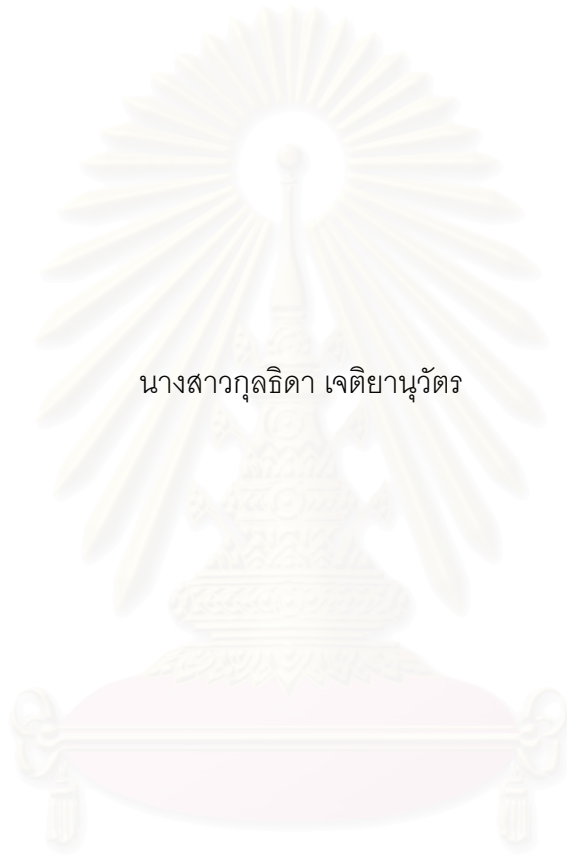


ออกซีเดชันของเมทานอลในน้ำภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ



นางสาวกุลธิดา เจตียนุวัตร

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค


คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2547

ISBN 974-17-6727-7

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SUPERCRITICAL WATER OXIDATION OF METHANOL IN TUBULAR REACTOR



Miss Kultida Jetiyanuwat

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2004

ISBN 974-17-6727-7

หัวข้อวิทยานิพนธ์                      ออกซีเดชันของเมทานอลในน้ำภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ  
โดย    นางสาวกุลธิดา เจติยานุวัตร  
สาขาวิชา                                      เคมีเทคนิค  
อาจารย์ที่ปรึกษา                              รองศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสุสิทธิ์

---

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยเป็นส่วน  
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์  
(ศาสตราจารย์ ดร.เปี่ยมศักดิ์ เมนะเศวต)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ  
(ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรพรรณ ประศาสน์สารกิจ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษา  
(รองศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสุสิทธิ์)

..... กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.แก้ววดี พงษ์ษาทร)

..... กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สงบทิพย์ พงศ์สถาปดี)

กุลธิดา เจตียนนุวัตร : ออกซิเดชันของเมทานอลในน้ำภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ. (SUPERCRITICAL WATER OXIDATION OF METHANOL IN TUBULAR REACTOR) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสุทธิ, 110 หน้า. ISBN 974-17-6727-7.

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อออกแบบและสร้างเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อเพื่อศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลในน้ำภาวะเหนือวิกฤต ที่อุณหภูมิในช่วง 673 - 773 องศาเซลวิน ความดัน 25 และ 29 เมกะพาสคัล โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.059 0.118 และ 0.236 โมลต่อลิตร เวลาการเกิดปฏิกิริยาอยู่ระหว่าง 1.2 – 20.1 วินาที

เมื่อพิจารณาที่เวลาการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 5 วินาที พบว่า สัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอลมากกว่า 95% ที่อุณหภูมิ 773 องศาเซลวิน มากกว่า 65% ที่อุณหภูมิ 723 องศาเซลวิน และมากกว่า 25% ที่อุณหภูมิ 673 องศาเซลวิน สำหรับทุกความดันและความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้น ปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลในน้ำภาวะเหนือวิกฤตเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง เมื่อเขียนกราฟตามสมการของอาร์เรเนียสสำหรับปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ได้ค่า  $A = 10^{9.86} \text{ s}^{-1}$  และ  $E_a = 145 \text{ kJ/mol}$  ผลิตภัณฑ์ที่ได้ส่วนใหญ่คือแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

## สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา เคมีเทคนิค  
สาขาวิชา เคมีเทคนิค  
ปีการศึกษา 2547

ลายมือชื่อนิสิต.....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....



## 4572226023 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORD: SUPERCRITICAL WATER OXIDATION/ METHANOL OXIDATION/ TUBULAR REACTOR

KULTIDA JETIYANUWAT : SUPERCRITICAL WATER OXIDATION OF  
METHANOL IN TUBULAR REACTOR. THESIS ADVISOR : SOMKIAT  
NGAMPRASERTSITH, Dr. de l' INPT, 110 pp. ISBN 974-17-6727-7.

The objective of this research is to design and construct a tubular reactor for studying the oxidation of methanol in supercritical water at a temperature range of 673 - 773 K at 25 MPa and 29 MPa with initial methanol concentration of 0.059, 0.118 and 0.236 mol/L using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as an initial oxidant. The residence time is varied between 1.2 – 20.1 s.

At any pressure and initial methanol concentration, conversion of methanol is > 95% at 773 K, > 65% at 723 K and > 25% at 673 K for only 5 s of residence time. Overall first – order rate constants calculated from the experimental data lead to Arrhenius parameters of  $A = 10^{9.86} \text{ s}^{-1}$  and  $E_a = 145 \text{ kJ/mol}$ . The reaction products are mainly CO and CO<sub>2</sub>.

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Department Chemical Technology  
Field of study Chemical Technology  
Academic year 2004

Student's signature.....

Advisor's signature.....

## กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสุสิติ อาจารย์ที่  
ปรึกษาวิทยานิพนธ์ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำการทำวิจัย ตลอดจนให้ความเห็นเพื่อปรับปรุง  
แก้ไขการทำวิจัยให้มีความสมบูรณ์ด้วยดียิ่ง รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้  
ให้คำแนะนำ และความช่วยเหลือ ทำให้งานวิจัยครั้งนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอกราบขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรธน์ ประศาสน์สารกิจ ประธานกรรมการ  
สอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เก็จวลี พุกษาทร และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.  
สงบทิพย์ พงศ์สถาปตี กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้ความเห็น คำแนะนำ ตั้งข้อสังเกต  
ในการจัดทำวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์

ขอกราบขอบพระคุณ Prof. Dr. Yoshito Oshima ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำการทำ  
วิจัย ตลอดจนให้ความเห็นเพื่อปรับปรุงแก้ไขการทำวิจัยให้มีความสมบูรณ์ด้วยดียิ่ง

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่าน เพื่อนนิสิตที่ช่วยเหลือ ให้คำแนะนำ  
และอำนวยความสะดวกตั้งแต่เริ่มดำเนินการวิจัยจนกระทั่งการวิจัยเสร็จสิ้น

สุดท้ายนี้ ขอโน้มกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ที่ได้ให้กำเนิด เลี้ยงดูอบรมสั่งสอน ให้  
การสนับสนุนและให้กำลังใจเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย .....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ .....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฐ
บทที่	
1    บทนำ.....	1
1.1    ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2    วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3    ขอบเขตการศึกษา.....	2
1.4    ขั้นตอนการวิจัย .....	2
1.5    ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ .....	3
2    ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	4
2.1    ทฤษฎีเกี่ยวกับของไหลภาวะเหนือวิกฤต .....	4
2.1.1 การประยุกต์ใช้ของไหลภาวะเหนือวิกฤต .....	7
2.1.2 ข้อดีของออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต .....	8
2.1.3 ข้อเสียของออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต .....	8
2.2    เมทานอล .....	10
2.2.1 สมบัติทางกายภาพ .....	10
2.2.2 สมบัติทางเคมี.....	11
2.3    ทฤษฎีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี .....	14
2.3.1 กฎอัตราเร็ว.....	14
2.3.2 อันดับของปฏิกิริยา.....	16
2.3.3 ค่าคงที่อัตราเร็ว.....	16
2.4    งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	17
2.4.1 Anitescu และคณะ (1999).....	17
2.4.2 Watanabe และคณะ (2001) .....	26

บทที่	หน้า
2.4.3 Koda และคณะ (2001) .....	30
3    อุปกรณ์และวิธีการทดลอง.....	33
3.1    อุปกรณ์การทดลอง .....	33
3.2    สารตั้งต้นและสารเคมี .....	38
3.3    วิธีการศึกษา.....	38
3.3.1 การดำเนินการวิจัย .....	38
3.3.2 ขั้นตอนและวิธีการทดลอง .....	39
4    การทดลองและการอภิปรายผลการทดลอง.....	41
4.1    การออกแบบและสร้างเครื่องปฏิกรณ์ .....	41
4.2    ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างออกซิเจนต่อเมทานอลเริ่มต้น .....	43
4.3    ผลของตัวแปรต่างๆ เพื่อนำข้อมูลไปศึกษาด้านจลนพลศาสตร์.....	44
4.4    การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอล ในน้ำภาวะเหนือวิกฤต.....	51
4.4    การเปรียบเทียบผลงานวิจัยกับงานวิจัยต่างประเทศ .....	70
5    สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ.....	72
5.2    สรุปผลการวิจัย .....	72
5.3    ข้อเสนอแนะ .....	74
รายการอ้างอิง .....	75
ภาคผนวก .....	77
ภาคผนวก ก    การคำนวณ .....	78
ตัวอย่างการคำนวณ .....	83
ภาคผนวก ข    การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว .....	89
การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส .....	92
เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี .....	96
ภาคผนวก ค    การพิจารณาการกำหนดอัตราค่าคาร์บอนเริ่มต้นของสารละลาย.....	98
ภาคผนวก ง    ข้อมูลการทดลอง.....	100

บทที่

หน้า

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ ..... 110



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1	คุณสมบัติและความดันวิกฤตของสารต่างๆ ..... 5
2.2	สมบัติทางกายภาพของของไหลที่สถานะต่างๆ ..... 5
2.3	ตารางเปรียบเทียบสมบัติระหว่าง subcritical กับ supercritical ..... 7
2.4	Corrosion resistance of nickel-base alloys and titanium against different media at sub- and supercritical temperatures..... 9
2.5	สมบัติทางกายภาพของเมทานอล ..... 11
2.6	ผลการทดลองแสดงสัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอล ที่ความดัน 253 บาร์ และอุณหภูมิ 673-773 เคลวิน ..... 19
2.7	ค่าอัตราโดยโมลของสาร ..... 24
2.8	ค่า $k_{12}$ และ $k_{23}$ ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ..... 26
2.9	ภาวะการทดลอง ของ Watanabe และคณะ ..... 27
2.10	ผลการทดลองของ Watanabe และคณะ ที่อุณหภูมิ 673 K..... 28
2.11	Assignment of Raman Peaks ( $\text{cm}^{-1}$ )..... 31
4.1	ผลการทดลองของสัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอลโดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.059 โมล/ลิตร ที่อุณหภูมิ 400 450 และ 500 °C และความดัน 25, 29 MPa ... 46
4.2	ผลการทดลองของสัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอลโดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.118 โมล/ลิตร ที่อุณหภูมิ 400 450 และ 500 °C และความดัน 25, 29 MPa ... 47
4.3	ผลการทดลองของสัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอลโดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.236 โมล/ลิตร ที่อุณหภูมิ 400 450 และ 500 °C และความดัน 25, 29 MPa ... 48
4.4	ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ได้จากการเขียนความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\ln(1-X)$ เทียบกับเวลาการเกิดปฏิกิริยาเมื่อใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.059, 0.118 และ 0.236 โมล/ลิตร ที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ .....54
4.5	ค่าสัมบูรณ์ของค่าเฉลี่ยเบี่ยงเบนสัมพัทธ์ ระหว่างสัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอลที่ได้จากการคำนวณกับสัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอลที่ได้จากการทดลอง ..... 55
4.6	ผลค่า $k_{12}$ และ $k_{23}$ ..... 58
4.7	ค่าอัตราส่วนโดยโมลของสารต่อเมทานอลเริ่มต้นโดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.059 โมล/ลิตร ที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ ..... 61

ตารางที่	หน้า
4.8 ค่าอัตราส่วนโดยโมลของสารต่อเมทานอลเริ่มต้นโดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.118 โมล/ลิตร ที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ .....	62
4.9 ค่าอัตราส่วนโดยโมลของสารต่อเมทานอลเริ่มต้นโดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.236 โมล/ลิตร ที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ .....	63
4.10 การเปรียบเทียบผลงานวิจัยกับงานวิจัยต่างประเทศ .....	71
ง1 ค่าความหนาแน่นของน้ำที่ภาวะต่างๆ .....	100
ง2 ค่า Residence Time ณ ภาวะต่างๆ .....	100
ง3 ค่าความเข้มข้นของเมทานอลที่วัดได้โดยใช้เครื่องโครมาโทกราฟีหลังจากที่เวลาที่ใช้ในการทดลองผ่านไป 10, 15 และ 20 นาที โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.059 โมล/ลิตร .....	101
ง4 ค่าความเข้มข้นของเมทานอลที่วัดได้โดยใช้เครื่องโครมาโทกราฟีหลังจากที่เวลาที่ใช้ในการทดลองผ่านไป 10, 15 และ 20 นาที โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.118 โมล/ลิตร .....	102
ง5 ค่าความเข้มข้นของเมทานอลที่วัดได้โดยใช้เครื่องโครมาโทกราฟีหลังจากที่เวลาที่ใช้ในการทดลองผ่านไป 10, 15 และ 20 นาที โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.236 โมล/ลิตร .....	103
ง6 ค่าอัตราการไหลของผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส (mL/min) เมื่อใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.059 โมล/ลิตร .....	104
ง7 ค่าอัตราการไหลของผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส (mL/min) เมื่อใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.118 โมล/ลิตร .....	105
ง8 ค่าอัตราการไหลของผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส (mL/min) เมื่อใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.236 โมล/ลิตร .....	106
ง9 ค่าพื้นที่ใต้กราฟ เบอร์เชินต์โมล และอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.059 โมล/ลิตร ที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ .....	107
ง10 ค่าพื้นที่ใต้กราฟ เบอร์เชินต์โมล และอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.118 โมล/ลิตร ที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ .....	108

ตารางที่

หน้า

ง11 ค่าพื้นที่ใต้กราฟ เปรอร์เซ็นต์โมล และอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้น เท่ากับ 0.236 โมล/ลิตร ที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ ..... 109



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## สารบัญภาพ

รูปที่	หน้า
2.1	แผนภาพแสดงเฟสของน้ำที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ..... 4
2.2	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความมีขั้วและความหนืดของน้ำกับอุณหภูมิ ..... 6
2.3	ปัญหาที่พบในส่วนต่างๆ ของกระบวนการออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิม..... 10
2.4	อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ของ Anitescu และคณะ ..... 17
2.5	สัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอลเทียบกับเวลาการเกิดปฏิกิริยา ..... 20
2.6	ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(1-X)$ เทียบกับเวลาการเกิดปฏิกิริยา..... 21
2.7	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่สำหรับปฏิกิริยาอันดับหนึ่งกับอุณหภูมิตามสมการของ Arrhenius ..... 22
2.8	ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอลจากการทดลองเทียบกับจากการคำนวณ..... 23
2.9	อัตราส่วนโดยโมลของสารจากการทดลองและจากการคำนวณ ..... 25
2.10	ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนโดยโมลของสารเทียบกับเวลาการเกิดปฏิกิริยา ..... 27
2.11	Dependence of $k_1$ and $k_2$ on proton concentration. .... 29
2.12	อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ของ Koda และคณะ..... 30
2.13	ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของพีคเมทานอลเทียบกับอัตราเร็วของการกวนที่ $410\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $24.6\text{ MPa}$ ..... 31
2.14	ผลที่ได้จากการวิเคราะห์โดยใช้วิธี Raman Spectroscopy ..... 32
3.1	แผนผังชุดเครื่องปฏิกรณ์สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลในน้ำภาวะเหนือวิกฤต..... 33
3.2	ปั๊มแรงดันสูง (High Pressure Liquid Chromatography Pump) ..... 34
3.3	Fluidized Sand Bath รุ่น FSB-4 ของ Omega..... 34
3.4	Union Cross, Preheater และ Reactor ..... 35
3.5	Inline Filter..... 35
3.6	Automatic Back Pressure Regulator ..... 36
3.7	Gas – Liquid Separator ..... 36

รูปที่	หน้า
3.8 Digital Flow Meter model 4068 ของ Alltech .....	37
3.9 เครื่อง Gas Chromatograph ยี่ห้อ Thermo Finnigan รุ่น TRACE GC .....	37
4.1 ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างออกซิเจนต่อเมทานอลเริ่มต้นต่อสัดส่วนการเปลี่ยน เมทานอลที่อุณหภูมิ 500 °C และความดัน 25 MPa ณ เวลาการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ.....	43
4.2 สัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอลเทียบกับเวลาการเกิดปฏิกิริยา โดยใช้ความเข้มข้น ของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.059 โมล/ลิตร ที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ .....	49
4.3 สัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอลเทียบกับเวลาการเกิดปฏิกิริยา โดยใช้ความเข้มข้น ของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.118 โมล/ลิตร ที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ .....	49
4.4 สัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอลเทียบกับเวลาการเกิดปฏิกิริยา โดยใช้ความเข้มข้น ของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.236 โมล/ลิตร ที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ .....	50
4.5 สัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอลเทียบกับเวลาการเกิดปฏิกิริยาโดยแสดงการเปรียบเทียบ เมื่อใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.059, 0.118 และ 0.236 โมล/ลิตร ความดัน 25 และ 29 Mpa ที่อุณหภูมิต่างๆ .....	50
4.6 ค่า $\ln(1-X)$ เทียบกับเวลาในการเกิดปฏิกิริยา เมื่อใช้ความเข้มข้นของ เมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.059 โมล/ลิตร ที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ .....	50
4.7 ค่า $\ln(1-X)$ เทียบกับเวลาในการเกิดปฏิกิริยา เมื่อใช้ความเข้มข้นของ เมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.118 โมล/ลิตร ที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ .....	53
4.8 ค่า $\ln(1-X)$ เทียบกับเวลาในการเกิดปฏิกิริยา เมื่อใช้ความเข้มข้นของ เมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.236 โมล/ลิตร ที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ .....	53
4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีอันดับหนึ่ง เทียบกับค่า $1000/T$ เมื่อใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.059, 0.118, 0.236 โมล/ลิตร ที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ .....	54
4.10 สัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอลที่ได้จากการคำนวณตามสมการที่เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง กับการทดลองเมื่อใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.059 โมล/ลิตร .....	56
4.11 สัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอลที่ได้จากการคำนวณตามสมการที่เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง กับการทดลองเมื่อใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.236 โมล/ลิตร .....	56
4.12 สัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอลที่ได้จากการคำนวณตามสมการที่เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง กับการทดลองเมื่อใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.236 โมล/ลิตร .....	57

รูปที่	หน้า
4.13 อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอล, CO และ CO <sub>2</sub> : —, คำนวณโดยใช้ first-order reaction โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.059 โมล/ลิตร อุณหภูมิ 400 °C และความดัน 25 MPa.....	64
4.14 อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอล, CO และ CO <sub>2</sub> : —, คำนวณโดยใช้ first-order reaction โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.059 โมล/ลิตร อุณหภูมิ 450 °C และความดัน 25 MPa.....	64
4.15 อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอล, CO และ CO <sub>2</sub> : —, คำนวณโดยใช้ first-order reaction โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.059 โมล/ลิตร อุณหภูมิ 500 °C และความดัน 25 MPa.....	64
4.16 อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอล, CO และ CO <sub>2</sub> : —, คำนวณโดยใช้ first-order reaction โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.059 โมล/ลิตร อุณหภูมิ 400 °C และความดัน 29 MPa.....	65
4.17 อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอล, CO และ CO <sub>2</sub> : —, คำนวณโดยใช้ first-order reaction โดยใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ 0.059 โมล/ลิตร อุณหภูมิ 450 °C และความดัน 29 MPa.....	65
4.18 อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอล, CO และ CO <sub>2</sub> : —, คำนวณโดยใช้ first-order reaction โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.059 โมล/ลิตร อุณหภูมิ 500 °C และความดัน 29 MPa.....	65
4.19 อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอล, CO และ CO <sub>2</sub> : —, คำนวณโดยใช้ first-order reaction โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.118 โมล/ลิตร อุณหภูมิ 400 °C และความดัน 25 MPa.....	66
4.20 อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอล, CO และ CO <sub>2</sub> : —, คำนวณโดยใช้ first-order reaction โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.118 โมล/ลิตร อุณหภูมิ 450 °C และความดัน 25 MPa.....	66
4.21 อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอล, CO และ CO <sub>2</sub> : —, คำนวณโดยใช้ first-order reaction โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.118 โมล/ลิตร อุณหภูมิ 500 °C และความดัน 25 MPa.....	66
4.22 อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอล, CO และ CO <sub>2</sub> : —, คำนวณโดยใช้ first-order reaction	

รูปที่	หน้า
โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.118 โมล/ลิตร อุณหภูมิ 400 °C และความดัน 29 MPa.....	67
4.23 อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอล, CO และ CO <sub>2</sub> : —, คำนวณโดยใช้ first-order reaction โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.118 โมล/ลิตร อุณหภูมิ 450 °C และความดัน 29 MPa.....	67
4.24 อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอล, CO และ CO <sub>2</sub> : —, คำนวณโดยใช้ first-order reaction โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.118 โมล/ลิตร อุณหภูมิ 500 °C และความดัน 29 MPa.....	67
4.25 อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอล, CO และ CO <sub>2</sub> : —, คำนวณโดยใช้ first-order reaction โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.236 โมล/ลิตร อุณหภูมิ 400 °C และความดัน 25 MPa.....	68
4.26 อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอล, CO และ CO <sub>2</sub> : —, คำนวณโดยใช้ first-order reaction โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.236 โมล/ลิตร อุณหภูมิ 450 °C และความดัน 25 MPa.....	68
4.27 อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอล, CO และ CO <sub>2</sub> : —, คำนวณโดยใช้ first-order reaction โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.236 โมล/ลิตร อุณหภูมิ 500 °C และความดัน 25 MPa.....	68
4.28 อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอล, CO และ CO <sub>2</sub> : —, คำนวณโดยใช้ first-order reaction โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.236 โมล/ลิตร อุณหภูมิ 400 °C และความดัน 29 MPa.....	69
4.29 อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอล, CO และ CO <sub>2</sub> : —, คำนวณโดยใช้ first-order reaction โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.236 โมล/ลิตร อุณหภูมิ 450 °C และความดัน 29 MPa.....	69
4.30 อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอล, CO และ CO <sub>2</sub> : —, คำนวณโดยใช้ first-order reaction โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.236 โมล/ลิตร อุณหภูมิ 500 °C และความดัน 29 MPa.....	69
ข1 Calibration curve ของเมทานอลมาตรฐาน ที่ความเข้มข้น 0.2, 0.4, 0.6 และ 0.8 mol/L .....	91

รูปที่	หน้า
ข2    การทำงานของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ที่มีทั้งระบบ TCD และ FID ที่มีการต่อ Methanizer (ตอนอยู่ใน Sampling System).....	92
ข3    การทำงานของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ที่มีทั้งระบบ TCD และ FID ที่มีการต่อ Methanizer (ตอนอยู่ใน Switching System) .....	94
ข4    กราฟของ Standard SCOTTY ANALYSED GASES (mix 234) ของ Supelco Scotty 14 .....	95



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันได้มีการคิดค้นเทคโนโลยีใหม่ ๆ ทั้งกระบวนการทางฟิสิกส์ เคมี และชีวภาพ ในการบำบัดน้ำเสียซึ่งเป็นปัญหาต่อสิ่งแวดล้อมที่สำคัญให้มีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้น มีงานวิจัยและเทคโนโลยีใหม่ ๆ มากมาย ที่ปรับปรุงกระบวนการการบำบัดสิ่งปฏิกูลต่าง ๆ ที่เป็นอันตราย เช่น ใช้กระบวนการเคมีและฟิสิกส์ในการกำจัดสิ่งปฏิกูลที่มีอยู่ในน้ำและในดิน เช่น reverse osmosis, ozone/ peroxide/ UV treatment, zero-valent metal reduction และ supercritical water oxidation (SCWO)

กระบวนการออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical Water Oxidation Process; SCWO) เป็นการสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสีย โดยเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนได้ผลิตภัณฑ์ที่ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ได้แก่ คาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำ ใช้อุณหภูมิและความดันสูง และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาสั้นมาก

น้ำมีอุณหภูมิวิกฤต  $T_c = 374\text{ }^{\circ}\text{C}$  ความดันวิกฤต  $P_c = 218\text{ atm}$  เมื่อน้ำอยู่ในภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical Water ;SCW) จะมีลักษณะเป็นเฟสเดียว มีสมบัติระหว่างแก๊สและของเหลว ถ้าความมีขั้ว (dielectric constant) สูง จะทำให้สารประกอบอินทรีย์มีความสามารถละลายได้ดีต่ำ เพราะสารอินทรีย์เป็นสารที่ไม่มีขั้ว แต่เมื่อน้ำมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น ค่าความมีขั้วจะลดลง ซึ่งทำให้สารประกอบอินทรีย์ละลายได้มากขึ้น ปฏิกิริยาของสารประกอบอินทรีย์พวกไฮโดรคาร์บอนเหล่านี้จะแปรผกผันกับสารประกอบอินทรีย์ คือ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นความสามารถในการละลายของสารประกอบอินทรีย์จะลดลง เพราะสารประกอบอินทรีย์เป็นสารที่มีขั้ว สามารถละลายได้ดีในน้ำที่ภาวะปกติหรือที่อุณหภูมิต่ำซึ่งมีสมบัติเป็นสารที่มีขั้ว

น้ำภาวะเหนือวิกฤตนี้ สารประกอบอินทรีย์จะมีความสามารถละลายได้สูงและสามารถผสมกับออกซิเจนได้สมบูรณ์ ทำให้มีลักษณะเป็นเฟสเดียว และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นสารประกอบอินทรีย์จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันอย่างสมบูรณ์ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) และน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ถ้าสารตั้งต้นมีสารประกอบพวกเอมีน (amines) วิธีการ SCWO นี้ จะก่อให้เกิดแก๊สไนโตรเจน ( $\text{N}_2$ ) หรือไนตรัสออกไซด์ ( $\text{N}_2\text{O}$ ) แทนที่จะเกิดแก๊ส  $\text{NO}_x$  เหมือนกับที่เกิดในกระบวนการเผา (incineration) ซึ่งแก๊ส  $\text{NO}_x$  เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม



งานวิจัยนี้เลือกศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลในน้ำภาวะเหนือวิกฤต และใช้ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $H_2O_2$ ) เป็นตัวออกซิไดส์เพราะ จากงานวิจัยของ Croiset และคณะ (1997) พบว่า ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ สามารถสลายตัวในน้ำภาวะเหนือวิกฤต เป็นออกซิเจนได้ 100 % yield และ เมทานอลเป็นสารอินทรีย์ที่ง่ายต่อการศึกษา และมีข้อมูลจากงานวิจัยที่สามารถนำมาเปรียบเทียบ โดยมีตัวแปรที่จะศึกษาได้แก่ ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้น ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เวลาการเกิดปฏิกิริยา อุณหภูมิ และความดัน เป็นต้น

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ออกแบบและสร้างเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อเพื่อศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลในน้ำภาวะเหนือวิกฤต
2. ศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลในน้ำภาวะเหนือวิกฤต รวมทั้งศึกษาผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น

## 1.3 ขอบเขตการศึกษา

1. ออกแบบและสร้างเครื่องปฏิกรณ์สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลในน้ำภาวะเหนือวิกฤตแบบท่อ (tubular flow reactor) โดยใช้สารตั้งต้นคือ เมทานอล ( $CH_3OH$ ) และตัวออกซิไดส์คือ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $H_2O_2$ )
2. ศึกษาและวิเคราะห์ปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ที่สร้างขึ้น
3. ศึกษาจลนพลศาสตร์เคมีของปฏิกิริยา โดยดูจากผลการทดลอง ที่มีการเปลี่ยนค่าปัจจัยต่างๆ เช่น ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้น ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เวลาการเกิดปฏิกิริยา อุณหภูมิและความดันของการทดลอง
4. ศึกษาผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ซึ่งจะวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส และวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวโดยใช้ GC-FID (gas chromatography with flame ionization detector)

## 1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1. ค้นคว้าข้อมูลและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2. ออกแบบและสร้างเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ
3. ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลในน้ำภาวะเหนือวิกฤต
4. ศึกษาจลนพลศาสตร์ รวมทั้งวิเคราะห์ผลลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี
5. สรุปและเขียนวิทยานิพนธ์

### 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัยนี้

1. ได้เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อสำหรับใช้ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารอินทรีย์ต่างๆ และ/หรือปฏิกิริยาอื่นๆ ในน้ำภาวะเหนือวิกฤต
2. ได้ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันเมทานอลในน้ำภาวะเหนือวิกฤต



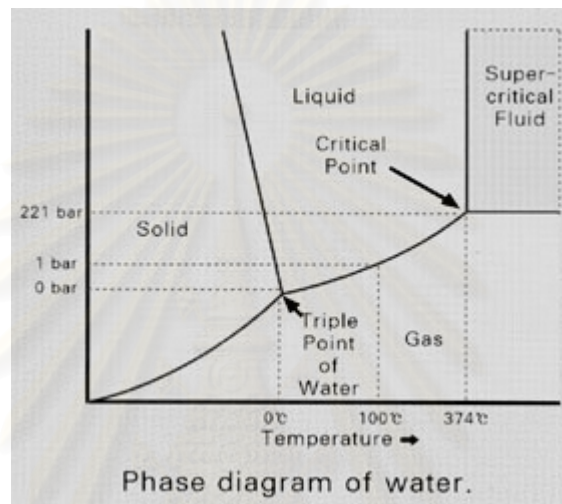
สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 ทฤษฎีเกี่ยวกับของไหลภาวะเหนือวิกฤต



รูปที่ 2.1 แผนภาพแสดงเฟสของน้ำที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ

(McHugh และคณะ, 1994)

รูปที่ 2.1 แสดงเฟสของน้ำที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ ของไหลภาวะเหนือวิกฤต คือ บริเวณที่ของไหลชนิดนั้นอยู่ในภาวะเหนือวิกฤต จากตารางที่ 2.1 จะเห็นว่า น้ำมีอุณหภูมิวิกฤต  $374.1^{\circ}\text{C}$  และความดันวิกฤต  $217.6\text{ atm}$  ดังนั้น ถ้าจะทำการทดลองในน้ำที่ภาวะเหนือวิกฤต ต้องทำที่อุณหภูมิมากกว่า  $374.1^{\circ}\text{C}$  และความดันมากกว่า  $217.6\text{ atm}$

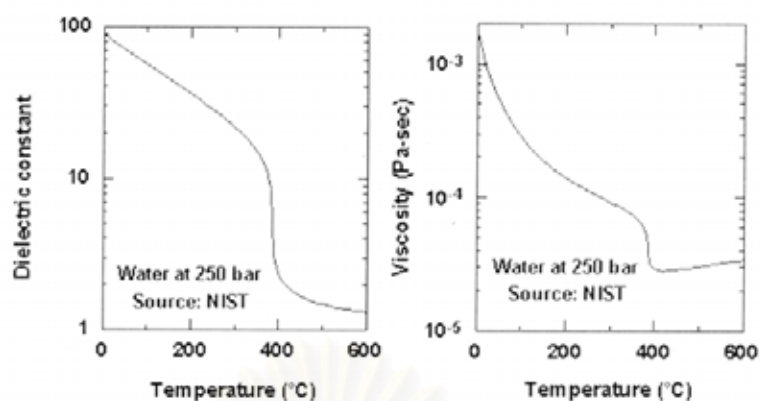
ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติและความดันวิกฤตของสารต่างๆ  
(Lee และ Markides, 1990; Mchugh และคณะ, 1994)

Modifier	$T_c$ (°C)	$P_c$ (atm)	Molecular Mass
Methanol	239.4	79.9	32.04
Ethanol	243.0	63.0	46.07
1-Propanol	263.5	51.0	60.10
2-Propanol	235.1	47.0	60.10
1-Hexanol	336.8	40.0	102.18
2-Methoxy ethanol	302.0	52.2	76.10
Tetrahydrofuran	267.0	51.2	72.11
1,4-Dioxane	314.0	51.4	88.11
Chloroform	263.2	54.2	119.38
Carbondioxide	31.0	72.9	44.00
Water	374.1	217.6	18.01
Carbon disulfide	279.0	78.0	76.13

ของไหลภาวะเหนือวิกฤต มีสมบัติทางกายภาพอยู่ระหว่างแก๊สและของเหลว คือ จะมีความหนาแน่นใกล้เคียงกับของเหลว มีความหนืดและสัมประสิทธิ์การแพร่ใกล้เคียงกับแก๊ส แสดงดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพของของไหลที่สถานะต่างๆ  
(Stahl และคณะ, 1988)

Condition	Gas (ambient)	Supercritical fluid ( $T_c, P_c$ )	Liquid (ambient)
Density ( g / mL )	0.0006 - 0.002	0.2 - 0.5	0.6 - 1.6
Dynamic Viscosity ( $10^5$ kg / m-sec )	1 - 30	1-3	20 - 300
Diffusion coefficient ( $10^{-8}$ m <sup>2</sup> /s )	100 - 400	1 - 40	0.02 - 0.2



รูปที่ 2.2 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความมีขั้วและความหนืดของน้ำกับอุณหภูมิ

ที่มา: <http://www.aro.army.mil/chemb/people/shaw/hague1.htm>

จากกราฟในรูปที่ 2.2 จะเห็นว่า เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ค่าความมีขั้ว (dielectric constant) ของน้ำจะลดลง โดยเฉพาะอุณหภูมิประมาณ  $400^{\circ}\text{C}$  ซึ่งเป็นค่าที่ใกล้เคียงกับอุณหภูมิวิกฤตของน้ำ ค่าความมีขั้วของน้ำจะลดลงอย่างรวดเร็ว ซึ่งกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดกับอุณหภูมิก็มีลักษณะเช่นเดียวกัน คือ ที่อุณหภูมิประมาณ  $400^{\circ}\text{C}$  ความหนืดของน้ำจะลดลงอย่างรวดเร็ว และที่  $400 - 600^{\circ}\text{C}$  ความหนืดมีการเพิ่มขึ้นเล็กน้อย

ตัวทำละลายที่อุณหภูมิและความดันปกติต่าง ๆ ถ้ามีความมีขั้วสูง จะทำให้สารประกอบอินทรีย์มีความสามารถละลายได้ดี เพราะเป็นสารที่ไม่มีขั้ว แต่เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ค่าความมีขั้วจะลดลง ซึ่งทำให้สารประกอบอินทรีย์ละลายได้มากขึ้น ปฏิกริยาของสารประกอบอินทรีย์พวกไฮโดรคาร์บอนเหล่านี้จะแปรผกผันกับสารประกอบอินทรีย์ คือ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นความสามารถในการละลายของสารประกอบอินทรีย์จะลดลง เพราะสารประกอบอินทรีย์เป็นสารที่มีขั้ว สามารถละลายได้ดีในน้ำที่ภาวะปกติหรือที่อุณหภูมิต่ำซึ่งมีสมบัติเป็นสารที่มีขั้ว

จากตารางที่ 2.3 จะเห็นว่าที่ subcritical สารอินทรีย์ที่อยู่ในน้ำจะมีความสามารถในการละลายได้ดี เพราะมีสมบัติที่มีขั้วเหมือนกับน้ำ และเกิดปฏิกิริยาแบบ ionic reaction แต่เมื่อเข้าสู่ภาวะเหนือวิกฤต สารอินทรีย์จะละลายได้ดีกว่าสารอินทรีย์ เพราะน้ำมีความมีขั้วลดลง ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นแบบ radical reaction

ตารางที่ 2.3 ตารางเปรียบเทียบสมบัติระหว่าง subcritical กับ supercritical

	Subcritical	Supercritical
Favorable	Ionic reaction	Radical reaction
Solubility	(Inorganic solvent)	(Organic solvent)
Inorganics	good	bad
Organics	bad	good

น้ำภาวะเหนือวิกฤตนี้ สารประกอบอินทรีย์จะมีความสามารถละลายได้สูงและสามารถผสมกับออกซิเจนได้สมบูรณ์ ทำให้มีลักษณะเป็นเฟสเดียว และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นสารประกอบอินทรีย์จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันอย่างสมบูรณ์ คาร์บอนเปลี่ยนเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ไฮโดรเจนเปลี่ยนเป็นน้ำ คลอรีนอะตอมเปลี่ยนเป็นคลอรีนไอออน สารประกอบไนโตรเจนเปลี่ยนเป็นแก๊สไนโตรเจนและไนตรัสออกไซด์ ซัลเฟอร์เปลี่ยนเป็นซัลเฟต และ ฟอสฟอรัสเปลี่ยนเป็นฟอสเฟต

ชนิดของเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต แบ่งเป็น 2 ชนิด คือ เครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ (Batch Reactor) หรือชนิดถังกวนแบบไหลต่อเนื่อง (Continuous Flow Stirred Tank Reactor; CSTR) ส่วนใหญ่ไว้ใช้ศึกษาและวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยา อีกชนิดคือ เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหล (Plug Flow Reactor ; PFR) ส่วนใหญ่ไว้ใช้ศึกษาจลนพลศาสตร์ และอัตราการเกิดปฏิกิริยา

ใน CSTR จะมีผลกระทบจากผนังน้อย ซึ่งคาดว่าผนังสามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ เพราะ CSTR มีอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ผิวกับปริมาตรที่ต่ำ และการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ใน CSTR ทำได้ง่ายกว่าใน PFR เพราะมีการกวนอย่างดี ไม่ต้องกังวลเกี่ยวกับการกระจายตัวของสารภายในเครื่องปฏิกรณ์

### 2.1.1 การประยุกต์ใช้ของไหลภาวะเหนือวิกฤต

1. ใช้ในกระบวนการสกัด (extraction) และการแยก (separation) ซึ่งใช้ของไหลภาวะเหนือวิกฤต เป็นตัวทำละลาย ประยุกต์ใช้มากในอุตสาหกรรมอาหาร และอุตสาหกรรมยา

- ใช้ในปฏิกิริยาต่าง ๆ ซึ่งจะใช้ของไหลภาวะเหนือวิกฤต เป็นตัวกลางในการเกิดปฏิกิริยา เช่น ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ (synthesis) ปฏิกิริยาการสลายตัว (Decomposition) เป็นต้น

### 2.1.2 ข้อดีของออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

- ปฏิกิริยาเกิดเร็ว มี residence time ประมาณ 1 – 2 นาที
- สามารถนำพลังงานกลับมาใช้ใหม่ได้ เพราะเป็นกระบวนการแบบคายความร้อน (exothermic reaction)
- อุณหภูมิไม่สูงมาก ดังนั้นจึงช่วยรักษาอุปกรณ์
- ปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ ได้ผลิตภัณฑ์เป็น แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ถ้าสารตั้งต้นมีสารประกอบพวกเอมีน จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สไนโตรเจนและไนตรัสออกไซด์ แทนที่จะเกิดแก๊ส  $\text{NO}_x$  เหมือนกับที่เกิดใน กระบวนการเผา (incineration) ซึ่งแก๊ส  $\text{NO}_x$  เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม
- เป็นกระบวนการที่มีเสถียรภาพ
- ปลอดภัย
- ไม่มีข้อจำกัดในการถ่ายโอนมวล เพราะเป็นระบบที่มีเฟสเดียว

### 2.1.3 ข้อเสียของออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

ไม่ว่าจะใช้กระบวนการใดในการบำบัดน้ำเสีย ทุกกระบวนการก็ย่อมมีข้อดีข้อเสียในตัวเอง จากงานวิจัยของ Kritzer และ Dinjus (2001) ได้กล่าวถึงปัญหาของปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต สำหรับการบำบัดน้ำเสียดังนี้ (ข้อมูลสรุปได้ดังรูปที่ 2.3)

- เครื่องปฏิกรณ์สามารถถูกกัดกร่อนจากกรดได้ ถ้าน้ำเสียนั้นมีอะตอมของฮาโลเจน, ซัลเฟอร์ หรือ ฟอสฟอรัส เพราะอะตอมเหล่านี้สามารถกลายเป็นกรดไฮโดรคลอริก (HCl) กรดซัลฟูริก ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) และกรดฟอสฟอริก ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) แต่ถ้าน้ำเสียมีเพียงสารอินทรีย์พวกคาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน และไนโตรเจนเท่านั้น ปัญหาที่เกิดจากการกัดกร่อนจะน้อยมาก การแก้ไขปัญหานี้ คือ ต้องเลือกชนิดของวัสดุที่จะนำมาทำเครื่องปฏิกรณ์ให้เหมาะสม เช่น ถ้าทำที่อุณหภูมิมากกว่าอุณหภูมิวิกฤตของน้ำและมีความหนาแน่นต่ำ นิกเกิล - เบส สามารถทนกรดได้ทุกชนิด แต่ไม่สามารถทน

กรดฟอสฟอริก ที่มีความเข้มข้นมากกว่า 0.1 mol/kg ได้ แต่ถ้าทำที่อุณหภูมิน้อยกว่า อุณหภูมิวิกฤตของน้ำและมีความหนาแน่นสูง Nickel-base สามารถทนกรด ฟอสฟอริก และกรดไฮโดรฟลูออริกได้ (HF) แต่ไม่สามารถทนการกัดกร่อนของกรด ไฮโดรคลอริก และกรดไฮโดรโบรมิก (HBr) ดังตารางที่ 2.4

**ตารางที่ 2.4** Corrosion resistance of nickel-base alloys and titanium against different media at sub- and supercritical temperatures. (Kritzer และ Dinjus, 2001)

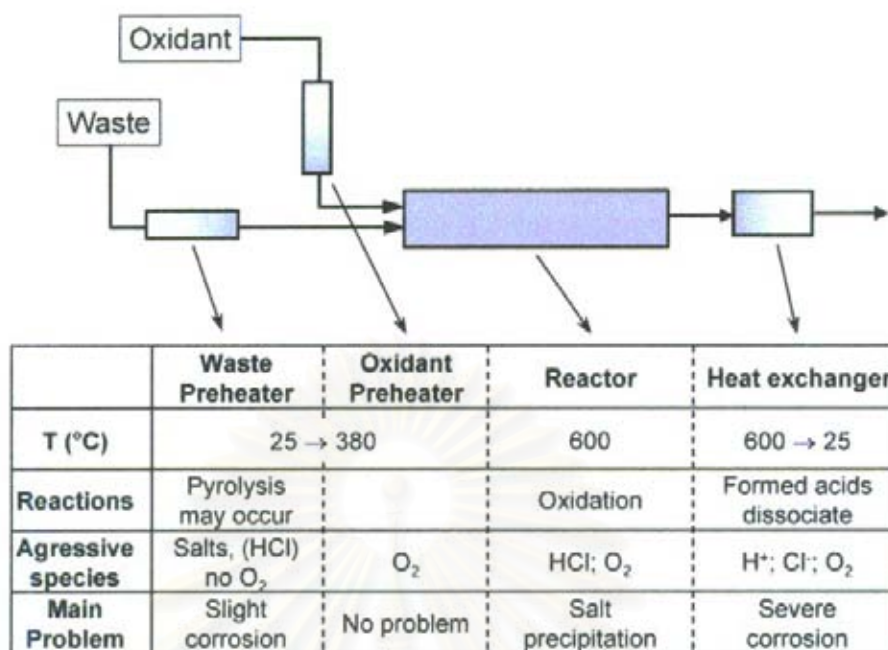
	T < T <sub>c</sub> ; high density		T > T <sub>c</sub> ; low density	
	Good resistance	Poor resistance	Good resistance	Poor resistance
Nickel-base	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , HF	HCl , HBr	All acids	[H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ] > 0.1 mol/kg
Alloys	Alkaline solutions	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub>		NaOH
Titanium	All acids	F <sup>-</sup>	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>

2. น้ำจะเป็นตัวทำละลายที่ดีที่สุดที่สามารถละลายเกลือเกือบทุกชนิดที่อุณหภูมิห้อง ถ้าเกลือ นั้นมีความเข้มข้น 100 g/L และยังสามารถละลายเกลือความเข้มข้น 1-100 ppm เมื่อเข้าสู่ภาวะเหนือวิกฤตของน้ำ แต่ถ้าสารละลายเกลือมีความเข้มข้นมากกว่า 100 ppm เมื่อเข้าสู่ภาวะเหนือวิกฤตของน้ำ จะทำให้เกิดการตกตะกอนอย่างเฉียบพลัน (shock precipitate) เกิดเป็นตะกอนเล็ก ๆ สามารถทำให้เกิดการตันภายในเครื่อง ปฏิกรณ์ได้ แต่เราสามารถเอาชนะปัญหานี้ได้ เช่น

1. เพิ่มความหนาแน่นหรือเพิ่มความดันที่ภาวะเหนือวิกฤต แน่แน่นอนว่าเมื่อ เพิ่มความหนาแน่น เกลือจะสามารถละลายได้ดีขึ้น แต่มีปัญหาคือว่าเมื่อ ความดันเพิ่มมากขึ้น อาจทำให้เกิดการกัดกร่อนที่รุนแรงภายในเครื่อง ปฏิกรณ์ได้
2. ถ้าน้ำเสียนั้นมีความเข้มข้นของเกลือมากก็ควรทำการบำบัดด้วยวิธีอื่น ก่อน เช่น การตกตะกอนเกลือ และทำการแยกออกจากน้ำเสียโดยวิธีการ กรอง หรือวิธีการอื่น ๆ ที่เหมาะสม

3. มีค่าใช้จ่ายที่สูง มาจากค่าใช้จ่ายในการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ที่เหมาะสม ค่าวัสดุ และเครื่องมือในการสร้างเครื่องปฏิกรณ์ รวมทั้งถ้าใช้ตัวออกซิไดซ์ เป็นออกซิเจน ก็ ยิ่งเป็นเหตุผลหนึ่งที่ทำให้เสียค่าใช้จ่ายมาก เพราะเป็นสารที่มีราคาแพง แต่มีการ พิสูจน์จากงานวิจัยอื่น ๆ แล้วว่า ใช้ ออกซิเจนเพียง 5% excess ก็เพียงพอแล้ว สำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต





รูปที่ 2.3 ปัญหาที่พบในส่วนต่างๆ ของกระบวนการออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิม (Kritzer และ Dinjus, 2001)

## 2.2 เมทานอล (Cheng และ Kung, 1994)

### 2.2.1 สมบัติทางกายภาพ

เมทานอลหรือเมทิลแอลกอฮอล์ เป็นแอลิฟาติกแอลกอฮอล์ที่มีโครงสร้างอย่างง่ายที่สุด คือ มีสูตรโครงสร้างเป็น CH<sub>3</sub>OH ซึ่งสามารถผลิตได้จากการกลั่นไม้ หรือการรวมกันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สไฮโดรเจนภายใต้ระบบตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังสามารถผลิตได้จากแก๊สมีเทนที่มาจากแก๊สธรรมชาติ ซึ่งนับเป็นวิธีที่นิยมมากที่สุด

เมทานอลเป็นของเหลวใสไม่มีสี สามารถรวมเป็นเนื้อเดียวได้ในน้ำ และสารละลายอินทรีย์ มีกลิ่นเหม็นอ่อนๆ มีฤทธิ์กัดกร่อน รวมทั้งมีฤทธิ์ทำลายประสาท และเป็นอันตรายถ้าได้รับเข้าไปภายในร่างกาย เช่น การดื่มเครื่องดื่มที่มีเมทานอลผสมอยู่ อาจทำให้เป็นอันตรายถึงชีวิต เมทานอลมีจุดเดือดประมาณ 64.6 องศาเซลเซียส มีค่าเลขออกเทนสูง และเป็นเชื้อเพลิงสะอาดเมื่อเกิดการเผาไหม้ ดังนั้นจึงสามารถใช้แทนแก๊สโซลีนในเครื่องยนต์ได้ แต่จะเห็นว่าค่าซีเทนของเมทานอลมีค่าต่ำ คือมีค่าประมาณ 5 ดังแสดงในตารางที่ 2.5

โดยทั่วไปเมทานอลบริสุทธิ์มีความสำคัญในการใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารเคมีมากมาย โดยจะใช้ทำเป็นสารประกอบที่มีสมบัติที่ดีขึ้น รวมทั้งในอุตสาหกรรมสี ย้อม เวชีย ยา และน้ำหอม

ตารางที่ 2.5 สมบัติทางกายภาพของเมทานอล (Cheng และ Kung, 1994)

สมบัติ	เมทานอล
สูตรโครงสร้างทางเคมี	CH <sub>3</sub> OH
น้ำหนักโมเลกุล (kg/kmol)	32.042
จุดเดือด (°C)	64.6
จุดหลอมเหลว (°C)	-97.7
Relative density	0.79
ความหนาแน่นของเหลว (kg/m <sup>3</sup> @ 20°C)	791
Heat of formation (MJ/kmol)	-201.3
Expansion limit (%)	5.5 – 3.0
Gibbs free energy (MJ/kmol)	-162.62
ค่าซีเทน	5

จุดวิกฤตของเมทานอล คือ อุณหภูมิวิกฤต 512.6 เคลวิน ความดันวิกฤต 81 บาร์ และ ปริมาตรวิกฤต 0.118 m<sup>3</sup>/kmol

## 2.2.2 สมบัติทางเคมี

### 1. การเผาไหม้ของเมทานอล (Combustion of Methanol)

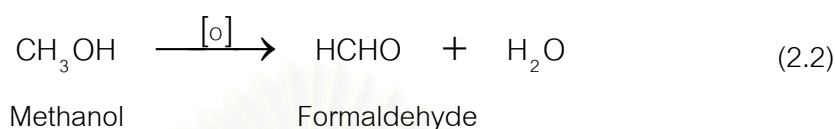
เมทานอลสามารถเกิดการเผาไหม้ได้โดย เมื่อเกิดการเผาไหม้จะฟอร์มตัวอยู่ในรูปแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และไอน้ำ แสดงดังสมการที่ 2.1



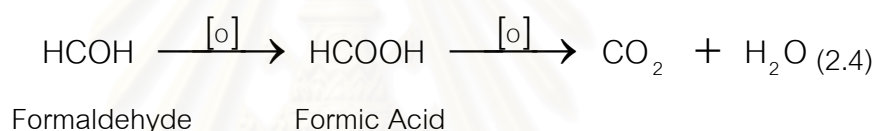


## 2. ออกซิเดชันของเมทานอล (Oxidation of Methanol)

เมทานอลสามารถเกิดการออกซิไดซ์ได้ โดยการทำให้เป็นกรดโดยโพแทสเซียมไดโครเมต ( $K_2Cr_2O_7$ ) หรือโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ( $KMnO_4$ ) โดยจะเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของฟอร์มัลดีไฮด์ แสดงได้ดังสมการที่ 2.2



ถ้ามีออกซิไดซิงเอเจนต์เกินพอ ฟอสล์มัลดีไฮด์ที่เกิดขึ้นสามารถเกิดการออกซิไดซ์กับออกซิไดซิงเอเจนต์ได้เป็นกรดฟอร์มิก และเกิดเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำต่อไป ดังแสดงในสมการ 2.4



## 3. Catalytic Oxidation of Methanol

การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานั้น สามารถทำได้โดยใช้เส้นลวดแพลทินัม ซึ่งสามารถนำมาประยุกต์ใช้ได้ เช่น ในเครื่องยนต์ของเครื่องบินจำลอง โดยการใช้แทนหัวเทียนสำหรับการจุดระเบิด เนื่องจากความร้อนที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาสามารถใช้แทนได้อย่างเพียงพอ

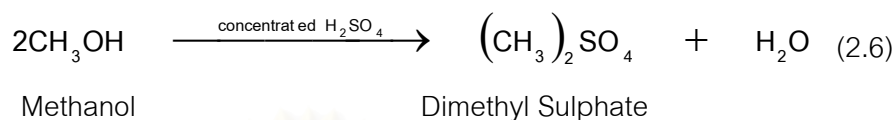
## 4. ปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของเมทานอล (Dehydrogenation of Methanol)

เมทานอลสามารถถูกออกซิไดซ์เป็นฟอร์มัลดีไฮด์ โดยการทำให้เมทานอลกลายเป็นไอ บนคอปเปอร์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ไฮโดรเจน 2 อะตอมจะถูกกำจัด (eliminate) กลายเป็นแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้เรียกว่า dehydrogenation ดังแสดงในสมการ 2.5



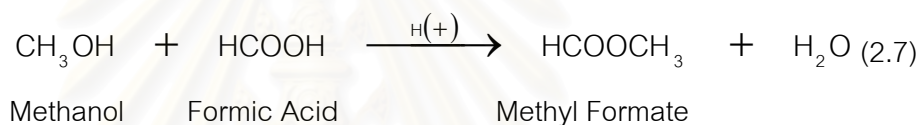
### 5. ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอล (Dehydration of Methanol)

เมทานอลสามารถเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันได้ง่าย โดยการแทนที่ด้วยกรดซัลฟิวริก (sulphuric acid) เกิดเป็นไดเมทิลซัลเฟต (dimethyl sulphate) ดังแสดงในสมการ 2.6



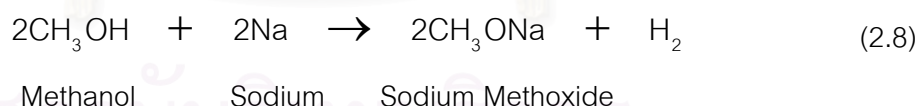
### 6. ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของเมทานอล (Esterification of Methanol)

เมทานอลเกิดปฏิกิริยากับกรดอินทรีย์ เกิดเป็นสารที่อยู่ในรูปของเอสเทอร์ ดังแสดงในสมการ 2.7



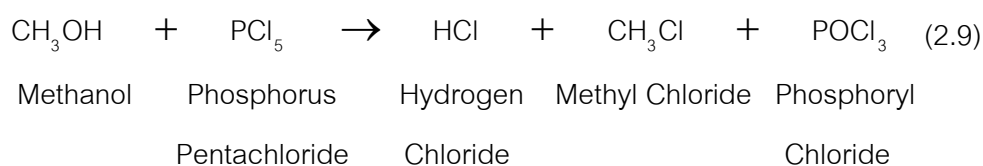
### 7. Substitution of Methanol with Sodium

เมทานอลเกิดปฏิกิริยากับโซเดียมที่อุณหภูมิห้องได้แก๊สไฮโดรเจนเป็นผลิตภัณฑ์ ดังแสดงในสมการ 2.8 ซึ่งการเกิดปฏิกิริยานี้คล้ายกับการเกิดปฏิกิริยาของโซเดียมกับเอทานอล



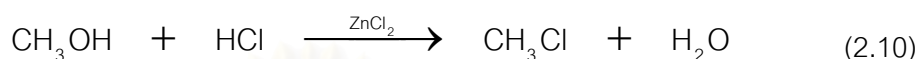
### 8. Substitution of Methanol with Phosphorus Pentachloride

เมทานอลเกิดปฏิกิริยากับฟอสฟอรัสเพนตะคลอไรด์ที่อุณหภูมิห้องเกิดเป็นไฮโดรเจนคลอไรด์, เมทิลคลอไรด์ (หรือ คลอโรมีเทน) และฟอสฟอริลคลอไรด์ ดังแสดงในสมการ 2.9



### 9. Substitution of Methanol with Hydrogen Chloride

เมทานอลเกิดปฏิกิริยากับไฮโดรเจนคลอไรด์ เกิดเป็นเมทิลคลอไรด์ (หรือคลอโรมีเทน) และน้ำ โดยใช้ dehydration agent (เช่น ซิงค์คลอไรด์) ดังแสดงในสมการ 2.10



## 2.3 ทฤษฎีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี (Chemical Reaction Rate)

(Levenspiel, 1999)

การศึกษากลศาสตร์ทางเคมีนั้น มุ่งที่จะศึกษาเกี่ยวกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีว่าช้าหรือเร็วเพียงใด ซึ่งผลที่ได้จากการศึกษานี้จะช่วยให้สามารถทำนายกลไกของปฏิกิริยาเคมีได้ ซึ่งแตกต่างจากการศึกษาทางเทอร์โมไดนามิกส์ซึ่งกล่าวถึงการใช้พลังงานอิสระเพื่อทำนายทิศทางของปฏิกิริยาว่าจะเกิดไปในทิศทางใด และมุ่งจะศึกษาค่าคงที่สมดุลเคมีของปฏิกิริยา

ในการศึกษาเกี่ยวกับกลศาสตร์เคมีของปฏิกิริยาต่างๆ แบ่งได้ 2 ชนิดคือ

1. ปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous Reaction) หมายถึง ปฏิกิริยาที่สารทุกตัวอยู่ในวัฏภาคเดียวกัน เช่น อาจเป็นแก๊สเหมือนกัน หรือเป็นสารละลายเหมือนกัน
2. ปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous Reaction) หมายถึง ปฏิกิริยาที่สารตั้งต้นมีวัฏภาคต่างกัน อาจเป็นแก๊สกับสารละลาย หรือสารละลายกับของแข็ง

### 2.3.1 กฎอัตราเร็ว (Rate Law)

พิจารณาปฏิกิริยาต่อไปนี้



ในระหว่างปฏิกิริยาดำเนินไป สาร A และ สาร B จะทำปฏิกิริยากันเปลี่ยนไปเป็นสาร C เพราะฉะนั้นความเข้มข้นของสาร A และ สาร B จะลดลงเรื่อยๆ เช่นกัน

อัตราเร็วและอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เวลาต่างๆ จะทราบได้จากการวัดปริมาณสาร ณ ที่เวลานั้น ซึ่งส่วนใหญ่อัตราเร็วของปฏิกิริยามักจะบอกในเทอมของความเข้มข้นของสารตั้งต้นหรือสารผลิตภัณฑ์ ณ เวลาใดเวลาหนึ่ง ในกรณีที่ต้องการบอกอัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสาร A

และสาร B ในรูปของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ C ที่เกิดขึ้นใน 1 หน่วยเวลา จะเขียนได้เป็น

$$\begin{aligned} \text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} &= \frac{\text{ความเข้มข้นของสาร C ที่เปลี่ยนไป}}{\text{เวลาที่เปลี่ยนไป}} \\ &= \frac{dC}{dt} \end{aligned} \quad (2.12)$$

อาจเขียนในรูปการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้น A และ B ก็ได้ คือ

$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} = -\frac{dA}{dt} = -\frac{dB}{dt} \quad (2.13)$$

อัตราเร็วของปฏิกิริยา ณ เวลาใดๆสามารถหาได้จากความชันของกราฟที่เวลาใดๆ และอัตราเร็วของปฏิกิริยานี้ หมายถึงอัตราสุทธิ (Net Rate) ไม่ใช่อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าอย่างเดียว เพราะอาจเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับด้วย และเมื่อใดที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าเท่ากับอัตราการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ อัตราสุทธิจะเป็นศูนย์ หมายถึงปฏิกิริยาลิ้นสุดลง เรียกว่าภาวะสมดุล อัตราการเกิดปฏิกิริยาตอนต้นๆมีค่าสูงแล้วค่อยๆลดลงเมื่อเวลาผ่านไป ซึ่งพบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นในตอนเริ่มต้นปฏิกิริยา ความเข้มข้นของสารตั้งต้นมีค่ามากอัตราการเกิดปฏิกิริยาก็เร็วมาก ต่อมาความเข้มข้นของสารตั้งต้นลดลง อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงด้วย ดังนั้นจะเขียนได้ว่า

$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} \propto [A][B] \quad (2.14)$$

ดังนั้นความสัมพันธ์ของสมการ (2.12), (2.13) และ (2.14) เขียนได้ว่า

$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} = -\frac{dA}{dt} = -\frac{dB}{dt} = \frac{dC}{dt} \propto [A][B]$$

$$\text{จะได้} \quad -\frac{dA}{dt} = k[A][B] \quad (2.15)$$

สมการ (2.15) เรียกกฎอัตรา (Rate Law) หรือสมการอัตรา (Rate Equation) โดยที่  $k$  เป็นค่าคงที่ที่อุณหภูมิหนึ่งๆ เรียกว่า ค่าคงที่อัตราเฉพาะของปฏิกิริยา (Specific Reaction Rate Constant)

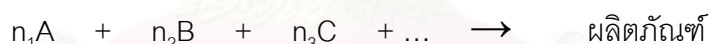
### 2.3.2 อันดับของปฏิกิริยา (Order of Reaction)

ในปฏิกิริยา (2.11) ถ้าศึกษาโดยการทดลองแล้ว พบว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของสาร A และสาร B ตามสมการ (2.15) กรณีนี้เรียกว่าปฏิกิริยามีอันดับของปฏิกิริยาเท่ากับ 2 ซึ่งอาจมี 2 ชนิดคือ สารตั้งต้นเหมือนกัน หรือสารตั้งต้นต่างกัน



อัตราการเกิดปฏิกิริยา =  $-d[A]/dt = k[A]^2$   
หรือ =  $k[A][B]$

ถ้าเขียนในรูปทั่วไป



$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} = -d[A]/dt = k[A]^a[B]^b[C]^c \dots \quad (2.16)$$

$$\text{กรณีอันดับของปฏิกิริยา} = a + b + c + \dots$$

โดยสรุปแล้ว อันดับของปฏิกิริยาหมายถึง ผลบวกของเลขชี้กำลังบนเทอมของความเข้มข้นในสมการอัตรานั่นเอง และที่สำคัญจะต้องเป็นผลจากการทดลองเท่านั้น

### 2.3.3 ค่าคงที่อัตราเร็ว (Rate Constant)

ค่าคงที่อัตราเร็วมีประโยชน์มากในการวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่อุณหภูมิต่างๆ เนื่องจากว่าค่าคงที่นี้จะคงที่เฉพาะปฏิกิริยาหนึ่งๆ และที่อุณหภูมิค่าเดียวเท่านั้น ถ้าอุณหภูมิเปลี่ยนไป

หรือปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน ค่าคงที่นี้จะเปลี่ยนไปด้วย และที่สำคัญหน่วยของค่าคงที่อัตราจะขึ้นอยู่กับอัตราของปฏิกิริยาด้วย ทำให้ทราบค่าอันดับของปฏิกิริยา ถ้าทราบค่าคงที่อัตรา

พิจารณาปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

$$-d[A]/t = k[A] \quad (2.17)$$

อาจเขียนได้ว่า ความเข้มข้น / เวลา =  $k$ (ความเข้มข้น)

เพราะฉะนั้น หน่วยของ  $k$  = (เวลา)<sup>-1</sup>

นั่นคือ ถ้าหน่วยของค่าคงที่อัตราเร็ว = (เวลา)<sup>-1</sup> แสดงว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

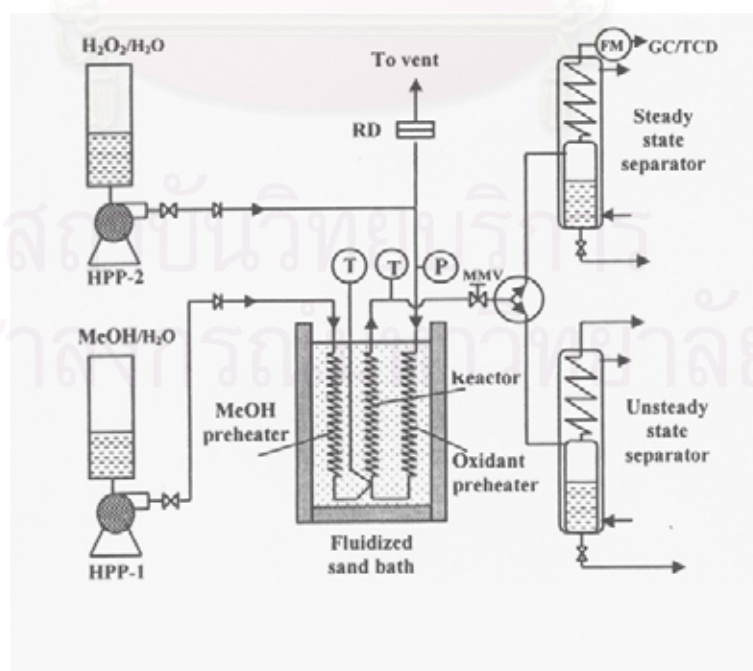
พิจารณาปฏิกิริยาอันดับ  $n$

$$-d[A]/t = k[A]^n$$

หน่วยของค่า  $k$  = (ความเข้มข้น) <sup>$n-1$</sup>  . (เวลา)<sup>-1</sup>

## 2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.4.1 Anitescu และคณะ (1999) ศึกษาจลนพลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลในน้ำที่ภาวะเหนือวิกฤต



รูปที่ 2.4 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ของ Anitescu และคณะ (1999)

การทดลอง

- ความดัน 253 bar
- อุณหภูมิ 673 – 773 K
- ใช้ isothermal, isobaric plug flow reactor
- $[O_2]_0/[MeOH]_0 = 1.5 - 3.0$
- วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สโดย on-line gas chromatography with thermal conductivity detector (GC-TCD) และวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวโดยใช้ off-line capillary gas chromatography with flame ionization detector (GC-FID)

Residence Time Calculation

คำนวณโดยใช้สูตรดังนี้

$$\tau = V_R \left( \frac{\rho_{out}}{\rho_{in}} \right) / v_{in}$$

โดยที่  $\tau$  = residence time (s)

$V_R$  = ปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ (mL)

$v_{in}$  = อัตราการไหลเริ่มต้นของของเหลวที่ภาวะต่าง ๆ (mL/s)

$\rho$  = ความหนาแน่นของน้ำที่ภาวะต่าง ๆ คำนวณโดยใช้ NBS – Steam Tables (g/cm<sup>3</sup>)

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## ผลการทดลอง

ตารางที่ 2.6 ผลการทดลองแสดงสัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอล ที่ความดัน 253 บาร์ และอุณหภูมิ 673-773 เคลวิน (Anitescu และคณะ, 1999)

$t$ (s)	$X_1$	$X_{1a}$	$X_{1b}$	$(ARD)_{1a}$	$(ARD)_{1b}$
$T = 673$ K					
6.30	0.069	0.059	0.067	-14.9	-2.96
8.40	0.086	0.078	0.088	-9.82	2.63
10.5	0.111	0.096	0.109	-13.5	-1.73
12.6	0.130	0.114	0.129	-12.3	-0.44
19.2	0.178	0.168	0.190	-5.34	6.96
23.0	0.211	0.198	0.224	-6.02	5.94
28.8	0.258	0.242	0.272	-6.29	5.24
33.6	0.312	0.276	0.309	-11.6	-0.96
39.2	0.359	0.314	0.350	-12.6	-2.43
45.2	0.395	0.352	0.392	-10.8	-0.82
48.7	0.420	0.374	0.415	-11.0	-1.25
$T = 698$ K					
5.10	0.134	0.142	0.131	5.84	-2.32
10.0	0.236	0.259	0.240	9.79	1.90
16.1	0.349	0.383	0.358	9.73	2.52
22.3	0.441	0.488	0.458	10.6	3.97
27.9	0.529	0.567	0.536	7.16	1.28
34.6	0.621	0.646	0.614	3.98	-1.14
45.3	0.717	0.743	0.712	3.62	-0.65
$T = 723$ K					
3.70	0.318	0.274	0.356	-13.8	11.8
4.00	0.357	0.293	0.375	-18.0	5.15
4.93	0.425	0.347	0.431	-18.3	1.43
5.40	0.456	0.373	0.456	-18.1	0.06
5.92	0.510	0.401	0.482	-21.4	-5.45
7.40	0.568	0.473	0.546	-16.7	-3.84
8.80	0.628	0.533	0.596	-15.1	-5.10
11.7	0.666	0.637	0.675	-4.41	1.40
14.0	0.727	0.702	0.722	-3.41	-0.66
20.6	0.808	0.832	0.810	2.94	0.31
24.0	0.830	0.875	0.840	5.38	1.19
29.8	0.861	0.924	0.876	7.33	1.72
39.2	0.934	0.966	0.912	8.09	2.04
$T = 748$ K					
3.32	0.717	0.538	0.715	-25.0	-0.24
5.32	0.831	0.710	0.822	-14.6	-1.08
7.38	0.870	0.820	0.878	-5.71	0.95
8.00	0.912	0.844	0.890	-7.41	-2.43
12.4	0.949	0.944	0.938	-0.52	-1.12
17.2	0.984	0.982	0.961	-0.23	-2.29
$T = 773$ K					
3.30	0.899	0.856	0.938	-4.83	4.34
6.60	0.978	0.979	0.978	0.12	-0.03
11.0	0.999	0.998	0.990	-0.06	-0.89

<sup>a</sup>  $X_{1a}$ : overall first-order reaction.  $X_{1b}$ : first-order reaction for 673 and 698 K and 1.6-order reaction for 723, 748, and 773 K.  
 $(ARD)_{1a,b} = 100(X_{1a,b} - X_1)/X_1$ .

จากตารางที่ 2.6 คอลัมน์ที่ 2 แสดงการเปลี่ยนแปลงของเมทานอลซึ่งคำนวณโดยใช้สูตรดังนี้

$$X_1 = \frac{([MeOH]_0 - [MeOH]_t)}{[MeOH]_t}$$

โดยที่  $[MeOH]_0$  = ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้น

$[MeOH]_t$  = ความเข้มข้นของเมทานอลที่เวลาต่าง ๆ



### Global Kinetics of Methanol Oxidation

Global rate ของปฏิกิริยาสามารถเขียนได้ดังนี้

$$\text{rate} = A \exp(-E_a / RT) [\text{MeOH}]^\alpha$$

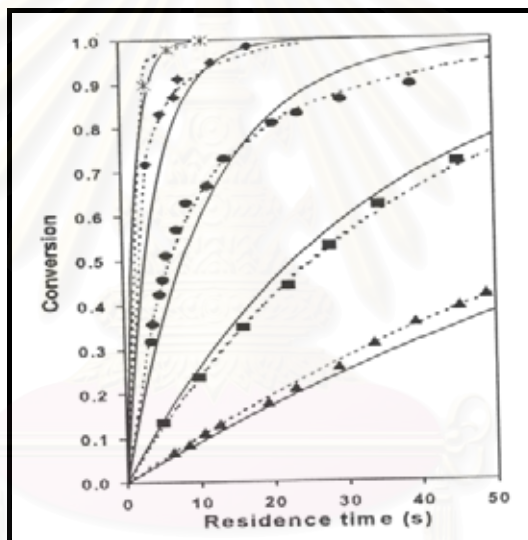
สำหรับปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

$$\text{จากสมการ} \quad -dx_1 / dt = k_1 C_1^\alpha$$

เมื่อ  $\alpha = 1$  เขียนสมการใหม่ได้ว่า

$$\ln(1 - x_1) = -k_1 \tau$$

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง  $\ln(1 - x_1)$  กับ  $\tau$  จะได้ความชันคือ ค่า  $k$  หรือ ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี

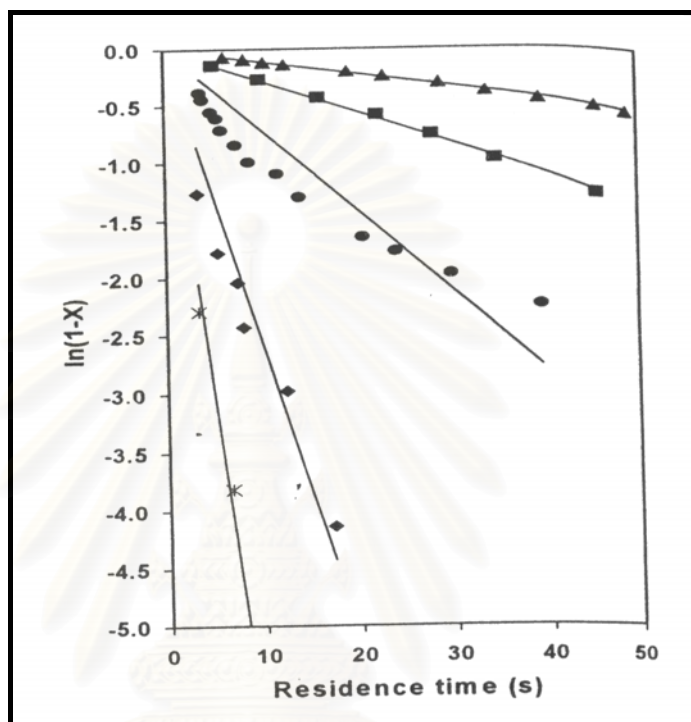


รูปที่ 2.5 สัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอลเทียบกับเวลาการเกิดปฏิกิริยา: —, คำนวณโดยใช้ overall first-order reaction; ..., คำนวณโดยใช้ first-order reaction ที่ 673 และ 698 K คำนวณโดยใช้ partial order reaction ที่ 723, 748 และ 773 K; (▲, 673 K; ■, 698 K; ●, 723 K; ◆, 748 K; \*, 773 K) (Anitescu และคณะ, 1999)

เมื่อเขียนกราฟระหว่างค่า conversion กับ residence time จะเห็นว่า ที่อุณหภูมิ 673 และ 698 K เท่านั้นที่เป็นเส้นตรง ขณะที่อุณหภูมิ 733, 748 และ 773 K ไม่เป็นเส้นตรงที่ residence time มากกว่า 10 วินาที ดังนั้นจึงแบ่งวิเคราะห์ข้อมูลออกเป็น 2 กรณี คือ case a และ case b

สำหรับ case a :

ศึกษาจลนพลศาสตร์โดยใช้ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งทุกอุณหภูมิ ซึ่งเขียนกราฟระหว่าง  $\ln(1-X_t)$  กับ  $\tau$  จะได้ความชันคือ ค่า  $k$  หรือ ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี ดังรูปที่ 2.6

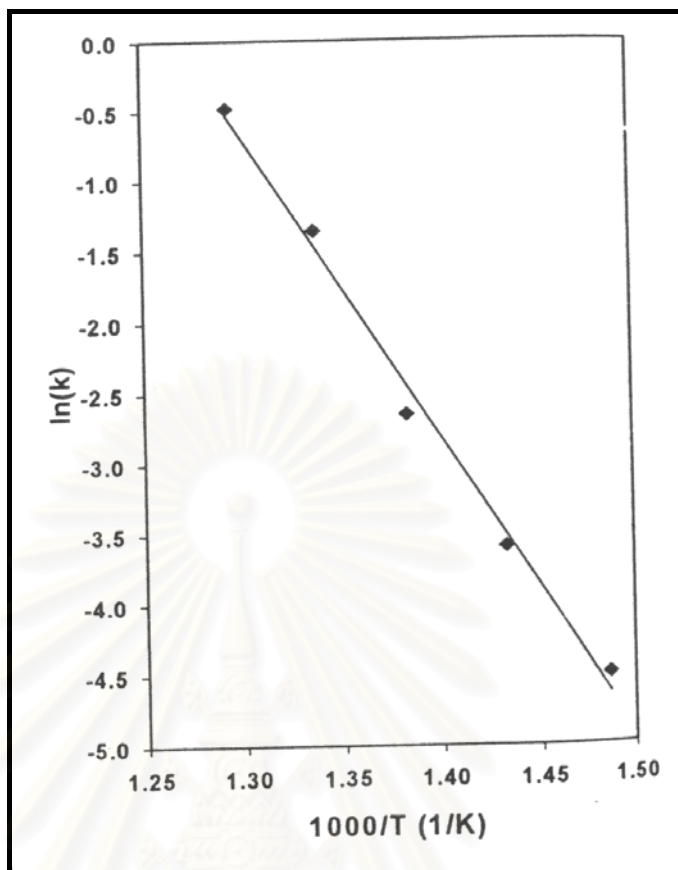


รูปที่ 2.6 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln(1-X)$  เทียบกับเวลาการเกิดปฏิกิริยา (▲, 673 K; ■, 698 K; ●, 723 K; ◆, 748 K; \*, 773 K) (Anitescu และคณะ, 1999)

ต่อจากนั้น นำค่า  $k$  ที่ได้มาเขียนกราฟตามสมการของ Arrhenius สำหรับปฏิกิริยาอันดับ 1 ดังนี้

$$\ln k = \frac{-E_a}{RT} + \ln A$$

ซึ่งเขียนกราฟระหว่าง  $\ln(k)$  กับ  $1/T$  ดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่สำหรับปฏิกิริยาอันดับหนึ่งกับอุณหภูมิ ตามสมการของ Arrhenius (Anitescu และคณะ, 1999)

ได้จุดตัดแกน y คือ  $\ln A$  และ ความชันเท่ากับ  $-E_a/R$

ค่า  $A$  ที่ได้เท่ากับ  $10^{11.8 \pm 0.5} \text{ s}^{-1}$

ค่า  $E_a$  ที่ได้เท่ากับ  $178 \pm 11 \text{ kJ/mol}$

สำหรับ case b :

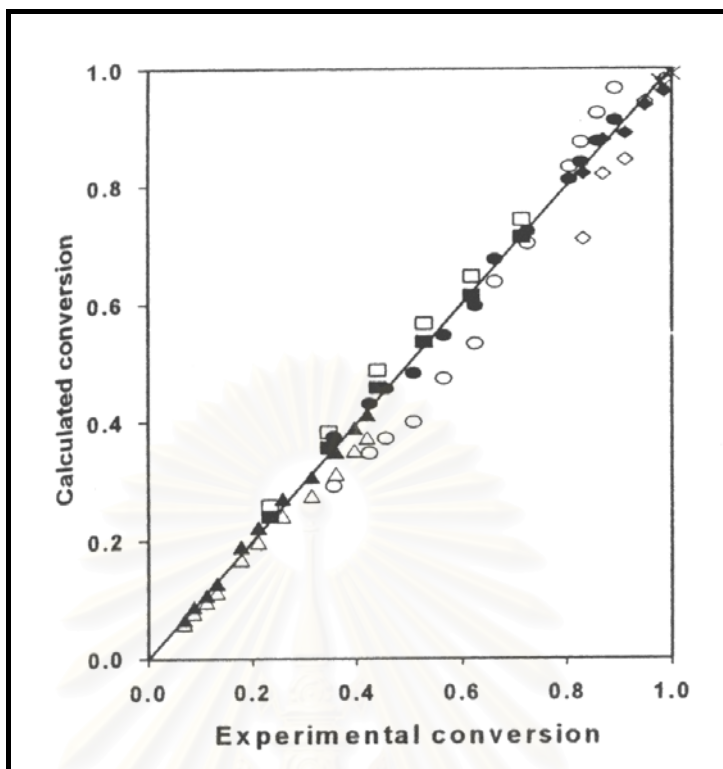
แบ่งข้อมูลการทดลองออกเป็น 2 ช่วงอุณหภูมิ ดังนี้

1. ช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า ( 673 , 698 K )  $\rightarrow$  ใช้ปฏิกิริยาอันดับ 1

ได้  $\alpha = 1$  ,  $A = 10^{9.15} \text{ s}^{-1}$  ,  $E_a = 143 \text{ kJ/mol}$

2. ช่วงอุณหภูมิสูงกว่า ( 723 , 748 และ 773 K )  $\rightarrow$   $\alpha$  ได้มาจากการ fit ตามผลการทดลอง

ได้  $\alpha = 1.6$  ,  $A = 10^{18.6} \text{ s}^{-1}$  ,  $E_a = 254 \text{ kJ/mol}$



รูปที่ 2.8 ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนการเปลี่ยนแปลงเมทานอลจากการทดลองกับจากการคำนวณ; ▲, △, 673 K; ■, □, 698 K; ●, ○, 723 K; ◆, ◇, 748 K; \*, × 773 K. สัญลักษณ์แรก สำหรับกรณีที่ 1 สัญลักษณ์ที่สองสำหรับกรณีที่ 2 (Anitescu และคณะ, 1999)

รูปที่ 2.9 นี้เป็นกราฟที่เขียนระหว่าง conversion ที่ได้จากการคำนวณและที่ได้จากการทดลอง จะเห็นว่า ที่อุณหภูมิต่ำกว่า ไม่ว่าจะใช้ case a หรือ case b ค่า conversion ที่ได้จากการคำนวณ และที่ได้จากการทดลองมีค่าใกล้เคียงกัน แต่ที่ช่วงอุณหภูมิสูงกว่า ควรใช้ case b มากกว่า เพราะค่า conversion ที่ได้จากการคำนวณมีค่าใกล้เคียงกับการทดลองมากกว่า case a

จากตารางที่ 2.7 ค่า  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Y_3$  คือ molar yield ที่ได้จากการทดลอง และค่า  $Y_{1c}$ ,  $Y_{2c}$ ,  $Y_{3c}$  คือ molar yield ที่ได้จากการคำนวณ ตามสมการดังนี้ (Levenspiel, 1999)

$$Y_{1c} = 1 - X_1 = C_1 / C_{10} = \exp(-k_{12}\tau)$$

$$Y_{2c} = C_2 / C_{10} = k_{12} [\exp(-k_{12}\tau) - \exp(-k_{23}\tau)] / (k_{23} - k_{12})$$

$$Y_{3c} = C_3 / C_{10} = -k_{23} \exp(-k_{12}\tau) - k_{12} \exp(-k_{23}\tau) / (k_{23} - k_{12})$$

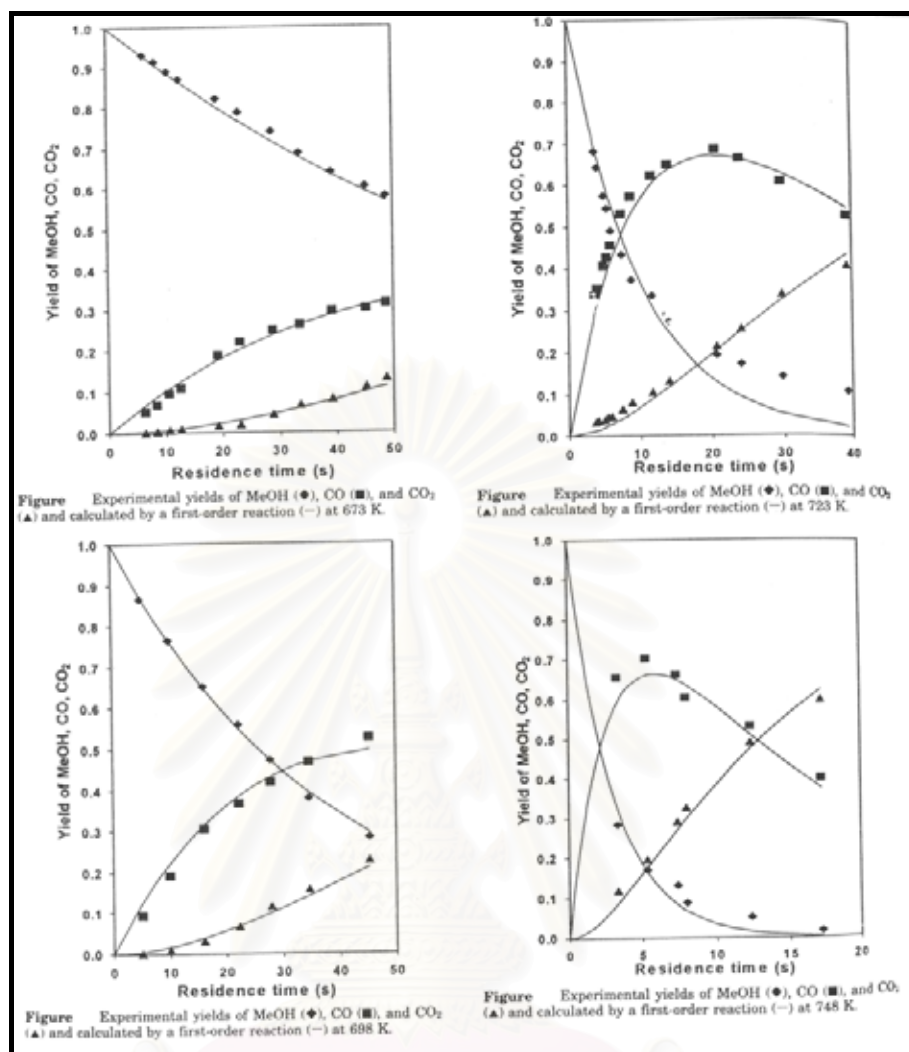
โดยที่  $Y_1$  และ  $Y_{1c}$  คือ molar yield ของ เมทานอล

$Y_2$  และ  $Y_{2c}$  คือ molar yield ของ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

$Y_3$  และ  $Y_{3c}$  คือ molar yield ของ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

ตารางที่ 2.7 ค่าอัตราโดยโมลของสาร MeOH (1), CO (2), CO<sub>2</sub> (3)  
(Anitescu และคณะ, 1999)

$t$ (s)	$Y_1$	$Y_2$	$Y_3$	$Y_{1c}$	$Y_{2c}$	$Y_{3c}$
$T = 673 \text{ K}$						
6.30	0.931	0.051	0.001	0.930	0.068	0.003
8.40	0.914	0.068	0.004	0.907	0.088	0.005
10.5	0.889	0.096	0.007	0.885	0.108	0.007
12.6	0.870	0.108	0.010	0.864	0.126	0.010
19.2	0.822	0.188	0.016	0.800	0.178	0.022
23.0	0.789	0.220	0.020	0.766	0.204	0.030
28.8	0.742	0.249	0.044	0.716	0.239	0.045
33.6	0.688	0.261	0.068	0.677	0.263	0.060
39.2	0.641	0.294	0.082	0.635	0.287	0.078
45.2	0.605	0.300	0.111	0.592	0.309	0.099
48.7	0.580	0.313	0.132	0.568	0.320	0.112
$T = 698 \text{ K}$						
5.10	0.866	0.094	0.001	0.871	0.124	0.004
10.0	0.764	0.192	0.009	0.763	0.221	0.016
16.1	0.651	0.306	0.031	0.647	0.314	0.038
22.3	0.559	0.367	0.067	0.548	0.384	0.068
27.9	0.471	0.419	0.116	0.471	0.430	0.099
34.6	0.379	0.467	0.156	0.393	0.467	0.140
45.3	0.283	0.525	0.227	0.294	0.495	0.211
$T = 723 \text{ K}$						
3.70	0.682	0.334	0.033	0.691	0.297	0.012
4.00	0.643	0.351	0.038	0.670	0.316	0.014
4.93	0.575	0.406	0.039	0.611	0.369	0.020
5.40	0.544	0.425	0.045	0.583	0.394	0.024
5.92	0.490	0.454	0.047	0.553	0.419	0.028
7.40	0.432	0.529	0.064	0.477	0.482	0.041
8.80	0.372	0.571	0.081	0.415	0.530	0.055
11.7	0.334	0.621	0.105	0.310	0.601	0.088
14.0	0.273	0.648	0.131	0.247	0.636	0.117
20.6	0.192	0.685	0.214	0.127	0.669	0.204
24.0	0.170	0.662	0.255	0.091	0.660	0.249
29.8	0.139	0.606	0.337	0.051	0.625	0.324
39.2	0.106	0.527	0.410	0.020	0.546	0.434
$T = 748 \text{ K}$						
3.32	0.283	0.655	0.118	0.323	0.591	0.086
5.32	0.169	0.702	0.196	0.164	0.661	0.175
7.38	0.13	0.661	0.292	0.081	0.649	0.270
8.00	0.088	0.604	0.326	0.066	0.636	0.298
12.4	0.051	0.531	0.492	0.015	0.510	0.475
17.2	0.016	0.399	0.598	0.003	0.374	0.623



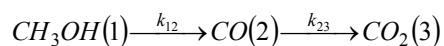
รูปที่ 2.9 อัตราส่วนโดยโมลของสารจากการทดลอง: MeOH (♦), CO (■), and CO<sub>2</sub> (▲) และจากการคำนวณ (-) at 673 , 698 , 723 and 748 K (Anitescu และคณะ, 1999)

จากกราฟในรูปที่ 2.9 จะเห็นว่าที่อุณหภูมิ 673 และ 698 K ค่า yield ที่ได้จากการทดลองมีค่าใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการคำนวณ แต่ที่อุณหภูมิ 723 และ 748 K ค่า yield ที่ได้จากการทดลองมีความเบี่ยงเบนไปจากค่าที่ได้จากการคำนวณ

จะเห็นว่า yield ของเมทานอลจะลดลงเรื่อย ๆ ทุกอุณหภูมิ yield ของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 673 และ 698 K แต่ที่อุณหภูมิ 723 และ 748 K จะเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องจนถึงเวลาหนึ่งก็จะลดลง ส่วน yield ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องทุกอุณหภูมิ

ดังนั้นจึงสรุปว่า Global Reaction Network สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลในน้ำที่ภาวะเหนือวิกฤตเป็นดังนี้





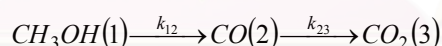
ค่า  $k_{12}$  และ  $k_{23}$  แสดงดังตารางที่ 2.8

ตารางที่ 2.8 ค่า  $k_{12}$  และ  $k_{23}$  ที่อุณหภูมิต่าง ๆ (Anitescu และคณะ, 1999)

Temperature (K)	$k_{12}$	$k_{23}$
673	0.0116	0.0118
698	0.027	0.0136
723	0.100	0.020
748	0.340	0.070

#### สรุปผลการทดลองของ Gheorghe และคณะ (1999)

1. ช่วงอุณหภูมิสูงที่อุณหภูมิ 723 – 773 ปฏิกิริยาเป็นแบบ partial order reaction อันดับ 1.6
2. ช่วงอุณหภูมิต่ำที่อุณหภูมิ 673 และ 698 K ปฏิกิริยาเป็นแบบปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง
3. Global reaction network สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลในน้ำที่ภาวะเหนือวิกฤตเป็นดังนี้



2.4.2 Watanabe และคณะ (2001) ศึกษาผลของความดันของน้ำ ความเป็นกรด เบสของสารละลายของปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

#### การทดลอง

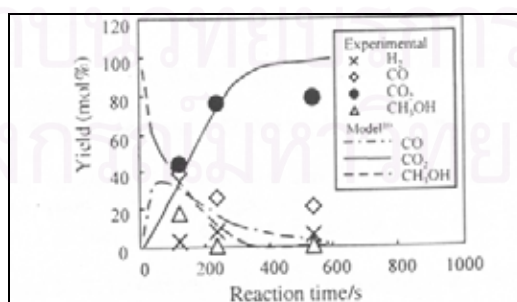
- ความดัน 25 – 40 MPa
- อุณหภูมิ 673 K
- ใช้ batch type reactor
- $[O_2]_0/[MeOH]_0 = 3.0$
- วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สโดย gas chromatography with thermal conductivity detector (GC-TCD) และวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวโดยใช้เครื่อง gas chromatography with flame ionization detector (GC-FID)

ภาวะการทดลองแสดงดังตารางที่ 2.9



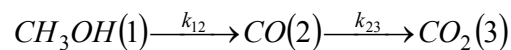
ตารางที่ 2.9 ภาวะการทดลอง (673 K) (Watanabe และคณะ, 2001)

$P_w$ MPa	$\rho_w$ g.cm <sup>-3</sup>	$\log (K_w/\text{mol}^2\text{L}^{-2})$	Catalyst	$\log ([\text{H}^+]/\text{mol L}^{-1})$	Reaction time/s
25	0.16	-21.00	None	-10.50	120
					240
					540
30	0.35	-15.85	None	-7.93	120
					240
					540
40	0.52	-13.9	None	-6.55	120
					240
					540
30	0.35	-15.85	0.08 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-3.94	120
					240
					540
30	0.35	-15.85	0.1 mol L <sup>-1</sup> NaOH	-13.21	120
					240
					540



รูปที่ 2.10 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนโดยโมลของสารเทียบกับเวลาการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 673 K และความหนาแน่นของน้ำเท่ากับ 0.16 g.cm<sup>-3</sup>. (Watanabe และคณะ, 2001)

กราฟในรูปที่ 2.10 เขียนระหว่าง Yield ของสารเทียบกับ Reaction time ซึ่งเส้นที่ต่อเนื่องกัน  
คำนวณโดยใช้โมเดลของ Anitescu และคณะ (1999) ดังนี้

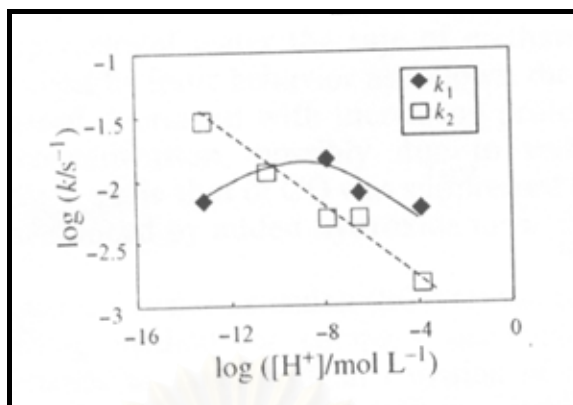


จะเห็นว่า yield ของสารที่ได้จากการคำนวณและการทดลองมีแนวโน้มไปในทิศทางเดียวกัน

### ผลการทดลอง

ตารางที่ 2.10 ผลการทดลองของ Watanabe และคณะ ที่อุณหภูมิ 673 K

$P_w$ / MPa	$\rho_w$ / g.cm <sup>-3</sup>	log ( $K_w$ / mol <sup>2</sup> L <sup>-2</sup> )	Catalyst	log ( $[H^+]$ / mol L <sup>-1</sup> )	Reaction time / s	CH <sub>3</sub> OH yield (mol%)	CO yield (mol%)	CO <sub>2</sub> yield (mol%)
25	0.16	-21.00	None	-10.50	120	17.70	38.8	43.5
					240	0	25.3	76.2
					540	0	21.0	79.3
30	0.35	-15.85	None	-7.93	120	23.6	49.6	26.8
					240	0	40.3	63.9
					540	0	35.2	64.8
40	0.52	-13.90	None	-6.55	120	43.3	32.1	24.6
					240	0	21.9	42.5
					540	0	29.4	70.6
30	0.35	-15.85	0.08 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-3.94	120	69.4	21.2	9.4
					240	28.1	49.9	22.0
					540	0	59.1	41.0
30	0.35	-15.85	0.1 mol L <sup>-1</sup> NaOH	-13.21	120	40.7	16.0	43.3
					240	20.0	6.0	74.1
					540	0	2.6	97.4



รูปที่ 2.11 Dependence of  $k_1$  and  $k_2$  on proton concentration.

(Watanabe และคณะ, 2001)

จากข้อมูลผลการทดลองตารางที่ 2.10 สรุปผลการทดลองของ Watanabe และคณะ (2001) ได้ดังนี้

### สรุปผลการทดลอง

1. เมื่อศึกษาผลจากความดันของน้ำพบว่า เมื่อความดันของน้ำเพิ่มมากขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอลจะลดลง (เมทานอลที่วิเคราะห์ได้จะเพิ่มมากขึ้น) คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ที่วิเคราะห์ได้จะลดลงเป็นฟังก์ชันกับเวลา

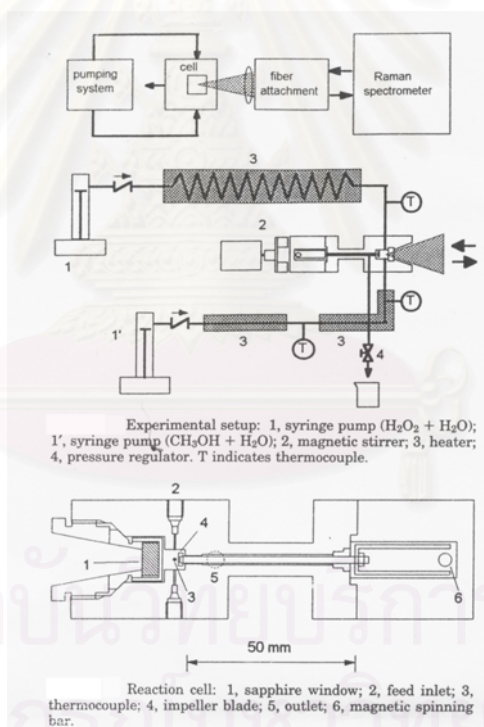
2. เมื่อศึกษาเมทานอลในสารละลายกรดพบว่า เมทานอลที่วิเคราะห์ได้จะเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับอยู่ในสารละลายที่เป็นกลางที่ความหนาแน่นเดียวกัน คาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ที่วิเคราะห์ได้จะลดลงเมื่อเทียบกับอยู่ในสารละลายที่เป็นกลางที่ความหนาแน่นเดียวกัน แต่จะเพิ่มขึ้นเป็นฟังก์ชันกับเวลา เพราะอัตราการเปลี่ยน  $CH_3OH \rightarrow CO$  และการเปลี่ยน  $CO \rightarrow CO_2$  จะลดลง เมื่อสารละลายเป็นกรดเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับกราฟในรูปที่ 2.11 ซึ่งพบว่า ค่า  $k_1$  และ  $k_2$  ลดลงเมื่อความเป็นกรดของสารละลายเพิ่มมากขึ้น

3. เมื่อศึกษาเมทานอลในสารละลายเบสพบว่า เมทานอลที่วิเคราะห์ได้จะเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับอยู่ในสารละลายที่เป็นกลางที่ความหนาแน่นเดียวกัน คาร์บอนมอนอกไซด์ที่วิเคราะห์ได้จะลดลงเมื่อเทียบกับอยู่ในสารละลายที่เป็นกลางที่ความหนาแน่นเดียวกัน และจะลดลงเป็นฟังก์ชันกับเวลาด้วย เพราะอัตราการเปลี่ยน  $CH_3OH \rightarrow CO$  จะลดลง เมื่อสารละลายเป็นเบสมากขึ้น คาร์บอนไดออกไซด์ที่วิเคราะห์ได้จะเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับอยู่ในสารละลายที่เป็นกลางที่ความหนาแน่นเดียวกัน และเพิ่มขึ้นเป็นฟังก์ชันกับเวลา ซึ่งสอดคล้องกับกราฟในรูปที่ 2.11 ซึ่งพบว่า ค่า  $k_1$  จะลดลง และ  $k_2$  จะเพิ่มขึ้นเมื่อความเป็นเบสของสารละลายเพิ่มมากขึ้น และเมื่อเมทานอลอยู่ในสารละลายเบสสามารถเกิดปฏิกิริยา  $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$  (water gas shift reaction) รวมทั้งปฏิกิริยา  $CO \xrightarrow{+O_2, +OH^-} CO_2$  ได้ดีขึ้น

### 2.4.3 Koda และคณะ (2001)

ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลในน้ำที่ภาวะเหนือวิกฤต ในเครื่องปฏิกรณ์ถัง กวนแบบต่อเนื่อง (CSTR) และวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้โดยใช้วิธี Raman Spectroscopy แสดง ดังรูปที่ 2.12

ประโยชน์ของการนำวิธี Raman Spectroscopy ไปใช้ทางเคมีก็คือ ใช้เป็นวิธีวิเคราะห์ทั้ง ในเชิงคุณภาพและปริมาณ วิเคราะห์สารต่าง ๆ ทั้งสารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ และชีวสาร (biological substances) ซึ่งการวิเคราะห์ให้หลักการเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานเพื่อการ พิสูจน์ตรวจสอบชนิดของสาร โดยสเปกตรัมจะต้องเหมือนกันถ้าเป็นสารชนิดเดียวกัน แต่ถ้า ลักษณะของสเปกตรัมไม่เหมือนกัน ก็อาจใช้ดูพวกหมู่ฟังก์ชันของโมเลกุลได้โดยเทียบตำแหน่ง ของแบนด์ในสารตัวอย่างกับ correlation chart หรือ ตำแหน่งของหมู่ฟังก์ชัน



รูปที่ 2.12 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ของ Koda และคณะ (2001)

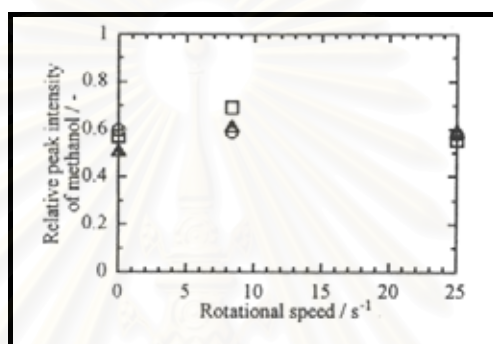
#### การทดลอง

- ความดัน 24.7 MPa
- อุณหภูมิ 390 – 430 °C

- ใช้เครื่องปฏิกรณ์ถังกวนแบบต่อเนื่อง (Continuous Flow Stirred Tank Reactor; CSTR)
- $[O_2]_0/[MeOH]_0 = 2.0$
- วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์โดยใช้ วิธี Raman Spectroscopy

### ผลการทดลอง

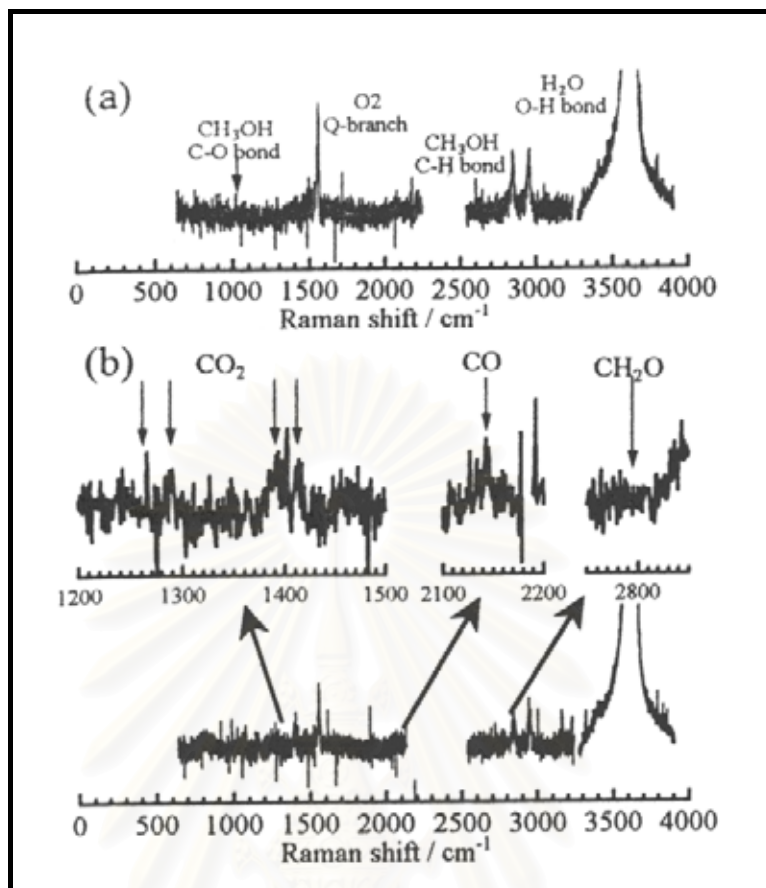
จากรูปที่ 2.13 พบว่า อัตราเร็วของการกวน (Rotation speed) ไม่มีผลต่อความเข้มข้นของเมทานอล



รูปที่ 2.13 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของพีคเมทานอลเทียบกับอัตราเร็วของการกวนที่  $410^{\circ}C$ ,  $24.6 MPa$ , เวลาการเกิดปฏิกิริยา =  $8.4 s$ . ○, upper location ; △, center location ; □, lower location. (Koda และคณะ, 2001)

ตารางที่ 2.11 Assignment of Raman Peaks ( $cm^{-1}$ ) (Koda และคณะ, 2001)

Species	assignment	present work	in SCW	gas phase
CH <sub>3</sub> OH	$2\delta_s(CH_3)$	2953	2944	
	$\nu_s(C-H)$	2846	2843	2844
O <sub>2</sub>	$\nu(O-O)$	1555	1571	1556.379
CH <sub>2</sub> O	$\nu_a(C-H)$			2843.4
	$\nu_s(C-H)$	2795	2780	2766.4
CO	$\nu(C-O)$	2141	2165	2143.237
CO <sub>2</sub>	$(11^10)-(01^10)$	1412	1411	1409.4756
	$(10^00)-(00^00)$	1389	1389	1388.1847
	$(02^00)-(00^00)$	1289	1285	1285.4087
	$(03^10)-(01^10)$	1268	1263	1265.0901



รูปที่ 2.14 ผลที่ได้จากการวิเคราะห์โดยใช้วิธี Raman Spectroscopy,  $[\text{CH}_3\text{OH}]_0 = 2.52$  mol% ;  $[\text{O}_2]_0 = 4.86$  mol%. (a) เวลาการเกิดปฏิกิริยา = 0.8 s ; (b) เวลาการเกิดปฏิกิริยา = 8.4 s. (Koda และคณะ, 2001)

จากตารางที่ 2.11 เมทานอล ขึ้นพีคที่  $2953$  และ  $2846 \text{ cm}^{-1}$  และออกซิเจนขึ้นพีคที่  $1555 \text{ cm}^{-1}$  จากสเปกตรัมในรูปที่ 2.14 พบว่า ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะสลายตัวได้ออกซิเจนทั้งหมด (Croiset และคณะ, 1997) และเมื่อเวลามากขึ้นเมทานอล และออกซิเจนจะลดลง ผลิตภัณฑ์ที่วิเคราะห์ได้จากสเปกตรัมคือฟอร์มัลดีไฮด์ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์

### สรุปผลการทดลอง

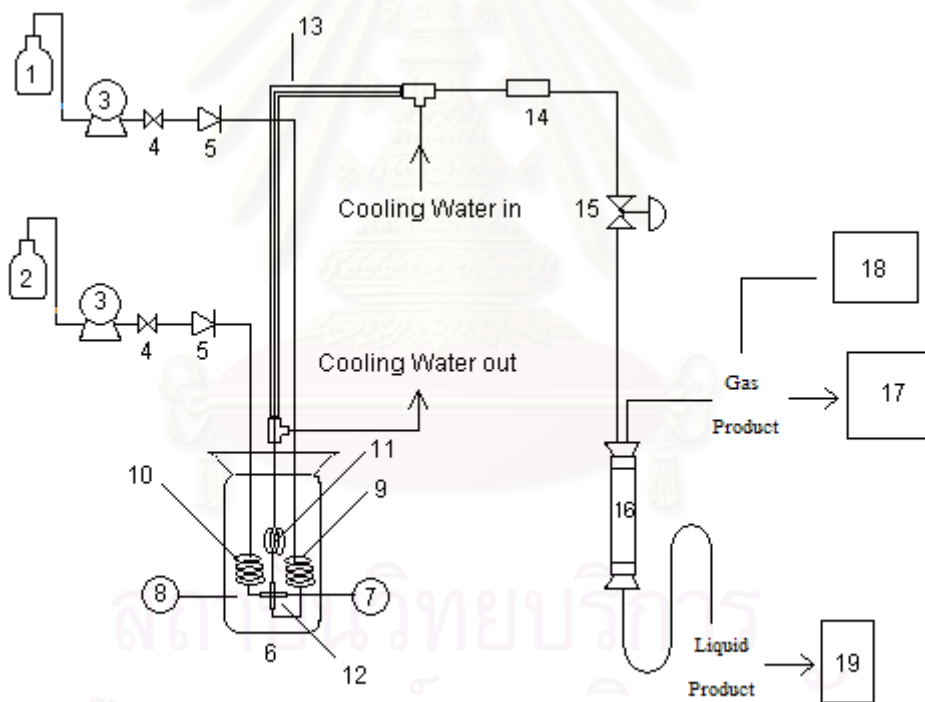
1. อัตราเร็วของการกวน (Rotation speed) ไม่มีผลต่อความเข้มข้นของเมทานอล
2. ผลิตภัณฑ์ที่วิเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลในน้ำที่ภาวะเหนือวิกฤต คือฟอร์มัลดีไฮด์ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์

## บทที่ 3

### อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการออกแบบและสร้างเครื่องปฏิกรณ์สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำ ภาวะเหนือวิกฤตแบบท่อ (tubular flow reactor) โดยใช้สารตั้งต้นคือ เมทานอล ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) และ ตัวออกซิไดส์คือ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ศึกษาและวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยา ออกซิเดชันของเมทานอล รวมทั้งศึกษาจลนพลศาสตร์เคมีของปฏิกิริยาด้วย

#### 3.1 อุปกรณ์การทดลอง



รูปที่ 3.1 แผนผังชุดเครื่องปฏิกรณ์สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลในน้ำ ภาวะเหนือวิกฤต

ซึ่งอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองประกอบไปด้วย

1. ขวดใส่สารละลาย  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  ความเข้มข้น 1 และ 4 mol/L ซึ่งใช้เป็นสารตั้งต้น



2. ขวดใส่สารละลาย  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  ความเข้มข้น 0.26, 0.53 และ 1.05 mol/L ซึ่งใช้เป็นสารออกซิไดส์
3. ปั๊มแรงดันสูง (High Pressure Liquid Chromatography Pump) รุ่น PU-1580 ของ Jusco



รูปที่ 3.2 ปั๊มแรงดันสูง (High Pressure Liquid Chromatography Pump)

initial flow rate ของ  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  = 0.1 – 0.5 mL/min

initial flow rate ของ  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  = 1.6 – 8.0 mL/min

4. Stop Valve (Ball Valve sus 1/16 in. swagelok)
5. Lift Check Valve (sus 1/8 in. swagelok)
6. Fluidized Sand Bath รุ่น FSB-4 ของ Omega



รูปที่ 3.3 Fluidized Sand Bath รุ่น FSB-4 ของ Omega

7. Thermocouple วัดอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์
8. Thermocouple วัดอุณหภูมิของ Fluidized Sand Bath
9.  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  Preheater (sus 1/8 in. swagelok ยาว 230 เซนติเมตร)
10.  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  Preheater (sus 1/8 in. swagelok ยาว 230 เซนติเมตร)
11. เครื่องปฏิกรณ์ เป็นท่อ Hastelloy C-276 ซึ่งเป็นโลหะผสมระหว่าง นิกเกิล โมลิบดีนัม และ โครเมียม เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกท่อ = 1/16 in. = 0.0625 in. และมีความหนาของท่อ = 0.01 in. มีความยาว 200 เซนติเมตร



รูปที่ 3.4 Union Cross, Preheater และ Reactor

12. Union Cross (sus 1/8 in. swagelok)
13. Heat Exchanger ซึ่งทำเป็นท่อสองชั้น ชั้นนอกเป็นท่อคอปเปอร์ขนาด 1/4 in. ข้างในเป็นท่อต่อเนื่องมาจากเครื่องปฏิกรณ์
14. Inline Filter (sus 1/8 in. swagelok, 0.5 micron)



รูปที่ 3.5 Inline Filter

15. Automatic Back Pressure Regulator รุ่น BP-1580 ของ Jusco



รูปที่ 3.6 Automatic Back Pressure Regulator

16. Gas – Liquid Separator ซึ่งใช้หลอดแก้วกลวง ผลิตรกัณฑ์ที่เป็นแก๊สจะออกทางด้านบน ส่วนผลิตรกัณฑ์ที่เป็นของเหลวจะออกทางด้านล่าง



รูปที่ 3.7 Gas – Liquid Separator

## 17. Digital Flow Meter model 4068 ของ Alltech



รูปที่ 3.8 Digital Flow Meter model 4068 ของ Alltech

18. และ 19. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph) ยี่ห้อ Thermo Finnigan รุ่น TRACE GC สำหรับวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส และของเหลวตามลำดับ โดยใช้ดีเทคเตอร์แบบ flame ionization detector (GC-FID)



รูปที่ 3.9 เครื่อง Gas Chromatograph ยี่ห้อ Thermo Finnigan รุ่น TRACE GC

### 3.2 สารตั้งต้นและสารเคมีที่ใช้

1. น้ำ Deionized Water
2. เมทานอล (99.8 %w/w, BDH)
3. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (30%w/w, BDH)
4. แก๊สไนโตรเจน 99.5%
5. แก๊สไฮโดรเจน 99.999%
6. แก๊สฮีเลียม 99.999%
7. Air Zero

### 3.3 วิธีการศึกษา

#### 3.3.1 การดำเนินการวิจัย

1. สร้างเครื่องปฏิกรณ์เคมีสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตควบคุมอุณหภูมิโดยใช้ Fluidized Sand Bath ควบคุมความดันโดยใช้ Back Pressure Regulator

2. ในการวิจัยนี้ใช้เมทานอลเป็นสารตั้งต้น และใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดส์ ตัวแปรที่ศึกษามี 5 ตัวแปร คือ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างออกซิเจนเริ่มต้นต่อเมทานอลเริ่มต้น อุณหภูมิ ความดัน residence time และความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้น

2.1 ศึกษาผลของ residence time ซึ่งค่า residence time จะขึ้นอยู่กับอัตราการไหลเริ่มต้นของสารละลายเมทานอล สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ อุณหภูมิ และความดัน แปรค่า residence time โดยการเปลี่ยนอัตราการไหลเริ่มต้นของสารละลายเมทานอล และสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งมีค่าอยู่ระหว่าง 1.2 – 20.1 วินาที

2.2 ศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างออกซิเจนเริ่มต้นต่อเมทานอลเริ่มต้น ดังนี้ 1.5, 1.8, 2.1, 2.4, 2.7 และ 3.0 โดยแต่ละอัตราส่วนทำที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ความดัน 25 MPa และแปรค่า residence time 6 เวลา

การแปรค่า Residence Time สามารถสรุปเป็นตารางได้ดังตารางที่ 2

2.3 ศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง ที่ 400 450 และ 500 องศาเซลเซียส

2.4 ศึกษาผลของความดันที่ใช้ในการทดลอง ที่ 25 และ 29 เมกะพาสคัล



2.5 ศึกษาผลของความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้น โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.059, 0.118 และ 0.236 โมลต่อลิตร เมื่อคิดเป็น เปอร์เซ็นต์น้ำหนักของเมทานอลต่อน้ำหนักของน้ำ จะเท่ากับ 0.1, 0.2 และ 0.4 %w/w ซึ่งจะเห็นว่างานวิจัยนี้ใช้ความเข้มข้นของเมทานอลที่มีค่าน้อย (เมื่อเทียบกับปริมาณเมทานอลกับปริมาณน้ำ) เพื่อให้ง่ายต่อการศึกษา เพราะทำให้ยังสามารถใช้อุณหภูมิวิกฤตและความดันวิกฤตของน้ำได้

### 3.3.2 ขั้นตอนและวิธีการทดลอง

1. เตรียมสารละลาย  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  ความเข้มข้น 1 2 และ 4 โมลต่อลิตร และสารละลาย  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  ความเข้มข้น 0.26, 0.53 และ 1.05 โมลต่อลิตร
2. เปิด Fluidized Sand Bath ให้ได้อุณหภูมิตามที่ต้องการ
3. ตั้งอัตราการไหลของ HPLC Pump 2 ตัว ให้สอดคล้องกับ residence time ตัวหนึ่งใช้ปั๊มสารละลาย  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  ซึ่งเป็นสารตั้งต้น และอีกตัวใช้ปั๊มสารละลาย  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  ซึ่งเป็นตัวออกซิไดส์
4. ตั้งความดันของ Automatic Back Pressure Regulator เพื่อกำหนดให้ระบบมีความดันมากกว่าความดันวิกฤตของน้ำ และตั้งอุณหภูมิของ Automatic Back Pressure Regulator ให้เท่ากับ 30 องศาเซลเซียส เพื่อกำหนดให้ผลิตภัณฑ์ที่ออกมาเป็นของเหลว
5. ปั๊มสารละลาย  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  และสารละลาย  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  ที่เตรียมไว้ เรียกสารละลาย  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  ตรงนี้ว่า ความเข้มข้นของเมทานอลที่ออกจากปั๊ม ( $[\text{CH}_3\text{OH}]_0$ ) ให้ไหลผ่าน preheater สารละลาย  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  จะสลายตัวให้  $\text{O}_2$  สมบูรณ์ ต่อจากนั้น สารละลายทั้งสองจะผสมกันบริเวณ Union cross และเกิดปฏิกิริยาภายในเครื่องปฏิกรณ์ซึ่งมีอุณหภูมิและความดันสูงกว่าความดันวิกฤตและอุณหภูมิวิกฤตของน้ำ โดยทำให้สารละลาย  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  ที่ออกจากปั๊มมีความเข้มข้นลดลง เพราะมีการผสมกับสารละลาย  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  โดยเรียกความเข้มข้นตรงนี้ว่า ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้น ( $[\text{CH}_3\text{OH}]_b$ ) ตลอดงานวิจัย และสามารถคำนวณได้ตามภาคผนวก ค
6. เมื่อระบบไหลผ่าน Fluidized Sand Bath ออกมาแล้ว ก็จะไหลผ่านเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อน ซึ่งมีลักษณะเป็นท่อสองชั้น น้ำเย็นจะไหลผ่านท่อชั้นนอก ซึ่งจะทำให้ระบบกลับมาสู่ภาวะ subcritical และจะไหลผ่าน filter เพื่อกรองอนุภาคก่อนเข้า Automatic Back Pressure Regulator

7. ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีทั้งเฟสของเหลวและแก๊ส ต้องแยกออกจากกันโดยใช้ Gas-Liquid Separator ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สจะออกทางด้านบน ส่วนผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวจะออกทางด้านล่าง วัดอัตราการไหลของแก๊สด้วยเครื่อง Digital Flow Meter และวัดอุณหภูมิของของเหลว

8. จากงานวิจัยของ Anitescu และคณะ (1999) กล่าวว่า ระบบจะเข้าสู่เสถียรภาพเมื่อเวลาผ่านไป 5-10 นาที ซึ่งขึ้นอยู่กับ residence time ถ้า residence time ต่ำ ระบบจะเข้าสู่เสถียรภาพเร็ว และในทางกลับกัน ถ้า residence time สูง ระบบจะเข้าสู่เสถียรภาพได้ช้า ดังนั้นจะเก็บของเหลวครั้งแรกเมื่อเวลาผ่านไป 10 นาที ต่อจากนั้นจะเก็บทุกๆ 5 นาที อีกสองครั้ง และจะเก็บแก๊สใส่ Gas Bulb เมื่อเวลาผ่านไป 10 นาที จนถึงเวลาผ่านไป 20 นาที

9. ศึกษาผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น โดยวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส และวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวโดยใช้ GC-FID



## บทที่ 4

### การทดลองและการอภิปรายผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ทำการออกแบบและสร้างเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ เพื่อศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลในน้ำภาวะเหนือวิกฤต และศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ที่สร้างขึ้น วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นโดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ตัวแปรที่ทำการศึกษา ได้แก่

- 1) อัตราส่วนโดยโมลระหว่างออกซิเจนต่อเมทานอลเริ่มต้น
- 2) ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้น
- 3) เวลาการเกิดปฏิกิริยา (Residence Time)
- 4) อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง
- 5) ความดันที่ใช้ในการทดลอง

ตัวแปรที่ศึกษาในข้อหนึ่งเป็นการหาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างออกซิเจนต่อเมทานอลเริ่มต้นที่เหมาะสมเพื่อใช้อัตราส่วนนี้สำหรับการทดลองทั้งหมดต่อไป

ตัวแปรที่ศึกษาในข้อ 2 – 5 ใช้ในการศึกษาออกซิเดชันของเมทานอลในภาวะการทดลองต่างๆ กัน จากนั้นนำข้อมูลการทดลองไปศึกษาด้านจลนพลศาสตร์

#### 4.1 การออกแบบและสร้างเครื่องปฏิกรณ์

งานวิจัยนี้ทำการออกแบบและสร้างเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ (Tubular Flow Reactor) เนื่องจากง่ายต่อการสร้าง และสามารถทำงานแบบต่อเนื่องได้ ซึ่งเหมาะสำหรับนำไปประยุกต์ใช้ในระบบบำบัดน้ำเสียจริงที่จำเป็นต้องใช้ระบบแบบไหลต่อเนื่อง ในการศึกษาจลนพลศาสตร์การใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อจะสามารถควบคุมอุณหภูมิได้ง่ายกว่าแบบอื่น และสามารถตั้งสมมติฐานว่าการไหลเป็นแบบ plug flow แผนผังชุดเครื่องปฏิกรณ์สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลในน้ำภาวะเหนือวิกฤตที่สร้างขึ้นแสดงดังรูปที่ 3.1

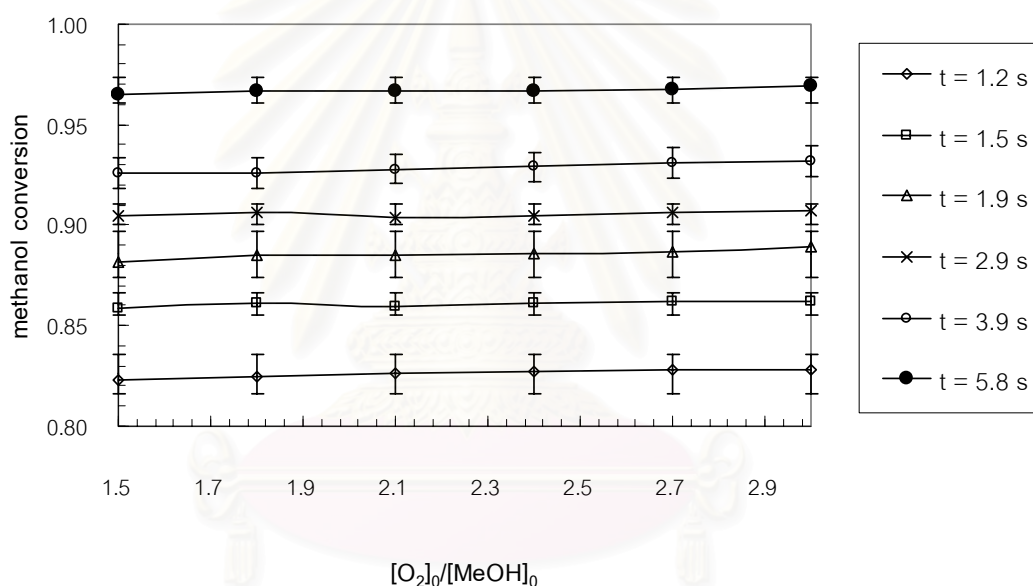
สารตั้งต้นในที่นี้คือ  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  และสารออกซิไดส์ในที่นี้คือ  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  จะถูกป้อนเข้าสู่ระบบโดยใช้ HPLC Pump เนื่องจากต้องการให้สามารถส่งสารละลายด้วยความดันที่สูงได้ และการเปลี่ยนอัตราการไหลของป้อนมีผลต่อเวลาการเกิดปฏิกิริยา ต่อจากนั้นสารละลายทั้งสองจะถูก

ส่งผ่านไปยัง Stop Valve (ต่อ Stop Valve เพื่อให้สามารถหยุดการไหลของสารละลายได้) และส่งต่อไปยัง Lift Check Valve (ต่อ Lift Check Valve เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการไหลย้อนกลับ) และส่งต่อไปยัง Fluidized Sand Bath ซึ่งจะเป็นแหล่งให้ความร้อนโดยจะใช้อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิวิกฤตของน้ำ (374 องศาเซลเซียส) ซึ่ง Fluidized Sand Bath นี้สามารถให้ความร้อนได้สูงถึง 600 องศาเซลเซียส และยังสามารถทำให้ภายใน Sand Bath มีอุณหภูมิคงที่ด้วย  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  จะเข้าสู่  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  Preheater เพื่อให้เมทานอลมีอุณหภูมิพร้อมที่จะเข้าทำปฏิกิริยากับออกซิเจน และ  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  จะเข้าสู่  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  Preheater ซึ่ง  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  Preheater และ  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  Preheater ทำจากท่อเหล็กกล้าเหนียวไร้สนิม เส้นผ่านศูนย์กลาง 1/8 นิ้ว ยาว 230 เซนติเมตร เพื่อให้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์แตกตัวให้ออกซิเจนสมบูรณ์ก่อนเข้าทำปฏิกิริยากับเมทานอล ต่อจากนั้น สารละลายทั้งสองจะผสมกันบริเวณ Union cross ทำจากเหล็กกล้าเหนียวไร้สนิม เส้นผ่านศูนย์กลาง 1/8 นิ้ว โดยมี Thermocouple ต่อไว้เพื่อวัดอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ และเกิดปฏิกิริยาภายในเครื่องปฏิกรณ์ ทำมาจากท่อ Hastelloy C-276 ซึ่งท่อชนิดนี้มีความสามารถทนต่อการกัดกร่อนสูง เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกท่อ เท่ากับ 0.0625 นิ้ว และมีความหนาของท่อ เท่ากับ 0.01 นิ้ว มีความยาว 200 เซนติเมตร คำนวณได้ปริมาตรทั้งหมด 1.831 ลูกบาศก์เซนติเมตร ในการออกแบบส่วนของเครื่องปฏิกรณ์นี้ มีการกำหนดความยาวไว้ค่าเดียว ถ้าต้องการปรับเปลี่ยนเวลาการเกิดปฏิกิริยา จะอาศัยการปรับอัตราการไหลของสารตั้งต้นเนื่องจากท่อ Hastelloy C-276 มีราคาค่อนข้างสูง แต่ถ้าต้องการเพิ่มอัตราการไหลให้สูงสุดและใช้เวลาการเกิดปฏิกิริยาสูงๆ จำเป็นต้องคำนวณเพื่อหาความยาวที่เหมาะสม โดยอาศัยข้อมูลที่ได้จากการทดลองที่ภาวะต่างๆ ภายในเครื่องปฏิกรณ์จะกำหนดให้มีอุณหภูมิและความดันสูงกว่าความดันวิกฤตและอุณหภูมิวิกฤตของน้ำ เมื่อสารละลายทั้งสองมาผสมกันบริเวณ Union cross มีผลทำให้สารละลาย  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  ที่ออกจากปั๊มมีความเข้มข้นลดลง เพราะมีการผสมกับสารละลาย  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  เมื่อระบบไหลผ่าน Fluidized Sand Bath ออกมาแล้ว ก็จะไหลผ่านเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อน ซึ่งมีลักษณะเป็นท่อสองชั้น น้ำเย็นจะไหลผ่านท่อชั้นนอก ซึ่งจะทำให้ระบบกลับมาสู่ภาวะ subcritical โดยมีอุณหภูมิต่ำกว่าจุดวิกฤตแต่ความดันสูงกว่าจุดวิกฤต และจะไหลผ่าน filter เพื่อกรองอนุภาคก่อนเข้า Automatic Back Pressure Regulator (Automatic Back Pressure Regulator เป็นอุปกรณ์ที่กำหนดความดันของระบบ ซึ่งจะตั้งให้มีความดันมากกว่าความดันวิกฤตของน้ำ (22.4 เมกะพาสคัล)) ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีทั้งเฟสของเหลวและแก๊ส ต้องแยกออกจากกันโดยใช้ Gas-Liquid Separator ซึ่งทำมาจากหลอดแก้วกลมมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 2 เซนติเมตร ยาว 20 เซนติเมตร ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สจะออกทางด้านบน ส่วนผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวจะออกทางด้านล่าง วัดอัตราการไหลของแก๊สด้วยเครื่อง Digital Flow

Meter ศึกษาผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น โดยวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส และวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวโดยใช้ GC-FID

## 4.2 ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างออกซิเจนต่อเมทานอลเริ่มต้น

การทดลองศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างออกซิเจนต่อเมทานอลเริ่มต้นทำที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และความดัน 25 เมกะพาสคัล โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.059 โมลต่อลิตร และเวลาการเกิดปฏิกิริยา คือ 1.2, 1.5, 1.9, 2.9, 3.9 และ 5.8 วินาที ให้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างออกซิเจนต่อเมทานอลเริ่มต้นต่อสัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอลที่อุณหภูมิ 500 °C และความดัน 25 MPa ณ เวลาการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ

สัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอลไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของออกซิเจนเริ่มต้นที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างออกซิเจนต่อเมทานอลเริ่มต้นตั้งแต่ 1.5 – 3.0 กล่าวได้ว่าอัตราส่วนโดยโมลระหว่างออกซิเจนต่อเมทานอลที่ป้อนเข้าเริ่มต้นเท่ากับ 1.5 ตามสมการมวลสารสัมพันธ์ (STOICHIOMETRY) ก็เพียงพอแล้วในการเกิดปฏิกิริยา แต่เพื่อให้มั่นใจว่าออกซิเจนจะเพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยาจึงใช้อัตราส่วน 2.1 สำหรับการทดลองทั้งหมดต่อไป

### 4.3 ผลของตัวแปรต่างๆเพื่อนำข้อมูลการทดลองไปศึกษาด้านจลนพลศาสตร์

ตารางที่ 4.1 – 4.3 แสดงสัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอลเทียบกับเวลาการเกิดปฏิกิริยา เมื่อใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.059, 0.118 และ 0.236 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ

เมื่อนำข้อมูลจากตารางที่ 4.1 – 4.3 ไปเขียนกราฟระหว่างสัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอลเทียบกับเวลาการเกิดปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ แสดงได้ดังรูปที่ 4.2 – 4.5 ซึ่งสามารถอธิบายผลของตัวแปรต่างๆ ได้ดังนี้

ผลของเวลาการเกิดปฏิกิริยา พบว่าเมื่อเวลาการเกิดปฏิกิริยามากขึ้นสัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอลจะเพิ่มมากขึ้น ไม่ว่าจะใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.059, 0.118 และ 0.236 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 400, 450 และ 500 องศาเซลเซียส ความดัน 25 และ 29 เมกะพาสคัล เนื่องจากเมื่อเวลาการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น เมทานอลสามารถทำปฏิกิริยากับออกซิเจนได้นานขึ้น ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตได้ดีขึ้น

ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มมากขึ้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตจะเพิ่มขึ้น กล่าวคือ ยิ่งอุณหภูมิสูงขึ้นเวลาที่ใช้ในการสลายเมทานอลให้หมดไปยิ่งน้อยลง เช่น เมื่อพิจารณาที่เวลาการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 5 วินาที พบว่า สัดส่วนการเปลี่ยน เมทานอลมากกว่า 25% ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส มากกว่า 65% ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 500 องศาเซลเซียส สัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอลสูงถึง 95% เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 400 – 500 องศาเซลเซียส ค่าความมีตัวของน้ำลดลง ทำให้เมทานอลสามารถละลายน้ำได้ดีขึ้น มีผลทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตได้ดีขึ้น

ผลของความดันที่ใช้ในการทดลอง เมื่อเพิ่มความดันจาก 25 เมกะพาสคัล เป็น 29 เมกะพาสคัล พบว่าสัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอลไม่เปลี่ยนแปลงไม่ว่าจะใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.059, 0.118 และ 0.236 โมลต่อลิตร ซึ่งให้ผลแตกต่างจากงานวิจัยของ Watanabe และคณะ (2001) ที่กล่าวว่า เมื่อความดันเพิ่มมากขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลง เพราะเมื่อความดันสูงขึ้น มีผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยา Water Gas Shift Reaction ( $CO + H_2O \longleftrightarrow CO_2 + H_2$ ) เพิ่มขึ้น อาจเนื่องมาจากงานวิจัยของ Watanabe และคณะ

พิจารณาที่ความดันแตกต่างกันมากคือ 25 และ 40 เมกะพาสคัล ทำให้เห็นชัดเจนว่าความดันมีผลต่อสัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอล

ผลของความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้น พบว่า กราฟแสดงสัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอลเทียบกับเวลา มีแนวโน้มที่เหมือนกันและมีค่าใกล้เคียงกันเมื่อใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.059, 0.118 และ 0.236 โมลต่อลิตร สัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอลมีค่ามากที่สุดเท่ากับ 97.2% เมื่อใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.059 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ความดัน 29 เมกะพาสคัล เวลาการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 7.1 วินาที 97.5% เมื่อใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.118 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ความดัน 29 เมกะพาสคัล เวลาในการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 7.1 วินาที และ 97.9% เมื่อใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.236 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ความดัน 29 เมกะพาสคัล เวลาการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 7.1 วินาที ซึ่งจะเห็นว่าไม่ว่าจะใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.059, 0.118 และ 0.236 โมลต่อลิตร สัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอลมีค่าใกล้เคียงกัน ดังนั้นปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลในน้ำภาวะเหนือวิกฤต น่าจะเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง เพราะจะทำให้สัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอลไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้น นั่นหมายความว่า เมื่อใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นสูงถึง 0.236 โมลต่อลิตร ยังถือว่าปริมาณเมทานอลในน้ำยังน้อยมาก องค์ประกอบส่วนใหญ่ยังเป็นน้ำ การคำนวณสมบัติวิกฤตของของผสมยังสามารถใช้สมบัติของน้ำเพียงอย่างเดียวได้ แต่ถ้าความเข้มข้นของเมทานอลมีค่าสูงกว่านี้มากๆ การคำนวณสมบัติวิกฤตจะต้องเปลี่ยนไป ซึ่งจะต้องมีค่าอยู่ระหว่างสมบัติของน้ำและเมทานอล ขึ้นอยู่กับว่าปริมาณของน้ำหรือเมทานอลมีค่ามากกว่ากัน

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ตารางที่ 4.1 ผลการทดลองของสัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอลโดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.059 โมล/ลิตร ที่อุณหภูมิ 400 450 และ 500 °C และความดัน 25 และ 29 MPa

residence time (s)	conversion of Methanol (X)			residence time (s)	Conversion of Methanol (X)		
	$X_c$	ARD			$X_c$	ARD	
25 MPa				29 MPa			
400 °C				400 °C			
3.7	0.107	0.146	35.631	4.0	0.147	0.156	6.131
4.7	0.164	0.179	8.966	5.0	0.254	0.191	-24.899
6.2	0.277	0.231	-16.678	6.7	0.316	0.246	-22.214
9.3	0.356	0.325	-8.629	10.1	0.373	0.345	-7.374
12.4	0.452	0.408	-9.702	13.4	0.469	0.432	-7.957
18.7	0.508	0.545	7.118	20.1	0.525	0.571	8.769
450 °C				450 °C			
1.4	0.373	0.299	-19.783	1.7	0.424	0.344	-18.877
1.8	0.407	0.359	-11.799	2.1	0.458	0.409	-10.546
2.4	0.475	0.447	-5.816	2.8	0.508	0.504	-0.800
3.5	0.582	0.589	1.172	4.2	0.616	0.651	5.738
4.7	0.644	0.694	7.778	5.6	0.701	0.754	7.691
7.1	0.729	0.831	14.002	8.4	0.802	0.878	9.479
500 °C				500 °C			
1.2	0.859	0.751	-12.554	1.4	0.847	0.817	-3.583
1.5	0.876	0.824	-5.909	1.8	0.887	0.881	-0.731
1.9	0.893	0.901	0.986	2.4	0.898	0.941	4.762
2.9	0.915	0.969	5.877	3.6	0.927	0.986	6.384
3.9	0.932	0.990	6.230	4.7	0.944	0.997	5.621
5.8	0.966	0.999	3.410	7.1	0.972	1.000	2.886

$X_C$  : Overall first – order reaction. ARD =  $100(X_C - X)/X$

ตารางที่ 4.2 ผลการทดลองของสัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอลโดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.118 โมล/ลิตร ที่อุณหภูมิ 400 450 และ 500 °C และความดัน 25 และ 29 MPa

residence time (s)	conversion of Methanol (X)			ARD	residence time (s)	conversion of Methanol (X)		
	$X_c$					$X_c$		
25 MPa				29 MPa				
400 °C				400 °C				
3.7	0.136	0.146	7.374	4.0	0.153	0.156	2.200	
4.7	0.175	0.179	1.936	5.0	0.251	0.191	-24.056	
6.2	0.282	0.231	-18.344	6.7	0.308	0.246	-20.073	
9.3	0.353	0.325	-7.898	10.1	0.362	0.345	-4.480	
12.4	0.475	0.408	-14.002	13.4	0.477	0.432	-9.591	
18.7	0.511	0.545	6.527	20.1	0.540	0.571	5.921	
450 °C				450 °C				
1.4	0.379	0.299	-20.980	1.7	0.427	0.344	-19.414	
1.8	0.418	0.359	-14.183	2.1	0.446	0.409	-8.281	
2.4	0.469	0.447	-4.681	2.8	0.523	0.504	-3.481	
3.5	0.585	0.589	0.683	4.2	0.619	0.651	5.255	
4.7	0.650	0.694	6.841	5.6	0.689	0.754	9.457	
7.1	0.734	0.831	13.125	8.4	0.771	0.878	13.890	
500 °C				500 °C				
1.2	0.862	0.751	-12.840	1.4	0.873	0.817	-6.392	
1.5	0.879	0.824	-6.212	1.8	0.884	0.881	-0.413	
1.9	0.904	0.901	-0.276	2.4	0.898	0.941	4.762	
2.9	0.918	0.969	5.552	3.6	0.924	0.986	6.710	
3.9	0.935	0.990	5.909	4.7	0.949	0.997	4.992	
5.8	0.972	0.999	2.808	7.1	0.975	1.000	2.588	

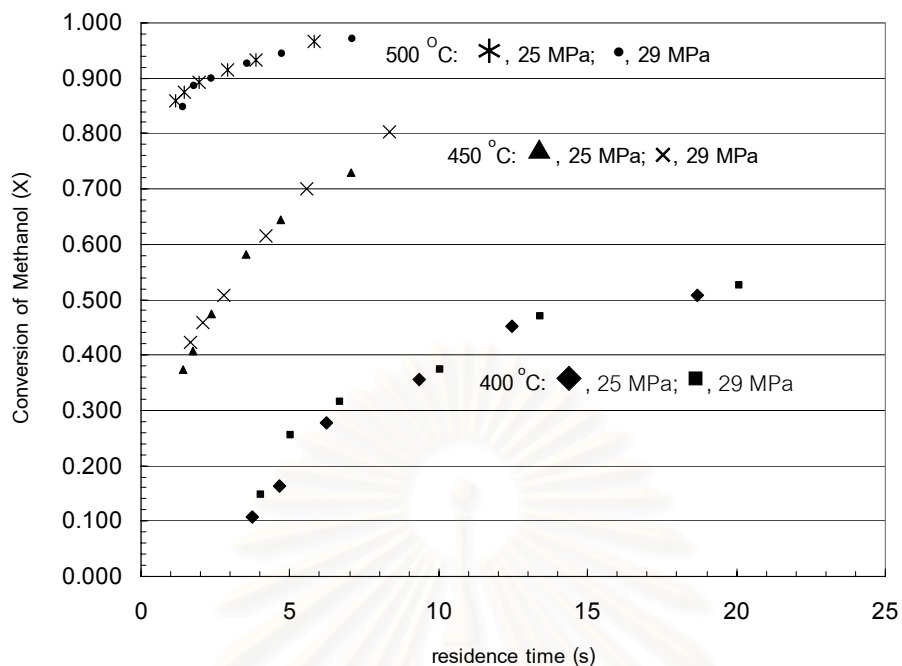
$X_c$  : Overall first – order reaction.  $ARD = 100(X_c - X)/X$



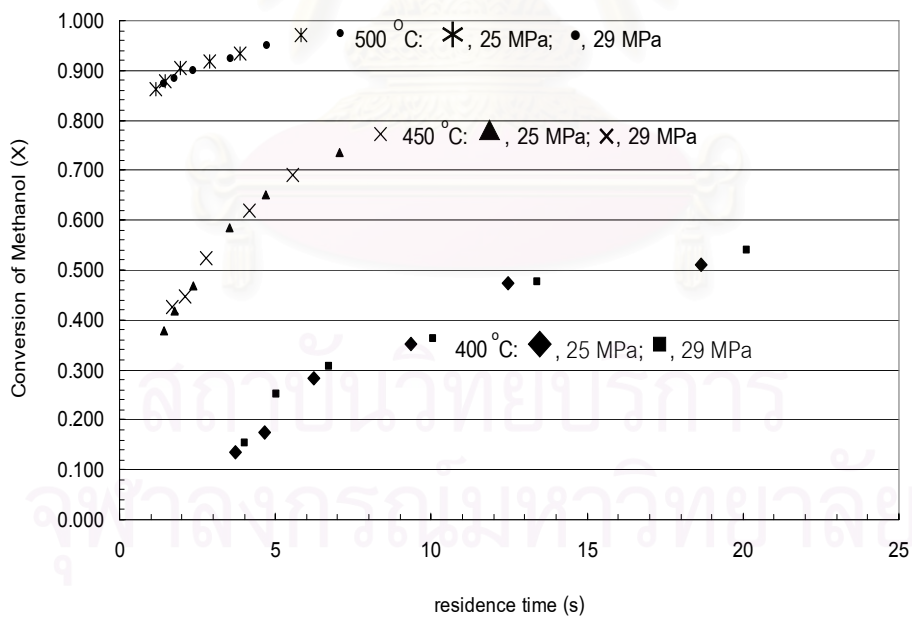
ตารางที่ 4.3 ผลการทดลองของสัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอลโดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.236 โมล/ลิตร ที่อุณหภูมิ 400 450 และ 500 °C และความดัน 25 และ 29 MPa

residence time (s)	conversion of Methanol (X)			residence time (s)	conversion of Methanol (X)		
	$X_c$	ARD			$X_c$	ARD	
25 MPa				29 MPa			
400 °C				400 °C			
3.7	0.117	0.146	24.192	4.0	0.136	0.156	14.975
4.7	0.177	0.179	1.120	5.0	0.242	0.191	-20.947
6.2	0.284	0.231	-18.750	6.7	0.301	0.246	-18.197
9.3	0.364	0.325	-10.754	10.1	0.360	0.345	-4.105
12.4	0.486	0.408	-16.002	13.4	0.476	0.432	-9.322
18.7	0.514	0.545	5.941	20.1	0.532	0.571	7.326
450 °C				450 °C			
1.4	0.363	0.299	-17.598	1.7	0.431	0.344	-20.207
1.8	0.411	0.359	-12.708	2.1	0.460	0.409	-11.094
2.4	0.468	0.447	-4.393	2.8	0.503	0.504	0.314
3.5	0.575	0.589	2.414	4.2	0.620	0.651	5.015
4.7	0.657	0.694	5.692	5.6	0.695	0.754	8.567
7.1	0.716	0.831	16.026	8.4	0.784	0.878	12.043
500 °C				500 °C			
1.2	0.845	0.751	-11.091	1.4	0.873	0.817	-6.392
1.5	0.866	0.824	-4.835	1.8	0.888	0.881	-0.888
1.9	0.887	0.901	1.629	2.4	0.911	0.941	3.301
2.9	0.921	0.969	5.228	3.6	0.932	0.986	5.740
3.9	0.935	0.990	5.909	4.7	0.953	0.997	4.525
5.8	0.968	0.999	3.259	7.1	0.979	1.000	2.144

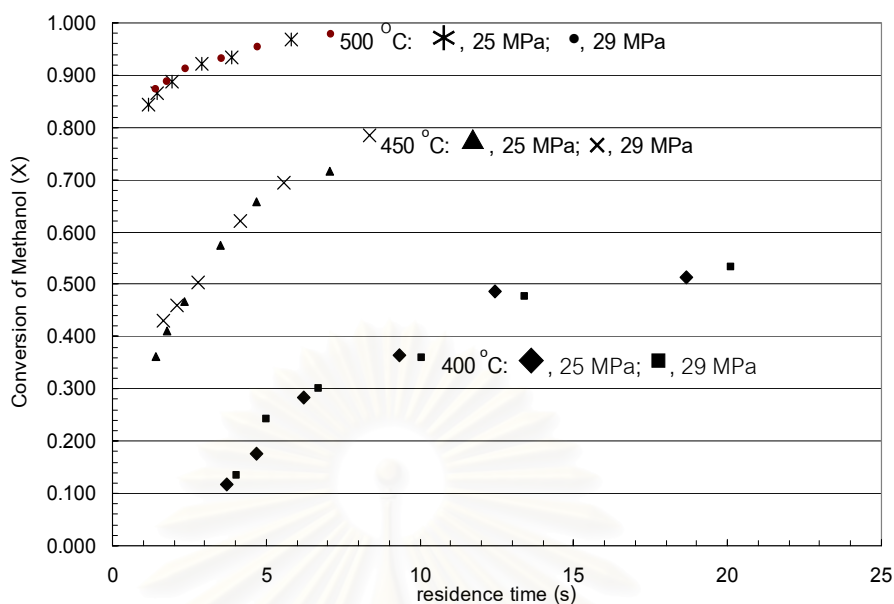
$X_c$  : Overall first – order reaction.  $ARD = 100(X_c - X)/X$



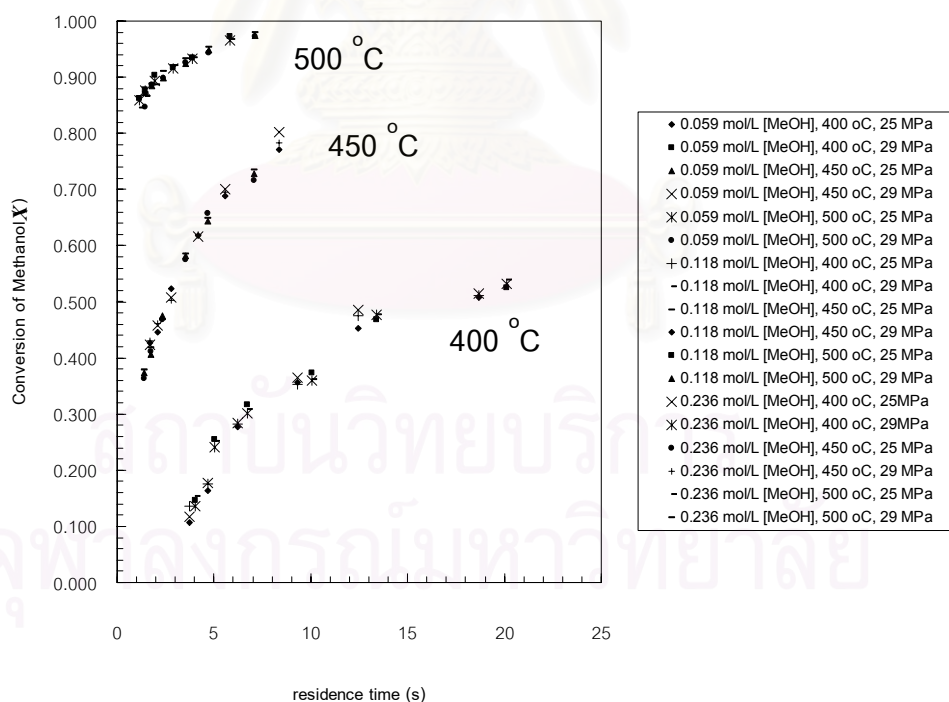
รูปที่ 4.2 สัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอลเทียบกับเวลาการเกิดปฏิกิริยา โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.059 โมล/ลิตร ที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ



รูปที่ 4.3 สัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอลเทียบกับเวลาการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.118 โมล/ลิตร ที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ



รูปที่ 4.4 สัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอลเทียบกับเวลาการเกิดปฏิกิริยา โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.236 โมล/ลิตร ที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ



รูปที่ 4.5 สัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอลเทียบกับเวลาการเกิดปฏิกิริยา โดยแสดงการเปรียบเทียบเมื่อใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.059, 0.118 และ 0.236 โมล/ลิตร ความดัน 25 MPa และ 29 MPa ที่อุณหภูมิต่างๆ

#### 4.4 การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลในน้ำ ภาวะเหนือวิกฤต

จากสมการของอาร์เรเนียส (Arrhenius-type equation)

$$rate = A \exp(-E_a / RT) [substrate]^a [O_2]^b [H_2O]^c \quad (4.1)$$

จากงานวิจัยของ Anitescu และคณะ (1999) อธิบายว่า ความเข้มข้นของ  $O_2$  และ  $H_2O$  ไม่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา จึงเขียนสมการใหม่ได้เป็น

$$rate = A \exp(-E_a / RT) [CH_3OH]^\alpha \quad (4.2)$$

สำหรับปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

$$\text{จากสมการ} \quad -dC_1 / dt = k_1 C_1^\alpha \quad (4.3)$$

เมื่อ  $\alpha = 1$  เขียนสมการใหม่ได้ว่า

$$-\ln(1 - X) = k\tau \quad (4.4)$$

โดยที่  $X$  = สัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอล (Methanol Conversion)

$\tau$  = เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา (Residence Time)

เมื่อเขียนกราฟระหว่างค่า  $\ln(1 - X)$  เทียบกับเวลาในการเกิดปฏิกิริยา แสดงได้ดังรูปที่ 4.6, 4.7 และ 4.8 ความชันที่ได้คือค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี ( $k$ )

ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี ( $k$ ) ที่ได้จากการเขียนกราฟ แสดงดังตารางที่ 4.4

ต่อจากนั้นนำค่า  $k$  ที่ได้มาเขียนกราฟตามสมการของอาร์เรเนียสสำหรับปฏิกิริยาอันดับ

$$\text{หนึ่ง ดังนี้} \quad \ln k = \frac{-E_a}{RT} + \ln A \quad (4.5)$$

โดยที่  $k$  = ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีอันดับหนึ่ง (The Overall First-order Rate Constant)

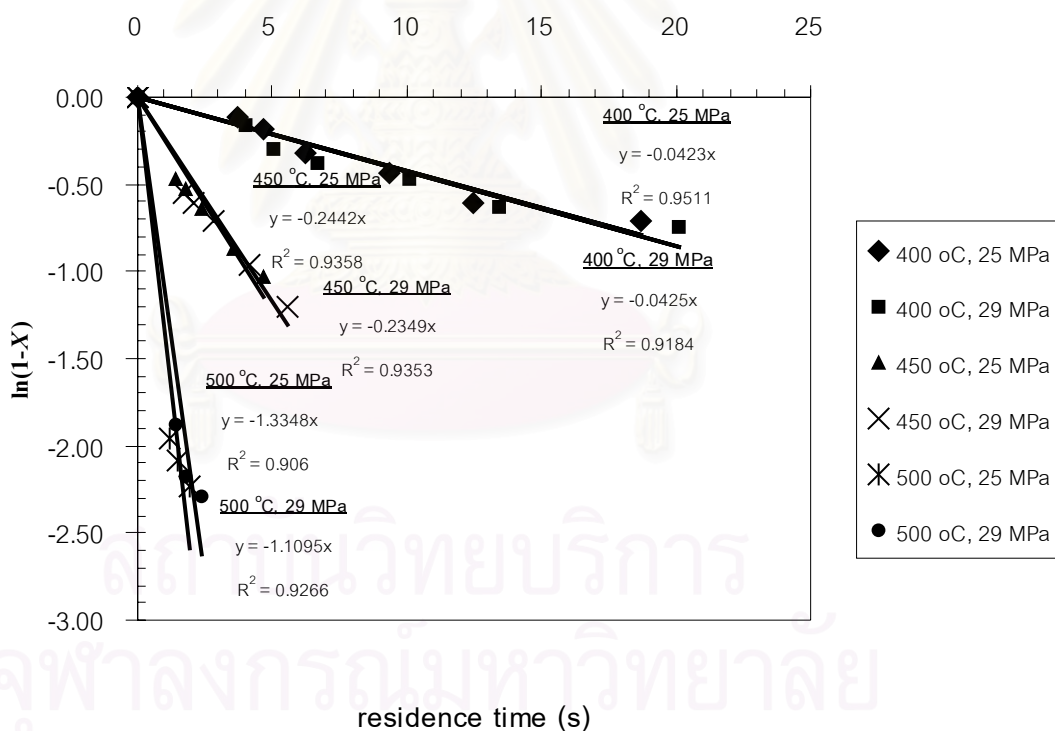
$E_a$  = ค่าพลังงานกระตุ้น (Activation Energy) (kJ/mol)

$R$  = ค่าคงที่ของแก๊ส (kJ/mol.K) (กัญจนา บุญเกียรติ, 2543)

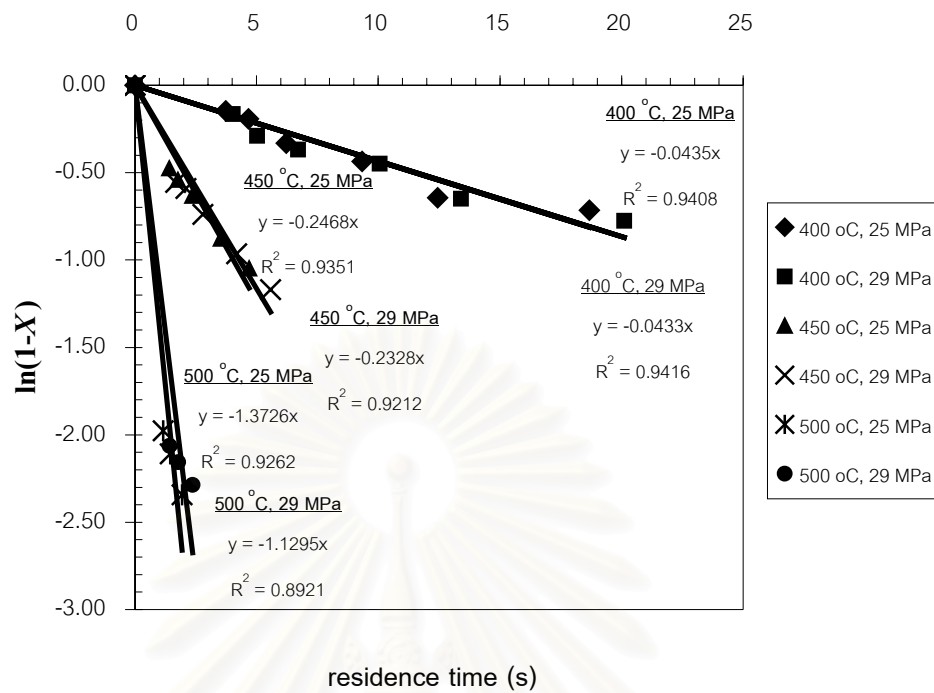
$T$  = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K)

เขียนกราฟระหว่าง  $\ln k$  กับ  $1/T$  แสดงดังรูปที่ 4.9 ได้จุดตัดแกน  $y$  คือ  $\ln A$  และความชันเท่ากับ  $-E_a / RT$  ได้ค่า  $A = 10^{9.86}$ ,  $E_a = 145$  kJ/mol

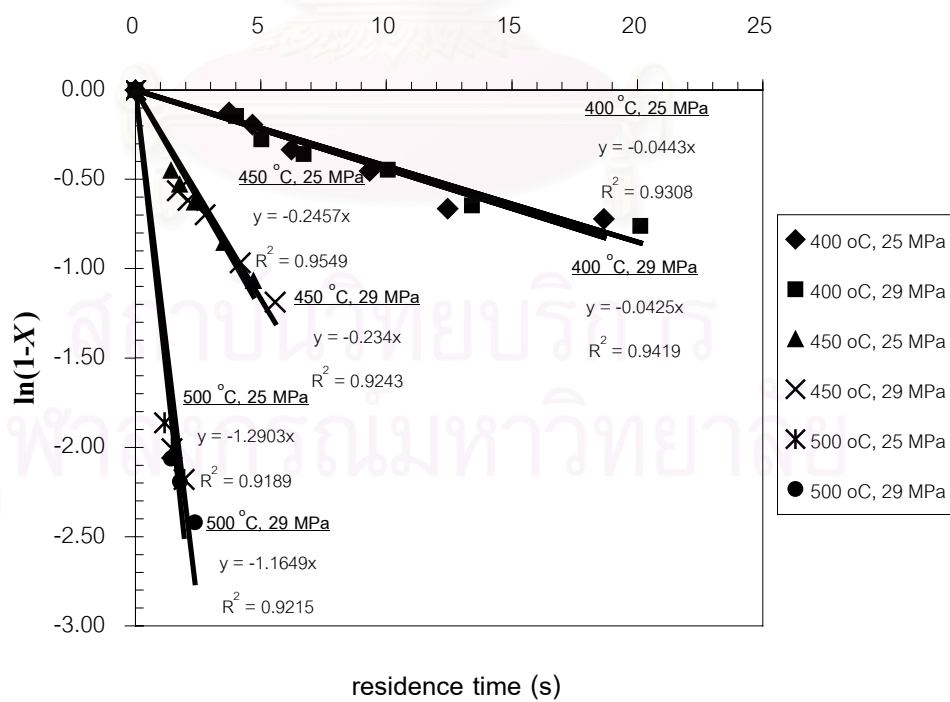
ต่อจากนั้นนำค่า  $E_a$  และ ค่า  $A$  ที่ได้มาคำนวณ ค่า  $k_{cal}$  ตามสมการที่ 4.5 ซึ่งจะเห็นว่า ค่า  $k$  ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิเพียงอย่างเดียว ไม่ขึ้นกับความดันและความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้น ค่า  $k_{cal}$  แสดงดังตารางที่ 4.4



รูปที่ 4.6 ค่า  $\ln(1-X)$  เทียบกับเวลาการเกิดปฏิกิริยา เมื่อใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.059 โมล/ลิตร ที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ



รูปที่ 4.7 ค่า  $\ln(1-X)$  เทียบกับเวลาการเกิดปฏิกิริยา เมื่อใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.118 โมล/ลิตร ที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ

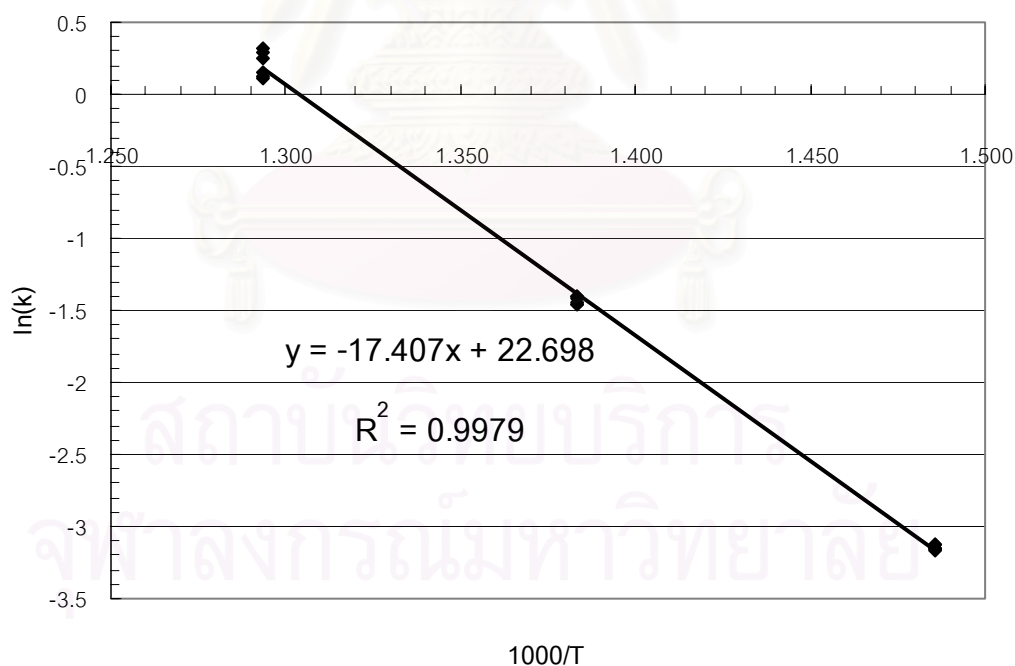


รูปที่ 4.8 ค่า  $\ln(1-X)$  เทียบกับเวลาการเกิดปฏิกิริยา เมื่อใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.236 โมล/ลิตร ที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ



ตารางที่ 4.4 ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ได้จากการเขียนความสัมพันธ์ระหว่างค่า  $\ln(1-X)$  เทียบกับเวลาการเกิดปฏิกิริยา เมื่อใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.059, 0.118 และ 0.236 โมล/ลิตร ที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ

Conditions	$k$			$k_{cal}$
	0.059 M [CH <sub>3</sub> OH] <sub>0</sub> <sup>b</sup>	0.118 M [CH <sub>3</sub> OH] <sub>0</sub> <sup>b</sup>	0.236 M [CH <sub>3</sub> OH] <sub>0</sub> <sup>b</sup>	0.059, 0.118 and 0.236 M [CH <sub>3</sub> OH] <sub>0</sub> <sup>b</sup>
400 °C, 25 MPa	0.042	0.044	0.044	0.042
400 °C, 29 MPa	0.043	0.043	0.043	0.042
450 °C, 25 MPa	0.244	0.247	0.246	0.252
450 °C, 29 MPa	0.235	0.233	0.234	0.252
500 °C, 25 MPa	1.335	1.373	1.290	1.196
500 °C, 29 MPa	1.110	1.130	1.165	1.196



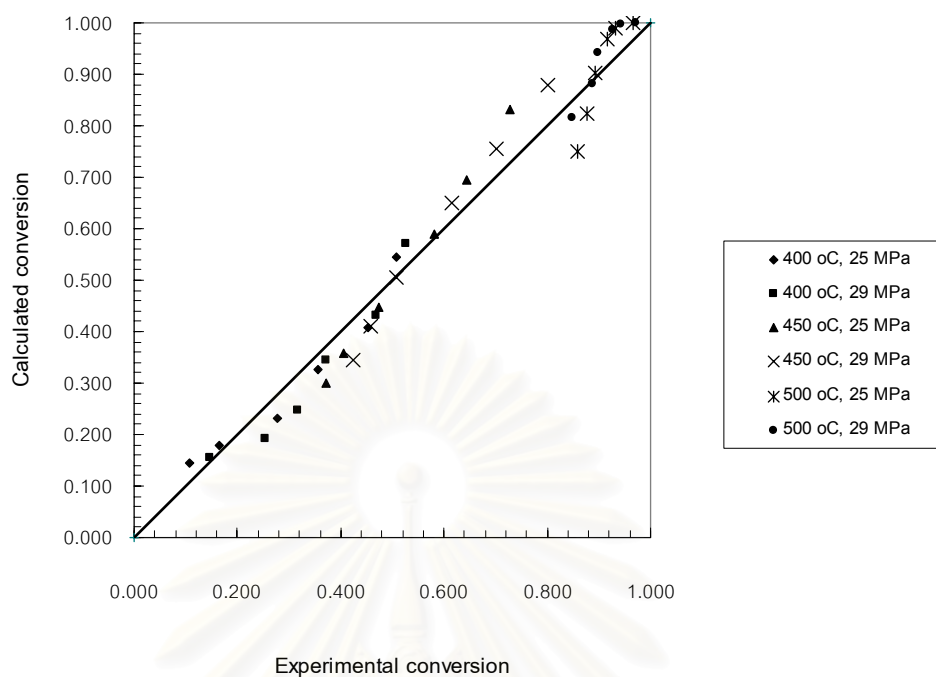
รูปที่ 4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง เทียบกับค่า  $1000/T$  เมื่อใช้ความเข้มข้นเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.059, 0.118 และ 0.236 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ

เมื่อสมมติว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ค่าสัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอลที่คำนวณ ( $X_c$ ) ที่ความดันและอุณหภูมิต่างๆ ตามสมการที่ 4.4 โดยใช้ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา ( $k_{cat}$ ) ในตารางที่ 4.4 ค่าเบี่ยงเบนสัมพัทธ์ (Average Relative Deviation:  $ARD = 100(X_c - X)/X$ ) แสดงดังตารางที่ 4.1 – 4.3 ค่าเบี่ยงเบนสัมพัทธ์ คือ ค่าแตกต่างที่ได้จากการทดลองและที่ได้จากการคำนวณโดยใช้ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ถ้าค่าเบี่ยงเบนสัมพัทธ์มีค่าน้อยแสดงว่าค่าที่ได้จากการทดลองและที่ได้จากการคำนวณโดยใช้ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งมีค่าใกล้เคียงกัน จะเห็นว่าค่าเบี่ยงเบนสัมพัทธ์มีค่ามากเมื่อเวลาการเกิดปฏิกิริยามีค่าน้อย เพราะค่าเบี่ยงเบนสัมพัทธ์จะเปลี่ยนไปอย่างมาก เมื่อค่าสัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอลมีการเปลี่ยนไปเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ภาพรวมของค่าเฉลี่ยสัมพัทธ์ของแต่ละความดันและอุณหภูมิต่างๆ จะแสดงโดยใช้ค่าสัมบูรณ์ของค่าเฉลี่ยเบี่ยงเบนสัมพัทธ์ (The Absolute Average Relative Deviations:  $|ARDs|$ ) แสดงดังตารางที่ 4.5 จะเห็นว่าค่าสัมบูรณ์ของค่าเฉลี่ยเบี่ยงเบนสัมพัทธ์ ที่ความดันและอุณหภูมิต่างๆ มีค่าต่ำกว่า 15 เปอร์เซ็นต์

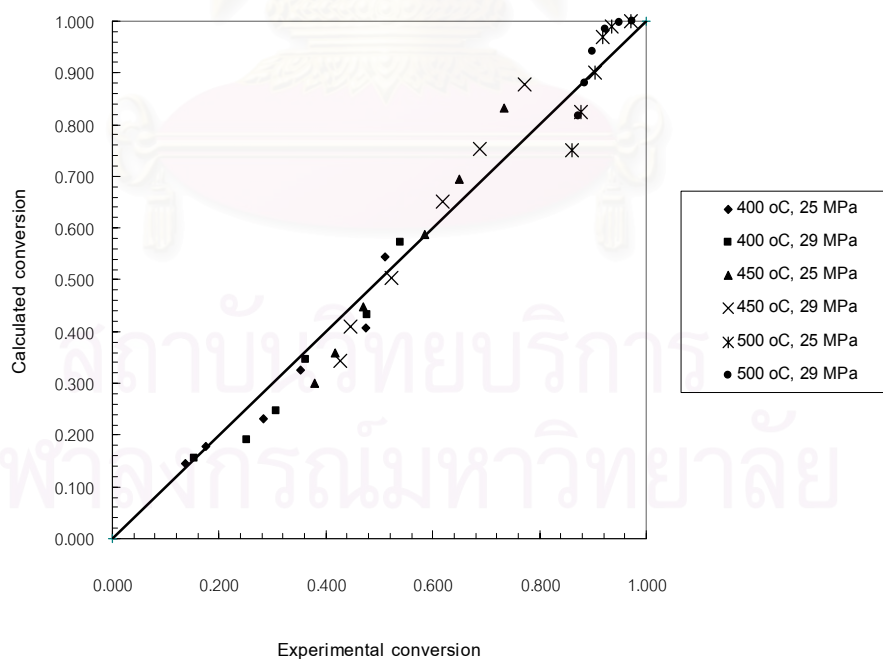
**ตารางที่ 4.5** ค่าสัมบูรณ์ของค่าเฉลี่ยเบี่ยงเบนสัมพัทธ์ ระหว่างสัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอลที่ได้จากการคำนวณกับสัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอลที่ได้จากการทดลอง

Conditions	Absolute Average Relative Deviations: $ ARDs $		
	0.059 M $[CH_3OH]_0^b$	0.118 M $[CH_3OH]_0^b$	0.236 M $[CH_3OH]_0^b$
400 °C, 25 MPa	14.454	9.347	12.793
400 °C, 29 MPa	12.891	11.053	12.479
450 °C, 25 MPa	10.058	10.082	9.805
450 °C, 29 MPa	8.855	9.963	9.540
500 °C, 25 MPa	5.828	5.600	5.325
500 °C, 29 MPa	3.995	4.309	3.832

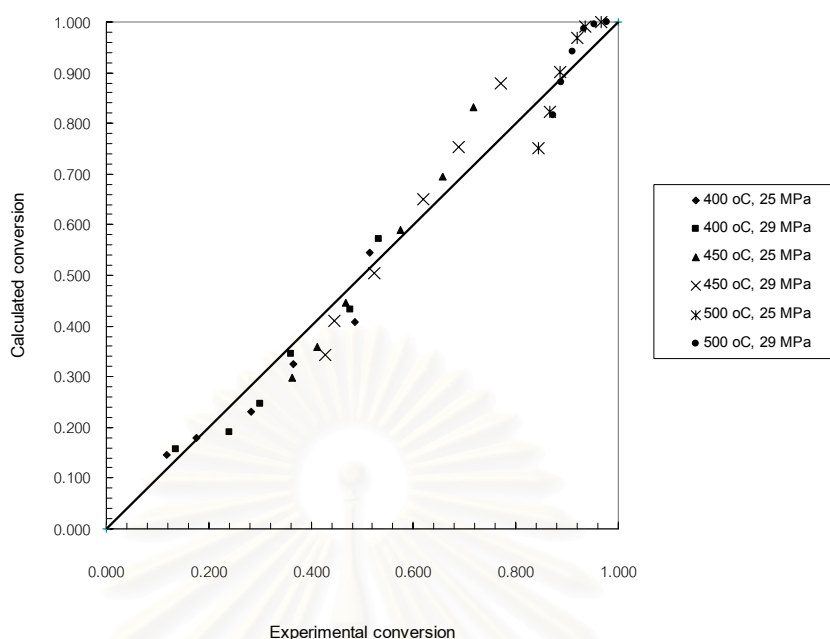
จากรูปที่ 4.10 – 4.12 จะเห็นว่า สัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอลที่ได้มาจากการทดลองและที่ได้มาจากการคำนวณตามสมการของอาร์เรเนียสสำหรับปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง มีค่าใกล้เคียงกันทุกอุณหภูมิ คือที่อุณหภูมิ 400, 450 และ 500 องศาเซลเซียส แสดงว่า เมื่อสมมติให้ปฏิกิริยาเป็นแบบ Overall first-order reaction พบว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลในน้ำภาวะเหนือวิกฤตเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง



**รูปที่ 4.10** สัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอลที่ได้จากการคำนวณตามสมการที่เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งกับการทดลองเมื่อใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.059 โมล/ลิตร



**รูปที่ 4.11** สัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอลที่ได้จากการคำนวณตามสมการที่เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งกับการทดลองเมื่อใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.118 โมล/ลิตร



**รูปที่ 4.12** สัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอลที่ได้จากการคำนวณตามสมการที่เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งกับการทดลองเมื่อใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.236 โมล/ลิตร

การวิเคราะห์กลไกการเกิดปฏิกิริยา สามารถพิจารณาจากผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น โดยผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่คือแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ถ้าสมมติว่าขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเป็นดังนี้



สมมติให้แต่ละขั้นตอนเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง จะสามารถเขียนสมการสำหรับค่าความเข้มข้นสำหรับแต่ละองค์ประกอบเป็นฟังก์ชันกับเวลาในการเกิดปฏิกิริยา ได้ดังนี้ (Levenspiel, 1999)

$$Y_1 = 1 - X_1 = C_1 / C_{1,0} = \exp(-k_{12}\tau) \quad (4.6)$$

$$Y_2 = C_2 / C_{1,0} = k_{12} [\exp(-k_{12}\tau) - \exp(-k_{23}\tau)] / (k_{23} - k_{12}) \quad (4.7)$$

$$Y_3 = C_3 / C_{1,0} = 1 - [k_{23} \exp(-k_{12}\tau) - k_{12} \exp(-k_{23}\tau)] / (k_{23} - k_{12}) \quad (4.8)$$

โดยที่	$C_1$	คือ	ความเข้มข้นของเมทานอลที่เหลือจากปฏิกิริยา
	$C_2$	คือ	ความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในผลิตภัณฑ์
	$C_3$	คือ	ความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในผลิตภัณฑ์
	$C_{1,0}$	คือ	ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้น
	$Y_1$	คือ	อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลที่เหลือจากปฏิกิริยา
	$Y_2$	คือ	อัตราส่วนโดยโมลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในผลิตภัณฑ์เทียบกับเมทานอลเริ่มต้น
	$Y_3$	คือ	อัตราส่วนโดยโมลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในผลิตภัณฑ์เทียบกับเมทานอลเริ่มต้น

ซึ่งค่าของ  $k_{12}$  ได้มาจากวิธีการถดถอยเชิงเส้น (linear regression analysis) ชั้นแรก จะอาศัยความสัมพันธ์ของค่าสัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอลที่ขึ้นอยู่กับเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ดังสมการ 4.6 ซึ่งจะเขียนค่า  $-\ln(1-X)$  กับ  $\tau$  โดยค่า  $X$  ได้มาจากผลการทดลอง ซึ่งค่าความชันที่ได้จากกราฟ ก็คือค่า  $k_{12}$

เมื่อใส่ค่า  $k_{12}$ ,  $Y_{CO}$  และ  $Y_{CO_2}$  ที่ได้จากการทดลอง และค่า  $\tau$  ลงไปในสมการ 4.7, 4.8 และใช้วิธีการถดถอยไม่เป็นเชิงเส้น (non-linear regression analysis) ก็จะได้ค่า  $k_{23}$

ค่า  $k_{12}$  และ  $k_{23}$  แสดงดังตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 ผลค่า  $k_{12}$  และ  $k_{23}$

conditions	0.059 M $[\text{CH}_3\text{OH}]_0^b$		0.118 M $[\text{CH}_3\text{OH}]_0^b$		0.236 M $[\text{CH}_3\text{OH}]_0^b$	
	$k_{12}$	$k_{23}$	$k_{12}$	$k_{23}$	$k_{12}$	$k_{23}$
400 °C, 25 MPa	0.042	0.152	0.044	0.182	0.044	0.182
450 °C, 25 MPa	0.244	0.214	0.247	0.238	0.246	0.305
500 °C, 25 MPa	1.335	0.451	1.373	0.420	1.290	0.450
400 °C, 29 MPa	0.042	0.135	0.043	0.165	0.043	0.175
450 °C, 29 MPa	0.235	0.201	0.233	0.220	0.234	0.260
500 °C, 29 MPa	1.1095	0.414	1.130	0.425	1.165	0.430

จะเห็นว่า ที่ 400 องศาเซลเซียส ค่า  $k_{23} > k_{12}$  ไม่ว่าจะใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.059, 0.118 และ 0.236 โมลต่อลิตร หรือจะใช้ความดัน 25 – 29

เมกะพาสคัล ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่า ที่ 400 องศาเซลเซียส ปฏิกริยาออกซิเดชันของเมทานอลไปเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เป็นขั้นควบคุมปฏิกริยา (rate – controlling step) แต่ที่ 450 และ 500 องศาเซลเซียส ค่า  $k_{23} < k_{12}$  ไม่ว่าจะใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.059, 0.118 และ 0.236 โมลต่อลิตร หรือจะใช้ความดัน 25 – 29 เมกะพาสคัล ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่า ที่ 450 และ 500 องศาเซลเซียส ปฏิกริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ไปเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นขั้นควบคุมปฏิกริยา

จากค่า  $k_{12}$  และ  $k_{23}$  ที่คำนวณได้ นำกลับไปคำนวณค่า  $Y_{MeOH(c)}$ ,  $Y_{CO(c)}$  และ  $Y_{CO_2(c)}$  ตามสมการ 4.6 – 4.8 ข้อมูลแสดงดังตารางที่ 4.7 – 4.9 นำข้อมูลที่ได้ไปเขียนความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนโดยโมลของสารที่ได้จากการทดลองและที่ได้จากการคำนวณโดยใช้ปฏิกริยาอันดับหนึ่งเทียบกับเวลาการเกิดปฏิกริยา แสดงดังรูปที่ 4.13 – 4.30

จากรูปที่ 4.13 – 4.30 จะเห็นว่า การทำนายกลไกการเกิดปฏิกริยาตามขั้นตอนการเกิดปฏิกริยา



ให้ผลการทำนายสัดส่วนโดยโมลของเมทานอลได้ดีทุกภาวะการทดลอง แต่การทำนายผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สซึ่งประกอบด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ มีความคลาดเคลื่อนสูง ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากข้อจำกัดของเครื่องมือวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ซึ่งไม่ได้ทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สแบบโดยตรง (on-line)

เมื่อพิจารณารูปที่ 4.13 – 4.30 พบว่าผลที่ได้จากการคำนวณและที่ได้จากการทดลองมีแนวโน้มเหมือนกัน กล่าวคือ อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อเวลาในการเกิดปฏิกริยามากขึ้น และลดลงอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น กล่าวได้ว่า อัตราการเกิดปฏิกริยาเพิ่มมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น ไม่ว่าจะใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.059, 0.118 และ 0.236 โมลต่อลิตร ทุกความดันและทุกอุณหภูมิ ซึ่งจะตรงข้ามกับอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ที่เป็นผลิตภัณฑ์ขั้นสุดท้ายของกลไกการเกิดปฏิกริยา คืออัตราส่วนโดยโมลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ จะเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเมื่อเวลาในการเกิดปฏิกริยาเพิ่มมากขึ้น และจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

สำหรับอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่า ที่ 400 และ 450 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเมื่อเวลาในการเกิดปฏิกริยาเพิ่มมากขึ้น แต่ที่ 500 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของแก๊ส



คาร์บอนมอนอกไซด์จะมีจุดสูงสุดที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยาหนึ่ง และจากนั้นอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะลดลงเมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น

จากการศึกษาด้านจลนพลศาสตร์ พบว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลในน้ำภาวะเหนือวิกฤต เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ซึ่งสามารถพิจารณาได้ 2 วิธี คือ สมมติให้ปฏิกิริยาเป็นแบบ Overall first-order reaction กับการสมมติโดยใช้กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่แต่ละขั้นตอนเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง พบว่าการทำนายโดยใช้ Overall first-order reaction ให้ผลดีทุกอุณหภูมิโดยเฉพาะที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส แต่การทำนายโดยใช้กลไกการเกิดปฏิกิริยาให้ผลดีเฉพาะการทำนายการเปลี่ยนของเมทานอล



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.7 ค่าอัตราส่วนโดยโมลของสารต่อเมทานอลเริ่มต้นโดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.059 โมล/ลิตร ที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ

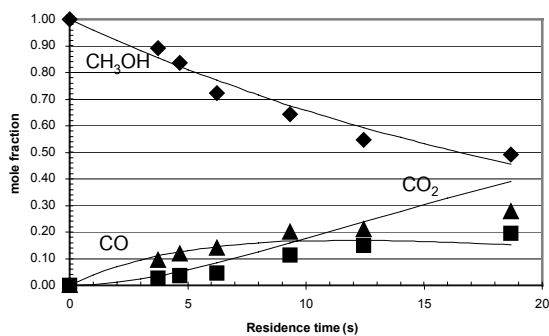
residence		25 MPa							residence		29 MPa						
time (s)	$Y_{MeOH}$	$Y_{CO}$	$Y_{CO_2}$	รวม	$Y_{MeOH (C)}$	$Y_{CO (C)}$	$Y_{CO_2 (C)}$	รวม	time (s)	$Y_{MeOH}$	$Y_{CO}$	$Y_{CO_2}$	รวม	$Y_{MeOH (C)}$	$Y_{CO (C)}$	$Y_{CO_2 (C)}$	รวม
400 °C									400 °C								
3.7	0.893	0.026	0.095	1.013	0.855	0.109	0.035	1.000	4.0	0.853	0.035	0.102	0.990	0.843	0.120	0.037	1.000
4.7	0.836	0.037	0.119	0.992	0.823	0.125	0.052	1.000	5.0	0.746	0.060	0.142	0.948	0.808	0.138	0.054	1.000
6.2	0.723	0.047	0.140	0.910	0.771	0.145	0.084	1.000	6.7	0.684	0.067	0.181	0.932	0.753	0.159	0.088	1.000
9.3	0.644	0.114	0.201	0.959	0.677	0.165	0.158	1.000	10.1	0.627	0.160	0.239	1.025	0.653	0.181	0.166	1.000
12.4	0.548	0.148	0.210	0.906	0.594	0.168	0.237	1.000	13.4	0.531	0.184	0.255	0.970	0.566	0.184	0.249	1.000
18.7	0.492	0.196	0.277	0.965	0.458	0.152	0.390	1.000	20.1	0.475	0.262	0.289	1.026	0.426	0.165	0.409	1.000
450 °C									450 °C								
1.4	0.627	0.145	0.188	0.961	0.709	0.249	0.042	1.000	1.7	0.576	0.194	0.237	1.007	0.675	0.273	0.052	1.000
1.8	0.593	0.172	0.231	0.996	0.650	0.287	0.062	1.000	2.1	0.542	0.241	0.253	1.036	0.612	0.311	0.077	1.000
2.4	0.525	0.189	0.221	0.935	0.563	0.335	0.102	1.000	2.8	0.492	0.263	0.297	1.051	0.520	0.357	0.123	1.000
3.5	0.418	0.295	0.256	0.970	0.423	0.384	0.193	1.000	4.2	0.384	0.228	0.335	0.947	0.375	0.395	0.230	1.000
4.7	0.356	0.335	0.251	0.942	0.317	0.391	0.291	1.000	5.6	0.299	0.283	0.344	0.926	0.270	0.389	0.341	1.000
7.1	0.271	0.409	0.339	1.019	0.179	0.343	0.478	1.000	8.4	0.198	0.270	0.397	0.865	0.140	0.319	0.541	1.000
500 °C									500 °C								
1.2	0.141	0.288	0.451	0.880	0.212	0.574	0.214	1.000	1.4	0.128	0.324	0.474	0.925	0.207	0.543	0.251	1.000
1.5	0.124	0.350	0.475	0.949	0.144	0.567	0.289	1.000	1.8	0.113	0.336	0.549	0.998	0.139	0.525	0.335	1.000
1.9	0.107	0.391	0.555	1.054	0.075	0.516	0.408	1.000	2.4	0.098	0.344	0.558	1.000	0.072	0.462	0.465	1.000
2.9	0.085	0.511	0.560	1.156	0.021	0.376	0.603	1.000	3.6	0.074	0.423	0.655	1.152	0.019	0.312	0.668	1.000
3.9	0.068	0.448	0.618	1.134	0.006	0.255	0.740	1.000	4.7	0.051	0.345	0.696	1.092	0.005	0.195	0.800	1.000
5.8	0.034	0.454	0.659	1.147	0.000	0.109	0.890	1.000	7.1	0.027	0.301	0.714	1.042	0.000	0.071	0.929	1.000

ตารางที่ 4.8 ค่าอัตราส่วนโดยโมลของสารต่อเมทานอลเริ่มต้นโดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.118 โมล/ลิตร ที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ

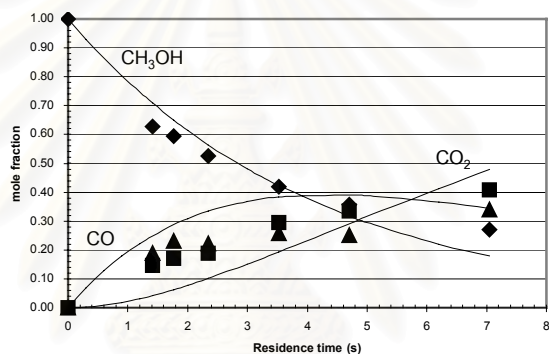
residence		25 MPa							residence		29 MPa						
time (s)	$Y_{MeOH}$	$Y_{CO}$	$Y_{CO_2}$	รวม	$Y_{MeOH(C)}$	$Y_{CO(C)}$	$Y_{CO_2(C)}$	รวม	time (s)	$Y_{MeOH}$	$Y_{CO}$	$Y_{CO_2}$	รวม	$Y_{MeOH(C)}$	$Y_{CO(C)}$	$Y_{CO_2(C)}$	รวม
400 °C									400 °C								
3.7	0.864	0.023	0.102	0.990	0.848	0.109	0.043	1.000	4.0	0.847	0.043	0.124	1.015	0.841	0.115	0.044	1.000
4.7	0.825	0.043	0.141	1.009	0.814	0.123	0.062	1.000	5.0	0.749	0.058	0.126	0.932	0.806	0.130	0.064	1.000
6.2	0.718	0.050	0.152	0.920	0.760	0.140	0.100	1.000	6.7	0.692	0.119	0.172	0.983	0.750	0.148	0.103	1.000
9.3	0.647	0.135	0.235	1.017	0.663	0.153	0.184	1.000	10.1	0.638	0.159	0.250	1.048	0.649	0.162	0.189	1.000
12.4	0.525	0.137	0.239	0.901	0.578	0.151	0.270	1.000	13.4	0.523	0.183	0.190	0.896	0.562	0.159	0.279	1.000
18.7	0.489	0.201	0.250	0.940	0.440	0.130	0.431	1.000	20.1	0.460	0.294	0.242	0.996	0.421	0.136	0.443	1.000
450 °C									450 °C								
1.4	0.621	0.161	0.221	1.003	0.706	0.247	0.047	1.000	1.7	0.573	0.188	0.247	1.008	0.678	0.267	0.056	1.000
1.8	0.582	0.194	0.236	1.012	0.647	0.284	0.069	1.000	2.1	0.554	0.200	0.254	1.008	0.615	0.303	0.082	1.000
2.4	0.531	0.199	0.234	0.964	0.560	0.328	0.112	1.000	2.8	0.477	0.228	0.269	0.974	0.523	0.345	0.132	1.000
3.5	0.415	0.300	0.284	0.999	0.419	0.370	0.211	1.000	4.2	0.381	0.246	0.305	0.932	0.378	0.378	0.244	1.000
4.7	0.350	0.335	0.394	1.079	0.313	0.371	0.315	1.000	5.6	0.311	0.361	0.389	1.061	0.273	0.368	0.359	1.000
7.1	0.266	0.412	0.450	1.127	0.175	0.315	0.510	1.000	8.4	0.229	0.521	0.488	1.238	0.143	0.293	0.564	1.000
500 °C									500 °C								
1.2	0.138	0.293	0.613	1.045	0.203	0.592	0.205	1.000	1.4	0.127	0.336	0.631	1.094	0.201	0.554	0.245	1.000
1.5	0.121	0.338	0.650	1.109	0.136	0.587	0.277	1.000	1.8	0.116	0.391	0.680	1.186	0.134	0.538	0.328	1.000
1.9	0.096	0.366	0.644	1.106	0.070	0.538	0.392	1.000	2.4	0.102	0.368	0.679	1.149	0.069	0.476	0.455	1.000
2.9	0.082	0.393	0.647	1.122	0.019	0.399	0.583	1.000	3.6	0.076	0.404	0.679	1.159	0.018	0.325	0.657	1.000
3.9	0.065	0.369	0.635	1.069	0.005	0.276	0.719	1.000	4.7	0.051	0.317	0.669	1.037	0.005	0.207	0.789	1.000
5.8	0.028	0.335	0.751	1.114	0.000	0.125	0.875	1.000	7.1	0.025	0.294	0.772	1.092	0.000	0.078	0.922	1.000

ตารางที่ 4.9 ค่าอัตราส่วนโดยโมลของสารต่อเมทานอลเริ่มต้นโดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.236 โมล/ลิตร ที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ

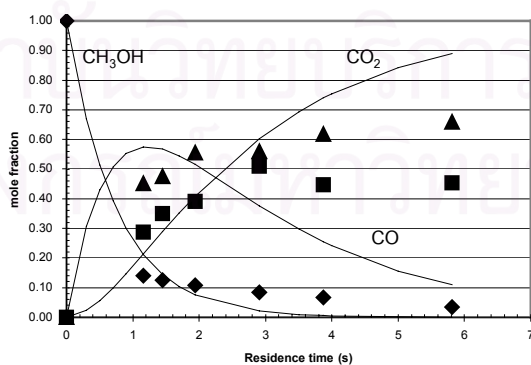
25 MPa									29 MPa								
residence time (s)	Y <sub>MeOH</sub>	Y <sub>CO</sub>	Y <sub>CO2</sub>	รวม	Y <sub>MeOH (C)</sub>	Y <sub>CO (C)</sub>	Y <sub>CO2 (C)</sub>	รวม	residence time (s)	Y <sub>MeOH</sub>	Y <sub>CO</sub>	Y <sub>CO2</sub>	รวม	Y <sub>MeOH (C)</sub>	Y <sub>CO (C)</sub>	Y <sub>CO2 (C)</sub>	รวม
400 °C									400 °C								
3.7	0.883	0.025	0.105	1.013	0.848	0.109	0.043	1.000	4.0	0.864	0.040	0.120	1.025	0.841	0.113	0.046	1.000
4.7	0.823	0.047	0.146	1.017	0.814	0.123	0.062	1.000	5.0	0.758	0.057	0.124	0.939	0.806	0.127	0.067	1.000
6.2	0.716	0.050	0.156	0.922	0.760	0.140	0.100	1.000	6.7	0.699	0.119	0.171	0.989	0.750	0.143	0.107	1.000
9.3	0.636	0.137	0.238	1.010	0.663	0.153	0.184	1.000	10.1	0.640	0.196	0.233	1.068	0.649	0.155	0.196	1.000
12.4	0.514	0.147	0.247	0.908	0.578	0.151	0.270	1.000	13.4	0.524	0.211	0.246	0.981	0.562	0.152	0.286	1.000
18.7	0.486	0.255	0.276	1.017	0.440	0.130	0.431	1.000	20.1	0.468	0.316	0.271	1.054	0.421	0.128	0.451	1.000
450 °C									450 °C								
1.4	0.637	0.170	0.234	1.041	0.707	0.235	0.058	1.000	1.7	0.569	0.197	0.257	1.024	0.676	0.259	0.065	1.000
1.8	0.589	0.199	0.252	1.041	0.648	0.267	0.085	1.000	2.1	0.540	0.201	0.268	1.009	0.613	0.292	0.095	1.000
2.4	0.532	0.205	0.244	0.982	0.561	0.303	0.136	1.000	2.8	0.497	0.211	0.281	0.989	0.521	0.328	0.151	1.000
3.5	0.425	0.304	0.297	1.026	0.420	0.329	0.251	1.000	4.2	0.380	0.256	0.322	0.959	0.376	0.349	0.275	1.000
4.7	0.343	0.348	0.429	1.121	0.315	0.318	0.368	1.000	5.6	0.305	0.385	0.404	1.094	0.272	0.330	0.399	1.000
7.1	0.284	0.442	0.518	1.244	0.177	0.250	0.573	1.000	8.4	0.216	0.521	0.483	1.221	0.142	0.249	0.610	1.000
500 °C									500 °C								
1.2	0.155	0.282	0.549	0.987	0.223	0.567	0.209	1.000	1.4	0.127	0.349	0.629	1.105	0.191	0.558	0.251	1.000
1.5	0.134	0.331	0.613	1.079	0.154	0.563	0.283	1.000	1.8	0.112	0.413	0.673	1.198	0.126	0.538	0.335	1.000
1.9	0.113	0.377	0.647	1.137	0.082	0.516	0.402	1.000	2.4	0.089	0.409	0.701	1.198	0.063	0.472	0.464	1.000
2.9	0.079	0.393	0.656	1.128	0.024	0.379	0.597	1.000	3.6	0.068	0.469	0.725	1.262	0.016	0.319	0.665	1.000
3.9	0.065	0.386	0.675	1.126	0.007	0.258	0.735	1.000	4.7	0.047	0.375	0.719	1.141	0.004	0.201	0.795	1.000
5.8	0.032	0.353	0.793	1.179	0.001	0.112	0.888	1.000	7.1	0.021	0.336	0.775	1.132	0.000	0.074	0.925	1.000



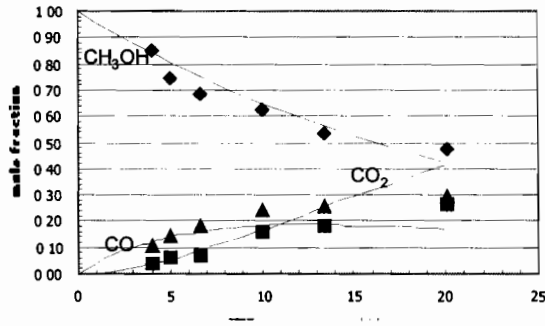
รูปที่ 4.13 อัตราส่วนโดยโมลที่ได้จากการทดลองของเมทานอล (◆), แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (▲), และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (■): —, คำนวณโดยใช้ first-order reaction โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.059 โมล/ลิตร อุณหภูมิ 400 °C และความดัน 25 MPa



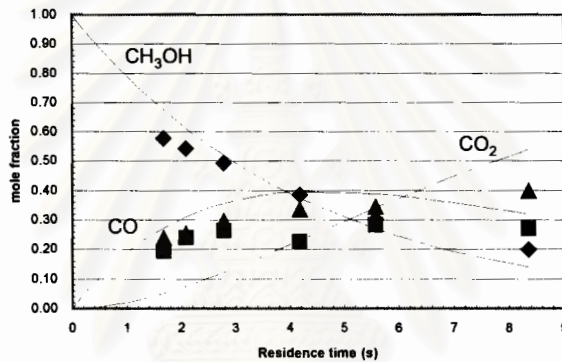
รูปที่ 4.14 อัตราส่วนโดยโมลที่ได้จากการทดลองของเมทานอล (◆), แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (▲), และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (■): —, คำนวณโดยใช้ first-order reaction โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.059 โมล/ลิตร อุณหภูมิ 450 °C และความดัน 25 MPa



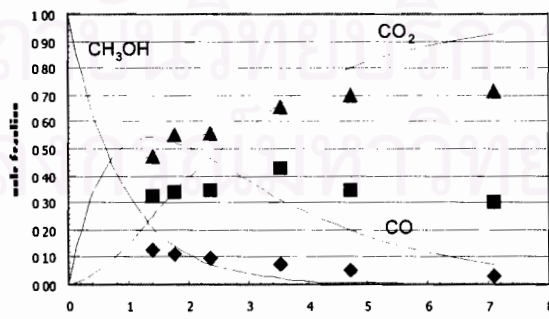
รูปที่ 4.15 อัตราส่วนโดยโมลที่ได้จากการทดลองของเมทานอล (◆), แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (▲), และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (■): —, คำนวณโดยใช้ first-order reaction โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.059 โมล/ลิตร อุณหภูมิ 500 °C และความดัน 25 MPa



รูปที่ 4.16 อัตราส่วนโดยโมลที่ได้จากการทดลองของเมทานอล (◆), แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (▲), และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (■): —, คำนวณโดยใช้ first-order reaction โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.059 โมล/ลิตร อุณหภูมิ 400 °C และความดัน 29 MPa

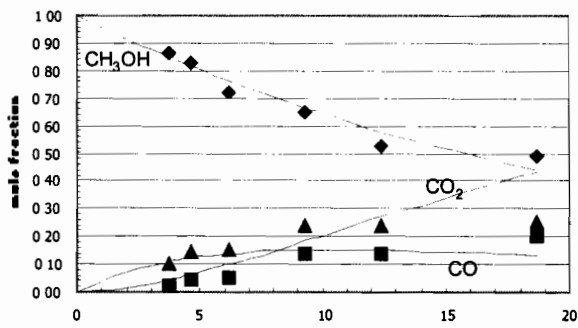


รูปที่ 4.17 อัตราส่วนโดยโมลที่ได้จากการทดลองของเมทานอล (◆), แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (▲), และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (■): —, คำนวณโดยใช้ first-order reaction โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.059 โมล/ลิตร อุณหภูมิ 450 °C และความดัน 29 MPa

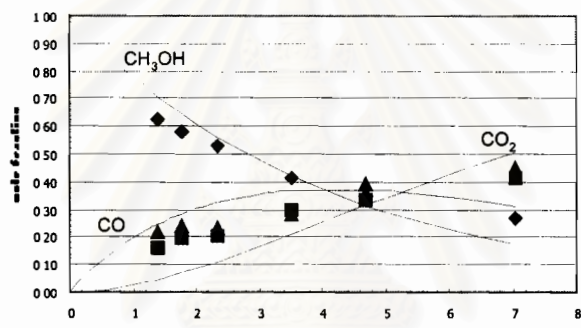


รูปที่ 4.18 อัตราส่วนโดยโมลที่ได้จากการทดลองของเมทานอล (◆), แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (▲), และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (■): —, คำนวณโดยใช้ first-order reaction โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.059 โมล/ลิตร อุณหภูมิ 500 °C และความดัน 29 MPa

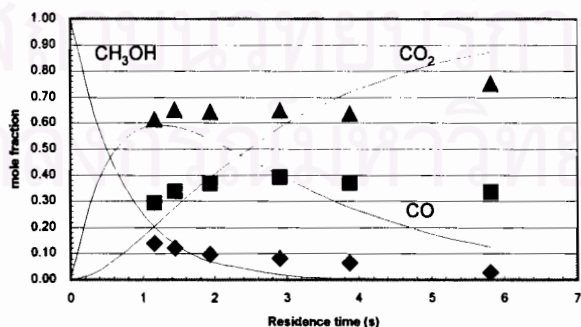




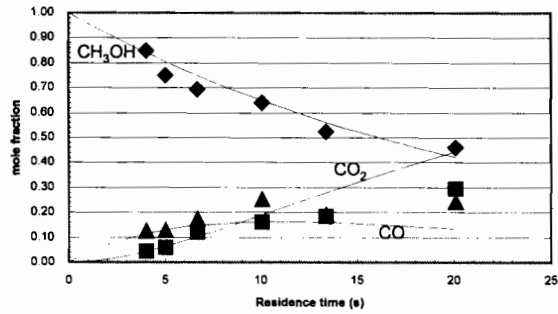
รูปที่ 4.19 อัตราส่วนโดยโมลที่ได้จากการทดลองของเมทานอล (◆), แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (▲), และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (■): —, คำนวณโดยใช้ first-order reaction โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.118 โมล/ลิตร อุณหภูมิ 400 °C และความดัน 25 MPa



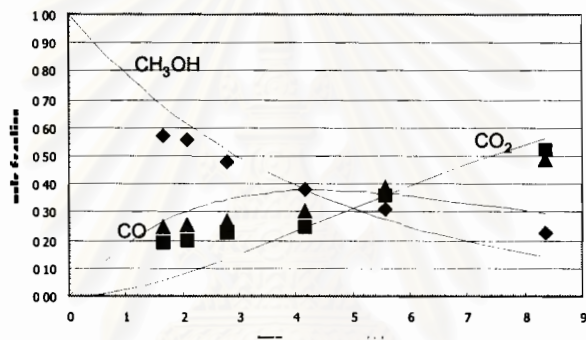
รูปที่ 4.20 อัตราส่วนโดยโมลที่ได้จากการทดลองของเมทานอล (◆), แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (▲), และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (■): —, คำนวณโดยใช้ first-order reaction โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.118 โมล/ลิตร อุณหภูมิ 450 °C และความดัน 25 MPa



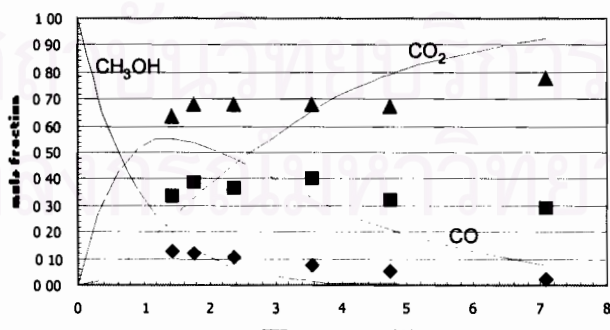
รูปที่ 4.21 อัตราส่วนโดยโมลที่ได้จากการทดลองของเมทานอล (◆), แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (▲), และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (■): —, คำนวณโดยใช้ first-order reaction โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.118 โมล/ลิตร อุณหภูมิ 500 °C และความดัน 25 MPa



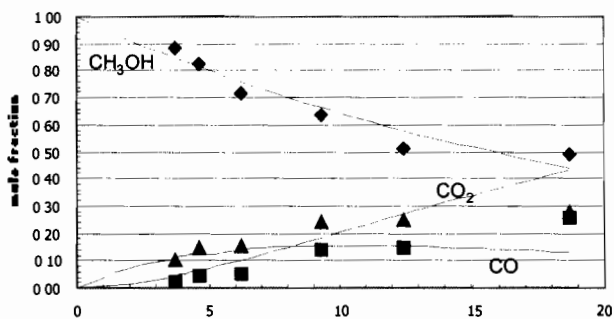
รูปที่ 4.22 อัตราส่วนโดยโมลที่ได้จากการทดลองของเมทานอล (◆), แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (▲), และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (■): —, คำนวณโดยใช้ first-order reaction โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.118 โมล/ลิตร อุณหภูมิ 400 °C และความดัน 29 MPa



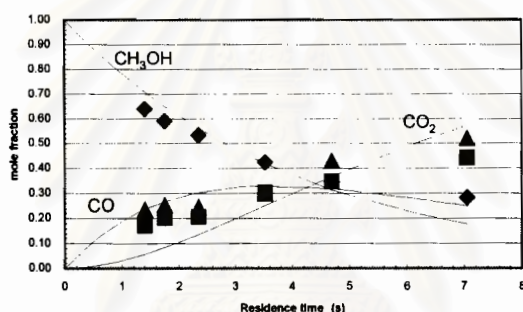
รูปที่ 4.23 อัตราส่วนโดยโมลที่ได้จากการทดลองของเมทานอล (◆), แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (▲), และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (■): —, คำนวณโดยใช้ first-order reaction โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.118 โมล/ลิตร อุณหภูมิ 450 °C และความดัน 29 MPa



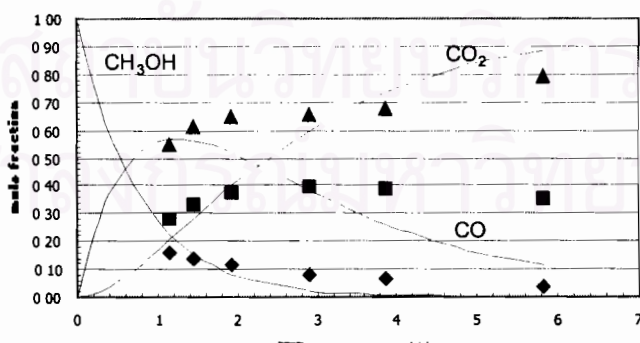
รูปที่ 4.24 อัตราส่วนโดยโมลที่ได้จากการทดลองของเมทานอล (◆), แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (▲), และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (■): —, คำนวณโดยใช้ first-order reaction โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.118 โมล/ลิตร อุณหภูมิ 500 °C และความดัน 29 MPa



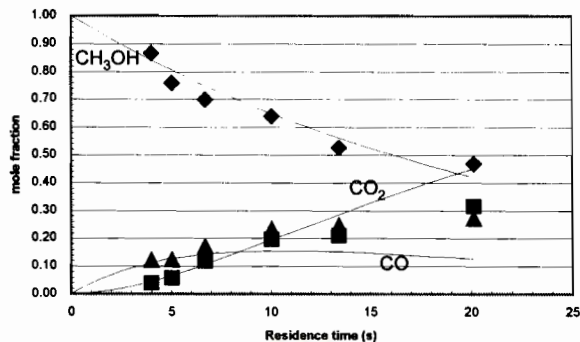
รูปที่ 4.25 อัตราส่วนโดยโมลที่ได้จากการทดลองของเมทานอล (◆), แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (▲), และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (■): —, คำนวณโดยใช้ first-order reaction โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.236 โมล/ลิตร อุณหภูมิ 400 °C และความดัน 25 MPa



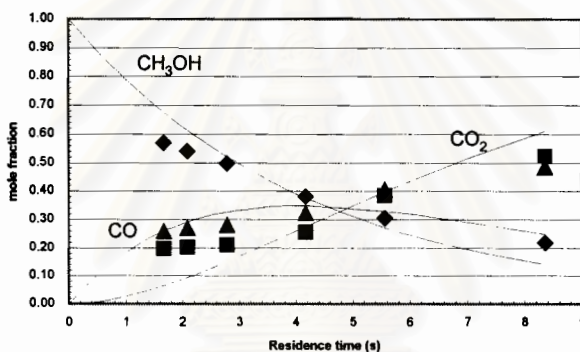
รูปที่ 4.26 อัตราส่วนโดยโมลที่ได้จากการทดลองของเมทานอล (◆), แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (▲), และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (■): —, คำนวณโดยใช้ first-order reaction โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.236 โมล/ลิตร อุณหภูมิ 450 °C และความดัน 25 MPa



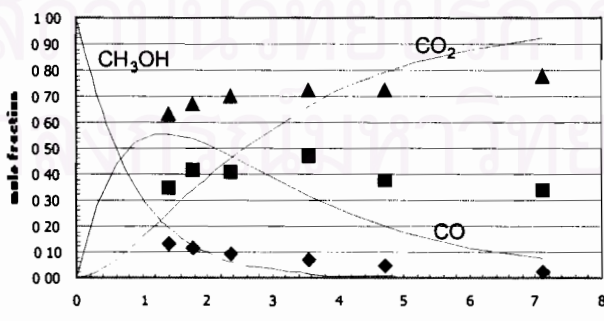
รูปที่ 4.27 อัตราส่วนโดยโมลที่ได้จากการทดลองของเมทานอล (◆), แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (▲), และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (■): —, คำนวณโดยใช้ first-order reaction โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.236 โมล/ลิตร อุณหภูมิ 500 °C และความดัน 25 MPa



รูปที่ 4.28 อัตราส่วนโดยโมลที่ได้จากการทดลองของเมทานอล (◆), แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (▲), และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (■): —, คำนวณโดยใช้ first-order reaction โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.236 โมล/ลิตร อุณหภูมิ 400 °C และความดัน 29 MPa



รูปที่ 4.29 อัตราส่วนโดยโมลที่ได้จากการทดลองของเมทานอล (◆), แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (▲), และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (■): —, คำนวณโดยใช้ first-order reaction โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.236 โมล/ลิตร อุณหภูมิ 450 °C และความดัน 29 MPa



รูปที่ 4.30 อัตราส่วนโดยโมลที่ได้จากการทดลองของเมทานอล (◆), แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (▲), และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (■): —, คำนวณโดยใช้ first-order reaction โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.236 โมล/ลิตร อุณหภูมิ 500 °C และความดัน 29 MPa

#### 4.5 การเปรียบเทียบผลงานวิจัยกับงานวิจัยต่างประเทศ

จากตารางที่ 4.10 จะเห็นว่า งานวิจัยนี้ใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นมากกว่างานวิจัยที่ผ่านมา โดยค่าสูงสุดมีค่ามากกว่าค่าสูงสุดของงานวิจัยอื่นถึงเกือบ 3 เท่า และแปรค่าความดันเพิ่มอีกหนึ่งค่า คือทำที่ 29 เมกะพาสคัล เพื่อดูว่าเมื่อความดันมากขึ้นจะมีผลต่อสัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอลหรือไม่ เมื่อระบบเข้าสู่ภาวะเหนือวิกฤต ซึ่งพบว่าเมื่อความดันมากขึ้น ไม่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งแตกต่างจากงานวิจัยของ Watanabe และคณะ (2001) ที่ศึกษาผลของความดันของน้ำของปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลในน้ำภาวะเหนือวิกฤต ในเครื่องปฏิกรณ์ แบบกะ (Batch Reactor) ที่อุณหภูมิ 673 องศาเซลวิน และความดัน 25 – 40 เมกะพาสคัล กล่าวว่า เมื่อความดันสูงขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตลดลง อาจเนื่องจาก Watanabe และคณะ (2001) พิจารณาที่ความดันแตกต่างกันมากดังนั้นจึงสามารถเห็นความแตกต่างของผลจากความดันได้ชัดเจน

อุณหภูมิที่ใช้ในงานวิจัยนี้อยู่ในช่วงเดียวกับ Rice และคณะ (1999) และ Anitescu และคณะ (1999) แต่ Tester และคณะ (1993) และ Brock และคณะ (1996) ทำในช่วงอุณหภูมิสูงกว่า ซึ่งมีผลต่อค่าพลังงานกระตุ้น ( $E_a$ ) และค่า  $A$  โดยใช้เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง และใช้สมการของอาร์เรเนียสสำหรับปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ที่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิเพียงอย่างเดียว

พบว่า ค่า ( $E_a$ ) และ  $A$  ที่ได้จากงานวิจัยนี้มีค่าน้อยกว่างานวิจัยที่ผ่านมา และมีค่าน้อยกว่าค่า ( $E_a$ ) และ  $A$  ของงานวิจัยของ Tester และคณะ (1993) และ Brock และคณะ (1996) แต่มีค่าใกล้เคียงกับ Anitescu และคณะ (1999) ที่พิจารณาที่อุณหภูมิ 673 – 698 องศาเซลวิน

ตารางที่ 4.10 การเปรียบเทียบผลงานวิจัยกับงานวิจัยต่างประเทศ

อ้างอิง	[CH <sub>3</sub> OH] <sub>0</sub> <sup>b</sup> (mmol/L)	Oxidant	[O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> /[CH <sub>3</sub> OH] <sub>0</sub> <sup>b</sup>	T (K)	P (MPa)	τ (s)	อันดับ ปฏิกิริยา	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	A(s <sup>-1</sup> )
Tester และคณะ (1993)	1.28-5.68	O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	0.45-2.71	726-803	24.9	6.9-9.6	1	325-492	10 <sup>26.2 ± 5.8</sup>
Brock และคณะ (1996)	0.58-0.79	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	2.80-11.1	773-863	25.2	0.2-1.4	1	243-412	10 <sup>21.3 ± 5.3</sup>
Rice และคณะ (1999)	41-51	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	0.85-3.40	713-773	24.4	0.2-3.0	1	179	-
Anitescu และคณะ (1999)	45-83	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	1.50-3.00	673-773	25.6	3.2-49	1	167-189	10 <sup>11.8</sup>
	45-83	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	1.50-3.00	673-698	25.6	3.2-49	1	143	10 <sup>9.15</sup>
	45-83	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	1.50-3.00	723-773	25.6	3.2-49	1.6	254	10 <sup>18.6</sup>
งานวิจัยนี้	59-236	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	1.50-3.00	673-773	25-29	1.2-20.1	1	145	10 <sup>9.86</sup>

[CH<sub>3</sub>OH]<sub>0</sub><sup>b</sup>: ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้น (ภายในเครื่องปฏิกรณ์)



## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการวิจัยเรื่องปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลในน้ำภาวะเหนือวิกฤต โดยขั้นแรกทำการออกแบบและสร้างเครื่องปฏิกรณ์ ต่อจากนั้นศึกษาและวิเคราะห์ปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลในน้ำภาวะเหนือวิกฤตโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ที่สร้างขึ้น สารตั้งต้นที่ใช้คือสารละลายเมทานอล และตัวออกซิไดส์คือสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จากนั้นศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาโดยดูจากผลการทดลอง ที่มีการเปลี่ยนแปลงค่าปัจจัยต่างๆ ดังนี้ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างออกซิเจนต่อเมทานอลเริ่มต้น ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้น เวลาการเกิดปฏิกิริยา อุณหภูมิ และความดัน สรุปผลได้ดังนี้

5.1.1 การออกแบบและสร้างเครื่องปฏิกรณ์ ออกแบบและสร้างเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ (Tubular Flow Reactor) โดยมีปริมาตร 1.831 ลูกบาศก์เซนติเมตร ซึ่งสามารถใช้ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลในน้ำภาวะเหนือวิกฤต โดยมีเวลาการเกิดปฏิกิริยาอยู่ระหว่าง 1.2 – 20.1 วินาที

5.1.2 การศึกษาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างออกซิเจนต่อเมทานอลเริ่มต้น พบว่าเมื่อใช้ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างออกซิเจนต่อเมทานอลเริ่มต้นตั้งแต่ 1.5 - 3.0 สัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอลไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของออกซิเจนเริ่มต้น ซึ่งอัตราส่วนโดยโมลระหว่างออกซิเจนต่อเมทานอลตามมวลสารสัมพันธ์เท่ากับ 1.5 ตามสมการ  $2CH_3OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 4H_2O$  ก็เพียงพอแล้วในการเกิดปฏิกิริยา แต่เพื่อให้มั่นใจว่าออกซิเจนจะเพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยาจึงใช้อัตราส่วน 2.1 สำหรับการทดลองทั้งหมดต่อไป

### 5.1.3 อิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

สรุปได้ดังนี้

เมื่อใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.059, 0.118 และ 0.236 โมลต่อลิตร (0.1, 0.2 และ 0.4 % น้ำหนักเมทานอลต่อน้ำหนักน้ำ) พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้น เมื่อใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหลและความดันของระบบมีค่าคงที่ ตรงกับข้อสมมติฐานที่กำหนดให้ใช้การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลในน้ำภาวะเหนือวิกฤต เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ที่ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นเริ่มต้นของเมทานอลเริ่มต้น

เมื่อเวลาการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น สัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอลจะเพิ่มมากขึ้น ไม่ว่าจะใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.059, 0.118 และ 0.236 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 400, 450 และ 500 องศาเซลเซียส ความดัน 25 และ 29 เมกะพาสคัล

ผลของความดันที่ใช้ในการทดลอง พบว่า ความดัน 25 – 29 เมกะพาสคัล ไม่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลในน้ำภาวะเหนือวิกฤต เกิดได้ดีขึ้น และยังอุณหภูมิสูงขึ้นเวลาที่ใช้ในการสลายเมทานอลให้หมดไปยิ่งน้อยลง เพราะค่า  $k_{12}$  จะเพิ่มมากขึ้นเมื่อใช้อุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับสมการอาร์เรเนียสสำหรับปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ( $\ln k = -E_a / RT + \ln A$ ) ซึ่งจะเห็นว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองมีผลมากต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

5.1.4 การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลในน้ำภาวะเหนือวิกฤต ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส 450 องศาเซลเซียส และ 500 องศาเซลเซียส ความดัน 25 และ 29 เมกะพาสคัล พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้คือแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เมื่อพิจารณาแบบ Overall reaction พบว่า ปฏิกิริยาเป็นแบบ Overall first-order reaction ตามแบบจำลองของอาร์เรเนียส ทุกอุณหภูมิและความดัน และทำนายได้ดีโดยเฉพาะที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ไม่ว่าจะใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.059, 0.118 และ 0.236 โมลต่อลิตร ได้ค่า  $E_a$  เท่ากับ 145 kJ/mol และ ค่า  $A$  เท่ากับ  $10^{9.86} \text{ s}^{-1}$

เมื่อพิจารณาโดยใช้กลไกการเกิดปฏิกิริยา พบว่า ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยา คือ  $\text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{k_{12}} \text{CO} \xrightarrow{k_{23}} \text{CO}_2$  โดยสมมติให้แต่ละขั้นตอนเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง จะทำนายสัดส่วนโดยโมลของเมทานอลได้ดีทุกภาวะการทดลอง แต่ทำนายแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ได้ไม่ดีเท่าที่ควร ทั้งนี้อาจเนื่องจากข้อจำกัดของการวิเคราะห์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ศึกษาปฏิบัติการออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต โดยใช้สารอินทรีย์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นชนิดอื่น หรือมีสารตั้งต้นหลายตัวผสมกัน โดยดูจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาว่าเป็นอย่างไร รวมทั้งศึกษาผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วย เนื่องจากเมื่อนำเรื่องนี้ไปใช้งานจริงในระบบการบำบัดน้ำเสีย โดยน้ำเสียจริงจะมีสารอินทรีย์หลายชนิดผสมกันอยู่

5.2.2 ศึกษาปฏิบัติการออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิดและปริมาณต่างๆ ที่ส่งผลต่อผลิตภัณฑ์และอัตราการเกิดปฏิกิริยา

5.2.3 ควรจัดหาเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ที่สามารถนำมาวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สได้แบบโดยตรง (on – line)



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## รายการอ้างอิง

### ภาษาไทย

กัญญา บุญยเกียรติ. การคำนวณขั้นต้นในวิชาวิศวกรรมเคมี. ครั้งที่ 5. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2543.

แมน อมรสิทธิ์ และอมร เพชรสม. หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์ชวนพิมพ์, 2534.

ภัทรพรธน์ ประศาสน์สารกิจ. เทอร์โมไดนามิกส์วิศวกรรมเคมี. ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2538.

### ภาษาอังกฤษ

Anitescu, G., Zhang, Z., Tavlarides, L. L. A Kinetics Study of Methanol Oxidation in Supercritical Water. Ind. Eng. Chem. Res 38 (1999): 2231-2237.

Anitescu, G., Tavlarides, L. L., Oxidation of aroclor 1248 in supercritical water: a global kinetic study. Ind. Eng. Chem. Res. 39 (2000): 583.

Brock, E. E., Savage P. E. Detailed Chemical Kinetics Model for Supercritical Water Oxidation of C<sub>1</sub> Compounds and H<sub>2</sub>. AIChE J. 41(1995): 1874-1888.

Cheng, W. H., and Kung, H.H. Methanol production and use. New York: 1994.

Croiset, E., Rice, S. F., Hanush, R. G. Hydrogen Peroxide Decomposition in Supercritical Water. AIChE J. 43 (1997): 2343-2352.

Kee, R. J., Rupley, F. M. CHEMKIN-II: A FORTRAN Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-phase Chemical Kinetics. New York: Sandia National Laboratories, 1990.

Koda, S., Kanno, N., Fujiwara, H. Kinetics of Supercritical Water Oxidation of Methanol Studied in a CSTR by Means of Raman Spectroscopy. Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001): 40.

- Kritzer, P., Dinjus, E. An Assessment of Supercritical Water Oxidation (SCWO) Existing Problems, Possible Solutions and New Reactor Concepts. Chem. Eng. J. 83 (2001): 207-214.
- Lee, M. L. and Markides, K. E., Eds. Analytical Supercritical Fluid Chromatography and Extraction. UT: Chromatography Conferences, Inc., Provo, 1990.
- Levenspiel, O. Chemical Reaction Engineering. New York: John Wiley & Sons, 1999.
- McHugh, M. A., Krukonis, V. J. Supercritical Fluid Extraction Principles and Practice. UT: Butterworth-Heinemann, 1994.
- Oshima, Y., Bijanto, B., Koda, S. PFR and CSTR Analyses of Supercritical Water oxidation of Methanol. J. Chem. Eng. Jpn. 33 (2000): 507-513.
- Rise, S., Hunter, T. B., Ryden, A. C., Hanusc, R. G. Raman Spectroscopic Measurement of Oxidation in Supercritical Water 1. Conversion of Methanol to Formaldehyde. Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996): 2161.
- Savage, P. E. Organic Chemical Reactions in Supercritical Water. Chem. Rev. 99 (1999): 603-621.
- Smith, J. M., Van Ness, H. C., Abbott, M. M. Chemical Engineering Thermodynamics. New York: McGRAW-HILL, 2001.
- Stahl, E., Quirin, K.W., and Gerard, D. Dense Gases for Extraction and Refining. New York: translated M. R. F. Ashworth, Springer-Verlag, 1988.
- Watanabe, M., Sue, K., Adschirii, T., Inomata, H., Smith, R. L., Arai, K. Control of Methanol Oxidation by Ionic Behavior in Supercritical Water. Chem. Commun. (2001): 2270-2271.



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## ภาคผนวก ก

### การคำนวณ

#### 1. การคำนวณค่า residence time

$$\tau = \frac{V_R}{v_R}$$

$\tau$  = เวลาการเกิดปฏิกิริยา (s)

$V_R$  = ปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ (mL)

$v_R$  = อัตราการไหลรวมเริ่มต้นของสารละลายภายในเครื่องปฏิกรณ์ (mL/min)

หมายเหตุ จะเห็นว่า สามารถเปลี่ยนค่าเวลาการเกิดปฏิกิริยา จากการเปลี่ยนค่าอัตราการไหลเริ่มต้นของสารละลาย

#### 2. การคำนวณปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์

เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้เป็นท่อ Hastelloy C-276 ซึ่งเป็นโลหะผสมระหว่าง นิกเกิล โมลิบดีนัม และ โครเมียม

เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกท่อ = 1/16 in. = 0.0625 in.

ความหนาของท่อ = 0.01 in.

ดังนั้น เส้นผ่าศูนย์กลางภายในท่อ = 0.0625 - 0.02 = 0.0425 in

จากสมการ

$$V = \pi r^2 l$$

$$V = \pi \left[ \frac{(0.0425 \text{ in.})(2.54 \text{ cm.in}^{-1})}{2} \right]^2 (200 \text{ cm}) = 1.831 \text{ cm}^3$$

ดังนั้น ปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ คือ 1.831 cm<sup>3</sup>

### 3. การคำนวณ volume flow rate

$$V_R = \frac{v_a \rho_a}{\rho_R}$$

$v_R$  = อัตราการไหลรวมเริ่มต้นของสารละลายภายในเครื่องปฏิกรณ์ (mL/min)

$v_a$  = อัตราการไหลรวมเริ่มต้นของสารละลายที่ออกจากปั๊ม (mL/min)

$\rho_R$  = ความหนาแน่นของน้ำที่ความดันและอุณหภูมิต่างๆ ซึ่งสามารถเปิดค่าได้จากตารางไอน้ำ ( $\text{g/cm}^3$ )

$\rho_a$  = ความหนาแน่นของน้ำที่อุณหภูมิห้อง มีค่าเท่ากับ  $1 \text{ g/cm}^3$

### 4. สัดส่วนการเปลี่ยนของสารละลายเมทานอล

$$X = \frac{([CH_3OH]_0^b - [CH_3OH]_\tau)}{[CH_3OH]_0^b}$$

โดยที่  $X$  = สัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอล

$[CH_3OH]_\tau$  = ความเข้มข้นของสารละลายเมทานอลที่เหลือที่ residence time ต่าง ๆ (mol/L)

$[CH_3OH]_0^b$  = ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้น (mol/L)

### 5. ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้น (mol/L)

$$[CH_3OH]_0^b = \frac{[CH_3OH]_0 \times v_{methanol}}{v_a}$$

โดยที่  $[CH_3OH]_0$  = ความเข้มข้นของเมทานอลที่ออกจากปั๊ม (mol/L)

$v_{methanol}$  = อัตราการไหลของสารละลายเมทานอลที่ออกจากปั๊ม (mL/min)

## 6. อัตราส่วนโดยโมลของสารละลายเมทานอลที่เหลือเทียบกับเมทานอลเริ่มต้น

$$\text{อัตราส่วนโดยโมล } (Y_{CH_3OH}) = \frac{[CH_3OH]_r}{[CH_3OH]_0^b}$$

## 7. การคำนวณ % โมลขององค์ประกอบในผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส ในที่นี้คือ CO และ CO<sub>2</sub>

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

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

## 8. การคำนวณอัตราส่วนโดยโมลของ CO และ CO<sub>2</sub> ในผลิตภัณฑ์เทียบกับเมทานอลเริ่มต้น

### 8.1 การคำนวณอัตราส่วนโดยโมลของ CO<sub>2</sub>

เนื่องจาก CO<sub>2</sub> สามารถละลายน้ำได้ง่าย ดังนั้นจึงไม่สามารถคิดเฉพาะ CO<sub>2</sub> ที่อยู่ในผลิตภัณฑ์แก๊สอย่างเดียวได้ ต้องคิดในผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วย ซึ่ง CO<sub>2</sub> นี้จะเกิด Equilibrium ระหว่างเฟสแก๊สและของเหลว ซึ่งคำนวณโดยใช้ "Henry's Law" (ภัทรพวรรณ ประศาสน์สารกิจ, 2535 ;Oshima และคณะ, 2000)

#### 8.1.1 คำนวณอัตราส่วนโดยโมลของ CO<sub>2</sub> ในผลิตภัณฑ์ของเหลว (ในน้ำ)

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

$$P_{CO_2} = \text{Partial Pressure} = \frac{\% \text{mole ของ CO}_2 \text{ ในผลิตภัณฑ์แก๊ส}}{100} \times \text{total Pressure}$$

100

$$X_{CO_2} = \text{Molar fraction ของ CO}_2 \text{ ในผลิตภัณฑ์ของเหลว}$$

H = ค่าคงที่ของเฮนรี ซึ่งมีค่าเท่ากับ 2.335 atm ที่ความดัน 1 atm และ  
อุณหภูมิ 300 K

total Pressure = 1 atm (เนื่องจากผลิตภัณฑ์แก๊สที่ออกมาที่มีความดันเท่ากับ 1 atm)

$$\text{molar flow rate of CO}_2 \text{ in liquid product (mol/min)} = \frac{V_a}{MW_{H_2O}} \times X_{CO_2} \times \rho_{H_2O}$$

∴ อัตราส่วนโดยโมลของ CO<sub>2</sub> ในผลิตภัณฑ์ของเหลว

$$= \frac{\text{molar flow rate ของ CO}_2 \text{ ในผลิตภัณฑ์ของเหลว}}{v_{\text{methanol}} \times [CH_3OH]_0}$$

8.1.2 คำนวณอัตราส่วนโดยโมลของ CO<sub>2</sub> ในผลิตภัณฑ์แก๊ส

$$\text{จาก } PV = nRT$$

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

$$P = 1 \text{ atm}$$

$$T = \text{อุณหภูมิห้อง (300K)}$$

$$R = 0.08205 \text{ (liter)(atm)/(gmole)(K)}$$

$$V = \text{อัตราการไหลของผลิตภัณฑ์แก๊ส (mL/min)} \times \% \text{mole ของ CO}_2 \text{ ในผลิตภัณฑ์แก๊ส}$$

$$n = \text{molar flow rate ของ CO}_2 \text{ ในผลิตภัณฑ์แก๊ส}$$

∴ อัตราส่วนโดยโมลของ CO<sub>2</sub> ในผลิตภัณฑ์แก๊ส

$$= \frac{\text{molar flow rate of CO}_2 \text{ ในผลิตภัณฑ์แก๊ส}}{v_{\text{methanol}} \times [CH_3OH]_0}$$

∴ อัตราส่วนโดยโมลของ CO<sub>2</sub> ในผลิตภัณฑ์ = อัตราส่วนโดยโมลของ CO<sub>2</sub> ในผลิตภัณฑ์แก๊ส + อัตราส่วนโดยโมลของ CO<sub>2</sub> ในผลิตภัณฑ์ของเหลว

## 8.2 การคำนวณอัตราส่วนโดยโมลของ CO

เนื่องจาก CO ละลายน้ำได้ยาก ดังนั้นจึงสามารถคิดเฉพาะ CO ที่อยู่ในผลิตภัณฑ์แก๊ส  
อย่างเดียวได้

คำนวณอัตราส่วนโดยโมลของ CO ในผลิตภัณฑ์แก๊ส

$$\text{จาก } PV = nRT$$

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

$$P = 1 \text{ atm}$$

$$T = \text{อุณหภูมิห้อง (300K)}$$

$$R = 0.08205 \text{ (liter)(atm)/(gmole)(K)}$$

$$V = \text{อัตราการไหลของผลิตภัณฑ์แก๊ส (mL/min)} \times \% \text{mole ของ CO ในผลิตภัณฑ์แก๊ส}$$

$$n = \text{molar flow rate ของ CO ในผลิตภัณฑ์แก๊ส}$$

$\therefore$  อัตราส่วนโดยโมลของ CO ในผลิตภัณฑ์

$$= \frac{\text{molar flow rate ของ CO ในผลิตภัณฑ์แก๊ส}}$$

$$v_{\text{methanol}} \times [CH_3OH]_0$$

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ตัวอย่างการคำนวณ

### 1. การคำนวณ volume flow rate

$$V_R = \frac{v_a \rho_a}{\rho_R}$$

$v_R$  = อัตราการไหลรวมเริ่มต้นของสารละลายภายในเครื่องปฏิกรณ์ (mL/min)

$v_a$  = อัตราการไหลรวมเริ่มต้นของสารละลายที่ออกจากปั๊ม (mL/min)

$\rho_R$  = ความหนาแน่นของน้ำที่ความดันและอุณหภูมิต่างๆ ซึ่งสามารถเปิดค่าได้จาก ตารางไอน้ำ ( $\text{g/cm}^3$ )

$\rho_a$  = ความหนาแน่นของน้ำที่อุณหภูมิห้อง มีค่าเท่ากับ  $1 \text{ g/cm}^3$

คำนวณที่ภาวะอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะพาสคัล อัตราการไหลรวมเริ่มต้นของสารละลายที่ออกจากปั๊ม ( $v_a$ ) เท่ากับ 1.7 mL/min (0.1 mL/min of  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ , 1.6 mL/min of  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ) ความหนาแน่นของน้ำที่ความดัน 25 เมกะพาสคัล และอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ( $\rho_R$ ) เท่ากับ  $0.2889 \text{ (g/cm}^3\text{)}$

$$\therefore V_R = \frac{1.7 \times 1}{0.2889} = 5.884 \text{ mL/min}$$

### 2. การคำนวณค่า residence time

คำนวณที่ภาวะอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะพาสคัล อัตราการไหลรวมเริ่มต้นของสารละลายที่ออกจากปั๊ม ( $v_a$ ) เท่ากับ 1.7 mL/min (0.1 mL/min of  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ , 1.6 mL/min of  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ) ความหนาแน่นของน้ำที่ความดัน 25 เมกะพาสคัล และอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ( $\rho_R$ ) เท่ากับ  $0.2889 \text{ (g/cm}^3\text{)}$

$$\tau = \frac{V_R}{v_R}$$



$\tau$  = เวลาการเกิดปฏิกิริยา (s)

$V_R$  = ปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ (mL)

$v_R$  = อัตราการไหลรวมเริ่มต้นของสารละลายภายในเครื่องปฏิกรณ์ (mL/min)

$$\therefore \tau = \frac{1.831 \text{ mL}}{5.884 \text{ mL/min}} = 0.3111 \text{ min} = 18.7 \text{ s}$$

### 3. ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้น (mol/L)

$$[CH_3OH]_0^b = \frac{[CH_3OH]_0 \times v_{methanol}}{v_a}$$

โดยที่  $[CH_3OH]_0$  = ความเข้มข้นของเมทานอลที่ออกจากปั๊ม (mol/L)

$v_{methanol}$  = อัตราการไหลของสารละลายเมทานอลที่ออกจากปั๊ม (mL/min)

ตัวอย่างการคำนวณเมื่อความเข้มข้นของเมทานอลที่ออกจากปั๊ม ( $[CH_3OH]_0$ ) เท่ากับ 1 mol/L อัตราการไหลของสารละลายเมทานอลเริ่มต้น ( $v_{methanol}$ ) เท่ากับ 0.1 mL/min และอัตราการไหลรวมเริ่มต้นของสารละลายที่ออกจากปั๊ม ( $v_a$ ) เท่ากับ 1.7 mL/min

$$\therefore [CH_3OH]_0^b = \frac{1 \text{ mol/L} \times 0.1 \text{ mL/min}}{1.7 \text{ mL/min}} = 0.059 \text{ mol/L}$$

### 4. สัดส่วนการเปลี่ยนของสารละลายเมทานอล

ตัวอย่างการคำนวณเมื่อใช้ผลการทดลองเมื่อใช้ความเข้มข้นของเมทานอลที่ออกจากปั๊ม ( $[CH_3OH]_0$ ) เท่ากับ 1 mol/L เวลาการเกิดปฏิกิริยา ( $\tau$ ) เท่ากับ 18.7 s อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะพาสคัล อัตราการไหลของสารละลายเมทานอลที่ออกจากปั๊ม ( $v_{methanol}$ ) เท่ากับ 0.1 mL/min และอัตราการไหลรวมเริ่มต้นของสารละลายที่ออกจากปั๊ม ( $v_a$ ) เท่ากับ 1.7 mL/min

$$X = \frac{([CH_3OH]_0^b - [CH_3OH]_\tau)}{[CH_3OH]_0^b}$$

โดยที่  $X$  = สัดส่วนการเปลี่ยนเมทานอล

$[CH_3OH]_\tau$  = ความเข้มข้นของสารละลายเมทานอลที่เหลือที่ residence time  $\tau$  ต่าง ๆ (mol/L)

$[CH_3OH]_0^b$  = ความเข้มข้นของสารละลายเมทานอลเริ่มต้น (mol/L)

$$\therefore X = \frac{0.059 \text{ mol/L} - 0.029 \text{ mol/L}}{0.059 \text{ mol/L}} = 0.508$$

#### 5. อัตราส่วนโดยโมลของสารละลายเมทานอลที่เหลือเทียบกับเมทานอลเริ่มต้น

ตัวอย่างการคำนวณเมื่อใช้ผลการทดลองเมื่อใช้ความเข้มข้นของสารละลายเมทานอลที่ออกจากปั๊ม ( $[CH_3OH]_0$ ) เท่ากับ 1 mol/L เวลาการเกิดปฏิกิริยา ( $\tau$ ) เท่ากับ 18.7 s อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะพาสคัล อัตราการไหลของสารละลายเมทานอลที่ออกจากปั๊ม ( $v_{\text{methanol}}$ ) เท่ากับ 0.1 mL/min และอัตราการไหลรวมเริ่มต้นของสารละลายที่ออกจากปั๊ม ( $v_a$ ) เท่ากับ 1.7 mL/min

$$\text{อัตราส่วนโดยโมล } (Y_{CH_3OH}) = \frac{[CH_3OH]_\tau}{[CH_3OH]_0^b}$$

$$\therefore Y_{CH_3OH} = \frac{0.029}{0.059} = 0.492$$

#### 6. การคำนวณ % โมลขององค์ประกอบในผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส ในที่นี้คือ CO และ CO<sub>2</sub>

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

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

ตัวอย่างการคำนวณเมื่อใช้ผลการทดลองเมื่อใช้ความเข้มข้นของสารละลายเมทานอลที่ออกจากปัม ( $[CH_3OH]_0$ ) เท่ากับ 1 mol/L เวลาการเกิดปฏิกิริยา ( $\tau$ ) เท่ากับ 18.7 s อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะพาสคัล อัตราการไหลของสารละลายเมทานอลที่ออกจากปัม ( $v_{methanol}$ ) เท่ากับ 0.1 mL/min และอัตราการไหลรวมเริ่มต้นของสารละลายที่ออกจากปัม ( $v_a$ ) เท่ากับ 1.7 mL/min

$$\therefore \% \text{ mole CO in gas product} = \frac{5.03}{247769800} \times 3037203 = 0.062$$

$$\% \text{ mole CO}_2 \text{ in gas product} = \frac{5.01}{202774600} \times 1553352 = 0.038$$

## 7. การคำนวณอัตราส่วนโดยโมลของ CO และ CO<sub>2</sub> ในผลิตภัณฑ์เทียบกับเมทานอลเริ่มต้น

ตัวอย่างการคำนวณเมื่อใช้ผลการทดลอง เมื่อใช้ความเข้มข้นของสารละลายเมทานอลที่ออกจากปัม ( $[CH_3OH]_0$ ) เท่ากับ 1 mol/L เวลาการเกิดปฏิกิริยา ( $\tau$ ) เท่ากับ 18.7 s อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะพาสคัล อัตราการไหลของสารละลายเมทานอลที่ออกจากปัม ( $v_{methanol}$ ) เท่ากับ 0.1 mL/min และอัตราการไหลรวมเริ่มต้นของสารละลายที่ออกจากปัม ( $v_a$ ) เท่ากับ 1.7 mL/min

### 7.1 การคำนวณอัตราส่วนโดยโมลของ CO<sub>2</sub>

#### 7.1.1 คำนวณอัตราส่วนโดยโมลของ CO<sub>2</sub> ในผลิตภัณฑ์ของเหลว

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

$$\text{molar flow rate of CO}_2 \text{ in liquid product (mol/min)} = \frac{v_a}{MW_{H_2O}} \times X_{CO_2} \times \rho_{H_2O}$$

อัตราส่วนโดยโมลของ  $\text{CO}_2$  ในผลิตภัณฑ์ของเหลว =

molar flow rate ของ  $\text{CO}_2$  ในของผลิตภัณฑ์เหลว

$$v_{\text{methanol}} \times [\text{CH}_3\text{OH}]_0$$

โดยที่  $P_{\text{CO}_2}$  = Partial Pressure = %mole ของ  $\text{CO}_2$  ในผลิตภัณฑ์แก๊ส  
100

$X_{\text{CO}_2}$  = Molar fraction ของ  $\text{CO}_2$  ในผลิตภัณฑ์ของเหลว

H = ค่าคงที่ของเฮนรี่ ซึ่งมีค่าเท่ากับ 2.335 atm ที่ความดัน 1 atm และ  
อุณหภูมิ 300 K

$$\therefore \text{molar flow rate of } \text{CO}_2 = \frac{1.7}{18} \times \frac{0.038 \times 1}{100 \times 2.335} = 1.54 \times 10^{-5} \text{ mol/min}$$

$\therefore$  อัตราส่วนโดยโมลของ  $\text{CO}_2$  ในผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว

$$= \frac{1.54 \times 10^{-5} \text{ mol/min}}{0.1 \text{ mL/min} \times 0.001 \text{ mol/mL}} = 0.154$$

### 7.1.2 คำนวณอัตราส่วนโดยโมลของ $\text{CO}_2$ ในผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส

จาก  $PV = nRT$

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

$P = 1 \text{ atm}$

$T =$  อุณหภูมิห้อง (300K)

$R = 0.08205 \text{ (liter)(atm)/(gmole)(K)}$

$V =$  อัตราการไหลของผลิตภัณฑ์แก๊ส (mL/min)  $\times$  %mole ของ  $\text{CO}_2$  ในผลิตภัณฑ์แก๊ส

$n =$  molar flow rate ของ  $\text{CO}_2$  ในผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส

และ อัตราส่วนโดยโมลของ  $\text{CO}_2$  ในผลิตภัณฑ์แก๊ส = molar flow rate of  $\text{CO}_2$  ในผลิตภัณฑ์แก๊ส

$$v_{\text{methanol}} \times [\text{CH}_3\text{OH}]_0$$

$$\therefore \text{อัตราส่วนโดยโมลของ } \text{CO}_2 \text{ ในผลิตภัณฑ์แก๊ส} = \frac{(1)(7.82 \times 0.038)}{(0.08205 \times 10^3 \times 300)(0.1)(0.001)} = 0.121$$

จาก อัตราส่วนโดยโมลของ  $\text{CO}_2$  ในผลิตภัณฑ์

$$= \text{อัตราส่วนโดยโมลของ } \text{CO}_2 \text{ ในผลิตภัณฑ์แก๊ส} + \text{อัตราส่วนโดยโมลของ } \text{CO}_2 \text{ ในผลิตภัณฑ์ของเหลว}$$

$$\therefore \text{อัตราส่วนโดยโมลของ } \text{CO}_2 \text{ ในผลิตภัณฑ์} = 0.154 + 0.121 = 0.275$$

## 7.2 การคำนวณอัตราส่วนโดยโมลของ CO

จาก อัตราส่วนโดยโมลของ CO ในผลิตภัณฑ์แก๊ส

$$= \text{molar flow rate of CO ในผลิตภัณฑ์แก๊ส}$$

$$v_{\text{methanol}} \times [\text{CH}_3\text{OH}]_0$$

$$\therefore \text{อัตราส่วนโดยโมลของ CO ในผลิตภัณฑ์แก๊ส} = \frac{(1)(7.82 \times 0.062)}{(0.08205 \times 10^3 \times 300)(0.1)(0.001)} = 0.196$$

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ภาคผนวก ข

### การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว

ทำการวิเคราะห์ปริมาณเมทานอลที่เหลือจากปฏิกิริยา โดยใช้ Flame ionization detector chromatography (GC-FID) รุ่น trace GC (ThermoFinnigan)

โดยมีสภาวะดังนี้

column : capillary RTX1(30 m x 0.53 mm id.,3 mm film thickness , Restek)

Carrier gas : Helium , flow rate 2.5 ml/min (at 150 °C)

Split ratio : 1:2.5

Volume of injected samples : 2 mL

GC oven : 90 °C ( 2 min ) to 120 °C ( 1 min ) at 15 °C/min

Temperature of injector : 250 °C

Detector : FID (300 °C)

### วิธีการใช้เครื่อง Gas Chromatometer รุ่น Thermo Finnigan ยี่ห้อ TRACE GC

#### ขั้นตอนการเปิดเครื่อง Gas Chromatography ระบบ FID

1. เปิด Carrier Gas ทั้งหมด (N<sub>2</sub> 99.99%, H<sub>2</sub>, Air Zero, N<sub>2</sub> 99.5%)
2. เปิดเครื่อง Stabilizer โดยทำการสับสวิตช์ทั้งสองอัน เสร็จแล้วกดปุ่มสีแดง
3. เปิดเครื่อง UPS โดยทำการเปิดสวิตช์สีดำ
4. เปิดเครื่อง Gas Chromatography (สวิตช์อยู่ทางด้านหลังเครื่อง)
5. เปิดเครื่อง Computer

#### ขั้นตอนการใช้งาน Software Chrom-Card

1. ทำการเปิด Program โดยการ Click Icon Chrom-Card for TRACE บน Desktop
2. เลือก Configuration ของเครื่อง Gas Chromatography โดยคลิกที่ FID Detector
3. ทำการสร้าง Method ที่จะใช้ โดยเลือกที่ Menu Edit → Edit Method โดยในส่วนของ Detector Parameter นั้นให้ทำเครื่องหมายถูกที่ Start acquisition when GC start เพื่อให้ Software ทำงานเมื่อ GC start



4. ทำการสร้าง GC Parameter ที่ต้องการ (Detector Temp, Oven Temp, Carrier Gas Flow) โดยเลือกที่คำสั่ง Edit→Edit TRACE GC Parameter
  - 4.1 ที่แถบ Oven ให้ทำการตั้งอุณหภูมิ Oven และ Hold Time สำหรับการฉีดแบบ Isothermal ถ้าต้องการตั้ง Temperature Program สามารถที่จะทำได้โดยการกดลูกศรลงที่ทางด้านซ้ายมือตรงคำสั่ง Ramp เมื่อคลิกแล้วจะมีช่องให้เติมคือ Rate Temp และ Hold Time
  - 4.2 แถบ Right Det FID เป็นการตั้งอุณหภูมิของ Detector FID โดยจะตั้งค่า base Temp (ไม่ควรตั้งต่ำกว่า 250 องศาเซลเซียส) Flame on, Flame out retry อัตราส่วนของ Hydrogen ต่อ Air  
เมื่อสร้าง GC Parameter เสร็จแล้วให้เข้า File คลิกที่ send Method to TRACE
5. สร้างตารางข้อมูลสำหรับการทดลอง (sample Table) โดยเลือกที่ Edit→Sample Table
6. เข้า View →View sample being acquired เพื่อแสดงโครมาโทกราฟก่อนฉีดสาร
7. ทำการฉีด Sample

### ขั้นตอนการฉีด Sample

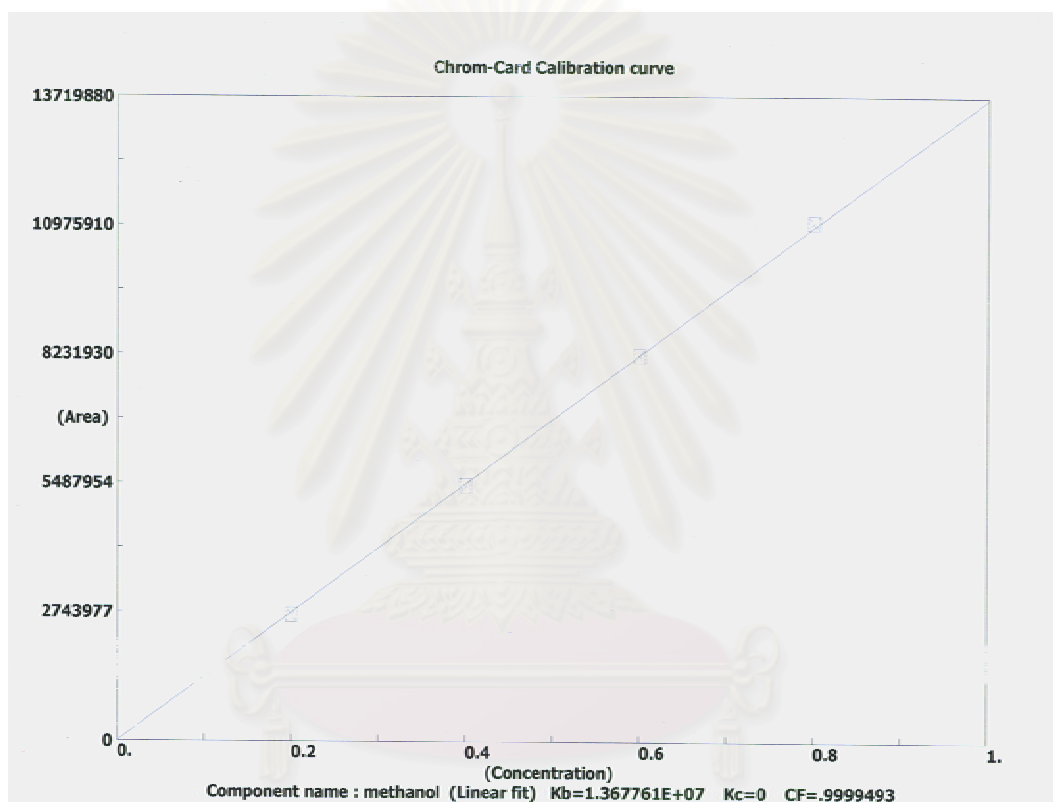
1. การฉีดสามารถฉีดโดยตรงเข้า Injector โดยใช้ Syringe
2. รอจนกระทั่งไฟที่เครื่องอยู่ที่ STANDBY PREP RUN โดยถ้าไฟอยู่ที่ NOT READY ERROR สามารถที่จะตรวจสอบเครื่องได้โดยใช้ปุ่ม STATUS (สี่ชมพู) เพื่อดูสถานะของเครื่อง
3. ทำการกดปุ่ม PREP RUN สีฟ้า โดยเมื่อทำการกดปุ่มแล้วจะต้องทำการฉีดภายใน 10 นาที มิฉะนั้นเครื่องจะทำการ Reset ทำให้ไฟไปอยู่ที่ NOT READY ERROR
4. ทำการฉีดสารด้วย Syringe เข้า Loob Valve แล้วกด Start เพื่อทำการฉีดสารเข้าเครื่อง
5. ถ้าต้องการหยุดเครื่องระหว่างการทำงานให้กดปุ่ม STOP เครื่องกลับเข้าสู่ภาวะ NOT READY  
ถ้าต้องการฉีดสารใหม่อีกครั้งจะต้องรอจนกระทั่ง Oven Run Time จะหมด เพื่อให้สารที่ฉีดเข้าไปออกจาก Column ให้หมดก่อน

### ขั้นตอนการปิดเครื่อง

1. ให้ตั้งค่าอุณหภูมิทุกค่าของเครื่องเป็น Off (Detector Temp) หรือทำการส่งค่า GC Parameter จาก Software โดยเลือก GC Parameter เป็น File COOL DOWN. gcm

2. เข้าที่ Edit TRACE GC parameter เข้า File คลิกที่ send Method to TRACE
3. รอกจนกระทั่งอุณหภูมิ Base Temp และ Left Inlet Temp มีอุณหภูมิต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส จึงปิดเครื่อง

ก่อนที่เราจะฉีดสารตัวอย่าง เราจะต้องสร้าง Calibration curve ของสารมาตรฐานก่อน ซึ่งแสดงได้ดังรูปที่ ข1



รูปที่ ข1 Calibration curve ของเมทานอลมาตรฐาน ที่ความเข้มข้น 0.2, 0.4, 0.6 และ 0.8 mol/L

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส

ทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากปฏิกิริยา โดยใช้ Flame ionization detector chromatography (GC-FID) รุ่น trace GC (ThermoFinnigan)

โดยมีภาวะดังนี้

column : packed column(80/100 Poropak - N, 3 m x 1/8 ss, Restek)

Carrier gas : Hydrogen , flow rate 3.5 ml/min

GC oven : 110 °C (isothermal)

Volume of injected samples : 250  $\mu$ L

Temp. of injector : 375 °C

Detector : FID (300 °C)

Standard ที่ใช้ คือ SCOTTY ANALYSED GASES (mix 234) ของ Supelco Scotty 14

percent by moles - CO<sub>2</sub> = 5.01 %

CO = 5.03 %

H<sub>2</sub> = 3.97 %

CH<sub>4</sub> = 4.03 %

N<sub>2</sub> = 4.99 %

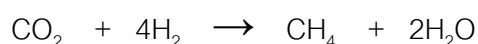
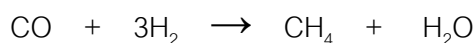
O<sub>2</sub> = 5.06 %

Balance by helium

### ขั้นตอนการเปิดเครื่อง

ทำเช่นเดียวกับ การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว แต่ในที่นี้จะไม่ใช้แก๊ส Helium

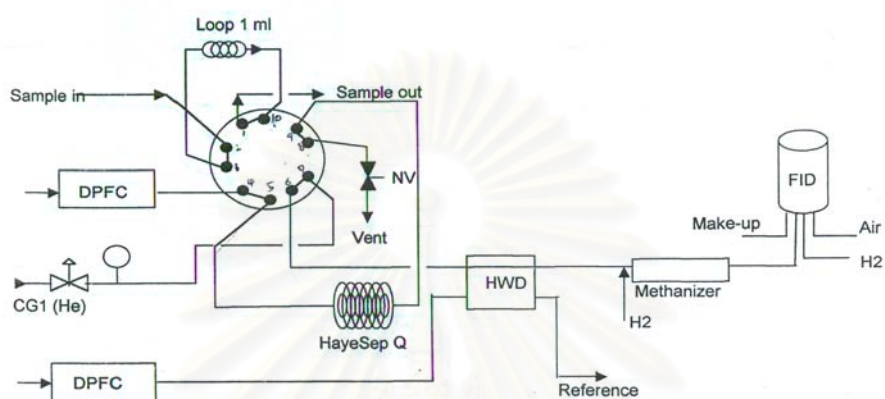
หมายเหตุ สำหรับเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีที่ใช้สำหรับวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สนี้ จะมีการต่อ methanizer เข้าไปด้วยแสดงดังรูปที่ ๒ และรูปที่ ๓ ซึ่ง จะช่วยให้สามารถวิเคราะห์ CO และ CO<sub>2</sub> ได้ แม้จะมีปริมาณที่น้อยดัง สมการต่อไปนี้



Gas Impurity Valve System (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) TCD and FID



Sampling System



ThermoFinnigan

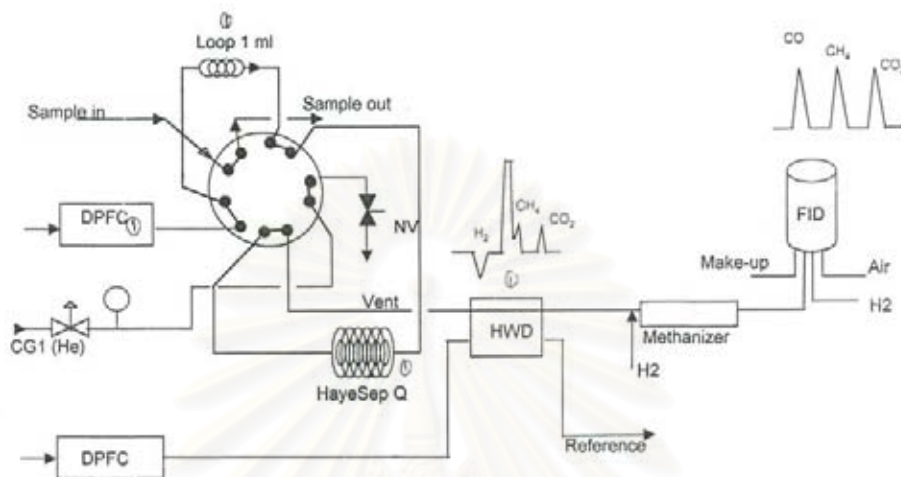
รูปที่ ข2 การทำงานของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ที่มีทั้งระบบ TCD และ FID ที่มีการต่อ Methanizer (ตอนอยู่ใน Sampling System)

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Gas Impurity Valve System (H<sub>2</sub>,CO, CO<sub>2</sub>,CH<sub>4</sub>) TCD and FID



Switching System

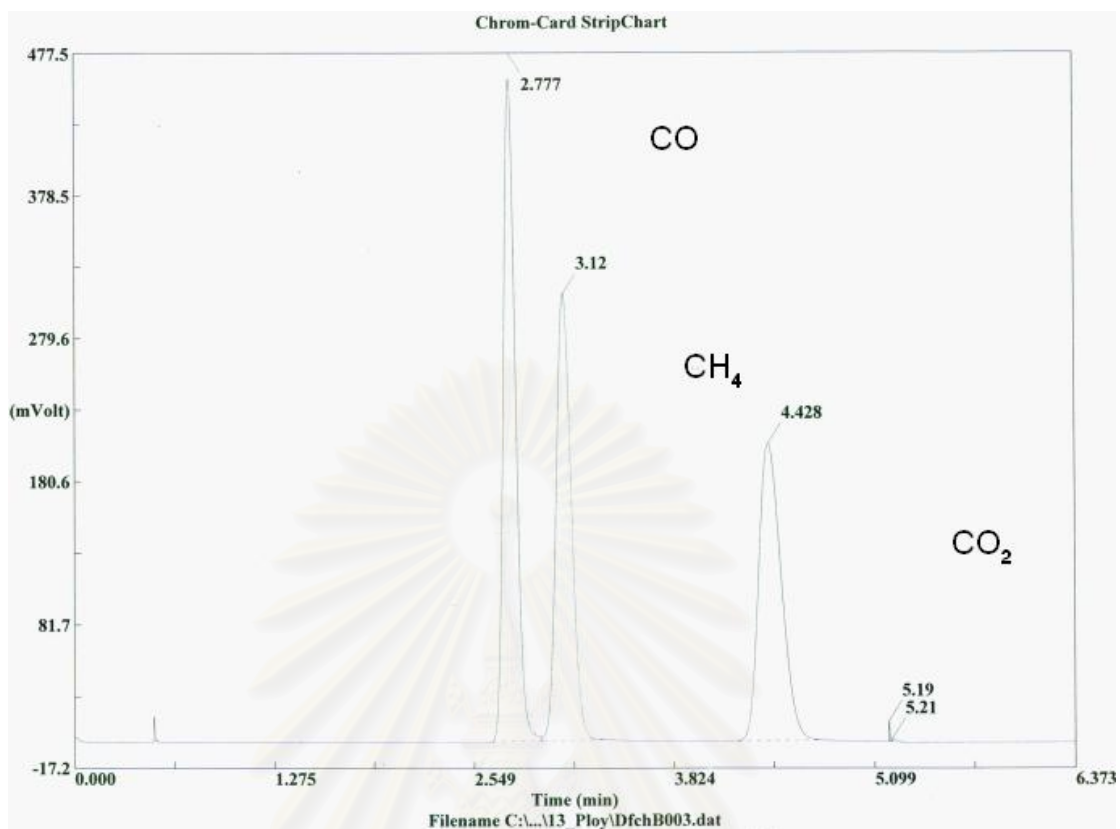


ThermoFinnigan

รูปที่ ข3 การทำงานของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ที่มีทั้งระบบ TCD และ FID ที่มีการต่อ Methanizer (ตอนอยู่ใน Switching System)

ก่อนที่เราจะฉีดสารตัวอย่าง เราจะต้องสร้าง Calibration curve ของสารมาตรฐานก่อน เช่นเดียวกับการวิเคราะห์ของเหลว ซึ่งแสดงได้ดังรูปที่ ข4

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ ๗4 ภาพของ Standard SCOTTY ANALYSED GASES (mix 234) ของ Supelco Scotty

14

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph: GC)

(แม่้น อมรสิทธิ์ และอมร เพชรสม, 2534)

Gas Chromatography (GC) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการแยกสารผสมที่ระเหยง่าย โดยสารผสมจะถูกฉีดเข้าไปในคอลัมน์ (Column) ที่บรรจุด้วยสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวยึดจับ ที่เรียกว่าเฟสอยู่นิ่ง (Stationary Phase) และมีแก๊สพา (Carrier Gas) เป็นเฟสเคลื่อนที่ (Mobile Phase) เคลื่อนที่ไปตามคอลัมน์เข้าสู่เครื่องวัด (Detector) สัญญาณที่เครื่องตรวจวัดได้รับนั้นจะถูกส่งไปบันทึกเป็นโครมาโทแกรม (Chromatogram) โดยเครื่องบันทึก (Recorder)

ในการศึกษาใช้เครื่อง GC ยี่ห้อ Thermo Finnigan รุ่น TRACE GC ดังรูปที่ 3.8 ซึ่งแก๊สโครมาโทกราฟีมีส่วนประกอบหลักๆ คือ

1. แก๊สพา (Carrier Gas)
2. ตัวควบคุมการไหล (Flow Controller)
3. ระบบการฉีด (Injector Port)
4. คอลัมน์ (Column)
5. ดีเทคเตอร์ (Detector)
6. เครื่องบันทึก (Recorder)

รายละเอียดของส่วนประกอบที่สำคัญ มีดังนี้

### ก) แก๊สพา (Carrier Gas)

แก๊สพาเป็นแก๊สที่ใช้สำหรับพาสารตัวอย่างที่ถูกทำให้เป็นไอที่ Injector Port ให้เข้าสู่คอลัมน์ โดยจะต้องมีการควบคุมอัตราการไหลให้คงที่เสมอ แก๊สพาโดยทั่วไปมีสมบัติคือ เป็นแก๊สเฉื่อยที่ไม่เกิดปฏิกิริยากับสารตัวอย่าง มีความบริสุทธิ์สูง และง่ายต่อการซื้อหา โดยทั่วไปแก๊สที่นิยมใช้คือ ไนโตรเจน ฮีเลียม อาร์กอน และไฮโดรเจน

### ข) คอลัมน์ (Column)

วัสดุที่ใช้ทำคอลัมน์มีหลายชนิด ในการวิเคราะห์นี้ใช้คอลัมน์บรรจุแบบอาร์ทีเอ็กซ์วัน (RTX-1) เป็นตัวดูดซับสารต่างๆ ไว้ระหว่างการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว ส่วนผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สใช้คอลัมน์บรรจุแบบโพราแพคเอ็น (PORAPAK-N)

### ค) ดีเทคเตอร์ (Detector)

ดีเทคเตอร์คือ เครื่องที่สามารถบ่งบอกว่ามีสารที่ต้องการวิเคราะห์ หรือมีสารอื่นที่แตกต่างไปจากแก๊สพาออกจากคอลัมน์หรือไม่ ถ้ามีก็จะสามารถวัดได้ว่าปริมาณเท่าใดด้วย ดังนั้นเครื่องตรวจวัดจึงต้องเป็นเครื่องที่มีลักษณะเฉพาะ สามารถให้สัญญาณกับสารต่างๆ ได้ ให้สภาพไวที่สูง

พอ มีการตอบสนองที่ดีในช่วงความเข้มข้นของสารที่กว้างพอ และอาจจะมีหลากหลายชนิดตามความเหมาะสมของงานก็ได้

ลักษณะที่ต้องการของดีเทคเตอร์นั้น ควรจะมีลักษณะเฉพาะในการตอบสนองต่อสารเคมีที่ต้องการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

- ให้สภาพความไวสูง (High Sensibility)
- มีความเฉพาะต่อการตรวจหาสาร (Selectivity)
- มี Dynamic Range ที่กว้าง
- มีเสถียรภาพ (Stability)

ดีเทคเตอร์มี 2 ชนิดคือ เทอร์มอลคอนดักติวิตีดีเทคเตอร์ (Thermal Conductivity Detector: TCD) และเฟรมไอออนไนเซชันดีเทคเตอร์ (Flame Ionization Detector: FID)

#### 1. ดีเทคเตอร์แบบ TCD

จะวัดสารที่ออกมาพร้อมกับแก๊สพาโดยใช้หลักการทำงานดังนี้ แก๊สพาบริสุทธิ์ (Reference Gas) กับแก๊สพาที่มีสารตัวอย่างอยู่ด้วยจะมีสมบัติในการนำความร้อน (Thermal Conductivity) ที่ต่างกัน เมื่อสารตัวอย่างที่ถูกแยกจากคอลัมน์พร้อมด้วยแก๊สพาผ่านเข้าไปในเครื่องตรวจวัดและผ่านขดลวด (Filament) ซึ่งทำให้ร้อนด้วยกระแสไฟฟ้าปริมาณหนึ่ง ขดลวดจะเสียความร้อนให้กับแก๊สพาที่มีสารตัวอย่างที่เข้ามาในดีเทคเตอร์แล้ว ดีเทคเตอร์ก็จะทำการปรับกระแสไฟฟ้าเพื่อให้ขดลวดมีความร้อนเท่าเดิม กระแสไฟฟ้าที่ใช้ปรับความร้อนนี้จะเป็นสัญญาณส่งเข้าเครื่องบันทึกออกมาเป็นโครมาโทแกรม (Chromatogram)

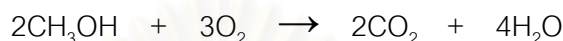
#### 2. ดีเทคเตอร์แบบ FID

เป็นดีเทคเตอร์ที่ใช้กันอย่างกว้างขวางในการตรวจหาสารประกอบอินทรีย์ แก๊สไฮโดรเจนจะถูกจุดให้ติดไฟด้วยเครื่องให้ความร้อนแบบไฟฟ้า (Heater) ที่อยู่บริเวณใกล้ๆกับ Flame Jet ส่วนอากาศที่เข้าไปนั้นจะทำหน้าที่ 2 อย่างคือ ช่วยเผาไหม้แก๊สไฮโดรเจน และช่วยพาแก๊สที่เผาไหม้ออกไป แก๊สพาและสารตัวอย่างที่ออกมาจากคอลัมน์จะเข้าสู่เปลวไฟ และทำให้สารเหล่านั้นเกิดไอออนไนเซชันได้เป็นอิเล็กตรอนและไอออนบวก อิเล็กตรอนจะวิ่งไปยัง Flame Jet ไอออนบวกจะวิ่งไปยังอิเล็กโทรด สัญญาณที่เกิดขึ้นจะถูกส่งไปยังอิเล็กโทรมิเตอร์ และบันทึกสัญญาณด้วยเครื่องบันทึกได้เป็นโครมาโทแกรม

## ภาคผนวก ค

### การพิจารณาการกำหนดอัตราการไหลเริ่มต้นของสารละลาย

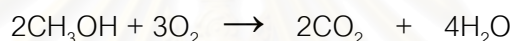
จากสมการเคมี



$$\text{จะเห็นว่า } [\text{O}_2]_0 : [\text{CH}_3\text{OH}]_0 = 1.5 : 1$$

แต่จากการทดลอง ใช้สารละลาย  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  เป็นตัวออกซิไดส์

จากสมการเคมี



$$\text{จะเห็นว่า } [\text{H}_2\text{O}_2]_0 : [\text{CH}_3\text{OH}]_0 = 3 : 1$$

ซึ่งสามารถพิจารณาได้ 2 กรณี คือ

กรณี 1 กำหนดให้  $[\text{CH}_3\text{OH}]_{\text{เริ่มต้น}} = [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{เริ่มต้น}}$

ถ้าใช้ initial flow rate ของสารละลาย  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 1 \text{ mL/min}$

ดังนั้น ต้องใช้ initial flow rate ของสารละลาย  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 3 \text{ mL/min}$

กรณี 2 กำหนดให้

initial flow rate ของสารละลาย  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = \text{initial flow rate ของสารละลาย } \text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$

ถ้าใช้  $[\text{CH}_3\text{OH}]_{\text{เริ่มต้น}} = 1 \text{ mol/L}$

ดังนั้น ต้องใช้  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{เริ่มต้น}} = 3 \text{ mol/L}$

ในการทดลอง เราจะใช้กรณีที่ 2 ดังนี้

กำหนดให้  $[\text{CH}_3\text{OH}]_{\text{เริ่มต้น}} = 1 \text{ mol/L}$ , initial flow rate ของสารละลาย  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 1 \text{ mL/min}$

เราต้องใช้  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{เริ่มต้น}} = 3 \text{ mol/L}$ , initial flow rate ของสารละลาย  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 0.5 \text{ mL/min}$

แต่ปัญหาของเราคือ ไม่สามารถใช้สารละลาย  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  ที่มีความเข้มข้นสูงๆ ได้ เนื่องจาก  $\text{H}_2\text{O}_2$  จะสลายตัวให้  $\text{O}_2$  บริเวณหัวกรอง ทำให้เกิดฟองอากาศปริมาณมากบริเวณหัวกรอง ซึ่งมีผลทำให้ HPLC Pump หยุดทำงาน

ดังนั้นในการทดลอง จะลด  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{เริ่มต้น}}$  ลง 16 เท่า

กล่าวคือ ใช้  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{เริ่มต้น}} = 3 / 16 = 0.1875 \text{ M}$

และ initial flow rate ของสารละลาย  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 0.5 \times 16 = 8 \text{ mL/min}$

ถ้าเราเปลี่ยน  $[\text{CH}_3\text{OH}]_{\text{เริ่มต้น}}$  ซึ่ง initial flow rate ของสารละลาย  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  ยังคงเท่าเดิม เราก็ต้องคำนวณ  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{เริ่มต้น}}$  ใหม่ตามที่กล่าวมาแล้วข้างต้น

การแปรค่า residence time จะคำนวณตามภาคผนวก ก



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ภาคผนวก ง

### ข้อมูลการทดลอง

ตารางที่ ง1 ค่าความหนาแน่นของน้ำที่ภาวะต่างๆ

ภาวะ	$D_{(T,P)}$ (g/cm <sup>3</sup> )
400 °C, 25 MPa	0.2889
400 °C, 29 MPa	0.3112
450 °C, 25 MPa	0.1091
450 °C, 29 MPa	0.1293
500 °C, 25 MPa	0.0899
500 °C, 29 MPa	0.1099

ตารางที่ ง2 ค่า Residence Time ณ ภาวะต่างๆ

30 °C, 1 atm			400 °C, 25 MPa		400 °C, 29 MPa	
v, methanol (mL/min)	v, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL/min)	v, รวม (mL/min)	v (mL/min)	$\tau$ (s)	v (mL/min)	$\tau$ (s)
0.50	8.0	8.50	29.422	3.7	27.314	4.0
0.40	6.4	6.80	23.538	4.7	21.851	5.0
0.30	4.8	5.10	17.653	6.2	16.388	6.7
0.20	3.2	3.40	11.769	9.3	10.925	10.1
0.15	2.4	2.55	8.827	12.4	8.194	13.4
0.10	1.6	1.70	5.884	18.7	5.463	20.1

ตารางที่ ง2 (ต่อ) ค่า Residence Time ณ ภาวะต่างๆ

450 °C, 25 MPa		450 °C, 29 MPa		500 °C, 25 MPa		500 °C, 29 MPa	
v (mL/min)	$\tau$ (s)	v (mL/min)	$\tau$ (s)	v (mL/min)	$\tau$ (s)	v (mL/min)	$\tau$ (s)
77.910	1.4	65.739	1.7	94.549	1.2	77.343	1.4
62.328	1.8	52.591	2.1	75.640	1.5	61.874	1.8
46.746	2.4	39.443	2.8	56.730	1.9	46.406	2.4
31.164	3.5	26.295	4.2	37.820	2.9	30.937	3.6
23.373	4.7	19.722	5.6	28.365	3.9	23.203	4.7
15.582	7.1	13.148	8.4	18.910	5.8	15.469	7.1

**ตารางที่ 3** ค่าความเข้มข้นของเมทานอลที่วัดได้โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีหลังจากที่  
เวลาที่ใช้ในการทดลองผ่านไป 10, 15 และ 20 นาที โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ  
0.059 โมล/ลิตร

residence time (s)	ความเข้มข้นของเมทานอลที่เหลือ ที่ residence time ต่าง ๆ (M)				residence time (s)	ความเข้มข้นของเมทานอลที่เหลือ ที่ residence time ต่าง ๆ (M)			
	25 MPa					29 MPa			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย		ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย
400 °C					400 °C				
3.7	0.054	0.052	0.052	0.053	4.0	0.052	0.050	0.049	0.050
4.7	0.049	0.049	0.050	0.049	5.0	0.044	0.044	0.044	0.044
6.2	0.042	0.042	0.044	0.043	6.7	0.040	0.041	0.040	0.040
9.3	0.038	0.038	0.038	0.038	10.1	0.037	0.037	0.037	0.037
12.4	0.032	0.033	0.032	0.032	13.4	0.031	0.032	0.031	0.031
18.7	0.029	0.029	0.029	0.029	20.1	0.028	0.028	0.028	0.028
450 °C					450 °C				
1.4	0.037	0.037	0.037	0.037	1.7	0.035	0.033	0.034	0.034
1.8	0.036	0.034	0.035	0.035	2.1	0.032	0.032	0.032	0.032
2.4	0.031	0.031	0.031	0.031	2.8	0.029	0.029	0.029	0.029
3.5	0.025	0.024	0.025	0.025	4.2	0.023	0.022	0.023	0.023
4.7	0.021	0.021	0.021	0.021	5.6	0.017	0.018	0.018	0.018
7.7	0.016	0.016	0.016	0.016	8.4	0.010	0.013	0.012	0.012
500 °C					500 °C				
1.2	0.008	0.009	0.008	0.008	1.4	0.008	0.009	0.010	0.009
1.5	0.007	0.007	0.008	0.007	1.8	0.007	0.007	0.006	0.007
1.9	0.006	0.007	0.006	0.006	2.4	0.006	0.006	0.006	0.006
2.9	0.005	0.005	0.005	0.005	3.6	0.004	0.004	0.005	0.004
3.9	0.004	0.004	0.004	0.004	4.7	0.004	0.003	0.003	0.003
5.8	0.002	0.002	0.002	0.002	7.1	0.002	0.002	0.001	0.002



ตารางที่ ง4 ค่าความเข้มข้นของเมทานอลที่วัดได้โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีหลังจากที่เวลาที่ใช้ในการทดลองผ่านไป 10, 15 และ 20 นาที โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.118 โมล/ลิตร

ความเข้มข้นของเมทานอลที่เหลือ ที่ residence time ต่างๆ (M)					ความเข้มข้นของเมทานอลที่เหลือ ที่ residence time ต่างๆ (M)				
residence time (s)	25 MPa				residence time (s)	29 MPa			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย		ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย
400 °C					400 °C				
3.7	0.107	0.097	0.102	0.102	4.0	0.103	0.100	0.097	0.100
4.7	0.092	0.100	0.100	0.097	5.0	0.089	0.088	0.088	0.088
6.2	0.081	0.085	0.088	0.085	6.7	0.082	0.082	0.081	0.082
9.3	0.076	0.077	0.076	0.076	10.1	0.076	0.075	0.075	0.075
12.4	0.059	0.062	0.065	0.062	13.4	0.061	0.062	0.062	0.062
18.7	0.058	0.056	0.059	0.058	20.1	0.054	0.054	0.055	0.054
450 °C					450 °C				
1.4	0.074	0.072	0.074	0.073	1.7	0.068	0.067	0.068	0.068
1.8	0.070	0.069	0.067	0.069	2.1	0.066	0.065	0.065	0.065
2.4	0.065	0.061	0.062	0.063	2.8	0.056	0.056	0.057	0.056
3.5	0.049	0.049	0.049	0.049	4.2	0.045	0.045	0.045	0.045
4.7	0.041	0.041	0.042	0.041	5.6	0.036	0.037	0.037	0.037
7.7	0.031	0.032	0.031	0.031	8.4	0.027	0.027	0.027	0.027
500 °C					500 °C				
1.2	0.017	0.015	0.017	0.016	1.4	0.015	0.015	0.015	0.015
1.5	0.015	0.014	0.014	0.014	1.8	0.013	0.014	0.014	0.014
1.9	0.012	0.011	0.011	0.011	2.4	0.012	0.012	0.012	0.012
2.9	0.009	0.010	0.010	0.010	3.6	0.009	0.009	0.009	0.009
3.9	0.008	0.007	0.008	0.008	4.7	0.006	0.006	0.006	0.006
5.8	0.004	0.003	0.003	0.003	7.1	0.003	0.003	0.003	0.003

ตารางที่ 5 ค่าความเข้มข้นของเมทานอลที่วัดได้โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีหลังจากที่เวลาที่ใช้ในการทดลองผ่านไป 10, 15 และ 20 นาที โดยใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.236 โมล/ลิตร

ความเข้มข้นของเมทานอลที่ เหลือ ที่ residence time ต่างๆ					ความเข้มข้นของเมทานอลที่ เหลือ ที่ residence time ต่างๆ				
residence time (s)	(M)				residence time (s)	(M)			
	25 MPa					29 MPa			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย		ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย
400 °C					400 °C				
3.7	0.220	0.201	0.204	0.208	4.0	0.205	0.204	0.203	0.204
4.7	0.195	0.194	0.194	0.194	5.0	0.180	0.179	0.178	0.179
6.2	0.168	0.170	0.169	0.169	6.7	0.165	0.164	0.166	0.165
9.3	0.150	0.149	0.151	0.150	10.1	0.150	0.151	0.152	0.151
12.4	0.120	0.122	0.122	0.121	13.4	0.123	0.123	0.125	0.124
18.7	0.115	0.114	0.115	0.115	20.1	0.110	0.112	0.109	0.110
450 °C					450 °C				
1.4	0.150	0.151	0.150	0.150	1.7	0.135	0.133	0.135	0.134
1.8	0.140	0.139	0.138	0.139	2.1	0.128	0.127	0.127	0.127
2.4	0.126	0.125	0.126	0.126	2.8	0.118	0.117	0.117	0.117
3.5	0.100	0.101	0.100	0.100	4.2	0.090	0.090	0.089	0.090
4.7	0.080	0.081	0.082	0.081	5.6	0.072	0.072	0.072	0.072
7.7	0.067	0.069	0.065	0.067	8.4	0.050	0.051	0.052	0.051
500 °C					500 °C				
1.2	0.036	0.037	0.037	0.037	1.4	0.030	0.030	0.030	0.030
1.5	0.030	0.032	0.033	0.032	1.8	0.027	0.026	0.026	0.026
1.9	0.027	0.026	0.027	0.027	2.4	0.020	0.021	0.022	0.021
2.9	0.018	0.019	0.019	0.019	3.6	0.017	0.016	0.015	0.016
3.9	0.016	0.015	0.015	0.015	4.7	0.010	0.011	0.012	0.011
5.8	0.008	0.008	0.007	0.008	7.1	0.005	0.005	0.005	0.005

ตารางที่ 6 ค่าอัตราการไหลของผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส (mL/min) เมื่อใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.059 โมล/ลิตร

residence time (s)	อัตราการไหลของผลิตภัณฑ์แก๊ส (mL/min)				residence time (s)	อัตราการไหลของผลิตภัณฑ์แก๊ส (mL/min)			
	25 MPa					29 MPa			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย		ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย
400 °C					400 °C				
3.7	26.50	25.90	25.70	26.03	4.0	33.00	32.40	32.50	32.63
4.7	22.20	22.00	21.50	21.90	5.0	25.50	26.20	24.90	25.53
6.2	15.50	15.50	14.90	15.30	6.7	17.30	17.40	18.10	17.60
9.3	13.40	13.80	14.50	13.90	10.1	15.20	15.60	15.30	15.37
12.4	9.99	10.70	10.10	10.26	13.4	11.80	11.90	11.10	11.60
18.7	7.54	7.93	7.98	7.82	20.1	9.47	9.05	9.07	9.20
450 °C					450 °C				
1.4	27.10	26.80	26.20	26.70	1.7	29.20	29.60	29.50	29.43
1.8	22.30	22.40	23.10	22.60	2.1	23.20	23.30	23.20	23.23
2.4	15.50	15.50	15.60	15.53	2.8	17.50	18.00	17.80	17.77
3.5	13.90	13.70	13.70	13.77	4.2	10.20	10.20	10.10	10.17
4.7	8.93	8.97	7.41	8.44	5.6	7.27	7.37	7.13	7.26
7.7	6.15	6.27	6.54	6.32	8.4	4.56	4.11	4.79	4.49
500 °C					500 °C				
1.2	38.20	36.50	36.30	37.00	1.4	41.80	40.50	40.30	40.87
1.5	36.20	33.10	32.90	34.07	1.8	36.20	36.50	35.60	36.10
1.9	24.70	25.60	25.70	25.33	2.4	23.00	22.60	21.60	22.40
2.9	16.50	16.60	17.20	16.77	3.6	19.40	19.40	18.40	19.07
3.9	13.60	13.60	13.10	13.43	4.7	15.70	15.90	14.40	15.33
5.8	9.78	9.24	9.33	9.45	7.1	9.90	9.60	10.10	9.87

ตารางที่ 7 ค่าอัตราการไหลของผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส (mL/min) เมื่อใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.118 โมล/ลิตร

residence time (s)	อัตราการไหลของผลิตภัณฑ์แก๊ส (mL/min)				residence time (s)	อัตราการไหลของผลิตภัณฑ์แก๊ส (mL/min)			
	25 MPa					29 MPa			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย		ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย
400 °C					400 °C				
3.7	26.40	27.30	27.60	27.10	4.0	33.40	31.70	32.80	32.63
4.7	22.40	21.90	23.00	22.43	5.0	25.70	25.40	26.20	25.77
6.2	17.50	17.50	17.90	17.63	6.7	18.60	18.90	18.60	18.70
9.3	17.30	15.10	15.40	15.93	10.1	13.50	14.30	14.30	14.03
12.4	10.50	10.63	10.40	10.51	13.4	11.40	11.70	11.00	11.37
18.7	7.80	8.00	8.20	8.00	20.1	9.88	9.40	9.24	9.51
450 °C					450 °C				
1.4	28.20	26.50	26.30	27.00	1.7	31.80	30.50	30.30	30.87
1.8	26.20	23.10	22.90	24.07	2.1	24.20	23.50	24.60	24.10
2.4	15.70	16.60	16.70	16.33	2.8	18.00	18.60	18.60	18.40
3.5	13.50	13.60	14.20	13.77	4.2	10.40	10.40	10.40	10.40
4.7	8.60	9.60	9.10	9.10	5.6	7.70	7.90	8.40	8.00
7.7	6.78	6.24	6.33	6.45	8.4	6.90	7.60	7.10	7.20
500 °C					500 °C				
1.2	38.10	38.13	38.30	38.18	1.4	39.30	38.50	38.20	38.67
1.5	32.90	32.30	32.50	32.57	1.8	32.00	32.90	32.60	32.50
1.9	25.20	25.20	19.60	23.33	2.4	23.60	23.70	23.40	23.57
2.9	15.20	15.20	15.80	15.40	3.6	15.50	15.10	15.30	15.30
3.9	10.60	10.00	10.30	10.30	4.7	10.40	10.10	10.20	10.23
5.8	8.63	8.21	8.62	8.49	7.1	8.10	8.70	8.40	8.40

ตารางที่ 8 ค่าอัตราการไหลของผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส (mL/min) เมื่อใช้ความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.236 โมล/ลิตร

อัตราการไหลของผลิตภัณฑ์แก๊ส					อัตราการไหลของผลิตภัณฑ์แก๊ส				
(mL/min)					(mL/min)				
residence time (s)	25 MPa				residence time (s)	29 MPa			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย		ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย
400 °C					400 °C				
3.7	28.30	29.50	29.10	28.97	4.0	29.10	30.20	31.40	30.23
4.7	22.30	25.80	23.90	24.00	5.0	25.80	24.40	26.60	25.60
6.2	17.80	17.50	17.60	17.63	6.7	18.70	19.00	18.40	18.70
9.3	16.10	15.90	16.30	16.10	10.1	19.60	17.20	17.10	17.97
12.4	11.20	11.30	11.00	11.17	13.4	13.70	13.80	11.70	13.07
18.7	9.62	10.40	10.10	10.04	20.1	10.23	10.41	9.98	10.21
450 °C					450 °C				
1.4	30.60	31.20	31.00	30.93	1.7	32.65	32.50	33.60	32.92
1.8	28.20	29.00	28.50	28.57	2.1	29.65	29.54	30.60	29.93
2.4	17.60	18.20	17.45	17.75	2.8	21.10	22.60	21.60	21.77
3.5	14.23	14.50	15.12	14.62	4.2	15.42	15.23	16.24	15.63
4.7	12.40	11.20	11.00	11.53	5.6	13.20	13.47	13.50	13.39
7.7	8.75	8.34	8.55	8.55	8.4	9.23	9.10	9.50	9.28
500 °C					500 °C				
1.2	38.10	38.13	38.30	38.18	1.4	40.10	40.20	39.60	39.97
1.5	32.90	32.30	32.50	32.57	1.8	34.10	33.95	34.20	34.08
1.9	25.20	25.20	19.60	23.33	2.4	25.30	26.47	26.40	26.06
2.9	15.20	15.20	15.80	15.40	3.6	17.56	17.20	17.50	17.42
3.9	10.60	10.00	10.30	10.30	4.7	12.40	12.10	11.80	12.10
5.8	8.63	8.21	8.62	8.49	7.1	9.20	9.70	8.90	9.27

ตารางที่ 9 ค่าพื้นที่ได้กราฟ เปอร์เซ็นต์โมล และอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้ความเข้มข้นเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.059 โมล/ลิตรที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ

25 MPa									25 MPa								
residence time (s)	พื้นที่ได้กราฟ (CO)	พื้นที่ได้กราฟ (CO <sub>2</sub> )	%mole (CO)	%mole (CO <sub>2</sub> )	mole fraction CO	mole fraction CO <sub>2</sub> ในแก๊ส	mole fraction CO <sub>2</sub> ของเหลว	mole fraction CO <sub>2</sub>	residence time (s)	พื้นที่ได้กราฟ (CO)	พื้นที่ได้กราฟ (CO <sub>2</sub> )	%mole (CO)	%mole (CO <sub>2</sub> )	mole fraction CO	mole fraction CO <sub>2</sub> ในแก๊ส	mole fraction CO <sub>2</sub> ของเหลว	mole fraction CO <sub>2</sub>
400 °C									400 °C								
3.7	597173	624446	0.012	0.015	0.026	0.033	0.062	0.095	4.0	657173	614348	0.013	0.015	0.035	0.040	0.061	0.102
4.7	816043	768263	0.017	0.019	0.037	0.042	0.077	0.119	5.0	1132166	868305	0.023	0.021	0.060	0.056	0.087	0.142
6.2	1106868	926437	0.022	0.023	0.047	0.047	0.093	0.140	6.7	1382085	1140858	0.028	0.028	0.067	0.067	0.114	0.181
9.3	1989291	1183454	0.040	0.029	0.114	0.083	0.118	0.201	10.1	2517399	1348033	0.051	0.033	0.160	0.104	0.135	0.239
12.4	2627052	1245205	0.053	0.031	0.148	0.085	0.124	0.210	13.4	2886776	1434722	0.059	0.035	0.184	0.111	0.143	0.255
18.7	3037203	1553352	0.062	0.038	0.196	0.122	0.155	0.277	20.1	3457912	1505510	0.070	0.037	0.262	0.139	0.150	0.289
450 °C									450 °C								
1.4	3303400	1225211	0.067	0.030	0.145	0.066	0.122	0.188	1.7	3990120	1488197	0.081	0.037	0.194	0.088	0.149	0.237
1.8	3684706	1473735	0.075	0.036	0.172	0.084	0.147	0.231	2.1	5024227	1600761	0.102	0.040	0.241	0.093	0.160	0.253
2.4	4417959	1454727	0.090	0.036	0.189	0.076	0.145	0.221	2.8	5374398	1860646	0.109	0.046	0.263	0.111	0.186	0.297
3.5	5203460	1517056	0.106	0.037	0.295	0.105	0.152	0.256	4.2	5426872	2221798	0.110	0.055	0.228	0.113	0.222	0.335
4.7	7215843	1607374	0.146	0.040	0.335	0.091	0.161	0.251	5.6	7094912	2313398	0.144	0.057	0.283	0.112	0.231	0.344
7.1	7844618	2076731	0.159	0.051	0.409	0.132	0.208	0.339	8.4	7287515	2738875	0.148	0.068	0.270	0.123	0.274	0.397
500 °C									500 °C								
1.2	4712856	2586651	0.096	0.089	0.288	0.192	0.258	0.451	1.4	4802987	2602658	0.098	0.064	0.324	0.214	0.260	0.474
1.5	4978562	2562310	0.101	0.088	0.350	0.219	0.256	0.475	1.8	4511230	2882475	0.100	0.071	0.336	0.261	0.288	0.549
1.9	5621003	3004658	0.114	0.074	0.391	0.255	0.300	0.555	2.4	5589213	3187925	0.103	0.079	0.344	0.239	0.319	0.558
2.9	7385610	3043961	0.150	0.075	0.511	0.256	0.304	0.560	3.6	5379560	3347895	0.109	0.083	0.423	0.320	0.335	0.655
3.9	6064980	3257391	0.123	0.080	0.448	0.293	0.326	0.618	4.7	4098772	3436541	0.083	0.085	0.345	0.353	0.343	0.696
5.8	5829098	3380766	0.118	0.084	0.454	0.321	0.338	0.659	7.1	3698705	3589756	0.075	0.089	0.301	0.356	0.359	0.714



ตารางที่ 10 ค่าพื้นที่ได้กราฟ เปรอร์เซ็นต์โมล และอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้ความเข้มข้นเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.118 โมล/ลิตรที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ

residence time (s)	25 MPa								residence time (s)	25 MPa							
	พื้นที่ได้ กราฟ (CO)	พื้นที่ได้ กราฟ (CO <sub>2</sub> )	%mole (CO)	%mole (CO <sub>2</sub> )	mole fraction CO	mole fraction CO <sub>2</sub> ใน แก๊ส ของเหลว	mole fraction CO <sub>2</sub>	พื้นที่ได้ กราฟ (CO)		พื้นที่ได้ กราฟ (CO <sub>2</sub> )	%mole (CO)	%mole (CO <sub>2</sub> )	mole fraction CO	mole fraction CO <sub>2</sub> ใน แก๊ส ของเหลว	mole fraction CO <sub>2</sub>		
400 °C									400 °C								
3.7	1049497	1322162	0.021	0.033	0.023	0.036	0.066	0.102	4.0	1603015	1502661	0.033	0.037	0.043	0.049	0.075	0.124
4.7	1860828	1801439	0.038	0.045	0.043	0.051	0.090	0.141	5.0	2182685	1527725	0.044	0.038	0.058	0.049	0.076	0.126
6.2	2058663	1914582	0.042	0.047	0.050	0.056	0.096	0.152	6.7	4644609	2114342	0.094	0.052	0.119	0.066	0.106	0.172
9.3	4114014	2607790	0.084	0.064	0.135	0.104	0.130	0.235	10.1	5490757	2938114	0.111	0.073	0.159	0.103	0.147	0.250
12.4	4729148	2801772	0.096	0.052	0.137	0.099	0.140	0.239	13.4	5843879	2164146	0.119	0.053	0.183	0.082	0.108	0.190
18.7	6101666	2770038	0.124	0.068	0.201	0.111	0.138	0.250	20.1	7488208	2480159	0.152	0.061	0.294	0.118	0.124	0.242
450 °C									450 °C								
1.4	7219540	2862290	0.147	0.071	0.161	0.078	0.143	0.221	1.7	7370015	3052869	0.150	0.075	0.188	0.095	0.153	0.247
1.8	7816625	2945904	0.159	0.073	0.194	0.089	0.147	0.236	2.1	8058672	3162302	0.164	0.078	0.200	0.096	0.158	0.254
2.4	8882650	3022844	0.180	0.075	0.199	0.083	0.151	0.234	2.8	9018547	3330062	0.183	0.082	0.228	0.103	0.166	0.269
3.5	10566110	3356580	0.215	0.083	0.300	0.116	0.168	0.284	4.2	11449027	4015617	0.232	0.099	0.246	0.105	0.201	0.305
4.7	13377115	4896997	0.272	0.121	0.335	0.149	0.245	0.394	5.6	16419465	5075160	0.333	0.125	0.361	0.136	0.254	0.389
7.1	15483550	5459895	0.314	0.135	0.412	0.177	0.273	0.450	8.4	17558850	5668055	0.356	0.140	0.521	0.205	0.283	0.488
500 °C									500 °C								
1.2	9311440	6947942	0.189	0.172	0.293	0.266	0.347	0.613	1.4	10540360	7106930	0.214	0.176	0.336	0.276	0.355	0.631
1.5	10063170	7154976	0.204	0.177	0.338	0.292	0.358	0.650	1.8	11658920	7488265	0.237	0.185	0.391	0.305	0.374	0.680
1.9	11406610	7232320	0.232	0.179	0.366	0.282	0.361	0.644	2.4	11360830	7594233	0.231	0.188	0.368	0.299	0.379	0.679
2.9	12370012	7306010	0.251	0.181	0.393	0.282	0.365	0.647	3.6	12817600	7679750	0.260	0.190	0.404	0.295	0.384	0.679
3.9	13045540	7516900	0.265	0.186	0.369	0.259	0.376	0.635	4.7	11280770	7942840	0.229	0.196	0.317	0.272	0.397	0.669
5.8	9568420	8110000	0.194	0.200	0.335	0.345	0.405	0.751	7.1	8483600	8385350	0.213	0.207	0.294	0.354	0.419	0.772

ตารางที่ ง11 ค่าพื้นที่ได้กราฟ เปอร์เซนต์โมล และอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้ความเข้มข้นเมทานอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.236 โมล/ลิตรที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ

25 MPa									25 MPa								
residence time (s)	พื้นที่ได้ กราฟ (CO)	พื้นที่ได้ กราฟ (CO <sub>2</sub> )	%mole (CO)	%mole (CO <sub>2</sub> )	mole fraction CO	mole fraction CO <sub>2</sub> ใน แก๊ส	mole fraction CO <sub>2</sub> ใน ของเหลว	mole fraction CO <sub>2</sub>	residence time (s)	พื้นที่ได้ กราฟ (CO)	พื้นที่ได้ กราฟ (CO <sub>2</sub> )	%mole (CO)	%mole (CO <sub>2</sub> )	mole fraction CO	mole fraction CO <sub>2</sub> ใน แก๊ส	mole fraction CO <sub>2</sub> ใน ของเหลว	mole fraction CO <sub>2</sub>
400 °C									400 °C								
3.7	2117070	2655500	0.043	0.066	0.025	0.039	0.066	0.105	4.0	3200450	2995900	0.065	0.074	0.040	0.045	0.075	0.120
4.7	3822760	3651300	0.078	0.090	0.047	0.055	0.091	0.146	5.0	4295970	3015400	0.087	0.075	0.057	0.048	0.075	0.124
6.2	4121658	3935190	0.084	0.097	0.050	0.058	0.098	0.156	6.7	9285100	4200450	0.188	0.104	0.119	0.066	0.105	0.171
9.3	8239326	5256650	0.167	0.130	0.137	0.106	0.131	0.238	10.1	10558684	5798150	0.214	0.143	0.196	0.110	0.122	0.233
12.4	9569400	5655400	0.194	0.140	0.147	0.106	0.141	0.247	13.4	11756220	4350140	0.239	0.107	0.211	0.115	0.131	0.246
18.7	12318290	5500450	0.250	0.136	0.255	0.139	0.137	0.276	20.1	15008290	4956450	0.305	0.122	0.316	0.137	0.134	0.271
450 °C									450 °C								
1.4	13345000	5767100	0.271	0.142	0.170	0.090	0.144	0.234	1.7	14526300	6195840	0.295	0.153	0.197	0.102	0.155	0.257
1.8	13539080	5884530	0.275	0.145	0.199	0.105	0.147	0.252	2.1	13058265	6125750	0.265	0.151	0.201	0.115	0.153	0.268
2.4	16835450	6124580	0.342	0.151	0.205	0.091	0.153	0.244	2.8	14110030	6494750	0.286	0.160	0.211	0.118	0.162	0.281
3.5	20165525	6856560	0.409	0.169	0.304	0.126	0.171	0.297	4.2	15896540	7231500	0.323	0.179	0.256	0.142	0.181	0.322
4.7	21954115	9699150	0.446	0.240	0.348	0.187	0.242	0.429	5.6	20937054	8522573	0.425	0.211	0.385	0.191	0.213	0.404
7.1	25107500	11156650	0.510	0.276	0.442	0.239	0.279	0.518	8.4	27255700	10012225	0.553	0.247	0.521	0.233	0.250	0.483
500 °C									500 °C								
1.2	17922789	15446773	0.364	0.382	0.282	0.238	0.311	0.549	1.4	21187500	13967200	0.430	0.345	0.349	0.280	0.349	0.629
1.5	19739470	13508730	0.401	0.334	0.331	0.276	0.337	0.613	1.8	23528900	14513930	0.478	0.359	0.413	0.310	0.363	0.673
1.9	23515444	14535735	0.477	0.359	0.377	0.284	0.363	0.647	2.4	22821655	14976560	0.463	0.370	0.409	0.326	0.374	0.701
2.9	24758861	14813540	0.503	0.366	0.393	0.286	0.370	0.656	3.6	26117840	15488530	0.530	0.383	0.469	0.339	0.387	0.725
3.9	27238167	16000150	0.553	0.395	0.386	0.276	0.400	0.675	4.7	22572690	15007900	0.458	0.371	0.375	0.322	0.397	0.719
5.8	20191080	17136840	0.410	0.423	0.353	0.365	0.428	0.793	7.1	17561380	16075500	0.357	0.397	0.336	0.374	0.402	0.775

## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวกุลธิดา เจตียนว้ตร เกิดเมื่อวันที่ 9 พฤศจิกายน พ.ศ. 2523 ที่จังหวัดราชบุรี สำเร็จการศึกษาหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมี) คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร ในปีการศึกษา 2544 และเข้าศึกษาต่อหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อ พ.ศ. 2545



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย