

การบำบัดน้ำเสียที่มีฟีนอลและไพรีดีนโดยออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตใน
เครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด



นายวิบูลย์ ศิริมาวิเศษ

ศูนย์วิทยทรัพยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2553

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

TREATMENT OF WASTEWATER CONTAINING PHENOL AND PYRIDINE BY
CATALYTIC SUPERCRITICAL WATER OXIDATION IN COMPACT-SIZED REACTOR



Mr. Viboon Sirimaviset

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2010

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การบำบัดน้ำเสียที่มีฟีนอลและไพริดีนโดยออกซิเดชันเชิงเร่ง
ปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์ขนาด
กะทัดรัด

โดย

นายวิบูลย์ ศิริมาวิเศษ

สาขาวิชา

เคมีเทคนิค

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

อาจารย์ ดร.คุณากร ภูจินดา

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

รองศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโท



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

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



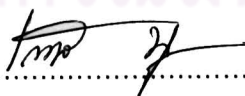
..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. ธราพงษ์ วิจิตรสานต์)

คุณากร ภูจินดา

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(อาจารย์ ดร.คุณากร ภูจินดา)



..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(รองศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์)



..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. เกียรติ พฤษชาทร)

ธีรดา ร่วมชาติ

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

วิบูลย์ ศิริมาวิเศษ : การบำบัดน้ำเสียที่มีฟีนอลและไพริดีนโดยออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด. (TREATMENT OF WASTEWATER CONTAINING PHENOL AND PYRIDINE BY CATALYTIC SUPERCRITICAL WATER OXIDATION IN COMPACT-SIZED REACTOR) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : อ.ดร.คุณากร ภูจินดา, อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: รศ.ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์, 112 หน้า.

น้ำเสียจากอุตสาหกรรมและห้องปฏิบัติการมักประกอบด้วยสารเคมีหลายชนิด ออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตสามารถทำให้ของเสียอินทรีย์หลายชนิดสลายตัวได้อย่างรวดเร็ว งานวิจัยนี้จึงใช้เครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัดสำหรับการบำบัดที่แหล่งกำเนิดน้ำเสียด้วยออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤต ซึ่งใช้แมงกานีสไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดส์ ทั้งนี้เพื่อศึกษาจลนพลศาสตร์และปฏิสัมพันธ์ระหว่างฟีนอลและไพริดีนในน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีฟีนอล ไพริดีน และของผสมระหว่างฟีนอลและไพริดีน โดยใช้ความดันคงที่เท่ากับ 25 เมกะพาสคัล ที่อุณหภูมิ 380-410 องศาเซลเซียสและร้อยละไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มากเกินพอเท่ากับ 100 ความเข้มข้นของสารละลายฟีนอลและไพริดีนเริ่มต้นเท่ากับ 0.046 และ 0.049 โมลต่อลิตร เวลาในการทำปฏิกิริยาระหว่าง 2-10 วินาที พบว่าร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดของฟีนอล ไพริดีน และของผสมฟีนอล/ไพริดีนมีค่าสูงถึงร้อยละ 99, 76 และ 92 ตามลำดับ และเมื่อพิจารณาผลของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดและความเข้มข้นของออกซิเจนต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา พบว่าได้ค่าพลังงานการกระตุ้น (E_a) = 65.54 kJ/mol ค่า pre-exponential factor (A) = $6.55 \times 10^4 \text{ L}^{0.59} \text{ mol}^{-0.59} \text{ s}^{-1}$ และอันดับการเกิดปฏิกิริยาของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมด (a) และความเข้มข้นออกซิเจน (b) เท่ากับ 1.29 และ 0.3 ตามลำดับ ในกรณีของฟีนอล E_a = 79.85 kJ/mol, A = $1.06 \times 10^4 \text{ L}^{1.17} \text{ mol}^{-1.17} \text{ s}^{-1}$ และ a = 1.77, b = 0.4 ในกรณีของไพริดีน และ E_a = 20.8 kJ/mol, A = $9.35 \times 10^{-1} \text{ L}^{1.3} \text{ mol}^{-1.3} \text{ s}^{-1}$ และ a = 1.8, b = 0.5 ในกรณีของของผสมฟีนอล/ไพริดีน

ภาควิชา..... เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อ..... วิบูลย์ ศิริมาวิเศษ.....
 สาขาวิชา..... เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....คุณากร ภูจินดา.....
 ปีการศึกษา.....2553.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....

5172605023 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS : Supercritical Water Oxidation / Phenol / Pyridine / Manganese dioxide / Catalytic

VIBOON SIRIMAVISET : TREATMENT OF WASTEWATER CONTAINING PHENOL AND PYRIDINE BY CATALYTIC SUPERCRITICAL WATER OXIDATION IN COMPACT-SIZED REACTOR. THESIS ADVISOR : KUNAKORN POOCHINDA, Ph.D., THESIS CO-ADVISOR : ASSOC.PROF.SOMKIAT NGAMPRASERTSITH, Ph.D., 112 pp.

Supercritical water oxidation (SCWO) can treat various types of hazardous waste. The research uses a compact-sized catalytic reactor for wastewater treatment at origin by SCWO. Manganese dioxide, 80-100 mesh size, was used as the catalyst. The experiments were carried out at the pressure of 25 MPa and the temperature range of 380-410 °C. The initial concentrations of phenol and pyridine were 0.046 and 0.049 mol/L and 100% excess of hydrogen peroxide (H₂O₂) was used as the initial oxidant. The contact time was varied between 2-10 s. By considering the dependence of reaction rate on TOC and O₂ concentration, global rate expression was determined with an activation energy (E_a) of 65.54 kJ/mol; the pre-exponential factor (A) of $6.55 \times 10^4 \text{ L}^{0.59} \text{ mol}^{-0.59} \text{ s}^{-1}$ and the reaction orders for TOC (a) and O₂ (b) concentration were 1.29 and 0.3 for phenol, E_a = 79.85 kJ/mol; A = $1.06 \times 10^4 \text{ L}^{1.17} \text{ mol}^{-1.17} \text{ s}^{-1}$ and a = 1.77; b = 0.4 for pyridine and E_a = 20.8 kJ/mol; A = $9.35 \times 10^{-1} \text{ L}^{1.3} \text{ mol}^{-1.3} \text{ s}^{-1}$ and a = 1.8; b = 0.5 for mixture of phenol/pyridine. The results showed that it was possible to apply catalytic SCWO for phenol, pyridine and mixture of phenol/pyridine treatment, with more than 99%, 76% and 92% TOC conversion, respectively.

Department :	Chemical Technology	Student's Signature	<i>Viboon Sirimaviset</i>
Field of Study :	Chemical Technology	Advisor's Signature	<i>K. Poochinda</i>
Academic Year :	2010	Co-Advisor's Signature	<i>S. Ngamprasertsith</i>

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณอาจารย์ ดร.คุณากร ภูจินดา และรองศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก และอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำการทำวิจัย ตลอดจนให้ข้อคิดเห็นเพื่อปรับปรุงแก้ไขการทำวิจัยให้มีความสมบูรณ์ด้วยดียิ่ง รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำแนะนำในการวิจัยมาตลอด

งานวิจัยเรื่อง “การบำบัดน้ำเสียที่มีฟีนอลและไพรีดีนโดยออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด” สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีโดยได้รับการสนับสนุนจากศูนย์วิจัยเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมีและวัสดุขั้นสูง ซึ่งผู้ทำวิจัยต้องขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

ขอขอบคุณ เจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการทุกท่านที่อำนวยความสะดวกในการวิจัยเป็นอย่างดี และวิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่ให้ความช่วยเหลือและให้คำปรึกษาในการสร้างเครื่องมือวิจัย รวมถึง พี่ๆ น้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิค ที่ให้การสนับสนุนในการทำวิทยานิพนธ์มาโดยตลอด

ท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา ที่ได้ให้กำเนิด เลี้ยงดูอบรมสั่งสอน ให้คำปรึกษา ให้ความช่วยเหลือ และให้การสนับสนุนเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ท
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
1.5 วิธีดำเนินการวิจัย.....	3
2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 ทฤษฎีเกี่ยวกับของไหลภาวะเหนือวิกฤต.....	4
2.2 การประยุกต์ใช้ของไหลภาวะเหนือวิกฤต.....	7
2.3 ทฤษฎีเกี่ยวกับน้ำภาวะเหนือวิกฤต.....	7
2.4 การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ในน้ำภาวะเหนือวิกฤต.....	11
2.5 ออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต.....	12
2.6 ฟีนอล (Phenol).....	18
2.7 ไพริดีน (Pyridine).....	20
2.8 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	21
3 เครื่องมือและวิธีการทดลอง.....	26
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	26
3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	34
3.3 การดำเนินการวิจัย.....	34
3.4 ขั้นตอนการทดลอง.....	35

บทที่	หน้า
4	การทดลองและการอภิปรายผลการทดลอง..... 36
4.1	เครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัดแบบท่อ..... 37
4.2	ผลของตัวแปรต่างๆที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมด..... 41
4.2.1	ออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอลในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด..... 42
4.2.2	ออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของไพรีดีนในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด..... 45
4.2.3	ออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของของผสมระหว่างฟีนอลและไพรีดีนในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด..... 48
4.3	การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอล ไพรีดีน และของผสมระหว่างฟีนอลและไพรีดีนในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด..... 50
4.3.1	การหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวมของการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอล ไพรีดีน และของผสมระหว่างฟีนอลและไพรีดีนแบบปฏิกิริยาอันดับที่หนึ่ง..... 50
4.3.2	การหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวมของการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอล ไพรีดีน และของผสมระหว่างฟีนอลและไพรีดีนโดยขึ้นกับปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดและความเข้มข้นของออกซิเจน..... 53
4.4	การศึกษาการบำบัดน้ำเสียที่มีของผสมฟีนอลและไพรีดีนโดยออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด..... 59
4.5	ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอล ไพรีดีน และของผสมระหว่างฟีนอลและไพรีดีนในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด..... 62
4.6	การเปรียบเทียบออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอลและไพรีดีนในกรณีที่มีตัวเร่งปฏิกิริยากับไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา..... 65
5	สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ..... 67

บทที่	หน้า
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	67
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	69
รายการอ้างอิง.....	70
ภาคผนวก.....	74
ภาคผนวก ก ตารางแสดงข้อมูลดิบ.....	75
ภาคผนวก ข ตารางแสดงผลการคำนวณ.....	83
ภาคผนวก ค การคำนวณและตัวอย่างการคำนวณ.....	103
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	112



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญญัตินำ

ตารางที่		หน้า
2.1	แสดงอุณหภูมิและความดันวิกฤตของสารต่างๆ.....	5
2.2	สมบัติทางกายภาพของของไหลที่สถานะต่างๆ.....	6
2.3	การประยุกต์ใช้น้ำภาวะเหนือวิกฤต.....	7
2.4	ค่าอันดับปฏิกิริยาและตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ของสารประกอบในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต.....	14
2.5	แสดงการศึกษาออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤต.....	15
2.6	สมบัติทางกายภาพของฟินอล.....	20
2.7	สมบัติทางกายภาพของไพรีดีน.....	21
3.1	ภาวะในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยคอลัมน์ Molecular sieve.....	32
3.2	ภาวะในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยคอลัมน์ Unibead C.....	33
3.3	ตัวแปรต่างๆที่ทำการศึกษาของการออกแบบการทดลองสำหรับการศึกษาการบำบัดฟินอล ไพรีดีน และของผสมฟินอลและไพรีดีน.....	35
4.1	ภาวะต่างๆในการทดลองออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤต.....	39
4.2	ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด.....	62
4.3	แสดงการเปรียบเทียบอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวมของออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟินอลแบบที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา.....	66
ก.1	ตารางแสดงข้อมูลดิบของฟินอลความเข้มข้น 0.046 โมลต่อลิตร และความเข้มข้นของออกซิเจน (100% excess) = 0.644 โมลต่อลิตร.....	76
ก.2	ตารางแสดงข้อมูลดิบของฟินอลความเข้มข้น 0.046 โมลต่อลิตร และความเข้มข้นของออกซิเจน (100% excess) = 0.644 โมลต่อลิตร.....	76
ก.3	ตารางแสดงข้อมูลดิบของฟินอลความเข้มข้น 0.046 โมลต่อลิตร และความเข้มข้นของออกซิเจน (100% excess) = 0.644 โมลต่อลิตร.....	77
ก.4	ตารางแสดงข้อมูลดิบของฟินอลความเข้มข้น 0.046 โมลต่อลิตร และความเข้มข้นของออกซิเจน (100% excess) = 0.644 โมลต่อลิตร.....	77

ตารางที่	หน้า	
ก.5	ตารางแสดงข้อมูลดิบของฟีนอลความเข้มข้น 0.0304 โมลต่อลิตร และความเข้มข้นของออกซิเจน (100% excess) = 0.4256 โมลต่อลิตร.....	78
ก.6	ตารางแสดงข้อมูลดิบของไฟรีดินความเข้มข้น 0.049 โมลต่อลิตร และความเข้มข้นของออกซิเจน (100% excess) = 0.614 โมลต่อลิตร.....	78
ก.7	ตารางแสดงข้อมูลดิบของไฟรีดินความเข้มข้น 0.049 โมลต่อลิตร และความเข้มข้นของออกซิเจน (100% excess) = 0.614 โมลต่อลิตร.....	79
ก.8	ตารางแสดงข้อมูลดิบของไฟรีดินความเข้มข้น 0.049 โมลต่อลิตร และความเข้มข้นของออกซิเจน (100% excess) = 0.614 โมลต่อลิตร.....	79
ก.9	ตารางแสดงข้อมูลดิบของไฟรีดินความเข้มข้น 0.049 โมลต่อลิตร และความเข้มข้นของออกซิเจน (100% excess) = 0.614 โมลต่อลิตร.....	80
ก.10	ตารางแสดงข้อมูลดิบของไฟรีดินความเข้มข้น 0.0246 โมลต่อลิตร และความเข้มข้นของออกซิเจน (100% excess) = 0.307 โมลต่อลิตร.....	80
ก.11	ตารางแสดงข้อมูลดิบของของผสมระหว่างฟีนอลความเข้มข้น = 0.046 โมลต่อลิตร กับไฟรีดินความเข้มข้น 0.049 โมลต่อลิตร และความเข้มข้นของออกซิเจน (100% excess) = 1.2585 โมลต่อลิตร.....	81
ก.12	ตารางแสดงข้อมูลดิบของของผสมระหว่างฟีนอลความเข้มข้น = 0.046 โมลต่อลิตร กับไฟรีดินความเข้มข้น 0.049 โมลต่อลิตร และความเข้มข้นของออกซิเจน (100% excess) = 1.2585 โมลต่อลิตร.....	81
ก.13	ตารางแสดงข้อมูลดิบของของผสมระหว่างฟีนอลความเข้มข้น = 0.046 โมลต่อลิตร กับไฟรีดินความเข้มข้น 0.049 โมลต่อลิตร และความเข้มข้นของออกซิเจน (100% excess) = 1.2585 โมลต่อลิตร.....	82
ก.14	ตารางแสดงข้อมูลดิบของของผสมระหว่างฟีนอลความเข้มข้น = 0.046 โมลต่อลิตร กับไฟรีดินความเข้มข้น 0.049 โมลต่อลิตร และความเข้มข้นของออกซิเจน (100% excess) = 1.2585 โมลต่อลิตร.....	82
ข.1	ความหนาแน่นของน้ำที่ภาวะต่างๆ.....	84
ข.2	ค่า Contact time ณ ภาวะต่างๆ.....	84
ข.3	ค่าพื้นที่ได้กราฟ ร้อยละโดยโมล อัตราการไหลโดยโมลของแก๊สที่ภาวะต่างๆ.....	85
ข.4	ตารางแสดงผลการคำนวณของฟีนอลความเข้มข้น 0.046 โมลต่อลิตร และความเข้มข้นของออกซิเจน (100% excess) = 0.644 โมลต่อลิตร.....	88

ตารางที่	หน้า
ข.17	101
<p>ตารางแสดงผลการคำนวณของผสมระหว่างฟีนอลความเข้มข้น = 0.046 โมลต่อลิตร กับไพรีดีนความเข้มข้น 0.049 โมลต่อลิตร และความเข้มข้นของออกซิเจน (100% excess) = 1.2585 โมลต่อลิตร.....</p>	
ข.18	102
<p>ตารางแสดงร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดของฟีนอลความเข้มข้น = 0.046 M และไพรีดีนความเข้มข้น = 0.049 M โดยออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตแบบไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 410 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะพาสคัล และร้อยละความมากเกินพอของออกซิเจน = 100%</p>	
ข.19	102
<p>ค่าพื้นที่ใต้กราฟ และร้อยละโดยโมลของแก๊สที่อุณหภูมิ 410 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะพาสคัล และร้อยละความมากเกินพอของออกซิเจน = 100% ในกรณีที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา.....</p>	

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
2.1	กราฟแสดงความสัมพันธ์ของอุณหภูมิความดันและสถานะของของไหล.....	4
2.2	แสดงการเกิด 2 เฟสในภาวะที่ต่ำกว่าจุดวิกฤต.....	6
2.3	แสดงการเกิดเฟสเดียวในภาวะ SCWO.....	6
2.4	จำนวนพันธะไฮโดรเจนต่อโมเลกุลน้ำ.....	9
2.5	สมบัติของน้ำบริสุทธิ์ที่ความดัน 250 บาร์.....	10
2.6	แสดงการเปรียบเทียบค่าพลังงานการกระตุ้นระหว่างมีตัวเร่งปฏิกิริยากับไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา.....	14
2.7	ปัญหาที่พบในส่วนต่างๆของกระบวนการภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิม.....	18
2.8	โครงสร้างของฟินอล.....	18
2.9	ฟินอลในธรรมชาติ.....	19
2.10	โครงสร้างของไฟริติน.....	20
2.11	สูตรโครงสร้างของ CI Disperse Orange 25.....	23
3.1	แผนผังชุดเครื่องปฏิกรณ์เชิงเร่งปฏิกิริยาขนาดกะทัดรัดสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต.....	26
3.2	เครื่องปฏิกรณ์เชิงเร่งปฏิกิริยาขนาดกะทัดรัดสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต.....	27
3.3	ปั๊มแรงดันสูง(HPLC Pump) (a) รุ่น PU-1580 และ (b) รุ่น PU-2080 plus.....	28
3.4	Check valve.....	28
3.5	Relief valve.....	28
3.6	Pre-heater.....	29
3.7	เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อที่พันขดลวดให้ความร้อนและประกบด้วยปูนซีเมนต์.....	29
3.8	อุปกรณ์หล่อเย็น.....	30
3.9	Inline Filter.....	30
3.10	เครื่องแยกแก๊สและของเหลว.....	31
3.11	เครื่องวัดอัตราการไหลของแก๊สแบบฟอง.....	31
3.12	เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี.....	32
3.13	เครื่องวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมด.....	33

ภาพที่	หน้า
4.1 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่มีต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอล.....	42
4.2 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองที่มีต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอล.....	43
4.3 ผลของความเข้มข้นฟีนอลเริ่มต้นที่มีต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมด.....	44
4.4 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่มีต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของไพรีดีน.....	45
4.5 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองที่มีต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของไพรีดีน.....	46
4.6 ผลของความเข้มข้นไพรีดีนเริ่มต้นที่มีต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมด.....	47
4.7 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่มีต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของของผสมระหว่างฟีนอลและไพรีดีน.....	48
4.8 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองที่มีต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของของผสมระหว่างฟีนอลและไพรีดีน.....	49
4.9 อารริเนียส (Arrhenius plot) ของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอล (a) ไพรีดีน (b) และของผสมระหว่างฟีนอลและไพรีดีน (c) ในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด ที่อุณหภูมิ 380–410 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะพาสคัล และเวลาในการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง 2-10 วินาที.....	52

ภาพที่	หน้า	
4.10	แสดงสัดส่วนการเปลี่ยนแปลงของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดที่ได้จากการคำนวณตามสมการที่เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (สมการที่ 4.5), การคำนวณตามสมการที่ 4.9 และการทดลองของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอลในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด เมื่อใช้ความเข้มข้นฟีนอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.046 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิระหว่าง 380-410 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะพาสคัล.....	55
4.11	แสดงสัดส่วนการเปลี่ยนแปลงของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดที่ได้จากการคำนวณตามสมการที่เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (สมการที่ 4.6), การคำนวณตามสมการที่ 4.10 และการทดลองของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของไพรีดีนในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด เมื่อใช้ความเข้มข้นไพรีดีนเริ่มต้นเท่ากับ 0.049 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิระหว่าง 380-410 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะพาสคัล.....	56
4.12	แสดงสัดส่วนการเปลี่ยนแปลงของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดที่ได้จากการคำนวณตามสมการที่เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (สมการที่ 4.7), การคำนวณตามสมการที่ 4.11 และการทดลองของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของของผสมระหว่างฟีนอลและไพรีดีนในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด เมื่อใช้ความเข้มข้นฟีนอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.046 โมลต่อลิตร ความเข้มข้นไพรีดีนเริ่มต้นเท่ากับ 0.049 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิระหว่าง 380-410 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะพาสคัล.....	57
4.13	แสดงการเปรียบเทียบของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอล ไพรีดีน และของผสมระหว่างฟีนอลและไพรีดีนในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัดที่อุณหภูมิ 380 (a), 390 (b), 400 (c) และ 410 (d) องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะพาสคัล และเวลาในการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง 2-10 วินาที.....	59
4.14	แสดงการเปรียบเทียบระหว่างออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอล (a) และไพรีดีน (b) แบบที่มีกับไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 410 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะพาสคัล ความเข้มข้นฟีนอลและไพรีดีนเท่ากับ 0.046 และ 0.049 โมลต่อลิตร และปริมาณออกซิเจนมากเกินพอ 100%.....	65

บทที่ 1

บทนำ

ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันประเทศไทยมีโรงงานอุตสาหกรรมเคมีจำนวนมาก ทำให้เกิดปัญหาน้ำเสียตามมา นอกจากนี้ยังมีน้ำเสียจากห้องปฏิบัติการของรัฐและสถาบันการศึกษา โดยน้ำเสียเหล่านี้ส่วนใหญ่ประกอบด้วยสารเคมีหลายชนิดที่มีความเป็นพิษซึ่งเป็นอันตรายอย่างมากหากปล่อยสู่สิ่งแวดล้อม จึงควรที่จะทำการบำบัดก่อนที่จะปล่อยออกสู่แหล่งน้ำ นอกจากนี้การบำบัดน้ำเสีย ณ จุดกำเนิดเป็นแนวคิดที่ได้รับการยอมรับอย่างแพร่หลาย จึงได้มีการคิดค้นเทคโนโลยีใหม่ๆ ทั้งกระบวนการทางฟิสิกส์ เคมี และชีวภาพ ในการบำบัดน้ำเสียให้มีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้น มีงานวิจัยและเทคโนโลยีใหม่ๆ มากมาย ที่ปรับปรุงกระบวนการบำบัดสิ่งปฏิกูลต่างๆ ที่เป็นอันตราย เช่น ใช้กระบวนการเคมีและฟิสิกส์ในการกำจัดสิ่งปฏิกูลที่มีอยู่ในน้ำและในดิน เช่น reverse osmosis, ozone/peroxide/UV treatment, zero-valent metal reduction และ supercritical water oxidation (SCWO) [1] ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งพัฒนาการบำบัดน้ำเสียที่เป็นของผสมด้วยออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical water oxidation, SCWO) โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด เนื่องจากมีร้อยละการเปลี่ยนของสารอินทรีย์มีค่าสูงในน้ำภาวะเหนือวิกฤต อีกทั้งการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถลดความรุนแรงของภาวะในการเกิดปฏิกิริยาได้

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

ภาวะปกติเป็นสารที่มีขั้ว ดังนั้นจึงมีความสามารถในการละลายสารที่มีขั้วได้ดี ซึ่งที่ภาวะปกติจะมีความหนาแน่นประมาณ 1 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร จุดหลอมเหลว 0 องศาเซลเซียส จุดเดือด 100 องศาเซลเซียส อุณหภูมิวิกฤต 374 องศาเซลเซียส และความดันวิกฤต 22.1 เมกะพาสคัล น้ำที่ภาวะเหนือวิกฤตจะมีลักษณะเป็นเฟสเดียว มีสมบัติระหว่างแก๊สและของเหลว มีความหนาแน่นลดลงมากโดยมีค่าประมาณ 0.15-0.2 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ทำให้ความมีขั้วและความหนืดลดลง เป็นผลทำให้เกิดการแพร่ได้ดีขึ้นและทำให้สามารถละลายสารอินทรีย์ได้มากขึ้น ปฏิกิริยาของสารประกอบอินทรีย์พวกไฮโดรคาร์บอนเหล่านี้จะแปรผกผันกับสารประกอบอนินทรีย์ คือ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นความสามารถในการละลายของสารประกอบ

อนินทรีย์จะลดลงเพราะสารประกอบอนินทรีย์เป็นสารที่มีขั้ว สามารถละลายได้ดีในน้ำที่ภาวะปกติ หรือที่อุณหภูมิห้องซึ่งน้ำมีสมบัติเป็นสารที่มีขั้ว [2-6]

ในการบำบัดน้ำเสียจากห้องปฏิบัติการสามารถบำบัดได้ที่แหล่งกำเนิด โดยมีข้อดีของการบำบัดน้ำเสียจากแหล่งกำเนิดคือ ทราบชนิด ปริมาณ และความเข้มข้นของสารเคมีที่มีอยู่ในน้ำเสีย ทำให้ง่ายต่อการบำบัดมากกว่าการบำบัดน้ำเสียที่ปะปนกับสารอื่นๆ ซึ่งการบำบัดน้ำเสียจากห้องปฏิบัติการที่แหล่งกำเนิดทำได้โดยออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ให้มีขนาดกะทัดรัดสามารถติดตั้งในห้องปฏิบัติการทางเคมีที่มีพื้นที่จำกัดได้ อีกทั้งการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้รวดเร็วและสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น โดยในงานวิจัยนี้ใช้แมงกานีสไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากได้มีงานวิจัยที่แสดงว่าแมงกานีสไดออกไซด์มีความเหมาะสมในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต เนื่องจากมีเสถียรภาพ และมีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา [7-8]

ฟินอล (Phenol) และไพริดีน (Pyridine) เป็นสารเคมีที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น อุตสาหกรรมเภสัชกรรม อุตสาหกรรมยาฆ่าแมลงและเวชพืช อุตสาหกรรมยาง อีกทั้งเป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารเคมีต่างๆ เช่น สีและเครื่องสำอาง เป็นต้น งานวิจัยนี้จึงศึกษาการบำบัดฟินอลและไพริดีน และจลนพลศาสตร์ของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาของฟินอล ไพริดีน และของผสมระหว่างฟินอลและไพริดีนในน้ำภาวะเหนือวิกฤตด้วย โดยได้ตั้งสมมติฐานว่าอันดับการเกิดปฏิกิริยาของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดและออกซิเจนนั้นมีค่าเท่ากับหนึ่งและศูนย์ ตามลำดับ

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. ศึกษาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัดของน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีของผสมฟินอลและไพริดีน
2. ศึกษาผลของอุณหภูมิ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา ความเข้มข้นเริ่มต้นของฟินอลและไพริดีนต่อออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาของน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีฟินอลและไพริดีนในน้ำภาวะเหนือวิกฤตโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด
3. ศึกษาจลนพลศาสตร์ของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาของฟินอล ไพริดีน และของผสมระหว่างฟินอลและไพริดีนในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

ขอบเขตของการวิจัย

1. ศึกษารวบรวมข้อมูลและบทความวิจัยล่าสุดที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

2.ศึกษาผลของอุณหภูมิ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย ฟีนอลและสารละลายไพริดีนต่อออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

3.วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเครื่องวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอน (Total organic carbon analyzer) และวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatography)

4.ศึกษาจลนพลศาสตร์ของออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัดของฟีนอล ไพริดีน และของผสมระหว่างฟีนอลและไพริดีน

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.ได้ผลของตัวแปรต่างๆต่อออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของผสมฟีนอล/ไพริดีนด้วยเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด

2.ได้ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ของการสลายฟีนอลและไพริดีนด้วยออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

วิธีดำเนินการวิจัย

1.ค้นคว้าข้อมูล ทฤษฎี และรวบรวมงานวิจัยที่เกี่ยวข้องทั้งในและต่างประเทศ

2.ปรับปรุงระบบเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด (Compact sized reactor)

3.ทำการทดลอง โดยตัวแปรที่ศึกษา คือ อุณหภูมิ (380 – 410 องศาเซลเซียส) อัตราการไหล (2 – 3.5 มิลลิลิตรต่อนาที) ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายฟีนอล (0.030 – 0.046 โมลต่อลิตร) ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายไพริดีน (0.025 – 0.049 โมลต่อลิตร) ความดัน (25 เมกะพาสคัล) และร้อยละออกซิเจนมากเกินพอ (100%) โดยมี MnO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

4.วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเครื่องวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอน (Total organic carbon analyzer) และวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยเครื่อง Gas chromatography with TCD detector (GC - TCD)

5.ศึกษาจลนพลศาสตร์ของออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัดของฟีนอล ไพริดีน และของผสมระหว่างฟีนอลและไพริดีน

6.วิเคราะห์ สรุปผลการวิจัย และเขียนวิทยานิพนธ์

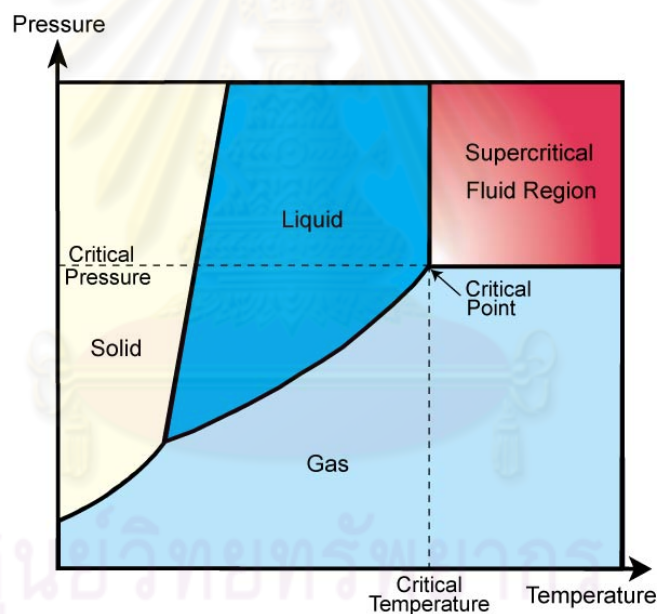
บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

แนวคิดและทฤษฎี

2.1 ทฤษฎีเกี่ยวกับของไหลภาวะเหนือวิกฤต

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



รูปที่ 2.1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของอุณหภูมิความดันและสถานะของของไหล [9]

จากรูปที่ 2.1 จะเห็นได้ว่าภายใต้จุดวิกฤตของไหลจะแบ่งเป็นสองเฟสอย่างชัดเจน คือ ของเหลวและแก๊ส เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นของเหลวจะเริ่มขยายตัวและการแยกตัวเป็นสองเฟสในตอแรกลดลง เกิดเป็นเฟสใหม่อย่างชัดเจน โดยเป็นเฟสของของไหลที่มีอุณหภูมิและความดันเหนือจุดวิกฤต จากการที่สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของของไหลที่ภาวะเหนือวิกฤตเปลี่ยนแปลงไป ทำให้ความสามารถในการละลายสารอินทรีย์มีมากขึ้น ดังนั้นจึงอาศัยสมบัตินี้มาใช้ในการทดลองตารางที่ 2.1 แสดงอุณหภูมิและความดันวิกฤตของสารต่างๆ

ตารางที่ 2.1 แสดงอุณหภูมิและความดันวิกฤตของสารต่างๆ [10]

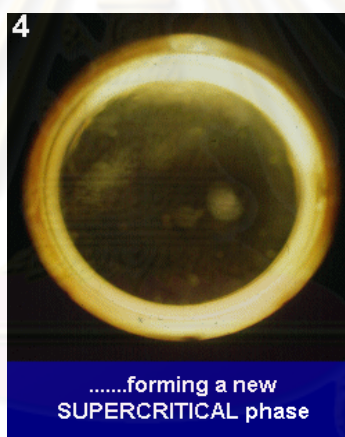
Molecule	Critical Temperature (T _c) K	Critical Pressure (P _c) atm
Ethylene	282.4	49.7
Xenon	289.7	75.6
Carbon dioxide	304.2	72.8
Ethane	305.4	48.2
Methyl amine	430.0	73.6
1-Hexene	504.0	31.3
t-Butanol	506.2	39.2
n-Hexane	507.4	29.3
Acetone	508.1	46.4
i-Propanol	508.3	47.0
Methanol	512.6	79.9
Ethanol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

น้ำภาวะเหนือวิกฤต (supercritical water) ที่ภาวะปกติเป็นสารที่มีขั้ว ดังนั้นจึงมีความสามารถในการละลายสารที่มีขั้วได้ดี ซึ่งที่ภาวะปกติจะมีความหนาแน่นประมาณ 1 g/cm^3 จุดหลอมเหลวที่ 0 องศาเซลเซียส จุดเดือดที่ 100 องศาเซลเซียส ที่ภาวะเหนือวิกฤตมีอุณหภูมิสูงกว่า 374 องศาเซลเซียส และความดันสูงกว่า 218 บรรยากาศ เนื่องจากน้ำที่ภาวะเหนือวิกฤตมีความหนาแน่นลดลงอย่างมากโดยมีค่าประมาณ $0.15\text{-}0.2 \text{ g/cm}^3$ ทำให้ความมีขั้วและความหนืดลดลง เป็นผลทำให้เกิดการแพร่ได้ดีขึ้น จากการที่ความมีขั้วลดลงจึงทำให้สามารถละลายสารอินทรีย์ที่ไม่มีขั้วได้ น้ำที่ภาวะเหนือวิกฤตมีสมบัติทางกายภาพเปลี่ยนไปอย่างมาก และยังพบอีกว่าที่ภาวะต่ำกว่าจุดวิกฤตของไพลมีคุณสมบัติเป็นสองเฟสดังรูปที่ 2.2 ส่วนที่ภาวะเหนือวิกฤตของไพลมีคุณสมบัติเป็นเฟสเดียวดังรูปที่ 2.3 การที่ของไพลมีคุณสมบัติเป็นเฟสเดียวทำให้

เกิดปฏิกิริยาอย่างง่ายขึ้นเพราะไม่มีแรงต้านจากรอยต่อระหว่างเฟส และยังพบอีกว่าที่ภาวะเหนือวิกฤตสามารถทำลายสารอินทรีย์ที่เป็นพิษได้ และลดการผลิต NO_x จึงได้ชื่อว่าเป็น เทคนิคที่สะอาด



รูปที่ 2.2 แสดงการเกิด 2 เฟสในภาวะที่ต่ำกว่าจุดวิกฤต [11]



รูปที่ 2.3 แสดงการเกิดเฟสเดียวในภาวะ SCWO [11]

ของไหลภาวะเหนือวิกฤต มีสมบัติทางกายภาพอยู่ระหว่างแก๊สและของเหลว คือจะมีความหนาแน่นใกล้เคียงกับของเหลว มีความหนืดและสัมประสิทธิ์การแพร่ใกล้เคียงกับแก๊ส แสดงดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพของของไหลที่สถานะต่างๆ [10]

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

2.2 การประยุกต์ใช้ของไหลภาวะเหนือวิกฤต

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

2.3 ทฤษฎีเกี่ยวกับน้ำภาวะเหนือวิกฤต

2.3.1 น้ำภาวะเหนือวิกฤต

ภาวะปกติที่น้ำประกอบด้วย 3 สถานะ คือ ไอ ของเหลว และของแข็ง แต่ถ้าหากมีการให้ความร้อนและ/หรือเพิ่มความดันจนมีอุณหภูมิสูงเกินกว่า 374 องศาเซลเซียส และความดันมากกว่า 22.1 เมกะพาสคัล น้ำจะอยู่ในรูปของสารเนื้อเดียวที่มีลักษณะผสมของสถานะทั้งสอง เรียกว่าน้ำภาวะเหนือวิกฤต ดังรูปที่ 2.1 แสดงเฟสของของไหลที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ [3]

น้ำภาวะเหนือวิกฤตเป็นตัวกลางที่น่าสนใจสำหรับเคมีอินทรีย์ มีงานวิจัยมากมายที่แสดงการประยุกต์ใช้น้ำภาวะเหนือวิกฤตในการใช้เป็นตัวกลางในการเกิดปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์สารเคมี การสังเคราะห์วัสดุ การกำจัดขยะ การรีไซเคิลพลาสติก และการเปลี่ยนชีวมวล ตารางที่ 2.3 แสดงการนำน้ำภาวะเหนือวิกฤตมาใช้ในกระบวนการต่างๆ รวมทั้งสมบัติของน้ำภาวะเหนือวิกฤตที่พบจากการทดลอง การนำน้ำภาวะเหนือวิกฤตมาใช้ในกระบวนการเหล่านี้เพื่อสร้างกระบวนการเคมีที่สะอาด ปลอดภัยและไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม

ตารางที่ 2.3 การประยุกต์ใช้น้ำภาวะเหนือวิกฤต [12]

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

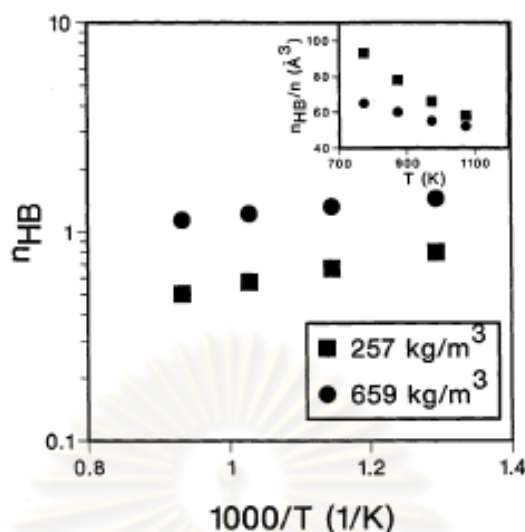
สมบัติของน้ำภาวะเหนือวิกฤตนั้นต่างจากน้ำที่อุณหภูมิห้อง น้ำภาวะเหนือวิกฤตมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) ต่ำ มีปริมาณพันธะไฮโดรเจนน้อยและอ่อนแอ ทำให้มีสมบัติเป็นสารละลายไม่มีขั้ว สารประกอบอินทรีย์โมเลกุลเล็กสามารถละลายได้เพิ่มขึ้นในน้ำภาวะอุณหภูมิสูงและสามารถผสมกันได้ในน้ำภาวะเหนือวิกฤต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

การนำน้ำภาวะเหนือวิกฤตไปใช้เป็นตัวกลางในการเกิดปฏิกิริยาต้องการการผสมผสานกันทางเคมีและสิ่งแวดล้อมขณะเกิดปฏิกิริยา ซึ่งน้ำไม่ใช่ตัวกลางที่เฉื่อยแต่มีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยา น้ำโมเลกุลเดี่ยวสามารถมีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยาเหมือนสารตั้งต้นหรือตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ น้ำยังมีอิทธิพลต่อปฏิกิริยาตลอดจนพฤติกรรมวัฏภาค (Phase behavior) การชนกันของตัวถูกละลายและตัวทำละลาย (solvent-solvent collisions) ชีตจำกัดในการแพร่ (Diffusion limitation) และ cage effects [12]

2.3.2 สมบัติของน้ำภาวะเหนือวิกฤต

น้ำภาวะเหนือวิกฤตมีโครงสร้างต่างไปจากน้ำภาวะปกติ ความแตกต่างนี้ทำให้เกิดสมบัติเฉพาะของน้ำที่ภาวะนี้ การวิเคราะห์โครงสร้างและสมบัติทางกายภาพของน้ำบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิและความดันสูงกว่าปกติทำโดยการทดลองและเทคนิคทางคอมพิวเตอร์ ดังต่อไปนี้

พันธะไฮโดรเจนเป็นแหล่งของสมบัติต่างๆ ของน้ำสถานะของเหลว โดยทั่วไปแล้วพันธะไฮโดรเจนในน้ำจะอ่อนแอลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและลดความหนาแน่น ดังแสดงในรูปที่ 2.4 อย่างไรก็ตามผลของอุณหภูมิและความหนาแน่นต่อพันธะไฮโดรเจนยังคงเป็นที่ถกเถียงกัน การทดลองต่างๆ และแบบจำลองคอมพิวเตอร์แสดงให้เห็นการลดลงของจำนวนพันธะไฮโดรเจนแต่ไม่เท่ากับศูนย์แม้ว่าจะเป็นที่อุณหภูมิเหนือวิกฤต (สูงกว่า 800 เคลวิน) และที่ความหนาแน่นใกล้เคียงแก๊ส (ต่ำกว่า 0.1 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)



รูปที่ 2.4 จำนวนพันธะไฮโดรเจนต่อโมเลกุลน้ำ [13]

โครงร่างพันธะไฮโดรเจนในน้ำภาวะเหนือวิกฤตอยู่ในรูปของกลุ่มโมเลกุลพันธะไฮโดรเจน (Cluster) ซึ่งต่างจากโครงร่างที่ไม่มีที่สิ้นสุดของพันธะไฮโดรเจนที่พบในน้ำที่อุณหภูมิห้อง การแจกแจงขนาดของกลุ่มนั้นขึ้นอยู่กับภาวะ โดยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและลดความหนาแน่นขนาดกลุ่มเฉลี่ยมีขนาดลดลง แบบจำลองโมเลกุลแสดงให้เห็นว่า แม้ว่าโมเลกุลของน้ำกลายเป็นกลุ่มวงแหวนห้าหรือน้อยกว่านั้นในภาวะเหนือวิกฤตที่ 773-1073 เคลวิน และ 0.12-0.66 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร แต่ยังคงมีกลุ่มวงแหวนขนาดมากกว่า 20 อยู่ การทดลองนี้แสดงว่าน้ำภาวะเหนือวิกฤตยังคงมีความเป็นของเหลวในระดับไมโครสโกปิก (Microscopic level)

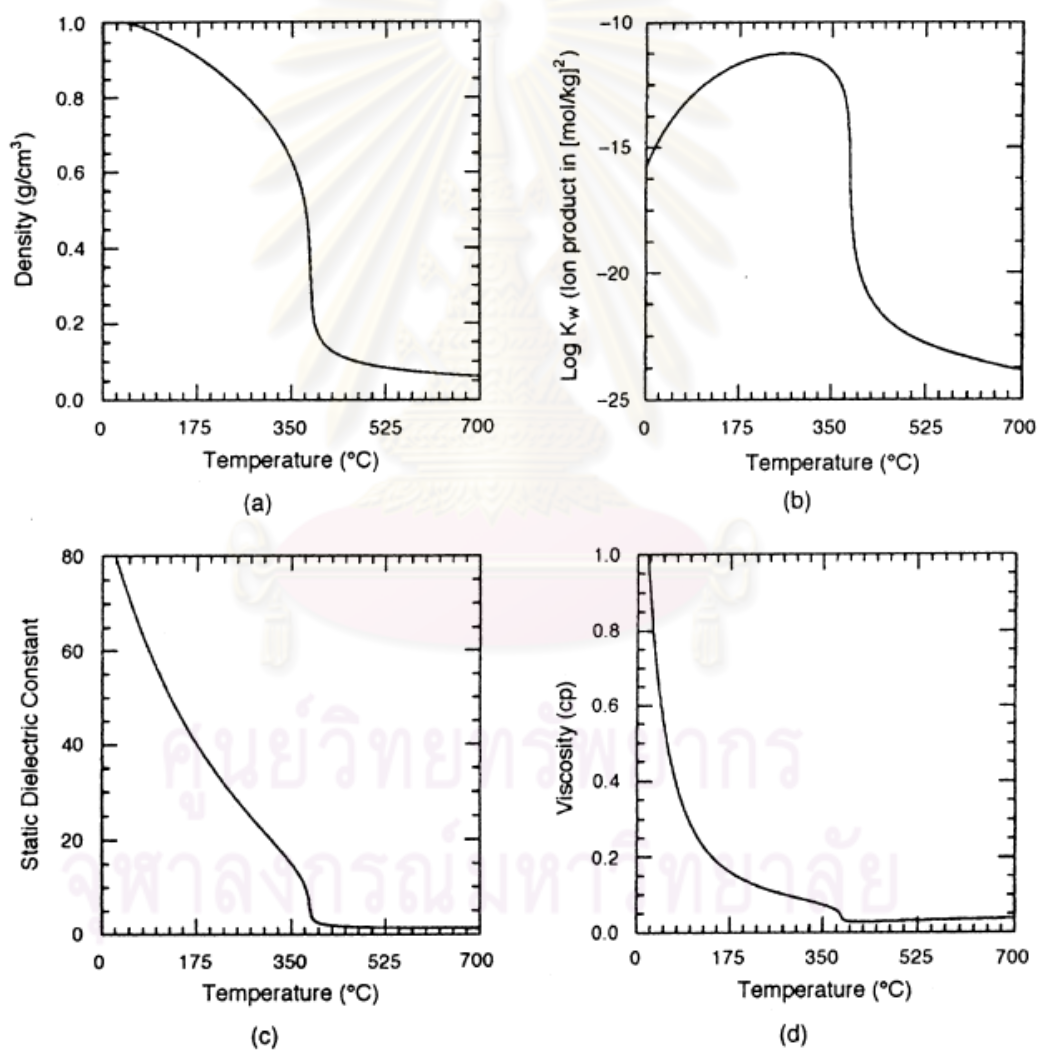
การเปลี่ยนแปลงจำนวนพันธะไฮโดรเจนเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของน้ำ (Dielectric constant) ดังแสดงในรูปที่ 2.5 (c) Uematsu และ Franck [14] เสนอสมการที่สอดคล้องกับผลการทดลองที่วัดค่าคงที่การนำไฟฟ้า (ϵ) สำหรับน้ำซึ่งสัมพันธ์กับอุณหภูมิและความหนาแน่นดังนี้

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

เมื่อ T คืออุณหภูมิปกติ (Normalized temperature) ρ คือความหนาแน่นปกติ (Normalized density) และ A_i คือค่าคงที่ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิและลดความหนาแน่น ค่าคงที่การนำไฟฟ้ามีค่าลดลง ยกตัวอย่างเช่นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเป็น 133.5 ที่ 300 องศาเซลเซียสและ 0.75 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และที่ 500 องศาเซลเซียสและ 0.30 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร มี

ค่าคงที่การนำไฟฟ้าเป็น 68.9 ซึ่งค่าคงที่ได้อิเล็กทรอนิกส์ที่ต่ำทำให้น้ำภาวะเหนือวิกฤตประพฤติตัวคล้ายตัวทำละลายอินทรีย์มีขั้วมากกว่าน้ำภาวะปกติ ดังนั้นสารอินทรีย์โมเลกุลเล็กสามารถละลายได้ดีในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

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



รูปที่ 2.5 สมบัติของน้ำบริสุทธิ์ที่ความดัน 250 บาร์ [14]

รูปที่ 2.5 (b) แสดงให้เห็นว่าค่าคงที่การแตกตัว (K_w) เป็นสมบัติที่สำคัญของน้ำที่เปลี่ยนไปตามอุณหภูมิและความหนาแน่น Marshall และ Franck [15] เสนอสมการความสัมพันธ์ของค่าคงที่การแตกตัวที่วัดได้กับอุณหภูมิและความหนาแน่น ดังสมการที่ 2.2

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

เมื่อ T คืออุณหภูมิหน่วยเคลวิน ρ คือความหนาแน่นหน่วยกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และ A-G คือค่าคงที่ ค่าคงที่การแตกตัวของน้ำที่อุณหภูมิลึกกับอุณหภูมิจุดเดือดมีค่ามากกว่าน้ำภาวะปกติประมาณ 3 เท่า ดังนั้นน้ำภาวะอุณหภูมิสูงจึงมีความเข้มข้นของไอออน H^+ และ OH^- มากกว่าน้ำที่อุณหภูมิต่ำ น้ำภาวะเหนือวิกฤตจึงเป็นตัวกลางที่ดีต่อปฏิกิริยาที่ใช้กรดและเบสในการเร่งปฏิกิริยา (acid- and base-catalyzed reaction) ในอีกทางหนึ่งค่าคงที่การแตกตัวของน้ำภาวะเหนือวิกฤตที่ความหนาแน่นใกล้เคียงแก๊ส (<0.1 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร) มีค่าต่ำกว่าน้ำภาวะปกติถึง 10 เท่า ปฏิกิริยาอนุมูลอิสระจึงเป็นส่วนสำคัญที่ภาวะอุณหภูมิสูงและความหนาแน่นต่ำนี้ โดยมีงานวิจัยที่เสนอว่ากลไกไอออนิก (Ionic mechanism) เกิดได้ดีที่ $K_w > 10^{-14}$ และกลไกอนุมูลอิสระ (Free-radical mechanism) เกิดได้ดีที่ $K_w < 10^{-14}$

2.4 การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยารีดอกซ์ในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

ลักษณะของปฏิกิริยาจำนวนมากที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวขึ้นอย่างเห็นได้ชัดจากการใช้ลักษณะเฉพาะของน้ำภาวะเหนือวิกฤต ถึงแม้ว่าความสามารถของสมบัติจำเพาะของน้ำภาวะเหนือวิกฤต การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ในขณะที่ยังคงหรือมีการเพิ่มของการเลือกเกิด อีกทั้งการแยกผลิตภัณฑ์จากสารตั้งต้นหรือจากตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำได้สะดวกขึ้น [16-17]

ข้อดีของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

สารตั้งต้นแก๊สเช่น แก๊สไฮโดรเจน สามารถผสมได้ดีในน้ำภาวะเหนือวิกฤตที่ความเข้มข้นสูง อัตราการเกิดปฏิกิริยาซึ่งขึ้นกับความเข้มข้นของแก๊สจะมีค่าเพิ่มขึ้น ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของมวลที่มีค่าสูงสามารถเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาในส่วนของปฏิกิริยาที่ถูกควบคุมด้วยการแพร่

สารประกอบอินทรีย์หลายชนิดสามารถละลายได้ในน้ำภาวะเหนือวิกฤตอยู่ในเฟสเดียวกัน ทำให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและการเลือกเกิดสูงขึ้น

ประสิทธิภาพในการถ่ายโอนมวลและความสามารถในการถ่ายโอนความร้อนสูงของน้ำ ภาวะเหนือวิกฤตทำให้การควบคุมระบบง่ายขึ้น และปฏิกิริยาเชิงเร่งปฏิกิริยามีเสถียรภาพมากขึ้น

2.5 ออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

ออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตเป็นเทคโนโลยีสำหรับบำบัดน้ำเสียที่มีความเป็นพิษ โดยประโยชน์จากสมบัติของน้ำในภาวะเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 400-500 องศาเซลเซียส และความดัน 20-30 เมกะพาสคัล กระบวนการนี้มีประสิทธิภาพสูงในการสลายความเป็นพิษของ สารเคมีหลายชนิดและสารอินทรีย์หลายชนิดสามารถถูกออกซิไดส์ภายในระยะเวลาสั้น การออกซิไดส์อย่างสมบูรณ์ของสารประกอบอินทรีย์ทำให้น้ำภาวะเหนือวิกฤตได้รับความสนใจในการ บำบัดของเสียเนื่องจากมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าและอีกทั้งยังมีคุณสมบัติทางฟิสิกส์และเคมี ที่เหมือนกับตัวทำละลาย [3, 18]

2.5.1 ลักษณะของออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

ข้อดีของออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตสำหรับบำบัดของเสียคือมีอัตราการสลาย สารประกอบอินทรีย์หลายชนิดสูง ใช้เวลาในกระบวนการเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ได้ภายใน ระยะเวลาไม่นานยกเว้นสารประกอบที่มีเสถียรภาพเช่นแอมโมเนียและกรดต่างๆ ต้องใช้อุณหภูมิที่ สูงขึ้นและเวลาที่นานขึ้น ลักษณะนี้เกี่ยวข้องกับสมบัติพิเศษทางฟิสิกส์ของน้ำภาวะเหนือวิกฤต เนื่องจากน้ำภาวะเหนือวิกฤตมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่ำและมีผลัดภักซ์ไอออนของน้ำต่ำจึงทำให้ ปฏิกิริยาไอออนิกเกิดขึ้นน้อยและประพัตติตัวเป็นตัวทำละลายขนาดกลางเหมาะกับการ เกิดปฏิกิริยาแบบแรดิคอล

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

2.5.2 อัตราการเกิดปฏิกิริยารวมของออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต [3]

อัตราการเกิดปฏิกิริยารวมของปฏิกิริยาออกซิเดชันให้ข้อมูลสำคัญที่เป็นประโยชน์ในการออกแบบกระบวนการและช่วยให้มีความเข้าใจกลไกการเกิดปฏิกิริยามากยิ่งขึ้น ข้อมูลการทดลองที่ภาวะต่างๆ กันสามารถนำมารวมและวิเคราะห์ทางสถิติได้สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา งานวิจัยได้มีการศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาของออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของสารหลายชนิด ซึ่งส่วนมากสมการเป็นไปตามกฎอัตราการเกิดปฏิกิริยาดังสมการ 2.3

$$\frac{d[S]}{dt} = -k[S]^a[O_2]^b \quad (2.3)$$

โดย [S] คือ ความเข้มข้นของสารประกอบที่ถูกออกซิไดส์, k คือค่าคงที่อัตราเร็วซึ่งขึ้นกับอุณหภูมิดังสมการ 2.4

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.4)$$

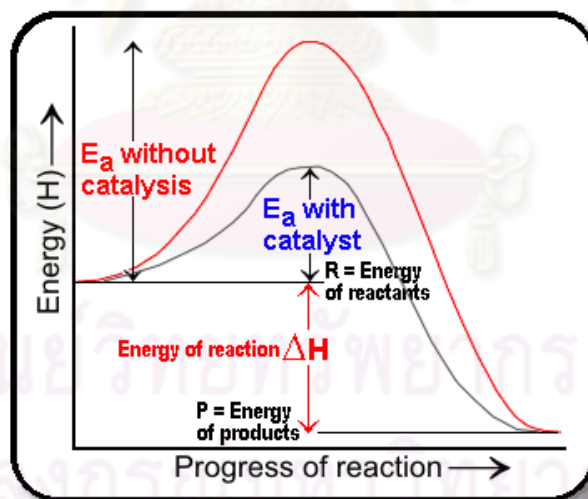
โดย A, E_a , R และ T คือ ตัวคูณหน้าเอ็กซ์โปเนนเชียล พลังงานก่อกัมมันต์ ค่าคงที่แก๊ส และอุณหภูมิ ตามลำดับ ค่าอันดับปฏิกิริยา ตัวแปรต่างๆของสารประกอบโดยทั่วไปแสดงในตารางที่ 2.4 แสดงค่าอันดับปฏิกิริยาและตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ของสารประกอบในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.4 ค่าอันดับปฏิกิริยาและตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ของสารประกอบในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต [3]

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

2.5.3 ปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤต



รูปที่ 2.6 แสดงการเปรียบเทียบค่าพลังงานการกระตุ้นระหว่างมีตัวเร่งปฏิกิริยากับไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา [19]

งานวิจัยจำนวนมากได้ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตว่าสามารถเกิดออกซิเดชันได้อย่างสมบูรณ์โดยเปลี่ยนจากคาร์บอนอินทรีย์เป็นคาร์บอนไดออกไซด์เป็นหลัก การเปลี่ยนของเสียอินทรีย์หรือสารประกอบที่มีความเป็นพิษเป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่มีอันตราย (คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ) นี้เป็นจุดมุ่งหมายหลักของออกซิเดชันใน

น้ำภาวะเหนือวิกฤต เทคโนโลยีการบำบัดของเสียได้พัฒนาเพื่อแข่งขันกับออกซิเดชันแบบทั่วไป และออกซิเดชันแบบอากาศเปียก เนื่องจากการเปลี่ยนอย่างสมบูรณ์ของคาร์บอนอินทรีย์เป็นคาร์บอนไดออกไซด์นี้เป็นจุดประสงค์หลักของออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตซึ่งเป็นส่วนสำคัญที่ใช้วัดไม่เพียงการหายไปของสารประกอบในกระแสป้อนแต่เป็นการหายไปของคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมด (TOC) หรืออีกนัยหนึ่งคือการเกิดของคาร์บอนไดออกไซด์ ออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาได้รับความสนใจเพราะสามารถเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาและลดอุณหภูมิกระบวนการออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตดังรูปที่ 2.6 อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เร็วกว่าและอุณหภูมิที่ต่ำกว่านำไปสู่เครื่องปฏิกรณ์ที่เล็กกว่าและความต้องการในการใช้พลังงานที่ลดลง ทำให้สามารถพัฒนากระบวนการทางเศรษฐศาสตร์ได้ [17] ตารางที่ 2.5 ความหลากหลายของงานวิจัยที่ศึกษาออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

ตารางที่ 2.5 แสดงการศึกษาออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤต [17]

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

ประเภทแรกเป็นสารประกอบแอมโมเนีย เช่น ฟีนอล คลอรีเนตฟีนอล ไดคลอโรเบนซีน และไพริดีน ประเภทที่สองเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เช่น กรดที่ระเหยได้ แอลกอฮอล์ มีเทนและเมทิลอีเทอร์คีโตน ประเภทที่สามเป็นสารประกอบอนินทรีย์เช่น แอมโมเนีย น้ำ และคาร์บอนมอนอกไซด์ และประเภทที่สี่เป็นน้ำเสียและกากหลายชนิด ปฏิริยาออกซิเดชันอาจเริ่มต้นจากการกระตุ้นทั้งไดออกซิเจนและโมเลกุลของไฮโดรคาร์บอน ปฏิริยาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตโดยทั่วไปแล้วเกิดกลไกแบบอนุมูลอิสระ โดยกลไกแบบอนุมูลอิสระประกอบด้วยช่วงเหนี่ยวนำ ช่วงของการเกิดอนุมูลรวมและช่วงการทำปฏิริยาของอนุมูลอิสระ เวลาในการเกิดการเหนี่ยวนำและความเข้มข้นของอนุมูลอิสระขึ้นอยู่กับตัวออกซิไดส์ อุณหภูมิ ตัวเร่งปฏิริยาและสารตั้งต้น

2.5.4 ข้อดีของออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

1. ปฏิริยาเกิดเร็ว
2. สามารถนำพลังงานกลับมาใช้ใหม่ได้ เพราะเป็นกระบวนการแบบคายความร้อน (exothermic reaction)
3. อุณหภูมิไม่สูงมาก (เมื่อเทียบกับการเผาไหม้)
4. ปฏิริยาเกิดสมบูรณ์ ได้ผลิตภัณฑ์ที่ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม เช่น แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ไนโตรเจนและไนตรัสออกไซด์ แทนที่จะเกิดแก๊ส NO_x เหมือนกับที่เกิดในกระบวนการเผา (incineration) ซึ่งแก๊ส NO_x เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม
5. เป็นกระบวนการที่มีเสถียรภาพ
6. มีความปลอดภัยเนื่องจากปฏิริยาออกซิเดชันที่เกิดขึ้นจะเกิดขึ้นในน้ำ
7. ไม่มีข้อจำกัดในการถ่ายโอนมวล เพราะเป็นปฏิริยาที่มีเฟสเดียว

2.5.5 ข้อเสียของออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

ไม่ว่ากระบวนการใดในการบำบัดน้ำเสีย ทุกกระบวนการก็ย่อมมีข้อดีข้อเสีย จากงานวิจัยของ Krizer และ Dinjus (2001) [20] ได้กล่าวถึงปัญหาของปฏิริยาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต สำหรับการบำบัดน้ำเสียดังนี้

1. เครื่องปฏิกรณ์สามารถถูกกัดกร่อนจากกรดได้ ถ้าน้ำเสียนั้นมีอะตอมของแฮโลเจน ซัลเฟอร์ หรือ ฟอสฟอรัส เพราะอะตอมเหล่านี้สามารถกลายเป็นกรดไฮโดรคลอริก(HCl) กรดซัลฟูริก (H_2SO_4) และกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) แต่ถ้าน้ำเสียนั้นมีเพียงสารอินทรีย์พวกคาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจนและไนโตรเจนเท่านั้น ปัญหาที่เกิดจากการกัดกร่อนจะน้อยมาก การแก้ไขปัญหานี้ คือ ต้องเลือกชนิดของวัสดุที่จะนำมาทำเครื่องปฏิกรณ์ให้เหมาะสม เช่น ถ้าทำที่อุณหภูมิมากกว่าอุณหภูมิวิกฤตของน้ำและมีความหนาแน่นต่ำ นิกเกิล-เบสสามารถทนกรดได้ทุกชนิดแต่ไม่สามารถทนกรดฟอสฟอริกที่มีความเข้มข้นมากกว่า 0.1 โมลต่อกิโลกรัมได้ แต่ถ้าทำที่อุณหภูมิน้อยกว่าอุณหภูมิวิกฤตของน้ำและมีความหนาแน่นสูง นิกเกิล-เบสสามารถทนกรดฟอสฟอริกและกรดไฮโดรฟลูออริกได้ (HF) แต่ไม่สามารถทนการกัดกร่อนของกรดไฮโดรคลอริกและกรดไฮโดรโบรมิก (HBr)

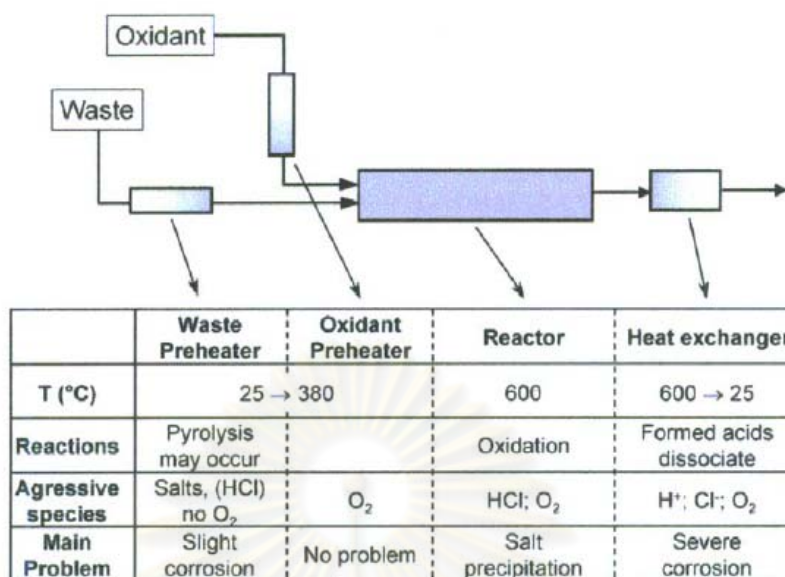
2. น้ำจะเป็นตัวทำลายที่ดีสามารถละลายเกลือเกือบทุกชนิดที่อุณหภูมิห้อง ถ้าเกลือนั้นมีความเข้มข้น 100 กรัมต่อลิตร และยังสามารถละลายเกลือความเข้มข้น 1-100 ppm เมื่อเข้าสู่ภาวะเหนือวิกฤตของน้ำ แต่ถ้าสารละลายเกลือมีความเข้มข้นมากกว่า 100 ppm เมื่อเข้าสู่ภาวะเหนือวิกฤตของน้ำจะทำให้เกิดการตกตะกอนอย่างเฉียบพลัน (shock precipitate) เกิดเป็นตะกอนเล็ก ๆ สามารถทำให้เกิดการตันภายในเครื่องปฏิกรณ์ได้ แต่สามารถจัดการปัญหานี้ได้ เช่น

- เพิ่มความหนาแน่นหรือเพิ่มความดันที่ภาวะเหนือวิกฤต แน่แน่นอนว่าเมื่อเพิ่มความหนาแน่น เกลือจะสามารถละลายได้ดีขึ้น แต่มีปัญหาคือว่าเมื่อความดันเพิ่มมากขึ้น อาจทำให้เกิดการกัดกร่อนที่รุนแรงภายในเครื่องปฏิกรณ์ได้

- ถ้าน้ำเสียนั้นมีความเข้มข้นของเกลือมากก็ควรทำการบำบัดด้วยวิธีอื่นก่อน เช่น การตกตะกอนเกลือและทำการแยกออกจากน้ำเสียโดยวิธีการกรองหรือวิธีการอื่นๆที่เหมาะสม

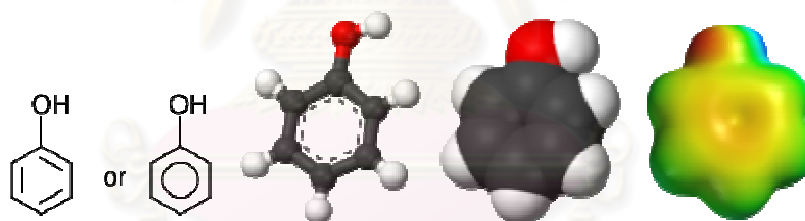
3. มีค่าใช้จ่ายสูง ซึ่งมาจากค่าใช้จ่ายในการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ที่เหมาะสม ค่าวัสดุและเครื่องมือในการสร้างเครื่องปฏิกรณ์ รวมทั้งถ้าใช้ตัวออกซิไดส์เป็นออกซิเจนก็ยิ่งเป็นเหตุผลหนึ่งที่ทำให้เสียค่าใช้จ่ายสูง เพราะเป็นสารที่มีราคาแพง แต่มีการพิสูจน์ จากงานวิจัยอื่นแล้วว่าใช้ออกซิเจนมากเกินไปพอเพียงร้อยละ 5 ก็เพียงพอแล้วสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

สำหรับปัญหาที่พบในส่วนต่างๆของกระบวนการออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตนั้นสามารถสรุปได้ดังรูปที่ 2.7 [20]



รูปที่ 2.7 ปัญหาที่พบในส่วนต่างๆของกระบวนการออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต [20]

2.6 ฟีนอล (Phenol)

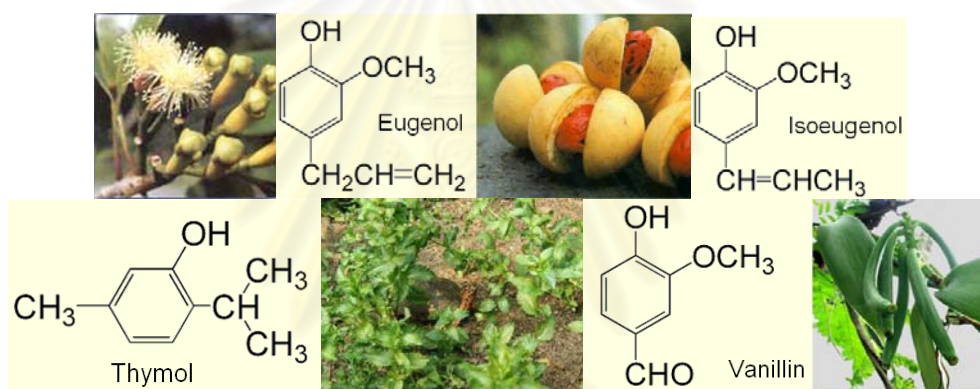


รูปที่ 2.8 โครงสร้างของฟีนอล [21]

ฟีนอล (Phenol) เป็นผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมีที่อยู่ในอนุกรมปิณฑิ มีลักษณะเป็นผลึก ไม่มีสี มีสมบัติเป็นกรด สูตรโมเลกุลคือ C₆H₅OH มีโครงสร้างดังรูปที่ 2.8 ฟีนอลเกิดจากการทำปฏิกิริยา Oxidation ระหว่างคิวมินกับออกซิเจน ได้เป็นคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Cumene hydroperoxide) จากนั้นทำปฏิกิริยา Acidizing ได้ผลิตภัณฑ์เป็นฟีนอล และแะซีโตน ซึ่งฟีนอลนั้น ใช้เป็นสารตั้งต้นของผลิตภัณฑ์อีกหลายๆ ตัวที่มีประโยชน์ เช่น Phenolic resins และ Bisphenol A ฟีนอลมีลักษณะเฉพาะคือ มีลักษณะคล้ายน้ำมันดิน เมื่อรับประทานเพียงเล็กน้อย มันอาจทำให้เป็นผลร้ายต่อร่างกาย และเมื่อสัมผัสฟีนอลจะแสบร้อนและอันตรายมากเพราะมันมีสภาพเป็นกรด [21]

ฟีนอลเป็นสารประกอบอินทรีย์ซึ่งมีหมู่ไฮดรอกซิลต่ออยู่กับหมู่แอริล มีสูตรเป็น ArOH การที่หมู่ -OH ต่อกับหมู่แอริล จึงทำให้สมบัติส่วนใหญ่ของฟีนอลแตกต่างจากพวกแอลกอฮอล์

โดยทั่วไปฟีนอลบริสุทธิ์มีความสำคัญในการใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ สารประกอบอินทรีย์หลายชนิดได้แก่ สารตั้งต้นในการผลิตสารประกอบฟีนอลิก เรซิน ไนลอน และการสังเคราะห์เส้นใย ฟีนอลบางชนิดนำมาใช้เป็นสารสำหรับฆ่าเชื้อโรคในห้องผ่าตัด บางชนิดใช้เป็นน้ำมันหอมระเหย นอกจากนี้ยังใช้เป็นสารกันหืนในอาหารที่มีน้ำมันและไขมันเป็นองค์ประกอบ ใช้เป็นสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมที่เกี่วข้องกับพลาสติก อุตสาหกรรมยาฆ่าวัชพืช เป็นต้น อนุพันธ์ของฟีนอลส่วนมากมีสี ขณะที่ตัวมันเองไม่มีสี โดยเราสามารถพบอนุพันธ์ของฟีนอลในธรรมชาติต่างๆ ได้ดังรูปที่ 2.9 [21-22]



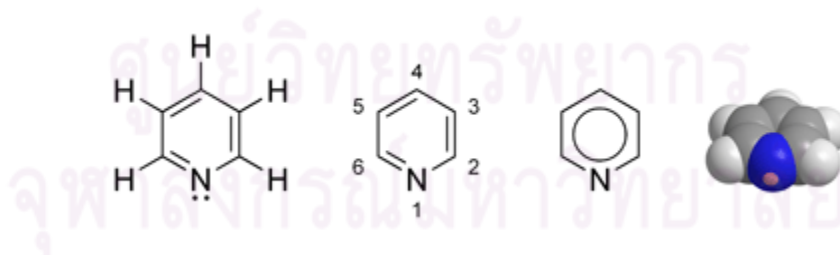
รูปที่ 2.9 ฟีนอลในธรรมชาติ [23]

ฟีนอลหรือกรดคาร์บอกซิลิกเป็นที่รู้จักว่าเป็นสารประกอบแอมโพรติกที่มีพิษ ลักษณะภายนอกเป็นผลึกแข็งสีขาวมีสูตรโมเลกุล คือ C_6H_5OH ฟีนอลเป็นของเหลวหรือของแข็งที่จุดหลอมเหลวต่ำ-จุดเดือดสูง เนื่องจากมีพันธะไฮโดรเจนในโมเลกุล ฟีนอลระเหยช้ากว่าน้ำและละลายน้ำได้ปานกลาง สามารถติดไฟได้ ดังแสดงในตารางที่ 2.6

ตารางที่ 2.6 สมบัติทางกายภาพของฟีนอล [21]

สมบัติ	ค่า
pH	6
จุดเดือด/ช่วงการเดือด	182 °C
จุดหลอมเหลว/ช่วงการหลอมเหลว	40 - 42 °C
จุดวาบไฟ	79 °C
อุณหภูมิจุดติดไฟด้วยตนเอง	715 °C
ขีดจำกัดการระเบิด	ต่ำกว่า: 1.7 %
	สูงกว่า: 8.6 %
ความดันไอ	0.36 mmHg
ความหนาแน่น	1.071 g/cm ³
สัมประสิทธิ์การแบ่งส่วน	1.46
ความหนืด	3.437 Pa.s
ความหนาแน่นของไอ	3.24 g/l
แรงตึงผิว	38.2 mN/m
มวลโมเลกุล	94.11 g/mol
ความสามารถในการละลายน้ำ	8.3 g/100 ml

2.7 ไพริดีน (Pyridine)



รูปที่ 2.10 โครงสร้างของไพริดีน [24]

เป็นสารประกอบที่เป็นวง (cyclic) และมีสมบัติเป็นแอโรแมติก (Aromaticity) มีสูตรโครงสร้าง คือ C_5H_5N จะคล้ายกับ benzene ดังแสดงในรูปที่ 2.10 โดยหมู่ CH หมู่หนึ่งจะถูกแทนที่ด้วยไนโตรเจนอะตอม โดยสมบัติทางกายภาพต่างๆแสดงดังตารางที่ 2.7 [24]

ตารางที่ 2.7 สมบัติทางกายภาพของไพริดีน [25]

สมบัติ	ค่า
จุดเดือด/ช่วงการเดือด	115.2 °C
จุดหลอมเหลว/ช่วงการหลอมเหลว	-41.6 °C
จุดวาบไฟ	21 °C
ความดันไอ	18 mmHg
ความหนาแน่น	0.9819 g/cm ³
ความหนืด	0.88 cP
มวลโมเลกุล	79.1 g/mol
ความสามารถในการละลายน้ำ	ละลายน้ำได้
Refractive index (n_D)	1.5093
Threshold Limit Value	5 ppm (TWA)

ไพริดีนเป็นพวก Pi e-deficient heteroaromatic compounds จึงมีสมบัติทางเคมีเหมือนกับ benzene ที่มีหมู่ deactivated เช่น Nitrobenzene คือเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์ได้อย่างช้ามาก และใช้อุณหภูมิสูง เนื่องจากความหนาแน่นอิเล็กตรอนในวงลดลง (resonance structures) ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์ที่คาร์บอนของ pyridine electrophile จะเกิดแทนที่ H-atom ที่ C-3 การแทนที่ H ที่ C-3 ให้ intermediated cation ที่เสถียรมากที่สุด เช่นปฏิกิริยา Bromination, Nitration และ Sulfonation [26]

ไพริดีนถูกใช้เป็นสารทำละลายสำหรับสีและยาง ใช้เป็นสารตัวกลางในการผลิตเภสัชภัณฑ์ สีย้อม สารกำจัดศัตรูพืช การตกแต่งสิ่งทอและสารเคมีอื่นๆ รวมทั้งใช้เป็นสารแต่งกลิ่น นอกจากนี้ยังเป็นสารละลายและสารตั้งต้นที่สำคัญด้วย ไพริดีนเป็นของเหลวที่ไม่มีสี มีกลิ่นที่ไม่พึงประสงค์ [26-27]

2.8 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

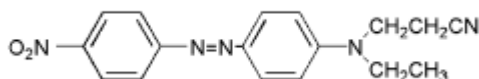
Yu และ Savage [7] ใช้แมงกานีสไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของฟีนอลในน้ำภาวะเหนือวิกฤต ที่อุณหภูมิ 380-420 องศาเซลเซียส ความดัน 219-300 บรรยากาศ ในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหล ตัวเร่งปฏิกิริยาแมงกานีสไดออกไซด์ช่วยเพิ่มทั้งการสลายของฟีนอลและอัตราการเกิดคาร์บอนไดออกไซด์ในระหว่างออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตแต่ไม่มีผลต่อ

การเลือกเกิดของคาร์บอนไดออกไซด์ หรือไฮดรอกซิลของฟินอล บทบาทของตัวเร่งปฏิกิริยาถือเป็นตัวเร่งอัตราการเกิดของ phenoxy radicals ซึ่งภายหลังจะเข้าไปทำปฏิกิริยาในเฟสของเหลวด้วยกลไกเดียวกันกับออกซิเดชันของฟินอลในน้ำภาวะเหนือวิกฤตที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราการสลายของฟินอลและการเกิดคาร์บอนไดออกไซด์มีผลต่อความเข้มข้นของฟินอลและออกซิเจนแต่ไม่ขึ้นกับความหนาแน่นของน้ำ

Yu และ Savage [8] ศึกษาความว่องไว เสถียรภาพและการเปลี่ยนรูปของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ MnO_2 , TiO_2 และ CuO/Al_2O_3 ทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน ฟินอลในน้ำภาวะเหนือวิกฤตด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ พบว่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับพื้นที่ผิวเรียงลำดับได้ดังนี้ $MnO_2 > TiO_2 > CuO/Al_2O_3$ และเมื่อทำการทดลองอย่างต่อเนื่องอย่างน้อย 100 ชั่วโมงเพื่อเปรียบเทียบความคงตัวของความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา พบว่า MnO_2 และ TiO_2 ไม่มีการลดลงของค่าการเปลี่ยนฟินอลและผลได้คาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งแสดงว่า MnO_2 และ TiO_2 ไม่มีการสูญเสียความว่องไวตลอด 120 ชั่วโมง ในขณะที่ CuO/Al_2O_3 มีการลดลงของค่าการเปลี่ยนฟินอลและผลได้คาร์บอนไดออกไซด์ในระหว่างครึ่งวันแรกแล้วจึงคงที่ แสดงว่า CuO/Al_2O_3 มีการสูญเสียความว่องไวในช่วงแรกแต่มีความว่องไวคงที่ใน 100 ชั่วโมงถัดมา และยังพบว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิดมีค่าลดลงเมื่อทำปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต โดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตจะมีพื้นที่ผิวลดลงไปพอกๆ กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวรองรับ

Anikeev และคณะ [28] ศึกษาปฏิกิริยาการสลายตัวและออกซิเดชันของสารประกอบไนโตรเจนไซตรงในน้ำภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ สารตั้งต้นที่ใช้คือ ไนโตรมีเทน ไนโตรอีเทน และ 1-ไนโตรโพรเพน วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเครื่อง GC-MS และผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยเครื่อง GC-TCD ด้วยคอลัมน์ Unibeads C พบว่า ความดัน ความเข้มข้นเริ่มต้น และชนิดของสารตั้งต้นมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต โดยพบว่าค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความดันเพิ่ม อัตราการสลายตัวของสารประกอบไนโตรเจนไซตรงมีค่าลดลงเมื่อสารตั้งต้นมีจำนวนอะตอมคาร์บอนเพิ่มขึ้น และอันดับการเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงตามความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตั้งต้น

Sogut และ Akgun [29] ศึกษาการบำบัดของเสียจากสิ่งทอด้วยวิธีออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ โดยสารตั้งต้นที่ใช้คือ 3-[N-ethyl-4-(4-nitrophenylazo) phenylamino] propionitrile หรือ CI Disperse Orange 25 ดังรูปที่ 2.11 และใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดส์



รูปที่ 2.11 สูตรโครงสร้างของ CI Disperse Orange 25 [18]

จากการทดลอง พบว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตมีค่าการเปลี่ยนแปลงของ COD มากกว่าร้อยละ 90 โดยมีค่าการเปลี่ยนแปลงของ COD มากถึงร้อยละ 98.5 ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 6.1 วินาที ความดัน 25 เมกะพาสคัล ความเข้มข้นเริ่มต้นของ COD 97.0 mmol/L ร้อยละของออกซิเจนเกินพอ 51.6 ความเข้มข้นของออกซิเจนที่มากเกินไปทำให้พิจารณาว่าความเข้มข้นของออกซิเจนไม่มีความสำคัญ อัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็น pseudo-first-order reaction rate ซึ่งได้ตั้งสมการที่ 2.5 โดยตัวแปรทุกตัวอยู่ในช่วงความเชื่อมั่นร้อยละ 95

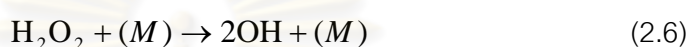
$$-\frac{d[COD]}{dt} = (34.3 \pm 1.5) s^{-1} \exp\left(\frac{-(27.8 \pm 1.2) kJ mol^{-1}}{RT}\right) [COD] \quad (2.5)$$

Yuan และคณะ [30] ศึกษาการ Denitrogenation ของไฮโดรคาร์บอนภายใต้ภาวะออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต ในเครื่องปฏิกรณ์แบบ rotated bomb โดยสารตั้งต้นที่ใช้คือ สารผสมระหว่าง quinoline/benzene/heptane ในอัตราส่วน 1.0/4.5/8.1 มี NiMo/ γ -Al₂O₃ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า ไนโตรเจนรีดักชันเกิดได้มากถึง 85% โดยในภาวะที่เหมาะสมจะมีปฏิกิริยา Hydrodenitrogenation เป็นขั้นกำหนดปฏิกิริยาเนื่องจากการดูดกลับของไนโตรเจนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นทำให้ค่าพลังงานก่อกัมมันต์เพิ่มขึ้นเช่นกัน ซึ่งไนโตรเจนรีดักชันจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น

Perez และคณะ [31] ศึกษาออกซิเดชันของฟีนอลและ 2,4-ไดไนโตรฟีนอลในน้ำภาวะเหนือวิกฤต โดยทำการทดลองขนาด pilot-scale ในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ โดยพบว่าของเสียจำลองที่ประกอบด้วย 2,4-ไดไนโตรฟีนอล แอมโมเนียและแอมโมเนียมซัลเฟตจะกัดกร่อนท่อ alloy 652 ในขณะที่ของเสียจำลองที่ประกอบด้วย 2,4-ไดไนโตรฟีนอล ที่ความเข้มข้นเท่ากัน

แต่ไม่มีแอมโมเนียและแอมโมเนียมซัลเฟตจะไม่เกิดการกัดกร่อน โดยพบว่า 2,4-ไดไนโตรฟินอลมีค่าการเปลี่ยนแปลงของปริมาณคาร์บอนทั้งหมดสูงถึง 99.92 % และพบว่ามีการเปลี่ยนแปลงของฟินอล 94-99.98%

Croiset และคณะ [32] ศึกษาหาค่าคงที่อัตราการแตกตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในน้ำภาวะเหนือวิกฤต โดยทำการทดลองในช่วงความดัน 5-34 เมกะพาสคัล อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส แบบจำลองจลนพลศาสตร์ทั่วไปกล่าวถึงความว่องไวในการออกซิไดส์ของสารประกอบอินทรีย์ต่อการแตกตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์: (M) เป็นน้ำ ดังสมการที่ 2.6



การแตกตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในน้ำเป็นไปตามจลนพลศาสตร์อันดับหนึ่งในเฟสของน้ำ เฟสไอน้ำและเฟสเหนือวิกฤต อัตราการแตกตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์พบว่าเป็นอิสระจากการแตกตัวบนพื้นผิวของเครื่องปฏิกรณ์ ปัจจัยสำคัญที่พิจารณาอัตราการแตกตัวทางความร้อนของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในน้ำคือความหนาแน่นของน้ำ

Shin และคณะ [33] ศึกษาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของน้ำเสียจากกระบวนการผลิตอะครีโลไนไทรล์ (Acrylonitrile) โดยอุณหภูมิที่ใช้อยู่ระหว่าง 299 – 552 องศาเซลเซียส และความดันที่ใช้คือ 25 เมกะพาสคัล และนอกจากนี้ยังทำการหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวม ซึ่งพบว่าค่าพลังงานกระตุ้นเท่ากับ $53.48(\pm 33.57)$ kJ/mol และอันดับการเกิดปฏิกิริยาเป็น 1 และ 0 สำหรับจำนวนคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดและออกซิเจน ตามลำดับ

Erkonak และคณะ [34] ศึกษาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของน้ำเสียจากกระบวนการผลิตน้ำมันมะกอก และในงานวิจัยนี้ก็ศึกษาออกซิเดชันในน้ำภาวะได้วิกฤตด้วย โดยอุณหภูมิที่ใช้อยู่ระหว่าง 400 – 650 องศาเซลเซียส และความดันที่ใช้อยู่ระหว่าง 10 – 30 เมกะพาสคัล เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้เป็นเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ และใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นแหล่งให้ออกซิเจน และทำการหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยแบ่งเป็น 2 ส่วน คือ การสลายตัวด้วยความร้อน พบว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับที่หนึ่ง และได้ค่าพลังงานกระตุ้นเท่ากับ $40.36(\pm 0.46)$ kJ/mol ส่วนออกซิเดชันพบว่าอันดับการเกิดปฏิกิริยาสำหรับจำนวนคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดและออกซิเจนนั้นเท่ากับ $1.02(\pm 0.031)$ และ $0.89(\pm 0.054)$ ตามลำดับ และได้ค่าพลังงานกระตุ้นเท่ากับ $33.24(\pm 0.09)$ kJ/mol

Angeles-Hernandez และคณะ [35] ศึกษาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของสารละลายควิโนลีน (Quinoline) บนตัวเร่งปฏิกิริยา MnO_2/CuO ในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ โดยอุณหภูมิที่ใช้อยู่ระหว่าง 400 – 500 องศาเซลเซียส และความดันอยู่ระหว่าง 23 – 30 เมกะพาสคัล โดยศึกษาผลของอุณหภูมิ ความดัน ความเข้มข้นออกซิเจน และความเข้มข้นของสารละลายควิโนลีนเริ่มต้นที่มีผลต่อการสลายตัวของสารประกอบอินทรีย์ นอกจากนี้ยังหาค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาได้เท่ากับ 0.288 และอันดับการเกิดปฏิกิริยาของควิโนลีนและออกซิเจนเท่ากับ $0.43(\pm 0.23)$ และ $0.23(\pm 0.09)$ ตามลำดับ



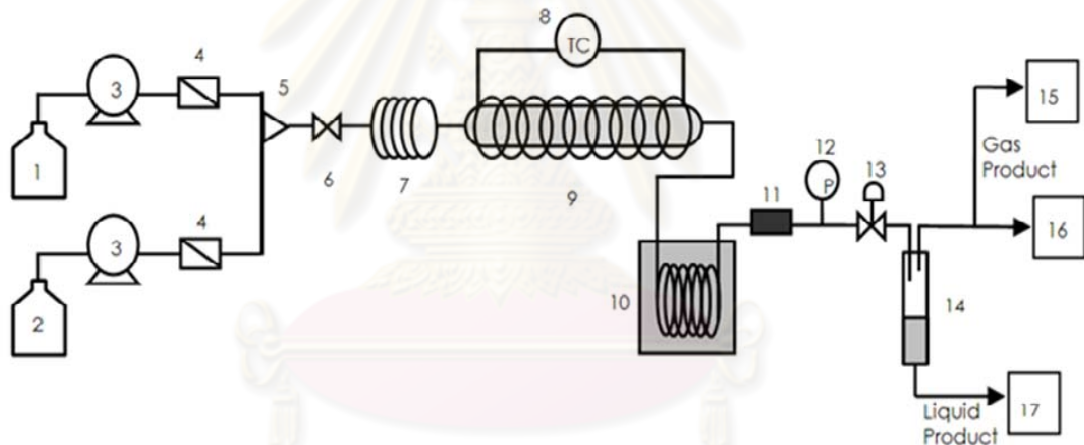
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

เครื่องมือและวิธีการทดลอง

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

งานวิจัยนี้ใช้เครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัดสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตแบบท่อ โดยใช้สารตั้งต้นคือ ฟีนอลและไฮโดรเจน เปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ศึกษาและวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาของฟีนอลและไฮโดรเจน และของผสมฟีนอลและไฮโดรเจน โดยมีแผนภาพแสดงดังรูปที่ 3.1 และรูปที่ 3.2 แสดงเครื่องปฏิกรณ์เชิงเร่งปฏิกิริยาขนาดกะทัดรัดสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตที่ใช้ในงานวิจัย



รูปที่ 3.1 แผนผังชุดเครื่องปฏิกรณ์เชิงเร่งปฏิกิริยาขนาดกะทัดรัดสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต



รูปที่ 3.2 เครื่องปฏิกรณ์เชิงเร่งปฏิกิริยาขนาดกะทัดรัดสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำ
ภาวะเหนือวิกฤต

ซึ่งอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองประกอบด้วย

1. ขวดใส่น้ำเสียสังเคราะห์ที่มีฟีนอล ไพริดีน และของผสมฟีนอลและไพริดีน
2. ขวดใสสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์
3. ปั๊มแรงดันสูง (HPLC Pump)

ปั๊มแรงดันสูงจากบริษัท Jasco รุ่น PU-1580 และ PU-2080 plus แสดงดังรูปที่ 3.3 ซึ่งใช้
ในการป้อนน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีฟีนอล ไพริดีน และของผสมฟีนอลและไพริดีน และสารละลาย
ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ตามลำดับ



(a)

(b)

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

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



รูปที่ 3.4 Check valve

5. Mixing tee (Union tee 1/8 in. Swagelok)

6. Relief valve แสดงดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 Relief valve

7. Pre-heater แสดงดังรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 Pre-heater

8. Thermocouple

9. เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ

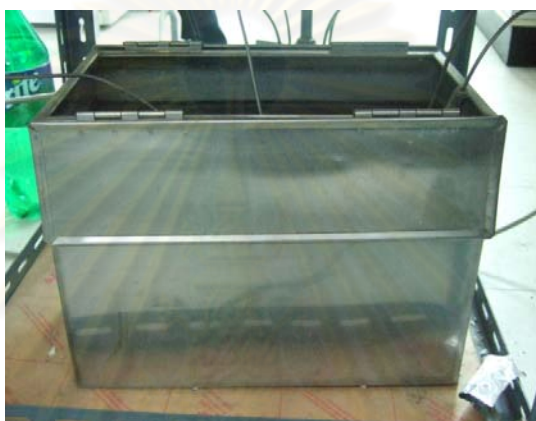
เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ ความยาว 10 เซนติเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 0.9525 เซนติเมตร ความหนา 0.0889 เซนติเมตร ปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ 4.71 ลูกบาศก์เซนติเมตร ภายในบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาแมงกานีสไดออกไซด์ 5.2898 กรัม ซึ่งเครื่องปฏิกรณ์พันขดลวดให้ความร้อนรอบเครื่องปฏิกรณ์ก่อนนำปูนซีเมนต์ประกบ แสดงดังรูปที่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



รูปที่ 3.7 เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อที่พันขดลวดให้ความร้อนและประกบด้วยปูนซีเมนต์

10. อุปกรณ์หล่อเย็น (Cooling Bath)

ทำจากท่อเหล็กกล้าไร้สนิม 316 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 1/8 นิ้ว หนา 0.035 นิ้ว ยาว 2.5 เมตร โดยแช่อยู่ในอ่างน้ำเย็น เพื่อหยุดปฏิกิริยาและควบแน่นตัวทำละลายเมื่อออกมาที่ความดันบรรยากาศ แสดงดังรูปที่ 3.8 นอกจากนี้ยังช่วยป้องกันอันตรายที่อาจเกิดกับตัวกรองตัวแปรสัญญาณค่าความดันและตัวควบคุมค่าความดัน ซึ่งอยู่ถัดจากอุปกรณ์หล่อเย็นเนื่องจากอุปกรณ์เหล่านี้ไม่สามารถทนอุณหภูมิสูงได้



รูปที่ 3.8 อุปกรณ์หล่อเย็น

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



รูปที่ 3.9 Inline Filter

12. มาตรวัดความดัน (Pressure gauge)

13. ตัวควบคุมความดัน (Back Pressure Regulator)

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

14. เครื่องแยกแก๊สและของเหลว (Gas-liquid separator)

เครื่องแยกแก๊สและของเหลวซึ่งใช้หลอดแก้วกลาง ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สจะออกทางด้านบน ส่วนผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวจะออกทางด้านล่าง มีความยาว 20 เซนติเมตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 2 เซนติเมตร แสดงดังรูปที่ 3.10



รูปที่ 3.10 เครื่องแยกแก๊สและของเหลว

15. เครื่องวัดอัตราการไหลของแก๊สแบบฟอง แสดงดังรูปที่ 3.11



รูปที่ 3.11 เครื่องวัดอัตราการไหลของแก๊สแบบฟอง

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



รูปที่ 3.12 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

ตารางที่ 3.1 ภาวะในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยคอลัมน์ Molecular sieve

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

ตารางที่ 3.2 ภาวะในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยคอลัมน์ Unibead C

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

17. เครื่องวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมด (Total organic carbon analyzer) Shimadzu / TOC V-csh สำหรับวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลว โดยในงานวิจัยนี้ได้ทำการส่งตัวอย่างผลิตภัณฑ์ของเหลวให้ศูนย์เครื่องมือของวิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยเพื่อทำการวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมด (TOC)



รูปที่ 3.13 เครื่องวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมด

3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. ผล็กฟีนอล (C_6H_5OH) 99.99% จากบริษัท Panreac
2. สารละลายไพริดีน (C_5H_5N) 99.9% จากบริษัท AJax
3. สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 30% จากบริษัท Merck
4. น้ำปราศจากไอออน (Deionized Water)
5. ผงแมงกานีสไดออกไซด์ (MnO_2) จากบริษัท AJax
6. แก๊สมาตรฐานสำหรับวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สจาก Supleco

3.3 การดำเนินการวิจัย

3.3.1. ปรับปรุงเครื่องปฏิกรณ์เชิงเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดกะทัดรัดสำหรับการบำบัดฟีนอล ไพริดีน และของผสมฟีนอลและไพริดีนโดยออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต ควบคุมอุณหภูมิโดยใช้ Temperature controller และควบคุมความดันโดยใช้ Back Pressure Regulator

3.3.2. ออกแบบการทดลองของการบำบัดฟีนอล ไพริดีน และของผสมฟีนอลและไพริดีน ด้วยเครื่องปฏิกรณ์เชิงเร่งปฏิกิริยาขนาดกะทัดรัดด้วยออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต โดยทำการบำบัดฟีนอล และไพริดีนก่อนจากนั้นค่อยทำการบำบัดของผสมฟีนอลและไพริดีน

งานวิจัยนี้ศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อกระบวนการบำบัดฟีนอล ไพริดีน และของผสมฟีนอล และไพริดีน ซึ่งสารทั้งสองชนิดเป็นสารเคมีที่มีการใช้อย่างแพร่หลาย และมักปะปนอยู่ในน้ำเสียที่ได้จากห้องปฏิบัติการ ซึ่งเป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมหากไม่ได้รับการบำบัดที่ถูกต้อง โดยภาวะต่างๆที่ใช้ในการทดลองแสดงดังตารางที่ 3.3 นอกจากนี้งานวิจัยนี้ยังทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาของฟีนอล ไพริดีน และของผสมฟีนอลและไพริดีนในน้ำภาวะเหนือวิกฤตด้วย

ตารางที่ 3.3 ตัวแปรต่างๆที่ทำการศึกษาของการออกแบบการทดลองสำหรับการศึกษาการบำบัดฟีนอล ไพรดีน และของผสมฟีนอลและไพรดีน

ตัวแปร	
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	380 – 410
ความดัน (เมกะพาสคัล)	25
อัตราการไหล (มิลลิลิตร/นาทึ)	2 – 3.5
ความเข้มข้นฟีนอลเริ่มต้น (โมลต่อลิตร)	0.0304 – 0.046
ความเข้มข้นไพรดีนเริ่มต้น (โมลต่อลิตร)	0.02458 – 0.04916
ร้อยละของออกซิเจนเกินพอ (%)	100

3.4 ขั้นตอนการทดลอง

1. บ่อน้ำปราศจากไอออนไปยังเครื่องปฏิกรณ์ เมื่ออัตราการไหลขาออกใกล้เคียงกับอัตราการไหลขาเข้า ทำการเพิ่มความดันอย่างช้าๆ จนกระทั่งได้ความดันตามที่ต้องการ โดยดูค่าความดันจากมาตรวัดความดัน จากนั้นให้ความร้อนในส่วนของเครื่องปฏิกรณ์จนกระทั่งได้อุณหภูมิตามที่ต้องการ โดยดูจากอุณหภูมิต่อขาเข้าและขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหล
2. เตรียมน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีฟีนอล ไพรดีน และของผสมระหว่างฟีนอลและไพรดีน และสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นที่กำหนดในส่วนการออกแบบการทดลอง
3. เมื่ออุณหภูมิได้ตามที่กำหนดจึงทำการบ่อน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีฟีนอลและไพรดีน และสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ด้วยอัตราการไหลที่กำหนด
4. ฉีดตัวอย่างผลิตภัณฑ์แก๊สเข้าเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี เพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบของแก๊ส จากนั้นจึงเก็บตัวอย่างผลิตภัณฑ์ของเหลวโดยทำการจับเวลาในการเก็บผลิตภัณฑ์ของเหลวเป็นเวลา 15 นาที แล้วจึงทำการวัดค่าอัตราการไหลของของเหลวและแก๊สด้วยเครื่องวัดอัตราการไหลแบบฟอง
5. นำผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้ไปทำการวิเคราะห์หาปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ที่เหลือจากปฏิกิริยาด้วยเครื่องวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ (Total Organic Carbon Analyzer)

บทที่ 4

การทดลองและการอภิปรายผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาของฟินอล ไพริดีน และของผสมฟินอลและไพริดีนในน้ำภาวะเหนือวิกฤตเชิงเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัดแบบท่อ (ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัยนี้ คือ แมงกานีสไดออกไซด์: MnO_2) โดยวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลวและแก๊สที่เกิดขึ้นโดยใช้เครื่องวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมด และเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแบบ Thermal conductivity detector ตามลำดับ ตัวแปรที่ทำการศึกษา ได้แก่

- 1) เวลาในการเกิดปฏิกิริยา (Contact time)
- 2) อัตราการไหลของสารป้อน
- 3) อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง
- 4) ความเข้มข้นเริ่มต้นของฟินอลและไพริดีน

ผลิตภัณฑ์ที่ได้ประกอบด้วยผลิตภัณฑ์ของเหลวและแก๊ส ผลิตภัณฑ์ของเหลวนำไปวิเคราะห์หาปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ที่เหลือ ส่วนผลิตภัณฑ์แก๊สนำไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบปริมาณของแก๊สที่เกิดขึ้น ผลการทดลองที่ได้สามารถแสดงผลกระทบของตัวแปรแต่ละตัวแปรต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลง และองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊ส จากนั้นนำข้อมูลการทดลองที่ได้ไปศึกษาด้านจลนพลศาสตร์ของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาของฟินอล ไพริดีน และของผสมระหว่างฟินอลและไพริดีนในน้ำภาวะเหนือวิกฤต โดยจะแบ่งการทดลองออกเป็น 3 ส่วนได้แก่

- 1) ออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟินอลในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด
- 2) ออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของไพริดีนในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด
- 3) ออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของของผสมระหว่างฟินอลและไพริดีนในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด

4.1 เครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัดแบบท่อ

เครื่องปฏิกรณ์เชิงเร่งปฏิกิริยาขนาดกะทัดรัดสำหรับการบำบัดของเสียอินทรีย์จากห้องปฏิบัติการโดยออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต มีจุดประสงค์ที่จะบำบัดของเสียจากห้องปฏิบัติการที่แหล่งกำเนิด เนื่องจากการบำบัดของเสียที่แหล่งกำเนิดจะทำให้ทราบความเข้มข้น ปริมาณ ชนิดของของเสีย และของเสียไม่ปะปนกับของเสียจากแหล่งอื่นๆ ทำให้มีความง่ายและสะดวกในการบำบัดมากกว่า ในเชิงการค้าต้องการสร้างเครื่องปฏิกรณ์เชิงเร่งปฏิกิริยาให้มีขนาดโดยรวมเปรียบเทียบกับเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี 1 เครื่อง เพื่อให้สามารถนำไปติดตั้งในห้องปฏิบัติการที่มีพื้นที่จำกัดได้

ฟีนอล (Phenol, C_6H_5OH) และไพริดีน (Pyridine, C_5H_5N) เป็นสารเคมีที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมเภสัชกรรม อุตสาหกรรมยาฆ่าแมลงและวัชพืช อุตสาหกรรมยาง อีกทั้งเป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารเคมีต่างๆ เช่นสีและเครื่องสำอาง เป็นต้น และพบว่ายังไม่มียานวิจัยที่ศึกษาการบำบัดของผสมฟีนอลและไพริดีนด้วยออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต จึงเป็นแนวทางที่ดีในการศึกษาการบำบัดด้วยวิธีนี้ ออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตมีข้อดีคือปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไนโตรเจน สำหรับแผนผังชุดเครื่องปฏิกรณ์เชิงเร่งปฏิกิริยาขนาดกะทัดรัดสำหรับบำบัดของเสียอินทรีย์โดยออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตแสดงดังรูปที่ 3.1

สารตั้งต้นที่ใช้ คือ ฟีนอล (Phenol, C_6H_5OH) และไพริดีน (Pyridine, C_5H_5N) และสารออกซิไดส์ คือ สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ซึ่งถูกป้อนเข้าสู่ระบบโดยใช้ HPLC Pump เนื่องจากต้องการส่งสารละลายที่มีความดันสูง และการเปลี่ยนอัตราการไหลของปั๊มมีผลต่อเวลาการเกิดปฏิกิริยา ต่อจากนั้นสารละลายทั้งสองจะถูกส่งผ่านไปยัง Relief Valve และส่งต่อไปยัง Pre-Heater ก่อนที่จะไปยัง Heater ซึ่งจะเป็นแหล่งให้ความร้อนโดยจะใช้อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิวิกฤตของน้ำ (374 องศาเซลเซียส) ซึ่ง Heater นี้สามารถให้ความร้อนได้สูงถึง 800 องศาเซลเซียส และยังสามารถทำให้ภายในเครื่องปฏิกรณ์มีอุณหภูมิคงที่ด้วย จากนั้นสารก็จะส่งผ่านมายังเครื่องปฏิกรณ์โดยมี Thermocouple ต่อไว้เพื่อวัดอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์สองจุด คือ บริเวณขาเข้าและขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์และเกิดปฏิกิริยาภายในเครื่องปฏิกรณ์ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 0.9525 เซนติเมตร ความหนา 0.0889 เซนติเมตร โดยเครื่องปฏิกรณ์มีความยาว 10 เซนติเมตร ถ้าต้องการปรับเปลี่ยนเวลาการเกิดปฏิกิริยาจะอาศัยการปรับอัตราการไหลของสารตั้งต้น เนื่องจากท่อสแตนเลสมีราคาค่อนข้างสูงและในการทดลองนี้มีข้อจำกัดในเรื่องความยาวของท่อ เพราะต้องการเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด แต่ถ้าต้องการเพิ่มอัตราการไหลให้

สูงสุดและใช้เวลาการเกิดปฏิกิริยาสูงๆ จำเป็นต้องคำนวณเพื่อหาความยาวที่เหมาะสม โดยอาศัยข้อมูลที่ได้จากการทดลองที่ภาวะต่างๆ ภายในเครื่องปฏิกรณ์จะกำหนดให้มีอุณหภูมิและความดันสูงกว่าความดันวิกฤตและอุณหภูมิวิกฤตของน้ำ จากนั้นก็จะไหลผ่านเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อนซึ่งจะทำให้ระบบกลับมาสู่ภาวะ subcritical โดยมีอุณหภูมิต่ำกว่าจุดวิกฤตแต่ความดันสูงกว่าจุดวิกฤต และจะไหลผ่านตัวกรองเพื่อกรองอนุภาคก่อนเข้า Back Pressure Regulator (เป็นอุปกรณ์ที่กำหนดความดันของระบบ ซึ่งจะตั้งให้มีความดันมากกว่าความดันวิกฤตของน้ำ (22.4 เมกะพาสคัล ซึ่งในงานวิจัยนี้กำหนดให้มีค่าเท่ากับ 25 เมกะพาสคัล)) ผลิตภัณฑ์ที่ผ่านออกมาจะมีความดันเท่ากับความดันบรรยากาศ โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีทั้งเฟสของเหลวและแก๊ส จึงจำเป็นที่จะต้องทำการแยกออกจากกันโดยใช้ Gas-Liquid Separator ซึ่งทำมาจากหลอดแก้วกลวงมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 2 เซนติเมตร ยาว 20 เซนติเมตร ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สจะออกทางด้านบน ส่วนผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวจะออกทางด้านล่าง โดยทำการวัดอัตราการไหลของแก๊สด้วยเครื่อง Bubble gas flow meter ศึกษาผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นโดยวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สโดยใช้ GC-TCD และวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวโดยใช้เครื่อง TOC analyzer

ภาวะต่างๆทั้งหมดที่ใช้ในการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.1 โดยการทดลองทั้งหมดนั้นทำการทดลองทั้งสิ้น 56 การทดลอง ความดันและปริมาณออกซิเจนมากเกินไปใช้ในการทดลองจะมีค่าคงที่อยู่ที่ 25 เมกะพาสคัล และ 100% excess ตามลำดับ การทดลองที่ 1-16 และ 49-52 เป็นการทดลองในส่วนของการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอลในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด การทดลองที่ 17-32 และ 53-56 เป็นการทดลองในส่วนของการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของไพรีดีนในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด และการทดลองที่ 33-48 เป็นการทดลองในส่วนของการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของผสมฟีนอลและไพรีดีนในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด

ตารางที่ 4.1 ภาวะต่างๆ ในการทดลองออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

Run order	Temperature (°C)	Pressure (MPa)	Flow rate (ml/min)	Initial concentration (M)		Excess oxygen (%)
				Phenol	Pyridine	
1	380	25	2	0.046	-	100
2	380	25	2.5	0.046	-	100
3	380	25	3	0.046	-	100
4	380	25	3.5	0.046	-	100
5	390	25	2	0.046	-	100
6	390	25	2.5	0.046	-	100
7	390	25	3	0.046	-	100
8	390	25	3.5	0.046	-	100
9	400	25	2	0.046	-	100
10	400	25	2.5	0.046	-	100
11	400	25	3	0.046	-	100
12	400	25	3.5	0.046	-	100
13	410	25	2	0.046	-	100
14	410	25	2.5	0.046	-	100
15	410	25	3	0.046	-	100
16	410	25	3.5	0.046	-	100
17	380	25	2	-	0.049	100
18	380	25	2.5	-	0.049	100
19	380	25	3	-	0.049	100
20	380	25	3.5	-	0.049	100
21	390	25	2	-	0.049	100
22	390	25	2.5	-	0.049	100
23	390	25	3	-	0.049	100
24	390	25	3.5	-	0.049	100

ตารางที่ 4.1(ต่อ) ภาวะต่างๆ ในการทดลองออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

Run order	Temperature (°C)	Pressure (MPa)	Flow rate (ml/min)	Initial concentration (M)		Excess oxygen (%)
				Phenol	Pyridine	
25	400	25	2	-	0.049	100
26	400	25	2.5	-	0.049	100
27	400	25	3	-	0.049	100
28	400	25	3.5	-	0.049	100
29	410	25	2	-	0.049	100
30	410	25	2.5	-	0.049	100
31	410	25	3	-	0.049	100
32	410	25	3.5	-	0.049	100
33	380	25	2	0.046	0.049	100
34	380	25	2.5	0.046	0.049	100
35	380	25	3	0.046	0.049	100
36	380	25	3.5	0.046	0.049	100
37	390	25	2	0.046	0.049	100
38	390	25	2.5	0.046	0.049	100
39	390	25	3	0.046	0.049	100
40	390	25	3.5	0.046	0.049	100
41	400	25	2	0.046	0.049	100
42	400	25	2.5	0.046	0.049	100
43	400	25	3	0.046	0.049	100
44	400	25	3.5	0.046	0.049	100
45	410	25	2	0.046	0.049	100
46	410	25	2.5	0.046	0.049	100
47	410	25	3	0.046	0.049	100
48	410	25	3.5	0.046	0.049	100

ตารางที่ 4.1(ต่อ) ภาวะต่างๆ ในการทดลองออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

Run order	Temperature (°C)	Pressure (MPa)	Flow rate (ml/min)	Initial concentration (M)		Excess oxygen (%)
				Phenol	Pyridine	
49	380	25	2	0.030	-	100
50	380	25	2.5	0.030	-	100
51	380	25	3	0.030	-	100
52	380	25	3.5	0.030	-	100
53	380	25	2	-	0.025	100
54	380	25	2.5	-	0.025	100
55	380	25	3	-	0.025	100
56	380	25	3.5	-	0.025	100

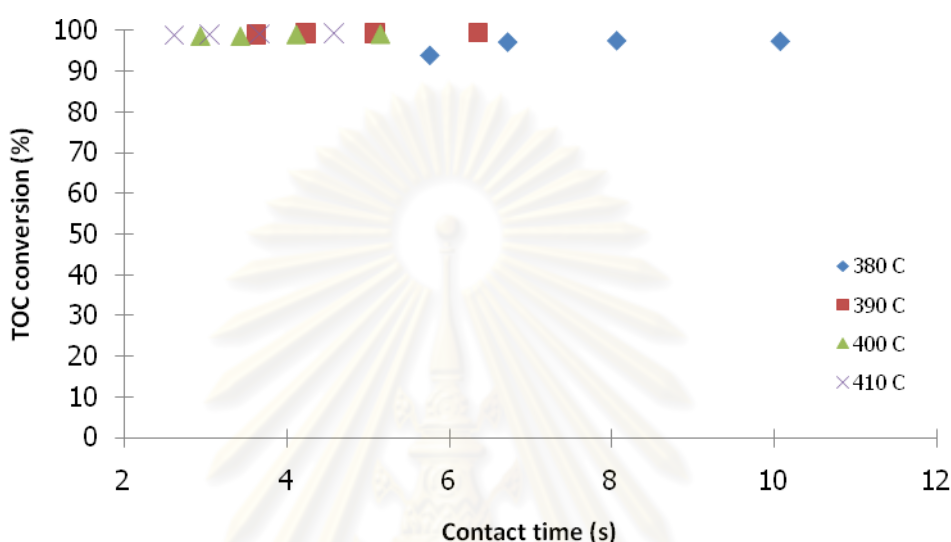
4.2 ผลของตัวแปรต่างๆ ที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมด

ร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอล ไพริดีน และของผสมระหว่างฟีนอลและไพริดีนในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัดที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ แสดงดังตารางที่ ข.4-ข.17 ในภาคผนวก ข โดยความเข้มข้นฟีนอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.046 และ 0.030 โมลต่อลิตร ความเข้มข้นไพริดีนเริ่มต้นเท่ากับ 0.049 และ 0.025 โมลต่อลิตร สำหรับความดันและปริมาณออกซิเจนมากเกินไปจะคงที่ โดยมีค่าเท่ากับ 25 เมกะพาสคัล และ 100% excess ตามลำดับ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.2.1 ออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอลในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด

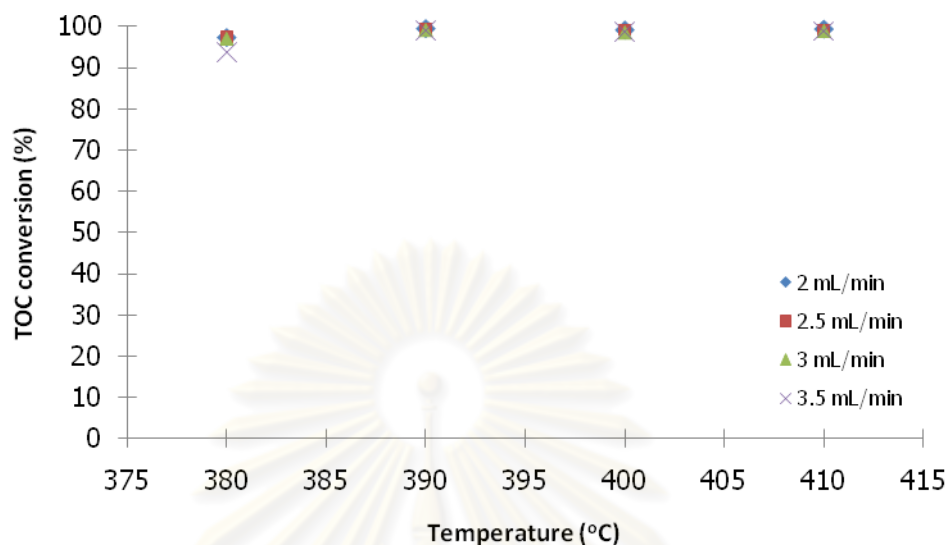
4.2.1.1 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยา



รูปที่ 4.1 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอล

จากรูปที่ 4.1 ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 380 390 400 และ 410 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะพาสคัล ปริมาณออกซิเจนมากเกินพอเท่ากับ 100% ความเข้มข้นของฟีนอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.046 โมลต่อลิตร เวลาในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ระหว่าง 2.62-10.08 วินาที พบว่าเมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้นร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดที่ได้มีค่าเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย เนื่องจากเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลองนั้นเป็นค่าที่สูงมากพอที่สามารถสลายสารประกอบอินทรีย์ได้เกือบสมบูรณ์ซึ่งมีค่ามากถึงร้อยละ 99 จึงทำให้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาส่งผลต่อร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดเพียงเล็กน้อย และจะเห็นว่าที่อุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียสจะมีค่าที่แตกต่างจากอุณหภูมิอื่นๆ เนื่องจากที่อุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียสนั้นมีค่าใกล้เคียงกับอุณหภูมิวิกฤตของน้ำ (374 องศาเซลเซียส) ทำให้ภาวะที่เกิดขึ้นอาจจะเริ่มเข้าสู่ภาวะเหนือวิกฤต จึงทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดที่ได้มีค่าต่ำกว่าที่อุณหภูมิอื่นเล็กน้อย

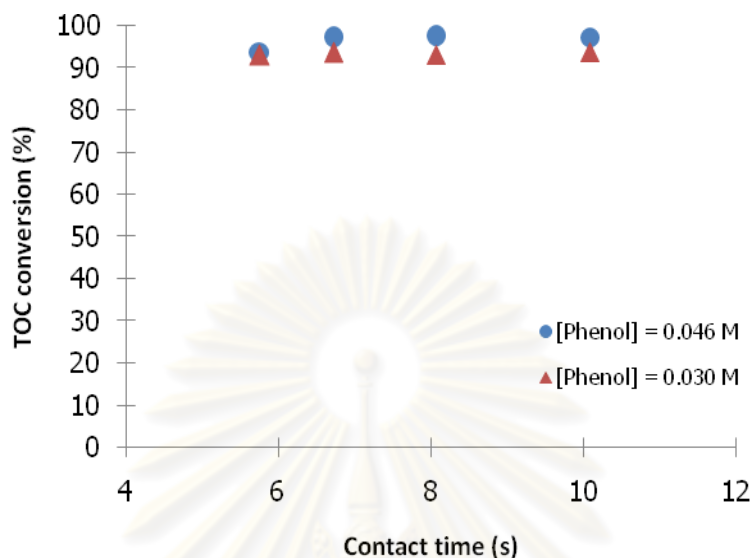
4.2.1.2 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง



รูปที่ 4.2 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอล

จากรูปที่ 4.2 ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 380 390 400 และ 410 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะพาสคัล ปริมาณออกซิเจนมากเกินพอเท่ากับ 100% ความเข้มข้นของฟีนอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.046 โมลต่อลิตร อัตราการไหลของสารป้อนอยู่ระหว่าง 2-3.5 มิลลิลิตรต่อนาที พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดที่ได้มีค่าเปลี่ยนแปลงน้อยมาก เนื่องจากช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองนั้นเป็นค่าที่สูงมากพอที่สามารถสลายสารประกอบอินทรีย์ได้เกือบสมบูรณ์ซึ่งมีค่ามากถึงร้อยละ 99 โดยจะเห็นว่าร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดเริ่มคงที่ เมื่ออุณหภูมิมีค่าตั้งแต่ 390 องศาเซลเซียสขึ้นไป และเมื่อพิจารณาจากรูปที่ 4.1 ด้วยจะเห็นว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาน้อยลง

4.2.1.3 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของฟีนอล

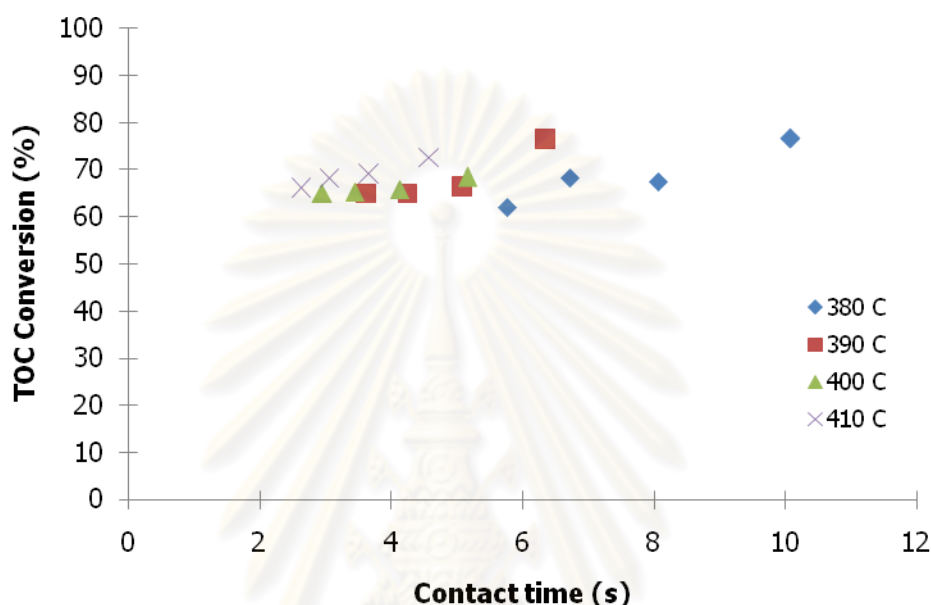


รูปที่ 4.3 ผลของความเข้มข้นฟีนอลเริ่มต้นที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมด

จากรูปที่ 4.3 ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะพาสคัล ปริมาณออกซิเจนมากเกินพอเท่ากับ 100% พบว่าเมื่อใช้ความเข้มข้นของฟีนอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.030 และ 0.046 โมลต่อลิตร ร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดมีแนวโน้มเหมือนกันและมีค่าใกล้เคียงกัน โดยเมื่อเพิ่มความเข้มข้นฟีนอลเริ่มต้นจาก 0.030 เป็น 0.046 โมลต่อลิตร ร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดที่ได้ก็จะมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย แต่ก็ยังมีค่าใกล้เคียงกับความเข้มข้นฟีนอลเริ่มต้นที่ 0.030 โมลต่อลิตร ซึ่งจะเห็นว่าไม่ว่าจะใช้ความเข้มข้นฟีนอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.030 และ 0.046 โมลต่อลิตร ร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดที่ได้นั้นจะมีค่าใกล้เคียงกัน ดังนั้นปฏิกิริยาออกซิเดชันของฟีนอลในน้ำภาวะเหนือวิกฤตน่าจะเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง เนื่องจากเมื่อเราพิจารณาสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวมที่อันดับการเกิดปฏิกิริยามีค่าไม่เท่ากับหนึ่งพบว่าจะมีพจน์ของความเข้มข้นเริ่มต้นอยู่ด้วย แต่เมื่อพิจารณาสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวมที่เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งนั้นจะไม่มีพจน์ของความเข้มข้นเริ่มต้นอยู่ในสมการ [33]

4.2.2 ออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของไพรีดีนในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด

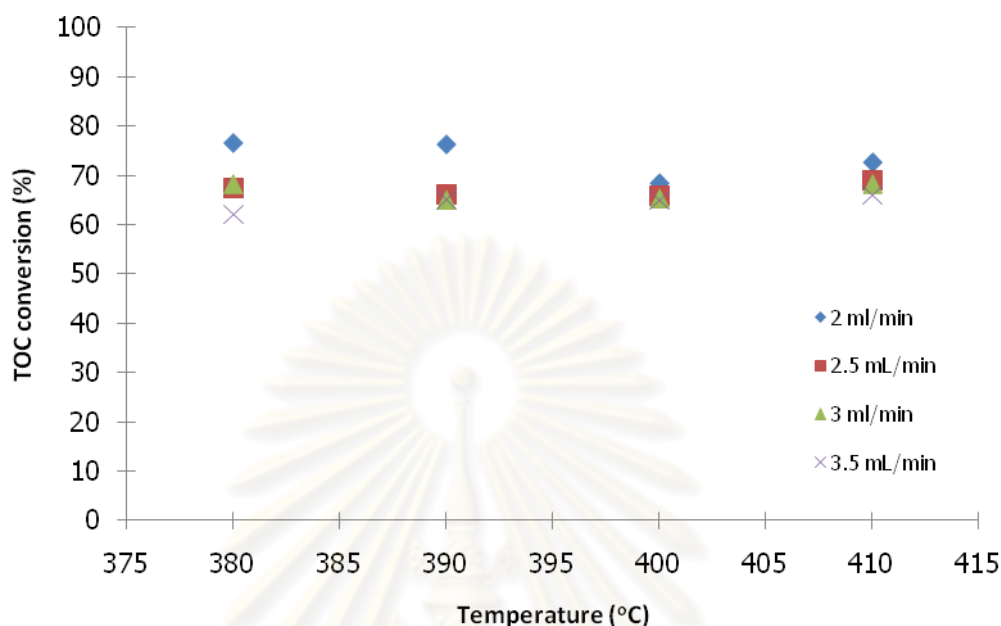
4.2.2.1 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยา



รูปที่ 4.4 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของไพรีดีน

จากรูปที่ 4.4 ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 380 390 400 และ 410 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะพาสคัล ปริมาณออกซิเจนมากเกินพอเท่ากับ 100% ความเข้มข้นของไพรีดีนเริ่มต้นเท่ากับ 0.049 โมลต่อลิตร เวลาในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ระหว่าง 2.62-10.08 วินาที พบว่าเมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้นค่าร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดที่ได้มีค่าเพิ่มขึ้น ไม่ว่าจะทำการทดลองที่อุณหภูมิ 380 390 400 และ 410 องศาเซลเซียส เนื่องจากเมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ทำให้ไพรีดีนสามารถทำปฏิกิริยากับออกซิเจนได้นานขึ้น ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดีขึ้น นอกจากนี้ที่อุณหภูมิสูงๆก็จะใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาน้อยอีกด้วย

4.2.2.2 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง

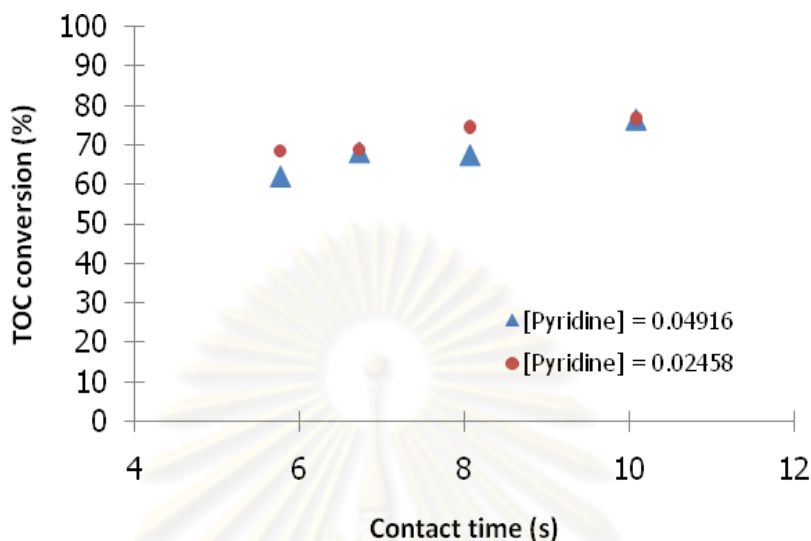


รูปที่ 4.5 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของไพรีดีน

จากรูปที่ 4.5 ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 380 390 400 และ 410 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะพาสคัล ปริมาณออกซิเจนมากเกินพอเท่ากับ 100% ความเข้มข้นของไพรีดีนเริ่มต้นเท่ากับ 0.049 โมลต่อลิตร อัตราการไหลของสารป้อนอยู่ระหว่าง 2-3.5 มิลลิลิตรต่อนาที พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดที่ได้มีค่าเปลี่ยนแปลงไปไม่มากนัก เนื่องจากช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองมีค่าใกล้เคียงกัน

เมื่อพิจารณาที่อัตราการไหล 2 มิลลิลิตรต่อนาที พบว่าที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดมีค่าน้อยลง เนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองอาจจะไม่คงที่ตลอดทั้งการทดลอง จึงทำให้อัตราการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดที่ได้มีค่าน้อยลง และจะเห็นว่าที่อัตราการไหล 2 มิลลิลิตรต่อนาทีจะให้ร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดมากที่สุด รองลงมาคือที่อัตราการไหล 2.5, 3 และ 3.5 มิลลิลิตรต่อนาทีตามลำดับ

4.2.2.3 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของไพริดีน



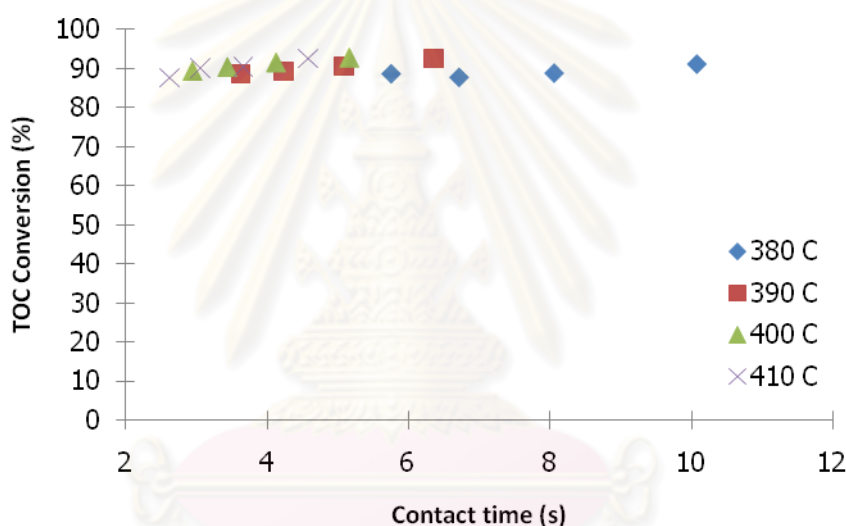
รูปที่ 4.6 ผลของความเข้มข้นไพริดีนเริ่มต้นที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมด

จากรูปที่ 4.6 ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะพาสคัล ปริมาณออกซิเจนมากเกินพอเท่ากับ 100% พบว่าเมื่อใช้ความเข้มข้นของไพริดีนเริ่มต้นเท่ากับ 0.025 และ 0.049 โมลต่อลิตร ร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดมีแนวโน้มเหมือนกัน แต่มีค่าไม่ใกล้เคียงกัน โดยมีค่าเปลี่ยนแปลงไปประมาณ 10% ดังนั้นปฏิกิริยาออกซิเดชันของไพริดีนในน้ำภาวะเหนือวิกฤตไม่น่าจะเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง เนื่องจากเมื่อเราพิจารณาสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวมที่อันดับการเกิดปฏิกิริยามีค่าไม่เท่ากับหนึ่งพบว่าจะมีพจน์ของความเข้มข้นเริ่มต้นอยู่ด้วย แต่เมื่อพิจารณาสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวมที่เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งนั้นจะไม่มีพจน์ของความเข้มข้นเริ่มต้นอยู่ในสมการ [33]

4.2.3 ออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของของผสมระหว่าง ฟีนอลและไพรีดีนในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด

สำหรับออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของของผสมระหว่างฟีนอลและไพรีดีนนั้นใช้ความเข้มข้นฟีนอลและไพรีดีนเริ่มต้นเท่ากับ 0.046 และ 0.049 โมลต่อลิตร ตามลำดับ อุณหภูมิ 380-410 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะพาสคัล และปริมาณออกซิเจนมากเกินพอ 100%

4.2.3.1 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยา

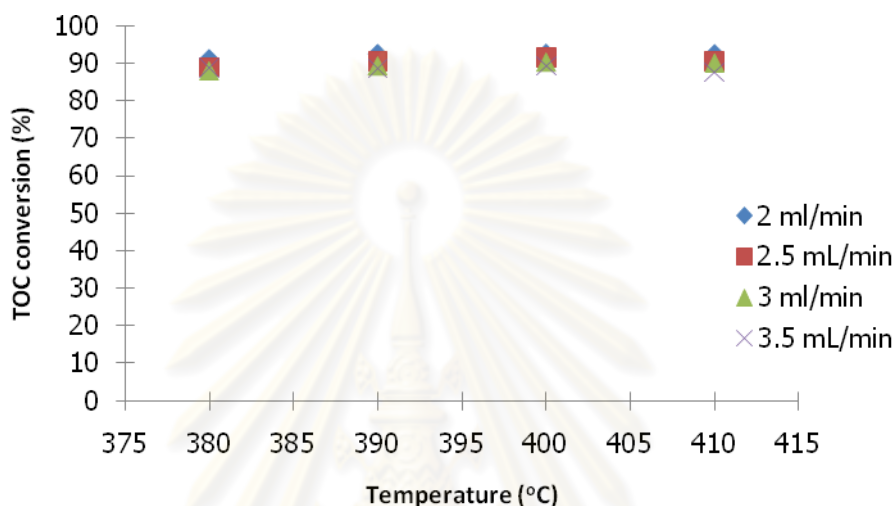


รูปที่ 4.7 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของของผสมระหว่างฟีนอลและไพรีดีน

จากรูปที่ 4.7 ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 380 390 400 และ 410 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะพาสคัล ปริมาณออกซิเจนมากเกินพอเท่ากับ 100% ความเข้มข้นฟีนอลและไพรีดีนเริ่มต้นเท่ากับ 0.046 และ 0.049 โมลต่อลิตร เวลาในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ระหว่าง 2.62-10.08 วินาที พบว่าเมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้นร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดที่ได้เพิ่มขึ้นเล็กน้อย แต่ให้ร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดมากกว่าเมื่อทำการบำบัดไพรีดีนเพียงอย่างเดียว ทั้งนี้เนื่องจากเป็นอิทธิพลของไพรีดีนที่พบว่าเวลาในการ

เกิดปฏิกิริยาจะส่งผลต่อร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมด นอกจากนี้ที่อุณหภูมิสูงๆก็จะใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาน้อยอีกด้วย

4.2.3.3 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง



รูปที่ 4.8 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของของผสมระหว่างฟีนอลและไพรีดีน

จากรูปที่ 4.8 ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 380 390 400 และ 410 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะพาสคัล ปริมาณออกซิเจนมากเกินพอเท่ากับ 100% ความเข้มข้นฟีนอลและไพรีดีนเริ่มต้นเท่ากับ 0.046 และ 0.049 โมลต่อลิตร อัตราการไหลของสารป้อนอยู่ระหว่าง 2-3.5 มิลลิลิตรต่ออนาที พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดที่ได้ไม่มีการเปลี่ยนแปลง เนื่องจากช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองมีค่าใกล้เคียงกัน

4.3 การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอล ไพริดีน และของผสมระหว่างฟีนอลและไพริดีนในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด

4.3.1 การหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวมของการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอล ไพริดีน และของผสมระหว่างฟีนอลและไพริดีนแบบปฏิกิริยาอันดับที่หนึ่ง

เพื่อศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอล ไพริดีน และของผสมระหว่างฟีนอลและไพริดีน การทดลองทั้งหมด 56 การทดลองถูกนำมาพิจารณา โดยทุกการทดลองนั้นทำการทดลองภายใต้เงื่อนไขที่ว่าปริมาณออกซิเจนที่ใช้มีปริมาณมากเกินพอที่ 100% และเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลองนั้นอยู่ระหว่าง 2 – 10 วินาที การทดลองเหล่านี้ได้ถูกออกแบบมาเพื่อศึกษาผลของความเข้มข้นของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์และความเข้มข้นของออกซิเจนที่มีต่ออัตราการสลายตัวของสารประกอบอินทรีย์ โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวมแสดงดังสมการที่ (4.1) [33]

$$-\frac{d[TOC]_{\tau}}{d\tau} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) [TOC]_{\tau}^a [O_2]^b \quad (4.1)$$

เมื่อ $[TOC]_{\tau}$ คือ ความเข้มข้นของจำนวนคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดในผลิตภัณฑ์ของเหลวหลังจากเกิดปฏิกิริยา (mol/L), $[O_2]$ คือ ความเข้มข้นของออกซิเจน (mol/L), τ คือ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา, และ a และ b คือ อันดับการเกิดปฏิกิริยาของ $[TOC]_{\tau}$ และ $[O_2]$ ตามลำดับ E_a และ A คือ พลังงานการกระตุ้น (activation energy) และ pre-exponential factor ของปฏิกิริยา แทนค่า $[TOC]_{\tau} = (1-X)[TOC]_0$ ($X =$ สัดส่วนการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมด) ในสมการที่ (4.1) จะได้สมการที่ (4.2) [33]

$$-\frac{d(1-X)}{d\tau} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) [TOC]_0^{a-1} (1-X)^a [O_2]^b \quad (4.2)$$

จากกราฟรูปที่ 4.3 และ 4.6 จะเห็นว่าการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นฟีนอลและไพริดีนเริ่มต้นนั้นมีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดน้อยมาก ดังนั้นจึง

ได้พิจารณาอัตราการเกิดปฏิกิริยารวมเป็นแบบ pseudo-first-order reaction โดยสมมติให้อันดับการเกิดปฏิกิริยาของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์มีค่าเท่ากับหนึ่ง และอันดับการเกิดปฏิกิริยาของออกซิเจนนั้นมีค่าเท่ากับศูนย์ เนื่องจากปริมาณออกซิเจนที่ใช้ในการทดลองนั้นมีปริมาณที่มากเกินไป ต่อมาทำการแทนค่าอันดับการเกิดปฏิกิริยาที่ได้ทำการสมมติไว้ลงในสมการที่ (4.2) แล้วแก้สมการออกมา โดยการอินทิเกรต (Integration) และใช้เงื่อนไขเริ่มต้นที่ว่าเมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยามีค่าเท่ากับ 0 วินาที ($\tau = 0$) ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ที่ได้จะมีค่าเท่ากับ 0 ($X = 0$) จะได้สมการออกมาดังสมการที่ (4.3) [33]

$$X = 1 - \exp[-k\tau] \quad (4.3)$$

จากสมการ (4.3) จะได้ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนการเปลี่ยนแปลงของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมด (X) กับเวลาในการเกิดปฏิกิริยา (τ) จากความสัมพันธ์นี้จะสามารถหาค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี (k) ออกมาได้ จากนั้นนำค่า k ที่ได้มาเขียนกราฟตามสมการของอาร์เรเนียสสำหรับปฏิกิริยาอันดับหนึ่งดังสมการที่ (4.4) ได้กราฟดังรูปที่ 4.9

$$\ln k = \frac{-E_a}{RT} + \ln A \quad (4.4)$$

โดยที่

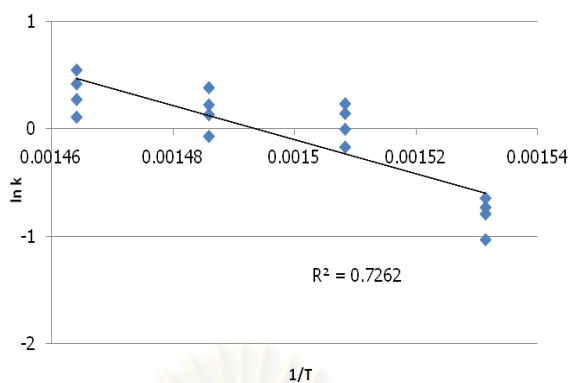
k = ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีอันดับหนึ่ง (The overall first-order rate constant)

E_a = ค่าพลังงานกระตุ้น (Activation energy) (J/mol)

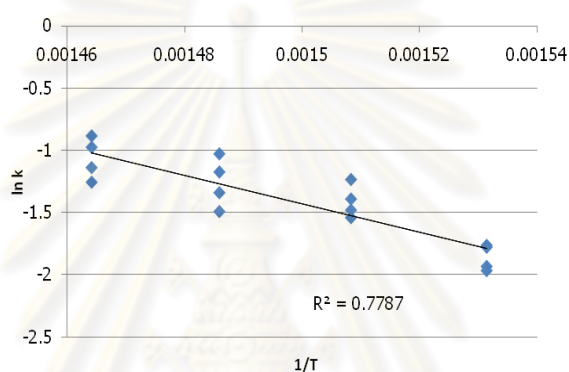
R = ค่าคงที่ของแก๊ส (8.314 J/mol.K)

T = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K)

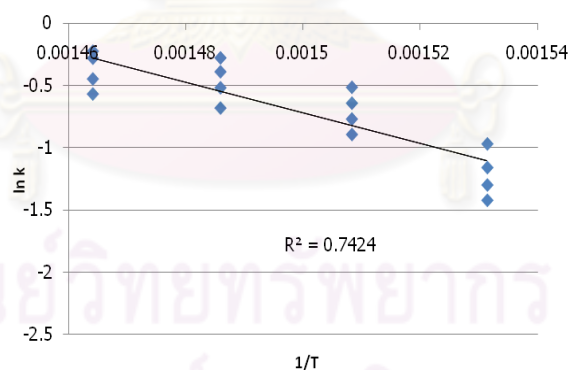
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



(a)



(b)



(c)

รูปที่ 4.9 อาร์เรเนียส (Arrhenius plot) ของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอล (a) ไพริดีน (b) และของผสมระหว่างฟีนอลและไพริดีน (c) ในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด ที่อุณหภูมิ 380–410 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะพาสคัล และเวลาในการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง 2-10 วินาที

กราฟรูปที่ 4.9 แสดงอาร์เรย์เส้นของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอล (a) ไพรีดีน (b) และของผสมระหว่างฟีนอลและไพรีดีน (c) ในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด โดยจากกราฟจะได้ว่าจุดตัดแกน y คือ $\ln A$ และความชันของกราฟ คือ $-E_a/RT$ โดยกราฟรูปที่ 4.9 (a) ในกรณีของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอลได้ค่า $A = 1.77 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, $E_a = 131.3 \text{ kJ/mol}$ กราฟรูปที่ 4.9 (b) กรณีของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของไพรีดีนได้ค่า $A = 6.21 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, $E_a = 94.63 \text{ kJ/mol}$ และกราฟรูปที่ 4.9 (c) กรณีของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของของผสมระหว่างฟีนอลและไพรีดีนได้ค่า $A = 4.61 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, $E_a = 101.8 \text{ kJ/mol}$ จากนั้นนำค่า A และ E_a ที่ได้จากกราฟไปแทนค่าลงในสมการที่ (4.1) ได้สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวมดังสมการที่ (4.5), (4.6) และ (4.7) โดยสมการที่ (4.5) เป็นสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวมของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอล สมการที่ (4.6) เป็นออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของไพรีดีน และสมการที่ (4.7) เป็นออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของของผสมระหว่างฟีนอลและไพรีดีน

$$-\frac{d[TOC]}{d\tau} \tau, phenol = 1.77 \times 10^{10} \text{ s}^{-1} \exp \left[\frac{-131.34 \text{ kJ/mol}}{RT} \right] [TOC] \tau, phenol \quad (4.5)$$

$$-\frac{d[TOC]}{d\tau} \tau, pyridine = 6.21 \times 10^6 \text{ s}^{-1} \exp \left[\frac{-94.63 \text{ kJ/mol}}{RT} \right] [TOC] \tau, pyridine \quad (4.6)$$

$$-\frac{d[TOC]}{d\tau} \tau, mixture = 4.61 \times 10^7 \text{ s}^{-1} \exp \left[\frac{-101.8 \text{ kJ/mol}}{RT} \right] [TOC] \tau, mixture \quad (4.7)$$

4.3.2 การหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวมของการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอล ไพรีดีน และของผสมระหว่างฟีนอลและไพรีดีนโดยขึ้นกับปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดและความเข้มข้นของออกซิเจน

จากสมการที่ (4.2) ทำการแก้สมการโดยการอินทิเกรตสมการ แล้วใช้เงื่อนไขเริ่มต้นที่ว่าเมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยามีค่าเท่ากับ 0 วินาที ($\tau = 0$) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดที่ได้จะมีค่าเท่ากับ 0 ($X = 0$) จะได้สมการออกมาดังสมการที่ (4.8) [33]

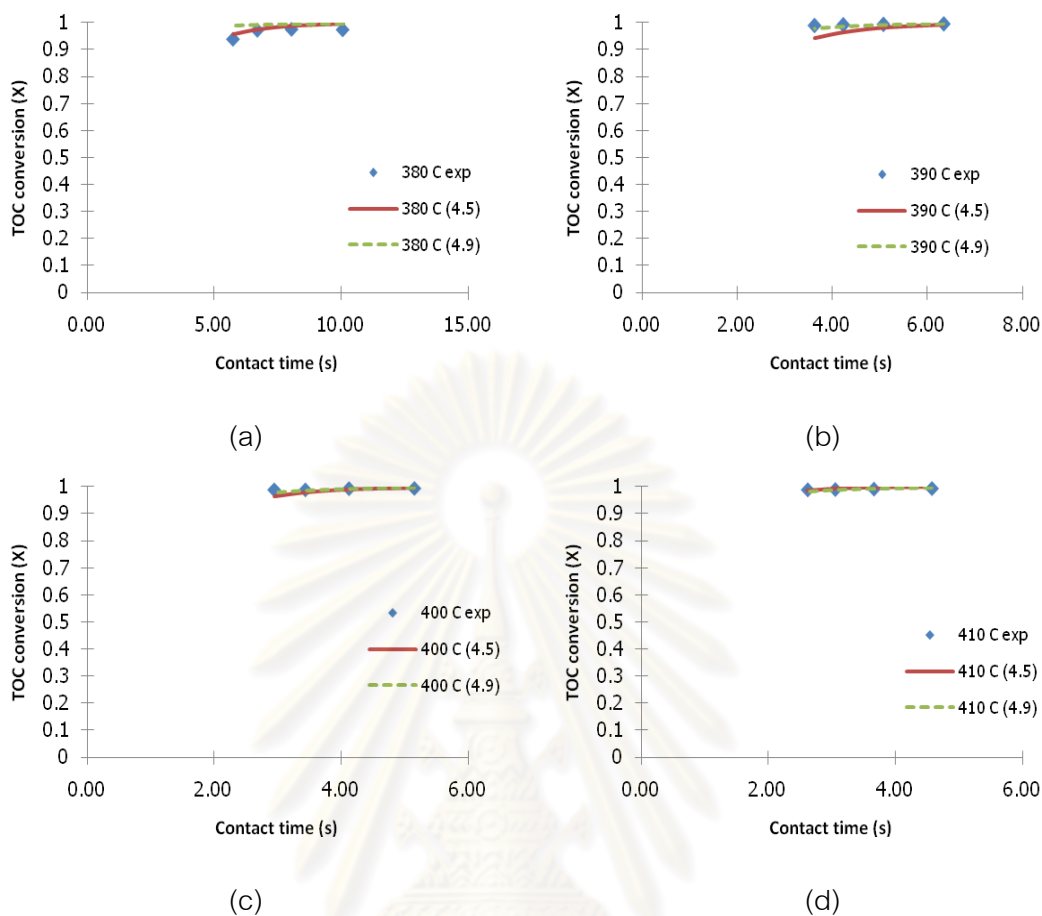
$$X = 1 - \left[1 - (1 - a)A\tau \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) [TOC]_0^{a-1} [O_2]^b \right]^{1/(1-a)} \quad (4.8)$$

จากผลการทดลองทั้งหมด 56 การทดลอง สามารถนำข้อมูลที่มีอยู่ (X , τ , $[TOC]_0$, $[O_2]$) มาแทนค่าลงในสมการที่ (4.8) แล้วจะเห็นว่าจะมีตัวแปรที่ไม่ทราบค่าอยู่ด้วยกัน 4 ตัวแปร ได้แก่ a , b , E_a , A จากนั้นทำการแก้สมการ เพื่อที่จะหาตัวแปรต่างๆเหล่านั้น โดยการใส่คำสั่ง Solver ซึ่งอยู่ในโปรแกรม Microsoft Excel โดยกำหนดให้สมการเอมพิริกัลบีมี่ผลรวมของส่วนตกค้างยกกำลังสอง (sum of residual squares) น้อยที่สุด ซึ่งได้ค่า $a = 1.29$, $b = 0.3$, $A = 6.55 \times 10^4 L^{0.59} mol^{-0.59} s^{-1}$, $E_a = 65.54$ kJ/mol ในกรณีของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอล $a = 1.77$, $b = 0.4$, $A = 1.06 \times 10^4 L^{1.17} mol^{-1.17} s^{-1}$, $E_a = 79.85$ kJ/mol ในกรณีของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของไพริดีน และ $a = 1.8$, $b = 0.5$, $A = 9.35 \times 10^{-1} L^{1.3} mol^{1.3} s^{-1}$, $E_a = 20.8$ kJ/mol ในกรณีของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของผสมระหว่างฟีนอลและไพริดีน เมื่อได้ค่าตัวแปรต่างๆเหล่านั้นแล้วก็นำไปแทนค่าลงในสมการที่ (4.1) จะได้สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวมดังสมการที่ (4.9), (4.10) และ (4.11) โดยสมการที่ (4.9) เป็นสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวมของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอล สมการที่ (4.10) เป็นออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของไพริดีน และสมการที่ (4.11) เป็นออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของผสมระหว่างฟีนอลและไพริดีน

$$-\frac{d[TOC]_{\tau, phenol}}{d\tau} = 6.55 \times 10^4 L^{0.59} mol^{-0.59} s^{-1} \exp\left[\frac{-65.54 \text{ kJ/mol}}{RT}\right] [TOC]_{\tau, phenol}^{1.29} [O_2]^{0.3} \quad (4.9)$$

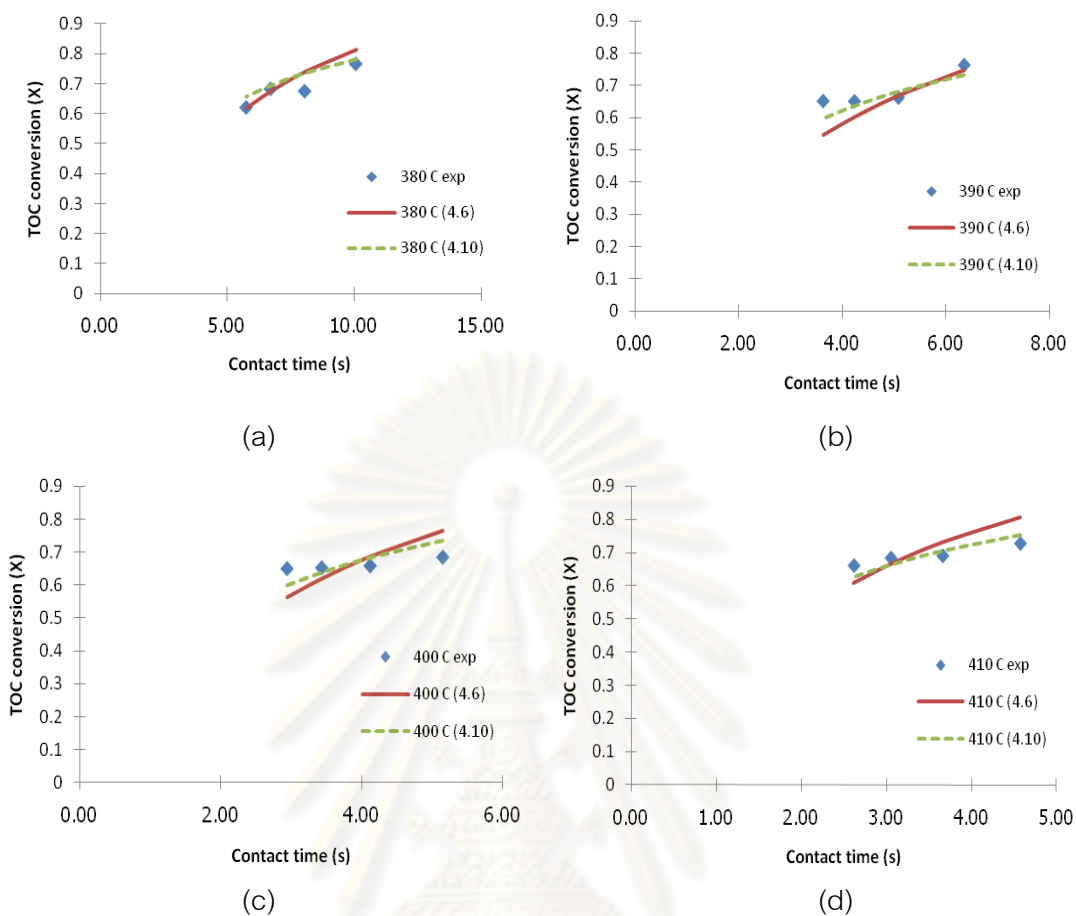
$$-\frac{d[TOC]_{\tau, pyridine}}{d\tau} = 1.06 \times 10^4 L^{1.17} mol^{-1.17} s^{-1} \exp\left[\frac{-79.85 \text{ kJ/mol}}{RT}\right] [TOC]_{\tau, pyridine}^{1.77} [O_2]^{0.4} \quad (4.10)$$

$$-\frac{d[TOC]_{\tau, mixture}}{d\tau} = 9.35 \times 10^{-1} L^{1.3} mol^{-1.3} s^{-1} \exp\left[\frac{-20.8 \text{ kJ/mol}}{RT}\right] [TOC]_{\tau, mixture}^{1.8} [O_2]^{0.5} \quad (4.11)$$



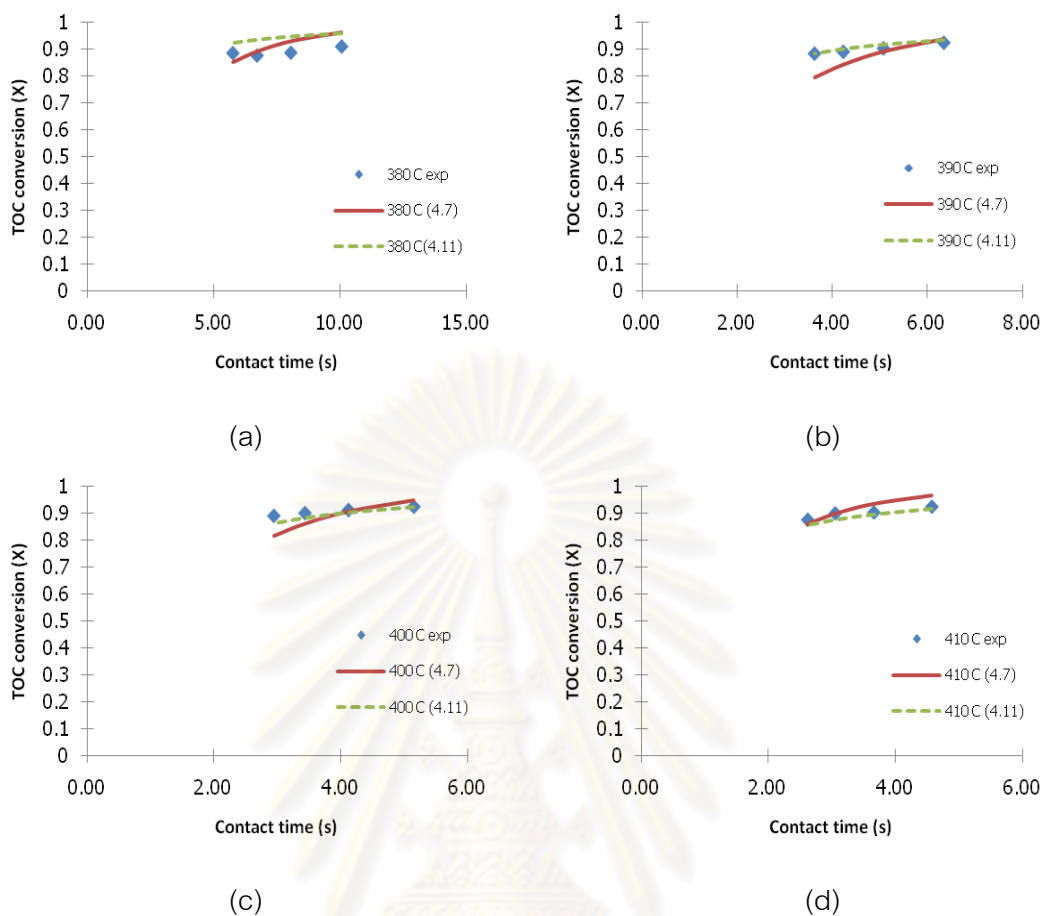
รูปที่ 4.10 แสดงสัดส่วนการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดที่ได้จากการคำนวณตามสมการที่เป็นปฏิกริยาอันดับหนึ่ง (สมการที่ 4.5), การคำนวณตามสมการที่ 4.9 และการทดลองของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟินอลในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด เมื่อใช้ความเข้มข้นฟินอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.046 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิระหว่าง 380-410 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะพาสคัล

ศูนย์วิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.11 แสดงสัดส่วนการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดที่ได้จากการคำนวณตามสมการที่เป็นปฏิกริยาอันดับหนึ่ง (สมการที่ 4.6), การคำนวณตามสมการที่ 4.10 และการทดลองของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของไพรีดีนในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด เมื่อใช้ความเข้มข้นไพรีดีนเริ่มต้นเท่ากับ 0.049 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิระหว่าง 380-410 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะพาสคัล

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



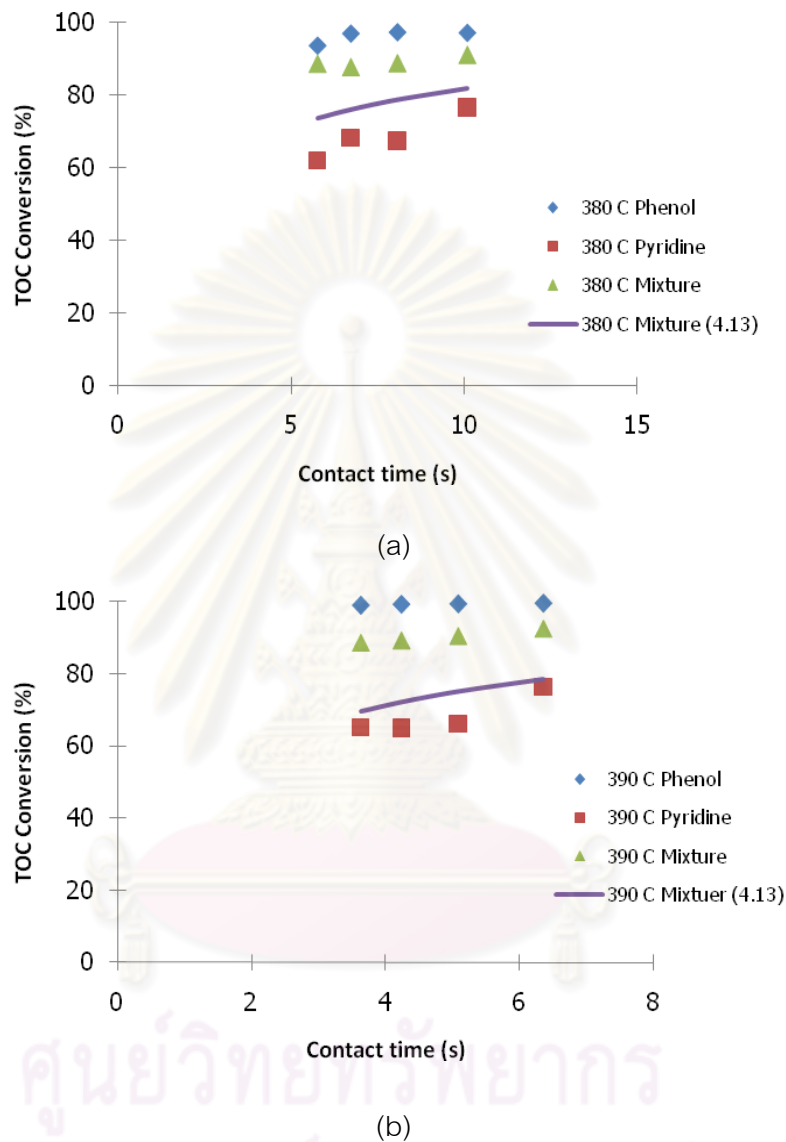
รูปที่ 4.12 แสดงสัดส่วนการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดที่ได้จากการคำนวณตามสมการที่เป็นปฏิกริยาอันดับหนึ่ง (สมการที่ 4.7), การคำนวณตามสมการที่ 4.11 และการทดลองของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของของผสมระหว่างฟินอลและไพริดีนในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด เมื่อใช้ความเข้มข้นฟินอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.046 โมลต่อลิตร ความเข้มข้นไพริดีนเริ่มต้นเท่ากับ 0.049 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิระหว่าง 380-410 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะพาสคัล

จากรูปที่ 4.10-4.12 จะเห็นว่าสัดส่วนการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมด (X) ที่ได้มาจากการทดลองและที่ได้มาจากการคำนวณตามสมการของอาร์เรเนียสสำหรับปฏิกริยาอันดับหนึ่งของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟินอลในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด (สมการที่ 4.5) นั้นมีค่าใกล้เคียงกันทุกอุณหภูมิ คือ ที่อุณหภูมิ 380 390 400 และ 410 องศาเซลเซียส แต่สำหรับไนกรณียของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของไพริดีนในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด (สมการที่ 4.6) และออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของของผสมระหว่างฟินอลและไพริดีนในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด (สมการที่ 4.7) นั้น

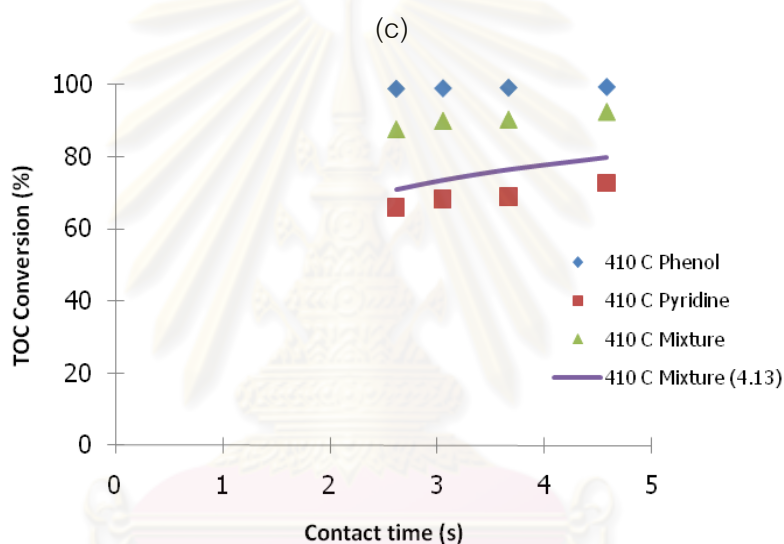
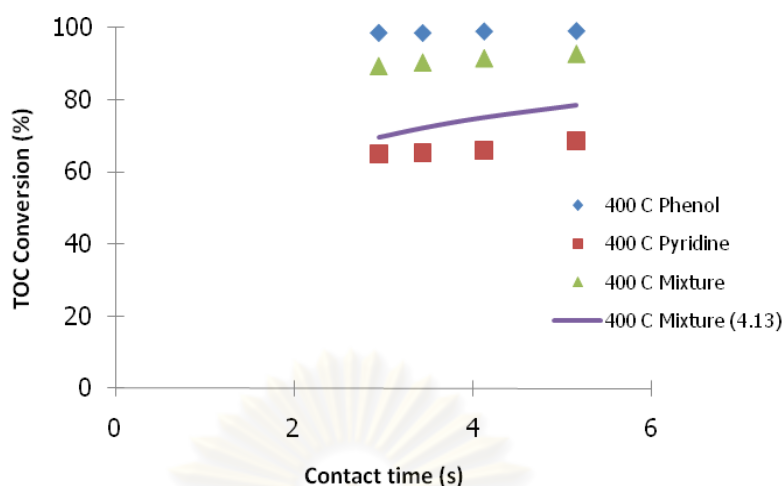
จะเห็นว่าสัดส่วนการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดที่ได้มาจากการทดลองและที่ได้มาจากการคำนวณตามสมการของอาร์รีเนียสสำหรับปฏิกิริยาอันดับหนึ่งนั้นไม่ค่อยใกล้เคียงกันมากนัก อาจเนื่องมาจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนั้นอาจไม่ใช่ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งอย่างแท้จริง จึงทำให้ค่าที่ได้ออกมานั้นมีค่าไม่ใกล้เคียงกันดังเช่นในกรณีของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอลในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด ดังนั้นจึงได้ทำการหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวมของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอล ไพริดีน และของผสมระหว่างฟีนอลและไพริดีนใหม่อีกครั้ง ซึ่งได้อัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวมของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอล ไพริดีน และของผสมระหว่างฟีนอลและไพริดีนดังสมการที่ 4.9, 4.10 และ 4.11 ตามลำดับ และนำสมการที่ได้มาใหม่นั้นไปคำนวณหาสัดส่วนการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมด จากรูปที่ 4.10-4.12 จะเห็นว่าสัดส่วนการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดที่คำนวณได้จากสมการที่ 4.9-4.11 นั้นมีค่าใกล้เคียงกับสัดส่วนการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดที่ได้จากการทดลองในทุกอุณหภูมิ ไม่ว่าจะ เป็นออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอล ไพริดีน และของผสมระหว่างฟีนอลและไพริดีน และจะเห็นอีกว่าสัดส่วนการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดที่คำนวณได้จากสมการที่ 4.9-4.11 จะให้ค่าที่ใกล้เคียงกับสัดส่วนการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดที่ได้จากการทดลองมากกว่าสัดส่วนการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดที่ได้มาจากการคำนวณตามสมการของอาร์รีเนียสสำหรับปฏิกิริยาอันดับหนึ่งอีกด้วย

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.4 การศึกษาการบำบัดน้ำเสียที่มีของผสมฟินอลและไพริดีนโดยออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด



รูปที่ 4.13 แสดงการเปรียบเทียบของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟินอล ไพริดีน และของผสมระหว่างฟินอลและไพริดีนในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัดที่อุณหภูมิ 380 (a), 390 (b), 400 (c) และ 410 (d) องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะพาสคัล และเวลาในการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง 2-10 วินาที

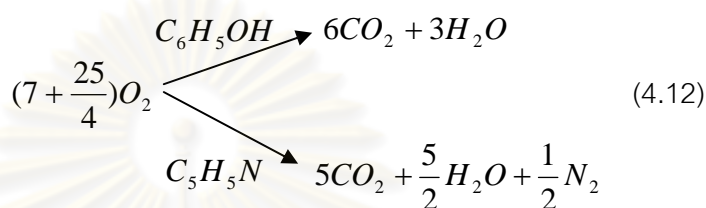


(d)

รูปที่ 4.13 (ต่อ) แสดงการเปรียบเทียบของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอล ไพริดีน และของผสมระหว่างฟีนอลและไพริดีนในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัดที่อุณหภูมิ 380 (a), 390 (b), 400 (c) และ 410 (d) องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะพาสคัล และเวลาในการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง 2-10 วินาที

จากรูปที่ 4.13 จะเห็นว่าออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอลให้ร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดมากกว่าออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของไพริดีนในทุกอุณหภูมิ และเมื่อผสมระหว่างฟีนอลและไพริดีนแล้วทำปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตได้ร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดมีค่าอยู่ระหว่างออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอลและ

ออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของไพรีดีนในทุกอุณหภูมิ โดยร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดมีค่าใกล้เคียงกับออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟินอล โดยมีค่าต่ำกว่า และมีค่าสูงกว่าออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของไพรีดีน จากผลที่ได้เห็นว่าการบำบัดฟินอลและไพรีดีนไปพร้อมกันทำให้ร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดมีค่ามากกว่าการบำบัดไพรีดีนเพียงอย่างเดียว



เมื่อพิจารณาของผสมระหว่างฟินอลและไพรีดีนจะเห็นว่าร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดที่ได้นั้นมีค่าอยู่ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดของฟินอลและไพรีดีน ดังรูปที่ 4.13 โดยจากปฏิกิริยาดังสมการที่ (4.12) ทำให้เราสามารถทำนายค่าร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดของของผสมระหว่างฟินอลและไพรีดีนได้จากการนำสมการอัตราการผลิตปฏิกิริยาโดยรวมของฟินอลและไพรีดีน (สมการที่ 4.9 และ 4.10) มาหาปริพันธ์แล้วจึงนำรวมกัน โดยเราจะตั้งสมมติฐานว่าทั้งฟินอลและไพรีดีนนั้นจะไม่มีอันตรกิริยา (interaction) ต่อกัน จะได้สมการออกมาดังสมการที่ 4.13

$$\begin{aligned}
 [TOC]_r = & \left[1.9 \times 10^4 \exp\left(\frac{-65535.01}{RT}\right) [O_2]^{0.3} \tau + 0.2428 \right]^{-3.45} \\
 & + \left[8.16 \times 10^3 \exp\left(\frac{-79854.14}{RT}\right) [O_2]^{0.4} \tau + 0.0212 \right]^{-1.3}
 \end{aligned}
 \quad (4.13)$$

จากรูปที่ 4.13 จะเห็นว่าร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดที่ได้จากการทดลองนั้นจะได้ค่ามากกว่าค่าที่ได้จากการทำนายตามสมการที่ (4.13) ดังนั้นเราจึงสามารถบอกได้ว่าฟินอลและไพรีดีนนั้นมีอันตรกิริยาในการเสริมฤทธิ์ (synergism) เนื่องจากเมื่อฟินอลเกิดออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตจะสามารถแตกตัวให้ไฮดรอกไซด์ (OH^-) แก่ไพรีดีนได้ เมื่อไพรีดีนได้รับไฮดรอกไซด์จากฟินอลจะสามารถเกิดเป็นสารประกอบไฮดรอกซีไพรีดีนได้มากขึ้น (2-, 3-, 4-hydroxypyridine) ซึ่งสามารถสลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ได้ง่ายกว่าไพรีดีน [36-39] จึง

ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดที่ได้นั้นมีค่ามากกว่าค่าที่ได้จากการทำนายตามสมการที่ 4.13

4.5 ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟินอล ไพรีดีน และของผสมระหว่างฟินอลและไพรีดีนในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด

ตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด

Run order	Yield				C-yield balance
	TOC	N ₂	CO ₂ (g)	CO ₂ (l)	
1	0.0273	-	1.0336	0.0904	1.1512
2	0.0257	-	0.8364	0.0839	0.9460
3	0.0293	-	0.7516	0.0892	0.8701
4	0.0621	-	0.7699	0.1051	0.9371
5	0.0047	-	0.6298	0.2016	0.8361
6	0.0063	-	0.8891	0.2652	1.1606
7	0.0075	-	0.6871	0.2147	0.9093
8	0.0102	-	0.8648	0.2584	1.1334
9	0.0081	-	0.8507	0.3032	1.1620
10	0.0090	-	0.6997	0.2244	0.9331
11	0.0136	-	0.5909	0.2564	0.8608
12	0.0133	-	0.8045	0.2678	1.0855
13	0.0060	-	0.6609	0.2376	0.9045
14	0.0081	-	0.7171	0.2591	0.9842
15	0.0096	-	0.6699	0.2616	0.9411
16	0.0109	-	0.5892	0.2147	0.8148
17	0.2338	0.0267	0.6770	0.1840	1.0948

ตารางที่ 4.2 (ต่อ) ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำ
ภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด

Run order	Yield				C-yield balance
	TOC	N ₂	CO ₂ (g)	CO ₂ (l)	
18	0.3250	0.0145	0.4864	0.1309	0.9422
19	0.3172	0.1232	0.1915	0.0561	0.5648
20	0.3793	0.0058	0.3351	0.0789	0.7934
21	0.2366	0.1345	0.3368	0.0865	0.6598
22	0.3379	-	0.5536	0.1201	1.0116
23	0.3498	0.0110	0.3320	0.0984	0.7802
24	0.3490	-	0.3845	0.0892	0.8226
25	0.3148	0.0018	0.4084	0.1432	0.8664
26	0.3410	0.0110	0.3913	0.1161	0.8484
27	0.3468	-	0.2980	0.1006	0.7454
28	0.3498	-	0.2432	0.0923	0.6853
29	0.2727	0.0218	0.4102	0.1335	0.8163
30	0.3106	0.0736	0.3182	0.1108	0.7396
31	0.3172	0.0226	0.3341	0.1125	0.7639
32	0.3404	-	0.3145	0.1122	0.7671
33	0.0876	0.0258	0.5860	0.1560	0.8295
34	0.1104	0.0162	0.6222	0.1612	0.8938
35	0.1210	0.0172	0.7767	0.1555	1.0533
36	0.1121	0.0269	0.8097	0.1507	1.0725
37	0.0740	0.0914	0.5344	0.1321	0.7405
38	0.0946	0.0176	0.6054	0.1541	0.8541
39	0.1073	0.0258	0.6625	0.1463	0.9160

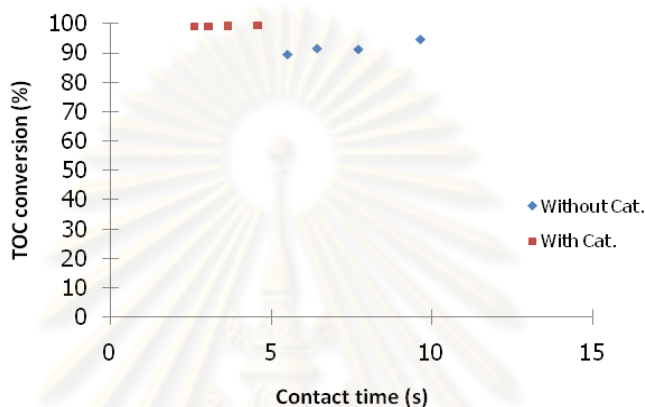
ตารางที่ 4.2 (ต่อ) ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำ
ภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด

Run order	Yield				C-yield balance
	TOC	N ₂	CO ₂ (g)	CO ₂ (l)	
40	0.1139	0.0313	0.7980	0.1434	1.0553
41	0.0733	0.0320	0.7309	0.1443	0.9485
42	0.0854	0.0331	0.7030	0.1430	0.9314
43	0.0972	0.0146	0.8367	0.1579	1.0918
44	0.1072	0.0007	0.8818	0.1698	1.1587
45	0.0744	0.0918	0.6720	0.1275	0.8740
46	0.0958	0.0358	0.9334	0.1523	1.1815
47	0.0995	0.0475	0.8170	0.1450	1.0615
48	0.1234	0.0009	0.9765	0.1657	1.2655
49	0.0614	-	0.8064	0.0710	0.9388
50	0.0678	-	0.9495	0.0906	1.1080
51	0.0636	-	0.7473	0.0915	0.9025
52	0.0695	-	0.7822	0.1007	0.9525
53	0.2319	0.0423	0.4527	0.1332	0.8177
54	0.2538	0.0357	0.2997	0.1124	0.6659
55	0.3101	-	0.3159	0.1332	0.7592
56	0.3139	-	0.5207	0.1352	0.9698

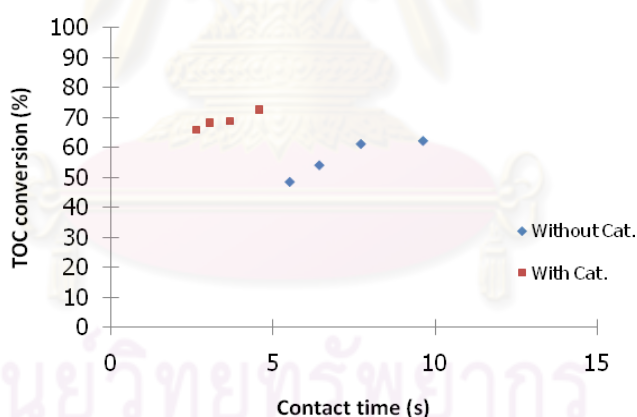
ตารางที่ 4.2 แสดงผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำ
ภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด พบว่าผลิตภัณฑ์แก๊สทั้งหมดที่ได้คือ แก๊ส
คาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สไนโตรเจน โดยแก๊สไนโตรเจนนั้นพบในกรณีของออกซิเดชันเชิงเร่ง
ปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของไพรีดีน และของผสมระหว่างฟินอลและไพรีดีน แต่จะไม่พบใน
กรณีของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟินอล โดยทั้งสามกรณีนั้นจะได้

แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์แก๊สส่วนใหญ่ และจากตารางจะพบว่าค่าดุลคาร์บอนมีค่าใกล้เคียงหนึ่ง

4.6 การเปรียบเทียบออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟินอลและไพรีดีนในกรณีที่มีตัวเร่งปฏิกิริยากับไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา



(a)



(b)

รูปที่ 4.14 แสดงการเปรียบเทียบระหว่างออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟินอล (a) และไพรีดีน (b) แบบที่มีกับไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 410 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะพาสคัล ความเข้มข้นฟินอลและไพรีดีนเท่ากับ 0.046 และ 0.049 โมลต่อลิตร และปริมาณออกซิเจนมากเกินพอ 100%

จากรูปที่ 4.14 พบว่าออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟินอล (a) และไพรีดีน (b) แบบที่มีตัวเร่งปฏิกิริยานั้นให้ร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดมากกว่าแบบที่

ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา และให้คาร์บอนไดออกไซด์มากกว่าแบบที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาดังแสดงในตารางที่ ข.19 นอกจากนี้ ออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตแบบที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยายังมีคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดขึ้นอีกด้วย เนื่องจากเมื่อใช้แมงกานีสไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตนั้นสามารถที่จะลดผลิตภัณฑ์ข้างเคียง (byproduct) ลงได้ และสามารถเร่งอัตราการสลายตัวของสารประกอบอินทรีย์ให้เป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำได้มากขึ้น [7, 16] นอกจากนี้ Zhang และ Savage [40] ศึกษาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟินอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผสมระหว่าง CuO กับ MnO₂/Al₂O₃ ที่อุณหภูมิ 380-430 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะพาสคัล กล่าวว่าการเปลี่ยนของฟินอลเป็นคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าสูงกว่าออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตแบบที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับ Sudhir และ Martin [41] ศึกษาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของไพรีดีนบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่หลากหลาย ได้แก่ Pt/ γ -Al₂O₃, MnO₂/ γ -Al₂O₃ และ MnO₂/CeO₂ ที่อุณหภูมิ 365-460 องศาเซลเซียส ความดัน 24.2 เมกะพาสคัล กล่าวว่าตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาและสลายไพรีดีนได้อย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิต่ำ และยังไม่มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดขึ้นเมื่อมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และจากรูปที่ 4.14 พบว่าเมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดที่ได้มีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากเมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ทั้งฟินอลและไพรีดีนสามารถเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนได้นานขึ้น ทำให้ปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดได้ดีขึ้น

ตารางที่ 4.3 แสดงการเปรียบเทียบอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวมของออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟินอลแบบที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

Work	[Ph] ₀ (mg/L)	T (°C)	P (MPa)	O ₂ excess (%)	Kinetic parameters			
					A (M ^{1-a-b} s ⁻¹)	E _a (kJ/mol)	a	b
Li และคณะ (Without catalyst) [43]	7.52-197.4	300-420	18-28	180-1360	10 ^{0.6}	25.95	0.82	0.71
This work (With MnO ₂ catalyst)	2857-4324	380-410	25	100	6.55 x 10 ⁻⁴	65.54	1.29	0.3

จากตารางที่ 4.3 จะเห็นว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวมของออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟินอลแบบที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะขึ้นกับทั้งปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดและความเข้มข้นของออกซิเจน ในขณะที่แบบที่มีตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะขึ้นกับปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดมากกว่าความเข้มข้นออกซิเจน

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ

การบำบัดพินอล ไพรีดีน และของผสมระหว่างพินอลและไพรีดีนโดยออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด เพื่อศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมด อีกทั้งยังศึกษาจลนพลศาสตร์ของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของพินอล ไพรีดีน และของผสมระหว่างพินอลและไพรีดีน ได้ข้อสรุปดังนี้

5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 ผลของตัวแปรต่างๆที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดของการบำบัดพินอล ไพรีดีน และของผสมระหว่างพินอลและไพรีดีนด้วยออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด

- ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยา เมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดมีค่าเปลี่ยนแปลงน้อยมาก ยกเว้นในกรณีของการบำบัดไพรีดีน เมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดมีค่าเพิ่มขึ้น ไม่ว่าจะทำการทดลองที่อุณหภูมิ 380, 390, 400 และ 410 องศาเซลเซียส
- ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง อุณหภูมิไม่ค่อยมีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมด และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาจะน้อยลง
- ผลของความเข้มข้นเริ่มต้น ความเข้มข้นเริ่มต้นไม่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดทั้งในกรณีของการบำบัดพินอลและการบำบัดไพรีดีน
- การบำบัดพินอล ไพรีดีน และของผสมระหว่างพินอลและไพรีดีนด้วยออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตสามารถสลายปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดได้มากถึง 99%, 76% และ 92% ตามลำดับ

5.1.2 การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำ ภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอล ไพรดีน และของผสมระหว่างฟีนอลและไพรดีนในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด

เมื่อพิจารณาอัตราการเกิดปฏิกิริยารวมเป็นแบบ pseudo-first-order reaction ตามแบบจำลองของอาร์รีเนียส โดยสมมติให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์มีค่าเท่ากับหนึ่ง และอัตราการเกิดปฏิกิริยาของออกซิเจนนั้นมีค่าเท่ากับศูนย์ ได้ค่า $A = 1.77 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, $E_a = 131.3 \text{ kJ/mol}$ ในกรณีของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอล $A = 6.21 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, $E_a = 94.63 \text{ kJ/mol}$ ในกรณีของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของไพรดีน และ $A = 4.61 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, $E_a = 101.8 \text{ kJ/mol}$ ในกรณีของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของของผสมระหว่างฟีนอลและไพรดีน

เมื่อพิจารณาอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวมขึ้นกับปริมาณคาร์บอนอินทรีย์และออกซิเจน ได้ค่า $a = 1.29$, $b = 0.3$, $A = 6.55 \times 10^4 \text{ L}^{0.59} \text{ mol}^{-0.59} \text{ s}^{-1}$, $E_a = 65.54 \text{ kJ/mol}$ ในกรณีของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอล $a = 1.77$, $b = 0.4$, $A = 1.06 \times 10^4 \text{ L}^{1.17} \text{ mol}^{-1.17} \text{ s}^{-1}$, $E_a = 79.85 \text{ kJ/mol}$ ในกรณีของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของไพรดีน และ $a = 1.8$, $b = 0.5$, $A = 9.35 \times 10^{-1} \text{ L}^{1.3} \text{ mol}^{-1.3} \text{ s}^{-1}$, $E_a = 20.8 \text{ kJ/mol}$ ในกรณีของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของของผสมระหว่างฟีนอลและไพรดีน

5.1.3 การศึกษาการบำบัดน้ำเสียที่มีของผสมฟีนอลและไพรดีนโดยออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด

ออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอลให้ร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดมากกว่าของไพรดีนในทุกอุณหภูมิ และเมื่อนำฟีนอลและไพรดีนมาผสมกันแล้วทำปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตจะได้ร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดมีค่าต่ำกว่าในกรณีของฟีนอล แต่มีค่าสูงกว่าในกรณีของไพรดีน

การบำบัดฟีนอลและไพรดีนไปพร้อมกันนั้นให้ร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดมากกว่าการบำบัดไพรดีนเพียงอย่างเดียว เนื่องจากเกิดอันตรกิริยาแบบเสริมฤทธิ์กันในออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของของผสมระหว่างฟีนอลและไพรดีน

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤต โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น และปริมาณที่หลากหลายที่ส่งผลต่อผลิตภัณฑ์และอัตราการเกิดปฏิกิริยา

5.2.2 การเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นของฟินอลและไพรีดีน ในงานวิจัยนี้ความเข้มข้นเริ่มต้นของฟินอลและไพรีดีนที่ใช้มีค่าไม่สูงนัก จึงอาจทำให้ไม่สามารถนำไปใช้กับของเสียที่มีความเข้มข้นสูงได้

5.2.3 ระบบชุดหล่อเย็นและการวัดอุณหภูมิ

5.2.3.1 ระบบหล่อเย็นในงานวิจัยนี้ทำโดยการจุ่มท่อลงในอ่างหล่อเย็น ซึ่งน้ำในอ่างหล่อเย็นไม่มีการหมุนเวียนในกรณีที่ทำกรทดลองที่อัตราการไหลต่ำน้ำสามารถถ่ายโอนความร้อนให้อากาศได้ทัน แต่ถ้าทำการทดลองที่อัตราการไหลสูงควรเปลี่ยนระบบหล่อเย็นเป็นเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อนแบบท่อสองชั้น (Double pipe heat exchanger) หรือแบบอื่นที่สามารถหล่อเย็นผลิตภัณฑ์ในอัตราการไหลที่สูงได้

5.2.3.2 สำหรับการวัดอุณหภูมิที่ใช้เทอร์มอคัปเปิลวัดอุณหภูมิ 3 จุดคือ ที่ขดลวดทำความร้อน ที่ทางเข้าและออกของเครื่องปฏิกรณ์ ควรมีการติดตั้งเทอร์มอคัปเปิลเพิ่มอีก 2 จุดคือที่ทางออกและเข้าของชุดหล่อเย็นด้วย ซึ่งจะทำให้สามารถเขียนดูอุณหภูมิเพื่อตรวจสอบว่าการบำบัดด้วยออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตที่ใช้พลังงานมากน้อยเพียงใด และสำหรับเครื่องอ่านค่าอุณหภูมิควรจะใช้แบบที่สามารถบันทึกค่าอุณหภูมิที่เวลาต่างๆ โดยอัตโนมัติได้ เนื่องจากการบำบัดเป็นแบบต่อเนื่อง

5.2.4 การศึกษาทางด้านเศรษฐศาสตร์

เนื่องจากการวิจัยนี้มุ่งศึกษาเฉพาะข้อเท็จจริง และความเป็นไปได้ทางวิทยาศาสตร์และวิศวกรรมศาสตร์เท่านั้น ซึ่งในทางปฏิบัติจริงข้อมูลอีกด้านที่ต้องนำมาพิจารณาคือข้อมูลทางด้านเศรษฐศาสตร์ โดยอาจทำการศึกษาระบบการบำบัดน้ำเสียที่มีฟินอลและไพรีดีนโดยออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตเทียบกับกระบวนการอื่น ซึ่งจะทำให้สามารถทราบถึงความเป็นไปได้ในการบำบัดน้ำเสียที่มีฟินอลและไพรีดีนโดยออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตในเชิงพาณิชย์

รายการอ้างอิง

- [1] Waddell, D. Laboratory Waste Management Guide, Final Report. Seattle WA: Local Hazardous Waste Management Program in King County, 2005.
- [2] Edogan, K. and Brennecke, J.F. Supercritical Fluid Engineering Science Washington DC: American Chemical Society, 1993.
- [3] Arai, Y. Sato, T. and Takebayashi, Y. Supercritical Fluids: Molecular Interaction, Physical Properties, and New Applications. German: Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2002.
- [4] Katritzky, A.R. Nichols, D.A. Siskin, M. Murugan, R. and Balasubramanian, M. Reactions in High-Temperature Aqueous Media. Chem. Rev. 101 (2001) 837-892.
- [5] McHugh, M. Supercritical Fluid Extraction. 2nd ed. Butterworth Heiemann, 1994.
- [6] Lee, M.L. Markides, K.E. and Eds. Analytical Supercritical Fluid Chromatography and Extraction, Chromatography Conferences. UT: Provo Inc. 1990.
- [7] Yu, J. and Savage, P.E. Catalytic oxidation of phenol over MnO₂ in supercritical water. Ind.Eng.Chem.Res. 38 (1999): 3793-3801.
- [8] Yu, J. and Savage, P.E. Catalyst activity, stability, and transformations during oxidation supercritical water. Applied Catalysis B: Environmental. 31 (2001): 123-132.
- [9] Center for Scientific Creation, Supercritical, [online]. Available from: www.creationscience.com/onlinebook/webpictures/Supercritical%20Zone.jpg [2010, May 17]
- [10] Savage, P.E. Gopalan, S. Tahmid, I.M. Martino, C.J. and Brock, E.E. Reactions at Supercritical Conditions: Applications and Fundamentals. AIChE. 41 (1995): 1723-1778.
- [11] The University of Nottingham, Supercritical Fluids, [online]. Available from: <http://www.nottingham.ac.uk/supercritical/beta/introduction.html> [2010, May 19]
- [12] Kritzer, P. Corrosion in high-temperature and supercritical water and aqueous solutions: a review. J. of Supercritical Fluid. 29 (2004): 1-29.

- [13] Akiya, N. and Savage, P.E. Roles of Water for Chemical Reactions in High-Temperature water. Chem. Rev. 102 (2002): 2725-2750.
- [14] Uematsu, M. and Franck, E.U. Static dielectric constant of water and steam. J. Physical Chemical Ref. Data 9 (1980): 1291-1306.
- [15] Marshall, W.L. and Franck, E.U. Ion product of water substance, 0-100 °C, 1-1000 bars, new international formulation and its background. J. of Physical Chemical Reference Data.10 (1981):295-304.
- [16] Savage, P.E. Heterogeneous catalysis in supercritical water. Catalysis Today 62 (2000): 167-173.
- [17] Zhong, Y.D. Michael, A.F. Lixiong, L. and Earnest, F.G. Catalysis Oxidation in Supercritical Water. Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996): 3257-3279.
- [18] Savage, P.E. Organic Chemical Reactions in Supercritical Water. Chem.Rev. 99 (1999): 603-621.
- [19] ELECTRONIC SCIENCE TUTOR[®], Catalysis, [online]. Available from: <http://www.physchem.co.za/OB12-che/catalysis.htm> [2010 March 26]
- [20] Kritzer, P. and Dinjus, E. An Assessment of Supercritical Water Oxidation (SCWO) Existing Problems, Possible Solutions and New Reactor Concepts. Chem. Eng. J. 83 (2001): 207-214.
- [21] WIKIPEDIA, Phenol, [online]. Available from: <http://en.wikipedia.org/wiki/Phenol> [2010 January 23]
- [22] PTT Phenol Company Limited, ผลิตภัณฑ์, [online]. Available from: <http://www.pttphenol.com/product.asp?strurl=คหขบjaXฆขคณข•oYขกณคnc> [2010 May 14]
- [23] W. Arnold (Leissigen - CH) – Heilpflanzen, Thymus vulgaris, [online]. Available from: http://www.awl.ch/heilpflanzen/thymus_vulgaris/index.htm [2010 May 16]
- [24] WIKIPEDIA, Pyridine chemical structure.png, [online]. Available from: http://en.wikipedia.org/wiki/File:Pyridine_chemical_structure.png [2010 May 3]
- [25] WIKIPEDIA, Pyridine, [online]. Available from: <http://en.wikipedia.org/wiki/Pyridine> [2010 May 14]

- [26] มหาวิทยาลัยขอนแก่น, Heterocyclic compounds, [online]. Available from: <http://202.28.94.202/aran/heterocyclic/index.html> [2010 March 17]
- [27] ฐานความรู้เรื่องความปลอดภัยด้านสารเคมี, Pyridine, [online]. Available from: <http://www.chemtrack.org/HazMap-Agent-Info.asp?ID=1262> [2010 March 19]
- [28] Anikee, V.I. Ermakova, A. and Goto, M. Decomposition and oxidation reaction of Aliphatic Nitro compounds in supercritical water. Kinet. Catal. 46 (2005): 821-825.
- [29] Sogut, O.O. and Akgun, M. Treatment of textile wastewater by SCWO in tube reactor. J. of Supercrit Fluids. 43 (2007): 106-111.
- [30] Yuan, P.Q. Cheng, Z.M. Zhang, X.Y. and Yuan, W.K. Catalytic denitrogenation of hydrocarbons through partial oxidation in supercritical water. J. Fuel. 85 (2006): 367-373.
- [31] Perez, I.V. Rogak, S. and Branion, R. Supercritical water oxidation of phenol and 2,4-dinitrophenol. J. of Supercrit Fluids. 30 (2004): 71-87.
- [32] Croiset, E. Rice, S.F. and Hanush, R.G. Hydrogen Peroxide Decomposition in Supercritical Water. AIChE. 43 (1997): 2343-2352.
- [33] Shin, Y.H. Shin, N.C. Veriansyah, B. Kim, J. Lee, Y.W. Supercritical water oxidation of wastewater from acrylonitrile manufacturing plant. Journal of Hazardous Materials 163 (2009): 1142–1147.
- [34] Erkonak, H. Sogut, O.O. Akgun, M. Treatment of olive mill wastewater by supercritical water oxidation. J. of Supercritical Fluids 46 (2008): 142–148.
- [35] Angeles-Hernandez, M.J. Leeke, G. A. Santos, R.C.D. Catalytic supercritical water oxidation for the destruction of quinoline over MnO₂/CuO catalyst. Ind. Eng. Chem. Res. 48 (2009): 1208–1214.
- [36] Oshima, Y. Tomit, a K. and Koda, S. Kinetics of the Catalytic Oxidation of Phenol over Manganese Oxide in Supercritical Water. Ind. Eng. Chem. Res. 38 (1999): 4183-4188.
- [37] Thornton, T.D. and Savage, P.E. Phenol Oxidation Pathways in Supercritical Water. Ind. Eng. Chem. Res. 31 (1992): 2451-2456.

- [38] Krajnc, M. Levec, J. On the Kinetics of Phenol Oxidation in Supercritical Water. AIChE 42 (1996): 1977-1984.
- [39] Crain, N. Tebbal, S. Li, L. and Gloyna, E. F. Kinetics and Reaction Pathways of Pyridine Oxidation in Supercritical Water. Ind. Eng. Chem. Res. 32 (1993): 2259-2268.
- [40] Zhang, X. and Savage, P. E. Fast catalytic oxidation of phenol in supercritical water. Catalysis Today 40 (1998): 333-342.
- [41] Sudhir, A. and Martin A. A. Catalytic Supercritical Water Oxidation of Pyridine: Comparison of Catalysts. Ind. Eng. Chem. Res. 38 (1999): 358-367.
- [42] ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ. เทอร์โมไดนามิกส์วิศวกรรมเคมี. ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2538.
- [43] Li, R. Thornton, T.D. and Savage, P.E. Kinetics of CO₂ Formation from the Oxidation of Phenols in Supercritical Water. Environ. Sci. Technol. 26 (1992): 2388-2395.



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาคผนวก

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาคผนวก ก

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง ก.3 ตารางแสดงข้อมูลดิบของฟีนอลความเข้มข้น 0.046 โมลต่อลิตร และความเข้มข้นของออกซิเจน (100% excess) = 0.644 โมลต่อลิตร

ทำการทดลองที่ อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส
ความดัน 25 เมกะพาสคัล

Type	Run	Flow rate (ml/min)	Flow Gas (ml/min)	Peak area CO ₂ GC	TOC (mg/l)
phenol 0.046	9	2	9.35	201244.8	26.26
	10	2.5	12.99	148927.5	29.08
	11	3	11.52	170169.6	43.91
	12	3.5	17.52	177736.3	42.96

หมายเหตุ ความเข้มข้นฟีนอลเริ่มต้น = 0.046 M และค่า TOC เริ่มต้น = 3121.67 mg/l

ตาราง ก.4 ตารางแสดงข้อมูลดิบของฟีนอลความเข้มข้น 0.046 โมลต่อลิตร และความเข้มข้นของออกซิเจน (100% excess) = 0.644 โมลต่อลิตร

ทำการทดลองที่ อุณหภูมิ 410 องศาเซลเซียส
ความดัน 25 เมกะพาสคัล

Type	Run	Flow rate (ml/min)	Flow Gas (ml/min)	Peak area CO ₂ GC	TOC (mg/l)
phenol 0.046	13	2	9.27	157692.2	19.49
	14	2.5	11.53	171953.9	26.19
	15	3	12.8	173639.5	31.21
	16	3.5	16	142543.9	35.14

หมายเหตุ ความเข้มข้นฟีนอลเริ่มต้น = 0.046 M และค่า TOC เริ่มต้น = 3121.67 mg/l

ตาราง ก.5 ตารางแสดงข้อมูลดิบของฟีนอลความเข้มข้น 0.0304 โมลต่อลิตร และความเข้มข้นของออกซิเจน (100% excess) = 0.4256 โมลต่อลิตร

ทำการทดลองที่ อุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส
ความดัน 25 เมกะพาสคัล

Type	Run	Flow rate (ml/min)	Flow Gas (ml/min)	Peak area CO ₂ GC	TOC (mg/l)
phenol 0.0304	49	2	18.93	61457.2	81.95
	50	2.5	21.82	78472.4	90.49
	51	3	20.41	79235.3	84.87
	52	3.5	22.64	87214.4	92.68

หมายเหตุ ความเข้มข้นฟีนอลเริ่มต้น = 0.0304 M และค่า TOC เริ่มต้น = 1334 mg/l

การออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของไพรีดีนในเครื่องปฏิกรณ์ที่มีขนาดกะทัดรัด

ตาราง ก.6 ตารางแสดงข้อมูลดิบของไพรีดีนความเข้มข้น 0.049 โมลต่อลิตร และความเข้มข้นของออกซิเจน (100% excess) = 0.614 โมลต่อลิตร

ทำการทดลองที่ อุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส
ความดัน 25 เมกะพาสคัล

Type	Run	Flow rate (ml/min)	Flow Gas (ml/min)	Peak area CO ₂ GC	Peak area N ₂ GC	TOC (mg/l)
pyridine 0.049	17	2	6.13	77287.2	4161.3	847.6
	18	2.5	7.74	54970.8	2237.9	1178
	19	3	8.53	23564.6	20686.1	1150
	20	3.5	12.38	33154	779.2	1375

หมายเหตุ ความเข้มข้นไพรีดีนเริ่มต้น = 0.049 M และค่า TOC เริ่มต้น = 3625 mg/l

ตาราง ก.7 ตารางแสดงข้อมูลดิบของไพริดีนความเข้มข้น 0.049 โมลต่อลิตร และความเข้มข้นของออกซิเจน (100% excess) = 0.614 โมลต่อลิตร

ทำการทดลองที่ อุณหภูมิ 390 องศาเซลเซียส
ความดัน 25 เมกะพาสคัล

Type	Run	Flow rate (ml/min)	Flow Gas (ml/min)	Peak area CO ₂ GC	Peak area N ₂ GC	TOC (mg/l)
pyridine 0.049	21	2	6.49	36317.9	19790.1	857.5
	22	2.5	9.60	50446.5	-	1225
	23	3	8.43	41340.4	1868.8	1268
	24	3.5	12.57	37461.6	-	1265

หมายเหตุ ความเข้มข้นไพริดีนเริ่มต้น = 0.049 M และค่า TOC เริ่มต้น = 3625 mg/l

ตาราง ก.8 ตารางแสดงข้อมูลดิบของไพริดีนความเข้มข้น 0.049 โมลต่อลิตร และความเข้มข้นของออกซิเจน (100% excess) = 0.614 โมลต่อลิตร

ทำการทดลองที่ อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส
ความดัน 25 เมกะพาสคัล

Type	Run	Flow rate (ml/min)	Flow Gas (ml/min)	Peak area CO ₂ GC	Peak area N ₂ GC	TOC (mg/l)
pyridine 0.049	25	2	4.75	60172	352.1	1141
	26	2.5	7.02	48763.6	1862.2	1236
	27	3	7.4	42276	-	1257
	28	3.5	7.68	38779.3	-	1268

หมายเหตุ ความเข้มข้นไพริดีนเริ่มต้น = 0.049 M และค่า TOC เริ่มต้น = 3625 mg/l

ตาราง ก.9 ตารางแสดงข้อมูลดิบของไพริดีนความเข้มข้น 0.049 โมลต่อลิตร และความเข้มข้นของออกซิเจน (100% excess) = 0.614 โมลต่อลิตร

ทำการทดลองที่ อุณหภูมิ 410 องศาเซลเซียส
ความดัน 25 เมกะพาสคัล

Type	Run	Flow rate (ml/min)	Flow Gas (ml/min)	Peak area CO ₂ GC	Peak area N ₂ GC	TOC (mg/l)
pyridine 0.049	29	2	5.12	56065.1	4059.1	988.6
	30	2.5	5.98	46549.2	14700.3	1126
	31	3	7.42	47274.6	4357.4	1150
	32	3.5	8.17	47140.7	-	1234

หมายเหตุ ความเข้มข้นไพริดีนเริ่มต้น = 0.049 M และค่า TOC เริ่มต้น = 3625 mg/l

ตาราง ก.10 ตารางแสดงข้อมูลดิบของไพริดีนความเข้มข้น 0.0246 โมลต่อลิตร และความเข้มข้นของออกซิเจน (100% excess) = 0.307 โมลต่อลิตร

ทำการทดลองที่ อุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส
ความดัน 25 เมกะพาสคัล

Type	Run	Flow rate (ml/min)	Flow Gas (ml/min)	Peak area CO ₂ GC	Peak area N ₂ GC	TOC (mg/l)
pyridine 0.0246	53	2	5.66	27984.9	3568.9	427.3
	54	2.5	5.55	23617.3	3836.8	467.8
	55	3	5.93	27965.9	-	571.6
	56	3.5	11.23	28394.4	-	578.5

หมายเหตุ ความเข้มข้นไพริดีนเริ่มต้น = 0.0246 M และค่า TOC เริ่มต้น = 1843 mg/l

การออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของของผสมระหว่างฟินอลและไพริดีนในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด

ตาราง ก.11 ตารางแสดงข้อมูลดิบของของผสมระหว่างฟินอลความเข้มข้น = 0.046 โมลต่อลิตร กับไพริดีนความเข้มข้น 0.049 โมลต่อลิตร และความเข้มข้นของออกซิเจน (100% excess) = 1.2585 โมลต่อลิตร

ทำการทดลองที่ อุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส
ความดัน 25 เมกะพาสคัล

Type	Run	Flow rate (ml/min)	Flow Gas (ml/min)	Peak area CO ₂ GC	Peak area N ₂ GC	TOC (mg/l)
Mixture	33	2	3.13	126811.1	7858.9	297.4
	34	2.5	4.02	131055.3	4821.5	375
	35	3	6.24	126470.9	3956.9	411.1
	36	3.5	7.83	122577	5745.7	380.6

หมายเหตุ ค่า TOC เริ่มต้น = 3396.5 mg/l

ตาราง ก.12 ตารางแสดงข้อมูลดิบของของผสมระหว่างฟินอลความเข้มข้น = 0.046 โมลต่อลิตร กับไพริดีนความเข้มข้น 0.049 โมลต่อลิตร และความเข้มข้นของออกซิเจน (100% excess) = 1.2585 โมลต่อลิตร

ทำการทดลองที่ อุณหภูมิ 390 องศาเซลเซียส
ความดัน 25 เมกะพาสคัล

Type	Run	Flow rate (ml/min)	Flow Gas (ml/min)	Peak area CO ₂ GC	Peak area N ₂ GC	TOC (mg/l)
Mixture	37	2	3.37	107405.7	25895.4	251.4
	38	2.5	4.09	125318.3	5133.1	321.4
	39	3	5.66	118920	6530.6	364.5
	40	3.5	8.11	116639.2	6443.1	386.7

หมายเหตุ ค่า TOC เริ่มต้น = 3396.5 mg/l



ภาคผนวก ข

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ข

ตารางแสดงผลการคำนวณ

ตาราง ข.1 ความหนาแน่นของน้ำที่ภาวะต่างๆ

Condition	Water density (kg/m ³)
Ambient (25°C)	997.05
410°C, 25 MPa	143.8
400°C, 25 MPa	161.9
390°C, 25 MPa	199.5
380°C, 25 MPa	316.5

ตารางที่ ข.2 ค่า Contact time ณ ภาวะต่างๆ

Temperature (°C)	Pressure (MPa)	Flow rate (ml/min)	Contact time (s)
410	25	2	4.58
		2.5	3.66
		3	3.05
		3.5	2.62
400	30	2	5.15
		2.5	4.12
		3	3.44
		3.5	2.94
390	25	2	6.35
		2.5	5.08
		3	4.23
		3.5	3.63
380	25	2	10.08
		2.5	8.06
		3	6.72
		3.5	5.76

ตารางที่ ข.3 ค่าพื้นที่ใต้กราฟ ร้อยละโดยโมล อัตราการไหลโดยโมลของแก๊สที่ภาวะต่างๆ

Run order	Integrated area		Mole fr. of gas product (%mol)		Molar flow rate (mol/min)		
	N ₂	CO ₂	N ₂	CO ₂	N ₂	CO ₂ (g)	CO ₂ (l)
1	-	77287.2	-	26.73	-	6.66E-05	1.81E-05
2	-	54970.8	-	19.01	-	5.98E-05	1.61E-05
3	-	23564.6	-	8.15	-	2.82E-05	8.27E-06
4	-	33154	-	11.46	-	5.77E-05	1.36E-05
5	-	36317.9	-	12.56	-	3.31E-05	8.50E-06
6	-	50446.5	-	17.44	-	6.80E-05	1.48E-05
7	-	41340.4	-	14.30	-	4.90E-05	1.45E-05
8	-	37461.6	-	12.95	-	6.62E-05	1.53E-05
9	-	60172	-	20.81	-	4.02E-05	1.41E-05
10	-	48763.6	-	16.86	-	4.81E-05	1.43E-05
11	-	42276	-	14.62	-	4.40E-05	1.48E-05
12	-	38779.3	-	13.41	-	4.18E-05	1.59E-05
13	-	56065.1	1.03	19.39	-	4.03E-05	1.31E-05
14	-	46549.2	3.73	16.10	-	3.91E-05	1.36E-05
15	-	47274.6	1.10	16.35	-	4.93E-05	1.66E-05
16	-	47140.7	-	16.30	-	5.41E-05	1.93E-05
17	4161.3	77287.2	1.05	26.73	2.63E-06	6.66E-05	1.81E-05
18	2237.9	54970.8	0.57	19.01	1.78E-06	5.98E-05	1.61E-05
19	20686.1	23564.6	5.24	8.15	1.82E-05	2.82E-05	8.27E-06
20	779.2	33154	0.20	11.46	9.93E-07	5.77E-05	1.36E-05
21	19790.1	36317.9	5.02	12.56	1.32E-05	3.31E-05	8.50E-06
22	-	50446.5	-	17.44	-	6.80E-05	1.48E-05
23	1868.8	41340.4	0.47	14.30	1.62E-06	4.90E-05	1.45E-05
24	-	37461.6	-	12.95	-	6.62E-05	1.53E-05

ตารางที่ ข.3 (ต่อ) ค่าพื้นที่ใต้กราฟ ร้อยละโดยโมล อัตราการไหลโดยโมลของแก๊สที่ภาวะต่างๆ

Run order	Integrated area		Mole fr. of gas product (%mol)		Molar flow rate (mol/min)		
	N ₂	CO ₂	N ₂	CO ₂	N ₂	CO ₂ (g)	CO ₂ (l)
25	352.1	60172	0.09	20.81	1.72E-07	4.02E-05	1.41E-05
26	1862.2	48763.6	0.47	16.86	1.35E-06	4.81E-05	1.43E-05
27	-	42276	-	14.62	-	4.40E-05	1.48E-05
28	-	38779.3	-	13.41	-	4.18E-05	1.59E-05
29	4059.1	56065.1	1.03	19.39	2.14E-06	4.03E-05	1.31E-05
30	14700.3	46549.2	3.73	16.10	9.05E-06	3.91E-05	1.36E-05
31	4357.4	47274.6	1.10	16.35	3.33E-06	4.93E-05	1.66E-05
32	-	47140.7	-	16.30	-	5.41E-05	1.93E-05
33	7858.9	126811.1	1.99	43.85	2.53E-06	5.58E-05	2.97E-05
34	4821.5	131055.3	1.22	45.32	2.00E-06	7.40E-05	3.83E-05
35	3956.9	126470.9	1.00	43.73	2.54E-06	1.11E-04	4.44E-05
36	5745.7	122577	1.46	42.39	4.63E-06	1.35E-04	5.02E-05
37	25895.4	107405.7	6.56	37.14	8.99E-06	5.09E-05	2.51E-05
38	5133.1	125318.3	1.30	43.34	2.16E-06	7.20E-05	3.67E-05
39	6530.6	118920	1.66	41.12	3.81E-06	9.46E-05	4.18E-05
40	6443.1	116639.2	1.63	40.33	5.38E-06	1.33E-04	4.78E-05
41	7237.2	117324.9	1.83	40.57	3.14E-06	6.96E-05	2.75E-05
42	7712.5	116254.6	1.95	40.20	4.07E-06	8.36E-05	3.40E-05
43	3152.3	128420.8	0.80	44.41	2.15E-06	1.19E-04	4.51E-05
44	157.5	138074.5	0.04	47.75	1.23E-07	1.47E-04	5.66E-05
45	19959.4	103693.9	5.06	35.86	9.02E-06	6.40E-05	2.43E-05
46	6690.9	123875.5	1.70	42.84	4.40E-06	1.11E-04	3.62E-05
47	9664.6	117919.1	2.45	40.78	7.01E-06	1.17E-04	4.14E-05
48	179	134745.8	0.05	46.60	1.58E-07	1.63E-04	5.52E-05

ตารางที่ ข.3 (ต่อ) ค่าพื้นที่ใต้กราฟ ร้อยละโดยโมล อัตราการไหลโดยโมลของแก๊สที่ภาวะต่างๆ

Run order	Integrated area		Mole fr. of gas product (%mol)		Molar flow rate (mol/min)		
	N ₂	CO ₂	N ₂	CO ₂	N ₂	CO ₂ (g)	CO ₂ (l)
49	-	61457.2	-	6.29	-	4.84E-05	4.26E-06
50	-	78472.4	-	8.03	-	7.12E-05	6.80E-06
51	-	79235.3	-	8.11	-	6.73E-05	8.24E-06
52	-	87214.4	-	8.93	-	8.21E-05	1.06E-05
53	3568.9	27984.9	0.90	9.68	2.08E-06	2.23E-05	6.55E-06
54	3836.8	23617.3	0.97	8.17	2.19E-06	1.84E-05	6.91E-06
55	-	27965.9	-	9.67	-	2.33E-05	9.82E-06
56	-	28394.4	-	9.82	-	4.48E-05	1.16E-05

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง ข.4 ตารางแสดงผลการคำนวณของฟีนอลความเข้มข้น 0.046 โมลต่อลิตร และความเข้มข้นของออกซิเจน (100% excess) = 0.644 โมลต่อลิตร

$$\begin{aligned}
 T &= 380 \text{ } ^\circ\text{C} \\
 P &= 25 \text{ MPa} \\
 P &= 1 \text{ atm} \quad \text{MW H}_2\text{O} \quad 18 \\
 &0.101 \text{ MPa} \quad \text{MW C} \quad 12 \\
 T &= 300 \text{ K} \quad V_{\text{MnO}_2} = 0.2 \text{ ml/g} \\
 R &= 0.08205 \text{ l.atm/gmole.K} \quad g_{\text{MnO}_2} = 5.2898 \text{ g} \\
 H &= 165.8 \text{ MPa (T=300K, P=1atm)} \quad \rho_a = 997.05 \text{ kg/m}^3 \\
 &\quad \rho_T = 316.5 \text{ kg/m}^3
 \end{aligned}$$

$$\text{Std. CO}_2 \text{ (%mole)} = 99.9 \quad \text{area CO}_2 = 975,725$$

$$\text{Conc. Phenol} = 0.046 \text{ mol/l}$$

$$\text{TOC at initial} = 3121.67 \text{ mg/l}$$

Type	Run	Flow rate (ml/min)	Flow Gas (ml/min)	Peak area CO ₂ GC	Conc.CO ₂ %mole	Contact time		Mole fr. CO ₂ (g)	Mole fr. CO ₂ (l)	Gas flow (CO ₂) mol/min	TOC mg/l	%TOC conversion	Y TOC	Total C Balance
						min	sec	Y _{CO₂} (g)	Y _{CO₂} (l)					
phenol 0.046	1	2	19.05	120004.8	12.29	0.17	10.08	1.0336	0.0904	9.51E-05	85.12	97.27	0.0273	1.1512
	2	2.5	20.76	111386.5	11.40	0.13	8.06	0.8364	0.0839	9.62E-05	80.35	97.43	0.0257	0.9460
	3	3	21.05	118459.2	12.13	0.11	6.72	0.7516	0.0892	1.04E-04	91.46	97.07	0.0293	0.8701
	4	3.5	21.35	139573.4	14.29	0.10	5.76	0.7699	0.1051	1.24E-04	193.8	93.79	0.0621	0.9371

ตาราง ข.5 ตารางแสดงผลการคำนวณของฟีนอลความเข้มข้น 0.046 โมลต่อลิตร และความเข้มข้นของออกซิเจน (100% excess) = 0.644 โมลต่อลิตร

$$T = 390 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$P = 25 \text{ MPa}$$

$$P = 1 \text{ atm} \quad \text{MW H}_2\text{O} \quad 18$$

$$0.101 \text{ MPa} \quad \text{MW C} \quad 12$$

$$T = 300 \text{ K} \quad V_{\text{MnO}_2} = 0.2 \text{ ml/g}$$

$$R = 0.08205 \text{ l.atm/gmole.K} \quad g_{\text{MnO}_2} = 5.2898 \text{ g}$$

$$H = 165.8 \text{ MPa} \quad (T=300\text{K}, P=1\text{atm}) \quad \rho_a = 997.05 \text{ kg/m}^3$$

$$\rho_T = 199.5 \text{ kg/m}^3$$

$$\text{Std. CO}_2 \text{ (%mole)} = 99.9 \quad \text{area CO}_2 = 975,725$$

$$\text{Conc. Phenol} = 0.046 \text{ mol/l}$$

$$\text{TOC at initial} = 3121.67 \text{ mg/l}$$

Type	Run	Flow rate (ml/min)	Flow Gas (ml/min)	Peak area CO ₂ GC	Conc.CO ₂ %mole	Contact time		Mole fr. CO ₂ (g)	Mole fr. CO ₂ (l)	Gas flow (CO ₂)	TOC	%TOC	Y	Total
						min	sec	Y _{CO2} (g)	Y _{CO2} (l)	mol/min	mg/l	conversion	TOC	C Balance
phenol 0.046	5	2	5.20	267700.8	27.41	0.11	6.35	0.6298	0.2016	5.79E-05	14.54	99.53	0.0047	0.8361
	6	2.5	6.98	352113.2	36.05	0.08	5.08	0.8891	0.2652	1.02E-04	19.59	99.37	0.0063	1.1606
	7	3	8.00	284969.7	29.18	0.07	4.23	0.6871	0.2147	9.48E-05	23.48	99.25	0.0075	0.9093
	8	3.5	9.76	343097.8	35.13	0.06	3.63	0.8648	0.2584	1.39E-04	31.75	98.98	0.0102	1.1334

ตาราง ข.6 ตารางแสดงผลการคำนวณของฟีนอลความเข้มข้น 0.046 โมลต่อลิตร และความเข้มข้นของออกซิเจน (100% excess) = 0.644 โมลต่อลิตร

$$\begin{aligned}
 T &= 400 \text{ } ^\circ\text{C} \\
 P &= 25 \text{ MPa} \\
 P &= 1 \text{ atm} \quad \text{MW H}_2\text{O} \quad 18 \\
 &0.101 \text{ MPa} \quad \text{MW C} \quad 12 \\
 T &= 300 \text{ K} \quad V_{\text{MnO}_2} = 0.2 \text{ ml/g} \\
 R &= 0.08205 \text{ L.atm/gmole.K} \quad g_{\text{MnO}_2} = 5.2898 \text{ g} \\
 H &= 165.8 \text{ MPa (T=300K, P=1atm)} \quad \rho_a = 997.05 \text{ kg/m}^3 \\
 &\quad \rho_T = 161.9 \text{ kg/m}^3
 \end{aligned}$$

$$\text{Std. CO}_2 \text{ (%mole)} = 99.9 \quad \text{area CO}_2 = 975,725$$

$$\text{Conc. Phenol} = 0.046 \text{ mol/l}$$

$$\text{TOC at initial} = 3237 \text{ mg/l}$$

Type	Run	Flow rate (ml/min)	Flow Gas (ml/min)	Peak area CO ₂ GC	Conc.CO ₂ %mole	Contact time		Mole fr. CO ₂ (g) Y _{CO2} (g)	Mole fr. CO ₂ (l) Y _{CO2} (l)	Gas flow (CO ₂) mol/min	TOC mg/l	%TOC conversion	Y TOC	Total C Balance
						min	sec							
phenol 0.046	9	2	9.35	201,244.80	20.60	0.09	5.15	0.8507	0.3032	7.83E-05	26.26	99.19	0.0081	1.1620
	10	2.5	12.99	148,927.50	15.25	0.07	4.12	0.6997	0.2244	8.05E-05	29.08	99.10	0.0090	0.9331
	11	3	11.52	170,169.60	17.42	0.06	3.44	0.5909	0.2564	8.15E-05	43.91	98.64	0.0136	0.8608
	12	3.5	17.52	177,736.30	18.20	0.05	2.94	0.8045	0.2678	1.30E-04	42.96	98.67	0.0133	1.0855

ตาราง ข.7 ตารางแสดงผลการคำนวณของฟีนอลความเข้มข้น 0.046 โมลต่อลิตร และความเข้มข้นของออกซิเจน (100% excess) = 0.644 โมลต่อลิตร

$$\begin{aligned}
 T &= 410 \text{ } ^\circ\text{C} \\
 P &= 25 \text{ MPa} \\
 P &= 1 \text{ atm} \quad \text{MW H}_2\text{O} \quad 18 \\
 &0.101 \text{ MPa} \quad \text{MW C} \quad 12 \\
 T &= 300 \text{ K} \quad V_{\text{MnO}_2} = 0.2 \text{ ml/g} \\
 R &= 0.08205 \text{ l.atm/gmole.K} \quad g_{\text{MnO}_2} = 5.2898 \text{ g} \\
 H &= 165.8 \text{ MPa (T=300K, P=1atm)} \quad \rho_a = 997.05 \text{ kg/m}^3 \\
 &\quad \rho_T = 143.8 \text{ kg/m}^3
 \end{aligned}$$

$$\text{Std. CO}_2 \text{ (%mole)} = 99.9 \quad \text{area CO}_2 = 975,725$$

$$\text{Conc. Phenol} = 0.046 \text{ mol/l}$$

$$\text{TOC at initial} = 3237 \text{ mg/l}$$

Type	Run	Flow rate (ml/min)	Flow Gas (ml/min)	Peak area CO ₂ GC	Conc.CO ₂ %mole	Contact time		Mole fr. CO ₂ (g)	Mole fr. CO ₂ (l)	Gas flow (CO ₂) mol/min	TOC mg/l	%TOC conversion	Y TOC	Total C Balance
						min	sec	Y _{CO₂} (g)	Y _{CO₂} (l)					
phenol 0.046	13	2	9.27	157692.2	16.15	0.08	4.58	0.6609	0.2376	6.08E-05	19.49	99.40	0.0060	0.9045
	14	2.5	11.53	171953.9	17.61	0.06	3.66	0.7171	0.2591	8.25E-05	26.19	99.19	0.0081	0.9842
	15	3	12.8	173639.5	17.78	0.05	3.05	0.6699	0.2616	9.24E-05	31.21	99.04	0.0096	0.9411
	16	3.5	16	142543.9	14.59	0.04	2.62	0.5892	0.2147	9.49E-05	35.14	98.91	0.0109	0.8148

ตาราง ข.8 ตารางแสดงผลการคำนวณของฟีนอลความเข้มข้น 0.0304 โมลต่อลิตร และความเข้มข้นของออกซิเจน (100% excess) = 0.4256 โมลต่อลิตร

$$\begin{aligned}
 T &= 380 \text{ } ^\circ\text{C} \\
 P &= 25 \text{ MPa} \\
 P &= 1 \text{ atm} \quad \text{MW H}_2\text{O} \quad 18 \\
 &0.101 \text{ MPa} \quad \text{MW C} \quad 12 \\
 T &= 300 \text{ K} \\
 R &= 0.08205 \text{ l.atm/gmole.K} \\
 H &= 165.8 \text{ MPa} \quad (T=300\text{K}, P=1\text{atm})
 \end{aligned}$$

$$V_{\text{MnO}_2} = 0.2 \text{ g/ml}$$

$$g_{\text{MnO}_2} = 5.2898 \text{ g}$$

$$\rho_a = 997.05 \text{ kg/m}^3$$

$$\rho_T = 316.5 \text{ kg/m}^3$$

$$\text{Std. CO}_2 \text{ (%mole)} = 99.9 \quad \text{area CO}_2 = 975,725$$

$$\text{Conc. Phenol} = 0.03 \text{ mol/l}$$

$$\text{TOC at initial} = 1334 \text{ mg/l}$$

Type	Run	Flow rate (ml/min)	Flow Gas (ml/min)	Peak area CO ₂ GC	Conc.CO ₂ %mole	Contact time		Mole fr. CO ₂ (g)	Mole fr. CO ₂ (l)	Gas flow (CO ₂)	TOC	%TOC	Y	Total
						min	sec	Y _{CO2} (g)	Y _{CO2} (l)	mol/min	mg/l	conversion	TOC	C Balance
phenol 0.046	49	2	18.93	61457.2	6.29	0.17	10.08	0.8064	0.0710	4.84E-05	81.95	93.86	0.0614	0.9388
	50	2.5	21.82	78472.4	8.03	0.13	8.06	0.9495	0.0906	7.12E-05	90.49	93.22	0.0678	1.1080
	51	3	20.41	79235.3	8.11	0.11	6.72	0.7473	0.0915	6.73E-05	84.87	93.64	0.0636	0.9025
	52	3.5	22.64	87214.4	8.93	0.10	5.76	0.7822	0.1007	8.21E-05	92.68	93.05	0.0695	0.9525

ตาราง ข.9 ตารางแสดงผลการคำนวณของไพริดีนความเข้มข้น 0.049 โมลต่อลิตร และความเข้มข้นของออกซิเจน (100% excess) = 0.614 โมลต่อลิตร

T = 380 °C
P = 25 MPa

P = 1 atm MW H₂O 18
0.101 MPa MW C 12
T = 300 K
R = 0.08205 l.atm/gmole.K
H = 165.8 MPa (T=300K, P=1atm)

$V_{MnO_2} = 0.2 \text{ ml/g}$

$g_{MnO_2} = 5.2898 \text{ g}$

$\rho_a = 997.05 \text{ kg/m}^3$

$\rho_r = 316.5 \text{ kg/m}^3$

Std. CO₂ (%mole) = 99.9 area CO₂ = 288,888 Std. N₂ (%mole) = 99.99

Conc. Pyridine 0.04916 mol/l area N₂ = 394518.4

TOC at initial 3625 mg/l

Type	Run	Flow rate (ml/min)	Flow Gas (ml/min)	Peak area CO ₂ GC	Peak area N ₂ GC	Conc.CO ₂ %mole	Conc.N ₂ %mole	Contact time		Mole fr. CO ₂ (g)	Mole fr. CO ₂ (l)	Gas flow (CO ₂)	Mole fr. N ₂ (g)	Gas flow (N ₂)	TOC	%TOC	Y	Total
								min	sec	Y _{CO₂} (g)	Y _{CO₂} (l)	mol/min	Y _{N₂} (g)	mol/min	mg/l	conversion	TOC	C Balance
pyridine 0.04916	17	2	6.13	77287.2	4161.3	26.73	1.05	0.17	10.08	0.6770	0.1840	6.66E-05	0.0267	2.63E-06	847.6	76.62	0.2338	1.0948
	18	2.5	7.74	54970.8	2237.9	19.01	0.57	0.13	8.06	0.4864	0.1309	5.98E-05	0.0145	1.78E-06	1178	67.50	0.3250	0.9422
	19	3	8.53	23564.6	20686.1	8.15	5.24	0.11	6.72	0.1915	0.0561	2.82E-05	0.1232	1.82E-05	1150	68.28	0.3172	0.5648
	20	3.5	12.38	33154	779.2	11.46	0.20	0.10	5.76	0.3351	0.0789	5.77E-05	0.0058	9.93E-07	1375	62.07	0.3793	0.7934

ตาราง ข.10 ตารางแสดงผลการคำนวณของไพริดีนความเข้มข้น 0.049 โมลต่อลิตร และความเข้มข้นของออกซิเจน (100% excess) = 0.614 โมลต่อลิตร

T =	390	°C				
P =	25	MPa				
P =	1	atm	MW H ₂ O	18		
	0.101	MPa	MW C	12		
T =	300	K			$V_{MnO_2} = 0.2 \text{ ml/g}$	
R =	0.08205	Latm/gmole.K			$g_{MnO_2} = 5.2898 \text{ g}$	
H =	165.8	MPa (T=300K, P=1atm)			$\rho_a = 997.05 \text{ kg/m}^3$	
					$\rho_r = 199.5 \text{ kg/m}^3$	
Std. CO ₂ (%mole) =	99.9		area CO ₂ =	288,888	Std. N ₂ (%mole) =	99.99
Conc. Pyridine	0.04916	mol/l			area N ₂ =	394518.4
TOC at initial	3625	mg/l				

Type	Run	Flow rate (ml/min)	Flow Gas (ml/min)	Peak area CO ₂ GC	Peak area N ₂ GC	Conc.CO ₂ %mole	Conc.N ₂ %mole	Contact time		Mole fr. CO ₂ (g)	Mole fr. CO ₂ (l)	Gas flow (CO ₂)	Mole fr. N ₂ (g)	Gas flow (N ₂)	TOC	%TOC	Y	Total
								min	sec	Y _{CO₂} (g)	Y _{CO₂} (l)	mol/min	Y _{N₂} (g)	mol/min	mg/l	conversion	TOC	C Balance
pyridine 0.04916	21	2	6.49	36317.9	19790.1	12.56	5.02	0.11	6.35	0.3368	0.0865	3.31E-05	0.1345	1.32E-05	857.5	76.34	0.2366	0.6598
	22	2.5	9.60	50446.5	0	17.44	0.00	0.08	5.08	0.5536	0.1201	6.80E-05	0.0000	0.00E+00	1225	66.21	0.3379	1.0116
	23	3	8.43	41340.4	1868.8	14.30	0.47	0.07	4.23	0.3320	0.0984	4.90E-05	0.0110	1.62E-06	1268	65.02	0.3498	0.7802
	24	3.5	12.57	37461.6	0	12.95	0.00	0.06	3.63	0.3845	0.0892	6.62E-05	0.0000	0.00E+00	1265	65.10	0.3490	0.8226

ตาราง ข.11 ตารางแสดงผลการคำนวณของไพรีดีนความเข้มข้น 0.049 โมลต่อลิตร และความเข้มข้นของออกซิเจน (100% excess) = 0.614 โมลต่อลิตร

T =	400	°C			
P =	25	MPa			
P =	1	atm	MW H ₂ O	18	
	0.101	MPa	MW C	12	
T =	300	K	V _{MnO2} =	0.2 ml/g	
R =	0.08205	l.atm/gmole.K	g _{MnO2} =	5.2898 g	
H =	165.8	MPa (T=300K, P=1atm)	ρ _a =	997.05 kg/m ³	
			ρ _T =	161.9 kg/m ³	
Std. CO ₂ (%mole) =	99.9	area CO ₂ =	288,888	Std. N ₂ (%mole) =	99.99
Conc. Pyridine	0.04916	mol/l	area N ₂ =	394518.4	
TOC at initial	3625	mg/l			

Type	Run	Flow rate (ml/min)	Flow Gas (ml/min)	Peak area CO ₂ GC	Peak area N ₂ GC	Conc.CO ₂ %mole	Conc.N ₂ %mole	Contact time		Mole fr. CO ₂ (g)	Mole fr. CO ₂ (l)	Gas flow (CO ₂)	Mole fr. N ₂ (g)	Gas flow (N ₂)	TOC	%TOC	Y	Total
								min	sec	Y _{CO2} (g)	Y _{CO2} (l)	mol/min	Y _{N2} (g)	mol/min	mg/l	conversion	TOC	C Balance
pyridine 0.04916	25	2	4.75	60172	352.1	20.81	0.09	0.09	5.15	0.4084	0.1432	4.02E-05	0.0018	1.72E-07	1141	68.52	0.3148	0.8664
	26	2.5	7.02	48763.6	1862.2	16.86	0.47	0.07	4.12	0.3913	0.1161	4.81E-05	0.0110	1.35E-06	1236	65.90	0.3410	0.8484
	27	3	7.4	42276	0	14.62	0.00	0.06	3.44	0.2980	0.1006	4.40E-05	0.0000	0.00E+00	1257	65.32	0.3468	0.7454
	28	3.5	7.68	38779.3	0	13.41	0.00	0.05	2.94	0.2432	0.0923	4.18E-05	0.0000	0.00E+00	1268	65.02	0.3498	0.6853

ตาราง ข.12 ตารางแสดงผลการคำนวณของไพริดีนความเข้มข้น 0.049 โมลต่อลิตร และความเข้มข้นของออกซิเจน (100% excess) = 0.614 โมลต่อลิตร

T =	410	°C		
P =	25	MPa		
P =	1	atm	MW H ₂ O	18
	0.101	MPa	MW C	12
T =	300	K	V _{MnO2} =	0.2 ml/g
R =	0.08205	l.atm/gmole.K	g _{MnO2} =	5.2898 g
H =	165.8	MPa (T=300K, P=1atm)	ρ _a =	997.05 kg/m ³
			ρ _T =	143.8 kg/m ³
Std. CO ₂ (%mole) =	99.9		area CO ₂ =	288,888
Std. N ₂ (%mole) =	99.99		area N ₂ =	394518.4
Conc. Pyridine	0.04916	mol/l		
TOC at initial	3625	mg/l		

Type	Run	Flow rate (ml/min)	Flow Gas (ml/min)	Peak area CO ₂ GC	Peak area N ₂ GC	Conc.CO ₂ %mole	Conc.N ₂ %mole	Contact time		Mole fr. CO ₂ (g) Y _{CO2} (g)	Mole fr. CO ₂ (l) Y _{CO2} (l)	Gas flow (CO ₂) mol/min	Mole fr. N ₂ (g) Y _{N2} (g)	Gas flow (N ₂) mol/min	TOC mg/l	%TOC conversion	Y TOC	Total C Balance
								min	sec									
pyridine 0.04916	29	2	5.12	56065.1	4059.1	19.39	1.03	0.08	4.58	0.4102	0.1335	4.03E-05	0.0218	2.14E-06	988.6	72.73	0.2727	0.8163
	30	2.5	5.98	46549.2	14700.3	16.10	3.73	0.06	3.66	0.3182	0.1108	3.91E-05	0.0736	9.05E-06	1126	68.94	0.3106	0.7396
	31	3	7.42	47274.6	4357.4	16.35	1.10	0.05	3.05	0.3341	0.1125	4.93E-05	0.0226	3.33E-06	1150	68.28	0.3172	0.7639
	32	3.5	8.17	47140.7	0	16.30	0.00	0.04	2.62	0.3145	0.1122	5.41E-05	0.0000	0.00E+00	1234	65.96	0.3404	0.7671

ตาราง ข.13 ตารางแสดงผลการคำนวณของไพริดีนความเข้มข้น 0.0246 โมลต่อลิตร และความเข้มข้นของออกซิเจน (100% excess) = 0.307 โมลต่อลิตร

T = 380 °C
P = 25 MPa

P = 1 atm MW H₂O 18
0.101 MPa MW C 12

T = 300 K

R = 0.08205 l.atm/gmole.K

H = 165.8 MPa (T=300K, P=1atm)

$V_{MnO_2} = 0.2 \text{ ml/g}$

$g_{MnO_2} = 5.2898 \text{ g}$

$\rho_a = 997.05 \text{ kg/m}^3$

$\rho_T = 316.5 \text{ kg/m}^3$

Std. CO₂ (%mole) = 99.9

area CO₂ = 288,888

Std. N₂ (%mole) = 99.99

Conc. Pyridine 0.02458 mol/l

area N₂ = 394518.4

TOC at initial 1843 mg/l

Type	Run	Flow rate (ml/min)	Flow Gas (ml/min)	Peak area CO ₂ GC	Peak area N ₂ GC	Conc.CO ₂ %mole	Conc.N ₂ %mole	Contact time		Mole fr. CO ₂ (g) Y _{CO2} (g)	Mole fr. CO ₂ (l) Y _{CO2} (l)	Gas flow (CO ₂) mol/min	Mole fr. N ₂ (g) Y _{N2} (g)	Gas flow (N ₂) mol/min	TOC mg/l	%TOC conversion	Y TOC	Total C Balance
								min	sec									
pyridine 0.02458	53	2	5.66	27984.9	3568.9	9.68	0.90	0.17	10.08	0.4527	0.1332	2.23E-05	0.0423	2.08E-06	427.3	76.81	0.2319	0.8177
	54	2.5	5.55	23617.3	3836.8	8.17	0.97	0.13	8.06	0.2997	0.1124	1.84E-05	0.0357	2.19E-06	467.8	74.62	0.2538	0.6659
	55	3	5.93	27965.9	0	9.67	0.00	0.11	6.72	0.3159	0.1332	2.33E-05	0.0000	0.00E+00	571.6	68.99	0.3101	0.7592
	56	3.5	11.23	28394.4	0	9.82	0.00	0.10	5.76	0.5207	0.1352	4.48E-05	0.0000	0.00E+00	578.5	68.61	0.3139	0.9698

ตาราง ข.14 ตารางแสดงผลการคำนวณของผสมระหว่างฟินอลความเข้มข้น = 0.046 โมลต่อลิตร กับไพริดีนความเข้มข้น 0.049 โมลต่อลิตร และความเข้มข้นของออกซิเจน (100% excess) = 1.2585 โมลต่อลิตร

$$\begin{aligned}
 T &= 380 \text{ } ^\circ\text{C} \\
 P &= 25 \text{ MPa} \\
 P &= 1 \text{ atm} \quad \text{MW H}_2\text{O} \quad 18 \\
 &= 0.101 \text{ MPa} \quad \text{MW C} \quad 12 \\
 T &= 300 \text{ K} \quad V_{\text{MnO}_2} = 0.2 \text{ ml/g} \\
 R &= 0.08205 \text{ l.atm/gmole.K} \quad g_{\text{MnO}_2} = 5.2898 \text{ g} \\
 H &= 165.8 \text{ MPa (T=300K, P=1atm)} \quad \rho_a = 997.05 \text{ kg/m}^3 \\
 & \quad \rho_T = 316.5 \text{ kg/m}^3
 \end{aligned}$$

Mixture Phenol + Pyridine

Std. CO₂ (%mole) = 99.9 area CO₂ = 288,888 Std. N₂ (%mole) = 99.99

Conc. Pyridine 0.04916 mol/l Conc. Phenol = 0.046 mol/l area N₂ = 394518.4

TOC at initial 3396.5 mg/l

Type	Run	Flow rate (ml/min)	Flow Gas (ml/min)	Peak area CO ₂ GC	Peak area N ₂ GC	Conc.CO ₂ %mole	Conc.N ₂ %mole	Contact time		Mole fr. CO ₂ (g) Y _{CO2} (g)	Mole fr. CO ₂ (l) Y _{CO2} (l)	Gas flow (CO ₂) mol/min	Mole fr. N ₂ (g) Y _{N2} (g)	Gas flow (N ₂) mol/min	TOC mg/l	%TOC conversion	Y TOC	Total C Balance
								min	sec									
Mixture	33	2	3.13	126811.1	7858.9	43.85	1.99	0.17	10.08	0.5860	0.1560	5.58E-05	0.0258	2.53E-06	297.4	91.24	0.0876	0.8295
Phenol /	34	2.5	4.02	131055.3	4821.5	45.32	1.22	0.13	8.06	0.6222	0.1612	7.40E-05	0.0162	2.00E-06	375	88.96	0.1104	0.8938
Pyridine	35	3	6.24	126470.9	3956.9	43.73	1.00	0.11	6.72	0.7767	0.1555	1.11E-04	0.0172	2.54E-06	411.1	87.90	0.1210	1.0533
	36	3.5	7.83	122577	5745.7	42.39	1.46	0.10	5.76	0.8097	0.1507	1.35E-04	0.0269	4.63E-06	380.6	88.79	0.1121	1.0725

ตาราง ข.15 ตารางแสดงผลการคำนวณของผสมระหว่างฟินอลความเข้มข้น = 0.046 โมลต่อลิตร กับไพริดีนความเข้มข้น 0.049 โมลต่อลิตร และความเข้มข้นของออกซิเจน (100% excess) = 1.2585 โมลต่อลิตร

$$T = 390 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$P = 25 \text{ MPa}$$

$$P = 1 \text{ atm} \quad \text{MW H}_2\text{O} \quad 18$$

$$0.101 \text{ MPa} \quad \text{MW C} \quad 12$$

$$T = 300 \text{ K}$$

$$R = 0.08205 \text{ l.atm/gmole.K}$$

$$H = 165.8 \text{ MPa} \quad (T=300\text{K}, P=1\text{atm})$$

$$V_{\text{MnO}_2} = 0.2 \text{ ml/g}$$

$$g_{\text{MnO}_2} = 5.2898 \text{ g}$$

$$\rho_a = 997.05 \text{ kg/m}^3$$

$$\rho_T = 199.5 \text{ kg/m}^3$$

$$\text{Std. CO}_2 \text{ (%mole)} = 99.9 \quad \text{area CO}_2 = 288,888 \quad \text{Std. N}_2 \text{ (%mole)} = 99.99$$

$$\text{Conc. Pyridine} = 0.04916 \text{ mol/l} \quad \text{Conc. Phenol} = 0.046 \text{ mol/l} \quad \text{area N}_2 = 394518.4$$

$$\text{TOC at initial} = 3396.5 \text{ mg/l}$$

Type	Run	Flow rate (ml/min)	Flow Gas (ml/min)	Peak area CO ₂ GC	Peak area N ₂ GC	Conc.CO ₂ %mole	Conc.N ₂ %mole	Contact time		Mole fr. CO ₂ (g)	Mole fr. CO ₂ (l)	Gas flow (CO ₂)	Mole fr. N ₂ (g)	Gas flow (N ₂)	TOC	%TOC	Y	Total
								min	sec	Y _{CO₂} (g)	Y _{CO₂} (l)	mol/min	Y _{N₂} (g)	mol/min	mg/l	conversion	TOC	C Balance
Mixture	37	2	3.37	107405.7	25895.4	37.14	6.56	0.11	6.35	0.5344	0.1321	5.09E-05	0.0914	8.99E-06	251.4	92.60	0.0740	0.7405
Phenol /	38	2.5	4.09	125318.3	5133.1	43.34	1.30	0.08	5.08	0.6054	0.1541	7.20E-05	0.0176	2.16E-06	321.4	90.54	0.0946	0.8541
Pyridine	39	3	5.66	118920	6530.6	41.12	1.66	0.07	4.23	0.6625	0.1463	9.46E-05	0.0258	3.81E-06	364.5	89.27	0.1073	0.9160
	40	3.5	8.11	116639.2	6443.1	40.33	1.63	0.06	3.63	0.7980	0.1434	1.33E-04	0.0313	5.38E-06	386.7	88.61	0.1139	1.0553

ตาราง ข.16 ตารางแสดงผลการคำนวณของผสมระหว่างฟินอลความเข้มข้น = 0.046 โมลต่อลิตร กับไพริดีนความเข้มข้น 0.049 โมลต่อลิตร และความเข้มข้นของออกซิเจน (100% excess) = 1.2585 โมลต่อลิตร

$$\begin{aligned}
 T &= 400 \text{ } ^\circ\text{C} \\
 P &= 25 \text{ MPa} \\
 P &= 1 \text{ atm} \quad \text{MW H}_2\text{O} \quad 18 \\
 &= 0.101 \text{ MPa} \quad \text{MW C} \quad 12 \\
 T &= 300 \text{ K} \quad V_{\text{MnO}_2} = 0.2 \text{ ml/g} \\
 R &= 0.08205 \text{ l.atm/gmole.K} \quad g_{\text{MnO}_2} = 5.2898 \text{ g} \\
 H &= 165.8 \text{ MPa (T=300K, P=1atm)} \quad \rho_a = 997.05 \text{ kg/m}^3 \\
 & \quad \rho_T = 161.9 \text{ kg/m}^3
 \end{aligned}$$

$$\text{Std. CO}_2 \text{ (%mole)} = 99.9 \quad \text{area CO}_2 = 288,888 \quad \text{Std. N}_2 \text{ (%mole)} = 99.99$$

$$\text{Conc. Pyridine} = 0.04916 \text{ mol/l} \quad \text{Conc. Phenol} = 0.046 \text{ mol/l} \quad \text{area N}_2 = 394518.4$$

$$\text{TOC at initial} = 3396.5 \text{ mg/l}$$

Type	Run	Flow rate (ml/min)	Flow Gas (ml/min)	Peak area CO ₂ GC	Peak area N ₂ GC	Conc.CO ₂ %mole	Conc.N ₂ %mole	Contact time		Mole fr. CO ₂ (g)	Mole fr. CO ₂ (l)	Gas flow (CO ₂)	Mole fr. N ₂ (g)	Gas flow (N ₂)	TOC	%TOC	Y	Total
								min	sec	Y _{CO₂} (g)	Y _{CO₂} (l)	mol/min	Y _{N₂} (g)	mol/min	mg/l	conversion	TOC	C Balance
Mixture	41	2	4.22	117324.9	7237.2	40.57	1.83	0.09	5.15	0.7309	0.1443	6.96E-05	0.0320	3.14E-06	248.9	92.67	0.0733	0.9485
Phenol /	42	2.5	5.12	116254.6	7712.5	40.20	1.95	0.07	4.12	0.7030	0.1430	8.36E-05	0.0331	4.07E-06	290.1	91.46	0.0854	0.9314
Pyridine	43	3	6.62	128420.8	3152.3	44.41	0.80	0.06	3.44	0.8367	0.1579	1.19E-04	0.0146	2.15E-06	330	90.28	0.0972	1.0918
	44	3.5	7.57	138074.5	157.5	47.75	0.04	0.05	2.94	0.8818	0.1698	1.47E-04	0.0007	1.23E-07	364	89.28	0.1072	1.1587

ตาราง ข.17 ตารางแสดงผลการคำนวณของผสมระหว่างฟินอลความเข้มข้น = 0.046 โมลต่อลิตร กับไพริดีนความเข้มข้น 0.049 โมลต่อลิตร และความเข้มข้นของออกซิเจน (100% excess) = 1.2585 โมลต่อลิตร

$$\begin{aligned}
 T &= 410 \text{ } ^\circ\text{C} \\
 P &= 25 \text{ MPa} \\
 P &= 1 \text{ atm} \quad \text{MW H}_2\text{O} \quad 18 \\
 &0.101 \text{ MPa} \quad \text{MW C} \quad 12 \\
 T &= 300 \text{ K} \quad V_{\text{MnO}_2} = 0.2 \text{ ml/g} \\
 R &= 0.08205 \text{ l.atm/gmole.K} \quad g_{\text{MnO}_2} = 5.2898 \text{ g} \\
 H &= 165.8 \text{ MPa (T=300K, P=1atm)} \quad \rho_a = 997.05 \text{ kg/m}^3 \\
 &\quad \rho_T = 143.8 \text{ kg/m}^3
 \end{aligned}$$

$$\text{Std. CO}_2 \text{ (%mole)} = 99.9 \quad \text{area CO}_2 = 288,888 \quad \text{Std. N}_2 \text{ (%mole)} = 99.99$$

$$\text{Conc. Pyridine} = 0.04916 \text{ mol/l} \quad \text{Conc. Phenol} = 0.046 \text{ mol/l} \quad \text{area N}_2 = 394518.4$$

$$\text{TOC at initial} = 3533 \text{ mg/l}$$

Type	Run	Flow rate (ml/min)	Flow Gas (ml/min)	Peak area CO ₂ GC	Peak area N ₂ GC	Conc.CO ₂ %mole	Conc.N ₂ %mole	Contact time		Mole fr. CO ₂ (g)	Mole fr. CO ₂ (l)	Gas flow (CO ₂)	Mole fr. N ₂ (g)	Gas flow (N ₂)	TOC	%TOC	Y	Total
								min	sec	Y _{CO2} (g)	Y _{CO2} (l)	mol/min	Y _{N2} (g)	mol/min	mg/l	conversion	TOC	C Balance
Mixture	45	2	4.39	103693.9	19959.4	35.86	5.06	0.08	4.58	0.6720	0.1275	6.40E-05	0.0918	9.02E-06	262.9	92.56	0.0744	0.8740
Phenol /	46	2.5	6.38	123875.5	6690.9	42.84	1.70	0.06	3.66	0.9334	0.1523	1.11E-04	0.0358	4.40E-06	338.4	90.42	0.0958	1.1815
Pyridine	47	3	7.04	117919.1	9664.6	40.78	2.45	0.05	3.05	0.8170	0.1450	1.17E-04	0.0475	7.01E-06	351.4	90.05	0.0995	1.0615
	48	3.5	8.59	134745.8	179	46.60	0.05	0.04	2.62	0.9765	0.1657	1.63E-04	0.0009	1.58E-07	435.9	87.66	0.1234	1.2655

ตาราง ข.18 ตารางแสดงร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดของฟินอลความเข้มข้น = 0.046 M และไพริดีนความเข้มข้น = 0.049 M โดยออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตแบบไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 410 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะพาสคัล และร้อยละความมากเกินพอของออกซิเจน = 100%

Run order	Temperature (°C)	Pressure (MPa)	Flow rate (ml/min)	Initial concentration (M)		TOC Conversion (%)
				Phenol	Pyridine	
57	410	25	2	0.046	-	94.73
58	410	25	2.5	0.046	-	91.23
59	410	25	3	0.046	-	91.52
60	410	25	3.5	0.046	-	89.42
61	410	25	2	-	0.049	62.34
62	410	25	2.5	-	0.049	61.34
63	410	25	3	-	0.049	54.26
64	410	25	3.5	-	0.049	48.71

ตาราง ข.19 ค่าพื้นที่ใต้กราฟ และร้อยละโดยโมลของแก๊สที่อุณหภูมิ 410 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะพาสคัล และร้อยละความมากเกินพอของออกซิเจน = 100% ในกรณีที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

Run Order	Integrated area			Mole fr. of gas product (%mol)		
	N ₂	CO	CO ₂	N ₂	CO	CO ₂
57	-	2136.1	43945.2	-	1.10	13
61	10661.8	6353.2	40472.6	3.59	3.29	12.35

หมายเหตุ Standard N₂ (%mol) = 94 Integrated area = 279342.3
CO (%mol) = 1 Integrated area = 1933.4
CO₂ (%mol) = 1 Integrated area = 3277



ภาคผนวก ค

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ค

การคำนวณและตัวอย่างการคำนวณ

1. การคำนวณปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ (V_R)

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

V_R = ปริมาตรเครื่องปฏิกรณ์ (ลูกบาศก์เมตร)

D = เส้นผ่านศูนย์กลางภายในของเครื่องปฏิกรณ์ (เมตร)

L = ความยาวของเครื่องปฏิกรณ์ (เมตร)

ในงานวิจัยนี้เครื่องปฏิกรณ์ทำจากท่อสแตนเลส SS-316 (เส้นผ่านศูนย์กลางภายในของเครื่องปฏิกรณ์ 0.7747 เซนติเมตร ความยาว 0.1 เมตร)

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

ปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ในงานวิจัยนี้เท่ากับ 4.71 มิลลิลิตร

2. การคำนวณหาเวลาในการเกิดปฏิกิริยา (Contact time)

$$\text{Contact time} = \frac{\text{Catalyst bulk volume (ml)}}{\text{Fluid volumetric flow rate (ml/min)}} \quad [36]$$

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

$Contact\ time$	=	เวลาในการเกิดปฏิกิริยา (min)
V_{MnO_2}	=	Pore volume of $MnO_2 = 0.20\text{ ml/g}$
g_{MnO_2}	=	ปริมาณของแมงกานีสออกไซด์ (g) = 5.2898 g
V_T	=	อัตราการไหลเชิงปริมาตรรวมของสารละลาย (ml/min)
ρ_T	=	ความหนาแน่นของน้ำที่เงื่อนไขต่างๆ (kg/m^3)
ρ_a	=	ความหนาแน่นของน้ำที่สภาวะแวดล้อม (kg/m^3) ($T = 25\text{ }^\circ\text{C}$)

จาก ภาคผนวก ข.1 และ ข.2 ที่ flow rate = 2 ml/min และอุณหภูมิมีค่าเท่ากับ $380\text{ }^\circ\text{C}$

$$\rho_a = 997.05\text{ kg/m}^3$$

$$\rho_T = 316.50\text{ kg/m}^3$$

$$Contact\ time = \frac{0.2 \times 5.2898}{2 \times \frac{997.05}{316.50}} = 0.168\text{ min} = 10.08\text{ sec}$$

3. ร้อยละความมากเกินไปของออกซิเจน

$$\%O_2\ excess = \left(\frac{O_2\ concentration\ input}{O_2\ concentration\ stoichiometric} \times 100 \right) - 100 \quad [31]$$

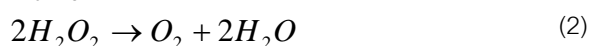
% Oxygen excess = ร้อยละความมากเกินไปของออกซิเจน

O_2 concentration input = ความเข้มข้นของออกซิเจนที่ป้อน (mol/l)

O_2 concentration stoichiometric = ความเข้มข้นของออกซิเจนที่ปริมาณสัมพันธ์ (mol/l)

ตัวอย่างที่ 1ค จากการทดลอง ความเข้มข้นฟินอลเริ่มต้น 0.046 โมลต่อลิตร

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของฟินอล แสดงดังสมการที่ (1)



$$O_2\ concentration\ stoichiometric = 7 \times 0.046 = 0.322\text{ mol/l}$$

โดยในงานวิจัยนี้ต้องการร้อยละความมากเกินพอของออกซิเจนเท่ากับ 100 จะได้

$$O_2 \text{ concentration input} = 0.322 \times (1+1) = 0.644 \text{ mol/l}$$

โดยในงานวิจัยนี้ใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดส์ ซึ่งไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เกิดปฏิกิริยาการสลายตัวเมื่อได้รับความร้อน ดังสมการที่ (2)

$$\text{ดังนั้น ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้} = 0.644 \times 2 = 1.288 \text{ mol/l}$$

4.การวิเคราะห์ปริมาณของเหลว

การคำนวณหาค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของจำนวนคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมด (%TOC Conversion)

$$\%TOC_{conversion} = \left(1 - \frac{TOC_t}{TOC_o}\right) \times 100$$

$\%TOC_{conversion}$ = ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของจำนวนคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมด

TOC_t = ค่าการเปลี่ยนแปลงของจำนวนคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดที่อัตราการไหลต่างๆ

TOC_o = ค่าการเปลี่ยนแปลงของจำนวนคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดที่เริ่มต้น

ตัวอย่างที่ 2ค จากภาคผนวก ก.1 ที่ flow rate = 2.5 ml/min (run 2)

$$TOC_o = 3121.67 \text{ mg/l}$$

$$TOC_t = 80.35 \text{ mg/l}$$

$$\%TOC_{conversion} = \left(1 - \frac{80.35}{3121.67}\right) \times 100 = 97.43\%$$

การคำนวณค่าสัดส่วนคาร์บอนที่เหลือ

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

Fr.TOC = ค่าสัดส่วนคาร์บอนที่เหลือ

$$X = \text{สัดส่วนการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมด} = \frac{\%TOC_{conversion}}{100}$$

ตัวอย่างที่ 3ค จากตัวอย่างที่ 2ค ค่าสัดส่วนคาร์บอนที่เหลือที่ภาวะนี้มีค่าเท่ากับ 0.9743

$$Fr.TOC_{OUT} = 1 - 0.9743 = 0.0257$$

ดังนั้น ค่าสัดส่วนคาร์บอนที่เหลือที่ภาวะนี้มีค่าเท่ากับ 0.0257

5.การวิเคราะห์ปริมาณแก๊ส

การคำนวณร้อยละโดยโมลของผลิตภัณฑ์แก๊ส

$$\begin{aligned} & \% \text{ mole CO}_2 \text{ in gas product} \\ & = \frac{\% \text{ mol Std.CO}_2}{\text{peak area of Std.CO}_2} \times \text{peak area CO}_2 \text{ in gas product} \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 4ค

จาก **ภาคผนวก ก.1** ที่ flow rate = 2.5 ml/min (run 2)

$$\begin{aligned} \% \text{ mole CO}_2 \text{ in gas product} & = \frac{\% \text{ mol Std.CO}_2}{\text{peak area of Std.CO}_2} \times \text{peak area CO}_2 \text{ in gas} \\ & \text{product} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & = \frac{99.9}{975725.25} \times 111386.5 \\ & = 11.4 \% \text{ mol CO}_2 \end{aligned}$$

จาก **ภาคผนวก ก.6** ที่ flow rate = 2 ml/min (run 17)

$$\begin{aligned} \% \text{ mole N}_2 \text{ in gas product} & = \frac{\% \text{ mol Std.N}_2}{\text{peak area of Std.N}_2} \times \text{peak area N}_2 \text{ in gas product} \\ & = \frac{99.99}{394518.4} \times 4161.3 \\ & = 1.05 \% \text{ mol N}_2 \end{aligned}$$

การคำนวณอัตราการไหลของผลิตภัณฑ์แก๊ส

$$\text{จาก } PV = nRT$$

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

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

$$T = \text{อุณหภูมิห้อง (300K)}$$

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

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

$$n = \text{molar flow rate ของผลิตภัณฑ์แก๊ส (mol/min)}$$

ตัวอย่างที่ 5ค

จาก ภาคผนวก ก.1 ที่ flow rate = 2.5 ml/min (run 2) และจากตัวอย่างที่ 4ค

$$\begin{aligned} \text{Gas flow CO}_2 \text{ (mol/min)} &= \frac{1 \text{ atm} \times \left(\frac{20.76 \text{ ml}}{1000 \text{ ml}} \right) \text{ l/min} \times (11.4\% / 100)}{0.08205 \frac{\text{(l)(atm)}}{\text{(gmole)(K)}} \times 300 \text{ K}} \\ &= 0.0000962 \text{ mol/min} \end{aligned}$$

จาก ภาคผนวก ก.6 ที่ flow rate = 2 ml/min (run 17) และจากตัวอย่างที่ 4ค

$$\begin{aligned} \text{Gas flow N}_2 \text{ (mol/min)} &= \frac{1 \text{ atm} \times \left(\frac{6.13 \text{ ml}}{1000 \text{ ml}} \right) \text{ l/min} \times (1.05\% / 100)}{0.08205 \frac{\text{(l)(atm)}}{\text{(gmole)(K)}} \times 300 \text{ K}} \\ &= 0.00000263 \text{ mol/min} \end{aligned}$$

6. การคำนวณผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊ส

$$Y_{(g)} = \left(\frac{\text{Molar flow rate of gas product}}{[C_6H_5OH]_0 \times F_T} \right)$$

$$Y_{(g)} = \text{ผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊ส}$$

$$[C_6H_5OH]_0 = \text{ความเข้มข้นเริ่มต้นของฟีนอล (mol/l)}$$

$$F_T = \text{อัตราการไหลของสารละลาย (ml/min)}$$

ตัวอย่างที่ 6ค จากตัวอย่างที่ 5ค

$$Y_{(CO_2,g)} = \left(\frac{0.0000962 \text{ mol/min} \times 1000 \text{ ml/l}}{0.046 \text{ mol/l} \times 2.5 \text{ ml/min}} \right)$$

$$Y_{(CO_2,g)} = 0.8364$$

ผลได้ของแก๊ส CO_2 ที่ภาวะนี้มีค่าเท่ากับ 0.8364

7. การคำนวณผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊สในเฟสของเหลว

เนื่องจาก CO_2 สามารถละลายน้ำได้ง่าย ดังนั้นจึงไม่สามารถคิดเฉพาะ CO_2 ที่อยู่ในผลิตภัณฑ์แก๊สอย่างเดียวได้ ต้องคิดในผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วย ซึ่ง CO_2 นี้จะเกิดสมดุลระหว่างเฟสแก๊สและของเหลว ซึ่งคำนวณโดยใช้ "Henry's Law" [42]

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

$$\therefore X_{CO_2} = \frac{P_{CO_2}}{H}$$

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

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

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

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

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

$$\text{Molar flow rate of } CO_2 \text{ in liquid phase (mol/min)} = \frac{F_T \times X_{CO_2} \times \rho_{H_2O}}{MW_{H_2O}}$$

ตัวอย่างที่ 7ค

จาก ภาคผนวก ก.1 ที่ flow rate = 2.5 ml/min (run 2)

Molar flow rate of CO₂ in liquid product (mol/min)

$$= \frac{\left(\frac{2.5 \text{ ml / min}}{1000 \text{ ml / l}}\right) \times \left(\frac{0.114 \times 0.101 \text{ MPa}}{165.8 \text{ MPa}}\right) \times 1000 \text{ g / l}}{18}$$

$$= 0.00000965 \text{ mol/min}$$

ผลได้ของแก๊ส CO₂ ในเฟสของเหลว, $Y_{(CO_2,l)}$

$$Y_{(CO_2,l)} = \left(\frac{\text{Molar flow rate of CO}_2 \text{ in liquid phase}}{[C_6H_5OH]_0 \times F_T} \right)$$

$$= \frac{0.00000965 \text{ mol / min}}{(0.046 \text{ mol / l}) \times \frac{2.5 \text{ ml / min}}{1000 \text{ ml / l}}}$$

$$= 0.0839$$

ผลได้ของแก๊ส CO₂ ในเฟสของเหลวที่ภาวะนี้มีค่าเท่ากับ 0.0839

8. การคำนวณผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊สทั้งหมด

$$\therefore \text{ผลได้ของแก๊ส CO}_2$$

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

$$Y_{(CO_2)} = Y_{(CO_2,g)} + Y_{(CO_2,l)}$$

จากตัวอย่างที่ 6ค $Y_{(CO_2,g)} = 0.8364$

$$Y_{(CO_2)} = 0.8364 + 0.0839 = 0.9203$$

ผลได้ของแก๊ส CO₂ ที่ภาวะนี้มีค่าเท่ากับ 0.9203

9. การคำนวณดุลคาร์บอน

$$\text{Total Carbon} = Fr.TOC_{OUT} + Y_{CO_2}$$

Total Carbon = ปริมาณคาร์บอนทั้งหมด

$Fr.TOC_{OUT}$ = สัดส่วนของคาร์บอนที่เหลือ

Y_{CO_2} = สัดส่วนของการเกิด CO_2

จากตัวอย่างที่ 3ค และตัวอย่างที่ 7ค

$$\begin{aligned} \text{Total Carbon} &= 0.0257 + 0.9203 \\ &= 0.946 \end{aligned}$$



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายวิบูลย์ ศิริมาวิเศษ เกิดเมื่อวันที่ 14 พฤษภาคม พ.ศ. 2529 ที่จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาปริญญาตรี วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2550 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตร วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2551



ศูนย์วิทยพัธพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย