การหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการสลายลิกนินเพื่อได้วานิลลิน บนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Al_2O_3

Optimization of Lignin Degradation to Vanillin over Cu/Al_2O_3 Catalyst

ศิรวิชญ์ แสงนาค (Sirawit Sangnak)* ดร.พงษ์เสริฐ ศรีพรหม (Dr.Pongsert Sriprom)**
ดร.อาทิตย์ เนรมิตตกพงศ์ (Dr.Arthit Neramittagapong)***
ดร.สุธาสินี เนรมิตตกพงศ์ (Dr.Sutasinee Neramittagapong)[1]***

(Received: *July 21, 2021*; Revised: *August 19, 2021*; Accepted: *September 14, 2021*)

บทคัดย่อ

การหาสภาวะที่ดีที่สุดในการสลายลิกนินเพื่อได้วานิลลินบนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Al_2O_3 ใช้การออกแบบการทดลอง บ็อกซ์เบห์นเก้นร่วมกับการใช้พื้นผิวตอบสนอง ซึ่งได้ศึกษาผลของ 4 ปัจจัย คือ อุณหภูมิ (80-140 °C) ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (1-2 กรัม) เวลา (30-90 นาที) และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา (0-1 กรัม) โดยมีความเข้มข้นของวานิลลินที่ผลิตได้เป็นตัวแปรตอบสนอง ผลการทดลองที่ได้ถูกนำมาสร้างสมการเชิงถดถอยที่มีความถูกต้องที่ยอมรับได้ (R^2=78.81%) พบว่า การเพิ่มขึ้นของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ทำให้เกิดวานิลลินเพิ่มขึ้นอาจเนื่องจากการรักษาสภาวะที่เป็นด่างในระหว่างการทำปฏิกิริยาทำให้ลดการตกตะกอนของลิกนิน แต่เมื่อเพิ่มเวลาทำปฏิกิริยาทำให้ได้วานิลลินลดลง ซึ่งอาจเกิดจากการสลายตัวของวานิลลิน สำหรับสภาวะที่ดีที่สุดในการสลายลิกนินเพื่อได้วานิลลิน เกิดที่อุณหภูมิ 80 °C เวลาในการทำปฏิกิริยา 48 นาที ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1.38 กรัม และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.98 กรัม ได้ร้อยละผลได้ เท่ากับ 5.65 ± 0.04

ABSTRACT

Optimizing for lignin degradation into vanillin over Cu/Al_2O_3 catalysts was carried out using an experimental design (Box-Behnken Design) in conjunction with Response Surface Methodology (RSM). The effects of all four factors: temperature (80-140 °C), sodium hydroxide loading (1-2 g), reaction time (30-90 min), and catalyst loading (0-1 g) were investigated. The vanillin concentration produced was used as the response variable. The results obtained have been used to generate a regression equation with acceptable accuracy (R^2= 78.81%). It was shown that an increase of sodium hydroxide increased the vanillin content. It may be due to the treatment of alkalinity during the reaction reducing the lignin precipitation. However, the longer reaction time resulted in lower vanillin yield, possibly due to vanillin breakdown. The best conditions to break down lignin to obtain vanillin were expected to occur at 80°C, reaction time of 48 min, sodium hydroxide of 1.38 g, and catalyst amount of 0.98 g, resulting in the mean vanillin yield at 5.65 ± 0.04 %.

คำสำคัญ: การสลายลิกนิน วานิลลิน สารมูลค่าเพิ่ม

Keywords: Lignin degradation, Vanillin, High value-added compound

[1]*Corresponding author: sutasineene@kku.ac.th*

**นักศึกษา หลักสูตรปรัชญาดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น*

***ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สาขาวิศวกรรมแปรรูปอาหาร คณะอุตสาหกรรมอาหาร สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง*

****รองศาสตราจารย์ สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น*

บทนำ

วานิลลิน (4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde) เป็นส่วนประกอบที่สำคัญของกลิ่นวานิลา และสามารถนำไปใช้ในด้านอุตสาหกรรมอาหารและน้ำหอม อีกทั้งยังมีประโยชน์อย่างมากในการสังเคราะห์ตัวยาหลายชนิด [1-3] ในอดีตการผลิตวานิลลินได้จากการสกัดจากเมล็ดวานิลลาโดยตรง แต่ยังไม่เพียงพอต่อความต้องการ ดังนั้น จึงนิยมใช้กระบวนการผลิตวานิลลินจากกัวไอคอล (guaiacol) โดยใช้ปฏิกิริยาไรเมอร์ไทมานน์ (Reimer-Tiemann) คิดเป็นร้อยละ 85 ของวานิลลินทั้งหมดบนโลก [4] แต่อย่างไรก็ตาม กัวไอคอล เป็นสารที่ได้มาจากปิโตรเลียมซึ่งไม่สามารถหมุนเวียนได้ ดังนั้นการหาแหล่งทดแทนที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมที่ได้จากธรรมชาติเป็นสารที่ใช้ได้อย่างต่อเนื่อง ได้มีการรายงานการเกิดวานิลลินจากลิกนินที่โดยปฏิกิริยาออกซิเดชันขั้นสูง [5] ดังนั้นลิกนินเป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการผลิตวานิลลิน กลุ่มวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาการผลิตวานิลจากการสลายของลิกนิน โดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล [6, 7] พบว่า Ni/Al_2O_3 เป็นตัวเร่งที่ดี ในการสลายลิกนินเป็นวานิลลิน แต่การใช้นิกเกิล ต้องใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่สูงมาก ทำให้วานิลลินเกิดสลายตัวระหว่างการทำปฏิกิริยา [8] และได้มีรายงานการใช้ Fe/Al_2O_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า สามารถช่วยลดอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาลงได้ โดยให้ค่าความเข้มข้นของวานิลลินที่ผลิตได้สูงที่สุดที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส แต่ยังคงได้ปริมาณของวานิลลินที่ต่ำเนื่องจากมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาต่ำ [9, 10] สำหรับ Kang และคณะ [11] ได้รายงานสรุปการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อกระบวนการสลายตัวของลิกนินในช่วงอุณหภูมิ 100 ถึง 320 องศาเซลเซียส พบว่า ทองแดง (Cu) มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงที่สุด คณะผู้วิจัยจึงมีความสนใจที่จะนำ Cu/Al_2O_3 มาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่เนื่องจากอุณหภูมิไม่ได้เป็นตัวแปรเดียวที่มีผลต่อปฏิกิริยานี้ ซึ่งมีรายงานของ Sriprom และคณะ [12, 13] ได้กล่าวถึงการหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการผลิตวานิลลินโดยปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation reaction) โดยใช้การออกแบบการทดลอง แบบ Box-Behnken Design (BBD) พบว่า การเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ทำให้ปริมาณของวานิลลินเพิ่มขึ้นเนื่องจากการยับยั้งสภาวะที่เป็นกรดจากการเกิดกรดคาบอกซิลิก และเวลาที่ทำปฏิกิริยาที่นานเกินไปจะทำให้เกิดการสลายตัวของวานิลลิน

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาการสลายลิกนินเพื่อได้วานิลลินบนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Al_2O_3 โดยศึกษาผลของปัจจัย คือ อุณหภูมิ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา และปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ ต่อการเกิดวานิลลิน และหาสภาวะที่ดีที่สุดในการเกิดปฏิกิริยาสลายลิกนินเพื่อได้วานิลลิน

วิธีการวิจัย

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา $10\%Cu/Al_2O_3$ ถูกเตรียมด้วยวิธีการเอิบชุ่มแบบเปียก (incipient-wetness impregnation) โดยใช้ $Cu(NO_3)_2.9(H_2O)$ (Loba Chemie, India) เป็นสารตั้งต้น โดยละลาย $Cu(NO_3)_2.9(H_2O)$ ตามปริมาณที่ต้องการในน้ำปราศจากไอออน แล้วนำสารละลายที่ได้ไปคลุกเคล้ากับ Al_2O_3 ให้ชุ่ม อบตัวอย่างที่ได้จากการเอิบชุ่มในตู้อบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำตัวอย่างที่แห้งแล้วไปเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

$10wt\%Cu/Al_2O_3$ ถูกวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยการดูดซับไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส ในเครื่องดูดซับก๊าซ (Gas adsorption unit, Model ASAP 2010) และคำนวณพื้นที่ผิวจากไอโซเทอมการดูดซับด้วยสมการของ

Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett and Edward Teller (BET) และวิเคราะห์หาปริมาณของโลหะด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscopy/X-ray microanalysis (SEM/EDS)

การออกแบบการทดลอง

ในการศึกษานี้ จะใช้การออกแบบการทดลองแบบ BBD โดยสร้างจากโปรแกรม MINITAB 16 statistical software (Minitab, Inc., Pennsylvania, USA) เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการสลายลิกนินด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล ซึ่งการกำหนดตัวแปร ขอบเขตและระดับของแต่ละปัจจัย ได้กำหนดไว้ดังแสดงในตารางที่ 1 จากนั้นนำขอบเขตและปัจจัยมาออกแบบการทดลองได้ทั้งหมด 27 การทดลอง ดังตารางที่ 2

การสังเคราะห์วานิลลินบนตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Cu/Al_2O_3

การศึกษาการสังเคราะห์วานิลลิน จากการสลายตัวของลิกนินถูกดำเนินการในเครื่องปฏิกรณ์ตามการทดลองของ Pattaraporn [14] โดยใช้การทดลองที่ได้จากการออกแบบทดลองแบบ BBD ซึ่งใช้สารละลายลิกนิน (Aldrich, USA) ที่มีความเข้มข้น 1,000 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 250 มิลลิลิตร โดยใส่ในขวดสองคอ เติมตัวเร่งปฏิกิริยาและโซเดียมไฮ-ดรอกไซด์ตามที่กำหนด กวนสารเครื่องกวนด้วยความเร็วคงที่ จากนั้นให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการทดลอง ทำการทดลองที่อุณหภูมิที่กำหนด ตามเวลาที่ได้กำหนดไว้ในแต่ละการทดลอง เก็บตัวอย่างของเหลวที่ได้เมื่อเสร็จสิ้นการทดลอง โดยตัวอย่างที่ได้นำมาปรับค่าความเป็นกรด-ด่าง ด้วยกรดซัลฟูริก เพื่อให้ลิกนินตกตะกอน และกรองด้วยกระดาษกรองขนาด 0.22 ไมครอน จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง High Performance Liquid Chromatography (HPLC) (Water e2695) เพื่อวิเคราะห์ความเข้มข้นของวานิลลินที่ได้ โดยใช้คอลัมน์ Generix C_{18} ความยาวคลื่น เท่ากับ 274 นาโนเมตร โดยที่สารตัวพาเป็นสารผสมระหว่าง เมทานอล และ 1% กรดอะซิติก (30:70 , โดยปริมาตร) ที่อัตราการไหล 0.75 มิลลิลิตรต่อนาที

ผลการทดลอง

ลักษณะพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อทำการเติมโลหะทรานซิชัน Cu บนตัวรองรับ Al_2O_3 ถูกวิเคราะห์ด้วยสมการ BET โดยใช้ไนโตรเจนเหลวเป็นตัวดูดซับ พบว่า มีพื้นที่ผิว 154.33 ตารางเมตรต่อกรัม (ตารางที่ 3) และทำการวัดปริมาณของโลหะบนตัวรองรับด้วยวิธี EDS พบว่า มีการกระจายตัวของ Cu บนพื้นผิวของตัวรองรับ Al_2O_3 ร้อยละ 11.2 ดังภาพที่ 1 ค่าที่ได้เป็นค่าเฉลี่ยที่สูงกว่าปริมาณที่เติมไป แสดงให้เห็นถึงการกระจายตัวที่ไม่สม่ำเสมอ

จากการออกแบบการทดลองโดยใช้ BBD เพื่อศึกษาปัจจัยในการสลายลิกนิน 4 ปัจจัย ได้แก่ อุณหภูมิ ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ เวลาในการทำปฏิกิริยา และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถออกแบบการทดลองได้ทั้งหมด 27 การทดลอง ได้ค่าวานิลลินสูงสุดเท่ากับ 60.9 แสดงดังตารางที่ 2

สำหรับความเข้มข้นของวานิลลินที่ได้จากการทดลองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Cu/Al_2O_3 สามารถพิจารณาความน่าเชื่อถือของข้อมูลได้จากภาพที่ 2 เป็นกราฟที่ใช้ตรวจสอบความคลาดเคลื่อนของข้อมูล กล่าวคือถ้าข้อมูลไม่กระจายตัวอยู่บนเส้นตรงแสดงว่าข้อมูลมีข้อผิดพลาด แต่หากข้อมูลมีการกระจายตัวอยู่บนเส้นตรงแสดงว่าข้อมูลมีความถูกต้อง จากกราฟ Normal Probability (ภาพที่ 2 (a)) พบว่าข้อมูลมีการกระจายตัวอยู่บนเส้นตรง แสดงว่าข้อมูลที่ได้จากการทดลองมีความถูกต้องและน่าเชื่อถือ นอกจากนี้จากกราฟ Versus fits (ภาพที่ 2 (b)) เป็นกราฟที่บอกถึงความเสถียรของความแปรปรวนของข้อมูล ซึ่งเป็นกราฟที่แสดงถึงการกระจายตัวของข้อมูล ซึ่งข้อมูลที่มีความถูกต้องควรมีการกระจายตัวของข้อมูลที่ดี ไม่เกาะกันเป็นกระจุก หรือข้อมูลไม่รวมอยู่ที่จุดใดจุดหนึ่ง และผลจากการทดลองพบว่า ข้อมูลที่ได้มีการกระจายตัวที่ดี และไม่รวมอยู่ที่จุดใดจุดหนึ่ง แสดงถึงข้อมูลที่ได้มีความถูกต้อง อีกทั้งจากกราฟ Histogram (ภาพที่ 2 (c)) เป็นกราฟที่แสดงเส้นโค้งปกติ (normal curve) และจากการทดลองพบว่าแนวโน้มของข้อมูลมีลักษณะโค้งเข้าหา

ศูนย์กลาง สามารถแสดงถึงเส้นโค้งปกติ นั่นแสดงว่าข้อมูลที่ได้จากการทดลองมีความถูกต้องและกราฟ Versus order (ภาพที่ 2 (d)) จะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า standard residual และชุดการทดลองทั้งหมด ชุดข้อมูลที่มีความถูกต้องจะต้องมีการกระจายตัวที่ดี มีการกระจายตัวทั้งขึ้นและลงระหว่างเส้นกราฟไม่เป็นแบบแผน ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าทุกชุดข้อมูลมีการกระจายตัวที่ดี ไม่เป็นแบบแผน จากผลข้างต้น ไม่แสดงข้อมูลที่ไม่ถูกต้องจนมีนัยสำคัญ ดังนั้นจึงสามารถนำข้อมูลไปวิเคราะห์ในทางสถิติต่อไปได้

จากปริมาณความเข้มข้นของวานิลลิน (Y) ที่ได้จากการสลายตัวของลิกนิน (ตารางที่ 2) สามารถนำมาสร้างสมการถดถอยเพื่อใช้เป็นแบบจำลองการเกิดวานิลลินได้ดังสมการ (1)

$$\begin{aligned} Y\ (mg/l) = {} & 29.8 - 0.452\ (X_1) + 21.9\ (X_2) - 0.129\ (X_3) + 99.2\ (X_4) + 0.00077\ (X_1X_1) - 17.0\ (X_2X_2) \\ & - 0.00331\ (X_3X_3) - 28.6\ (X_4X_4) + 0.301\ (X_1X_2) + 0.00011\ (X_1X_3) - 0.329\ (X_1X_4) \\ & + 0.296\ (X_2X_3) - 13.5\ (X_2X_4) + 0.033\ (X_3X_4) \end{aligned} \quad (1)$$

จากข้อมูลที่ได้จากการทดลองนี้มีความถูกต้องโดยมี R^2 เท่ากับ ร้อยละ 78.81 ซึ่งอยู่ในช่วงที่ยอมรับได้ จึงสามารถนำสมการ (1) มาใช้ในการทำนายผลการทดลองในขั้นต่อไปได้ และจากภาพที่ 3 พบว่าทองแดงที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา มีผลต่อการเกิดเป็นวานิลลินที่สูงมาก เนื่องจากทองแดง เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสูง จึงทำให้ลิกนินเกิดการแตกตัวได้ดีขึ้น โดยการเพิ่มปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา จะช่วยให้เกิดวานิลลินที่ดีขึ้น และพบว่า ปริมาณของโซเดียม-ไฮดรอกไซด์ที่เพิ่มขึ้นมีผลต่อการเกิดวานิลลินที่เพิ่มขึ้นอีกด้วย เนื่องจากการแตกตัวของโซเดียมไฮดรอกไซด์กลายเป็นโซเดียมประจุบวก และไฮดรอกไซด์ประจุลบ โดยที่โซเดียมไอออนจะไปสร้างประจุบวกกับลิกนิน และทำให้เกิดขั้วพันธะอีเทอร์ ทำให้ตำแหน่งออกซิเจนเป็นเป็นประจุบวกจึงเสถียรมากขึ้น ช่วยลดพลังงานที่จำเป็นสำหรับตัดพันธะอีเทอร์ และส่งเสริมการเกิดพันธะอีเทอร์ อีกทั้งการแตกตัวของลิกนิน ทำให้เกิดสภาวะที่เป็นกรด ซึ่งจะส่งผลต่อการละลายของลิกนินในสารละลาย โดยการเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เพิ่มขึ้น ทำให้สารละลายลิกนินนั้นยังคงสภาวะเป็นด่าง ทำให้ลิกนินละลายอยู่สารละลายตลอด แต่เวลาในการทำปฏิกิริยาที่มากเกินไป จะส่งผลต่อการสลายตัวของวานิลลิน ทำให้ปริมาณของวานิลลินลดลง ซึ่งสอดคล้องกับการทดลองของ Pornyamon [15]

จากกราฟโครงร่างของแต่ปัจจัยที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่อความเข้มข้นของวานิลลิน โดยใช้ 10%Cu/Al_2O_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า ภาพที่ 4 (a) เมื่อเพิ่มปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์และอุณหภูมิ จะทำให้เกิดวานิลลินที่มากขึ้น เนื่องจากอุณหภูมิช่วยในการสลายตัวของลิกนิน ทำให้เกิดวานิลลินที่มากขึ้น แต่การใช้อุณหภูมิที่สูงเกินไปจะทำให้วานิลลินมีปริมาณลดลง เนื่องจากอุณหภูมิส่งผลต่อการสลายตัวของวานิลลินด้วยเช่นกัน ภาพที่ 4 (b) พบว่า เวลาในการทำปฏิกิริยาที่สั้นจะสามารถทำให้ลิกนินสลายเป็นวานิลลินได้ดีกว่า เนื่องจากเวลาที่มากเกินไปจะทำให้วานิลลินเกิดการสลายตัวเป็นสารอื่นต่อไป [8] ภาพที่ 4 (c) พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยามีส่วนช่วยทำให้เกิดปฏิกิริยาที่ไวขึ้น โดยการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากขึ้น ทำให้ช่วยลดอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาได้ ภาพที่ 4 (d) พบว่า การเพิ่มปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์จะช่วยให้ลิกนินสลายเป็นวานิลลินได้เป็นเวลาที่นานขึ้น เนื่องจากการสลายตัวของลิกนินที่เพิ่มขึ้นจะให้เกิดสภาวะที่เป็นกรด แต่การเพิ่มปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ จะทำให้สารละลายยังคงสภาวะเป็นด่าง ซึ่งทำให้ลิกนินยังคงสถานะเป็นสารละลาย ภาพที่ 4 (e) พบว่า ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาและปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์มีผลต่อการเกิดวานิลลิน โดยการเพิ่มขึ้นของตัวแปรทั้งสองจะทำให้ลิกนิน สลายตัวเป็นวานิลลินได้ดีขึ้น เนื่องจากการเพิ่มปริมาณโซเดียมไฮดรอก-ไซด์ จะทำให้สารละลายยังคงสภาวะเป็นด่าง ซึ่งทำให้ลิกนินยังคงสถานะเป็นสารละลาย และภาพที่ 4 (f) พบว่า เวลาใน

การทำปฏิกิริยาไม่ได้ผลต่อการเกิดวานิลลิน ถึงแม้ว่าจะเพิ่มปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาก็ไม่ได้ส่งผล อาจเนื่องมาจากการสลายตัวของวานิลลินไปเป็นสารอื่น [8] หรืออาจจะเกิดการพอลิเมอร์ไรเซชันซ้ำ [15]

จากการทำนายด้วยการใช้พื้นผิวตอบสนอง (Response Surface Methodology, RSM) สำหรับการสลายลิกนิน โดยใช้ 10%Cu/Al_2O_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อให้ได้วานิลลินที่มีความเข้มข้นสูงที่สุด ได้คาดการณ์ว่า จะได้ความเข้มข้นของวานิลลินถึง 60.9 มิลลิกรัมต่อลิตร หรือร้อยละผลได้ (Yield) เท่ากับร้อยละ 6.09 เมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 80 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา คือ 48 นาที ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ คือ 1.38 กรัม และปริมาณของ 10%Cu/Al_2O_3 ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา คือ 0.98 กรัม ดังนั้น ทางคณะผู้วิจัยได้ทดสอบที่สภาวะดังกล่าวจำนวน 3 ครั้ง พบว่า ลิกนินสลายตัวเป็นวานิลลินได้ค่าความเข้มข้นเฉลี่ย 56.5 ± 0.4 มิลลิกรัมต่อลิตร หรือร้อยละผลได้เท่ากับ 5.65 ± 0.04 โดยสภาวะที่เหมาะสมที่สุดนี้เป็นสภาวะที่มีอุณหภูมิต่ำ ความดันบรรยากาศปกติ และใช้เวลาน้อย เมื่อเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา ดังตารางที่ 3 พบว่า 10%Cu/Al_2O_3 ทำให้ลิกนินสลายตัวเป็นวานิลลินที่สภาวะไม่รุนแรงเมื่อเทียบกับการทำปฏิกิริยาด้วย นิกเกิล และเหล็ก ดังนั้น 10%Cu/Al_2O_3 จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาที่สภาวะที่ไม่รุนแรงทำให้สามารถนำตัวเร่งชนิดนี้ไปพัฒนาเพื่อผลิตวานิลลินได้ต่อไป

สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาการผลิตวานิลลินจากการสลายตัวของลิกนิน โดยใช้การออกแบบการทดลอง และหาสภาวะที่ดีที่สุด ด้วย บ็อกซ์เบห์นเก้น โดยศึกษาปัจจัยทั้งหมด 4 ปัจจัย คือ อุณหภูมิ ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ เวลา และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าข้อมูลถูกนำไปวิเคราะห์เชิงสถิติ เพื่อสร้างสมการถดถอย ซึ่งสมการที่ได้สามารถทำนายผลได้เปรียบเทียบปัจจัยร่วมระหว่างปัจจัยต่างๆ พบว่า การสลายตัวของลิกนิน จะเกิดสภาวะที่เป็นกรดขึ้น ทำให้ลิกนินละลายตัวได้น้อยลง ดังนั้นการเพิ่มปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ จะช่วยให้สารละลายมีสภาวะเป็นด่าง ทำให้ลิกนินละลายตัวได้ตลอดเวลาที่ทำปฏิกิริยา แต่เวลาในการทำปฏิกิริยาที่มากเกินไปจะส่งผลให้ วานิลลินเกิดการสลายตัวเป็นสารอื่นต่อไป หรืออาจจะเกิดการพอลิเมอร์ไรเซชันซ้ำ ทำให้ปริมาณวานิลลินลดลง และอุณหภูมิในการทดลองส่งผลต่อการสลายตัวของทั้งลิกนิน และวานิลลิน เมื่ออุณหภูมิที่สูงขึ้น ทำให้วานิลลินที่ได้มีปริมาณลดลง สภาวะที่ดีที่สุดของการเกิดวานิลลิน คือ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 80 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา คือ 48 นาที ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ คือ 1.38 กรัม และปริมาณของ 10%Cu/Al_2O_3 ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา คือ 0.98 กรัม ลิกนินสลายตัวเป็นวานิลลินได้ค่าเฉลี่ย 56.5 ± 0.4 มิลลิกรัมต่อลิตร หรือร้อยละผลได้ เท่ากับ 5.65 ± 0.04 โดยสภาวะที่เหมาะสมที่สุดนี้เป็นสภาวะการเกิดปฏิกิริยาที่ไม่รุนแรงทำให้สามารถนำไปพัฒนาเพื่อผลิตวานิลลินได้ต่อไป

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนการทำวิจัยจากทุนวิจัยสำหรับคณาจารย์บัณฑิตศึกษา เพื่อให้สามารถรับนักศึกษาที่มีความสามารถและศักยภาพสูงเข้าศึกษาในหลักสูตรและทำวิจัยในสาขาที่อาจารย์มีความเชี่ยวชาญ ประจำปีการศึกษา 2558 (581T212)

เอกสารอ้างอิง

1. Araújo JDP, Grande CA, Rodrigues AE. Structured packed bubble column reactor for continuous production of vanillin from Kraft lignin oxidation. Catalysis Today. 2009;147, Supplement:S330-S335.
2. Bjørsvik H-R, Liguori L. Organic Processes to Pharmaceutical Chemicals Based on Fine Chemicals from Lignosulfonates. Organic Process Research & Development. 2002;6(3):279-290.
3. Walton NJ, Mayer MJ, Narbad A. Vanillin. Phytochemistry. 2003;63(5):505-515.
4. Villar J, Caperos A, Garcia-Ochoa F. Oxidation of Hardwood Kraft-lignin to Phenolic Derivatives with Oxygen as Oxidant. Wood Science and Technology. 2001;35:245-255.
5. Sriprom P. Treatment of Wastewater From Pulp And Paper Industry Using Advance Oxidation Process: Khon Kaen University; 2015.
6. Voitl T, Rohr PRv. Demonstration of a Process for the Conversion of Kraft Lignin into Vanillin and Methyl Vanillate by Acidic Oxidation in Aqueous Methanol. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2010;49(2):520-525.
7. Sriprom P, Leephisuth P, Neramittagapong A, Neramittagapong S. Partial oxidation of synthesized wastewater containing lignin to vanillin and phenol under mild conditions. Energy Reports. 2020;6:719-723.
8. Sangnak S, Neramittagapong A, Neramittagapong S. Degradation of Lignin to High Value-Added Compounds Using Hydrothermal Method Over Ni/Al_2O_3 Catalyst. KKU Research Journal (Graduate Studies). 2015;15(4):36-44.
9. Phithakkuncharoen W, Neramittagapong A, Neramittagapong S. Vanillin production from lignin degradation using hydrothermal method over Fe_2O_3/Al_2O_3 catalysts. KKU Engineering Journal. 2016;43 (2016)(Special Issue (S1):The 6th KKU International Engineering Conference 2016):84-86.
10. Chaiyasat K, Sriprom P, Neramittagapong A, Neramittagapong S. Lignin Degradation to Vanillin by Hydrothermal Process Over Fe_2O_3/Al_2O_3 Catalyst. KKU Research Journal (Graduate Studies). 2017;16 No. 4 (2016)(Vol. 16 No. 4 (2016)):74-81.
11. Kang S, Li X, Fan J, Chang J. Hydrothermal conversion of lignin: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2013;27:546-558.
12. Sriprom P. Optimization of Lignin Conversion by Hydrothermal Method for Recovery of Vanillin. Journal of the Japan Institute of Energy. 2020:215-219.
13. Leephisuth P, Neramittagapong S, Neramittagapong A. Optimization of Lignin Degradation to Phenol Using Wet Oxidation Under Mild Condition. KKU Research Journal (Graduate Studies). 2020(Vol. 20 No. 1 (2020)):90-101.
14. Suttaphakdee P. SYNTHESIS OF BIO - BASED FOAM FROM NATURAL RESIN. Graduate School: Khon Kaen University; 2021.
15. Leephsuth P. DEGRADATION OF LIGNIN TO PHENOL USING HYDROTHERMAL OVER METAL OXIDE CATALYST. Graduate School: Khon Kaen University; 2019.

ตารางที่ 1 ตัวแปรและระดับของปัจจัย

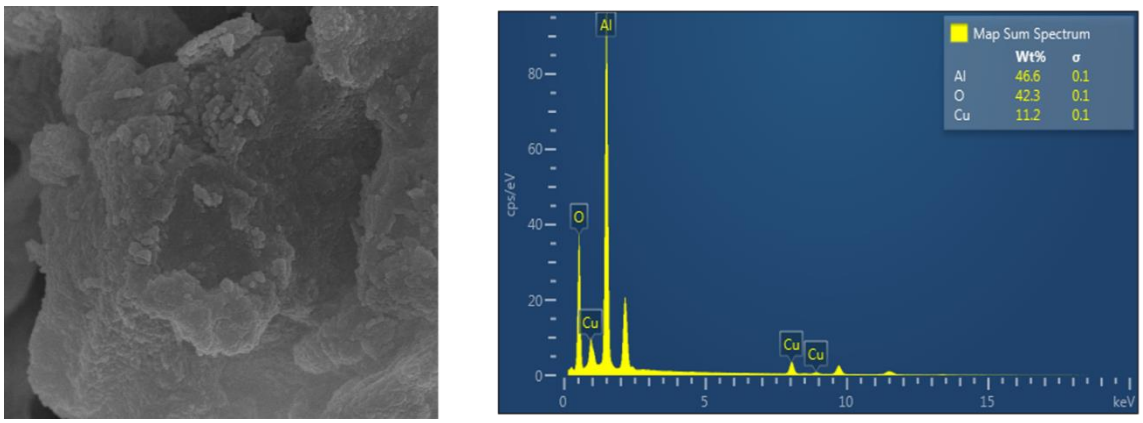
ปัจจัย	หน่วย	ระดับ		
		ต่ำ (-1)	กลาง (0)	สูง (+1)
อุณหภูมิ (X_1)	องศาเซลเซียส	80	110	140
ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (X_2)	กรัม	1	1.5	2
เวลา (X_3)	นาที	30	60	90
ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา (X_4)	กรัม	0	0.5	1

ตารางที่ 2 ผลการทดลองการสังเคราะห์วานิลลินบนตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Cu/Al_2O_3

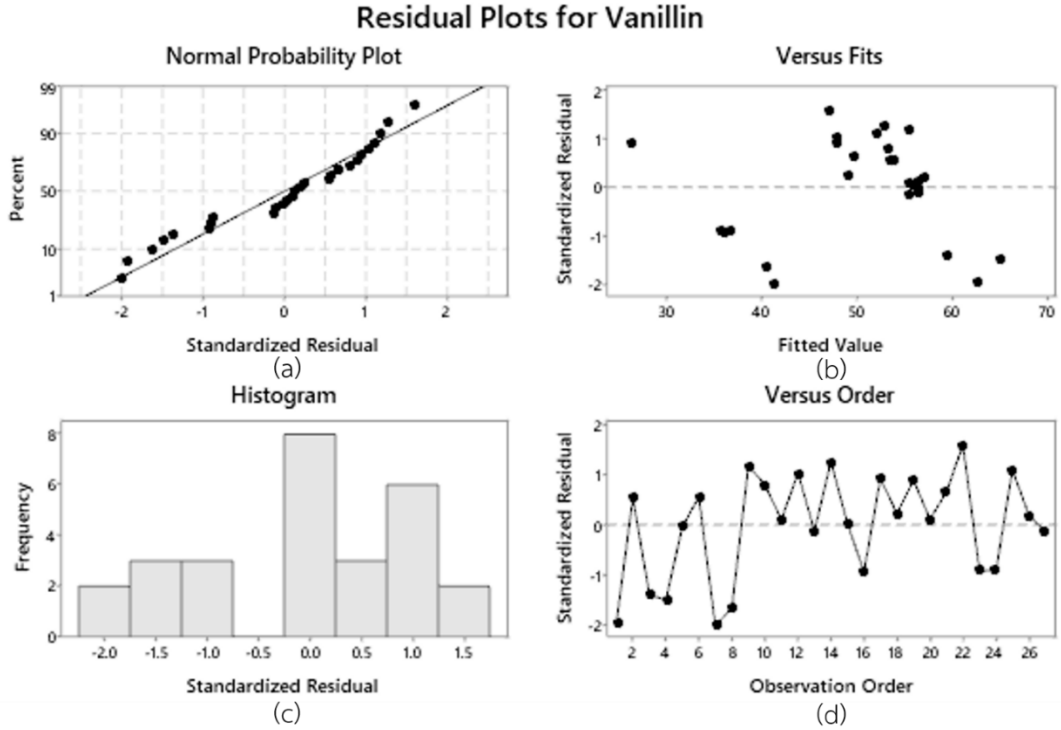
Run	X_1	X_2	X_3	X_4	Y (mg/l)
1	-1	0	0	1	54.0
2	0	1	-1	0	56.4
3	0	1	1	0	53.3
4	1	1	0	0	58.5
5	0	0	0	0	56.4
6	1	0	0	1	56.0
7	1	-1	0	0	32.2
8	0	0	-1	-1	33.0
9	-1	1	0	0	60.9
10	0	0	1	1	57.0
11	0	0	-1	1	56.0
12	0	-1	-1	0	52.6
13	0	0	0	0	55.9
14	1	0	1	0	58.7
15	1	0	-1	0	56.2
16	0	0	1	-1	31.9
17	0	-1	0	-1	30.4
18	0	-1	0	1	50.1
19	0	1	0	-1	51.9
20	0	0	0	0	57.2
21	-1	-1	0	0	52.7
22	1	0	0	-1	54.4
23	0	-1	1	0	31.7
24	-1	0	0	-1	32.6
25	-1	0	1	0	57.1
26	0	1	0	1	58.2
27	-1	0	-1	0	55.0

ตารางที่ 3 ตารางเปรียบเทียบการเร่งปฏิกิริยาการเกิดวานิลลินด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะบนตัวรองรับอะลูมินา

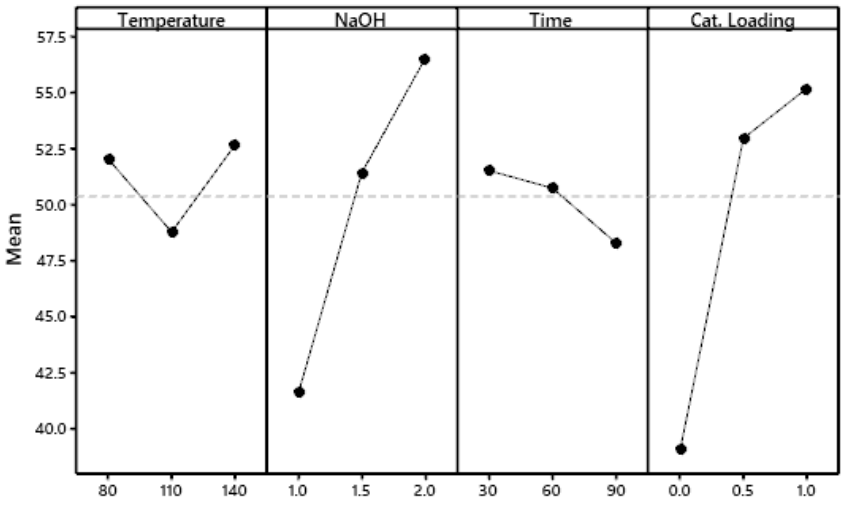
ชนิดโลหะ	BET (m^2/g)	EDS (%)	สภาวะของปฏิกิริยา						Yield (%)	อ้างอิง
			Temperature (^oC)	Time (min)	Pressure (bar)	NaOH (g)	Catalyst (g)	Gas		
Cu	154.33	11.2	80	60	1	2	0.5	Air	6.09	-
Ni	136.19	9.72	275	120	10	1	1	N_2	6.56	[8]
Fe	214	9.60	120	30	10	1	1	O_2	6.46	[10]



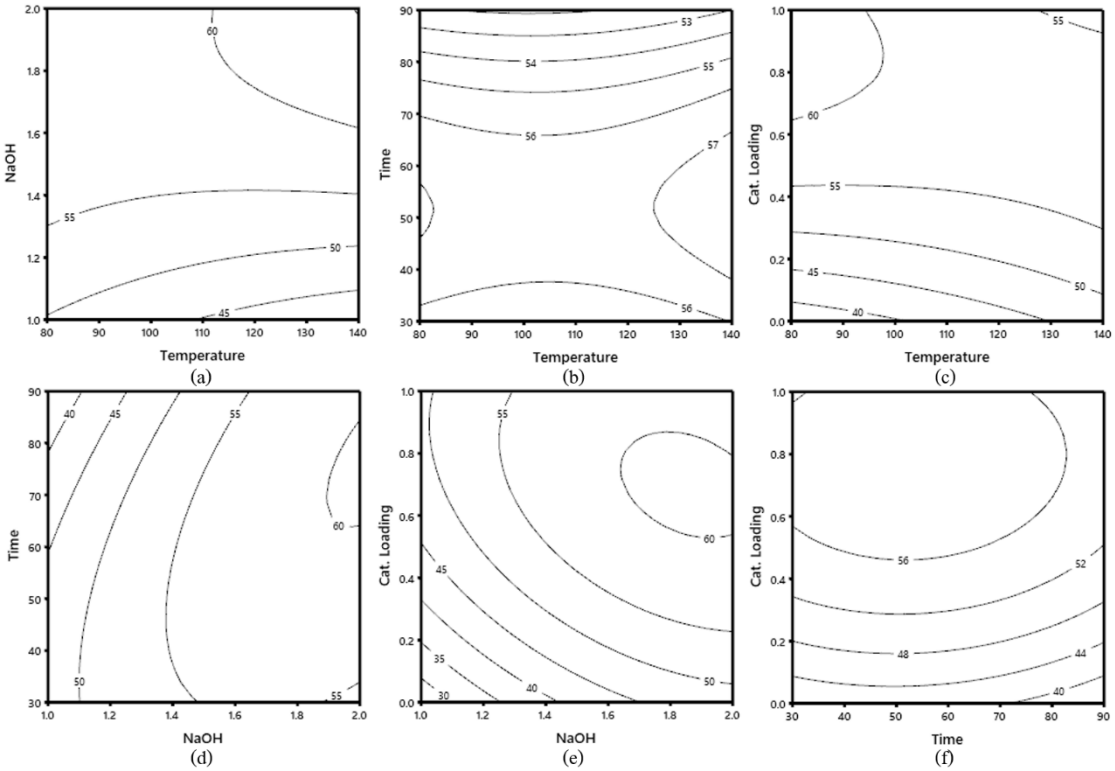
ภาพที่ 1 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตัวเร่ง 10%Cu/Al_2O_3



ภาพที่ 2 ค่าความผิดพลาดมาตรฐานของข้อมูลเมื่อเทียบกับ a) Normal probability plot, b) versus fit, c) Histogram และ d) Versus order



ภาพที่ 3 ผลกระทบหลักของปัจจัยที่มีผลต่อความเข้มข้นของวานิลลินที่ผลิตได้



ภาพที่ 4 ภาพร่างของผลปฏิสัมพันธ์ระหว่างปัจจัยต่อความเข้มข้นของวานิลลินที่ผลิตได้ a) NaOH กับอุณหภูมิ, b) เวลากับอุณหภูมิ, c) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยากับอุณหภูมิ, d) เวลากับ NaOH, e) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยากับ NaOH, f) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยากับเวลา