



บทที่ 3

✓ การศึกษาคุณสมบัติและประโยชน์ของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ มีสูตรทางเคมี คือ H_2O_2 น้ำหนักโมเลกุล 34.016 มีคุณสมบัติเป็นกรออกอน สถานะภาพเป็นของเหลวใส ไม่มีสี สามารถผสมกลมกลืนกับน้ำได้ทุกส่วน ในการพาทิซัยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใส่น้อยอยู่ในรูปของสารละลายที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ กัน ผู้ค้นพบ H_2O_2 เป็นคนแรกคือ เทนาร์ด (Thenard) ในปี ค.ศ. 1818 ต่อมาเขาได้ค้นพบการพาทิซัยประมาณกลางศตวรรษที่ 19 เมื่อกระบวนการทางเคมีได้ใช้โคโรลิซิส (electrolysis) และอุตสาหกรรมการฟอกขาวแพร่หลายในปี ค.ศ. 1925 ทำให้อุตสาหกรรมการผลิต H_2O_2 เกิดขึ้นมา ต่อมาได้มีการผลิต H_2O_2 ด้วยกระบวนการแอนทราควิโนนออกซิเดชัน (Anthraquinone Autoxidation) นิยมใช้ H_2O_2 อย่างกว้างขวางในการเตรียมสารประกอบเปอร์ออกไซด์ และเป็นตัวออกซิไดซิงเอเจนต์

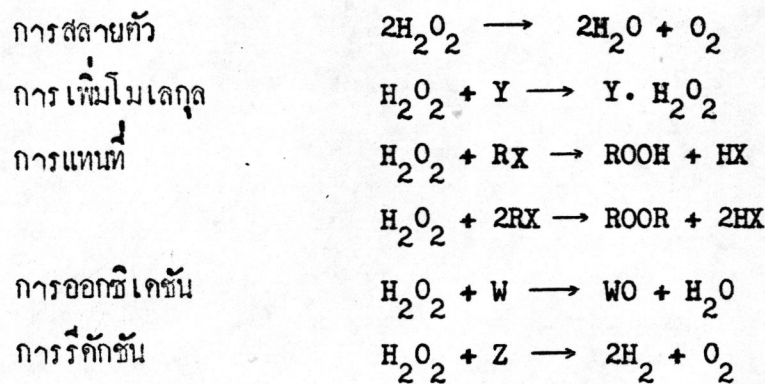
1) คุณสมบัติทางกายภาพ - 7 p 54

เป็นของเหลวใส ไม่มีสี มีรสขม และฝาด เปลี่ยนสีกระดาษลิตมัสจากสีน้ำเงินเป็นสีแดง ตารางที่ 3.1 แสดงถึงคุณสมบัติ H_2O_2 บริสุทธิ์ ตารางที่ 3.2 แสดงถึงคุณสมบัติทางกายภาพของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้ในวงการธุรกิจ

คุณสมบัติทางเคมี

H_2O_2 ไม่คงอยู่ตัว ถ้ามีทั้งปนอยู่เล็กน้อย หรือมี แพลทินัมค้ำ หรือคลอโรลอยค้ำแพลทินัมปนอยู่ด้วย H_2O_2 จะแยกออกสลายตัวไต่เข้ากับออกซิเจน ถ้าจะให้ H_2O_2 อยู่ตัวดีขึ้น ไม่แยกสลายตัวง่าย ต้องเติมกรดลงไปเล็กน้อย เช่น เติม H_2SO_4 หรือ H_3PO_4 หรือจะเติมแอลกอฮอล์ กลีเซอริน คัลเซียมคลอไรด์ กรดคาร์บอริก หรือไฟโรกัลลอล อย่างใดอย่างหนึ่งลงไปก็ได้ สารละลาย H_2O_2 โดยมากเก็บไว้ในขวดซึ่งฉาบด้วยพาราฟิน เพราะ H_2O_2 เมื่อถูกกับผิวแก้วอาจจะแยกสลายตัวได้ออกซิเจนไต่ข้าง

ปฏิกิริยาทั่ว ๆ ไปของ H_2O_2 คือ



ปฏิกิริยาของ H_2O_2 นั้น อาจจะเกิดขึ้นได้โดยตรง หรืออาจจะเกิดอ้อนขึ้นก่อนหน้าปฏิกิริยาก็ได้

การเกิดอ้อน

ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ มีคุณสมบัติเป็นกรดอ่อน pH ของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ วัดได้จากแท่งแก้วอิเล็กโทรด (glass electrode) แต่ยังคงมีการปรับปรุงค่า pH ทั่วๆ ไป ค่าตัวประกอบความถูกต้อง (correction factor) ซึ่งขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลาย H_2O_2 ว่าเป็นเท่าใด ค่า pH ที่ถูกต้องและค่าตัวประกอบความถูกต้องแสดงไว้ในตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.1

คุณสมบัติของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

คุณสมบัติ	ค่า
จุดหลอมเหลว ^a , °ซ	- 0.41
จุดเดือด, °ซ	150.2
ความหนาแน่นที่ 25 ⁰ ซ, กรัม/มิลลิลิตร	1.4425
ความหนืดที่ 20 ⁰ ซ, mPa-S (= CP)	1.245
ความตึงผิวที่ 20 ⁰ ซ, mN/m (=dyn/cm)	80.4
สภาพนำจำเพาะที่ 25 ⁰ ซ, ต่อ Ω เซนติเมตร	4×10^{-7}
ความร้อนของการหลอมตัว, จูล/กรัม ^b	367.52
ความร้อนจำเพาะที่ 25 ⁰ ซ, จูล/กรัม ^b	2.628
ความร้อนของการเกิดไอที่ 25 ⁰ ซ, จูล/กรัม ^b	1.517
ค่าคงตัวของ การแตกตัวที่ 20 ⁰ ซ	1.78×10^{-12}
ความร้อนของการแตกตัว, กิโลจูล/โมล ^b	34.3

.....

- a : การเย็นตัวยิ่งยวด
 b : เปลี่ยนจูลเป็นคาลอรี, ทหารด้วย 4.184
 c : ความแรงของการ เกิดอิออนเท่ากับศูนย์

ตารางที่ 3.2

คุณสมบัติทางกายภาพของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เหลว

องค์ประกอบเหลว น้ำหนัก % H_2O_2	จุดเยือกแข็ง $^{\circ}C$	จุดเดือด ^a $^{\circ}C$	องค์ประกอบไอ น้ำหนัก % H_2O_2	ความหนาแน่น ที่ 25 $^{\circ}C$. กรัม/มิลลิลิตร	ความร้อนของการ เกิดไอที่ 25 $^{\circ}C$, กิโลจูล/กรัม ^b
10	- 6.4	101.7	0.9	1.0324	2.357
20	- 14.6	103.6	2.1	1.0694	2.274
30	- 25.7	106.2	4.2	1.1081	2.192
40	- 41.4	109.6	7.6	1.1487	2.105
50	- 52.2	113.8	13.0	1.1914	2.017
60	- 55.5	119.0	20.8	1.2364	1.926
70	- 40.3	125.5	33.4	1.2839	1.832
80	- 24.8	132.9	51.5	1.3339	1.733
90	- 11.5	141.3	75.0	1.3867	1.627

.....
a : ที่ความดัน 101.3 KPa (1 บรรยากาศ)

b : เปลี่ยนจุดเป็นคาลอรี, พหุคูณ 4.184

ตารางที่ 3.3

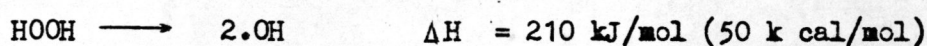
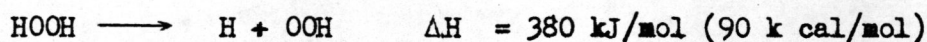
ค่า pH ปรากฏ และค่า pH จริงของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

H_2O_2 เข้มข้นโดยน้ำหนัก %	จุดสมมูล ^a	pH จริง	ค่าตัวประกอบ ความถูกต้อง
35	3.9	4.6	0.7
50	2.8	4.3	1.5
70	1.6	4.4	2.8
90	0.2	5.1	4.9

.....
a : วัฏจักรแห่งแก๊วอเล็กโตรด

การก่อรูปของอนุมูลอิสระ

H_2O_2 สามารถสลายตัวเป็นทั้ง $O-H$ บอนด์ หรือ $O-O$ บอนด์ ด้วย
คุณสมบัติการแตกตัวที่เหมือนกัน ทั้งสมการ



การสลายตัว

จะต้องการความเข้มข้นก๊าซ และความร้อน (ประมาณ 100.4 kJ/mol หรือ 24 K cal/mol) ที่เกิดขึ้นเนื่องจากการสลายตัวของ H_2O_2 เพราะอาจก่อให้เกิดอันตรายต่อคนได้ องค์ประกอบในการสลายตัวของ H_2O_2 มีอุณหภูมิ, pH ของ H_2O_2 , และตัวเร่งปฏิกิริยา (ไทเท อีออนของโลหะ, โลหะออกไซด์ และไฮดรอกไซด์)

เสถียรภาพของสารละลาย H_2O_2 บริสุทธิ์ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลาย H_2O_2 ยิ่ง H_2O_2 มีความเข้มข้นมาก เสถียรภาพยิ่งมากขึ้น และจะมากที่สุดในช่วงที่ความเข้มข้นมีค่า pH 3.5 - 4.5

ค่าสัมประสิทธิ์อุณหภูมิ (temperature coefficient) ของปฏิกิริยาการสลายตัวของ H_2O_2 บริสุทธิ์ที่เสถียรภาพมากจะมีค่าประมาณ 2.2 สำหรับอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น 10° แต่สัมประสิทธิ์อุณหภูมิของ H_2O_2 ที่ไม่บริสุทธิ์ และไม่มีเสถียรภาพจะมีค่าประมาณ 1.6 ดังนั้นการควบคุมให้ H_2O_2 สลายตัวน้อยลงทำได้โดยให้ H_2O_2 ที่ผลิตได้บริสุทธิ์ โดยการกำจัดสิ่งสกปรกอื่น ๆ ที่เจือปนอยู่ และเพิ่มสารที่ทำให้ H_2O_2 เกิดความเสถียรภาพ

เสถียรภาพ

H_2O_2 ที่บริสุทธิ์หากถูกเก็บไว้ในภาชนะที่สะอาดจะมีเสถียรภาพ ส่วนมาก H_2O_2 ที่ซื้อขายกันมักจะเก็บไว้ในภาชนะที่ไม่บริสุทธิ์ มีสารอื่นเจือปนซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ H_2O_2 ไม่อยู่ตัว ฉะนั้นการทำให้ H_2O_2 มีเสถียรภาพทำได้โดยเพิ่มตัวกระทำเพื่อทำลายสารเจือปนเหล่านี้ โดยวิธีการกรองเชิงซ้อน หรือการกุกกลั่น เช่น โซเดียม ไพรอเฟอสเฟต เป็นสารที่เติมลงในกรกทำหน้าที่เป็นตัวกระทำเชิงซ้อน โซเดียม สเตนเนต เติมลงในกรก ทำให้เกิดคอลลอยด์ ซิลิเคตของหมู่ธาตุโลหะอัลคาไล เติมลงในสารละลายอัลคาไล มีหลายวิธีที่ทำให้ H_2O_2 มีเสถียรภาพ โดยเฉพาะใช้ส่วนผสมของเกลือของตะกั่ว และ ฟอสเฟต รวมกัน สารที่ทำให้เกิดเสถียรภาพเหล่านี้ถูกนำมาประยุกต์ใช้ประโยชน์ทางด้านอื่น ด้วย เช่น อุตสาหกรรมโลหะ และแร่ อุตสาหกรรมฟอกย้อม หรือใช้เพื่อไม่ให้เกิดการแตกตัวของอ็อกซิเจนของคลอไรด์ สารที่ทำให้เกิดเสถียรภาพที่มีสารอินทรีย์ปนอยู่จะใช้ได้ผลดีในสารละลายที่เจือจาง แต่กับสารละลายที่เข้มข้นจะใช้ไม่ได้ผล กระบวนการอิเล็กโทรลิซิส จะทำลายสารอินทรีย์ที่ทำให้ H_2O_2 เกิดเสถียรภาพได้

ถ้าความเข้มข้นของ H_2O_2 มาก ปริมาณที่ใช้ของสารที่ทำให้เกิดเสถียรภาพจะน้อยลง ในการค้ามักจะมีป้ายฉลากบ่งบอกถึงปริมาณและชนิดของสารที่ใช้ในการทำให้ H_2O_2 เกิดเสถียรภาพ

ถ้าภาชนะที่บรรจุ H_2O_2 ลีกร่อนง่ายทำให้เกิดสนิมจะเป็นสาเหตุทำให้มีสารที่ไม่บริสุทธิ์ซึ่งมีผลให้ H_2O_2 ไม่มีเสถียรภาพจึงนิยมใช้ภาชนะที่ทำด้วยโลหะอะลูมิเนียมบรรจุ H_2O_2 ในการขนส่ง นอกจากนี้ยังใส่เกลือไนเตรตลงไปด้วยเพื่อป้องกันการลีกร่อนของภาชนะ

การเพิ่มโมเลกุล

เมื่อ H_2O_2 ทำปฏิกิริยากับ กรดเกลือออกซิก, โลหะเปอร์ออกไซด์, สารประกอบไนโตรเจน, เซอร์โคเนียมออกไซด์ และ 1,4-ไดออกซิเบนซีน ออกเทน จะได้สารผลิตภัณฑ์เปอร์ออกไซด์ไฮดรอกซ์ เมื่อสารผลิตภัณฑ์เปอร์ออกไซด์ไฮดรอกซ์ ละลายในน้ำจะมีคุณสมบัติเป็นสารละลายของตัวเอง เช่น โซเดียมเปอร์บอเรต หรือ ที่เรียกกันทั่วไปว่า โซเดียม เปอร์ออกซิบอเรต ไตรไฮดรอกซ์ เป็นสารประกอบที่ได้จากการรวมตัวกันของ โซเดียม เปอร์บอเรต กับ H_2O_2

การแทนที่

สารประกอบเปอร์ออกซิเจน หลายชนิดเตรียมได้จากปฏิกิริยาของ H_2O_2 กับสารอินทรีย์ ด้วยการแทนที่สารประกอบเหล่านี้มีประโยชน์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในสารประกอบโพลีเมอร์และสารออกซิไดซิงส์ ในปฏิกิริยาบางอย่าง เช่น สารประกอบ อัลคิลไฮโดร เปอร์ออกไซด์เตรียมได้จาก ตัวกระทำอัลคิลเลชัน, กรดเปอร์ออกซี เตรียมได้จาก กรดคาร์บอนิก, ไดออกไซด์เปอร์ออกไซด์ เตรียมจาก กรดคลอโรอิก และคีโตนเปอร์ออกไซด์ เตรียมได้จาก คีโตน สารประกอบเหล่านี้มีความร้ายแรงอันตรายมากกว่า H_2O_2 ฉะนั้น ควรจะมีตัวหนังสือบ่งบอกถึงรายละเอียดของระดับความเสี่ยงในการใช้ไว้ที่ภาชนะที่บรรจุ เช่นเดียวกัน สารประกอบเปอร์ออกซิเจนอินทรีย์หลายชนิดก็เตรียมได้จาก H_2O_2 กับสารอินทรีย์ เช่น เปอร์ออกไซด์ของหมู่ธาตุโลหะอัลคาไลน์เอิร์ท เตรียมได้จาก H_2O_2 กับไฮดรอกไซด์, กรดโมโนเปอร์ออกไซด์ซัลฟูริก เตรียมได้จาก H_2O_2 กับ ซัลเฟอร์ไตรออกไซด์, หรือกรดกำมะถัน

การออกซิไดส์

H_2O_2 เป็นออกซิไดซิงเอเจนต์อย่างแรง สามารถออกซิไดส์ได้ทั้งสารอินทรีย์ และสารอนินทรีย์

การรีดักชัน

H_2O_2 เป็นรีดิวซิงเอเจนต์ กับสารที่ทำให้เกิดออกซิไดส์ที่แรงก็ได้ เช่น คลอรีน, โซเดียม ไฮโปคลอไรต์, โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต และเซริคซัลเฟต

H_2O_2 ที่จำหน่ายในท้องตลาดมีความเข้มข้นอยู่ในช่วง 3 ถึง 98 เปอร์เซ็นต์ แต่ส่วนใหญ่ที่ใช้นั้น H_2O_2 เข้มข้น 35, 50, 70 และ 90 เปอร์เซ็นต์

H_2O_2 3 - 6 % ใช้สำหรับเครื่องสำอางค์ และประภอมยา ได้จากการเจือจาง H_2O_2 เข้มข้น โดยปกติจะใช้โดยวิธีป่นกับ สารสร้างเสถียรภาพพิเศษ เพื่อให้ H_2O_2 อยู่ตัว

H_2O_2 เข้มข้น 30 % จะใช้ในห้องทดลอง หรือคาน่า อิเล็กทรอนิกส์ สำหรับอุตสาหกรรมทางคาน่าไฟฟ้านั้น ใช้ H_2O_2 ที่มีความเข้มข้นหลายเกรดที่มีสารเจือปน และสารสร้างเสถียรภาพน้อยมาก

H_2O_2 เข้มข้น 35 และ 50 % ใช้น้อย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมทั่วไป ซึ่งต้องมี ปริมาณสารสร้างเสถียรภาพมากพอเพื่อความปลอดภัย ส่วน H_2O_2 ที่มีสารสร้างเสถียรภาพน้อยจะใช้นับทางคาน่าอาหาร และความต้องการอื่นในกรณีพิเศษ

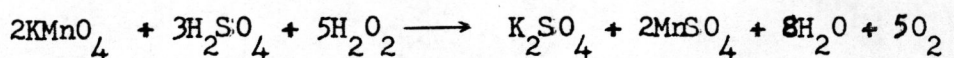
H_2O_2 เข้มข้น 70 % ส่วนมากจะใช้ในการ ออกซิไดส์ ของสารอินทรีย์ และใช้ในการทำให้ H_2O_2 เจือจางลง ให้ได้สารละลาย H_2O_2 ที่มีความเข้มข้น 35 และ 50 เปอร์เซ็นต์

H_2O_2 เข้มข้น 90 % ใช้ในการทหาร ใช้ในการขี้นจรวด โครงการทาง อวกาศ และสำหรับอุตสาหกรรมบางอย่าง ที่ต้องการส่วนผสมของน้ำใน H_2O_2 น้อยมาก

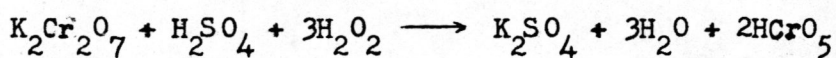
บริษัท ICC. ชี้แจงว่า H_2O_2 ที่มีความเข้มข้นที่มากกว่า 8 % โดยน้ำหนักจะเป็นสารที่ทำให้เกิดสนิมได้ ดังนั้น ภาชนะที่บรรจุควรจะเป็นสแตนเลสและต้องมีสลักบงบอกให้ผู้ใช้ ระวัง มีข้อกำหนดในการขนถ่าย H_2O_2 ที่มีความเข้มข้นมากกว่า 52 % ว่า ตัวถังรถที่ใช้เป็น พาหนะต้องทำด้วยอะลูมิเนียม หรือบุด้วย โพลีเอทิลีน

วิธีทดสอบ

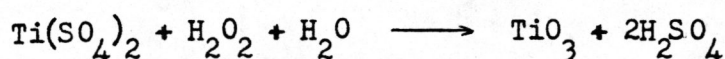
1. ทําปฏิกิริยากับค่างทํมทิมในสารละลายที่เป็นกรดกลายเป็นสารละลายที่ไม่มีสี



2. ทําปฏิกิริยากับโพแทสเซียมไดโครเมต กับกรดกำมะถันให้กรดเปอร์โครมิก ($HCrO_5$) ซึ่งละลายในอีเทอร์ (ether) ได้สีน้ำเงิน กรดเปอร์โครมิก ละลายได้ในอีเทอร์ และเป็นกรดที่ไม่ค่อยอยู่ตัว แยกสลายได้ O_2 อย่างง่ายดาย



3. ทําปฏิกิริยากับ $Ti(SO_4)_2$ (ไทเทเนียมซัลเฟต ไม่มีสี) เป็นไทเทเนียม-เปอร์ออกไซด์ (TiO_3) สีเหลือง ดังนี้



4. เบนซิดีน (Benzidine) ไม่ทําปฏิกิริยากับ H_2O_2
5. ทําปฏิกิริยากับสารละลาย KI ได้ I_2

ความปลอดภัย

H_2O_2 ที่มีความเข้มข้นสูง จะเป็นสารที่ให้พลังงานมากและเป็น ออกซิไดซิงเอเจนต์
อย่างแรง จะต้องดูแลและระมัดระวัง เพื่อความปลอดภัย

ผลทางกายภาพ

H_2O_2 ทำให้เกิดอาการระคายเคืองกับผิวหนัง ตา และเยื่อจมูก แกกะนั้น
เป็นที่น่าสังเกตว่า สำหรับ H_2O_2 ที่มีความเข้มข้นต่ำ ก็ยังนำมาใช้ในการชำระบาดแผลและใช้
ในเครื่องสำอางค์ ดังนั้น สำหรับ H_2O_2 ที่เข้มข้นมากกว่านี้ควรระมัดระวังในการใช้
อย่าสูดดมเข้าไป หรือถูกมือ ในกรณีที่เกิดอุบัติเหตุให้ล้างด้วยน้ำมาก ๆ ทันที

ประโยชน์ของไฮโครเจนเปอร์ออกไซด์

การฟอกขาว

ส่วนใหญ่ไฮโครเจนเปอร์ออกไซด์ใช้ประโยชน์ในการฟอกย้อมสีผ้าฝ้าย รองลงมาก็นำไปฟอกสีขนสัตว์ ผ้าไหม และใยสังเคราะห์ที่ทำจากพืช และสัตว์ จากการสำรวจพบว่าราว ๆ 85 % นิยมใช้ไฮโครเจนเปอร์ออกไซด์ฟอกสีใยฝ้าย ประโยชน์ที่คึกคักอย่างหนึ่งของไฮโครเจนเปอร์ออกไซด์ก็คือเป็นออกซิไดซิง เอเจนต์ที่ไม่ก่อให้เกิดมลภาวะเป็นพิษ

สารละลายไฮโครเจนเปอร์ออกไซด์ ใช้ประโยชน์ในการฟอกเยื่อไม้ เยื่อกระดาษ และ ปฏิกริยาทางเคมีกล ไฮโครเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวฟอกสีกระดาษให้ขาวคงทนนาน นิยมใช้ในการฟอกสีเพราะไม่ก่อให้เกิดมลภาวะเป็นพิษเหมือนกับสารประกอบคลอรีนที่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม เช่น Cl_2 , $HOCl$, ClO_2

ไฮโครเจนเปอร์ออกไซด์ ใช้ประโยชน์ในการฟอกกระดาษที่ไซแล้วให้เป็นกระดาษสีน้ำตาลมาไซไซอีกทีหนึ่ง นอกจากนี้ยังใช้ในการฟอกสีผิวหน้าของไม้ พรหมน้ำมัน ไขมันในสีน้ำมัน และซีเมนต์

ทางคานสิ่งแวดลอม

H_2O_2 เป็นสารประกอบที่ใช้ประโยชน์ในการควบคุมมิให้เกิดผลเสียต่อสภาพแวดล้อม เพราะเมื่อ H_2O_2 สลายตัวจะได้น้ำกับก๊าซออกซิเจนเท่านั้น H_2O_2 ใช้เป็นตัวควบคุมน้ำเสียสิ่งโสโครก และยังเป็นตัวควบคุม H_2S ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาของมักเตรีกับสิ่งปฏิกูลในทอระบายน้ำหรือจากแหล่งรวมขยะ นอกจากนี้ยังใช้เป็น สารแขวนตัวลอย และยังเป็นตัวลดทอนซีโคลนกับมันต์ การบำบัดน้ำเสีย COD โดยใช้ผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาพวกสารประกอบเกลือเหล็กที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา H_2O_2 สามารถเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาแคโทดรีดักชันของก๊าซออกซิเจนในน้ำซึ่ง

H_2O_2 เป็นสารประกอบที่เหมาะสมอย่างยิ่งในการกำจัดสารไซยาไนด์ โดยใช้ H_2O_2 ทำปฏิกิริยากับ H_2SO_4 ให้กรดโมโนเปอร์ออกซิดซัลฟริก H_2O_2 ที่ใช้ร่วมกับฟอร์มาลดีไฮด์ กลีเซอรอล โซเดียมซัลไฟต์ หรือไฮโอไลต์และไอออนของเงินช่วยเร่งให้อัตราของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น และมีประสิทธิภาพมากขึ้น นอกจากนี้ H_2O_2 ใช้ในกระบวนการกำจัดไอออนของไนเตรต จากน้ำเสีย และทำให้เกิดสารหนู หรืออาร์ซีเนต จากน้ำเสียที่มีสารหนูรวมอยู่ H_2O_2 ใช้เป็นตัวลดสารอินทรีย์ที่เป็นพิษ รวมทั้งฟอร์มาลดีไฮด์ ฟีนอล-ฟอร์มาลดีไฮด์ กรดน้ำส้ม น้ำตาลที่มีลิกนิน สารลดความตึงผิว อะมีน หรือ กลัยคอลอีเทอร์ และอนุพันธ์ของซัลเฟอร์ในน้ำเสีย

ในอุตสาหกรรม H_2O_2 สามารถแยกสารพิษจากไอก๊าซทั้งเช่น วัชโรนเฟสของเหลว ใช้ในการกำจัดก๊าซ NO_x , ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ สกัดสารประกอบ ซัลเฟอร์ อะมีน และฟีนอล และยังใช้ในการกำจัด BOD, COD สี, กลิ่น และคลอรีนเข้มข้นให้น้อยลง

ทางเคมี

H_2O_2 ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตสารอินทรีย์ และสารอนินทรีย์หลายชนิดซึ่งอาจจะผลิตได้โดยตรงจาก H_2O_2 หรือแปลงสภาพ H_2O_2 ให้เป็นกรดเปอร์ออกซิดคาร์บอนิก ก่อน นอกจากนี้ยังใช้เตรียมโพลีไวนิลคลอไรด์ พลาสติกไซเซอร และสารสร้างเสถียรภาพได้จากวิธีอิเล็กโตรฟิลิกอีพอกซิเดชัน (electrophilic epoxidation) ของน้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันเมล็ดต้นแฟล็กซ์ และเอสเตอร์ที่ไม่อิ่มตัว กับกรดเปอร์ออกซิดฟอร์มิก หรือกรดเปอร์ออกซิดอะซิติก

สารประกอบไฮดรอกซีเลชัน ของโอลิฟินิค เป็นประโยชน์อย่างหนึ่งของ H_2O_2 ที่ใช้ในการสังเคราะห์กลีเซอรอล จากโพรพิลีน ไฮดรอกซีเลชันของฟีนอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้แคตคอด และไฮโครควิโนน ประโยชน์ที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งคือ ใช้ในการผลิตอะมีนออกไซด์ที่มีลูกโซ่ยาว ซึ่งใช้ในสารละลายที่สกรปรก และไทโอยูเรียไดออกไซด์ ที่ใช้ในกระบวนการผลิตผ้า

H_2O_2 ใช้ในการออกซิไดส์ กำมะถัน และสีที่ไม่ละลายในวงการอุตสาหกรรมเคมีเป็นที่นิยมแพร่หลายมากในการใช้ H_2O_2 เป็น รีเอเจนต์เคมีที่มีฤทธิ์ เช่น มีการค้นคิดปรับปรุงในการเตรียมไฮดรอกซี และคาโพรแลกทัม ใช้ในการเตรียมสารไซยาโนเจน ไซยาโนเจนคลอไรด์ โบรมีน และกรดไอโอดิก

การก่อกวนอนุพันธ์

H_2O_2 เป็นวัตถุดิบที่สำคัญในการผลิตเปอร์ออกไซด์อินทรีย์ รวมทั้ง เทท-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ เมทิลเปอร์ออกไซด์ เปอร์ออกซิอะซิติก เอสเทอร์ เช่น เทท-บิวทิลเปอร์ออกซิอะซิเตท และอนุพันธ์โคโตน เช่น เมทิลเอทิลโคโตนเปอร์ออกไซด์ อนุพันธ์เหล่านี้ถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการเกิดโพลีเมอร์ สารทำให้ขาวกัน และออกซิไดซิงเอเจนต์ นอกจากนี้สังกะสีแคลเซียม และแมงกานีสเปอร์ออกไซด์ ซึ่งสามารถเตรียมได้จาก H_2O_2 ถูกใช้เป็นออกซิไดซิงเอเจนต์เฉพาะ ซึ่งทำให้การแตกตัวของ H_2O_2 ช้าลงได้ตามต้องการ

ในยุโรป H_2O_2 ใช้ในการผลิตไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์บริสุทธิ์ สำหรับของใช้ในครัวเรือน และสำหรับฟอกสี นอกจากนี้ H_2O_2 ใช้ในการเตรียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตเปอร์ไฮเดรต, ยูเรียเปอร์ออกไซด์ไฮเดรต และโพแทสเซียมโมโนเปอร์ออกไซด์ซัลเฟต เพื่อใช้เป็นสารในการฟอกสีที่มีประสิทธิภาพ

งานเหมือง

H_2O_2 ใช้เป็นออกซิไดซิงเอเจนต์ ในงานเหมืองที่มีสินแร่ยูเรเนียมเกรดต่ำที่มีแอมโมเนียไบคาร์บอเนต คาร์บอเนตของหมู่ซัลไฟด์อะนาคาไลต์เอิร์ท หรือไบคาร์บอเนต หรือกรดคาร์บอนิก ผสมอยู่ การใช้ประโยชน์ของ H_2O_2 ในการแยกยูเรเนียมออกจากของเหลวที่ผ่านการกวนแล้วเปลี่ยนไอออน และของเหลวจากการสกัดของเหลวใหม่แล้ว

กว่าการใช้แอมโมเนีย นอกจากนี้ H_2O_2 ยังใช้ในงานเหมืองที่มีสารทองแดงผสมอยู่เล็กน้อย ใช้ในการชะล้างทองแดง แมงกานีส สังกะสี ทอง และเงิน จากเครื่องบดแร่และใช้ในการหาแร่ รูทีเนียม, แร่ยูเรเนียม และเป็นแหล่งให้ความร้อนในการชุกหน้ำมันควย

เชื้อเพลิง

H_2O_2 (ความเข้มข้น 70 % หรือมากกว่า) สามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงได้ เพราะเมื่อ H_2O_2 แตกตัว จะได้ไอน้ำ ก๊าซออกซิเจน ก๊าซร้อน ซึ่งสามารถใช้เป็นพลังงานได้ H_2O_2 ใช้เป็น ตัวให้ออกซิเจน ร่วมกับเชื้อเพลิงหลายชนิดก่อให้เกิดพลังงานอย่างมหาศาล

การแพทย์

H_2O_2 ใช้เป็นยาฆ่าเชื้อโรค H_2O_2 เจือจาง 3 % ใช้สำหรับทำความสะอาดแผลเพื่อฆ่าเชื้อโรค ใช้อมกลั้วคอ เช่น แชนนิคาส เป็นสารละลายฆ่าเชื้อโรคที่มี H_2O_2 ปนอยู่

งานอื่น ๆ

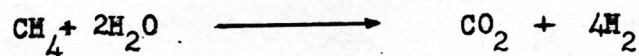
H_2O_2 มีความสามารถในการออกซิไดส์โลหะหรือโลหะอ็อกไซด์ ให้มี เวเลนซ์สูงขึ้น การออกซิเดชันด้วย H_2O_2 ทำให้แร่ เหล็กหลุดออกจากเกลือโลหะทำให้สามารถแยกเพอร์ริก ไฮดรอกไซด์ ออกได้ ในทางเคมี H_2O_2 มีประโยชน์ในการชะล้างทำความสะอาดทองแดง, เหล็ก, เหล็กกล้า H_2O_2 ใช้เป็น ออกซิไดซิงเอเจนต์ในการรักษาเคลือบผิวโลหะซึ่งประกอบด้วย การใส่ฟอสเฟต, การเคลือบ และการสลัก ใช้ในการอุตสาหกรรมเครื่องสำอาง นอกจากนี้ยังใช้เตรียมสารประกอบเคมีทั้งอินทรีย์ และอนินทรีย์ ใช้เป็นรีเอเจนต์ ในการทำยางโฟม

✓ กระบวนการผลิต *gong*

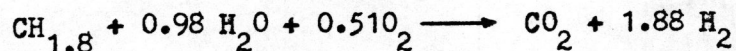
2.1 การผลิตก๊าซไฮโดรเจน

ในเชิงพาณิชย์การผลิตก๊าซไฮโดรเจนใช้วิธีกระบวนการด้วย สตีมรีฟอร์มมิ่ง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic steam reforming), ออกซิเดชันบางส่วน (partial oxidation), โคลด์ ก๊าซซิฟิเคชัน (coal gasification) และอิเล็กโทรลิซิสของน้ำ (water electrolysis) ในประเทศสหรัฐอเมริกา โรงงานอุตสาหกรรมที่มีกำลังผลิตสูงใช้วิธี สตีมรีฟอร์มมิ่ง ผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากก๊าซธรรมชาติ แต่อุตสาหกรรมที่มีกำลังผลิตต่ำ นิยมใช้วิธี สตีมรีฟอร์มมิ่ง จากแนปทา (naptha) และวิธีออกซิเดชันบางส่วนจากน้ำมัน

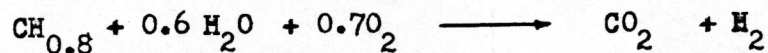
Methane reforming :



Resid partial oxidation :



Coal gasification :



Water electrolysis :



การทำก๊าซธรรมชาติซึ่งเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนให้มีสภาพเป็นของเหลวและจากของเหลวเป็นของแข็งนั้น กระบวนการที่ใช้ความยุ่งยากซับซ้อนและค่าใช้จ่ายในการผลิตก็จะสูงขึ้น วิธีออกซิเดชันบางส่วน และโคลด์ ก๊าซซิฟิเคชัน จะใช้ค่าใช้จ่ายในการลงทุนสูงกว่าวิธี สตีร์ฟอร์มันิ่ง ทั้งนี้เพราะต้องเพิ่มกระบวนการหลายขั้นตอนทั้งโรงงานแยกอากาศและอุปกรณ์สำหรับกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และการทำให้ก๊าซบริสุทธิ์ ต้นทุนการผลิตของโรงงานก๊าซไฮโดรเจนที่มีกำลังผลิตต่ำกว่าวิธี อีเล็กโทรลิซิส จะพอ ๆ กับวิธี สตีร์ฟอร์มันิ่ง ทั้งนี้เพราะค่าไฟฟ้าจะไม่สูงมากนัก แต่ในโรงงานก๊าซไฮโดรเจนที่มีกำลังผลิตสูง การผลิตก๊าซไฮโดรเจนด้วยวิธี อีเล็กโทรลิซิส ต้นทุนการผลิตจะสูงมากกว่ากระบวนการผลิตด้วยวิธีอื่น ในเชิงพาณิชย์การผลิตก๊าซไฮโดรเจนด้วยวิธี อีเล็กโทรลิซิส จึงไม่นิยมทำการผลิตกัน ในพื้นที่จะขอกวาดถึงเฉพาะวิธี มีเซนร์ฟอร์มันิ่ง เท่านั้น

สตีร์ฟอร์มันิ่งโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

วิธีของกระบวนการนี้ สารประกอบไฮโดรเจนคาร์บอนจะถูกป้อนเข้าไปผสมกับไอน้ำทำปฏิกิริยากันโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดก๊าซสังเคราะห์ (H_2 , CO, CO_2) โดยปกติกระบวนการผลิตจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ $650 - 1000^\circ C$ ที่ $0.79 - 4.93 \text{ MPa}$ ($100 - 700 \text{ psig}$) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาช่วย ในระยะเริ่มแรกตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เป็นธาตุกรุปแพลทินัม (Pt) แต่ต่อมานิยมใช้ธาตุนิกเกิล (Ni) แทน ในวงการอุตสาหกรรมนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนตั้งแต่ปี 1930 ปัจจุบันในสหรัฐอเมริกา มีโรงงานอยู่แค่ 2 แห่งเท่านั้น ที่ใช้วิธีการผลิตก๊าซไฮโดรเจนด้วยวิธีออกซิเดชันบางส่วน จากสารประกอบไฮโดรคาร์บอน

ในกระบวนการสตีร์ฟอร์มันิ่ง สารประกอบไฮโดรเจนคาร์บอนที่ป้อนเข้าไปจะต้องไม่มีกำมะถันเจือปนอยู่ ก่อนที่จะทำการ สตีร์ฟอร์มันิ่ง จำเป็นต้องกำจัดกำมะถันออกเสียก่อน โดยทั่วไปขั้นแรกในการกำจัดกำมะถันจะผ่านสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีกำมะถันเจือปนอยู่ที่อุณหภูมิ $290 - 370^\circ C$ โดยมีโคบอลต์-โมลิบดีนัม (Co-Mo) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา H_2 5% จะทำปฏิกิริยารวมตัวกับกำมะถันเป็น H_2S หลังจากที่ทำให้สารประกอบ

ไฮโดรคาร์บอนเย็นตัวแล้วก็ผ่านลงไปในสารละลายโมโนเอทานอลอะมีน (MEA) เมื่อถึงขั้นตอนนี้จะเหลือ H_2S 25 ส่วนต่อล้าน (ppm) ปริมาณกำมะถันจะลดลงเหลือเพียง 0.5 ppm ด้วยวิธีการ การดูดกลืน ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ZnO ที่อุณหภูมิ $340 - 370^{\circ}C$

ก๊าซที่ไค่หลังผ่านกระบวนการกำจัดกำมะถันแล้วจะถูกป้อนผ่านเข้าไปในรีฟอร์มเมอร์ปฐมภูมิ (primary reformer) รีฟอร์มเมอร์นี้เป็นห้องให้ไฟโดยตรง (direct-fired chamber) ซึ่งบรรจุควยทองจำนวนมากที่ทำด้วยสารโลหะผสมนิกเกิล (ประกอบด้วย HK 40, Innoce 617, Incoley 800 และ Super therm) ความดันและอุณหภูมิที่ของไค่เท่ากับคอนเทนเนอร์ โดยปกติของจะมีขนาด 108 มม. (เส้นผ่าศูนย์กลางภายนอก) X 72 มม. (เส้นผ่าศูนย์กลางภายใน) ในปฏิกิริยารีฟอร์มเมอร์ปฐมภูมิมีตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยธาตุ Ni (16 - 20%) (% ของ Ni ควรอยู่ในช่วง 12 - 25%) ที่มีความเร็วเชิงสเปส (space velocity) (SV) (Vol/h^{-1}) ประมาณ 5000 - 8000 เซน NiO ผสมกับซิลิเนียมอะลูมิเนียม หรือซิลิเนียมอะลูมิเนียม ไททาเนอ อัตราส่วนของส่วนผสมไอน้ำกับสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอยู่ในช่วง 3.5 - 4.5 อุณหภูมิของก๊าซที่ออกมา $870 - 885^{\circ}C$ และความดัน 2.34 - 2.51 MPa (325 - 350 psig) ทั้งนี้เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการแตกตัวของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนให้มากขึ้น ในเตาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะทำให้อุณหภูมิของก๊าซร้อนถึง $980 - 1040^{\circ}C$ ก๊าซร้อนจะถูกทำให้เย็นลงโดย superheater (เครื่องทำความร้อนเย็นยิ่ง) ทำให้ไอน้ำมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้นถึง 200 ถึง $266^{\circ}C$ หลังจากเสร็จขั้นตอนนี้รีฟอร์มเมอร์ปฐมภูมิแล้ว มีเทน 95% จะทำปฏิกิริยาแตกก๊าซที่ไค่ประกอบด้วย H_2 76%, CO 12%, CO_2 10%, และ CH_4 1.3% ในกระบวนการ shift reaction) CO จะเปลี่ยนเป็น CO_2 และ H_2

$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2 + 38.4 \text{ MJ/mol (9200 kcal/mol)}$ ของ CO
 ที่ $371^{\circ}C$ กระบวนการ shift reaction มีอยู่ 2 ขั้นตอน คือ shift reaction ที่อุณหภูมิสูง (HT) และ shift reaction ที่อุณหภูมิต่ำ (LT) กระบวนการ shift

reaction ที่อุณหภูมิสูง เกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 340 - 355°C โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา (เหล็กออกไซด์สังเสริมด้วยโครเมียม) ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กออกไซด์สังเสริมด้วยโครเมียม อยู่ในรูปเม็ดแบน ขนาด 6x6 มม. หรือ 9.5 x 9.5 มม. มีค่า SV ประมาณ 4000 หลังจากเสร็จสิ้นปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ก๊าซจะถูกทำให้เย็นลงภายนอกเครื่องปฏิกรณ์ทำให้น้ำกลายเป็นไอน้ำหรือทำให้น้ำในหมอน้ำร้อนขึ้น แล้วก๊าซจะผ่านไปยังกระบวนการ shift reaction ที่อุณหภูมิต่ำ 200 - 230°C โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำด้วย ทองแดง-สังกะสีผสมกับเม็ด อลูมิเนียม มีขนาด 6x3 มม. ตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำปฏิกิริยาไว้มากกับกำมะถันก่อให้เกิดสารพิษได้ จึงควรใช้สาร ZnO ไว้จับสารพิษที่เกิดขึ้น ก๊าซที่ได้เมื่อถึงกระบวนการนี้ประกอบด้วย H_2 86%, CO_2 2.2%, CO 0.25% และ CH_4 1.3% (ก๊าซแห้ง) หลังจากนั้นก๊าซที่ไคจะถูกทำให้เย็นลงและกำจัด CO_2 ออกไป โดยใช้ MEA หรือใช้สารอื่นก็ได้ เช่น ซิลิซอล, ซัลฟีนอล, เรกซิซอล, อะมีนคาร์บ หรือ โปแทสเซียมคาร์บอเนตอื่นก็ได้ อัตราส่วนของก๊าซที่ไคก่อนนี้ H_2 98.2%, CO_2 0.01%, CO 0.3% และ CH_4 1.5%

เมื่อผ่านก๊าซที่อุณหภูมิ 315°C โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาเมทาเนชัน (methanation catalyst) ที่ SV 6000 ตัวเร่งปฏิกิริยาเมทาเนชัน เป็นสารนิกเกิลออกไซด์ ประกอบด้วยธาตุ Ni 35% ผสมกับซิลิกา หรือสารอื่นที่ไม่ใหม่ไฟท์ได้ (% ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล อาจอยู่ในช่วง 15 - 40%) ตัวเร่งปฏิกิริยาเมทาเนชันจะมีลักษณะเป็นแผ่นขนาด 6x6 มม. หรือไม้เป็นรูปทรงกลมขนาด 9.5x16 มม. CO และ CO_2 จะเปลี่ยนสภาพเป็นมีเทน ก๊าซที่ไคจะถูกทำให้เย็นลง ก่อนนกก๊าซที่ไคประกอบด้วย H_2 98.2% และ CH_4 1.8%

การผลิตก๊าซไฮโดรเจนสามารถใช้แอมทาเป็นวัตถุดิบในการผลิต โดยมีอัลคาไล เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ปัจจุบันโดยทั่วไปในแถบประเทศตะวันตกราคาของแอมทาสูงกว่าก๊าซธรรมชาติ แต่อย่างไรก็ตามก็มีการปรับปรุงวิธีของกระบวนการผลิตที่จะใช้แอมทาเป็นวัตถุดิบ นิกเกิลที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อทำปฏิกิริยากับกำมะถันจะก่อให้เกิดสารพิษจึงควรกำจัดกำมะถัน จากแอมทาเสียก่อน หลังจากกำจัดกำมะถันแล้วแอมทาจะถูกทำให้ร้อนขึ้นในเตาที่ฟอร์มมิ่ง

ความดันในชั้นทอนรีฟอร์มเมอร์ปฐมภูมิสูงถึง 3.1 Mpa (3.1 atm) แต่ที่ความดันต่ำจะช่วยให้มีเฮนแตกตัวได้ต่ำกว่า H_2 5% ผสมกับแนปทาในการรีฟอร์มเมอร์เพื่อกำจัดกำมะถัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะอัลคาไลผสมอยู่จะช่วยเร่งให้เกิดปฏิกิริยาในการแตกตัวได้มาก (อัตราส่วนผสมของไอน้ำกับคาร์บอน ประมาณ 3 - 4.5) และยิ่งช่วยยับยั้งไม่ให้โมเลกุลของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนแตกตัวเป็นคาร์บอนอีกด้วย คาร์บอนจะลดประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในชั้นรีฟอร์มเมอร์

ในขบวนการสตีร์รีฟอร์มมิ่ง เตาแรกที่ใช้แนปทาเป็นวัตถุดิบในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน ถูกสร้างโดยบริษัท ICI ในประเทศอังกฤษ ปัจจุบันมีโรงงานต่าง ๆ อีกจำนวนมากที่ใช้วิธีการทำนองนี้ ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนให้บริสุทธิ์มาก มีเตาที่ใช้จะทองไม่เจือปนกับก๊าซอื่นซึ่งอาจใช้วิธีการแยกก๊าซด้วยการดูดกลืนโดยใช้ความดัน (pressure-servng absorption)

ตารางที่ 3.4 แสดงถึงรายการของสิ่งที่ต้องใช้สำหรับการผลิตก๊าซไฮโดรเจน (97%) 30,000 ลบ.เมตร

รูปที่ 3.1 เป็นแผนผังที่แสดงถึงการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากก๊าซธรรมชาติ ด้วยวิธีสตีร์รีฟอร์มมิ่ง

ตารางที่ 3.4

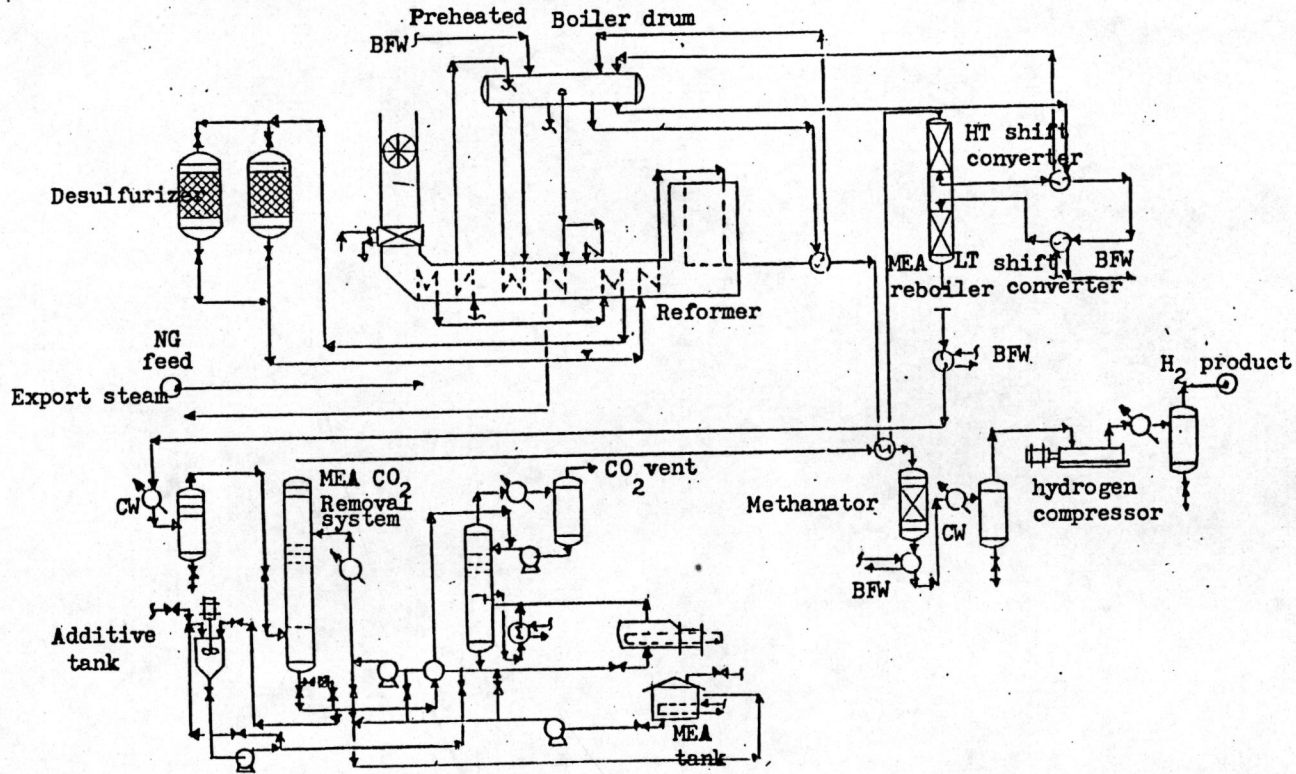
แสดงถึงรายการของสิ่งที่ต้องใช้สำหรับการผลิตก๊าซไฮโดรเจน (97%)

30,000 ลบ.เมตร

กระบวนการและสิ่งสาธารณูปโภคที่ใช้ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน^a

ความต้องการ	เมตร ^b	กิโลวัตต์ชั่วโมง
ปริมาณวัตถุดิบและเชื้อเพลิง, ลูกบาศก์เมตร ^c	9.67	9712
ความร้อนสมมูล, GJ ^d	303.1	297
พลังงาน kWh.	1080	1080
น้ำระเหยความร้อน, ลูกบาศก์เมตร ^c	598	393.6
น้ำปราศจากแร่ธาตุ, ลูกบาศก์เมตร ^c	60.6	56.4
ไอน้ำที่ได้ออกมาที่ 4.24 MPa (600Psig) เมตริกตัน	41.8	41.7

-
- a : ความต้องการต่อ 30,000 ลูกบาศก์เมตร (1.6×10^6 ลูกบาศก์ฟุต) ของก๊าซไฮโดรเจน 97 %
- b : น้ำหนักโมเลกุล 100, ความถ่วงจำเพาะ 1.695 (48API)
- c : เปลี่ยนลูกบาศก์เมตร เป็นลูกบาศก์ฟุต, คูณด้วย 35.3
- d : เปลี่ยน GJ เป็น 10^6 บีทียู, ทหารด้วย 1.055



รูปที่ 3.1 การผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากก๊าซธรรมชาติด้วยวิธี Steam Reforming

BFW = boiler-feed water; NG = natural gas; MEA = monoethanolamine;
 HT = high temperature; LT = low temperature; CW = cold water.
 Courtesy of Pullman Kellogg.

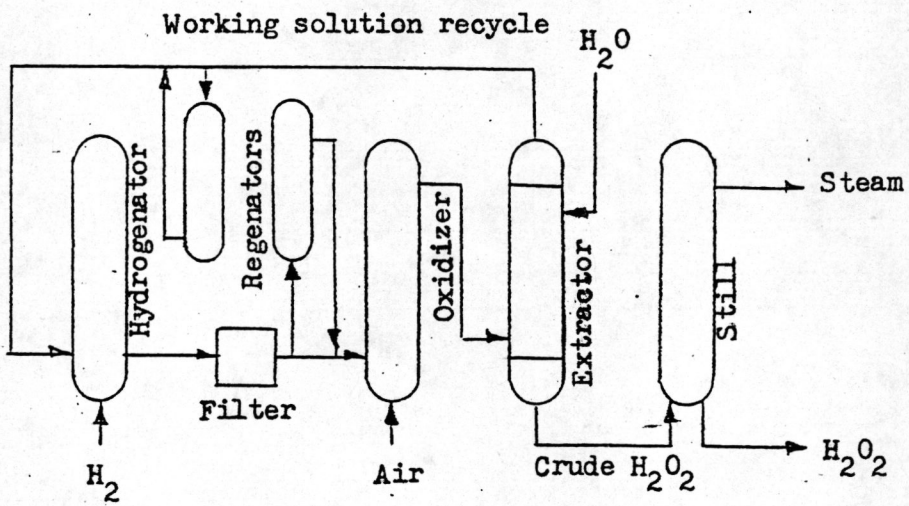
หลังจากที่ไคทาชไฮโครเจนที่มีปริมาณถึง 98.2 เปอร์เซ็นต์ ก็นำไคทาชไฮโครเจนมาผ่านกระบวนการ ออกโทออกซิเคชัน ด้วยสาร แอนทราควิโนน จะได้ไฮโครเจนเปอร์ออกไซด์

2.2 วิธีการผลิตไฮโครเจนเปอร์ออกไซด์

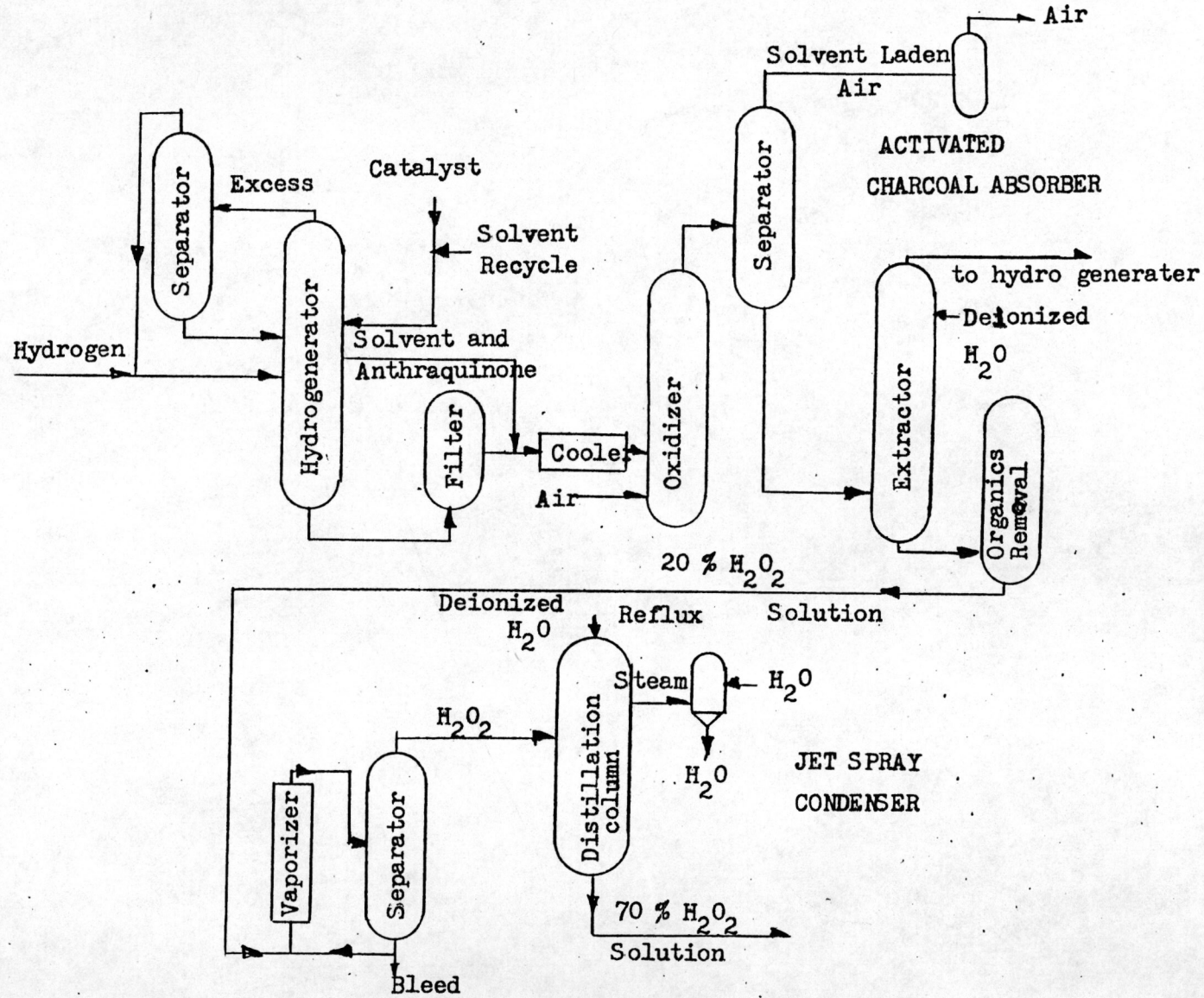
ไฮโครเจนเปอร์ออกไซด์สามารถผลิตได้จากสารประกอบเปอร์ออกไซด์รูป จากของผสมไฮโครเจน - ออกซิเจน หรือน้ำกับออกซิเจน โดยวิธีการทางเคมี (มีแสงสว่างหรือไฟฟ้า เป็นตัวช่วยเร่งปฏิกิริยา วิธีการทางค่านการให้ความร้อน หรือวิธีอื่น ๆ ที่มีลักษณะทำนองเดียวกัน หรือจากการทำปฏิกิริยากันระหว่างออกซิเจน กับสารประกอบไฮโครเจนบางชนิดที่ไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวช่วย ในเชิงพาณิชย์ไฮโครเจนเปอร์ออกไซด์ จะผลิตจากสารแม่เริ่ม หรือ โซเดียมเปอร์ออกไซด์ กับกรด หรือการแยกสารละลายกรดกำมะถันด้วยไฟฟ้า หรือการ ออกโทออกซิเคชัน ด้วยสารแอนทราควิโนนไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ และไฮคราโซเบนซิน ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1957 สหรัฐอเมริกาผลิตไฮโครเจนเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธีออกโทออกซิเคชัน ด้วยสารแอนทราควิโนน

2.3 กรรมวิธีการเกิดออกโทออกซิเคชัน

ครั้งแรกในเชิงพาณิชย์การผลิตไฮโครเจนเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธี ออกโทออกซิเคชัน ด้วยสาร แอนทราควิโนน ถูกนำมาใช้ (ผลผลิต 30 ตันต่อเดือน) โดยบริษัท IG. Farbenindustrie ในประเทศเยอรมันนี้ ระหว่างสงครามโลกครั้งที่สอง ต่อมากระบวนการผลิตได้ถูกพัฒนาขึ้นจนเป็นที่แพร่หลายทั่วโลกโดยอาศัยหลักการพื้นฐานของวิธี Riedi - Pfeleiderer ดังแสดงไว้ในรูปที่ 3.2 ส่วนรูปที่ 3.3 เป็นแผนผังของกระบวนการผลิตไฮโครเจนเปอร์ออกไซด์ ด้วยวิธี ออกโทออกซิเคชัน ของบริษัท FMC. Corp. แห่งสหรัฐอเมริกา และ Laporte Chemical แห่งอังกฤษ

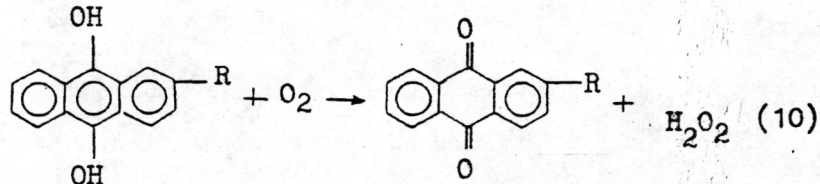
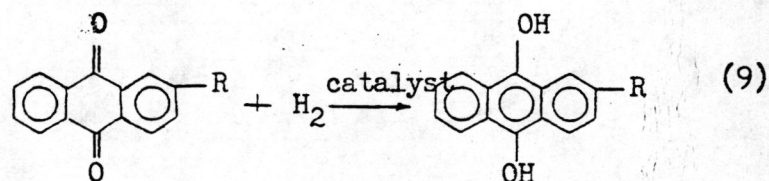


รูปที่ 3.2 แอนทราควิโนนออกซิเดชัน, กระบวนการ Riedl - Pfeleiderer



รูปที่ 3.3 กระบวนการออกโตออกซิเจนของการผลิตไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์
(FMC Corp. of USA. and Laporte Chemicals of UK.)

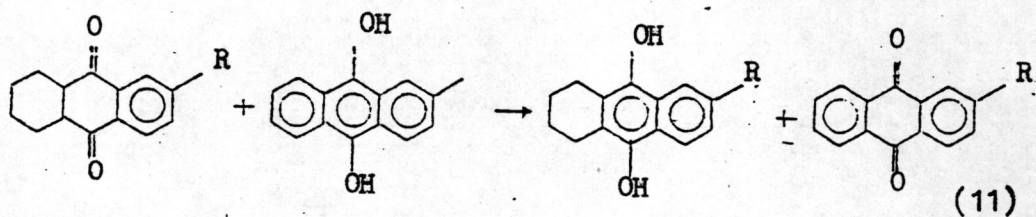
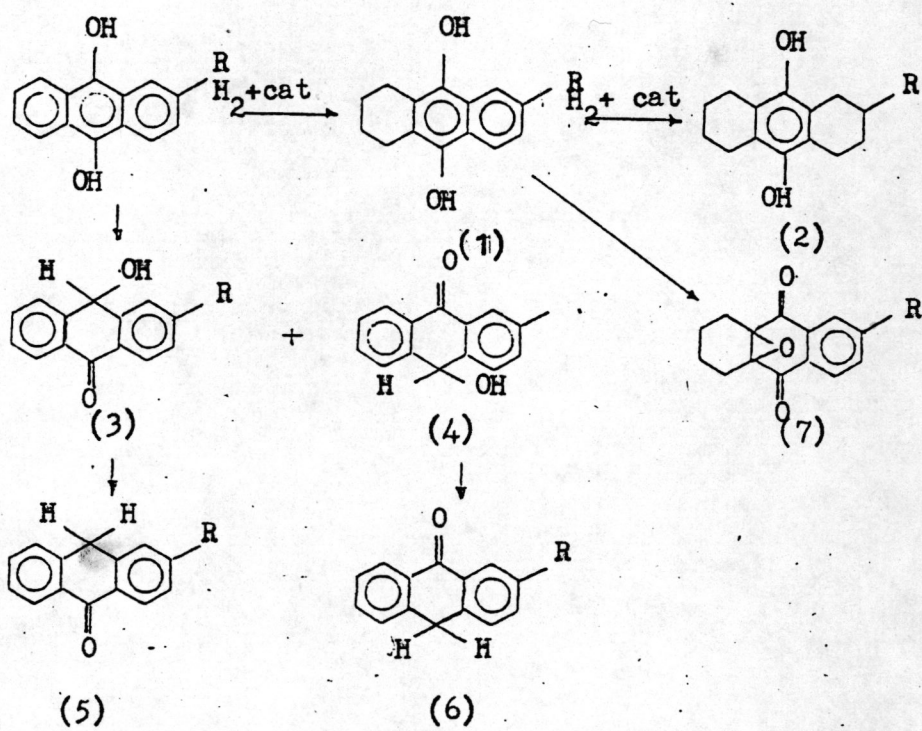
สารละลาย A2 - อัลคิลแอนทราควิโนน จะถูกรีดิวซ์เป็นแอนทราควิโนล (แอนทราไฮโดรควิโนน) ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ดังสมการที่ 9 โดยทั่วไปจะเรียกว่าสารแอนทราควิโนนพาหะปฏิกิริยา (reaction carrier) หรือสารละลายใช้ทำงาน (working solution) และเรียกสารละลายแอนทราควิโนนว่า สารละลายใช้ทำงาน สารละลายแอนทราไฮโดรควิโนน จะถูกแยกออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรเจนเนชัน (hydrogeneration) ต่อมาให้ออกซิเจนกับสารละลายแอนทราไฮโดรควิโนน โดยวิธีเป่าอากาศลงไปโดยสารละลายใช้ทำงาน สารละลายแอนทราควิโนนจะกลายเป็นสารละลายแอนทราควิโนน และขณะเดียวกันก็ได้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ดังสมการที่ 10 ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ได้จะถูกแยกค้ำยน้ำ จากนั้นก็จะผ่านกระบวนการที่ทำให้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์บริสุทธิ์ และมีความเข้มข้นตามที่ต้องการ ส่วนสารละลายแอนทราควิโนนที่เหลือจากการแยกค้ำยน้ำก็สามารถนำมาใช้ในกระบวนการผลิตได้อีก



การเกิดปฏิกิริยาครั้งที่สองของกระบวนการผลิตเพื่ออัลคิลแอนทราควิโนน จะถูกรีทิวส์ ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบชนิดที่แทนที่ไม่ได้เป็น 5, 6, 7, 8 เทตราไฮโดรแอนทราไฮโดรควิโนน (1) และต่อมาจะถูกรีทิวส์เป็น 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ออกทราไฮโดรแอนทราไฮโดรควิโนน (2) การเกิดปฏิกิริยา ทาโตเมอริเซชัน (Tautomerization) ของสารแอนทราไฮโดรควิโนน จะได้สารไฮโดรซีแอนโทน (3) และ (4) ซึ่งต่อมาจะถูกรีทิวส์เป็นแอนโทน (5) และ (6) สารเทตราไฮโดรแอนทราไฮโดรควิโนน จะทำปฏิกิริยากับสารแอนทราไฮโดรควิโนน ในไฮโดรเจนเนอเตออร์ (hydrogenator) ได้สาร เทตราไฮโดรแอนทราควิโนน อีปอกไซด์ (7) และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ใน ออกซิโคเซอร์ จึงสมการที่ 11

ถึงแม้ว่าปริมาณของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการจะมีมาก ก็ตามแต่ก็มีความจำเป็นที่จะต้องมีการเกิดปฏิกิริยาต่อมาอีก เพื่อแยกสารอินทรีย์ที่ปนมา ออกจากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และนำสารละลายกับตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรเจนเนชัน กลับมาใช้ในกระบวนการผลิตอีก.

ครั้งแรกการผลิตไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ ด้วยวิธี ออกซิออกซิเคชัน ด้วยสารแอนทราควิโนน เกิดขึ้นในประเทศสหรัฐอเมริกาของบริษัท E.I. du Pont de Nemours & Co., Inc. ในปี ค.ศ. 1953 และต่อมาก็มี บริษัท FMC. Corporation (U.S.A.), La Porte Chemicals, Ltd., (U.K.), Degussa (FRG), Mitsubishi Gas Chemical Co., (Japan)



2.4 ส่วนประกอบของสารละลายใช้ทำงาน

ในกระบวนการผลิตสารละลายใช้ทำงาน ประกอบด้วยสารแอนทราควิโนนและตัวทำละลาย (solvent) ในการใช้สารละลายใช้ทำงานกับกระบวนการผลิตครั้งหนึ่ง ๆ ส่วนประกอบและคุณสมบัติของสารละลายใช้ทำงานควรจะคงที่ไม่เปลี่ยนแปลง

ในทางทฤษฎีแล้วความสามารถในการผลิตไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ด้วยสารแอนทราควิโนนขึ้นอยู่กับอัตราการไหลของสารละลายใช้ทำงาน และกำลังผลิตสูงสุดของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (กรัม/ลิตร ของสารละลายใช้ทำงาน) ซึ่งผลิตขึ้นในแต่ละครั้งของกระบวนการผลิต ในกระบวนการผลิตแบบต่อเนื่อง ความสามารถสูงสุดของสารละลายใช้ทำงานจะถูกจำกัดโดยความสามารถในการละลาย (solubility) ของสารละลายใช้ทำงานทั้งสภาวะที่ถูกรีดิวส์ และออกซิไดส์ความสามารถของสารละลายใช้ทำงานสามารถเพิ่มขึ้นได้โดยการเปลี่ยนแปลงกลุ่มอนุพันธ์ที่เกาะอยู่กับแอนทราควิโนน และโดยการใช้สารละลายหรือส่วนผสมของสารละลายที่มีความเข้มข้นมากขึ้น ในทางการค้านิยมใช้ 2 - เอทิล, 2 - เทอท-บิวทิล และ 2 - อะนิล แอนทราควิโนน แต่ก็มีสารชนิดอื่นอีกหลายชนิดที่สามารถใช้ในกระบวนการออกซิไดส์ออกซิเคชันได้

สารที่ใช้เป็นเนื้อสารละลาย (working material) ในแต่ละกระบวนการผลิตคุณสมบัติทางเคมีไม่ควรเปลี่ยนแปลง คุณลักษณะในการละลายในทางเคมีของอัลคิล แอนทราควิโนนขึ้นอยู่กับกลุ่มสารที่มาทำปฏิกิริยาว่าจะเข้ามาแทนที่ใดมากน้อยขนาดไหน

ถ้าอัตราส่วนของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ระหว่างน้ำ และสารละลายใช้ทำงานสูงจะทำให้กระบวนการที่เกิดขึ้นมีประสิทธิภาพสูง คุณสมบัติทางเคมีของสารละลายควรที่จะมีเสถียรภาพและละลายน้ำได้น้อย ควรมีจุดติดไฟสูง จุดระเหยตัวและไม่เป็นพิษ อัตราส่วนของ

สารละลายที่ใช้ในกระบวนการ Reidl-Pfleiderer มีเมธานและของผสม
 $C_7 - C_9$ แอลกิลซอลฟิวทิกยูมิ เป็น 50 : 50 สารละลายที่รู้จักกันนิยมใช้อย่างแพร่หลาย
 ส่วนมากประกอบด้วย ไตรอัลคิลฟอสเฟต เทตราอัลคิล, ยูเรีย, กรดอะมิโนโคอัลคิลคาร์บอก-
 ซิลิก, 1, 3, 5 ไตรอะซีน, 2, 6 - โคอัลคิลไซโคซีน, อะซีเทท, อีสเทอร์, โมโน
 หรือโคอะซีทิล เมทิลไซควิโนน โคอะซีทิล เมธาน

2.5 ไฮโดรเจนเนชัน และตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาจะรีดิวซ์สารละลายไฮโดรคาร์บอนในไฮโดรเจนเนเตอร์
 การรีดิวซ์จะทำให้ความดันของก๊าซไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ภายใต้อุณหภูมิต่ำกว่า $100^{\circ}C$
 โดยปกติอัตราการเปลี่ยนแปลงของควิโนน เป็นไฮโดรควิโนนในไฮโดรเจนเนเตอร์ไม่ควรเกิน
 50% (แต่บางครั้งอัตราการเปลี่ยนแปลงอาจมากกว่า 80%) ทั้งนี้เพื่อให้การทำปฏิกิริยาเกิดขึ้น
 ง่ายขึ้นน้อยที่สุด

อัตราการไฮโดรเจนเนชัน จะคงที่ขึ้นอยู่กับการเพิ่มระยะ (periodic
 addition) หรือโดยการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาในไฮโดรเจนเนชัน หรือ
 โดยการควบคุมความดันของก๊าซไฮโดรเจนให้คงที่ ถ้าความดันของก๊าซไฮโดรเจนมากกว่า
 405 KPa (4 atm) จะทำให้อัตราการไฮโดรเจนเนชันไม่เปลี่ยน ความดันของก๊าซไฮโดรเจน
 ที่ลดลงจะทำให้การรีดิวซ์ของสารแอนทราควิโนนลดลง การเพิ่มอัตราการไฮโดรเจนเนชัน
 ทำได้โดยการเพิ่มสารละลายแอมโมเนีย, สารละลายอะมิโน หรือเกลือแอมโมเนียในสารละลาย
 ไฮโดรคาร์บอน คุณสมบัติของสารละลายไฮโดรคาร์บอนจะลดลงลงถ้ามีสารอนินทรีย์อัลคาไลชนิดที่ละลาย
 น้ำได้ไม่เพิ่มขึ้น การป้องกันไม่ให้เกิดการเกาะรวมกันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจากการแตกตัว
 ของน้ำในไฮโดรเจนเนเตอร์ ทำได้โดยให้อุณหภูมิของไฮโดรเจนเนเตอร์สูงกว่าเอกแทรกเตอร์
 (Extractor) ในตอนเดินเครื่อง

ในอุตสาหกรรมยางรถยนต์ และที่นอน ไฮโดรเจนเนเตอ์ไรเซอร์เป็น ตัวกรองร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาพาราดีมค้ำ หรือใช้ไฮโดรเจนซัลไฟด์ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา อะมีน หรือโซเดียม อะมัลกัม การรีดักชันทางเคมีด้วยแสงสว่างของสารละลายแอนทราควิโนน กำลังอยู่ในช่วงศึกษาอยู่ กำลังศึกษาหาคาพารามีเตอร์ที่เหมาะสมในต้นแบบทาง คณิตศาสตร์ (Mathematical Model) ของกระบวนการแอนทราควิโนน ออกซอกซิเดชัน โดยมีแสงสว่างช่วยในโรงงานอุตสาหกรรมขนาดใหญ่

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ควรจะมีคุณสมบัติในการทำปฏิกิริยา ดังนี้ คือ เร็ว, ดี, มีสถานะอยู่ตัว และมีอายุการใช้งานนาน ตัวเร่งปฏิกิริยาเรนนิกเกิล (Raney Nickel Catalyst) ที่ใช้ในกระบวนการ Riedl - Pfeleiderer มีคุณสมบัติในการทำปฏิกิริยา เร็วมาก แต่คุณสมบัติในการทำปฏิกิริยาของสารไฟโรไฟริค จะลดน้อยลง เมื่อมีไฮโดรเจน-เปอร์ออกไซด์

ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะแตกตัว เมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา หรือโดยการทำ ปฏิกิริยากับเหล็กสแตนเลสที่ยังมีไดออกไซด์ และสารละลายโซทำงานที่หมุนเวียนอยู่ใน ไฮโดรเจนเนเตอ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานแล้วสามารถปรับปรุงใหม่คุณสมบัติขึ้น โดยการ รักษาปรับปรุง (pretreatment) หรือโดยการเพิ่มสารบางอย่างให้กับสารละลายโซ ทำงานที่ทำให้เกิดการแตกตัวช้าลง

การใช้พาราไคลมคำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาเรณินิกเกล
จะดีมาก ความไวในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับโครงสร้างทางเคมีและ
สภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวเอง การรักษารับปรุงทำได้โดยใช้สารอนุมูลกับ
อัลคาไล หรือสารที่เป็นตัวออกซิไลซ์อย่างรุนแรง การรักษารับปรุงทำให้คุณภาพในถ่าน
ความต้านทานของพาราไคลมดีขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาพาราไคลมสามารถปรับปรุงให้ดีขึ้นโดย
เอาพาราไคลมทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจนที่อุณหภูมิสูง หรือโดยการเพิ่มแพลทินัม - ซาตุ
กรูปโลหะ

24 ออกซิเคชัน

อัตราการออกซิเคชันของสารละลายโซลานในไฮโดรเจนเนเตอร์ ตัวเร่ง
ปฏิกิริยากับก๊าซออกซิเจนที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความดันของก๊าซออกซิเจน อุณหภูมิ
และส่วนประกอบอื่นที่อยู่รอบ ๆ ตัว

ขนาดของปฏิกิริยาและการเปลี่ยนแปลงของสารละลายจะลดน้อยลง เมื่อจำกัด
เวลาของสารละลายโซลานในการออกซิไลซ์ กับอากาศที่หมุนเวียนทวนภายในหอออกซิไลซ์-
เซอร์ (Tower Oxydizers) ความร้อนของปฏิกิริยาสามารถควบคุมได้โดยส่วนที่เป็น
ความเย็นของสารละลายโซลานที่ออกซิไลซ์ และหมุนเวียนย้อนกลับด้วยสารละลายที่ป้อนเพิ่ม
เข้าไปในไฮโดรเจนเนเตอร์ การแพร่กระจายของก๊าซและเพิ่มสารอินทรีย์เพียงเล็กน้อยใน
ออกซิไลซ์เซอร์ จะช่วยเพิ่มอัตราการออกซิเคชันของสารละลายโซลานในไฮโดรเจนเนเตอร์
มากขึ้น

27 การทำให้ไฮโครเจนเปอร์ออกไซด์ออกฤทธิ์

สารละลายเจือจางไฮโครเจนเปอร์ออกไซด์ที่ได้จากการออกซิเคชัน เมื่อทำปฏิกิริยากับสารละลายโซเดียม เมตาบอเรท จะได้โซเดียมเปอร์บอเรท หรือทำปฏิกิริยากับกรดอะซิติก คาร์บอกซิลิก จะได้กรดเปอร์ออกซิคาร์บอกซิลิก

สารโพล์เอทิลีน, โพลีโพรพิลีน, โพลีเตตราฟลูโรเอทิลีน หรือโพลีไวนิลคลอไรด์ โซเดียมโซลิวต์ทำให้สารละลายใช้งานอยู่ทั่ว สารอินทรีย์ที่อยู่ทั่ว เช่น ฟอสเฟต หรือโซเดียม สังกเนต ช่วยให้การกลั่นไฮโครเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้นอยู่ทั่ว

จากการกลั่นจะได้สารละลายไฮโครเจนเปอร์ออกไซด์ที่มีความเข้มข้น 20 % หรือมากกว่านี้ขึ้นอยู่กับส่วนประกอบของสารละลายใช้งาน การลดความดันในห้องกลั่น หรือใช้สารละลายอินทรีย์สามารถผลิตไฮโครเจนเปอร์ออกไซด์จากสารละลายใช้งานที่มีความเข้มข้นได้ถึง 60 %

28 การปรับปรุงสารละลายที่ใช้แล้วให้เหมือนเดิมและบริสุทธิ์

หลังจากที่ผ่านกระบวนการรีกักซึม และออกซิเคชันแล้ว คุณภาพของสารละลายใช้งานจะต่ำลงควรที่จะเปลี่ยนสารละลายใช้งาน หรือนำสารละลายใช้งานนั้นมาปรับปรุงให้คุณภาพของมันดีขึ้น การรักษาปรับปรุงสารละลายใช้งาน หรือสารควิโนน กับตัวเร่งปฏิกิริยาในไฮโครเจนเนชัน จะทำให้เตตราไฮโครแอนทราควิโนน เปลี่ยนไปเป็นแอนทราควิโนน เช่นเดียวกันกับการรักษาปรับปรุงโอดีฟิน กับตัวเร่งปฏิกิริยาในไฮโครเจนเนชัน จะทำให้ไฮโครซีแอนโทน เปลี่ยนเป็นแอนทราควิโนน

มีหลายวิธีที่จะปรับปรุงสารละลายใช้งาน เช่น การปรับปรุงสารละลายใช้งาน กับอัลคาไล, กรด หรือไลทอะออกไซด์, คลอไรด์ซิลิเกต, อะลูมิเนียม ซิลิเกต และโคไทโอเนต หรือโดยการปรับปรุงสารละลายใช้งาน กับออกซิเจน หรือโอโซน หรือทำให้สภาวะบริสุทธิ์ด้วยการล้างน้ำ

วิธีปรับปรุงเนื้อสารละลาย ให้มีคุณภาพดีขึ้นเพื่อนำกลับมาใช้อีก ประกอบด้วย ขั้นตอนดังนี้ การตกผลึก, การกลั่น, ผสมสารละลายกับแอลกอฮอล์จำนวนน้อย, วิธีกลั่น สารละลายใช้งาน, วิธีแลกเปลี่ยนแอนไอออน หรือวิธีไอโซเลชัน (isolation) หลังจากปรับปรุงสารละลายใช้งานประมาณ 90 % จะร้อนขึ้น จะตองนำมาหมุนเวียนซ้อนกลั่นอีกทีเพื่อไม่ให้สาร เหนียวเกาะตัวสะสมอยู่

อะลูมินา หรือตัวเร่งปฏิกิริยาโซเดียมอะลูมิโนซิลิเกต ที่ใช้ในการปรับปรุงสารละลาย ใช้งานให้มีคุณภาพดีขึ้นจะทำให้คุณสมบัติในการทำปฏิกิริยาของตัว เร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนไป ซึ่งก็มีวิธี ทำให้คุณสมบัติกลับคืนมาได้เหมือนกัน

การปรับปรุงตัว เร่งปฏิกิริยาในไฮโดรเจนเนชันให้เหมือนเดิม

วิธีปรับปรุงตัว เร่งปฏิกิริยา พาราเคมีในไฮโดรเจนเนชันที่ใช่แล้วให้มีคุณภาพดีขึ้น ใช้วิธี situr หรือ รีเจนเนเรชันภายนอก แต่วิธีหลังได้รวมเอาการรักษาปรับปรุงด้วยไอน้ำ, ออกซิโดซึ่งส้อย่างแรง, สารละลายแอมโมเนีย หรือแอมโมเนียไฮดรอกไซด์เข้มข้น, สารละลาย อัลคาไล, กรดคาร์บอกซิลิก, ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์, สารละลายอินทรีย์ หรือการให้ความร้อน จนได้อุณหภูมิที่ 250°C ในการรีเจนเนเรชัน ขั้นตอนมาประกอบด้วยรักษาปรับปรุงกับสารละลาย อินทรีย์ สารละลายแอมโมเนียไฮดรอกไซด์ และไอน้ำ และก๊าซออกซิเจน ในขั้นตอนไปก็จะ ชำระล้าง เพื่อกำจัดสารอินทรีย์ออกไป

ในขั้นตอนของกระบวนการไฮโดรเจนเนชัน การวัดกัมมันต์เป็นระยะ ๆ ความดันของก๊าซไฮโดรเจน และการทำปฏิกิริยาของก๊าซเฉื่อยจะช่วยให้อายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยานานขึ้น วิธีการรีเจนเนเรชัน อย่างเดียวไม่สามารถทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีคุณสมบัติดังเช่นเดิมได้ ยกเว้นจะใช้วิธีการรักษาปรับปรุงตัว แต่ทั้งนี้ทั้งนั้นจะไม่ใช้การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาในไฮโดรเจนเนชันบ่อยครั้งนัก