

การสลายลิกนินเพื่อได้อวานิลลิน โดยกระบวนการ ไฮโดรเทอร์มัลบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ Lignin Degradation to Vanillin by Hydrothermal Process Over $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalyst

กิตติพันธ์ ไชยศาสตร์ (Kittiphan Chaiyasat)*, ** ศิริวิชัย แสงนาค (Sirawit Sangnak)** , ***
ดร.พงษ์เสรี ศรีพรหม (Dr.Pongsert Sriprom)** ดร.อาทิตย์ เนรมิตตกพงศ์ (Dr.Arthit Neramittagapong)** , ****
ดร.สุธาสินี เนรมิตตกพงศ์ (Dr.Sutasinee Neramittagapong)^{1**}, ****

บทคัดย่อ

บทความนี้เป็นการศึกษาการสลายตัวของลิกนินเพื่อได้อวานิลลินด้วยกระบวนการไฮโดร-เทอร์มัลบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่เตรียมโดยวิธีเอ็บซุ่ม ปฏิกิริยาได้ถูกทดสอบในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ โดยใช้สารละลายลิกนินที่มีความเข้มข้นเริ่มต้น 1,000 มิลลิกรัมต่อลิตร ภายใต้ความดันของอากาศเริ่มต้น 10 บาร์ และใช้อุณหภูมิในช่วง 100 – 200 องศาเซลเซียส พบว่าเมื่อใช้อุณหภูมิสูงขึ้นจะมีการสลายตัวของลิกนินเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณวานิลลินที่เพิ่มขึ้น ในช่วง 30 นาทีแรก และลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้น ซึ่งอาจเกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของวานิลลิน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ มีศักยภาพในการนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสลายตัวของลิกนินเพื่อเกิดเป็นวานิลลิน โดยวานิลลินมีค่าความเข้มข้นสูงสุดเท่ากับ 19.8 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส และเวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที

ABSTRACT

The objective of this research was to evaluate lignin degradation to vanillin by hydrothermal over $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. The catalyst was synthesized by wetness impregnation method. The reaction was carried out in a batch reactor with an initial lignin concentration of 1000 mg/L under pressure of 10 bar and the reaction temperature between 100 – 200°C. The increase of reaction temperature caused a high decomposition of lignin and a slight increase of vanillin product. It was consistent with large amount of vanillin formed during first of 30 minutes. Then it was decreased due to an oxidation of vanillin. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ has a potential to use as a catalyst in lignin degradation to vanillin with the highest vanillin concentration of 19.8 mg/L at 160°C and 30 minutes of reaction time.

คำสำคัญ: วานิลลิน, ลิกนิน, อัลดีไฮด์, ไฮโดรเทอร์มัล

Keywords: Vanillin, Lignin, Aldehydes, Hydrothermal

¹ Correspondent author: sutasineene@kku.ac.th

*นักศึกษา หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

**นักวิจัย ศูนย์วิจัยเฉพาะทางด้านการจัดการสิ่งแวดล้อมและสารอันตราย มหาวิทยาลัยขอนแก่น

***นักศึกษา หลักสูตรปรัชญาดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

****ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

บทนำ

วานิลลิน (vanillin) เป็นสารประกอบที่สำคัญในการแต่งกลิ่นวานิลลาสำหรับอุตสาหกรรมอาหารและยังใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตน้ำหอม ทั้งยังใช้ในการสังเคราะห์ตัวยาบางชนิด มีรายงานในปี ค.ศ. 2008 ว่ามีความต้องการวานิลลินในตลาดโลกสูงถึงปีละประมาณ 12,000 ตัน [1] โดยจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น แต่การผลิตวานิลลินในปัจจุบัน จะได้จากการนำฝักแก่ของผลวานิลลามารับกระบวนการหมัก ซึ่งเป็นวิธีการที่ยุ่งยากซับซ้อนและใช้เวลานาน ดังนั้นเพื่อให้เพียงพอต่อความต้องการของตลาด ปัจจุบันจึงได้มีการคิดค้นกระบวนการทางเคมี เพื่อใช้ในการสังเคราะห์วานิลลิน แต่ส่วนใหญ่จะผลิตจากสารตั้งต้นที่มาจากปิโตรเลียม ซึ่งเป็นแหล่งทรัพยากรที่จะหมดไปในอนาคต ดังนั้นจึงมีนักวิจัยหลายกลุ่มได้สนใจทำการศึกษาเกี่ยวกับการผลิตวานิลลินจากลิกนิน (lignin) ซึ่งเป็นแหล่งทรัพยากรที่สามารถนำหมุนเวียนกลับมาใช้ใหม่ได้ เนื่องจากลิกนินเป็นสารประกอบพอลิเมอร์ที่มีมากในเปลือกไม้ของพืช ซึ่งเป็นแหล่งสำคัญที่มีในธรรมชาติ [2] ดังนั้นจึงมักพบลิกนินที่เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการผลิตเยื่อกระดาษอยู่มาก แต่ลิกนินกลับไม่เป็นที่ต้องการในกระบวนการผลิตเยื่อกระดาษเนื่องจากทำให้กระดาษมีสีคล้ำ แต่ลิกนินเป็นสารที่มีมูลค่าสูงโดยมีรายงานในปี ค.ศ. 2010 ว่าลิกนิน มีราคาประมาณ 150 ดอลลาร์สหรัฐต่อตัน และหากเปลี่ยนเป็นสารประกอบอื่นเช่นวานิลลิน จะมีมูลค่าสูงขึ้น โดยราคาของวานิลลินนั้นจะอยู่ที่ประมาณ 15,000 ดอลลาร์สหรัฐต่อตัน [3]

ดังนั้นจึงมีนักวิจัยหลายท่านได้เสนอแนวคิดในการปรับปรุงกระบวนการผลิตเยื่อโดยเพิ่มกระบวนการแยกลิกนินในน้ำยางดำก่อนนำไปเผาเพื่อนำลิกนินไปผลิตเป็นวานิลลินและสารอื่นๆ ที่มีประโยชน์ต่อไป [4]

ซึ่งหากแนวคิดนี้สำเร็จไม่เพียงแต่จะเพิ่มมูลค่าให้กับลิกนินได้ ยังจะช่วยลดค่าใช้จ่ายในกระบวนการผลิตเยื่อได้มาก กล่าวคือ เมื่อลดปริมาณลิกนินในเนื้อไม้ก่อนผลิตเยื่อจะทำให้เยื่อมีสีคล้ำที่เกิดจากลิกนินน้อยลงซึ่งจะทำให้ใช้สารเคมีในกระบวนการฟอกเยื่อน้อยลง [5]

อย่างไรก็ตามในการผลิตวานิลลิน ตามแนวคิดดังกล่าวนี้ยังมีข้อจำกัดอันเนื่องมาจากร้อยละผลได้ (Yield) จากปฏิกิริยาการสังเคราะห์วานิลลินจากลิกนินยังมีค่าไม่สูงมากนัก ทำให้ต้นทุนต่อหน่วยการผลิตวานิลลินจากลิกนินยังมีราคาสูงยังไม่คุ้มค่าต่อการลงทุนในระดับอุตสาหกรรม จึงไม่เหมาะสมในการนำไปใช้ในอุตสาหกรรม ทั้งนี้ได้มีผู้นำเสนอว่ากระบวนการไฮโดรเทอร์มัล (Hydrothermal) สามารถสลายโครงสร้างของลิกนินและสร้างพันธะใหม่ให้เกิดเป็นวานิลลินได้ [6] และมีรายงานการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe^{3+} ในการสลายลิกนิน ที่อุณหภูมิ 160 – 180 องศาเซลเซียส ช่วงความเป็นกรดต่างเท่ากับ 11–14 ซึ่งมีผลิตภัณฑ์บางส่วนเกิดเป็นวานิลลินเท่ากับ 21 มิลลิกรัมต่อลิตร [7] แต่เนื่องจากเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์จึงมีการปนเปื้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาในผลิตภัณฑ์ซึ่งต้องใช้กระบวนการในการแยกยุ่งยากและซับซ้อน แต่หากใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธ-พันธ์ จะทำให้ง่ายต่อการแยก ดังนั้นเพื่อเป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับลิกนินที่เป็นวัสดุเหลือใช้ในอุตสาหกรรมเยื่อและกระดาษ คณะผู้วิจัยจึงมีแนวคิดในการพัฒนากระบวนการสังเคราะห์วานิลลิน ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล และเพื่อให้ง่ายต่อการออกแบบเพื่อใช้ในอุตสาหกรรม คณะผู้วิจัยจึงได้พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ มาใช้ในกระบวนการด้วยเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการสังเคราะห์วานิลลินจากกระบวนการนี้ให้ได้อัตราผลได้ของการเกิดวานิลลินที่สูงขึ้น และพัฒนาองค์ความรู้ใหม่เพื่อการต่อยอดและนำไปเป็นแนวทางในการประยุกต์ใช้ในกระบวนการผลิตระดับอุตสาหกรรมต่อไป

วัสดุและวิธีการวิจัย

การเตรียมและการวิเคราะห์คุณลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา 10%wt $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

ตัวรองรับอะลูมินา (Al_2O_3) จะถูกเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนโดยใช้อะลูมิเนียมไนเตรท (AR grade, QReC, New Zealand) 60 กรัม เป็นสารตั้งต้น ปรับค่าความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 7 ด้วยสารละลายแอมโมเนียม

(AR grade, QReC, New Zealand) นำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และทำการเคลือบเหล็กบนตัวรองรับอะลูมินาโดยวิธีเอ็บซุ่มแบบเปียก โดยใช้เฟอร์รัส (III) ไนเตรท (AR grade, QReC, New Zealand) เป็นสารตั้งต้นของเฟอร์ริกออกไซด์ (Fe_2O_3) นำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส 12 ชั่วโมง และเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง [8] จากนั้นวิเคราะห์โครงสร้างของทั้งตัวรองรับอะลูมินาและตัวเร่งปฏิกิริยา 10%wt Fe_2O_3 / Al_2O_3 ด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD) (Model D8 Discover, Bruker AXS, Germany) และวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยกระบวนการดูดซับแก๊สไนโตรเจนด้วยเทคนิค Brunauer, Emmett and Teller (BET) (Model ASAP 2010) วิเคราะห์ปริมาณของ Fe_2O_3 ในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy with X-ray microanalysis: SEM-EDS) (S-3000N, Hitachi, Japan)

กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลของลิกนินและการวิเคราะห์ผล

กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลของลิกนินจะใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกะขนาด 1 ลิตร ในการดำเนินปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 100 120 140 160 180 และ 200 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันอากาศ 10 บาร์ ความเร็วรอบของใบกวน 300 รอบต่อนาที และเมื่ออุณหภูมิถึงจุดที่ตั้งค่าไว้ จะทำการเก็บสารตัวอย่างจากเครื่องปฏิกรณ์ทุก ๆ 15 นาทีเป็นเวลา 120 นาที สารละลายลิกนินที่มีความเข้มข้น 1,000 มิลลิกรัมต่อลิตร เตรียมจากการเจือจางสารละลายที่ประกอบด้วย ลิกนิน (AR grade, Sigma-Aldrich, USA) 10 กรัมต่อลิตร และโซเดียมไฮดรอกไซด์ (AR grade, Ajax Finechem, Australia) 40 กรัมต่อลิตร โดยปรับค่าความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 14

การวิเคราะห์ปริมาณของลิกนินที่สลายตัวและที่ยังคงเหลือจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลในสารละลายลิกนิน ทำโดยใช้เครื่องการวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-VIS Spectrometer) (Agilent 8453)

ที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 350 นาโนเมตร สมการจากกราฟมาตรฐานในการคำนวณปริมาณลิกนินคือ $y = 133.03x$ โดยที่ y คือความเข้มข้นของลิกนินและ x คือค่าการดูดกลืนแสง โดยร้อยละการสลายลิกนิน (Lignin degradation (%)) คำนวณได้จากสมการ (1) และปริมาณของวานิลลินจะถูกวิเคราะห์โดยเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (High Performance Liquid Chromatography: HPLC) (e2695 Separation Module, Water, USA) ด้วยคอลัมน์ Xterra C18 และตัวตรวจวัด UV ที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 274 นาโนเมตร

$$\text{ร้อยละการสลายลิกนิน} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

เมื่อ C_0 คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของลิกนิน (มิลลิกรัมต่อลิตร)

C คือ ความเข้มข้นของลิกนินที่เวลาใดๆ (มิลลิกรัมต่อลิตร)

ผลการวิจัย

ปฏิกิริยาการสลายตัวของลิกนินโดยใช้ความร้อนโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการทดลองหาสภาวะใช้งานในการสังเคราะห์วานิลลินจากลิกนินด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทำการทดลองที่อุณหภูมิ 100 120 140 160 180 และ 200 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดัน 10 บาร์ แต่ละอุณหภูมิที่ใช้มีระยะเวลาในการเตรียมอุณหภูมิถึงจุดที่ตั้งค่าไว้ต่างกันโดยใช้เวลาประมาณ 20 ถึง 45 นาที เมื่อทำการวิเคราะห์ตัวอย่างพบว่าในช่วงอุณหภูมิสูงมีผลทำให้ลิกนินสลายตัวได้ดี ดังแสดงในภาพที่ 1 โดยการสลายตัวของลิกนินนั้นสัมพันธ์กับเวลาในการทำปฏิกิริยา โดยร้อยละของการสลายตัวของลิกนินนั้น จะเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาและที่สภาวะที่มีการใช้อุณหภูมิสูงจะสังเกตเห็นว่าลิกนินมีการสลายตัวได้มาก ซึ่งที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส สามารถสลายลิกนินได้คิดเป็นร้อยละ 76.4

**ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาการสลายตัวของ
ลิกนินโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา**

จากการวิเคราะห์สารตัวอย่างที่ได้จากการทดลองด้วยเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (HPLC) พบว่าเมื่อลิกนินมีการสลายตัวเป็นโมเลกุลย่อย จะมีการทำปฏิกิริยาต่อไปจนเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการจากกระบวนการคือวานิลลิน จากภาพที่ 2 พบว่าปริมาณของวานิลลินที่เพิ่มขึ้น สอดคล้องกับปริมาณลิกนินที่สลายตัวไปซึ่งในช่วงอุณหภูมิ 100 ถึง 140 องศาเซลเซียส จะเห็นว่าปริมาณของวานิลลินมีการเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ อย่างชัดเจน แต่ในช่วง 160 ถึง 200 องศาเซลเซียส มีปริมาณวานิลลินเกิดขึ้นสูงในระยะเวลาหนึ่ง แล้วลดปริมาณลงอย่างรวดเร็วในเวลาต่อมา ซึ่งมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องได้นำเสนอว่าเนื่องจากวานิลลินที่เป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น สามารถทำปฏิกิริยาต่อไปจนเกิดเป็นสารประกอบอัลดีไฮด์อื่นๆ ได้ [9]

โดยปริมาณวานิลลินที่เกิดขึ้นสูงสุดเท่ากับ 15.7 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เวลาทำปฏิกิริยา 30 นาที

**ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์
วานิลลิน**

จากผลการทดลองการสังเคราะห์วานิลลินโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการแม้ว่าการทดลองที่อุณหภูมิ 180 และ 200 องศาเซลเซียส จะให้ผลได้ของวานิลลินสูง แต่ทั้งนี้พบว่าอาจเป็นช่วงอุณหภูมิที่สูงซึ่งมีผลทำให้วานิลลินที่เกิดขึ้นทำปฏิกิริยาต่อและสลายตัวโดยมีการสลายตัวหลังจากทำปฏิกิริยา 30 นาที และลดลงอย่างรวดเร็วในเวลาต่อมา (ภาพที่ 2) ดังนั้นจึงทำการเลือกใช้อุณหภูมิที่ต่ำในกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยพิจารณาเลือกใช้อุณหภูมิ 120 140 และ 160 องศาเซลเซียส เนื่องจากมีการลดลงของลิกนินอย่างชัดเจน ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณของวานิลลินที่เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ โดยยังไม่มีผลการลดลงอย่างชัดเจน อาจจะกล่าวได้ว่าเป็นช่วงที่สามารถสังเคราะห์วานิลลินในปริมาณที่สูงได้โดยใช้อุณหภูมิต่ำ ดังนั้นจึงเลือกใช้ช่วงอุณหภูมิดังกล่าวในกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้อะลูมินา

และ 10%wt $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยผลที่ได้จากการวิเคราะห์คุณสมบัติ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งอะลูมินาและ 10% wt $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ มีโครงสร้างแบบออสณฐาน เมื่อมีการเติม Fe_2O_3 ลงบนอะลูมินาจะทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงซึ่งอาจเนื่องมาจากเกิดอนุภาคของ Fe_2O_3 ปกคลุมและปิดรูพรุนบนพื้นผิวของอะลูมินา จากการวิเคราะห์หาปริมาณของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่ามีปริมาณ Fe_2O_3 คิดเป็นร้อยละ 9.60 (ดังแสดงในตารางที่ 1)

ผลจากการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเปรียบเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา จากภาพที่ 3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของวานิลลินที่เกิดขึ้นกับเวลาที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส สังเคราะห์วานิลลินได้สูงสุด 16.7 มิลลิกรัมต่อลิตร และยังไม่พบช่วงที่เกิดการลดลงของวานิลลิน และจากภาพที่ 4 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของวานิลลินที่เกิดขึ้นกับเวลาที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส สังเคราะห์วานิลลินได้สูงสุด 19.8 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งได้ปริมาณวานิลลินสูงกว่าการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ซึ่งสังเคราะห์วานิลลินได้สูงสุด 15.7 มิลลิกรัมต่อลิตร แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10%wt $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ มีศักยภาพในการเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์วานิลลินจากการทดลอง 2 ขั้ว เปรียบเทียบกับงานวิจัยที่ผ่านมาซึ่งนำเสนอผลได้วานิลลินเท่ากับ 21 มิลลิกรัมต่อลิตร ได้ผลเทียบเคียงกัน โดยในงานวิจัยนี้ได้ผลได้วานิลลินสูงสุดเท่ากับ 19.8 มิลลิกรัมต่อลิตร จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%wt $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส และพบว่าในช่วงของการลดลงของวานิลลินหลังทำปฏิกิริยา 30 นาที (ดังแสดงในภาพที่ 4) อย่างชัดเจนโดยให้ผลตรงกันกับงานวิจัยที่กล่าวมา โดยมีการนำเสนอว่าเป็นผลมาจากอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่สูง ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีผลต่อการสลายตัวของวานิลลินอย่างมีนัยสำคัญ [7] โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการสังเคราะห์วานิลลินได้ผลได้สูงกว่าการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคิดเป็นประมาณร้อยละ 30 และพบว่าการนำอะลูมินามาใช้ในกระบวนการ

ไม่มีผลต่อการเพิ่มปริมาณวานิลลินอย่างมีนัยสำคัญ เมื่อเทียบกับการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นการเลือกใช้ อะลูมินาเป็นตัวรองรับ จึงมีความเหมาะสมเนื่องจาก ไม่มีการรบกวนปฏิกิริยาจนก่อให้เกิดสารประกอบอื่นและยังมีความทนทานต่อสภาพความเป็นด่างของ สารละลายได้ [10] ดังแสดงผลในภาพที่ 3 และ 4

สรุปและอภิปรายผล

จากการศึกษาการสังเคราะห์วานิลลินโดยใช้ ลิกนินเป็นสารตั้งต้น พบว่าจากการทดลองที่ใช้อุณหภูมิ 120 และ 160 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันของอากาศ 10 บาร์ ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา 10%wt $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ในการเพิ่มประสิทธิภาพในการสลายลิกนินและเกิดเป็น วานิลลิน ให้ปริมาณวานิลลินสูงกว่าการทดลองที่ไม่ใช้ตัว เร่งปฏิกิริยา โดยมีปริมาณวานิลลินเกิดขึ้นเท่ากับ 16.7 และ 19.8 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ เมื่อเทียบกับการ ทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สภาวะเดียวกัน พบว่าการ ทดลองที่อุณหภูมิ 120 และ 160 องศาเซลเซียส ร่วมกับการ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการ สังเคราะห์วานิลลินได้มากกว่าการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คิดเป็นร้อยละ 32.3 และ 31.3 ตามลำดับ และการใช้ อุณหภูมิที่สูงมีผลทำให้ได้ปริมาณวานิลลินที่สูงในช่วง เวลาทำปฏิกิริยา 30 นาที เนื่องจากการใช้อุณหภูมิสูงมีผล ต่อการสลายตัวของลิกนิน ดังนั้นเวลาในการทำปฏิกิริยา และอุณหภูมิจึงมีผลต่อการเกิดวานิลลิน

ข้อเสนอแนะ

จากผลการวิจัยข้างต้นควรทำการทดสอบ การนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ซ้ำ และปริมาณที่เหมาะสม ของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe บนตัวรองรับอะลูมินา ในการเร่ง ปฏิกิริยาให้ลิกนินเกิดการสลายตัวได้สูงสุด

เอกสารอ้างอิง

1. Voith T, Rohr PR von. Demonstration of a Process for the Conversion of Kraft Lignin into Vanillin and Methyl Vanillate by Acidic Oxidation in Aqueous Methanol. *Ind Eng Chem Res.* 2010; 49(2):520–525.
2. Arkell A, Olsson J, Wallberg O. Process performance in lignin separation from softwood black liquor by membrane filtration. *Chem Eng Res Des.* 2014; 92(9):1792–1800.
3. Silva EAB da, Zabkova M, Araújo JD, Cateto CA, Barreiro MF, Belgacem MN, et al. An integrated process to produce vanillin and lignin-based polyurethanes from Kraft lignin. *Chem Eng Res Des.* 2009; 87(9):1276–1292.
4. Naqvi M, Yan J, Dahlquist E. Black liquor gasification integrated in pulp and paper mills: A critical review. *Bioresour Technol.* 2010; 101(21):8001–8015.
5. Mahmood N, Yuan Z, Schmidt J, (Charles) Xu C. Production of polyols via direct hydrolysis of kraft lignin: Effect of process parameters. *Bioresour Technol.* 2013; 139:13–20.
6. Kindsigo M, Hautaniemi M, Kallas J. Wet oxidation of recalcitrant lignin water solutions: experimental and reaction kinetics. *Environ Chem Lett.* 2008; 7(2):155–160.
7. Xiang Q, Lee YY. Production of oxychemicals from precipitated hardwood lignin. *Appl Biochem Biotechnol.* 2001; 91–93(1–9):71–80.

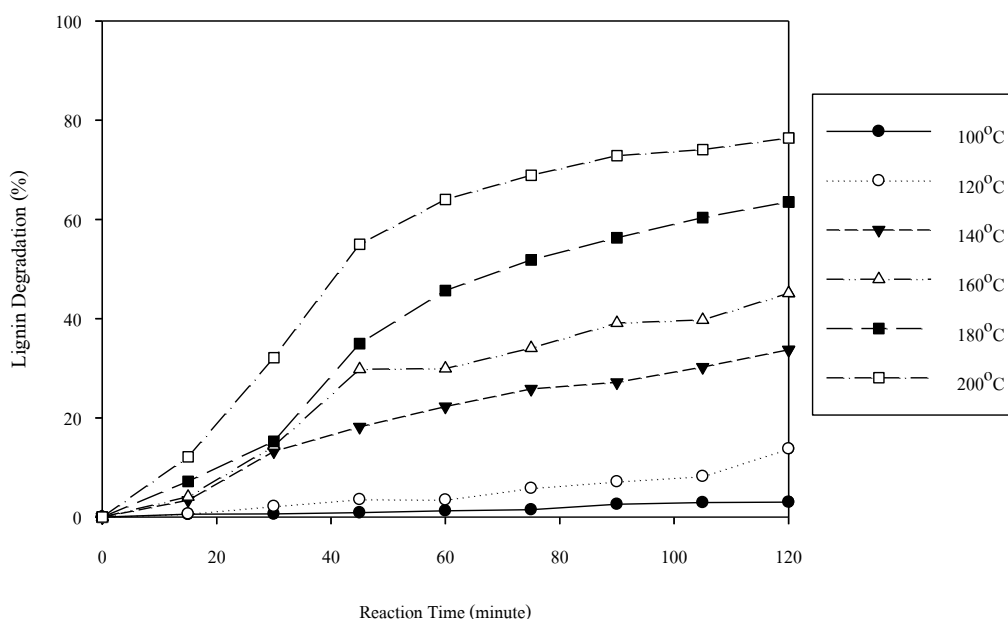
8. Gulshan F, Okada K. Preparation of Alumina–Iron Oxide Compounds by Coprecipitation Method and Its Characterization. Am J Mater Sci Eng. 2013;1(1):6–11.
9. Kang S, Li X, Fan J, Chang J. Hydrothermal conversion of lignin: A review. Renew Sustain Energy Rev. 2013; 27:546–558.
10. Sales FG, Maranhão LCA, Filho NML, Abreu CAM. Experimental evaluation and continuous catalytic process for fine aldehyde production from lignin. Chem Eng Sci. 2007; 62 (18–20):5386–5391.

ตารางที่ 1 คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

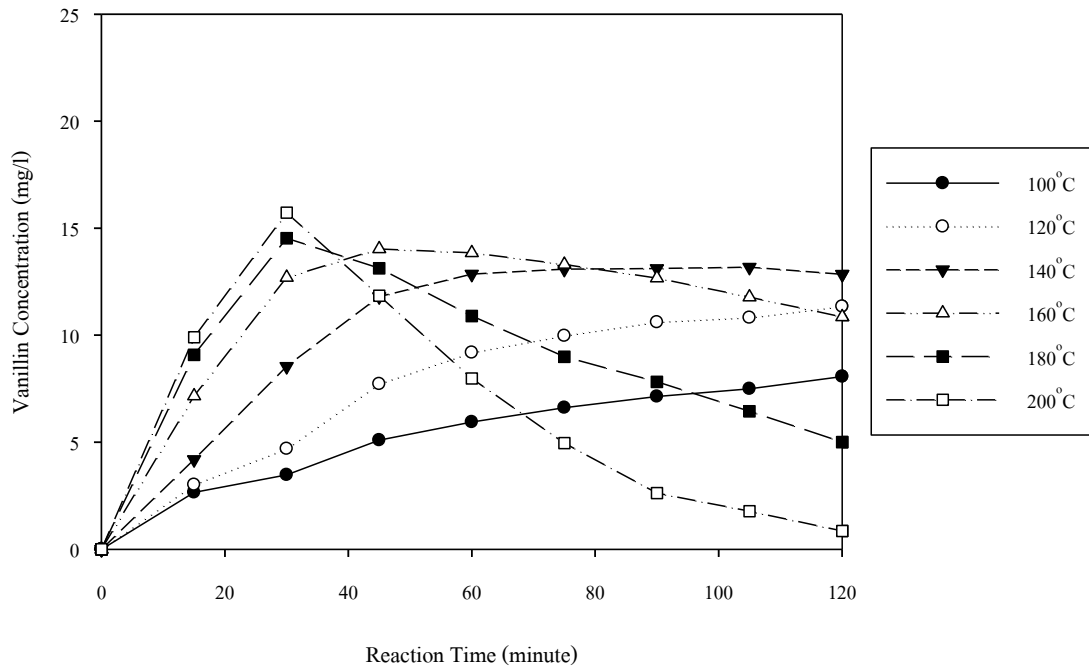
ตัวเร่งปฏิกิริยา	โครงสร้าง*		พื้นที่ผิว (ตารางเมตรต่อกรัม)	ร้อยละของ Fe บนตัวเร่งปฏิกิริยา**
	เหล็ก	อะลูมินา		
Al_2O_3	-	อสังฐาน	257	-
10%wt $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$	Fe_2O_3	อสังฐาน	214	9.60

หมายเหตุ *วิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD)

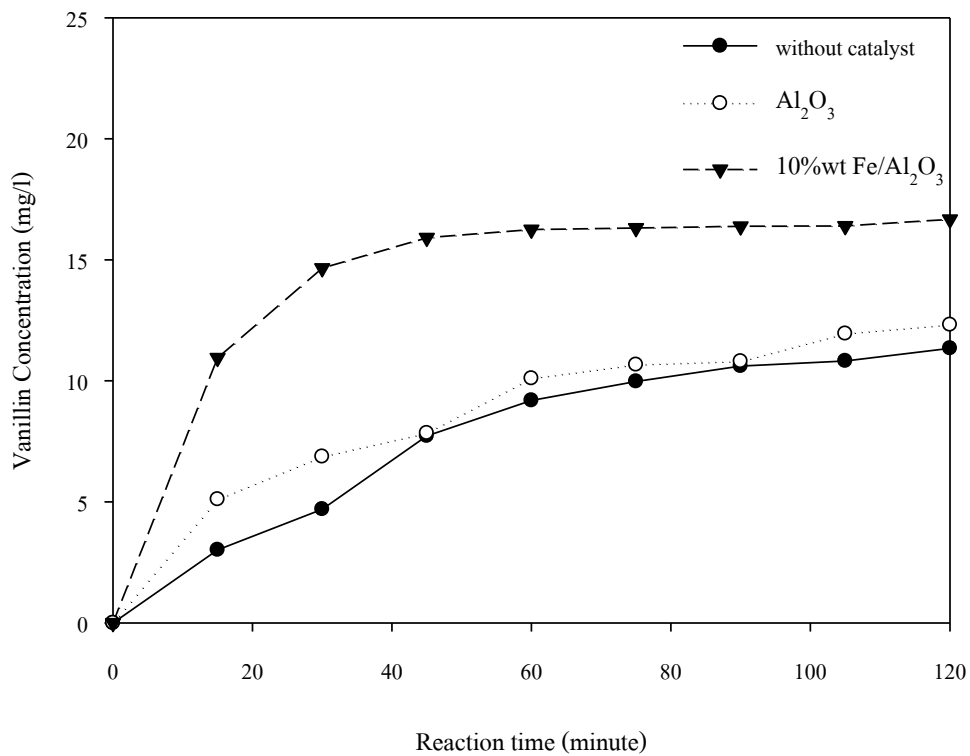
**วิเคราะห์ปริมาณของ Fe_2O_3 ด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscopy with X-ray microanalysis (SEM-EDS)



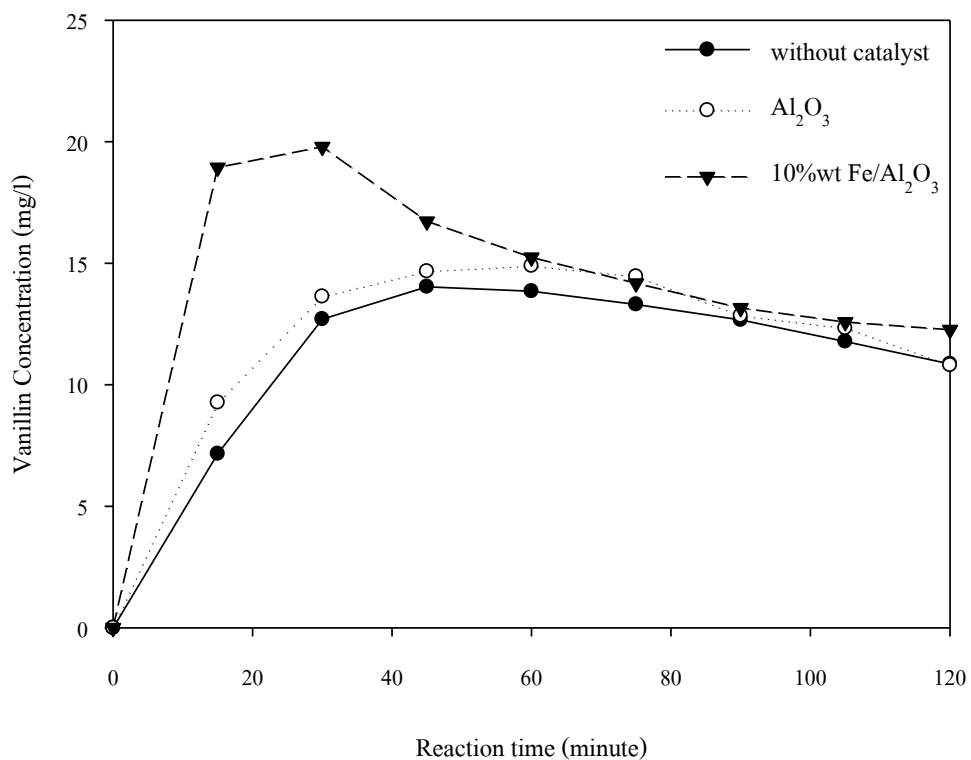
ภาพที่ 1 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการสลายตัวของลิกนินกับเวลาโดยไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ 2 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของวานิลลินที่เกิดขึ้นกับเวลาโดยไม่ได้ตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ 3 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของวานิลลินที่เกิดขึ้นกับเวลาที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของวานิลลินที่เกิดขึ้นกับเวลาที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส