

การสังเคราะห์เชื้อเพลิงชีวภาพประเภทฟิวเรนจากเซลลูโลสโดยเทคนิคของไหลภาวะเหนือวิกฤต



นายพีผล แก้วศิริ

ศูนย์วิทยทรัพยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

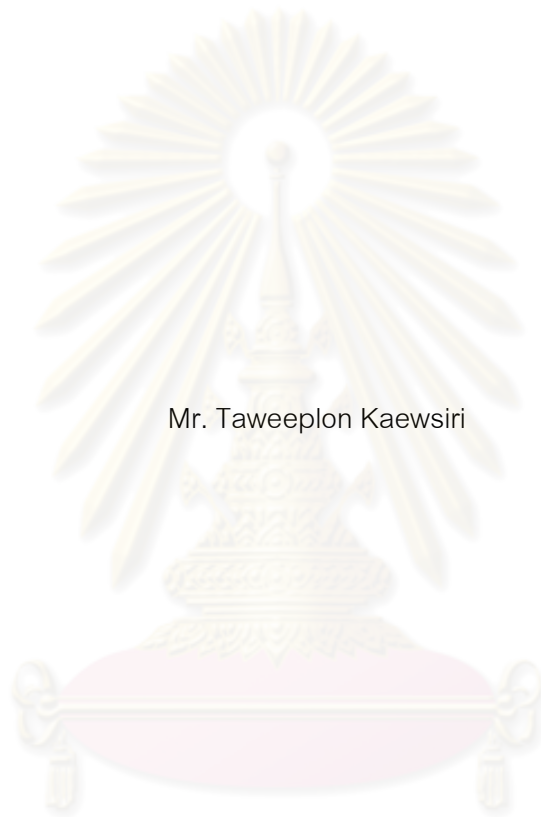
สาขาวิชาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2553

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SYNTHESIS OF FURANIC BIOFUELS FROM CELLULOSE BY
SUPERCRITICAL FLUID TECHNIQUE



Mr. Taweelpon Kaewsiri

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

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2010

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การสังเคราะห์เชื้อเพลิงชีวภาพประเภทฟิวแรนจากเซลลูโลส
โดยเทคนิคของไหลภาวะเหนือวิกฤต

โดย

นายทวีผล แก้วศิริ

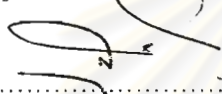
สาขาวิชา

เทคโนโลยีเชื้อเพลิง

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

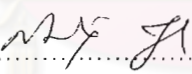
รองศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโท

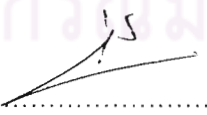

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์


..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิจิตรานต์)


..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์)


..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย)


..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร.กันย์ กังวานสายชล)

ทวิผล แก้วศิริ : การสังเคราะห์เชื้อเพลิงชีวภาพประเภทฟูแรนจากเซลลูโลสโดยเทคนิคของไหลภาวะเหนือวิกฤต. (SYNTHESIS OF FURANIC BIOFUELS FROM CELLULOSE BY SUPERCRITICAL FLUID TECHNIQUE) อ. ที่ปรึกษา
วิทยานิพนธ์หลัก : รศ.ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์, 96 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์เชื้อเพลิงชีวภาพประเภทฟูแรน อันประกอบด้วยไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล (HMF) เฟอร์ฟูรัล (FF) และ เมทิลเฟอร์ฟูรัล (MF) จากเซลลูโลสโดยเทคนิคของไหลระหว่างน้ำและเอทานอลที่ภาวะเหนือวิกฤต ปัจจัยที่ศึกษามีทั้งหมด 5 อย่าง ได้แก่ อุณหภูมิ ความดัน เวลา ปริมาณเซลลูโลส และสัดส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลและน้ำ โดยทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ ซึ่งทำจากเหล็กกล้าไร้สนิมปริมาตร 6.065 มิลลิลิตร ให้ความร้อนโดยอ่างทรายฟลูอิดไคด์เบด ผลิตภัณฑ์ที่ได้นำไปวิเคราะห์ด้วย HPLC ผลการศึกษาพบว่าปัจจัยที่ส่งผลต่อการเกิดสารฟูแรนและร้อยละการเปลี่ยนของเซลลูโลสมากที่สุดคืออุณหภูมิ โดยมีค่าเพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิสูงขึ้น ปัจจัยความดันและเวลาที่สูงขึ้นมีส่วนช่วยให้เกิดสารฟูแรนได้ดีขึ้น แต่เวลาไม่ควรสูงเกินไป ปัจจัยปริมาณเซลลูโลสเมื่อพิจารณาพร้อมกับของเหลวที่ใช้ในการทดลองในหน่วยร้อยละโดยน้ำหนักพบว่ามีผลต่อความเข้มข้นและร้อยละผลได้ของสารฟูแรนแตกต่างกัน เนื่องจากปริมาตรที่คงตัวของเครื่องปฏิกรณ์ ปัจจัยสัดส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลและน้ำที่ค่าต่ำให้ความเข้มข้นและร้อยละผลได้ของสารฟูแรนมากกว่าการใช้น้ำหรือเอทานอลเพียงอย่างเดียว ที่ภาวะอุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส ความดัน 30 เมกะพาสคัล เวลา 2 นาที ร้อยละโดยน้ำหนักของเซลลูโลสต่อของเหลวทั้งหมด 4.3% และสัดส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลและน้ำมีค่า 1:9 ให้ร้อยละผลได้ของไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล เฟอร์ฟูรัล และเมทิลเฟอร์ฟูรัล เท่ากับ 5.3% 2.8% 0.9% ตามลำดับ

ภาควิชา เคมีเทคนิค ลายมือชื่อนิสิต..... *ทวิผล แก้วศิริ*
สาขาวิชา เทคโนโลยีเชื้อเพลิง ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก..... *สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์*
ปีการศึกษา 2553

5072282923 : MAJOR FUEL TECHNOLOGY

KEYWORDS : CELLULOSE / HYDROXYMETHYLFURFURAL / FURFURAL /
METHYLFURFURAL / SUPERCRITICAL FLUID

TAWEEPLON KAEWSIRI : SYNTHESIS OF FURANIC BIOFUELS FROM
CELLULOSE BY SUPERCRITICAL FLUID TECHNIQUE. ADVISOR : ASSOC.
PROF. SOMKIAT NGAMPRASERTSITH, Ph.D., 96 pp.

This experiment aimed to study the condition for furanic biofuels synthesis. Hydroxymethylfurfural (HMF), furfural (FF), and methylfurfural (HF) from cellulose were included in the study using techniques of fluid between water and ethanol to supercritical condition. The variables studied were temperature, pressure, time, amount of cellulose, and mole fraction of ethanol in water. The reaction was undergone in batch reactor made from stainless steel with the volume of 6.065 ml heated by fluidized sand bath. The products were analyzed by HPLC. The results demonstrated that temperature had the most effect on the production of furan and the conversion of cellulose which was increased at higher temperatures. Furan was increased with increasing of pressure and time but the time should not be too high. The content of cellulose in liquid affected the concentration and percent yield of furan because the volume of the reactor was constant. At low mole fraction of ethanol in water yielded higher concentration and percent yield of furan than the use of water or ethanol alone. The present study indicated that the optimal condition was at 380 °C, 30 MPa, 2 min reaction time, cellulose in liquid 4.3%wt, and ethanol to water molar ratio of approximately 1:9, obtained hydroxymethylfurfural, furfural and methylfurfural 5.3% 2.8% 0.9% percent yield, respectively.

Department : Chemical Technology.....

Student's Signature *Taweeplon Kaewsiri*.....

Field of Study : Fuel Technology.....

Advisor's Signature *Somkiat Ngampratsith*.....

Academic Year : 2010.....

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสุสัทธ์ อาจารย์ที่
ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ตลอดจนคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ให้คำแนะนำและ
ข้อคิดเห็นต่างๆ ในการวิจัยมาตลอด

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์ ประธาน
กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย กรรมการสอบ
วิทยานิพนธ์ และ ดร.กันย์ กังวานสายชล กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำแนะนำในการ
จัดทำวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบคุณ บุคลากรภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่อำนวยความสะดวกในการใช้
เครื่องมือและห้องปฏิบัติการในการวิจัยเป็นอย่างดี

ขอขอบคุณ พี่ๆ เพื่อนๆ น้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคที่คอยช่วยเหลือและเป็น
กำลังใจให้การทำวิทยานิพนธ์สำเร็จลุล่วง ขอขอบคุณ คุณเรืองวิทย์ สว่างแก้ว รุ่นพี่ที่ให้คำแนะนำ
และช่วยเหลือในการทดลองและการวิเคราะห์ข้อมูลเป็นอย่างมาก

สุดท้ายขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ญาติพี่น้องที่เป็นกำลังใจอย่างมากและ
ตลอดมาจนสำเร็จการศึกษา

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่	
1. บทนำ	
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
1.5 วิธีดำเนินการวิจัย.....	3
2. ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 การเติบโตของเชื้อเพลิงชีวภาพ.....	5
2.1.1 ชีวมวลสำหรับเป็นแหล่งพลังงานทดแทน.....	5
2.1.2 ชีวมวล.....	7
2.1.2.1 กระบวนการแปรรูปทางเคมีความร้อน.....	8
2.1.2.2 กระบวนการแปรรูปทางชีวเคมี.....	9
2.2 เซลลูโลส.....	9
2.2.1 สมบัติต่างๆ ของเซลลูโลสในธรรมชาติ.....	10
2.2.2 โครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลส.....	10
2.3 เอทานอล.....	10
2.4 เฟอร์ฟูรัล.....	11
2.4.1 การใช้ประโยชน์โดยตรงของเฟอร์ฟูรัล.....	12
2.5 ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล.....	14
2.5.1 ดีไฮเดรชันในตัวกลางที่เป็นน้ำ.....	14

บทที่	หน้า
2.5.2 ดีไฮเดรชันในสารละลายอินทรีย์มีขั้ว.....	18
2.5.3 ดีไฮเดรชันในระบบสองเฟส.....	18
2.5.4 ดีไฮเดรชันในของเหลวไอออนิก.....	18
2.5.5 ดีไฮเดรชันโดยไม่ใช้ตัวกลาง.....	19
2.6 เมทิลเฟอริฟูรัล.....	21
2.7 ของไหลภาวะเหนือวิกฤต.....	22
2.8 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	24
3. วิธีดำเนินการวิจัย.....	29
3.1 เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย.....	29
3.1.1 เครื่องปฏิกรณ์.....	29
3.1.2 อ่างทรายร้อน.....	30
3.2 เครื่องมือวิเคราะห์.....	31
3.2.1 เครื่องโครมาโทกราฟีชนิดของเหลวประสิทธิภาพสูง.....	31
3.3 สารที่ใช้ในการทดลอง.....	31
3.4 ขั้นตอนการวิจัย.....	32
3.4.1 การออกแบบการทดลอง.....	32
3.4.2 การดำเนินการทดลอง.....	33
3.5 การวิเคราะห์ปริมาณสารประเภทฟูแรน.....	34
4. ผลการทดลองและการอภิปรายผล.....	35
4.1 ผลการทดลองสังเคราะห์สารประเภทฟูแรน.....	35
4.1.1 ผลการทดลองขั้นแรกโดยมีปัจจัยการศึกษาทั้งหมด 5 ชนิด.....	35
4.1.1.1 ปัจจัยที่มีผลต่อความเข้มข้นของไฮดรอกซีเมทิลเฟอริฟูรัล.....	40
4.1.1.2 ปัจจัยที่มีผลต่อความเข้มข้นของเฟอริฟูรัล.....	42
4.1.1.3 ปัจจัยที่มีผลต่อความเข้มข้นของเมทิลเฟอริฟูรัล.....	44
4.1.2 การอภิปรายการทดลองขั้นแรก.....	46
4.1.3 ผลการทดลองที่ 2 การปรับปรุงการทดลอง.....	49
4.1.4 ผลการทดลองที่ 3 การเปรียบเทียบปัจจัยความดันที่มีผลต่อการทดลอง.....	64
4.1.5 การเปรียบเทียบผลของปัจจัยร้อยละโดยน้ำหนักของเซลลูโลสต่อ ของเหลวที่ใช้ในการทดลอง.....	65

4.1.6 การทดลองที่ 4 การเปรียบเทียบปัจจัยสัดส่วนโดยมวลระหว่างเอทานอล และน้ำที่มีผลต่อการทดลอง.....	66
4.2 ผลของปัจจัยที่มีต่อการเกิดสารประเภทฟูแรน.....	69
4.2.1 ปัจจัยของอุณหภูมิ.....	69
4.2.2 ปัจจัยของเวลา.....	69
4.2.3 ปัจจัยความดัน.....	70
4.2.4 ปัจจัยปริมาณเซลล์โลส.....	70
4.2.5 ปัจจัยร้อยละโดยน้ำหนักของเซลล์โลสในของเหลวที่ใช้ในการทดลอง.....	70
4.2.6 ปัจจัยของสัดส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลและน้ำ.....	71
4.3 เปรียบเทียบงานวิจัย.....	71
5. สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	76
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	76
5.1.1 ปัจจัยที่ส่งผลต่อการเกิดไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล.....	76
5.1.2 ปัจจัยที่ส่งผลต่อการเกิดเฟอร์ฟูรัล.....	76
5.1.3 ปัจจัยที่ส่งผลต่อการเกิดเมทิลเฟอร์ฟูรัล.....	76
5.1.4 ภาวะที่ส่งผลต่อร้อยละการเปลี่ยนของเซลล์โลส.....	77
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	77
รายการอ้างอิง.....	79
ภาคผนวก.....	82
ภาคผนวก ก.....	83
ภาคผนวก ข.....	92
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	96

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	แสดงตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล จากฟรุกโตส.....	16
2.2	แสดงถึงภาพรวมของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและผลได้ของไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ ฟูรัลจากปฏิกิริยาดิไฮดรชันฟรุกโตส.....	17
3.1	การออกแบบการทดลองชนิดพื้นที่ผิวตอบสนอง.....	32
4.1	ผลการทดลองขั้นแรกแสดงปัจจัยทั้ง 5 ชนิดที่มีผลต่อสารประเภทฟูแรน.....	38
4.2	การวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับความเข้มข้น ของไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล.....	40
4.3	การวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับความเข้มข้นเฟอร์ฟูรัล.....	43
4.4	การวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับความเข้มข้นของเมทิลเฟอร์ฟูรัล.....	45
4.5	แสดงค่าสัมประสิทธิ์ของสมการถดถอยพหุคูณที่ได้จากการวิเคราะห์ความ แปรปรวนในการทดลองขั้นแรก.....	48
4.6	การปรับปรุงการทดลองที่อุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส.....	49
4.7	ผลการปรับปรุงการทดลองที่อุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส.....	50
4.8	การวิเคราะห์ความแปรปรวนของปัจจัยต่อความเข้มข้น ของไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล.....	51
4.9	การวิเคราะห์ความแปรปรวนของปัจจัยต่อความเข้มข้นของเฟอร์ฟูรัล.....	55
4.10	การวิเคราะห์ความแปรปรวนของปัจจัยต่อความเข้มข้นของเมทิลเฟอร์ฟูรัล....	59
4.11	ค่าสัมประสิทธิ์ของสมการถดถอยพหุคูณที่ได้จากการวิเคราะห์ ความแปรปรวนในการทดลองที่ 2.....	63
4.12	เปรียบเทียบงานวิจัยนี้กับงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	73
ก1	แสดงค่าความถี่ของสาร.....	85
ก2	แสดงค่าคงที่ k_p ของระบบสารสองชนิด.....	86
ก3	ผลการคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการทดลองขั้นแรก.....	89
ก4	ผลการคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการทดลองครั้งที่ 2.....	91

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
2.1	ความต้องการเชื้อเพลิงชีวภาพของโลก..... 6
2.2	โครงสร้างของเซลล์โลส..... 9
2.3	หน่วยพื้นฐานของเซลล์โลส..... 10
2.4	โครงสร้างโมเลกุลของเฟอร์ฟูรัล..... 12
2.5	ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล..... 14
2.6	ปฏิกิริยาสำหรับการดีไฮเดรชันฟรุกโตส..... 15
2.7	ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล..... 20
2.8	การสังเคราะห์เมทิลเฟอร์ฟูรัล..... 21
2.9	เฟสไดอะแกรมของของไหลภาวะเหนือวิกฤต..... 22
2.10	เส้นทางการเข้าสู่ภาวะเหนือวิกฤต (จุด C) จากของเหลว (จุด A) และแก๊ส (จุด B) 23
3.1	ระบบที่ใช้ในการทดลอง..... 29
3.2	เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง..... 29
3.3	อ่างทรายร้อน (Fluidized sand bath) ยี่ห้อ Omega รุ่น FSB-4..... 30
3.4	กล่องควบคุมความร้อนที่ให้แก่ทรายและวัดอุณหภูมิทราย..... 30
3.5	เครื่องโครมาโทกราฟีชนิดของเหลวประสิทธิภาพสูง (High-Performance Liquid Chromatography, HPLC) ที่ใช้ในการวิเคราะห์..... 31
4.1	ตัวอย่างพีคของสารประเภทฟูแรนที่ได้จาก HPLC 35
4.2	ตัวอย่างพีคของสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จาก GC-MS..... 36
4.3	ผังรวมการเกิดปฏิกิริยาสำหรับผลิตภัณฑ์ประเภทฟูแรนจากเซลล์โลส..... 37
4.4	กราฟระหว่างส่วนตกค้างและ Normal% Probability ของไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล..... 41
4.5	กราฟระหว่างส่วนตกค้างและค่าที่ได้จากการทำนายของสมการถดถอย ของไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล..... 41
4.6	กราฟระหว่างส่วนตกค้างและ Normal% Probability ของเฟอร์ฟูรัล..... 43
4.7	กราฟระหว่างส่วนตกค้างและค่าที่ได้จากการทำนายของสมการถดถอย ของเฟอร์ฟูรัล..... 44

ภาพที่	หน้า
4.8	กราฟระหว่างส่วนตกค้างและ Normal% Probability ของเมทิลเฟอริฟูรัล..... 45
4.9	กราฟระหว่างส่วนตกค้างและค่าที่ได้จากการทำนายของสมการถดถอย ของเมทิลเฟอริฟูรัล..... 46
4.10	กราฟระหว่างส่วนตกค้างและ Normal% Probability ของไฮดรอกซีเมทิลเฟอริฟูรัล..... 51
4.11	กราฟระหว่างส่วนตกค้างและค่าที่ได้จากการทำนายของสมการถดถอย ของไฮดรอกซีเมทิลเฟอริฟูรัล..... 52
4.12	กราฟระหว่างส่วนตกค้างและลำดับข้อมูลของไฮดรอกซีเมทิลเฟอริฟูรัล..... 52
4.13	แผนภาพพื้นผิวและแผนภาพคอนทัวร์ระหว่างร้อยละโดยน้ำหนักเซลลูโลสต่อ ของเหลวทั้งหมดกับสัดส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลและน้ำที่มีผลต่อ ไฮดรอกซีเมทิลเฟอริฟูรัล..... 54
4.14	แผนภาพพื้นผิวและแผนภาพคอนทัวร์ระหว่างร้อยละโดยน้ำหนักเซลลูโลสต่อ ของเหลวที่ใช้ในการทดลองกับเวลาที่มีผลต่อไฮดรอกซีเมทิลเฟอริฟูรัล..... 54
4.15	แผนภาพพื้นผิวและแผนภาพคอนทัวร์ระหว่างเวลากับสัดส่วนโดยโมลระหว่าง เอทานอลและน้ำที่มีผลต่อไฮดรอกซีเมทิลเฟอริฟูรัล..... 55
4.16	กราฟระหว่างส่วนตกค้างและ Normal% Probability ของเฟอริฟูรัล..... 56
4.17	กราฟระหว่างส่วนตกค้างและค่าที่ได้จากการทำนายของสมการถดถอย ของเฟอริฟูรัล..... 56
4.18	กราฟระหว่างส่วนตกค้างและลำดับข้อมูลของเฟอริฟูรัล..... 57
4.19	แผนภาพพื้นผิวและแผนภาพคอนทัวร์ระหว่างร้อยละโดยน้ำหนักเซลลูโลสต่อ ของเหลวที่ใช้ในการทดลองกับสัดส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลและน้ำที่มีผล ต่อเฟอริฟูรัล..... 58
4.20	แผนภาพพื้นผิวและแผนภาพคอนทัวร์ระหว่างร้อยละโดยน้ำหนักเซลลูโลสต่อ ของเหลวที่ใช้ในการทดลองกับเวลาที่มีผลต่อเฟอริฟูรัล..... 58
4.21	แผนภาพพื้นผิวและแผนภาพคอนทัวร์ระหว่างเวลากับสัดส่วนโดยโมลระหว่าง เอทานอลและน้ำที่มีผลต่อเฟอริฟูรัล..... 59
4.22	กราฟระหว่างส่วนตกค้างและ Normal% Probability ของเมทิลเฟอริฟูรัล..... 60
4.23	กราฟระหว่างส่วนตกค้างและค่าที่ได้จากการทำนายของสมการถดถอย ของ เมทิลเฟอริฟูรัล..... 60

ภาพที่	หน้า
4.24	กราฟระหว่างส่วนตกค้างและลำดับข้อมูลของเมทิลเฟอร์ฟูรัล..... 61
4.25	แผนภาพพื้นผิวและแผนภาพคอนทัวร์ระหว่างร้อยละโดยน้ำหนักเซลลูโลสต่อของเหลวที่ใช้ในการทดลองกับสัดส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลและน้ำที่มีผลต่อเมทิลเฟอร์ฟูรัล..... 62
4.26	แผนภาพพื้นผิวและแผนภาพคอนทัวร์ระหว่างร้อยละโดยน้ำหนักเซลลูโลสต่อของเหลวที่ใช้ในการทดลองกับเวลาที่มีผลต่อเมทิลเฟอร์ฟูรัล..... 62
4.27	แผนภาพพื้นผิวและแผนภาพคอนทัวร์ระหว่างเวลากับสัดส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลและน้ำที่มีผลต่อเมทิลเฟอร์ฟูรัล..... 63
4.28	ปัจจัยความดันที่มีผลต่อความเข้มข้นของสารประเภทฟูแรน..... 64
4.29	ปัจจัยความดันที่มีผลต่อร้อยละผลได้ของสารประเภทฟูแรนเมื่อเทียบกับปริมาณเซลลูโลสและผลของความดันที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนของเซลลูโลส... 65
4.30	แสดงการเปรียบเทียบร้อยละโดยน้ำหนักของเซลลูโลสต่อของเหลวที่ใช้ที่มีผลต่อปริมาณสารประเภทฟูแรน..... 66
4.31	แสดงร้อยละโดยน้ำหนักของเซลลูโลสต่อของเหลวที่ใช้ในการทดลองที่มีผลต่อร้อยละผลได้ของสารประเภทฟูแรนเมื่อเทียบกับปริมาณเซลลูโลส..... 66
4.32	แสดงการเปรียบเทียบสัดส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลและน้ำที่มีผลต่อปริมาณสารประเภทฟูแรน..... 67
4.33	แสดงผลของสัดส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลและน้ำที่มีต่อร้อยละผลได้ของสารประเภทฟูแรนเมื่อเทียบกับปริมาณเซลลูโลสและผลที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนของเซลลูโลส..... 67
4.34	ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันและรีดีไฮเดรชันจากน้ำตาล..... 68
ก1	แสดงแผนภาพการคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการทดลอง..... 88
ข1	ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลกับพื้นที่พีคจากการวิเคราะห์ด้วย HPLC..... 94
ข2	ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานเฟอร์ฟูรัลกับพื้นที่พีคจากการวิเคราะห์ด้วย HPLC..... 94
ข3	ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานเมทิลเฟอร์ฟูรัลกับพื้นที่พีคจากการวิเคราะห์ด้วย HPLC..... 94

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

คาร์บอนไดออกไซด์ในชั้นบรรยากาศถูกมองว่าเป็นปัญหาสำคัญที่ทำให้โลกร้อนขึ้นอันเนื่องมาจากการใช้พลังงานที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้มีการปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์สู่ชั้นบรรยากาศเพิ่มขึ้นด้วย สาเหตุสำคัญที่ทำให้ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นคือการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิล แหล่งพลังงานอื่นได้ถูกเสนอและพัฒนาขึ้นเพื่อทดแทนการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิลซึ่งมีอยู่อย่างจำกัด เช่น พลังงานนิวเคลียร์ พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานจากชีวมวล เป็นต้น อย่างไรก็ตาม การลดคาร์บอนไดออกไซด์ในชั้นบรรยากาศเป็นผลพลอยได้จากการสังเคราะห์แสงของพืช การผลิตเชื้อเพลิงจากพืชนั้นไม่ทำให้เพิ่มปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ในชั้นบรรยากาศสูงขึ้น เนื่องจากปริมาณการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์จากการสังเคราะห์แสงเท่ากับปริมาณการผลิตคาร์บอนไดออกไซด์จากการใช้ชีวมวลโดยพืช

อีกปัญหาหนึ่งคือการค้นหาแหล่งกักเก็บสารอินทรีย์ที่เป็นพื้นฐานสำคัญสำหรับสารไฮโดรคาร์บอนที่สามารถเป็นที่ยอมรับกันในช่วงระยะเวลาอันสั้นนั้นเป็นไปได้ยากเช่น พอลิเอทิลีน พอลิโพรพิลีน บิวทาไดอีน ฯลฯ สารเหล่านี้เป็นสิ่งจำเป็นในอุตสาหกรรมเคมีและสารเหล่านี้จะมีราคาสูงขึ้นมากหากขาดแคลนสารตั้งต้นในการผลิตซึ่งวัตถุดิบหลักนั้นมาจากเชื้อเพลิงฟอสซิลด้วยเช่นกัน ในปัจจุบันสามารถทดแทนสารพอลิเมอร์ด้วยสารอินทรีย์พื้นฐานนั้นคือเซลลูโลส เนื่องจากเซลลูโลสเป็นสารที่มาจากธรรมชาติซึ่งมีอยู่จำนวนมากจนแทบไม่มีวันหมดไป เซลลูโลสเป็นส่วนประกอบหลักของผนังเซลล์พบมากในพืช นอกจากนี้ยังพบว่าเซลลูโลสมีจำนวนมากว่าครึ่งหนึ่งของสารอินทรีย์คาร์บอนในโลก เซลลูโลสจึงเหมาะในการใช้เป็นสารตั้งต้นเพื่อผลิตเป็นเชื้อเพลิงและเป็นสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมเคมีด้วยเช่นกัน

โดยทั่วไปแล้วเซลลูโลสสามารถย่อยสลายเป็นน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวได้ตามธรรมชาติด้วยกระบวนการหมักโดยใช้จุลินทรีย์ แต่กระบวนการเกิดขึ้นได้ช้าและไม่คุ้มค่า ในปัจจุบันมีงานวิจัยที่ได้ศึกษาการนำเซลลูโลสมาเป็นสารตั้งต้นในการผลิตเชื้อเพลิง (Mascal และ Nikitin, 2008: 7924-7925) หรือในอุตสาหกรรมพอลิเมอร์ (Su และคณะ, 2009: 117-122) โดยการแปลงเซลลูโลสเป็นสารที่มีส่วนประกอบหลักเป็นกลุ่มฟูแรน (furan) ซึ่งเป็นโมเลกุลวงแหวนที่มีหน่วยพื้นฐานคือออกซิเจนหนึ่งอะตอมและคาร์บอนสี่อะตอม อนุพันธ์ของสารดังกล่าวนี้ซึ่งสามารถดัดแปรให้เป็นสารที่เรียกว่าเชื้อเพลิงชีวภาพประเภทฟูแรน (furanic biofuels) ซึ่งเป็นสาร

ที่ใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนน้ำมันได้ (Mascal และ Nikitin, 2008) นอกจากนี้ยังเป็นสารที่มีความน่าสนใจในการใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตพอลิเมอร์ด้วยเช่นกัน (Zhao และคณะ, 2007: 1597) ทว่าในปัจจุบันนั้นการเปลี่ยนเซลลูโลสให้เป็นเชื้อเพลิงชีวภาพประเภทฟูแรนใช้ระยะเวลานาน แม้ว่าจะมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วก็ตาม หากสามารถหากระบวนการใหม่ในการสังเคราะห์เชื้อเพลิงจากเซลลูโลสได้ในระยะเวลาอันสั้นและสามารถลดการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นกระบวนการที่มีประโยชน์ต่อการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพประเภทฟูแรนเป็นอันมาก

สำหรับเทคนิคของไหลภาวะเหนือวิกฤตเป็นวิธีการที่อาศัยภาวะของสารที่มีอุณหภูมิและความดันที่สูงกว่าอุณหภูมิวิกฤตและความดันวิกฤตของสารนั้น ที่ภาวะเหนือวิกฤตนี้ สารจะมีสถานะระหว่างแก๊สและของเหลวโดยสมบัติทางกายภาพของสารมีความหนืดต่ำและความสามารถในการแพร่สูงเช่นเดียวกับแก๊สและมีความหนาแน่นสูงเช่นเดียวกับของเหลว ตัวอย่างเช่นน้ำที่ภาวะเหนือวิกฤตมีอุณหภูมิสูงกว่า 374 องศาเซลเซียส และความดันสูงกว่า 22 เมกะพาสคัล มีความหนาแน่นลดลงอย่างมาก ทำให้ความมีขี้และความหนืดของน้ำลดลงส่งผลทำให้เกิดการแพร่ได้ดีขึ้น (วิรัชรอง แสงอรุณเลิศ, 2547: 28) จากการที่ความมีขี้ลดลงจึงทำให้สามารถละลายสารอินทรีย์ที่ไม่มีขี้ได้ นอกจากนี้พบว่าการที่ของไหล 2 ชนิดที่ภาวะปกติจะแยกชั้นเป็นสองเฟส เมื่อทำให้ของไหลชนิดหนึ่งอยู่ในภาวะเหนือวิกฤตจะทำให้ของไหลทั้งสองนั้นสามารถรวมกันได้เป็นเฟสเดียว ซึ่งช่วยให้การเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารเกิดได้ง่ายขึ้นเพราะไม่มีแรงต้านจากรอยต่อระหว่างเฟส ภาวะเหนือวิกฤตจึงเป็นเทคนิคที่นิยมใช้ทั้งในการสกัดสาร การเกิดปฏิกิริยาเคมีเกิดเป็นสารชนิดต่างๆโดยไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหรือในการย่อยสลายสารอินทรีย์

งานวิจัยนี้มุ่งหวังในการศึกษาการสังเคราะห์เชื้อเพลิงชีวภาพประเภทฟูแรนจากเซลลูโลสโดยอาศัยเทคนิคของไหลภาวะเหนือวิกฤตของสารเพื่อลดระยะเวลาที่ใช้และลดการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. ศึกษาการสังเคราะห์เชื้อเพลิงชีวภาพประเภทฟิวเรนจากเซลลูโลสโดยเทคนิคของไหล ภาวะเหนือวิกฤต
2. ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์เชื้อเพลิงชีวภาพประเภทฟิวเรนจากเซลลูโลสโดย เทคนิคของไหลภาวะเหนือวิกฤตที่ให้ร้อยละการเปลี่ยนสูงและศึกษาสมบัติทางเชื้อเพลิง ของเชื้อเพลิงที่สังเคราะห์ได้

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1. สังเคราะห์เชื้อเพลิงชีวภาพประเภทฟิวเรนโดยใช้เซลลูโลส โดยการใช้ภาวะเหนือวิกฤต และเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต
2. ศึกษาอัตราส่วนระหว่างเซลลูโลสกับสารที่เข้าทำปฏิกิริยาชนิดต่างๆในภาวะเหนือวิกฤตที่ มีผลต่อร้อยละของสารประเภทฟิวเรนและศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการผลิต
3. วิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงสารประเภทฟิวเรนที่ได้

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้กระบวนการใหม่ที่รวดเร็วในการสังเคราะห์เชื้อเพลิงชีวภาพประเภทฟิวเรนจากเซลลูโลส โดยเทคนิคของไหลภาวะเหนือวิกฤตพร้อมทั้งอัตราส่วนและภาวะที่เหมาะสมในการผลิต

1.5 วิธีดำเนินการวิจัย

1. ค้นคว้าและศึกษาเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
2. ศึกษาวิธีสังเคราะห์เชื้อเพลิงประเภทฟิวเรนโดยการใช้ภาวะเหนือวิกฤตและเอทานอล ภาวะเหนือวิกฤตโดยการใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์
3. ศึกษาผลของปัจจัยอุณหภูมิ ความดันและความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่มีผลต่อร้อยละโดย น้ำหนักของสารประเภทฟิวเรน
4. ศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมของเซลลูโลสและสารที่เข้าทำปฏิกิริยาเพื่อทำให้เกิดร้อยละ การผลิตเป็นสารประเภทฟิวเรนสูงที่สุด

5. วิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์โดยเครื่อง HPLC และวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงของผลิตภัณฑ์ที่มีร้อยละโดยน้ำหนักของสารประเภทฟูแรนที่ได้จากภาวะที่เหมาะสม
6. วิเคราะห์ผลการทดลองและสรุปผลการทดลอง
7. เขียนวิทยานิพนธ์



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 การเติบโตของเชื้อเพลิงชีวภาพ (Crocker และ Andrews, 2010: 10)

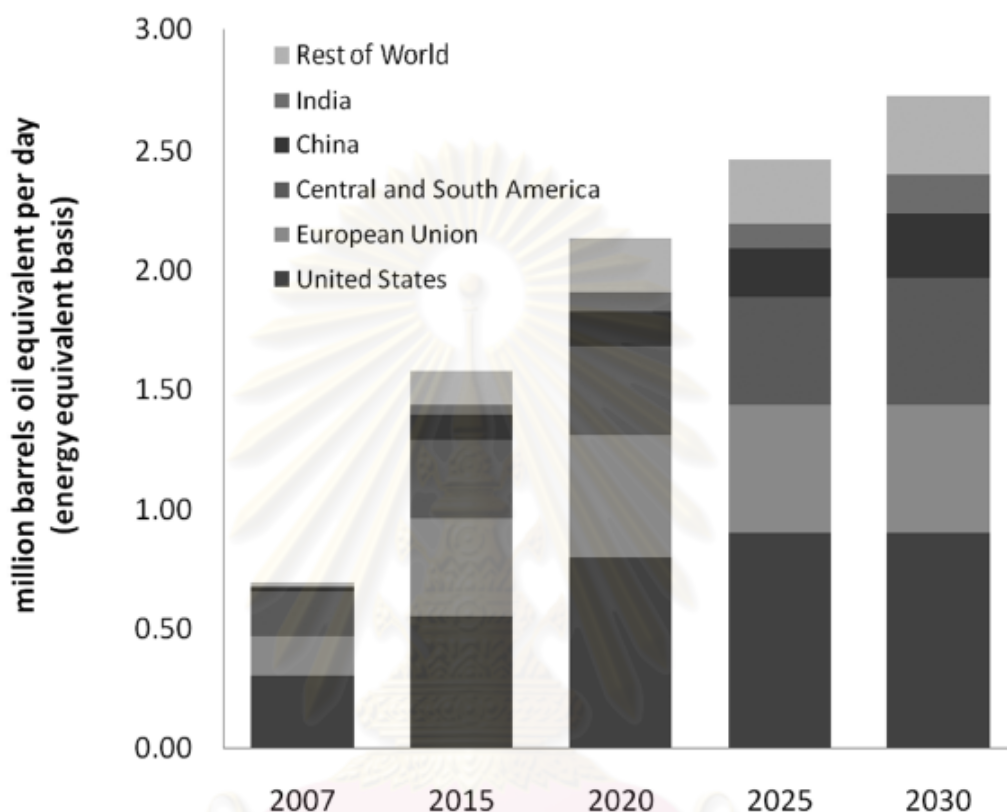
ความต้องการเชื้อเพลิงเหลวสำหรับการขนส่งของโลกมีการเติบโตขึ้นอย่างมาก การเร่งกำลังผลิตน้ำมันปิโตรเลียมให้สูงขึ้นส่งผลให้ราคาน้ำมันดิบทั่วโลกมีราคาสูงขึ้น ประกอบกับความผันผวนที่เพิ่มขึ้นของราคาและความไม่แน่นอนของอุปทานจำนวนมาก โครงการส่งเสริมการผลิตเชื้อเพลิงภายในประเทศจึงเกิดขึ้นอย่างมากโดยมุ่งเน้นการใช้ทรัพยากรชีวมวลในประเทศมาผลิตเป็นเชื้อเพลิงเหลว

การผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ (biofuel) ทั่วโลกมีการขยายตัวขึ้น 37% ระหว่างปี ค.ศ. 2006 และ 2007 เป็นจำนวน 0.7 ล้านบาร์เรลต่อวันในปี 2007 และเพิ่มสูงถึง 0.8 ล้านบาร์เรลต่อวันในปี 2008 (International Energy Agency [IEA], 2009: 87) โดยการประมาณอย่างคร่าวๆ นับเป็น 1.5% ของเชื้อเพลิงขนส่งทั้งหมด การเติบโตเช่นนี้คาดว่าจะดำเนินต่อไปซึ่งจะถูกผลักดันด้วยข้อกำหนดใหม่และการลงทุนในสหรัฐอเมริกาในระดับที่น้อยกว่ายุโรป เมื่อไม่นานมานี้การชะลอตัวของเศรษฐกิจโลกในด้านการใช้เชื้อเพลิงชีวภาพโดย IEA คาดว่าจะฟื้นตัวในระยะยาวถึง 1.6 ล้านบาร์เรลต่อวันในปี 2015 และ 2.7 ล้านบาร์เรลต่อวันในปี 2030 ดังรูปที่ 2.1 หากประมาณการเติบโตเหล่านี้พบว่าเชื้อเพลิงชีวภาพจะมีความต้องการเพิ่มขึ้น 5% ของเชื้อเพลิงขนส่งบนพื้นดินในปี 2030 และมีค่า 1% ของเชื้อเพลิงการบิน ในขณะที่ Energy Information Agency (EIA) ประมาณการว่าเชื้อเพลิงชีวภาพจะมีการผลิตที่สูงกว่าที่ IEA ประเมินไว้เป็นจำนวนมาก เนื่องจากการขยายตัวอย่างรวดเร็วของเชื้อเพลิงชีวภาพที่เกิดขึ้นในอเมริกาเหนือ (Energy Information Agency [EIA], 2009: 30)

2.1.1 ชีวมวลสำหรับเป็นแหล่งพลังงานทดแทน

ชีวมวลสามารถนำไปใช้ประโยชน์ในการผลิตของกระบวนการให้ความร้อน ระบบไอน้ำ การขนส่งและพลังงานไฟฟ้า นอกจากนี้ยังสามารถแปลงเป็นตัวกักเก็บพลังงานในรูปของเชื้อเพลิงเหลวและแก๊สสังเคราะห์ ชีวมวลมาจากวัสดุต่างๆ ทั้งที่ได้มาจากพืชต้นไม้ หญ้า พืชผลทางการเกษตร รวมถึงมูลสัตว์และกากของเสียจากการบำบัดต่างๆ วัตถุดิบเหล่านี้สามารถนำมาใช้ให้เกิดประโยชน์ได้ ในศตวรรษที่ 19 โลกให้ความสำคัญกับการนำชีวมวลไปใช้ผลิตเป็นแหล่งพลังงาน เนื่องจากปัจจุบันได้มีการดำเนินการอย่างเป็นวงจรร ดังที่กล่าวไว้ข้างต้นเกี่ยวกับ

ผลกระทบของการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิลรวมถึงการลดน้อยลงของปริมาณสำรองของปิโตรเลียม ควบคู่ไปกับความต้องการใช้พลังงานที่เพิ่มขึ้นทั่วโลก ดังนั้นจึงได้นำข้อดีในด้านการฟื้นตัวที่รวดเร็วของชีวมวลและการใช้ประโยชน์จากชีวมวลมาเป็นแหล่งพลังงาน



รูปที่ 2.1 ความต้องการเชื้อเพลิงชีวภาพของโลก (IEA, 2009: 88)

ศักยภาพของพลังงานชีวมวลนั้นมีความสำคัญอย่างมาก ตามที่สมาคมอุตสาหกรรมชีวมวลยุโรป (European Biomass Industry Association) กล่าวว่า ยุโรป ละตินอเมริกา และแอฟริกา มีศักยภาพการผลิตชีวมวลต่อปีเป็น 8.9 19.9 และ 21.4 เอกซะจูล (EJ) ตามลำดับ ซึ่งเทียบเท่ากับพลังงาน 1.4×10^9 3.2×10^9 และ 3.5×10^9 ของน้ำมันในหน่วยบาร์เรล (Huber, Iborra และ Coma, 2006: 4045) จากการศึกษาร่วมกันโดยหน่วยงานของสหรัฐอเมริกา คือกระทรวงการเกษตรและกระทรวงพลังงานได้ประมาณการว่าสหรัฐอเมริกาสามารถผลิตชีวมวลแห้ง 1.3×10^9 ตันต่อปี (Perlack และคณะ, 2005: 34) ซึ่งเทียบเท่ากับปริมาณน้ำมัน 3.8×10^9 บาร์เรล ในขณะที่ปัจจุบันมีการใช้จริงประมาณ 8×10^8 บาร์เรล ในบางประเทศใช้ชีวมวลเป็นแหล่งพลังงานเป็นหลักอยู่แล้ว ในประเทศที่กำลังพัฒนาชีวมวลถูกนำไปใช้เป็นแหล่งพลังงานเป็นจำนวนมาก สำหรับประเทศตะวันตกบางแห่งเช่น ฟินแลนด์ สวีเดน ออสเตรีย หรือบราซิล มีความต้องการชีวมวลเป็นแหล่งพลังงาน 20% 16% 13% และ 23% ตามลำดับ

สำหรับการเกษตรขนาดใหญ่นั้นมีรูปแบบของการผลิตชีวมวลเพื่อเป็นแหล่งพลังงานที่สามารถมีผลทั้งเชิงบวกและเชิงลบ ผลเชิงบวกที่อ้างกันมากที่สุดนั้นเป็นแหล่งพลังงานที่สามารถสรุปได้ดังนี้ (Petrou และ Pappis, 2009: 1055) (MaKendry, 2002: 37)

- การกระจายแหล่งจ่ายเชื้อเพลิง ชีวมวลสามารถจัดหาจากหลายแหล่ง ทำให้เกิดความสะดวกในด้านการแปรสภาพให้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงได้เองและในด้านการจัดหาพลังงานที่มีความปลอดภัยมากขึ้นโดยไม่ต้องมีการขนส่งในระยะทางยาวไกล

- การลดแก๊สเรือนกระจก การทดแทนเชื้อเพลิงฟอสซิลด้วยเชื้อเพลิงชีวภาพสามารถนำไปสู่การลดลงของแก๊สเรือนกระจก โดยพิจารณาถึงปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์เป็นหลัก ในความเป็นจริงแล้วการเผาไหม้ชีวมวลมีการปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์ออกมาเท่ากับปริมาณที่ตรึงเอาไว้ในระหว่างการเติบโตของพืช แต่ขอบเขตของการลดแก๊สเรือนกระจกนั้นขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายประการรวมถึงระดับการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิลในการผลิตและจัดการจำหน่ายเชื้อเพลิงชีวภาพ การพิจารณาในอีกแง่หนึ่งคือการเก็บคาร์บอนไดออกไซด์นั้นถูกปล่อยไปยังบรรยากาศในระหว่างการเตรียมและไถพรวนของทุ่งหญ้าและป่าที่ใช้ในการปลูกชีวมวล (Searchinger และคณะ, 2008: 1238)

- การเพิ่มรายได้สู่ชนบท กิจกรรมทางการเกษตรที่เชื่อมโยงกับการผลิตพืชที่สามารถผลิตเป็นพลังงานได้นั้นช่วยส่งเสริมการจ้างงานในชนบทและก่อให้เกิดรายได้แก่เกษตรกรเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ปัญหาการลดประชากรในชนบทที่เกิดขึ้นในหลายประเทศลดน้อยลง

- การฟื้นฟูที่ดินเสื่อมโทรม การปลูกพืชที่เหมาะสมในที่ดินรกร้างสามารถเพาะปลูกพืชที่นำไปสู่การผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพได้โดยไม่แย่งพื้นที่เพาะปลูกสำหรับอาหาร

2.1.2 ชีวมวล

ชีวมวล หมายถึง สิ่งที่ได้จากสิ่งมีชีวิตหรือองค์ประกอบของสิ่งมีชีวิต หรืออินทรีย์สารต่างๆ เช่น ไม้ยืนต้น พืชที่มีส่วนประกอบเป็นแป้งและน้ำตาล วัชพืชบกและน้ำ ของเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องกับการเกษตร มูลสัตว์ ตลอดจนขยะที่มีอยู่ทั่วไป (วรรณช แจ็งสว่าง , 2551: 123)

พลังงานชีวมวล หมายถึง พลังงานที่ผลิตออกมาจากอินทรีย์สารต่างๆ ทั้งจากพืชและสัตว์ โดยกระบวนการเปลี่ยนแปลงทางเคมีความร้อน หรือกระบวนการเปลี่ยนแปลงทาง

ชีวมวลโดยอาศัยจุลินทรีย์ได้เป็นเชื้อเพลิงชีวภาพ (biofuel) ซึ่งอาจอยู่ในรูปของของแข็ง ของเหลว หรือแก๊สได้ พลังงานชีวมวลจัดเป็นพลังงานหมุนเวียนประเภทหนึ่งโดยเป็นการใช้พลังงานจาก แสงอาทิตย์ทางอ้อม

กระบวนการแปรรูปชีวมวลเพื่อผลิตพลังงานแบ่งเป็น 2 กระบวนการ คือ กระบวนการแปรรูปทางเคมีความร้อน และกระบวนการแปรรูปทางชีวเคมี

2.1.2.1 กระบวนการแปรรูปทางเคมีความร้อน

กระบวนการแปรรูปทางเคมีความร้อนเป็นกระบวนการที่ใช้ความร้อนในการเปลี่ยนรูปชีวมวลให้ได้ เชื้อเพลิงที่มีคุณภาพสูงขึ้น สามารถแบ่งเป็นกระบวนการย่อยได้ดังนี้

- *การเผาไหม้โดยตรง* (direct combustion) การเผาไหม้โดยตรงเป็นกระบวนการเผาไหม้ชีวมวลโดยใช้ความร้อนในที่ที่มีอากาศ เพื่อให้เกิดการสันดาปอย่างสมบูรณ์ สารอินทรีย์ในชีวมวลจะถูกเปลี่ยนเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ และให้พลังงานความร้อนออกมา วิธีนี้นิยมใช้กันอย่างมากในชนบทในรูปของการใช้ฟืนและถ่านไม้เป็นเชื้อเพลิงในการหุงต้ม ประสิทธิภาพของการเผาไหม้ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบต่างๆ เช่น ปริมาณความชื้นของชีวมวล เตาเผา ปริมาณอากาศที่ใช้ และอุณหภูมิในการเผาไหม้ เนื่องจากเชื้อเพลิงที่มีความชื้นสูงพลังงานส่วนหนึ่งจะสูญเสียไปในการระเหยไอน้ำ ทำให้ประสิทธิภาพการเผาไหม้ต่ำ องค์ประกอบของเชื้อเพลิงแข็งประกอบไปด้วยส่วนที่ติดไฟ 2 ส่วนคือ สารระเหยง่ายและคาร์บอน

- *การย่อยสลายด้วยความร้อน* การย่อยสลายด้วยความร้อนหรือเรียกว่า การไพโรไลซิส (pyrolysis) เป็นกระบวนการย่อยสลายชีวมวลโดยใช้ความร้อนในที่ที่มีอากาศจำกัด ซึ่งจะเปลี่ยนชีวมวลให้เป็นเชื้อเพลิงในรูปของแข็ง ของเหลว และแก๊ส โดยความร้อนที่ใช้มีอุณหภูมิตั้งแต่ 150 องศาเซลเซียสขึ้นไป และจะต้องบ่อนอากาศในปริมาณที่จำกัด แก๊สที่ได้จากกระบวนการนี้ได้แก่ ไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน และเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอื่นๆอีกเล็กน้อย ของแข็งที่เหลือจากกระบวนการนี้ได้แก่ ถ่าน และเถ้า (ash) สำหรับส่วนที่เป็นของเหลว ได้แก่ น้ำมัน น้ำ และน้ำมันดิน (tar)

- *กระบวนการแปรรูปเป็นแก๊ส* (gasification) เป็นกระบวนการเปลี่ยนแปลงทางเคมีโดยอาศัยการสลายคาร์บอนในเชื้อเพลิงแข็งให้เป็นแก๊ส โดยการเผาชีวมวลในอุปกรณ์ที่ควบคุมปริมาณอากาศที่ใช้ในการเผาไหม้ แก๊สที่ได้จากกระบวนการนี้เรียกว่า แก๊สชีวมวลซึ่งจะนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงของเครื่องยนต์สันดาปภายใน หรือเป็นเชื้อเพลิงให้ความร้อน แก๊สชีวมวลที่

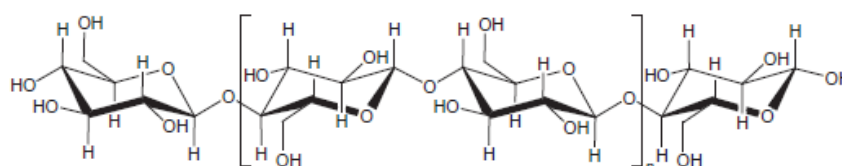
ได้ประกอบไปด้วย ไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนนอกไซด์เป็นส่วนใหญ่ นอกจากนี้ยังประกอบด้วย มีเทน คาร์บอนไดออกไซด์ และไอน้ำ

2.1.2.2 กระบวนการแปรรูปทางชีวเคมี

กระบวนการแปรรูปทางชีวเคมี (biochemical conversion) เป็นกระบวนการที่เปลี่ยนชีวมวลให้เป็นพลังงานโดยต้องอาศัยจุลชีวะในการผลิต แบ่งออกเป็น 2 กระบวนการคือการย่อยสลายที่ไม่มีอากาศ ผลผลิตที่ได้จะเป็นแก๊สที่เรียกว่าแก๊สชีวภาพ และการหมักผลผลิตที่ได้จะเป็นแอลกอฮอล์

2.2 เซลลูโลส

เซลลูโลส เป็นองค์ประกอบหลักที่มีความสำคัญที่สุดในพืช โดยจะมีประมาณ 40% - 50% ขึ้นอยู่กับชนิดของพืช เส้นใยธรรมชาติจากพืชทุกชนิดจัดเป็นเส้นใยประเภทเซลลูโลสที่มีองค์ประกอบทางเคมีประกอบด้วยธาตุหลักคือ คาร์บอน 44.4 % ไฮโดรเจน 6.2% และออกซิเจน 49.4% (วีระศักดิ์ อุดมกิจเดชา, 2543 อ้างถึงใน วิวัฒน์ ตันชะพานิชกุล, 2547: 3) ในธรรมชาติไม่เคยพบว่ามีเซลลูโลสบริสุทธิ์อยู่ เซลลูโลสที่พบในธรรมชาติจะต้องมีการปะปนไปด้วยสารประเภทลิกนิน เพกติน หรือซีลิ่งด้วยเสมอ และมีโครงสร้างประกอบด้วยหน่วยพื้นฐานซึ่งเรียกว่า anhydro-D-glucose ($C_6H_{10}O_5$) ต่อกันเป็นสายโซ่โมเลกุลยาวดังรูปที่ 2.2 โดยในแต่ละหน่วยของกลูโคสจะประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิลทั้งหมด 5 หมู่ด้วยกัน (เป็น primary group 1 หมู่ และ secondary group 2 หมู่) ซึ่งเหมือนกับโครงสร้างน้ำตาลทั่วไป แต่เนื่องจากโมเลกุลเป็นสายโซ่ที่ยาว ทำให้ไม่ละลายน้ำเหมือนที่เกิดในน้ำตาล นอกจากนี้โครงสร้างบริเวณที่เป็นการต่อกันของธาตุ -C-O-C- จะเป็นบริเวณที่ถูกทำลายได้ด้วยผลจากการเกิดออกซิเดชัน หรือจากการถูกทำลายด้วยสภาพภูมิอากาศ ทำให้โมเลกุลยาวขาดลง กลายเป็นส่วนเล็กๆคล้ายน้ำตาลและสลายกลายเป็นอาหารของพืชและสัตว์ต่อไป (วิวัฒน์ ตันชะพานิชกุล, 2547: 7)



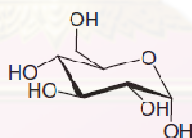
รูปที่ 2.2 โครงสร้างของเซลลูโลส (Zhao, Lu, และ Wang, 2009: 412)

2.2.1 สมบัติต่างๆ ของเซลลูโลสในธรรมชาติ

เซลลูโลสที่พบในธรรมชาติจะเรียงตัวกันเป็นกลุ่มยาว เรียกว่าไมโครไฟบริล (microfibril) แต่ละสายของไมโครไฟบริลจะเชื่อมต่อกันด้วยพันธะไฮโดรเจน ในเส้นใยธรรมชาติจะมีการจัดเรียงตัวทั้งที่เป็นระเบียบและไม่เป็นระเบียบ โดยโมเลกุลของเซลลูโลสที่จัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบเรียกว่าบริเวณที่เป็นผลึก (crystalline) ส่วนบริเวณที่จัดเรียงตัวไม่เป็นระเบียบเรียกว่าบริเวณที่เป็นอสัณฐาน (amorphous region) (วิวัฒน์ ตันทะพานิชกุล, 2547)

2.2.2 โครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลส

หน่วยพื้นฐานของเซลลูโลสคือ โมโนแซ็กคาไรด์ (mono-saccharide) D-glucose ที่มีสูตรทางเคมี $C_6H_{12}O_6$ โครงสร้างแสดงดังรูปที่ 2.3 โมเลกุลของเซลลูโลสเกิดจากหน่วยโมเลกุลซ้ำ (repeat unit) ยึดจับกันเป็นสายยาว หน่วยโมเลกุลที่ซ้ำกันคือ เซลโลไบโอส (cellobiose) จะเกิดจากปีตากลูโคส 2 โมเลกุลยึดเกาะกันด้วยพันธะ C-O-C- (วิวัฒน์ ตันทะพานิชกุล, 2547) พันธะไฮโดรเจนภายในเซลลูโลสจะมีการจับพันธะกันได้สองรูปแบบ คือ การจับพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลและการจับพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล การมีพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลนั้นสามารถพิจารณาได้จาก สายโซ่เดี่ยว (single-chain) และความแข็งแรงของโมเลกุล

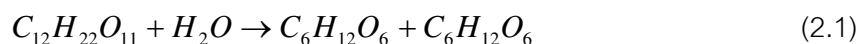


รูปที่ 2.3 หน่วยพื้นฐานของเซลลูโลส (Antal และ Mok, 1990)

2.3 เอทานอล

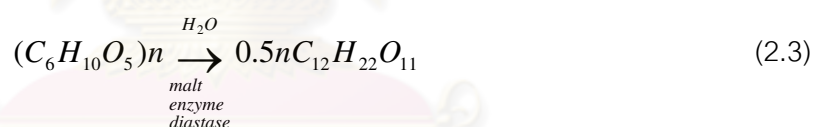
เอทานอล หรือ เอทิลแอลกอฮอล์ สูตรทางเคมีคือ C_2H_6O มีศักยภาพที่จะเป็นเชื้อเพลิงทดแทนผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมได้ในระยะยาวเพราะผลิตได้จากชีวมวลจึงถือว่าเป็นแหล่งเชื้อเพลิงไม่รู้หมด (กาญจนา บุญเกียรติ, 2550: 31) ปฏิบัติการการผลิตแอลกอฮอล์อาศัยการทำงานของเอนไซม์หลายชนิด ขั้นตอนแรกถ้าใช้ชีวมวลที่มีน้ำตาลสูง เช่นในรูปน้ำตาลซูโครส (sucrose) จะถูกย่อยโดยเอนไซม์ invertase กลายเป็นน้ำตาลอินเวิร์ต (invert sugars) โมเลกุลเดี่ยว 2 ชนิด

คือ กลูโคส (glucose) และ ฟรุคโตส (fructose) ดังสมการ 2.1 ขั้นตอนที่สอง น้ำตาลอินเวิร์ตจะถูกย่อยโดยเอนไซม์ zymase กลายเป็น เอทิลแอลกอฮอล์ และคาร์บอนไดออกไซด์ ดังสมการ 2.2



นอกจากนี้ยังเกิดผลผลิตข้างเคียง (by product) หลายชนิด เช่น แอลดีไฮด์ (aldehydes) เอสเทอร์ (ester) เอทิลแอซีเตต (ethyl acetate) แอลกอฮอล์โมเลกุลใหญ่ (fusel oils) กรดไขมัน (fatty acids) และแอโรแมติก เป็นต้น สารเหล่านี้มักเรียกว่า คอนเจเนอ์ (congeners)

สำหรับขั้นตอนแรกถ้าใช้ชีวมวลที่มีแป้งสูงจะต้องต้มแป้งให้สุกเป็นเจลก่อนและผสมกับมอลต์ (malt) ซึ่งเป็นต้นอ่อนของข้าวบาร์เลย์ (sprouted barley) ซึ่งมีเอนไซม์ diastase ที่สามารถย่อยแป้งให้เป็นน้ำตาลมอลโทส ดังสมการ 2.3 น้ำตาลมอลโทสถูกเปลี่ยนเป็นน้ำตาลกลูโคส โดยเอนไซม์จากยีสต์ โดยขั้นตอนที่สองนั้นน้ำตาลกลูโคสจะถูกย่อยเป็นเอทิลแอลกอฮอล์ด้วยเอนไซม์ zymase เช่นเดียวกัน

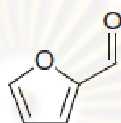


จากการกลั่นน้ำหมักด้วยไอน้ำ จะให้เอทิลแอลกอฮอล์เข้มข้นเพียง 95.7% (ที่อุณหภูมิ 79 องศาเซลเซียส) เท่านั้น เนื่องจากการเกิดสารผสมของจุดเดือด (azeotrope) ระหว่างเอทิลแอลกอฮอล์และน้ำ จึงต้องทำให้แห้งโดยวิธีอื่นก่อนนำมาผสมกับน้ำมันเบนซินในอัตราส่วนประมาณ 10:90 ส่วนผสมดังกล่าวนี้มีชื่อทางการค้าว่า แก๊สโซฮอล์ (gasohol) สามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับรถยนต์ได้

2.4 เฟอร์ฟูรัล

เฟอร์ฟูรัล หรือ เฟอร์ฟูรัลดีไฮด์ หรือ 2-เฟอร์ฟูรัลดีไฮด์ ($C_5H_4O_2$) เป็นสารสำคัญในกลุ่มสารประกอบเฮเทอโรไซคลิก (heterocyclic) กลุ่มฟูแรน (furan) ซึ่งมีลักษณะเป็นวงแหวน

คาร์บอน 5 อะตอมที่มีคาร์บอนไม่อิ่มตัวอยู่ 2 คู่ และมีออกซิเจน 1 อะตอม เฟอร์ฟูรัลเป็นแอลดีไฮด์ (aldehyde) ที่มี -CHO อยู่ที่ตำแหน่งที่ 2 ซึ่งได้จากสารคาร์โบไฮเดรตเชิงซ้อนพวกเพนโตแซนที่อยู่ในรูปของเซลลูโลสในเนื้อเยื่อของพืชหลายชนิด อนุพันธ์ของเฟอร์ฟูรัล ได้แก่ เฟอร์ฟูริล แอลกอฮอล์ (furfuryl Alcohol) เตตระไฮโดรเฟอร์ฟูริลแอลกอฮอล์ (tetrahydrofurfuryl alcohol) เตตระไฮโดรฟูแรน (tetrahydrofuran) กรดเฟอร์โรอิก (furoic acid) โดยสูตรโครงสร้างแสดงดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 โครงสร้างโมเลกุลของเฟอร์ฟูรัล (Antal และ Mok, 1990)

ในเชิงพาณิชย์สารเคมีตัวกลางที่สำคัญที่สุดที่ผลิตได้จากเฟอร์ฟูรัลคือ เฟอร์ฟูริล แอลกอฮอล์ ซึ่งใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตฟูแรนเรซิน และเตตระไฮโดรเฟอร์ฟูริลแอลกอฮอล์ และเฟอร์ฟูรัลยังสามารถใช้ผลิตเตตระไฮโดรฟูแรนได้ด้วย

เฟอร์ฟูรัล เป็นแอลดีไฮด์เหลว มีกลิ่นคล้ายผลแอลมอนด์ (Almond) ไม่มีสีเมื่อกลั่นใหม่ ๆ แต่จะมีสีคล้ำขึ้นเมื่อสัมผัสกับอากาศ เฟอร์ฟูรัลจากอุตสาหกรรมจะมีสีเหลืองสว่างจนถึงสีน้ำตาล จะเกิดการพอลิเมอร์เมื่อเก็บเฟอร์ฟูรัลไว้ในที่สัมผัสกับอากาศได้ และการออกซิเดชันของเฟอร์ฟูรัลที่ภาวะไอโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้กรดมาลลิก (maleic acid) เฟอร์ฟูรัลจะละลายในตัวทำละลายอินทรีย์และละลายในสารประกอบอะลิฟาติกไฮโดรคาร์บอนไม่อิ่มตัว (Saturated Aliphatic Hydrocarbon) เพียงเล็กน้อย แต่สารประกอบอินทรีย์จะไม่ละลายในเฟอร์ฟูรัล

2.4.1 การใช้ประโยชน์โดยตรงของเฟอร์ฟูรัล (วิริงรอน แสงอรุณเลิศ, 2547: 21)

- เป็นสารละลายเฉพาะในการทำให้น้ำมันบริสุทธิ์ การใช้ประโยชน์โดยตรงของเฟอร์ฟูรัลส่วนใหญ่จะใช้ในอุตสาหกรรมน้ำมันแร่ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในการผลิตน้ำมันหล่อลื่น โดยจะใช้เฟอร์ฟูรัลในการแยกสารประกอบพวกไซคลิกที่ไม่อิ่มตัวซึ่งมีความสามารถละลายในเฟอร์ฟูรัลสูง การกำจัดสารประกอบเหล่านี้มีความสำคัญต่อการเพิ่มค่าดัชนีความหนืดของน้ำมันเครื่อง และยังช่วยลดปริมาณซัลเฟอร์และคาร์บอนที่เหลืออีกด้วย ฟีนอลเป็นสารคู่แข่ง

สำคัญของเพอร์ฟลูออโรในอุตสาหกรรมประเภทนี้ และน้ำมันแร่อื่นๆสามารถปรับปรุงคุณภาพได้ด้วย เพอร์ฟลูออโร เซ็ลเฟลิ่งดีเซลก็สามารถทำให้บริสุทธิ์ได้ด้วยเพอร์ฟลูออโรเช่นกัน

- เป็นตัวกลางในกระบวนการสกัดบิวทาไดอีน การใช้ประโยชน์โดยตรงของ เพอร์ฟลูออโรที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งคือ การสกัดบิวทาไดอีนจากปิโตรเลียม โดยในโรงงานขนาดใหญ่ จะใช้เพอร์ฟลูออโรเป็นตัวกลางในกระบวนการสกัดแยกโดยการกลั่นเพื่อแยก C4 ไฮโดรคาร์บอน เช่น นอร์มอล-บิวเทน (n-butane) ไอโซบิวเทน (iso-butane) ออกจากน้ำมัน ซึ่งการเติมเพอร์ฟลูออโรนั้น จะทำให้จุดเดือดของสารประกอบปิโตรเลียมที่ต้องการแยกออกจากกัน ซึ่งปกติจะห่างกันเพียง เล็กน้อยเกิดการเบี่ยงเบนไป เนื่องจากความสามารถในการละลายที่แตกต่างกัน การเบี่ยงเบนของ จุดเดือดนี้ทำให้การแยกสารประกอบดังกล่าวเป็นไปได้ง่ายขึ้น

- เป็นสารกำจัดสีสำหรับยางไม้ที่เหนียว สารมีสีที่ไม่ต้องการในยางไม้เหนียว สามารถกำจัดออกได้โดยการกลั่นลำดับส่วนด้วยเพอร์ฟลูออโร ทำให้ได้ยางไม้ที่มีสีสว่าง หรือยาง บริสุทธิ์สำหรับใช้ในอุตสาหกรรมน้ำมันชักเงาและกระดาษ

- เป็นสารละลายและช่วยในกระบวนการผลิตถ่านและผลิตภัณฑ์ถ่าน โดยจะ ใช้ในการแยกแอนทราซีน (anthracene) ออกจากน้ำมันแอนทราซีน โดยการตกผลึกเฉพาะหรือการ ระเหิด

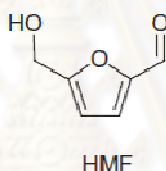
- ใช้ในการทำเรซิน เพอร์ฟลูออโรและฟีนอลสามารถทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นเรซิน ที่หลอมละลายและละลายได้และมีสมบัติล่อง-โฟล (Long-flow) ซึ่งใช้ประโยชน์ในการหล่อหรือ พิมพ์ตามแบบ การประยุกต์ใช้ที่สำคัญคือ ใช้ในการผลิต duroplastic phenolic) เช่นเดียวกับฟอร์มัลดีไฮด์

เพอร์ฟลูออโรเป็นแอลดีไฮด์ชนิดหนึ่งที่สามารถทำให้เกิดผลิตภัณฑ์คอนเดนเซชันใน สารละลายกรดหรือด่างที่มีความดันทานสูงต่อความร้อนและด่าง และมีสมบัติทางไฟฟ้าและทาง กลศาสตร์ที่ดี

ข้อได้เปรียบของการใช้เพอร์ฟลูออโรแทนฟอร์มัลดีไฮด์ในการผลิตฟีนอลิกเรซินคือ ให้ ผลิตภัณฑ์ฟีนอลิกเรซินสูงกว่า ฟีนอลิกเรซินที่เกิดจากเพอร์ฟลูออโร และฟีนอลจะมีสมบัติเฉพาะในการ ทำแบบหล่อที่เหมาะสมทำให้สามารถทำแบบหล่อขนาดใหญ่ได้ และยังสามารถลดเวลาในการ เกิดปฏิกิริยา ทั้งนี้ขึ้นกับความบริสุทธิ์ของเพอร์ฟลูออโร

2.5 ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล (Kamm, Gerhardt และ Leiß, 2010: 50)

ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล (hydroxymethyl furfural [HMF]) เป็นอนุพันธ์ของฟูแรน แสดงโครงสร้างดังรูปที่ 2.5 ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลเป็นสารที่สังเคราะห์ได้จากอินูลิน (inulin) หรือพอลิเมอร์จากฟรุกโตสโดยวิธีดีไฮเดรชันโดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลนั้นเป็นที่รู้จักกันมานานกว่า 100 ปีแล้ว ตัวอย่างเช่นในปี ค.ศ.1895 Kiermayer (อ้างถึงใน Kamm และคณะ 2010: 51) ได้สังเคราะห์ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลโดยการให้ความร้อนแซ็กคาไรส (saccharose) ในสารละลายกรดออกซาลิกภายใต้ความดัน หรือในตอนต้นของศตวรรษที่ 20 Ekenstein และ Blanksma (1919 อ้างถึงใน Kamm และคณะ 2010: 51) ได้ทำการศึกษาองค์ประกอบของไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล โดยทั่วไปไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลผลิตได้โดยดีไฮเดรชันเฮกไซส ภายใต้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด



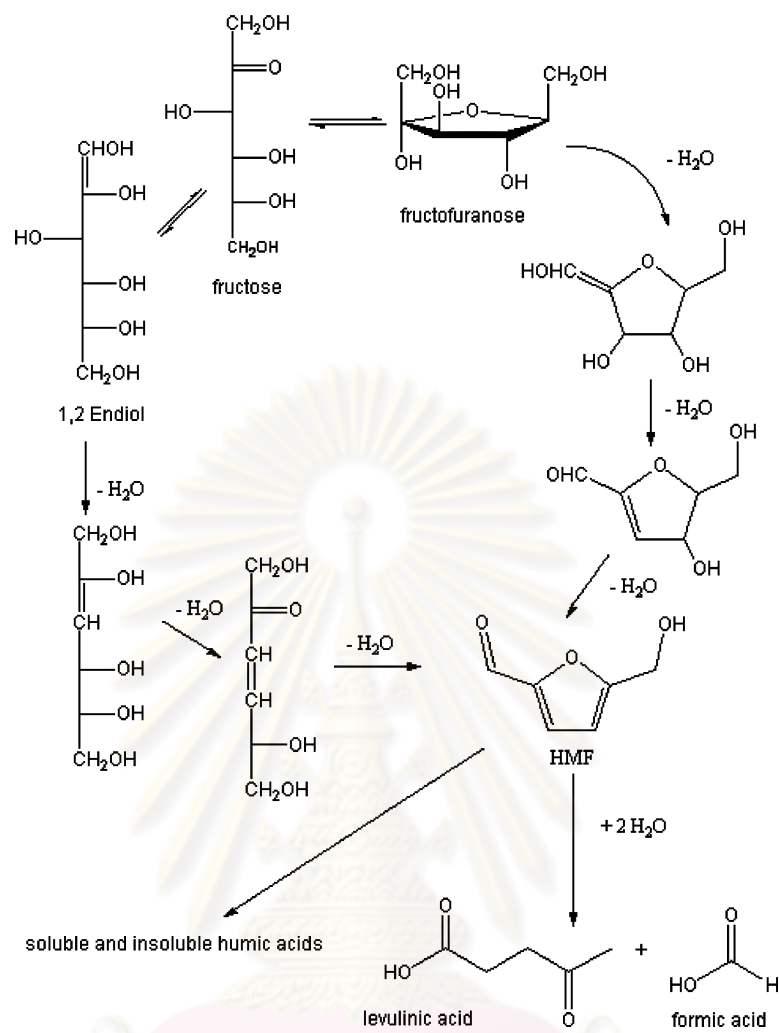
รูปที่ 2.5 ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล (Antal และ Mok, 1990)

การสังเคราะห์ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลแต่เดิมนิยมใช้กรดออกซาลิกเพื่อช่วยเร่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน ซึ่งได้ค่าร้อยละผลได้น้อยเกินไป Howorth และ Jones (1944 อ้างถึงใน Kamm และคณะ 2010: 51) สามารถสังเคราะห์ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลได้ถึงร้อยละ 54 โดยดีไฮเดรชันแซ็กคาไรสด้วยกรดออกซาลิกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตารางที่ 2.1 และ 2.2 แสดงถึงภาพรวมของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและร้อยละผลได้ของไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน

Cottier (1991) ได้แบ่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันตามสารละลาย (solvent) ที่นำมาใช้หรือเงื่อนไขของปฏิกิริยาได้ 5 กลุ่มดังนี้

2.5.1 ดีไฮเดรชันในตัวกลางที่เป็นน้ำ

ข้อดีของวิธีนี้คือสะดวกและราคาถูก ส่วนข้อเสียคือ ร้อยละผลได้ของไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลมีค่าต่ำ อีกทั้งยังมีโอกาสเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องได้โดยการไฮโดรไลส์ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลเป็นกรดลิวลินิกและกรดฟอรัมิก หรือเกิดพอลิเมอร์ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลเป็นสารอื่นๆ ดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 ปฏิกิริยาสำหรับดีไฮเดรชันฟรุกโตส (Kuster, 1990: 315)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.1 แสดงตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลจากฟรุกโตส (Kamm และคณะ, 2010: 54)

<i>organic acids</i>	<i>inorganic acids</i>	<i>salts</i>	<i>Lewis acids</i>	<i>Others</i>
oxalic acid	H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ , HCl	(NH ₄) ₂ SO ₄ /SO ₃	ZnCl ₂	iodine
levulinic acid		pyridine/HCl	AlCl ₃	ion-exchangerresins
p-toluenesulfonic acid		ZrOCl ₂ VOSO ₄ , TiO ₂	BF ₃	zeolite
		Zr-phosphate		ionic liquids
		vanadyl phosphate		
		Cr-, Al-, Ti-, Ga-, In-salts		
		vanadium porphyrin		
		Zr-, Cr-, Ti-porphyrin		
		CuCl ₂ /CrCl ₂		
		(NH ₄) ₃ PO ₄		
		(HNEt ₃) ₃ PO ₄		
		pyridinium phosphate		

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.2 แสดงถึงภาพรวมของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและผลได้ของไฮดรอกซีเมทิลเฟอรัลจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันฟรุกโตส* (Kamm และคณะ, 2010: 55)

<i>solvents</i>	<i>catalysts</i>	<i>T in °C</i>	<i>t in min</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>S</i>	<i>wt%_{fructose}</i>
DMSO	BF ₃ -etherate	0	30	97%	490%		25%
DMSO	Diaion PK-216	80	500		90%		7.50%
DMF	Amberlyst 15	100	180	100%	73%		3.40%
IL	CrCl ₂	100	360		99%		10%
IL	PtCl ₂	80	180	98%	83%		10%
IL/THF	WCl ₆	50	240		72%		20%
H ₂ O	TiO ₂	200	5	73%	35%		2%
H ₂ O	H ₃ PO ₄	240	2	98%	65%		1%
H ₂ O	NbOPO ₄	100	120	61%	21%		6%
H ₂ O saturated with inorg. salts/butanol	HCl	180	3	74%	66%		30%
H ₂ O/MIBK	zeolite	165	60	76%	69%		1.70%
H ₂ O/MIBK	H-mordenite	165	60	76%		>90-95%	2%
H ₂ O/DMSO/PVP	ion exchanger	90	480	76%	58%		10%
acetone/water	H ₂ SO ₄	180	2	98%		77%	0.90%
acetone/water	ion exchanger	150	15	95%	73%		2%
THF/water	HCl	150	35	53%		83%	30%

*X – conversion, Y – yield, S – selectivity, MIBK – methyl isobutyl ketone, IL – ionic liquid, PVP – poly(vinyl pyrrolidone)

2.5.2 ดีไฮเดรชันในสารละลายอินทรีย์มีขั้ว

การใช้สารละลายอินทรีย์มีขั้วเช่น ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (dimethyl sulfoxide [DMSO]) หรือ พอลิเอทิลีนไกลคอล (polyethylene glycol) สามารถทำให้ผลได้ของไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟูรัลมีค่าสูงมากกว่า 90% เนื่องจากมีปริมาณความเข้มข้นของน้ำในระบบน้อยมากจึงแทบจะไม่เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟูรัลเป็นกรดลิวลินิกและกรดฟอร์มิค นอกจากนี้ ไอโซเมอร์ระหว่าง fructofuranose และ fructopyranose มีสมดุลอยู่ในด้าน pyranose คือโครงสร้างคาร์บอนรูปหกเหลี่ยม แต่ข้อเสียของสารละลายประเภทนี้คือการสกัดเอาไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟูรัลออกจาก DMSO นั้นยากมาก อีกทั้งสารละลายอินทรีย์นี้มีราคาที่สูงมากเมื่อเทียบกับการใช้น้ำเป็นสารละลาย

2.5.3 ดีไฮเดรชันในระบบสองเฟส

โดยการใช้ระบบสองเฟสระหว่างน้ำและเมทิลไอโซบิวทิลคีโตน (methyl isobutyl ketone) ซึ่งช่วยให้เกิดไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟูรัลได้อย่างต่อเนื่อง ในขณะที่สมดุลเคมีที่เกิดขึ้น มีทิศไปทางด้านของไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟูรัล จึงทำให้ผลได้ของไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟูรัลสูงถึง 90% ข้อเสียของวิธีนี้คือความสามารถในการละลายในน้ำมีค่ามากจึงต้องการสารที่ใช้ในการสกัดในปริมาณที่มากเกินไปจำนวนมาก

2.5.4 ดีไฮเดรชันในของเหลวไอออนิก

ของเหลวไอออนิกได้รับความนิยมกันอย่างแพร่หลายเพื่อใช้เป็นตัวกลางในการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน ในปี 2003 Moreau และคณะได้ตระหนักถึงปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของฟรุกโตสใน 1-H-3-methylimidazolium chloride ซึ่งเป็นของเหลวไอออนิกเพื่อใช้เป็นตัวทำละลายร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา ผลได้ของไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟูรัลโดยวิธีนี้มีค่า 92% ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส ในเวลา 15-45 นาที การแยกไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟูรัลทำได้โดยการใช้ diethyl ester ดังนั้นของเหลวไอออนิกจึงสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ Yong และคณะ (2008) สามารถสังเคราะห์ไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟูรัลที่ได้ผลได้สูงถึง 99% โดยการใช้ CrCl_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดีไฮเดรชันของฟรุกโตสใน 1-butyl-3-methylimidazolium chloride เป็นที่น่าสังเกตว่าไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟูรัลที่เกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ในของเหลวไอออนิกนั้นไม่เกิดปฏิกิริยาย่อยสลายไปเป็นกรดลิวลินิกและกรดฟอร์มิค ข้อเสียเมื่อเทียบกับการใช้น้ำเป็นสารละลายคือการใช้ของเหลวไอออนิกมีค่าใช้จ่ายสูง

2.5.5 ดีไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟูรัล

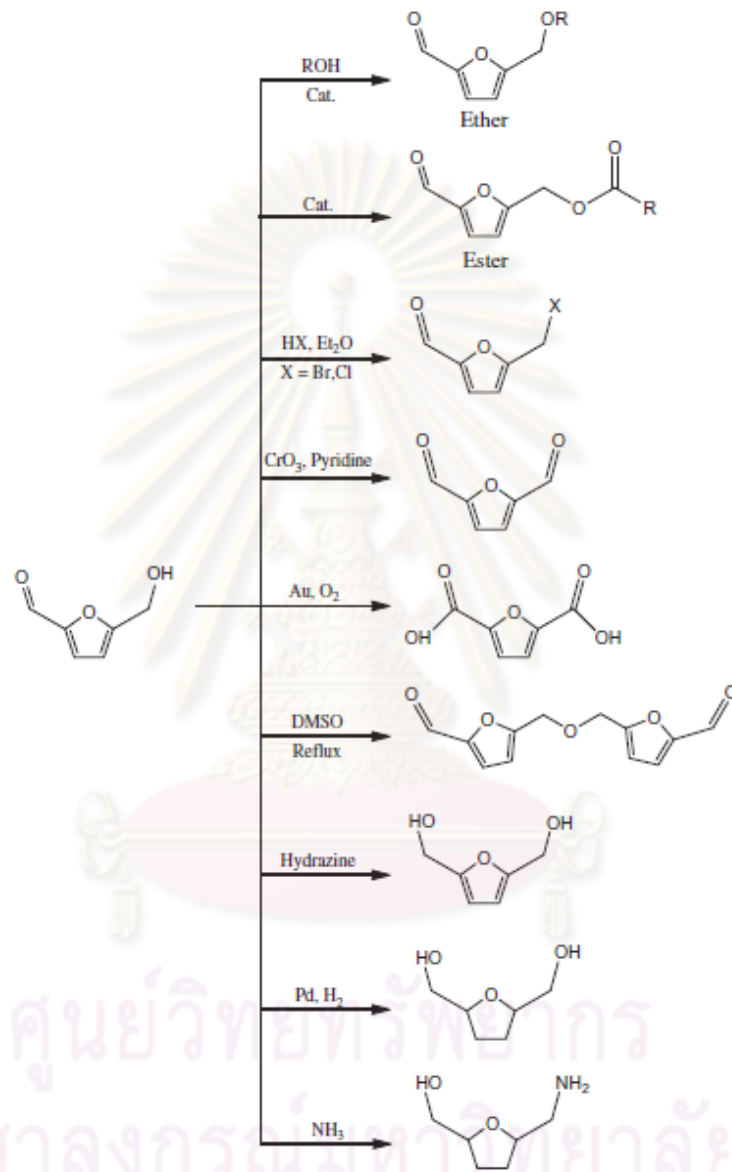
หากการสังเคราะห์ไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟูรัลเกิดขึ้นได้โดยไม่ใช้ตัวกลางนั้นสามารถทำให้ไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟูรัลมีความบริสุทธิ์สูงมาก เนื่องจากปฏิกิริยาอันดับที่สองไม่เกิดขึ้น ดังเช่น ปฏิกิริยาพอลิเมอไรไปเป็นกรดฮิวมิก (humic acid) และการย่อยสลายของไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟูรัลไปเป็นกรดลิวลินิก นอกจากนี้ไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟูรัลสามารถแปลงเป็น furan-2,5-dicarboxylic (FDCA) โดยการเลือกทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน FDCA สามารถใช้แทนกรด terephthalic ในการผลิต polyethyleneterephthalate และ polybutyleneterephthalate นอกจากนี้ปฏิกิริยารีดักชันของไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟูรัลนั้นทำให้เกิด 2,5-dihydroxy methylfuran และ 2,5-bis(hydroxymethyl) tetrahydrofuran ซึ่งเป็นสารใช้ในการผลิตพอลิเอสเทอร์ แต่การนำสาร DMSO กลับมาใช้ใหม่ผ่านกระบวนการกลั่นนั้นมีความแพงมาก

ข้อเสียของการผลิตไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟูรัล (ใช้ฟรุกโตสเป็นสารตั้งต้น) คือการเกิดสารผลพลอยได้ที่ไม่พึงประสงค์ทั้งจากปฏิกิริยาการสลายตัว การควบแน่น การคายน้ำและปฏิกิริยาผันกลับ การใช้กรดเป็นตัวกลางการแลกเปลี่ยนไอออน (ion-exchanger) และ dimethylsulfoxide เป็นตัวกลางในการทำปฏิกิริยาเพื่อลดการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (side reaction) และให้เกิดไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟูรัลจำนวนมาก

การพัฒนากระบวนการที่มีประสิทธิภาพในระดับอุตสาหกรรมการผลิตไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟูรัลกำลังเป็นที่น่าสนใจอย่างมาก ไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟูรัลสามารถใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ของเหลวแอลเคนที่มีประโยชน์อย่างมากเช่น เชื้อเพลิงดีเซล bifunctional molecule ของไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟูรัลมีสมบัติทางเคมีที่หลากหลายและมีศักยภาพในการเข้าถึงกลุ่มการใช้ที่มีความแตกต่างกันทั้งงานด้านสารเคมีและอุตสาหกรรมยา ดังรูปที่ 2.7 กลุ่มแอลดีไฮด์สามารถถูกแปลงโดยปฏิกิริยาแตกต่างกันเช่น ปฏิกิริยาการเติมที่เรียกว่า nucleophilic addition หรือปฏิกิริยา Wittig (Wittig reaction) สำหรับกลุ่มไฮดรอกซีนั้นยังช่วยให้มีการเติมต่อทางเคมีได้หลากหลายเช่น การเติมอีเทอร์ เอสเทอร์ หรือ แอลกอฮอล์ เป็นต้น โดยการออกซิไดซ์ของกลุ่มแอลดีไฮด์และกลุ่มไฮดรอกซีทำให้สามารถผลิตกรดฟูแรนไดคาร์บอกไซลิกได้ (furandicarboxylic acid) ซึ่งใช้ทดแทนกรด terephthalic ซึ่งใช้ในการผลิต PET (polyethylene terephthalate) ในอนาคต

ด้วยศักยภาพผลิตเป็นสารเคมีที่สำคัญได้หลากหลาย ไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟูรัลจึงมีความสำคัญในการพัฒนาของสายการผลิตใหม่ๆ ในอุตสาหกรรมเคมี ความท้าทายในอนาคตคือการเพิ่มระดับกระบวนการที่มีอยู่ในระดับอุตสาหกรรมให้สามารถใช้น้ำเป็นตัวแทนปฏิกิริยา

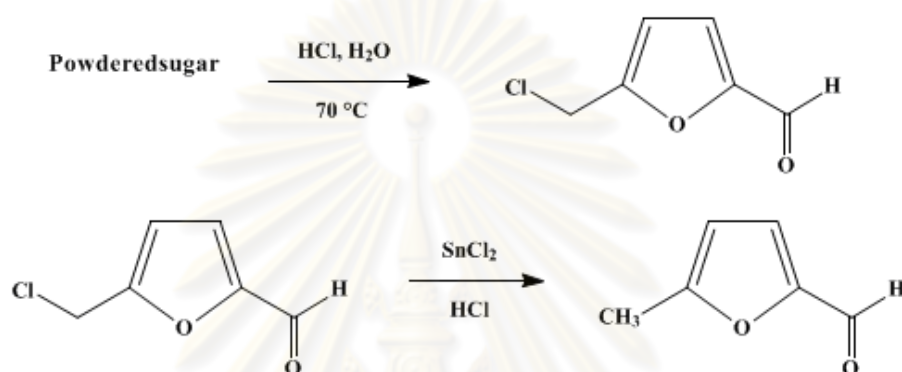
เนื่องจากราคาถูกและเป็นสารละลายที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม อย่างไรก็ตามการศึกษาเพิ่มเติมเป็นสิ่งจำเป็นต่อการเพิ่มประสิทธิภาพและประสิทธิผลในระบบการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเพิ่มผลได้ของไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลให้สูงยิ่งขึ้น



รูปที่ 2.7 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล (Kamm และคณะ, 2010: 58)

2.6 เมทิลเฟอร์ฟูรัล

เมทิลเฟอร์ฟูรัล (5-methylfurfural [MF]) เป็นสารประกอบที่เกิดขึ้นภายหลังจากการบ่มเครื่องดื่มแอลกอฮอล์ด้วยถังไม้โอ๊คซึ่งกระบวนการเกิดเมทิลเฟอร์ฟูรัลนั้นจะเกิดจากการย่อยสลายโดยความร้อนของน้ำตาลจากเฮมิเซลลูโลสเช่นเดียวกับ ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล และเฟอร์ฟูรัล ดังแสดงในรูปที่ 2.8



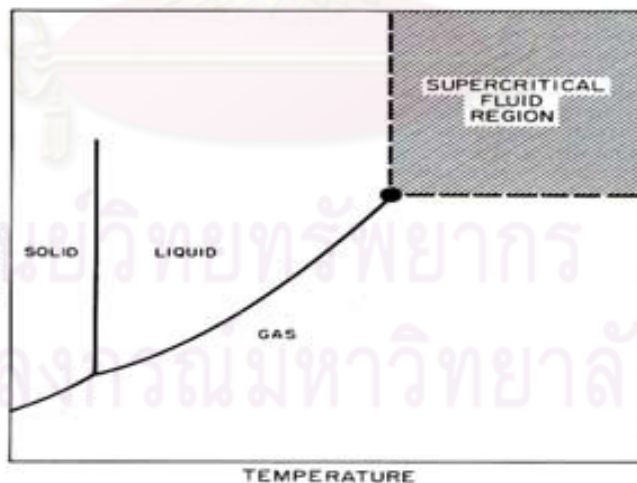
รูปที่ 2.8 การสังเคราะห์เมทิลเฟอร์ฟูรัล (Rinkes, 1933)

การผลิตเมทิลเฟอร์ฟูรัลโดยมากเพื่อใช้เป็นตัวกลางสำหรับการผลิตยา สารเคมีทางการเกษตร เครื่องหอม กระบวนการผลิตเมทิลเฟอร์ฟูรัลที่รู้จักสามารถทำได้หลายวิธี เช่น กระบวนการให้ความร้อนฟรุกโตสด้วยกรดไฮโดรคลอริก หลังจากนั้นจึงนำไปรีดิวซ์ด้วย stannous chloride ด้วยวิธีดังกล่าวมักเกิดพร้อมกับการเกิดเจล และการแข็งตัวขึ้นระหว่างการเกิดปฏิกิริยา อีกทั้ง stannous chloride มีราคาสูง ดังนั้นจึงไม่เหมาะในการผลิตเชิงพาณิชย์และร้อยละผลได้นั้นยังมีค่าต่ำ หรือวิธีใช้สารตั้งต้นเป็น chloromethylfurfural จากนั้นถูกรีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจนโดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม เป็นต้น

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.7 ของไหลภาวะเหนือวิกฤต (Luque de Castro, Valcarcel, และ Tena, 1994)

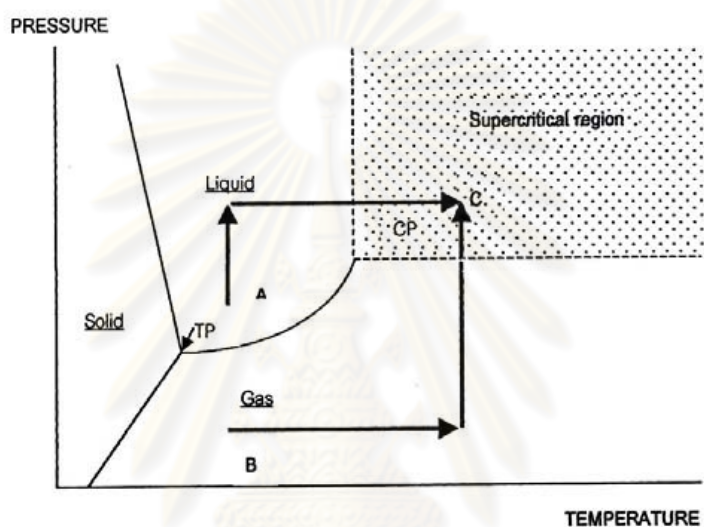
ของไหลภาวะเหนือวิกฤต (supercritical fluid [SCF]) หมายถึงสารใดๆในภาวะซึ่งจำแนกไม่ได้ว่าเป็นแก๊สหรือของเหลว ภาวะเช่นนี้สามารถอธิบายได้จากแผนภาพวัฏภาค ความดัน-อุณหภูมิ (pressure-temperature phase diagram) ของสารบริสุทธิ์ใดๆดังรูปที่ 2.9 ซึ่งแสดงบริเวณที่สารอยู่ในสถานะของแข็ง ของเหลว และแก๊ส จะเห็นว่ามีเส้น 3 เส้นที่แบ่งสารเป็น 3 บริเวณตามสถานะ โดยมีเส้นการระเหิด (sublimation line) อยู่ระหว่างบริเวณที่สารอยู่ในสถานะของแข็งกับแก๊ส เส้นการหลอมเหลว (melting line) จะอยู่ระหว่างสถานะของแข็งกับของเหลวและเส้นความดันไอ (vapor pressure line) อยู่ระหว่างสถานะแก๊สกับของเหลว และจุดที่อยู่ระหว่างทั้ง 3 สถานะ เรียกว่า triple point (TP) โดยแก๊สสามารถเปลี่ยนสถานะเป็นของเหลวได้ 2 วิธีคือการเพิ่มความดัน หรือลดอุณหภูมิเพื่อลดพลังงานจลน์ ทำให้ระยะทางระหว่างโมเลกุลลดลงเกิดแรงดึงดูดระหว่างกันควบแน่นเป็นของเหลว แต่ที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดๆหนึ่ง โมเลกุลของแก๊สจะมีพลังงานจลน์มาก แม้จะให้ความดันเท่าใดก็ไม่สามารถทำให้แก๊สเกิดการควบแน่นเป็นของเหลวได้ อุณหภูมิสูงสุดที่แก๊สยังสามารถควบแน่นเป็นของเหลวได้ เรียกว่า อุณหภูมิวิกฤต (critical temperature) และความดันที่จุดนี้จะเรียกว่า ความดันวิกฤต (critical pressure) จุดที่มีอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิวิกฤต และความดันเท่ากับความดันวิกฤต เรียกว่า จุดวิกฤต (critical point [CP])



รูปที่ 2.9 เฟสไดอะแกรมของของไหลภาวะเหนือวิกฤต (McHugh, 1994)

ของไหลภาวะเหนือวิกฤตจะมีสถานะร่วมระหว่างของเหลวกับแก๊ส เมื่อพิจารณาสมบัติทางเคมีฟิสิกส์ (physicochemical properties) สมบัติการเป็นตัวทำละลายจะขึ้นกับความหนาแน่นซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับของเหลว โดยโมเลกุลของสารที่ถูกละลายจะถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุล

ของของไหลภาวะเหนือวิกฤต เกิดปฏิสัมพันธ์ (เช่น การมีขั้ว, พันธะไฮโดรเจน ซึ่งขึ้นอยู่กับตัวถูกละลาย) ทำให้พลังงานเอนทัลปีลดลง จึงเกิดการละลายได้ดี ขณะเดียวกันของไหลภาวะเหนือวิกฤตก็มีความหนืดและแรงตึงผิวต่ำ ทำให้มีความสามารถในการแพร่กระจาย จึงสามารถแทรกเข้าไปในโครงสร้างภายในของตัวถูกละลาย (solute matrix) ได้ดี ด้วยสมบัติดังกล่าวจึงนำของไหลภาวะเหนือวิกฤตมาใช้เป็นตัวทำละลาย ซึ่งมีข้อดีกว่าตัวทำละลายของเหลวคือมีความสามารถในการทำละลาย (solvent power) ที่ดีกว่า และมีอัตราการถ่ายโอนมวลที่เร็ว



รูปที่ 2.10 เส้นทางการเข้าสู่ภาวะเหนือวิกฤต (จุด C) จากของเหลว (จุด A) และแก๊ส (จุด B)
(Luque de Castro และคณะ, 1994)

โดยสามารถควบคุมสมบัติต่างๆดังกล่าวได้ง่ายจากการเพิ่มอุณหภูมิและความดันให้มากกว่าอุณหภูมิวิกฤตและความดันวิกฤต โดยเส้นทางที่จะเปลี่ยนไปสู่ของไหลภาวะเหนือวิกฤตมี 2 เส้นทางที่แตกต่างกันดังแสดงในรูปที่ 2.10 คือ ถ้าเริ่มพิจารณาที่จุด A ในสถานะของเหลว จะเปลี่ยนไปสู่ภาวะเหนือวิกฤตได้โดยเพิ่มความดันให้เหนือกว่าความดันวิกฤต จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิ ให้เหนือกว่าอุณหภูมิวิกฤต คือจุด C และอีกเส้นทางหนึ่งคือ เริ่มจากสถานะแก๊สที่จุด B โดยเพิ่มอุณหภูมิจนมีอุณหภูมิเหนือวิกฤต และเพิ่มความดันจนสูงกว่าความดันวิกฤต คือจุด C ค่าอุณหภูมิและความดันวิกฤตของสารต่างๆ

2.8 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Mascal และ Nikitin (2008) ได้พัฒนาวิธีการใหม่ที่น่าสนใจในการแปลงเซลลูโลสเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพเหลวที่เป็นสารประกอบพวเรนได้โดยตรง โดยการใช้กรดไฮโดรคลอริก ลิเทียมคลอไรด์ น้ำและเซลลูโลส ทำปฏิกิริยากับ 1,2-ไดคลอโรอีเทน ให้สารผลิตภัณฑ์เป็น 5-คลอโรเมทิลเฟอร์ฟูรัล (5-chloromethylfurfural [CMF]) 71% เมื่อนำไปผสมกับเอทานอลโดยการกวนเป็นเวลา 8 ชั่วโมง จะได้สารเอทอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล (ethoxymethylfurfural [EMF]) นอกจากนี้ 5-คลอโรเมทิลเฟอร์ฟูรัลสามารถทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนโดยใช้ PdCl_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาให้ผลผลิตเป็น เมทิลเฟอร์ฟูรัล โดยสารเอทอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้องและมีจุดเดือดอยู่ที่ 235 องศาเซลเซียส มีค่าความหนาแน่นของพลังงานเป็น 8.7 กิโลวัตต์ต่อลิตรซึ่งมีค่าสูงกว่าเอทานอล (6.1 กิโลวัตต์ต่อลิตร) และสามารถเปรียบเทียบกับน้ำมันเบนซินมาตรฐาน (8.8 กิโลวัตต์ต่อลิตร) และน้ำมันดีเซล (9.7 กิโลวัตต์ต่อลิตร) เมื่อนำเอทอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลผสมกับน้ำมันดีเซลโดยบริษัท Avantium Technologies พบว่าผลการทดสอบเป็นบวกสำหรับทุกอัตราส่วนการผสม เครื่องยนต์ที่ใช้ทดสอบเดินเรียบในช่วงการทดสอบเป็นเวลาหลายชั่วโมง การวิเคราะห์ไอเสียไม่พบเขม่าอย่างมีนัยสำคัญ สำหรับสารเมทิลเฟอร์ฟูรัลนั้นสามารถใช้เป็นตัวกลางในการเก็บไฮโดรเจนเอาไว้ได้ นอกจากการนำเซลลูโลสมาผลิตเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพแล้วยังสามารถใช้กลูโคส หรือซูโครสมาเป็นสารตั้งต้นเพื่อผลิตสาร 5-คลอโรเมทิลเฟอร์ฟูรัลได้เช่นกัน

Zhao และคณะ (2007) ศึกษาการใช้โลหะคลอไรด์ในสารละลายไอออนิกเพื่อแปลงน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวเช่นกลูโคส ฟรุกโตสให้เป็นสารไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลที่มีผลได้สูงถึง 70% โดยการใช้กรดซัลฟิวริกหรือโลหะคลอไรด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาใน 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ([EMIM]Cl) เพื่อการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเกิดเป็นสารไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลโดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 80 100 และ 120 องศาเซลเซียสพบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะมีผลได้ที่สูงขึ้นเช่นเดียวกัน ซึ่งฟรุกโตสสามารถแปลงเป็นไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลได้ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส โดยการใช้กรดซัลฟิวริกหรือการใช้โลหะคลอไรด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยกระบวนการนี้จะสามารถเกิดกรดลิวลินิกและกรดฟอร์มิกขึ้นมาเล็กน้อย สำหรับกลูโคสสามารถแปลงเป็นไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลได้ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสโดยใช้เวลา 3 ชั่วโมง และใช้โครเมียม(2)คลอไรด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งให้ผลได้สูงถึง 70% อย่างไรก็ตามการเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารชนิดอื่นเช่น กรดซัลฟิวริก กรดลิวอิส (Lewis acid) หรือโลหะคลอไรด์ชนิดอื่น ๆ นั้นจะให้ผลได้ต่ำกว่า 10%

Ehara และ Saka (2005) ได้ศึกษาการสลายตัวของเซลลูโลสด้วยน้ำภาวะเหนือวิกฤต (400 องศาเซลเซียส 40 เมกะพาสคัล) น้ำภาวะกึ่งวิกฤต (280 องศาเซลเซียส 40 เมกะพาสคัล) และทั้งสองวิธีการรวมกัน ด้วยทั้งสามกระบวนการสามารถอธิบายความแตกต่างของกระบวนการสลายตัวของเซลลูโลสได้ โดยวิธีน้ำภาวะเหนือวิกฤตพบว่ามีเหมาะสมสำหรับการแยกสลายด้วยน้ำ (hydrolysis) ที่ให้ผลผลิตสูงโดยแปลงเซลลูโลสได้ถึง 93.9% ในเวลา 0.3 วินาที โดยสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ส่วนใหญ่เป็นโพลิโกแซ็กคาไรด์และกลูโคส อย่างไรก็ตาม การศึกษาดังกล่าวพบว่าเซลลูโลสมีแนวโน้มที่จะแตกตัว (fragmentation) เป็นสารอื่นที่ไม่ต้องการ ซึ่งทำให้อัตราผลผลิตลดลง ในทางตรงกันข้ามการศึกษาพบว่าเซลลูโลสมีแนวโน้มที่เกิดปฏิกิริยาขจัดน้ำออก (dehydration) ด้วยวิธีน้ำภาวะกึ่งวิกฤตเกิดเป็นสารลิวกลูโคแซน ไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟูรัลและเพอร์ฟูรัล สำหรับผลของการรวมกันระหว่างสองวิธีคือการสลายตัวของกลูโคสด้วยน้ำภาวะเหนือวิกฤตในระยะเวลาอันสั้นแล้วตามด้วยน้ำภาวะกึ่งวิกฤตเพื่อยับยั้งกระบวนการแตกตัว ด้วยกระบวนการรวมกันนี้สามารถควบคุมเงื่อนไขการเกิดปฏิกิริยาได้อย่างมีประสิทธิภาพและสามารถเพิ่มร้อยละผลผลิตได้ถึง 100%

วิรัชรอง แสงอรุณเลิศ (2547) ศึกษาการผลิตเพอร์ฟูรัลจากแกลบโดยไฮโดรไลซิสควบคู่ไปกับการสกัดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตโดยการใช้เครื่องปฏิกรณ์ทนอุณหภูมิและความดันสูงแบบกึ่งต่อเนื่อง ขนาดความจุ 80 มิลลิลิตร โดยออกแบบการทดลองเป็นแฟกทอเรียล 2 ระดับที่ส่งผลต่อร้อยละผลได้ของเพอร์ฟูรัล โดยทดลองในช่วงอุณหภูมิ 70 ถึง 130 องศาเซลเซียส ความดัน 90 ถึง 160 บาร์ ร้อยละโดยน้ำหนักของกรดซัลฟิวริก 1 ถึง 5 และอัตราส่วนของกรดซัลฟิวริกต่อแกลบอยู่ในช่วง 5:1 ถึง 15:1 (ปริมาตรต่อน้ำหนัก) ซึ่งได้ภาวะที่เหมาะสมคือ อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส ความดัน 160 บาร์ อัตราการป้อนเข้าคาร์บอนไดออกไซด์ 5 กรัมต่อนาทีโดยให้ผลได้เพอร์ฟูรัลเป็น 17.71% จากการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ความดัน ร้อยละโดยน้ำหนักของกรดซัลฟิวริกให้มากขึ้น และลดอัตราส่วนของกรดซัลฟิวริกต่อแกลบลง จะสามารถเพิ่มร้อยละผลได้เพอร์ฟูรัลมากขึ้น

Su และคณะ (2009) ศึกษาการสังเคราะห์ไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟูรัลจากเซลลูโลสภายในขั้นตอนเดียว โดยการใช้ 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ([EMIM]Cl) 99% เป็นตัวกลางและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกัน 3 ชนิด คือ CuCl_2 CrCl_2 และ CrCl_3 โดยใช้ปริมาณ 6 mol% ต่อปริมาณกลูโคสที่อยู่ในเซลลูโลส นำสารละลายที่เตรียมได้ใส่ใน vial ขนาด 15.5x50 มิลลิเมตร ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาทีพร้อมกับทำการเขย่าที่ 600 รอบต่อนาทีจากนั้นทำให้เย็นลงจนมีความร้อนเท่ากับอุณหภูมิห้อง จากนั้นจึงเติมเซลลูโลส

50 มิลลิกรัมลงในแต่ละ vial และปิดให้สนิทจากนั้นนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100 หรือ 120 องศาเซลเซียสพร้อมกับการเขย่าที่ 600 รอบต่อนาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมงจากนั้นทำให้เย็นลง ณ อุณหภูมิห้องอีกครั้งและเติมน้ำลงไป 50 ไมโครลิตรในแต่ละ vial ปิดให้สนิทอีกครั้งและนำไปทดลองที่ 80 100 120 องศาเซลเซียส ระหว่างนั้นจับเวลาในแต่ละการทดลองจนถึงสมดุลงปฏิกิริยา เมื่อทำให้ vial เย็นลงจนถึงอุณหภูมิห้องจากนั้นเติมน้ำลงไปอีก 2 มิลลิลิตรและนำไปปั่นจนสารแยกชั้นกัน นำของเหลวที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วย HPLC โดยมี RID เป็นเครื่องตรวจวัดผลการทดลอง ให้ผลได้ของไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลสูงสุดที่ 55.4%

Zhao, Lu และ Wang (2009) ศึกษาการรวมเทคโนโลยีสำหรับไฮโดรไลซิส เซลลูโลสด้วยน้ำภาวะเหนือวิกฤต โดยการใช้เซลล์ูโลสโครงร่างผลึก 60 มิลลิกรัมในน้ำ 2.5 มิลลิลิตร ใส่ลงในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ปริมาตรภายใน 5 ลูกบาศก์เซนติเมตร ทำด้วยเหล็กกล้าไร้สนิมยาว 130 มิลลิเมตร โดยใช้อ่างเกลือ (salt bath) เป็นแหล่งให้ความร้อน ศึกษาปัจจัยอุณหภูมิที่ 378 380 และ 382 องศาเซลเซียส เวลาที่ใช้คือ 15 16 17 และ 18 วินาที ผลการทดลองพบว่าเวลาในการทดลองตั้งแต่ 16 วินาทีเป็นต้นไป และที่อุณหภูมิตั้งแต่ 380 องศาเซลเซียส เซลลูโลสถูกย่อยสลายได้อย่างรวดเร็วมากกว่า 80% ได้ผลิตภัณฑ์จำพวกแป้งและน้ำตาล 62.9% สำหรับการย่อยสลายน้ำตาลเกิดเป็นไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลซึ่งมีผลได้สูงสุด 4.4% ที่เวลา 18 วินาที อุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส ผลของอุณหภูมิที่สูงกว่า 380 องศาเซลเซียส จะทำให้เซลล์ูโลสเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสได้สูงสุด เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 382 องศาเซลเซียสจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสได้ลดลงเนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิสที่เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

Sasaki และคณะ (1998) ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเซลล์ูโลสในน้ำภาวะกึ่งวิกฤตและน้ำภาวะเหนือวิกฤต โดยทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหลในช่วงอุณหภูมิ 290 ถึง 400 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 25 เมกะพาสคัล ซึ่งใช้เซลล์ูโลสในรูปแบบของผสมระหว่างเซลล์ูโลสและน้ำ (cellulose-water slurries) ผลการทดลองพบว่าผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสในน้ำภาวะเหนือวิกฤตมีผลได้สูงกว่าการทดลองในภาวะน้ำกึ่งวิกฤต สำหรับการทดลองที่อุณหภูมิต่ำนั้น กลูโคสหรือโอลิโกเมอร์มีอัตราการเปลี่ยนเป็นสารผลิตภัณฑ์อื่นที่เร็วกว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเซลล์ูโลส ดังนั้นจึงไม่สามารถระบุถึงสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเพียงอย่างเดียวได้ อย่างไรก็ตามการทดลองที่อุณหภูมิใกล้จุดวิกฤตของน้ำพบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสจะเพิ่มขึ้นอย่างก้าวกระโดดและมากกว่าอัตราการย่อยสลายของ

กลูโคสหรือโอลิโกเมอร์ จึงเป็นสาเหตุที่ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเซลลูโลสในน้ำภาวะเหนือวิกฤตมีค่าผลได้ที่สูง โดยมีค่าผลได้ของผลิตภัณฑ์ประมาณ 75%

Resende, Neff และ Savage (2007) ศึกษาแกซีฟิเคชันของเซลลูโลสในน้ำภาวะเหนือวิกฤต การทดลองใช้เครื่องปฏิกรณ์ชนิด quartz ยาว 18.4 เซนติเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายในและภายนอก 2 และ 5 มิลลิเมตรตามลำดับ ปริมาตรเครื่องปฏิกรณ์มีค่า 0.58 ลูกบาศก์เซนติเมตร อุณหภูมิและความดันที่ใช้เลือกตามค่าความหนาแน่นของน้ำจากตารางไอน้ำ ปริมาณเซลลูโลสที่ทดลองปรับตามค่าปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ที่อุณหภูมิและความดันที่เปลี่ยนไปตามเงื่อนไขปฏิกิริยาที่สนใจ ทดลองในอุณหภูมิแตกต่างกัน 3 ค่า คือ 400 500 และ 600 องศาเซลเซียส สำหรับช่วงของความหนาแน่นของน้ำที่ใช้ในการทดลองคือ 0.05-0.18 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ปริมาณเซลลูโลสที่ใช้อ้อยู่ระหว่าง 2.6-26.0 มิลลิกรัม หรือคิดเป็นความเข้มข้น 5%-33.3% โดยน้ำหนัก เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาในช่วง 2.5-30 นาที แหล่งให้ความร้อนคืออ่างทรายร้อน ผลการทดลองพบว่าแก๊สที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาประกอบด้วย H_2 CH_4 CO และ CO_2 ที่เวลาการทดลองและร้อยละโดยน้ำหนักของเซลลูโลสที่ใช้มีค่าเท่ากัน อุณหภูมิที่มีค่าสูงขึ้นจะมีผลต่อการเกิดแก๊สที่เพิ่มมากขึ้น นั่นคือที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสจะเกิดแก๊สน้อยกว่าที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสแต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นถึง 600 องศาเซลเซียสจะเกิดแก๊สมากขึ้นประมาณสองเท่าที่เวลา 5 นาที และจะเพิ่มขึ้นถึง 6 เท่าเมื่อใช้เวลาทดลองมากกว่า 5 นาที

Binder และ Raines (2009) ศึกษาการเปลี่ยน lignocellulosic biomass เป็นสารประเภทพวเรนเพื่อเป็นเชื้อเพลิงและสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมเคมี โดยพิจารณาจากการใช้ตัวกลางในการทำปฏิกิริยาที่เป็นสารละลายไอออนิกที่ใช้ในปริมาณน้อยที่สุด การทดลองใช้เซลลูโลส ฟรุกโตสและกลูโคสเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารประเภทพวเรนที่สนใจคือไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลและเฟอร์ฟูรัล สารละลายที่ใช้เป็นตัวกลางคือ ลิเทียมคลอไรด์ ใน N,N-dimethylacetamide (DMA) ซึ่งทดลองโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและการใช้กรดต่างๆ ดังเช่น H_2SO_4 $CuCl$ ในปริมาณ 6%mol เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับการใช้สารละลายไอออนิกดังเช่น 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride [EMIM]Cl [EMIM]BF₄ [EMIM]OTf [EtPy]Cl KCl LiF LiBr NaBr Lil NaI และKI ภาวะการทดลองใช้อุณหภูมิในช่วง 80-140 องศาเซลเซียส เวลาในช่วง 0.5-6 ชั่วโมง ผลการทดลองจากการใช้ฟรุกโตสเป็นสารตั้งต้นได้ผลได้ของไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลสูงสุดที่ 93% molar ที่ภาวะการเลือกใช้สารละลาย DMA ที่เติม NaBr 10%wt และใช้ H_2SO_4 6%mol เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง ผลการทดลองเมื่อใช้กลูโคสเป็นสารตั้งต้นได้ผลได้ของไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลสูงสุดที่ 80% ที่ภาวะสารละลาย DMA

ที่เติม LiBr 10%wt และใช้ CrBr_3 6%mol เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เวลา 6 ชั่วโมง เมื่อทดลองโดยใช้เซลล์โวลต์เป็นสารตั้งต้นได้ผลได้ของไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์พอร์ฟิไรด์สูงสุดที่ 54% molar ที่ภาวะสารละลาย DMA-LiCl (10%) ที่เติม [EMIM]Cl 60%wt และใช้ CrCl_2 25%mol ร่วมกับ HCl 6%mol เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง



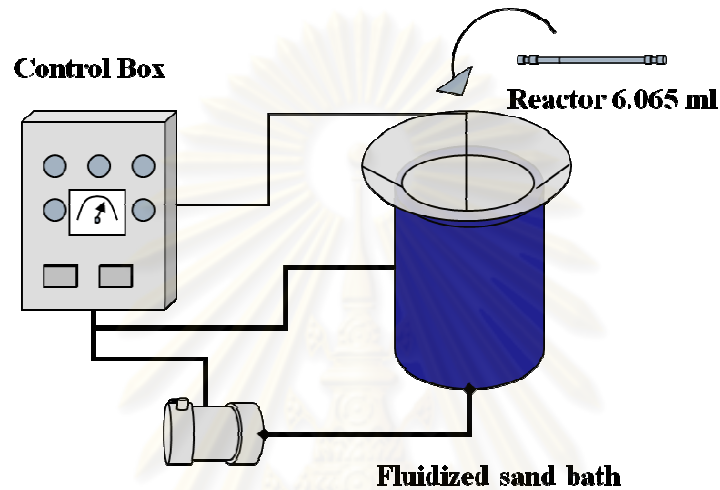
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย

ระบบที่ใช้ในการสังเคราะห์เชื้อเพลิงชีวภาพแสดงโดยแผนภาพดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 ระบบที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1 เครื่องปฏิกรณ์ (Reactor)

เครื่องปฏิกรณ์ทำจากท่อเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel tube) เบอร์ 316 เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 3/8 นิ้ว หนา 0.065 นิ้ว ทนแรงดันได้สูงสุด 6,500 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ความยาว 20 เซนติเมตร มีปริมาตรรวม 6.065 มิลลิลิตร ดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

3.1.2 อ่างทรายร้อน

อ่างทรายร้อน (Fluidized sand bath) ยี่ห้อ Omega รุ่น FSB-4 พร้อมด้วยชุดควบคุมความร้อนทรายและชุดวัดอุณหภูมิทรายซึ่งสามารถให้ความร้อนได้สูงสุด 450 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.3 อ่างทรายร้อน (Fluidized sand bath) ยี่ห้อ Omega รุ่น FSB-4



รูปที่ 3.4 กล่องควบคุมความร้อนที่ให้แกทรายและวัดอุณหภูมิทราย

3.2 เครื่องมือวิเคราะห์

3.2.1 เครื่องโครมาโทกราฟีชนิดของเหลวประสิทธิภาพสูง (High-Performance Liquid Chromatography, HPLC)

เครื่องโครมาโทกราฟีชนิดของเหลวประสิทธิภาพสูง HPLC ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น LC-10ADvp โดยมีเครื่องตรวจวัดชนิด UV-VIS รุ่น SPD-10Avp คอลัมน์ที่ใช้เป็นชนิด C18 ยี่ห้อ Varian รุ่น micrisorb (MV 100-5 C18, 150x4.6 mm) ดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 เครื่องโครมาโทกราฟีชนิดของเหลวประสิทธิภาพสูง (High-Performance Liquid Chromatography, HPLC) ที่ใช้ในการวิเคราะห์

3.3 สารที่ใช้ในการทดลอง

- 1 เซลลูโลสโครจางผลึกชนิดผง ขนาดอนุภาค 50 ไมครอนจากบริษัท Fluka
- 2 เอทานอลความเข้มข้น 99.95% และ 95%
- 3 น้ำ HPLC
- 4 สารมาตรฐานเฟอร์ฟูรัล (furfural) จาก Merck
- 5 สารมาตรฐาน เมทิลเฟอร์ฟูรัล (5-methylfurfural for synthesis) จาก Merck
- 6 สารมาตรฐาน ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล (5-hydroxymethyl-2-furancarbaldehyde for synthesis) จาก Merck
- 7 แอซีโทไนไทรล์ เกรด HPLC

3.4 ขั้นตอนการวิจัย

3.4.1 การออกแบบการทดลอง

การศึกษาดังกล่าวมีผลต่อการเกิดสารประเภทฟูแรนจากเซลลูโลสโดยเทคนิคของไฮลภาวะเหนือวิกฤต โดยสารตั้งต้นที่ใช้ในการทดลองนี้ได้แก่ เซลลูโลส เอทานอลและน้ำ สำหรับของไฮลภาวะเหนือวิกฤตนั้นต้องอาศัยอุณหภูมิวิกฤตและความดันวิกฤตที่สูงกว่าของไฮลภาวะเหนือวิกฤต ซึ่งเอทานอลมีอุณหภูมิวิกฤต 243.2 องศาเซลเซียส ความดันวิกฤต 6.38 เมกะพาสคัล สำหรับน้ำมีอุณหภูมิวิกฤต 374.3 องศาเซลเซียส ความดันวิกฤต 22.09 เมกะพาสคัล ดังนั้นภาวะการทดลองที่กำหนดขึ้นนี้มีขอบเขตอยู่ที่ภาวะเหนือวิกฤตของเอทานอล และภาวะเหนือวิกฤตของทั้งเอทานอลและน้ำ ดังแสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 แสดงการออกแบบการทดลองชนิดพื้นที่ผิวตอบสนอง

<i>Study Type</i>	<i>Response Surface</i>	<i>Experiments</i>	50		
Initial Design	Central Composite	Design Model	Quadratic		
<i>Response</i>	<i>Name</i>	<i>Units</i>			
Y1	HMF	mg/ml			
Y2	FF	mg/ml			
Y3	MF	mg/ml			
Factor	Name	Units	Low Actual	Medium Actual	High Actual
A	Temperature	°C	260	330	400
B	Pressure	MPa	10	20	30
C	Time	min	0.50	1.25	2.00
D	Cellulose	g	0.050	0.075	0.100
E	Mole fraction		0.50	0.75	1.00

3.4.2 การดำเนินการทดลอง

1. เปิดเครื่องอ่างทรายร้อนโดยเปิดสวิตช์ควบคุมทั้งหมดของเครื่องอ่างทรายร้อน จากนั้นตั้งอุณหภูมิที่ขดลวดความร้อน (heater) ให้มีค่าตามอุณหภูมิที่สนใจ

2. รอให้ทรายมีอุณหภูมิคงที่อย่างน้อย 1 ชั่วโมง โดยระหว่างนั้นซึ่งสารที่ใช้ในการทดลอง พร้อมทั้งเตรียมอ่างน้ำเย็นไว้สำหรับลดอุณหภูมิเพื่อหยุดปฏิกิริยาหลังการทดลอง

3. ชั่งน้ำหนักเปล่าของเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ จากนั้นชั่งสารตั้งต้นแล้วใส่ลงในเครื่องปฏิกรณ์โดยเรียงลำดับดังนี้ เซลลูโลส น้ำและเอทานอล โดยปริมาณสารที่ใช้ในนั้นคำนวณจากสมการสถานะของสารโดยคิดที่ภาวะวิกฤตระหว่างเอทานอลและน้ำ (Schwartzentruber, Ponce-Ramirez และ Renon, 1986: 804-809) จากนั้นปิดเครื่องปฏิกรณ์และชั่งน้ำหนักอีกครั้ง บันทึกน้ำหนักทั้งหมดลงในสมุดการทดลอง

4. เมื่ออุณหภูมิทรายนิ่งและมีค่าเท่ากับอุณหภูมิการทดลองที่สนใจ จึงนำเครื่องปฏิกรณ์มายึดติดกับตัวเขย่าเครื่องปฏิกรณ์ด้วยลวด เพื่อเตรียมพร้อมในการจุ่มเครื่องปฏิกรณ์ลงในอ่างทรายร้อน

5. เริ่มจับเวลาเมื่อจุ่มเครื่องปฏิกรณ์ลงในอ่างทรายร้อน เขย่าเครื่องปฏิกรณ์ตลอดเวลาโดยให้เครื่องปฏิกรณ์เขย่าอยู่ในแนวระดับ

6. เมื่อครบกำหนดเวลาที่ใช้ในการทดลองจึงนำเครื่องปฏิกรณ์ออกจากอ่างทรายร้อนและจุ่มลงในอ่างน้ำเย็นที่เตรียมไว้ทันทีเพื่อหยุดปฏิกิริยา

7. เช็ดเครื่องปฏิกรณ์ให้แห้งและนำไปเป่าลมด้วยพัดลมขนาดใหญ่ประมาณ 30 นาที จากนั้นชั่งน้ำหนักเครื่องปฏิกรณ์อีกครั้ง บันทึกน้ำหนักที่อ่านได้ลงในสมุดการทดลอง

8. เปิดเครื่องปฏิกรณ์อย่างช้าๆ จากนั้นเทของเหลวที่ได้ลงในกระบอกชั่งยาที่อ่านปริมาตรได้ บันทึกปริมาตรของเหลวที่ได้จากการทดลอง จากนั้นต่อตัวกรองชนิดต่อร่วมกับกระบอกชั่งยาที่มีขนาดรูพรุน 0.22 ไมโครเมตร เพื่อกรองของเหลวที่ลงสู่ vial ขนาด 1 มิลลิลิตร ปิดฝา vial เพื่อนำของเหลวไปวิเคราะห์ใน HPLC ต่อไป

9. นำเครื่องปฏิกรณ์ไปอบข้ามคืน จากนั้นนำมาซึ่งเพื่อหาน้ำหนักของแข็งที่เหลือจากการทดลอง หลังจากนั้นจึงล้างทำความสะอาดเครื่องปฏิกรณ์และนำไปอบให้แห้งเพื่อใช้ในการทดลองครั้งหน้า

3.5 การวิเคราะห์ปริมาณสารประเภทฟูแรน

การวิเคราะห์ปริมาณสารประเภทฟูแรนอันประกอบด้วย ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล เฟอร์ฟูรัลและเมทิลเฟอร์ฟูรัล โดยการใช้เครื่องโครมาโทกราฟีชนิดของเหลวประสิทธิภาพสูงหรือ HPLC โดยมีเครื่องตรวจวัดชนิด UV-VIS รุ่น SPD-10 Avp คอลัมน์ที่ใช้เป็นชนิด C18 ยี่ห้อ Varian รุ่น micrisorb (MV 100-5 C18, 150x4.6 mm) โดยฉีดสารตัวอย่างครั้งละ 5 ไมโครลิตร สารละลายที่ใช้คือน้ำ 90 ส่วนต่อแอสีโทไนไทรล์ 10 ส่วน อัตราการไหลของเฟสเคลื่อนที่เท่ากับ 0.5 มิลลิเมตรต่อนาที อุณหภูมิคอลัมน์ 65 องศาเซลเซียส ความยาวคลื่นของเครื่องตรวจวัดเท่ากับ 285 นาโนเมตร ช่วงเวลาในการวิเคราะห์ต่อตัวอย่าง 30 นาที

วิธีการวิเคราะห์สารใช้การวิเคราะห์ปริมาณสารแบบ external standard โดยการฉีดสารละลายมาตรฐานที่ความเข้มข้นต่างกันอย่างน้อย 3 ค่า จากนั้นจึงสร้างสมการความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานกับพื้นที่ใต้กราฟของสารละลายมาตรฐานที่วิเคราะห์จาก HPLC

นำสมการความสัมพันธ์ดังกล่าวที่คำนวณได้ไปใช้คำนวณความเข้มข้นของสารประเภทฟูแรนชนิดต่างๆที่ได้จากการวิเคราะห์ตัวอย่าง

ศูนย์วิทยาศาสตร์พยากรณ์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

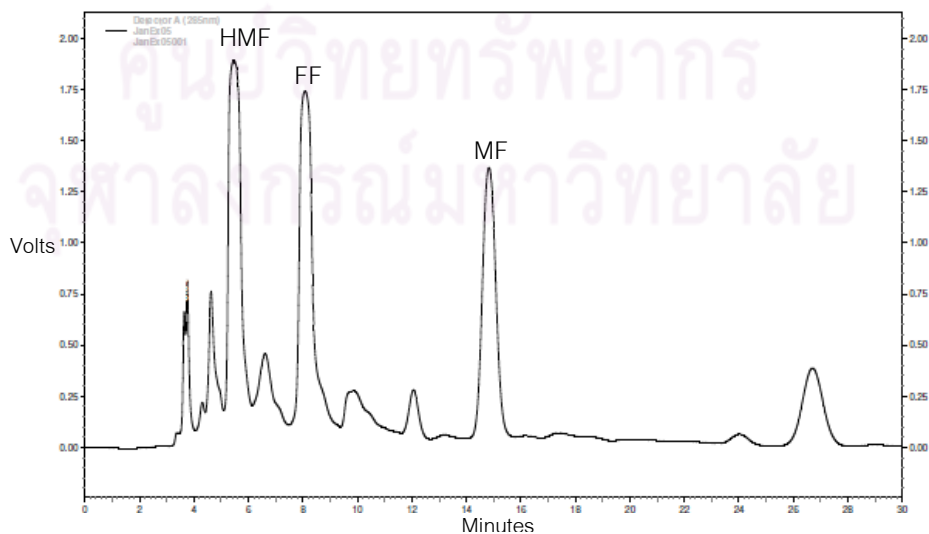
ผลการทดลองและการอภิปรายผล

4.1 ผลการทดลองสังเคราะห์สารประเภทฟูแรน

การทดลองขั้นแรกนี้ออกแบบให้มีภาวะการทดลองที่ภาวะเอทานอลเหนือวิกฤต
ทุกการทดลองและภาวะน้ำเหนือวิกฤตบางการทดลอง โดยศึกษาปัจจัยทั้งหมด 5 ชนิดที่มีผลต่อ
การเกิดสารประเภทฟูแรน หลังจากนั้นจะลดปัจจัยการทดลองให้ลดลงและปรับปรุงการทดลองให้
ดีขึ้น

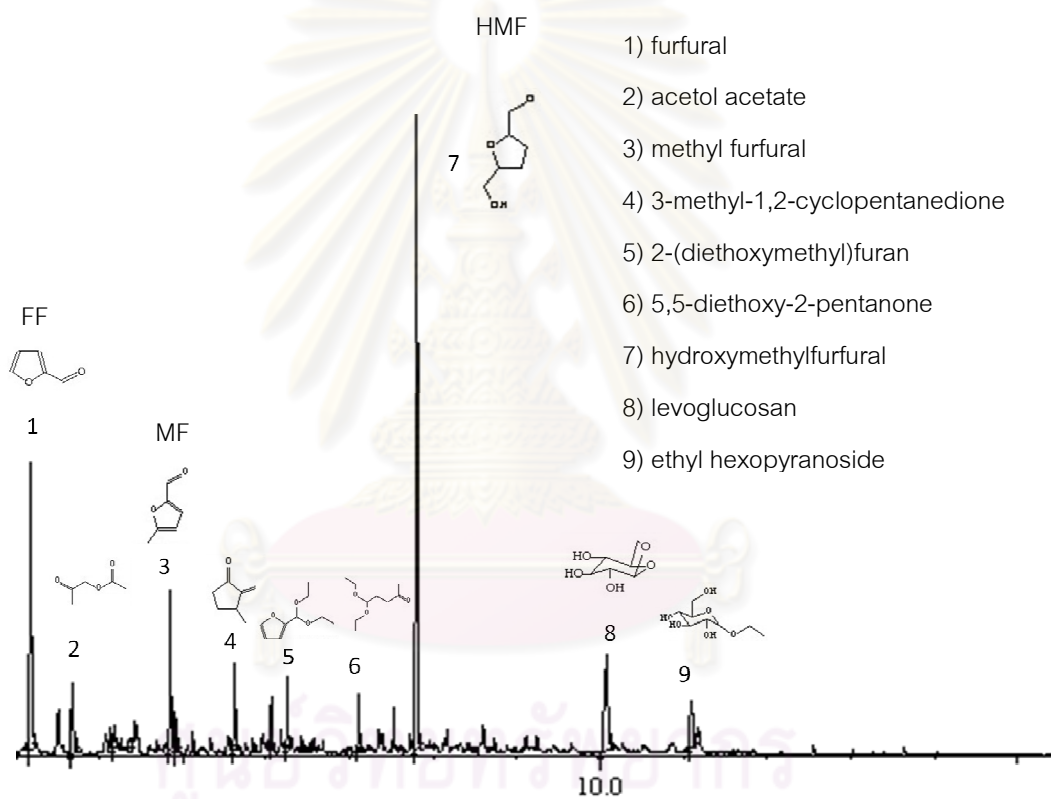
4.1.1 ผลการทดลองขั้นแรกโดยมีปัจจัยการศึกษาทั้งหมด 5 ชนิด

การศึกษาค่าปัจจัยขั้นแรกได้ศึกษาผลของอุณหภูมิที่ 260 330 และ 400 องศา
เซลเซียส ความดัน 10 20 และ 30 เมกะพาสคัล เวลาที่ใช้ในการทดลอง 0.5 1.25 และ 2 นาที
ปริมาณเซลลูโลส 0.05 0.075 และ 0.10 กรัม อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลและน้ำ 0.5
0.75 และ 1.0 โดยเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ โดยการให้ความร้อนด้วยอ่างทรายร้อนที่มีอุณหภูมิ
คงที่ตามเวลาการทดลองที่สนใจ เมื่อครบกำหนดเวลาจึงหยุดปฏิกิริยาด้วยการลุ่มลงในน้ำเย็นเพื่อ
หยุดปฏิกิริยา หลังจากนั้นจึงเปิดฝาเครื่องปฏิกรณ์แล้วกรองสารตัวอย่างลงสู่ vial สำหรับการ
วิเคราะห์ปริมาณสารประเภทฟูแรนด้วย HPLC ตัวอย่างพีคของสารประเภทฟูแรนที่ได้จาก HPLC
แสดงได้ดังรูปที่ 4.1 โดยไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล เฟอร์ฟูรัล และเมทิลเฟอร์ฟูรัลมีพีคอยู่ที่เวลา
ประมาณ 5.5 8.1 และ 14.8 นาที ตามลำดับ

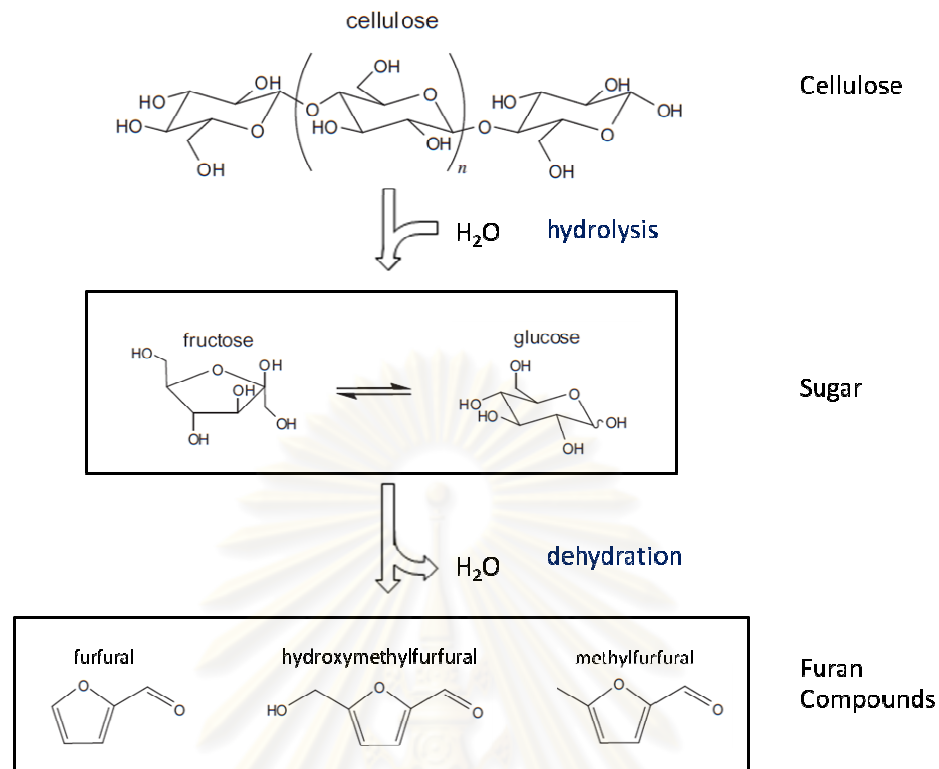


รูปที่ 4.1 ตัวอย่างพีคของสารประเภทฟูแรนที่ได้จาก HPLC

เมื่อสุ่มตัวอย่างการทดลองนำไปวิเคราะห์ชนิดสารที่เกิดขึ้นด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีประกอบด้วยแมสสเปกโตรมิเตอร์ (Gas Chromatograph – Mass spectrometer, GC-MS) ตัวอย่างพีคของสารที่เกิดขึ้นแสดงดังรูปที่ 4.2 โดยชนิดของสารผลิตภัณฑ์ที่แสดงในรูปได้มาจากการเปรียบเทียบแมสสเปกโตรมิเตอร์ของพีคตัวอย่างเทียบกับแมสสเปกโตรมิเตอร์ของสารในฐานข้อมูลซึ่งพีคที่ 1 ถึง 9 มีค่าความเหมือนของแมสสเปกโตรมิเตอร์ (SI) ที่มีค่าในช่วง 88%-97% รายชื่อของสารแสดงในรูปที่ 4.2 เช่นกัน



รูปที่ 4.2 ตัวอย่างพีคของสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จาก GC-MS



รูปที่ 4.3 ผังรวมการเกิดปฏิกิริยาสำหรับผลิตภัณฑ์ประเภทฟูแรนจากเซลลูโลส

รูปที่ 4.3 แสดงผังการเกิดสารประเภทฟูแรนจากเซลลูโลส โดยเซลลูโลสนั้นถูกไฮโดรไลส์ด้วยน้ำได้น้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวดังเช่น กลูโคสหรือฟรุกโตส หลังจากนั้นจึงเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประเภทฟูแรนดังเช่น เฟอร์ฟูรัล ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล และเมทิลเฟอร์ฟูรัล

จากการวิเคราะห์ปริมาณสารประเภทฟูแรนด้วย HPLC ซึ่งให้ความเข้มข้นของสารที่สนใจอันได้แก่ ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล เฟอร์ฟูรัล และเมทิลเฟอร์ฟูรัลให้ผลดังตารางที่ 4.1 โดยแสดงภาวะต่างๆที่ใช้ในการทดลองโดยการออกแบบการทดลองชนิด Central composite design มีปัจจัยที่ศึกษา 5 ชนิด โดยใช้โปรแกรม Design Expert 6.0.10 Trial

ตารางที่ 4.1 ผลการทดลองขั้นแรกแสดงปัจจัยทั้ง 5 ชนิดที่มีผลต่อสารประเภทฟูแรน

Std.	Factor					Response		
	Temperature °C	Pressure MPa	Time min	Cellulose g	Molar Ratio	HMF mg/ml	FF mg/ml	MF mg/ml
1	260	10	0.5	0.05	0.5	0.00	0.00	0.00
2	260	10	2	0.05	0.5	0.09	0.01	0.00
3	260	10	0.5	0.05	1	0.00	0.00	0.00
4	260	10	2	0.05	1	0.02	0.00	0.00
5	260	10	0.5	0.1	0.5	0.01	0.00	0.00
6	260	10	2	0.1	0.5	0.54	0.07	0.00
7	260	10	0.5	0.1	1	0.00	0.00	0.00
8	260	10	2	0.1	1	0.11	0.01	0.00
9	260	20	1.25	0.075	0.75	0.02	0.00	0.00
10	260	30	0.5	0.05	0.5	0.00	0.00	0.00
11	260	30	2	0.05	0.5	0.02	0.00	0.00
12	260	30	0.5	0.05	1	0.02	0.00	0.00
13	260	30	2	0.05	1	0.02	0.00	0.00
14	260	30	0.5	0.1	0.5	0.01	0.00	0.00
15	260	30	2	0.1	0.5	0.08	0.01	0.00
16	260	30	0.5	0.1	1	0.00	0.00	0.00
17	260	30	2	0.1	1	0.09	0.01	0.00
18	330	10	1.25	0.075	0.75	1.03	3.14	0.01
19	330	20	1.25	0.05	0.75	0.64	0.09	0.01
20	330	20	1.25	0.075	0.5	2.82	1.34	0.41
21	330	20	0.5	0.075	0.75	0.17	0.03	0.00
22	330	20	1.25	0.075	0.75	1.43	0.57	0.02
23	330	20	1.25	0.075	0.75	1.68	0.85	0.03
24	330	20	1.25	0.075	0.75	1.75	1.06	0.02
25	330	20	1.25	0.075	0.75	1.59	0.94	0.03

ตารางที่ 4.1 ผลการทดลองขั้นแรกแสดงปัจจัยทั้ง 5 ชนิดที่มีผลต่อสารประเภทฟูแรน (ต่อ)

Std.	Factor					Response		
	Temperature °C	Pressure MPa	Time min	Cellulose g	Molar Ratio	HMF mg/ml	FF mg/ml	MF mg/ml
26	330	20	1.25	0.075	0.75	1.58	0.87	0.02
27	330	20	1.25	0.075	0.75	1.46	0.66	0.01
28	330	20	1.25	0.075	0.75	1.55	0.70	0.03
29	330	20	1.25	0.075	0.75	1.65	0.90	0.02
30	330	20	2	0.075	0.75	2.05	2.53	0.09
31	330	20	1.25	0.075	1	0.63	0.96	0.00
32	330	20	1.25	0.1	0.75	1.79	0.82	0.04
33	330	30	1.25	0.075	0.75	0.89	0.43	0.01
35	400	10	2	0.05	0.5	2.81	1.35	0.18
36	400	10	0.5	0.05	1	2.75	1.90	1.49
37	400	10	2	0.05	1	2.80	3.06	0.20
38	400	10	0.5	0.1	0.5	2.71	3.20	1.01
39	400	10	2	0.1	0.5	3.20	2.54	1.98
40	400	10	0.5	0.1	1	2.74	2.52	2.14
41	400	10	2	0.1	1	2.14	1.44	0.57
42	400	20	1.25	0.075	0.75	2.63	2.09	2.13
43	400	30	0.5	0.05	0.5	2.73	3.27	0.64
44	400	30	2	0.05	0.5	1.75	2.24	0.05
45	400	30	0.5	0.05	1	1.83	1.53	0.35
46	400	30	2	0.05	1	0.57	0.51	0.02
47	400	30	0.5	0.1	0.5	1.42	0.56	0.20
48	400	30	2	0.1	0.5	2.28	2.38	0.08
49	400	30	0.5	0.1	1	2.42	2.61	1.05
50	400	30	2	0.1	1	0.71	0.84	0.01

เมื่อทำการวิเคราะห์ความแปรปรวนของสัมประสิทธิ์ในสมการถดถอย สมมติฐานหลักคือค่าสัมประสิทธิ์ทุกตัวเท่ากับศูนย์ ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ผลการวิเคราะห์สำหรับความเข้มข้นของสารประเภทฟูแรนแสดงในตารางที่ 4.2, 4.3 และ 4.4 สำหรับสารไฮดรอกซีเมทิลเฟอริฟูรัล เฟอริฟูรัล และเมทิลเฟอริฟูรัล ตามลำดับ

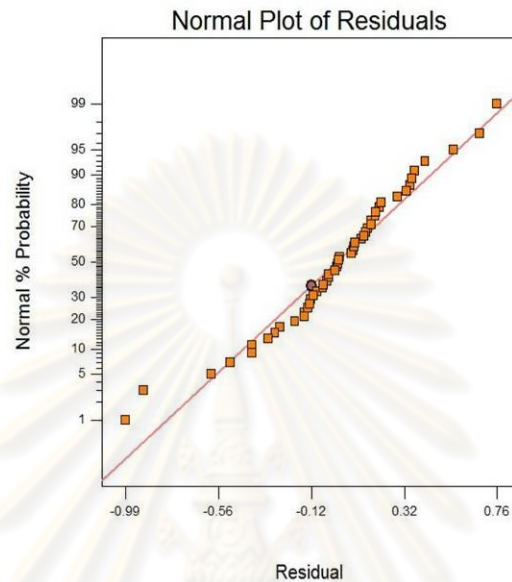
ตารางที่ 4.2 การวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับความเข้มข้นของไฮดรอกซีเมทิลเฟอริฟูรัล

Response: HMF						
Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	p-value	
Main Effects						
Temperature	39.31	1	39.31	206.15	< 0.0001	significant
Pressure	2.61	1	2.61	13.69	0.0009	significant
Time	0.77	1	0.77	4.04	0.0537	
Cellulose	0.33	1	0.33	1.74	0.1975	
Mole Fraction	1.59	1	1.59	8.34	0.0073	significant
Interaction	4.33	15	0.29	1.51	0.1651	
Residual	5.53	29	0.19			
Lack of Fit	5.45	22	0.25	21.27	0.0002	significant
Pure Error	0.08	7	0.01			
Cor Total	55.41	49				

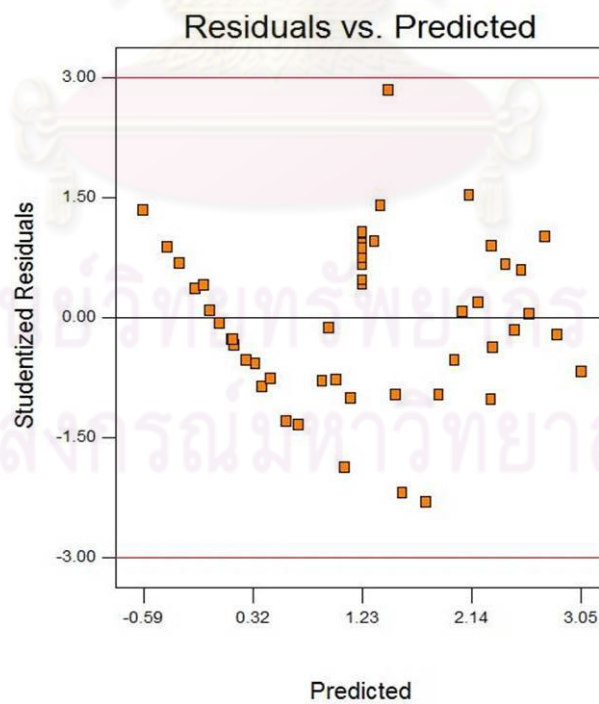
4.1.1.1 ปัจจัยที่มีผลต่อความเข้มข้นของไฮดรอกซีเมทิลเฟอริฟูรัล

จากตารางที่ 4.2 การวิเคราะห์ความแปรปรวนแสดงให้เห็นว่าปริมาณไฮดรอกซีเมทิลเฟอริฟูรัลที่เกิดขึ้นอันเนื่องมาจากปัจจัยหลักทั้ง 5 ชนิด มีเพียง 3 ชนิดที่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อการเกิดไฮดรอกซีเมทิลเฟอริฟูรัลซึ่งได้แก่ อุณหภูมิ ความดัน และสัดส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลและน้ำ สำหรับอันตรกิริยาระหว่างปัจจัย (interaction) เช่น ปัจจัยร่วมของอุณหภูมิและความดัน ปัจจัยร่วมของความดันและเวลา ฯลฯ นั้นไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อการเกิดไฮดรอกซีเมทิลเฟอริฟูรัล สำหรับค่า Sum of Squares เป็นค่าที่แสดงถึงผลของปัจจัยที่มีต่อการตอบสนองหรือต่อผลการทดลอง (ในตารางที่ 4.2 นี้คือการเกิดไฮดรอกซีเมทิลเฟอริฟูรัล) ดังนั้นปัจจัยที่มีค่า Sum of Squares มากที่สุดซึ่งมีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อการทดลองมากที่สุดนั้นคือ

อุณหภูมิตั้งแต่เมื่อพิจารณาว่า Lack of Fit ซึ่งเป็นตัวบอกความพอเพียงของตัวแปรหรือปัจจัยในการทดลอง ซึ่งค่า Lack of Fit จากตารางที่ 4.2 นั้นมีผลอย่างมีนัยสำคัญด้วยเช่นกัน ซึ่งบ่งชี้ถึงการทดลองยังมีปัจจัยอื่นแฝงอยู่และไม่ได้ถูกนำมาพิจารณา



รูปที่ 4.4 กราฟระหว่างส่วนตกค้างและ Normal% Probability ของไฮดรอกซีเมทิลเฟอริฟูรัล



รูปที่ 4.5 กราฟระหว่างส่วนตกค้างและค่าที่ได้จากการทำนายของสมการถดถอยของไฮดรอกซีเมทิลเฟอริฟูรัล

กราฟความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้างและ Normal% Probability หากมีลักษณะเป็นเส้นตรงแล้วส่วนตกค้างนั้นมีการแจกแจงแบบปกติ สำหรับรูปที่ 4.4 การกระจายตัวของข้อมูลค่อนข้างมีความเป็นเส้นตรง ทั้งนี้การพิจารณากราฟความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้างและ Normal% Probability เพียงอย่างเดียวไม่เป็นที่ยอมรับจึงควรพิจารณาร่วมกับกราฟส่วนตกค้างชนิดอื่นๆด้วย

กราฟความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้างและค่าที่ได้จากการทำนาย (Predicted) ของสมการถดถอย โดยปกติแล้วกราฟควรกระจายตัวอย่างไร้นอมนหรือไร้แบบแผนเพื่อแสดงถึงส่วนตกค้างไม่ขึ้นกับการออกแบบการทดลอง เมื่อพิจารณารูปที่ 4.5 พบว่าส่วนตกค้างจากการวิเคราะห์ความแปรปรวนมีแบบแผนบางอย่างหรือมีปัจจัยอื่นแฝงอยู่ในการทดลองจึงทำให้กราฟมีลักษณะการกระจายตัวอย่างมีแบบแผนจึงกล่าวได้ว่าการออกแบบการทดลองขั้นต้นสำหรับการสังเคราะห์ไฮดรอกซีเมทิลเฟอริฟูรัลนี้ยังไม่ดีพอ

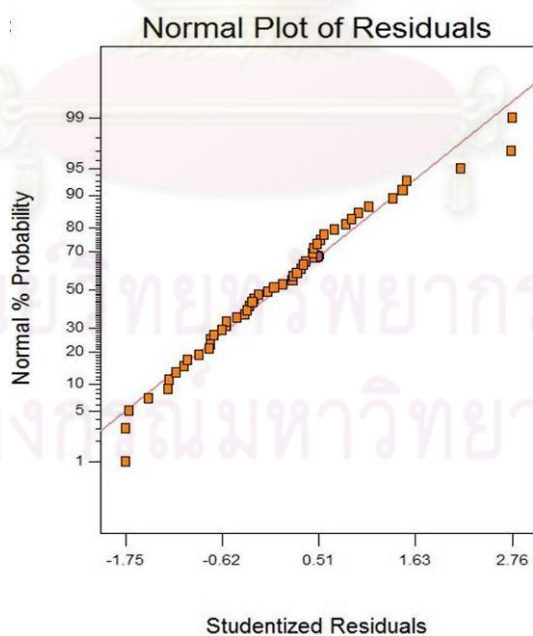
4.1.1.2 ปัจจัยที่มีผลต่อความเข้มข้นของเฟอริฟูรัล

จากตารางที่ 4.3 การวิเคราะห์ความแปรปรวนแสดงให้เห็นว่าปริมาณเฟอริฟูรัลที่เกิดขึ้นอันเนื่องมาจากปัจจัยหลักทั้ง 5 ชนิด มีปัจจัยเพียง 2 ชนิดที่มีผลอย่างมีนัยสำคัญนั่นคือ อุณหภูมิ และความดัน อันตรกิริยาระหว่างปัจจัยไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อการทดลอง ค่า Sum of Squares จากตารางแสดงถึงผลของปัจจัยที่มีมากที่สุดและมีผลอย่างมีนัยสำคัญเป็นอย่างมาก นั่นคือ อุณหภูมิ และเมื่อพิจารณาค่า Lack of Fit พบว่ามีผลอย่างมีนัยสำคัญเช่นเดียวกับการวิเคราะห์ไฮดรอกซีเมทิลเฟอริฟูรัล ซึ่งบ่งชี้ถึงการทดลองยังมีปัจจัยอื่นแฝงอยู่และไม่ได้ถูกนำมาพิจารณา

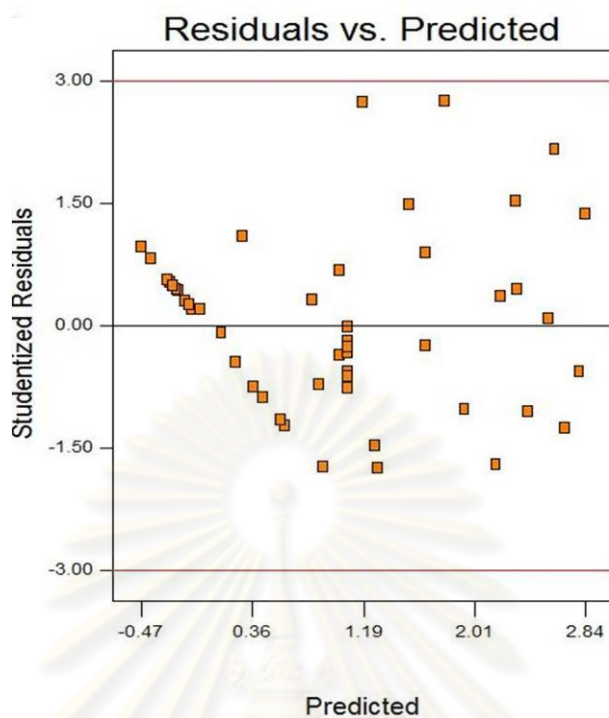
รูปที่ 4.6 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้างและ Normal% Probability ของเฟอริฟูรัลมีการกระจายตัวของข้อมูลที่มีความเป็นเส้นตรงพอสมควร เมื่อพิจารณารูปที่ 4.7 ควบคู่ไปด้วยกัน พบว่าส่วนตกค้างจากการวิเคราะห์ความแปรปรวนมีแบบแผน จึงกล่าวได้ว่าการออกแบบการทดลองขั้นต้นสำหรับการสังเคราะห์เฟอริฟูรัลยังไม่ดีพอ

ตารางที่ 4.3 การวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับความเข้มข้นเฟอร์ฟูรัล

Response: FF							
Source		Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	p-value	
Main Effects							
	Temperature	33.97	1	33.97	80.7	< 0.0001	significant
	Pressure	1.95	1	1.95	4.64	0.0396	significant
	Time	0.66	1	0.66	1.56	0.2210	
	Cellulose	0.26	1	0.26	0.62	0.4387	
	Mole Fraction	0.41	1	0.41	0.97	0.3318	
	Interaction	7.38	15	7.38	1.04	0.4440	
Residual	Residual	12.21	29	0.42			
	Lack of Fit	12.02	22	0.55	20.71	0.0002	significant
	Pure Error	0.18	7	0.03			
Cor Total	Cor Total	55.57	49				



รูปที่ 4.6 กราฟระหว่างส่วนตกค้างและ Normal% Probability ของเฟอร์ฟูรัล



รูปที่ 4.7 กราฟระหว่างส่วนตกค้างและค่าที่ได้จากการทำนายของสมการถดถอยของเฟอร์ฟูรด์

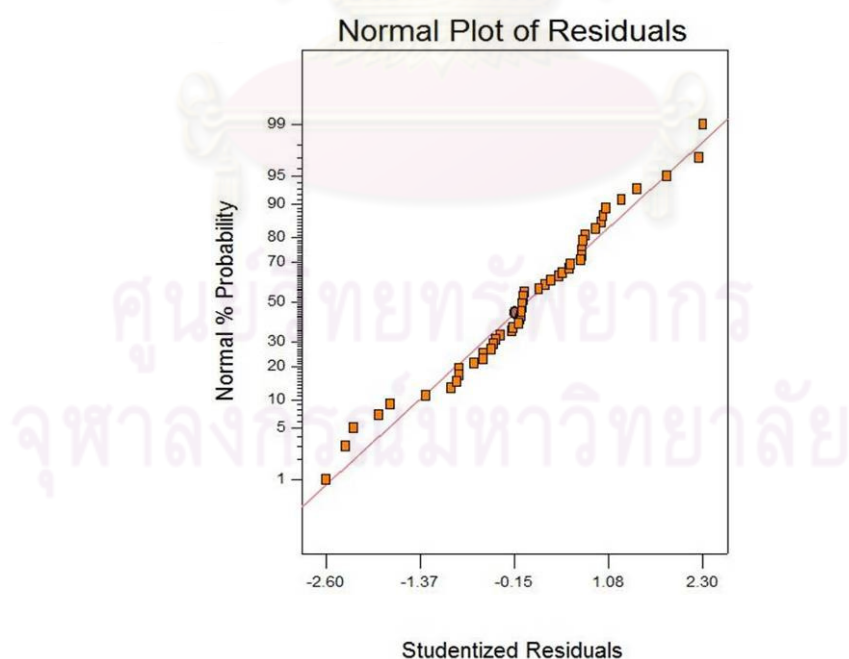
4.1.1.3 ปัจจัยที่มีผลต่อความเข้มข้นของเมทิลเฟอร์ฟูรด์

จากตารางที่ 4.4 การวิเคราะห์ความแปรปรวนแสดงให้เห็นว่าปัจจัยหลักทั้ง 5 ชนิดมีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อปริมาณเมทิลเฟอร์ฟูรด์ที่เกิดขึ้น นอกจากนี้อันตรกิริยาระหว่างปัจจัยนั้นก็มีผลอย่างมีนัยสำคัญด้วยเช่นกัน ปัจจัยอุณหภูมิยังคงมีผลมากที่สุด เมื่อพิจารณาค่า Lack of Fit พบว่ามีผลอย่างมีนัยสำคัญเช่นเดียวกับการวิเคราะห์สารประเภทฟูแรนที่ผ่านมา ซึ่งบ่งชี้ถึงการทดลองยังมีปัจจัยอื่นแฝงอยู่และไม่ได้ถูกนำมาพิจารณา

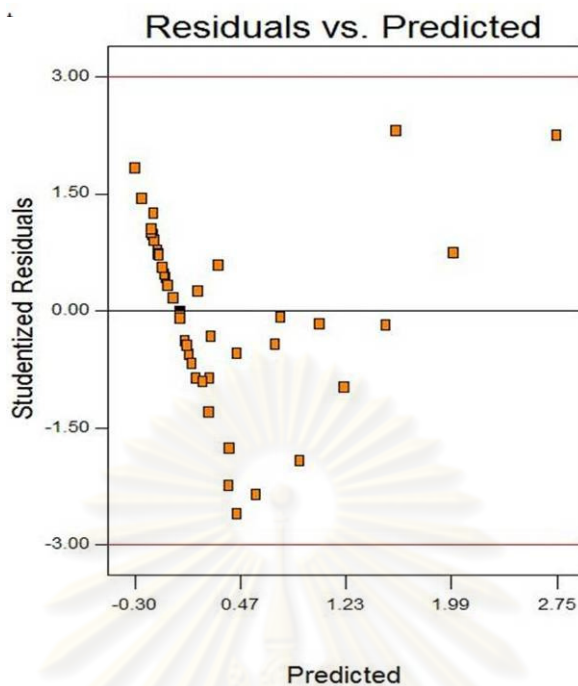
รูปที่ 4.8 และรูปที่ 4.9 กราฟมีลักษณะบ่งชี้ถึงแบบแผนบางอย่างอันเนื่องมาจากปัจจัยอื่นที่ยังไม่ถูกนำมาพิจารณาในการทดลอง จึงกล่าวได้ว่าการออกแบบการทดลองขั้นต้นสำหรับการสังเคราะห์เมทิลเฟอร์ฟูรด์ยังไม่ดีพอด้วยเช่นกัน

ตารางที่ 4.4 การวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับความเข้มข้นของเมทิลเฟอริฟูรัล

Response: MF							
Source		Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	p-value	
Main Effects							
	Temperature	4.85	1	4.85	100.15	< 0.0001	significant
	Pressure	1.53	1	1.53	31.60	< 0.0001	significant
	Time	1.10	1	1.10	22.60	< 0.0001	significant
	Cellulose	0.81	1	0.81	16.79	0.0003	significant
	Mole Fraction	0.24	1	0.24	4.91	0.0348	significant
	Interaction	4.47	15	0.30	6.15	< 0.0001	significant
	Residual	1.41	29	0.05			
	Lack of Fit	1.40	22	0.06	2106.24	< 0.0001	significant
	Pure Error	<0.001	7	<0.001			
	Cor Total	15.42	49				



รูปที่ 4.8 กราฟระหว่างส่วนตกค้างและ Normal% Probability ของเมทิลเฟอริฟูรัล



รูปที่ 4.9 กราฟระหว่างส่วนตกค้างและค่าที่ได้จากการทำนายของสมการถดถอย
ของเมทิลเฟอริฟูรัล

4.1.2 การอภิปรายการทดลองขั้นแรก

สมการถดถอย (Regression model) ได้จากการวิเคราะห์ความแปรปรวนของสารประเภทฟูแรนทั้ง 3 ชนิด แสดงในตารางที่ 4.5 เมื่อพิจารณาปัจจัยหลักทั้ง 5 ชนิดพบว่าค่าสัมประสิทธิ์จากตารางดังกล่าวแสดงให้เห็นถึงการเพิ่มปัจจัย อุณหภูมิ เวลา และปริมาณเซลล์ไลส และการลดปัจจัยความดัน และสัดส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลและน้ำ จะทำให้เกิดสารประเภทฟูแรนเพิ่มขึ้น แต่เนื่องจากการวิเคราะห์ความแปรปรวนของปัจจัยทั้ง 5 ชนิดนั้นยังไม่สามารถยอมรับได้ ดังที่พบจากค่า Lack of Fit และจากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้างและค่าที่ได้จากการทำนายที่บ่งชี้ถึงปัจจัยอื่นที่ยังไม่ถูกนำมาพิจารณา ดังนั้นจึงต้องปรับปรุงการทดลองที่สามารถแก้ปัญหาดังกล่าวนี้ได้

จากการทดลองขั้นแรกได้ปรับปรุงการทดลองให้ดีขึ้น โดยลดปัจจัยที่ศึกษาในขั้นตอนแรกคือ อุณหภูมิ ความดัน และปริมาณเซลล์ไลส โดยมีสาเหตุดังนี้

- ผลของอุณหภูมิ จากตารางวิเคราะห์ความแปรปรวนพบว่า การเพิ่มอุณหภูมิ มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อการเกิดสารประเภทฟูแรนทั้งสามชนิด จากตารางที่ 4.2 และ 4.3 ค่า Sum of Squares ของปัจจัยอุณหภูมิของสารไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล และเฟอร์ฟูรัล ตามลำดับ มีค่ามากกว่าปัจจัยอื่นหลายเท่าตัว ซึ่งค่าที่สูงมากกว่าปัจจัยอื่นๆเช่นนี้จะมีผลต่อการทดลองเป็นอย่างมากเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิเพียงเล็กน้อย ดังนั้นการปรับปรุงการทดลองจึงต้องเลือก อุณหภูมิให้มีค่าคงที่เพื่อลดผลของความแปรปรวนในการทดลอง และเพื่อให้อิทธิพลอันเนื่องมาจากปัจจัยอื่นๆนั้นสามารถแสดงผลออกมาได้ชัดเจนยิ่งขึ้น สำหรับตารางที่ 4.4 ค่า Sum of Squares ของปัจจัยอุณหภูมิที่มีผลต่อการเกิดเมทิลเฟอร์ฟูรัลแม้จะมีค่าสูงกว่าค่าจากปัจจัยอื่น ไม่มากเท่าใดนัก แต่ยังเป็นปัจจัยหลักที่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อการเกิดสารเมทิลเฟอร์ฟูรัล ดังนั้นจึงปรับอุณหภูมิตามสาเหตุที่กล่าวมาแล้วข้างต้น

เมื่อพิจารณาอุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส การทดลองที่อุณหภูมินี้ให้ปริมาณสารประเภทฟูแรนน้อยมากที่สุด 3 ชนิด สำหรับการทดลองที่เพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นนั้นทำให้เกิดสารประเภทฟูแรนเพิ่มขึ้นตามลำดับ ในขณะที่การเพิ่มอุณหภูมิสูงกว่า 400 องศาเซลเซียส อาจทำให้ปริมาณสารประกอบฟูแรนไม่เพิ่มขึ้นเนื่องจากอุณหภูมิที่สูงกว่า 380 องศาเซลเซียส สามารถเกิดการไพโรไลซิสของเซลลูโลสไปเป็นแก๊ส (Zhao และคณะ, 2009: 413) และอาจทำให้เกิดแก๊สในผลิตภัณฑ์มากขึ้นถึง 3 เท่าหากเพิ่มอุณหภูมิจาก 400 องศาเซลเซียสเป็น 600 องศาเซลเซียส (Resende และคณะ, 2007: 3640) แม้ว่าการทดลองของ Ehara และ Saka (2005: 152) ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิวิกฤตของน้ำอาจเพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส เพื่อให้เกิดเป็นน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวได้ดีกว่าการใช้อุณหภูมิสูง แต่แตกต่างกันตรงที่เครื่องปฏิกรณ์เป็นแบบไหลต่อเนื่องและมีเวลาในการทดลองที่สั้นกว่า ดังนั้นการปรับปรุงการทดลองจึงได้ลดอุณหภูมิลงให้อยู่ในช่วงเหนือภาวะวิกฤตของน้ำเล็กน้อยคือ 380 องศาเซลเซียสเพื่อลดการสลายตัวของสารประกอบฟูแรนและลดการเกิดแก๊ส แต่ยังคงไว้ซึ่งแนวโน้มจากการวิเคราะห์ค่าความแปรปรวนจากการทดลอง

-ผลของความดันและปริมาณเซลลูโลส การเลือกความดันในการทดลองนั้นเลือก เช่นเดียวกับอุณหภูมิ นั่นคือความดันในการทดลองอยู่ในช่วง 10 ถึง 30 เมกะพาสคัล ซึ่งความดันวิกฤตของเอทานอลและน้ำมีค่า 6.4 และ 22.1 เมกะพาสคัล ตามลำดับ การทดลองจึงอยู่ในช่วงภาวะวิกฤตของสารทั้งสองชนิดดังที่กล่าวข้างต้น เป็นที่น่าสังเกตว่าสัมประสิทธิ์ของสมการถดถอยพหุคูณจากตารางที่ 4.5 เมื่อมีการเพิ่มขึ้นของความดันจะทำให้ผลของสารประกอบฟูแรนลดลง ในขณะที่การเพิ่มความดันนั้นน่าจะส่งผลร่วมกับอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นเพื่อปรับปรุงสมบัติของไหล

ภาวะเหนือวิกฤตคือเพิ่มความหนาแน่นของสาร ทำให้เกิดสารผลิตภัณฑ์ที่ต้องการมีความเข้มข้นสูงขึ้น เมื่อวิเคราะห์ความดันร่วมกับปริมาณเซลลูโลสพบว่า ที่ปริมาณเซลลูโลสในช่วง 0.05 – 0.1 กรัม การทดลองที่ความดัน 10 20 และ 30 เมกะพาสคัลจะมีร้อยละโดยน้ำหนักของเซลลูโลสต่อของเหลวทั้งหมดที่เข้าทำปฏิกิริยา ในช่วง 2.8 ถึง 21.6 3.5 ถึง 7.9 และ 1.8 ถึง 7.8 ตามลำดับ ซึ่งร้อยละโดยน้ำหนักของเซลลูโลสต่อของเหลวทั้งหมดที่มีค่ามากนั้นย่อมส่งผลให้เกิดสารประเภทฟูแรนได้มากตามไปด้วย โดยมีค่าอยู่ในช่วงความดันต่ำคือ 10 เมกะพาสคัล ดังนั้นการทดลองต่อไปจึงเปลี่ยนปัจจัยจากเดิมคือ ความดันและปริมาณเซลลูโลสเป็นปัจจัยเดียวคือร้อยละโดยน้ำหนักของเซลลูโลสต่อของเหลวทั้งหมด เพื่อทดสอบว่า ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของเซลลูโลสต่อของเหลวทั้งหมดที่เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้เกิดสารประเภทฟูแรนได้มากขึ้นหรือไม่

ตารางที่ 4.5 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ของสมการถดถอยพหุคูณที่ได้จากการทดลองขั้นแรก

Factors	HMF	FF	MF
Intercept	1.47	1.05	0.037
A'(Temperature')	1.08 **	1.00 **	0.38 **
B'(Pressure')	-0.28 **	-0.24 **	-0.21 **
C'(Time')	0.15	0.14	0.18 **
D'(Cellulose')	0.10	0.09	0.15 **
E'(Mole fraction')	-0.22 **	-0.11	-0.08 **
A*A'	0.03	0.36	0.27
B*B'	-0.39	0.51	-0.04
C*C'	-0.24	-0.01	0.00
D*D'	-0.13	-0.82	-0.03
E*E'	0.38	-0.13	0.16
A*B'	-0.26 **	-0.16	-0.23 **
A*C'	0.04	0.06	0.19 **
A*D'	0.03	0.06	0.16 **
A*E'	-0.13	-0.10	-0.08 **
B*C'	0.06	-0.02	-0.05
B*D'	0.06	0.12	-0.08 **
B*E'	-0.06	-0.19	0.04
C*D'	0.04	0.07	0.03
C*E'	0.08	0.06	-0.02
D*E'	-0.06	-0.12	-0.04

เครื่องหมาย ** แทนปัจจัยที่มีผลอย่างมีนัยสำคัญจากการวิเคราะห์ค่าความแปรปรวนที่ค่าความเชื่อมั่น 95% และ A' B' C' D' E' แทนด้วยปัจจัยที่ถูกเข้ารหัสของ อุณหภูมิ ความดัน เวลา ปริมาณ เซลลูโลส และสัดส่วนโดยมวลระหว่างเอทานอลและน้ำ ตามลำดับ

สำหรับปัจจัยที่คงไว้ในการศึกษาคือ เวลา และสัดส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลและน้ำได้ทำการปรับปรุงการทดลอง โดยขยายช่วงเวลาในการทดลองให้อยู่ในช่วง 2-6 นาที และลดสัดส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลและน้ำลงเหลือ 0.1-0.3 ดังตารางที่ 4.6 โดยทุกการทดลองเป็นการทดลองที่ภาวะเอทานอลเหนือวิกฤตและน้ำเหนือวิกฤต

ตารางที่ 4.6 การปรับปรุงการทดลองที่อุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส

Study Type	Response Surface	Experiments	20	
Initial Design	Central Composite	Design Model	Quadratic	
Response	Name	Units		
Y1	HMF	mg/ml		
Y2	FF	mg/ml		
Y3	MF	mg/ml		
Factor	Name	Units	Low Actual	High Actual
A	%Cellulose/Liquid	%wt	4.6	7.7
B	EtOH/H ₂ O fraction		0.1	0.3
C	Time	min	2	6

4.1.3 ผลการทดลองที่ 2 การปรับปรุงการทดลอง

ตารางที่ 4.7 แสดงค่าความเข้มข้นของสารประเภทฟูแรนจากผลการทดลองที่ 2 เมื่อทำการวิเคราะห์ความแปรปรวนของสัมประสิทธิ์ในสมการถดถอย สมมติฐานหลักคือค่าสัมประสิทธิ์ทุกตัวเท่ากับศูนย์ ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ผลการวิเคราะห์สำหรับความเข้มข้นของสารประเภทฟูแรนสำหรับการปรับปรุงการทดลองแสดงในตารางที่ 4.8 4.9 และ 4.10 สำหรับสารไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล เฟอร์ฟูรัล และเมทิลเฟอร์ฟูรัล ตามลำดับ พร้อมด้วยกราฟการวิเคราะห์ส่วนตกค้างจากการทดลองเมื่อเปรียบเทียบกับกราฟกระจายตัวของข้อมูลในลักษณะต่างๆ โดยแยกการวิเคราะห์ตามชนิดของสารฟูแรนทั้ง 3 ตัว

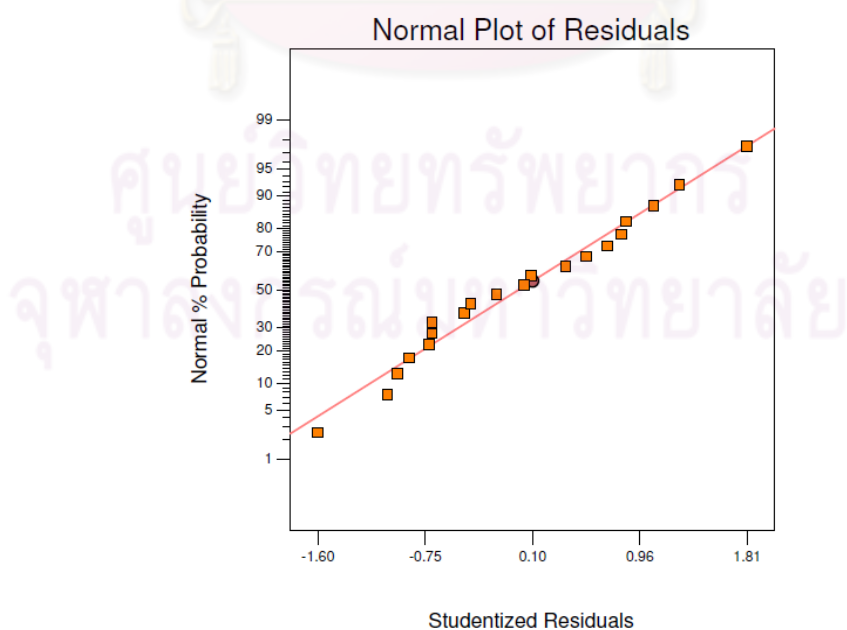
ตารางที่ 4.7 ผลการปรับปรุงการทดลองที่อุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส

Std.	Factor			Response		
	%Cellulose/Liquid %wt	EtOH/H ₂ O fraction	Time min	HMF mg/ml	FF mg/ml	MF mg/ml
1	6.1	0.2	4	2.68	1.26	0.71
2	6.1	0.2	2	3.07	1.56	0.49
3	6.1	0.2	4	2.80	1.34	0.70
4	6.1	0.1	4	2.82	1.65	0.69
5	4.6	0.3	6	2.23	0.86	0.75
6	4.6	0.2	4	2.60	1.31	0.61
7	4.6	0.3	2	2.53	1.06	0.27
8	6.1	0.2	4	2.99	1.50	0.67
9	7.7	0.2	4	3.24	1.69	1.16
10	4.6	0.1	6	2.32	1.11	0.49
11	7.6	0.3	2	3.39	1.84	0.65
12	6.1	0.2	4	2.80	1.43	0.67
13	7.7	0.1	6	3.26	1.92	1.13
14	6.1	0.2	4	2.76	1.45	0.73
15	4.6	0.1	2	2.63	1.39	0.24
16	7.7	0.1	2	3.37	1.91	0.51
17	6.1	0.3	4	2.87	1.34	0.66
18	7.6	0.3	6	3.06	1.71	1.29
19	6.1	0.2	6	2.91	1.63	1.22
20	6.1	0.2	4	3.12	1.67	0.81

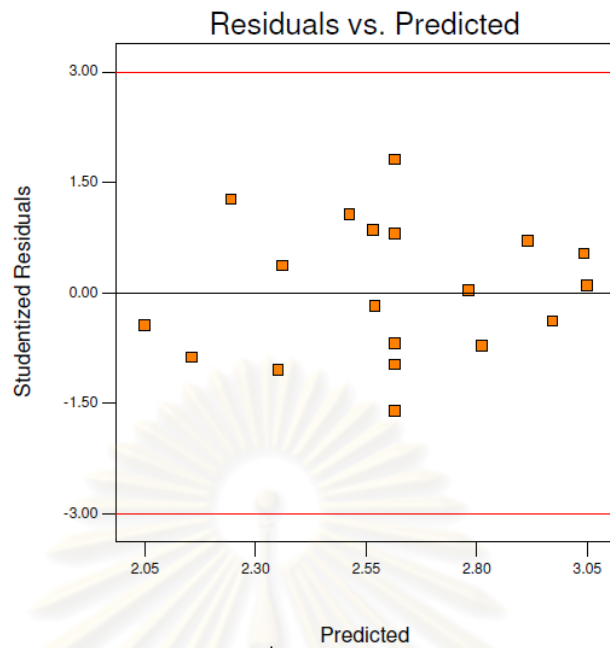
การขยายขนาดการทดลองจากเครื่องปฏิกรณ์ปริมาตร 6.065 มิลลิลิตรไปสู่เครื่องปฏิกรณ์ปริมาตร 250 มิลลิลิตรโดยทดลองด้วยเครื่อง Parr (Parr reactor) ที่ภาวะใกล้เคียงกันแตกต่างกันที่เวลาที่ใช้ในการทดลองพบว่าผลการขยายปริมาตรในการทดลองด้วยเครื่อง Parr ให้ความเข้มข้นของสารประเภทฟูแรนน้อยมาก คาดว่าเป็นผลอันเนื่องมาจากข้อจำกัดของเวลาในการเพิ่มอุณหภูมิของเครื่องที่ต้องใช้เวลามากกว่าเวลาที่ใช้ในการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบเดิม (6.065 มิลลิลิตร)

ตารางที่ 4.8 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของปัจจัยต่อความเข้มข้นของไฮดรอกซีเมทิลเฟอรัล

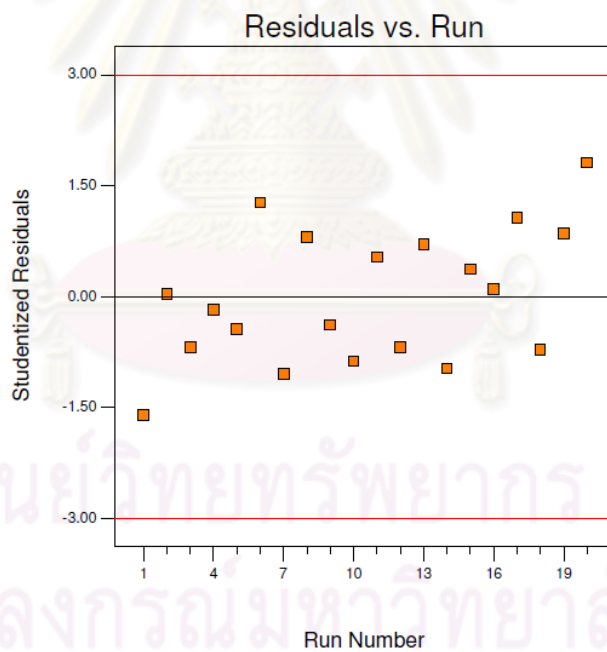
Response:HMF						
Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F	
Model	1.81	9	0.20	10.91	0.0004	
%Cellulose/Liquid	1.34	1	1.34	72.49	< 0.0001	significant
EtOH/H ₂ O fraction	0.01	1	0.01	0.52	0.4855	
Time	0.15	1	0.15	8.04	0.0177	significant
%Cellulose/Liquid ²	<0.001	1	<0.001	0.01	0.9385	
EtOH/H ₂ O fraction ²	0.02	1	0.02	1.00	0.3398	
Time ²	0.01	1	0.01	0.63	0.4453	
%Cellulose/Liquid * EtOH/H ₂ O fraction	<0.001	1	<0.001	<0.001	0.9913	
%Cellulose/Liquid * Time	<0.001	1	<0.001	0.17	0.6920	
EtOH/H ₂ O fraction * Time	0.01	1	0.01	0.32	0.5868	
Residual	0.18	10	0.02			
Lack of Fit	0.13	6	0.02	1.43	0.3805	not significant
Pure Error	0.06	4	0.01			
Cor Total	1.99	19				



รูปที่ 4.10 กราฟระหว่างส่วนตกค้างและ Normal% Probability ของไฮดรอกซีเมทิลเฟอรัล



รูปที่ 4.11 กราฟระหว่างส่วนตกค้างและค่าที่ได้จากการทำนายของสมการถดถอยของไฮดรอกซีเมทิลเฟอริ์ฟูรัล



รูปที่ 4.12 กราฟระหว่างส่วนตกค้างและลำดับข้อมูลของไฮดรอกซีเมทิลเฟอริ์ฟูรัล

จากตารางที่ 4.8 พบว่า ร้อยละโดยน้ำหนักของเซลลูโลสในของเหลวทั้งหมดที่ใช้ในการทดลองและเวลาเป็นปัจจัยที่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อปริมาณไฮดรอกซีเมทิลเฟอริฟูรัล การปรับปรุงการทดลองนี้ ค่า Lack of Fit ไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญอีกต่อไป นั่นคือ ปัจจัยที่นำมาศึกษามีเพียงพอในการวิเคราะห์ความแปรปรวน

การตรวจสอบสมการถดถอยที่ใช้ในการทำนายผลการทดลองสามารถตรวจสอบได้โดยการวิเคราะห์ส่วนตกค้างที่เหลือจากข้อมูลการทำนาย (เรื่องวิทย์ สว่างแก้ว, 2545: 49) โดยส่วนตกค้างหาได้จากค่าจริงจากการทดลอง ลบด้วยค่าจากสมการถดถอย ซึ่งจะเห็นว่าส่วนตกค้างนี้เป็นความคลาดเคลื่อนแบบสุ่ม (random error) โดยมีข้อตกลงคือมีการแจกแจงปกติ (normal distribution) ไม่มีแนวโน้มหรือโครงสร้าง (structureless) มีความแปรปรวนคงที่ (constant variation) และไม่ขึ้นกับลำดับการเก็บข้อมูล ซึ่งข้อตกลงนี้สามารถวิเคราะห์ได้จากการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้างกับ Normal % Probability ค่าที่ได้จากการทำนาย (predicted) และลำดับการทดลอง (run order) ดังแสดงในรูป 4.8 ถึง 4.10

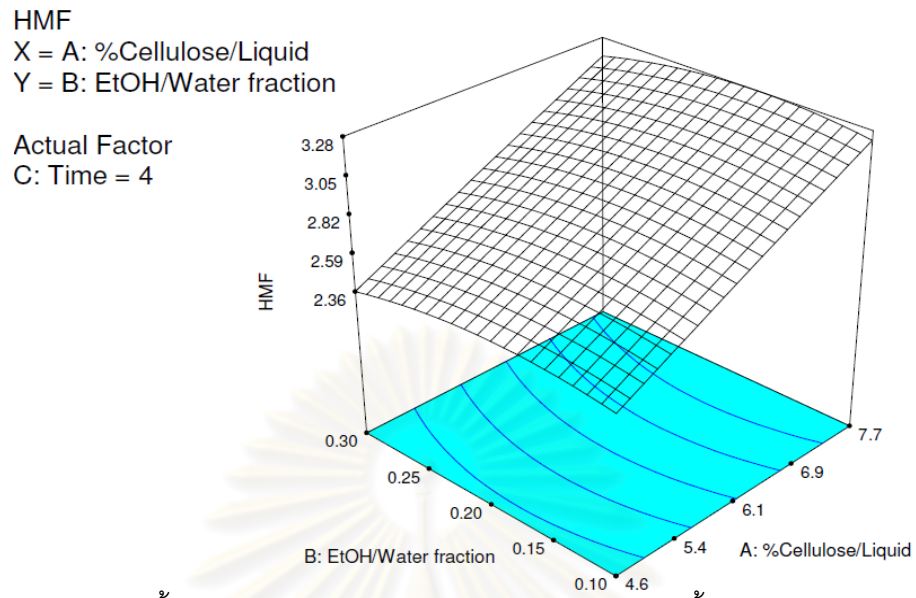
จากรูปที่ 4.10 พบว่ามีความเป็นเส้นตรงแสดงให้เห็นว่าส่วนตกค้างมีการแจกแจงแบบปกติ รูปที่ 4.11 และ 4.12 พบว่าทั้งสองรูปไม่มีแนวโน้มหรือโครงสร้าง กล่าวได้ว่าส่วนตกค้างมีการกระจายตัวแบบปกติและสามารถยอมรับสมการถดถอยเพื่อใช้ทำนายผลการทดลองได้

สมการถดถอยของการตอบสนองต่อความเข้มข้นของไฮดรอกซีเมทิลเฟอริฟูรัลสามารถเขียนได้เป็นสมการที่มีการเข้ารหัสปัจจัยได้ดังนี้

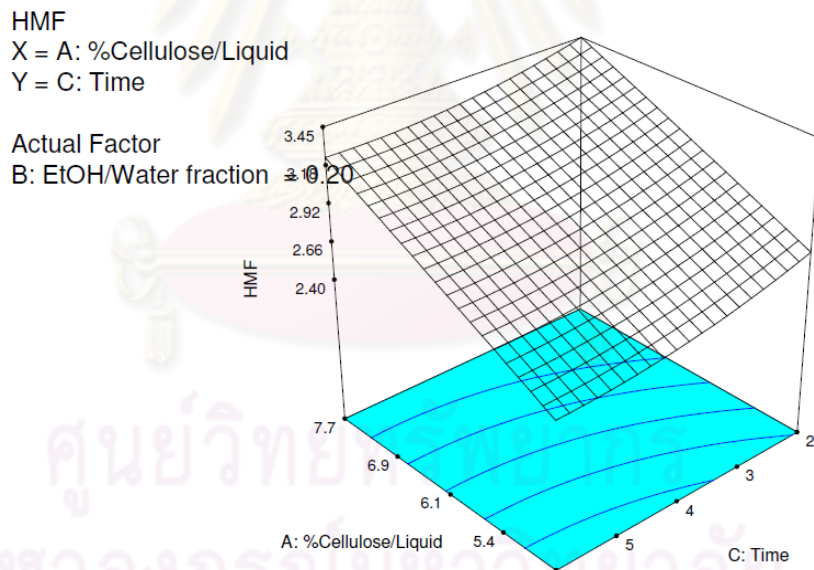
$$HMF = 2.83 + 0.45(\%cellulose / liquid) - 0.12(time) \quad (4.1)$$

จากสมการ (4.1) แสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มปัจจัยร้อยละโดยน้ำหนักเซลลูโลสต่อของเหลวทั้งหมดและลดสัดส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลและน้ำ และลดเวลาในการทดลองส่งผลให้เพิ่มความเข้มข้นของไฮดรอกซีเมทิลเฟอริฟูรัล แผนภาพพื้นผิวและแผนภาพคอนทัวร์ของปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อความเข้มข้นของไฮดรอกซีเมทิลเฟอริฟูรัลแสดงได้ดังรูปที่ 4.13 ถึง 4.15 แสดงถึงความสัมพันธ์ของแต่ละปัจจัยที่ส่งผลต่อความเข้มข้นของไฮดรอกซีเมทิลเฟอริฟูรัลซึ่งสามารถสรุปได้ดังนี้

- ปัจจัยร้อยละโดยน้ำหนักเซลลูโลสต่อของเหลวทั้งหมดควรมีค่าสูง คือมากกว่า 7.7%
- ปัจจัยสัดส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลและน้ำควรมีค่าประมาณ 0.2
- ปัจจัยเวลาควรมีค่าน้อย คือไม่เกิน 2 นาที



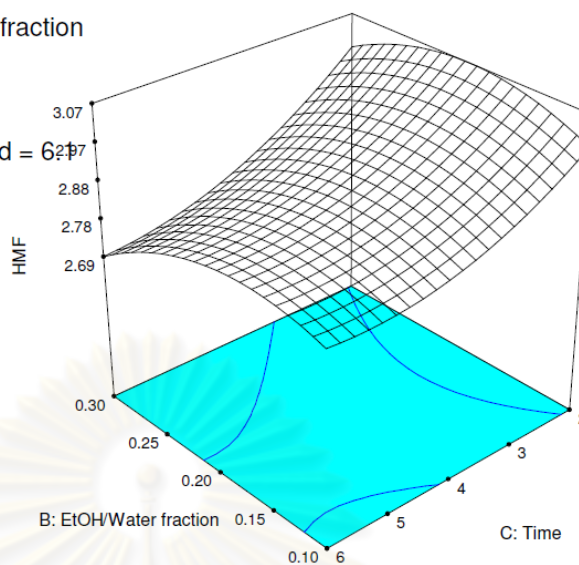
รูปที่ 4.13 แผนภาพพื้นผิวและแผนภาพคอนทัวร์ระหว่างร้อยละของน้ำหนักร้อยละโดยน้ำหนักเซลลูโลสต่อของเหลวทั้งหมดกับสัดส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลและน้ำที่มีผลต่อไฮดรอกซีเมทิลเฟอริฟูรัล



รูปที่ 4.14 แผนภาพพื้นผิวและแผนภาพคอนทัวร์ระหว่างร้อยละของน้ำหนักร้อยละโดยน้ำหนักเซลลูโลสต่อของเหลวที่ใช้ในการทดลองกับเวลาที่มีผลต่อไฮดรอกซีเมทิลเฟอริฟูรัล

HMF
 X = B: EtOH/Water fraction
 Y = C: Time

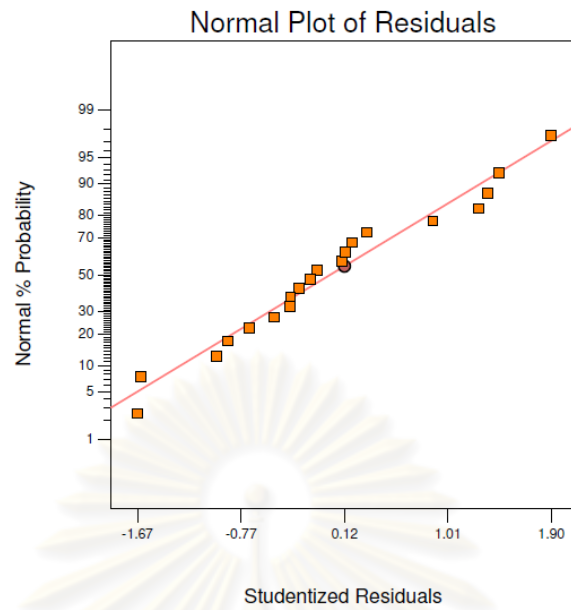
Actual Factor
 A: %Cellulose/Liquid = 6.27



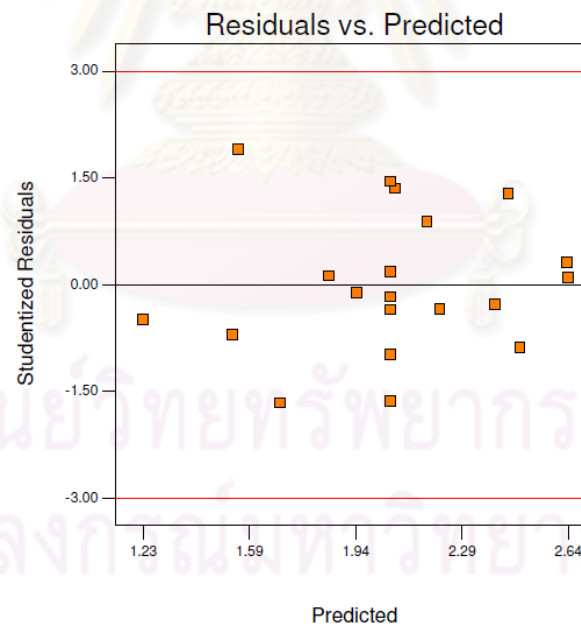
รูปที่ 4.15 แผนภาพพื้นผิวและแผนภาพคอนทัวร์ระหว่างเวลา กับสัดส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอล และน้ำที่มีผลต่อไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล

ตารางที่ 4. 9 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของปัจจัยต่อความเข้มข้นของเฟอร์ฟูรัล

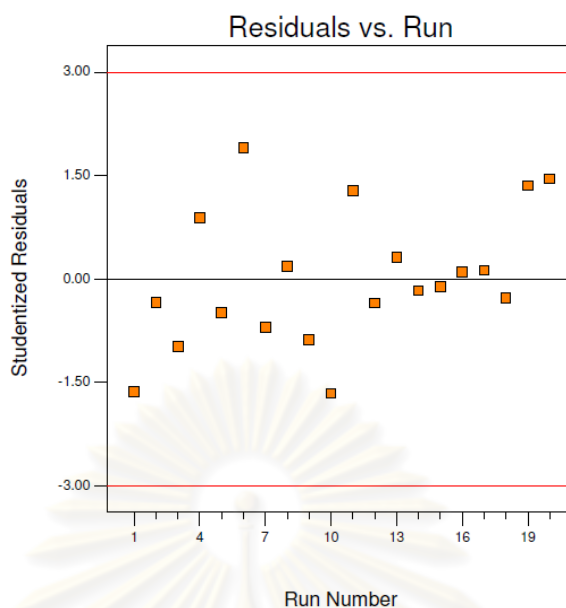
Response: FF						
Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F	
Model	1.33	9	0.15	7.23	0.0024	
%Cellulose/Liquid	0.95	1	0.95	46.66	< 0.0001	significant
EtOH/H ₂ O fraction	0.14	1	0.14	7.07	0.0240	significant
Time	0.03	1	0.03	1.70	0.2219	
%Cellulose/Liquid ²	<0.001	1	<0.001	0.09	0.7752	
EtOH/H ₂ O fraction ²	<0.001	1	<0.001	0.11	0.7488	
Time ²	0.01	1	0.01	0.56	0.4722	
%Cellulose/Liquid * EtOH/H ₂ O fraction	0.01	1	0.01	0.58	0.4648	
%Cellulose/Liquid * Time	0.02	1	0.02	0.80	0.3928	
EtOH/H ₂ O fraction * Time	<0.001	1	<0.001	0.02	0.8904	
Residual	0.20	10	0.02			
Lack of Fit	0.15	6	0.03	2.04	0.2559	not significant
Pure Error	0.05	4	0.01			
Cor Total	1.54	19				



รูปที่ 4.16 กราฟระหว่างส่วนตกค้างและ Normal% Probability ของเฟอร์ฟูร์ด



รูปที่ 4.17 กราฟระหว่างส่วนตกค้างและค่าที่ได้จากการทำนายของสมการถดถอยของเฟอร์ฟูร์ด



รูปที่ 4.18 กราฟระหว่างส่วนตกค้างและลำดับข้อมูลของเฟอร์ฟูรัล

จากตารางที่ 4.9 พบว่าปัจจัยที่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อปริมาณเฟอร์ฟูรัลคือร้อยละโดยน้ำหนักของเซลลูโลสในของเหลวทั้งหมดที่ใช้ในการทดลองและสัดส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลและน้ำ

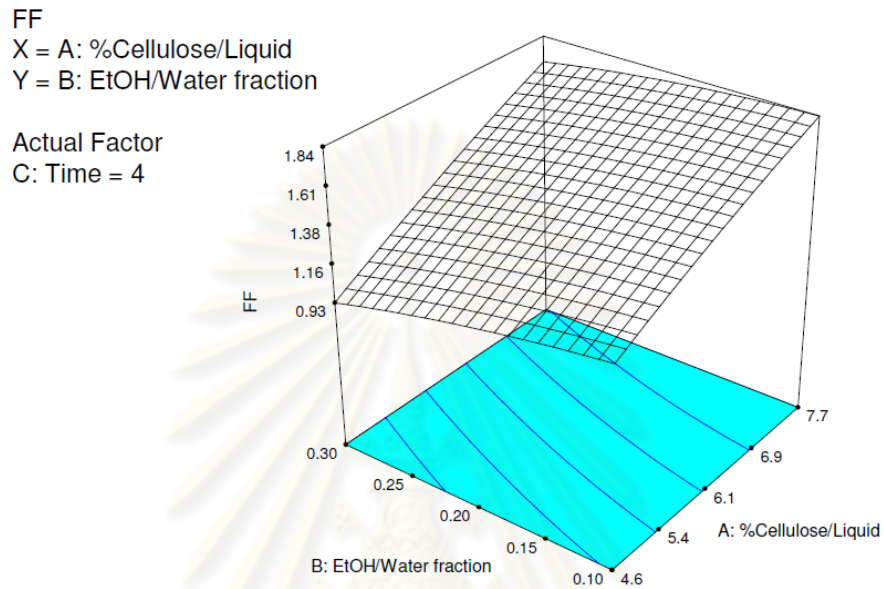
การตรวจสอบสมการถดถอยที่ใช้ในการทำนายผลการทดลองแสดงในรูปที่ 4.16 ถึง 4.18 จากรูปที่ 4.16 พบว่ามีความเป็นเส้นตรงแสดงให้เห็นว่าส่วนตกค้างมีการแจกแจงแบบปกติ รูปที่ 4.17 และ 4.18 พบว่าทั้งสองรูปไม่มีแนวโน้มหรือโครงสร้าง กล่าวได้ว่าส่วนตกค้างมีการกระจายตัวแบบปกติและสามารถยอมรับสมการถดถอยเพื่อใช้ในการทำนายผลการทดลองได้

สมการถดถอยของการตอบสนองต่อความเข้มข้นของเฟอร์ฟูรัลสามารถเขียนได้เป็นสมการที่มีการเข้ารหัสปัจจัยได้ดังนี้

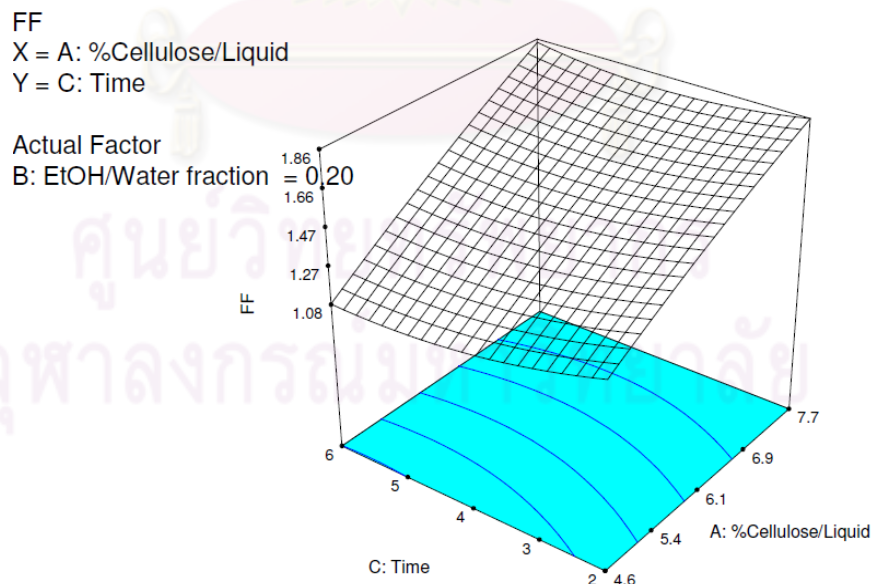
$$FF = 1.43 + 0.38(\%cellulose / liquid)' - 0.12(EtOH / H_2O \text{ fraction})' \quad (4.2)$$

จากสมการ (4.2) แสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มปัจจัยร้อยละโดยน้ำหนักเซลลูโลสต่อของเหลวทั้งหมดและลดสัดส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลและน้ำ และลดเวลาในการทดลอง จะส่งผลให้เพิ่มความเข้มข้นของเฟอร์ฟูรัลได้มากขึ้น แผนภาพพื้นผิวและแผนภาพคอนทัวร์ของปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อความเข้มข้นของไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลแสดงได้ดังรูปที่ 4.19 ถึง 4.21 แสดงถึงความสัมพันธ์ของแต่ละปัจจัยที่ส่งผลต่อความเข้มข้นของเฟอร์ฟูรัล ซึ่งสามารถสรุปได้ดังนี้

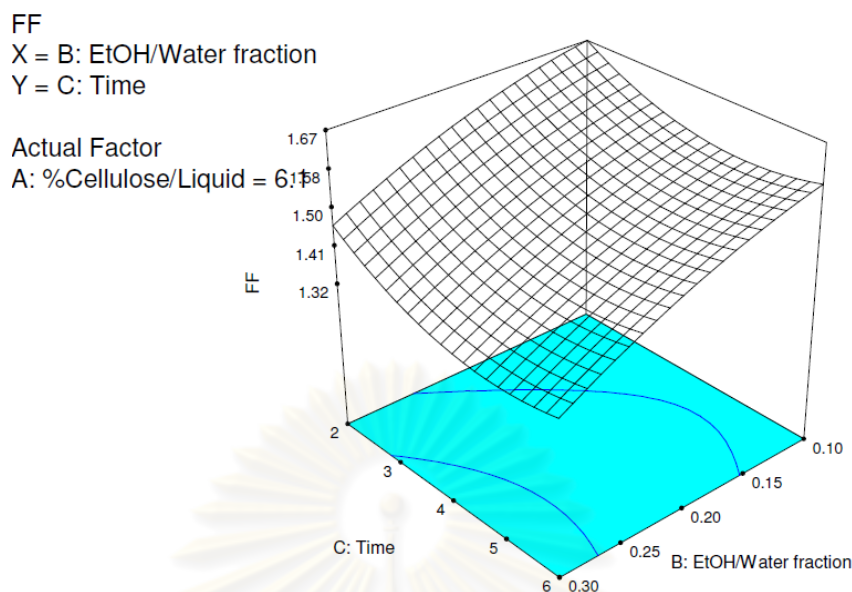
- ปัจจัยร้อยละโดยน้ำหนักเซลลูโลสต่อของเหลวทั้งหมดควรมีค่าสูง คือมากกว่า 7.7%
- ปัจจัยสัดส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลและน้ำควรมีค่าน้อยกว่า 0.1
- ปัจจัยเวลาควรมีค่าน้อย คือมีค่าไม่เกิน 2 นาที



รูปที่ 4.19 แผนภาพพื้นผิวและแผนภาพคอนทัวร์ระหว่างร้อยละโดยน้ำหนักเซลลูโลสต่อของเหลวที่ใช้ในการทดลองกับสัดส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลและน้ำที่มีผลต่อเฟอร์ฟูรัล



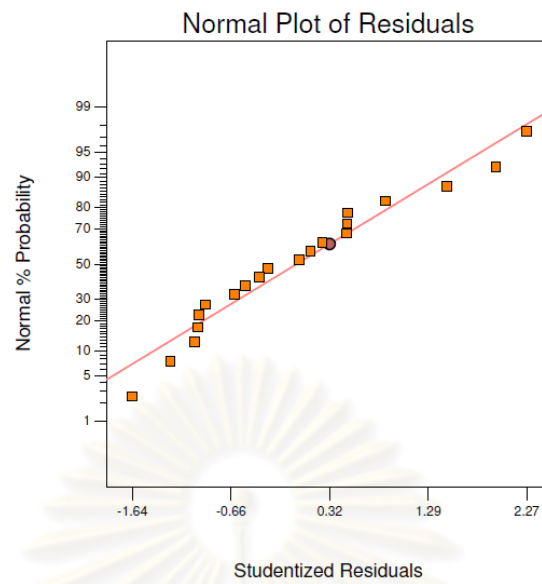
รูปที่ 4.20 แผนภาพพื้นผิวและแผนภาพคอนทัวร์ระหว่างร้อยละโดยน้ำหนักเซลลูโลสต่อของเหลวที่ใช้ในการทดลองกับเวลาที่มีผลต่อเฟอร์ฟูรัล



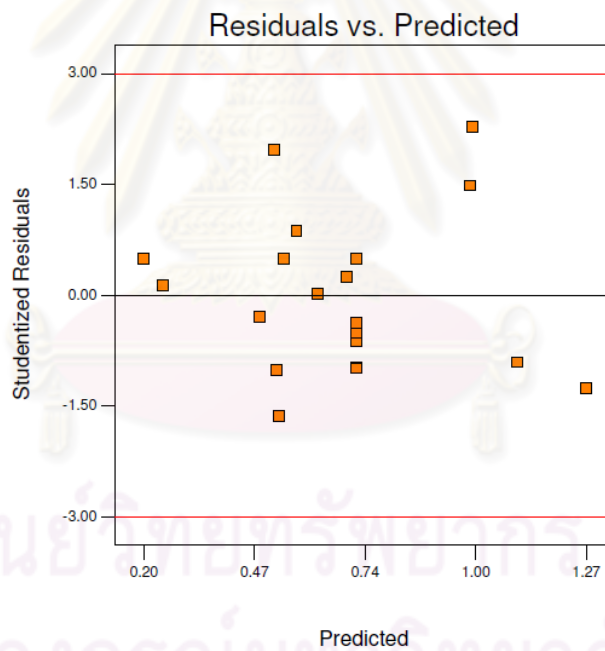
รูปที่ 4.21 แผนภาพพื้นผิวและแผนภาพคอนทัวร์ระหว่างเวลา กับสัดส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอล และน้ำที่มีผลต่อเฟอร์ฟูรัล

ตารางที่ 4.10 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของปัจจัยต่อความเข้มข้นของเมทิลเฟอร์ฟูรัล

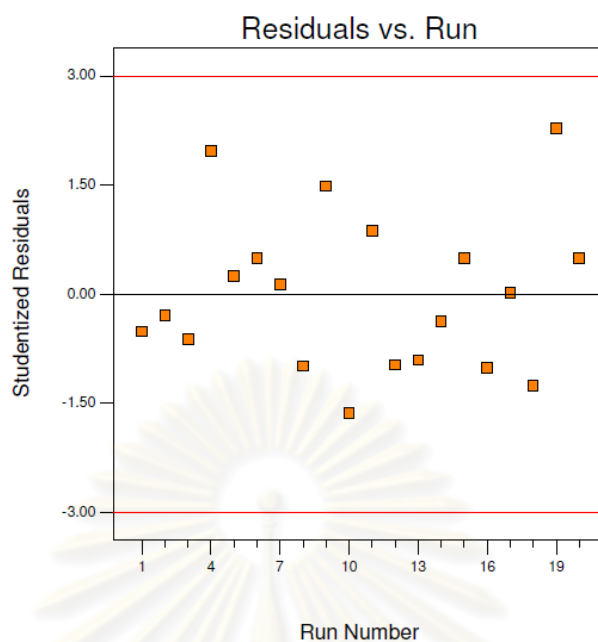
Response:MF					
Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F
Model	1.46	9	0.16	15.94	< 0.0001
%Cellulose/Liquid	0.41	1	0.41	40.73	< 0.0001 significant
EtOH/H ₂ O fraction	0.03	1	0.03	3.08	0.1097
Time	0.68	1	0.68	67.16	< 0.0001 significant
%Cellulose/Liquid ²	0.01	1	0.01	0.78	0.3965
EtOH/H ₂ O fraction ²	0.07	1	0.07	6.47	0.0292 significant
Time ²	<0.001	1	<0.001	0.16	0.6933
%Cellulose/Liquid * EtOH/H ₂ O fraction	<0.001	1	<0.001	<0.001	0.9788
%Cellulose/Liquid * Time	0.04	1	0.04	3.61	0.0867
EtOH/H ₂ O fraction * Time	0.01	1	0.01	0.76	0.4028
Residual	0.10	10	0.01		
Lack of Fit	0.09	6	0.01	4.43	0.0855 not significant
Pure Error	0.01	4	<0.001		
Cor Total	1.56	19			



รูปที่ 4.22 กราฟระหว่างส่วนตกค้างและ Normal% Probability ของเมทิลเฟอร์ฟูรัล



รูปที่ 4.23 กราฟระหว่างส่วนตกค้างและค่าที่ได้จากการทำนายของสมการถดถอย
ของเมทิลเฟอร์ฟูรัล



รูปที่ 4.24 กราฟระหว่างส่วนตกค้างและลำดับข้อมูลของเมทิลเฟอรูร์ล

จากตารางที่ 4.10 พบว่าปัจจัยที่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อปริมาณเมทิลเฟอรูร์ลคือร้อยละโดยน้ำหนักของเซลลูโลสในของเหลวทั้งหมดที่ใช้ในการทดลองและเวลา

การตรวจสอบสมการถดถอยที่ใช้ในการทำนายผลการทดลองแสดงในรูปที่ 4.22 ถึง 4.24 จากรูปที่ 4.22 พบว่ามีความเป็นเส้นตรงแสดงให้เห็นว่าส่วนตกค้างมีการแจกแจงแบบปกติ รูปที่ 4.23 และ 4.24 พบว่าทั้งสองรูปไม่มีแนวโน้มหรือโครงสร้าง กล่าวได้ว่าส่วนตกค้างมีการกระจายตัวแบบปกติและสามารถยอมรับสมการถดถอยเพื่อใช้ในการทำนายผลการทดลองได้

สมการถดถอยของการตอบสนองต่อความเข้มข้นของเมทิลเฟอรูร์ลสามารถเขียนได้เป็นสมการที่มีการเข้ารหัสปัจจัยได้ดังนี้

$$MF = 0.73 + 0.25(\% \text{cellulose} / \text{liquid})' + 0.06(\text{EtOH} / \text{H}_2\text{O fraction})' + 0.26(\text{Time})' - 0.15(\text{EtOH} / \text{H}_2\text{O fraction})^2 \quad (4.3)$$

จากสมการ (4.3) แสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มปัจจัยร้อยละโดยน้ำหนักเซลลูโลสต่อของเหลวทั้งหมด เพิ่มสัดส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลและน้ำ และเพิ่มเวลาในการทดลอง จะส่งผลให้เพิ่มความเข้มข้นของเมทิลเฟอรูร์ลได้มากขึ้น เมื่อพิจารณาแผนภาพพื้นผิวและแผนภาพคอนทัวร์ของปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อความเข้มข้นของไฮดรอกซีเมทิลเฟอรูร์ลแสดงได้ดัง

รูปที่ 4.25 ถึง 4.27 แสดงถึงความสัมพันธ์ของแต่ละปัจจัยที่ส่งผลต่อความเข้มข้นของเมทิลเฟอริฟูรัล ซึ่งสามารถสรุปได้ดังนี้

- ปัจจัยร้อยละโดยน้ำหนักเซลลูโลสต่อของเหลวทั้งหมดควรมีค่าสูง คือมากกว่า 7.7%
- ปัจจัยสัดส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลและน้ำควรมีค่าในช่วง 0.2
- ปัจจัยเวลาควรมีค่ามาก คือมีมากกว่า 6 นาที

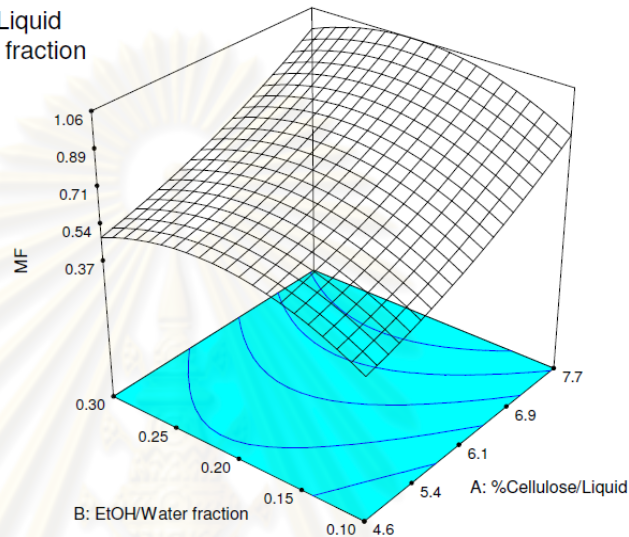
MF

X = A: %Cellulose/Liquid

Y = B: EtOH/Water fraction

Actual Factor

C: Time = 4



รูปที่ 4.25 แผนภาพพื้นผิวและแผนภาพคอนทัวร์ระหว่างร้อยละโดยน้ำหนักเซลลูโลสต่อของเหลวที่ใช้ในการทดลองกับสัดส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลและน้ำที่มีผลต่อเมทิลเฟอริฟูรัล

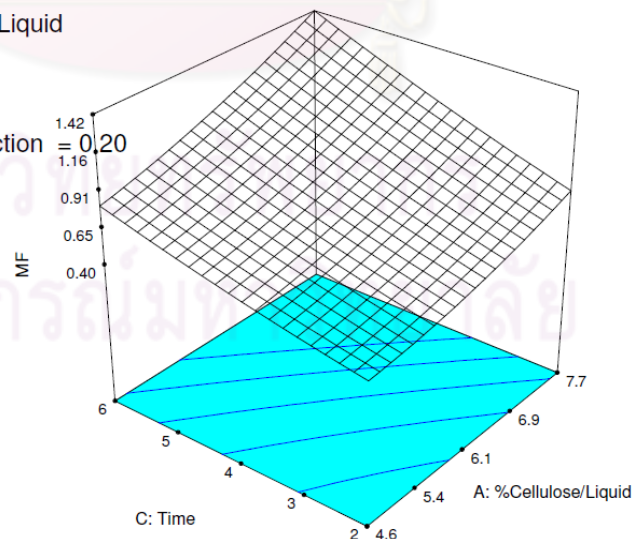
MF

X = A: %Cellulose/Liquid

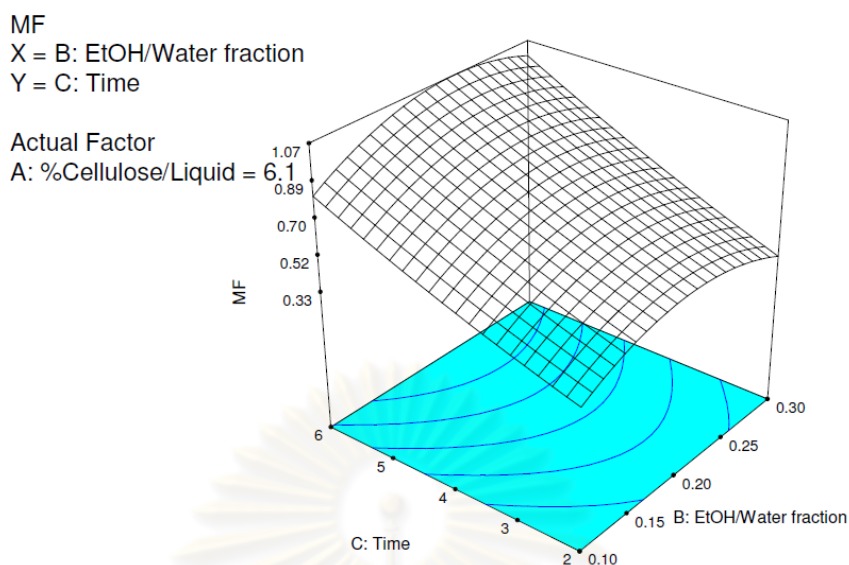
Y = C: Time

Actual Factor

B: EtOH/Water fraction = 0.20



รูปที่ 4.26 แผนภาพพื้นผิวและแผนภาพคอนทัวร์ระหว่างร้อยละโดยน้ำหนักเซลลูโลสต่อของเหลวที่ใช้ในการทดลองกับเวลาที่มีผลต่อเมทิลเฟอริฟูรัล



รูปที่ 4.27 แผนภาพพื้นผิวและแผนภาพคอนทัวร์ระหว่างเวลา กับสัดส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอล และน้ำที่มีผลต่อเมทิลเฟอรูร์ล

ตารางที่ 4.11 ค่าสัมประสิทธิ์ของสมการถดถอยพหุคูณที่ได้จากการวิเคราะห์ความแปรปรวนในการทดลองที่ 2

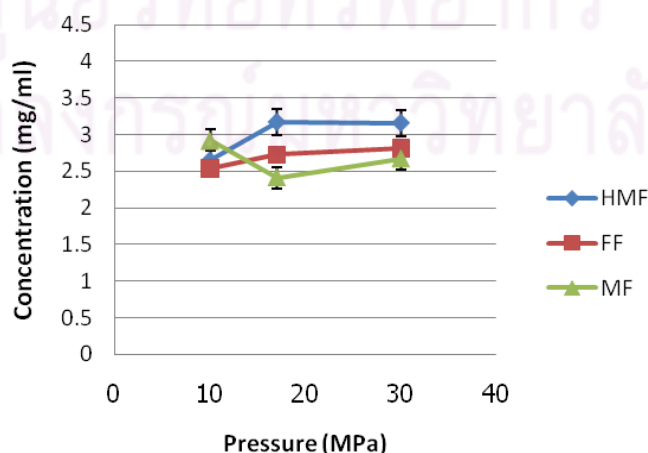
Factors	HMF	FF	MF
Intercept	2.83	1.43	0.73
%Cellulose/Liquid	0.45 **	0.38 **	0.25 **
EtOH/H ₂ O fraction	-0.03	-0.12 **	0.06
Time	-0.12 **	-0.06	0.26 **
(%Cellulose/Liquid) ²	-0.01	-0.03	0.07
(EtOH/H ₂ O fraction) ²	-0.08	-0.03	-0.15 **
(Time) ²	0.07	0.06	0.02
%Cellulose/Liquid * EtOH/H ₂ O fraction	0.00	0.04	0.00
%Cellulose/Liquid * Time	0.02	0.05	0.08
EtOH/H ₂ O fraction * Time	-0.03	-0.01	0.03

เครื่องหมาย ** แทนปัจจัยที่มีผลอย่างมีนัยสำคัญจากการวิเคราะห์ค่าความแปรปรวนที่ค่าความเชื่อมั่น 95%

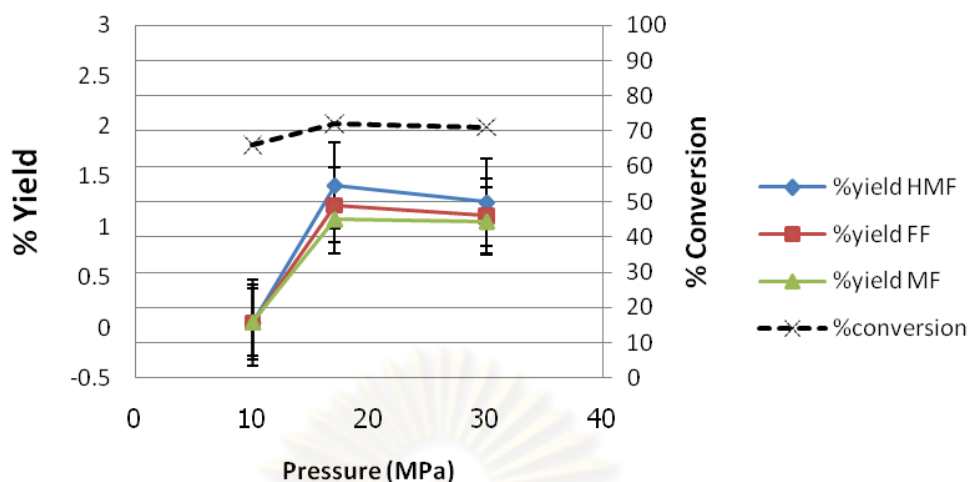
4.1.4 ผลการทดลองที่ 3 การเปรียบเทียบปัจจัยความดันที่มีผลต่อการทดลอง

การทดลองที่ 3 กำหนดให้ปัจจัยดังต่อไปนี้ให้มีค่าคงที่นั่นคือ อุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส ร้อยละโดยน้ำหนักเซลลูโลสต่อของเหลวที่ใช้ในการทดลองมีค่า 22.7 เวลา 2 นาที และสัดส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลและน้ำมีค่า 0.1 ปัจจัยที่ศึกษาคือ ความดัน ผลการทดลองแสดงได้ดังรูปที่ 4.28 จากผลการทดลองเมื่อเพิ่มความดันในการทดลองนั้นปริมาณสารประเภทฟูแรนโดยรวมมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย เมื่อเปรียบเทียบกับ การทดลองขั้นแรกที่มีความดันนั้นมีผลอย่างมีนัยสำคัญโดยความดันต่ำให้ความเข้มข้นของสารฟูแรนมากกว่าความดันสูง แต่จากการวิเคราะห์ค่าความแปรปรวน (ตารางที่ 4.2-4.4) มีค่า Lack of Fit ที่มีผลอย่างมีนัยสำคัญจึงต้องปรับปรุงการทดลอง ซึ่งการทดลองที่ 3 บ่งชี้ได้ว่าความดันมีผลต่อการเกิดสารประเภทฟูแรนเพียงเล็กน้อย และไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญในช่วงที่ใช้ในการทดลอง สำหรับความดันในช่วง 20-30 เมกะพาสคัล ให้ความเข้มข้นของไฮดรอกซีเมทิลเฟอริฟูรัลใกล้เคียงกัน

เมื่อพิจารณาร้อยละผลได้ของสารประเภทฟูแรน การทดลองพบว่าร้อยละผลได้ของสารประเภทฟูแรนเทียบกับปริมาณเซลลูโลสที่ใช้มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความดันให้มีค่าสูงถึง 17 เมกะพาสคัล และเมื่อเพิ่มความดันสูงขึ้นไปถึง 30 เมกะพาสคัล ร้อยละผลได้จะมีค่าลดลงเล็กน้อยดังรูปที่ 4.29 สำหรับร้อยละการเปลี่ยนของเซลลูโลสคำนวณจากน้ำหนักของแข็งที่หายไปจากการใช้เซลลูโลสเป็นสารเริ่มต้น ซึ่งร้อยละการเปลี่ยนของเซลลูโลสที่ความดันที่เพิ่มขึ้นมีแนวโน้มเช่นเดียวกับร้อยละผลได้ของสารประเภทฟูแรน ดังนั้นการทดลองที่ความดันในช่วง 17-30 เมกะพาสคัล จึงเป็นช่วงที่เหมาะสมแก่การเพิ่มร้อยละผลได้ของสารประเภทฟูแรนและร้อยละการเปลี่ยนของเซลลูโลส



รูปที่ 4.28 ปัจจัยความดันที่มีผลต่อความเข้มข้นของสารประเภทฟูแรน

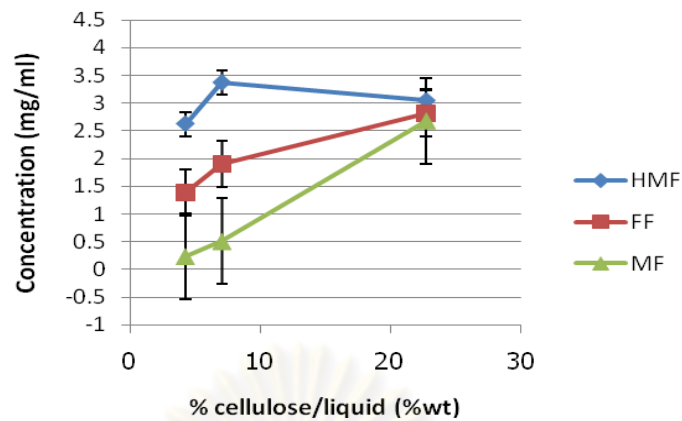


รูปที่ 4.29 ผลของความดันที่มีต่อร้อยละผลได้ของสารประเภทฟูแรนเมื่อเทียบกับปริมาณเซลลูโลส และผลของความดันที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนของเซลลูโลส

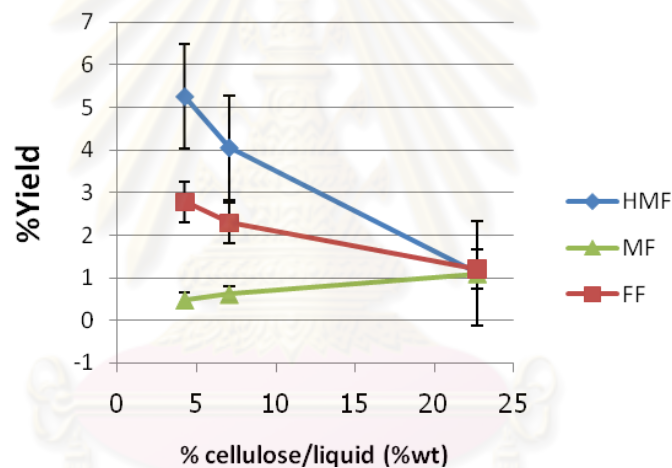
4.1.5 การเปรียบเทียบผลของปัจจัยร้อยละโดยน้ำหนักของเซลลูโลสต่อของเหลวที่ใช้ในการทดลอง

เมื่อเปรียบเทียบปัจจัยร้อยละโดยน้ำหนักของเซลลูโลสต่อของเหลวที่ใช้ที่ค่าต่างกันคือ 4.3% 7.0% และ 22.7% โดยปัจจัยอื่นมีค่าคงที่ดังนี้ อุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส เวลา 2 นาที และสัดส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลและน้ำมีค่า 0.1 ผลการเปรียบเทียบแสดงดังรูปที่ 4.30 และ 4.31

จากรูปที่ 4.30 เมื่อเพิ่มร้อยละโดยน้ำหนักของเซลลูโลสต่อของเหลวที่ใช้ในการทดลองประมาณความเข้มข้นของสารประเภทฟูแรนทั้งสามชนิดมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนคาดว่าเป็นผลมาจากปริมาณเซลลูโลสที่มากขึ้นผลิตภัณฑ์จากการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสทำให้มีปริมาณน้ำตาลกลูโคสหรือฟรุกโตสเพิ่มมากขึ้น การเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันจากน้ำตาลดังกล่าวจึงได้สารประเภทฟูแรนมากขึ้นตามไปด้วย อย่างไรก็ตามจากรูปที่ 4.31 เมื่อพิจารณาร้อยละผลได้ของสารประเภทฟูแรนเมื่อเทียบกับปริมาณเซลลูโลสที่ใช้มีแนวโน้มที่ลดลง สาเหตุเนื่องมาจากการคำนวณร้อยละผลได้ของสารนั้นต้องนำปริมาณเซลลูโลสเริ่มต้นมาคำนวณด้วย ทั้งนี้การเพิ่มขึ้นของปัจจัยร้อยละโดยน้ำหนักของเซลลูโลสต่อของเหลวที่ใช้ทำให้เพิ่มตัวแปรที่ผกผัน (ตัวหาร) กับร้อยละผลได้จึงทำให้ร้อยละผลได้มีค่าลดลงเมื่อปัจจัยร้อยละโดยน้ำหนักของเซลลูโลสต่อของเหลวที่ใช้มีค่าเพิ่มขึ้น



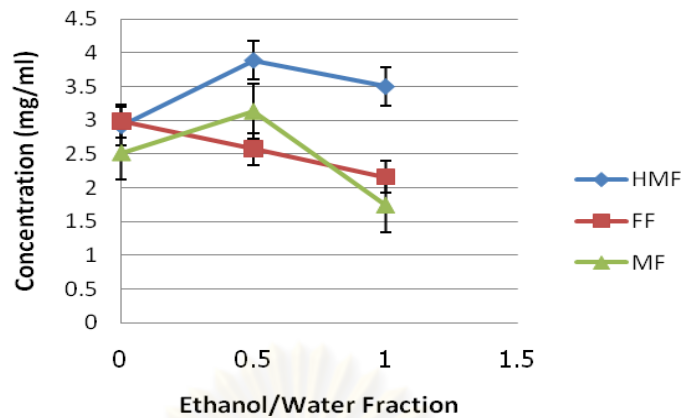
รูปที่ 4.30 แสดงการเปรียบเทียบร้อยละโดยน้ำหนักของเซลลูโลสต่อของเหลวที่ใช้ที่มีผลต่อปริมาณสารประเภทฟูแรน



รูปที่ 4.31 แสดงร้อยละโดยน้ำหนักของเซลลูโลสต่อของเหลวที่ใช้ในการทดลองที่มีผลต่อร้อยละผลได้ของสารประเภทฟูแรนเมื่อเทียบกับปริมาณเซลลูโลส

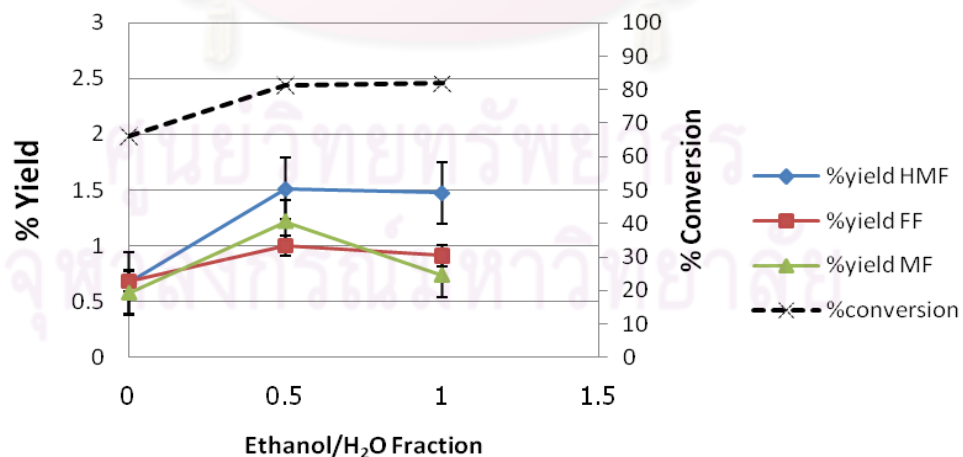
4.1.6 การทดลองที่ 4 การเปรียบเทียบปัจจัยสัดส่วนโดยมวลระหว่างเอทานอลและน้ำที่มีผลต่อการทดลอง

การทดลองนี้ทำการเปรียบเทียบความแตกต่างของค่าปัจจัยสัดส่วนโดยมวลของเอทานอลและน้ำค่าต่างกัน 3 ค่า คือ 0.0 0.5 และ 1.0 โดยปัจจัยอื่นมีค่าคงที่ดังนี้ อุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส เวลา 2 นาที และร้อยละโดยน้ำหนักของเซลลูโลสในของเหลวที่ใช้ในการทดลอง 22.7% ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.32



รูปที่ 4.32 แสดงการเปรียบเทียบสัดส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลและน้ำที่มีผลต่อปริมาณสารประเภทฟูแรน

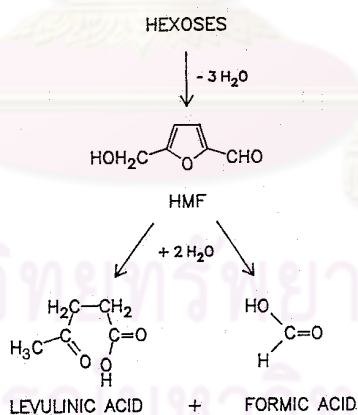
สัดส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลและน้ำเมื่อมีค่าเป็น 0.0 หรือการใช้น้ำเป็นของเหลวเพียงชนิดเดียวในการทดลองพบว่าสามารถสังเคราะห์สารประเภทฟูแรนได้ เมื่อเพิ่มสัดส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลและน้ำเป็น 0.5 หรือการใช้อเอทานอลและน้ำในปริมาณโมลที่เท่ากันพบว่าให้ไฮดรอกซีเมทิลเฟอริฟูรัลและเมทิลเฟอริฟูรัลเพิ่มขึ้นในขณะที่การเพิ่มสัดส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลและน้ำให้มีค่า 1.0 หรือการใช้อเอทานอลเพียงอย่างเดียวอย่างนั้นกลับทำให้ได้สารทั้งสองชนิดลดลง สำหรับเฟอริฟูรัลนั้นเมื่อให้สัดส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลและน้ำมีค่าเพิ่มขึ้นกลับทำให้ได้ความเข้มข้นที่ลดลง



รูปที่ 4.33 แสดงผลของสัดส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลและน้ำที่มีต่อร้อยละผลได้ของสารประเภทฟูแรนเมื่อเทียบกับปริมาณเซลล์ไลสและผลที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนของเซลล์ไลส

เมื่อพิจารณาร้อยละผลได้เมื่อเปรียบเทียบกับสัดส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลและน้ำที่เพิ่มขึ้นพบว่า การทดลองโดยใช้เอทานอลและน้ำร่วมกันมีผลทำให้ได้ร้อยละผลได้ของสารประเภทฟูแรนทั้งสามชนิดมีค่ามากขึ้น การทดลองใช้ของเหลวเฉพาะน้ำหรือเอทานอลในการทดลองเพียงอย่างเดียวจะได้สารประเภทฟูแรนต่ำกว่าเมื่อใช้เอทานอลและน้ำร่วมกัน ดังแสดงในรูปที่ 4.33 เมื่อพิจารณาสัดส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลและน้ำที่เพิ่มขึ้นในช่วง 0.0-0.5 ส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนของเซลลูโลสเพิ่มขึ้นตามไปด้วยอย่างชัดเจน แต่สัดส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลและน้ำในช่วง 0.5-1.0 ร้อยละการเปลี่ยนของเซลลูโลสเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยซึ่งมีค่าสูงสุดประมาณ 82%

การใช้น้ำเป็นของเหลวเพียงอย่างเดียวในการทดลองนั้นทำให้เกิดปริมาณสารประเภทฟูแรนได้น้อย เนื่องจากการเกิดสารฟูแรนอาศัยปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน ตัวอย่างเช่น รูปที่ 4.34 น้ำตาล 1 โมเลกุลเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันกับกรดเพื่อตั้งน้ำ 3 โมเลกุลออกจากน้ำตาล ได้ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล 1 โมเลกุล ทั้งนี้ น้ำ 2 โมเลกุลยังสามารถทำปฏิกิริยากับไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลได้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดลิวลินิกกับกรดฟอร์มิกอย่างละ 1 โมเลกุล ดังนั้นจึงควรลดน้ำที่ใช้ในการทดลองให้น้อยลง แต่น้ำยังมีความจำเป็นในการใช้สลายเซลลูโลสเพื่อเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเพื่อเปลี่ยนเซลลูโลสเป็นน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยว



รูปที่ 4.34 ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันและรีดีไฮเดรชันจากน้ำตาล (Kuster, 1990: 314)

สำหรับการใช้เอทานอลเป็นสารตั้งต้นเพียงอย่างเดียว อาจทำให้ได้สารประเภทฟูแรนที่สูงกว่าการใช้น้ำ เนื่องจากไม่เกิดปฏิกิริยารีดิวซ์ดีไฮเดรชันดังรูปที่ 4.34 แต่ในส่วนของกรดย่อยสลายเซลลูโลสอาจทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสได้ไม่สิ้นก ดังนั้นผลการทดลองที่ใช้น้ำร่วมกับการใช้เอทานอลจึงส่งผลให้เกิดสารประเภทฟูแรนได้ดีกว่า

4.2 ผลของปัจจัยที่มีต่อการเกิดสารประเภทฟูแรน

4.2.1 ปัจจัยอุณหภูมิ

สารตั้งต้นในการทดลองประกอบด้วยเซลลูโลสและของเหลว 2 ชนิดคือเอทานอลและน้ำ ซึ่งอุณหภูมิวิกฤตของเอทานอลและน้ำมีค่า 243.2 และ 374.3 องศาเซลเซียสตามลำดับ การออกแบบการทดลองได้เลือกช่วงอุณหภูมิในช่วงอุณหภูมิวิกฤตของสารแต่ละชนิดนั้นคืออุณหภูมิ 260 - 400 องศาเซลเซียสซึ่งถือได้ว่าการทดลองที่อุณหภูมิ 260 และ 330 องศาเซลเซียสอยู่ในช่วงภาวะเหนือวิกฤตของเอทานอลและอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส อยู่ในช่วงภาวะเหนือวิกฤตทั้งเอทานอลและน้ำ จากผลการทดลองการเพิ่มอุณหภูมิทำให้เกิดการสลายตัวของเซลลูโลสเป็นน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวได้มากขึ้น สามารถเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันต่อมาได้จนเป็นสารประกอบกลุ่ม ฟูแรนขึ้นมา (Zhao และคณะ, 2009: 412) อุณหภูมิมีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อการเกิดสารที่ศึกษาทั้งสามชนิดและยังเป็นปัจจัยที่มีผลมากที่สุดจากทุกปัจจัยที่ได้เลือกทำการศึกษา การเลือกอุณหภูมิในการทดลองที่สูงเกินไปย่อมไม่คุ้มค่าในเชิงการค้าดังนั้นจึงควรเลือกอุณหภูมิต่ำที่สุดที่ให้ปริมาณสารประเภทฟูแรนมากที่สุด

เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจะเพิ่มปริมาณสารฟูแรนและเพิ่มร้อยละการเปลี่ยนของสารตามไปด้วย ที่อุณหภูมิ 260 องศาให้สารฟูแรนน้อยมากและร้อยละการเปลี่ยนของสารมีค่าน้อยมาก กล่าวคือผลิตภัณฑ์ที่ได้ประกอบไปด้วยของแข็งสีขาวเช่นเดียวกับเซลลูโลสก่อนทำการทดลองและของเหลวใสเช่นเดียวกับสารละลายระหว่างเอทานอลและน้ำ การทดลองเมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นเป็น 330 และ 400 องศาเซลเซียสจะเกิดสารฟูแรนเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเจน สำหรับผลิตภัณฑ์ของแข็งที่ได้จะมีสีดำสนิทของเหลวที่ได้จะมีสีเหลืองไปจนถึงสีน้ำตาลเข้มเมื่อคำนวณปริมาณของแข็งที่เหลือเทียบกับเซลลูโลสเริ่มต้นในการทดลองพบว่ามีค่าสูงสุดในการเปลี่ยนของเซลลูโลสอยู่ที่ 82%

4.2.2 ปัจจัยเวลา

จากการวิเคราะห์ความแปรปรวนในการปรับปรุงการทดลองพบว่าเวลา มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อการเกิดไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลและเมทิลเฟอร์ฟูรัลในทิศทางที่แตกต่างกันโดยเวลาที่มากเกินกว่า 2 นาทีทำให้ได้ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลน้อยลงแต่กลับทำให้เกิดเมทิลเฟอร์ฟูรัลมากขึ้น แม้ว่าเวลาจะไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญสำหรับเฟอร์ฟูรัล แต่สัมประสิทธิ์ของสมการถดถอยพหุคูณที่ได้จากการวิเคราะห์ความแปรปรวนในการทดลองที่ 2 แนะนำให้ลดเวลาในการ

ทดลองให้น้อยลงจึงจะเกิดเฟอร์ฟูรัลได้ดี การเพิ่มอุณหภูมิแล้วปริมาณไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล และเฟอร์ฟูรัลมีค่าน้อยลงนั้นคาดว่าเป็นผลจากการสลายตัวของไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลและเฟอร์ฟูรัลอันเนื่องมาจากการมีน้ำในระบบจึงเกิดไฮโดรไลซิสเป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการได้มากขึ้น ในทางตรงกันข้าม เมื่อพิจารณาที่เวลาน้อยๆ เซลลูโลสสามารถไฮโดรไลซิสเป็นน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวได้เพียงเล็กน้อย เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเซลลูโลสได้สลายตัวหรือไฮโดรไลซิสเป็นสารที่มีมวลโมเลกุลเล็กลงโดยเฉพาะน้ำตาลได้มากขึ้นจนสามารถเกิดเป็นสารประกอบฟูแรนได้ แต่เมื่อเวลามากขึ้นการสลายตัวของสารประกอบฟูแรนนั้นมีโอกาสมากขึ้นเช่นกันและการเพิ่มเวลาในการทดลองในช่วง 2.5 ถึง 10 นาทีอาจเกิดผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สเพิ่มมากขึ้นถึงร้อยละ 25 (Resende, Neff และ Savage, 2007: 3640)

4.2.3 ปัจจัยความดัน

ดังที่ได้กล่าวไว้ในบททดลองที่ 3 ความดันที่เพิ่มขึ้นมีผลต่อความเข้มข้นของสารประเภทฟูแรนในผลิตภัณฑ์เพียงเล็กน้อย แต่ความดันในช่วง 17-30 เมกะพาสคัลให้ร้อยละผลได้ของสารประเภทฟูแรนและร้อยละการเปลี่ยนของเซลลูโลสเพิ่มขึ้นจากความดันต่ำ การทดลองจึงเลือกทดลองที่ค่าความดันสูง ทั้งนี้การคำนวณปริมาณสารในการทดลองต้องใช้น้ำและเอทานอลมากขึ้นตามความดันที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากปริมาตรรวมของเครื่องปฏิกรณ์มีค่าคงที่ส่งผลให้ได้ปริมาณของเหลวจากการทดลองที่มากขึ้นตามไปด้วย

4.2.4 ปัจจัยปริมาณเซลลูโลส

ในการทดลองขั้นแรกปริมาณเซลลูโลสที่เพิ่มขึ้นมีผลให้ได้ความเข้มข้นของสารประเภทฟูแรนมากขึ้นเช่นกัน แต่จากการปรับปรุงการทดลองทำให้ปัจจัยปริมาณเซลลูโลสเปลี่ยนไปเป็นปัจจัยร้อยละโดยน้ำหนักของเซลลูโลสในของเหลวแทน

4.2.5 ปัจจัยร้อยละโดยน้ำหนักของเซลลูโลสในของเหลวที่ใช้ในการทดลอง

ปัจจัยนี้เกิดจากการวิเคราะห์ปัจจัยความดันควบคู่ไปกับปริมาณเซลลูโลสที่ใช้ในการทดลองขั้นแรก ซึ่งพบว่าสาเหตุของการเพิ่มความดันแล้วผลการทดลองมีปริมาณสารประเภทฟูแรนน้อยลง เนื่องจากเมื่อเพิ่มความดันแต่คงไว้ซึ่งปริมาณเซลลูโลสที่ใช้ในการทดลอง ความเข้มข้นของเซลลูโลสในน้ำก่อนการทดลองมีค่าลดลงจากร้อยละ 21 เหลือร้อยละ 1 จึงทำให้มีปริมาณเซลลูโลสน้อยมากในการเกิดสารที่ต้องการ ดังนั้นจึงควรเพิ่มร้อยละโดยน้ำหนักของเซลลูโลสในของเหลวที่ใช้ในการทดลอง ร้อยละโดยน้ำหนักของเซลลูโลสในของเหลวที่ใช้ในการ

ทดลองเป็นปัจจัยที่ศึกษาเพิ่มเติม จากการทดลองพบว่าร้อยละโดยน้ำหนักของเซลลูโลสในของเหลวที่ใช้ในการทดลองเพิ่มขึ้นจะทำให้ได้ความเข้มข้นของสารพวเรนเพิ่มขึ้น 3 ชนิดในทางกลับกันร้อยละผลได้เมื่อเทียบกับเซลลูโลสมีค่าลดลง เนื่องจากร้อยละโดยน้ำหนักของเซลลูโลสในของเหลวที่เพิ่มขึ้น การคำนวณร้อยละผลได้ต้องคิดปริมาณเซลลูโลสที่ใช้ในการทดลองร่วมด้วย ในขณะที่ของเหลวที่ได้จากการทดลองนั้นได้ในปริมาณที่ไม่ต่างจากเดิมมากนัก จึงเป็นผลให้ได้ร้อยละผลได้น้อยลง

4.2.6 ปัจจัยสัดส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลและน้ำ

จากการทดลองขั้นต้นและการปรับปรุงการทดลองพบว่าเมื่อสัดส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลและน้ำเพิ่มขึ้นทำให้สารประกอบพวเรนทั้ง 3 ชนิดมีปริมาณลดลง การเพิ่มสัดส่วนโดยโมลให้มากขึ้นหรือการลดปริมาณน้ำให้น้อยลงทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสได้น้อย ในขณะที่การเพิ่มปริมาณน้ำให้มากขึ้นหรือการลดสัดส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลและน้ำให้น้อยลงนั้นจะช่วยให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสได้ดีขึ้น แต่การเพิ่มปริมาณน้ำที่มากเกินไปอาจเป็นอุปสรรคต่อการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันอันเป็นปฏิกิริยาที่สำคัญในการเกิดสารประเภทพวเรน (Ehara และ Saka, 2005: 151) ดังนั้นการคงไว้ซึ่งสัดส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลและน้ำไม่ให้มีค่าเป็นศูนย์จึงมีความจำเป็น

4.3 เปรียบเทียบงานวิจัย

การเปรียบเทียบงานวิจัยแสดงดังตารางที่ 4.12 งานวิจัยส่วนใหญ่ให้ความสนใจไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล (Zhao และคณะ, 2007) (Binder และ Raines, 2009) (Su และคณะ, 2009) และใช้สารละลายไอออนิก [EMIM]Cl ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ โดยให้ร้อยละผลได้ของสารประเภทพวเรนสูง แต่การใช้สารละลายไอออนิกนั้นต้องใช้ค่าใช้จ่ายสูงเช่นเดียวกัน ซึ่งแตกต่างจากงานวิจัยนี้ที่สารในการทดลองมีราคาถูก สำหรับการวิจัยที่มุ่งเน้นไปที่สารประเภทพวเรนชนิดใหม่ที่มีความน่าสนใจในการใช้เป็นเชื้อเพลิงได้คือ ethoxymethylfurfural [EMF] ซึ่งวิจัยโดย Mascari and Nikitin (2008) ผลได้ของ EMF มีค่าสูง ทั้งนี้สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัยมีราคาสูงเช่นเดียวกัน สำหรับการใช้อุปกรณ์แบบไหลต่อเนื่องอาจให้ผลได้ของสารประเภทพวเรนที่ดีกว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ดังงานวิจัยของ Ehara และ Saka (2005) ที่ศึกษาการย่อยสลายตัวของเซลลูโลสในน้ำภาวะกึ่งวิกฤตและภาวะเหนือวิกฤต แต่การเพิ่มปัจจัยร้อยละโดย

น้ำหนักของเซลล์โสตต่อของเหลวที่ใช้ในการทดลองที่เพิ่มมากขึ้นเพื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารประเภทพวเรนให้สูงขึ้น อาจเป็นสาเหตุให้เครื่องปฏิกรณ์อุดตันได้ การใช้ตัวกลางหลายชนิดที่ภาวะเหนือวิกฤตนอกเหนือจากการใช้น้ำที่ภาวะเหนือวิกฤตเพียงอย่างเดียวแสดงให้เห็นถึงร้อยละผลได้ที่ดีขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยของ Zhao และคณะ (2009)



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.12 เปรียบเทียบงานวิจัยนี้กับงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

No.	Title	Author	year	system	Reactants	Condition	Result Furan	Other
1	Decomposition behavior of cellulose in supercritical water, subcritical water, and their combined treatments	Ehara and Saka	2005	Continuous	Cellulose in water 4.0% w/w	Supercritical water 400°C, 40MPa, 0.3s	HMF 0.1% yield, FF 0.3% yield	Water-soluble 93.9% yield
				Continuous	Cellulose in water 4.0% w/w	Subcritical water 280°C, 40MPa, 4min	HMF 11.9% yield, FF 1.7% yield	Water-soluble 82.7% yield
				Continuous	Cellulose in water 4.0% w/w	Combined(supercritical water 0.1s & subcritical 45s) 400°C, 40 MPa and 280°C, 40MPa, 45.1s	HMF 7.3% yield, FF1.0% yield	Water-soluble 100% yield
2	Metal Chlorides in Ionic Liquid Solvents Convert Sugars to 5-Hydroxymethylfurfural	Zhao, Holladay, Brown and Zhang	2007	Batch	Fructose, [EMIM]Cl, CrCl ₃ , CrCl ₂	Fructose 50mg, [EMIM]Cl 500mg, CrCl ₃ , CrCl ₂ [EMIM]Cl 95%, 120°C, 3hr	HMF near 70% yield	Fructose near 100% conversion

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.12 เปรียบเทียบงานวิจัยนี้กับงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง(ต่อ)

No.	Title	Author	year	system	Reactants	Condition	Result Furan	Other
3	Direct, High-Yield Conversion of Cellulose into Biofuel	Mascal and Nikitin	2008	well-mixed CSFR (continuously stirred flow through reactor)	Cellulose, Water, LiCl 5%wt, HCl, 1,2-dichloroethane, Ethanol,	Stream # 1 contains HCl , cellulose, water and LiCl as homogeneous mixture Stream # 2 contains a pure solvent stream 1,2-dichloroethane @65°C 38hr,	HMF 5% yield, MF 62.5% yield	Ethoxymethylfurfural [EMF] 67.5% yield
4	Simple Chemical Transformation of Lignocellulosic Biomass into Furans for Fuels and Chemicals	Binder and Raines	2009	Batch	Fructose, [EMIM]Cl, LiCl, DMA	Fructose 27.1mg, 0.15mmol, LiCl 24mg, DMA 203mg @80°C, 5 hr then add NaBr 10%wt @100°C, 2hr	HMF 93% molar yield	
				Batch	Cellulose, [EMIM]Cl, LiCl, DMA	Cellulose 21.2mg,0.13mmol of glucose in cellulose, LiCl 26mg, DMA 252mg, [EMIM]Cl 159mg @50°C, 24hr and then add CrCl ₃ in heat @ 140°C, 2hr	HMF 54% molar yield	

ตารางที่ 4.12 เปรียบเทียบงานวิจัยนี้กับงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง(ต่อ)

No.	Title	Author	year	system	Reactants	Condition	Result Furan	Other
5	Single-step conversion of cellulose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF), a versatile platform chemical	Su, et al.	2009	Batch (vial 15.5.x50mm.)	Cellulose, [EMIM]Cl, CrCl ₂ /CrCl ₃	[EMIM]Cl 500mg with catalyst (CuCl ₂ , CrCl ₂ , CrCl ₃) 6% mol loaded into vial then heat to 150°C 30min, then add Cellulose 50mg, @120°C, 8hr	HMF 57.5% yield	
6	Supercritical hydrolysis of cellulose for oligosaccharide production in combined technology	Zhao, Lu amd Wang	2009	Batch 5 cm ³	Cellulose 60mg in water 2.5ml (2.3%wt)	Supercritical water 380°C, 18s	HMF 4.4 % yield	
7	Synthesis of furanic biofuels from cellulose by supercritical fluid technique	This work	2010	Batch 6.065 cm ³	Cellulose, Ethanol, Water	Cellulose 4.3%wt in 1:9 Ethanol/Water, 380°C, 2min Cellulose 6.15%wt in 2:8 Ethanol/Water, 380°C, 6min	HMF 5.3% yield, FF 2.8% yield MF 1.8% yield	

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

การสังเคราะห์เชื้อเพลิงชีวภาพประเภทพวูแวนจากเซลลูโลสโดยเทคนิคของไหล ภาวะเหนือวิกฤต โดยสารประเภทพวูแวนที่สนใจประกอบด้วย ไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟูรัล เพอร์ฟูรัล และเมทิลเพอร์ฟูรัล จากปัจจัยที่ศึกษา 5 ชนิดคือ อุณหภูมิ ความดัน เวลา ปริมาณเซลลูโลส และ สัดส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลและน้ำ จากผลการทดลองพบว่าอุณหภูมิมีผลอย่างมีนัยสำคัญ ต่อการเกิดสารประเภทพวูแวนมากที่สุด ปัจจัยอื่นมีผลต่อการทดลองเพียงเล็กน้อย โดยปัจจัยที่ ส่งผลต่อสารประเภทพวูแวนสามารถสรุปได้ดังนี้

5.1.1 ปัจจัยที่ส่งผลต่อการเกิดไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟูรัล

การเพิ่มขึ้นของปัจจัยอุณหภูมิ การเพิ่มขึ้นของปัจจัยร้อยละโดยน้ำหนักของ เซลลูโลสต่อของเหลวที่ใช้ ควบคู่ไปกับการทดลองที่เวลาประมาณ 2 นาทีและมีสัดส่วนโดยโมล ระหว่างเอทานอลและน้ำที่ค่าประมาณ 1:4 (ethanol 7.2%v/v) จะให้ความเข้มข้นเพอร์ฟูรัลที่ สูงขึ้น ความเข้มข้นสูงสุดที่ได้คือ 3.9 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร แต่สำหรับร้อยละผลได้ที่สูงนั้นร้อยละ โดยน้ำหนักของเซลลูโลสต่อของเหลวที่ใช้ควรมีค่าน้อยๆประมาณ 4.3 ผลได้สูงสุดของเมทิลเพอร์ฟูรัลคือ 5.3%

5.1.2 ปัจจัยที่ส่งผลต่อการเกิดเพอร์ฟูรัล

การเพิ่มขึ้นของปัจจัยอุณหภูมิ การเพิ่มขึ้นของปัจจัยร้อยละโดยน้ำหนักของ เซลลูโลสต่อของเหลวที่ใช้ เวลาที่ใช้ทดลองประมาณ 2 นาทีและมีสัดส่วนโดยโมลระหว่าง เอทานอลและน้ำที่น้อยที่สุด หรือการใช้น้ำเพียงอย่างเดียว ส่งผลให้ความเข้มข้นเพอร์ฟูรัลสูงขึ้น ความเข้มข้นสูงสุดที่ได้คือ 3.3 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร สำหรับร้อยละผลได้ที่สูงนั้น ร้อยละโดย น้ำหนักของเซลลูโลสต่อของเหลวที่ใช้ควรมีค่าน้อยๆประมาณ 4.3 เช่นเดียวกันกับไฮดรอกซีเมทิล เพอร์ฟูรัล และผลได้สูงสุดของเพอร์ฟูรัลคือ 2.8%

5.1.3 ปัจจัยที่ส่งผลต่อการเกิดเมทิลเพอร์ฟูรัล

การเพิ่มขึ้นของปัจจัยอุณหภูมิ การเพิ่มขึ้นของปัจจัยร้อยละโดยน้ำหนักของ เซลลูโลสต่อของเหลวที่ใช้ การเพิ่มขึ้นของเวลาที่ใช้ทดลองมากกว่า 6 นาที สัดส่วนโดยโมล

ระหว่างเอทานอลและน้ำที่ค่าประมาณ 1:4 (ethanol 7.2%v/v) ส่งผลให้ความเข้มข้นของเมทิลเฟออร์ฟูรัลสูงขึ้น ความเข้มข้นสูงสุดที่ได้คือ 3.2 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร สำหรับร้อยละผลได้ที่สูงนั้น ร้อยละโดยน้ำหนักของเซลลูโลสต่อของเหลวที่ใช้ควรมีค่าประมาณ 7 ซึ่งผลได้สูงสุดของเฟออร์ฟูรัลคือ 1.8%

5.1.4 ภาวะที่ส่งผลต่อร้อยละการเปลี่ยนของเซลลูโลส

การทดลองที่ให้ร้อยละการเปลี่ยนของเซลลูโลสมีค่าสูงนั้นทำได้โดยการเพิ่มอุณหภูมิและเวลาในการทดลองให้มากขึ้น จากผลการทดลองอุณหภูมิที่ 380 องศาเซลเซียสให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็งสีดำติดอยู่โดยรอบของเครื่องปฏิกรณ์ภายใน การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนของสารจึงคำนวณตามน้ำหนักของแข็งที่เปลี่ยนไปซึ่งพบว่าภาวะที่ให้ร้อยละการเปลี่ยนสูงสุดนั้นให้ค่าการเปลี่ยน 81.9% ที่ภาวะการทดลองอุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส เวลา 2 นาที สัดส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลและน้ำเป็น 1:0 และร้อยละโดยน้ำหนักของเซลลูโลสต่อของเหลวที่ใช้เป็น 22.7

5.2 ข้อเสนอแนะ

- การใช้น้ำและเอทานอลร่วมกันมีอุปสรรคอย่างหนึ่งคือการคำนวณภาวะเหนือวิกฤตที่ซับซ้อนเพราะต้องคำนวณร่วมกับปริมาตรที่จำกัดของเครื่องปฏิกรณ์ หากสามารถทดลองได้ในเครื่องปฏิกรณ์แบบไหลต่อเนื่องจะช่วยให้คำนวณภาวะได้สะดวกขึ้น เนื่องจากการวัดความดันที่ภาวะเหนือวิกฤตของสาร สามารถอ่านค่าจากความดันในระบบได้ด้วยการอ่านค่าจาก pressure gauge โดยทดลองควบคู่ไปกับ back pressure valve แต่ปัญหาที่อาจเกิดขึ้นได้คือ เมื่อใช้ของแข็งในการทดลองหรือใช้ร้อยละโดยน้ำหนักของเซลลูโลสต่อของเหลวในการทดลองมากขึ้นอาจในเครื่องปฏิกรณ์แบบไหลต่อเนื่องอาจเป็นสาเหตุให้เกิดผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งติดค้างอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ได้

- นอกจากน้ำและเอทานอลแล้วการเลือกตัวกลางในการทดลองอาจเป็นของเหลวหรือของผสมชนิดอื่นที่มีราคาถูกและมีโอกาสในการใช้เป็นเชื้อเพลิงได้ง่ายโดยไม่ต้องเสียเวลาในการแยกสกัดสารผลิตภัณฑ์ กล่าวคือการทดลองที่ให้ความเข้มข้นของสารเช่น ไฮดรอกซีเมทิลเฟออร์ฟูรัลในผลิตภัณฑ์สูงๆ อาจนำไปใช้ทดสอบสมบัติเชื้อเพลิงได้ทันที

- การขยายผลการทดลองไปสู่สารตั้งต้นที่เป็นชีวมวลได้ทดลองไปส่วนหนึ่งแล้ว โดยทดลองใช้ฟางข้าวที่ภาวะที่ให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงและปริมาณความเข้มข้นของสารมากที่สุด เช่นเดียวกับการใช้เซลลูโลสเป็นสารตั้งต้นแต่ผลการทดลองที่ได้นั้นมีความแตกต่างของสารผลิตภัณฑ์ที่สูง หากต้องการขยายผลการทดลองต่อไปอาจต้องหาภาวะการทดลองใหม่หรือเปลี่ยนชีวมวลเป็นชนิดอื่น



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการอ้างอิง

ภาษาไทย

วรรณุช แจ็งสว่าง. พลังงานหมุนเวียน. กรุงเทพมหานคร: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2551

วิรัชรอง แสงอรุณเลิศ. การผลิตเฟอร์ฟูรัลจากแกลบโดยไฮโดรไลซิสควบคู่กับการสกัดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต, ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2547.

วิวัฒน์ ตันตะวินิชกุล. การผลิตอนุภาค microcrystalline cellulose จากเส้นใยฝ้ายเพื่อทดแทนการนำเข้าจากต่างประเทศ. รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์, ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2546.

วีระศักดิ์ อุดมกิจเดชา. วิทยาศาสตร์เส้นใย. พิมพ์ครั้งที่ 2. กรุงเทพมหานคร: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2543.

เรื่องวิทย์ สว่างแก้ว. การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตอย่างต่อเนื่องในเครื่องปฏิกรณ์ระดับนำร่อง. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต, ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2545.

ภาษาอังกฤษ

Antal, M. J. Jr., Mok, W. S., and Richards, G. N. Mechanism of formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde from D-fructose and sucrose. Carbohydr Res 199 (May 1990): 91-109.

Binder, J. B., and Raines, R. T. Simple Chemical Transformation of Lignocellulosic Biomass into Furans for Fuels and Chemicals. J. AM. CHEM. SOC. 131 (January 2009): 1979-1985.

Cottier, L., and Descotes, G. 5-(hydroxymethyl)furfural syntheses and chemical transformation. Trends in Heterocyclic Chemistry 2 (1991): 233-248.

Crocker, M., and Andrews, R. The Rationale for Biofuels. In M. Crocker (ed.), Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals, pp. 1-22. Cambridge: RSC Publishing, 2010.

- Ehara, K., and Saka, S. Decomposition behavior of cellulose in supercritical water, subcritical water and their combined treatments. J. Wood. Sci. 51 (November 2005): 148-153.
- Energy Information Agency. International Energy Outlook 2009 [Online]. United States: Department of Energy, 2009. Available from: [http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/pdf/0484\(2009\).pdf](http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/pdf/0484(2009).pdf) [2011, March 20]
- Huber, G. W., Iborra, S., and Corma, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. Chem Rev. 106 (June 2006): 4044-4098
- Ilham, Z., and Saka, S. Dimethylcarbonate as potential reactant in non-catalytic biodiesel production by supercritical method. Bioresource Technology 100 (March 2009): 1793-1796.
- International Energy Agency. World Energy Outlook 2009. French: Organisation for Economic Co-operation and Development, 2009.
- Kamm, B., Gerhardt, M., and Leiß, S. The Biorefinery Concept – Thermochemical Production of Building Blocks and Syngas. In M. Crocker (ed.), Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals, pp. 46-62. Cambridge: RSC Publishing, 2010.
- Kuster, B. M. F. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF). A Review Focussing on its Manufacture. Starch 42 (1990), 314-321.
- Luque de Castro, M. D., Valcarcel, M., and Tena, M. T. Analytical supercritical fluid extraction. Germany: Springer-Verlag, 1994.
- Mascal, M., and Nikitin, E. B. Direct, High-Yield Conversion of Cellulose into Biofuel. Angew. Chem. Int. Ed. 47 (September 2008): 7924-7926.
- McKendry, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. Bioresource Technology 83 (January 2002): 37-46.
- Moreau, C., Finiels, A., and Vanoye, L. Dehydration of fructose and sucrose into 5-hydroxymethylfurfural in the presence of 1-H-3-methyl imidazolium chloride acting both as solvent and catalyst. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 253 (July 2006): 165-169

- Perlack, R. D., et al. Biomass as Feedstock for a Bioenergy and Bioproducts Industry: The Technical Feasibility of a Billion-Ton Annual Supply. United States: Department of Energy, 2005.
- Petrou, E. C., and Pappis, C. P. Biofuels: A Survey on Pros and Cons. Energy & Fuels 23 (January 2009): 1055-1066.
- Resende, F. L. P., Neff, M. E., and Savage, P. E. Noncatalytic Gasification of Cellulose in Supercritical Water. Energy & Fuels 21 (September 2007): 3637-3643.
- Sasaki, M., et al. Cellulose hydrolysis in subcritical and supercritical water. Journal of Supercritical Fluids 13 (June 1998): 261-268.
- Schwartzentruber, J., Ponce-Ramirez, L., and Renon, H. Prediction of the binary parameters of a cubic equation of state from a group-contribution method. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 25 (July 1986): 804-809.
- Searchinger, T., et al. Use of U.S. Croplands for Biofuels Increases Greenhouse Gases Through Emissions from Land-Use Change. Science 319 (February 2008): 1238-1240.
- Su, Y., et al. Single-step conversion of cellulose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF), a versatile platform chemical. Applied Catalysis A: General 316 (June 2009): 117-122.
- Yong, G., Zhang, Y., and Ying, J. Y. Efficient Catalytic System for the Selective Production of 5-Hydroxymethylfurfural from Glucose and Fructose. Angew. Chem. Int. Ed. 47 (October 2008): 9345-9348.
- Zhao, H., Holladay, J.E., Brown, H., and Zhang, Z. C. Metal Chlorides in Ionic Liquid Solvents Convert Sugars to 5-Hydroxymethylfurfural. Science 316 (June 2007): 1597-1600.
- Zhao, Y., Lu, W.-J., and Wang, H.-T. Supercritical hydrolysis of cellulose for oligosaccharide production in combined technology. Chemical Engineering Journal 150 (August 2009): 411-417.



ภาคผนวก

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาคผนวก ก

การคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการทดลอง

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

สมการสถานะของ Mathias (Mathias Equation of State) (Schwartzentruber และคณะ, 1986: 804-809) เป็นสมการที่ดัดแปลงมาจากสมการของโซฟ (Soave) ซึ่งเป็นประเภทหนึ่งของ สมการเรดลิช-กวง (Redlich-Kwong) ดังสมการ

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)}$$

ให้ i แทนสัญลักษณ์สำหรับสารบริสุทธิ์ใดๆ

$$a_i(T) = 0.42747 \frac{R^2 T_{c_i}^2}{P_{c_i}} \alpha_i(T_{r_i})$$

$$b_i = 0.08664 \frac{RT_{c_i}}{P_{c_i}}$$

สำหรับภาวะเหนือวิกฤต $\alpha_i(T_{r_i})$ มีค่า

$$\alpha_i(T_{r_i})^{0.5} = \exp(c_i(1 - T_{r_i}^{d_i}))$$

พารามิเตอร์ m_i นั้นสัมพันธ์กับ ω (acentric factor) โดยมีความสัมพันธ์ดังนี้

$$m_i = 0.48508 + 1.55171\omega_i - 0.15613\omega_i^2$$

$$d_i = 1 + \frac{m_i}{2} + 0.3p_i$$

$$c_i = \frac{d_i - 1}{d_i}$$

$$x_j = 1 - x_i$$

$$a = \sum_{ij} a_{ij} x_i x_j$$

$$a = a_i x_i^2 + 2a_{ij} x_i x_j + a_j x_j^2$$

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}^a)$$

$$b = \sum_{ij} b_{ij} x_i x_j$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} (1 - k_{ij}^b)$$

$$k_{ij}^a = k_{ij}^{a0} + \frac{k_{ij}^{a1}}{T}$$

$$k_{ij}^b = k_{ij}^{b0} + \frac{k_{ij}^{b1}}{T}$$

$$x_j = 1 - x_i$$

ตาราง ก1 แสดงค่าความมีขั้วของสาร (Schwartzentruber และคณะ, 1986: 805)

Table I. Polar Parameters^a

compound	<i>p</i>
acetone	0.115 1
acetonitrile	0.186 3
aniline	0.083 35
benzene	0.027 09
1-butanol	-0.066 952
2-butanol	-0.090 424
dimethyl ether	0.009 383
ethane	0.037 69
ethanol	0.087 45
<i>n</i> -heptane	0.068 94
<i>n</i> -hexane	0.049 05
methanol	0.168 7
methyl acetate	0.059 34
methyl ethyl ketone	0.102 43
methyl <i>n</i> -propyl ketone	0.075 94
<i>n</i> -pentane	0.041 29
propane	0.031 58
1-propanol	-0.009 389
isopropyl alcohol	0.064 087
water	0.142 2

^aThese parameters were deduced from the generalized Antoine law parameters of the Aspen Plus Pure Component Data Bank.

ค่าคงที่ของระบบ น้ำ-เอทานอล ที่ใช้ในการทดลอง โดยการอ้างอิงจากรายการที่ ก2 ใช้ค่าดังนี้

$$k_{ij}^{a0} = 0.3789, \quad k_{ij}^{a1} = -97.42, \quad k_{ij}^{b0} = 0.4066, \quad k_{ij}^{b1} = -79.87$$

ตาราง ก2 แสดงค่าคงที่ k_{ij} ของระบบสารสองชนิด (Schwartzentruber และคณะ, 1986: 806)

Table II. Comparison between Experimental VLE Data and Calculated Values Using Original UNIFAC Equation, the Mathias Equation of State with Both Binary Parameters Set to Zero, and the Mathias Equation of State with UNIFAC-Derived Binary Parameters^a

system	T, K	av absolute deviation										ref
		UNIFAC		Mathias EoS ^a ($k_{ij} = 0$)		UNIFAC-derived EoS		parameters				
		P, %	y, %	P, %	y, %	P, %	y, %					
acetonitrile-aniline	293.15	4.10	0.74	11.60	0.19	2.95	0.40	$k_{ij}^a = -0.0114$	+11.88/T		Maher and Smith, 1980	
	343.15	1.53	0.35	8.36	0.40	1.54	0.29	$k_{ij}^b = 0.0198$	+7.07/T			
	393.15	2.77	0.45	5.94	0.62	0.82	0.25					
acetone-aniline	277.35	1.48	0.19	44.37	0.16	9.91	0.03	$k_{ij}^a = 0.0222$	-13.44/T		Maher and Smith, 1980	
	313.15	1.71	0.22	33.90	0.32	8.78	0.08	$k_{ij}^b = 0.0482$	-11.11/T			
	350.81	3.92	0.26	18.24	0.45	3.36	0.20					
	386.67	7.05	0.54	10.35	0.53	2.71	0.44					
acetone-methyl acetate	293.15	2.31	0.48	2.34	0.85	4.20	0.22	$k_{ij}^a = 0.0543$	-13.26/T		Hirata et al., 1975	
	303.15	1.28	0.66	1.07	0.93	3.00	0.37	$k_{ij}^b = 0.0000$	+0.00/T			
	313.15	1.48	0.42	0.95	0.74	2.41	0.31					
acetone-methanol	318.15	0.71	0.56	1.34	0.78	2.23	0.74	$k_{ij}^a = 0.4784$	-100.30/T		Hirata et al., 1975	
	373.15	3.76	1.06	3.17	0.82	6.80	1.41	$k_{ij}^b = 0.4829$	-95.30/T			
	473.15	5.75	2.57	2.92	3.37	6.55	2.72					
acetonitrile-water	303.15	4.64	3.97			81.20	12.29	$k_{ij}^a = 0.0657$	-66.71/T		Gmehling and Onken, 1977	
								$k_{ij}^b = 0.0000$	+0.00/T			
propane-n-hexane	333.15	0.78	0.21	0.46	0.01	0.79	0.13	$k_{ij}^a = 0.2928$	+80.26/T		Knapp et al., 1982	
	353.15	1.68	0.58	0.65	0.13	2.83	0.26	$k_{ij}^b = -0.1511$	+44.49/T			
	373.15	9.13	1.20	0.99	0.52	7.29	0.73					
	393.15	8.82	2.53	0.86	0.74	10.44	1.54					
	413.15	7.90	5.42	1.04	0.74	10.32	2.28					
	433.15	6.73	5.70	1.45	0.60	9.92	2.54					
	453.15	4.51	4.93	1.27	1.42	8.75	3.08					
	473.15	4.38	3.22	2.28	1.87	7.05	3.12					
	303.50	2.94	2.48	145.94	45.50	16.37	3.68	$k_{ij}^a = 0.4299$	-50.08/T			Gmehling and Onken, 1977
323.07	1.37	2.42	85.69	44.72	12.28	3.32	$k_{ij}^b = 0.4520$	-31.53/T				
333.15	3.04	3.43	289.51	43.53	6.87	2.87						
isopropyl alcohol-water	352.95	0.70	1.45	56.75	45.98	10.43	3.35				Gmehling and Onken, 1977	
	303.15	4.67	4.15			8.50	5.54	$k_{ij}^a = 0.4146$	-82.95/T			
	308.16	6.79	2.91			9.93	6.52	$k_{ij}^b = 0.4625$	-62.21/T			
	318.15	3.04	2.93			6.90	4.09					
dimethyl ether-methanol	338.19	2.87	2.01			7.60	4.52				Chang et al., 1982	
	313.15	13.56	1.96	2.14	2.14	10.18	1.93	$k_{ij}^a = 0.0855$	-18.45/T			
water-aniline	333.15	9.37	2.52	2.38	1.93	6.87	2.26	$k_{ij}^b = 0.0844$	-5.85/T		Gmehling and Onken, 1977	
	353.15	7.12	2.63	3.23	2.21	5.24	2.28					
	373.15	5.42	2.69	1.92	2.18	4.35	2.17					
	393.15	4.08	3.90	2.97	2.03	3.79	2.56					
	413.15	3.93	5.73	3.18	2.94	6.15	3.93					
	433.15	9.34	8.73	4.60	3.68	4.76	5.07					
	453.15	9.95	9.49	3.94	3.88	4.01	5.24					
	348.15	1.80	0.10	44.34	29.98	1.90	1.12	$k_{ij}^a = -0.9135$	+167.30/T			
373.15	23.40	9.22	28.43	9.68	38.39	13.07	$k_{ij}^b = -0.9655$	+222.70/T				
1-butanol-water	298.15	7.48	3.16			22.77	10.64	$k_{ij}^a = 0.0351$	-52.30/T		Gmehling and Onken, 1977	
	333.15	3.57	3.10			11.04	6.38	$k_{ij}^b = 0.0000$	+0.00/T			
2-butanol-water	333.15	3.03	1.74			20.85	5.54	$k_{ij}^a = 0.5797$	-80.91/T		Gmehling and Onken, 1977	
	353.15	3.77	1.84			16.90	4.77	$k_{ij}^b = 0.5814$	-50.370/T			
acetone-water	298.15	9.15	3.11			54.06	6.27	$k_{ij}^a = 0.8075$	-186.60/T		Hirata et al., 1975	
	333.15	2.44	1.73			38.30	6.45	$k_{ij}^b = 0.7478$	-122.30/T			
	423.15	8.74	3.62			17.19	7.19					
	473.15	15.91	5.39	39.08	136.85	15.37	6.22					
ethane-methanol	298.15	36.07	0.44	23.36	0.39	31.93	0.59	$k_{ij}^a = -0.0016$	+42.54/T		Knapp et al., 1982	
								$k_{ij}^b = 0.0052$	+34.86/T			
heptane-methyl n-propyl ketone	363.15	4.33	1.99	14.85	5.60	4.84	2.35	$k_{ij}^a = 0.2175$	+113.40/T		Scheller et al., 1973	
								$k_{ij}^b = 0.1958$	+123.20/T			
	293.15	6.02	0.28	20.38	0.49	1.75	0.14	$k_{ij}^a = 0.0680$	-25.00/T			
methanol-aniline	338.15	2.90	0.12	19.33	0.87	0.94	0.12	$k_{ij}^b = -0.0501$	-0.85/T		Maher and Smith, 1980	
	385.15	1.22	0.22	18.07	1.39	1.67	0.14					
	386.48	15.28	2.69	4.98	0.18	25.55	1.31	$k_{ij}^a = 0.6661$	+151.00/T			
ethane-n-heptane	394.26	15.54	4.47	5.89	0.34	28.73	1.89	$k_{ij}^b = -0.2442$	+60.74/T		Hirata et al., 1975	
	422.40	22.73	6.70	2.60	0.67	26.95	2.56					
	449.82	39.93	6.63	3.13	1.48	28.45	3.37					
	312.91	2.46	3.03	118.27	16.86	9.05	1.05	$k_{ij}^a = 0.3789$	-97.42/T			
	313.15	3.57	1.18	120.91	20.24	7.00	2.47	$k_{ij}^b = 0.4066$	-79.87/T			
	323.15	1.32	1.45	88.46	14.31	7.96	1.38					
	327.96	1.40	1.99	79.73	13.20	7.63	0.87					
ethanol-water	333.75	1.97	1.36	69.17	15.89	5.00	2.60				Gmehling and Onken, 1977	
	343.15	0.84	0.54	59.30	13.89	4.85	2.42					
	308.15	3.09	1.53	63.47	13.15	2.02	1.37	$k_{ij}^a = 0.0720$	-34.90/T			
	323.15	1.20	1.53	62.55	13.59	1.63	0.71	$k_{ij}^b = 0.1410$	-29.85/T			
	338.15	0.44	0.52	55.31	13.27	1.36	0.56					
373.15	2.68	1.22	37.21	12.49	3.08	1.31				McGlashan and Williamson, 1976; Reamer et al., 1952		

ตาราง ก2 แสดงค่าคงที่ k_{ij} ของระบบสารสองชนิด (ต่อ) (Schwartzentruber และคณะ, 1986: 807)

Table II (Continued)

system	T, K	av absolute deviation						parameters		ref
		UNIFAC		Mathias EoS ^a ($k_{ij} = 0$)		UNIFAC-derived EoS				
		P, %	y, %	P, %	y, %	P, %	y, %			
	423.15	1.15	1.44	16.04	6.69	1.32	1.54			
	473.15	1.46	1.43	11.41	5.35	1.52	1.42			
	523.15	5.03	3.07	12.54	3.46	1.91	1.42			
methyl ethyl ketone-benzene	328.15	1.33	0.42	4.63	1.15	1.01	0.40	$k_{ij}^a = -0.4564$	$+147.40/T$	Ohta and Nagata, 1983
n-pentane-benzene	255.37	3.60	0.61	3.20	0.86	2.16	0.64	$k_{ij}^b = -0.5455$	$+170.60/T$	
	289.15	3.82	2.54	6.80	3.10	3.03	2.53	$k_{ij}^a = 0.0314$	$-5.65/T$	Knapp et al., 1982
propane-ethanol	325.00	10.74	1.92	11.73	1.14	43.09	2.68	$k_{ij}^b = -0.0081$	$+2.32/T$	
	350.00	9.44	1.82	5.82	1.00	43.04	3.21	$k_{ij}^a = 0.5595$	$-76.03/T$	Knapp et al., 1982
	375.00	10.33	1.63	5.20	0.75	35.73	4.65	$k_{ij}^b = 0.4475$	$-58.81/T$	
	400.00	28.32	7.31	3.66	1.50	113.41	8.81			
	425.00	44.84	15.10	2.59	3.76	76.87	10.97			
	450.00	53.39	20.12	2.68	3.40	49.86	11.55			
	475.00	52.22	25.24	4.60	3.64	34.41	13.10			
	500.00	26.57	18.98	2.25	1.70	11.36	6.11			
acetonitrile-benzene	328.15	0.47	0.92	17.07	7.04	0.74	0.45	$k_{ij}^a = -1.5230$	$+500.75/T$	Ohta and Nagata, 1983
								$k_{ij}^b = -1.8860$	$+592.70/T$	
methyl ethyl ketone-acetonitrile	328.15	1.59	0.33	3.39	1.06	0.58	0.54	$k_{ij}^a = 1.7350$	$-537.50/T$	Ohta and Nagata, 1983
								$k_{ij}^b = 1.8730$	$-582.50/T$	
benzene-n-heptane	333.15	0.66	0.49	1.15	0.61	1.27	0.73	$k_{ij}^a = -0.3691$	$+88.84/T$	Hirata et al., 1975
	348.15	1.59	0.70	1.04	0.47	1.24	0.52	$k_{ij}^b = -0.4616$	$+114.77/T$	
	353.15	1.13	1.14	1.33	0.57	1.48	0.48			

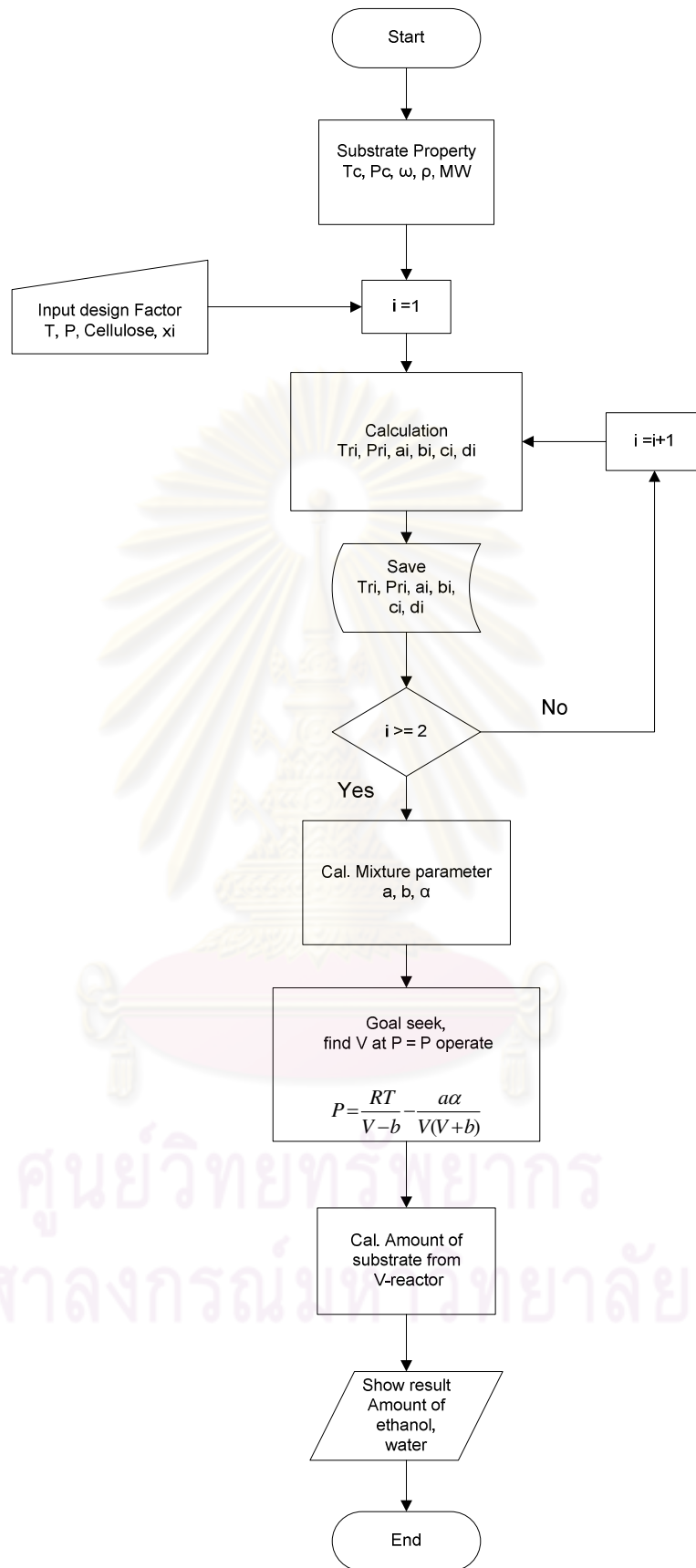
^aThe deviations listed are average absolute relative deviation for pressure and average absolute deviation for vapor-phase composition.

^bEoS = equation of state.

ขั้นตอนการคำนวณปริมาณสารที่ใช้ด้วยสมการสถานะ

1.1 เขียนโค้ดคำสั่ง macro ในโปรแกรม Excel เพื่อช่วยคำนวณปริมาณสารที่ต้องใช้ในแต่ละการทดลอง โดยการใช้สมการสถานะที่กล่าวมาเป็นสมการในคำสั่ง macro แผนภาพการคำนวณดังรูปที่ ก1

1.2 กำหนดอุณหภูมิ ความดัน ปริมาณเซลล์โลสและสัดส่วนโดยโมลของเอทานอลและน้ำที่สนใจจากนั้นคำนวณหาปริมาณเอทานอลและน้ำออกมา ผลการคำนวณแสดงดังตารางที่ ก3 ก4 สำหรับการทดลองขั้นแรกและขั้นที่สอง ตามลำดับ



รูปที่ ก1 แสดงแผนภาพการคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการทดลอง

ตาราง ก3 ผลการคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการทดลองขั้นแรก

Factors					Calculation				
label	Std	Temp. °C	Pressure MPa	Time min	Cellulose g	Ethanol g	Water g	Et/Cell g/g	Ratio Xi
DEa01	1	260	10	0.5	0.05	0.578	0.226	11.6	0.5
DEa02	5	260	10	2	0.05	0.578	0.226	11.6	0.5
DEa03	17	260	10	0.5	0.05	1.713	0	34.3	1
DEa04	21	260	10	2	0.05	1.713	0	34.3	1
DEa05	9	260	10	0.5	0.1	0.560	0.219	5.6	0.5
DEa06	13	260	10	2	0.1	0.560	0.219	5.6	0.5
DEa07	25	260	10	0.5	0.1	1.661	0	16.6	1
DEa08	29	260	10	2	0.1	1.661	0	16.6	1
DEa09	33	260	20	1.25	0.08	1.940	0.253	24.3	0.75
DEa10	3	260	30	0.5	0.05	1.805	0.706	36.1	0.5
DEa11	7	260	30	2	0.05	1.805	0.706	36.1	0.5
DEa12	19	260	30	0.5	0.05	2.672	0	53.4	1
DEa13	23	260	30	2	0.05	2.672	0	53.4	1
DEa14	11	260	30	0.5	0.1	1.750	0.684	17.5	0.5
DEa15	15	260	30	2	0.1	1.750	0.684	17.5	0.5
DEa16	27	260	30	0.5	0.1	2.591	0	25.9	1
DEa17	31	260	30	2	0.1	2.591	0	25.9	1
DEa18	35	330	10	1.25	0.075	0.508	0.066	6.4	0.75
DEa19	39	330	20	1.25	0.050	1.192	0.155	23.8	0.75
DEa20	41	330	20	1.25	0.075	0.820	0.321	10.2	0.5
DEa21	37	330	20	0.5	0.075	1.170	0.152	14.6	0.75
DEa22	43	330	20	1.25	0.075	1.170	0.152	14.6	0.75
DEa23	44	330	20	1.25	0.075	1.170	0.152	14.6	0.75
DEa24	45	330	20	1.25	0.075	1.170	0.152	14.6	0.75
DEa25	46	330	20	1.25	0.075	1.170	0.152	14.6	0.75
DEa26	47	330	20	1.25	0.075	1.170	0.152	14.6	0.75
DEa27	48	330	20	1.25	0.075	1.170	0.152	14.6	0.75
DEa28	49	330	20	1.25	0.075	1.170	0.152	14.6	0.75
DEa29	50	330	20	1.25	0.075	1.170	0.152	14.6	0.75
DEa30	38	330	20	2	0.075	1.170	0.152	14.6	0.75
DEa31	42	330	20	1.25	0.075	1.543	0	19.3	1

ตาราง ก3 ผลการคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการทดลองขั้นแรก(ต่อ)

label	Factors				Calculation				
	Std	Temp. °C	Pressure MPa	Time min	Cellulose g	Ethanol g	Water g	Et/Cell g/g	Ratio xi
DEa32	40	330	20	1.25	0.1	1.155	0.151	11.6	0.75
DEa33	36	330	30	1.25	0.075	1.618	0.211	20.2	0.75
DEa34	2	400	10	0.5	0.05	0.269	0.105	5.4	0.5
DEa35	6	400	10	2	0.05	0.269	0.105	5.4	0.5
DEa36	18	400	10	0.5	0.05	0.544	0	10.9	1
DEa37	22	400	10	2	0.05	0.544	0	10.9	1
DEa38	10	400	10	0.5	0.1	0.261	0.102	2.6	0.5
DEa39	14	400	10	2	0.1	0.261	0.102	2.6	0.5
DEa40	26	400	10	0.5	0.1	0.528	0	5.3	1
DEa41	30	400	10	2	0.1	0.528	0	5.3	1
DEa42	34	400	20	1.25	0.08	0.830	0.108	10.4	0.75
DEa43	4	400	30	0.5	0.05	0.881	0.345	17.6	0.5
DEa44	8	400	30	2	0.05	0.881	0.345	17.6	0.5
DEa45	20	400	30	0.5	0.05	1.571	0	31.4	1
DEa46	24	400	30	2	0.05	1.571	0	31.4	1
DEa47	12	400	30	0.5	0.1	0.855	0.334	8.5	0.5
DEa48	16	400	30	2	0.1	0.855	0.334	8.5	0.5
DEa49	28	400	30	0.5	0.1	1.523	0	15.2	1
DEa50	32	400	30	2	0.1	1.523	0	15.2	1

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง ก4 ผลการคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการทดลองครั้งที่สอง

label (run)	Std	Temp °C	Pressure MPa	Time min	Ratio Xi	Cellulose g	Ethanol g	Water g
Ccd01	18	380	30	4	0.2	0.08	0.477	0.745
Ccd02	13	380	30	2	0.2	0.08	0.477	0.745
Ccd03	15	380	30	4	0.2	0.08	0.477	0.745
Ccd04	11	380	30	4	0.1	0.08	0.295	1.040
Ccd05	7	380	30	6	0.3	0.06	0.647	0.590
Ccd06	9	380	30	4	0.2	0.06	0.482	0.755
Ccd07	3	380	30	2	0.3	0.06	0.647	0.590
Ccd08	19	380	30	4	0.2	0.08	0.477	0.745
Ccd09	10	380	30	4	0.2	0.1	0.471	0.736
Ccd10	5	380	30	6	0.1	0.06	0.299	1.053
Ccd11	4	380	30	2	0.3	0.1	0.631	0.576
Ccd12	17	380	30	4	0.2	0.08	0.477	0.745
Ccd13	6	380	30	6	0.1	0.1	0.292	1.027
Ccd14	16	380	30	4	0.2	0.08	0.477	0.745
Ccd15	1	380	30	2	0.1	0.06	0.299	1.053
Ccd16	2	380	30	2	0.1	0.1	0.292	1.027
Ccd17	12	380	30	4	0.3	0.08	0.639	0.583
Ccd18	8	380	30	6	0.3	0.1	0.631	0.576
Ccd19	14	380	30	6	0.2	0.08	0.477	0.745
Ccd20	20	380	30	4	0.2	0.08	0.477	0.745

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาคผนวก ข

วิธีวิเคราะห์ปริมาณสารประเภทฟูแรน

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ข

การวิเคราะห์ปริมาณสารประเภทฟูแรนด้วย HPLC เนื่องจากสารที่ต้องการวิเคราะห์มีจำนวน 3 ชนิด และปริมาณสารตัวอย่างมีผลิตภัณฑ์หลายชนิด จึงเลือกใช้วิธี External standard ในการวิเคราะห์ปริมาณสาร โดยมีขั้นตอนดังนี้

การเตรียมสารละลายมาตรฐาน

ในการหาปริมาณสารประเภทฟูแรน คือ ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล เฟอร์ฟูรัล และ เมทิลเฟอร์ฟูรัล สามารถทำได้ดังนี้

ก) หาภาวะที่เหมาะสมที่จะใช้ในการวิเคราะห์โดย

เลือกใช้คอลัมน์ 150x4.6 มม. C18 Varian รุ่น micrisorb

เฟสเคลื่อนที่เป็น 90/10 Acetonitrile/H₂O

อัตราการไหล 0.5 มิลลิลิตรต่อนาที

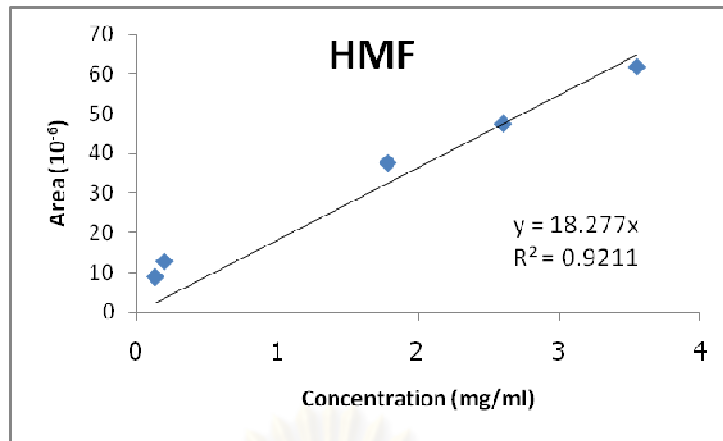
อุณหภูมิคอลัมน์ 65 องศาเซลเซียส

ดีเทกเตอร์ UV-VIS ที่ 285 นาโนเมตร

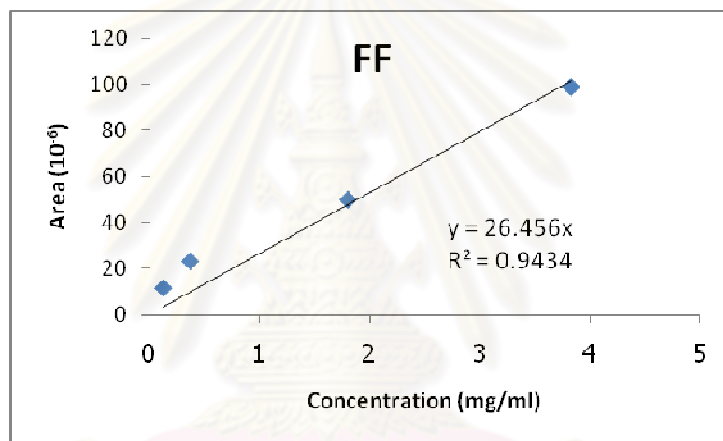
ข) เตรียมสารละลายมาตรฐานของสารทั้งสามชนิดนี้ โดยใช้สารแต่ละชนิดนำไปละลายในน้ำ (HPLC grade) อย่างน้อย 4 ความเข้มข้น

ค) ฉีดสารละลายมาตรฐาน 5 ไมโครลิตร เข้าเครื่อง HPLC จะได้โครมาโทแกรม ทำเช่นนี้หลายๆครั้ง จะได้พื้นที่พีคเฉลี่ย

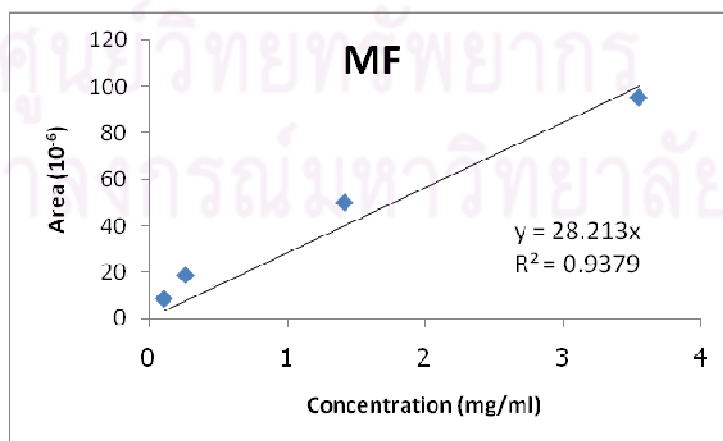
ง) สร้าง calibration plot จะได้ calibration curve โดยใช้สารที่ทราบปริมาณหรือความเข้มข้นที่แน่นอน 3 ความเข้มข้น แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วย HPLC เพื่อหาพื้นที่พีค แล้วนำมาเขียนกราฟระหว่างความเข้มข้นกับพื้นที่พีค จะได้กราฟเป็นเส้นตรง โดยที่สมการความสัมพันธ์เส้นตรงที่ได้จะนำไปใช้คำนวณหาความเข้มข้นของสารประเภทฟูแรนในสารตัวอย่าง ดังรูป ข1-ข3



รูปที่ ข1 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานไฮดรอกซีเมทิลเฟอรัลกับพื้นที่พีคจากการวิเคราะห์ด้วย HPLC



รูปที่ ข2 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานเฟอรัลกับพื้นที่พีคจากการวิเคราะห์ด้วย HPLC



รูปที่ ข3 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานเมทิลเฟอรัลกับพื้นที่พีคจากการวิเคราะห์ HPLC

การวิเคราะห์ตัวอย่าง

ก) กรองตัวอย่างที่ได้จากการทดลองด้วยตัวกรองขนาดรูพรุน 0.22 ไมครอนเมตรลงใน vial ขนาด 1 มิลลิลิตร ปิดฝาจากนั้นนำไปวางในถาดใส่สารตัวอย่างของเครื่อง HPLC

ข) ใช้ภาวะการวิเคราะห์เช่นเดียวกับสารมาตรฐาน เพื่อวัดค่าพื้นที่พีคแล้วนำไปคำนวณหาปริมาณความเข้มข้นจากกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารมาตรฐานและพื้นที่ใต้กราฟ ดังรูป ข1ข2 และ ข3 สำหรับสาร ไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟูรัล เพอร์ฟูรัล และเมทิลเพอร์ฟูรัลตามลำดับ

จากความเข้มข้นของสารประเภทฟูแรน และการวัดปริมาตรสารผลิตภัณฑ์ เมื่อเทียบกับปริมาณสารตั้งต้น สามารถคำนวณหาร้อยละผลได้ (% yield) ดังสมการ

$$\% \text{yield} = \frac{\text{conc.Furan}(mg / ml) \times \text{product}(ml)}{\text{Cellulose}(mg)} \times 100\%$$

ตัวอย่างการคำนวณหาร้อยละผลได้ของสารไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟูรัลเมื่อเทียบกับเซลลูโลส

การทดลองที่ 2 ลำดับที่ 15 เซลลูโลสที่ใช้ 0.06 กรัม หรือ 60 มิลลิกรัม ได้ผลิตภัณฑ์ของเหลว 1.2 มิลลิลิตร ผลการวิเคราะห์ HPLC ได้สารไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟูรัล 2.63 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ดังนั้นร้อยละผลได้คือ

$$\% \text{yield} = \frac{2.63(mg / ml) \times 1.20(ml)}{60(mg)} \times 100\% = 5.26\%$$

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายทวีผล แก้วศิริ เกิดวันที่ 20 ธันวาคม พ.ศ. 2526 ที่อำเภอด่านซ้าย จังหวัดเลย สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาฟิสิกส์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2548 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิตสาขาวิชาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2550



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย