

การบำบัดแอสีโทไนโทรส์ด้วยออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตเชิงเร่งปฏิกิริยา  
ในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด



นางสาวเบญจพร หย่องประเสริฐ

ศูนย์วิทยทรัพยากร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย


สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2551

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

TREATMENT OF ACETONITRILE BY CATALYTIC SUPERCRITICAL WATER OXIDATION  
IN COMPACT-SIZED REACTOR



Ms. Benjaporn Youngprasert

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science Program in Chemical Technology

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2008

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การบำบัดแอสีโทไนโตรสด้วยออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือ  
วิกฤตเชิงเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด

โดย

นางสาวเบญจพร หย่องประเสริฐ

สาขาวิชา

เคมีเทคนิค

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

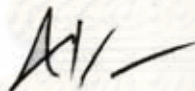
รองศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง  
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

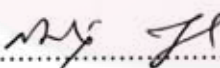


..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์  
(ศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ หารหนองบัว)

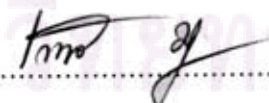
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



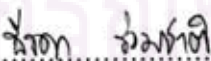
..... ประธานกรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร. ธราพงษ์ วิทิตสานต์)



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



..... กรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร. เก็จลี พฤษาทร)



..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย  
(ดร.ธีรดา ร่วมชาติ)

เบญจพร หย่องประเสริฐ : การบำบัดแอสีโทไนไตรล์ด้วยออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตเชิงเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด. (TREATMENT OF ACETONITRILE BY CATALYTIC SUPERCRITICAL WATER OXIDATION IN COMPACT-SIZED REACTOR) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : รศ. ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์, 94หน้า.

ออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตสามารถสลายของเสียที่อันตรายสูงได้หลายชนิดซึ่งเป็นเทคโนโลยีที่ใช้ประโยชน์จากสมบัติของน้ำในภาวะเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิและความดันมากกว่า 374 องศาเซลเซียส และ 22.1 เมกะพาสคัล ตามลำดับ ที่ภาวะเหนือจุดวิกฤตนี้ น้ำจะอยู่ในสภาพเฟสเดียวและมีความสามารถในการละลายสารอินทรีย์ ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกลายเป็นสารที่ไม่มีอันตรายต่อธรรมชาติ รวมถึงในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันจะมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อช่วยในการทำลายโครงสร้างของสารที่มีความแข็งแรงทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการบำบัดแอสีโทไนไตรล์ด้วยออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตเชิงเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัดใช้แมงกานีสไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ช่วงอุณหภูมิ 400-500 องศาเซลเซียส ความดัน 25-35 เมกะพาสคัล อัตราการไหลของสารละลายแอสีโทไนไตรล์เท่ากับ 2-4 มิลลิลิตรต่อนาที ร้อยละของออกซิเจนเกินพอ 50-200 โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดส์ จากการทดลองพบว่าร้อยละการเปลี่ยนมีค่ามากกว่า 93 การหาภาวะที่เหมาะสมสำหรับร้อยละการเปลี่ยนใช้วิธีออกแบบการทดลองแบบ  $2^5$  แฟกทอเรียล สมการถดถอยเชิงเส้นที่ได้แสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนกับอุณหภูมิและอัตราการไหลโดยภาวะที่เหมาะสมคือที่อุณหภูมิช่วง 400-410 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะพาสคัล และอัตราการไหล 2 มิลลิลิตรต่อนาที ได้ร้อยละการเปลี่ยน  $97.04 \pm 0.22$  ผลิตภัณฑ์ที่ได้ส่วนใหญ่คือ แก๊สไนโตรเจน คาร์บอนไดออกไซด์และคาร์บอนมอนอกไซด์

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค..... ลายมือชื่อนิสิต เบญจพร หย่องประเสริฐ  
สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค..... ลายมือชื่ออ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....  
ปีการศึกษา.....2551.....

## 5072338423 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS : SUPERCRITICAL WATER OXIDATION / ACETONITRILE / CATALYST /  
COMPACT-SIZED REACTOR

BENJAPORN YOUNGPRASERT : TREATMENT OF ACETONITRILE BY  
CATALYTIC SUPERCRITICAL WATER OXIDATION IN COMPACT-SIZED  
REACTOR. ADVISOR : ASSOC.PROF.SOMKIAT NGAMPRASERTSITH, Ph.D.  
94 pp.

Supercritical water oxidation can treat various types of hazardous waste. This technology use the advantage of supercritical water at temperature  $>374\text{ }^{\circ}\text{C}$  and pressure  $>22.1\text{ MPa}$ . At supercritical condition, water has only one phase and can dissolve organic carbon in which reacts with oxygen and converts to non-toxic organic matter. Oxidation reaction using catalyst can destroy stable structure and can enhance rate of reaction. The objective of this research is to study treatment of acetonitrile by catalytic supercritical water oxidation in compact-sized reactor. Manganese dioxide is used as catalyst. Oxidation of acetonitrile in supercritical water was studied in compact-sized reactor at  $400\text{-}500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $25\text{-}35\text{ MPa}$ , flow rate  $2\text{-}4\text{ ml/min}$ , initial concentration of acetonitrile  $0.077\text{-}0.121\text{ M}$  and %excess  $\text{O}_2$  of  $50\text{-}200\%$  each using  $\text{H}_2\text{O}_2$  as an initial oxidant. As a result, acetonitrile can be decomposed  $>93\%$  within a very short contact time ( $1.45\text{-}6.19\text{ s}$ ). Optimization of oxidation process was carried out with respect to conversion of acetonitrile by  $2^5$  fractional factorial design method. Regression models were obtained for correlating conversion of acetonitrile response factor with temperature and flow rate. Conversion of acetonitrile reached  $97.04 \pm 0.22\%$  at optimum condition at temperature range of  $400\text{-}410\text{ }^{\circ}\text{C}$ , pressure  $25\text{ MPa}$ , flow rate  $>2\text{ ml/min}$ . The reaction products are mainly  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  and  $\text{CO}$ .

Department : ..... Chemical Technology ..... Student's Signature : *Benjaporn Youngprasert*  
Field of Study : ..... Chemical Technology ..... Advisor's Signature : *Sombot Ngamprasertsith*  
Academic Year : 2008 .....

## กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสุทธิ อาจารย์ที่  
ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำการทำวิจัย ตลอดจนให้ข้อคิดเห็นเพื่อปรับปรุง  
แก้ไขการทำวิจัยให้มีความสมบูรณ์ด้วยดียิ่ง รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้  
ให้คำแนะนำในการวิจัยมาตลอด

งานวิจัยเรื่อง “การบำบัดแอสีโทไนโตรัสด้วยออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต  
เชิงเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด” สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีโดยได้รับการสนับสนุน จาก  
ศูนย์วิจัยเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และศูนย์  
ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมีและวัสดุขั้นสูง ซึ่งผู้ทำวิจัยต้องขอขอบพระคุณมา  
 ณ ที่นี้

ขอขอบคุณ เจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการทุกท่านที่อำนวยความสะดวกในการวิจัย  
เป็นอย่างดี และศูนย์พัฒนาเครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่  
ให้ความช่วยเหลือและคำปรึกษาในการสร้างเครื่องมือวิจัย รวมถึง เพื่อนๆ พี่ๆ น้องๆ ในภาควิชา  
เคมีเทคนิค ที่ให้การสนับสนุนในการทำวิทยานิพนธ์มาโดยตลอด

ท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณ บิดา-มารดา ที่ได้ให้กำเนิด เลี้ยงดูอบรมสั่งสอน ให้  
คำปรึกษา ให้ความช่วยเหลือ และให้การสนับสนุนเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฌ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	2
1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 ทฤษฎีเกี่ยวกับของไหลภาวะเหนือวิกฤต.....	4
2.2 ทฤษฎีเกี่ยวกับน้ำภาวะเหนือวิกฤต.....	6
2.3 ออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต.....	21
2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	27
3 เครื่องมือและวิธีการทดลอง.....	30
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง.....	30
3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	37
3.3 การดำเนินการวิจัย.....	38
3.4 การดำเนินการทดลอง.....	41
4 การทดลองและการอภิปรายผลการทดลอง.....	42
4.1 การออกแบบและสร้างเครื่องปฏิกรณ์.....	42
4.2 ผลของปัจจัยที่มีต่อการบำบัดแอสซีโทไนโทลล์.....	43
4.3 การวิเคราะห์ผลของปัจจัยที่มีต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต เชิงเร่งปฏิกิริยา.....	59

4.4 ผลของตัวแปรต่างๆ ต่อร้อยละการเปลี่ยนในการบำบัดแอสีโทไนไทรล์ด้วย ออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตเชิงเร่งปฏิกิริยา.....	61
4.5 การทดสอบสมการถดถอยและหาภาวะที่เหมาะสมในการบำบัดแอสีโทไน ไทรล์.....	65
4.6 การเปรียบเทียบผลการทดลองกับงานวิจัยที่ศึกษาการบำบัดแอสีโทไนไทรล์..	67
5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	69
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	69
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	70
รายการอ้างอิง.....	73
ภาคผนวก.....	76
ภาคผนวก ก.....	77
ภาคผนวก ข.....	84
ภาคผนวก ค.....	90
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	94

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	อุณหภูมิและความดันวิกฤตของสารต่างๆ.....	5
2.2	สมบัติทางกายภาพของของไหลที่สถานะต่างๆ.....	5
2.3	การประยุกต์ใช้น้ำภาวะเหนือวิกฤต.....	7
2.4	ผลิตภัณฑ์ที่คาดว่าจะเกิดขึ้นจากไฮโดรไลซิสในน้ำภาวะเหนือวิกฤต .....	12
2.5	รวมผลของน้ำสำหรับปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์ในน้ำภาวะเหนือวิกฤต.....	20
2.6	ค่าอันดับปฏิกิริยาและตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ของสารประกอบในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต.....	23
2.7	การศึกษาออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤต .....	24
3.1	ภาวะในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยคอลัมน์ Molecular sieve .....	36
3.2	ภาวะในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยคอลัมน์ Unibead C.....	37
3.3	ตัวแปรและระดับของตัวแปรที่ทำการศึกษา ของการออกแบบการทดลองสำหรับการศึกษาการบำบัดแอสีโทไนโตรล์.....	38
3.4	การออกแบบแบบ 2 <sup>5</sup> แฟกทอเรียล และค่ากลางของการบำบัดแอสีโทไนโตรล์...	39
4.1	ภาวะในการทดลองที่ออกแบบการทดลองแบบ 2 <sup>5</sup> แฟกทอเรียลและค่ากลาง....	45
4.2	ภาวะในการทดลองจริงที่มีการเข้ารหัส.....	47
4.3	ผลการทดลองของการทดลองแบบ 2 <sup>5</sup> แฟกทอเรียล.....	49
4.4	ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สของการทดลองแบบ 2 <sup>5</sup> แฟกทอเรียลและค่ากลาง.....	51
4.5	การวิเคราะห์ความแปรปรวนของตัวแปรอุณหภูมิ, อัตราการไหล และอันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิและอัตราการไหลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยน (A = อุณหภูมิ B= ความดัน C= อัตราการไหล D= ความเข้มข้นเริ่มต้น E= ร้อยละของออกซิเจนเกินพอ).....	54
4.6	การวิเคราะห์ความแปรปรวนและค่าสัมประสิทธิ์ของอุณหภูมิ อัตราการไหล และอันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิและอัตราการไหลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยน (A = อุณหภูมิ B= ความดัน C= อัตราการไหล D= ความเข้มข้นเริ่มต้น E= ร้อยละของออกซิเจนเกินพอ).....	54
4.7	ค่าสถิติสำหรับสมการถดถอยของผลตอบสนองต่างๆ.....	57

ตารางที่		หน้า
4.8	ข้อกำหนดสำหรับการหาภาวะที่เหมาะสม(A = อุณหภูมิ B= ความดัน C= อัตราการไหล D= ความเข้มข้นเริ่มต้น E= ร้อยละของออกซิเจนเกินพอ).....	65
4.9	คำตอบของการหาภาวะที่เหมาะสม (A = อุณหภูมิ B= ความดัน C= อัตราการไหล D= ความเข้มข้นเริ่มต้น E= ร้อยละของออกซิเจนเกินพอ).....	66
4.10	ภาวะการณ์ทดลองและผลการทดลองสำหรับการยืนยันข้อสรุปของสมการ ถดถอย.....	66
4.11	ค่าสูงสุดและต่ำสุดของผลตอบสนองที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95.....	67
4.12	การเปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนของงานวิจัยอื่นกับงานวิจัยนี้.....	68



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
2.1	กราฟแสดงความสัมพันธ์ของอุณหภูมิความดันและสถานะของของไหล.....	4
2.2	กราฟแสดงความสัมพันธ์ของอุณหภูมิความดันและสถานะของน้ำ.....	6
2.3	จำนวนพันธะไฮโดรเจนต่อโมเลกุลน้ำ.....	8
2.4	สมบัติของน้ำบริสุทธิ์ที่ความดัน 250 บาร์.....	10
2.5	ผลของความหนาแน่นของน้ำต่อการเปลี่ยนแปลงของผลได้ของเมทานอลจากการ ไพรโวลซิสของ guaiacol ที่ 383 องศาเซลเซียส.....	13
2.6	ค่าการเปลี่ยนของ methoxynaphthalene ใน NaCl และน้ำภาวะเหนือวิกฤตที่ 0.25 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร (วงกลม) 0.35 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร (สี่เหลี่ยม) และ 0.45 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร (สามเหลี่ยม) .....	13
2.7	ผลของความดันที่มีต่อค่าคงที่จลนพลศาสตร์ของการออกซิไดส์ CO ในน้ำที่ 570 องศาเซลเซียส.....	16
2.8	ค่าคงที่อัตราการสลายตัวของเซลลูโลสและอนุพันธ์ของเซลลูโลสในน้ำอุณหภูมิสูงและน้ำภาวะเหนือวิกฤต a) เซลลูโลส b) เซลลูโลไบโอส c) กลูโคส.....	19
2.9	ปัญหาที่พบในส่วนต่างๆของกระบวนการภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิม.....	26
2.10	สูตรโครงสร้างของ CI Disperse Orange 25.....	27
3.1	แผนผังชุดเครื่องปฏิกรณ์เชิงเร่งปฏิกิริยาขนาดกะทัดรัดสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอสีโทไนโตรสในน้ำภาวะเหนือวิกฤต.....	30
3.2	เครื่องปฏิกรณ์เชิงเร่งปฏิกิริยาขนาดกะทัดรัดสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอสีโทไนโตรสในน้ำภาวะเหนือวิกฤต.....	31
3.3	ปั๊มแรงดันสูง (HPLC Pump) (a) รุ่น PU-1580 และ (b) รุ่น PU-2080 plus.....	32
3.4	Check valve.....	32
3.5	Relief valve.....	32
3.6	Pre-heater.....	33
3.7	เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อที่พันขดลวดให้ความร้อนและประกบด้วยปูนซีเมนต์.....	33
3.8	อุปกรณ์หล่อเย็น.....	34
3.9	Inline Filter.....	34
3.10	เครื่องแยกแก๊สและของเหลว.....	35

ภาพที่	หน้า
3.11 เครื่องวัดอัตราการไหลของแก๊สแบบฟอง.....	35
3.12 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี.....	36
4.1 ความน่าจะเป็นแบบปกติของค่าประมาณของผลการทดลองสำหรับการบำบัดแอสีโทไนโตรล์ในน้ำภาวะเหนือวิกฤตเชิงแรงปฏิบัติการ A = อุณหภูมิ B= ความดัน C= อัตราการไหล D= ความเข้มข้นเริ่มต้น E= ร้อยละของออกซิเจนในพอ.....	53
4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้าง กับ Normal % Probability.....	56
4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้าง กับ ค่าที่ได้จากสมการถดถอย (Predicted Value).....	56
4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้าง กับ ลำดับการเก็บข้อมูล (Run Order) .....	57
4.5 ความสัมพันธ์ของร้อยละการเปลี่ยนกับอุณหภูมิ .....	60
4.6 ความสัมพันธ์ของร้อยละการเปลี่ยนกับอัตราการไหล.....	60
4.7 ความสัมพันธ์ระหว่าง Contact time และร้อยละการเปลี่ยนที่อุณหภูมิต่างๆ .....	61
4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนของแอสีโทไนโตรล์เทียบกับอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง.....	62
4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนของแอสีโทไนโตรล์กับ Contact time ที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา.....	63
4.10 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนของแอสีโทไนโตรล์กับร้อยละของออกซิเจนในพอที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา.....	64
ค1 ค่า Desirability function ของ maximum value .....	91
ค2 ค่า Desirability function ของ minimum value .....	91
ค3 ค่า Desirability function ของ Target value .....	92
ค4 ค่า Desirability function ของ within range value .....	92

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันมีห้องปฏิบัติการทางเคมีเป็นจำนวนมาก ทำให้ปัญหาที่ตามมาคือปัญหาน้ำเสียจากห้องปฏิบัติการ โดยน้ำเสียจากห้องปฏิบัติการเคมีประกอบไปด้วยสารเคมีที่มีความเป็นพิษซึ่งเป็นอันตรายหากปล่อยสู่สิ่งแวดล้อม จึงได้มีการคิดค้นเทคโนโลยีใหม่ๆ ทั้งกระบวนการทางฟิสิกส์ เคมี และชีวภาพ ในการบำบัดน้ำเสียให้มีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้น มีงานวิจัยและเทคโนโลยีใหม่ๆ มากมาย ที่ปรับปรุงกระบวนการบำบัดสิ่งปฏิกูลต่างๆ ที่เป็นอันตราย เช่น ใช้กระบวนการเคมีและฟิสิกส์ในการกำจัดสิ่งปฏิกูลที่มีอยู่ในน้ำและในดิน เช่น reverse osmosis, ozone/peroxide/UV treatment, zero-valent metal reduction และ supercritical water oxidation (SCWO) [1]

ออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical water oxidation, SCWO) เป็นการสลายสารอินทรีย์ โดยเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกลายเป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ได้แก่ คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ใช้อุณหภูมิและความดันสูง และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาสั้นมาก [2-4] รวมถึงในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันหากมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยให้การทำลายโครงสร้างของสารที่มีความแข็งแรงเป็นผลทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น

ภาวะปกติ น้ำเป็นสารที่มีขั้ว ดังนั้นจึงมีความสามารถในการละลายสารที่มีขั้วได้ดี ซึ่งที่ภาวะปกติ น้ำจะมีความหนาแน่นประมาณ 1 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร จุดหลอมเหลว 0 องศาเซลเซียส จุดเดือด 100 องศาเซลเซียส อุณหภูมิวิกฤต 374 องศาเซลเซียส และความดันวิกฤต 22.1 เมกะพาสคัล น้ำที่ภาวะเหนือวิกฤตจะมีลักษณะเป็นเฟสเดียว มีสมบัติระหว่างแก๊สและของเหลว มีความหนาแน่นลดลงมากโดยมีค่าประมาณ 0.15-0.2 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ทำให้ความมีขั้วและความหนืดลดลง เป็นผลทำให้เกิดการแพร่ได้ดีขึ้นและทำให้สามารถละลายสารอินทรีย์ได้มากขึ้น ปฏิกิริยาของสารประกอบอินทรีย์พวกไฮโดรคาร์บอนเหล่านี้จะแปรผกผันกับสารประกอบอนินทรีย์ คือ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นความสามารถในการละลายของสารประกอบอนินทรีย์จะลดลงเพราะสารประกอบอนินทรีย์เป็นสารที่มีขั้ว สามารถละลายได้ดีในน้ำที่ภาวะปกติ หรือที่อุณหภูมิห้องซึ่งน้ำมีสมบัติเป็นสารที่มีขั้ว [2-6]

ในการบำบัดน้ำเสียจากห้องปฏิบัติการสามารถบำบัดได้ที่แหล่งกำเนิด โดยมีข้อดีของการบำบัดน้ำเสียจากแหล่งกำเนิดคือ ทราบชนิด ปริมาณ และความเข้มข้นของสารเคมีที่มีอยู่ในน้ำเสีย ทำให้ง่ายต่อการบำบัดมากกว่าการบำบัดน้ำเสียที่ปะปนกับสารอื่นๆ ซึ่งการบำบัดน้ำเสียจาก

ห้องปฏิบัติการที่แหล่งกำเนิดทำได้โดยออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ให้มีขนาดกะทัดรัดสามารถติดตั้งในห้องปฏิบัติการทางเคมีที่มีพื้นที่จำกัดได้ อีกทั้งการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้รวดเร็วและสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น โดยในงานวิจัยนี้ใช้แมงกานีสไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากได้มีงานวิจัยที่แสดงว่าแมงกานีสไดออกไซด์มีความเหมาะสมในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต เนื่องจากมีความเสถียร และมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา [7-8]

แอสีโทไนไทรล์ (Acetonitrile) เป็นสารเคมีที่มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบและพบว่าจะยังไม่มียานวิจัยที่ศึกษาการบำบัดแอสีโทไนไทรล์ด้วยออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต จึงเป็นแนวทางที่ดีในการศึกษาการบำบัดแอสีโทไนไทรล์ด้วยวิธีนี้ ซึ่งแอสีโทไนไทรล์เป็นสารเคมีที่มีการใช้กันอย่างแพร่หลาย ด้วยเหตุที่ว่าแอสีโทไนไทรล์ใช้เป็นสารวิเคราะห์และทดสอบทางเคมีในห้องปฏิบัติการ เช่น เป็นตัวทำละลายในกระบวนการสกัดสารไฮโดรคาร์บอน เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการแยกกรดไขมันออกจากน้ำมันพืช ใช้ในทางเภสัชกรรม ทำน้ำหอม และอุตสาหกรรมยาง

## 1.2 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาตัวแปรต่างๆที่มีอิทธิพลต่อการสลายตัวของแอสีโทไนไทรล์ด้วยวิธีออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตเชิงเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด
2. ศึกษาภาวะที่เหมาะสมของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจากอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ที่ทำให้ได้ค่าการเปลี่ยนของแอสีโทไนไทรล์สูง

## 1.3 ขอบเขตการศึกษา

1. ศึกษารวบรวมข้อมูลและบทความวิจัยล่าสุดที่เกี่ยวกับกระบวนการออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต
2. ออกแบบและปรับปรุงเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องขนาดกะทัดรัดสำหรับใช้ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบอินทรีย์ในน้ำเสียต่างๆ
3. ศึกษาผลของอุณหภูมิ ความดัน อัตราการไหล ความเข้มข้นเริ่มต้นของแอสีโทไนไทรล์ และร้อยละของออกซิเจนเกินพอ ต่อการบำบัดแอสีโทไนไทรล์ด้วยออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตเชิงเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด

4. วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแบบ Flame Ionization Detector และวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแบบ Thermal Conductivity Detector
5. ศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการสลายแอสีโทไนโตรล์โดยออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตเชิงเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด

#### 1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1. ค้นคว้าข้อมูล ทฤษฎี และรวบรวมงานวิจัยที่เกี่ยวข้องทั้งในและต่างประเทศ
2. ออกแบบและปรับปรุงระบบเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด (Compact-sized reactor)
3. ออกแบบและทำการทดลองด้วยวิธี  $2^k$  factorial โดยตัวแปรที่ศึกษา คือ อุณหภูมิ (400 – 500 องศาเซลเซียส), อัตราการไหล (2 – 4 มิลลิลิตรต่อนาที), ความดัน (25 – 35 เมกะพาสคัล), ความเข้มข้นเริ่มต้นของแอสีโทไนโตรล์ (0.077 – 0.121 โมลต่อลิตร) และร้อยละของออกซิเจนเกินพอ (50 – 200 ) โดยใช้  $MnO_2$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
4. หาภาวะที่เหมาะสมในการสลายแอสีโทไนโตรล์โดยออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตเชิงเร่งปฏิกิริยา วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเครื่อง Gas chromatography with FID detector (GC - FID) และ วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยเครื่อง Gas chromatography with TCD detector (GC - TCD)
5. วิเคราะห์ สรุปผลการวิจัย และเขียนวิทยานิพนธ์

#### 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัยนี้

1. ได้ภาวะที่เหมาะสมในการสลายแอสีโทไนโตรล์โดยออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตเชิงเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด
2. ได้เครื่องปฏิกรณ์ที่มีขนาดกะทัดรัดเหมาะสมในการนำไปใช้ในการบำบัดน้ำเสียที่ได้จากห้องปฏิบัติการต่างๆ ได้ต่อไป

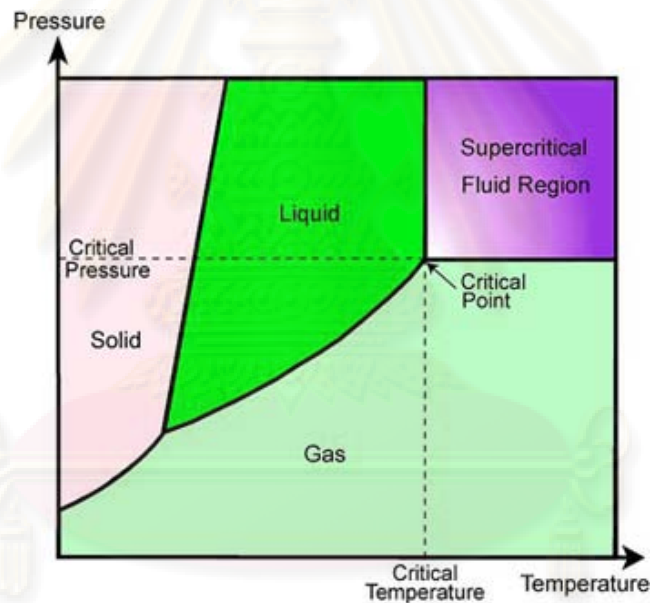
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 ทฤษฎีเกี่ยวกับของไหลภาวะเหนือวิกฤต

ภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical) เป็นภาวะที่ของไหลมีอุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิวิกฤต (critical temperature) และความดันสูงกว่าความดันวิกฤต (critical pressure) ซึ่งมีสมบัติทางกายภาพอยู่ระหว่างแก๊สและของเหลวคือ มีความหนืดและอัตราการแพร่ใกล้เคียงกับแก๊ส และมีความหนาแน่นใกล้เคียงกับของเหลว ดังรูปที่ 2.1 แสดงเฟสของของไหลที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ



รูปที่ 2.1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของอุณหภูมิความดันและสถานะของของไหล [9]

จากกราฟรูปที่ 2.1 จะเห็นได้ว่าภายใต้จุดวิกฤตของไหลจะแบ่งเป็นสองเฟสอย่างชัดเจนคือ ของเหลวและแก๊ส เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นของเหลวจะเริ่มขยายตัวและการแยกตัวเป็นสองเฟสในตอนแรกลดลง เกิดเป็นเฟสใหม่อย่างชัดเจน โดยเป็นเฟสของของไหลที่มีอุณหภูมิและความดันเหนือจุดวิกฤต จากการที่สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของของไหลที่ภาวะเหนือวิกฤตเปลี่ยนแปลงไปทำให้ความสามารถในการละลายสารอินทรีย์มีมากขึ้น ดังนั้นจึงอาศัยสมบัตินี้มาใช้ในการทดลอง ตารางที่ 2.1 แสดงอุณหภูมิและความดันวิกฤตของสารต่างๆ



ตารางที่ 2.1 แสดงอุณหภูมิและความดันวิกฤตของสารต่างๆ [10]

Molecule	Critical Temperature ( $T_c$ ) K	Critical Pressure ( $P_c$ ) atm
Ethylene	282.4	49.7
Xenon	289.7	75.6
Carbon dioxide	304.2	72.8
Ethane	305.4	48.2
Methyl amine	430.0	73.6
1-Hexene	504.0	31.3
t-Butanol	506.2	39.2
n-Hexane	507.4	29.3
Acetone	508.1	46.4
i-Propanol	508.3	47.0
Methanol	512.6	79.9
Ethanol	516.2	63.0
Toluene	519.7	40.6
p-Xylene	616.2	34.7
Water	647.3	217.6
Tetralin	719.0	34.7

ของไหลภาวะเหนือวิกฤต มีสมบัติทางกายภาพอยู่ระหว่างแก๊สและของเหลว คือจะมีความหนาแน่นใกล้เคียงกับของเหลว มีความหนืดและสัมประสิทธิ์การแพร่ใกล้เคียงกับแก๊ส แสดงดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพของของไหลที่สถานะต่างๆ [10]

	Liquid	SCF	Gas
Density ( $\text{g/cm}^3$ )	1	0.1-0.5	$10^{-3}$
Viscosity (Pa.s)	$10^{-3}$	$10^{-4}$ - $10^{-5}$	$10^{-5}$
Diffusivity ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	$10^{-5}$	$10^{-3}$	$10^{-1}$

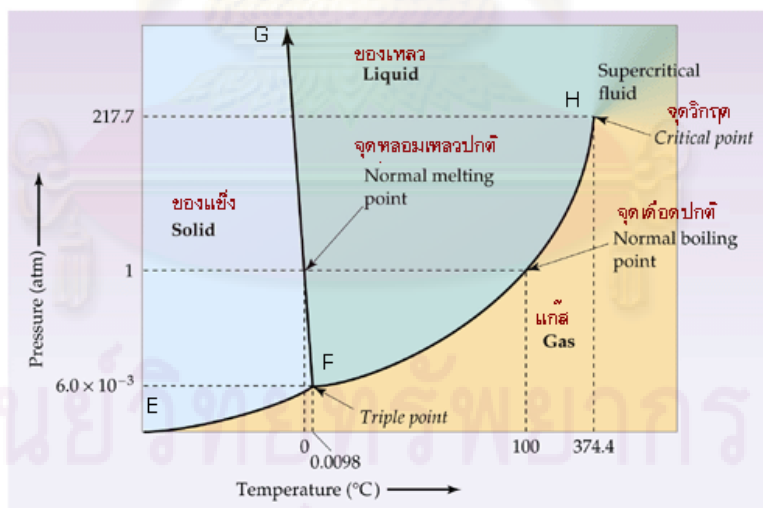
## 2.1.1 การประยุกต์ใช้ของไหลภาวะเหนือวิกฤต

1. ใช้ในกระบวนการสกัด (extraction) และการแยก (separation) ซึ่งใช้ของไหลภาวะเหนือวิกฤตเป็นตัวทำละลาย นิยมนำมาประยุกต์ใช้ในทางอุตสาหกรรมอาหารและอุตสาหกรรมยา
2. ใช้ในปฏิกิริยาต่าง ๆ ซึ่งของไหลภาวะเหนือวิกฤตเป็นตัวกลางในการเกิดปฏิกิริยา เช่น ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ (synthesis) ปฏิกิริยาการสลายตัว (decomposition) เป็นต้น

## 2.2 ทฤษฎีเกี่ยวกับน้ำภาวะเหนือวิกฤต

### 2.2.1 น้ำภาวะเหนือวิกฤต

ภาวะปกตินั้นน้ำประกอบด้วย 3 สถานะ คือ ของแข็ง ของเหลว และของแข็ง แต่ถ้าหากมีการให้ความร้อนและ/หรือเพิ่มความดันจนมีอุณหภูมิสูงเกินกว่า 374 องศาเซลเซียส และความดันมากกว่า 22.1 เมกะพาสคัล น้ำจะอยู่ในรูปของสารเนื้อเดียวกันที่มีลักษณะผสมของสถานะทั้งสอง เรียกว่าน้ำภาวะเหนือวิกฤต ดังรูปที่ 2.2 แสดงเฟสของของไหลที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ



รูปที่ 2.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของอุณหภูมิ ความดันและสถานะของน้ำ [11]

น้ำภาวะเหนือวิกฤตเป็นตัวกลางที่น่าสนใจสำหรับเคมีอินทรีย์ มีงานวิจัยมากมายที่แสดงการประยุกต์ใช้น้ำภาวะเหนือวิกฤตในการใช้เป็นตัวกลางในการเกิดปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์สารเคมี การสังเคราะห์วัสดุ การกำจัดขยะ การรีไซเคิลพลาสติก และการเปลี่ยนชีวมวล ตารางที่ 2.3 แสดงการนำน้ำภาวะเหนือวิกฤตมาใช้ในกระบวนการต่างๆ รวมทั้งสมบัติของน้ำ

ภาวะเหนือวิกฤตที่พบจากการทดลอง การนำน้ำภาวะเหนือวิกฤตมาใช้ในกระบวนการเหล่านี้เพื่อสร้างกระบวนการเคมีที่สะอาด ปลอดภัยและไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม

ตารางที่ 2.3 การประยุกต์ใช้น้ำภาวะเหนือวิกฤต [12]

Application	Properties exploited
Chemical reactions	High solvency for organics, tunable conc. of $H^+$ and $OH^-$
Hydrothermal syntheses	Solubilities
Waste oxidation	High solvency for organics and oxygen
Radioactive waste reduction	High solvency for organics and oxygen; solubilities
Biomass conversion	High solvency for organics
Plastic degradation	High solubility of the monomers
Synthesis of nano-particles	Low solubility of salts

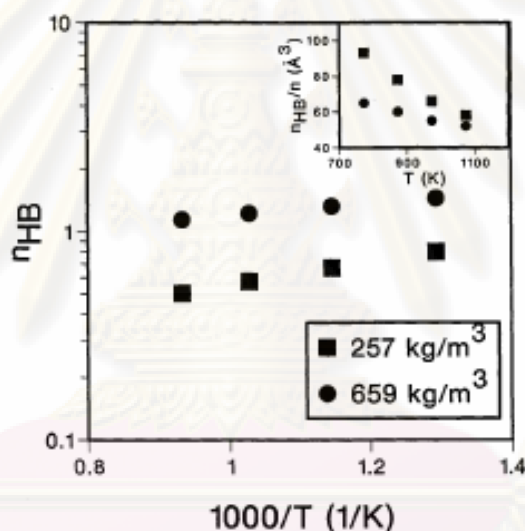
สมบัติของน้ำภาวะเหนือวิกฤตนั้นต่างจากน้ำที่อุณหภูมิห้อง น้ำภาวะเหนือวิกฤตมีค่าคงที่การนำไฟฟ้า (dielectric constant) ต่ำ มีปริมาณพันธะไฮโดรเจนน้อยและอ่อนแอ ทำให้มีสมบัติเป็นสารละลายไม่มีขั้ว สารประกอบอินทรีย์โมเลกุลเล็กสามารถละลายได้เพิ่มขึ้นในน้ำภาวะอุณหภูมิสูงและสามารถผสมกันได้ในน้ำภาวะเหนือวิกฤต ความสามารถในการละลายของแก๊สบางชนิดในน้ำภาวะปกติจะลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิแต่มีจุดต่ำสุดและหลังจากนั้นความสามารถในการละลายของแก๊สจะเพิ่มขึ้น ตัวอย่างเช่น ออกซิเจนมีจุดต่ำสุดประมาณ 100 องศาเซลเซียส สมบัติเหล่านี้ของน้ำภาวะเหนือวิกฤตเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิและความดัน (หรือความหนาแน่น) ในช่วงภาวะก่อนและเหนือวิกฤต ดังนั้นน้ำภาวะเหนือวิกฤตจึงสามารถสนับสนุนทั้งปฏิกิริยาไอออนิก นอนไอออนิกแบบมีขั้ว (Polar non-ionic) และปฏิกิริยาอนุมูลอิสระ (Free-radical reaction)

การนำน้ำภาวะเหนือวิกฤตไปใช้เป็นตัวกลางในการเกิดปฏิกิริยาต้องการการผสมผสานกันทางเคมีและสิ่งแวดล้อมขณะเกิดปฏิกิริยา ซึ่งน้ำไม่ใช่ตัวกลางที่เฉื่อยแต่มีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยา น้ำโมเลกุลเดี่ยวสามารถมีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยาเหมือนสารตั้งต้นหรือตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังมีอิทธิพลต่อปฏิกิริยาตลอดจนพฤติกรรมวัฏภาค (Phase behavior) การชนกันของตัวถูกละลายและตัวทำละลาย (solvent-solvent collisions) ขีดจำกัดในการแพร่ (Diffusion limitation) และ cage effects

## 2.2.2 สมบัติของน้ำภาวะเหนือวิกฤต

น้ำภาวะเหนือวิกฤตมีโครงสร้างต่างไปจากน้ำภาวะปกติ ความแตกต่างนี้ทำให้เกิดสมบัติเฉพาะของน้ำที่ภาวะนี้ การวิเคราะห์โครงสร้างและสมบัติทางกายภาพของน้ำบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิและความดันสูงกว่าปกติทำได้โดยการทดลองและเทคนิคทางคอมพิวเตอร์ ดังต่อไปนี้

พันธะไฮโดรเจนเป็นแหล่งของสมบัติต่างๆ ของน้ำสถานะของเหลว โดยทั่วไปแล้วพันธะไฮโดรเจนในน้ำจะอ่อนแอลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและลดความหนาแน่น ดังแสดงในรูปที่ 2.3 อย่างไรก็ตามอุณหภูมิและความหนาแน่นที่แม่นยำที่มีผลต่อพันธะไฮโดรเจนยังคงเป็นที่ถกเถียงกัน การทดลองต่างๆ และแบบจำลองคอมพิวเตอร์แสดงให้เห็นการลดลงของจำนวนพันธะไฮโดรเจนแต่ไม่เท่ากับศูนย์แม้ว่าจะเป็นที่อุณหภูมิเหนือวิกฤต (สูงกว่า 800 เคลวิน) และที่ความหนาแน่นใกล้เคียงแก๊ส (ต่ำกว่า 0.1 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)



รูปที่ 2.3 จำนวนพันธะไฮโดรเจนต่อโมเลกุลน้ำ [13]

โครงสร้างพันธะไฮโดรเจนในน้ำภาวะเหนือวิกฤตอยู่ในรูปของกลุ่มโมเลกุลพันธะไฮโดรเจน (Cluster) ซึ่งต่างจากโครงสร้างที่ไม่มีที่สิ้นสุดของพันธะไฮโดรเจนที่พบในน้ำที่อุณหภูมิต่ำ การแจกแจงขนาดของกลุ่มนั้นขึ้นอยู่กัภาวะ โดยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและลดความหนาแน่นขนาดกลุ่มเฉลี่ยมีขนาดลดลง แบบจำลองโมเลกุลแสดงให้เห็นว่า แม้ว่าโมเลกุลของน้ำกลายเป็นกลุ่มวงแหวนห้าหรือน้อยกว่านั้นในภาวะเหนือวิกฤตที่ 773-1073 เคลวิน และ 0.12-0.66 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร แต่ยังคงมีกลุ่มวงแหวนขนาดมากกว่า 20 อยู่ การทดลองนี้แสดงว่าน้ำภาวะเหนือวิกฤตยังคงมีความเป็นของเหลวในระดับไมโครสโกปิก (Microscopic level)

การเปลี่ยนแปลงจำนวนพันธะไฮโดรเจนเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนค่าคงที่การนำไฟฟ้าของน้ำ (Dielectric constant) ดังแสดงในรูปที่ 2.4c Uematsu และ Franck [14] เสนอสมการที่

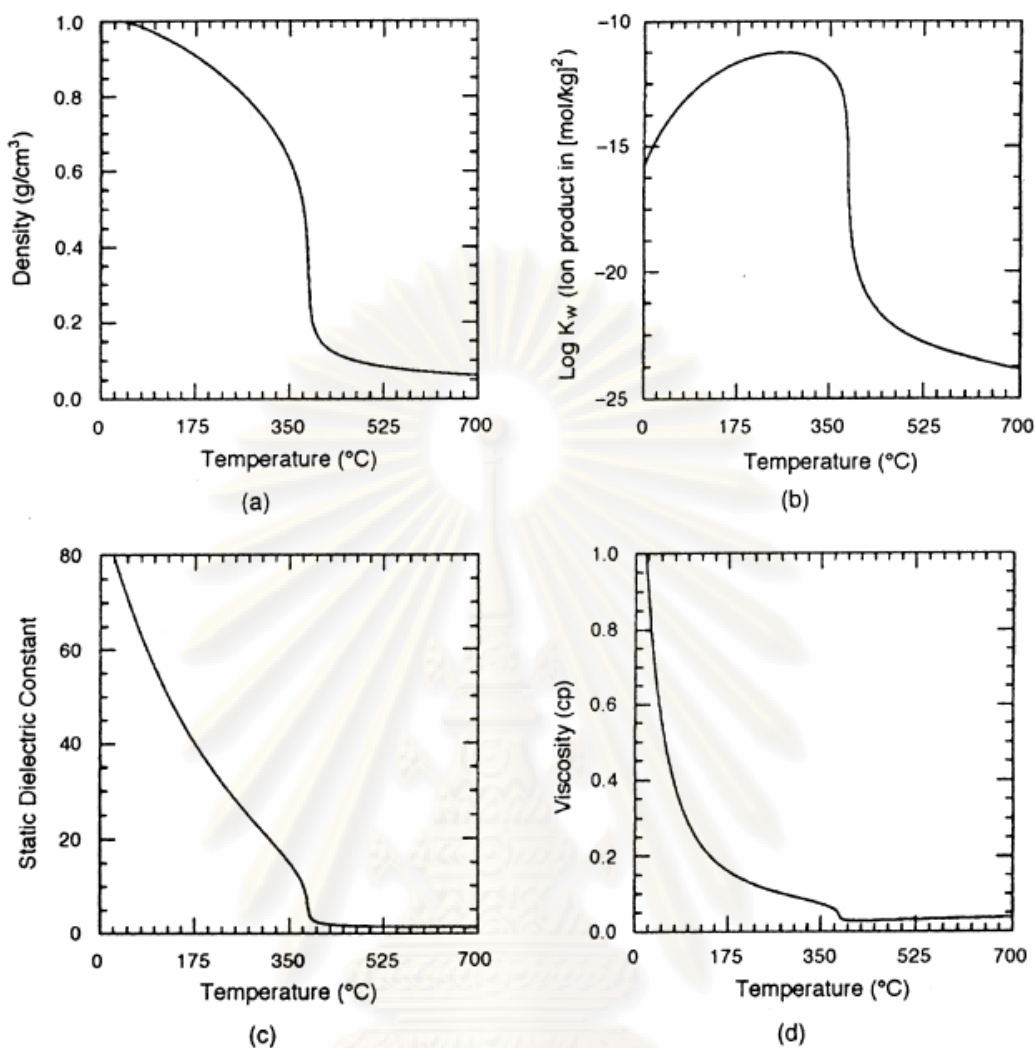
สอดคล้องกับผลการทดลองที่วัดค่าคงที่การนำไฟฟ้า ( $\epsilon$ ) สำหรับน้ำซึ่งสัมพันธ์กับอุณหภูมิและความหนาแน่นดังนี้

$$\epsilon = 1 + \left(\frac{A_1}{T}\right)\rho + \left(\frac{A_2}{T} + A_3 + A_4T\right)\rho^2 + \left(\frac{A_5}{T} + A_6T + A_7T^2\right)\rho^3 + \left(\frac{A_8}{T^2} + \frac{A_9}{T} + A_{10}\right)\rho^4 \quad (2.1)$$

เมื่อ  $T$  คืออุณหภูมิปกติ (Normalized temperature)  $\rho$  คือความหนาแน่นปกติ (Normalized density) และ  $A_i$  คือค่าคงที่ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิและลดความหนาแน่น ค่าคงที่การนำไฟฟ้ามีค่าลดลง ยกตัวอย่างเช่นค่าคงที่การนำไฟฟ้าเป็น 133.5 ที่ 300 องศาเซลเซียสและ 0.75 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และที่ 500 องศาเซลเซียสและ 0.30 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร มีค่าคงที่การนำไฟฟ้าเป็น 68.9 ซึ่งค่าคงที่การนำไฟฟ้าที่ต่ำทำให้น้ำภาวะเหนือวิกฤตประพฤติตัวคล้ายตัวทำละลายอินทรีย์มีขั้วมากกว่าน้ำภาวะปกติ ดังนั้นสารอินทรีย์โมเลกุลเล็กสามารถละลายได้ดีในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

โครงสร้างที่เปลี่ยนไปของน้ำยังมีผลต่อสมบัติทางไดนามิกส์ของโมเลกุลของน้ำ การแตกของโครงร่างพันธะไฮโดรเจนทำให้ค่าความสามารถในการแพร่ของน้ำเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและลดความหนาแน่น เมื่อความหนาแน่นเปลี่ยนจาก 1 ไปเป็น 0.1 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ความสามารถในการแพร่จะเพิ่มขึ้น โดยที่ความสามารถในการแพร่ที่ความหนาแน่นต่ำ ( $\rho > \rho_c$ ) มีค่าใกล้เคียงกับแก๊ส

ศูนย์วิจัยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.4 สมบัติของน้ำบริสุทธิ์ที่ความดัน 250 บาร์ [13]

รูปที่ 2.4b แสดงให้เห็นว่าค่าคงที่การแตกตัว ( $K_w$ ) เป็นสมบัติที่สำคัญของน้ำที่เปลี่ยนไปตามอุณหภูมิและความหนาแน่น Marshall และ Franck [15] เสนอสมการความสัมพันธ์ของค่าคงที่การแตกตัวที่วัดได้กับอุณหภูมิและความหนาแน่น ดังสมการที่ 2.2

$$\log K_w = A + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2} + \frac{D}{T^3} + \left( E + \frac{F}{T} + \frac{G}{T^2} \right) \log \rho \quad (2.2)$$

เมื่อ  $T$  คืออุณหภูมิหน่วยเคลวิน  $\rho$  คือความหนาแน่นหน่วยกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และ  $A-G$  คือค่าคงที่ ค่าคงที่การแตกตัวของน้ำที่อุณหภูมิใกล้เคียงกับอุณหภูมิจุดเดือดมีค่ามากกว่าน้ำภาวะปกติประมาณ 3 เท่า ดังนั้นน้ำภาวะอุณหภูมิสูงจึงมีความเข้มข้นของไอออน  $H^+$  และ  $OH^-$  มากกว่าน้ำที่อุณหภูมิต่ำ น้ำภาวะเหนือวิกฤตจึงเป็นตัวกลางที่ดีต่อปฏิกิริยาที่ใช้กรดและเบสใน

การเร่งปฏิกิริยา (acid- and base-catalyzed reaction) ในอีกทางหนึ่งค่าคงที่การแตกตัวของน้ำ ภาวะเหนือวิกฤตที่ความหนาแน่นใกล้เคียงแก๊ส ( $<0.1$  กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร) มีค่าต่ำกว่าน้ำ ภาวะปกติถึง 10 เท่า ปฏิกิริยาอนุมูลอิสระจึงเป็นส่วนสำคัญที่ภาวะอุณหภูมิสูงและความหนาแน่นต่ำนี้ โดยมีงานวิจัยที่เสนอว่ากลไกไอออนิก (Ionic mechanism) เกิดได้ดีที่  $K_w > 10^{-14}$  และกลไกอนุมูลอิสระ (Free-radical mechanism) เกิดได้ดีที่  $K_w << 10^{-14}$

## 2.2.3 บทบาทของน้ำในทางเคมี

### 1. น้ำเป็นสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์

น้ำโมเลกุลเดียวอาจมีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยาโดยเป็นสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ได้

#### 1.1 น้ำในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) และไฮเดรชัน (Hydration)

ไฮโดรไลซิสคือปฏิกิริยาเคมีที่พันธะแตกออกเนื่องจากน้ำหรือกรดหรือเบสที่ผลิตขึ้นจากปฏิกิริยาของน้ำกับเกลือ มีการใช้ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของสารประกอบอินทรีย์ในน้ำภาวะเหนือวิกฤตในหลายจุดประสงค์ ซึ่งหนึ่งในนั้นคือการกำจัดของเสียอินทรีย์ ในบางกรณีไฮโดรไลซิสเกิดเป็นปฏิกิริยาข้างเคียงระหว่างออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต (SCWO) ไฮโดรไลซิสของสารประกอบเชิงซ้อนในน้ำภาวะเหนือวิกฤตเพื่อนำแหล่งสารเคมีที่มีค่ากลับมาซึ่งนำไปสู่การรีไซเคิลขยะพลาสติก ไฮโดรไลซิสของชีวมวลทำให้ได้สารตั้งต้นอีกทางเล็กน้อย

สารประกอบไฮโดรคาร์บอนมักทนทานต่อการเกิดไฮโดรไลซิสที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา สารประกอบที่สามารถเกิดไฮโดรไลซิสได้ต้องมีส่วนประกอบของคาร์บอนอิมิตัวที่ต่อกับ Heteroatom ที่เป็นหมู่ฟังก์ชัน ตารางที่ 2.4 เป็นผลสรุปของผลิตภัณฑ์ที่คาดไว้สำหรับไฮโดรไลซิสของอีเทอร์ (Ether) เอสเทอร์ (Ester) เอไมด์ (Aminds) เอมีน (Amines) ไนโตรแอลเคน (Nitroalkanes) และแอลคิลเฮไลด์ (Alkyl halides) ไฮโดรไลซิสของไนไตรล์เป็นกระบวนการสองขั้นตอน เอไมด์เกิดขึ้นจากการเติมน้ำไปที่หมู่ ไซยาโน (Cyano) ในไนไตรล์ กรดคาร์บอกซิลิก (Carboxylic acid) เกิด decarboxylation และการสลายตัวทางความร้อน (Thermal degradation) ในน้ำภาวะเหนือวิกฤตแต่ไม่เกิดไฮโดรไลซิสแม้ว่าบางทีจะระบุว่าเป็นไฮโดรไลซิสก็ตาม ชื่อที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาของกรดคาร์บอกซิลิกในน้ำภาวะเหนือวิกฤตคือ hydrothermolysis หรือ hydrous pyrolysis

ตารางที่ 2.4 ผลิตภัณฑ์ที่คาดว่าจะเกิดขึ้นจากไฮโดรไลซิสในน้ำภาวะเหนือวิกฤต [13]

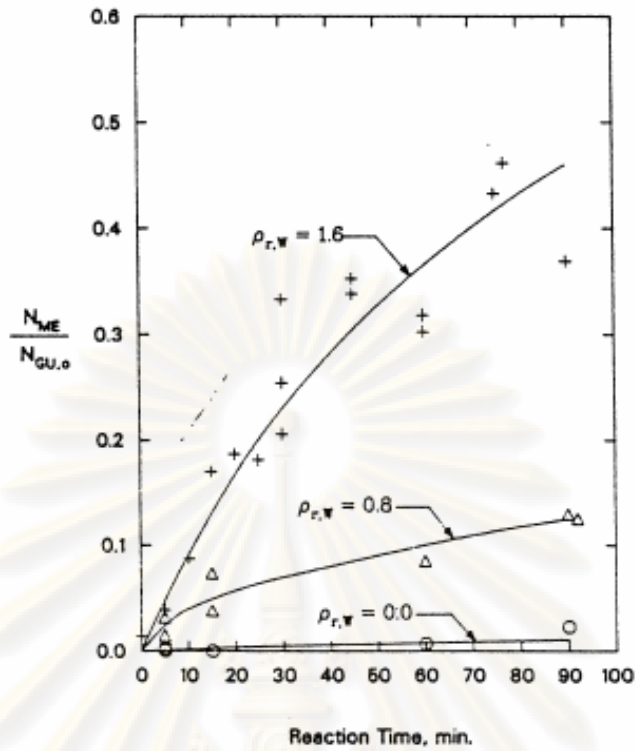
reactant	reaction
ethers	$ROR' + H_2O = ROH + R'OH$
esters	$RCOOR' + H_2O = RCOOH + R'OH$
amides	$RCONH_2 + H_2O = RCOOH + NH_3$
1° amines	$RNH_2 + H_2O = ROH + NH_3$
2° amines	$RNHR' + H_2O = ROH + R'NH_2$
3° amines	$RR'NR'' + 2H_2O = ROH + R'OH + R''NH_2$
1° nitroalkanes	$RCNO_2 + H_2O = RCHO + HNO_3$
2° nitroalkanes	$RCNO_2R' + H_2O = RCR'O + HNO_3$
alkyl halides	$RX + H_2O = ROH + HX$
1° gem-dihalides	$RCX_2H + H_2O = RCHO + 2HX$
2° gem-dihalides	$RCX_2R' + H_2O = RCR'O + 2HX$

<sup>a</sup> RCHO – aldehydes, RCR'O – ketones.

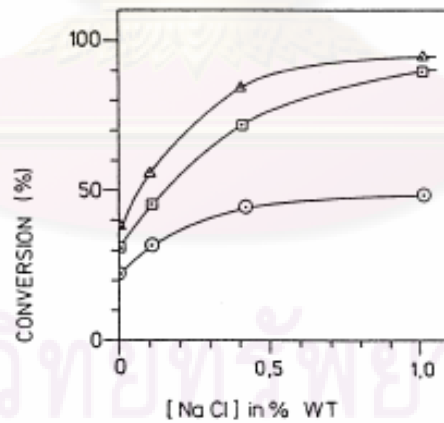
ความว่องไวของสารประกอบอินทรีย์บางชนิดในน้ำภาวะเหนือวิกฤตเพิ่มขึ้นโดยการเร่งปฏิกิริยาเอง (autocatalysis) ของผลิตภัณฑ์จากไฮโดรไลซิสที่ละลายน้ำได้ เช่น กรดคาร์บอกซิลิกเกิดขึ้นจากไฮโดรไลซิสของเอสเทอร์ แอลดีไฮด์และเอมีน และกรดแร่ (mineral acid) เช่น HX, HNO<sub>3</sub> เป็นต้น ซึ่งเกิดจากไฮโดรไลซิสของสารประกอบที่มีแฮโลเจนและไนโตรเจนสามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยากรดได้ (Acid catalyst) ในกรณีคล้ายกันแอมโมเนียที่เกิดจากไฮโดรไลซิสของเอมีนเอไมด์และไนไตรล์สามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเบสได้ (Base catalyst)

สำหรับการสลายตัวของสารตั้งต้นที่มี heteroatom ที่ไม่เสถียรต่อความร้อนซึ่งเกิดไพโรไลซิสในขณะที่มีน้ำในระบบ ทั้งไฮโดรไลซิสและไพโรไลซิสจะเกิดขึ้นในน้ำภาวะเหนือวิกฤต การแข่งขันของทั้งสองปฏิกิริยาเป็นผลให้เกิดสเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ต่างจากการไพโรไลซิส ค่าการเลือก (selectivity) ที่ไปทางไฮโดรไลซิสเปลี่ยนไปตามภาวะที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 2.5 และ 2.6 การเพิ่มความหนาแน่นของน้ำสนับสนุนให้เกิดการไฮโดรไลซิสในขณะที่การเพิ่มอุณหภูมิสนับสนุนการเกิดการไพโรไลซิส รูปที่ 2.5 แสดงผลได้ของเมทานอลจากการไฮโดรไลซิสของ guaiacol ในน้ำภาวะเหนือวิกฤต ความหนาแน่นของน้ำมากทำให้ได้ผลได้ของเมทานอล (ผลิตภัณฑ์จากการไพโรไลซิส) มากขึ้นอย่างเห็นได้ชัด นอกจากนั้นการเพิ่มความเข้มข้นของเกลือยังเร่งให้เกิดไฮโดรไลซิสโดยที่ของผสมยังคงเป็นเฟสเดียวกัน (Homogenous) ดังตัวอย่างที่แสดงในรูป 2.6 อุณหภูมิ ความหนาแน่นน้ำ และความเข้มข้นของเกลือมีผลต่อจลนพลศาสตร์ของไฮโดรไลซิส โดยการปรับปรุงความสามารถของน้ำภาวะเหนือวิกฤตในการละลายสารมีซ์ซ์และไอออนิก





รูปที่ 2.5 ผลของความหนาแน่นของน้ำต่อการเปลี่ยนของผลได้ของเมทานอลจากการไพโรไลซิสของ guaiacol ที่ 383 องศาเซลเซียส [13]



รูปที่ 2.6 ค่าการเปลี่ยนของ methoxynaphthalene ใน NaCl และน้ำภาวะเหนือวิกฤตที่ 0.25 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร (วงกลม) 0.35 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร (สี่เหลี่ยม) และ 0.45 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร (สามเหลี่ยม) [13]

## 1.2 น้ำเป็นแหล่งไฮโดรเจน

ข้อมูลจากการทดลองเสนอว่าน้ำสามารถให้ไฮโดรเจนอะตอม ซึ่งมีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤต พิจารณาจากสเปกตร้าของผลิตภัณฑ์สำหรับการไพโรไลซิสของ isoquinoline และ quinoline ในน้ำภาวะเหนือวิกฤตซึ่ง Ogunsola คาดว่าน้ำจะเกิดจากไฮโดรเจนที่มาจากน้ำ ข้อมูลการแลกเปลี่ยนไฮโดรเจน-ดีวเทอเรียมยังพิสูจน์ให้เห็นการให้ไฮโดรเจนโดยน้ำ ดีวเทอเรียมสามารถรวมเข้ากับผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสของไฮโดรคาร์บอนในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

จากความสามารถในการให้ไฮโดรเจน น้ำจึงมีอิทธิพลต่อการแจกแจงของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิส ไฮโดรเจนที่เพิ่มขึ้นมีส่วนร่วมในตอนท้ายของปฏิกิริยาถูกใช้ ดังนั้นจึงสามารถเลื่อนค่าการเลือกของไพโรไลซิสออกไปจากการรวมกันของโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ซึ่งสามารถเกิดขึ้นในปริมาณมากจากการไพโรไลซิสของไฮโดรคาร์บอนและพอลิเมอร์ได้ น้ำป้องกันการทำให้เกิดซาร์และ polycondensate ในระหว่างการไพโรไลซิสของ quaiacol di-n-butyl phthalate 1-nitrobutane และ polyethylene

การสลายตัวของพอลิเอทิลีนในน้ำภาวะเหนือวิกฤตทำให้ได้แอลกอฮอล์และคีโตนแต่มีปริมาณซาร์น้อยมากเมื่อเทียบกับการไพโรไลซิส จึงเสนอว่าไฮโดรเจนเกิดขึ้นในระหว่างที่แอลกอฮอล์ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างไฮโดรคาร์บอนและน้ำเปลี่ยนไปเป็นคีโตน [16]

เมื่อมีคาร์บอนมอนอกไซด์ น้ำทำให้เกิดไฮโดรเจนได้โดยผ่านปฏิกิริยา water-gas shift ( $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ ) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาข้างเคียงของการรีฟอร์มด้วยไอน้ำ (Steam reforming) หรือการออกซิไดส์สารอินทรีย์ในน้ำภาวะเหนือวิกฤต มีงานวิจัยเกี่ยวกับการเติมไฮโดรเจนของไดเบนโซไทโอเฟน (Dibenzothiophene) และน้ำมันหนักในน้ำภาวะเหนือวิกฤต พบว่าสามารถให้ไฮโดรเจนได้จากการออกซิไดส์บางส่วนของสารประกอบอินทรีย์เพื่อผลิตคาร์บอนมอนอกไซด์เนื่องจากปฏิกิริยา water-gas shift ไม่ใช่ไฮโดรเจนในรูปโมเลกุลไฮโดรเจนแต่เป็นสารตั้งต้นในการให้ไฮโดรเจนได้ (Actual hydrogenation agent) [17]

### 1.3 น้ำในปฏิกิริยาอนุมูลอิสระ

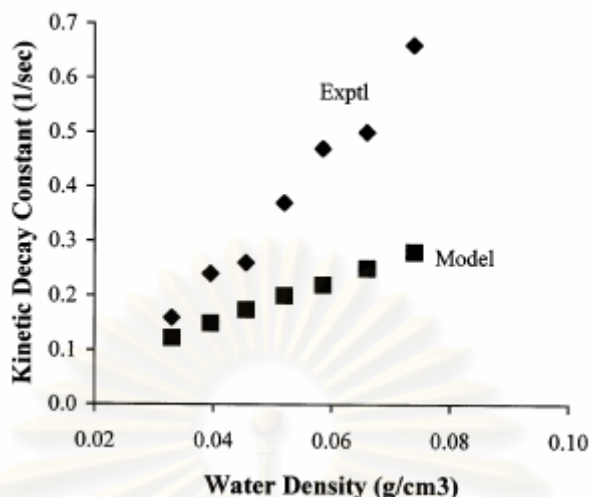
น้ำมีส่วนร่วมในขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาขั้นต้นหลายขั้นตอนที่เกิดขึ้นระหว่าง SCWO กลไกการเกิดปฏิกิริยาใน SCWO คืออนุมูลอิสระ และคล้ายกับการออกซิไดส์ของเฟสแก๊สที่อุณหภูมิเดียวกัน ปฏิกิริยาที่น้ำมีส่วนร่วมมักเกี่ยวกับการรวมตัวหรือการกำจัดสารมัธยันตร์ อนุมูลอิสระที่มีความว่องไวสูง ดังนั้นขั้นตอนเหล่านี้จึงมีผลสำคัญต่อจลนพลศาสตร์โดยรวม



เมื่อ M ในปฏิกิริยา คือตัวที่มีส่วนร่วมในการชนกัน (collision partner) ซึ่งเป็นน้ำอีกโมเลกุลหนึ่งของปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤต และ R คืออนุมูลคิด

ปฏิกิริยา ดังที่แสดงนี้มักนำไปใช้เป็นส่วนหนึ่งในการชี้แจงผลการทดลองจากการสังเกตผลของความหนาแน่นน้ำในอัตราการผลิตปฏิกิริยาของ SCWO เนื่องจากอนุมูล Hydroxyl (OH) เป็นตัวออกซิไดส์ที่มีผลมากที่สุด ใน SCWO ดังนั้นปฏิกิริยาที่ทำให้เกิด OH จึงมีผลมากที่สุด ในจลนพลศาสตร์โดยรวมของปฏิกิริยาออกซิเดชัน (overall oxidation kinetics) จะเห็นว่าปฏิกิริยาสุดท้ายมีความสำคัญเนื่องจากทำให้เกิด  $H_2O_2$  ซึ่งจะแยกออก (Dissociate) เป็นอนุมูล OH สองโมเลกุล ( $H_2O_2 = 2OH$ ) ซึ่งเป็นการสร้าง OH สามโมเลกุลจาก  $HO_2$  ซึ่งเป็นตัวออกซิไดส์ที่มีความว่องไวน้อยกว่า

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.7 ผลของความดันที่มีต่อค่าคงที่จลนพลศาสตร์ของการออกซิไดส์ CO ในน้ำที่ 570 องศาเซลเซียส [13]

รูปที่ 2.7 แสดงค่าคงที่จลนพลศาสตร์ (Kinetic decay constant) ซึ่งคำนวณมาจากข้อมูลการทดลองและแบบจำลองจลนพลศาสตร์ของการออกซิไดส์ในน้ำภาวะเหนือวิกฤตที่ 570 องศาเซลเซียส ทั้งการทดลองและแบบจำลองแสดงให้เห็นว่าอัตราเร็วเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของน้ำเพิ่มขึ้น การเพิ่มขึ้นในแบบจำลองเนื่องมาจากบทบาทของน้ำในการเป็นสารตั้งต้น ผลิตภัณฑ์ และตัวที่มีส่วนร่วมในการชนกัน (collision partner) ในปฏิกิริยาขั้นต้น

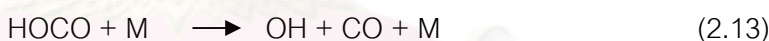
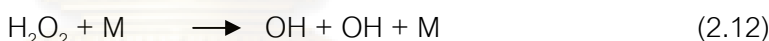
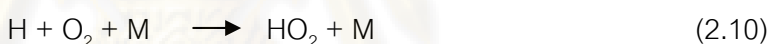
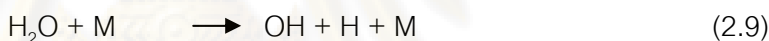
## 2. บทบาทของน้ำในการเป็นสารตัวกลาง

ในกรณีนี้ ตัวทำละลายมีอิทธิพลต่อปฏิกิริยา ปฏิกิริยาของโมเลกุลเดียว (Unimolecular reaction) ในสิ่งแวดล้อมที่เป็นแก๊สถูกกระตุ้นได้โดยตัวที่มีส่วนร่วมในการชนกัน ซึ่งเป็นโมเลกุลล้อมรอบ และความถี่ในการชน (Collision frequency) สามารถมีอิทธิพลต่อจลนพลศาสตร์ ดังนั้นอัตราเร็วจึงขึ้นกับความเข้มข้นของ องค์ประกอบที่ 3 (third body) ซึ่งมีส่วนร่วมในการถ่ายโอนพลังงานจากการชน (energy-transfer collision) อย่างไรก็ตามในสิ่งแวดล้อมที่เป็นของเหลว จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยามักขึ้นกับกระบวนการแพร่ซึ่งควบคุมการชนกันของสารตั้งต้นและการแยกผลิตภัณฑ์ อัตราเร็วของปฏิกิริยามักขึ้นกับกระบวนการแพร่ซึ่งควบคุมการชนกันของสารตั้งต้นและการแยกผลิตภัณฑ์ อัตราเร็วของปฏิกิริยาที่ควบคุมโดยการแพร่ (Diffusion-controlled reaction) ขึ้นกับความหนืดของตัวทำละลาย ทั้งกระบวนการชนและการแพร่มีบทบาทสำคัญในจลนพลศาสตร์สำหรับปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตซึ่งมีสภาพคล้ายแก๊สหรือของเหลวขึ้นกับ

อุณหภูมิและความดัน นอกจากนั้นการละลายของของแข็งในน้ำภาวะเหนือวิกฤตทำให้เกิดความแตกต่างจากปฏิกิริยาทั่วไป พฤติกรรมการละลายว่องไวต่ออุณหภูมิและความดัน

## 2.1 ผลของการถ่ายโอนพลังงาน

ใน SCWO น้ำมีส่วนร่วมเหมือนเป็นตัวที่มีส่วนร่วมในการชนกัน ในขั้นตอนการถ่ายโอนพลังงานระหว่างโมเลกุล (Intermolecular energy-transfer steps) ซึ่งต้องการสำหรับการเกิดปฏิกิริยาของโมเลกุลเดี่ยว น้ำเป็นสารที่ทำให้เกิดการถ่ายโอนพลังงานที่ดีแต่บทบาทนี้ไม่นับเป็นผลทั้งหมดของอัตราการเกิดปฏิกิริยาของน้ำภาวะเหนือวิกฤตใน SCWO ขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาขั้นต้นบางขั้นตอนซึ่งเกี่ยวกับ ตัวที่มีส่วนร่วมในการชนกัน มีการสร้างหรือใช้สารมัธยันตร์ที่ว่องไว (เช่น OH HO<sub>2</sub> และ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ที่ความหนาแน่นใกล้เคียงแก่สภาวะเพิ่มความหนาแน่น น้ำสนับสนุนการเกิดปฏิกิริยาจึงมีอิทธิพลต่อจลนพลศาสตร์การออกซิไดส์โดยรวม ตัวอย่างของปฏิกิริยาพบได้ในแบบจำลองของจลนพลศาสตร์เคมีของ SCWO



โดยที่ M คือตัวที่มีส่วนร่วมในการชนกัน

## 2.2 ผลของการแพร่และ solvent cage

ตัวทำละลายสามารถเป็นตัวขวางกั้นทางฟิสิกส์ (physical barrier) ซึ่งทำให้ปฏิกิริยาเคมีช้าลง ปฏิกิริยาแบบสมบูรณที่เกิดขึ้นในตัวทำละลายเกี่ยวข้องกับ 3 ขั้นตอนคือ

- 1) การแพร่ของโมเลกุลสารตั้งต้นเข้าไปในสารคู่ทำปฏิกิริยา
- 2) การเกิดปฏิกิริยาเคมี
- 3) การแพร่ออกมาของผลิตภัณฑ์

อัตราการแพร่ของตัวถูกละลายในตัวทำละลายขึ้นกับความหนืดของตัวทำละลาย ถ้าการแพร่ของสารที่ว่องไว ในน้ำภาวะเหนือวิกฤตเป็นไปช้ากว่าการเกิดปฏิกิริยาเคมีแล้วน้ำภาวะเหนือ

วิกฤตจะทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยารวมช้าลง ถ้าปฏิกิริยาเป็นแบบควบคุมด้วยการแพร่อย่างรุนแรงผลกระทบอื่นๆ ของตัวทำละลายจะไม่มีผลต่อจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา

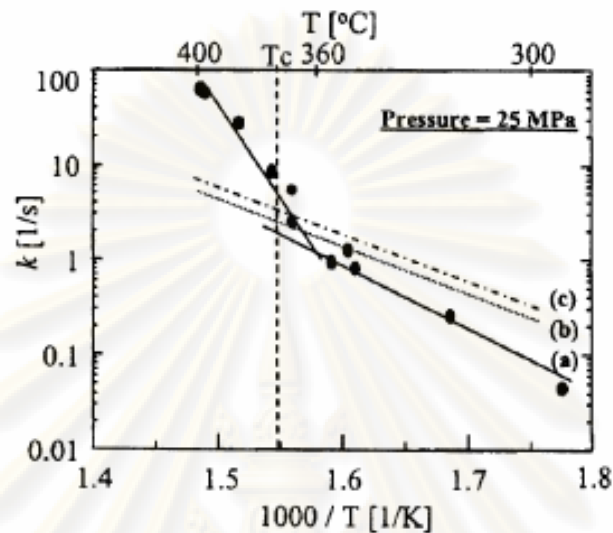
การแพร่ของตัวถูกละลายถูกขัดขวางโดยการรวมกันของ solvent cage ล้อมรอบโมเลกุลของตัวถูกละลาย มีการกล่าวถึง cage effects ในปฏิกิริยาของน้ำภาวะเหนือวิกฤตเพื่ออธิบายการเปลี่ยนเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาเมื่อเปลี่ยนตัวทำละลายหรือเพิ่มความหนาแน่นของน้ำ cage effects ขัดขวางปฏิกิริยาชนิดฟิชชัน (fission-type reaction) ในน้ำภาวะเหนือวิกฤตโดยสารประกอบที่ถูกกระตุ้นจะถูกล้อมด้วยโมเลกุลของน้ำ [16] เนื่องจากน้ำภาวะเหนือวิกฤตจะสูญเสียพันธะไฮโดรเจนบางส่วน โมเลกุลของน้ำและสารประกอบชนกันจนในที่สุดสารประกอบนั้นไม่มีความว่องไวอีกต่อไป ซึ่งเป็นสาเหตุของอัตราการแตกพันธะลดลง เมื่อมีน้ำในระบบเพิ่มขึ้น อัตราการชนจะเพิ่มมากขึ้นและทำให้อัตราการแตกพันธะลดลงยิ่งขึ้น cage ของตัวทำละลายยังสามารถลดอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยการแยกโมเลกุลของสารตั้งต้นออกจากกัน (ทำให้ขั้นตอนที่ 1 ช้า) จึงสามารถป้องกันการเกิดปฏิกิริยาของตัวถูกละลาย (Solute-solute reaction) เช่น ชาร์และการรวมตัวของ polycondensate แต่ทำให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างตัวถูกละลายและตัวทำละลาย (Solute-solvent reaction) เช่น ไฮโดรไลซิสและปฏิกิริยา water-gas shift เป็นต้น Cage effects มีผลกระทบต่อจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาที่เกิดทั้งไพโรไลซิสที่ควบคุมด้วยฟิชชัน (Fission-controlled pyrolysis) และไฮโดรไลซิสของโมเลกุลคู่ (Bimolecular hydrolysis) ไปพร้อมกัน ค่าคงที่อัตราการไพโรไลซิสลดลงเมื่อเพิ่มความหนาแน่นน้ำเนื่องจาก cage effects ในอีกทางหนึ่งอัตราไฮโดรไลซิสเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความหนาแน่นน้ำเนื่องจากเพิ่มความเข้มข้นของน้ำ

### 2.3 ผลของพฤติกรรมวัฏภาค

งานวิจัยที่ใช้น้ำภาวะเหนือวิกฤตเป็นตัวกลางในการสลายสารเชิงซ้อน (หรือของแข็ง) สำหรับการบำบัดของเสียได้เน้นความสำคัญของพฤติกรรมวัฏภาคในจลนพลศาสตร์ของการสลาย สำหรับระบบวิวิธพันธุ์ การละลายบางส่วนหรืออย่างสมบูรณ์ของสารหรือผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลายในน้ำภาวะเหนือวิกฤตต่างจากการสลายตัวโดยทั่วไป สันนิษฐานได้ว่าเนื่องมาจากน้ำภาวะเหนือวิกฤตเป็นตัวกลางที่เหมาะสมในการทำลายของแข็งให้เป็นโมเลกุลที่เล็กลงและสามารถละลายในน้ำได้เพิ่มมากขึ้น

การละลายของพอลิเมอร์ในน้ำภาวะเหนือวิกฤตง่ายต่อการทำให้เป็นมอนอเมอร์โดยการไฮโดรไลซิส ตัวอย่างเช่น Arrhenius plot ของค่าคงที่ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-first order rate constant) สำหรับการสลายตัวของเซลลูโลสแสดงในรูปที่ 2.8 ช่วงใกล้ 360 องศาเซลเซียส นอกเหนือจากอุณหภูมินี้พบว่าค่าคงที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิ >350 องศาเซลเซียส

อย่างไรก็ตามจะเห็นว่าไม่มีความต่อเนื่องในค่าคงที่ของสารประกอบอนุพันธ์ของเซลลูโลส (เซลลูโลส ไบโอส กลูโคส) ซึ่งละลายได้ในน้ำ จากกราฟจะเห็นว่าอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นเปลี่ยนพฤติกรรมวฏภาค โดยที่เซลลูโลสละลายตัวได้อย่างสมบูรณ์ในน้ำเหนือ 350 องศาเซลเซียส ซึ่งไม่มีข้อจำกัดของการถ่ายโอนมวล (mass-transfer limitation) และทำให้ปฏิกิริยาการสลายตัวมีอัตราสูง



**รูปที่ 2.8** ค่าคงที่อัตราการสลายตัวของเซลลูโลสและอนุพันธ์ของเซลลูโลสในน้ำอุณหภูมิสูงและน้ำภาวะเหนือวิกฤต a) เซลลูโลส b) เซลลูโลสไบโอส c) กลูโคส [12]

พฤติกรรมการละลายของพอลิเมอร์เหล่านี้ขึ้นกับภาวะที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา เช่น อัตราการให้ความร้อน อุณหภูมิสูงสุด อัตราส่วนพอลิเมอร์/น้ำ และความดัน ยกตัวอย่างเช่น ถ้าอัตราการให้ความร้อนช้าจะมีผลต่อการถ่ายโอนความร้อนไปสู่พอลิเมอร์ ทำให้พอลิเมอร์สามารถละลายในน้ำได้ใกล้จุดหลอมเหลวของมัน อีกทางหนึ่งคือพอลิเมอร์ยังคงเป็นของแข็งในขณะที่ละลายและเกิดไฮโดรไลซิสที่ผิวรอยต่อของของแข็งและของไหล ที่ 272 องศาเซลเซียส ไนลอน 6.6 ละลายได้อย่างสมบูรณ์ในน้ำที่ความดันต่ำกว่า 500 เมกะพาสคัล แต่ยังคงมีของแข็งเหลืออยู่เมื่อความดันสูงกว่นี้ เป็นที่น่าสนใจว่าอัตราการไฮโดรไลซิสของไนลอนในน้ำอุณหภูมิสูงเพิ่มขึ้นเมื่อสังเกตจากความดันภายใต้ภาวะนี้ นอกเหนือจากภาวะที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา สมบัติของพอลิเมอร์ เช่น ขนาดและความมีรูพรุนมีผลต่อพฤติกรรมการละลายด้วย

พฤติกรรมวฏภาคของน้ำและพอลิเมอร์มีผลต่อการแจกแจงตัวของผลิตภัณฑ์ของการไพโรไลซิสในน้ำภาวะเหนือวิกฤต การไพโรไลซิสในน้ำภาวะเหนือวิกฤตให้ได้ผลของน้ำมันสูงและปริมาณไค้กและสารควบแน่นลดลงต่างจากการไพโรไลซิสตามปกติของพอลิเอทิลีน และพอลิสไตรีนอย่างเห็นได้ชัด การไพโรไลซิสตามปกติของพอลิเมอร์เหล่านี้เกิดขึ้นในเฟสหลอมเหลว (Molten phase) ของพอลิเมอร์ ในขณะที่น้ำภาวะเหนือวิกฤตทำให้เกิดการสลายตัวของพอลิเมอร์โดยการละลายเฟสหลอมเหลวบางส่วน ผลจากการเจือจางเฟสพอลิเอทิลีนป้องกันการเกิดไค้ก

และย้ายค่าการเลือกของไพโรไลซิสและเพิ่มการตัดให้เป็นโมเลกุลเดี่ยวที่ตำแหน่งเบตา (Unimolecular  $\beta$  scission) ทำให้เพิ่มผลได้ของแอลฟาโอเลฟินส์ ( $\alpha$ -olefins) และผลิตภัณฑ์น้ำหนักโมเลกุลต่ำซึ่งทำปฏิกิริยากับน้ำกลายเป็นสารประกอบที่มีออกซิเจน แนวโน้มนี้จะเพิ่มขึ้นโดยการเพิ่มความหนาแน่นน้ำ

ตารางที่ 2.5 เป็นตารางสรุปบทบาทของน้ำอุณหภูมิสูงรวมทั้งน้ำภาวะเหนือวิกฤต ภาวะที่ใช้ในการทดลองที่ทำให้เกิดบทบาทต่างๆ และปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้อง

ตารางที่ 2.5 รวมผลของน้ำสำหรับปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์ในน้ำภาวะเหนือวิกฤต [13]

role of water	applicable conditions	affected reactions
reactant/product	any, but importance increases at higher water densities	reaction in which water is a reactant (e.g., hydrolysis, hydration, hydrogen abstraction)
catalyst	any	proton-transfer reactions in which water interacts with reactant(s), typically via hydrogen bonding
acid/base catalyst precursor	more important at higher temperatures and liquidlike densities	acid/base-catalyzed reactions
preferential solvation/desolvation of transition state	any, but probably less important at gaslike densities	reactions with change in solute-solvent interactions (e.g., electrostatic, hydrogen bonding, etc.) between reactant(s) and transition state; examples include reactions with a change in polarity along the reaction coordinate
hydrophobic effect	more important at near-ambient conditions than in HTW	condensation reactions with immiscible organic reactants
solvent dynamics	more important at liquidlike densities	very fast reactions (faster than solvent reorganization)
density inhomogeneities	supercritical conditions	any reaction can be affected by the local composition differing from the bulk composition
energy transfer	more important at gaslike densities; at liquidlike densities, energy transfer is not likely to be rate limiting	nominally unimolecular elementary reactions
cage effects	more important at liquidlike densities	bimolecular reactions (in either forward or reverse direction)

## 2.2.4 การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยารีดอกซ์ในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

ลักษณะของปฏิกิริยาจำนวนมากที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวขึ้นอย่างเห็นได้ชัดจากการใช้ลักษณะเฉพาะของน้ำภาวะเหนือวิกฤต ถึงแม้ว่าความสามารถของสมบัติจำเพาะของน้ำภาวะเหนือวิกฤต การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ในขณะที่ยังคงหรือมีการเพิ่มของการเลือกเกิด อีกทั้งการแยกผลิตภัณฑ์จากสารตั้งต้นหรือจากตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำได้สะดวกขึ้น [18-19]

ข้อดีของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

สารตั้งต้นแก๊สเช่น แก๊สไฮโดรเจน สามารถผสมได้ดีในน้ำภาวะเหนือวิกฤตที่ความเข้มข้นสูง อัตราการเกิดปฏิกิริยาซึ่งขึ้นกับความเข้มข้นของแก๊สจะมีค่าเพิ่มขึ้น ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของมวลที่มีค่าสูงสามารถเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาในส่วนของปฏิกิริยาที่ถูกควบคุมด้วยการแพร่

สารประกอบอินทรีย์หลายชนิดสามารถละลายได้ในน้ำภาวะเหนือวิกฤตอยู่ในเฟสเดียวกัน ทำให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและการเลือกเกิดสูงขึ้น



ประสิทธิภาพในการถ่ายโอนมวลและความสามารถในการถ่ายโอนความร้อนสูงของน้ำ ภาวะเหนือวิกฤตทำให้การควบคุมระบบง่ายขึ้น และปฏิกิริยาเชิงเร่งปฏิกิริยามีเสถียรภาพมากขึ้น

## 2.3 ออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

ออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตเป็นเทคโนโลยีสำหรับบำบัดน้ำเสียที่มีความเป็นพิษ โดยประโยชน์จากสมบัติของน้ำในภาวะเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 400-500 องศาเซลเซียส และความดัน 20-30 เมกะพาสคัล กระบวนการนี้มีประสิทธิภาพสูงในการสลายความเป็นพิษของ สารเคมีหลายชนิดและสารอินทรีย์หลายชนิดสามารถถูกออกซิไดส์ภายในระยะเวลาสั้น การออกซิไดส์อย่างสมบูรณ์ของสารประกอบอินทรีย์ทำให้น้ำภาวะเหนือวิกฤตได้รับความสนใจในการ บำบัดของเสียเนื่องจากมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าและอีกทั้งยังมีคุณสมบัติทางฟิสิกส์และเคมี ที่เหมือนกับตัวทำละลาย [3, 20]

### 2.3.1 ลักษณะของออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

ข้อดีของออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตสำหรับบำบัดของเสียคือมีอัตราการสลาย สารประกอบอินทรีย์หลายชนิดสูง ใช้เวลาในกระบวนการเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ได้ภายใน ระยะเวลาไม่นานยกเว้นสารประกอบที่มีเสถียรภาพเช่นแอมโมเนียและกรดต่างๆ ต้องใช้อุณหภูมิที่ สูงขึ้นและเวลาที่นานขึ้น ลักษณะนี้เกี่ยวข้องกับสมบัติพิเศษทางฟิสิกส์ของน้ำภาวะเหนือวิกฤต เนื่องจากน้ำภาวะเหนือวิกฤตมีค่าคงที่การนำไฟฟ้าต่ำและมีผลิตภัณฑ์ไอออนของน้ำต่ำจึงทำให้ ปฏิกิริยาไอออนิกเกิดขึ้นน้อยและประพัตติตัวเป็นตัวทำละลายขนาดกลางเหมาะกับการ เกิดปฏิกิริยาแบบแวลคอลล

นอกจากอุณหภูมิสูงซึ่งส่งเสริมให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้นแล้วยังมีข้อดีของเทคนิค ออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตคือสารประกอบอินทรีย์และออกซิเจนที่มากเกินไปสามารถ รวมตัวเกิดเป็นเฟสเดียว ออกซิเดชันธรรมดาแบบเปียกซึ่งเกิดที่อุณหภูมิและความดันต่ำกว่าจุด วิกฤตเกิดปฏิกิริยามากกว่าสองเฟสทำให้การถ่ายโอนมวลที่ขอบเฟสเป็นตัวกำหนดอันดับ สารอินทรีย์และน้ำสามารถละลายกันได้ ในทางตรงกันข้ามในน้ำภาวะเหนือวิกฤตความสามารถ ในการละลายแก๊สอินทรีย์ เช่นออกซิเจนและอากาศในน้ำมีค่าสูงมาก ดังนั้นในน้ำภาวะเหนือ วิกฤตจึงไม่มีข้อจำกัดในการถ่ายโอนมวล ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่สูงขึ้นนำไปสู่การเพิ่มของ ประสิทธิภาพรวมของกระบวนการสลาย

### 2.3.2 อัตราการเกิดปฏิกิริยารวมของออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

อัตราการเกิดปฏิกิริยารวมของปฏิกิริยาออกซิเดชันให้ข้อมูลสำคัญที่เป็นประโยชน์ในการออกแบบกระบวนการและช่วยให้มีความเข้าใจกลไกการเกิดปฏิกิริยามากยิ่งขึ้น ข้อมูลการทดลองที่ภาวะต่างๆ กันสามารถนำมารวมและวิเคราะห์ทางสถิติได้สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา งานวิจัยได้มีการศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาของออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของสารหลายชนิด ซึ่งส่วนมากสมการเป็นไปตามกฎอัตราการเกิดปฏิกิริยาดังสมการ 2.14

$$\frac{d[S]}{dt} = -k[S]^a [O_2]^b \quad (2.14)$$

โดย [S] คือ ความเข้มข้นของสารประกอบที่ถูกออกซิไดส์, k คือค่าคงที่อัตราเร็วซึ่งขึ้นกับอุณหภูมิดังสมการ 2.15

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.15)$$

โดย A,  $E_a$ , R และ T คือ ตัวคูณหน้าเอ็กซ์โปเนนเชียล พลังงานก่อกัมมันต์ ค่าคงที่แก๊ส และอุณหภูมิ ตามลำดับ ค่าอันดับปฏิกิริยา ตัวแปรต่างๆของสารประกอบโดยทั่วไปแสดงในตารางที่ 2.6 แสดงค่าอันดับปฏิกิริยาและตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ของสารประกอบในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**ตารางที่ 2.6** ค่าอันดับปฏิกิริยาและตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ของสารประกอบในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต [3]

Compounds	Reaction orders		log A	Activation energy (kJ/mol)
	fuel	oxygen		
hydrogen	1.10±0.25	0.02±0.29	24.4±4.9	390±60
carbon monoxide	0.96±0.30	0.34±0.24	8.5±3.3	134±32
methane	0.99±0.08	0.66±0.14	11.4±1.1	42.8±4.3
methanol	0.89±0.69	0.12±0.66	28.8±10.5	107±30
acetic acid	0.72±0.15	0.27±0.15	9.9±1.7	168±21
phenol	0.85±0.04	0.50±0.15	2.34±0.28	51.8±4.2

### 2.3.3 ปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

งานวิจัยจำนวนมากได้ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตว่าสามารถเกิดออกซิเดชันได้อย่างสมบูรณ์โดยเปลี่ยนจากคาร์บอนอินทรีย์เป็นคาร์บอนไดออกไซด์เป็นหลัก การเปลี่ยนของเสียอินทรีย์หรือสารประกอบที่มีความเป็นพิษเป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่มีอันตราย (คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ) นี้เป็นจุดมุ่งหมายหลักของออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต เทคโนโลยีการบำบัดของเสียได้พัฒนาเพื่อแข่งขันกับออกซิเดชันแบบทั่วไปและออกซิเดชันแบบอากาศเปียก เนื่องจากการเปลี่ยนอย่างสมบูรณ์ของคาร์บอนอินทรีย์เป็นคาร์บอนไดออกไซด์นี้เป็นจุดประสงค์หลักของออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตซึ่งเป็นส่วนสำคัญที่ขาดไม่เพียงการหายไปของสารประกอบในกระแสป้อนแต่เป็นการหายไปของคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมด (TOC) หรืออีกนัยหนึ่งคือการเกิดของคาร์บอนไดออกไซด์ ออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาได้รับความสนใจเพราะสามารถเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาและลดอุณหภูมิกระบวนการออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เร็วกว่าและอุณหภูมิที่ต่ำกว่านำไปสู่เครื่องปฏิกรณ์ที่เล็กกว่าและความต้องการในการใช้พลังงานที่ลดลง ทำให้สามารถพัฒนากระบวนการทางเศรษฐศาสตร์ได้ [19] ตารางที่ 2.7 ความหลากหลายของงานวิจัยที่ศึกษาออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

ตารางที่ 2.7 แสดงการศึกษาออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤต [19]

Compound category	Catalysts
alcohol	CuO/ZnO
acetic acid	CuO/ZnO, TiO <sub>2</sub> , MnO <sub>2</sub> , KMnO <sub>4</sub>
ammonia	Inconel beads, MnO <sub>2</sub>
benzene	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , MnO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
benzoic acid	CuO/ZnO
buthanol	CuO/ZnO
chlorophenol	Cu <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup>
dichlorobenzene	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , MnO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2,4-dichlorophenol	Pt(support), TiO <sub>2</sub>
phenol	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , MnO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuO/ZnO
2-propanol	CuO/ZnO
pyridine	Pt(support), TiO <sub>2</sub>
quinoline	ZnCl <sub>2</sub>

ประเภทแรกเป็นสารประกอบแอมโมเนีย เช่น ฟีนอล คลอโรฟีนอล ไดคลอโรเบนซีน และไพริดีน ประเภทที่สองเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เช่น กรดที่ระเหยได้ แอลกอฮอล์ มีเทนและเมทิลอีเทอร์คีโตน ประเภทที่สามเป็นสารประกอบอนินทรีย์เช่น แอมโมเนีย น้ำ และคาร์บอนมอนอกไซด์ และประเภทที่สี่เป็นน้ำเสียและกากหลากหลายชนิด ปฏิกิริยาออกซิเดชันอาจเริ่มต้นจากการกระตุ้นทั้งไดออกซิเจนและโมเลกุลของไฮโดรคาร์บอน ปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตโดยทั่วไปแล้วเกิดกลไกแบบอนุมูลอิสระ โดยกลไกแบบอนุมูลอิสระประกอบด้วยช่วงเหนี่ยวนำ ช่วงของการเกิดอนุมูลรวมและช่วงการทำปฏิกิริยาของอนุมูลอิสระ เวลาในการเกิดการเหนี่ยวนำและความเข้มข้นของอนุมูลอิสระขึ้นอยู่กับตัวออกซิไดส์ อุณหภูมิ ตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้น

### 2.3.4 ข้อดีของออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

1. ปฏิกริยาเกิดเร็ว
2. สามารถนำพลังงานกลับมาใช้ใหม่ได้ เพราะเป็นกระบวนการแบบคายความร้อน (exothermic reaction)
3. อุณหภูมิไม่สูงมาก (เมื่อเทียบกับการเผาไหม้) ดังนั้นจึงช่วยรักษาอุปกรณ์
4. ปฏิกริยาเกิดสมบูรณ์ ได้ผลิตภัณฑ์ที่ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม เช่น แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ไนโตรเจนและไนตรัสออกไซด์ แทนที่จะเกิดแก๊ส  $\text{NO}_x$  เหมือนกับที่เกิดในกระบวนการเผา (incineration) ซึ่งแก๊ส  $\text{NO}_x$  เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม
5. เป็นกระบวนการที่มีเสถียรภาพ
6. ปลอดภัย
7. ไม่มีข้อจำกัดในการถ่ายโอนมวล เพราะเป็นปฏิกริยาที่มีเฟสเดียว

### 2.3.5 ข้อเสียของออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

ไม่ว่ากระบวนการใดในการบำบัดน้ำเสีย ทุกกระบวนการก็ย่อมมีข้อดีข้อเสีย จากงานวิจัยของ Krizer และ Dinjus (2001) [21] ได้กล่าวถึงปัญหาของปฏิกริยาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต สำหรับการบำบัดน้ำเสียดังนี้

1. เครื่องปฏิกรณ์สามารถถูกกัดกร่อนจากกรดได้ ถ้าน้ำเสียนั้นมีอะตอมของแฮโลเจน ซัลเฟอร์ หรือ ฟอสฟอรัส เพราะอะตอมเหล่านี้สามารถกลายเป็นกรดไฮโดรคลอริก (HCl) กรดซัลฟูริก ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) และกรดฟอสฟอริก ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) แต่ถ้าน้ำเสียมีเพียงสารอินทรีย์พวกคาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจนและไนโตรเจนเท่านั้น ปัญหาที่เกิดจากการกัดกร่อนจะน้อยมาก การแก้ไขปัญหานี้คือ ต้องเลือกชนิดของวัสดุที่จะนำมาทำเครื่องปฏิกรณ์ให้เหมาะสม เช่น ถ้าทำที่อุณหภูมิมากกว่าอุณหภูมิวิกฤตของน้ำและมีความหนาแน่นต่ำ นิกเกิล-เบสสามารถทนกรดได้ทุกชนิดแต่ไม่สามารถทนกรดฟอสฟอริกที่มีความเข้มข้นมากกว่า 0.1 โมลต่อกิโลกรัมได้ แต่ถ้าทำที่อุณหภูมิน้อยกว่าอุณหภูมิวิกฤตของน้ำและมีความหนาแน่นสูง นิกเกิล - เบสสามารถทนกรดฟอสฟอริกและกรดไฮโดรฟลูออริกได้ (HF) แต่ไม่สามารถทนการกัดกร่อนของกรดไฮโดรคลอริกและกรดไฮโดรโบรมิก (HBr)

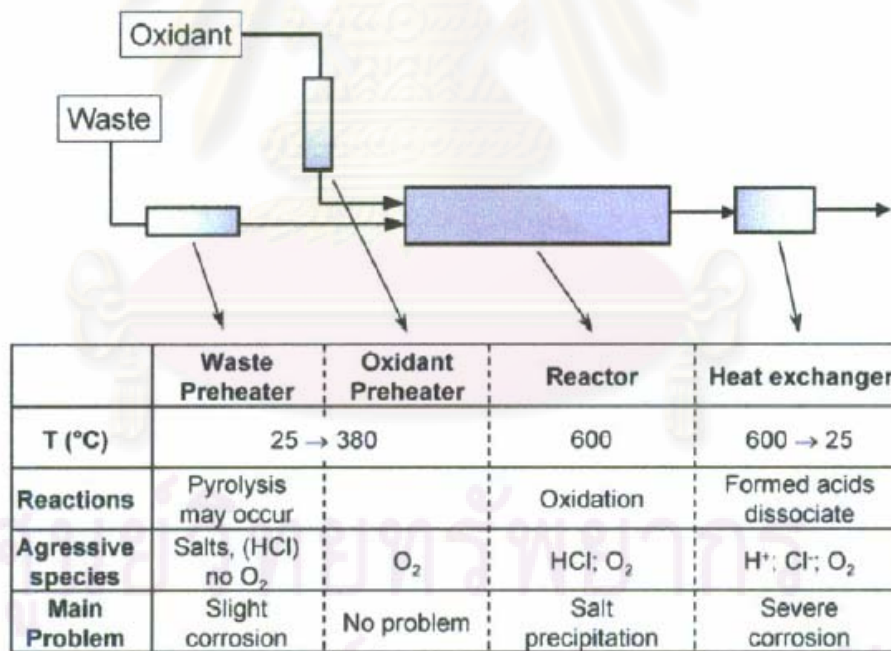
2. น้ำจะเป็นตัวทำลายที่ดีที่สุดที่สามารถละลายเกลือเกือบทุกชนิดที่อุณหภูมิห้อง ถ้าเกลือนั้นมีความเข้มข้น 100 กรัมต่อลิตร และยังสามารถละลายเกลือความเข้มข้น 1-100 ppm เมื่อเข้า

สู่ภาวะเหนือวิกฤตของน้ำ แต่ถ้าสารละลายเกลือมีความเข้มข้นมากกว่า 100 ppm เมื่อเข้าสู่ภาวะเหนือวิกฤตของน้ำจะทำให้เกิดการตกตะกอนอย่างเฉียบพลัน (shock precipitate) เกิดเป็นตะกอนเล็ก ๆ สามารถทำให้เกิดการตันภายในเครื่องปฏิกรณ์ได้ แต่สามารถจัดการปัญหานี้ได้ เช่น

- เพิ่มความหนาแน่นหรือเพิ่มความดันที่ภาวะเหนือวิกฤต แน่นหนาว่าเมื่อเพิ่มความหนาแน่น เกลือจะสามารถละลายได้ดีขึ้น แต่มีปัญหาที่ว่าเมื่อความดันเพิ่มมากขึ้น อาจทำให้เกิดการกัดกร่อนที่รุนแรงภายในเครื่องปฏิกรณ์ได้

- ถ้าน้ำเสียนั้นมีความเข้มข้นของเกลือมากก็ควรทำการบำบัดด้วยวิธีอื่นก่อน เช่น การตกตะกอนเกลือและทำการแยกออกจากน้ำเสียโดยวิธีการกรองหรือวิธีการอื่น ๆ ที่เหมาะสม

3. มีค่าใช้จ่ายสูง ซึ่งมาจากค่าใช้จ่ายในการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ที่เหมาะสม ค่าวัสดุและเครื่องมือในการสร้างเครื่องปฏิกรณ์ รวมทั้งถ้าใช้ตัวออกซิไดส์เป็นออกซิเจนก็ยิ่งเป็นเหตุผลหนึ่งที่ทำให้เสียค่าใช้จ่ายสูง เพราะเป็นสารที่มีราคาแพง แต่มีการพิสูจน์ จากงานวิจัยอื่นแล้วว่าใช้ออกซิเจนมากเกินพอเพียงร้อยละ 5 ก็เพียงพอแล้วสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต



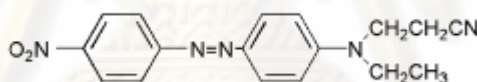
รูปที่ 2.9 ปัญหาที่พบในส่วนต่างๆของกระบวนการภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิม

[21]

## 2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Anikeev และคณะ (2005) [22] ศึกษาปฏิกิริยาการสลายตัวและออกซิเดชันของสารประกอบไนโตรเจนไซโตรเจนในน้ำภาวะเหนือวิกฤต ในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ สารตั้งต้นที่ใช้คือ ไนโตรมีเทน ไนโตรอีเทน และ 1-ไนโตรโพรเพน วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเครื่อง GC-MS และผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยเครื่อง GC-TCD ด้วยคอลัมน์ Unibeads C พบว่า ความดัน ความเข้มข้นเริ่มต้น และชนิดของสารตั้งต้นมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต โดยพบว่าค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความดันเพิ่ม อัตราการสลายตัวของสารประกอบไนโตรเจนไซโตรเจนมีค่าลดลงเมื่อสารตั้งต้นมีจำนวนอะตอมคาร์บอนเพิ่มขึ้น และอันดับการเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงตามความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตั้งต้น

Sogut และคณะ (2007) [23] ศึกษาการบำบัดของเสียจากสิ่งทอด้วยวิธีออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ โดยสารตั้งต้นที่ใช้คือ 3-[N-ethyl-4-(4-nitrophenylazo) phenylamino] propionitrile หรือ CI Disperse Orange 25 ดังรูปที่ 2.10 และใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดส์



รูปที่ 2.10 สูตรโครงสร้างของ CI Disperse Orange 25 [20]

จากการทดลอง พบว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตมีค่าการเปลี่ยนแปลงของ COD มากกว่าร้อยละ 90 โดยมีค่าการเปลี่ยนแปลงของ COD มากถึงร้อยละ 98.5 ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 6.1 วินาที ความดัน 25 เมกะพาสคัล ความเข้มข้นเริ่มต้นของ COD 97.0 mmol/L ร้อยละของออกซิเจนเกินพอ 51.6 ความเข้มข้นของออกซิเจนที่มากเกินพอทำให้พิจารณาว่าความเข้มข้นของออกซิเจนไม่มีความสำคัญ อัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็น pseudo-first-order reaction rate ซึ่งได้ตั้งสมการนี้ โดยตัวแปรทุกตัวอยู่ในช่วงความเชื่อมั่นร้อยละ 95

$$-\frac{d[COD]}{dt} = (34.3 \pm 1.5)s^{-1} \exp\left(\frac{-(27.8 \pm 1.2)kJmol^{-1}}{RT}\right)[COD] \quad (2.16)$$

Yu และคณะ (2001) [8] ศึกษาความว่องไว เสถียรภาพและการเปลี่ยนรูปของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ  $MnO_2$ ,  $TiO_2$  และ

$\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน ฟีนอลในน้ำภาวะเหนือวิกฤตด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ พบว่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับพื้นที่ผิวเรียงลำดับได้ดังนี้  $\text{MnO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  และเมื่อทำการทดลองอย่างต่อเนื่องอย่างน้อย 100 ชั่วโมงเพื่อเปรียบเทียบความคงตัวของความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา พบว่า  $\text{MnO}_2$  และ  $\text{TiO}_2$  ไม่มีการลดลงของค่าการเปลี่ยนฟีนอลและผลได้คาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งแสดงว่า  $\text{MnO}_2$  และ  $\text{TiO}_2$  ไม่มีการสูญเสียความว่องไวตลอด 120 ชั่วโมง ในขณะที่  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  มีการลดลงของค่าการเปลี่ยนฟีนอลและผลได้คาร์บอนไดออกไซด์ในระหว่างครึ่งวันแรกแล้วจึงคงที่ แสดงว่า  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  มีการสูญเสียความว่องไวในช่วงแรกแต่มีความว่องไวคงที่ใน 100 ชั่วโมงถัดมา และยังพบว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิดมีค่าลดลงเมื่อทำปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต โดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตจะมีพื้นที่ผิวลดลงไปพอๆ กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวรองรับ

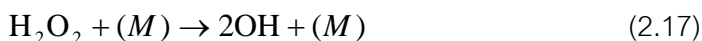
Yuan และคณะ (2006) [24] ศึกษาการ Denitrogenation ของไฮโดรคาร์บอนภายใต้ภาวะออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต ในเครื่องปฏิกรณ์แบบ rotated bomb โดยสารตั้งต้นที่ใช้คือ สารผสมระหว่าง quinoline/benzene/ heptane ในอัตราส่วน 1.0/4.5/8.1 มี  $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า ไนโตรเจนรีดักชันเกิดได้มากถึง 85% โดยในภาวะที่เหมาะสมจะมีปฏิกิริยา Hydrodenitrogenation เป็นขั้นกำหนดปฏิกิริยาเนื่องจากการดูดกลับของไนโตรเจนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นทำให้ค่าพลังงานก่อกัมมันต์เพิ่มขึ้นเช่นกัน ซึ่งไนโตรเจนรีดักชันจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น

Perez และคณะ (2004) [25] ศึกษาออกซิเดชันของฟีนอลและ 2,4-ไดไนโตรฟีนอลในน้ำภาวะเหนือวิกฤต โดยทำการทดลองขนาด pilot-scale ในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ โดยพบว่าของเสียจำลองที่ประกอบด้วย 2,4-ไดไนโตรฟีนอล แอมโมเนียและแอมโมเนียมซัลเฟตจะกัดกร่อนท่อ alloy 652 ในขณะที่ของเสียจำลองที่ประกอบด้วย 2,4-ไดไนโตรฟีนอล ที่ความเข้มข้นเท่ากันแต่ไม่มีแอมโมเนียและแอมโมเนียมซัลเฟตจะไม่เกิดการกัดกร่อน โดยพบว่า 2,4-ไดไนโตรฟีนอลมีค่าการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนทั้งหมดสูงถึง 99.92 % และพบว่ามีค่าการเปลี่ยนของฟีนอล 94-99.98%

Croiset และคณะ (1997) [26] ศึกษาหาค่าคงที่อัตราการแตกตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในน้ำภาวะเหนือวิกฤต โดยทำการทดลองในช่วงความดัน 5-34 เมกะพาสคัล อุณหภูมิ



450 องศาเซลเซียส แบบจำลองจลนพลศาสตร์ทั่วไปกล่าวถึงความว่องไวในการออกซิไดส์ของสารประกอบอินทรีย์ต่อการแตกตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ : (M) เป็นน้ำ



การแตกตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในน้ำเป็นไปตามจลนพลศาสตร์อันดับหนึ่งในเฟสของน้ำ เฟสไอและเฟสเหนือวิกฤต อัตราการแตกตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์พบว่าเป็นอิสระจากการแตกตัวบนพื้นผิวของเครื่องปฏิกรณ์ ปัจจัยสำคัญที่พิจารณาอัตราการแตกตัวทางความร้อนของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในน้ำคือความหนาแน่นของน้ำ

Yu และคณะ (1999) [7] ใช้แมงกานีสไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของฟินอลในน้ำภาวะเหนือวิกฤต ที่อุณหภูมิ 380-420 องศาเซลเซียส ความดัน 219-300 บรรยากาศ ในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหล ตัวเร่งปฏิกิริยาแมงกานีสไดออกไซด์ช่วยเพิ่มทั้งการสลายของฟินอลและอัตราการเกิดคาร์บอนไดออกไซด์ในระหว่างออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตแต่ไม่มีผลต่อการเลือกเกิดของคาร์บอนไดออกไซด์ หรือไดเมอร์ของฟินอล บทบาทของตัวเร่งปฏิกิริยาคือเป็นตัวเร่งอัตราการเกิดของ phenoxy radicals ซึ่งภายหลังจะเข้าไปทำปฏิกิริยาในเฟสของเหลวด้วยกลไกเดียวกันกับออกซิเดชันของฟินอลในน้ำภาวะเหนือวิกฤตที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราการสลายของฟินอลและการเกิดคาร์บอนไดออกไซด์มีผลต่อความเข้มข้นของฟินอลและออกซิเจนแต่ไม่ขึ้นกับความหนาแน่นของน้ำ

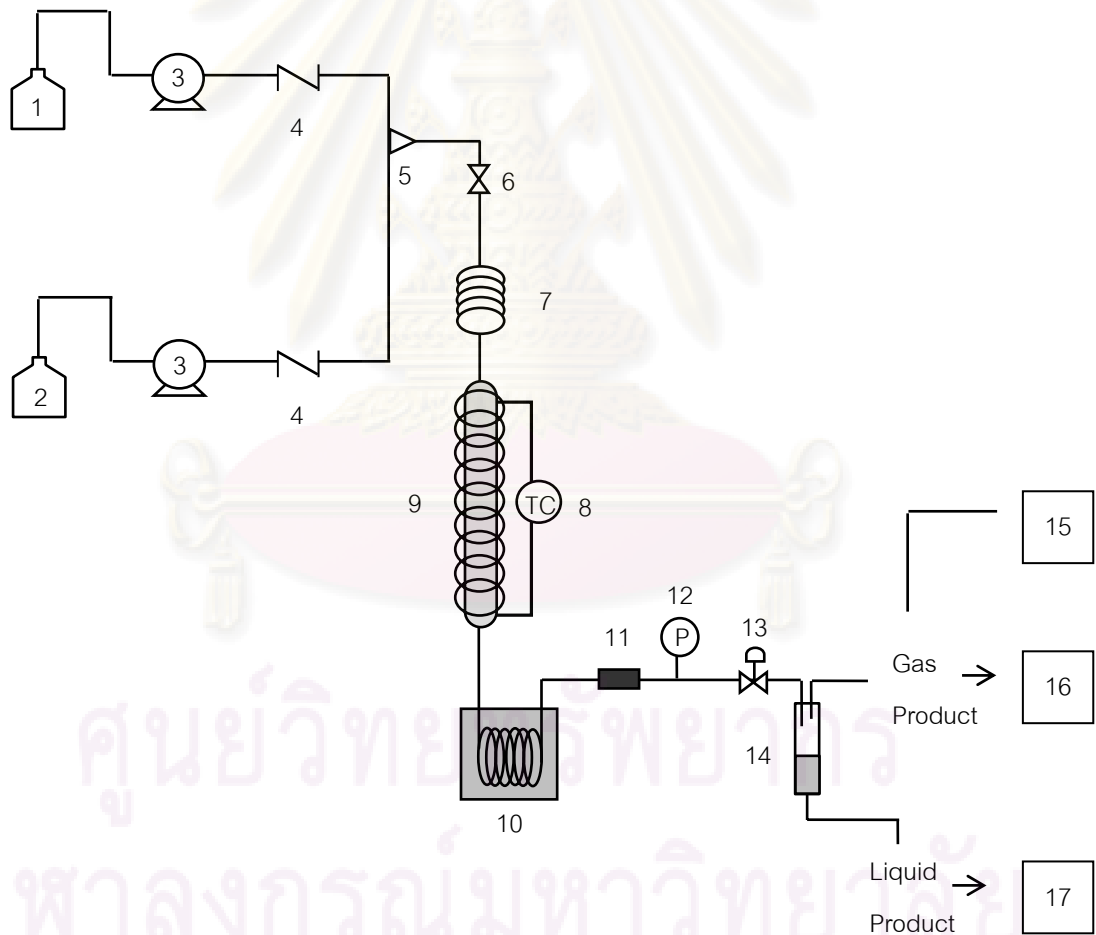
ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

### บทที่ 3

#### เครื่องมือและวิธีการทดลอง

##### 3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการออกแบบและสร้างเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัดสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตแบบท่อ โดยใช้สารตั้งต้นคือ แอซีโทไนไตรล์ ตัวออกซิไดส์คือ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $H_2O_2$ ) ศึกษาและวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอซีโทไนไตรล์ โดยมีแผนภาพแสดงดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แผนผังชุดเครื่องปฏิกรณ์เชิงเร่งปฏิกิริยาขนาดกะทัดรัดสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอซีโทไนไตรล์ในน้ำภาวะเหนือวิกฤต



รูปที่ 3.2 เครื่องปฏิกรณ์เชิงเร่งปฏิกิริยาขนาดกะทัดรัดสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอสีโทไนโตรลีนในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

ซึ่งอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองประกอบด้วย

1. ขวดใส่สารละลายผสมระหว่างแอสีโทไนโตรลีนและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์
2. ขวดใส่สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์
3. ปั๊มแรงดันสูง (HPLC Pump)

ปั๊มแรงดันสูงจากบริษัท Jasco รุ่น PU-1580 และ PU-2080 plus แสดงดังรูปที่ 3.3 ซึ่งใช้ในการป้อนสารละลายผสมระหว่างแอสีโทไนโตรลีนและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ตามลำดับ



(a)

(b)

รูปที่ 3.3 ปั๊มแรงดันสูง(HPLC Pump) (a) รุ่น PU-1580 และ (b) รุ่น PU-2080

plus

4. Check valve (Check valve sus 1/8 in. swagelok) แสดงดังรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 Check valve

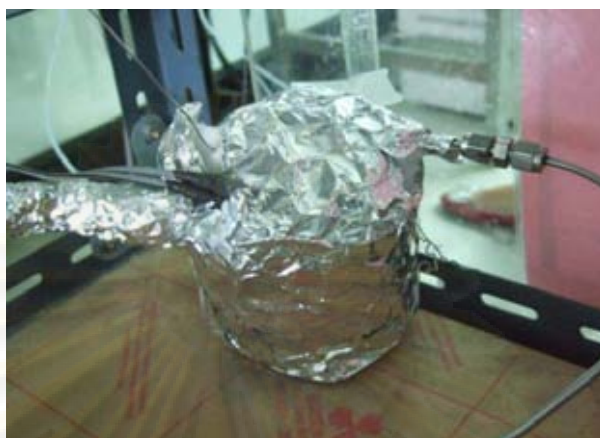
5. Mixing tee (Union tee sus 1/8 in. swagelok)

6. Relief valve แสดงดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 Relief valve

7. Pre-heater แสดงดังรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 Pre-heater

8. Thermocouple

9. เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ

เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ ความยาว 10 เซนติเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 0.9525 เซนติเมตร ความหนา 0.0889 เซนติเมตร ปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ 4.71 ลูกบาศก์เซนติเมตร ภายในบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาแมงกานีสไดออกไซด์ 5.2898 กรัม ซึ่งเครื่องปฏิกรณ์พันขดลวดให้ความร้อนรอบเครื่องปฏิกรณ์ก่อนนำปูนซีเมนต์ประกบ แสดงดังรูปที่ 3.7



รูปที่ 3.7 เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อที่พันขดลวดให้ความร้อนและประกบด้วยปูนซีเมนต์

#### 10. อุปกรณ์หล่อเย็น (Cooling Bath)

ทำจากท่อเหล็กกล้าไร้สนิม เบอร์ 316 ขนาด เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 1/8 นิ้ว หนา 0.035 นิ้ว ยาว 2.5 เมตร โดยจะแช่อยู่ในอ่างน้ำเย็น เพื่อหยุดปฏิกิริยาและควบคุมอุณหภูมิไม่ให้กลายเป็นไอเมื่อออกมาที่ความดันบรรยากาศ แสดงดังรูปที่ 3.8 นอกจากนี้ยังช่วยป้องกันอันตรายที่อาจเกิดกับตัวกรอง ตัวแปรสัญญาณค่าความดันและตัวควบคุมค่าความดัน ซึ่งอยู่ถัดจากอุปกรณ์หล่อเย็นเนื่องจากอุปกรณ์เหล่านี้ไม่สามารถทนอุณหภูมิสูงได้



รูปที่ 3.8 อุปกรณ์หล่อเย็น

#### 11. อุปกรณ์กรอง (Inline Filter, 0.5 micron sus 1/8 in. swagelok) แสดงดังรูปที่ 3.9



รูปที่ 3.9 Inline Filter

#### 12. เกจวัดความดัน (Pressure gauge)

#### 13. ตัวควบคุมความดัน (Back Pressure Regulator)

ตัวควบคุมความดันจากบริษัท Go-regulator Co., Ltd. รุ่น BP-66 สามารถควบคุมความดันในระบบให้อยู่ในช่วง 1-414 บรรยากาศ

14. เครื่องแยกแก๊สและของเหลว (Gas-liquid separator)

เครื่องแยกแก๊สและของเหลวซึ่งใช้หลอดแก้วกลวง ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สจะออกทางด้านบน ส่วนผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวจะออกทางด้านล่าง มีความยาว 20 เซนติเมตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 2 เซนติเมตร แสดงดังรูปที่ 3.10



รูปที่ 3.10 เครื่องแยกแก๊สและของเหลว

15. เครื่องวัดอัตราการไหลของแก๊สแบบฟอง แสดงดังรูปที่ 3.11



รูปที่ 3.11 เครื่องวัดอัตราการไหลของแก๊สแบบฟอง

16. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph) Shimadzu GC-2014 พร้อม ดีเทกเตอร์ (Detector) แบบ Thermal Conductivity Detector และคอลัมน์แบบ packed column คือ Molecular sieve และ Unibead C สำหรับวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊ส แสดงดัง รูปที่ 3.12 โดยภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยคอลัมน์ Molecular sieve และ Unibead C แสดงดังตารางที่ 3.1 และ 3.2 ตามลำดับ



รูปที่ 3.12 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

ตารางที่ 3.1 ภาวะในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยคอลัมน์ Molecular sieve

Condition	Value
Carrier Gas (He) Flow rate	25 mL/min
Make Up Gas (He) Pressure	80 kPa
Hydrogen and Air Pressure (for FID)	60 and 10 kPa
Detector Temperature	200 °C
Spilt Ratio	5 : 450
Injection Temperature	120 °C
Inject Volume	0.1 $\mu$ L
Column Initial Temperature	80 °C
Temperature Program Rate	Hold 3.5 min
Column Final Temperature	80 °C



### ตารางที่ 3.2 ภาวะในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยคอลัมน์ Unibead C

Condition	Value
Carrier Gas (He) Flow rate	25 mL/min
Make Up Gas (He) Pressure	80 kPa
Hydrogen and Air Pressure (for FID)	60 and 10 kPa
Detector Temperature	200 °C
Spilt Ratio	5 : 450
Injection Temperature	120 °C
Inject Volume	0.1 $\mu$ L
Column Initial Temperature	80 °C
Temperature Program Rate	Hold 4.5 min, 20 °C/min hold 6 min
Column Final Temperature	180 °C

17. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph) Shimadzu GC-2014 พร้อม ดีเทกเตอร์ (Detector) แบบ Flame Ionization Detector สำหรับวิเคราะห์องค์ประกอบของ ผลิตภัณฑ์ของเหลว โดยในงานวิจัยนี้ได้ทำการส่งตัวอย่างผลิตภัณฑ์ของเหลวให้ศูนย์เครื่องมือ วิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวิเคราะห์หาปริมาณแอสีโทไนโตรลที่เหลื่ออยู่

### 3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. สารละลายแอสีโทไนโตรล 99.9% จากบริษัท Labscan
2. สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 30% จากบริษัท Fisher
3. น้ำปราศจากไอออน (Deionized Water)
4. แมงกานีสไดออกไซด์
5. แก๊สมาตรฐานสำหรับวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สจาก Supleco

### 3.3 การดำเนินการวิจัย

3.3.1. การออกแบบและปรับปรุงเครื่องปฏิกรณ์เชิงเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดกะทัดรัดสำหรับการบำบัดแอสีโทไนไทรล์โดยออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต ควบคุมอุณหภูมิโดยใช้ Temperature controller และควบคุมความดันโดยใช้ Back Pressure Regulator

3.3.2. การออกแบบการทดลองของการบำบัดแอสีโทไนไทรล์ด้วยเครื่องปฏิกรณ์เชิงเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดกะทัดรัดด้วยออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

งานวิจัยนี้ศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อกระบวนการบำบัดแอสีโทไนไทรล์ ซึ่งแอสีโทไนไทรล์เป็นสารเคมีที่มีการใช้อย่างแพร่หลาย และมักปะปนอยู่ในน้ำเสียที่ได้จากห้องปฏิบัติการ ซึ่งเป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมหากไม่ได้รับการบำบัดที่ถูกต้อง

ในส่วนเริ่มแรกของงานวิจัยทำการออกแบบการทดลองเป็นแบบแฟกทอเรียล 2 ระดับ เพื่อกรองปัจจัยที่มีอยู่ให้เหลือน้อยลง โดยปัจจัยที่นำมาศึกษาในการทดลองเบื้องต้นของการบำบัดแอสีโทไนไทรล์คือ อุณหภูมิ ความดัน อัตราการไหล ร้อยละของออกซิเจนเกินพอ และความเข้มข้นเริ่มต้นของแอสีโทไนไทรล์ โดยตารางที่ 3.3 และตารางที่ 3.4 แสดงปัจจัยและระดับของการออกแบบการทดลองแบบ  $2^5$  แฟกทอเรียล และค่ากลาง

**ตารางที่ 3.3** ตัวแปรและระดับของตัวแปรที่ทำการศึกษา ของการออกแบบการทดลองสำหรับการศึกษาการบำบัดแอสีโทไนไทรล์

ตัวแปร	ระดับต่ำ	ระดับสูง
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส), A	400	500
ความดัน (เมกะพาสคัล), B	25	35
อัตราการไหล (มิลลิลิตร/นาที), C	2	4
ความเข้มข้นแอสีโทไนไทรล์เริ่มต้น (โมลต่อลิตร), D	0.077	0.121
ร้อยละของออกซิเจนเกินพอ, E	50	200

แจกแจงแต่ละการออกแบบการทดลองของการศึกษาการบำบัดแอสีโทไนไทรล์ ได้ดังตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 การออกแบบแบบ 2<sup>5</sup> แฟกทอเรียล และค่ากลางของการบำบัดแอสีโทไนไทรด์

การทดลอง	การออกแบบแฟกทอเรียล	ปัจจัย				
		อุณหภูมิ (°C), A	ความดัน (MPa), B	อัตราการไหล (ml/min), C	ความเข้มข้นแอสีโทไนไทรด์เริ่มต้น (mol/l), D	ร้อยละของออกซิเจนกินพอ, E
1	1	400	25	2	0.077	50
2	a	500	25	2	0.077	50
3	b	400	35	2	0.077	50
4	ab	500	35	2	0.077	50
5	c	400	25	2	0.121	50
6	ac	500	25	2	0.121	50
7	bc	400	35	2	0.121	50
8	abc	500	35	2	0.121	50
9	d	400	25	4	0.077	50
10	ad	500	25	4	0.077	50
11	bd	400	35	4	0.077	50
12	abd	500	35	4	0.077	50
13	cd	400	25	4	0.121	50
14	acd	500	25	4	0.121	50
15	bcd	400	35	4	0.121	50
16	abcd	500	35	4	0.121	50
17	e	400	25	2	0.077	200
18	ae	500	25	2	0.077	200
19	be	400	35	2	0.077	200
20	abe	500	35	2	0.077	200
21	ce	400	25	2	0.121	200
22	ace	500	25	2	0.121	200

ตารางที่ 3.4 (ต่อ) การออกแบบแบบ  $2^5$  แฟกทอเรียล และค่ากลางของการบำบัดแอสีโทไนโตรล

การทดลอง	การออกแบบแฟกทอเรียล	ปัจจัย				
		อุณหภูมิ (°C), A	ความดัน (MPa), B	อัตราการไหล (ml/min), C	ความเข้มข้น แอสีโทไน โตรลเริ่มต้น (mol/l), D	ร้อยละของ ออกซิเจนเกิน พอ , E
23	bce	400	35	2	0.121	200
24	abce	500	35	2	0.121	200
25	de	400	25	4	0.077	200
26	ade	500	25	4	0.077	200
27	bde	400	35	4	0.077	200
28	abde	500	35	4	0.077	200
29	cde	400	25	4	0.121	200
30	acde	500	25	4	0.121	200
31	bcde	400	35	4	0.121	200
32	abcde	500	35	4	0.121	200
33	-	450	30	3	0.099	125
34	-	450	30	3	0.099	125
35	-	450	30	3	0.099	125
36	-	450	30	3	0.099	125

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

### 3.4 การดำเนินการทดลอง

1. ป้อนน้ำปราศจากไอออนเมื่ออัตราการไหลขาออกใกล้เคียงกับอัตราการไหลขาเข้า ทำการเพิ่มความดันอย่างช้าๆ จนกระทั่งได้ความดันตามที่ต้องการ โดยดูค่าความดันจากเกจวัดความดัน จากนั้นให้ความร้อนในส่วนหนึ่งของเครื่องปฏิกรณ์จนกระทั่งได้อุณหภูมิตามที่ต้องการ โดยดูจากอุณหภูมิต่อขาเข้าและขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหล
2. เตรียมสารละลายผสมระหว่างแอสีโทไนไทรล์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นที่กำหนดในส่วนการออกแบบการทดลอง
3. เมื่ออุณหภูมิได้ตามที่กำหนดจึงทำการป้อนสารละลายผสมระหว่างแอสีโทไนไทรล์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ด้วยอัตราการไหลที่กำหนด
4. ฉีดตัวอย่างผลิตภัณฑ์แก๊สเข้าเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีทำการติดตั้งแบบ on line เพื่อวิเคราะห์ปริมาณแก๊สออกซิเจน ไนโตรเจน คาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์และมีเทน สำหรับตรวจสอบว่าระบบเข้าสู่สถานะคงตัว (steady state) โดยถ้าปริมาณแก๊สที่ได้ใกล้เคียงกัน 3 จุดจะถือว่าระบบเข้าสู่สถานะคงตัวแล้ว จากนั้นจึงเก็บตัวอย่างผลิตภัณฑ์ของเหลว จนกระทั่งได้ปริมาณเพียงพอกับการวัดค่าผลตอบสนองต่างๆ แล้วจึงทำการวัดค่าอัตราการไหลของของเหลวและแก๊สด้วยเครื่องวัดอัตราการไหลแบบฟอง
5. นำผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้ไปทำการวิเคราะห์หาปริมาณแอสีโทไนไทรล์ที่เหลือจากปฏิกิริยาด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี เพื่อนำไปเขียนเป็นสมการดุลมวลสาร

## บทที่ 4

### การทดลองและการอภิปรายผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ทำการออกแบบและสร้างเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัดแบบท่อ เพื่อศึกษา ปฏิริยาออกซิเดชันของแอสีโทไนไทรล์ในน้ำภาวะเหนือวิกฤตเชิงแรงปฏิริยา โดยวิเคราะห์ ผลิตรกัณฑ์ของเหลวและแก๊สที่เกิดขึ้นโดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแบบ Flame Ionization Detector และ Thermal Conductivity Detector ตามลำดับ ตัวแปรที่ทำการศึกษา ได้แก่

- 1) อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง
- 2) ความดันที่ใช้ในการทดลอง
- 3) อัตราการไหล
- 4) ความเข้มข้นของแอสีโทไนไทรล์เริ่มต้น
- 5) ร้อยละของออกซิเจนเกินพอ

ผลิตรกัณฑ์ที่ได้ประกอบด้วยผลิตรกัณฑ์ของเหลวและแก๊ส ผลิตรกัณฑ์ของเหลวนำไป วิเคราะห์หาปริมาณแอสีโทไนไทรล์ที่เหลือ ส่วนผลิตรกัณฑ์แก๊สนำไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบ ปริมาณของแก๊สที่เกิดขึ้น ผลการทดลองที่ได้สามารถแสดงผลกระทบของตัวแปรแต่ละตัวแปรต่อ ค่าร้อยละการเปลี่ยน และองค์ประกอบของผลิตรกัณฑ์แก๊ส จากนั้นทำการหาภาวะที่เหมาะสมใน การบำบัดแอสีโทไนไทรล์

#### 4.1 การออกแบบและสร้างเครื่องปฏิกรณ์

การออกแบบและประกอบเครื่องปฏิกรณ์เชิงแรงปฏิริยาขนาดกะทัดรัดสำหรับการบำบัด ของเสียอินทรีย์จากห้องปฏิบัติการโดยออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต โดยมีจุดประสงค์ที่จะ บำบัดของเสียจากห้องปฏิบัติการที่แหล่งกำเนิด เนื่องจากการบำบัดของเสียที่แหล่งกำเนิดจะทำ ให้ทราบความเข้มข้น ปริมาณ ชนิดของของเสีย และของเสียไม่ปะปนกับของเสียจากแหล่งอื่นๆ ทำให้มีความง่ายและสะดวกในการบำบัดมากกว่า ในเชิงการค้าต้องการสร้างเครื่องปฏิกรณ์เชิง แรงปฏิริยาให้มีขนาดโดยรวมเปรียบเทียบกับเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี 1 เครื่อง เพื่อให้ สามารถนำไปติดตั้งในห้องปฏิบัติการที่มีพื้นที่จำกัดได้ แอสีโทไนไทรล์ (Acetonitrile) เป็น สารเคมีที่มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบและพบว่ายังไม่มีงานวิจัยที่ศึกษาการบำบัดแอสีโทไนไทรล์ ด้วยออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต จึงเป็นแนวทางที่ดีในการศึกษาการบำบัดแอสีโทไนไทรล์ ด้วยวิธีนี้ ซึ่งแอสีโทไนไทรล์เป็นสารเคมีที่มีการใช้กันอย่างแพร่หลาย ด้วยเหตุที่ว่าแอสีโทไนไทรล์ ใช้เป็นสารวิเคราะห์และทดสอบทางเคมีในห้องปฏิบัติการ เช่น เป็นตัวทำละลายในกระบวนการ

สกัดสารไฮโดรคาร์บอน เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการแยกกรดไขมันออกจากน้ำมันพืช ใช้ในทางเภสัชกรรม ทำน้ำหอม และอุตสาหกรรมยาง โดยวิธีออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตมีข้อดีคือปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สไนโตรเจนและไนตรัสออกไซด์ แทนที่จะเกิดแก๊ส NO<sub>x</sub> เหมือนกับที่เกิดใน กระบวนการเผา (incineration) แผนผังชุดเครื่องปฏิกรณ์เชิงเร่งปฏิกิริยาขนาดกะทัดรัดสำหรับบำบัดของเสียอินทรีย์โดยออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตที่สร้างขึ้นแสดงดังรูปที่ 3.1

#### 4.2 ผลของปัจจัยที่มีต่อการบำบัดแอสีโทไนไทรล์

การศึกษาผลของปัจจัยที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนของแอสีโทไนไทรล์ และผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากภาวะต่างๆ ด้วยวิธีการออกแบบการทดลองแบบ 2<sup>5</sup> แฟกทอเรียล ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 400 – 500 องศาเซลเซียส อัตราการไหล 2 – 4 มิลลิลิตรต่อนาที, ความดัน 25 – 35 เมกะพาสคัล ความเข้มข้นเริ่มต้นของแอสีโทไนไทรล์ 0.077 – 0.121 โมลต่อลิตร และร้อยละของออกซิเจนเกินพอ 50 – 200 โดยในงานวิจัยนี้ใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดส์ ซึ่งจากงานวิจัยของ Croiset [26] พบว่าไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถสลายตัวใน pre-heater ได้อย่างสมบูรณ์ แม้จะทำการทดลองที่อัตราการไหลสูงและอุณหภูมิต่ำ นอกจากนี้ได้มีการทำการทดลองที่ค่ากลาง (center run) เพื่อตรวจสอบความเป็นเส้นตรงของสมการถดถอย หากพบส่วนโค้ง จะทำการทดลองเพิ่มเพื่อแก้ไขสมการเชิงเส้นให้เป็นสมการกำลังสองได้ โดยทำการทดลองที่ค่ากลาง 4 ค่า จะได้จำนวนการทดลองทั้งหมดเท่ากับ 36 การทดลอง ผลการทดลองที่ได้นำมาวิเคราะห์หาความแปรปรวนสรุปว่าปัจจัยใดที่มีผลอย่างมีนัยสำคัญอย่างชัดเจน โดยขั้นตอนการวิเคราะห์ผลการทดลอง เป็นไปตามลำดับดังนี้

##### 4.2.1 การเข้ารหัสปัจจัย (Code unit)

จากตารางที่ 4.1 การปรับค่าของปัจจัยให้เท่ากับระดับของปัจจัยที่กำหนดไว้ในส่วนการออกแบบการทดลองพอดีทำได้ยาก เนื่องจากความแปรปรวนของเครื่องมือวิจัย และระดับของปัจจัยดังกล่าวได้มีการเข้ารหัสให้มีค่าระหว่าง -1 ถึง 1 ซึ่งตัวอย่างสมการเข้ารหัสสำหรับอุณหภูมิแสดงดังสมการที่ 4.1

$$T' = \frac{T - \frac{(High + Low)}{2}}{\frac{(High - Low)}{2}} \quad (4.1)$$

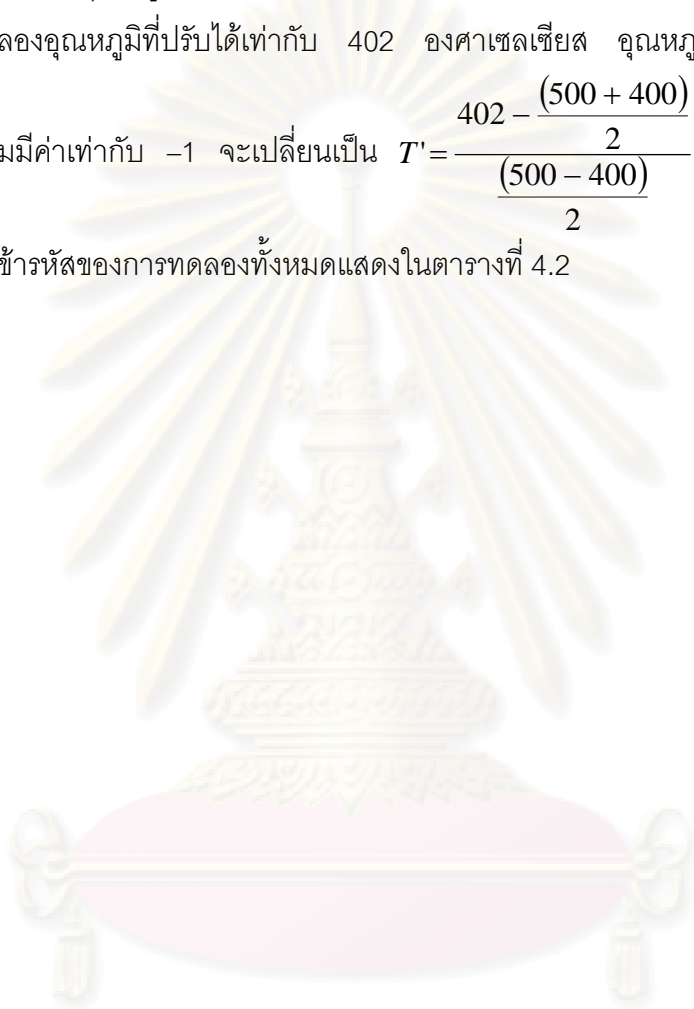
เมื่อ  $T$  คือ ความดันที่ปรับได้ และ  $T'$  คือ ความดันที่มีการเข้ารหัส

การเข้ารหัสดังกล่าวจะช่วยกำจัดผลของขนาด (magnitude) และหน่วยเติมหน้า (Prefix) ที่ต่างกันของปัจจัยที่อาจทำให้การตีความคลาดเคลื่อน ดังนั้นในการทำการทดลองแต่ละครั้งระดับของปัจจัยที่ได้จากการทดลองจริงจะถูกแก้ไข และเปลี่ยนแปลงค่าในส่วนออกแบบการทดลอง

ตัวอย่างหากอุณหภูมิที่กำหนดในส่วนออกแบบการทดลองเท่ากับ 400 องศาเซลเซียส แต่เมื่อทำการทดลองอุณหภูมิที่ปรับได้เท่ากับ 402 องศาเซลเซียส อุณหภูมิในส่วนออกแบบการ

ทดลองจากเดิมมีค่าเท่ากับ  $-1$  จะเปลี่ยนเป็น  $T' = \frac{402 - \frac{(500 + 400)}{2}}{(500 - 400)} = -0.96$  โดยค่าของ

ปัจจัยที่มีการเข้ารหัสของการทดลองทั้งหมดแสดงในตารางที่ 4.2



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ตารางที่ 4.1 ภาวะในการทดลองที่ออกแบบการทดลองแบบ 2<sup>5</sup> แฟกทอเรียลและค่ากลาง

Run order	Temperature (°C)	Pressure (MPa)	Flow rate (ml/min)	Initial concentration of acetonitrile (M)	Excess oxygen (%)
1	400	35	4	0.121	50
2	400	25	4	0.121	50
3	400	25	2	0.077	50
4	450	30	3	0.099	125
5	500	35	4	0.121	200
6	400	25	4	0.077	200
7	500	25	2	0.077	200
8	400	35	2	0.121	50
9	400	25	4	0.121	200
10	400	25	4	0.077	50
11	450	30	3	0.099	125
12	500	35	2	0.077	50
13	400	35	2	0.121	200
14	400	35	4	0.077	50
15	500	35	2	0.121	200
16	400	35	4	0.121	200
17	500	25	2	0.077	50
18	500	35	2	0.121	50
19	500	35	4	0.077	200
20	500	25	4	0.077	50
21	500	35	4	0.121	50
22	400	35	2	0.077	200
23	500	25	2	0.121	50
24	400	35	4	0.077	200
25	500	25	4	0.077	200

ตารางที่ 4.1 (ต่อ) ภาวะในการทดลองที่ออกแบบการทดลองแบบ  $2^5$  แฟกทอเรียลและค่ากลาง

Run order	Temperature (°C)	Pressure (MPa)	Flow rate (ml/min)	Initial concentration of acetonitrile (M)	Excess oxygen (%)
26	450	30	3	0.099	125
27	400	25	2	0.121	50
28	500	25	4	0.121	200
29	400	35	2	0.077	50
30	450	30	3	0.099	125
31	500	25	4	0.121	50
32	500	35	2	0.077	200
33	500	35	4	0.077	50
34	400	25	2	0.077	200
35	500	25	2	0.121	200
36	400	25	2	0.121	200

ตามทฤษฎีของการออกแบบการทดลองแบบ  $2^5$  แฟกทอเรียล ลำดับของการทดลองต้องเป็นแบบสุ่ม โดยการพิสูจน์ว่าข้อมูลที่ได้ไม่ขึ้นกับลำดับของการเก็บข้อมูลจะกล่าวในส่วนการวิเคราะห์ส่วนตกค้าง

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.2 ภาวะในการทดลองจริงที่มีการเข้ารหัส

Run order	Temperature	Pressure	Flow rate	Initial concentration of acetonitrile	Excess oxygen
1	-0.96	0.96	1	1	-1
2	-1.04	-1.16	1	1	-1
3	-0.84	-0.8	-1	-1	-1
4	0.07	0.1	0	0	0
5	1.07	0.98	1	1	1
6	-1.22	-0.96	1	-1	1
7	1.05	-0.9	-1	-1	1
8	-0.8	1	-1	1	-1
9	-1.21	-1	1	1	1
10	-1.08	-1	1	-1	-1
11	0.03	0.12	0	0	0
12	1.08	1.06	-1	-1	-1
13	-0.83	1	-1	1	1
14	-0.95	1.1	1	-1	-1
15	1.12	1	-1	1	1
16	-0.98	1.06	1	1	1
17	0.99	-1.06	-1	-1	-1
18	1.14	0.96	-1	1	-1
19	1.03	1	1	-1	1
20	1.02	-1	1	-1	-1
21	1.06	1.1	1	1	-1
22	-0.85	1.2	-1	-1	1
23	0.92	-1.2	-1	1	-1
24	-0.92	0.8	1	-1	1
25	0.93	-1	1	-1	1

ตารางที่ 4.2 (ต่อ) ภาวะในการทดลองจริงที่มีการเข้ารหัส

Run order	Temperature	Pressure	Flow rate	Initial concentration of acetonitrile	Excess oxygen
26	-0.02	0.1	0	0	0
27	-0.93	-0.94	-1	1	-1
28	0.97	-1	1	1	1
29	-0.9	1.08	-1	-1	-1
30	-0.03	0	0	0	0
31	1.11	-0.94	1	1	-1
32	1.09	0.92	-1	-1	1
33	0.91	1	1	-1	-1
34	-1	-1	-1	-1	1
35	1.13	-0.88	-1	1	1
36	-0.25	-1.1	-1	1	1

จากผลการทดลองที่แสดงดังตารางที่ 4.3 สามารถนำมาวิเคราะห์ความแปรปรวนของปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อรูปแบบของสมการถดถอย โดยจะวิเคราะห์ความแปรปรวนของพจน์ต่างๆ ในสมการถดถอยก่อน ซึ่งประกอบด้วยปัจจัยหลัก (Main effect) อันตรกิริยาอันดับสอง (2-Way interaction) ดังแสดงในหัวข้อถัดไป

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.3 ผลการทดลองของการทดลองแบบ 2<sup>5</sup> แฟกทอเรียล

Run order	Temperature (°C)	Pressure (MPa)	Flow rate (ml/min)	Initial concentration of acetonitrile (M)	Excess oxygen (%)	Conversion (%)
1	402	34.8	4	0.121	50	99.75
2	398	24.2	4	0.121	50	96.16
3	408	26	2	0.077	50	98.32
4	453.5	30.5	3	0.099	125	99.11
5	503.5	34.9	4	0.121	200	99.90
6	389	25.2	4	0.077	200	93.65
7	502.5	25.5	2	0.077	200	99.85
8	410	35	2	0.121	50	98.82
9	389.5	25	4	0.121	200	95.18
10	396	25	4	0.077	50	95.44
11	451.5	30.6	3	0.099	125	98.37
12	504	35.3	2	0.077	50	99.84
13	408.5	35	2	0.121	200	97.74
14	402.5	35.5	4	0.077	50	97.86
15	506	35	2	0.121	200	99.88
16	401	35.3	4	0.121	200	97.00
17	499.5	24.7	2	0.077	50	99.98
18	507	34.8	2	0.121	50	99.87
19	501.5	35	4	0.077	200	99.82
20	501	25	4	0.077	50	99.72
21	503	35.5	4	0.121	50	99.74
22	407.5	36	2	0.077	200	99.47
23	496	24	2	0.121	50	100.00
24	404	34	4	0.077	200	97.35

ตารางที่ 4.3 (ต่อ)ผลการทดลองของการทดลองแบบ 2<sup>5</sup> แฟกทอเรียล

Run order	Temperature (°C)	Pressure (MPa)	Flow rate (ml/min)	Initial concentration of acetonitrile (M)	Excess oxygen (%)	Conversion (%)
25	496.5	25	4	0.077	200	99.90
26	449	30.5	3	0.099	125	98.85
27	403.5	25.3	2	0.121	50	100.00
28	498.5	25	4	0.121	200	99.99
29	405	35.4	2	0.077	50	99.50
30	448.5	30	3	0.099	125	98.31
31	505.5	25.3	4	0.121	50	99.93
32	504.5	34.6	2	0.077	200	99.93
33	495.5	35	4	0.077	50	99.83
34	400	25	2	0.077	200	99.16
35	506.5	25.6	2	0.121	200	99.99
36	437.5	24.5	2	0.121	200	100.00

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สของการทดลองแบบ 2<sup>5</sup> แฟกทอเรียลและค่า

กลาง

Run order	Fr. CH <sub>3</sub> CN <sub>OUT</sub>	Yield				N- yield balance	C-yield balance
		N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> (g)	CO <sub>2</sub> (l)	CO (g)		
1	0.0025	0.5231	0.8818	0.0001	0.0000	1.0488	0.8870
2	0.0384	0.4185	0.5344	0.0001	0.0881	0.8852	0.7190
3	0.0168	0.4071	0.7237	0.0912	0.0109	0.8311	0.8594
4	0.0089	0.3321	0.9203	0.0698	0.0074	0.6731	1.0153
5	0.0010	0.5478	0.7372	0.0518	0.0076	1.0967	0.7989
6	0.0635	0.4214	0.9089	0.0001	0.0281	0.9065	1.0646
7	0.0015	0.3552	0.7292	0.0686	0.0000	0.7119	0.8009
8	0.0118	0.2293	0.7517	0.0737	0.0000	0.4705	0.8490
9	0.0482	0.2866	0.5419	0.0580	0.0358	0.6215	0.7322
10	0.0456	0.3513	0.6538	0.0001	0.0125	0.7483	0.7580
11	0.0163	0.2714	0.7762	0.0701	0.0955	0.5592	1.1900
12	0.0016	0.4030	1.0223	0.1026	0.0000	1.0339	1.1284
13	0.0226	0.2878	0.6350	0.0590	0.0000	0.5981	0.7391
14	0.0214	0.2263	0.8934	0.1042	0.0072	0.4740	1.0477
15	0.0012	0.3522	0.6986	0.0531	0.0000	0.7056	0.7541
16	0.0300	0.1985	0.8073	0.0684	0.0048	0.4270	0.9406
17	0.0002	0.3292	1.0548	0.1618	0.0000	0.6586	1.2173
18	0.0013	0.5130	0.8046	0.0823	0.0000	1.0275	0.8894
19	0.0018	0.3950	0.8771	0.0730	0.0054	0.7919	0.9593
20	0.0028	0.4641	0.9743	0.1633	0.0361	0.9313	1.1795
21	0.0026	0.4160	0.8160	0.0629	0.0059	0.8346	0.8901
22	0.0053	0.5410	0.9022	0.0733	0.0000	1.0872	0.9860
23	0.0000	0.4186	0.7336	0.0585	0.0000	0.8373	0.7921
24	0.0265	0.4692	0.7869	0.0001	0.0066	0.9651	0.8468

ตารางที่ 4.4 (ต่อ) ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สของการทดลองแบบ 2<sup>5</sup> แฟกทอเรียล

และค่ากลาง

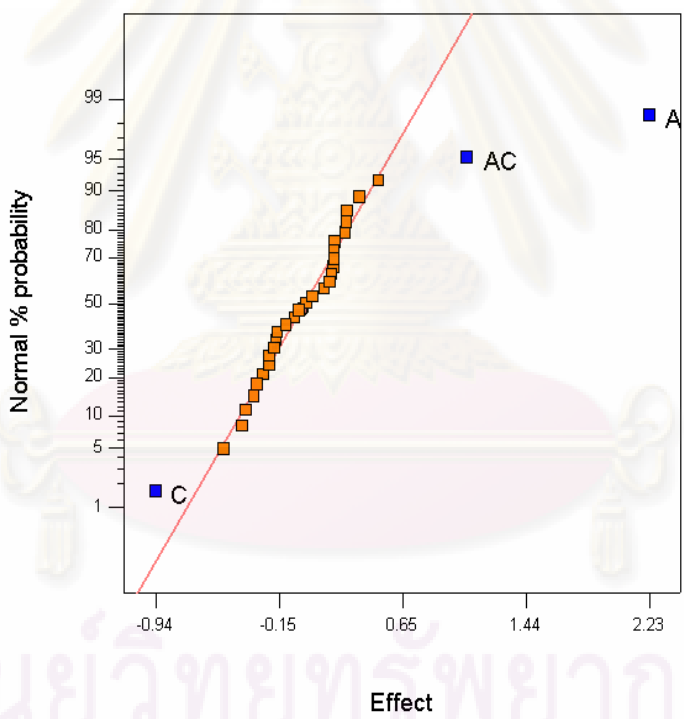
Run order	Fr. CH <sub>3</sub> CN <sub>OUT</sub>	Yield				N- yield balance	C-yield balance
		N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> (g)	CO <sub>2</sub> (l)	CO (g)		
25	0.0010	0.3983	0.9669	0.1065	0.0000	0.7977	1.0757
26	0.0115	0.3288	0.9131	0.0793	0.0840	0.6692	1.0211
27	0.0000	0.3247	0.7842	0.0001	0.0013	0.6494	0.7859
28	0.0001	0.3983	0.9669	0.1065	0.0000	0.7977	1.0757
29	0.0050	0.4849	0.7889	0.0861	0.0000	0.9748	0.8851
30	0.0169	0.2875	0.7935	0.0755	0.0187	0.5920	1.2450
31	0.0007	0.3591	0.9899	0.0904	0.0000	0.7191	1.0820
32	0.0007	0.3177	0.9035	0.0766	0.0000	0.6361	0.9815
33	0.0017	0.4375	1.0738	0.0931	0.0296	0.8769	1.2001
34	0.0084	0.3056	0.7169	0.0817	0.0058	0.6197	0.8212
35	0.0001	0.2576	0.8468	0.0644	0.0000	0.5153	0.9114
36	0.0000	0.4933	1.0635	0.0000	0.0012	0.9866	1.0648

จากตารางที่ 4.4 แสดงผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊ส พบว่าผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้คือ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และ แก๊สไนโตรเจน โดยพบว่าค่าดุลคาร์บอนมีค่าใกล้เคียงหนึ่ง โดยมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์หลัก ส่วนค่าดุลไนโตรเจนพบว่ามีค่าไม่ใกล้เคียงหนึ่งทั้งหมด จากงานวิจัยของ Eleni Venardou และคณะ [27] ได้กล่าวไว้ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 30 เมกะพาสคัล แอซีโทไนโตรล์สามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสได้ ผลิตภัณฑ์ออกมาเป็นแก๊สแอมโมเนียซึ่งในการทดลองนี้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีไม่สามารถตรวจวัดได้ ดังนั้นจึงคาดว่าอาจเป็นด้วยเหตุนี้ทำให้ค่าดุลไนโตรเจนในบางการทดลองไม่ใกล้เคียงหนึ่ง และจากผลการทดลองจะพบว่าค่าดุลที่ได้ในบางการทดลองมีค่ามากกว่าหนึ่งคาดว่าอาจเนื่องมาจากความคลาดเคลื่อนที่เกิดขึ้นในการทดลอง



4.2.2 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของการออกแบบการทดลองแบบ 2<sup>5</sup> แฟกทอเรียล

การวิเคราะห์ความแปรปรวนของสัมประสิทธิ์ในสมการถดถอย โดยมีสมมติฐานหลักคือ ค่าสัมประสิทธิ์ทุกตัวเท่ากับศูนย์ ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ผลการวิเคราะห์สำหรับร้อยละ การเปลี่ยน โดยนำผลการทดลองค่าร้อยละการเปลี่ยนมาทำการคำนวณด้วยโปรแกรม Design Expert เวอร์ชัน 6.0.10 รูปที่ 4.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าผลกระทบของตัวแปรกับค่า Normal % Probability จะเห็นว่าตัวแปร A, C และ AC ซึ่งในที่นี้คือ อุณหภูมิ อัตราการไหล และอันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิและอัตราการไหล มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อค่าร้อยละการเปลี่ยน จึงนำอุณหภูมิ อัตราการไหล และอันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิและอัตราการไหลมาวิเคราะห์ความแปรปรวน โดยตัดตัวแปรอื่นๆ ออกจากสมการถดถอย ซึ่งแสดงตารางที่ 4.4 โดยจะเห็นว่าอุณหภูมิ อัตราการไหล และอันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิและอัตราการไหลมีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อค่าร้อยละการเปลี่ยน



รูปที่ 4.1 ความน่าจะเป็นแบบปกติของค่าประมาณของผลการทดลองสำหรับการบำบัด แอชีโทไนโตรสในน้ำภาวะเหนือวิกฤตเชิงเร่งปฏิกิริยา A = อุณหภูมิ B= ความดัน C= อัตราการไหล D= ความเข้มข้นเริ่มต้น E= ร้อยละของออกซิเจนเกินพอ

**ตารางที่ 4.5** การวิเคราะห์ความแปรปรวนของตัวแปรอุณหภูมิ, อัตราการไหล และอันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิและอัตราการไหลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลง (A = อุณหภูมิ B= ความดัน C= อัตราการไหล D= ความเข้มข้นเริ่มต้น E= ร้อยละของออกซิเจนเกินพอ)

Source	Sum of Squares	Degree of Freedom	Mean Square	F Value	P Value
Model	71.2347	3	23.7449	40.8439	< 0.0001
A	34.5909	1	34.5909	59.5002	< 0.0001
C	8.8084	1	8.8084	15.1515	0.0005
AC	10.5464	1	10.5464	18.1411	0.0002
Residual	18.6034	32	0.5813		
Total	89.8382	35			

จากตารางที่ 4.5 จะเห็นว่าสามารถปฏิเสธสมมติฐานหลักที่ว่าสัมประสิทธิ์ของปัจจัยทุกปัจจัยเท่ากับศูนย์ หรืออีกนัยหนึ่งก็คือมีปัจจัยที่มีผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแอสซิโทไนโตรลได้ เนื่องจาก ค่า P-value มีค่าน้อยกว่า 0.05 ซึ่งหมายความว่าสัมประสิทธิ์ของอุณหภูมิ อัตราการไหล และอันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิและอัตราการไหลมีค่า ดังนั้นอุณหภูมิ อัตราการไหล และอันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิและอัตราการไหลมีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลง

**ตารางที่ 4.6** การวิเคราะห์ความแปรปรวนและค่าสัมประสิทธิ์ของอุณหภูมิ อัตราการไหล และอันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิและอัตราการไหลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลง (A = อุณหภูมิ B= ความดัน C= อัตราการไหล D= ความเข้มข้นเริ่มต้น E= ร้อยละของออกซิเจนเกินพอ)

Factor	Effect	Coefficient Estimate	Degree of Freedom	Standard Error
Intercept		98.903	1	0.128
A-A	23.526	0.989	1	0.128
C-C	-11.872	-0.529	1	0.136
AC	12.990	0.545	1	0.128

จากตารางที่ 4.6 จะเห็นว่าค่าของอุณหภูมิจะมีผลสูงสุดในทางบวก และอัตราการไหลมีผลสูงสุดในทางลบ ซึ่งสามารถใช้เป็นสัมประสิทธิ์ในสมการถดถอยเพื่อใช้ทำนายค่าของร้อยละการเปลี่ยนแปลงได้ และเมื่อพิจารณาจากค่า P-Value ที่ช่วงความเชื่อมั่นร้อยละ 95 จะเห็นว่าทั้งอุณหภูมิ อัตราการไหลและอันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิและอัตราการไหลมีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลง ดังนั้นสมการถดถอยเบื้องต้นจะใช้ค่าของอุณหภูมิ อัตราการไหลและอันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิและอัตราการไหล ซึ่งเขียนได้ดังสมการที่ 4.2 และ 4.3 ตามลำดับ

$$\% Conversion = 98.903 + 0.989T' - 0.529F' + 0.545T'F' \quad (4.2)$$

โดย  $T'$  และ  $F'$  เป็นตัวแปรที่มีการเข้ารหัสอยู่ระหว่าง -1 และ 1

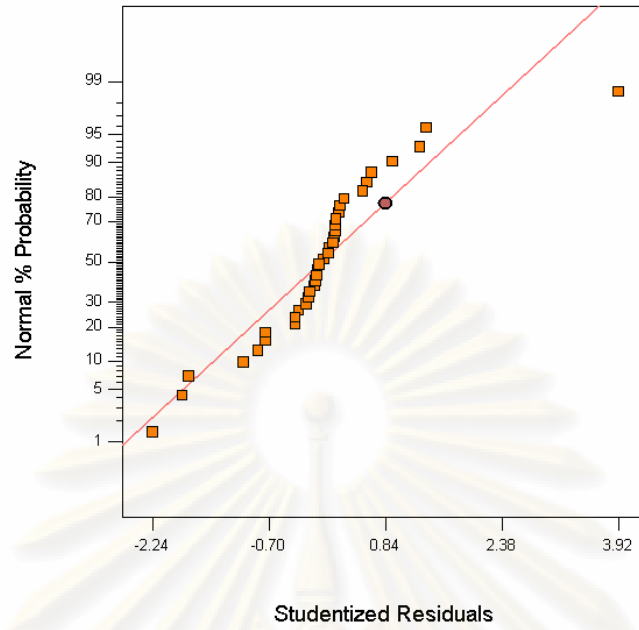
$$\% Conversion = 106.319 - 0.013T - 5.484F + 0.011TF \quad (4.3)$$

โดย  $T$  และ  $F$  เป็นตัวแปรที่มีค่าจริงในหน่วยของศาเซลเซียส และมีลิลิตรต่อนาทีตามลำดับ

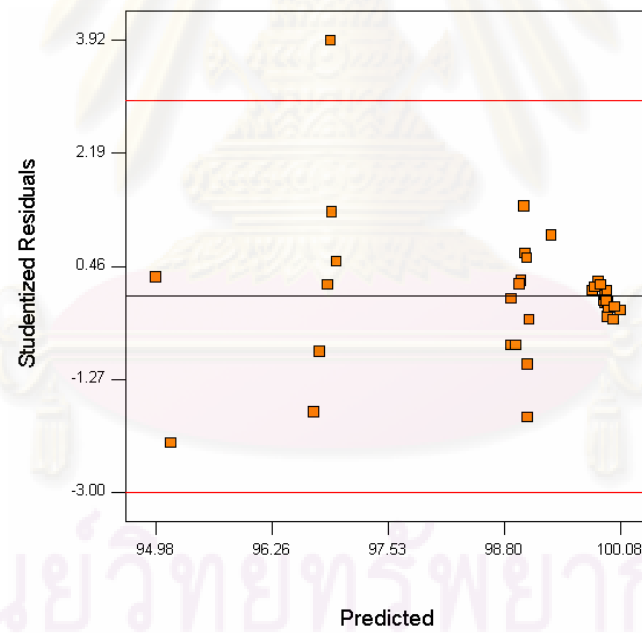
#### 4.2.3 การวิเคราะห์ส่วนตกค้าง (Residual) การออกแบบการทดลองแบบ $2^5$ แฟกทอเรียล

การตรวจสอบความถูกต้องของสมการถดถอยทำได้โดยการวิเคราะห์ส่วนตกค้างที่เหลือจากข้อมูลที่สมการทำนายได้ โดยส่วนตกค้างหาได้จากการนำค่าจริงจากการทดลองลบด้วยค่าจากสมการถดถอย ซึ่งจะเห็นว่าส่วนตกค้างนี้เป็นความคลาดเคลื่อนแบบสุ่ม (Random Error) โดยมี ข้อตกลงคือ มีการแจกแจงแบบปกติ (Normal Distribution) ไม่มีแนวโน้มหรือโครงสร้าง (Structureless) มีความแปรปรวนคงที่ (Constant Variation) และไม่ขึ้นกับลำดับการเก็บข้อมูล [32] ซึ่งข้อตกลงทั้งหมดสามารถวิเคราะห์ได้จากการพล็อตส่วนตกค้างกับ Normal % Probability ค่าที่ได้จากสมการถดถอย (Predicted Value) และลำดับการทดลอง (Run Order) ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.2 ถึง 4.4

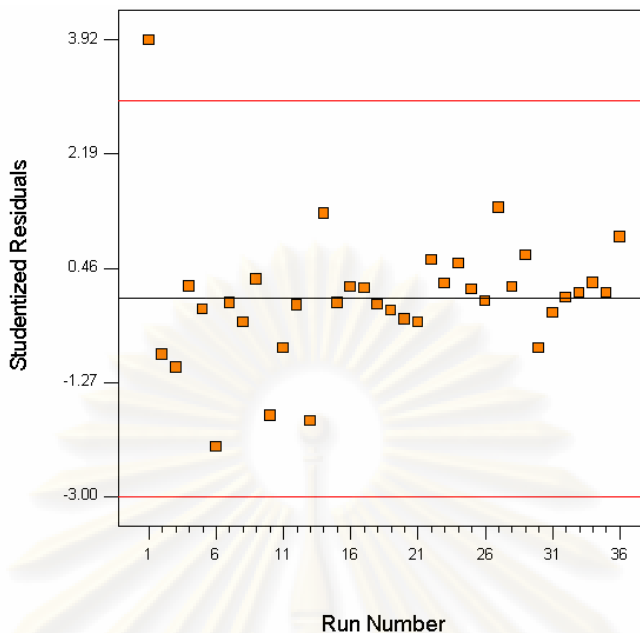
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้าง กับ Normal % Probability



รูปที่ 4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้าง กับ ค่าที่ได้จากสมการถดถอย (Predicted Value)



รูปที่ 4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้าง กับ ลำดับการเก็บข้อมูล (Run Order)

จากรูปที่ 4.2 จะเห็นว่าค่อนข้างมีความเป็นเส้นตรงสูงแสดงให้เห็นว่าส่วนตกค้างมีการแจกแจงแบบปกติ สำหรับรูปที่ 4.3 พบว่าส่วนตกค้างมีความแปรปรวนคงที่ และไม่มีแนวโน้ม แสดงให้เห็นว่าสมการถดถอยทำนายค่าได้ดี และรูปที่ 4.4 ส่วนตกค้างไม่มีแนวโน้มเมื่อเทียบกับลำดับการเก็บข้อมูลแสดงให้เห็นว่าส่วนตกค้างไม่ขึ้นกับลำดับของการเก็บข้อมูลการทดลอง

อย่างไรก็ตามนอกจากการวิเคราะห์ส่วนตกค้างแล้วความสามารถในการทำนายค่าของสมการถดถอยสามารถดูได้จากค่าสถิติของสมการถดถอยนั้นดังแสดงในตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 ค่าสถิติสำหรับสมการถดถอยของผลตอบสนองต่างๆ

Response	R <sup>2</sup>	PRESS	C.V.	Adequate Precision
% Conversion	0.793	23.853	0.771	20.039

โดยค่าสถิติที่แสดงในตารางที่ 4.7 สามารถอธิบายได้พอสังเขปดังนี้

- ค่า Adjusted R-Squared (Adj. R<sup>2</sup>) แสดงถึงปริมาณข้อมูลจากการทดลองที่สมการถดถอยสามารถอธิบายได้ ซึ่งสมการถดถอยที่ดีจะมีค่านี้เข้าใกล้ 1

- ค่า Prediction error sum of square (PRESS) แสดงถึงความสามารถในการทำนายค่าในระดับปัจจัยอื่นที่มีได้ทำการทดลองจริง ซึ่งหากมีค่ามากแสดงว่าสมการถดถอยจะทำนายค่าได้ไม่ดี

- ค่า Coefficient of variation (C.V.) แสดงถึงความแปรปรวนของความคลาดเคลื่อนแบบสุ่มในชุดข้อมูลที่ได้จากการทดลองในรูปร้อยละต่อค่าเฉลี่ยของผลตอบสนอง

- ค่า Adequate Precision แสดงถึงอัตราส่วนระหว่างสัญญาณต่อสิ่งรบกวน (Signal to noise ratio) หากมีค่าน้อยกว่า 4 แสดงว่าค่าที่ได้เป็นค่าจากสิ่งรบกวนมากกว่าค่าจริง

จากตารางที่ 4.7 จะเห็นว่าค่า R-Squared และ ค่า Adequate Precision ของสมการถดถอยเชิงเส้นของร้อยละการเปลี่ยนแปลงสามารถอธิบายค่าได้ดีพอสมควร เนื่องจากมีค่า  $R^2$  สูง และค่า Adequate Precision สูงกว่า 4 อยู่มาก และสามารถอธิบายผลการทดลองได้โดยอ้างอิงจากร้อยละการเปลี่ยนแปลงสำหรับผลตอบสนองที่มีสมการถดถอยเชิงเส้นดังนี้

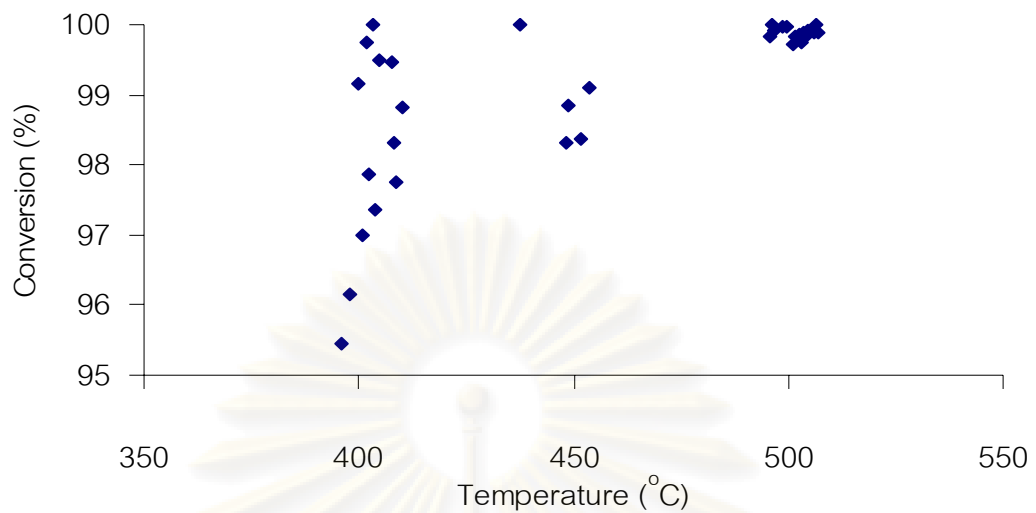
- ร้อยละการเปลี่ยนแปลงซึ่งขึ้นกับอุณหภูมิ อัตราการไหล และอันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิและอัตราการไหล เนื่องจากการคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงใช้ค่าอัตราการไหลของสารละลายซึ่งสัมประสิทธิ์ของอัตราการไหลในสมการถดถอยมีเครื่องหมายลบ ทำให้ทราบว่าอัตราการไหลที่มากขึ้นไปทำให้ได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงที่ลดลง เนื่องจากอัตราการไหลที่มากขึ้นทำให้ Contact time ต่ำ ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงที่ได้จึงลดลง ส่วนอุณหภูมิมีสัมประสิทธิ์ในการคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงในสมการถดถอยมีค่าเป็นบวก ทำให้ทราบว่าอุณหภูมิที่มากขึ้นทำให้ได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงที่สูงขึ้น

#### 4.3 การวิเคราะห์ผลของปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของ แอซีโทไนไตรล์ในน้ำภาวะเหนือวิกฤตเชิงเร่งปฏิกิริยา

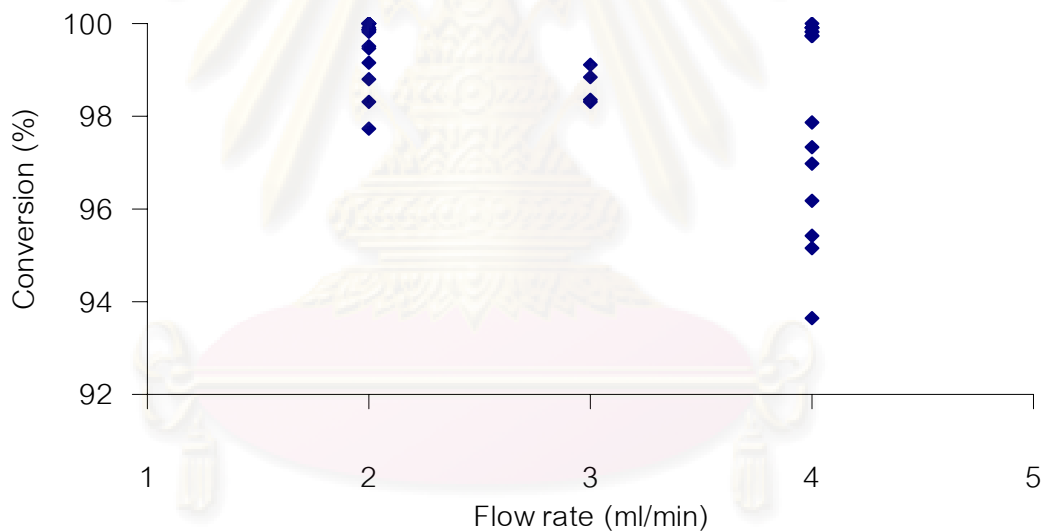
จากผลการวิเคราะห์ความแปรปรวนพบว่าอุณหภูมิ อัตราการไหล และอันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิและอัตราการไหลที่มีผลอย่างมีนัยสำคัญ ส่วนความดัน ความเข้มข้นเริ่มต้นของแอซีโทไนไตรล์และร้อยละของออกซิเจนเกินพอไม่มีผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยน จากที่กล่าวมาแล้วในข้างต้น ในส่วนต่อไปจึงขออธิบายผลของอุณหภูมิและอัตราการไหลที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนในรูปแผนภูมิ

จากรูปที่ 4.5 จะเห็นว่าที่ช่วงอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ร้อยละการเปลี่ยนจะมีความแปรปรวนสูงกว่าเมื่อเทียบกับช่วงอุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เนื่องจากที่อุณหภูมิที่ต่ำกว่าปัจจัยอื่นเช่น ความเข้มข้นเริ่มต้นของแอซีโทไนไตรล์ ความดัน สามารถเข้ามามีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนได้มากขึ้น จึงทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนที่ได้มีช่วงความแปรปรวนที่มากกว่า

จากรูปที่ 4.6 จะเห็นว่าที่อัตราการไหล 4 มิลลิลิตรต่อนาที ร้อยละการเปลี่ยนจะมีความแปรปรวนสูงเมื่อเทียบกับที่อัตราการไหล 2 มิลลิลิตรต่อนาที เนื่องจากที่อัตราการไหลที่มากกว่าทำให้ Contact time น้อยลง ปัจจัยอื่นเช่น อุณหภูมิ ความดัน สามารถเข้ามามีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนได้มากขึ้น จึงทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนที่ได้มีช่วงความแปรปรวนที่มากกว่า ส่วนอัตราการไหลที่ 3 มิลลิลิตรต่อนาที มีความแปรปรวนของค่าร้อยละการเปลี่ยนเพียงเล็กน้อยซึ่งเป็นการแปรปรวนที่เกิดจากการทำการทดลอง เนื่องจากที่อัตราการไหล 3 มิลลิลิตรต่อนาทีเป็นการทำการทดลองที่ภาวะทดลองเดียวกัน คือ อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ความดัน 30 เมกะพาสคัล ความเข้มข้นเริ่มต้นแอซีโทไนไตรล์ 0.099 โมลต่อลิตร และร้อยละของออกซิเจนเกินพอ 125



รูปที่ 4.5 ความสัมพันธ์ของร้อยละการเปลี่ยนกับอุณหภูมิ

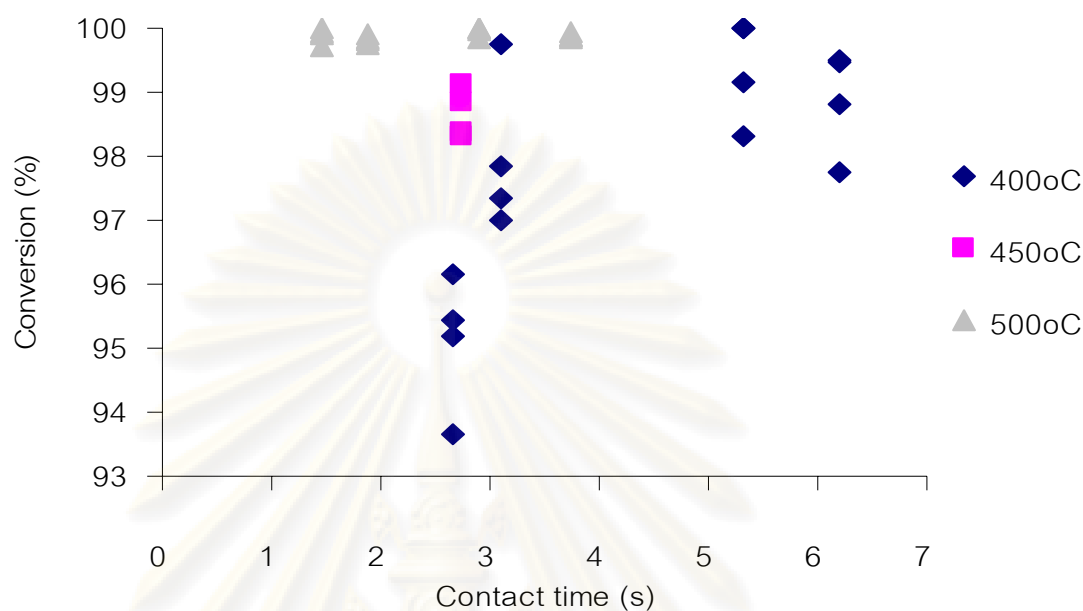


รูปที่ 4.6 ความสัมพันธ์ของร้อยละการเปลี่ยนกับอัตราการไหล

เมื่อนำภาวะการทดลองไปคำนวณ Contact time ดังแสดงในภาคผนวก ก เพื่อตรวจสอบความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนและ Contact time ดังรูปที่ 4.7 พบว่าเมื่อ Contact time เพิ่มขึ้น ค่าร้อยละการเปลี่ยนที่ได้มีค่าสูงขึ้น ทั้งที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส เมื่อพิจารณาจากการคำนวณ Contact time พบว่าการคำนวณ Contact time มีความสัมพันธ์กับอัตราการไหลและอุณหภูมิ โดยที่อุณหภูมิสูง ความหนาแน่นของน้ำจะมีค่าลดลง



อัตราการไหลที่มีค่าต่ำ จะทำให้ค่า Contact time ที่คำนวณได้มีค่ามาก ซึ่งได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนที่สูง สอดคล้องกับผลของอุณหภูมิและอัตราการไหลที่ได้กล่าวมาแล้ว



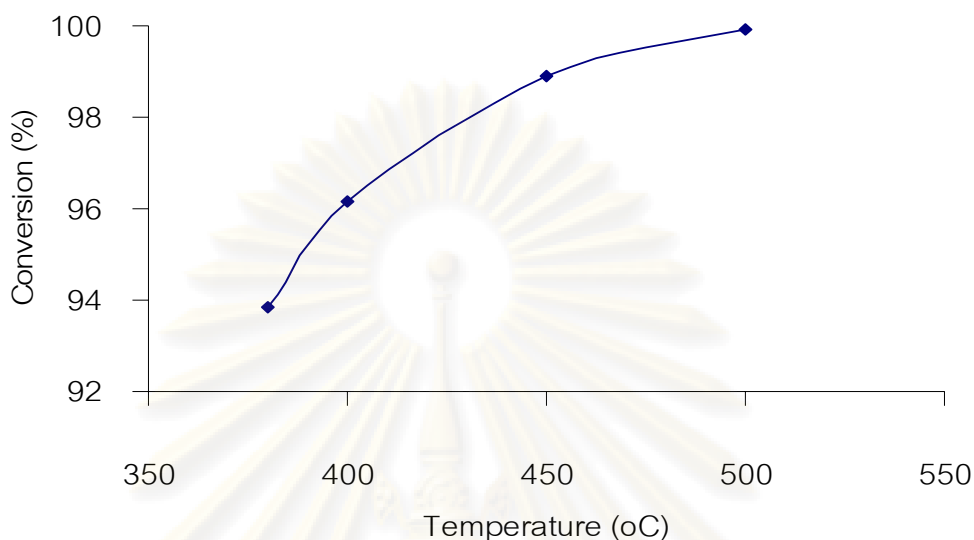
รูปที่ 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่าง Contact time และร้อยละการเปลี่ยนที่อุณหภูมิต่างๆ

#### 4.4 ผลของตัวแปรต่างๆ ต่อร้อยละการเปลี่ยนในการบำบัดแอสีโทไนโตรล์ด้วย ออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตเชิงเร่งปฏิกิริยา

##### 4.4.1 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนในการบำบัดแอสีโทไนโตรล์ด้วย ออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตเชิงเร่งปฏิกิริยา

การศึกษาผลของอุณหภูมิที่ความเข้มข้นเริ่มต้นแอสีโทไนโตรล์ 0.121 โมลต่อลิตร ความดัน 25 เมกะพาสคัล อัตราการไหล 4 มิลลิลิตรต่อนาที ร้อยละของออกซิเจนเกินพอ 50 รูปที่ 4.8 แสดงผลของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของแอสีโทไนโตรล์ พบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 375 ไปเป็น 500 องศาเซลเซียส ร้อยละการเปลี่ยนเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นจาก 93.86% เป็น 99.93% เนื่องจากที่อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส แอสีโทไนโตรล์ยังสลายตัวไม่สมบูรณ์ ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองของ Cocero และคณะ [28] ที่ศึกษาการสลายตัวของแอสีโทไนโตรล์ด้วยออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต โดยพบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นร้อยละการเปลี่ยนที่ได้มีค่าสูงขึ้นเช่นเดียวกัน และเมื่อพิจารณา Contact time พบว่ายิ่งอุณหภูมิสูงขึ้น Contact time ที่ใช้ในการสลายแอสีโทไนโตรล์ให้หมดไปยิ่งน้อยลง โดยที่ 400 องศาเซลเซียส ใช้ Contact time 2.66 วินาที ในการสลายแอสีโทไนโตรล์ให้หมดไป

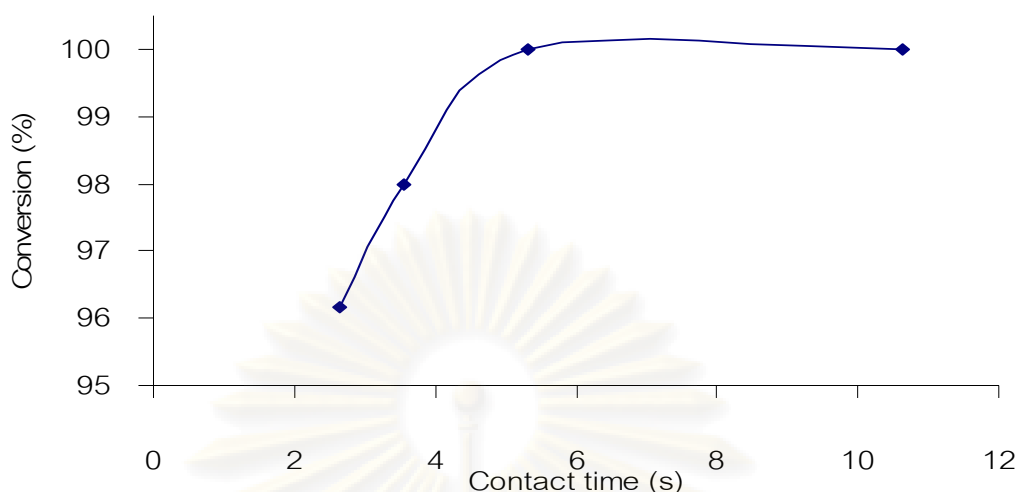
ซีโตนไทรล 93.86% แต่เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 500 องศาเซลเซียส ใช้ Contact time 1.45 วินาที ในการสลายแอสซีโตนไทรล 99.93%



**รูปที่ 4.8** ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนแอสซีโตนไทรลกับอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นแอสซีโตนไทรล 0.121 โมลต่อลิตร ความดัน 25 เมกะพาสคัล อัตราการไหล 4 มิลลิลิตรต่อนาที และร้อยละของออกซิเจนเกินพอ 50

#### 4.4.2 ผลของ Contact time ต่อร้อยละการเปลี่ยนในการบำบัดแอสซีโตนไทรลด้วยออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตเชิงเร่งปฏิกิริยา

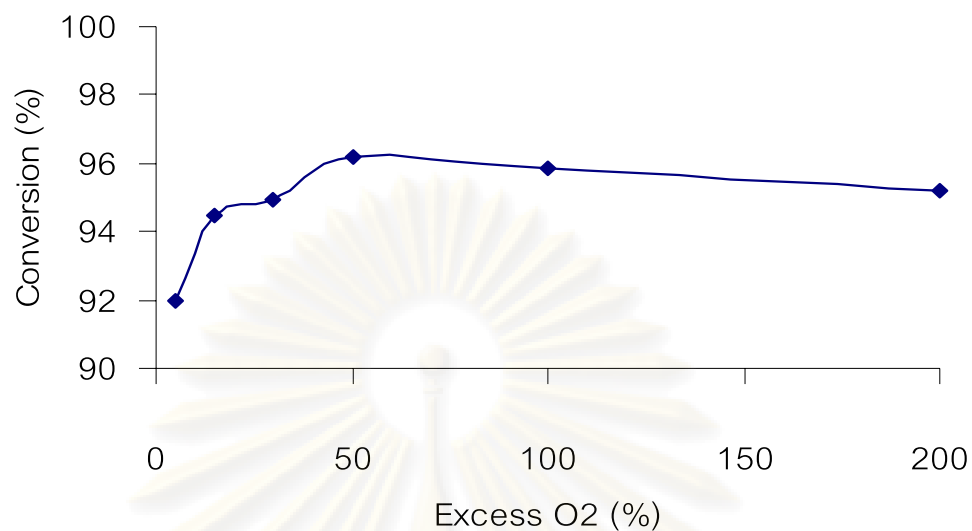
การศึกษาผลของ Contact time ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะพาสคัล ความเข้มข้นเริ่มต้นแอสซีโตนไทรล 0.121 โมลต่อลิตร ร้อยละของออกซิเจนเกินพอ 50 รูปที่ 4.9 แสดงผลของ Contact time ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของแอสซีโตนไทรล พบว่า เมื่อเพิ่ม Contact time จาก 2.66 ไปเป็น 10.62 วินาที ร้อยละการเปลี่ยนมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 96.16% เป็น 100% โดยพบว่าที่ Contact time 5.31 วินาที ร้อยละการเปลี่ยนของแอสซีโตนไทรลมีค่า 100% และจากงานวิจัยของ Oshima และคณะ [29] พบว่าเมื่อเพิ่ม Contact time ในการสลายตัวของฟินอลด้วยออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตเชิงเร่งปฏิกิริยาทำให้ได้ร้อยละการเปลี่ยนเพิ่มขึ้น



**รูปที่ 4.9** ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนของแอสีโทไนไทรล์กับ Contact time ที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะพาสคัล ความเข้มข้นเริ่มต้นแอสีโทไนไทรล์ 0.121 โมลต่อลิตร ร้อยละของออกซิเจนเกินพอ 50

#### 4.4.3 ผลของร้อยละของออกซิเจนเกินพอต่อร้อยละการเปลี่ยนในการบำบัดแอสีโทไนไทรล์ด้วยออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตเชิงเร่งปฏิกิริยา

การศึกษาผลของร้อยละของออกซิเจนเกินพอที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะพาสคัล อัตราการไหล 4 มิลลิลิตรต่อนาที ความเข้มข้นเริ่มต้นแอสีโทไนไทรล์ 0.121 โมลต่อลิตร รูปที่ 4.10 แสดงผลร้อยละของออกซิเจนเกินพอต่อร้อยละการเปลี่ยนของแอสีโทไนไทรล์ พบว่า เมื่อเพิ่มความมากเกินพอของออกซิเจนที่เพิ่มขึ้น จากร้อยละ 5 ไปเป็นร้อยละ 20 ร้อยละการเปลี่ยนมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย โดยเพิ่มขึ้นจาก 92.3% เป็น 95.18% ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองของ Cocero และคณะ [28] ที่ศึกษาการสลายตัวของแอสีโทไนไทรล์ด้วยออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต โดยพบว่าเมื่อเพิ่มร้อยละของออกซิเจนเกินพอจาก -15 ถึง 35 ได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย



**รูปที่ 4.10** ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนของแอสีโทไนไทรล์กับร้อยละของออกซิเจนเกินพอที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะพาสคัล อัตราการไหล 4 มิลลิลิตรต่ออนาที ความเข้มข้นเริ่มต้นแอสีโทไนไทรล์ 0.121 โมลต่อลิตร

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

#### 4.5 การทดสอบสมการถดถอยและหาภาวะที่เหมาะสมในการบำบัดแอสซิโทไนโตรัส

สมการถดถอยกำลังสองสำหรับค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงจะเห็นว่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงขึ้นกับ อุณหภูมิ อัตราการไหล และอันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิกับอัตราการไหล ซึ่งหาภาวะที่เหมาะสม ในการบำบัดแอสซิโทไนโตรัสด้วยออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตเชิงเร่งปฏิกิริยาได้โดย ข้อกำหนดต่างๆ แสดงดังตารางที่ 4.8

**ตารางที่ 4.8** ข้อกำหนดสำหรับการหาภาวะที่เหมาะสม (A = อุณหภูมิ B= ความดัน C= อัตราการไหล D= ความเข้มข้นเริ่มต้น E= ร้อยละของออกซิเจนเกินพอ)

Name	Goal	Lower Limit	Upper Limit	Unit
A	Minimize	400	500	°C
B	Is equal to 25.00	25	35	MPa
C	Maximize	2	4	ml/min
D	Maximize	0.077	0.121	mol/l
E	Minimize	50	200	%
Conversion	Maximize	93.65	100	%

การเลือกภาวะที่เหมาะสมจะกำหนดความดันให้มีค่าต่ำสุดเพื่อความปลอดภัยและเพิ่ม ประสิทธิภาพการใช้พลังงานในการบำบัดแอสซิโทไนโตรัสในน้ำภาวะเหนือวิกฤต และกำหนดค่า ของอุณหภูมิและร้อยละของออกซิเจนเกินพอให้มีค่าต่ำสุดเพื่อเป็นการประหยัดพลังงานและ ปริมาณของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ สำหรับอัตราการไหลของสารละลายได้กำหนดอัตราการไหล ให้มีค่าสูงสุดเพื่อให้ได้อัตราการบำบัดสูงที่สุดด้วย

สมบัติของผลิตภัณฑ์จะกำหนดให้มีร้อยละการเปลี่ยนแปลง ซึ่งขั้นตอนการหาภาวะที่ เหมาะสมด้วยกระบวนการทางคณิตศาสตร์จะแสดงในภาคผนวก ค โดยคำตอบสุดท้ายที่ได้แสดง ดังตารางที่ 4.9

**ตารางที่ 4.9** คำตอบของการหาภาวะที่เหมาะสม (A = อุณหภูมิ B= ความดัน C= อัตราการไหล D= ความเข้มข้นเริ่มต้น E= ร้อยละของออกซิเจนเกินพอ)

Solution no.	Temperature (°C)	Pressure (MPa)	Flow rate (ml/min)	CH <sub>3</sub> CN concentration (mol/l)	Excess O <sub>2</sub> (%)	Conversion (%)
1	400.16	25.00	4.00	0.12	50.00	96.84
2	403.21	25.00	4.00	0.12	50.00	96.93
3	407.79	25.00	4.00	0.12	50.00	97.07

จากตารางที่ 4.9 จะเห็นว่าที่ภาวะที่ได้จากข้อกำหนดที่กล่าวในตารางที่ 4.8 ค่าของอุณหภูมิและอัตราการไหลของสารตั้งต้นมีค่าใกล้เคียงกัน สำหรับการปรับอุณหภูมิให้เท่ากับค่าที่กำหนดในระดับทัศนียม 2 ตำแหน่งไม่สามารถทำได้ ดังนั้นในการทดลองเพื่อยืนยันข้อสรุปที่ได้จากสมการถดถอยจึงเลือกทำการทดลองที่อุณหภูมิเท่ากับ 400 และ 410 องศาเซลเซียส โดยค่าอัตราการไหลของสารตั้งต้นมีค่าสูงที่สุดเพื่อให้ได้อัตราการบำบัดสูงที่สุด

สำหรับภาวะที่ได้จากการทดลองจริงและผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.10 ซึ่งจะเห็นว่าเมื่อนำค่าที่ได้มาเทียบกับค่าในตารางที่ 4.11 ซึ่งเป็นตารางแสดงค่าสูงสุดและต่ำสุดที่ยอมรับได้ในระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 พบว่าข้อมูลที่ได้จากการทดลองและค่าที่ได้จากสมการถดถอยมีค่าไม่ต่างกันทางสถิติ ทำให้สรุปได้ว่าสมการถดถอยสามารถทำนายค่าได้ดีในช่วงที่ทำการทดลอง

**ตารางที่ 4.10** ภาวะการทดลองและผลการทดลองสำหรับการยืนยันข้อสรุปของสมการถดถอย

Run Order	Temperature (°C)	Pressure (MPa)	Flow rate (ml/min)	CH <sub>3</sub> CN Conc. (mol/l)	Excess Oxygen (%)	Conversion (%)
37	400	25	4	0.08	70	96.91
38	400	25	4	0.1	120	97.20
39	410	25	4	0.12	150	97.05
40	410	25	4	0.09	70	96.88

ตารางที่ 4.11 ค่าสูงสุดและต่ำสุดของผลตอบสนองที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95

Responses	Mean	Low 95%CI*	High 95%CI*
%Conversion	97.04	96.82	97.27

CI = Confidence interval

#### 4.6 การเปรียบเทียบผลการทดลองกับงานวิจัยที่ศึกษาการบำบัดแอสีโทไนโตรล์

จากการศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอสีโทไนโตรล์ในน้ำภาวะเหนือวิกฤตเชิงเร่งปฏิกิริยา ได้ทำการเปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนจากงานวิจัยนี้กับงานวิจัยอื่นที่ศึกษาการบำบัดแอสีโทไนโตรล์วิธีต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 4.12 โดยงานวิจัยของ Kohyama และคณะ [30] ศึกษาการบำบัดแอสีโทไนโตรล์ด้วยจุลินทรีย์ที่มาจากการรวมกันระหว่างจุลินทรีย์ที่ผลิต nitrile hydratase กับจุลินทรีย์ที่ผลิต amidase โดยนำจุลินทรีย์ทั้งสองชนิดมารวมกันแบบเรียงต่อกัน ซึ่งจุลินทรีย์ที่ได้สามารถบำบัดแอสีโทไนโตรล์ได้โดยเปลี่ยนแอสีโทไนโตรล์เป็นกรดแอสิติก งานวิจัยของ Li และคณะ [31] ศึกษาการบำบัดแอสีโทไนโตรล์ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบ membrane-aerated biofilm และงานวิจัยของ Cocero และคณะ [28] ศึกษาการบำบัดแอสีโทไนโตรล์ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อด้วยออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต พบว่างานวิจัยอื่นๆ สามารถให้ร้อยละการเปลี่ยนของแอสีโทไนโตรล์สูงใกล้เคียงกับงานวิจัยนี้ แต่ในงานวิจัยของ Kohyama และคณะ สามารถบำบัดแอสีโทไนโตรล์ที่ความเข้มข้นสูงมากได้แต่ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานานกว่ามาก ส่วนงานวิจัยของ Li และคณะ ได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนเท่ากันแต่พบว่าความเข้มข้นของแอสีโทไนโตรล์ที่บำบัดได้มีค่าต่ำกว่ามาก และในงานวิจัยของ Cocero และคณะ พบว่าเป็นการศึกษาด้วยวิธีออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตเช่นเดียวกันแต่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าร้อยละการเปลี่ยนที่ได้มีค่าสูง แต่เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้มีขนาดใหญ่กว่า อีกทั้งอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยามีค่าสูงกว่า

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.12 การเปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนของงานวิจัยอื่นกับงานวิจัยนี้

ผู้วิจัย	ภาวะในการทดลอง	ผลการทดลอง
Kohyama และคณะ (2006) [30]	<p>เครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์</p> <p>เวลาในการทำปฏิกิริยา 10 ชั่วโมง</p> <p>ความเข้มข้นแอสีโทไนไทรล์ 6 โมลต่อลิตร</p> <p>ใช้จุลินทรีย์ที่ผลิต nitrile hydratase กับจุลินทรีย์ที่ผลิต amidase นำมารวมกันแบบเรียงต่อกัน</p> <p>อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส</p>	ร้อยละการเปลี่ยน 90
Li และคณะ (2008) [31]	<p>เครื่องปฏิกรณ์แบบ membrane-aerated biofilm</p> <p>ขนาด 1.42 ลิตร</p> <p>ความเข้มข้นแอสีโทไนไทรล์ 0.332-1.393 กรัมต่อลิตร</p> <p>ออกซิเจน 4.3 ลิตรต่อลูกบาศก์เมตรต่อชั่วโมง (ความดัน 13.78 กิโลพาสคัล)</p> <p>เครื่องปฏิกรณ์ขนาด 1.42 ลิตร</p>	ร้อยละการเปลี่ยน 96.7
Cocero และคณะ (2000) [28]	<p>เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ ขนาด 14.3 ลิตร</p> <p>ความเข้มข้นแอสีโทไนไทรล์ 0.042 โมลต่อลิตร</p> <p>อุณหภูมิ 670 องศาเซลเซียส</p> <p>ความดัน 25 เมกะพาสคัล</p> <p>ร้อยละของออกซิเจนเกินพอ 0</p> <p>Residence time 34 วินาที</p>	ร้อยละการเปลี่ยน 99.97
เบญจพร (2551)	<p>เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อขนาดกะทัดรัด ขนาด 4.71 มิลลิลิตร</p> <p>ความเข้มข้นแอสีโทไนไทรล์ 0.121 โมลต่อลิตร</p> <p>อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส</p> <p>ความดัน 25 เมกะพาสคัล</p> <p>ร้อยละของออกซิเจนเกินพอ 50</p> <p>Contact time 5.31 วินาที</p>	ร้อยละการเปลี่ยน 97



## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

การบำบัดแอสซีโทไนโตรล์ด้วยออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด เพื่อศึกษาผลของปัจจัยต่างๆ ที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนของแอสซีโทไนโตรล์ รวมถึงภาวะที่เหมาะสมได้ข้อสรุปดังนี้

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

##### 5.1.1 ปัจจัยที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนของแอสซีโทไนโตรล์

จากการวิเคราะห์ความแปรปรวนพบว่า ปัจจัยที่ทำการศึกษาประกอบด้วยอุณหภูมิ ความดัน อัตราการไหล ความเข้มข้นเริ่มต้นของแอสซีโทไนโตรล์ และร้อยละของออกซิเจนเกินพอ มีเพียงอุณหภูมิ อัตราการไหล และอันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิและอัตราการไหลที่มีผลอย่างมีนัยสำคัญในทุกผลตอบสนอง โดยอัตราการไหลที่สูงทำให้ได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนน้อยลง เนื่องจากอัตราการไหลที่สูงทำให้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาน้อยลง ส่วนอุณหภูมิที่สูงทำให้ได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนที่เพิ่มขึ้น

##### 5.1.2 สมการถดถอยสำหรับทำนายผลตอบสนองต่างๆ

สมการถดถอยที่ได้จากการออกแบบการทดลองสุดท้ายสามารถแบ่งได้เป็น 2 แบบ คือ

สมการถดถอย (Regression model) ซึ่งทำนายค่าผลตอบสนองร้อยละการเปลี่ยนได้ดี ดังแสดง

$$\% Conversion = 98.903 + 0.989T' - 0.529F' + 0.545T'F'$$

และสมการสำหรับค่าปัจจัยจริง (Actual factor) ดังแสดง

$$\% Conversion = 106.319 - 0.013T - 5.484F + 0.011TF$$

เมื่อ  $T'$  และ  $T$  คือ ค่าอุณหภูมิที่มีการเข้ารหัส และค่าจริงในหน่วยองศาเซลเซียส ตามลำดับ

$F'$  และ  $F$  คือ อัตราการไหลที่มีการเข้ารหัส และค่าจริงในหน่วยมิลลิลิตรต่อนาที ตามลำดับ

สมการถดถอยเชิงเส้นที่ได้สามารถทำนายค่าได้ดี ซึ่งมีอุณหภูมิ อัตราการไหล และอัตราการยาระหว่างอุณหภูมิและอัตราการไหลที่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลง

5.1.3 การหาภาวะที่เหมาะสมในการบำบัดแอสีโทไนโตรล์ด้วยออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตเชิงเร่งปฏิกิริยา

ภาวะที่เหมาะสมได้จากสมการถดถอยเชิงเส้นมีค่าอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะพาสคัล อัตราการไหล 4 มิลลิลิตรต่อนาที ร้อยละของออกซิเจนเกินพอ 50 จะได้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแอสีโทไนโตรล์  $97.04 \pm 0.22$

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

### 5.2.1 การเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นของแอสีโทไนโตรล์

ในงานวิจัยนี้ความเข้มข้นเริ่มต้นของแอสีโทไนโตรล์ที่ใช้มีค่าไม่สูงนัก จึงอาจทำให้ไม่สามารถนำไปใช้กับของเสียที่ได้จากห้องปฏิบัติการทางเคมีที่มีความเข้มข้นสูงได้ เนื่องจากปั๊มที่ใช้ในการทดลองนี้เป็นปั๊มแบบ HPLC Pump ซึ่งสามารถปั๊มสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ได้ในความเข้มข้นต่ำ ทำให้ปริมาณความเข้มข้นเริ่มต้นของแอสีโทไนโตรล์ถูกจำกัด เนื่องจากในการทดลองต้องใช้ความเข้มข้นออกซิเจนที่มากเกินพอ ผู้วิจัยจึงมีข้อเสนอแนะการเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นของแอสีโทไนโตรล์ โดยการเปลี่ยนปั๊มจากแบบเดิมที่ใช้อยู่คือ HPLC Pump เป็นปั๊มชนิดอื่นที่สามารถปั๊มสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นสูงได้มากกว่า

### 5.2.2 ระบบชุดหล่อเย็นและการวัดอุณหภูมิ

1) ระบบหล่อเย็นในงานวิจัยนี้ทำโดยการจุ่มท่อลงในอ่างหล่อเย็น ซึ่งน้ำในอ่างหล่อเย็นไม่มีการหมุนเวียนในกรณีที่ทำการผลิตที่อัตราการไหลต่ำน้ำสามารถถ่ายโอนความร้อนให้อากาศได้ทัน แต่ถ้าทำการผลิตที่อัตราการไหลสูงควรเปลี่ยนระบบหล่อเย็นเป็นเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อนแบบท่อสองชั้น (double pipe heat exchanger) หรือแบบอื่นที่สามารถหล่อเย็นผลิตภัณฑ์ในอัตราการไหลที่สูงได้ นอกจากนี้อาจนำความร้อนจากผลิตภัณฑ์ไปใช้อุ่นสารตั้งต้นเพื่อลดการใช้พลังงานในระบบ

2) สำหรับการวัดอุณหภูมิที่ใช้เทอร์มอคัปเปิลวัดอุณหภูมิ 3 จุดคือ ที่ขดลวดทำความร้อนเพื่อควบคุมอุณหภูมิของขดลวดทำความร้อน ก่อนและหลังเข้าเครื่องปฏิกรณ์เพื่อตรวจสอบอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ผู้วิจัยเสนอว่าควรติดตั้งเทอร์มอคัปเปิลเพิ่มอีก 2 จุดคือที่ทางออกและเข้าของชุดหล่อเย็น ซึ่งจะทำให้สามารถเขียนดูความร้อนเพื่อตรวจสอบว่าการบำบัดแอสีโทไน

ไทรลัสด้วยออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตว่าใช้พลังงานมากน้อยเพียงใดได้ โดยเครื่องอ่านค่าอุณหภูมิควรรู้แบบที่สามารถบันทึกค่าอุณหภูมิที่เวลาต่างๆ อัตโนมัติ เนื่องจากการบำบัดเป็นแบบต่อเนื่อง

### 5.2.3 ระบบวัด การควบคุมและความแปรปรวนของความดัน

การวัดความดันในงานวิจัยที่ทำที่ด้านทางเข้าและทางออกของเครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งถือว่าเป็นเพียงพอต่อการศึกษา อย่างไรก็ตามเครื่องอ่านค่าความดันควรรู้แบบบันทึกค่าที่เวลาต่างๆ อัตโนมัติเช่นเดียวกับการวัดอุณหภูมิ เพื่อให้ทราบการเปลี่ยนแปลงของความดันตลอดการทดลอง

สำหรับการควบคุมความดันในระบบทำโดยการให้ตัวควบคุมค่าความดันที่ถูกปรับโดยผู้ทดลอง ทำให้ค่าความดันที่ได้ในการปรับแต่ละครั้งไม่แน่นอน ดังนั้นการควบคุมความดันโดยการใช้อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ หรือคอมพิวเตอร์จะช่วยลดความแปรปรวนของค่าความดันได้

### 5.2.4 ระบบวัด การควบคุมและความแปรปรวนของอัตราการไหล

ในงานวิจัยนี้วัดอัตราการไหลเข้าที่ความดันบรรยากาศและขาออกด้วยการจับเวลาและวัดปริมาตร ซึ่งทำให้อัตราการไหลที่ได้ไม่ใช่ค่าจริงตลอดการทดลอง (Real time) เนื่องจากไม่มีอุปกรณ์วัดอัตราการไหลที่แสดงค่าตลอดการทดลอง ซึ่งจากการสังเกตพบว่าการเปลี่ยนแปลงความดันระหว่างการทดลองมีความสัมพันธ์กับอัตราการไหล โดยในขณะที่ระบบมีความดันเพิ่มขึ้นอัตราการไหลของผลิตภัณฑ์จะลดลง และในทางตรงข้ามหากระบบมีความดันลดลงอัตราการไหลของผลิตภัณฑ์จะเพิ่มมากขึ้น

สำหรับอัตราการไหลเข้าซึ่งเทียบมาตรฐานด้วยการจับเวลาและชั่งน้ำหนักที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศเทียบกับความดันสูงกว่าบรรยากาศ ค่าที่ได้จะมีค่าใกล้เคียงกันตลอดเวลาที่ป้อนทำงานที่ความเร็วรอบเท่าเดิมและความดันคงที่ จึงอาจสมมติได้ว่าการควบคุมอัตราการไหลเข้าทำได้ดี แต่อัตราการไหลขาออกในกรณีที่มีความดันไม่คงที่มีความสัมพันธ์กับความดัน ดังที่กล่าวมาแล้ว ซึ่งการวัดอัตราไหลด้วยการจับเวลาและวัดปริมาตรในเวลาที่ทำกรทดลอง มีความยุ่งยากและความคลาดเคลื่อนสูง ดังนั้นการติดตั้งอุปกรณ์วัดอัตราการไหลจะช่วยให้เข้าใจถึงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหลและความดันได้มากขึ้น

### 5.2.5 การศึกษาทางด้านเศรษฐศาสตร์

เนื่องจากงานวิจัยนี้มุ่งศึกษาเฉพาะข้อเท็จจริง และความเป็นไปได้ทางวิทยาศาสตร์และวิศวกรรมศาสตร์เท่านั้น ซึ่งในทางปฏิบัติจริงข้อมูลอีกด้านที่ต้องนำมาพิจารณาคือข้อมูลทางด้าน

เศรษฐศาสตร์ โดยอาจทำการศึกษาระบบการบำบัดแอสีโทไนโตรลีในน้ำภาวะเหนือวิกฤตเทียบกับระบบการอื่น ซึ่งจะทำให้สามารถทราบถึงความเป็นไปได้ในการบำบัดแอสีโทไนโตรลีในน้ำภาวะเหนือวิกฤตในเชิงพาณิชย์



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## รายการอ้างอิง

- [1] Waddell, D. Laboratory Waste Management Guide, Final Report. Seattle WA: Local Hazardous Waste Management Program in King County, 2005.
- [2] Edogan, K. and Brennecke, J.F. Supercritical Fluid Engineering Science Washington DC: American Chemical Society, 1993.
- [3] Arai, Y., Sato, T., and Takebayashi, Y. Supercritical Fluids: Molecular Interaction, Physical Properties, and New Applications. German: Springer-verlag Berlin Heidelberg, 2002.
- [4] Katritzky, A.R., Nichols, D.A., Siskin, M., Murugan, R. and Balasubramanian, M. Reactions in High-Temperature Aqueous Media. Chem. Rev. 101 (2001) 837-892.
- [5] McHugh, M. Supercritical Fluid Extraction. 2<sup>nd</sup> ed. Butterworth Heiemann, 1994.
- [6] Lee, M.L., Markides, K.E. and Eds. Analytical Supercritical Fluid Chromatography and Extraction, Chromatography Conferences. UT: Provo Inc. 1990.
- [7] Yu, J. and Savage, P.E. Catalytic oxidation of phenol over MnO<sub>2</sub> in supercritical water. Ind.Eng.Chem.Res. 38 (1999): 3793-3801.
- [8] Yu, J. and Savage, P.E. Catalyst activity, stability, and transformations during oxidation supercritical water. Applied Catalysis B: Environmental. 31 (2001): 123-132.
- [9] [www.separex.fr/images/process/Supercritical2.jpg](http://www.separex.fr/images/process/Supercritical2.jpg)
- [10] Savage, P.E., Gopalan, S., Tahmid, I.M., Martino, C.J. and Brock, E.E. Reactions at Supercritical Conditions: Applications and Fundamentals. AIChE. 41 (1995): 1723-1778.
- [11] [http://www.pkc.ac.th/kobori/Assets/ChemistryMahidol2/www.il.mahidol.ac.th/course/ap\\_chemistry2/liquid\\_solution/pictures/phase\\_water.gif](http://www.pkc.ac.th/kobori/Assets/ChemistryMahidol2/www.il.mahidol.ac.th/course/ap_chemistry2/liquid_solution/pictures/phase_water.gif)
- [12] Kritzer, P. Corrosion in high-temperature and supercritical water and aqueous solutions: a review. J. of Supercritical Fluid. 29 (2004): 1-29.
- [13] Akiya, N. and Savage, P.E. Roles of Water for Chemical Reactions in High-Temperature water. Chem. Rev. 102 (2002): 2725-2750.

- [14] Uematsu, M. and Franck, E.U. Static dielectric constant of water and steam. J. Physical Chemical Ref. Data 9 (1980): 1291-1306.
- [15] Marshall, W.L. and Franck, E.U. Ion product of water substance, 0-100 °C, 1-1000 bars, new international formulation and its background. J. of Physical Chemical Reference Data.10 (1981):295-304.
- [16] Moriya, T. and Enomoto, H. Characteristics of polyethylene cracking in supercritical water compared to thermal cracking. Polymer Degradation and Stability. 65 (1999): 373-386.
- [17] Adschiri, T., Shibata, R., Sato, T., Watanabe, M. and Arai, K. Catalytic hydrodesulfurization of dibenzothiophene through partial oxidation and a water-gas shift reaction in supercritical water. Industrial and Engineering Chemistry Research. 37 (7) (1998): 2634-2638.
- [18] Savage, P.E. Heterogeneous catalysis in supercritical water. Catalysis Today 62 (2000): 167-173.
- [19] Zhong, Y.D., Michael, A.F., Lixiong, L. and Earnest, F.G. Catalysis Oxidation in Supercritical Water. Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996): 3257-3279.
- [20] Savage, P.E. Organic Chemical Reactions in Supercritical Water. Chem.Rev. 99 (1999): 603-621.
- [21] Kritzer, P. and Dinjus, E. An Assessment of Supercritical Water Oxidation (SCWO) Existing Problems, Possible Solutions and New Reactor Concepts. Chem. Eng. J. 83 (2001): 207-214.
- [22] Anikee, V.I., Ermakova, A. and Goto, M. Decomposition and oxidation reaction of Aliphatic Nitro compounds in supercritical water. Kinet. Catal. 46 (2005): 821-825.
- [23] Sogut, O.O. and Akgun, M. Treatment of textile wastewater by SCWO in tube reactor. J. of Supercrit Fluids. 43 (2007): 106-111.
- [24] Yuan, P.Q., Cheng, Z.M., Zhang, X.Y. and Yuan, W.K. Catalytic denitrogenation of hydrocarbons through partial oxidation in supercritical water. J. Fuel. 85 (2006): 367-373.
- [25] Perez, I.V., Rogak, S. and Branion, R. Supercritical water oxidation of phenol and 2,4-dinitrophenol. J. of Supercrit Fluids. 30 (2004): 71-87.

- [26] Croiset, E. Rice, S.F. and Hanush, R.G. Hydrogen Peroxide Decomposition in Supercritical Water. AIChE. 43 (1997): 2343-2352
- [27] Eleni, V., Eduardo, G.V., Stephen, J.B., Yuri, E.G. and Martyn P. On-line monitoring of the hydrolysis of acetonitrile in near-critical water using Raman spectroscopy. Vibrat Spect. 35 (2004): 103–109.
- [28] Cocero, M. J., Alonso E., Toro, R., Vallelado, D. and Fdz-Polanco F. Supercritical Water Oxidation in a Pilot Plant of Nitrogenous Compounds: 2-Propanol Mixtures in the Temperature Range 500-750 °C. Ind. Eng. Chem. Res. 39 (2000): 3707-3716.
- [29] Oshima, Y., Tomita K. and Koda, S. Kinetics of the Catalytic Oxidation of Phenol over Manganese Oxide in Supercritical Water. Ind. Eng. Chem. Res. 38 (1999): 4183-4188.
- [30] Kohyama, E., Yoshimura, A., Aoshima, D., Yoshida, T., Kawamoto, H. and Nagasawa, T. Convenient treatment of acetonitrile-containing wastes using the tandem combination of nitrile hydratase and amidase-producing microorganisms. Appl Microbiol Biotechnol. 72 (2006): 600–606.
- [31] Li, T., Liu, J., Bai, R. and Wong, F.S. Membrane-Aerated Biofilm Reactor for the Treatment of Acetonitrile Wastewater. Environ. Sci. Technol. 42 (2008): 2099-2104.
- [32] Montgomery, D. Design and Analysis of Experiments. 5<sup>th</sup> ed. New York: John Wiley and son, 2001.
- [33] ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ. เทอร์โมไดนามิกส์วิศวกรรมเคมี. ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2538.



ภาคผนวก

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## ภาคผนวก ก

## การคำนวณและข้อมูลการทดลอง

การคำนวณ1. การคำนวณปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ ( $V_R$ )

$$V_R = \frac{\pi D^2 L}{4}$$

โดย

 $V_R$  = ปริมาตรเครื่องปฏิกรณ์ (ลูกบาศก์เมตร) $D$  = เส้นผ่านศูนย์กลางภายในของเครื่องปฏิกรณ์ (เมตร) $L$  = ความยาวของเครื่องปฏิกรณ์ (เมตร)

ในงานวิจัยนี้เครื่องปฏิกรณ์ทำจากท่อสแตนเลส SS-316 (เส้นผ่านศูนย์กลางภายในของเครื่องปฏิกรณ์ 0.7747 เซนติเมตร ความยาว 0.1 เมตร

$$\begin{aligned} V_R &= \frac{\pi(0.007747^2)(0.1)}{4} \\ &= 4.71 \times 10^{-6} m^3 = 4.71 ml \end{aligned}$$

ปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ในงานวิจัยนี้เท่ากับ 4.71 มิลลิลิตร

2. การคำนวณร้อยละการเปลี่ยน ( $X$ )

$$X = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100$$

โดย

 $X$  = ร้อยละการเปลี่ยน $C_t$  = ความเข้มข้นของแอสีโทไนไทรล์ ณ เวลาใดๆ (mol/l) $C_0$  = ความเข้มข้นของแอสีโทไนไทรล์เริ่มต้น (mol/l)

**ตัวอย่างที่ 1ก** จากข้อมูลการทดลองในตาราง ข4 ออกซิเดชันของแอสีโทไนไทรล์ในน้ำภาวะเหนือวิกฤตเชิงแรงปฏิบัติการด้วยเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด Run order 2 ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะพาสคัล อัตราการไหล 4 มิลลิลิตรต่อนาที ความเข้มข้นแอสีโทไนไทรล์เริ่มต้น 0.121 โมลต่อลิตร ร้อยละความมากเกินไปออกซิเจน 50 โดยมีความเข้มข้นแอสีโทไนไทรล์สุดท้าย 0.0046 โมลต่อลิตร

$$X = \left(1 - \frac{0.0046}{0.121}\right) \times 100$$

$$= 96.16\%$$

ดังนั้น ร้อยละการเปลี่ยนของแอสีโทไนไทรล์ที่ภาวะนี้มีค่าเท่ากับ 96.16%

### 3. ร้อยละความมากเกินไปของออกซิเจน

$$\% \text{ Oxygen excess} = \frac{\text{O}_2 \text{ concentration input} \times 100}{\text{O}_2 \text{ concentration stoichiometric}}$$

โดย

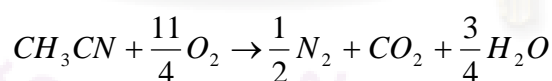
$$\% \text{ Oxygen excess} = \text{ร้อยละความมากเกินไปของออกซิเจน}$$

$$\text{O}_2 \text{ concentration input} = \text{ความเข้มข้นของออกซิเจนที่ป้อน (mol/l)}$$

$$\text{O}_2 \text{ concentration stoichiometric} = \text{ความเข้มข้นของออกซิเจนที่ปริมาณสัมพันธ์ (mol/l)}$$

**ตัวอย่างที่ 2ก** จากตัวอย่างที่ 1ก ความเข้มข้นแอสีโทไนไทรล์เริ่มต้น 0.122 โมลต่อลิตร

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอสีโทไนไทรล์ แสดงดังสมการ

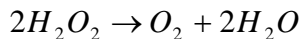


$$\text{O}_2 \text{ concentration stoichiometric} = \frac{11}{4} \times 0.121 = 0.33275 \text{ mol/l}$$

โดยในภาวะนี้ต้องการร้อยละความมากเกินไปของออกซิเจนเท่ากับ 50 จะได้

$$\text{O}_2 \text{ concentration input} = 0.3328 \times (1 + 0.5) = 0.4991 \text{ mol/l}$$

โดยในงานวิจัยนี้ใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดส์ ซึ่งไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เกิดปฏิกิริยาการสลายตัวเมื่อได้รับความร้อน ดังสมการ



ดังนั้น ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้ =  $0.4991 \times 2 = 0.9982 \text{ mol/l}$

4. การคำนวณค่าสัดส่วนแอสซีโทไนโตรลที่เหลือ

$$Fr.CH_3CN_{OUT} = 1 - X$$

โดย

$Fr. CH_3CN_{OUT}$  = ค่าสัดส่วนแอสซีโทไนโตรลที่เหลือ

X = ค่าการเปลี่ยน

ตัวอย่างที่ 3ก จากตัวอย่างที่ 1ก ค่าสัดส่วนแอสซีโทไนโตรลที่เหลือที่ภาวะนี้มีค่าเท่ากับ 0.9616

$$Fr.CH_3CN_{OUT} = 1 - 0.9616 = 0.0384$$

ดังนั้น ค่าสัดส่วนแอสซีโทไนโตรลที่เหลือที่ภาวะนี้มีค่าเท่ากับ 0.0384

5. การคำนวณร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์แก๊ส

$$\% \text{ mole of CO} = \frac{\% \text{ mole STD CO}}{\text{Peak area of STD CO}} \times \text{peak area CO in gas product}$$

Peak area of STD CO

$$\% \text{ mole of CO}_2 = \frac{\% \text{ mole STD CO}_2}{\text{Peak area of STD CO}_2} \times \text{peak area CO}_2 \text{ in gas product}$$

Peak area of STD CO<sub>2</sub>

$$\% \text{ mole of N}_2 = \frac{\% \text{ mole STD N}_2}{\text{Peak area of STD N}_2} \times \text{peak area N}_2 \text{ in gas product}$$

Peak area of STD N<sub>2</sub>

จากตัวอย่างที่ 1ก

$$\% \text{ mole of CO} = \frac{1}{3511} \times 12404.1 = 3.33$$

$$\% \text{ mole of CO}_2 = \frac{1}{4735} \times 95751.8 = 20.22$$

$$\% \text{ mole of } N_2 = \frac{79}{2411212} \times 72511 = 15.83$$

6. การคำนวณอัตราการไหลโดยโมลของผลิตภัณฑ์แก๊ส

จากกฎของแก๊สอุดมคติ  $PV = nRT$

$$\therefore n = \frac{PV}{RT}$$

โดย

$P = 1$  บรรยากาศ

$T =$  อุณหภูมิห้อง (300 K)

$V =$  อัตราการไหลของแก๊ส (mL/min)  $\times$  ร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์แก๊ส

$R =$  ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยา = 0.082 (L)(atm)/(gmole)(K)

$n =$  อัตราการไหลโดยโมลของผลิตภัณฑ์แก๊ส (mol/min)

ตัวอย่างที่ 4ก จากข้อมูลการทดลองในตาราง ข3 แก๊สมีอัตราการไหล 30.25 ml/min

$$\text{อัตราการไหลโดยโมลของ CO} = \frac{1 \text{ atm} \times (30.25 \text{ mL} / 1000 \text{ mL}) / \text{min} \times (3.33\% / 100)}{0.082 \text{ (L)(atm)} / \text{(gmole)(K)} \times 300 \text{ K}}$$

อัตราการไหลโดยโมลของ CO = 0.00004 mol/min

$$\text{อัตราการไหลโดยโมลของ CO}_2 = \frac{1 \text{ atm} \times (30.25 \text{ mL} / 1000 \text{ mL}) / \text{min} \times (20.22\% / 100)}{0.082 \text{ (L)(atm)} / \text{(gmole)(K)} \times 300 \text{ K}}$$

อัตราการไหลโดยโมลของ CO<sub>2</sub> = 0.00026 mol/min

$$\text{อัตราการไหลโดยโมลของ N}_2 = \frac{1 \text{ atm} \times (30.14 \text{ mL} / 1000 \text{ mL}) / \text{min} \times (33.57\% / 100)}{0.082 \text{ (L)(atm)} / \text{(gmole)(K)} \times 300 \text{ K}}$$

อัตราการไหลโดยโมลของ  $N_2 = 0.00020 \text{ mol/min}$

## 6. การคำนวณผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊ส

$$Y_{(g)} = \left( \frac{\text{Molar flow rate of gas product}}{[CH_3CN]_0 \times F_T} \right)$$

โดย

$Y_{(g)}$  = ผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊ส

$[CH_3CN]_0$  = ความเข้มข้นเริ่มต้นของแอสีโทไนไทรล์ (mol/l)

$F_T$  = อัตราการไหลของสารละลาย (ml/min)

ตัวอย่างที่ 5ก จากตัวอย่างที่ 4ก

$$Y_{(CO)} = Y_{(CO, g)}$$

$$Y_{(CO)} = \left( \frac{0.00004 \text{ mol/min} \times 1000 \text{ ml/l}}{0.121 \text{ mol/l} \times 4 \text{ ml/min}} \right)$$

$$Y_{(CO)} = 0.0881$$

ผลได้ของแก๊ส CO ที่ภาวะนี้มีค่าเท่ากับ 0.0881

## 7. การคำนวณผลได้ของผลิตภัณฑ์ในเฟสของเหลว

เนื่องจาก  $CO_2$  สามารถละลายน้ำได้ง่าย ดังนั้นจึงไม่สามารถคิดเฉพาะ  $CO_2$  ที่อยู่ในผลิตภัณฑ์แก๊สอย่างเดียวได้ ต้องคิดในผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วย ซึ่ง  $CO_2$  นี้จะเกิดสมดุลระหว่างเฟสแก๊สและของเหลว ซึ่งคำนวณโดยใช้ "Henry's Law" [33]

$$P_{CO_2} = X_{CO_2} \times H$$

$$P_{CO_2} = \text{Partial Pressure}$$

$$= \frac{\% \text{mol } CO_2 \text{ in gas product}}{100} \times \text{Total Pressure}$$

$$X_{CO_2} = \text{Molar fraction ของ } CO_2 \text{ ในผลิตภัณฑ์ของเหลว}$$

$$H = \text{ค่าคงที่ของเฮนรี} = 165.8 \text{ MPa ที่ } 1 \text{ atm และ } 300 \text{ K}$$

$$\text{Total Pressure} = 0.101 \text{ MPa}$$

$$\text{Molar flow rate of CO}_2 \text{ in liquid product (mol/min)} = \frac{F_T \times X_{\text{CO}_2} \times \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{MW_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$\text{Molar flow rate of CO}_2 \text{ in liquid product (mol/min)}$$

$$= \frac{\left(\frac{4 \text{ ml / min}}{1000 \text{ ml / l}}\right) \times \left(\frac{0.2022 \times 0.101 \text{ MPa}}{165.8 \text{ MPa}}\right) \times 1000 \text{ g / l}}{18}$$

$$= 0.000027 \text{ mol/min}$$

$$Y_{(\text{CO}_2, l)} = \left( \frac{\text{Molar flow rate of CO}_2 \text{ in liquid phase}}{[\text{CH}_3\text{CN}]_0 \times F_T} \right)$$

$$Y_{(\text{CO}_2, l)} = \frac{0.000027 \text{ mol / min}}{(0.121 \text{ mol / l}) \times \frac{4 \text{ ml / min}}{1000 \text{ ml / l}}}$$

$$= 0.056$$

ผลได้ของแก๊ส CO<sub>2</sub> ในเฟสของเหลวที่ภาวะนี้มีค่าเท่ากับ 0.056

$$Y_{(\text{CO}_2, g)} = \frac{0.00026 \text{ mol / min} \times 1000 \text{ ml / l}}{0.121 \text{ mol / l} \times 4 \text{ ml / min}}$$

$$= 0.5344$$

ผลได้ของแก๊ส CO<sub>2</sub> ในเฟสของเหลวที่ภาวะนี้มีค่าเท่ากับ 0.8817

$$Y_{(\text{CO}_2)} = Y_{(\text{CO}_2, g)} + Y_{(\text{CO}_2, l)}$$

$$Y_{(\text{CO}_2)} = 0.5344 + 0.056 = 0.5904$$

ผลได้ของแก๊ส CO<sub>2</sub> ภาวะนี้มีค่าเท่ากับ 0.5904

## 7. การคำนวณ Contact time

$$\text{Contact time} = \frac{\text{Catalyst bulk volume (ml)}}{\text{Fluid volumetric flow rate (ml/min)}}$$

$$\text{Contact time} = \frac{V_{MnO_2} \times g_{MnO_2}}{V_T \times \frac{\rho_a}{\rho_T}}$$

โดย

$$V_{MnO_2} = \text{ปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา MnO}_2 = 0.20 \text{ ml/g}$$

$$V_T = \text{อัตราการไหลรวม} = 4 \text{ ml/min}$$

$$g_{MnO_2} = \text{ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา MnO}_2 \text{ (g)} = 5.2898 \text{ g}$$

$$\rho_a = \text{ความหนาแน่นของน้ำที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส} = 997.05 \text{ kg/min}$$

$$\rho_T = \text{ความหนาแน่นของน้ำ ณ อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส} = 166.9 \text{ kg/min}$$

**ตัวอย่างที่ 6ก** จากข้อมูลการทดลองในตาราง ข2 ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 35 เมกะพาสคัล

$$\begin{aligned} \text{Contact time} &= \frac{0.20 \text{ ml/g} \times 5.2898 \text{ g}}{4 \text{ ml/min} \times \frac{997.05 \text{ kg/m}^3}{166.9 \text{ kg/m}^3}} \\ &= 0.0443 \text{ min} = 2.66 \text{ second} \end{aligned}$$

Contact time ภาวะนั้นมีค่าเท่ากับ 2.66 วินาที

## ภาคผนวก ข

## ข้อมูลการทดลอง

ตาราง ข1 ความหนาแน่นของน้ำที่ภาวะต่างๆ

Condition	Water density (kg/m <sup>3</sup> )
Ambient (25°C)	997.05
400°C,25 MPa	166.9
400°C,35 MPa	194.5
450°C,30 MPa	129.3
500°C,25 MPa	91.18
500°C,35 MPa	117.6

ตารางที่ ข2 ค่า Contact time ณ ภาวะต่างๆ

Temperature (°C)	Pressure (MPa)	Flow rate (ml/min)	Contact time (s)
400	25	2	5.31
		4	2.66
	35	2	6.19
450	30	4	3.10
		3	2.74
500	25	2	2.90
		4	1.45
	35	2	3.74
		4	1.87



ตารางที่ ๓3 ค่าพื้นที่ใต้กราฟ เปรอร์เซ็นต์โมล อัตราการไหลโดยโมลของแก๊สที่ภาวะต่างๆ

Run order	Integrated area			Concentration of gas (%mol)			Molar flow rate (mol/min)			
	N <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub> (g)	CO <sub>2</sub> (l)
1	631004	0	165006.3	20.67	0.00	34.85	2.53E-04	0.00E+00	4.27E-04	4.72E-08
2	72511	12404.1	95751.8	15.83	3.33	20.22	2.03E-04	4.27E-05	2.59E-04	2.74E-05
3	75500.4	1097.6	98217.2	11.67	0.31	20.74	6.27E-05	1.68E-06	1.11E-04	1.40E-05
4	47664.1	576.6	96673.2	7.37	0.16	20.42	9.86E-05	2.20E-06	2.73E-04	2.07E-05
5	88981.8	85491.3	90441.1	13.75	0.19	18.51	2.65E-04	3.68E-06	3.57E-04	2.51E-05
6	331872	2701.9	111048.7	10.87	0.73	23.45	1.30E-04	8.67E-06	2.80E-04	3.17E-05
7	49213.7	0	73943.5	7.61	0.00	15.62	5.47E-05	0.00E+00	1.12E-04	1.06E-05
8	52027.1	0	124794.9	8.04	0.00	26.36	5.55E-05	0.00E+00	1.82E-04	1.78E-05
9	70994.6	4810.3	98223	10.97	1.37	20.74	1.39E-04	1.73E-05	2.62E-04	2.81E-05
10	62731	1280.7	85442	9.70	0.34	18.04	1.08E-04	3.84E-06	2.01E-04	2.44E-05
11	46408.1	8865	97124.4	7.17	2.52	20.51	8.06E-05	2.84E-05	2.31E-04	2.08E-05
12	59510	0	114003	9.20	0.00	23.33	6.21E-05	0.00E+00	1.57E-04	1.58E-05
13	61835.2	0	99852.55	9.56	0.00	21.09	6.96E-05	0.00E+00	1.54E-04	1.43E-05

ตารางที่ ข3 (ต่อ) ค่าพื้นที่ใต้กราฟ เปรอร์เซ็นต์โมล อัตราการไหลโดยโมลของแก๊สที่ภาวะต่างๆ

Run order	Integrated area			Concentration of gas (%mol)			Molar flow rate (mol/min)			
	N <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub> (g)	CO <sub>2</sub> (l)
14	38843.2	668.1	112250.9	6.00	0.19	23.71	6.97E-05	2.21E-06	2.75E-04	3.21E-05
15	259968	0	92763.8	9.57	0.00	18.99	8.52E-05	0.00E+00	1.69E-04	1.29E-05
16	38903.4	514.2	115801.4	6.01	0.15	24.46	9.61E-05	2.34E-06	3.91E-04	3.31E-05
17	74338	0	179863.4	11.49	0.00	36.81	5.07E-05	0.00E+00	1.62E-04	2.49E-05
18	509744	0	143821.2	18.77	0.00	29.44	1.24E-04	0.00E+00	1.95E-04	1.99E-05
19	48389.1	45894.3	81143.1	7.48	0.10	16.61	1.22E-04	1.67E-06	2.70E-04	2.25E-05
20	114521	4841.1	181559.2	17.70	1.38	37.16	1.43E-04	1.11E-05	3.00E-04	5.03E-05
21	74136.4	72587.5	109836.4	11.46	0.16	22.48	2.01E-04	2.85E-06	3.95E-04	3.04E-05
22	64728.85	0	79004	10.00	0.00	16.69	8.33E-05	0.00E+00	1.39E-04	1.13E-05
23	77190.4	0	98998.3	11.93	0.00	20.91	1.01E-04	0.00E+00	1.78E-04	1.42E-05
24	65915.5	64239.5	80900.5	10.19	0.14	17.09	1.45E-04	2.04E-06	2.42E-04	2.31E-05
25	64584	0	118406.1	9.98	0.00	24.23	1.23E-04	0.00E+00	2.98E-04	3.28E-05
26	54074.9	7501.5	109895.2	8.36	2.14	23.21	9.77E-05	2.50E-05	2.71E-04	2.36E-05

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
 คณะวิทยาศาสตร์  
 ภาควิชาเคมี

ตารางที่ ข3 (ต่อ) ค่าพื้นที่ใต้กราฟ เปอร์เซ็นต์โมล อัตราการไหลโดยโมลของแก๊สที่ภาวะต่างๆ

Run order	Integrated area			Concentration of gas (%mol)			Molar flow rate (mol/min)			
	N <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub> (g)	CO <sub>2</sub> (l)
27	695088	189.3	150415.8	22.77	0.05	31.77	1.36E-04	3.04E-07	1.90E-04	2.15E-05
28	64584	0	118406.1	9.98	0.00	24.23	1.23E-04	0.00E+00	2.98E-04	3.28E-05
29	77880.1	0	92737.5	12.04	0.00	19.59	7.47E-05	0.00E+00	1.21E-04	1.33E-05
30	51750.5	1828.1	104519.45	8.00	0.52	22.07	8.54E-05	5.56E-06	2.36E-04	2.24E-05
31	75874	0	157945.2	11.73	0.00	32.33	1.74E-04	0.00E+00	4.79E-04	4.38E-05
32	39629.3	0	82482.9	6.13	0.00	17.42	4.89E-05	0.00E+00	1.39E-04	1.18E-05
33	55845	2170.5	103503.8	8.63	0.58	21.18	1.35E-04	9.11E-06	3.31E-04	2.87E-05
34	51239.9	525.6	87971.4	7.92	0.15	18.58	4.71E-05	8.89E-07	1.10E-04	1.26E-05
35	45314.7	0	109014.1	7.00	0.00	23.02	6.23E-05	0.00E+00	2.05E-04	1.56E-05
36	226316	65.3	75688	7.41	0.02	15.98	1.19E-04	2.83E-07	2.57E-04	1.08E-05

ตารางที่ ๒4 ค่าอัตราส่วนโดยโมลของแก๊ส คูลไนโตรเจน และคูลคาร์บอนที่ภาวะต่างๆ

Run	Fr.	Yield				N- yield	C-yield
order	CH <sub>3</sub> CN <sub>OUT</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> (g)	CO <sub>2</sub> (l)	CO (g)	balance	balance
1	0.0025	0.5231	0.8818	0.0001	0.0000	1.0488	0.8870
2	0.0384	0.4185	0.5344	0.0001	0.0881	0.8852	0.7190
3	0.0168	0.4071	0.7237	0.0912	0.0109	0.8311	0.8594
4	0.0089	0.3321	0.9203	0.0698	0.0074	0.6731	1.0153
5	0.0010	0.5478	0.7372	0.0518	0.0076	1.0967	0.7989
6	0.0635	0.4214	0.9089	0.0001	0.0281	0.9065	1.0646
7	0.0015	0.3552	0.7292	0.0686	0.0000	0.7119	0.8009
8	0.0118	0.2293	0.7517	0.0737	0.0000	0.4705	0.8490
9	0.0482	0.2866	0.5419	0.0580	0.0358	0.6215	0.7322
10	0.0456	0.3513	0.6538	0.0001	0.0125	0.7483	0.7580
11	0.0163	0.2714	0.7762	0.0701	0.0955	0.5592	1.1900
12	0.0016	0.4030	1.0223	0.1026	0.0000	1.0339	1.1284
13	0.0226	0.2878	0.6350	0.0590	0.0000	0.5981	0.7391
14	0.0214	0.2263	0.8934	0.1042	0.0072	0.4740	1.0477
15	0.0012	0.3522	0.6986	0.0531	0.0000	0.7056	0.7541
16	0.0300	0.1985	0.8073	0.0684	0.0048	0.4270	0.9406
17	0.0002	0.3292	1.0548	0.1618	0.0000	0.6586	1.2173
18	0.0013	0.5130	0.8046	0.0823	0.0000	1.0275	0.8894
19	0.0018	0.3950	0.8771	0.0730	0.0054	0.7919	0.9593
20	0.0028	0.4641	0.9743	0.1633	0.0361	0.9313	1.1795
21	0.0026	0.4160	0.8160	0.0629	0.0059	0.8346	0.8901
22	0.0053	0.5410	0.9022	0.0733	0.0000	1.0872	0.9860
23	0.0000	0.4186	0.7336	0.0585	0.0000	0.8373	0.7921
24	0.0265	0.4692	0.7869	0.0001	0.0066	0.9651	0.8468
25	0.0010	0.3983	0.9669	0.1065	0.0000	0.7977	1.0757

ตารางที่ ข4 (ต่อ) ค่าอัตราส่วนโดยโมลของแก๊ส คูลไนโตรเจน และคูลคาร์บอนที่ภาวะต่างๆ

Run order	Fr. CH <sub>3</sub> CN <sub>OUT</sub>	Yield				N- yield balance	C-yield balance
		N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> (g)	CO <sub>2</sub> (l)	CO (g)		
26	0.0115	0.3288	0.9131	0.0793	0.0840	0.6692	1.0211
27	0.0000	0.3247	0.7842	0.0001	0.0013	0.6494	0.7859
28	0.0001	0.3983	0.9669	0.1065	0.0000	0.7977	1.0757
29	0.0050	0.4849	0.7889	0.0861	0.0000	0.9748	0.8851
30	0.0169	0.2875	0.7935	0.0755	0.0187	0.5920	1.2450
31	0.0007	0.3591	0.9899	0.0904	0.0000	0.7191	1.0820
32	0.0007	0.3177	0.9035	0.0766	0.0000	0.6361	0.9815
33	0.0017	0.4375	1.0738	0.0931	0.0296	0.8769	1.2001
34	0.0084	0.3056	0.7169	0.0817	0.0058	0.6197	0.8212
35	0.0001	0.2576	0.8468	0.0644	0.0000	0.5153	0.9114
36	0.0000	0.4933	1.0635	0.0000	0.0012	0.9866	1.0648

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ภาคผนวก ค

### การหาภาวะที่เหมาะสมของการบำบัดแอสีโทไนไทรล์ด้วยออกซิเจนในน้ำ

#### ภาวะเหนือวิกฤตเชิงเร่งปฏิกิริยา

จากข้อกำหนดของการหาภาวะที่เหมาะสมสำหรับการบำบัดแอสีโทไนไทรล์ดังแสดงในตารางที่ 4.9 จะสามารถเขียนฟังก์ชันวัตถุประสงค์ (Objective function) และ หาภาวะที่เหมาะสม ด้วยกระบวนการทางคณิตศาสตร์ได้โดยมีขั้นตอนดังนี้ [32]

1. แปลงค่าผลตอบแทนจากสมการถดถอยให้อยู่ในรูป Desirability function ย่อย

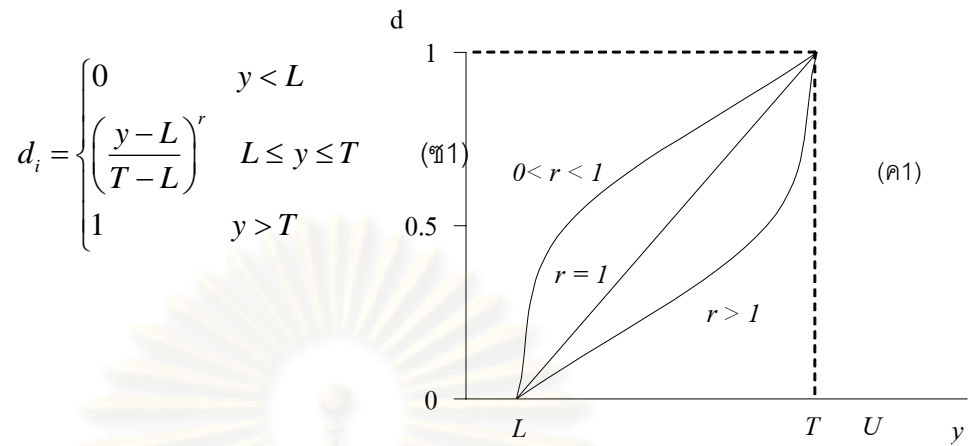
การหาภาวะที่เหมาะสมของค่าผลตอบแทนหลายๆ ค่าพร้อมกันสามารถทำได้หลายวิธี แต่วิธีหนึ่งที่เป็นที่นิยมคือ การแปลงค่าผลตอบแทนจากสมการถดถอยให้อยู่ในรูป Desirability function ย่อย ( $d_j$ ) โดยค่า Desirability function จะถูกกำหนดให้มีค่าระหว่าง 0 ถึง 1 ในกรณีที่ค่า ผลตอบแทนมีค่าตามที่ต้องการค่า Desirability function จะเท่ากับ 1 แต่ถ้าค่าผลตอบแทนมีค่าไม่อยู่ในช่วงที่ต้องการค่า Desirability function จะมีค่าเท่ากับ 0

การแปลงค่าผลตอบแทนให้อยู่ในรูป Desirability function จะขึ้นอยู่กับเป้าประสงค์ (Goal) ของการหาภาวะที่เหมาะสมซึ่งแบ่งได้เป็น 4 กรณีดังนี้

- เป้าประสงค์คือค่าสูงสุด (Goal is maximum value)

ในกรณีนี้ค่า Desirability function ( $d$ ) จะเริ่มเพิ่มขึ้นจากค่าขอบเขตต่ำสุด ( $L$ ) ตามค่าผลตอบแทน ( $y$ ) ที่เพิ่มขึ้นดังรูป ค1 โดยอัตราการเพิ่มจะขึ้นกับค่าน้ำหนักความสำคัญ (Weight of important,  $r$ ) ซึ่งมีค่าอยู่ระหว่าง 0.1 ถึง 10 ถ้าค่าผลตอบแทนจำเป็นต้องมีค่ามากที่สุดน้ำหนักความสำคัญจะทำให้ความชันของกราฟระหว่าง  $y$  และ  $d$  มีค่ามากขึ้นเมื่อค่า Desirability function มีค่าเข้าใกล้ 1 แต่ค่าสูงสุดมักจะไม่เกินค่าขอบเขตสูงสุด ( $U$ )

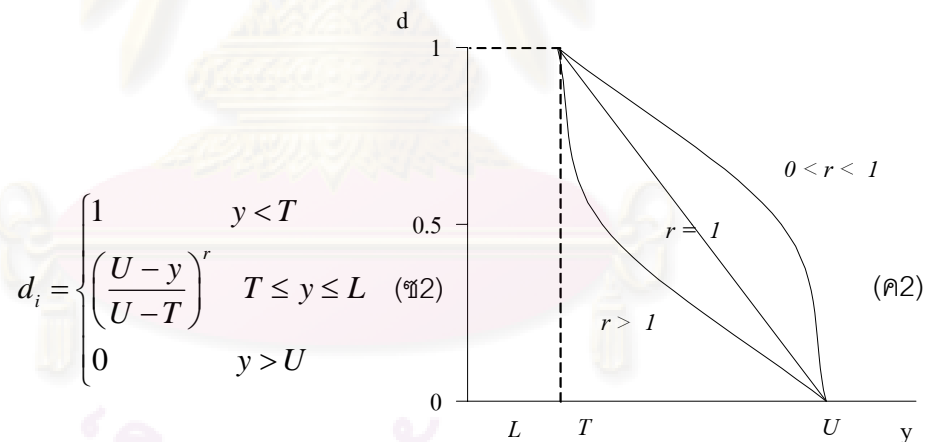
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูป ค1 ค่า Desirability function ของ maximum value

- เป้าประสงค์คือค่าต่ำสุด (Goal is minimum value)

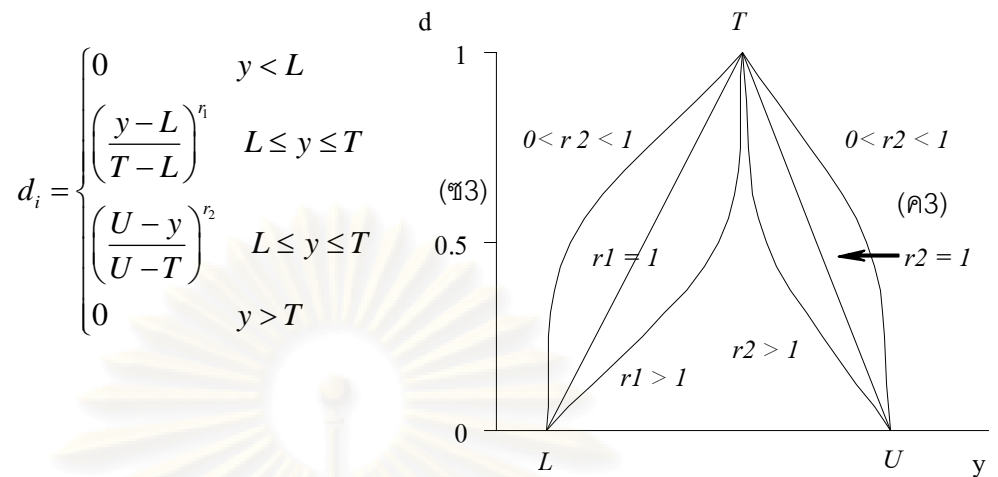
ในกรณีนี้จะตรงข้ามกับกรณีแรกกล่าวคือค่า Desirability function เริ่มเพิ่มขึ้น จากค่าขอบเขตสูงสุด (U) ตามค่าผลตอบแทนที่ลดลงดังรูป ค2 แต่มีการอัตราการลดลงด้วยค่าน้ำหนักความสำคัญเช่นเดียวกัน



รูป ค2 ค่า Desirability function ของ minimum value

- เป้าประสงค์คือค่าเป้าหมาย (Goal is target value)

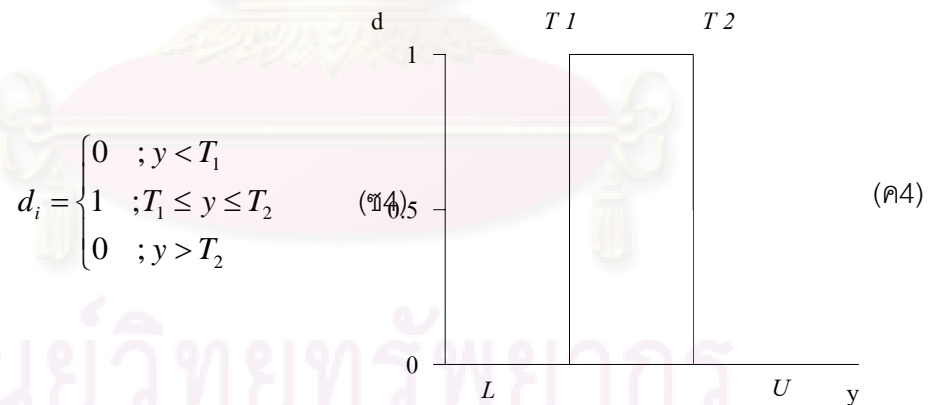
ในกรณีนี้ค่า Desirability function จะมีค่าเข้าใกล้ 1 เมื่อค่าผลตอบแทนมีค่าเข้าใกล้ค่าที่เป้าหมาย โดยค่า Desirability function จะสามารถเคลื่อนที่เข้าหาเป้าหมายจากขอบเขตสูงสุดหรือต่ำสุดดังรูป ค3 และมีค่าน้ำหนักความสำคัญ 2 ค่า



รูป ค3 ค่า Desirability function ของ Target value

- เป้าประสงค์คือค่าในช่วงที่ต้องการ (Goal is within range value)

ในกรณีนี้ค่า Desirability function จะมีค่าเท่ากับ 1 หรื 0 เท่านั้นโดยเมื่อค่าผลตอบสนองอยู่ในช่วงที่ต้องการค่า Desirability function จะมีค่าเท่ากับ 1 แต่ถ้าออกนอกช่วงที่ต้องการค่า Desirability function จะมีค่าเท่ากับ 0 ดังรูป ค4 โดยเป้าประสงค์ชนิดนี้จะถือเป็นเงื่อนไขบังคับ (Constrain) ของฟังก์ชันจุดประสงค์



รูป ค4 ค่า Desirability function ของ within range value

2. รวม Desirability function ย่อยให้เป็น Overall desirability function

เมื่อแปลงผลตอบสนองให้เป็น desirability function ของแต่ละผลตอบสนองแล้ว จะรวม desirability function ด้วยการหาค่าเฉลี่ยเรขาคณิต (Geometric mean) ของ desirability function ทั้งหมด และเรียกเป็น Overall desirability function (D) ตามสมการ ค5



$$D = (d_1 \cdot d_2 \cdot \dots \cdot d_n)^{1/n} = \left( \prod_{i=1}^n d_i \right)^{1/n} \quad (\text{ค5})$$

โดยค่า Overall desirability function จะถือเป็นฟังก์ชันวัตถุประสงค์ สำหรับเงื่อนไขบังคับของฟังก์ชันวัตถุประสงค์ คือ ระดับของปัจจัยและผลตอบสนองที่ต้องมีค่าอยู่ในช่วงที่กำหนด (Within Range) และมีค่าเท่ากับค่าที่กำหนด (is equal to) ดังแสดงไว้ในตารางที่ 4.9

### 3. หาค่าสูงสุดของ Overall desirability function

จากที่กล่าวมาแล้วว่าค่า desirability function จะมีค่าเข้าใกล้ 1 เมื่อค่าผลตอบสนองได้ตามเป้าประสงค์ ดังนั้นขั้นตอนนี้จะหาค่าสูงสุดของ Overall desirability function เพื่อให้ผลตอบสนองทุกค่าได้ตามเป้าประสงค์ที่ตั้งไว้

การแก้สมการของฟังก์ชันจุดประสงค์จะใช้วิธีทำซ้ำ (iteration) โดยการทดลองแทนค่าปัจจัยต่างลงในฟังก์ชันจุดประสงค์ เพื่อให้ได้ค่าสูงสุดของฟังก์ชัน วิธีทำซ้ำอาจใช้การคำนวณจากโปรแกรมคอมพิวเตอร์ ซึ่งงานวิจัยนี้ใช้โปรแกรม Design Expert 6.0 ในการคำนวณ ทำให้ได้คำตอบของการหามภาวะที่เหมาะสมดังแสดงในตารางที่ 4.10

## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวเบญจพร หย่องประเสริฐ เกิดเมื่อวันที่ 23 มิถุนายน พ.ศ. 2526 ที่จังหวัด กรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีวิศวกรรม ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2549 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2550



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย