

ผลการสลายลิกนินเพื่อได้สารมูลค่าเพิ่มด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล บนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Degradation of Lignin to High Value-Added Compounds Using Hydrothermal Method Over $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalyst

ศิววิทย์ แสงนาค (Sirawit Sangnak)* พงษ์เสรี ศรีพรหม (Pongsert Sriprom)**

ดร.อาทิตย์ เนรมิตตกพงศ์ (Dr.Arthit Neramittagapong)***

ดร.สุธาสิณี เนรมิตตกพงศ์ (Dr.Sutasinee Neramittagapong)^{1***}

บทคัดย่อ

ปฏิกิริยาการสลายตัวของลิกนินด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล ได้ถูกศึกษาโดยใช้ 10%wt $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยลิกนินที่มีความเข้มข้นเริ่มต้น 500 มิลลิกรัมต่อลิตรได้ถูกทดสอบในเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง ภายใต้ความดันเริ่มต้น 10 บาร์ในบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน พบว่าผลิตภัณฑ์หลักที่เป็นสารมูลค่าสูง คือ วา-นิลลิน และฟีนอล ซึ่งผลิตภัณฑ์ทั้งสองชนิดนี้จะมีค่าความเข้มข้นสูงขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ และพบว่าวา-นิลลินจะมีความเข้มข้นสูงสุด 19 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และฟีนอลมีความเข้มข้นสูงสุด 33 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส ดังนั้น 10%wt $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีศักยภาพในการเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของลิกนินเพื่อได้วา-นิลลิน และฟีนอล

ABSTRACT

Lignin degradation using hydrothermal method over 10%wt $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst was investigated. Lignin degradation was carried out in a high pressure reactor with an initial lignin concentration of 500 mg/l under primarily pressure of 10 bars in nitrogen gas atmosphere. The high value-added products from this reaction were vanillin and phenol. The concentration of vanillin and phenol increased with an increase of temperature. The highest vanillin concentration of 19 mg/l was achieved at 250°C and the highest phenol concentration of 33 mg/l was found at 275°C. In consequence 10%wt $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst has a high potential to catalyze lignin degradation into vanillin and phenol.

คำสำคัญ : ลิกนิน วิธีไฮโดรเทอร์มัล ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Keywords : Lignin, Hydrothermal method, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst

¹ Correspondent author: sutasineene@kku.ac.th

* นักศึกษา หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

** นักศึกษา หลักสูตรปรัชญาดุษฎีบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

*** ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

บทนำ

น้ำยางดำ (black liquor) เป็นน้ำเสียที่มาจากกระบวนการผลิตเยื่อของโรงงานผลิตเยื่อและกระดาษ ซึ่งมีรายงานว่าโรงงานงานผลิตเยื่อและกระดาษทั่วโลกนั้น ผลิตน้ำยางดำประมาณ 240 ล้านตันต่อปี ซึ่งถือว่าเป็นปริมาณที่สูง [1] และในน้ำเสียนี้อาจมีลักษณะเป็นของเหลวสีดำข้น ไม่สามารถปล่อยลงสู่แหล่งน้ำทางธรรมชาติได้โดยตรง และยากต่อการบำบัดทางธรรมชาติ ปัจจุบันน้ำยางดำถูกทำให้เข้มข้นขึ้นด้วยวิธีการระเหย และนำไปเผาเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงในการผลิตพลังงาน แต่น้ำยางดำประกอบด้วยลิกนิน เฮมิเซลลูโลส และสารอนินทรีย์ต่างๆ [2-3] ซึ่งลิกนินนั้น เป็นพอลิเมอร์ที่มีความซับซ้อนเป็นสามมิติ เชื่อมโยงด้วยพันธะอีเทอร์หรือคาร์บอนกับคาร์บอน [4-5] จากโครงสร้างจึงถือได้ว่า ลิกนินเป็นพอลิเมอร์ที่อุดมไปด้วยสารที่มีมูลค่าเพิ่ม ดังนั้นหากสามารถนำลิกนินในน้ำเสียส่วนนี้กลับมาใช้ประโยชน์ได้จะเป็นการเพิ่มมูลค่าของวัสดุเหลือใช้

แต่เนื่องจากลิกนินเป็นพอลิเมอร์สามมิติที่มีความซับซ้อน จึงยากต่อการสลายตัวให้เป็นสารมูลค่าเพิ่ม [6] ดังนั้น จึงได้มีการศึกษาการสลายตัวของลิกนินเพื่อให้เกิดเป็นสารมูลค่าเพิ่ม จากงานวิจัยที่ผ่านมา ส่วนใหญ่จะใช้กระบวนการทางความร้อน (Thermochemical) [7] ซึ่งเป็นกระบวนการที่เปลี่ยนแปลงทางเคมีของชีวมวลที่เป็นของเหลวหนึ่งในนั้น คือ วิธีลิกเกอร์แฟกชัน (ไฮโดรเทอร์มัล) ซึ่งใช้อุณหภูมิ 230-330 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 50-200 บาร์ [4] โดยวิธีการดังกล่าวจะใช้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงในการทำปฏิกิริยา ทำให้ชีวมวลที่มีขนาดใหญ่แตกตัวให้มีขนาดเล็กลง ซึ่งได้มีนักวิจัยทำการศึกษาวิธีไฮโดรเทอร์มัลกับลิกนิน พบว่า สารผลิตภัณฑ์ที่ได้มีฟีนอล ซึ่งเป็นสารมูลค่าเพิ่ม ที่เกิดจากการสลายตัวของลิกนิน [8] ดังนั้นในงานวิจัยนี้ จึงให้ความสนใจในวิธีไฮโดรเทอร์มัล ซึ่งเป็นกระบวนการที่ใช้อุณหภูมิต่ำ แต่วิธีนี้ จำเป็นต้องใช้ความดันในการทำปฏิกิริยาสูง ทางผู้วิจัยจึงได้ทำการศึกษาพบว่า

มีนักวิจัยหลายคนใช้ $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากนิกเกิล (Ni) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดกับปฏิกิริยา ไฮโดรจิโนไลซิส และในขณะเดียวกันยังช่วยให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นอะโรมาติก ไม่สลายตัวด้วย [9] ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาต่อการแตกตัวของลิกนินโดยใช้ $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล เพื่อให้เกิดสารผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารมูลค่าเพิ่ม

วิธีการวิจัย

การเตรียมและวิเคราะห์ 10%wtNi/ Al_2O_3 [10]

อะลูมินาถูกเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอน ใช้อะลูมิเนียมไนเตรท 100 กรัม เป็นสารตั้งต้น ปรับค่าความเป็นกรด-ด่าง ด้วยสารละลายแอมโมเนียมนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และนิกเกิล (Ni) จะถูกเคลือบบนอะลูมินาโดยวิธีเอ็บซุ่มแบบเปียก โดยใช้ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ เป็นสารตั้งต้น นำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส 12 ชั่วโมง และเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นวิเคราะห์โครงสร้างของอะลูมินาด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD) และวิเคราะห์พื้นที่ผิวของอะลูมินาด้วยกระบวนการดูดซับแก๊สไนโตรเจน ด้วยเทคนิค BET วิเคราะห์ปริมาณของ Ni ในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย Scanning Electron Microscopy with X-ray microanalysis (SEM-EDS)

ปฏิกิริยาการสลายตัวของลิกนิน

การศึกษาการสลายลิกนิน ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลถูกดำเนินการในเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง ซึ่งใช้สารละลายลิกนิน ที่มีความเข้มข้น 500 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 500 มิลลิลิตร โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัมต่อลิตร ลงในสารละลายลิกนิน ความดันของก๊าซไนโตรเจนในเครื่องปฏิกรณ์มีความดันเริ่มต้น 10 บาร์ จากนั้นให้ความร้อนกับเครื่องปฏิกรณ์จนถึง

อุณหภูมิที่ต้องการทดลอง ซึ่งอยู่ในช่วง 200-300 องศาเซลเซียส เก็บตัวอย่างนาที่ที่ 0 เมื่ออุณหภูมิถึงค่าที่ต้องการ และเก็บตัวอย่าง ทุก ๆ 30 นาที่ เป็นเวลา 120 นาที่ สำหรับการทดสอบการสลายตัวโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้วิธีทดสอบเช่นเดียวกันโดยไม่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาใด ๆ ในสารละลายลิกนิน

ตัวอย่างที่ได้จากการทดลองถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง High Performance Liquid Chromatography (HPLC) เพื่อวิเคราะห์ความเข้มข้นของฟีนอล และวานิลลินที่ได้ โดยใช้คอลัมน์ Sunfire C18 ความยาวคลื่น เท่ากับ 274 นาโนเมตร โดยที่สารตัวพาเป็นสารผสมระหว่าง เมทานอล และ 1% กรดอะซิติก (30:70, v/v) ที่อัตราการไหล 0.75 มิลลิลิตรต่อนาที และทำการวิเคราะห์การกระจายตัวของสารผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่อง GC-MS ที่อุณหภูมิเริ่มต้น 45 องศาเซลเซียส และทำการเพิ่มอุณหภูมิจนถึง 310 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ เท่ากับ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

ปฏิกิริยาการสลายตัวของวานิลลิน

ปฏิกิริยาการสลายตัวของวานิลลิน ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลถูกดำเนินการในเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง ซึ่งใช้สารละลายวานิลลิน ที่มีความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 500 มิลลิตร โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัมต่อลิตร ลงในสารละลายวานิลลิน ความดันของก๊าซไนโตรเจนในเครื่องปฏิกรณ์มีความดันเริ่มต้น 10 บาร์ จากนั้นให้ความร้อนกับเครื่องปฏิกรณ์จนถึงอุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส และทำการเก็บตัวอย่าง อย่างเนื่องเป็นเวลา 780 นาที่ ตัวอย่างที่ได้นำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง HPLC เช่นเดียวกับตัวอย่างการสลายตัวของลิกนิน

ผลการวิจัย

จากการทดลองปฏิกิริยาการสลายลิกนินด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส เวลา 120 นาที่ และทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC-MS พบว่าลิกนินสามารถสลายตัวเป็น

สารผลิตภัณฑ์อื่นๆ ดังแสดงในภาพที่ 1 จะเห็นได้ว่าลิกนินที่สลายตัวไปนั้น จะเกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์ต่างๆ โดยส่วนใหญ่จะเกิดเป็น วานิลลิน เบนซิล แอลกอฮอล์ แอลฟาคาร์ดินอล และฟีนอล ซึ่งในสารเหล่านี้ มีสารอยู่ 2 ชนิดที่เป็นสารมีมูลค่าทางเศรษฐกิจ คือ วานิลลิน และฟีนอล เมื่อเปรียบเทียบกับ การสลายตัวของลิกนิน ด้วยกระบวนการไฮโดรจีโนไลซิส [9] สารผลิตภัณฑ์ที่พบเป็นอะโรมาติกจำนวนมาก แต่ไม่พบ วานิลลิน ซึ่งเป็นสารมูลค่าเพิ่มที่มีราคาสูง

การสลายลิกนินด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลนั้นพบว่าสารทั้งสองยังมีความเข้มข้นไม่สูงมาก คือ พบวานิลลิน ประมาณ 6 มิลลิกรัมต่อลิตร และฟีนอล ประมาณ 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ดังนั้น เพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มข้นของวานิลลินและฟีนอล จึงใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการสลายลิกนินด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล โดยตัวเร่งปฏิกิริยาใช้ในปฏิกิริยา คือ 10%wtNi/Al₂O₃ ซึ่งถูกวิเคราะห์คุณสมบัติ และนำไปทดสอบในปฏิกิริยาการสลายลิกนินด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล ที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส เวลา 120 นาที่ (ดังตารางที่ 1) ซึ่งพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งอะลูมินาและ 10%wtNi/Al₂O₃ มีโครงสร้างแบบบอสันฐาน เมื่อมีการเติม Ni ลงบนอะลูมินาจะทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงซึ่งอาจเนื่องมาจากเกิดอนุภาคของ Ni ปกคลุมและปิดรูพรุนบนพื้นผิวของอะลูมินา และพบว่า การใช้อะลูมินาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาให้เกิดเป็นฟีนอลได้ และไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงของการเกิดวา-นิลลินเมื่อใช้อะลูมินาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา การเติม Ni ลงไปบนอะลูมินานั้นถึงแม้จะทำให้พื้นที่ผิวลดลงแต่กลับส่งผลให้เกิดผลิตภัณฑ์เป็นวานิลลินมากขึ้น และยังทำให้เกิดฟีนอล ซึ่งจะเห็นได้ว่าการเกิดวานิลลินและฟีนอลจากการสลายตัวของลิกนินด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลขึ้นอยู่กับ การเติม Ni มากกว่าการเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิว

จากการศึกษาปฏิกิริยาการสลายตัวของลิกนินด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลโดยไม่ใช้ตัวเร่ง

ปฏิกิริยาและใช้อะลูมินาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 200 225 250 275 และ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 120 นาที จากนั้นทำการวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์จากการสลายตัวด้วยเครื่อง HPLC พบว่า ลิกนินสามารถแตกตัวให้เกิดเป็นวานิลลินโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังแสดงในภาพที่ 2 และใช้อะลูมินาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดังแสดงในภาพที่ 3

การสลายตัวของลิกนินเพื่อได้วานิลลินโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (ภาพที่ 2) พบว่า อุณหภูมิที่ดีอยู่ในช่วง 260 ถึง 280 องศาเซลเซียส และที่เวลา 100 ถึง 120 นาที ซึ่งมีความเข้มข้นของวานิลลินประมาณ 6 มิลลิกรัมต่อลิตร ส่วนการเกิดวานิลลินที่ได้จากปฏิกิริยาการสลายตัวของลิกนินโดยใช้ Al_2O_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้น จะให้ความเข้มข้นของวานิลลินสูงสุดที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ที่เวลาเริ่มต้นและมีความเข้มข้นสูงถึง 6 มิลลิกรัมต่อลิตร ดังภาพที่ 3 จะเห็นได้ว่าแนวโน้มของวานิลลินจะสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และเวลาที่มากขึ้น แต่เมื่ออุณหภูมิสูงและเวลาที่มากขึ้น จะทำให้ความเข้มข้นของวานิลลินที่ได้ลดลงอาจเนื่องจากวานิลลินเกิดการสลายตัวเป็นสารชนิดอื่น ๆ และเมื่อศึกษาปฏิกิริยาการสลายตัวของลิกนินด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล โดยใช้ 10%wtNi/ Al_2O_3 ตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า ลิกนินสามารถสลายตัวเกิดเป็นวานิลลิน และยังพบว่าเกิดฟีนอลซึ่งเป็นสารที่มีมูลค่าทางเศรษฐกิจเพิ่มขึ้นด้วย ดังภาพที่ 4 และ 5

จากภาพที่ 4 แสดงให้เห็นว่า ลิกนินจะสลายตัวเป็นวานิลลินที่มีความเข้มข้นสูงถึง ประมาณ 19 มิลลิกรัมต่อลิตรที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ซึ่งความเข้มข้นของวานิลลินจะสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และเมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยามากขึ้น แต่จะเริ่มลดลงเมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่มากเกินไป และจากภาพที่ 5 พบว่า อุณหภูมิที่ดีที่สุดที่จะทำให้ลิกนินสลายตัวเป็นฟีนอลได้นั้น คือ 275 องศาเซลเซียส โดยมีความเข้มข้นของฟีนอลประมาณ 33 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่เวลา 120 นาที โดยลักษณะของกราฟแนวโน้มมีการเพิ่มขึ้น เมื่อเวลา และอุณหภูมิในการ

ทำปฏิกิริยาที่มากขึ้น แต่เมื่อเวลาที่มากเกินไป อาจส่งผลให้วานิลลินที่พบ เกิดการแตกตัวเป็นสารชนิดอื่น เช่น ฟีนอล ซึ่งพบว่า เมื่อทดสอบวานิลลินที่มีความเข้มข้นเริ่มต้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล ที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส โดยใช้ 10%wtNi/ Al_2O_3 จะเห็นได้ว่า วานิลลินจะสลายตัวอย่างรวดเร็วในระหว่างที่ให้ความร้อนจนกระทั่งถึง 275 องศาเซลเซียส โดยลดลงถึงร้อยละ 94 ซึ่งเหลือวานิลลิน 6 มิลลิกรัมต่อลิตรเท่านั้น และจะมีความเข้มข้นลดลง ตามเวลาที่เพิ่มขึ้น ซึ่งมีทิศทางเดียวกันกับภาพที่ 5 และในทางตรงกันข้ามพบว่า เกิดฟีนอลที่มีความเข้มข้นสูงขึ้น จากการสลายตัวของวานิลลิน ตามเวลาที่เพิ่มขึ้น ดังภาพที่ 6

จากการทดลอง (ภาพที่ 6) จะเห็นได้ว่า วานิลลินไม่ได้สลายตัวเป็นฟีนอลเพียงอย่างเดียว แต่วานิลลินจะสลายตัวเป็นสารผลิตภัณฑ์ชนิดอื่น ๆ อีกด้วย ซึ่งเห็นได้ว่า ฟีนอลที่เพิ่มขึ้นนั้น มาจากการสลายตัวของลิกนินนั้น โดยเป็นผลจากการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะว่องไว (Ni)

สรุป

การสลายลิกนินด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลนั้น สามารถทำให้ลิกนินที่มีขนาดโมเลกุลขนาดใหญ่แตกตัวให้เกิดเป็นสารชนิดอื่น ๆ ที่มีขนาดเล็กลง โดยหลังจากการแตกตัวของลิกนิน ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล ที่ความดัน 10 บาร์ของแก๊สไนโตรเจนพบว่า การแตกตัวของลิกนินนั้น เกิดเป็นสารมูลค่า คือ วานิลลิน และเมื่อทำการใส่ตัวเร่ง 10%wtNi/ Al_2O_3 ในปฏิกิริยา พบว่า ลิกนินสามารถแตกตัวเป็นวานิลลิน และเกิดฟีนอลขึ้นด้วย ซึ่งเป็นสารมูลค่าเพิ่มเช่นเดียวกัน และพบในปริมาณที่มากขึ้น ซึ่งความเข้มข้นของวานิลลินและฟีนอลสูงสุดอยู่ที่ประมาณ 19 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และ 33 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียสตามลำดับ ที่เวลา 120 นาที โดยพบว่า พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น ไม่ได้มีผลต่อ

การสลายตัวของลิกนิน แต่เป็นโลหะว่องไวที่เติมลงไปนั้น ที่ทำให้ลิกนินสลายตัวเป็นวานิลลินและฟีนอลที่เพิ่มขึ้น และเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นทำให้ลิกนินสลายเป็นฟีนอล และวานิลลินมากขึ้น แต่ในทางตรงกันข้าม เวลาในการทำปฏิกิริยาที่มากเกินไปจะทำให้วานิลลิน และฟีนอลเกิดการสลายตัวเป็นสารชนิดอื่นต่อไป เมื่อสังเกตปฏิกิริยาการเกิดวานิลลิน และฟีนอลแล้วจะพบได้ว่า วานิลลินอาจเกิดการสลายตัวเป็นฟีนอลได้ที่อุณหภูมิและเวลาที่สูงขึ้นด้วย

เอกสารอ้างอิง

1. Maciel AV, Job AE, Mussel WN, Pasa VMD. Pyrolysis and auto-gasification of black liquor in presence of ZnO: An integrated process for Zn/ZnO nanostructure production and bioenergy generation. *Biomass and Bioenergy*. 2012;46:538-45.
2. Peng C, Zhang G, Yue J, Xu G. Pyrolysis of black liquor for phenols and impact of its inherent alkali. *Fuel Processing Technology*. 2014;127:149-56.
3. Nguyen TDH, Maschietti M, Belkheiri T, Åmand L-E, Theliander H, Vamling L, et al. Catalytic depolymerisation and conversion of Kraft lignin into liquid products using near-critical water. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2014;86:67-75.
4. Azadi P, Inderwildi OR, Farnood R, King DA. Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013;21:506-23.
5. Zhou X-F. Conversion of kraft lignin under hydrothermal conditions. *Bioresource Technology*. 2014;170:583-6.
6. Yoshikawa T, Shinohara S, Yagi T, Ryumon N, Nakasaka Y, Tago T, et al. Production of phenols from lignin-derived slurry liquid using iron oxide catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014;146:289-97.
7. Yoshikawa T, Yagi T, Shinohara S, Fukunaga T, Nakasaka Y, Tago T, et al. Production of phenols from lignin via depolymerization and catalytic cracking. *Fuel Processing Technology*. 2013;108:69-75.
8. Kang S, Li X, Fan J, Chang J. Hydrothermal conversion of lignin: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013;27:546-58.
9. Wang X. Valorization of lignin and bio-oil by catalytic hydrogenation with Ni catalyst. 2013.
10. Valle B, Remiro A, Aguayo AT, Bilbao J, Gayubo AG. Catalysts of Ni/ α -Al₂O₃ and Ni/La₂O₃- α Al₂O₃ for hydrogen production by steam reforming of bio-oil aqueous fraction with pyrolytic lignin retention. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013;38(3):1307-18.

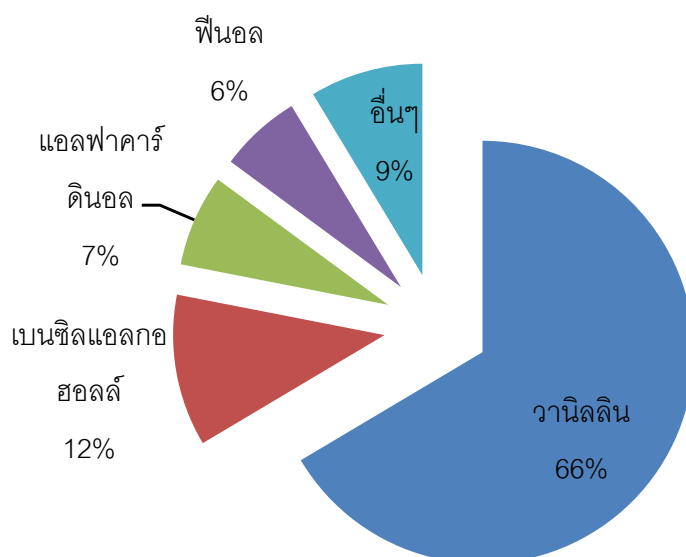
ตารางที่ 1 คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาและประสิทธิภาพการสลายตัวของลิกนินด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส เวลา 120 นาที *

ตัวเร่งปฏิกิริยา	โครงสร้าง**	พื้นที่ผิว (ตารางเมตรต่อกรัม)	วานิลลิน (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ฟีนอล (มิลลิกรัมต่อลิตร)
ไม่ใช้ตัวเร่ง	-	-	6.79	-
อะลูมินา	อสังฐาน	256.87	6.08	-
10%Ni/Al ₂ O ₃ ***	อสังฐาน	136.19	12.14	32.81

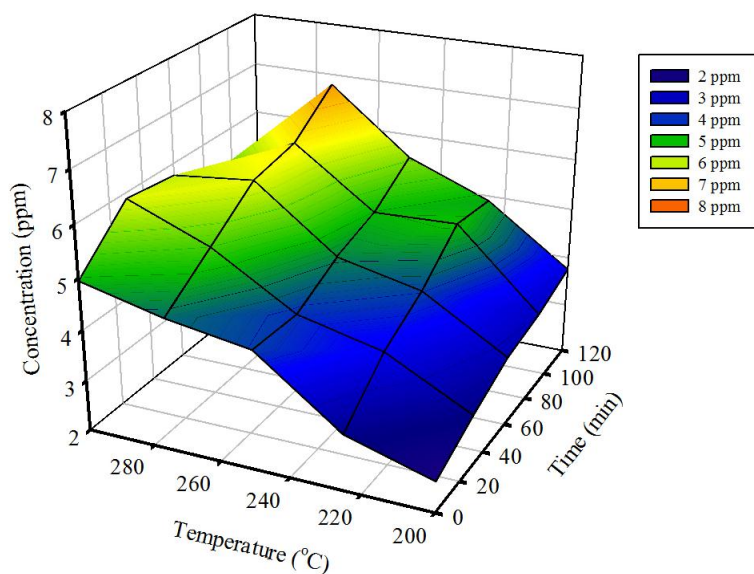
หมายเหตุ * วิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่อง High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

** วิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD)

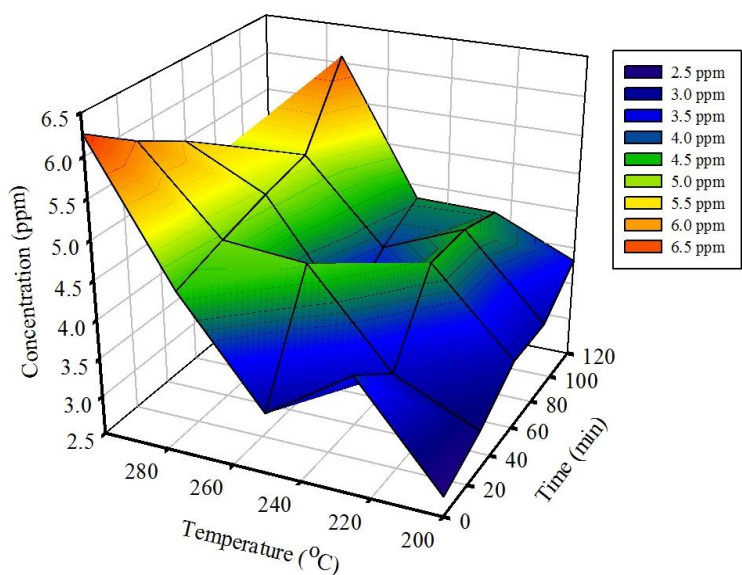
*** วิเคราะห์ปริมาณของ Ni ด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscopy with X-ray microanalysis (SEM-EDS)



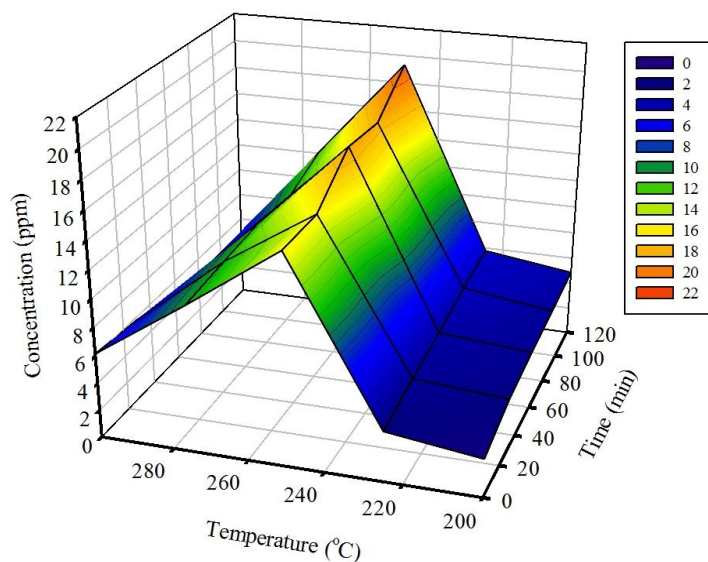
ภาพที่ 1 สัดส่วนผลิตภัณฑ์ โดยน้ำหนัก ของปฏิกิริยาการสลายลิกนิน โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่สภาวะความดัน 10 บาร์ (แก๊สไนโตรเจน) อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส 120 นาที



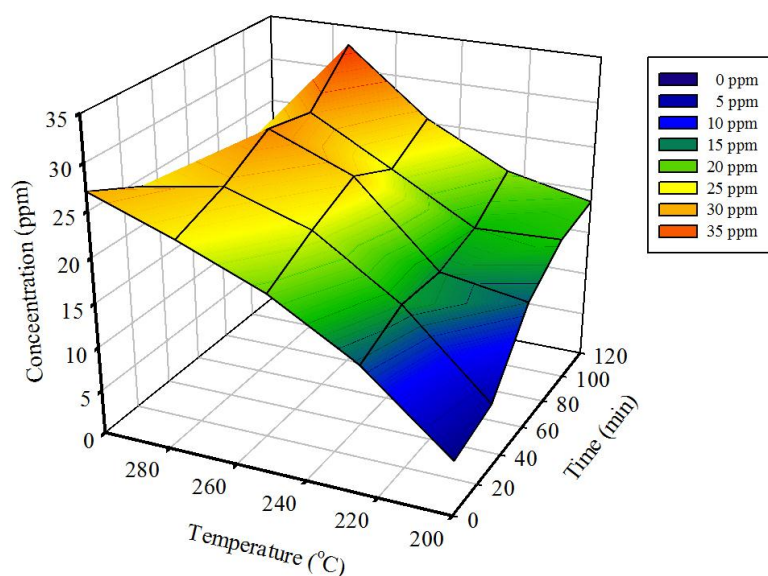
ภาพที่ 2 ผลของอุณหภูมิและเวลาต่อการเกิดวานิลลินจากปฏิกิริยาการสลายลิกนินโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่สภาวะความดัน 10 บาร์ (แก๊สไนโตรเจน) อุณหภูมิ 200 - 300 องศาเซลเซียส เวลา 0 - 120 นาที



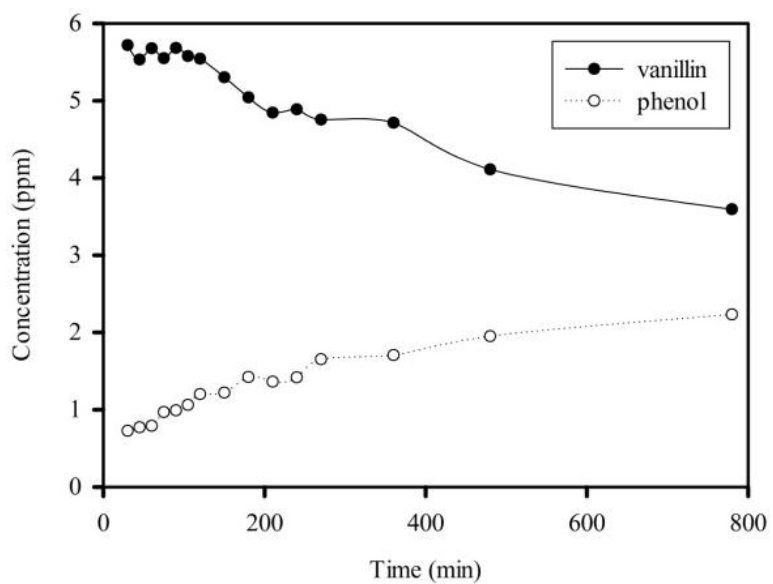
ภาพที่ 3 ผลของอุณหภูมิและเวลาต่อการเกิดวานิลลินจากปฏิกิริยาการสลายลิกนินโดยใช้อะลูมินาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่สภาวะความดัน 10 บาร์ (แก๊สไนโตรเจน) อุณหภูมิ 200 - 300 องศาเซลเซียส เวลา 0 - 120 นาที



ภาพที่ 4 ผลของอุณหภูมิและเวลาต่อการเกิดวานิลลินจากปฏิกิริยาการสลายลิกนิน โดยใช้ 10wt% Ni/Al₂O₃ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่สภาวะ ความดัน 10 บาร์ (แก๊สไนโตรเจน) อุณหภูมิ 200 - 300 องศาเซลเซียส เวลา 0 - 120 นาที



ภาพที่ 5 ผลของอุณหภูมิและเวลาต่อการเกิดฟีนอล จากปฏิกิริยาการสลายลิกนิน โดยใช้ 10wt% Ni/Al₂O₃ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สภาวะความดัน 10 บาร์ (แก๊สไนโตรเจน) อุณหภูมิ 200 - 300 องศาเซลเซียส เวลา 0 - 120 นาที



ภาพที่ 6 ผลของเวลาต่อการสลายวานิลลินเป็นฟีนอล จากปฏิกิริยาการสลายลิกนิน ที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส เวลา 0-780 นาที โดยใช้ 10wt% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา