

การหาสภาวะที่เหมาะสมในการไฮโดรไลซิสซังข้าวโพดด้วยน้ำกึ่งสภาวะวิกฤติเพื่อผลิตน้ำตาลรีดิวซ์สำหรับเป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอเอทานอล

Optimization of Subcritical Water Hydrolysis of Corncob for Reducing Sugar Production as Bioethanol Feedstock

สุรวิตย์ ตุนชัยภูมิ*

Surawith Tunchaiyaphum*

สาขาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเอเชียอาคเนย์ กรุงเทพมหานคร 10160

*ผู้นิพนธ์ประสานงาน : surawitht@sau.ac.th

บทคัดย่อ ซังข้าวโพดเป็นหนึ่งในเศษวัสดุเหลือทิ้งการเกษตรของประเทศไทย ซึ่งจัดเป็นวัสดุลิกโนเซลลูโลสที่สามารถถูกย่อยสลายให้เป็นน้ำตาลรีดิวซ์เพื่อใช้สำหรับเป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอเอทานอล วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้คือการหาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตน้ำตาลรีดิวซ์จากซังข้าวโพดด้วยน้ำกึ่งสภาวะวิกฤติ โดยใช้วิธีพินผิวตอบสนองกับการทดลองแบบ Box-Behnken ซึ่งมีปัจจัยที่ศึกษาได้แก่ อุณหภูมิ (170-210 °C) เวลา (30-90 นาที) และอัตราส่วนของวัตถุดิบซังข้าวโพดต่อน้ำ (1:10-1:30) ผลการวิเคราะห์พินผิวตอบสนองพบว่าปัจจัยการไฮโดรไลซิส ได้แก่ อุณหภูมิ เวลา และอัตราส่วนของวัตถุดิบต่อน้ำมีอิทธิพลต่อปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์อย่างมีนัยสำคัญ ($P < 0.05$) และสภาวะที่เหมาะสมในการไฮโดรไลซิสซังข้าวโพดด้วยน้ำกึ่งสภาวะวิกฤติซึ่งให้ปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์สูงสุด 32.54 % กรัมต่อกรัมวัตถุดิบแห้งคือที่อุณหภูมิ 193 °C เวลา 44 นาที และอัตราส่วนของวัตถุดิบซังข้าวโพดต่อน้ำเป็น 1:30 มากกว่านั้น พบว่าการไฮโดรไลซิสด้วยน้ำกึ่งสภาวะวิกฤติให้ปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์มากกว่าการไฮโดรไลซิสด้วยกรด ที่เวลา 60 นาที เป็น 1.4 เท่า

คำสำคัญ : ซังข้าวโพด น้ำตาลรีดิวซ์ น้ำกึ่งสภาวะวิกฤติ วิธีพินผิวตอบสนอง

Abstract Corncob is one of the Thai agricultural residues which are classified as lignocellulosic material, it can be converted to reducing sugar as bioethanol feedstock. The purpose of this research was the optimization of reducing sugar production from corncob using subcritical water (SCW) hydrolysis. Response surface methodology (RSM) with box-behnken design was employed to optimize hydrolysis conditions: temperature (170-210 °C), time (30-90 min) and raw material to water ratio (R/W ratio) (1:10-1:30). The RSM results indicated that SCW hydrolysis conditions (temperature, time and R/W ratio) could significantly affect reducing sugar yield ($P < 0.05$), the optimization of SCW hydrolysis conditions were as follows: 193 °C, 44 minutes and R/W ratio as 1:30, which gave the highest reducing sugar yield of 32.54% g/g dried raw material. Moreover, the SCW hydrolysis gave amount of reducing sugar which was higher than using acid hydrolysis at time of 60 min as 1.4 times.

Keywords : Corncob, Reducing sugar, Subcritical water, Response surface methodology

1. บทนำ

ไบโอเอทานอลเป็นพลังงานหมุนเวียนที่สำคัญของโลกซึ่งถูกใช้เป็นพลังงานทดแทนการใช้พลังงานจากฟอสซิล สำหรับประเทศไทยไบโอเอทานอลเป็นหนึ่งในเป้าหมายหลักของยุทธศาสตร์การพัฒนาพลังงานของประเทศเพื่อลดการนำเข้าพลังงานปิโตรเลียมจากต่างประเทศและเพื่อให้มีการพึ่งพาตนเองด้านพลังงานมากขึ้น ไบโอเอทานอลผลิตได้จากกระบวนการหมัก โดยการเปลี่ยนน้ำตาลโมเลกุลเล็กให้เป็นแอลกอฮอล์ด้วยจุลินทรีย์ โดยวัตถุดิบหลักที่ใช้ในการผลิตไบโอเอทานอลในปัจจุบัน คือ น้ำตาล และแป้งจากพืช อย่างไรก็ตามพบว่าวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร เช่น ฟางข้าว ชานอ้อย และซังข้าวโพด สามารถนำมาใช้ในการผลิตไบโอเอทานอลได้ [1] เนื่องจากวัสดุเหล่านี้จัดเป็นวัสดุลิกโนเซลลูโลส (Lignocellulosic material) ซึ่งประกอบด้วย เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ที่สามารถย่อยสลายเซลลูโลส และเฮมิเซลลูโลสให้เป็นน้ำตาลรีดิวซ์เพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตเอทานอล [2] ซังข้าวโพดเป็นวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรที่ได้จากการเก็บเกี่ยวข้าวโพดซึ่งมีปริมาณมากในประเทศไทย โดยจากข้อมูลการผลิตสินค้าเกษตรของสำนักงานเศรษฐกิจการเกษตรพบว่า ในปี 2559 ประเทศไทยมีผลผลิตข้าวโพดเลี้ยงสัตว์สูงถึง 4,390,185 ตัน [3] ซึ่งซังข้าวโพดนั้นเป็นหนึ่งในวัสดุลิกโนเซลลูโลสที่สามารถนำมาไฮโดรไลซิสเป็นน้ำตาลรีดิวซ์สำหรับใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตเอทานอลได้ โดยจากรายงานของ Howard et al. [4] พบว่าซังข้าวโพดประกอบด้วย เซลลูโลส 45% เฮมิเซลลูโลส 35 % และลิกนิน 15% จะเห็นว่าซังข้าวโพดมีองค์ประกอบของเซลลูโลส และเฮมิเซลลูโลสสูง จึงเหมาะที่จะนำมาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตเอทานอล

การผลิตไบโอเอทานอลจากวัสดุลิกโนเซลลูโลสทำได้โดยการย่อยสลายเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสให้เป็นน้ำตาลรีดิวซ์แล้วหมักเป็นแอลกอฮอล์ด้วยจุลินทรีย์ [5]

ในขั้นตอนของการย่อยสลายหรือการไฮโดรไลซิสเพื่อให้ได้น้ำตาลรีดิวซ์นิยมใช้ กรด หรือ เอนไซม์ ซึ่งการใช้กรดเป็นวิธีการย่อยสลายที่เร็วและให้ปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์สูง แต่กระบวนการนี้ทำให้เกิดการสลายตัวของน้ำตาลรีดิวซ์ไปเป็นผลิตภัณฑ์ที่ยับยั้งจุลินทรีย์ในขั้นตอนการหมักเอทานอล อีกทั้งเป็นกระบวนการที่มีการใช้สารเคมีซึ่งมีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมและทำให้เกิดการกัดกร่อนได้ จากรายงานของ นันทิกา คล้ายชม และคณะ [6] ระบุว่า การเพิ่มความเข้มข้นของกรดมากเกินไป (มากกว่า 35 % โดยมวลต่อปริมาตร) ในการไฮโดรไลซิสข้าวฟ่างหวานเป็นสาเหตุให้ปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์ลดลง เนื่องจากเกิดการสลายตัวของน้ำตาลรีดิวซ์ไปเป็นสารประกอบที่เป็นพิษ Chongkhong และ Tongurai [7] ศึกษาการหาสภาวะที่เหมาะสมในการไฮโดรไลซิสด้วยกรดร่วมกับการใช้คลื่นไมโครเวฟพบว่าสภาวะที่เหมาะสมซึ่งให้น้ำตาลรีดิวซ์สูงสุดเป็น 14.8 % คือ ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 1.3 % โดยมวล กำลังไมโครเวฟ 900 วัตต์ และเวลาในการไฮโดรไลซิสเป็น 16 นาที สำหรับการไฮโดรไลซิสด้วยเอนไซม์มีข้อดีคือ เอนไซม์มีความจำเพาะเจาะจงและมีประสิทธิภาพในการย่อยสลายเซลลูโลสให้เป็นน้ำตาลรีดิวซ์สูง อย่างไรก็ตามวิธีนี้มีข้อเสีย คือ ใช้เวลาในการย่อยสลายที่นานซึ่งทำให้สิ้นเปลืองพลังงานในการควบคุมสภาวะ อีกทั้งวิธีการย่อยด้วยเอนไซม์ยังจำเป็นต้องผ่านกระบวนการปรับสภาพวัสดุเพื่อทำลายโครงสร้างที่แข็งแรงของลิกโนเซลลูโลสให้ง่ายต่อการย่อยสลายด้วยเอนไซม์ [8]

การไฮโดรไลซิสด้วยน้ำกึ่งสภาวะวิกฤติเป็นกระบวนการย่อยสลายที่มีประสิทธิภาพซึ่งมีข้อดี คือ ความเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมเนื่องจากใช้น้ำเป็นตัวทำละลายแทนการใช้สารเคมี และเป็นกระบวนการที่ให้ผลผลิตสูงในขณะที่ใช้เวลาในการย่อยสลายที่สั้น น้ำกึ่งสภาวะวิกฤติ คือ น้ำที่อยู่ในสภาวะของเหลวภายใต้จุด

วิกฤติ (100-374 °ซ) ในช่วงความดันที่ทำให้น้ำเป็นของเหลว สภาวะนี้ทำให้น้ำมีคุณสมบัติเหมือนกรดหรือด่างซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเพื่อย่อยสลายวัสดุกลีโนเซลลูโลสได้ [9-10] โดยปัจจัยที่มีผลต่อการไฮโดรไลซิสด้วยน้ำกึ่งสภาวะวิกฤติได้แก่ อุณหภูมิ [9] ระยะเวลา [9,11] อัตราส่วนของน้ำต่อวัตถุดิบ [9,12] ความเป็นกรด-ด่าง [12-13] และความดัน [9] Richen et al. [9] รายงานว่าอุณหภูมิมีอิทธิพลต่อการไฮโดรไลซิสฟางข้าวด้วยน้ำกึ่งสภาวะวิกฤติ โดยพบว่าปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์เพิ่มขึ้นกับการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิตั้งแต่ 250 ถึง 280 °ซ ที่เวลา 8 นาที มากกว่านั้นพบว่าปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์เพิ่มขึ้นกับการเพิ่มความเข้มข้นของวัตถุดิบในน้ำ Sunphorka et al. [11] พบว่าที่สภาวะที่เหมาะสมในการไฮโดรไลซิสฟางข้าวซึ่งให้ปริมาณน้ำตาลสูงสุดคือที่อุณหภูมิ 210 °ซ และเวลา 50 นาที Abdelmoez et al. [12] พบว่าในการไฮโดรไลซิสฟางข้าวสาลีด้วยน้ำกึ่งสภาวะวิกฤติ การเพิ่มอุณหภูมิและเวลาในการไฮโดรไลซิสทำให้ได้ปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์เพิ่มขึ้น โดยพบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการไฮโดรไลซิสฟางข้าวสาลี คือที่อุณหภูมิ 190 °ซ เวลา 30 นาที เนื่องจากการไฮโดรไลซิสด้วยน้ำกึ่งสภาวะวิกฤติมีปัจจัยต่างๆที่ส่งผลต่อปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาการหาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตน้ำตาลรีดิวซ์จากฟางข้าวโพดโดยกระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยน้ำกึ่งสภาวะวิกฤติโดยมีปัจจัยที่ศึกษาได้แก่ อุณหภูมิ เวลา และอัตราส่วนของวัตถุดิบต่อน้ำ

2. วัสดุ อุปกรณ์และวิธีการวิจัย

2.1 วัสดุกลีโนเซลลูโลส

วัตถุดิบที่เป็นวัสดุกลีโนเซลลูโลสสำหรับการไฮโดรไลซิส คือ ฟางข้าวโพด ได้รับมาจากไร่บ่อเพลง อ.พยุหะคีรี จ.นครสวรรค์ การเตรียมวัตถุดิบโดยนำฟางข้าวโพดมาอบแห้งที่อุณหภูมิ 65 °ซ เป็นระยะเวลา 1

ชั่วโมง เพื่อลดความชื้น หลังจากนั้นนำฟางข้าวโพดแห้งที่ได้ไปลดขนาดด้วยเครื่องบด ทำการวิเคราะห์ขนาดจนได้เป็น 600 ไมโครเมตร (30 mesh)

2.2 วิธีการไฮโดรไลซิสเพื่อผลิตน้ำตาลรีดิวซ์

การทดลองไฮโดรไลซิสฟางข้าวโพดเพื่อผลิตน้ำตาลรีดิวซ์แบ่งออกเป็น 2 วิธี ได้แก่ การไฮโดรไลซิสด้วยน้ำกึ่งสภาวะวิกฤติ และการใช้กรดเจือจาง โดยมีรายละเอียดการทดลองดังนี้

2.2.1 การไฮโดรไลซิสด้วยน้ำกึ่งสภาวะวิกฤติ

การไฮโดรไลซิสฟางข้าวโพดด้วยน้ำกึ่งสภาวะวิกฤติเพื่อผลิตน้ำตาลรีดิวซ์ ดำเนินการในถังปฏิกรณ์ระดับปฏิบัติการขนาด 50 มิลลิลิตร ในอ่างน้ำร้อนสำหรับการหาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตน้ำตาลรีดิวซ์ได้ใช้วิธีพื้นผิวตอบสนอง (Response surface methodology) ด้วยการออกแบบการทดลองแบบ Box-Behnken ซึ่งมีปัจจัยที่ศึกษาประกอบด้วย อุณหภูมิ เวลา และอัตราส่วนของวัตถุดิบต่อน้ำ ดังแสดงในตารางที่ 1 โดยใช้ปริมาณฟางข้าวโพด 4 และ 1.3 กรัม ต่อน้ำ 40 มิลลิลิตร (อัตราส่วนของวัตถุดิบต่อน้ำ 1:10 1:20 และ 1:30) การวิเคราะห์ผลการทดลองเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตน้ำตาลรีดิวซ์ดำเนินการ โดยนำข้อมูลปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์ที่ได้หลังการไฮโดรไลซิสมาวิเคราะห์ทางสถิติเพื่อสร้างสมการพหุนามกำลังสอง (Second-order polynomial equation) ดังสมการที่ 1 และสร้างกราฟพื้นผิวตอบสนอง (Response surface plot) เพื่อแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปัจจัยที่ศึกษากับการเปลี่ยนแปลงของปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์

$$Y = \beta_1 + \beta_2 X_1 + \beta_3 X_2 + \beta_4 X_3 + \beta_5 X_1^2 + \beta_6 X_2^2 + \beta_7 X_3^2 + \beta_8 X_1 X_2 + \beta_9 X_1 X_3 + \beta_{10} X_2 X_3 \quad (1)$$

Y = ปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์ (กรัมต่อกรัมวัตถุดิบแห้ง)
 β_1 ถึง β_{10} = ค่าสัมประสิทธิ์ของปัจจัย

X_1 = อุณหภูมิ (°C)

X_2 = เวลา (นาที)

X_3 = อัตราส่วนของวัตถุดิบต่อน้ำ

ตารางที่ 1 ตัวแปรของการทดลองแบบ Box-Behnken

ตัวแปร	รหัส	ระดับ		
		-1	0	1
อุณหภูมิ (°C)	X_1	170	190	210
เวลา (นาที)	X_2	30	60	90
อัตราส่วนของวัตถุดิบต่อน้ำ	X_3	1:10	1:20	1:30

2.2.2 การไฮโดรไลซิสด้วยกรดเจือจาง

การไฮโดรไลซิสซังข้าวโพดด้วยกรดเจือจาง ดำเนินการในหม้อนึ่งไอน้ำความดันสูง (Autoclave) ที่อุณหภูมิ 121 °C โดยใช้กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) เข้มข้น 0.5 1 2 และ 3 % โดยมวล และเวลาที่ใช้ในการไฮโดรไลซิส 30 60 90 และ 120 นาที

2.3 การวิเคราะห์ผล

การวิเคราะห์ปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์จากสารละลายที่ได้หลังการไฮโดรไลซิส ดำเนินการตามวิธี DNS (3,5-dinitrosalicylic acid method) ของ Miller [14] โดยใช้กลูโคสเป็นสารมาตรฐานและมีการวัดค่าดูดกลืนแสงที่ 520 nm ปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์ที่ได้รายงานเป็นเปอร์เซ็นต์กรัมต่อกรัมวัตถุดิบแห้ง

3. ผลการทดลองและอภิปรายผล

3.1 ผลการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการไฮโดรไลซิสซังข้าวโพดด้วยน้ำกึ่งสภาวะวิกฤติ

การหาสภาวะที่เหมาะสมในการไฮโดรไลซิสซังข้าวโพดเพื่อผลิตน้ำตาลรีดิวซ์ด้วยน้ำกึ่งสภาวะวิกฤติ ดำเนินการโดยวิธีพินิจตอบสนองกับการออกแบบการทดลองแบบ Box-Behnken มีผลการดำเนินงานดังนี้

3.1.1 ผลการทดลองแบบ Box-Behnken ในการไฮโดรไลซิสซังข้าวโพด

การทดลองเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตน้ำตาลรีดิวซ์โดยกระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยน้ำกึ่งสภาวะวิกฤติ ได้ใช้วิธีการออกแบบการทดลองแบบ Box-Behnken ที่มีปัจจัย 3 ตัวแปร 3 ระดับ ได้แก่ อุณหภูมิ (170 190 และ 210 °C) เวลาในการไฮโดรไลซิส (30 60 และ 90 นาที) อัตราส่วนของวัตถุดิบซังข้าวโพดต่อน้ำ (1:10 1:20 และ 1:30) ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 2 พบว่าปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์ที่ได้จากการไฮโดรไลซิสซังข้าวโพดด้วยน้ำกึ่งสภาวะวิกฤติมีค่าอยู่ระหว่าง 16.38 ถึง 31.78 % กรัมต่อกรัมวัตถุดิบแห้ง โดยที่สภาวะ อุณหภูมิ 190 °C เวลา 30 นาที และอัตราส่วนของวัตถุดิบกับน้ำ 1:30 ให้ปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์สูงสุดเป็น 31.78 % กรัมต่อกรัมวัตถุดิบแห้ง เมื่อนำข้อมูลผลการทดลองที่ได้มาวิเคราะห์การถดถอย (Regression Analysis) พบว่าปัจจัย อุณหภูมิ (X_1) เวลา (X_2) และอัตราส่วนของวัตถุดิบต่อน้ำ (X_3) มีอิทธิพลต่อปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์ที่ได้จากการไฮโดรไลซิสซังข้าวโพด (Y) โดยแสดงความสัมพันธ์ในรูปแบบของสมการพหุนามกำลังสอง (Second-order polynomial equation) ดังสมการที่ 2

$$Y = -808.3373 + 8.3324X_1 + 1.0992X_2 + 0.5761X_3 - 0.0211X_1^2 - 0.0025X_2^2 - 0.0035X_1X_2 - 0.0058X_2X_3 \quad (2)$$

จากผลการวิเคราะห์ความแปรปรวนในตารางที่ 3 พบว่าสมการพหุนามกำลังสองมีค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจที่ปรับค่าแล้ว (Adjusted R^2) มีค่าสูงเป็น 0.9476 แสดงให้เห็นว่าสมการที่ได้มีความเหมาะสมในการอธิบายผลการทดลอง โดยปัจจัย อุณหภูมิ เวลา และอัตราส่วนของวัตถุดิบต่อน้ำสามารถร่วมทำนายปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์ได้ 94.76 % และเมื่อพิจารณาค่าแจกแจง

ปกติ (F-test) พบว่าค่า $F = 37.1992$ (Sig. < 0.05) แสดงให้เห็นว่ามีปัจจัยอย่างน้อยหนึ่งปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อการเปลี่ยนแปลงปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์ที่ได้จากการไฮโดรไลซิสซังข้าวโพด

จากผลการวิเคราะห์ค่าสัมประสิทธิ์ของปัจจัยในตารางที่ 4 แสดงให้เห็นว่าตัวแปร X_1 X_2 X_3 X_1^2 X_2^2 X_1X_2 และ X_2X_3 ในสมการพหุนามกำลังสองมีอิทธิพลต่อการเปลี่ยนแปลงปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์อย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($P < 0.05$) อย่างไรก็ตามตัวแปร X_3^2 และตัวแปรปฏิสัมพันธ์ระหว่าง X_1X_3 ไม่มีนัยสำคัญทางสถิติต่อการเปลี่ยนแปลงปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์ ($P > 0.05$) โดยได้ถูกตัดออกจากสมการพหุนามกำลังสองที่ได้ (สมการที่ 2) เพื่อลดรูปสมการ

ตารางที่ 2 ปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์ที่ได้จากการไฮโดรไลซิสซังข้าวโพดด้วยน้ำกึ่งสภาวะวิกฤติ

Run	X_1	X_2	X_3	Y
1	170	30	20	16.38
2	210	30	20	23.41
3	170	90	20	20.17
4	210	90	20	18.57
5	170	60	10	16.54
6	210	60	10	21.32
7	170	60	30	24.65
8	210	60	30	25.46
9	190	30	10	25.33
10	190	90	10	27.97
11	190	30	30	31.78
12	190	90	30	27.44
13	190	60	20	31.17
14	190	60	20	30.15
15	190	60	20	29.98

หมายเหตุ: Y = ปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์ (เปอร์เซ็นต์กรัมต่อกรัมวัตถุดิบแห้ง)

X_1 = อุณหภูมิ ($^{\circ}\text{C}$)

X_2 = เวลาการไฮโดรไลซิส (นาที)

X_3 = อัตราส่วนวัตถุดิบต่อน้ำ

ตารางที่ 3 การวิเคราะห์ความแปรปรวน

Source	SS	MS	F	Sig.F
Regression	365.9	52.272	37.199	0.000
Residual	9.836	1.405		
Total	375.74			

$R^2 = 0.9738$, Adjusted $R^2 = 0.9476$

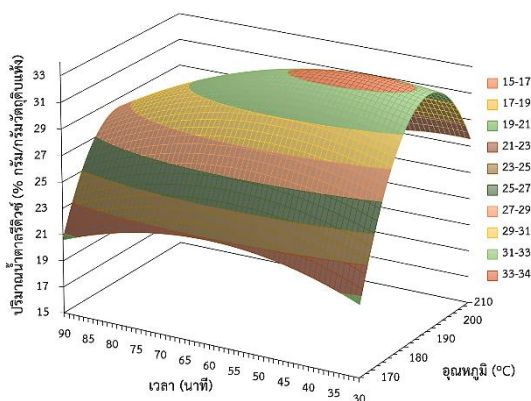
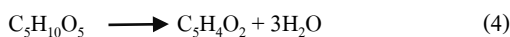
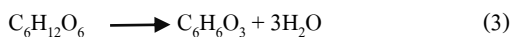
ตารางที่ 4 สัมประสิทธิ์ของปัจจัย

Term	Coefficients	T-Stat	P-value
Intercept	-808.337	-14.2533	0.0000
Linear Term			
X_1	8.3324	14.1781	0.0000
X_2	1.0992	5.2579	0.0011
X_3	0.5761	4.5821	0.0025
Quadratic Term			
X_1^2	-0.0211	-13.7728	0.0000
X_2^2	-0.0025	-3.7944	0.0067
Interaction Term			
X_1X_2	-0.0035	-3.6401	0.0082
X_2X_3	-0.0058	-2.9441	0.0215

3.1.2 ผลของอุณหภูมิและเวลาต่อปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์

ผลของอุณหภูมิและเวลาต่อปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์ถูกวิเคราะห์ด้วยวิธีพื้นผิวตอบสนองดังแสดงในรูปที่ 1 พบว่าอุณหภูมิและเวลาการไฮโดรไลซิสมีอิทธิพลต่อปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์ที่ได้ โดยที่สภาวะอัตราส่วนของวัตถุดิบซังข้าวโพดต่อน้ำกึ่งที่เป็น 1:30 ปริมาณน้ำตาล

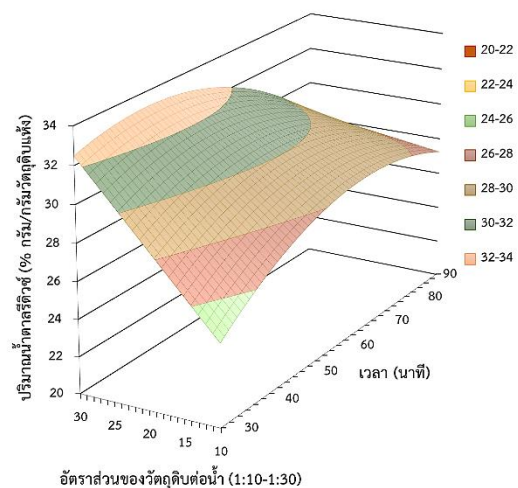
รีดิวซ์มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 170 ถึง 193 °ซ และเวลาเพิ่มขึ้นจาก 30 ถึง 44 นาที เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิของน้ำทำให้ค่าคงที่การแตกตัวของน้ำ (K_w) มีค่าเพิ่มขึ้นส่งผลให้ความเข้มข้นของ H^+ และ OH^- มีค่าเพิ่มขึ้น ในสภาวะนี้จะทำให้ง่ายต่อการไฮโดรไลซิสเพื่อทำลายโครงสร้างที่แข็งแรงของลิกโนเซลลูโลสและสามารถย่อยเซลลูโลสรวมถึงเฮมิเซลลูโลสให้เป็นน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวได้ [9-10,15-16] อีกทั้งการเพิ่มอุณหภูมิของน้ำยังทำให้ความเป็นขี้ของน้ำตาลลดลงทำให้น้ำมีคุณสมบัติเหมือนตัวทำละลายอินทรีย์ [8] อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มอุณหภูมิมากกว่า 193 °ซ พบว่าปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์มีค่าลดลง อธิบายได้ว่าการไฮโดรไลซิสที่อุณหภูมิสูงส่งผลให้เกิดการสลายตัวของน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยว ได้แก่ น้ำตาลกลูโคส ($C_6H_{12}O_6$) และน้ำตาลไซโลส ($C_5H_{10}O_5$) เกิดเป็นสารประกอบ เช่น 5-hydroxymethylfurfural ($C_6H_6O_3$) และ furfural ($C_5H_4O_2$) ดังสมการที่ 3-4 [9]



รูปที่ 1 ผลของอุณหภูมิและเวลาต่อปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์ที่อัตราส่วนของวัตถุดิบต่อน้ำ 1:30

3.1.3 ผลของเวลาและอัตราส่วนของวัตถุดิบกับน้ำต่อปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์

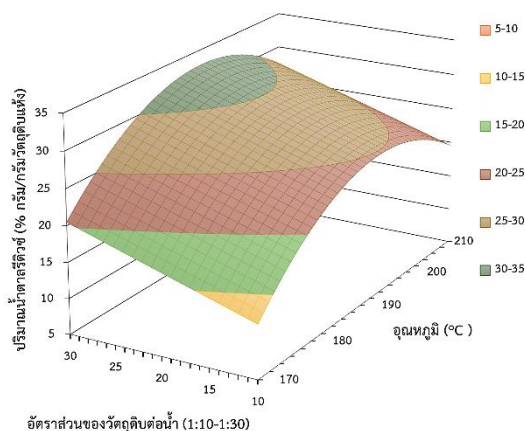
ผลของเวลาและอัตราส่วนของวัตถุดิบกับน้ำต่อปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์แสดงในกราฟพื้นผิวตอบสนองรูปที่ 2 โดยพบว่าที่อุณหภูมิคงที่ 190 °ซ และอัตราส่วนของวัตถุดิบต่อน้ำเป็น 1:30 ปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์เพิ่มขึ้นเมื่อเวลาในการไฮโดรไลซิสเพิ่มขึ้นจาก 30 ถึง 47 นาที แต่เมื่อเพิ่มเวลาในการไฮโดรไลซิสมากกว่า 47 นาที พบว่าปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์มีค่าลดลง อธิบายได้ว่าการเพิ่มระยะเวลาในการไฮโดรไลซิสที่สภาวะอุณหภูมิสูงเป็นสาเหตุให้เกิดการสลายตัวของน้ำตาลรีดิวซ์เกิดเป็นสารประกอบ 5-hydroxymethylfurfural ($C_6H_6O_3$) และ furfural ($C_5H_4O_2$) สอดคล้องกับ Richen et al. [9] ที่ระบุว่า การเพิ่มเวลาในการไฮโดรไลซิสที่อุณหภูมิสูงเป็นสาเหตุให้เกิดการสลายตัวของน้ำตาลกลูโคสและไซโลส



รูปที่ 2 ผลของเวลาและอัตราส่วนของวัตถุดิบกับน้ำต่อปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์ที่อุณหภูมิ 190 °ซ

3.1.4 ผลของอัตราส่วนของวัตถุดิบกับน้ำและอุณหภูมิในการไฮโดรไลซิสต่อปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์

รูปที่ 3 แสดงผลของอัตราส่วนของวัตถุดิบกับน้ำและอุณหภูมิในการไฮโดรไลซิสต่อปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์ พบว่าอัตราส่วนของวัตถุดิบกับน้ำมีผลต่อปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์ที่ได้ โดยที่เวลาคงที่ 30 นาที ปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์มีค่าเพิ่มขึ้นกับการเพิ่มอัตราส่วนของวัตถุดิบกับน้ำจาก 1:10 ถึง 1:30 อธิบายได้ว่าการเพิ่มขึ้นของอัตราส่วนของวัตถุดิบกับน้ำทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเพิ่มขึ้น ซึ่งส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์ อย่างไรก็ตามเมื่อปริมาณน้ำมากขึ้นจะส่งผลให้เกิดการสูญเสียพลังงานในการให้ความร้อนแก่น้ำมากขึ้น ดังนั้นในทางปฏิบัติจะต้องคำนึงถึงสภาวะที่เหมาะสมต่อการใช้อัตราส่วนของวัตถุดิบต่อน้ำในการไฮโดรไลซิส [8]



รูปที่ 3 ผลของอัตราส่วนของวัตถุดิบกับน้ำและอุณหภูมิต่อปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์ที่เวลาในการไฮโดรไลซิส 30 นาที

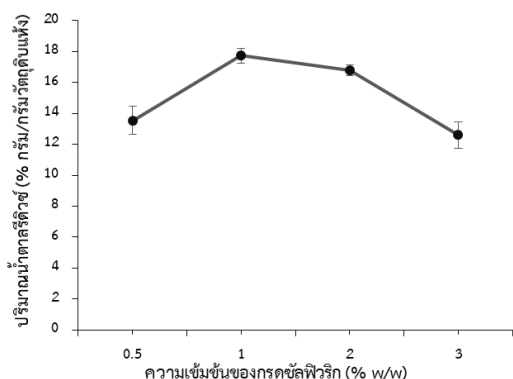
3.1.5 สภาวะที่เหมาะสมในการไฮโดรไลซิสซังข้าวโพดด้วยน้ำกึ่งสภาวะวิกฤติเพื่อผลิตน้ำตาลรีดิวซ์

จากผลการวิเคราะห์พื้นผิวตอบสนอง และแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ (สมการที่ 2) ทำให้ได้สภาวะที่เหมาะสมในการผลิตน้ำตาลรีดิวซ์ โดยพบว่าสภาวะที่เหมาะสมที่ให้ปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์สูงสุด 33.36 % กรัมต่อกรัมวัตถุดิบแห้ง คือ ที่อุณหภูมิ 193 °ซ เวลา 44 นาที และอัตราส่วนของวัตถุดิบต่อน้ำเป็น 1:30 เมื่อนำสภาวะที่เหมาะสมนี้ไปทำการทดลองเพื่อตรวจสอบความถูกต้องของผลที่ได้จากการทำนายด้วยวิธีพื้นผิวตอบสนอง พบว่าปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์ที่ได้จากการทดลองมีค่าเป็น 32.54 % ดังนั้นจึงอนุมานได้ว่าแบบจำลองทางคณิตศาสตร์สมการที่ 2 สามารถนำมาทำนายปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์ที่ได้จากการไฮโดรไลซิสซังข้าวโพดด้วยน้ำกึ่งสภาวะวิกฤติได้

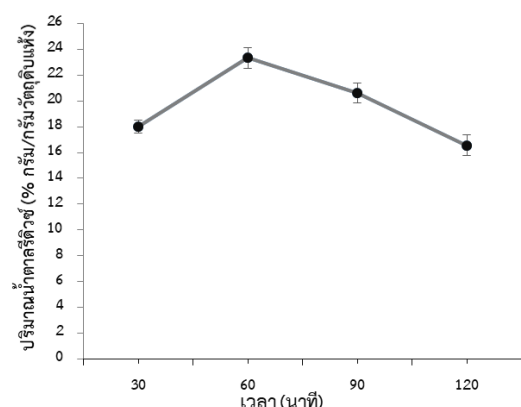
3.2 ผลการไฮโดรไลซิสซังข้าวโพดด้วยกรดเจือจาง

การผลิตน้ำตาลรีดิวซ์โดยการไฮโดรไลซิสด้วยกรดซัลฟิวริก ดำเนินการทดลองโดยใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 1 2 และ 3 % โดยมวล (% w/w) และเวลาในการไฮโดรไลซิส 30 60 90 และ 120 นาที ที่อุณหภูมิ 121 °ซ โดยใช้อัตราส่วนของวัตถุดิบต่อกรดซัลฟิวริกคงที่เป็น 1:30 ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 4-5 พบว่าปริมาณความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกและระยะเวลาในการไฮโดรไลซิสมีผลต่อปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์ โดยรูปที่ 4 แสดงให้เห็นว่าที่เวลาในการไฮโดรไลซิส 30 นาที ปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกจนถึง 1 % แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกมากกว่า 1% พบว่าปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์มีค่าลดลง การลดลงของปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์อธิบายได้ว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดมากเกินไปจะเป็นสาเหตุทำให้เกิดการสลายตัวของน้ำตาลรีดิวซ์กลาย

เป็นสารประกอบที่เป็นพิษ ดังนั้นปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์จึงลดลง [6]



รูปที่ 4 ผลของความเข้มข้นกรดซัลฟูริกต่อปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์



รูปที่ 5 ผลของเวลาในการไฮโดรไลซิสด้วยกรดซัลฟูริกต่อปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์

รูปที่ 5 แสดงผลของเวลาในการไฮโดรไลซิสต่อปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์ที่ความเข้มข้นของกรดซัลฟูริก 1 % พบว่าปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาในการไฮโดรไลซิสเพิ่มขึ้นจาก 30 ถึง 60 นาที โดยปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์สูงสุดที่ได้มีค่าเป็น 23.32 % อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มเวลาในการไฮโดรไลซิสมากกว่า 60 นาที พบว่าปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์มีค่าลดลง

4. สรุปผลวิจัย

การผลิตน้ำตาลรีดิวซ์จากซังข้าวโพดโดยกระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยน้ำกึ่งสภาวะวิกฤติดำเนินการในถังปฏิกรณ์ขนาด 50 มิลลิลิตร และทำการทดลองแบบ Box-Behnken กับปัจจัย 3 ปัจจัย ได้แก่ อุณหภูมิ เวลา และอัตราส่วนของวัตถุดิบกับน้ำ จากการวิเคราะห์ผลพบว่าสมการพหุนามกำลังสองที่ได้มีความเหมาะสมและสามารถทำนายปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์ได้ 94.76 % โดยพบว่าปัจจัยอุณหภูมิ เวลา และอัตราส่วนของวัตถุดิบต่อน้ำเป็นปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อการไฮโดรไลซิสซังข้าวโพดในการผลิตน้ำตาลรีดิวซ์ เมื่อวิเคราะห์หาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตน้ำตาลรีดิวซ์พบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการไฮโดรไลซิสซึ่งให้ปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์สูงสุด 32.54 % กรัมต่อกรัมวัตถุดิบแห้ง คือที่อุณหภูมิ 193 °C เวลา 44 นาที และอัตราส่วนของวัตถุดิบต่อน้ำเป็น 1:30 โดยเมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยกรดเจือจาง ณ เวลา 60 นาที พบว่าการไฮโดรไลซิสซังข้าวโพดด้วยน้ำกึ่งสภาวะวิกฤติให้ปริมาณน้ำตาลรีดิวซ์มากกว่าวิธีการไฮโดรไลซิสด้วยกรด 1.4 เท่า จากผลนี้แสดงให้เห็นว่าน้ำกึ่งสภาวะวิกฤติเป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพในการไฮโดรไลซิสวัสดุกลีโนเซลลูโลสเพื่อผลิตน้ำตาลรีดิวซ์ โดยใช้เวลาที่สั้นในขณะที่ให้ผลผลิตสูง อีกทั้งยังมีความเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมเนื่องจากใช้น้ำเป็นตัวทำละลายแทนการใช้สารเคมีที่เป็นกรดหรือด่าง

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัย จากมหาวิทยาลัยเอเชียอาคเนย์ ประจำปีการศึกษา 2558

เอกสารอ้างอิง

1. Department of Alternative Energy Development and Efficiency, Ministry of Energy, Feasibility Study on Cellulosic Ethanol Production in Commercial Scale, 2012 (in Thai).
2. J.S. Van Dyk and B.I. Pletschke, A review of lignocellulose bioconversion using enzymatic hydrolysis and synergistic cooperation between enzyme-Factors affecting enzyme, conversion and synergy, *Biotechnology Advances*, vol. 30, pp. 1458-1480, 2012.
3. Office of Agricultural Economics. (2018, May. 9). “Agricultural Productivity” [Online]. Available: <http://oae.go.th>
4. R.L. Howard, E. Abotsi, E.L. Jansen Van Rensburg and S. Howard, Lignocellulose biotechnology: issue of bioconversion and enzyme production, *African Journal of Biotechnology*, vol. 2, no. 12, pp. 602-619, 2003.
5. C. Niwaswong and C. Ruangviriyachai, Production of Cellulosic Ethanol in Thailand, *KKU Science Journal*, vol. 40, no. 4, pp. 1073-1088, 2012 (in Thai).
6. N. Klaichom, P. Srinophakun and A. Thanapimmetha, Reducing Sugar Production from Sweet Sorghum Bagasse by Acid Hydrolysis, *Kasetsart Engineering Journal*, vol. 24, no. 75, pp. 91-102, 2011 (in Thai).
7. S. Chongkhong and C. Tongurai, Optimization of glucose production from corncob by microwave-assisted alkali pretreatment and acid hydrolysis, *Songklanakarin Journal of Science and Technology*, vol. 40, no. 3, pp. 555-562, 2018.
8. J.M. Prado, L.P. Daniel, T. Forster-Carneiro and M.A. Rostagno, Sub-and supercritical water hydrolysis of agricultural and food industry residues for the production of fermentable sugars: A review, *Food and Bioproducts Processing*, vol. 98, pp. 95-123, 2016.
9. L. Richen, J. Cheng, L. Ding, W. Song, F. Qi, J. Zhou, K. Cen, Subcritical water hydrolysis of rice straw for reducing sugar production with focus on degradation by-products and kinetic analysis, *Bioresource Technology*, vol. 186, pp. 8-14, 2015.
10. A. Shitu, S. Izhar and T.M. Tahir, Subcritical water as a green solvent for production of valuable materials from agricultural waste biomass: A review of recent, *Global Journal Environment Science Management*, vol. 1, no. 3, pp. 255-264, 2015.
11. S. Sunphorka, W. Chavasiri, Y. Oshima, S. Ngamprasertsith. Protein and sugar extraction from rice bran and de-oiled bran using subcritical water in a semi-continuous reactor: Optimization by response surface methodology, *International Journal of Food Engineering*, vol. 8, no. 3, 2012.
12. W. Abdelmoez, A.M. Nage, A. Bastawess, A. Ihab and H. Yoshida, Subcritical water technology for wheat straw hydrolysis to produce value added products, *Journal of Cleaner Production*, vol. 70, pp. 68-77, 2014.
13. M.A. Rostagno, J.M. Prado, R. Vardanega, T. Forster-Carneiro, M.A.A. Meireles, Study of Recovery of Fermentation Sugars with Subcritical water and Carbon Dioxide from Palm Fiber and Grape. *Chemical Engineering Transactions*, vol. 37, pp. 403-408, 2014.

14. G.L. Miller, Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar, *Analytical Chemistry*, vol. 31, pp. 426-428. 1959.
15. G. Zhu, Z. Xiao, X. Zhu, F. Yi and X. Wan, Reducing sugar production from sugarcane bagasse wastes by hydrolysis in sub-critical water, *Clean Technology Environment*, vol. 15, pp. 55-61, 2013.
16. D. Lachos-Perez, F. Martinez-Jimenez, C.A. Rezende, G. Tompsett and M. Timko, T. Forster-Carneiro, Subcritical water hydrolysis of sugarcane bagasse: An approach on solid residues characterization, *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 108, pp. 69-78, 2016.

ประวัติผู้ประพันธ์:



ผู้ประพันธ์: สุรวทย์ คุณชัยภูมิ
ประวัติการศึกษา: วศ.ม.
วิศวกรรมเคมี ภาควิชา
มหาวิทยาลัยมหิดล

งานวิจัยที่สนใจ: การผลิตไบโอเอทานอล การไพโรไลซิสวัสดุชีวมวล และการไฮโดรไลซิสวัสดุเหลือทิ้งการเกษตรด้วยเทคนิคน้ำกึ่งสภาวะวิกฤติ