทอร์โมมิเตอร์ (Thermometer)
  - 6) ชุดควบแน่น (Condenser)
  - 7) ขวดเก็บผลิตภัณฑ์ (Product flask) ขนาด 250 มิลลิลิตร
2. ชุดเครื่องปฏิกรณ์กึ่งต่อเนื่อง (Semi-batch Reactor) ที่ใช้ในการผลิตเฟอริฟูรัลจากแกลปโดยไฮโดรไลซิสควบคู่กับการสกัดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต แสดงดังรูปที่ 3.2

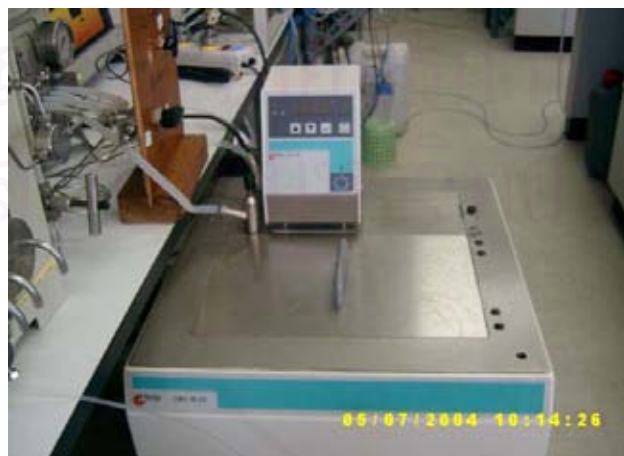


รูปที่ 3.2 ชุดเครื่องปฏิกรณ์กึ่งต่อเนื่องที่ใช้ในการผลิตเฟอร์พัวร์จากแก๊สโดยไฮโดรไลซิสควบคู่กับการสกัดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต

ประกอบด้วย

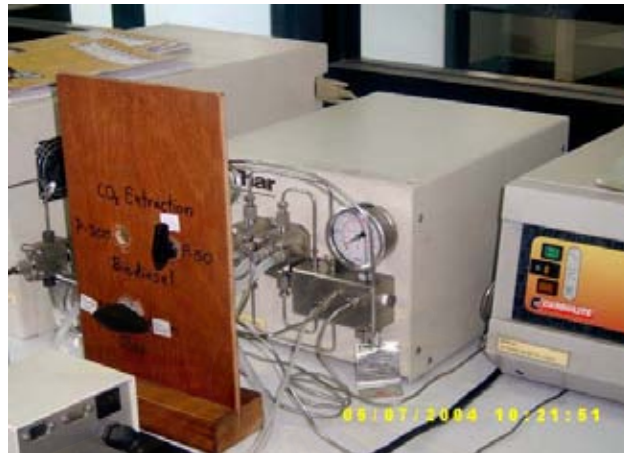
- 1) ถังบรรจุคาร์บอนไดออกไซด์เหลว (Liquid CO<sub>2</sub> Cylinder)
- 2) อ่างทำความเย็น (Cooling Bath) ผลิตโดยบริษัท Heto Model CBN 18-30 แสดงดัง

รูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 อ่างทำความเย็น

- 3) เครื่องสูบล้างแรงดันสูง (High Pressure Pump) ที่มีซอฟต์แวร์ในการควบคุม ผลิตโดยบริษัท Thar Model P-50-2 แสดงดังรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 เครื่องสูบล้างแรงดันสูง

- 4) อ่างน้ำให้ความร้อน (Water Bath) ผลิตโดยบริษัท Labcon Model CPE 200 แสดงดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 อ่างน้ำให้ความร้อน

- 5) เช็ควาล์ว (Check Valve) ทำจากเหล็กกล้าเหนียวไร้สนิม SUS 316
- 6) แผ่นกรองของแข็ง (Sinter)

- 7) ท่อสามทาง (3-ways) ทำจากเหล็กกล้าเหนียวไร้สนิม SUS 316
- 8) เทอร์มอคัปเปิล (Thermocouple)
- 9) เตาเผาแบบท่อ (Tube Furnace) ผลิตโดยบริษัท Carbolite แสดงดังรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 เตาเผาแบบท่อ

- 10) เครื่องปฏิกรณ์ ทำจากเหล็กกล้าเหนียวไร้สนิม SUS 316 เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.065 นิ้วและเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก  $\frac{3}{4}$  นิ้ว ยาว 50 เซนติเมตร มีปริมาตร 80 มิลลิลิตร
- 11) ตัวกรองของแข็ง (Filter) ทำจากเหล็กกล้าเหนียวไร้สนิม SUS 316
- 12) ท่อหล่อเย็น (Co-axial Tube Cooler)
- 13) เครื่องกักความดันกลับ (Back Pressure Regulator) ผลิตโดยบริษัท Jusco Model BP 1580-81 แสดงดังรูปที่ 3.7



รูปที่ 3.7 เครื่องกักความดันกลับ

14) หลอดเก็บตัวอย่างผลิตภัณฑ์ (Sample Tube) แสดงดังรูปที่ 3.8



รูปที่ 3.8 หลอดเก็บตัวอย่างผลิตภัณฑ์

3. เครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-VISIBLE Spectrophotometer) ผลิตโดยบริษัท Jusco Model V-530 สำหรับวิเคราะห์ปริมาณผลิตภัณฑ์เฟอร์ฟูรัล แสดงดังรูปที่ 3.9



รูปที่ 3.9 เครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์

4. เตาอบ (Oven)
5. เครื่องบดเกลบชนิดละเอียด
6. ตะแกรงร่อนขนาด 75, 150, 250 และ 425 ไมครอน และเครื่องร่อนแยกขนาด

### 3.3 สารตั้งต้นและสารเคมี

1. เกลบบดละเอียดผ่านตะแกรงร่อนขนาด 150, 250 และ 425 ไมครอน
2. คาร์บอนไดออกไซด์เหลว 99.5% จาก Enviromate
3. กรดซัลฟิวริก 98% จาก BDH
4. เฟอร์ฟูรัล 99% จาก Carlo Erba Reagenti
5. แอนิลิน 99% จาก Panreac
6. สแตนนัสคลอไรด์ จาก Carlo Erba Reagenti
7. กรดไฮโดรคลอริก 35.4% จาก BDH

8. กรวดแอสติค 99.9% จาก Carlo Erba Reagenti

9. เจทานอล 95% จาก Carlo Erba Reagenti

### 3.4 การดำเนินการวิจัย

#### 3.4.1 การทดลองผลิตเฟอร์ฟูรัลจากแกลบโดยไฮโดรไลซิสควบคู่กับการสกัดด้วยการกลั่นด้วยไอน้ำ

การทดลองส่วนนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อเป็นการเปรียบเทียบร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัลที่ได้จากการสกัดด้วยไอน้ำกับที่ได้จากการสกัดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต

ภาวะที่ทำการทดลองคือ อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ ความเข้มข้นกรดซัลฟูริก 15 wt% อัตราส่วนของกรดซัลฟูริกต่อแกลบ 25 มิลลิลิตรต่อกรัม ใช้แกลบที่ไม่ได้บดหรือบดละเอียดผ่านตะแกรงร่อนขนาด 150, 250 หรือ 425 ไมครอน เวลาที่ใช้แช่แกลบในสารละลายกรดซัลฟูริกก่อนทำปฏิกิริยา 60 นาที ใช้กระบวนการขั้นตอนเดียว และเวลาที่ใช้ในการสกัด 180 นาที

#### 3.4.2 การทดลองสกัดเฟอร์ฟูรัลด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต

การทดลองส่วนนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อทดสอบการใช้งานของชุดเครื่องปฏิกรณ์กึ่งต่อเนื่องที่ใช้ในการผลิตเฟอร์ฟูรัลจากแกลบโดยไฮโดรไลซิสควบคู่กับการสกัดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตที่สร้างขึ้น โดยทดลองสกัดเฟอร์ฟูรัลด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตจากสารละลายเฟอร์ฟูรัลที่เตรียมขึ้น

ภาวะที่ทำการทดลองคือ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ความดัน 160 บาร์ ความเข้มข้นของสารละลายเฟอร์ฟูรัลที่ใช้ในการสกัด 1 %w/v ปริมาตรเฟอร์ฟูรัลที่ใช้ในการสกัด 50 มิลลิลิตร อัตราการป้อนเข้าคาร์บอนไดออกไซด์ 5 กรัมต่อนาที และเวลาที่ใช้ในการสกัด 150 นาที

#### 3.4.3 การออกแบบการทดลองสำหรับการผลิตเฟอร์ฟูรัลจากแกลบโดยไฮโดรไลซิสควบคู่กับการสกัดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต

ศึกษาตัวแปรต่างๆที่มีผลต่อการผลิตเฟอร์ฟูรัลจากแกลบโดยไฮโดรไลซิสควบคู่กับการสกัดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต ซึ่งคาร์บอนไดออกไซด์ มีอุณหภูมิวิกฤต 31.06 องศาเซลเซียส ความดันวิกฤต 73.8 บาร์ โดยใช้เวลาในการสกัด 180 นาที

โดยออกแบบการทดลองเป็นแบบแฟกทอเรียล โดยแต่ละตัวแปร มี 2 ระดับ และทำการทดลองครบทุกการทดลอง ตัวแปรที่ทำการศึกษามี 4 ตัวแปร คือ อุณหภูมิ ความดัน ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก และอัตราส่วนของกรดซัลฟิวริกต่อแอลกอฮอล์ ตามตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ตัวแปรและระดับของตัวแปรที่ทำการศึกษา

ตัวแปร	ระดับต่ำ (-)	ระดับสูง (+)
1. อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส), A	70	130
2. ความดัน (บาร์), B	90	160
3. ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก (wt%), C	1	5
4. อัตราส่วนของกรดซัลฟิวริกต่อแอลกอฮอล์ (มิลลิลิตรต่อกรัม), D	5:1	15:1

เนื่องจากตัวแปรที่ทำการศึกษามี 4 ตัวแปร และแต่ละตัวแปร มี 2 ระดับ จำนวนการทดลองคือ  $2^4$  การทดลอง พร้อมทั้งการทดลองค่ากลางของระดับตัวแปร 4 การทดลอง เพื่อตรวจสอบดูอิทธิพลของตัวแปรแต่ละตัวแปรต่อร้อยละผลิตภัณฑ์เฟอร์ฟูรัลที่ผลิตได้ พร้อมทั้งตรวจสอบความเป็นเชิงเส้นของการตอบสนองในการออกแบบการทดลองนี้ ดังแสดงในตารางที่ 3.2

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ตารางที่ 3.2 การออกแบบการทดลองแบบแฟกทอเรียล 4 ตัวแปร

การทดลอง	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ความดัน (บาร์)	ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก (wt%)	อัตราส่วนของ กรดซัลฟิวริกต่อแอลบ (มิลลิลิตรต่อกรัม)
1	70	90	1	5
2	130	90	1	5
3	70	160	1	5
4	130	160	1	5
5	70	90	5	5
6	130	90	5	5
7	70	160	5	5
8	130	160	5	5
9	70	90	1	15
10	130	90	1	15
11	70	160	1	15
12	130	160	1	15
13	70	90	5	15
14	130	90	5	15
15	70	160	5	15
16	130	160	5	15
17	100	125	3	10
18	100	125	3	10
19	100	125	3	10
20	100	125	3	10

### 3.5 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย

#### 3.5.1 การวิเคราะห์ห้องค์ประกอบทางเคมีของแกลบ

1. ความชื้น (ASTM D 2016)
2. ปริมาณสารแทรกในตัวทำละลายเอทานอล-เบนซีน (ASTM D 1107)
3. ไฮโดรเซลลูโลส (ASTM D 1104)
4. แอลฟาเซลลูโลส (ASTM D 1103)
5. เส้นใย (ASTM D 1102)
6. ลิกนิน (ASTM D 1106)
7. เพนโตแซน (TAPPI T 223 cm-84)

#### 3.5.2 การเตรียมตัวอย่างแกลบเพื่อใช้ในการทดลอง

1. บดแกลบให้มีขนาดเล็กด้วยเครื่องบดละเอียด
2. นำแกลบที่บดได้มาร้อนโดยผ่านตะแกรงร่อนขนาด 150, 250 และ 425 ไมครอน
3. แกลบสำหรับการทดลองจะนำมาอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 16 ชั่วโมง เพื่อกำจัดความชื้น

#### 3.5.3 การผลิตเฟอร์ฟูรัลจากแกลบโดยไฮโดรไลซิสควบคู่กับการสกัดด้วยการกลั่นด้วยไอน้ำ

1. ชั่งน้ำหนักแกลบที่ไม่ได้บด หรือบดละเอียดผ่านตะแกรงร่อนขนาด 150, 250 หรือ 425 ไมครอน 10 กรัม นำไปใส่ในขวดทำปฏิกิริยาขนาด 500 มิลลิลิตร
2. เติมสารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 15 wt% 250 มิลลิลิตร ลงขวดทำปฏิกิริยา ในข้อ 1 และแช่แกลบในสารละลายกรดซัลฟิวริกเป็นเวลา 60 นาที เพื่อให้แกลบอิมมัวตัวด้วยกรดซัลฟิวริกก่อนทำปฏิกิริยา
3. เติมน้ำกลั่น 250 มิลลิลิตร ลงในขวดต้มน้ำ

4. จากนั้นต่ออุปกรณ์ต่างๆตามรูปที่ 3.1
5. ให้ความร้อนกับขวดทำปฏิกิริยาจนถึงอุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส ในเวลาเดียวกันก็ ให้ความร้อนกับขวดต้มน้ำจนน้ำกลั่นเดือด และเปิดน้ำผ่านชุดควบแน่น
6. ไอน้ำจากขวดต้มน้ำจะผ่านไปยังขวดทำปฏิกิริยาเพื่อสกัดผลิตภัณฑ์เฟอร์ฟูรัล จากนั้นไอเฟอร์ฟูรัลจะควบแน่นเป็นของเหลวบริเวณชุดควบแน่น จึงต้องปรับระดับน้ำใน ขวดต้มน้ำให้มีปริมาณคงที่ด้วยเครื่องสูบลมของเหลว เพื่อให้ปริมาณไอน้ำที่ผ่านไปยัง ขวดทำปฏิกิริยาสมาเสมอ
7. ทำการเก็บตัวอย่างเฟอร์ฟูรัลที่สกัดได้ในขวดเก็บผลิตภัณฑ์ โดยใช้เวลาในการสกัด 180 นาที
8. จากนั้นนำไปวิเคราะห์หาปริมาณเฟอร์ฟูรัลที่สกัดได้ด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์

#### 3.5.4 การสกัดเฟอร์ฟูรัลความเข้มข้น 1 wt% ด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต

1. เปิดอ่างทำความเย็น ปรับอุณหภูมิให้ได้ -9.0 องศาเซลเซียส และเปิดอ่างน้ำให้ความ ร้อน ปรับอุณหภูมิให้ได้ 40 องศาเซลเซียส
2. เติมเฟอร์ฟูรัลความเข้มข้น 1 wt% 50 มิลลิลิตร ลงในเครื่องปฏิกรณ์ และต่อเครื่อง ปฏิกรณ์ตามรูปที่ 3.2
3. จากนั้นทำการปรับความดันโดยใช้เครื่องกักความดันกลับ จนได้ความดันตามที่ ต้องการ คือ 160 บาร์
4. ปรับอัตราการป้อนเข้าคาร์บอนไดออกไซด์ที่เครื่องสูบลมแรงดันสูง ซึ่งมีซอฟต์แวร์ในการ ควบคุม เป็น 5 กรัมต่อนาที
5. อุณหภูมิในการสกัดคือ อุณหภูมิห้อง (40 องศาเซลเซียส) โดยใช้เวลาในการสกัด 150 นาที
6. จากนั้นทำการเก็บตัวอย่างเฟอร์ฟูรัล แล้วนำไปวิเคราะห์หาปริมาณเฟอร์ฟูรัลที่สกัดได้ ด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์

### 3.5.5 การผลิตเฟอร์ฟูรัลจากแกลบโดยไฮโดรไลซิสควบคู่กับการสกัดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ ภาวะเหนือวิกฤต

1. ชั่งน้ำหนักแกลบที่บดละเอียดผ่านตะแกรงร่อนขนาด 250 ไมครอน ตามที่ต้องการใส่ในเครื่องปฏิกรณ์ ปริมาณแกลบที่ใช้ในการทดลอง คือ 5 กรัม หรือ 20 กรัม
2. จากนั้นเติมสารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้นที่ต้องการในอัตราส่วนที่ต้องการ ช่วงความเข้มข้นที่ใช้ในการทดลอง คือ 1-7 wt% และช่วงอัตราส่วนของกรดซัลฟิวริกต่อแกลบที่ใช้ในการทดลอง คือ 1:1-15:1 มิลลิลิตรต่อกรัม
3. แช่แกลบในสารละลายกรดซัลฟิวริกเป็นเวลา 60 นาที เพื่อให้แกลบอิ่มตัวด้วยกรดซัลฟิวริกก่อนทำปฏิกิริยา
4. เปิดอ่างทำความเย็น ปรับอุณหภูมิให้ได้ -9.0 องศาเซลเซียส และเปิดอ่างน้ำให้ความร้อน ปรับอุณหภูมิให้ได้ 40 องศาเซลเซียส
5. ต่อเครื่องปฏิกรณ์ตามรูปที่ 3.2
6. เปิดเตาเผาความร้อนสูง ปรับอุณหภูมิของปฏิกิริยาให้ได้ตามที่ต้องการ ช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง คือ 70-160 องศาเซลเซียส
7. จากนั้นทำการปรับความดันโดยใช้เครื่องกักความดันกลับ จนได้ความดันตามที่ต้องการ ช่วงความดันที่ใช้ในการทดลอง คือ 90-180 บาร์
8. ปรับอัตราการป้อนเข้าคาร์บอนไดออกไซด์ตามที่ต้องการที่เครื่องสูบลมแรงดันสูง ซึ่งมีซอฟต์แวร์ในการควบคุม อัตราการป้อนเข้าคาร์บอนไดออกไซด์ที่ใช้ในการทดลอง คือ 5 กรัมต่อนาที หรือ 10 กรัมต่อนาที
9. จากนั้นทำการสกัดเฟอร์ฟูรัลทันที หรือผ่านขั้นตอน Pre-hydrolysis เป็นเวลา 15, 30 หรือ 60 นาที ก่อนทำการสกัด
10. ทำการเก็บตัวอย่างเฟอร์ฟูรัล แล้วนำไปวิเคราะห์หาปริมาณเฟอร์ฟูรัลที่สกัดได้ด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์

3.5.6 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์เฟอร์พัวร์ด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-VISIBLE Spectrophotometer) (Dinsmore and NaGy, 1974)

1. ทำการเจือจางเฟอร์พัวร์ที่สกัดได้ เพื่อให้มีความเข้มข้นน้อยกว่า 4 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร
2. นำเฟอร์พัวร์ที่เจือจางแล้ว 2 มิลลิลิตร มาทำปฏิกิริยากับ เอทานอล 2 มิลลิลิตร และรีเอเจนต์ สแตนเนสคลอไรด์-แอนิลิน-กรดแอซีติก ( $\text{SnCl}_2$ -Aniline-Acetic acid Reagent) 1 มิลลิลิตร ซึ่งจะเกิดเป็นสีชมพู ทิ้งไว้ 30 นาทีเพื่อให้สีที่เกิดขึ้นเสถียร
3. จากนั้นนำไปวัดการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 515 นาโนเมตร ด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ โดยใช้น้ำกลั่นเป็นเซลล์อ้างอิง (Reference Cell)
4. นำค่าการดูดกลืนแสงที่วัดได้ไปคำนวณหาปริมาณเฟอร์พัวร์ที่สกัดได้ โดยคำนวณจากกราฟระหว่างความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานเฟอร์พัวร์กับค่าการดูดกลืนแสง (Calibration Graph)

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและการวิเคราะห์

ได้ทำการวิเคราะห์หองค์ประกอบทางเคมีของแกลบ และสร้างกราฟระหว่างความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานเฟอร์ฟูรัลกับค่าการดูดกลืนแสง เพื่อใช้ในการหาปริมาณเฟอร์ฟูรัลด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์

ในการศึกษาการผลิตเฟอร์ฟูรัลจากแกลบโดยไฮโดรไลซิสควบคู่กับการสกัดด้วยไอน้ำโดยทำการทดลองผลิตเฟอร์ฟูรัลโดยใช้กระบวนการขั้นตอนเดียว (Mansilla, 1998) คือเพนโตแซนเกิดไฮโดรไลซิสเป็นเพนโตส และดีไฮเดรชันเป็นเฟอร์ฟูรัลในเวลาเดียวกัน เพื่อที่จะให้เฟอร์ฟูรัลที่เกิดขึ้นนอกจากขบวนการปฏิบัติทันที จึงได้นำไอน้ำลงไปช่วยในการกลายเป็นไอของเฟอร์ฟูรัล ในขณะเดียวกันก็เป็นการรักษาระดับของเหลวและความเข้มข้นของกรดให้คงที่ ภาวะที่ทำการทดลองคือ อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก 15 wt% อัตราส่วนของกรดต่อแกลบ 25 มิลลิลิตรต่อกรัม ระยะเวลาในการแช่แกลบในสารละลายกรดก่อนทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง และระยะเวลาในการกลั่นด้วยไอน้ำ 3 ชั่วโมง

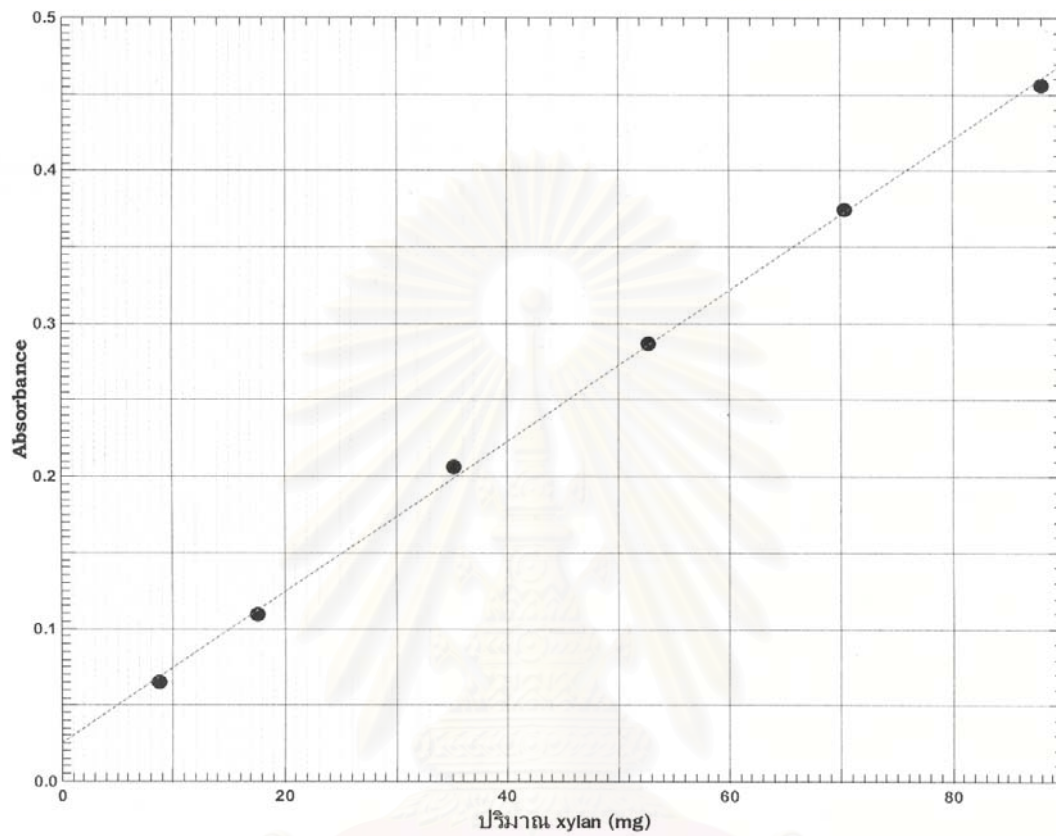
ในการศึกษาการสกัดเฟอร์ฟูรัลด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตได้ทำการทดลองที่ภาวะดังนี้คือ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ความดัน 160 บาร์ ความเข้มข้นเฟอร์ฟูรัล 1 wt% และอัตราการป้อนเข้าคาร์บอนไดออกไซด์ 5 กรัมต่ออนาที

และในการศึกษาการผลิตเฟอร์ฟูรัลจากแกลบโดยไฮโดรไลซิสควบคู่กับการสกัดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตได้ทำการศึกษผลของตัวแปรต่างๆต่อการผลิตเฟอร์ฟูรัล โดยทำการทดลองเชิงแฟกทอเรียลแบบ  $2^k$  มีตัวแปรทั้งหมด 4 ตัวแปร คือ อุณหภูมิ ความดัน ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก และอัตราส่วนของกรดต่อแกลบ โดยตัวแปรทั้งหมดแบ่งเป็น 2 ระดับ และทำการทดลองครบทุกการทดลอง (Montgomery, 1997) เพื่อศึกษาว่าตัวแปรใดบ้างในช่วงที่ทำการศึกษามีผลต่อร้อยละการเกิดเฟอร์ฟูรัล จากนั้นศึกษาถึงผลของอัตราการป้อนเข้าคาร์บอนไดออกไซด์ และผลของขั้นตอน Pre-hydrolysis

#### 4.1 องค์ประกอบทางเคมีของแกลบ

ในการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของแกลบ ต้องหาความชื้นเพื่อใช้ในการคำนวณหาองค์ประกอบทางเคมีอื่นๆ และสร้างกราฟระหว่างปริมาณเพนโตแซนกับค่าการดูดกลืนแสง ดังรูปที่ 4.1 เพื่อใช้ในการหาปริมาณเพนโตแซนด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ผลการวิเคราะห์ความชื้นของแกลบก่อนและหลังสกัดสารแทรกแสดงดังตารางที่ 4.1 ส่วนผลการวิเคราะห์

องค์ประกอบทางเคมีของเกลบแสดงดังตารางที่ 4.2 พบว่าเกลบประกอบด้วยสารแทรกในตัวทำละลายเอทานอล-เบนซีน แอลฟา-เซลลูโลส ถั่ว ลิกนิน และเพนโตแซน โดยเกลบมีเพนโตแซน 15.60 % ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่จะเปลี่ยนเป็นเฟอร์ฟูรัล



Series(1)

Linear Regression from Series(1)

$Y=a+b(X)$

Calculation: from 8.8 to 88

Average (X): 45.46667      Average (Y): 0.50333

Variance (X): 0.250333      Variance (Y): 0.023257

Correlation Coefficient R: 0.999601      Chisquare  $\Sigma\delta^2$ : 9.267E-5

Offset a: 0.02453

Slope b: 0.00497

รูปที่ 4.1 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณเพนโตแซนกับค่าการดูดกลืนแสง

ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์ความชื้นของแกลบก่อนและหลังสกัดสารแทรก

องค์ประกอบ	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	เฉลี่ย
ความชื้น (ก่อนสกัดสารแทรก)	8.25	8.31	8.28
ความชื้น (หลังสกัดสารแทรก)	4.72	4.74	4.73

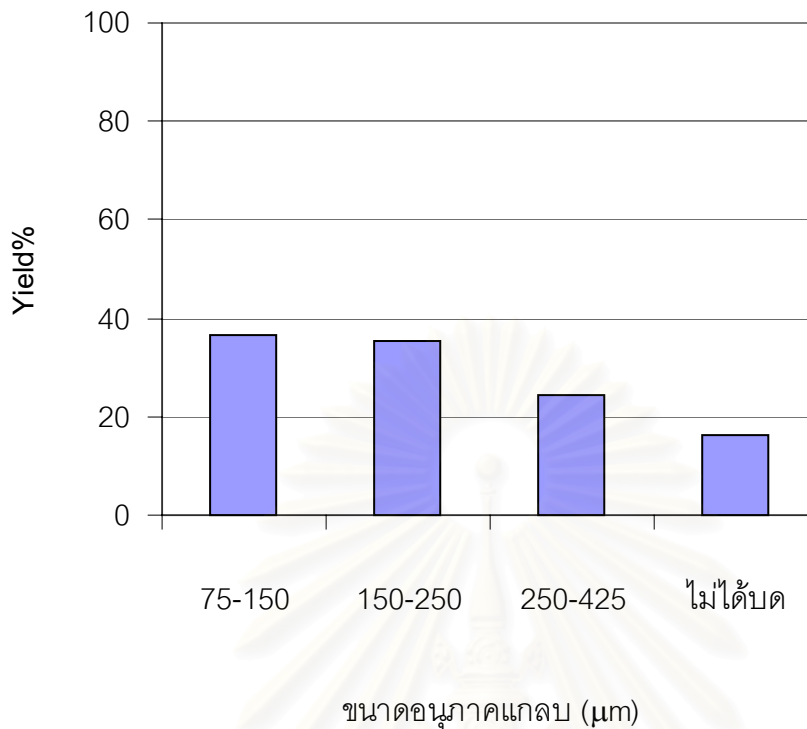
ตารางที่ 4.2 สรุปผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของแกลบ

องค์ประกอบ	wt%
สารแทรกในตัวทำละลายเอทานอล-เบนซีน	1.35
แอลฟา-เซลลูโลส	44.32
ลิกนิน	16.02
เพนโตแซน	15.60
เถ้า	22.74
รวม	100

#### 4.2 การทดลองผลิตเฟอร์ฟูรัลจากแกลบโดยไฮโดรไลซิสควบคู่กับการสกัดด้วยไอน้ำ

ได้ทำการทดลองผลิตเฟอร์ฟูรัลจากแกลบที่ไม่ได้บดและบด พบว่าเมื่อใช้แกลบที่บดจะให้ผลิตภัณฑ์เฟอร์ฟูรัลสูงกว่าเมื่อใช้แกลบที่ไม่ได้บด โดยเมื่อใช้แกลบที่มีขนาดอนุภาค 75-150  $\mu\text{m}$  จะได้ปริมาณเฟอร์ฟูรัลสูงสุด คือ 36.4 % (เมื่อคำนวณตามมวลสารสัมพันธ์) แต่ไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้แกลบขนาด 150-250  $\mu\text{m}$  (35.5 %) ดังนั้นในการผลิตเฟอร์ฟูรัลจากแกลบโดยไฮโดรไลซิสควบคู่กับการสกัดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตจะใช้แกลบขนาดอนุภาค 150-250  $\mu\text{m}$  ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.2



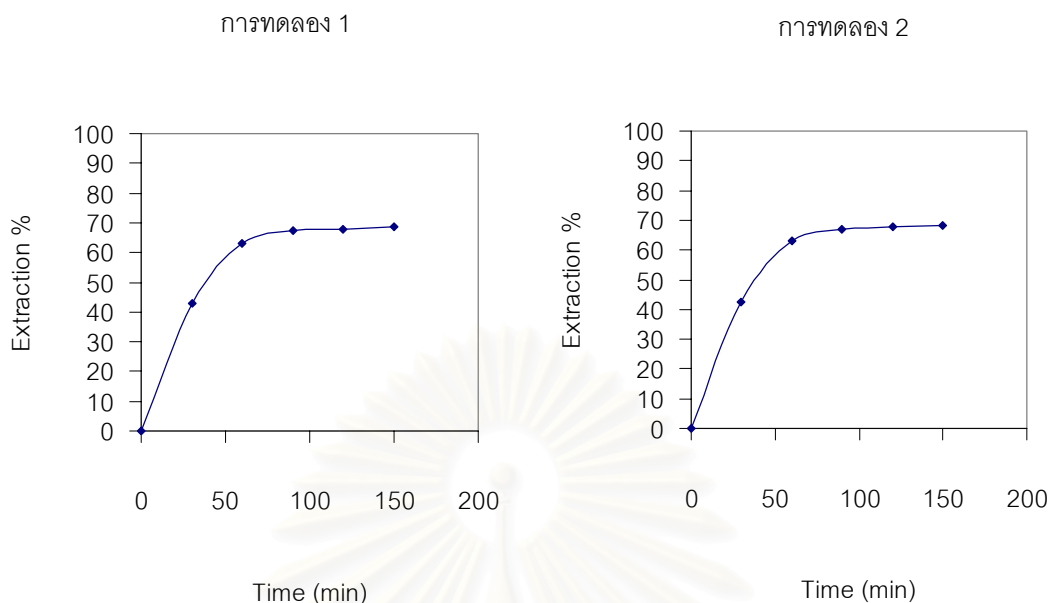


รูปที่ 4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคเกล็ดกับร้อยละผลได้เฟอรัฟรัล (ภาวะที่ทำการทดลองคือ กระบวนการขั้นตอนเดียว อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก 15 wt% อัตราส่วนของกรดต่อเกล็ด 25 มิลลิลิตรต่อกรัม ระยะเวลาในการแช่เกล็ดในสารละลายกรดก่อนทำปฏิกิริยา 60 นาที เวลาในการสกัด 180 นาที)

#### 4.3 การทดลองสกัดเฟอรัฟรัลด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต

ได้ทำการทดลองสกัดเฟอรัฟรัลความเข้มข้น 1 %w/v ด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต ที่ภาวะอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ความดัน 160 บาร์ ปริมาตรเฟอรัฟรัลที่ใช้ในการสกัด 50 มิลลิลิตร อัตราการป้อนเข้าคาร์บอนไดออกไซด์ 5 กรัมต่อนาที และเวลาที่ใช้ในการสกัด 150 นาที

พบว่าอัตราการสกัดในช่วงแรกจะมีค่าสูงและจะเริ่มคงที่ที่เวลาประมาณ 90 นาที โดยได้ร้อยละการสกัดเฟอรัฟรัล (% Extraction) 68.61 เมื่อสกัดผ่านไป 150 นาที ผลการทดลองแสดงรูปที่ 4.3 แสดงว่าระบบเข้าสู่สมดุลระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์กับเฟอรัฟรัล



รูปที่ 4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการสกัดกับร้อยละการแยกเฟอรัล

(อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ความดัน 160 บาร์ ปริมาตรเฟอรัลที่ใช้ในการสกัด 50 มิลลิลิตร อัตราการป้อนเข้าคาร์บอนไดออกไซด์ 5 กรัมต่อนาที และเวลาที่ใช้ในการสกัด 150 นาที)

#### 4.4 การผลิตเฟอรัลจากแกลบโดยไฮโดรไลซิสควบคู่กับการสกัดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต

##### 4.4.1 การออกแบบการทดลองเพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เฟอรัล

ปัจจัยที่ศึกษาแบ่งเป็น 4 ปัจจัย คือ อุณหภูมิ ความดัน ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก และอัตราส่วนของกรดซัลฟิวริกต่อแกลบ ซึ่งผลการทดลองที่ได้จากโปรแกรม Design-Expert 6.0.10 Trial แสดงในตารางที่ 4.3 โดยทุกการทดลองใช้เวลาในการแช่แกลบในสารละลายกรดซัลฟิวริก 60 นาที อัตราการป้อนเข้าคาร์บอนไดออกไซด์ 5 กรัมต่อนาที และใช้เวลาในการสกัด 180 นาที

ตารางที่ 4.3 การออกแบบการทดลองและร้อยละผลได้ของเฟอร์ฟูรัลจากแกลบโดยไฮโดรไลซิส  
ควบคู่กับการสกัดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต

การทดลอง	ตัวแปร				ร้อยละผล ได้ของ เฟอร์ฟูรัล
	อุณหภูมิ (องศา เซลเซียส)  (A)	ความดัน (บาร์)  (B)	ความเข้มข้นของ กรดซัลฟิวริก (ร้อยละโดยน้ำ หนัก)  (C)	กรดซัลฟิวริก ต่อแกลบ (มิลลิลิตร ต่อกรัม)  (D)	
1	70	90	1	5	0.90
2	130	90	1	5	2.75
3	70	160	1	5	2.77
4	130	160	1	5	6.65
5	70	90	5	5	4.84
6	130	90	5	5	7.88
7	70	160	5	5	14.81
8	130	160	5	5	17.71
9	70	90	1	15	0.67
10	130	90	1	15	1.01
11	70	160	1	15	1.14
12	130	160	1	15	1.85
13	70	90	5	15	2.90
14	130	90	5	15	4.86
15	70	160	5	15	6.00
16	130	160	5	15	16.22
17	100	125	3	10	3.83
18	100	125	3	10	3.99
19	100	125	3	10	3.82
20	100	125	3	10	3.93

DESIGN-EXPERT Plot

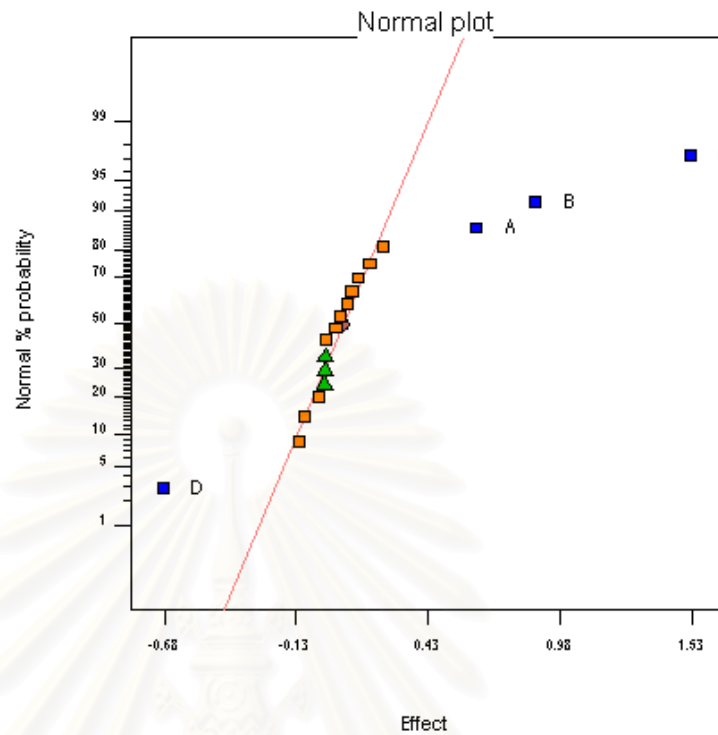
Ln(%yield)

A: Temp

B: Pressure

C: Conc

D: Ratio



รูปที่ 4.4 Normal Probability Plot ของร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรีลสำหรับการผลิตเฟอร์ฟูรีลจากแกลบ โดยไฮโดรไลซิสควบคู่กับการสกัดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต

ตารางที่ 4.4 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรีล

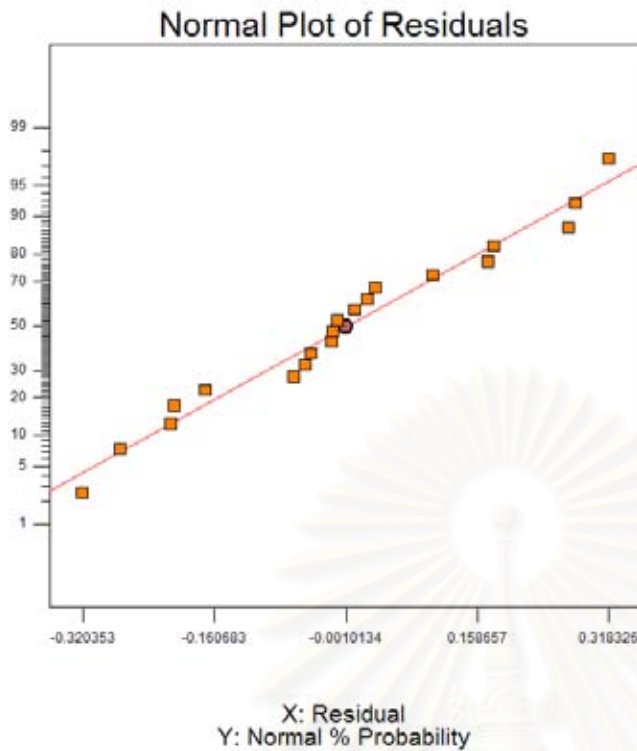
ตัวแปร	SS	DF	MS	F <sub>o</sub>	P-value	F <sub>c</sub>
A	1.60	1	1.60	35.47	<0.0001	4.60
B	3.07	1	3.07	67.84	<0.0001	
C	9.39	1	9.39	207.81	<0.0001	
D	1.86	1	1.86	41.09	<0.0001	
Curvature	0.016	1	0.016	0.35	0.5610	
Error	0.63	14	0.045			
Total	16.57	19				

ตารางที่ 4.4 แสดงการวิเคราะห์ความแปรปรวนของร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัล โดยใช้ค่า  $F_{0.05,1,14} = 4.60$  (พารามิเตอร์, 2545) ถ้า  $F_o > F_c$  แสดงว่า ปัจจัยนั้นมีผลต่อร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัล ที่ช่วงความเชื่อมั่นร้อยละ 95

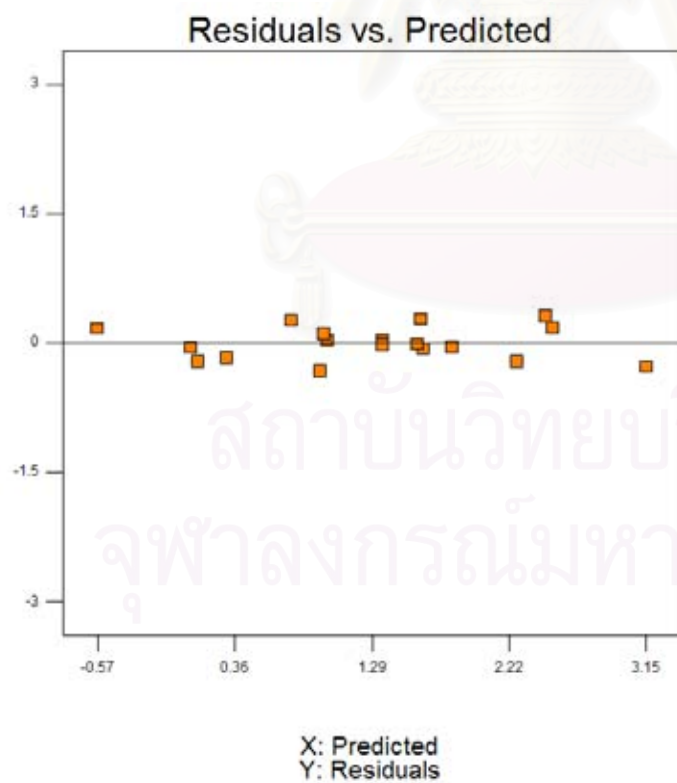
จากรูปที่ 4.4 แสดงผลของตัวแปรหลักต่อร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัล ร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัลที่เบี่ยงเบนออกจากแนวเส้นตรง เป็นตัวแปรที่มีความสำคัญ คือ อุณหภูมิ (A) ความดัน (B) ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก (C) และอัตราส่วนของกรดซัลฟิวริกต่อแอลบ (D) ดังนั้นการปรับตัวแปรเหล่านี้ให้เหมาะสมในช่วงที่ศึกษา ทำให้เพนโตแซนเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสได้ดีขึ้นและคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตมีความสามารถในการละลายเฟอร์ฟูรัลเพิ่มขึ้น ภาวะที่ให้ผลผลิตสูงสุดในชุดการทดลองนี้คือ อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส ความดัน 160 บาร์ ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก และอัตราส่วนของกรดซัลฟิวริกต่อแอลบ 5 มิลลิลิตรต่อกรัม ให้ค่าร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัลสูงสุดคือ 17.71

#### 4.4.2 การวิเคราะห์ส่วนตกค้าง (Residual) ของการออกแบบการทดลองแบบ $2^4$ fractional factorial design

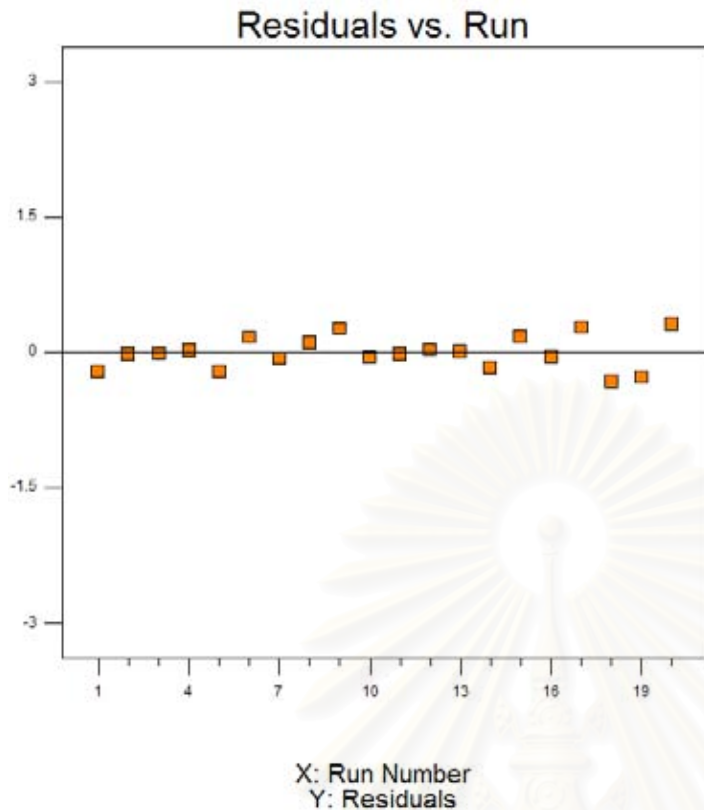
การตรวจสอบความถูกต้องของสมการถดถอยทำได้โดยการวิเคราะห์ส่วนตกค้างที่เหลือจากข้อมูลที่สมการทำนายได้ โดยส่วนตกค้างหาได้จากการนำค่าจริงจากการทดลองลบด้วยค่าจากสมการถดถอย ซึ่งจะเห็นได้ว่าส่วนตกค้างนี้เป็นความคลาดเคลื่อนแบบสุ่ม (Random Error) โดยมีข้อตกลงคือ มีการแจกแจงแบบปกติ (Normal Distribution) ไม่มีแนวโน้มหรือโครงสร้าง (Structureless) มีความแปรปรวนคงที่ (Constant Variation) และไม่ขึ้นกับลำดับการเก็บข้อมูล ซึ่งข้อตกลงทั้งหมดสามารถวิเคราะห์ได้จากการเขียนความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้างกับ Normal % Probability ค่าที่ได้จากสมการถดถอย (Fitted Value) และลำดับการทดลอง (Run Order) ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.5-4.7



รูปที่ 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้างกับ Normal % Probability



รูปที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้างกับค่าที่ได้จากสมการถดถอย



รูปที่ 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้างกับลำดับการเก็บข้อมูล

จากรูปที่ 4.5 จะเห็นว่ามีความเป็นเส้นตรงสูงแสดงให้เห็นว่าส่วนตกค้างมีการแจกแจงแบบปกติ สำหรับรูปที่ 4.6 จะเห็นว่าส่วนตกค้างมีความแปรปรวนค่อนข้างจะคงที่ และค่าเฉลี่ยเท่ากับ 0 แสดงให้เห็นว่าสมการถดถอยทำนายค่าได้ค่อนข้างดี และรูปที่ 4.7 ส่วนตกค้างไม่มีแนวโน้มเมื่อเทียบกับลำดับการเก็บข้อมูลแสดงให้เห็นว่าส่วนตกค้างไม่ขึ้นกับลำดับการทดลอง และค่าเฉลี่ยเท่ากับ 0

อย่างไรก็ตามนอกจากการวิเคราะห์ส่วนตกค้างแล้ว ความสามารถในการทำนายค่าของสมการถดถอยเชิงเส้นสามารถดูได้จากค่าสถิติของสมการถดถอยนั้น ดังแสดงในตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 ค่าสถิติสำหรับสมการถดถอยเชิงเส้นของผลตอบสนองร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัล

Response	Adj.R <sup>2</sup>	PRESS	C.V.	Adequate Precision
Yield%	0.9508	1.34	16.33	31.966

โดยค่าสถิติที่แสดงในตารางที่ 4.5 สามารถอธิบายได้ดังนี้

- ค่า Adjusted R-Squared ( $Adj. R^2$ ) แสดงถึงปริมาณข้อมูลจากการทดลองที่สมการถดถอยเชิงเส้นสามารถอธิบายได้ ซึ่งสมการถดถอยที่ดีจะมีค่าเข้าใกล้ 1
- ค่า Coefficient of variation (C.V.) แสดงถึงความแปรปรวนของความคลาดเคลื่อนแบบสุ่มในชุดข้อมูลที่ได้จากการทดลองในรูปร้อยละต่อค่าเฉลี่ยของผลตอบสนอง
- ค่า Prediction error sum of square (PRESS) แสดงถึงความสามารถในการทำนายค่าในระดับปัจจัยอื่นที่ไม่ได้ทำการทดลองจริง ซึ่งหากมีค่ามากแสดงว่าสมการถดถอยทำนายค่าได้ไม่ดี
- ค่า Adequate Precision แสดงถึงอัตราส่วนระหว่างสัญญาณต่อสิ่งรบกวน (Signal to noise ratio) หากมีค่าน้อยกว่า 4 แสดงว่าค่าที่ได้เป็นค่าจากสิ่งรบกวนมากกว่าค่าจริง

จากตารางที่ 4.5 จะเห็นว่าสมการถดถอยเชิงเส้นสามารถอธิบายค่าได้ดี

#### 4.4.3 ข้อสรุปที่ได้จากการออกแบบการทดลองแบบ $2^4$ fractional factorial design

การวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับร้อยละการผลิตเฟอร์ฟูรัล ปัจจัยที่มีผลคือ อุณหภูมิ ความดัน ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก และอัตราส่วนของกรดซัลฟิวริกต่อแอลบ ดังสมการถดถอยเชิงเส้น (ไร้หน่วย) ดังนี้คือ

$$\begin{aligned} \ln(\%yield) = & -2.79849 + (0.010551 \times temperature) + (0.012508 \times pressure) \\ & + (0.38309 \times concentration) - (0.068137 \times ratio) \end{aligned}$$

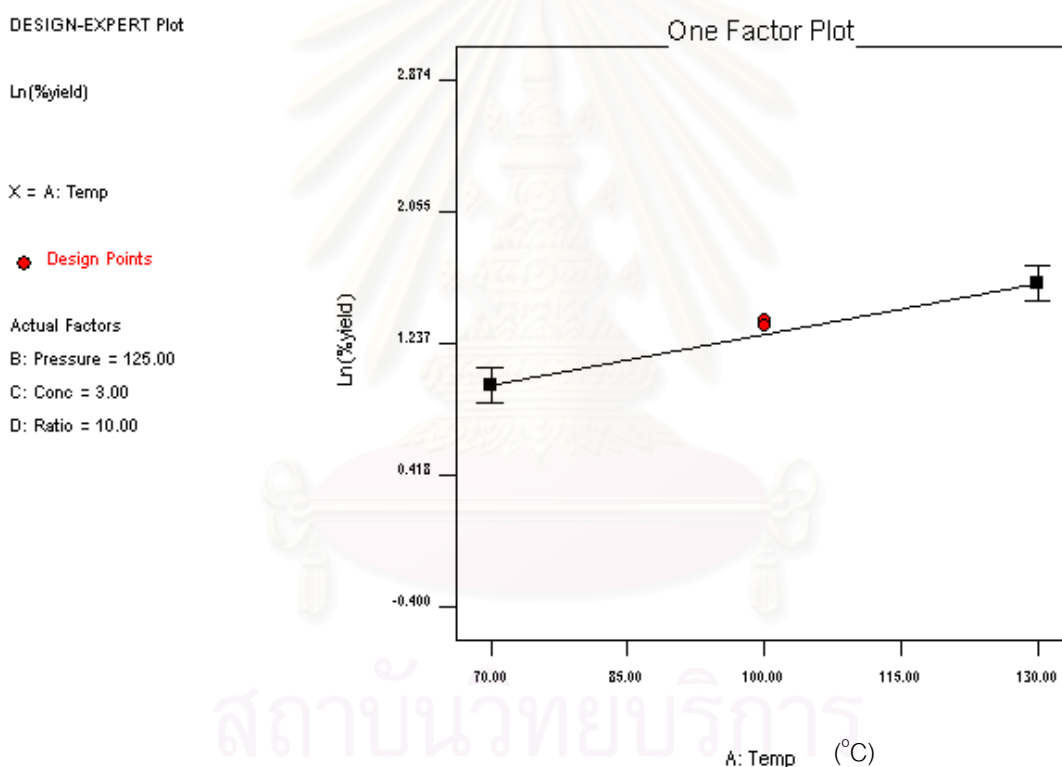
#### 4.4.4 ผลของตัวแปรต่างๆที่มีต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการผลิตเฟอร์ฟูรัลจากแอลบโดยไฮโดรไลซิสควบคู่กับการสกัดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต

จากผลการออกแบบการทดลอง ซึ่งพบว่าปัจจัยที่มีผลต่อร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัล คือ อุณหภูมิ ความดัน ร้อยละโดยน้ำหนักของกรดซัลฟิวริก และอัตราส่วนของกรดซัลฟิวริกต่อแอลบ (ในช่วงความเข้มข้นร้อยละ 95)



#### 4.4.4.1 ผลของอุณหภูมิ

จากรูปที่ 4.8 พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 70 องศาเซลเซียส จนถึงอุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส ร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัลเพิ่มขึ้นจาก 2.64 เป็น 4.98 ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Jaeggle (1975) ซึ่งพบว่าภาวะการทดลองที่ใช้ผลิตเฟอร์ฟูรัลจากวัสดุที่มีเฮมิเซลลูโลสเป็นองค์ประกอบ คือ อุณหภูมิสูง ความดันสูงและเวลาในการทำปฏิกิริยาอยู่ระหว่าง 3 ถึง 10 ชั่วโมง ทั้งนี้เพราะอุณหภูมิสูงจะทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของวัสดุที่มีเฮมิเซลลูโลสเป็นองค์ประกอบได้ดี แต่ถ้าอุณหภูมิสูงมากเกินไปจะทำให้เกิดการสูญเสียเฟอร์ฟูรัลโดยปฏิกิริยากอนเดนเซชันและปฏิกิริยาการกลายเป็นเรซิน ดังนั้นอุณหภูมิจะเป็นปัจจัยที่สำคัญประการหนึ่งของการควบคุมการสูญเสียเฟอร์ฟูรัลโดยปฏิกิริยากอนเดนเซชันและปฏิกิริยาการกลายเป็นเรซินให้น้อยที่สุด

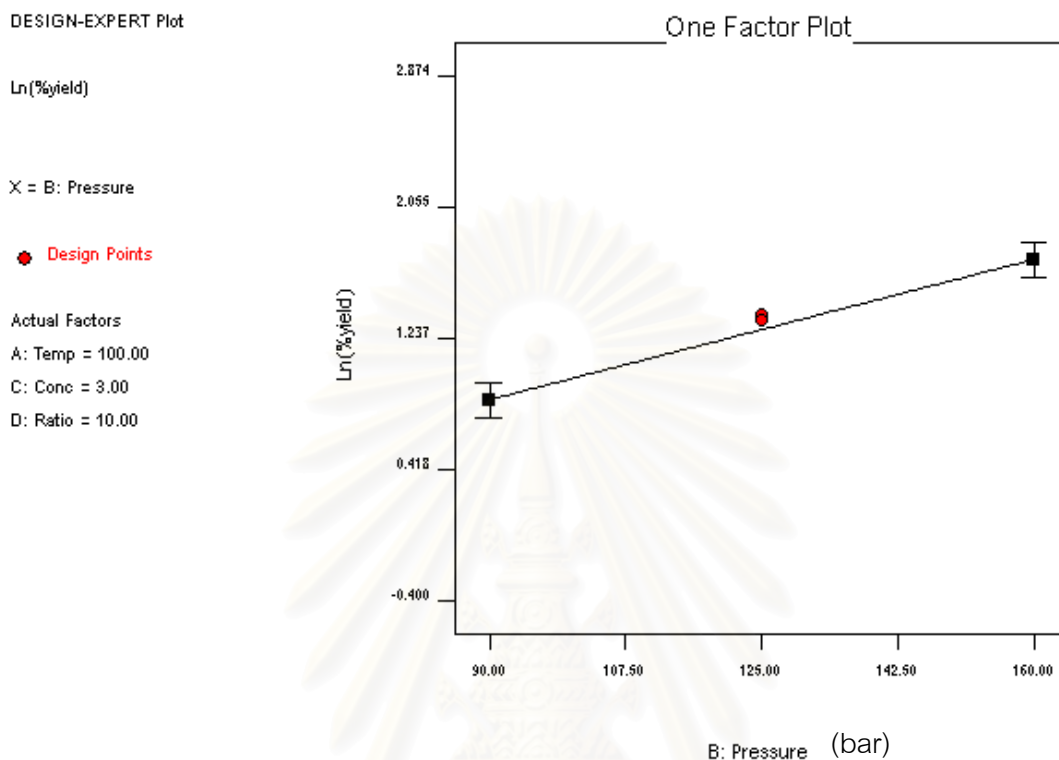


รูปที่ 4.8 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัล

#### 4.4.4.2 ผลของความดัน

จากรูปที่ 4.9 พบว่าเมื่อความดันเพิ่มขึ้นจาก 90 บาร์ จนถึงความดัน 160 บาร์ ร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัลเพิ่มขึ้นจาก 2.34 เป็น 5.62 ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Gamse และ Marr (1997) ที่ศึกษาการละลายของเฟอร์ฟูรัลในคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตและผลของอุณหภูมิและความดันที่มีต่อการสกัดเฟอร์ฟูรัล พบว่าการละลายของเฟอร์ฟูรัลในคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตจะสูงขึ้นเมื่อความดันสูงขึ้น อุณหภูมิลดลง ทั้งนี้เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น จะทำให้

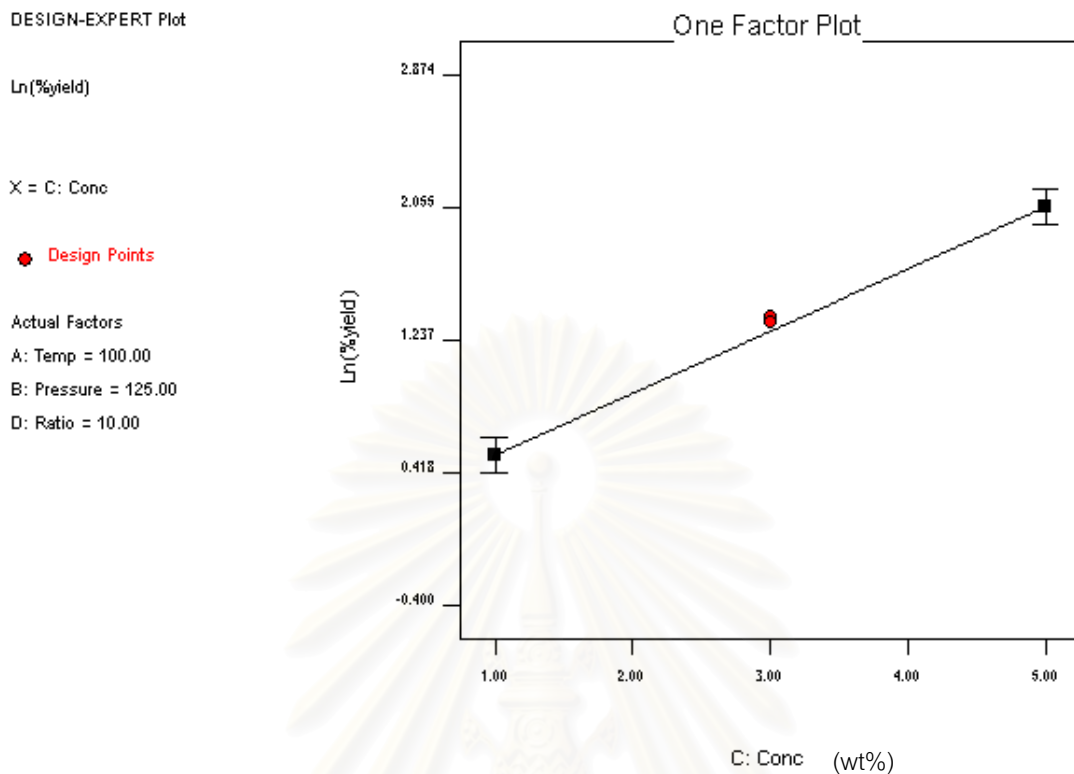
คาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตมีความสามารถในการสกัดเฟอร์ฟูรัลลดลง ดังนั้นการเพิ่มความดันจะไปปรับปรุงสมบัติของของไหลภาวะเหนือวิกฤต ได้แก่ ความหนาแน่น และความสามารถในการทำละลาย (Solvent Power) ให้ดีขึ้น



รูปที่ 4.9 ผลของความดันต่อร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัล

#### 4.4.4.3 ผลของความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก

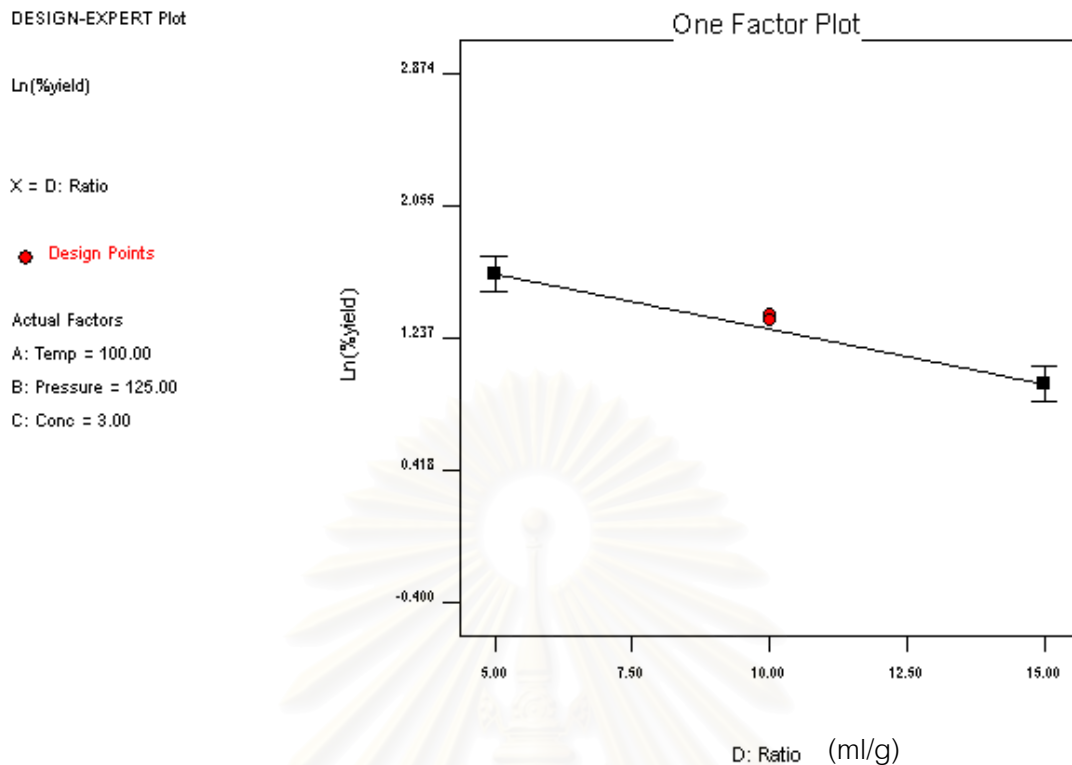
จากรูปที่ 4.10 พบว่าเมื่อความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 1 จนถึงร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัลเพิ่มขึ้นจาก 1.69 เป็น 7.80 ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Mansilla (1998) ที่ศึกษาการผลิตเฟอร์ฟูรัลจากแกลบโดยไฮโดรไลซิสควบคู่กับการสกัดด้วยการกลั่นด้วยไอน้ำ พบว่าความเข้มข้นกรดซัลฟิวริกที่สูงขึ้นจะให้ร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัลสูงขึ้น แต่ถ้าความเข้มข้นกรดซัลฟิวริกมากกว่า 20 wt% จะทำให้เฟอร์ฟูรัลเกิดการสลายตัวเนื่องจากปฏิกิริยาข้างเคียง (Side Reactions) เพราะกรดซัลฟิวริกเป็นตัวแปรสำคัญในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเพนโตแซน แต่ถ้าความเข้มข้นกรดซัลฟิวริกมากเกินไป อาจทำให้เฟอร์ฟูรัลเกิดการสลายตัวเนื่องจากปฏิกิริยาข้างเคียง ได้แก่ ปฏิกิริยาคอนเดนเซชัน และปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ผลพลอยได้ (By-Products) เช่น แอซีทัลดีไฮด์ (Acetaldehyde) เอทานอล เมทานอล กรดแอซีติก กรดฟอร์มิก (Formic Acid) 5-เมทิลเฟอร์ฟูรัล (5-Methyl Furfural) และเฟอร์ริลเมทิลคีโตน (Furyl Methyl Ketone) (Arnold และ Buzzard (2003))



รูปที่ 4.10 ผลของความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกต่อร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัล

#### 4.4.4.4 ผลของอัตราส่วนของกรดซัลฟิวริกต่อแอลบ

จากรูปที่ 4.11 พบว่าเมื่ออัตราส่วนของกรดซัลฟิวริกต่อแอลบเพิ่มขึ้นจาก 5 จนถึง 15 ร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัลลดลงจาก 5.10 เป็น 2.58 ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ จันทนา (2527) ที่ทดลองผลิตเฟอร์ฟูรัลจากซังข้าวโพดโดยไฮโดรไลซิสควบคู่กับการสกัดด้วยการกลั่นด้วยไอน้ำที่ความดันบรรยากาศ อุณหภูมิปฏิกิริยา 100 องศาเซลเซียส พบว่าภาวะที่ให้เฟอร์ฟูรัลสูงสุด คือ อัตราส่วนของสารละลายกรดต่อซังข้าวโพด 2 : 1 (ปริมาตรต่อน้ำหนัก) ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก 15 wt% ระยะเวลาแช่ซังข้าวโพดก่อนทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง และขนาดของซังข้าวโพดประมาณ 1.115 มิลลิเมตร (12-20 เมช) ซึ่งให้ร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัล 9.8 (คิดเทียบกับซังข้าวโพด) และเมื่อพิจารณาในกรณีที่ใช้ปริมาณกรดซัลฟิวริกน้อยที่สุด คือ อัตราส่วนของสารละลายกรดต่อซังข้าวโพด 1 : 1 (ปริมาตรต่อน้ำหนัก) ให้ร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัล 8.3 (คิดเทียบกับซังข้าวโพด) จึงสามารถสรุปได้ว่าอัตราส่วนของของเหลวต่อของแข็งในเครื่องปฏิกรณ์จะต้องพอเหมาะ ไม่ให้สูงเกินไป และจะต้องไม่ให้มีของเหลวมากเกินไป เพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง



รูปที่ 4.11 ผลของอัตราส่วนของกรดซัลฟิวริกต่อแอลบต่อร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัล

#### 4.5 การผลิตเฟอร์ฟูรัลจากแอลบโดยไฮโดรไลซิสควบคู่กับการสกัดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต โดยพิจารณาผลการทดลองที่ได้จากการออกแบบการทดลองเชิงแฟกทอเรียลแบบ $2^k$

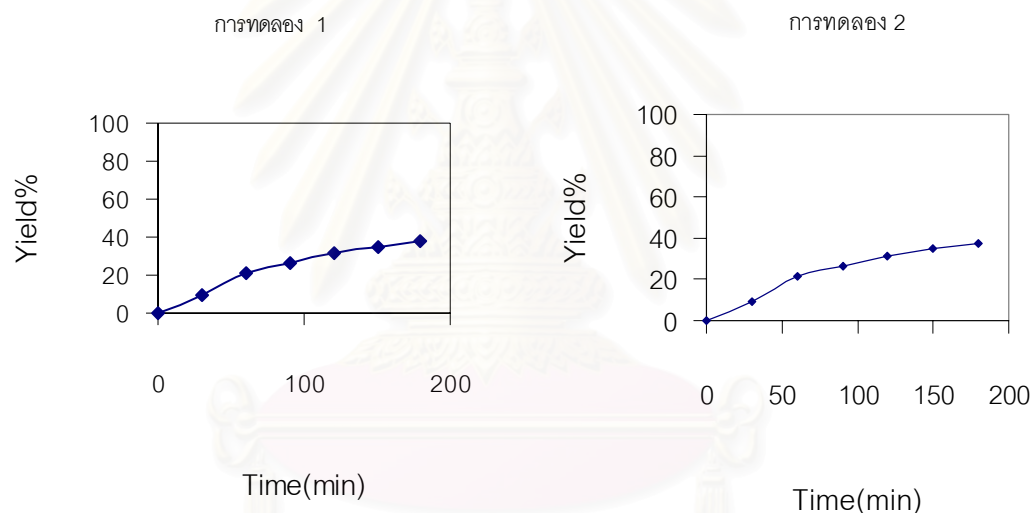
##### 4.5.1 การผลิตเฟอร์ฟูรัลจากแอลบ โดยเพิ่มอุณหภูมิ ความดัน ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก และลดอัตราส่วนของกรดซัลฟิวริกต่อแอลบ

จากผลการทดลองที่ได้จากการออกแบบการทดลองเชิงแฟกทอเรียลแบบ  $2^k$  ในช่วงที่ทำการศึกษา พบว่าร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัลจากการผลิตเฟอร์ฟูรัลจากแอลบโดยไฮโดรไลซิสควบคู่กับการสกัดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตมีค่าต่ำ และจากผลของตัวแปรต่างๆที่มีต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้ สรุปได้ว่าการเพิ่มอุณหภูมิ ความดัน ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก และลดอัตราส่วนของกรดซัลฟิวริกต่อแอลบ จะทำให้ได้ร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัลสูงขึ้น

เนื่องจากการใช้เหล็กกล้าเหนียวไร้สนิม SUS 316 ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.065 นิ้ว และเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก  $\frac{3}{4}$  นิ้วเป็นวัสดุในการสร้างเครื่องปฏิกรณ์ทนอุณหภูมิและทนความดันสูงแบบกึ่งต่อเนื่อง ทำให้มีข้อจำกัดในการเลือกภาวะที่ทำการทดลองดังนี้คือ อุณหภูมิสูงสุด 200 องศาเซลเซียส ความดันสูงสุด 210 บาร์ ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริกสูงสุด 7 wt%

ดังนั้นจึงทำการทดลองที่ภาวะ อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส ความดัน 180 บาร์ ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก 7 wt% อัตราส่วนของกรดซัลฟิวริกต่อแอลบ 1 : 1 (ปริมาตรต่อน้ำหนัก) ระยะเวลาในการแช่แอลบในสารละลายกรดก่อนทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง อัตราการป้อนเข้าคาร์บอนไดออกไซด์ 5 กรัมต่อนาที และใช้เวลาในการสกัด 180 นาที พบว่าได้รับร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัลสูงขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.12

จากสมการถดถอยเชิงเส้น สามารถคำนวณร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัลที่ภาวะ อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส ความดัน 180 บาร์ ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก 7 wt% อัตราส่วนของกรดซัลฟิวริกต่อแอลบ 1 : 1 (ปริมาตรต่อน้ำหนัก) ได้ 42.7 เปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลองคือประมาณร้อยละ 38 พบว่าแบบจำลองการถดถอยสามารถทำนายผลการทดลองได้ค่อนข้างดีมีความคลาดเคลื่อนประมาณร้อยละ 10

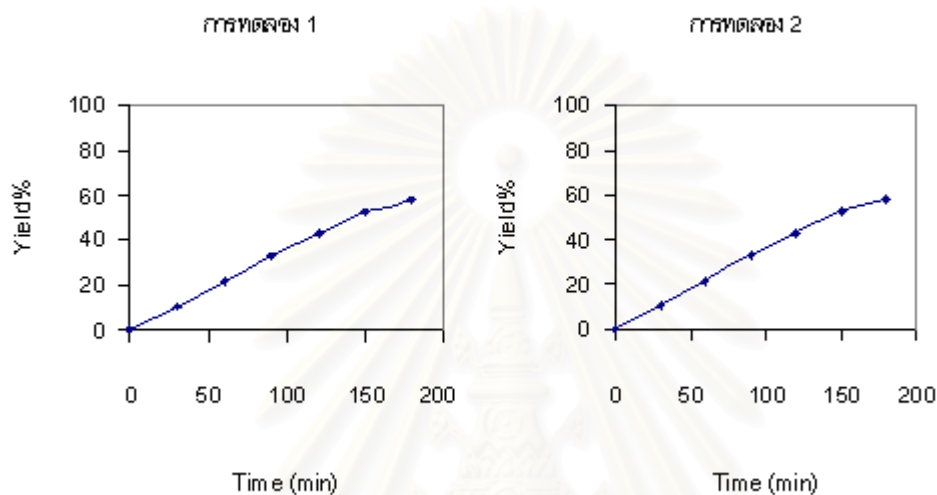


รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการสกัดกับร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัลที่ได้จากการผลิตเฟอร์ฟูรัลจากแอลบโดยพิจารณาผลการทดลองที่ได้จากการออกแบบการทดลองเชิงแฟกทอเรียลแบบ  $2^k$  (อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส ความดัน 180 บาร์ ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก 7 wt% อัตราส่วนของกรดซัลฟิวริกต่อแอลบ 1 : 1 (ปริมาตรต่อน้ำหนัก) อัตราการป้อนเข้าคาร์บอนไดออกไซด์ 5 กรัมต่อนาที เวลาในการสกัด 180 นาที)

#### 4.5.2 ผลของอัตราการป้อนเข้าคาร์บอนไดออกไซด์

จากรูปที่ 4.12 พบว่าได้เฟอร์ฟูรัลประมาณเพียงร้อยละ 38 ของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากการคำนวณมวลสารสัมพันธ์ ดังนั้นจึงทดลองที่ภาวะ อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส ความดัน 180 บาร์ ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก 7 wt% อัตราส่วนของกรดซัลฟิวริกต่อแอลบ 1 : 1 (ปริมาตรต่อน้ำหนัก)

ระยะเวลาในการแช่แกลบในสารละลายกรดก่อนทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง ใช้เวลาในการสกัด 180 นาที แต่เพิ่มอัตราการป้อนเข้าคาร์บอนไดออกไซด์จากเดิม 5 กรัมต่อนาทีเป็น 10 กรัมต่อนาที ผลการทดลองพบว่าได้ร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัลสูงขึ้นถึง 58 ของผลิตภัณฑ์ที่เกิดตามการคำนวณมวลสารสัมพันธ์ ดังรูปที่ 4.13 ทั้งนี้เพราะปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูงขึ้น จะสามารถละลายเฟอร์ฟูรัลออกจากของผสม (Mixture) ในเฟสของเหลวได้มากขึ้น



รูปที่ 4.13 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการสกัดกับร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัลที่ได้จากการเพิ่มอัตราการป้อนเข้าคาร์บอนไดออกไซด์เป็น 10 กรัมต่อนาที

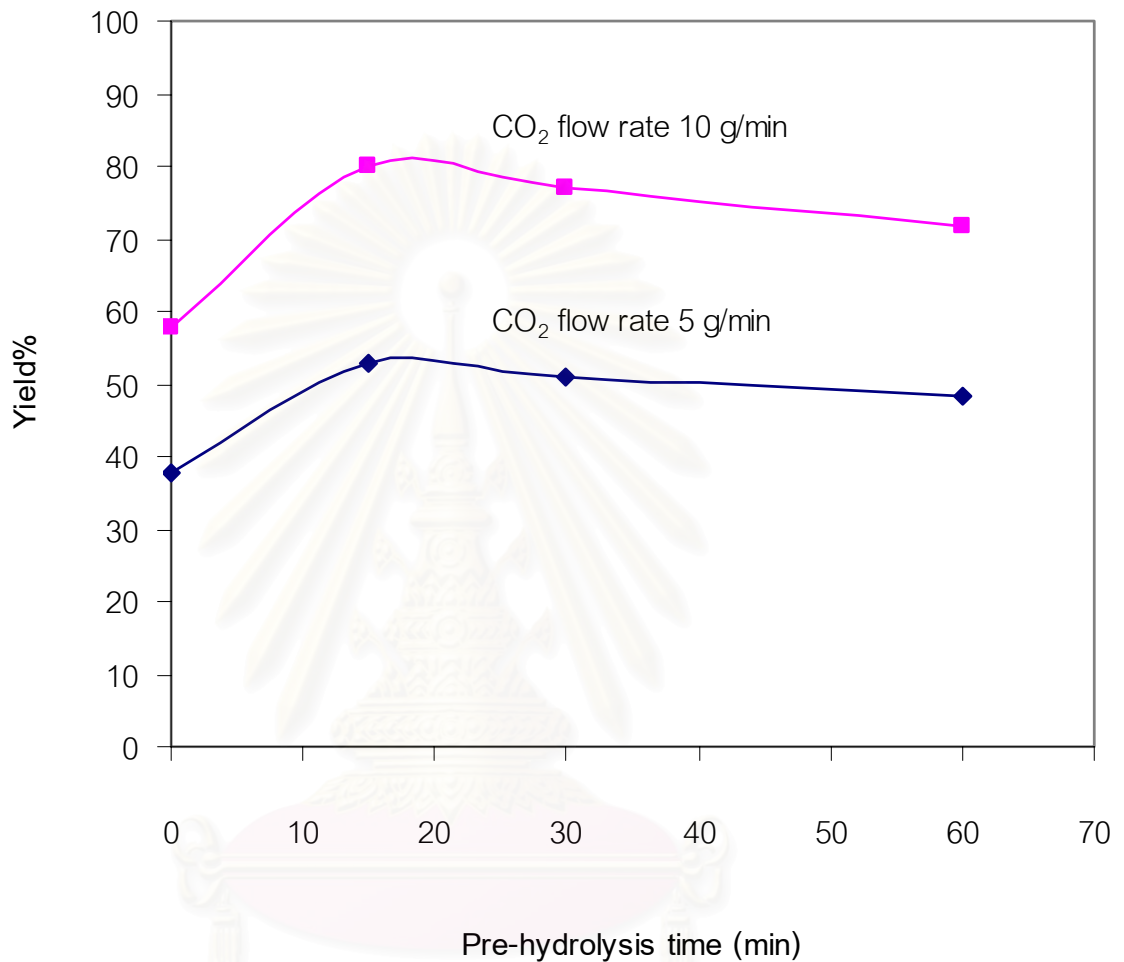
(อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส ความดัน 180 บาร์ ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก 7 wt% อัตราส่วนของกรดซัลฟิวริกต่อแกลบ 1 : 1 (ปริมาตรต่อน้ำหนัก) อัตราการป้อนเข้าคาร์บอนไดออกไซด์ 10 กรัมต่อนาที เวลาในการสกัด 180 นาที)

#### 4.5.3 ผลของขั้นตอน Pre-Hydrolysis

เพื่อเพิ่มร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัลให้สูงขึ้นอีก จึงได้ศึกษาผลของขั้นตอน Pre-Hydrolysis ซึ่ง Mansilla (1998) พบว่าขั้นตอน Pre-Hydrolysis เป็นขั้นตอนที่ทำให้เกิดน้ำตาลเพนโตสที่สูงขึ้น ร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัลจึงสูงขึ้น ในขณะที่ถ้าใช้เวลาในการ Pre-Hydrolysis มากเกินไป จะทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง

ดังนั้นจึงได้ทำการทดลองที่ภาวะ อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส ความดัน 180 บาร์ ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก 7 wt% อัตราส่วนของกรดซัลฟิวริกต่อแกลบ 1 : 1 (ปริมาตรต่อน้ำหนัก) ระยะเวลาในการแช่แกลบในสารละลายกรดก่อนทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง ใช้เวลาในการสกัด 180

นาที่ เวลาในการ Pre-Hydrolysis 15, 30 และ 60 นาที ที่อัตราการป้อนเข้าคาร์บอนไดออกไซด์ 5 และ 10 กรัมต่อนาที ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.14



รูปที่ 4.14 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการ pre-hydrolysis กับร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัลที่อัตราการป้อนเข้าคาร์บอนไดออกไซด์ 5 และ 10 กรัมต่อนาที

จะเห็นว่าควรมีการ Pre-Hydrolysis ประมาณ 15 นาที จากนั้นจึงสกัดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งการสกัดที่อัตราการป้อนเข้าคาร์บอนไดออกไซด์ 10 กรัมต่อนาที ให้ร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัลสูงสุดถึงประมาณ 80

#### 4.6 การเปรียบเทียบร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัล

จากการศึกษาการผลิตเฟอร์ฟูรัล ได้เปรียบเทียบร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัลที่ได้จากงานวิจัยอื่นกับงานวิจัยนี้ แสดงดังตารางที่ 4.6 จะเห็นว่ากระบวนการผลิตเฟอร์ฟูรัลจากแกลบโดยไฮโดรไลซิสควบคู่กับการสกัดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต สามารถผลิตเฟอร์ฟูรัลได้ราว 80 % ซึ่งสูงกว่าวิธีอื่นๆ แต่ติดเพียงปัญหาเรื่องปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่ใช้ซึ่งมีค่าสูงมาก ซึ่งการนำไปใช้จริงจะต้องลดปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ลงโดยการติดตั้งระบบแยกเฟอร์ฟูรัลโดยใช้หลักการลดความดันของผลิตภัณฑ์ที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ลงบางส่วน เพื่อให้ค่าการละลายเฟอร์ฟูรัลของคาร์บอนไดออกไซด์ลดลง เฟอร์ฟูรัลจะแยกออกมา และนำคาร์บอนไดออกไซด์ที่ลดความดันแล้วกลับไปใช้ใหม่ จะช่วยลดปริมาณการใช้คาร์บอนไดออกไซด์ลงได้อย่างมาก

ตารางที่ 4.6 การเปรียบเทียบร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัลของงานวิจัยอื่นกับงานวิจัยนี้

ผู้วิจัย	ภาวะในการทดลอง	ผลการทดลอง
จันทนา (2527)	- ผลิตเฟอร์ฟูรัลจากซังข้าวโพดควบคู่กับการสกัดด้วยการกลั่นด้วยไอน้ำ อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก 15 wt% อัตราส่วนของกรดซัลฟิวริกต่อซังข้าวโพด 1 : 1 (มีลิลิตรต่อกรัม) ระยะเวลาแช่ซังข้าวโพดก่อนผ่านไอน้ำ 60 นาที เวลาในการสกัด 3 ชั่วโมงในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์	ร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัล 8.3 (คิดเทียบกับซังข้าวโพด)



ตารางที่ 4.6 การเปรียบเทียบร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัลของงานวิจัยอื่นกับงานวิจัยนี้ (ต่อ)

ผู้วิจัย	ภาวะในการทดลอง	ผลการทดลอง
Mansilla และคณะ (1998)	<p>- ผลิตเฟอร์ฟูรัลจากแกลบด้วยกระบวนการขั้นตอนเดียว</p> <p>ควบคุมกับการสกัดด้วยการกลั่นด้วยไอน้ำ</p> <p>อุณหภูมิ 125 องศาเซลเซียส</p> <p>ความดัน 1.5 บรรยากาศ</p> <p>ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก 15 wt%</p> <p>อัตราส่วนของกรดซัลฟิวริกต่อแกลบ (ไม่ได้บด) 25 : 1 (มิลลิลิตรต่อกรัม)</p> <p>เวลาในการสกัด 3 ชั่วโมงในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์</p> <p>- ผลิตเฟอร์ฟูรัลจากแกลบด้วยกระบวนการสองขั้นตอน</p> <p>ควบคุมกับการสกัดด้วยการกลั่นด้วยไอน้ำ</p> <p>อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส</p> <p>ความดัน 1 บรรยากาศ</p> <p>ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก 15 wt%</p> <p>อัตราส่วนของกรดซัลฟิวริกต่อแกลบ 25 : 1 (มิลลิลิตรต่อกรัม)</p> <p>เวลาในการ Pre-Hydrolysis 30 นาที</p> <p>เวลาในการสกัด 3 ชั่วโมงในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์</p>	<p>ร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัล 2.23 (คิดเทียบกับแกลบ)</p> <p>ร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัล 10.5 (คิดเทียบกับแกลบ)</p>
Arnold and Buzzard (2003)	<p>- ผลิตเฟอร์ฟูรัลจากเปลือกเมล็ดทานตะวันควบคุมกับการสกัดด้วยการกลั่นด้วยไอน้ำ</p> <p>อุณหภูมิ 200-210 องศาเซลเซียส</p> <p>ความดัน 18 บรรยากาศ</p> <p>ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก 2 wt%</p> <p>อัตราส่วนของกรดซัลฟิวริกต่อเปลือกเมล็ดทานตะวัน 1 : 14 (มิลลิลิตรต่อกรัม)</p> <p>เวลาในการสกัด 1 ชั่วโมงในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์</p> <p>ปริมาณไอน้ำที่ใช้ 10 ตันต่อตันเฟอร์ฟูรัล</p>	<p>ร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัล 15.76 (คิดเทียบกับเปลือกเมล็ดทานตะวัน) หรือ 78 (คำนวณตามมวลสารสัมพันธ์)</p>

ตารางที่ 4.6 การเปรียบเทียบร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัลของงานวิจัยอื่นกับงานวิจัยนี้ (ต่อ)

ผู้วิจัย	ภาวะในการทดลอง	ผลการทดลอง
Gamse and Marr (1997)	- สกัดเฟอร์ฟูรัลด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ความดัน 160 บาร์ ความเข้มข้นเริ่มต้นของเฟอร์ฟูรัลและกรดแอสติก 1 และ 5 wt% ตามลำดับ อัตราส่วนของสารป้อนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ 1 : 2 เวลาในการสกัด 3 ชั่วโมงในเครื่องปฏิกรณ์กึ่งต่อเนื่อง	ร้อยละการสกัดเฟอร์ฟูรัล 71.95
Sako et al. (1992)	- ผลิตเฟอร์ฟูรัลควบคู่กับการสกัดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะพาสคัล ความเข้มข้นเริ่มต้นของไซโลส 2 wt% ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก $5 \times 10^{-5}$ mol/cm <sup>3</sup> (0.1 N) อัตราการป้อนเข้าคาร์บอนไดออกไซด์ 5000 cm <sup>3</sup> /min หรือประมาณ 9.8 กรัมต่อนาที (ที่อุณหภูมิ 273.2 เคลวิน ความดัน 101.3 กิโลพาสคัล) เวลาในการสกัด 4 ชั่วโมงในเครื่องปฏิกรณ์กึ่งต่อเนื่อง	ร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัล 69.9 (คำนวณตามมวลสารสัมพัทธ์)

ตารางที่ 4.6 การเปรียบเทียบร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัลของงานวิจัยอื่นกับงานวิจัยนี้ (ต่อ)

ผู้วิจัย	ภาวะในการทดลอง	ผลการทดลอง
งานวิจัยนี้ (2547)	<p>- ผลิตเฟอร์ฟูรัลจากแกลบด้วยกระบวนการขั้นตอนเดียว ควบคู่กับการสกัดด้วยการกลั่นด้วยไอน้ำ อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก 15 wt% อัตราส่วนของกรดซัลฟิวริกต่อแกลบ 25 : 1 (มิลลิลิตรต่อกรัม) ระยะเวลาแช่แกลบก่อนผ่านไอน้ำ 60 นาที เวลาในการสกัด 3 ชั่วโมงในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์</p> <p>- สกัดเฟอร์ฟูรัลจากสารละลายเฟอร์ฟูรัลในน้ำด้วย คาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ความดัน 160 บาร์ (16.5 เมกะพาสคัล) ความเข้มข้นเริ่มต้นของเฟอร์ฟูรัล 1 wt% ปริมาตรเฟอร์ฟูรัลที่ใช้ 50 มิลลิลิตร อัตราการป้อนเข้าคาร์บอนไดออกไซด์ 5 กรัมต่อนาที เวลาในการสกัด 2.5 ชั่วโมงในเครื่องปฏิกรณ์กึ่งต่อเนื่อง</p>	<p>ร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัล 2.52 (คิดเทียบกับแกลบ)</p> <p>ร้อยละการสกัดเฟอร์ฟูรัล 68.61</p>

ตารางที่ 4.6 การเปรียบเทียบร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัลของงานวิจัยอื่นกับงานวิจัยนี้ (ต่อ)

ผู้วิจัย	ภาวะในการทดลอง	ผลการทดลอง
งานวิจัยนี้ (2547)	<p>- ผลิตเฟอร์ฟูรัลจากแกลบควบคู่กับการสกัดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส ความดัน 180 บาร์ (18.6 เมกะพาสคัล) ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก 7 wt% (1.31 mol/dm<sup>3</sup>) อัตราส่วนของกรดซัลฟิวริกต่อแกลบ 1 : 1 (มีลิลิตรต่อกรัม)</p> <p>ระยะเวลาแช่แกลบก่อนสกัด 60 นาที</p> <p>เวลาในการ Pre-Hydrolysis 15 นาที</p> <p>อัตราการป้อนเข้าคาร์บอนไดออกไซด์ 10 กรัมต่อนาที</p> <p>เวลาในการสกัด 3 ชั่วโมงในเครื่องปฏิกรณ์กึ่งต่อเนื่อง ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่ใช้ 840 ตันต่อตันเฟอร์ฟูรัล</p>	ร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัล 12.50 (คิดเทียบกับแกลบ) หรือ 80.14 (คำนวณตามมวลสารสัมพัทธ์)

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาการผลิตเฟอร์ฟูรัลจากแกลบโดยไฮโดรไลซิสควบคู่กับการสกัดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต โดยมีกรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส การทดลองเป็นดังนี้ คือ

1. การผลิตเฟอร์ฟูรัลจากแกลบโดยไฮโดรไลซิสควบคู่กับการสกัดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต

1.1 การออกแบบการทดลองเพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัลจากการผลิตเฟอร์ฟูรัลจากแกลบโดยไฮโดรไลซิสควบคู่กับการสกัดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต

1.2 ศึกษาผลของตัวแปร อุณหภูมิ ความดัน ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก และอัตราส่วนของกรดซัลฟิวริกต่อแกลบ ที่มีต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้

2. ศึกษาผลของอัตราการป้อนเข้าคาร์บอนไดออกไซด์

3. ศึกษาผลของเวลาในการ Pre-Hydrolysis

จากการออกแบบการทดลองเพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัลจากการผลิตเฟอร์ฟูรัลจากแกลบโดยไฮโดรไลซิสควบคู่กับการสกัดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต พบว่าปัจจัยที่มีลำดับความสำคัญต่อร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัลจากมากไปน้อยคือ ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก ความดัน อัตราส่วนของกรดซัลฟิวริกต่อแกลบ และอุณหภูมิ โดยภาวะที่ให้ผลผลิตสูงสุดในชุดการทดลองนี้คือ ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ความดัน 160 บาร์ อัตราส่วนของกรดซัลฟิวริกต่อแกลบ 5 : 1 (มิลลิลิตรต่อกรัม) อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส ระยะเวลาแช่แกลบก่อนสกัด 60 นาที อัตราการป้อนเข้าคาร์บอนไดออกไซด์ 5 กรัมต่อนาที และเวลาในการสกัด 3 ชั่วโมง ให้ร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัล 17.71 (คำนวณตามมวลสารสัมพัทธ์) และได้สมการถดถอยเชิงเส้นดังนี้คือ

$$\begin{aligned} \ln(\% \text{ yield}) = & -2.79849 + (0.010551 \times \text{temperature}) + (0.012508 \times \text{pressure}) \\ & + (0.38309 \times \text{concentration}) - (0.068137 \times \text{ratio}) \end{aligned}$$

จากการศึกษาผลของตัวแปร อุณหภูมิ ความดัน ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก และอัตราส่วนของกรดซัลฟิวริกต่อแกลบ ที่มีต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้ พบว่า

- การเพิ่มอุณหภูมิทำให้ร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัลสูงขึ้น เพราะอุณหภูมิสูงจะทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของวัสดุที่มีเฮมิเซลลูโลสเป็นองค์ประกอบได้ดี แต่ถ้าอุณหภูมิสูงมากเกินไปจะทำให้เกิดการสูญเสียเฟอร์ฟูรัลโดยปฏิกิริยาคอนเดนเซชันและปฏิกิริยาการกลายเป็นเรซิน
- การเพิ่มความดันทำให้ร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัลสูงขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้คาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตมีความสามารถในการสกัดเฟอร์ฟูรัลลดลง ดังนั้นการเพิ่มความดันจะไปปรับปรุงสมบัติของของไหลภาวะเหนือวิกฤต ได้แก่ ความหนาแน่น และความสามารถในการทำละลายให้ดีขึ้น
- การเพิ่มความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกทำให้ร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัลสูงขึ้น เพราะกรดซัลฟิวริกเป็นตัวแปรสำคัญในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเพนโตแซน แต่ถ้าความเข้มข้นกรดซัลฟิวริกมากเกินไป อาจทำให้เฟอร์ฟูรัลเกิดการสลายตัวเนื่องจากปฏิกิริยาข้างเคียง ได้แก่ ปฏิกิริยาคอนเดนเซชัน และปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน
- การลดอัตราส่วนของกรดซัลฟิวริกต่อแอลกอฮอล์ทำให้ร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัลสูงขึ้น เพราะการมีของเหลวมากเกินไปจะทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง ดังนั้นอัตราส่วนของของเหลวต่อของแข็งในเครื่องปฏิกรณ์จะต้องพอเหมาะ ไม่ให้สูงเกินไป

การเพิ่มอัตราการป้อนเข้าคาร์บอนไดออกไซด์ทำให้ร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัลสูงขึ้น ทั้งนี้เพราะปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูงขึ้น จะสามารถละลายเฟอร์ฟูรัลออกจากของผสมในเฟสของเหลวได้มากขึ้น

และการผ่านขั้นตอน Pre-Hydrolysis จะทำให้ร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัลสูงขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากขั้นตอน Pre-Hydrolysis เป็นขั้นตอนที่ทำให้เกิดน้ำตาลเพนโตสที่สูงขึ้น ร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัลจึงสูงขึ้นด้วย แต่ถ้าใช้เวลาในการ Pre-Hydrolysis มากเกินไป จะทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง เป็นผลให้ร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัลลดลง จากการทดลองเวลา Pre-Hydrolysis ที่เหมาะสมคือ 15 นาที

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. การผลิตเพอร์ฟิวรัล นอกจากสามารถผลิตจากวัสดุเหลือใช้ที่มีเฮมิเซลลูโลสเป็นองค์ประกอบ ยังสามารถผลิตจากน้ำเสียจากโรงงานผลิตเยื่อกระดาษ และถ้าสามารถขยายขนาดการผลิตสู่ระดับอุตสาหกรรมได้ จะเป็นการเพิ่มคุณค่าของน้ำเสียเป็นอย่างมาก
2. ในการขยายขนาดการผลิตสู่ระดับอุตสาหกรรม ควรมีเครื่องแยกคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub> Separator) ออกจากเพอร์ฟิวรัล โดยเครื่องแยกคาร์บอนไดออกไซด์จะทำหน้าที่ลดความดันของระบบ ซึ่งทำให้คาร์บอนไดออกไซด์มีความสามารถในการละลายเพอร์ฟิวรัลลดลง จึงได้ผลิตภัณฑ์เพอร์ฟิวรัลออกมาทางด้านล่างของเครื่องแยกคาร์บอนไดออกไซด์ จากนั้นจะนำคาร์บอนไดออกไซด์ที่แยกออกมาได้หมุนเวียนกลับไปใช้ในการสกัด โดยเพิ่มความดันให้กับคาร์บอนไดออกไซด์จนถึงภาวะเหนือวิกฤต ทำให้สามารถลดปริมาณการใช้คาร์บอนไดออกไซด์ในการสกัดได้เป็นอย่างมาก
3. ศึกษาความเป็นไปได้ทางเศรษฐศาสตร์และเชิงพาณิชย์ สำหรับการผลิตเพอร์ฟิวรัล รวมทั้งศึกษาการนำมาใช้ได้จริง และการขยายขนาดให้ใหญ่ขึ้น
4. ศึกษาเกี่ยวกับการนำกากที่เหลือจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสมาผลิตเป็นถ่านกัมมันต์ ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ผลพลอยได้ที่มีค่า ขณะเดียวกันก็สามารถลดต้นทุนในการกำจัดของเสียอีกด้วย และน้ำล้างกากที่เหลือยังมีปริมาณกรดซัลฟิวริกเหลืออยู่ ซึ่งถ้านำกลับมาใช้ใหม่ จะทำให้ช่วยลดต้นทุนค่าวัตถุดิบลงได้
5. การเพิ่มความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกให้มากกว่า 7 wt% น่าจะช่วยให้การผลิตเพอร์ฟิวรัลได้มากขึ้น หรือใช้คาร์บอนไดออกไซด์หรือเวลาสกัดน้อยลง แต่ต้องใช้เครื่องปฏิกรณ์ที่ทำจากโลหะผสมที่ทนต่อการกัดกร่อนของกรดได้ดีกว่าเหล็กกล้าเหนียวไร้สนิม SUS 316

## รายการอ้างอิง

### ภาษาไทย

- กรมพัฒนาและส่งเสริมพลังงาน. การศึกษานวัตกรรมและรูปแบบการใช้พลังงานในการเพาะปลูก. กระทรวงวิทยาศาสตร์เทคโนโลยี และสิ่งแวดล้อม, 2535.
- กรมพัฒนาและส่งเสริมพลังงาน. รายงานผลการสำรวจวัสดุเหลือใช้จากปาล์มน้ำมัน. กระทรวงวิทยาศาสตร์เทคโนโลยี และสิ่งแวดล้อม, 2538.
- กรมพัฒนาและส่งเสริมพลังงาน. รายงานผลการสำรวจวัสดุเหลือใช้จากมะพร้าว. กระทรวงวิทยาศาสตร์เทคโนโลยี และสิ่งแวดล้อม, 2537.
- กรมพัฒนาและส่งเสริมพลังงาน. รายงานพลังงานของประเทศไทย. กระทรวงวิทยาศาสตร์เทคโนโลยี และสิ่งแวดล้อม, 2544.
- จันทนา พุทธธรร. เฟอร์นิเจอร์จากซังข้าวโพด. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2527.
- ปารเมศ ชุตินา. การออกแบบการทดลองทางวิศวกรรม. กรุงเทพมหานคร : สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2545.
- รังสรรค์ สโรชวิจิตร. ศักยภาพในการผลิตและปริมาณการใช้ชีวมวลในประเทศไทย. วารสารพลังงาน, 2542.
- ศูนย์สารสนเทศการเกษตร สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตรและสหกรณ์. สถิติการเกษตรของประเทศไทย, 2546.
- สุทัศน์ ไตรสถิตวร. คู่มือการเตรียมสอบเคมี 2 ว 036. กรุงเทพมหานคร : บริษัท ไฮเ็ดพับลิชชิง จำกัด , 2547.
- อมรรัตน์ ศรีไพจิตร. การใช้ชีวมวลกับสิ่งแวดล้อม. วารสารพลังงาน, 2542.

### ภาษาอังกฤษ

- ASTM Standard, D 2016. Standard Test Method for Moisture Content of Wood : American Society for Testing Materials. U.S.A., 1983.
- ASTM Standard, D 1107. Standard Test Method for Alcohol-Benzene Solubility of Wood : American Society for Testing Materials. U.S.A., 1983.
- ASTM Standard, D 1104. Standard Test Method for Holocellulose in Wood : American Society for Testing Materials. U.S.A., 1983.



- ASTM Standard, D 1106. Standard Test Method for Lignin in Wood : American Society for Testing Materials. U.S.A., 1983.
- ASTM Standard, D 1103. Standard Test Method for Alpha-Cellulose in Wood : American Society for Testing Materials. U.S.A., 1983.
- ASTM Standard, D 1102. Standard Test Method for Ash in Wood : American Society for Testing Materials. U.S.A., 1983.
- Arnold D.R. and Buzzard J.L. A novel process for furfural production. Proceedings of South African Chemical Engineering Congress, 3-5 September 2003.
- Dinsmore H.L. and Nagy S. Fruits and fruit products : improve colorimetric determination for furfural in citrus juice. Journal of THE AOAC. 57(2) (1974) : 332-335.
- Dunlop A.P. Furfural. Kirth-Othmer Encyclopedia of chemical technology. vol 11. 3<sup>rd</sup> ed. p.501-510. New York : John-Willey&Sons, 1984.
- Gamse T., Marr R. Extraction of furfural with carbon dioxide. Sep. Sci. Technol 32(1-4) (1997) : 355-371.
- Jaeggli W. Integrated production of furfural and acetic from fibrous residue in a continuous process. Escher Wyss News. 2 (1975) : 1-15.
- Lavarack B.P., Griffin G.J., Rodman D. The acid hydrolysis of sugarcane bagasse hemicellulose to produce xylose, arabinose, glucose, and other products. Biomass and Bioenergy 23 (2002) : 367-380.
- Luque de Castro M.D., Valcarcel M. and Tena M.T. Analytical Supercritical Fluid Extraction. Germany, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1994.
- Mansilla H.D., Baeza J., Urzua S., Maturana G., Villasenor J. and Duran N. Acid-catalysed hydrolysis of rice hull : evaluation of furfural production. Bioresource Technology 66 (1998) : 189-193.
- McHugh M.A. and Krukonis V.J. Supercritical Fluid Extraction. 2<sup>nd</sup> ed. U.S.A. : Butterworth-Heinemann, 1994.
- Montane D., Salvado J., Torras C. and Farriol X. High-temperature dilute-acid hydrolysis of olive stones for furfural production. Biomass and Bioenergy 22 (2002) : 295-304.
- Montgomery D.C. Design and Analysis of Experiments. 5<sup>th</sup> ed. New York : John Wiley & Sons, 1997.

Sako T., Sugeta T., Nakazawa N., Okubo T. and Sako M. Kinetic study of furfural formation accompanying supercritical carbon dioxide extraction. J. Chem. Eng. Japan 25(4) (1992) : 372-377.

Sako T. Sugeta T., Nakazawa N., Okubo T., Sako M., Taguchi T. and Hiaki T. Phase equilibrium study of extraction and concentration of furfural produced in reactor using supercritical carbon dioxide. J. Chem. Eng. Japan 24(4) (1991) : 449-455.

Sako T. Sugeta T., Nakazawa N., Otake K., Sato M., Ishihara K. and Kato M. High pressure vapor-liquid and vapor-liquid-liquid equilibria for systems containing supercritical carbon dioxide, water and furfural. Fluid Phase Equilibria. 108 (1995) : 293-303.

Standard Methods. Pentosan in pulp. TAPPI T223 cm-84. Atlanta, 1963.

Taylor L.T. Supercritical Fluid Extraction. U.S.A. : John Wiley & Sons, 1996.

William D.L. and Dunlop A.P. Integrated production of furfural and acetic acid from fibrous residue in a continuous process. Ind. Eng. Chem. 40 (1976) : 239.

Zeitsch K.J. The chemistry and technology of fufural and its many by-products. Elsevier, 2000.



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**ภาคผนวก ก**  
**การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของแกลบ**

1. **ความชื้น** (Standard Test Method for Moisture Content of Wood : ASTM D 2016)

1.1 **อุปกรณ์**

1.1.1 ตู้อบ (Oven)

1.1.2 เดซิกเคเตอร์ (Desiccator)

1.1.3 ภาดอตุมิเนียม

1.2 **การเตรียมตัวอย่าง**

นำแกลบไปผ่านตะแกรงสำหรับร่อน (sieve) ให้มีขนาด 250-425  $\mu\text{m}$

1.3 **วิธีการทดลอง**

1.3.1 อบภาดอตุมิเนียมพร้อมฝาในตู้อบ ที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำเข้าเดซิกเคเตอร์ ที่อุณหภูมิประมาณ 15 นาที นำไปชั่งแล้วบันทึกน้ำหนัก

1.3.2 ชั่งตัวอย่างแกลบประมาณ 1 กรัม ลงในภาดอตุมิเนียมพร้อมฝาที่ทราบน้ำหนัก แล้วบันทึกน้ำหนักตัวอย่างแกลบ

1.3.3 นำไปเข้าตู้อบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หรือจนกว่า น้ำหนักคงที่

1.3.4 นำภาดอตุมิเนียมออกมาทิ้งไว้ให้เย็นลงในเดซิกเคเตอร์ประมาณ 15 นาที จากนั้นชั่งน้ำหนักภาดอตุมิเนียมพร้อมฝาที่มีตัวอย่างอบแล้วอยู่ภายใน บันทึกผล

1.4 **การคำนวณ**

$$\% \text{ ความชื้น} = (W_1 - W_2) \times 100 / W_2$$

โดย  $W_1$  คือ น้ำหนักแกลบก่อนอบ (กรัม)

$W_2$  คือ น้ำหนักแกลบหลังอบ (กรัม)

## 2. ปริมาณสารแทรกในตัวอย่างละลายเอทานอล-เบนซีน (Standard Test Method for Alcohol-Benzene Solubility of Wood : ASTM D 1107)

### 2.1 อุปกรณ์

2.1.1 ถ้วยกระเบื้อง (Crucible)

2.1.2 ชุดกลั่นแบบกาลักน้ำ (Soxhlet Extraction Apparatus)

2.1.3 ขวดที่ใช้ในการกลั่นขนาด 250 มิลลิลิตร (Soxhlet Extraction Flask)

2.1.4 ชุดกาลักน้ำ (Soxhlet Extraction Tube)

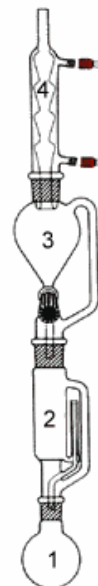
2.1.5 ชุดควบแน่นไอน้ำให้กลายเป็นน้ำ (Condenser)

1 = Soxhlet Extraction Flask

2 = Soxhlet Extraction Tube

3 = funnel

4 = condenser



รูปที่ ก1 ชุดกลั่นแบบกาลักน้ำ (Soxhlet Extraction Apparatus)

### 2.2 สารเคมี

สารละลายแอลกอฮอล์-เบนซีน (Alcohol-Benzene Solution) – ผสมเอทิลแอลกอฮอล์ (Ethyl Alcohol) 95% กับเบนซีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 2 โดยปริมาตร

### 2.3 การเตรียมตัวอย่าง

นำเกล็ดที่ทำให้แห้งโดยฝึ่งอากาศไปผ่านตะแกรงสำหรับร่อนให้มีขนาด 250-425  $\mu\text{m}$

## 2.4 วิธีการทดลอง

2.4.1 ชั่งแกลบที่มีขนาด 250-425  $\mu\text{m}$  1 กรัม และ 27 กรัม ใส่ในถ้วยกระเบื้อง จากนั้นนำแกลบที่มีน้ำหนัก 1 กรัมมาให้ความร้อนในตู้อบ ที่อุณหภูมิ 100-105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วเทลงในขวดชั่งสารที่มีฝาปิด (Stoppered weighing bottle) โดยปิดฝาหลวม แล้วทำให้เย็นในเดซิเคเตอร์ และชั่งน้ำหนัก แล้วนำไปให้ความร้อนต่ออีกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จนกระทั่งน้ำหนักคงที่ คำนวณหาปริมาณความชื้นก่อนสกัดสารแทรก

2.4.2 เทแกลบที่มีน้ำหนัก 27 กรัมในข้อ 1 ลงในชุดกาลักน้ำ จากนั้นสกัดด้วยสารละลายแอลกอฮอล์-เบนซีน ปริมาตร 150 มิลลิลิตร เป็นเวลา 6-8 ชั่วโมง และเพื่อรักษาระดับการเดือดของตัวทำละลาย ควรทำให้เกิดกาลักน้ำ (Siphon) 4-6 ครั้งต่อชั่วโมง

2.4.3 หลังจากระเหยตัวทำละลายออกจากขวดที่ใช้ในการกลั่น นำขวดมาให้ความร้อนในตู้อบ ที่อุณหภูมิ 100-105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นทำให้เย็นในเดซิเคเตอร์ และชั่งน้ำหนัก แล้วนำไปให้ความร้อนต่อจนกระทั่งน้ำหนักคงที่

## 2.5 การคำนวณ

$$\text{ความชื้นก่อนสกัดสารแทรก} = (W_1 - W_2) \times 100 / W_2$$

$$W_1 = \text{น้ำหนักเปียก, 3.4.1 ก่อนอบ}$$

$$W_2 = \text{น้ำหนักแห้ง, 3.4.1 หลังอบ}$$

$$\text{สารแทรก} = (W_4 \times 100) / (W_3 / (1 + (\text{ความชื้นก่อนสกัดสารแทรก} / 100)))$$

$$W_3 = \text{น้ำหนักเปียก, 3.4.2}$$

$$W_4 = \text{น้ำหนักสารแทรกที่สกัดได้, 3.4.3}$$

ตารางที่ ก1 ผลการวิเคราะห์หาปริมาณสารแทรกในตัวทำละลายเอทานอล-เบนซีนของแกลบ

ครั้งที่	น้ำหนักเปียก (กรัม)	น้ำหนักแห้ง (กรัม)	ปริมาณสารแทรกที่ได้ (กรัม)	% สารแทรกในตัวทำละลาย เอทานอล-เบนซีน
1	27.2526	25.1679	0.3317	1.32
2	26.4457	24.4227	0.3395	1.39
			เฉลี่ย	1.35

### 3. ไฮโลเซลลูโลส (Standard Test Method for Holocellulose in Wood : ASTM D 1104)

#### 3.1 อุปกรณ์

ถ้วยที่มีตัวกรองแบบรูละเอียดปานกลาง (Filtering Crucible)

#### 3.2 สารเคมี

3.2.1 เอทิลแอลกอฮอล์ 95%

3.2.2 สารละลายแอลกอฮอล์-โมโนเอทานอลามีน (Alcohol-Monoethanolamine solution) - ผสมเอทิลแอลกอฮอล์ 95% กับโมโนเอทานอลามีนในอัตราส่วน 97 ต่อ 3 โดยปริมาตร

3.2.3 เอทิลอีเทอร์ (Ethyl Ether)

3.2.4 แก๊สคลอรีน (Chlorine gas)

#### 3.3 การเตรียมตัวอย่าง

นำเกลบที่ทำให้แห้งโดยผึ่งอากาศไปผ่านตะแกรงสำหรับร่อนให้มีขนาด 180-250  $\mu\text{m}$

#### 3.4 วิธีการทดลอง

3.4.1 ชั่งเกลบที่มีขนาด 180-250  $\mu\text{m}$  ที่ได้จากข้อ 3 ปริมาณ 3 กรัม ซึ่งรู้ปริมาณความชื้น ใส่ในถ้วยที่มีตัวกรองแบบรูละเอียดปานกลาง จากนั้นทำให้เกลบชุ่มด้วยน้ำกลั่น อุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียส และกำจัดน้ำที่มากเกินไปออกด้วยเครื่องดูดน้ำ (Suction)

3.4.2 ใช้ความแรงในการดูดน้ำออกปานกลาง จากนั้นทำให้สารตัวอย่างอิ่มตัวด้วยแก๊สคลอรีน โดยผ่านแก๊สคลอรีนลงในกรวยที่ต่ออยู่กับขวดดูดน้ำ (Suction Flask) เป็นเวลา 3 นาที หลังจากนั้นคนสารให้เข้ากัน และผ่านแก๊สคลอรีนลงไปอีก 1 ครั้ง

3.4.3 เติมแอลกอฮอล์เพื่อไปละลายคลอรีนที่มากเกินไปและจะเกิดกรดไฮโดรคลอริกขึ้นระหว่างที่ทำการผ่านแก๊สคลอรีนลงไป หลังจาก 1 นาทีแล้วให้ดูดสารออกโดยเครื่องดูดน้ำ จากนั้นให้เติมสารละลายแอลกอฮอล์-โมโนเอทานอลามีนที่ร้อนให้ท่วมตัวอย่าง และคนสารตัวอย่าง ตั้งทิ้งไว้ 2 นาที จึงดูดสารออกโดยเครื่องดูดน้ำ ทำซ้ำอีกครั้งหนึ่ง สุดท้ายกำจัด

ตัวทำละลายที่เหลืออยู่โดยการล้างด้วยเอทิลแอลกอฮอล์ 95% 2 ครั้ง และน้ำกลั่นอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียส 2 ครั้ง และกำจัดน้ำส่วนที่เกินด้วยเครื่องดูดน้ำ

3.4.4 ทำการผ่านแก๊สคลอรีนเข้าจนกระทั่งกากที่เหลือ (Residue) เป็นสีขาว และทำให้ไม่มีสีโดยการเติมสารละลายแอลกอฮอล์-โมโนเอทานอลามีนที่ร้อน จากนั้นล้างด้วยเอทิลแอลกอฮอล์ 2 ครั้ง น้ำเย็น 10 องศาเซลเซียส 2 ครั้ง และตามด้วยเอทิลแอลกอฮอล์อีกจนกระทั่งกากที่เหลือเป็นกลาง (ทดสอบด้วยกระดาษลิตมัส) สุดท้ายล้างด้วยอีเทอร์เพื่อทำให้อากแห้งเร็วขึ้น

3.4.5 ใช้อากาศทำให้แห้ง เพื่อกำจัดอีเทอร์ที่มากเกินไปจนพอลอก ทำให้แห้งในตู้อบอุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียสจนกระทั่งน้ำหนักคงที่

### 3.5 การคำนวณ

$$\% \text{ ไฮโดรเซลลูโลส} = \frac{W_1 \times (1 + (M / 100))}{W_2}$$

โดย  $W_1$  คือ ปริมาณไฮโดรเซลลูโลส (กรัม)

$W_2$  คือ น้ำหนักแกลบที่เปียก (กรัม)

$M$  คือ ความชื้นหลังสกัดสารแทรกในตัวทำละลายเอทานอล-เบนซีน

ตารางที่ ก2 ผลการวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรเซลลูโลสของแกลบ

ครั้งที่	น้ำหนักเปียก (กรัม)	น้ำหนักแห้ง (กรัม)	ปริมาณไฮโดรเซลลูโลสที่ได้ (กรัม)	% ไฮโดรเซลลูโลส
1	3.2061	3.0614	2.0894	68.25
2	3.0986	2.9588	1.9601	66.25
			เฉลี่ย	67.25



#### 4. ลิกนิน (Standard Test Method for Lignin in Wood : ASTM D 1106)

##### 4.1 อุปกรณ์

4.1.1 ชุดกลั่นแบบกาลักน้ำ

4.1.2 ถ้วยที่มีตัวกรองแบบรูละเอียดปานกลาง

##### 4.2 สารเคมี

4.2.1 สารละลายแอลกอฮอล์-เบนซีน – ผสมเอทิลแอลกอฮอล์ 95% กับเบนซีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 2 โดยปริมาตร

4.2.2 สารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้นร้อยละ 72 – เตรียมโดยเติมกรดซัลฟิวริก 665 มิลลิลิตร ลงในน้ำ 300 มิลลิลิตร คนให้เข้ากัน และหลังจากทิ้งไว้ให้เย็น ทำการเจือจางให้เป็น 1000 มิลลิลิตร

##### 4.3 การเตรียมตัวอย่าง

นำกลบที่ทำให้แห้งโดยผึ่งอากาศไปผ่านตะแกรงสำหรับร่อนขนาด 425  $\mu\text{m}$

##### 4.4 วิธีการทดลอง

4.4.1 ชั่งน้ำหนักตัวอย่างประมาณ 1 กรัม ลงในถ้วยที่มีตัวกรองแบบรูละเอียดปานกลาง นำไปใส่ในชุดกลั่นแบบกาลักน้ำ ทำการสกัดด้วยเอทานอล 95% เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นสกัดด้วยสารละลายแอลกอฮอล์-เบนซีน ตามวิธี ASTM D 1107 และกำจัดตัวทำละลายที่มากเกินไปด้วยเครื่องดูดน้ำ และล้างด้วยแอลกอฮอล์ 50 มิลลิลิตร เพื่อกำจัดเบนซีนออก นำไปวางไว้ในอ่างควบคุมอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นกรองและล้างด้วยน้ำกลั่นที่ร้อน 100 มิลลิลิตร และแอลกอฮอล์ 50 มิลลิลิตร เพื่อนำตัวอย่างออกจากถ้วยที่มีตัวกรองแบบรูละเอียดปานกลาง ทิ้งตัวอย่างให้แห้งในอากาศ

4.4.2 เติตัวอย่างที่แห้งแล้วลงในบีกเกอร์ที่มีกระจกแก้วปิด ค่อยๆเติมสารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้นร้อยละ 72 ที่เย็น (12-15 องศาเซลเซียส) ลงไปพร้อมกับคนไปด้วย พล่อยทิ้งไว้ 2 ชั่วโมงโดยควบคุมอุณหภูมิให้อยู่ระหว่าง 18-20 องศาเซลเซียส จากนั้นเทลงในบีกเกอร์ขนาด 1 ลิตร ทำการเจือจางโดยเติมน้ำกลั่นลงไป 560 มิลลิลิตร และรีฟลักซ์ (Reflux) เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

4.4.3 นำตัวอย่างออกจากถ้วยที่มีตัวกรองแบบรูละเอียดปานกลาง ทำให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 100-105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงหรือจนกระทั่งน้ำหนักคงที่ ทิ้งให้เย็นในเดซิเคเตอร์ ชั่งน้ำหนักลิิกนินที่ได้

#### 4.5 การคำนวณ

$$\% \text{ ลิิกนิน} = \frac{W_1 \times (1 + (M / 100))}{W_2}$$

โดย  $W_1$  คือ ปริมาณลิิกนิน (กรัม)

$W_2$  คือ น้ำหนักเกลบที่เปียก (กรัม)

$M$  คือ ความชื้นหลังสกัดสารแทรกในตัวทำละลายเอทานอล-เบนซีน

ตารางที่ ก3 ผลการวิเคราะห์หาปริมาณลิิกนินของเกลบ

ครั้งที่	น้ำหนักเปียก (กรัม)	น้ำหนักแห้ง (กรัม)	ปริมาณลิิกนินที่ได้ (กรัม)	% ลิิกนิน
1	1.0020	0.9568	0.1545	16.15
2	1.0464	0.9992	0.1588	15.89
			เฉลี่ย	16.02

#### 5. แอลฟา-เซลลูโลส (Standard Test Method for Alpha-Cellulose in Wood : ASTM D 1103)

##### 5.1 อุปกรณ์

5.1.1 อ่างควบคุมอุณหภูมิ  $20 \pm 0.1$  องศาเซลเซียส

5.1.2 ถ้วยที่มีตัวกรองแบบรูละเอียดปานกลาง

##### 5.2 สารเคมี

5.2.1 สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ  $17.5 \pm 0.1$

5.2.2 สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 8.3

5.2.3 สารละลายกรดแอสติกความเข้มข้นร้อยละ 10

### 5.3 การเตรียมตัวอย่าง

นำเกลบที่ทำให้แห้งโดยผึ่งอากาศไปผ่านตะแกรงสำหรับร่อนให้มีขนาด 180-250  $\mu\text{m}$

### 5.4 วิธีการทดลอง

5.4.1 หลังจากกำจัดลิกนินออกจากตัวอย่างตามวิธี ASTM D 1106 ให้ใช้อากาศแห้งเป่าแยกเอาไฮโดรคาร์บอนในปิ๊กเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร ซึ่งน้ำหนัก แล้วปิดด้วยกระจกแก้ว

5.4.2 เทสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 17.5 ปริมาณ 20 มิลลิลิตร ลงในปิ๊กเกอร์ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส ปิดฝาปิ๊กเกอร์ด้วยกระจกแก้ว จากนั้นเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 17.5 ปริมาณ 10 มิลลิลิตร ลงในปิ๊กเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร ที่มีไฮโดรคาร์บอนอยู่ ปิดฝาปิ๊กเกอร์ด้วยกระจกแก้ว และควบคุมอุณหภูมิให้เป็น 20 องศาเซลเซียส หลังจากแช่ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นเวลา 2 นาที ให้คนอย่างแรงด้วยแท่งแก้ว จากนั้นเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ทีละ 5 มิลลิลิตร จนกระทั่งครบ 25 มิลลิลิตร แล้วทำซ้ำแบบเดิม

5.4.3 หลังจากเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เสร็จแล้ว ให้เติมน้ำกลั่นอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส ลงไปในปิ๊กเกอร์ปริมาณ 33 มิลลิลิตร ผสมให้เข้ากัน ควบคุมอุณหภูมิให้เป็น 20 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

5.4.4 จากนั้นกรองเซลลูโลสด้วยถ้วยที่มีตัวกรองแบบรูละเอียดปานกลาง และล้างด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 8.3 ที่มีอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส ปริมาณ 100 มิลลิลิตร ตามด้วยน้ำกลั่นอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส

5.4.5 เติมสารละลายกรดแอสติกความเข้มข้นร้อยละ 10 ปริมาณ 15 มิลลิลิตร ลงในถ้วยที่มีตัวกรองแบบรูละเอียดปานกลางที่ต่ออยู่กับขวดดูดน้ำ เมื่อสารละลายกรดแอสติกท่วมเซลลูโลส ให้หยุดเครื่องดูดน้ำ ทิ้งให้อิ่มตัวด้วยสารละลายกรดแอสติกเป็นเวลา 3 นาที จากนั้นทำการกำจัดสารละลายกรดแอสติกที่มากเกินไปด้วยเครื่องดูดน้ำ หยุดเครื่องดูดน้ำ แล้วเติมน้ำกลั่นอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส ลงไปเกือบเต็ม และปล่อยให้ น้ำไหลลงไปในขวด

ทำจนกระทั่งเซลลูโลสปราศจากกรด (ทดสอบด้วยกระดาษลิตมัส) สูดทำยาล้างด้วยน้ำกลั่น 250 มิลลิลิตร โดยใช้เครื่องดูดน้ำ

5.4.6 เช็ดถ้วยที่มีตัวกรองแบบรูละเอียดปานกลางทั้งด้านล่างและด้านข้างให้แห้ง แล้วเทสารในถ้วยที่มีตัวกรองแบบรูละเอียดปานกลางออกมา นำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100-105 องศาเซลเซียส เป็นเวลาข้ามคืน ทิ้งไว้ให้เย็นในเดซิเคเตอร์ และชั่งน้ำหนัก

## 5.5 การคำนวณ

$$\% \text{ แอลฟา-เซลลูโลส} = (W_1 \times 100 / W_2) \times (\% \text{ ไฮโลเซลลูโลส} / 100)$$

โดย  $W_1$  คือ น้ำหนักแอลฟา-เซลลูโลส (กรัม)

$W_2$  คือ น้ำหนักแห้งของไฮโลเซลลูโลส (กรัม)

ตารางที่ ก4 ผลการวิเคราะห์หาปริมาณแอลฟา-เซลลูโลสของเกลบ

ครั้งที่	น้ำหนักไฮโลเซลลูโลสแห้ง (กรัม)	น้ำหนักแอลฟา-เซลลูโลสที่ได้ (กรัม)	% แอลฟา-เซลลูโลส	
			เทียบกับ ไฮโลเซลลูโลส	เทียบกับ เปลือกไม้
1	0.7312	0.4758	65.07	43.76
2	0.6250	0.4172	66.75	44.89
			เฉลี่ย	44.32

## 6. ถ้ำ (Standard Test Method for Ash in Wood : ASTM D 1102)

### 6.1 อุปกรณ์

6.1.1 ถ้วยที่มีตัวกรองแบบรูละเอียดปานกลาง

6.1.2 เตาเผาความร้อนสูง (Muffle Furnace)

6.1.3 เครื่องชั่งสาร

6.1.4 ตู้อบ

## 6.2 การเตรียมตัวอย่าง

นำเกลบที่ทำให้แห้งโดยผึ่งอากาศไปผ่านตะแกรงสำหรับร่อนขนาด 425  $\mu\text{m}$

## 6.3 วิธีการทดลอง

6.3.1 เเผถ้วยกระเบื้องในเตาเผาความร้อนสูง ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ทิ้งให้เย็นในเดซิเคเตอร์ แล้วชั่งน้ำหนัก จากนั้นใส่ตัวอย่างประมาณ 2 กรัมลงในถ้วยที่มีตัวกรองแบบรูละเอียดปานกลาง นำไปใส่ในตู้อบที่อุณหภูมิ 100-105 องศาเซลเซียส โดยไม่ปิดฝา เป็นเวลา 1 ชั่วโมงหรือจนกระทั่งน้ำหนักคงที่ จากนั้นปิดฝาและทำให้เย็นในเดซิเคเตอร์ ชั่งน้ำหนัก

6.3.2 นำถ้วยกระเบื้องซึ่งมีตัวอย่างอยู่ภายในและปิดฝาไปเผาในเตาเผาความร้อนสูง ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส จนกระทั่งคาร์บอนถูกกำจัดหมด ในช่วงแรกของการเผาจะค่อยๆให้ความร้อนเพื่อหลีกเลี่ยงการไหม้

6.3.3 ทิ้งให้ถ้วยกระเบื้องเย็นในเดซิเคเตอร์ ชั่งน้ำหนัก

## 6.4 การคำนวณ

$$\% \text{ เถ้า} = (W_1 / W_2) \times 100$$

โดย  $W_1$  คือ น้ำหนักตัวอย่างหลังเผา (กรัม)

$W_2$  คือ น้ำหนักตัวอย่างก่อนเผา (กรัม)

ตารางที่ ก5 ผลการวิเคราะห์หาปริมาณเถ้าของเกลบ

ครั้งที่	น้ำหนัก Crucible (g)	น้ำหนัก Crucible + เกลบ(ก่อนเผา) (g)	น้ำหนักเกลบ (g)	น้ำหนัก Crucible + เกลบ(หลังเผา) (g)	% เถ้า
1	25.5526	27.5530	2.0004	25.9906	21.90
2	31.2411	33.2437	2.0026	31.7133	23.58
				เฉลี่ย	22.74

## 7. เพนโตแซน (Standard Method : TAPPI T 223 cm-84)

### 7.1 อุปกรณ์

- 7.1.1 ชุดกลั่น
- 7.1.2 เต้าไฟฟ้าที่ปรับอุณหภูมิได้
- 7.1.3 อ่างน้ำแข็ง
- 7.1.4 เครื่องยู่วี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์
- 7.1.5 อ่างควบคุมอุณหภูมิ  $25 \pm 0.1$  องศาเซลเซียส
- 7.1.6 นาฬิกาจับเวลา
- 7.1.7 ขวดวัดปริมาตร (Volumetric Flask) ขนาด 50 250 และ 1000 มิลลิลิตร
- 7.1.8 ปิเปต ขนาด 5 และ 25 มิลลิลิตร

### 7.2 สารเคมี

7.2.1 กรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้นร้อยละ 13.15 โดยน้ำหนัก ( $3.85 \pm 0.05$  นอร์มอล) เตรียมโดยนำกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นซึ่งมีความถ่วงจำเพาะ 1.18-1.19 จำนวน 315 มิลลิลิตร มาเจือจางด้วยน้ำกลั่นในขวดวัดปริมาตรจนได้ปริมาตร 1000 มิลลิลิตร

7.2.2 กรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 11 นอร์มอล เตรียมโดยนำกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นซึ่งมีความถ่วงจำเพาะ 1.18-1.19 จำนวน 915 มิลลิลิตร มาเจือจางด้วยน้ำกลั่นในขวดวัดปริมาตรจนได้ปริมาตร 1000 มิลลิลิตร

7.2.3 รีเอเจนต์ออซินอล (Orcinol Reagent) เตรียมโดยละลายออซินอล ( $C_4H_8O_2$ ) จำนวน 0.4000 กรัม กับเฟอร์ริกคลอไรด์ ( $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$ ) จำนวน 0.5000 กรัม ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 11 นอร์มอล

7.2.4 โซเดียมคลอไรด์ (NaCl)

7.2.5 เอทานอล 95 %

## 7.2.6 ไซโลส

### 7.3 วิธีการทดลอง

7.3.1 ใส่ตัวอย่างที่ปราศจากสารแทรกประมาณ 0.7 กรัม โซเดียมคลอไรด์ 20 กรัม และ สารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 3.85 นอร์มอล จำนวน 100 มิลลิลิตร พร้อมด้วย หินลดการเดือดรุนแรง (Boiling stone) 2-3 เม็ด ลงในขวดก้นกลม (Boiling Flask)

7.3.2 ติดตั้งขวดก้นกลมเข้ากับเครื่องกลั่น และทำเครื่องหมายระดับของสารละลายกรดไว้ จากนั้นเติมสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 3.85 นอร์มอล จำนวน 250 มิลลิลิตร ลงในขวดแยกสาร (Separation Funnel)

7.3.3 ให้ความร้อนขวดก้นกลมด้วยเตาไฟฟ้า โดยให้กรดกลั่นตัวในอัตราเร็วสม่ำเสมอที่ละ 2.5 มิลลิลิตร เก็บสารละลายที่กลั่นได้ซึ่งมีเฟอร์ฟูรัลในขวดวัดปริมาตรขนาด 250 มิลลิลิตร ที่วางอยู่ในอ่างน้ำแข็ง

7.3.4 ในระหว่างการกลั่น จะต้องรักษาระดับสารละลายกรดในขวดก้นกลมให้คงที่ โดยการเติมสารละลายกรดไฮโดรคลอริกจากขวดแยกสาร ทุกๆ 10 นาที จำนวนครั้งละ 25 มิลลิลิตร กลั่นต่อไปจนครบเวลา 90 นาที จะได้ปริมาณของสารละลายที่กลั่นได้  $225 \pm 10$  มิลลิลิตร

7.3.5 ปรับอุณหภูมิของสารละลายที่กลั่นได้เป็น 20 องศาเซลเซียส จากนั้นเติมสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 3.85 นอร์มอล ลงในขวดวัดปริมาตร จนได้ปริมาตร 250 มิลลิลิตร และผสมให้เข้ากัน

7.3.6 ปิเปตสารละลายที่กลั่นได้จำนวน 5 มิลลิลิตร ใส่ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 50 มิลลิลิตร จากนั้นเติมรีเอเจนต์ออกซินอล จำนวน 25 มิลลิลิตร เขย่าให้เข้ากันและวางขวดวัดปริมาตรในอ่างควบคุมอุณหภูมิ  $25 \pm 0.1$  องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที

7.3.7 เติมเอทานอลในขวดวัดปริมาตรข้อ 7.3.6 จนมีปริมาตร 50 มิลลิลิตร เขย่าให้เข้ากัน และวางขวดวัดปริมาตรในอ่างควบคุมอุณหภูมิ  $25 \pm 1$  องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที

7.3.8 นำสารละลายที่เตรียมได้ไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ที่ความยาวคลื่น 630 นาโนเมตร โดยเซลล์อ้างอิงจะใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 3.85 นอร์มอล จำนวน 5 มิลลิลิตร

#### 7.4 การสร้างกราฟระหว่างปริมาณเพนโตแซนกับค่าการดูดกลืนแสง

7.4.1 ทำไซโลสให้แห้งในตู้สุญญากาศ (Vacuum Oven) ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

7.4.2 ชั่งไซโลสที่แห้งจำนวน 10, 20, 40, 60, 80 และ 100 มิลลิกรัม จำนวน 5 ชุด

7.4.3 ใส่ไซโลสแต่ละน้ำหนักที่เตรียมไว้ลงในขวดก้นกลม และทำการกลั่นเช่นเดียวกับตัวอย่างที่ปราศจากสารแทรก

7.4.4 วัดค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายที่กลั่นได้ที่ความยาวคลื่น 630 นาโนเมตร โดยเซลล์อ้างอิงจะใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 3.85 นอร์มอล จำนวน 5 มิลลิลิตร

7.4.5 คำนวณไซแลนหรือเพนโตแซนในตัวอย่างเป็นมิลลิกรัมจาก

$$\text{เพนโตแซน (มิลลิกรัม)} = \text{ไซโลส} \times 0.88$$

7.4.6 สร้างกราฟระหว่างปริมาณเพนโตแซนกับค่าการดูดกลืนแสง

#### 7.5 การคำนวณ

สามารถคำนวณปริมาณเพนโตแซนได้จากความสัมพันธ์เชิงเส้นของกราฟระหว่างปริมาณเพนโตแซนกับค่าการดูดกลืนแสง เมื่อรู้ค่าการดูดกลืนแสง

$$\text{Absorbance} = 0.02453 + (0.00497 \times \text{ปริมาณเพนโตแซน})$$

จากนั้นนำมาคำนวณหาปริมาณเพนโตแซนเป็นร้อยละได้จาก

$$\% \text{ เพนโตแซน} = W_1 / W_2$$

โดย  $W_1$  คือ น้ำหนักเพนโตแซนในตัวอย่าง (มิลลิกรัม)

$W_2$  คือ น้ำหนักแห้งของตัวอย่าง (กรัม)



ตารางที่ ก6 ผลการวิเคราะห์หาปริมาณเพนโตแซนของแกลบ

ครั้งที่	น้ำหนักเปียก (กรัม)	น้ำหนักแห้ง (กรัม)	Abs	น้ำหนักเพนโตแซน (มิลลิกรัม)	% เพนโตแซน
1	0.7255	0.6928	0.564	108.5453	15.67
2	0.7250	0.6923	0.559	107.5392	15.53
เฉลี่ย					15.60



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**ภาคผนวก ข**  
**การเตรียมสารละลายกรดซัลฟิวริก**

**การคำนวณ**

**การเตรียมสารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้นต่างๆ**

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$M = \frac{10 \times d \times C}{MW} \quad (\text{สุทธิศน์, 2547})$$

โดย  $M$  คือ ความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ต้องการ,  $\text{mol/dm}^3$

$d$  คือ ความหนาแน่นของสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น,  $\text{g/cm}^3$

$C$  คือ ร้อยละโดยมวลของสารละลายกรดซัลฟิวริก, %

$MW$  คือ น้ำหนักโมเลกุลของกรดซัลฟิวริก,  $\text{g/mol}$

และ  $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$

โดย  $M_1$  คือ ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกเข้มข้น,  $\text{mol/dm}^3$

$M_2$  คือ ความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ต้องการ,  $\text{mol/dm}^3$

$V_1$  คือ ปริมาตรของกรดซัลฟิวริกเข้มข้น,  $\text{cm}^3$

$V_2$  คือ ปริมาตรของสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ต้องการ,  $\text{cm}^3$

ตัวอย่างการคำนวณ

สารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 1 wt% ปริมาตร 500 มิลลิลิตร

1. การเปลี่ยนกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 98 wt% ให้เป็นหน่วย  $\text{mol/dm}^3$

$$M = \frac{10 \times 1.84 \times 98}{98.08} = 18.38 \text{ mol/dm}^3$$

2. การเปลี่ยนสารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 1 wt% ให้เป็นหน่วย mol/dm<sup>3</sup>

$$M = \frac{10 \times 1.84 \times 1}{98.08} = 0.1876 \text{ mol/dm}^3$$

3. การคำนวณปริมาตรของกรดซัลฟิวริกเข้มข้นที่ต้องใช้ในการเตรียมสารละลายกรดซัลฟิวริกปริมาตร 500 มิลลิลิตร

$$18.38 \times V_1 = 0.1876 \times 500$$

$$V_1 = 5.1 \text{ มิลลิลิตร}$$

ดังนั้นจะใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้นปริมาตร 5.1 มิลลิลิตร ในการเตรียมสารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 1 wt% ปริมาตร 500 มิลลิลิตร



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ภาคผนวก ค

### การสร้างกราฟระหว่างปริมาณเฟอร์ฟูรัลกับค่าการดูดกลืนแสง

#### 1. การเตรียมสารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณเฟอร์ฟูรัล

- 1.1 แอนิลิน – กลั่น 1 ครั้ง หรือ 2 ครั้ง แล้วเก็บไว้ในตู้เย็นได้เป็นเวลา 2-3 เดือน
- 1.2 สารละลายสแตนเนสคอลลอยด์ความเข้มข้น 20 % – ละลายสแตนเนสคอลลอยด์ 2 กรัม ในกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น (12 N) 10 มิลลิลิตร ทำให้ละลายโดยอุ่นให้ร้อนประมาณ 5 นาที
- 1.3 รีเอเจนต์สแตนเนสคอลลอยด์-แอนิลิน-กรดแอสซิติค – ทำการเจือจางแอนิลิน 2 มิลลิลิตร ด้วยกรดแอสซิติคเข้มข้น จากนั้นเติมสารละลายสแตนเนสคอลลอยด์ความเข้มข้น 20 % ปริมาตร 1 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรให้เป็น 20 มิลลิลิตร ด้วยกรดแอสซิติคเข้มข้น

#### 2. การเตรียมสารละลายมาตรฐานเฟอร์ฟูรัล

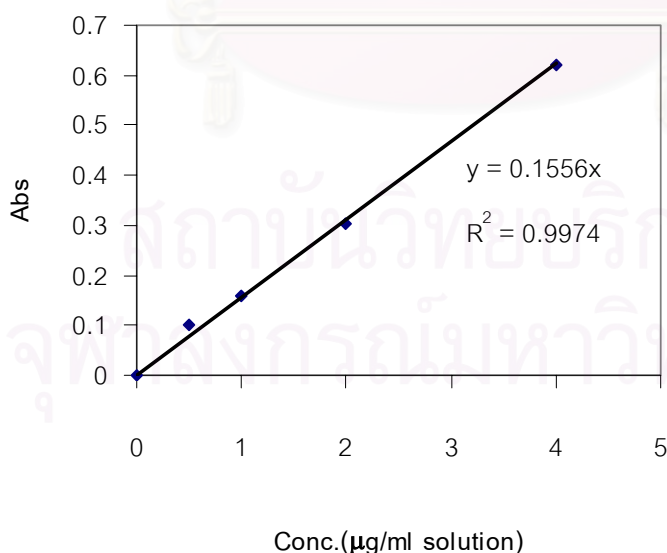
- 2.1 ชั่งเฟอร์ฟูรัลที่กลั่นแล้ว 20 มิลลิกรัม แล้วเติมน้ำจนมีปริมาตร 20 มิลลิลิตร จะได้สารละลายเฟอร์ฟูรัลความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร
- 2.2 เจือจางสารละลายเฟอร์ฟูรัลความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร 100 เท่า จะได้สารละลายเฟอร์ฟูรัลความเข้มข้น 10 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร
- 2.3 เจือจางสารละลายเฟอร์ฟูรัลความเข้มข้น 10 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร 5, 10 และ 20 เท่า จะได้สารละลายเฟอร์ฟูรัลความเข้มข้น 2, 1 และ 0.5 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร ตามลำดับ
- 2.4 นำสารละลายเฟอร์ฟูรัลความเข้มข้นต่างๆไปทำปฏิกิริยากับเอทานอล 95 % ปริมาตร 2 มิลลิลิตร และรีเอเจนต์สแตนเนสคอลลอยด์-แอนิลิน-กรดแอสซิติค 1 มิลลิลิตร ผสมให้เข้ากัน แล้วทิ้งไว้ 30 นาที
- 2.5 นำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ที่ความยาวคลื่น 515 นาโนเมตร
- 2.6 สร้างกราฟระหว่างปริมาณเฟอร์ฟูรัลกับค่าการดูดกลืนแสง

### 3. วิธีวิเคราะห์หาปริมาณเฟอร์ฟูรัล

- 3.1 เจือจางเฟอร์ฟูรัลที่สกัดได้ด้วยน้ำให้มีปริมาณเฟอร์ฟูรัลน้อยกว่า 4 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร
- 3.2 จากนั้นนำไปทำปฏิกิริยากับเอทานอล 95 % ปริมาตร 2 มิลลิลิตร และรีเอเจนต์สแตนเนส คลอไรด์-แอนิลิน-กรดแอสซิติค 1 มิลลิลิตร ผสมให้เข้ากันแล้วทิ้งไว้ 30 นาที
- 3.3 นำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ที่ความยาวคลื่น 515 นาโนเมตร
- 3.4 นำค่าการดูดกลืนแสงที่ได้ไปคำนวณหาร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัล (ภาคผนวก ง)

### 4. กราฟระหว่างความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานเฟอร์ฟูรัลกับค่าการดูดกลืนแสง

ในการวิเคราะห์หาปริมาณเฟอร์ฟูรัลด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ จะต้องสร้างกราฟระหว่างความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานเฟอร์ฟูรัลกับค่าการดูดกลืนแสง เพื่อใช้ในการคำนวณหาปริมาณเฟอร์ฟูรัลที่สกัดได้ ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ ค1 โดยมีความสัมพันธ์ดังนี้คือ  $Abs = 0.1556 \times Conc.(\mu g/ml \text{ solution})$  และ  $R^2 = 0.9974$



รูปที่ ค1 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานเฟอร์ฟูรัลกับค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 515 นาโนเมตร

**ภาคผนวก ง**  
**การคำนวณร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัล**

**การคำนวณ**

**1. การคำนวณร้อยละเฟอร์ฟูรัลที่ผลิตได้จากแอลบโดยไฮโดรไลซิสควบคู่กับการสกัดด้วยไอน้ำ**

จากกราฟระหว่างความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานเฟอร์ฟูรัลกับค่าการดูดกลืนแสง

$$\text{Abs} = 0.1556 (\mu\text{g} / \text{ml solution})$$

$$\therefore (\mu\text{g} / \text{ml solution}) = \text{Abs} / 0.1556$$

เนื่องจากใช้ของเหลวที่กลั่นได้ 2 มิลลิลิตรในการหาปริมาณเฟอร์ฟูรัลด้วยเครื่องยิว-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์

ดังนั้นในของเหลวที่กลั่นได้ x มิลลิลิตร จะมีเฟอร์ฟูรัล

$$\mu\text{g} / x \text{ ml distillate} = (x / 2) \times (\text{Abs} / 0.1556)$$

และเมื่อทำการเจือจาง (Dilution)

$$\mu\text{g} / x \text{ ml distillate} = (x / 2) \times (\text{Abs} \times \text{Dilution} / 0.1556)$$

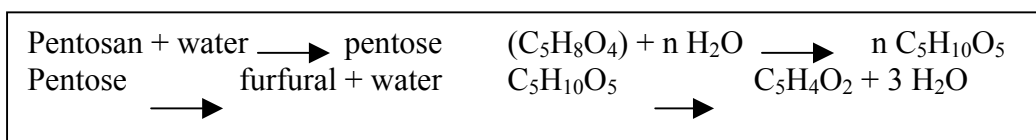
ดังนั้นปริมาณเฟอร์ฟูรัลที่ผลิตได้คือ

$$\mu\text{g furfural} = (x / 2) \times (\text{Abs} \times \text{Dilution} / 0.1556)$$

$$\text{และ mg furfural} = (x / 2) \times (\text{Abs} \times \text{Dilution}) / (1000 \times 0.1556)$$

เนื่องจากแอลบมีเพนโตแซน = 15.60 %

แต่ผลผลิตเฟอร์ฟูรัลที่เกิดจากการคำนวณมวลสารสัมพันธ์เกิดขึ้น 72.72 กรัมต่อเพนโตแซน 100 กรัม ดังปฏิกิริยาข้างล่าง



ดังนั้นร้อยละเฟอร์ฟูรัลที่ผลิตได้คือ

$$\text{เฟอร์ฟูรัล\%} = \frac{(\text{mg furfural} / 1000) \times 100}{(15.6 \times 72.72 \times W_1 / 100 \times 100)}$$

โดย  $W_1 =$  น้ำหนักแกลบ (dry basis)

## 2. การคำนวณร้อยละเฟอร์ฟูรัลที่สกัดได้จากเฟอร์ฟูรัล 1 %w/v ควบคู่กับการสกัดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต

การคำนวณหาน้ำหนักเฟอร์ฟูรัลที่มีความเข้มข้น 1 %w/v

เนื่องจากสารมาตรฐานเฟอร์ฟูรัลมีความบริสุทธิ์ = 99%

ดังนั้น เฟอร์ฟูรัล 1 %w/v = (1 g / 100 ml) / 0.99 = 1.0101 g / 100 ml

เนื่องจากใช้เฟอร์ฟูรัล 1 %w/v = 50 ml

∴ น้ำหนักเฟอร์ฟูรัลที่มีความเข้มข้น 1 %w/v = (1.0101 g / 100 ml) × 50 = 0.5051 g

การคำนวณร้อยละเฟอร์ฟูรัลที่สกัดได้

การคำนวณเหมือนกับการคำนวณร้อยละเฟอร์ฟูรัลที่ผลิตได้จากแกลบโดยไฮโดรไลซิสควบคู่กับการการสกัดด้วยไอน้ำ ยกเว้น

ร้อยละเฟอร์ฟูรัลที่สกัดได้คือ

$$\text{เฟอร์ฟูรัล\%} = \frac{(\text{mg furfural} / 1000) \times 100}{W_2}$$

โดย  $W_2 =$  น้ำหนักเฟอร์ฟูรัลที่มีความเข้มข้น 1 %w/v

## 3. การคำนวณร้อยละเฟอร์ฟูรัลที่ผลิตได้จากแกลบโดยไฮโดรไลซิสควบคู่กับการสกัดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต

การคำนวณเหมือนกับการคำนวณร้อยละเฟอร์ฟูรัลที่ผลิตได้จากแกลบโดยไฮโดรไลซิสควบคู่กับการการสกัดด้วยไอน้ำ

### ตัวอย่างการคำนวณ

การคำนวณร้อยละเฟอร์ฟูรัลที่ผลิตได้จากแอลบโดยไฮโดรไลซิสควบคู่กับการสกัดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต

ภาวะที่ทำการทดลองคือ

อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส

ความดัน 180 บาร์ (18.6 เมกะพาสคัล)

ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก 7 wt%

อัตราส่วนของกรดซัลฟิวริกต่อแอลบ 1:1 มิลลิลิตรต่อกรัม

ระยะเวลาในการแช่แอลบก่อนสกัด 60 นาที

เวลาในการ Pre-Hydrolysis 15 นาที

อัตราการป้อนเข้าคาร์บอนไดออกไซด์ 10 กรัมต่อนาที

เวลาในการสกัด 3 ชั่วโมงในเครื่องปฏิกรณ์กึ่งต่อเนื่อง

ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่ใช้ 840 ตันต่อตันเฟอร์ฟูรัล

การคำนวณ

ปริมาตรของเหลวที่กลั่นได้ในแต่ละช่วงเวลา = 10 มิลลิลิตร

เวลาในการสกัด (นาที)	ค่าการดูดกลืนแสง	Dilution
0	0.0000	0
30	0.8618	20000
60	0.5695	20000
90	0.4701	20000
120	0.8810	10000
150	0.6212	10000
180	0.3597	10000

- ที่เวลาในการสกัด 30 นาที

$$\text{เฟอร์ฟูรัล} = (10/2) \times (0.8618 \times 20000) / (1000 \times 0.1556) = 553.86 \text{ มิลลิกรัม}$$



$$\text{เฟอร์ฟูรัล\%} = \frac{(553.86/1000) \times 100}{(15.6 \times 72.72 \times 20.0005 / 100 \times 100)} = 24.41 \%$$

- ที่เวลาในการสกัด 60 นาที

$$\text{เฟอร์ฟูรัล} = (10/2) \times (0.5695 \times 20000) / (1000 \times 0.1556) = 366.00 \text{ มิลลิกรัม}$$

$$\text{เฟอร์ฟูรัล\%} = \frac{(366.00/1000) \times 100}{(15.6 \times 72.72 \times 20.0005 / 100 \times 100)} = 16.13 \%$$

- ที่เวลาในการสกัด 90 นาที

$$\text{เฟอร์ฟูรัล} = (10/2) \times (0.4701 \times 20000) / (1000 \times 0.1556) = 302.12 \text{ มิลลิกรัม}$$

$$\text{เฟอร์ฟูรัล\%} = \frac{(302.12/1000) \times 100}{(15.6 \times 72.72 \times 20.0005 / 100 \times 100)} = 13.32 \%$$

- ที่เวลาในการสกัด 120 นาที

$$\text{เฟอร์ฟูรัล} = (10/2) \times (0.8810 \times 10000) / (1000 \times 0.1556) = 283.10 \text{ มิลลิกรัม}$$

$$\text{เฟอร์ฟูรัล\%} = \frac{(283.10/1000) \times 100}{(15.6 \times 72.72 \times 20.0005 / 100 \times 100)} = 12.48 \%$$

- ที่เวลาในการสกัด 150 นาที

$$\text{เฟอร์ฟูรัล} = (10/2) \times (0.6212 \times 10000) / (1000 \times 0.1556) = 199.61 \text{ มิลลิกรัม}$$

$$\text{เฟอร์ฟูรัล\%} = \frac{(199.61/1000) \times 100}{(15.6 \times 72.72 \times 20.0005 / 100 \times 100)} = 8.80 \%$$

- ที่เวลาในการสกัด 180 นาที

$$\text{เฟอร์ฟูรัล} = (10/2) \times (0.3597 \times 10000) / (1000 \times 0.1556) = 115.58 \text{ มิลลิกรัม}$$

$$\text{เฟอร์ฟูรัล\%} = \frac{(115.58/1000) \times 100}{(15.6 \times 72.72 \times 20.0005 / 100 \times 100)} = 5.09 \%$$

∴ ร้อยละผลได้เฟอร์ฟูรัล = 24.41+16.13+13.32+12.48+8.80+5.09 = 80.23 (คำนวณตาม  
มวลสารสัมพันธ์) แสดงดังรูปที่ 4.14

## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาววิรัชรอง แสงอรุณเลิศ เกิดวันที่ 17 กรกฎาคม พ.ศ. 2523 ที่อำเภอเมือง จังหวัดพิษณุโลก สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ปีการศึกษา 2544 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2545



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย