ใบรับรองวิทยานิพนธ์

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

ปริญญา

วิศวกรรมเคมี	วิศวกรรมเคมี
สาขา	**ภาควิชา**

เรื่อง เทคนิค TS-CM สำหรับข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ที่สภาวะไม่คงตัวในถังปฏิกรณ์แบบถังกวนต่อเนื่อง: การศึกษาความถี่ในการเก็บข้อมูลและการลดสัญญาณรบกวนโดยดิจิตอลฟิลเตอร์

TS-CM Technique for Transient Kinetic Study in CSTR: Sampling Frequency and Digital Noise Filtering

นามผู้วิจัย นางสาวขวัญหทัย จิรเดชขจร

ได้พิจารณาเห็นชอบโดย

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก ....

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์อรรถศักดิ์ จารีย์, Ph.D.)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ....

(รองศาสตราจารย์อภิญญา ดวงจันทร์, Ph.D.)

หัวหน้าภาควิชา ....

(รองศาสตราจารย์อภิญญา ดวงจันทร์, Ph.D.)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

....

(รองศาสตราจารย์กัญจนา ธีระกุล, D.Agr.)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ .... **เดือน** .... **พ.ศ.** ....

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

เทคนิค TS-CM สำหรับข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ที่สภาวะไม่คงตัวในถังปฏิกรณ์แบบถังกวนต่อเนื่อง: การศึกษาความถี่ในการเก็บข้อมูลและการลดสัญญาณรบกวนโดยดิจิตอลฟิลเตอร์

TS-CM Technique for Transient Kinetic Study in CSTR : Sampling Frequency and Digital Noise Filtering

โดย

นางสาวขวัญหทัย จิรเดชขจร

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)
พ.ศ. 2554

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ขวัญหทัย จิรเดชขจร 2554: เทคนิค TS-CM สำหรับข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ที่สภาวะไม่คงตัวในถังปฏิกรณ์แบบถังกวนต่อเนื่อง: การศึกษาความถี่ในการเก็บข้อมูล และการลดสัญญาณรบกวนโดยดิจิตอลฟิลเตอร์ ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี) สาขาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผู้ช่วยศาสตราจารย์อรรถศักดิ์ จารีย์, Ph.D. 78 หน้า

การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิและความเข้มข้นอย่างต่อเนื่อง (TS-CM) เป็นเทคนิคที่นำมาใช้ในการศึกษาจลนพลศาสตร์ภายใต้สภาวะไม่คงตัวในถังปฏิกรณ์แบบถังกวนต่อเนื่อง ซึ่งสามารถช่วยลดต้นทุนและประหยัดเวลาในการศึกษา เนื่องจากในการทดลองเพียงหนึ่งครั้งสามารถเก็บข้อมูลได้อย่างต่อเนื่องหลายสภาวะ งานวิจัยนี้จึงได้เสนอวิธีการพัฒนาเทคนิค TS-CM ให้มีประสิทธิภาพ เพื่อใช้ในการประมาณค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาอัลคาไลน์ไฮโดรไลซิส และนำไปใช้งานได้กว้างขวางมากขึ้น โดยเติมสัญญาณรบกวนที่ระดับ 0.5, 1.0, 3.0 และ 5.0 เปอร์เซ็นต์ให้กับข้อมูลความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ขาออกจากถังปฏิกรณ์ และศึกษาช่วงเวลาที่เหมาะสมในการเก็บข้อมูลโดยทำการเปลี่ยนแปลงช่วงเวลาในการเก็บข้อมูลที่ 1, 30 และ 60 วินาที ตามลำดับ พบว่าการเก็บข้อมูลทุกๆ 1 วินาทีจะให้ค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ที่แม่นยำ ความผิดพลาดต่ำ และใกล้เคียงกับค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ในกรณีที่ไม่มีสัญญาณรบกวนต่อระบบ นอกจากนี้ยังได้ศึกษาการลดทอนสัญญาณรบกวนด้วยดิจิตอลฟิลเตอร์ 3 ชนิดคือตัวกรองความถี่อันดับหนึ่ง ตัวกรองความถี่อันดับสอง และตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์ เพื่อศึกษาชนิดของตัวกรองลดทอนสัญญาณรบกวนที่เหมาะสมกับเทคนิค TS-CM และปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวกรอง พบว่าตัวกรองที่เหมาะสมและมีประสิทธิภาพในการลดทอนสัญญาณรบกวนดีที่สุดสำหรับเทคนิค TS-CM คือตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์ที่ความกว้างของวินโดว์เท่ากับ 81 จุด และอันดับพหุนามเท่ากับ 2

________________ __________________________ ___ / ___ / ___

ลายมือชื่อนิสิต ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

Kwanhatai Jiradechkhajorn 2011: TS-CM Technique for Transient Kinetic Study in CSTR: Sampling Frequency and Digital Noise Filtering. Master of Engineering (Chemical Engineering), Major Field: Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering. Thesis Advisor: Assistant Professor Attasak Jaree, Ph.D. 78 pages.

Temperature Scanning and Composition Modulation technique (TS-CM) is a new technique for estimating reaction parameters under transient conditions in a CSTR reactor. Studies of reaction kinetics performed under transient conditions can lead to savings of time and resources as compared to the conventional steady-state method. This is because a collection of kinetic data can be obtained within a single experiment. This research focused on the refinement of TS-CM technique as an efficient tool for reaction kinetic studies. Different degrees of noise intensity were added to the output signal of NaOH concentration in order to study the effect of noise (0.5, 1.0, 3.0 and 5.0 %) and sampling period (1, 30 and 60 seconds) on the accuracy of reaction kinetics. Results showed that, the sampling period of 1 second gave only slight errors of kinetic parameters compared to that of without noise. The noise filtering method was also studied. In order to smooth the NaOH concentration data, TS-CM technique was applied with three digital filters: a) the first-order filter b) the second-order filter and c) the savitzky-golay filter. The results show that, the best filter was savitzky-golay which filtered with 81 points of window size and 2^{th} order of polynomial degree.

____________________ ___________________________________ ___ / ___ / ___

Student’s signature Thesis Advisor’s signature

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยความช่วยเหลือและความกรุณาจากบุคคลผู้มีพระคุณหลายท่าน ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อรรถศักดิ์ จารีย์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก และรองศาสตราจารย์ ดร.อภิญญา ดวงจันทร์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่คอยให้คำแนะนำ และแก้ไขปัญหาที่เกิดขึ้นตลอดการทำวิจัย ขอขอบพระคุณ ดร.ปวีนา สุริยธนาภาส และ ดร.สุขสันต์ อมรรักษา ที่กรุณาสละเวลาเพื่อเป็นกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์ รวมทั้งให้คำแนะนำและแนวคิดที่เป็นประโยชน์อย่างยิ่งต่อข้าพเจ้า

ขอขอบคุณภาควิชาวิศวกรรมเคมี ที่เอื้อเฟื้อสถานที่ เครื่องมือและอุปกรณ์ต่างๆ ในการทำวิทยานิพนธ์ เจ้าหน้าที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมีทุกท่าน รวมถึง เพื่อน ๆ พี่ ๆ น้อง ๆ ในภาควิชาวิศวกรรมเคมี ที่ให้การสนับสนุนในการทำวิทยานิพนธ์มาโดยตลอด ขอขอบคุณศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมีและวัสดุขั้นสูง ที่สนับสนุนทุนในการวิจัย

ประโยชน์อันใดอันจะเกิดจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ขอมอบแด่ คุณพ่อ คุณแม่และคณาจารย์ทุกท่าน ที่เมตตาอบรมสั่งสอน ให้คำแนะนำต่างๆ จนถึงปัจจุบัน สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา-มารดา ญาติพี่น้องที่ให้การสนับสนุนและเป็นกำลังใจเสมอมา จนสำเร็จการศึกษา

ขวัญหทัย จิรเดชขจร

เมษายน 2554

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สารบัญ

หน้า

สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(2)
สารบัญภาพ	(3)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์	3
การตรวจเอกสาร	4
อุปกรณ์และวิธีการ	28
อุปกรณ์	28
วิธีการ	29
ผลและวิจารณ์	35
สรุปและข้อเสนอแนะ	56
สรุป	56
ข้อเสนอแนะ	57
เอกสารและสิ่งอ้างอิง	58
ภาคผนวก	60
ภาคผนวก ก ผลการลดทอนสัญญาณรบกวนด้วยตัวกรองความถี่อันดับหนึ่ง	61
ภาคผนวก ข ผลการลดทอนสัญญาณรบกวนด้วยตัวกรองความถี่อันดับสอง	66
ภาคผนวก ค ค่าสัมประสิทธิ์ของตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์	71
ประวัติการศึกษาและการทำงาน	78

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า

1	ค่าคงที่ปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจนไอโอไดด์ที่อุณหภูมิต่างๆ	9
2	ค่า Ea และ Ar ของปฏิกิริยาบางชนิด	13
3	ค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ของข้อมูลที่มีสัญญาณรบกวนปะปนอยู่	40
4	ผลของความสัมพันธ์ระหว่างช่วงเวลาในการเก็บข้อมูลและผลกระทบจากสัญญาณรบกวน	42
5	ค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ที่ได้หลังการกรองสัญญาณรบกวนด้วยตัวกรองความถี่อันดับสอง	47
6	ค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ที่ได้หลังการกรองสัญญาณรบกวนด้วยตัวกรองความถี่สาวิทซกี-โกเลย์เมื่อความกว้างของวินโดว์แตกต่างกัน	50
7	ผลกระทบของอับดับพหุนามต่อการประมาณค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเอทิลอะซิเตทโดยใช้เทคนิค TS-CM	55

ตารางผนวกที่

ค1	ค่าสัมประสิทธิ์ของตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์ที่พหุนามอันดับ 2 ขนาดวินโดว์ 21	72
ค2	ค่าสัมประสิทธิ์ของตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์ที่พหุนามอันดับ 4 ขนาดวินโดว์ 21	73
ค3	ค่าสัมประสิทธิ์ของตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์ที่พหุนามอันดับ 2 ขนาดวินโดว์ 81	74
ค4	ค่าสัมประสิทธิ์ของตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์ที่พหุนามอันดับ 4 ขนาดวินโดว์ 81	76

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1	จำนวนโมเลกุลที่ระดับพลังงานจลน์ต่าง ๆ ณ อุณหภูมิหนึ่งๆ	10
2	แสดงพลังงานที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป	11
3	ความสัมพันธ์ระหว่าง ln k กับ 1/T	13
4	เครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนต่อเนื่อง	15
5	ลักษณะของการกรองสัญญาณรบกวน	21
6	ภาพรวมของวิธีการทดลอง	29
7	อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง	31
8	การพัลส์สารละลายเข้าสู่ระบบในลักษณะสแควร์เวฟ	35
9	โปรไฟล์ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์ CSTR	36
10	โปรไฟล์ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในระบบ TS-CM CSTR กรณีที่มีสัญญาณรบกวนปะปนอยู่	38
11	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าผิดพลาดกำลังสอง (SSE) และเปอร์เซ็นต์สัญญาณรบกวนที่มีต่อระบบ TS-CM CSTR	39
12	ความสามารถในการกรองสัญญาณรบกวนของตัวกรองความถี่อันดับหนึ่งและอันดับสองเมื่อมีสัญญาณรบกวนปะปนอยู่ 3 เปอร์เซ็นต์	44
13	ความสามารถในการกรองสัญญาณรบกวนของตัวกรองความถี่อันดับหนึ่งและอันดับสองเมื่อมีสัญญาณรบกวนปะปนอยู่ 5 เปอร์เซ็นต์	44
14	โปรไฟล์ความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ผ่านการลดสัญญาณรบกวน 3 เปอร์เซ็นต์ด้วยตัวกรองความถี่อันดับสองที่ฟิลเตอร์พารามิเตอร์ 0.3	45
15	โปรไฟล์ความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ผ่านการลดสัญญาณรบกวน 5 เปอร์เซ็นต์ด้วยตัวกรองความถี่อันดับสองที่ฟิลเตอร์พารามิเตอร์ 0.3	46
16	โปรไฟล์ความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ผ่านการลดสัญญาณรบกวน 3 เปอร์เซ็นต์ด้วยตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์ที่ความกว้างวินโดว์ต่างๆ	48

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่ **หน้า**

17 โปรไฟล์ความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ผ่านการลดสัญญาณรบกวน 5 เปอร์เซ็นต์ด้วยตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์ที่ความกว้างวินโดว์ต่างๆ 49

18 โปรไฟล์ความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ผ่านการลดสัญญาณรบกวน 3 เปอร์เซ็นต์ด้วยตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์ที่อันดับพหุนามต่างๆ 52

19 โปรไฟล์ความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ผ่านการลดสัญญาณรบกวน 5 เปอร์เซ็นต์ด้วยตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์ที่อันดับพหุนามต่างๆ 53

20 ผลกระทบจากอันดับของพหุนามที่ใช้ในตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์ต่อความสามารถในการลดทอนสัญญาณรบกวนที่ 3 และ 5 เปอร์เซ็นต์ 54

ภาพผนวกที่

ก1 โปรไฟล์แสดงความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์หลังการกรองสัญญาณรบกวน 3 เปอร์เซ็นต์ด้วยตัวกรองความถี่อันดับหนึ่งที่ฟิลเตอร์พารามิเตอร์ 0.1 62

ก2 โปรไฟล์แสดงความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์หลังการกรองสัญญาณรบกวน 3 เปอร์เซ็นต์ด้วยตัวกรองความถี่อันดับหนึ่งที่ฟิลเตอร์พารามิเตอร์ 0.3 62

ก3 โปรไฟล์แสดงความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์หลังการกรองสัญญาณรบกวน 3 เปอร์เซ็นต์ด้วยตัวกรองความถี่อันดับหนึ่งที่ฟิลเตอร์พารามิเตอร์ 0.5 63

ก4 โปรไฟล์แสดงความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์หลังการกรองสัญญาณรบกวน 3 เปอร์เซ็นต์ด้วยตัวกรองความถี่อันดับหนึ่งที่ฟิลเตอร์พารามิเตอร์ 0.7 63

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพผนวกที่ | หน้า

ก5 โปรไฟล์แสดงความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์หลังการกรองสัญญาณรบกวน 5 เปอร์เซ็นต์ ด้วยตัวกรองความถี่อันดับหนึ่งที่ฟิลเตอร์พารามิเตอร์ 0.1 64
ก6 โปรไฟล์แสดงความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์หลังการกรองสัญญาณรบกวน 5 เปอร์เซ็นต์ ด้วยตัวกรองความถี่อันดับหนึ่งที่ฟิลเตอร์พารามิเตอร์ 0.3 64
ก7 โปรไฟล์แสดงความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์หลังการกรองสัญญาณรบกวน 5 เปอร์เซ็นต์ด้วยตัวกรองความถี่อันดับหนึ่งที่ฟิลเตอร์พารามิเตอร์ 0.5 65
ก8 โปรไฟล์แสดงความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์หลังการกรองสัญญาณรบกวน 5 เปอร์เซ็นต์ ด้วยตัวกรองความถี่อันดับหนึ่งที่ฟิลเตอร์พารามิเตอร์ 0.7 65
ข1 โปรไฟล์แสดงความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์หลังการกรองสัญญาณรบกวน 3 เปอร์เซ็นต์ด้วยตัวกรองความถี่อันดับสองที่ฟิลเตอร์พารามิเตอร์ 0.1 67
ข2 โปรไฟล์แสดงความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์หลังการกรองสัญญาณรบกวน 3 เปอร์เซ็นต์ด้วยตัวกรองความถี่อันดับสองที่ฟิลเตอร์พารามิเตอร์ 0.3 67
ข3 โปรไฟล์แสดงความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์หลังการกรองสัญญาณรบกวน 3 เปอร์เซ็นต์ด้วยตัวกรองความถี่อันดับสองที่ฟิลเตอร์พารามิเตอร์ 0.5 68
ข4 โปรไฟล์แสดงความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์หลังการกรองสัญญาณรบกวน 3 เปอร์เซ็นต์ด้วยตัวกรองความถี่อันดับสองที่ฟิลเตอร์พารามิเตอร์ 0.7 68

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพผนวกที่ **หน้า**

ข5 โปรไฟล์แสดงความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์หลังการกรองสัญญาณรบกวน 5 เปอร์เซ็นต์ด้วยตัวกรองความถี่อันดับสองที่ฟิลเตอร์พารามิเตอร์ 0.1 69
ข6 โปรไฟล์แสดงความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์หลังการกรองสัญญาณรบกวน 5 เปอร์เซ็นต์ด้วยตัวกรองความถี่อันดับสองที่ฟิลเตอร์พารามิเตอร์ 0.3 69
ข7 โปรไฟล์แสดงความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์หลังการกรองสัญญาณรบกวน 5 เปอร์เซ็นต์ ด้วยตัวกรองความถี่อันดับสองที่ฟิลเตอร์พารามิเตอร์ 0.5 70
ข8 โปรไฟล์แสดงความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์หลังการกรองสัญญาณรบกวน 5 เปอร์เซ็นต์ ด้วยตัวกรองความถี่อันดับสองที่ฟิลเตอร์พารามิเตอร์ 0.7 70

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

เทคนิค TS-CM CSTR สำหรับข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ที่สภาวะไม่คงตัวในถังปฏิกรณ์แบบถังกวนต่อเนื่อง : การศึกษาความถี่ในการเก็บข้อมูล และการลดสัญญาณรบกวนโดยดิจิตอลฟิลเตอร์

TS-CM Technique for Transient Kinetic Study in CSTR : Sampling Frequency and Digital Noise Filtering

คำนำ

จลนพลศาสตร์ทางเคมีเป็นการศึกษาเกี่ยวกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาและกลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมีซึ่งการศึกษาอัตราเร็วนั้นคือการศึกษาการเปลี่ยนแปลงของสารทำปฏิกิริยา หรือผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ส่วนกลไกของการเกิดปฏิกิริยานั้นเป็นการศึกษากระบวนการทั้งหมดที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงของปฏิกิริยา ทำให้จลนพลศาสตร์ทางเคมีมีความสำคัญในกระบวนการวิศวกรรมเคมีอย่างมาก ทำให้สามารถออกแบบระบบการทำงานได้อย่างเหมาะสม มีประสิทธิภาพ รวมทั้งข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ทางเคมีที่ถูกต้องทำให้สามารถกำหนดสภาวะในการปฏิบัติงานได้อย่างเหมาะสมและถูกต้องเพื่อได้มาซึ่งความคุ้มทุนในการผลิตสูงสุด (Levenspiel, 1999) ดังนั้นในปัจจุบันจึงมีงานวิจัยมากมายพยายามที่จะหาวิธีในการศึกษาจลนพลศาสตร์ทางเคมีให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น ซึ่งหนึ่งในนั้นคือการศึกษาจลนพลศาสตร์ภายใต้สภาวะไม่คงตัว (transient conditions) เนื่องจากวิธีการศึกษาดังกล่าวสามารถช่วยประหยัดเวลาและงบประมาณในการศึกษาได้เป็นอย่างมากเมื่อเปรียบเทียบกับการศึกษาในแบบสภาวะคงตัว (steady state condition) จากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าการทดลองเพียงหนึ่งครั้งสามารถเก็บข้อมูลได้จำนวนมากในหลายสภาวะ (Asprey and Wojciechowski, 1996)

จึงเป็นที่มาของหัวข้อวิจัยเพื่อศึกษาและพัฒนาเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาจลนพลศาสตร์ทางเคมีในสภาวะไม่คงที่ในถังปฏิกรณ์แบบถังกวนต่อเนื่อง (Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR) สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเอทิลอะซิเตท โดยงานวิจัยนี้ได้ศึกษาเทคโนโลยีที่จะนำมาซึ่งการคุ้มทุน และประหยัดเวลาในการศึกษาเทคนิคดังกล่าวเรียกว่า “Temperature Scanning and Composition Modulation technique, TS-CM” ซึ่งเป็นการศึกษาจลพลศาสตร์ทางเคมีในสภาวะไม่คงที่และมีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นในลักษณะพัลส์ให้แก่ระบบพร้อมไปกับการเปลี่ยนแปลง

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่อง (Jaree and Naammaneerat, 2010) ซึ่งทำให้ได้ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์เป็นจำนวนมากและประหยัดเวลามากขึ้น

งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นที่จะทำการศึกษาความสัมพันธ์ของช่วงเวลาในการเก็บข้อมูลและสัญญาณรบกวนที่เกิดจากเครื่องมือวัดหรือสิ่งแวดล้อมที่มีต่อระบบ เพื่อเลือกช่วงเวลาที่เหมาะสมในการเก็บข้อมูลให้ได้ข้อมูลที่มีความถูกต้องและแม่นยำมากที่สุด รวมทั้งทำการศึกษาวิธีการในการลดสัญญาณรบกวนดังกล่าวเพื่อทำให้เทคนิคนี้มีประสิทธิภาพเป็นที่ยอมรับ และใช้งานได้อย่างกว้างขวางมากขึ้น โดยคาดหวังว่าเทคนิคดังกล่าวจะถูกนำมาพัฒนาใช้กับการศึกษาจลนพลศาสตร์ในปฏิกิริยาที่มีความซับซ้อนยิ่งขึ้นเพื่อประหยัดเวลาในการทำการทดลอง ข้อมูลที่ได้มีความถูกต้องแม่นยำ และเพื่อเป็นการลดค่าใช้จ่ายในการในการศึกษา

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาผลกระทบของช่วงเวลาในการเก็บข้อมูลและสัญญาณรบกวนที่มีต่อพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ในระบบ TS-CM CSTR

2. เพื่อศึกษาเทคนิคการลดสัญญาณรบกวน โดยการใช้ดิจิตอลกรองความถี่เพื่อให้ข้อมูลในการวิเคราะห์จลนพลศาสตร์ทางเคมีที่ได้จากเทคนิค TS-CM มีความถูกต้องและแม่นยำมากขึ้น

ขอบเขตงานวิจัย

1. ศึกษาผลกระทบจากสัญญาณรบกวนต่อระบบ TS-CM CSTR โดยการจำลองข้อมูลการทดลองให้มีสัญญาณรบกวนปะปนที่ 0.1, 0.3, 0.5, 1, 3, 5 เปอร์เซ็นต์ของข้อมูลที่ถูกต้องตามลำดับ

2. ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างช่วงเวลาในการเก็บข้อมูลและผลกระทบจากสัญญาณรบกวนที่มีต่อระบบ TS-CM CSTR โดยทำการเปลี่ยนแปลงช่วงเวลาในการเก็บข้อมูลเป็น 1, 10 และ 30 วินาทีตามลำดับ เพื่อศึกษาผลกระทบที่มาจากสัญญาณรบกวนเมื่อเก็บข้อมูลที่ช่วงเวลาต่างๆ

3. ศึกษาเทคนิคการลดสัญญาณรบกวน โดยการใช้ดิจิตอลกรองความถี่ 3 ชนิดคือ ดิจิตอลกรองความถี่อันดับหนึ่ง และดิจิตอลกรองความถี่อันดับสอง และดิจิตอลกรองความถี่สาวิทซกี-โกเลย์ เพื่อเปรียบเทียบการลดทอนสัญญาณรบกวนที่มีต่อระบบ TS-CM CSTR

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

การตรวจเอกสาร

จลนพลศาสตร์ทางเคมีเป็นการศึกษาเกี่ยวกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาและกลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมี ซึ่งการศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยา คือการศึกษาอัตราการเปลี่ยนแปลงของสารทำปฏิกิริยา หรือผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ส่วนกลไกของการเกิดปฏิกิริยานั้นเป็นการศึกษากระบวนการทั้งหมดที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงของปฏิกิริยา ทำให้จลนพลศาสตร์ทางเคมีมีความสำคัญในกระบวนการวิศวกรรมเคมีอย่างมากเนื่องจากการทำให้สามารถออกแบบระบบการทำงานได้อย่างเหมาะสม และมีประสิทธิภาพ โดยงานวิจัยนี้มีความสนใจที่จะศึกษาผลของสัญญาณรบกวนในระบบต่อข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ทางเคมีในสภาวะไม่คงตัว (transient kinetic study) ของปฏิกิริยาอัลคาไลน์ไฮโดรไลซิสของเอทิลอะซิเตทโดยใช้เทคนิค TS-CM

1. นิยามของอัตราเร็วปฏิกิริยา (Definition of the rate of reaction, $-r_A$)

ปฏิกิริยาเคมี (chemical reaction) คือกระบวนการที่สารเคมีเกิดการเปลี่ยนแปลงคุณลักษณะไป เป็นสารประกอบ หรือโมเลกุลชนิดใหม่ที่เปลี่ยนไปจากเดิม การเกิดปฏิกิริยาเคมีจำเป็นต้องมีสารเคมีตั้งต้น 2 ตัวขึ้นไป (เรียกสารเคมีตั้งต้นเหล่านี้ว่า "สารตั้งต้น" หรือ reactant) ทำปฏิกิริยาต่อกัน และทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางเคมี ซึ่งก่อตัวขึ้นมาเป็นสารใหม่ที่เรียกว่า "ผลิตภัณฑ์" (product)

อัตราของปฏิกิริยา (rate of chemical reaction) สามารถอธิบายได้ในหลาย ๆ รูปแบบเช่น ในรูปแบบของอัตราการหายไปของสารตั้งต้น หรือในรูปแบบของอัตราการเกิดขึ้นของผลิตภัณฑ์ เช่น

$$A + B \rightarrow C + D \tag{1}$$

ซึ่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีสารตั้งต้นคือสาร A และสาร B ได้ผลิตภัณฑ์คือสาร C และสาร D ซึ่งอัตราเร็วปฏิกิริยาอาจอธิบายในเทอมของอัตราการหายไปของสาร A สามารถเขียนได้เป็น $-r_A$ ซึ่งแสดงถึงอัตราการลดลงของสาร A เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป โดยที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาถูกนิยามว่าจำนวนโมลของสาร A ที่หายไปจากการทำปฏิกิริยาต่อหน่วยเวลา ต่อหน่วยปริมาตรของสารผสมในปฏิกิริยา (โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตรต่อเวลา, mol/dm^3•s) แสดงดังสมการที่ 2 (Levenspiel, 1999)

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

$$r = \frac{1}{V}\frac{dN_A}{dt} \tag{2}$$

$$r = \frac{dC_A}{dt} \tag{3}$$

โดย

N_A = จำนวนโมลของสารที่เปลี่ยนแปลง (mol)

C_A = ความเข้มข้นของสารที่เปลี่ยนแปลง (mol/l)

V = ปริมาตรของไหล (cm^3)

r = อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา (mol/l·s)

t = เวลา (s)

ถ้าปฏิกิริยาเคมีที่ซับซ้อนขึ้น เช่น

$$A + 2B \rightarrow 3C + D \tag{4}$$

อัตราเร็วของการเกิดผลิตภัณฑ์ของสาร C จะมีค่าเป็น 3 เท่าของอัตราการใช้ไปของสารตั้งต้น A ถ้าพิจารณาสมการ จะได้ความสัมพันธ์ของอัตราเร็วของปฏิกิริยาดังสมการที่ 5

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{2}\frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{3}\frac{dC_C}{dt} = \frac{dC_D}{dt} \tag{5}$$

2. กฎอัตรา (Rate law)

กฎอัตราเร็วของปฏิกิริยาเป็นสมการแสดงความสัมพันธ์ของอัตราเร็วของปฏิกิริยากับค่าคงที่ปฏิกิริยาและค่าความเข้มข้นของสารต่างๆที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา โดยทั่วไปแล้วอัตราเร็วของปฏิกิริยาจะขึ้นกับความความเข้มข้นของสารที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา จากกฎของมวลสารที่เข้าทำปฏิกิริยา (law of mass action) กล่าวคืออัตราเร็วของปฏิกิริยาจะแปรผันโดยตรงกับความเข้มข้นของสารที่ทำปฏิกิริยา ซึ่งหมายถึง อัตราเร็วของปฏิกิริยาเป็นสัดส่วนโดยตรงกับผลคูณของความเข้มข้นสารตั้งต้นยกกำลังอันดับของปฏิกิริยา (สันทัด, 2553) ดังสมการที่ 6

$$Rate = k[A]^{\gamma}[B]^{\beta} \tag{6}$$

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

เมื่อ $[A]$ คือความเข้มข้นสารตั้งต้น A

$[B]$ คือความเข้มข้นสารตั้งต้น B

k คือค่าคงที่ปฏิกิริยา

γ คืออันดับปฏิกิริยาเทียบกับสารตั้งต้น A

β คืออันดับปฏิกิริยาเทียบกับสารตั้งต้น B

เพื่อศึกษาว่าสารใดบ้างมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาและมีผลมากน้อยอย่างไร จึงยกตัวอย่างสมการแสดงความสัมพันธ์ให้เห็นได้ชัดเจนขึ้นดังสมการความสัมพันธ์ดังนี้

$$aA + bB \rightarrow cC + dD \tag{7}$$

สามารถเขียนความสัมพันธ์ในรูปกฎอัตราได้ดังสมการที่ 8

$$r = -\frac{1}{a}\frac{dC_A}{dt} = k_A C_A^{\gamma} C_B^{\beta} \tag{8}$$

โดยสมการดังกล่าวจะหมายถึงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสาร A และสาร B (สารตั้งต้น) เพื่อเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ นอกจากนี้อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาของสารที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาสามารถเขียนให้อยู่ในรูปความเข้มข้นของสารตั้งต้นเพียงอย่างเดียว ดังแสดงสมการกฎอัตราของปฏิกิริยาได้ดังนี้

$$-r_A = -\frac{1}{a}\frac{dC_A}{dt} = k_A C_A^{\gamma} C_B^{\beta} \tag{9}$$

$$-r_B = -\frac{1}{b}\frac{dC_B}{dt} = k_B C_A^{\gamma} C_B^{\beta} \tag{10}$$

$$r_C = \frac{1}{c}\frac{dC_C}{dt} = k_C C_A^{\gamma} C_B^{\beta} \tag{11}$$

$$r_D = \frac{1}{d}\frac{dC_D}{dt} = k_D C_A^{\gamma} C_B^{\beta} \tag{12}$$

และเนื่องจากในปฏิกิริยาเดียวกันกฎอัตราย่อมเท่ากัน ดังนั้นเราจะพบว่า

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

$$-r_A = -r_B = r_C = r_D \tag{13}$$

ก็ต่อเมื่อ

$$ak_A = bk_B = ck_C = dk_D \tag{14}$$

ถ้า k เท่ากันแล้ว

$$\frac{-r_A}{a} = \frac{-r_B}{b} = \frac{r_C}{c} = \frac{r_D}{d} = k_A C_A^{\gamma} C_B^{\beta} \tag{15}$$

จากสมการที่ 15 ค่า k หรือค่าคงที่ปฏิกิริยา (rate constant) เป็นค่าคงที่สำหรับปฏิกิริยาหนึ่งๆ ที่อุณหภูมิหนึ่งเท่านั้น ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นแต่ขึ้นกับอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป ถ้าพบว่าในปฏิกิริยาอุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไปค่าคงที่ปฏิกิริยาก็จะเปลี่ยนแปลงไปด้วยเลขชี้กำลัง γ และ β เป็นอันดับของปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับสาร A และสาร B ตามลำดับ ซึ่งหาได้จากการวิเคราะห์ข้อมูลจากการทดลองเท่านั้น และเมื่อนำเลขชี้กำลัง γ รวมกับ β จะได้อันดับของปฏิกิริยารวม (overall order reaction) ซึ่งมีประโยชน์ในการเขียนสมการกฎอัตราเพื่อศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังสามารถนำมาใช้เพื่อแบ่งประเภทของปฏิกิริยาได้ดังนี้

ปฏิกิริยาอันดับศูนย์ (n=0):

$$-r_A = k \quad ; k = \frac{mol}{dm^3 \bullet s} \tag{16}$$

ปฏิกิริยาอันดับศูนย์ (zero-order reaction) เป็นปฏิกิริยาที่มีอันดับของปฏิกิริยารวมเท่ากับ 0 ซึ่งแสดงว่า อัตราปฏิกิริยาไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้น

ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (n=1):

$$-r_A = kC_A \quad ; k = s^{-1} \tag{17}$$

ปฏิกิริยาอันดับสอง (n=2):

$$-r_A = kC_A^2 \quad ; k = \frac{dm^3}{mol \bullet s} \tag{18}$$

ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (first-order reaction) เป็นปฏิกิริยาที่มีอันดับของปฏิกิริยารวมเท่ากับ 1 และปฏิกิริยาอันดับสอง (second-order reaction) เป็นปฏิกิริยาที่มีอันดับของปฏิกิริยารวมเท่ากับ 2 หมายความว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้น นอกจากนี้อันดับรวมของปฏิกิริยาสามารถเป็นเลขเศษส่วนได้ เนื่องจากบางครั้งสมการการเกิดปฏิกิริยาไม่ได้อยู่ในรูปแบบง่าย ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาการแตกตัวของอะเซทัลดีไฮด์ (acetaldehyde) ดังสมการที่ 19 (วิโรจน์, 2544)

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

$$CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO \tag{19}$$

อัตราเร็วปฏิกิริยาคือ

$$r = k[CH_3CHO]^{3/2} \tag{20}$$

การแสดงสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาที่ถูกต้องนั้น จำเป็นต้องเข้าใจกลไกของปฏิกิริยา และการหาอัตราเร็วของปฏิกิริยานั้นจำเป็นต้องทราบค่าคงที่ปฏิกิริยาและตัวแปรที่ใช้ในการคำนวณซึ่งอธิบายความสัมพันธ์และวิธีการคำนวณดังนี้

3. ค่าคงที่ปฏิกิริยา (Reaction rate constant)

จากที่กล่าวข้างต้นอัตราเร็วปฏิกิริยาเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นของสารองค์ประกอบและแปรผันตามค่าคงที่ของปฏิกิริยา จึงทำให้ค่าคงที่เป็นตัวแปรที่สำคัญต่อการวิเคราะห์อัตราเร็วปฏิกิริยา โดยค่าคงที่สำหรับปฏิกิริยาหนึ่งๆ จะขึ้นกับอุณหภูมิหนึ่งเท่านั้นไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้น ถ้าพบว่าในปฏิกิริยานั้นอุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไปค่าคงที่อัตราก็จะเปลี่ยนไปด้วย ซึ่งค่าคงที่ปฏิกิริยาสามารถหาได้จากการทดลองเท่านั้น โดยทำการทดลองหาค่าอันดับของปฏิกิริยาและอัตราเร็วของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิหนึ่งๆ จะสามารถคำนวณหาค่าคงที่ของปฏิกิริยาได้จากสมการที่ 21

$$k = \frac{rate}{[A]^{\gamma}[B]^{\beta}} \tag{21}$$

ตัวอย่างค่าคงที่ปฏิกิริยาของปฏิกิริยา

$$CH_3I + C_2H_5OH \rightarrow CH_3OC_2H_5 + HI \tag{22}$$

เมื่อทำการทดลองพบว่า ปฏิกิริยาดังสมการที่ 22 มีค่าคงที่ของปฏิกิริยาที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิแสดงได้ดังตารางที่ 1 (วิโรจน์, 2544)

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ตารางที่ 1 ค่าคงที่ของปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจนไอโอไดด์ที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ [$^{\circ}C$]	$k[dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}]$
0	5.60×10^{-5}
6	11.8×10^{-5}
12	24.5×10^{-5}
18	48.8×10^{-5}
24	10.0×10^{-4}
30	20.8×10^{-4}

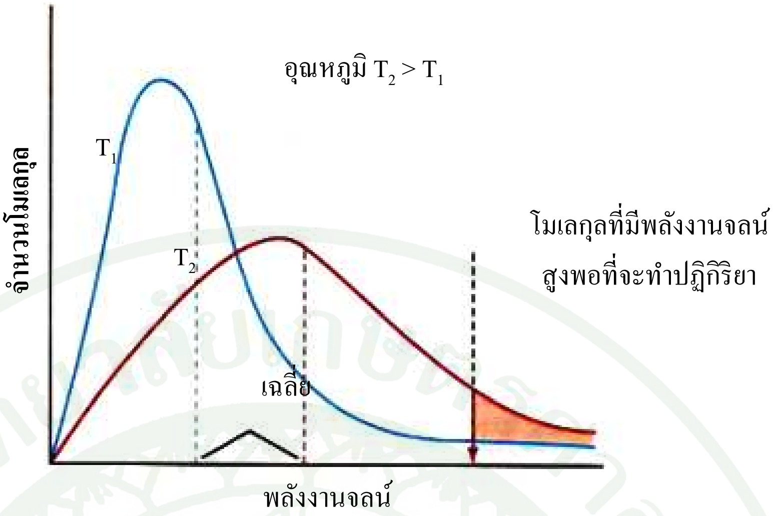
ที่มา: วิโรจน์ (2544)

4. ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy, Ea)

ในการเกิดปฏิกิริยาเคมีต้องมีการเคลื่อนย้ายอะตอมจากโมเลกุลหนึ่งไปยังอีกโมเลกุลหนึ่ง ซึ่งจะต้องมีการสัมผัสหรือชนกันของโมเลกุลของสารเริ่มต้น ถ้าโมเลกุลชนกันด้วยความถี่ที่มากขึ้น ปฏิกิริยาก็จะเกิดได้เร็วขึ้นด้วย นอกจากนี้การเกิดปฏิกิริยายังเกี่ยวข้องกับการสลายพันธะเดิมและเกิดพันธะใหม่ ทั้งสองขั้นตอนนี้เกี่ยวข้องกับพลังงานที่เปลี่ยนแปลงไป โดยพลังงานจะต้องเพียงพอที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยา และพลังงานอย่างน้อยที่สุดที่ต้องใช้เพื่อให้เกิดปฏิกิริยา เรียกว่า “พลังงานก่อกัมมันต์”

อีกปัจจัยหนึ่งที่มีความสำคัญต่อการเกิดปฏิกิริยาคือ พลังงานของโมเลกุลที่เคลื่อนที่เข้าชนกัน หรือ พลังงานจลน์ (kinetic energy) ของโมเลกุลนั่นเอง ทุกโมเลกุลมีพลังงานจลน์ที่ต่างกันถึงแม้จะอยู่ที่อุณหภูมิเดียวกันก็ตาม ดังแสดงในภาพที่ 1 พลังงานจลน์ของโมเลกุลนี้เองที่ถูกแปรไปใช้ทำให้ปฏิกิริยาเริ่มต้นเกิดขึ้นได้ โดยที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะมีจำนวนโมเลกุลที่มีพลังงานสูงพอสำหรับการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น (พินิติ และคณะ, 2553)

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์



ภาพที่ 1 จำนวนโมเลกุลที่ระดับพลังงานจลน์ต่าง ๆ ณ อุณหภูมิหนึ่ง ๆ

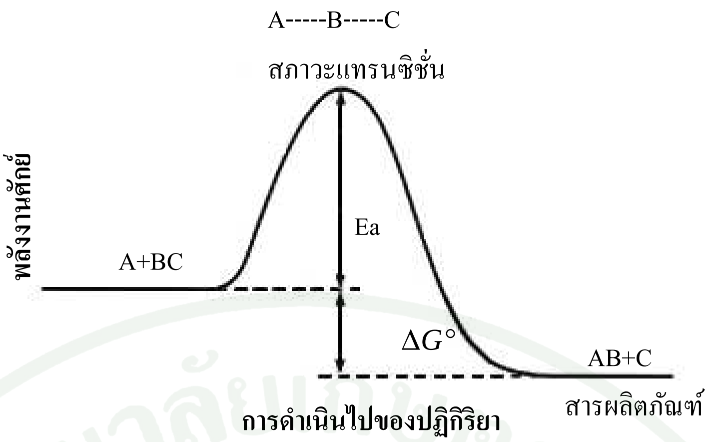
ที่มา: พินิติ และคณะ (2553)

และเพื่อให้เข้าใจหลักการของพลังงานก่อกัมมันต์สามารถอธิบายได้โดยการยกตัวอย่างดังปฏิกิริยาที่ 23

$$ClNO_2(g) + NO(g) \rightarrow NO_2(g) + ClNO(g) \qquad \Delta G^\circ = -23.6\,kJ/mol \qquad (23)$$

ค่าพลังงานเสรีที่สภาวะมาตรฐาน (ΔG°) ของปฏิกิริยานี้มีค่าเท่ากับ -23.6 *kJ /mol* ดังนั้นปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถเกิดได้เอง แต่อย่างไรก็ตามสารตั้งต้นจะเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ได้นั้น พลังงานเสรีต้องสามารถเอาชนะพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาได้ ดังแสดงในภาพที่ 2

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์



ภาพที่ 2 แสดงพลังงานที่เปลี่ยนแปลงเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป

ที่มา: พินิต และคณะ (2553)

ในการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง $ClNO_2$ กับ NO สามารถอธิบายได้ดังนี้

ขั้นตอนแรกโมเลกุลทั้งสองจะเกิดการชนกัน โดยเริ่มจากโมเลกุลทั้งสองเคลื่อนที่มาจากทิศทางที่ต่างกัน ซึ่งทิศทางดังกล่าวต้องเป็นทิศทางและแง่มุมที่เหมาะสม จึงจะเกิดปฏิกิริยาได้ การเกิดการชนกันของโมเลกุลดังกล่าวจะทำให้พลังงานเสรีของระบบทั้งหมดสูงขึ้น โดยเป็นการแลกเปลี่ยนเอนโทรปี (ความไม่เป็นระเบียบ) ของระบบเพิ่มขึ้น และพลังงานส่วนหนึ่งถูกใช้ในการทำลายพันธะ $Cl-NO_2$ เพื่อทำให้เกิดพันธะ $Cl-NO$

โมเลกุลสารตั้งต้นทั้งสองไม่เพียงแต่ต้องมีพลังงานจลน์สูงพอที่จะวิ่งเข้าชนกันในแง่มุมที่เหมาะสมเท่านั้น แต่ต้องมีพลังงานจลน์ที่สูงพอที่จะผ่านพ้นพลังงานก่อกัมมันต์ ซึ่งเปรียบเหมือนกำแพงขวางกั้นอยู่ระหว่างสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์จึงจะเกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์ได้นอกจากนี้เมื่ออุณหภูมิของระบบสูงขึ้นจำนวนโมเลกุลที่มีพลังงานจลน์สูงจะเพิ่มมากขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาจึงเร็วขึ้นด้วย

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

4.1 การหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์

เนื่องจากอุณหภูมิมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา กล่าวคือเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเป็นผลให้โมเลกุลของสารตั้งต้นเคลื่อนที่ได้เร็วจึงเพิ่มโอกาสในการชนกันมากขึ้นเช่นกัน และการชนทำให้โมเลกุลของสารตั้งต้นมีพลังงานจลน์สูงกว่าพลังงานก่อกัมมันต์จึงทำให้ปฏิกิริยาเคมีดำเนินไปจนก่อให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ ดังนั้นค่าคงที่ปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยามูลฐานสามารถแสดงความสัมพันธ์ได้ดังสมการอาร์เรเนียส (arrhenius equation) สมการที่ 24

$$k = Are^{-Ea/RT} \tag{24}$$

โดยที่ Ar หมายถึง แฟกเตอร์ความถี่

Ea หมายถึง พลังงานก่อกัมมันต์ (J/mol)

R หมายถึง ค่าคงที่ของแก๊สอุดมคติ (gas constant = 8.314 J/mol•K)

T หมายถึง อุณหภูมิ (K)

จากสมการอัตราเร็วโดยทั่วไป

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_A C_A^{\gamma} C_B^{\beta} \tag{25}$$

เมื่อแทนค่า k จากสมการอาร์เรเนียสลงในสมการได้

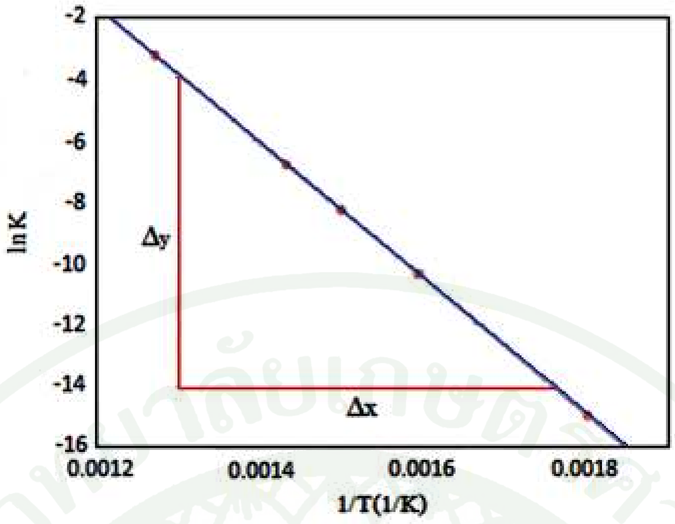
$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = Are^{-Ea/RT} C_A^{\gamma} C_B^{\beta} \tag{26}$$

ดังนั้นเมื่อต้องการทราบอัตราเร็วของปฏิกิริยาจำเป็นต้องรู้ความเข้มข้นของสารที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา อุณหภูมิที่ใช้ และค่าคงที่ปฏิกิริยาที่ได้จากการทดลองจะทำให้สามารถหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์และค่าแฟกเตอร์ความถี่ได้โดยการเปลี่ยนรูปสมการอาร์เรเนียสให้อยู่ในรูปสมการเชิงเส้นดังสมการที่ 27

$$\ln k = \ln Ar - Ea/RT \tag{27}$$

จากนั้นทำการทดลองเพื่อหาค่าคงที่ของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ แล้วนำค่าที่ได้พลอตกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k$ กับ $1/T$ ได้ดังภาพที่ 3

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์



ภาพที่ 3 ความสัมพันธ์ระหว่าง ln k กับ 1/T

ที่มา: พินิติ และคณะ (2553)

โดยความชัน (slope) เท่ากับ -Ea/R จากความชันนี้สามารถนำไปหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์และค่าแฟกเตอร์ความถี่ได้ดังสมการที่กล่าวข้างต้น ค่า Ea และ Ar ของปฏิกิริยาบางชนิดแสดงได้ดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2 ค่า Ea และ Ar ของปฏิกิริยาบางชนิด

ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง	Ar (s^{-1})	Ea (kJ/mol)
$CH_3NC \rightarrow CH_3CN$	3.98×10^{13}	160.0
$2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$	4.94×10^{13}	103.4
ปฏิกิริยาอันดับสอง	Ar (dm^3/mol-s)	Ea (kJ/mol)
$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	8.00×10^{10}	42.0
$NO + Cl_2 \rightarrow NOCl + Cl$	4.00×10^{9}	85.0

ที่มา: สมพล (2544)

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ในงานวิจัยนี้มีความสนใจที่จะศึกษาจลนพลศาสตร์เคมีของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเอทิลอะซิเตท (alkaline hydrolysis of ethyl acetate) ในระบบสภาวะไม่คงตัวโดยใช้ถังปฏิกรณ์แบบถังกวนต่อเนื่อง และนำระบบ TS-CM เข้ามาใช้ในการศึกษา

5. ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเอทิลอะซิเตท (Alkaline hydrolysis of ethyl acetate)

ปฏิกิริยาอัลคาไลน์ไฮโดรไลซิสเป็นปฏิกิริยาที่เอสเทอร์ถูกไฮโดรไลซ์ในสิ่งแวดล้อมที่เป็นกรดหรือเบส จะได้ผลิตผลเป็นเกลือของกรดอินทรีย์ (carboxylic acid salt) และแอลกอฮอล์ดังแสดงในสมการที่ 28

$$\underset{\text{เอสเทอร์}}{RCOOR'} + H_2O \xrightarrow{\text{เบส}} \underset{\text{กรดอินทรีย์}}{RCOOH} + \underset{\text{แอลกอฮอล์}}{R'OH} \quad (28)$$

โดยที่งานวิจัยนี้ศึกษาผลกระทบจากสัญญาณรบกวนต่อจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาอัลคาไลน์ไฮโดรไลซิสของเอทิลอะซิเตท ซึ่งเอทิลอะซิเตท (ethyl acetate) จัดเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่อยู่ในกลุ่มเอสเทอร์ชนิดหนึ่ง มีสูตรทางเคมีคือ $CH_3COOCH_2CH_3$ เมื่อเกิดการไฮโดรไลซ์ด้วยเบสซึ่งในที่นี้คือโซเดียมไฮดรอกไซด์จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นเกลือโซเดียมอะซิเตท (sodium acetate) และเอทานอล (ethanol) แสดงดังสมการที่ 29

$$\underset{A}{NaOH} + \underset{\mathbf{B}}{CH_3COOC_2H_5} \rightarrow \underset{C}{C_2H_5OH} + \underset{D}{CH_3COO-Na} \quad (29)$$

เนื่องจากในปฏิกิริยาอัลคาไลน์ไฮโดรไลซิสของเอทิลอะซิเตทสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์มีค่าสัมประสิทธิ์ความเข้มข้นที่เท่ากันในสมการปริมาณมวลสารสัมพันธ์ (สมการที่ดุลแล้ว) ดังสมการที่ 29 ทำให้สามารถแสดงสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ได้ดังนี้

$$-r_{NaOH} = -r_B = r_C = r_D \quad (30)$$

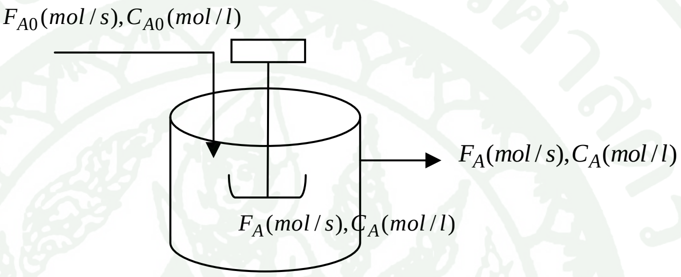
สามารถเขียนความสัมพันธ์ในอยู่รูปกฎอัตราได้ดังสมการที่ 31

$$-r_{NaOH} = k_{NaOH} C_{NaOH}^{\gamma} C_{ethylacetate}^{\beta} \quad (31)$$

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

6. เครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนต่อเนื่อง (Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR)

เครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนเป็นเครื่องปฏิกรณ์ชนิดหนึ่งที่ถูกใช้มากในกระบวนอุตสาหกรรม เนื่องจากมีการกวนผสมเป็นอย่างดีทำให้ความเข้มข้นคงที่ตลอดเครื่องปฏิกรณ์ ดังนั้นจะไม่มีความแตกต่างของความเข้มข้น อุณหภูมิและอัตราเร็วของปฏิกิริยาตลอดเครื่องปฏิกรณ์ หมายความว่า ความเข้มข้น และอุณหภูมิของสารที่ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์จะมีค่าเท่ากับค่าเหล่านั้นภายในเครื่องปฏิกรณ์ด้วย ดังแสดงในภาพที่ 4



ภาพที่ 4 เครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนต่อเนื่อง

เมื่อพิจารณาในกรณีของเครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวน สามารถเขียนสมการสมดุลมวลได้ดังนี้

อัตราการสะสมของ สาร A ภายในระบบ (โมลต่อเวลา)	=	อัตราเร็วการไหลของ สารA ที่เข้าสู่ระบบ (โมลต่อเวลา)	-	อัตราเร็วการไหลออก ของสารAจากระบบ (โมลต่อเวลา)	+	อัตราการเกิด ของสารA (โมลต่อเวลา)

$$\frac{dN_A}{dt} = F_{A0} - F_A + \int_v r_A dv \qquad (32)$$

เมื่อ C_{A0} คือ ความเข้มข้นขาเข้าของสาร A ในระบบ (mol/l)

N_A คือ จำนวนโมลของสาร A ในระบบที่เวลาใดๆ (mol)

F_{A0} คือ อัตราเร็วการไหลขาเข้าของสาร A (mol/s)

F_A คือ อัตราเร็วการไหลขาออกของสาร A (mol/s)

r_A คือ อัตราเร็วการเกิดของสาร A (mol/l•s)

V คือ ปริมาตรของระบบ (cm^3)

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สำหรับปฏิกิริยาในวัฏภาคของเหลว (liquid phase) สมการที่ 32 สามารถเขียนใหม่ให้อยู่ในรูปของความเข้มข้น เมื่อปริมาตรคงที่ได้ ($F_{A0} = C_{A0}v_{A0}$ and $F_A = C_A v_{A0}$)

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{1}{\tau}\left(C_{A0} - C_A\right) + r_A \qquad (33)$$

โดย $\tau = \frac{V_R}{\left(v_{A0} - v_{B0}\right)} = \frac{V_R}{v_0}\ ; s^{-1}$

เมื่อ V_R คือปริมาตรเครื่องปฏิกรณ์ (cm^3)

v_{A0} คืออัตราการไหลของสารตั้งต้น A (cm^3/s)

v_{B0} คืออัตราการไหลของสารตั้งต้น B (cm^3/s)

สำหรับสาร B

$$\frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{\tau}(C_{B0} - C_B) + r_B \quad ; \quad r_B = -k_A C_A^{\gamma} C_B^{\beta} \qquad (34)$$

สำหรับสาร C

$$\frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{\tau}(0 - C_C) + r_C = r_C - \frac{1}{\tau}C_C \quad ; \quad r_C = k_A C_A^{\gamma} C_B^{\beta} \qquad (35)$$

สำหรับสาร D

$$\frac{dC_D}{dt} = \frac{1}{\tau}(0 - C_D) + r_D = r_D - \frac{1}{\tau}C_D \quad ; \quad r_D = k_A C_A^{\gamma} C_B^{\beta} \qquad (36)$$

7. เทคนิคการวิเคราะห์โดยใช้อุณหภูมิ (Temperature Scanning technique, TS)

เทคนิคการวิเคราะห์โดยใช้อุณหภูมิเป็นการควบคุมอุณหภูมิของระบบที่เราทำการศึกษาให้มีการเปลี่ยนแปลงไปตามเวลา ซึ่งเทคนิคดังกล่าวถูกพัฒนาและจดสิทธิบัตรโดย B.W. Wojciechowski เพื่อใช้ประโยชน์ในหลากหลายด้าน อาทิ การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเคมี หรืออัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาเคมี คุณสมบัติของวัสดุ โดยการเพิ่มอุณหภูมิเพื่อศึกษาคุณสมบัติทางด้านการสลายตัวของวัสดุ นอกจากนี้เทคนิคดังกล่าวยังถูกนำมาใช้ทางด้านเคมีชีวะ (biochemistry) โดยการศึกษาจลนพลศาสตร์ของเอนไซม์ (enzyme kinetic) เพื่อศึกษาความเร็วของปฏิกิริยาที่มีเอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นต้น

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

เทคนิคการวิเคราะห์ด้วยการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมินั้นสามารถทำได้ง่าย และไม่ซับซ้อน ส่วนใหญ่ทำโดยการ เพิ่มอุณหภูมิขึ้นอย่างต่อเนื่องให้กับเครื่องปฏิกรณ์และเก็บข้อมูลอย่างต่อเนื่อง ทำให้ในการทดลองแต่ละครั้งจะได้ข้อมูลเป็นจำนวนมาก ประหยัดเวลาในการทดลอง และเป็นผลให้การหาค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ในการศึกษาจลนพลศาสตร์แม่นยำขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับเทคนิคอุณหภูมิคงที่ (isothermal techniques) ซึ่งจะรับสัญญาณจากเครื่องมือวัดมาเพียงหนึ่งจุดข้อมูล (ความเข้มข้น, อุณหภูมิ) ทำให้ในการศึกษาจลนพลศาสตร์ด้วยเทคนิคอุณหภูมิคงที่จำเป็นต้องทำการทดลองหลายครั้ง จากที่กล่าวข้างต้นจะเห็นได้ว่าเทคนิค TS มีประโยชน์ในการศึกษาจลนพลศาสตร์เป็นอย่างมากจึงทำให้มีงานวิจัยมากมายพยายามที่จะศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาโดยนำเทคนิคดังกล่าวเข้ามาช่วย อาทิ การศึกษาจลนพลศาสตร์เคมีของปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนไดออกไซด์โดยมี 0.05 เปอร์เซ็นต์ Pt/g-Al_2O_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ จากการศึกษาพบว่าเทคนิค TS ช่วยในการประหยัดเวลาในการศึกษาเป็นอย่างมาก จากการทดลองหนึ่งครั้งให้ข้อมูลการแปลงผัน (conversion) อัตราการเกิดปฏิกิริยา และอุณหภูมิถึง 12,300 ชุดแต่อย่างไรก็ตามสำหรับการประยุกต์ใช้เทคนิคเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการศึกษาจลนพลศาสตร์จำเป็นต้องมีข้อมูลเพียงพอในการวิเคราะห์ ดังนั้นในการทดลองต้องให้ช่วงเวลาในการเพิ่มอุณหภูมิมากกว่าช่วงเวลาที่ต้องการใช้ข้อมูลในการวิเคราะห์ ที่ผ่านมาเทคนิคการวิเคราะห์โดยใช้อุณหภูมิได้ถูกประยุกต์ให้ง่ายขึ้นสำหรับการทดลองที่ใช้ระยะเวลายาวนาน เนื่องจากเทคนิคนี้จะมีการเก็บข้อมูลอย่างต่อเนื่อง ทำให้เป็นที่นิยมนำมาทดสอบในโรงงานต้นแบบ โดยการเพิ่มอุณหภูมิอย่างช้าๆ เมื่อเวลาเพิ่มขึ้นและทำการวิเคราะห์ข้อมูลอย่างต่อเนื่องตามเวลา ทำให้ได้ข้อมูลการแปลงผันและอุณหภูมิอย่างต่อเนื่อง เพื่อนำมาวิเคราะห์จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาได้เป็นอย่างดี จึงมีการนำเทคนิคการนำเทคนิคการวิเคราะห์โดยใช้อุณหภูมิมาใช้อย่างแพร่หลายกับเครื่องปฏิกรณ์ที่หลากหลายชนิดดังนี้ (Wojciechowski and Asprey, 2000)

- เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (Batch reactor)
- แบบท่อไหล (Plug-flow reactor)
- แบบถังกวน (Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR)

สำหรับในระบบ TS-CSTR ที่นำมาใช้ในงานวิจัยนี้ได้ปรับเปลี่ยนอุณหภูมิของปฏิกิริยาโดยการควบคุมปริมาณความร้อนไปยังเครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวน โดยใช้เครื่องให้ความร้อน (hot plate) ทำการให้ความร้อนตั้งแต่ช่วงสภาวะคงที่ซึ่งเรียกว่า อุณหภูมิที่สภาวะคงที่ และเพิ่มอุณหภูมิอย่างต่อเนื่อง ดังนั้นสมการสำหรับอุณหภูมิของถังปฏิกรณ์คือ

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

$$T_{\mathrm{R}} = \mathrm{u}\left(\mathrm{t} - \mathrm{t}_{\mathrm{w}}\right) + T_{\mathrm{RS}} \quad (37)$$

T_R คืออุณหภูมิของถังปฏิกรณ์ (^{o}C)

T_{RS} คืออุณหภูมิของถังปฏิกรณ์ที่สภาวะคงตัว (^{o}C)

u คืออัตราเร็วในการเพิ่มอุณหภูมิ (^{o}C/s)

t_{w} คือเวลาเริ่มต้นในการป้อนสาร (s)

t คือเวลา (s)

แต่ในงานวิจัยนี้มีความสนใจที่จะศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเอทิลอะซิเตท ซึ่งต้องอาศัยทั้งข้อมูลอุณหภูมิและความเข้มข้นในการศึกษา ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงนำเทคนิคการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นเข้ามาใช้ในการเก็บข้อมูลความเข้มข้นซึ่งจะอธิบายในหัวข้อต่อไป

8. เทคนิคการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น (Composition Modulation technique, CM)

เทคนิคการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น หรืออีกชื่อหนึ่งคือ Forced concentration oscillation เป็นเทคนิคที่ช่วยในการศึกษาพฤติกรรมของระบบสภาวะไม่คงตัว (transient behavior) ทั้งทางกายภาพและทางเคมี โดยทำให้ระบบถูกรบกวนเป็นช่วงเวลาโดยการเปลี่ยนแปลงแบบคาบของตัวแปรขาเข้า เช่นความเข้มข้นขาเข้า ทำให้เกิดการตอบสนองที่ตัวแปรขาออกเป็นแบบคาบเช่นเดียวกัน โดยปกติการใช้เทคนิค การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น (Zhang and Haidong, 1993) ในการศึกษาจลนพลศาสตร์ทางเคมีสามารถแบ่งลักษณะการรบกวนออกเป็น 2 แบบคือ

- การใช้สัญญาณรูปคลื่นซายน์ (sinusoidal) คือการรบกวนระบบโดยใช้สัญญาณรูปซายน์ ซึ่งวิธีนี้เป็นวิธีการที่ง่ายต่อการวิเคราะห์เชิงปริมาณของผลตอบสนอง
- การใช้สัญญาณแบบสแควร์เวฟ (square-wave) หรือการรบกวนระบบโดยใช้สัญญาณในลักษณะรูปสี่เหลี่ยม ซึ่งเป็นอีกหนึ่งชนิดสัญญาณที่ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลาย ด้วยสัญญาณดังกล่าวง่ายต่อการทดลอง โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีที่มีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น ทำได้โดยการเปลี่ยนแปลงอัตราการไหลขาเข้าของเครื่องปฏิกรณ์ที่มีความเข้มข้นแตกต่างกัน

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สำหรับระบบ CM-CSTR ที่นำมาใช้ในงานวิจัยนี้ใช้วิธีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นซึ่งทำโดยการใช้สัญญาณรูปสแควร์เวฟเนื่องจากการใช้สัญญาณลักษณะดังกล่าวง่ายต่อการทดลองเป็นการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นขาเข้าด้วยการฉีดเทรซเซอร์ความเข้มข้นสูงแบบพัลส์เข้าเครื่องปฏิกรณ์เพื่ออธิบายผลตอบสนองของระบบ (ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเอทิลอะซิเตท) สำหรับงานวิจัยนี้ใช้การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ขาเข้าเครื่องปฏิกรณ์

โดยสมการทางคณิตศาสตร์ของสัญญาณพัลส์ที่ให้แก่ระบบคือ

$$\delta_A(t) = C_{Ami}V_m + (C_A^\delta(V^\delta / t^\delta) \tag{38}$$

และสมการทางคณิตศาสตร์ของความเข้มข้นขาเข้าของโซเดียมไฮดรอกไซด์แสดงได้ดังสมการที่ 39

$$\mathrm{C_{Am0}}(\mathrm{t}) = \frac{\delta_A}{v_m + ((V^\delta / t^\delta))} \tag{39}$$

δ_A อัตราการไหล (mol/s)

$\mathrm{C_{Ami}}$ ความเข้มข้นขาเข้าของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (mol/l)

C_A^δ ความเข้มข้นพัลส์ของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (mol/l)

$\mathrm{v_m}$ อัตราการไหล ($\mathrm{cm^3}$/min)

V^δ ปริมาตรของความเข้มข้นพัลส์ ($\mathrm{cm^3}$)

t^δ เวลาในการพัลส์ความเข้มข้นของสารตั้งต้น (s)

9. สัญญาณรบกวนและการกรองสัญญาณรบกวน

สัญญาณรบกวน (noise) คือสัญญาณที่ไม่พึงประสงค์ที่เข้ามารวมกับสัญญาณเอาท์พุท ทำให้ค่าที่ได้เปลี่ยนแปลงไปส่งผลให้เกิดความผิดพลาดในการเก็บข้อมูล สัญญาณรบกวนเป็นปรากฏการณ์แบบสุ่ม (random) ทำให้เราไม่สามารถบอกขนาดของมันที่เวลาใดเวลาหนึ่งได้ ความผิดพลาดในการวัดแต่ละครั้งจะรวมอยู่กับผลของการวัดข้อมูล แต่ไม่มีส่วนประกอบใดที่มีความสัมพันธ์กันที่จะสามารถนำไปทำนายผลการวัดครั้งต่อ ๆ ไปได้ โดยทั่วไปสัญญาณรบกวนเกิดจากหลายสาเหตุ อาทิ สัญญาณรบกวนจากเครื่องมือวัด อุปกรณ์อิเล็กทรอนิคส์ หรือเป็นสัญญาณรบกวนจากสิ่งแวดล้อมที่ทำการทดลองเป็นต้น ซึ่งความผิดพลาดแบบสุ่มนี้สามารถลดลงได้เมื่อ

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

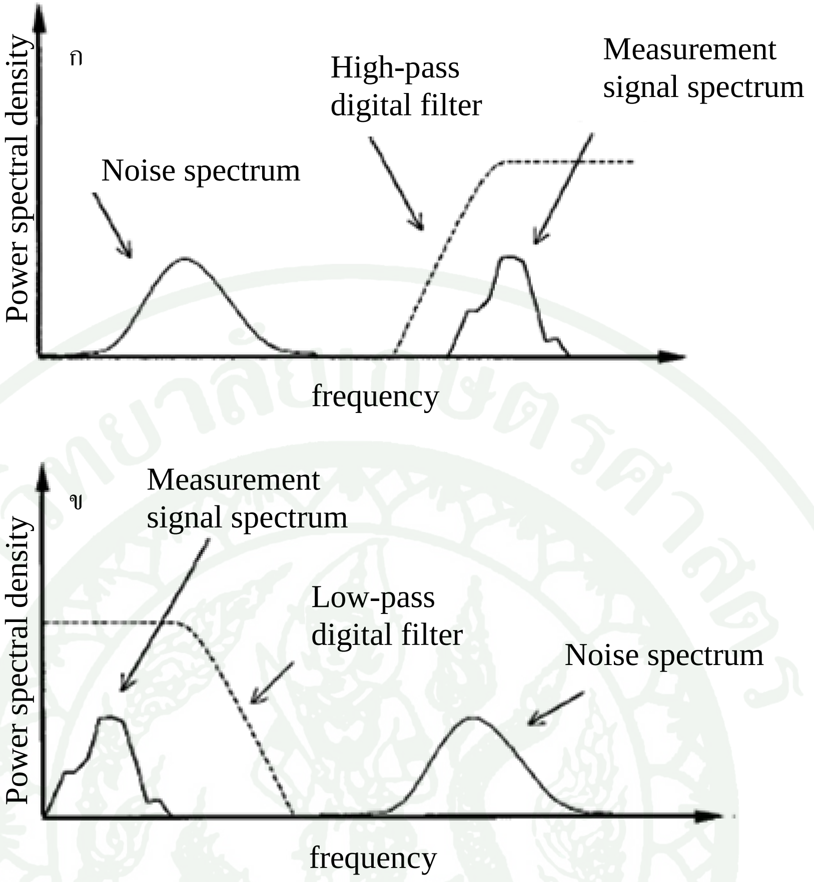
เพิ่มจำนวนของการวัดให้มากขึ้น งานวิจัยนี้จึงมีความพยายามที่จะศึกษาความถี่ในการเก็บข้อมูลเพื่อให้ได้ข้อมูลที่มีความผิดพลาดน้อยสำหรับระบบที่มีสัญญาณรบกวนปนอยู่กับสัญญาณเอาท์พุท

นอกการนี้การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเคมีจำเป็นต้องอาศัยข้อมูลที่มีความผิดพลาดน้อย และใกล้เคียงกับข้อมูลที่ถูกต้องมากที่สุด ทำให้ในงานวิจัยนี้พยายามที่จะศึกษาวิธีลดสัญญาณรบกวนที่มาจากเครื่องมือวัด หรือจากสิ่งแวดล้อมภายนอกเพื่อให้สัญญาณรบกวนระบบน้อยที่สุดโดยการใช้วิธีการกรองสัญญาณรบกวน (noise filtering) โดยปัจจุบันนี้วงจรกรองความถี่สามารถแบ่งออกเป็นสองรูปแบบคือ วงจรกรองความถี่แบบอนาลอก (analog filter) และ วงจรกรองความถี่แบบดิจิตอล (digital filter) ซึ่งวงจรกรองความถี่ที่ใช้งานกันอยู่ทั่วไปมักจะเป็นการกรอกความถี่แบบอนาลอก เนื่องจากออกแบบได้ง่ายและราคาถูก แต่มีข้อเสียที่วงจรขาดเสถียรภาพ (stability) ทำให้เกิดความคลาดเคลื่อนสูง จึงทำให้ในปัจจุบันมีการพัฒนาวงจรกรองความถี่แบบดิจิตอล (digital filter) เข้ามาใช้งานมากขึ้น เนื่องจากมีเสถียรภาพที่ดีกว่า และความคลาดเคลื่อนน้อยกว่า (Oisiovici *et al.*,1999)

งานวิจัยนี้จึงนำการกรองความถี่แบบดิจิตอลเข้ามาประยุกต์ใช้ในการกรองสัญญาณรบกวนที่อาจเกิดขึ้นจากเครื่องมือวัด หรือปัจจัยภายนอกที่อาจส่งผลต่อการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาในระบบ TM-CM CSTR โดยจะทำการศึกษาการใช้วงจรกรองความถี่ดังกล่าวในงานวิจัยนี้ขอกล่าวเพียง 2 ชนิดคือ

- วงจรกรองความถี่ต่ำผ่าน (low-pass digital filters) คือ การที่วงจรจะตัดสัญญาณความถี่ที่มากกว่าความถี่ที่ต้องการออก ไม่ให้เข้าไปปะปนกับสัญญาณขาออกของระบบที่วัดได้ดังภาพที่ 5 (ก) พบว่าสัญญาณที่มีความถี่มากจะถูกบล็อกไว้ทางด้านขวาของภาพ สามารถผ่านได้เฉพาะสัญญาณที่มีความถี่ต่ำทางด้านซ้ายเท่านั้น
- วงจรกรองความถี่สูงผ่าน (high-pass digital filters) คือ การที่วงจรจะทำหน้าที่ตัดสัญญาณความถี่ที่ต่ำกว่าความถี่ที่ต้องการออก แต่จะยอมให้ความถี่สูงกว่าความถี่ที่ต้องการผ่านได้แสดงดังภาพที่ 5 (ข) พบว่าสัญญาณที่มีความถี่ต่ำจะถูกบล็อกไว้ทางด้านซ้ายของภาพ และสามารถผ่านได้เฉพาะสัญญาณที่มีความถี่สูงเท่านั้น

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์



ภาพที่ 5 ลักษณะของการกรองสัญญาณรบกวน (ก) วงจรกรองความถี่สูงผ่าน (ข) วงจรกรองความถี่ต่ำผ่าน

ที่มา: Oisiovici *et al.* (1999)

วงจรกรองสัญญาณรบกวนที่กล่าวข้างต้นเป็นการตัดสัญญาณความถี่ที่ไม่ต้องการออกไม่ให้ปะปนความกับสัญญาณขาออกเลย แต่ในทางปฏิบัติวงจรไม่สามารถตอบสนองความถี่หรือตัดสัญญาณความถี่เช่นนี้ได้ แต่จะทำโดยการลดการตอบสนองความถี่ของช่วงที่ไม่ต้องการลง โดยอัตราการเปลี่ยนแปลงนี้จะขึ้นอยู่กับอันดับ (order) ของวงจรกรองความถี่

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

9.1 ตัวกรองความถี่อันดับหนึ่ง (First-order filter หรือ Exponential filter)

ตัวกรองความถี่อันดับหนึ่ง นิยมนำมาใช้ในการกรองสัญญาณรบกวนที่มีความถี่ต่ำโดยสมการทางคณิตศาสตร์ในการอธิบายตัวกรองชนิดนี้ได้ดังสมการที่ 44

$$\tau_F \frac{dY(t)}{dt} + Y(t) = X(t) \tag{40}$$

$$\frac{dY}{dt} = \frac{Y_t - Y_{t-1}}{\Delta t} \tag{41}$$

แทนค่าสมการที่ 40 ด้วยสมการที่ 41

$$\tau_F \frac{Y_t - Y_{t-1}}{\Delta t} + Y_t = X_t \tag{42}$$

เมื่อจัดรูปสมการใหม่จะได้

$$Y_t = \frac{\Delta t}{\tau_F + \Delta t} X_t + \frac{\tau_F}{\tau_F + \Delta t} Y_{t-1} \tag{43}$$

เมื่อจัดแบบให้ $\alpha = \frac{\Delta t}{\tau_F + \Delta t}$ และแทนค่าในสมการที่ 43 จะได้

$$Y_t = \alpha X_t + (1-\alpha) Y_{t-1} \tag{44}$$

โดยที่

Y_t คือค่าที่ได้จากการกรองสัญญาณรบกวน

X_t คือค่าที่ได้จากการวัด

α คือฟิลเตอร์พารามิเตอร์

9.2 ตัวกรองความถี่อันดับสอง (Second-order filter หรือ Double exponential filter)

ตัวกรองความถี่อันดับสอง นิยมนำมาใช้ในการกรองสัญญาณรบกวนที่มีความถี่สูงโดยสมการทางคณิตศาสตร์ในการอธิบายตัวกรองชนิดนี้ได้ดังสมการที่ 45 (Keehoon and Lee, 2002)

$$Y_t = \alpha^2 X_t + 2(1-\alpha) Y_{t-1} - (1-\alpha)^2 Y_{t-2} \tag{45}$$

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ข้อดีของวงจรกรองความถี่ที่มีอันดับที่สูงขึ้น จะทำให้ลดสัญญาณรบกวนของระบบได้มากขึ้นแต่จะส่งผลให้เกิดความซับซ้อนในการใช้งานจริงและค่าใช้จ่ายสูง

9.3 ตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์ (Savitzky-Golay filter)

ตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์ เป็นตัวกรองสัญญาณรบกวนโดยอาศัยการประมาณพหุนามกำลังสองน้อยที่สุด (least square) รวมทั้งการหาค่าเฉลี่ยโดยการเลื่อนวินโดว์ (ช่วงในการลดทอนสัญญาณรบกวน) จากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่าวงจรสาวิทซกี-โกเลย์มีควาสามารถในการลดทอนสัญญาณรบกวนโดยไม่เกิดการลดสัญญาณเดิม เนื่องจากโครงสร้างแบบไม่เชิงเส้นจึงทำให้สามารถรักษาข้อมูลดั้งเดิมของระบบได้เป็นอย่างดี จึงทำให้ตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์เป็นที่นิยมใช้งานในหลากหลายด้าน อาทิ การลดทอนสัญญาณรบกวนจากคลื่นวัดกระแสไฟฟ้าของหัวใจ (Awal *et al.*, 2011) การลดทอนสัญญาณรบกวนจากข้อมูลที่ได้จากการทดสอบคุณสมบัติวัสดุด้วย เทคนิค Thermogravimetric (Naian *et al.*, 2004) หรือในการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือ adsorption spectroscopy เป็นต้น ในการลดทอนสัญญาณรบกวนด้วยตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์อาศัยการประมาณเชิงพหุนามและการหาค่าเฉลี่ยโดยการเลื่อนวินโดว์ สมการทางคณิตศาสตร์ของค่าเอาต์พุทที่ได้จากตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์แสดงได้ดังสมการที่ 46 (Press *et al.*, 1994)

$$g_i = \sum_{n=-n_L}^{n_R} c_n \bullet f_{i+n} \qquad (46)$$

โดยที่ f_{i+n} คือข้อมูลอินพุท

g_i คือข้อมูลเอาต์พุท

n_L คือจำนวนจุดข้อมูลฝั่งซ้ายของชุดข้อมูล

n_R คือจำนวนจุดข้อมูลฝั่งขวาของชุดข้อมูล

c_n คือสัมประสิทธิ์ของตัวกรอง

ค่าสัมประสิทธิ์ของตัวกรอง c_n เป็นค่าคงที่ที่ได้จากการเฉลี่ยข้อมูล i จุดโดยที่ค่าคงที่ดังกล่าวจะถูกแทนที่พหุนามอันดับต่างซึ่งอยู่ในรูป $a_0 + a_1 i + ... + a_M i^M$ โดยความสัมพันธ์ระหว่างจุดข้อมูลและอันดับของพหุนามแสดงได้ดังสมการที่ 47

$$A_{ij} = i^j \quad \text{โดยที่} \quad i = -n_L, ..., n_R \quad \text{และ} \quad j = 0, ..., M \qquad (47)$$

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ค่าสัมประสิทธิ์ของตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์แสดงได้ดังสมการที่ 48-49

$$(A \bullet a) = f \,; a = (a_0\, a_1\, a_2 \ldots a_M)^T \tag{48}$$

$$(A^T \bullet a) = f \,; a = A^T \bullet f \tag{49}$$

$$a = (A^T \bullet A)^{-1} \bullet (A^T \bullet f) \tag{50}$$

ดังที่กล่าวข้างต้นตัวกรองสาวิทซกี – โกเลย์เป็นการประมาณแบบกำลังสองน้อยที่สุดค่า f ในสมการที่ 50 จึงแทนที่ด้วยเวกเตอร์หนึ่งหน่วย (unit vector, e_n) ดังนั้นค่าสัมประสิทธิ์ตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์สามารถคำนวณได้ดังสมการที่ 51

$$c_n = \{(A^T \bullet A)^{-1} \bullet (A^T \bullet e_n)\}_0 \tag{51}$$

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การศึกษาจลนพลศาสตร์ทางเคมีมีความสำคัญในกระบวนการทางวิศวกรรมเคมีเป็นอย่างมาก เนื่องจากข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ทำให้สามารถอธิบายกลไกการเกิดปฏิกิริยา อัตราการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งช่วยให้การควบคุมกระบวนการผลิตทางเคมีมีประสิทธิภาพมากขึ้น ทำให้ในปัจจุบันมีงานวิจัยมากมายที่พยายามศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยใช้เทคนิคใหม่ๆ เข้ามาช่วย งานวิจัยนี้ก็เช่นเดียวกันพยายามที่จะนำเทคนิค TS-CM มาใช้ในการศึกษาจลนพลศาสตร์ทางเคมีของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเอทิลอะซิเตทและศึกษาผลกระทบจากสัญญาณรบกวนที่ปะปนมากับเครื่องมือวัด ความสัมพันธ์ระหว่างความถี่ของเวลาในการเก็บข้อมูลกับสัญญาณรบกวน และการใช้วงจรกรองสัญญาณรบกวนในระบบ TS-CM CSTR โดยทำการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องดังนี้

Tombari *et al.* (2007) ได้ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์และอุณหพลศาสตร์ของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสซูโครสโดยใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคที่เรียกว่า “Temperature-Modulation Scanning Calorimetry (TMSC)” โดยเทคนิคดังกล่าวจะทำการวัดได้ทั้งค่าความจุความร้อนและค่าเอนโทรปีในหนึ่งการทดลองที่สภาวะอุณหภูมิคงที่ที่ 300, 305, 310, 315 และ 320 K ตามลำดับ ซึ่งจากการศึกษาพบว่าเทคนิคดังกล่าวจะประหยัดเวลาและงบประมาณในการทดลองมากขึ้นเนื่องจากในการทำการทดลองหนึ่งครั้งจะให้ทั้งข้อมูลอุณหภูมิ ค่าความจุความร้อนและค่าเอนทาลปีของปฏิกิริยาดังกล่าวในเวลาเดียวกัน

Asprey *et al.* (1996) ได้ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของอะซิติกแอนไฮไดรด์ (hydrolysis of acetic anhydride) โดยใช้ทั้งกรดและเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้เทคนิคการวิเคราะห์ด้วยอุณหภูมิเพื่อช่วยในการวิเคราะห์ ซึ่งการทดลองนี้ได้ทำการทดลองด้วยเครื่องปฏิกรณ์แตกต่างกัน 3 ชนิดได้แก่ เครื่องปฏิกรณ์แบบไหลต่อเนื่อง (PFR) เครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวน (CSTR) และเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (batch) จากการศึกษาพบว่าการใช้เทคนิคการวิเคราะห์ด้วยอุณหภูมิมีประโยชน์ในการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเป็นอย่างมากเนื่องจากในการทดลองหนึ่งครั้งได้ข้อมูลเป็นจำนวนมากทำให้ประโยชน์เวลาในการทดลอง นอกจากนี้จากการทดลองหา Ea และ Ar ของเครื่องปฏิกรณ์ทั้งสามชนิดเฉลี่ยแล้วเท่ากับ 10.9 ± 0.15 kcal/mol และ $2.16\times 10^{3} \pm 0.15\times 10^{3}$ l/mol•s ตามลำดับ

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

Wojciechowski and Asprey (2000) ได้ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ด้วยอุณหภูมิ โดยปฏิกิริยาดังกล่าวใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 0.05 เปอร์เซ็นต์ Pt/γ-Al_2O_3 ในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหลและทำการวัดความเข้มข้นคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ได้จากทางออกโดยใช้เครื่อง Mass Spectrometer (MS) ซึ่งวิธีการดังกล่าวมีข้อดีอย่างมากทำให้ประหยัดเวลาและค่าใช้จ่ายในกระบวน เนื่องจากในการใช้เทคนิคดังกล่าวจะทำให้ได้ข้อมูลการแปลงผัน อัตราการเกิดปฏิกิริยา และอุณหภูมิถึง 12,300 ชุดในการทดลองเพียงครั้งเดียว นอกจากนี้งานวิจัยนี้ได้นำข้อมูลจากการทดลองที่ได้มาหาความสัมพันธ์กับแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ 2 ชนิดได้แก่

1. Langmuir-Hinshelwood dual site molecular adsorption model (MAM)
2. Langmuir-Hinshelwood dual site dissociation adsorption model (DAM)

แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ทั้งสองได้แสดงถึงปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยแตกต่างกันที่แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ DAM จะแสดงถึงปฏิกิริยาระหว่างออกซิเจนอะตอมและโมเลกุลของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดการดูดซับ ณ บริเวณเดียวกัน แต่แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ MAM จะแสดงถึงปฏิกิริยาระหว่างออกซิเจนอะตอมและโมเลกุลของคาร์บอนมอนอกไซด์เท่านั้น จากการศึกษาพบว่าแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ DAM สามารถนำมาใช้อธิบายข้อมูลที่ได้จากการทดลองได้เหมาะสมและครอบคลุมช่วงสภาวะที่ใช้ในการทดลองนี้มากกว่าการใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ MAM

Zhang and Haidong (1993) ได้ทำการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาเบนซินออกซิเดชัน (benzene oxidation) โดยการใช้เทคนิคการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นเป็นช่วงเวลาและมี V_2O_5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าช่วงเวลาที่ทำการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นส่งผลต่อค่าการเลือกเกิด (selectivity) ของผลิตภัณฑ์ maleic anhydride จึงจำเป็นต้องเลือกเวลาในการทดลองให้เหมาะสมเพื่อทำให้ได้ค่าการเลือกเกิดสูงขึ้นนอกจากนี้ลักษณะของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นยังมีผลต่อการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์โดยงานวิจัยนี้ได้ทำการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นเป็นแบบ regular square wave และ irregular square wave พบว่าการใช้เทคนิคการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นแบบ regular square wave จะให้ค่าการเลือกเกิดสูงกว่าการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นแบบ irregular square wave

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

Oisiovici *et al.* (1999) ได้ประยุกต์ใช้ดิจิตอลฟิลเตอร์ในการกรองสัญญาณรบกวนในระบบหอกลั่นแบบกะ (batch distillation column) โดยทำการศึกษาดิจิตอลฟิลเตอร์ที่แตกต่างกันสองชนิด คือ ตัวกรองความถี่อันดับสองและ ตัวกรองเฉลี่ยเคลื่อนที่ (moving average filter) จากงานวิจัยพบว่าค่าฟิลเตอร์พารามิเตอร์มีผลต่อการลดสัญญาณรบกวนที่ปะปนมากับข้อมูลให้น้อยลง โดยดิจิตอลฟิลเตอร์ที่เหมาะสมสำหรับงานวิจัยนี้คือตัวกรองความถี่อันดับสองและฟิลเตอร์พารามิเตอร์ที่เหมาะสมในการลดสัญญาณรบกวนของระบบหอกลั่นแบบกะได้มากที่สุดคือ 0.5 ซึ่งค่าดังกล่าวขึ้นอยู่กับระบบที่ทำการศึกษาด้วยเป็นสำคัญ

Jose *et al.* (2007) ได้ศึกษาการปรับเรียบและลดสัญญาณรบกวนที่ปะปนมากับข้อมูลจากปฏิกิริยาโฟโตเคมีและไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิคตัวกรองเฉลี่ยเคลื่อนที่ และตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์ โดยใช้ซอฟแวร์ Mathcad ซึ่งจากงานวิจัยพบว่าเทคนิคการกรองทั้งสองชนิดมีความสามารถในการลดทอนสัญญาณรบกวนที่ปะปนมากับข้อมูลได้เป็นอย่างดี แต่เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการลดทอนสัญญาณรบกวนโดยไม่ทำให้ข้อมูลดั้งเดิมหายไป พบว่าตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์มีความสามารถในการลดทอนสัญญาณรบกวนโดยไม่ทำให้เกิดการผิดรูปของข้อมูลเดิมได้ดีกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับตัวกรองเฉลี่ยเคลื่อนที่

Awal *et al.* (2011) ได้ทำการศึกษาเทคนิคการลดสัญญาณรบกวนที่ปะปนมากับสัญญาณจากเครื่องตรวจวัดคลื่นหัวใจด้วยตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์ โดยทำการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการลดสัญญาณรบกวนให้มีประสิทธิภาพมากที่สุด ซึ่งปัจจัยที่ใช้ในการศึกษาสำหรับงานวิจัยนี้คือ ขนาดวินโดว์และอันดับพหุนามของตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์ พบว่าการเพิ่มขนาดวินโดว์ในการคำนวณและการลดอันดับพหุนามทำให้ความสามารถในการลดทอนสัญญาณรบกวนและปรับเรียบข้อมูลได้ดีขึ้น จึงเห็นได้ว่าตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์มีความเหมาะสมที่จะนำมาใช้ในการลดสัญญาณรบกวนที่ปะปนมากับสัญญาณจากเครื่องตรวจวัดคลื่นหัวใจ

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

อุปกรณ์และวิธีการ

ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ทางเคมีของปฏิกิริยาอัลคาไลน์ไฮโดรไลซิส เอทิลอะซิเตทโดยใช้เทคนิค TS-CM เทคนิคดังกล่าวเป็นการเปลี่ยนแปลงความความเข้มข้นตามคาบเวลาและเพิ่มอุณหภูมิอย่างต่อเนื่อง จากนั้นทำการเก็บค่าความเข้มข้นขาออกเพื่อใช้ในการวิเคราะห์จลนพลศาสตร์ทางเคมี โดยในบทนี้จะกล่าวถึงอุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง รวมทั้งวิธีการทดลองดังนี้

อุปกรณ์

1. คอมพิวเตอร์และซอฟแวร์ (Matlab program, version 7.0)
2. เครื่องวัดความนำไฟฟ้า (Conductivity measuring cell, model cond 330i)
3. เครื่องวัดความเป็นกรด-ด่าง (PH meter, model 211 Hanna instrument)
4. ปั๊มดูดจ่ายสารละลาย (Peristaltic pumps, model easy-Load Masterflex)
5. เครื่องควบคุมการใช้สารละลายทางกระบอกฉีดยา (Syringe pumps)
6. เครื่องให้ความร้อน (Hotplate stirrer, model HTS-1003)
7. เครื่องชั่งแบบดิจิตอล (Digital weigh scales, model Adventurer ARC 120)
8. ถังกวน (Mixing tank 330 ml)
9. เครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนต่อเนื่อง (CSTR 330 ml)
10. ไมโครปิเปต (Micropipette 100-1000 μL)
11. ปิเปต (Pipette)
12. ขวดปรับปริมาตร (Volumetric flask 2,000 ml)
13. บีกเกอร์ (Beaker)

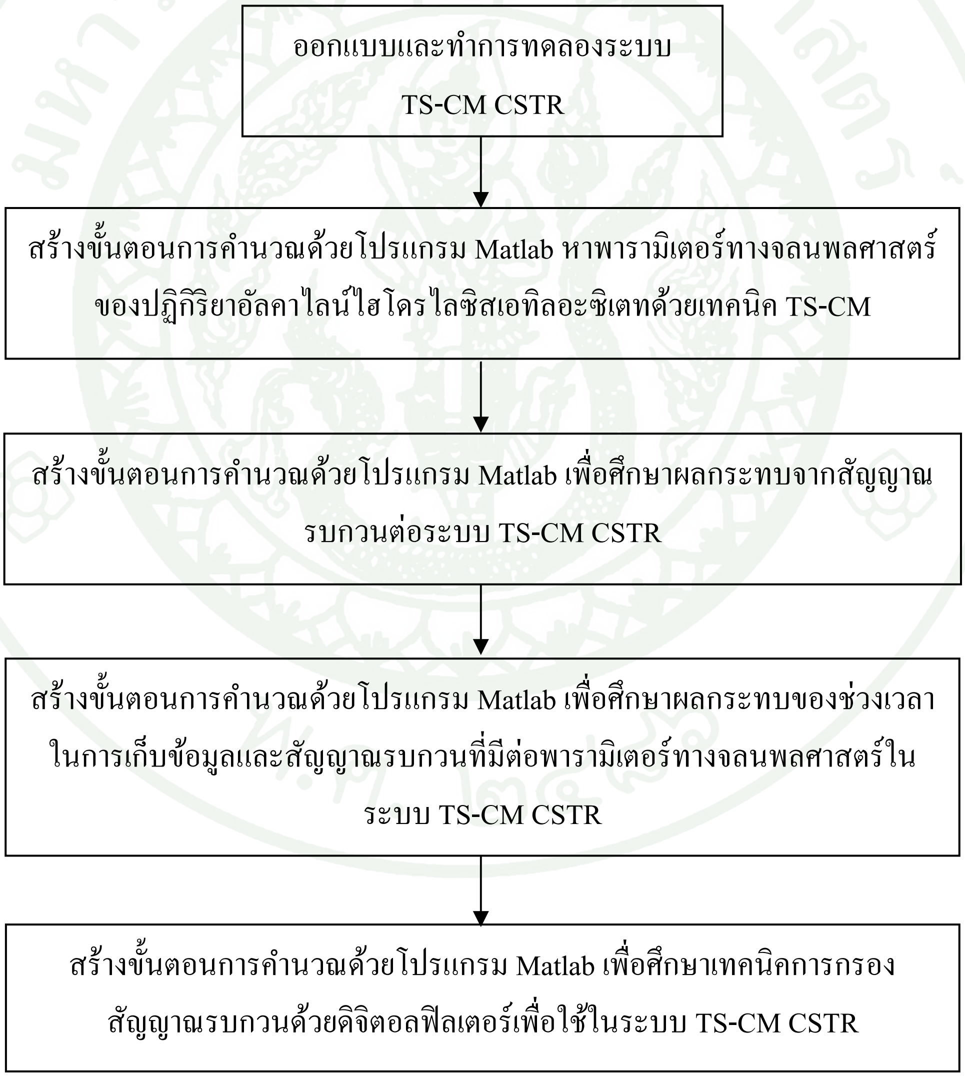
สารเคมี

1. เอทิลอะซิเตท 99.5% AR grade จาก QRëC
2. โซเดียมไฮดรอกไซด์ AR grade จาก Merck
3. น้ำ DI (Deionized water)

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิธีการ

งานวิจัยนี้ศึกษาจลนพลศาสตร์ทางเคมีในสภาวะไม่คงตัว (transient kinetic study) ของปฏิกิริยาอัลคาไลน์ไฮโดรไลซิสเอทิลอะซิเตทโดยใช้เทคนิค TS-CM ในบทนี้จะกล่าวถึงวิธีการศึกษาจลนพลศาสตร์ทางเคมีทั้งโดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์และการทดลองในห้องปฏิบัติการ รวมทั้งศึกษาผลกระทบจากสัญญาณรบกวนของระบบ ความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณรบกวนของระบบกับช่วงเวลาในการเก็บข้อมูล และเทคนิคการลดทอนสัญญาณรบกวนด้วยดิจิตอลฟิลเตอร์ โดยแสดงได้ดังภาพที่ 6



ภาพที่ 6 ภาพรวมของวิธีการทดลอง

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

1. การทดลองหาข้อมูลจลนพลศาสตร์ทางเคมีของปฏิกิริยาอัลคาไลน์ไฮโดรไลซิสเอทิลอะซิเตทโดยใช้เทคนิค TS-CM CSTR

การทดลองหาข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ด้วยเทคนิค TS-CM ชุดอุปกรณ์ในการทดลองแบ่งออกเป็น 2 ส่วนหลัก คือ ถังผสม (mixing tank) และเครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนต่อเนื่อง (CSTR) ซึ่งต่อเข้ากับอุปกรณ์และเครื่องมือวัดแสดงดังภาพที่ 7 โดยขั้นตอนในการทดลองสามารถอธิบายได้ดังนี้

- เตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.02 mol/l เก็บไว้ในภาชนะเก็บสารละลาย

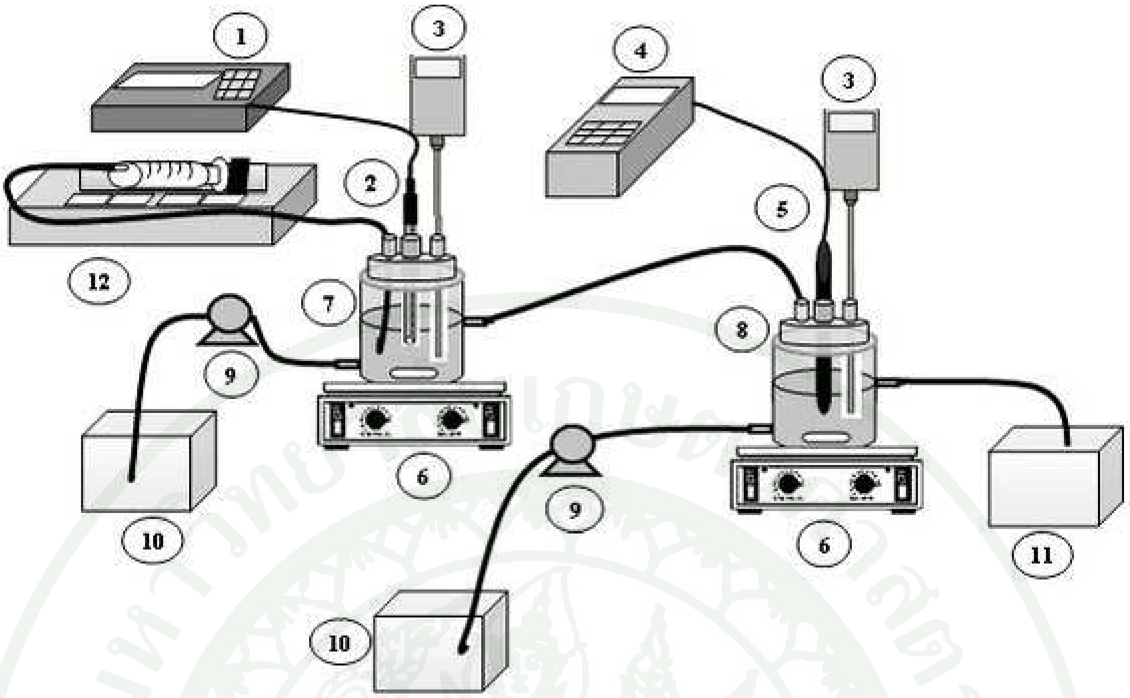
- จากนั้นป้อนสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.02 mol/l ด้วยอัตรา 74 cm^3/min โดยใช้ปั๊มดูดจ่ายสารละลายเข้าสู่ถังกวนขนาด 330 cm^3 ถังผสมดังกล่าวถูกติดตั้งกับเครื่องกวนให้ความร้อนและเครื่องวัดความเป็นกรด-ด่าง จากนั้นสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์จากถังผสมจะไหลเข้าเครื่องปฏิกรณ์จนระบบเข้าสู่สภาวะคงตัว

- ป้อนสารละลายเอทิลอะซิเตทความเข้มข้น 0.012 mol/l ด้วยอัตรา 67.5 cm^3/min ไปยังเครื่องปฏิกรณ์ขนาด 330 cm^3 จนระบบเข้าสู่สภาวะคงตัว โดยที่เครื่องปฏิกรณ์ดังกล่าวได้ถูกติดตั้งกับเครื่องกวนให้ความร้อน และเครื่องวัดการนำไฟฟ้า

- เมื่อสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และสารละลายเอทิลอะซิเตทถูกป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนต่อเนื่องจนระบบเข้าสู่สภาวะคงตัว ฉีดสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.8 mol/l ปริมาตร 5 cm^3 ด้วยเครื่องควบคุมการใช้สารละลายทางกระบอกฉีดยาเข้าสู่ถังผสมเป็นเวลา 3 วินาที ในขณะเดียวกันให้ความร้อนกับระบบที่อุณหภูมิ 31.2 ถึง 45 ^{o}C

- เก็บข้อมูลค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในถังผสม และค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนต่อเนื่อง รวมทั้งข้อมูลอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองเพื่อนำมาวิเคราะห์ค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์



ภาพที่ 7 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง (1) เครื่องวัดความเป็นกรด-ด่าง (2) หัววัดความเป็นกรด-ด่าง (3) หัววัดอุณหภูมิ (4) เครื่องวัดค่าการนำไฟฟ้า (5) หัววัดค่าการนำไฟฟ้า (6) เครื่องกวนให้ความร้อน (7) ถังผสม (8) เครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนต่อเนื่อง (9) ปั๊มดูดสารละลาย (10) ภาชนะเก็บสารละลาย (11) ภาชนะเก็บตัวอย่าง (12) เครื่องควบคุมการใช้สารละลายทางกระบอกฉีดยา

2. การหาพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาอัลคาไลน์ไฮโดรไลซิสเอทิลอะซิเตทด้วยเทคนิค TS-CM CSTR

- นำข้อมูลความเข้มข้นได้จากเทคนิค TS-CM ของปฏิกิริยาอัลคาไลน์ไฮโดรไลซิสเอทิลอะซิเตทมาประมาณค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ได้แก่ อันดับของปฏิกิริยาที่เทียบกับโซเดียมไฮดรอกไซด์และเอทิลอะซิเตท ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ ค่าแฟกเตอร์ความถี่ โดยการคำนวณเปรียบเทียบระหว่างข้อมูลการทดลองกับข้อมูลที่ได้จากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์สมการที่ 33-39 และเลือกค่าพารามิเตอร์ที่ทำให้ค่าความผิดพลาดยกกำลังสองที่มีค่าต่ำสุดดังสมการที่ 52

$$SSE = \sum (C_{Aex} - C_{Acal})^2 \quad (52)$$

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ช่วงการเปลี่ยนแปลงค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ที่ใช้ในงานวิจัยเพื่อให้ได้ข้อมูลทางจลพลศาสตร์ที่มีความผิดพลาดยกกำลังสองต่ำสุดเมื่อเทียบกับข้อมูลที่ได้จากการทดลองคือ

1) อันดับของปฏิกิริยา (γ, β) ตั้งแต่ 0 – 2 ช่วงในการคำนวณคือ 0.2

2) ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (Ea) ตั้งแต่ 46.9-48.9 kJ/mol ช่วงในการคำนวณคือ 100 J/mol

3) ค่าแฟกเตอร์ความถี่ (Ar) ตั้งแต่ 2.35×10^{7}-4.00×10^{7} l/mol•s ช่วงในการคำนวณคือ 0.05×10^{7} l/mol•s

3. การศึกษาหาผลกระทบจากสัญญาณรบกวนของระบบ TS-CM CSTR

- ศึกษาผลกระทบจากสัญญาณรบกวนที่มีต่อระบบ TS-CM CSTR โดยการสร้างสัญญาณรบกวนให้ปะปนมากับข้อมูลความเข้มข้นขาออกของโซเดียมไฮดรอกไซด์ด้วยกระบวนการสุ่มที่ระดับ0.1-5 เปอร์เซ็นต์ของค่าความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์ขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนต่อเนื่องดังสมการที่ 53

$$Error(\%) = 100\times\left(\frac{\hat{y}-y}{y}\right) \tag{53}$$

โดยที่ $\hat{y}$ คือ ข้อมูลที่รวมกับค่าผิดพลาดที่ได้จากการทดลองหรือค่าผิดพลาดที่ได้จากเครื่องมือวัด

y คือ ข้อมูลที่ไม่รวมค่าผิดพลาด

- นำข้อมูลความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีสัญญาณรบกวนปะปนอยู่มาทำการประมาณหาค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ด้วยโปรแกรม Matlab เพื่อศึกษาผลกระทบจากสัญญาณรบกวนที่มีต่อระบบ โดยช่วงการเปลี่ยนแปลงค่าพารามิเตอร์ในการศึกษาเท่ากับช่วงการเปลี่ยนแปลงค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ในกรณีที่ไม่มีสัญญาณรบกวน

4. การศึกษาผลกระทบของช่วงเวลาในการเก็บข้อมูลและสัญญาณรบกวนที่มีต่อพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ในระบบ TS-CM CSTR

- การศึกษาผลกระทบของช่วงเวลาในการเก็บข้อมูลและสัญญาณรบกวน โดยสร้างสัญญาณรบกวนให้ปะปนมากับข้อมูลความเข้มข้นขาออกของโซเดียมไฮดรอกไซด์ด้วยกระบวนการสุ่มตั้งแต่ 0.1-5 เปอร์เซ็นต์ของค่าความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์ขาออก จากนั้นเปลี่ยนแปลงช่วงเวลาในการเก็บข้อมูลเป็น 1, 10, 30 วินาทีตามลำดับ

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

- นำข้อมูลความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีสัญญาณรบกวนปะปนอยู่ที่ช่วงเวลาในการเก็บข้อมูลดังกล่าวข้างต้นมาทำการประมาณหาค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ด้วยโปรแกรม Matlab เพื่อหาเวลาที่เหมาะสมในการเก็บข้อมูลเพื่อให้ได้ความถูกต้องมากที่สุด โดยช่วงการเปลี่ยนแปลงค่าพารามิเตอร์ในการศึกษาเท่ากับช่วงการเปลี่ยนแปลงค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ในกรณีที่ไม่มีสัญญาณรบกวน

5. ศึกษาเทคนิคการกรองสัญญาณรบกวนด้วยดิจิตอลฟิลเตอร์เพื่อใช้ในระบบ TS-CM CSTR

การลดทอนสัญญาณรบกวนที่ปะปนมากับข้อมูลที่ได้จากเทคนิค TS-CM งานวิจัยนี้ประยุกต์ใช้ดิจิตอลฟิลเตอร์ที่มีความสามารถในการลดทอนสัญญาณรบกวนรวมทั้งลดผลกระทบที่มีต่อค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ โดยดิจิตอลฟิลเตอร์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ได้แก่ ตัวกรองความถี่อันดับหนึ่ง ตัวกรองความถี่อันดับสอง และ ตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์

5.1 ตัวกรองความถี่อันดับหนึ่ง (First-order filter หรือ Exponential filter)

- นำข้อมูลความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์ขาออกที่มีสัญญาณรบกวนปะปนอยู่ในระบบ 3 และ 5 เปอร์เซ็นต์มากรองด้วยตัวกรองความถี่อันดับหนึ่งเพื่อลดความผิดพลาดที่เกิดจากสัญญาณรบกวน โดยเอาต์พุทหลังจากการกรองสัญญาณรบกวนสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 44

- เปลี่ยนแปลงฟิลเตอร์พารามิเตอร์ของตัวกรองความถี่อันดับหนึ่งเป็น 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 จากนั้นเก็บข้อมูลความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์หลังการกรองสัญญาณรบกวนด้วยตัวกรองความถี่อันดับหนึ่ง

- หาค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์จากข้อมูลที่ได้หลังการลดทอนสัญญาณรบกวนด้วยตัวกรองความถี่อันดับหนึ่งโดยโปรแกรมคอมพิวเตอร์ (Matlab) เพื่อศึกษาฟิลเตอร์พารามิเตอร์ที่เหมาะสมในการลดผลกระทบที่เกิดจากสัญญาณรบกวน ช่วงการเปลี่ยนแปลงค่าพารามิเตอร์ในการศึกษาเท่ากับช่วงการเปลี่ยนแปลงค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ในกรณีที่ไม่มีสัญญาณรบกวน

5.2 ตัวกรองความถี่อันดับสอง (Second-order filter หรือ Double exponential filter)

- นำข้อมูลความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์ขาออกที่รวมสัญญาณรบกวนที่ 3 และ 5 เปอร์เซ็นต์มากรองด้วยตัวกรองความถี่อันดับสองเพื่อลดความผิดพลาดที่เกิดจากสัญญาณรบกวน โดยเอาต์พุทหลังจากการกรองสัญญาณรบกวนสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 45

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

- เปลี่ยนแปลงฟิลเตอร์พารามิเตอร์ของตัวกรองความถี่อันดับสองตั้งแต่ 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 จากนั้นเก็บข้อมูลความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์หลังการกรองด้วยตัวกรองความถี่อันดับสอง

- หาค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ของข้อมูลที่ได้จากการลดทอนสัญญาณรบกวนด้วยตัวกรองความถี่อันดับสองโดยโปรแกรมคอมพิวเตอร์ (Matlab) เพื่อศึกษาฟิลเตอร์พารามิเตอร์ที่เหมาะสมในการลดผลกระทบที่เกิดจากสัญญาณรบกวน ช่วงการเปลี่ยนแปลงค่าพารามิเตอร์ในการศึกษาเท่ากับช่วงการเปลี่ยนแปลงค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ในกรณีที่ไม่มีสัญญาณรบกวน

5.3 ตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์ (Savitzky-Golay filter)

- นำข้อมูลความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์ขาออกที่มีสัญญาณปะปนอยู่กับระบบ 3 และ 5 เปอร์เซ็นต์มากรองด้วยตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์เพื่อลดความผิดพลาดที่เกิดจากสัญญาณรบกวน โดยเอาต์พุตหลังจากการกรองสัญญาณรบกวนสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 46

- เปลี่ยนแปลงขอบการเลื่อนวินโดว์สำหรับตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์เป็น 21 และ 81 จากนั้นเก็บข้อมูลความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์หลังการกรองด้วยตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์ที่ขนาดวินโดว์แตกต่างกัน

- หาค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ของข้อมูลที่ได้จากการกรองสัญญรบกวนด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์ (Matlab) เพื่อศึกษาขอบการเลื่อนวินโดว์ที่เหมาะสมในการลดทอนสัญญาณรบกวนที่ปะปนมากับข้อมูลความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์

- เปลี่ยนแปลงอันดับพหุนามที่ใช้สำหรับตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์เป็นอันดับที่ 2 และ 4 จากนั้นเก็บข้อมูลความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์หลังการกรองสัญญาณรบกวนด้วยตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์ที่อับดับพหุนามแตกต่างกัน

- ทำการหาพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์จากข้อมูลที่ได้หลังการกรองสัญญาณรบกวนด้วยตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์โดยโปรแกรมคอมพิวเตอร์ (Matlab) เพื่อศึกษาอันดับพหุนามที่เหมาะสมในการลดทอนสัญญาณรบกวนที่ปะปนมากับข้อมูลความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์

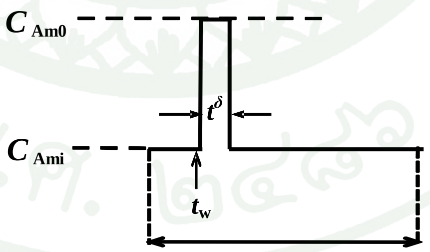
ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ผลและวิจารณ์

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาและพัฒนาเทคนิค TS-CM เพื่อใช้ในการศึกษาจลนพลศาสตร์ทางเคมี โดยพิจารณาผลกระทบจากสัญญาณรบกวนที่มีต่อค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ ช่วงเวลาที่เหมาะสมในการเก็บข้อมูลเมื่อมีสัญญาณรบกวนปะปนมากับข้อมูลเพื่อให้ได้ค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ที่มีความถูกต้องมากที่สุด รวมทั้งเทคนิคในการลดสัญญาณรบกวนในระบบเมื่อใช้เทคนิค TS-CM เพื่อให้การประมาณค่าทางจลนพลศาสตร์มีความถูกต้อง แม่นยำ และสามารถนำไปใช้งานที่หลากหลายมากขึ้น ซึ่งจากการทดลองสามารถแสดงผลและวิจารณ์ผลการทดลองได้ดังนี้

1. การศึกษาข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ทางเคมีของปฏิกิริยาอัลคาไลน์ไฮโดรไลซิสเอทิลอะซิเตทโดยใช้เทคนิค TS-CM CSTR

จากการศึกษาข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ภายใต้สภาวะไม่คงที่ด้วยเทคนิค TS-CM ทำการทดลองโดยการพัลส์สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.8 mol/l เข้าสู่ระบบในลักษณะสแควร์เวฟดังภาพที่ 8 หลังจากระบบเดิมเข้าสู่สภาวะคงตัว คือสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.02 mol/l อัตราการไหล 74 cm^3/min และเอทิลอะซิเตทความเข้มข้น 0.012 mol/l อัตราการไหล 67.5 cm^3/min เข้าทำปฏิกิริยากันอย่างต่อเนื่อง

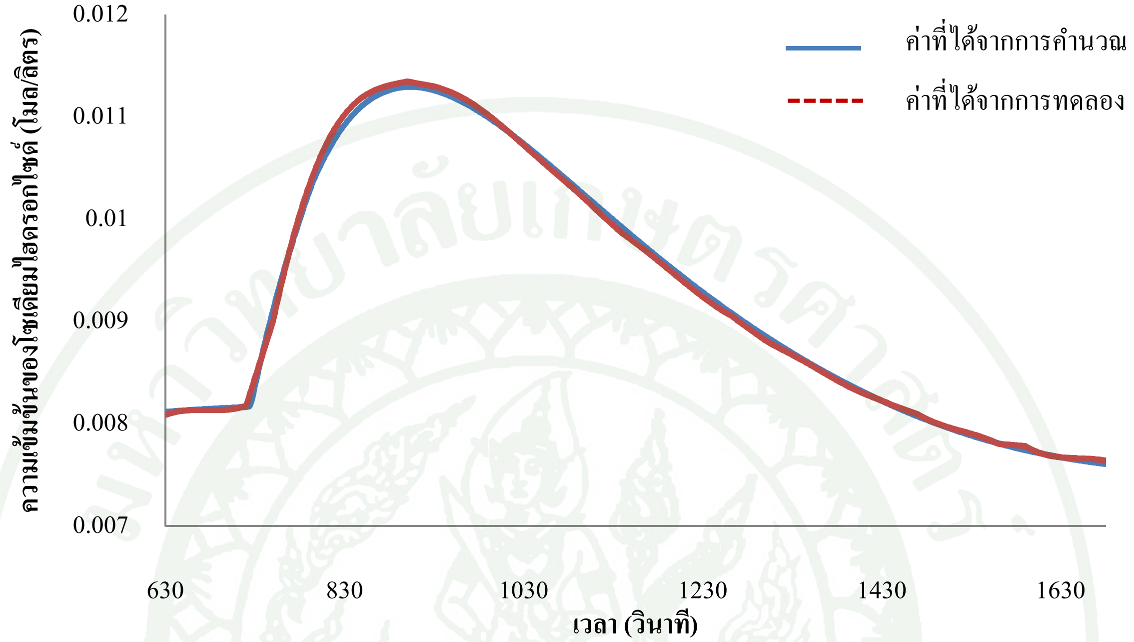


ภาพที่ 8 การพัลส์ของสารละลายที่เข้าสู่ระบบในลักษณะสแควร์เวฟ

ในขณะเดียวกันทำการให้ความร้อนแก่ระบบที่อุณหภูมิ 31.2°C - 45°C เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเอทิลอะซิเตทและทำการเก็บข้อมูลความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์ด้วยเครื่องวัดค่าการนำ

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ไฟฟ้า จากผลการทดลองดังกล่าวจะได้โปรไฟล์แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์ขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์ CSTR และเวลาดังภาพที่ 9



ภาพที่ 9 โปรไฟล์ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์ CSTR

โปรไฟล์แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์ CSTR และเวลาดังภาพที่ 9 พบว่าความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ขาออกเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจาก 0.0081 mol/l เป็น 0.0113 mol/l และเข้าสู่สภาวะคงตัว (steady state) หลังจากการพัลส์โซเดียมไฮดรอกไซด์เข้าสู่ระบบเพื่อศึกษาจลนพลศาสตร์ในสภาวะไม่คงตัว เมื่อพิจารณาค่าความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ขาออก ณ จุดสุดท้ายจะพบว่ามีค่าน้อยกว่าค่าความเข้มข้นที่สภาวะคงตัวเริ่มต้นทั้งนี้เนื่องจากมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างต่อเนื่องตั้งแต่ 31.2^{o}C - 45^{o}C จึงทำให้อุณหภูมิ ณ จุดสุดท้ายสูงกว่าอุณหภูมิของสภาวะคงตัวแรกเริ่ม (initial steady-state) ประมาณ 14^{o}C ซึ่งมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมี กล่าวคือเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นทำให้เกิดปฏิกิริยาอัลคาไลน์ไฮโดรไลซิสได้ดีขึ้น ดังนั้นค่าความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งเป็นสารตั้งต้นจึงลดลงดังภาพที่ 9 และเนื่องจากความเข้มข้นของสารตั้งต้นและอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยามีผลโดยตรงกับจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา เทคนิค TS-CM ที่นำมาพัฒนาใช้ในงานวิจัยนี้จึงสามารถที่จะทำการเก็บข้อมูลทั้งสองได้อย่างต่อเนื่องรวดเร็ว และประหยัดงบประมาณในการศึกษาเป็นอย่าง

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

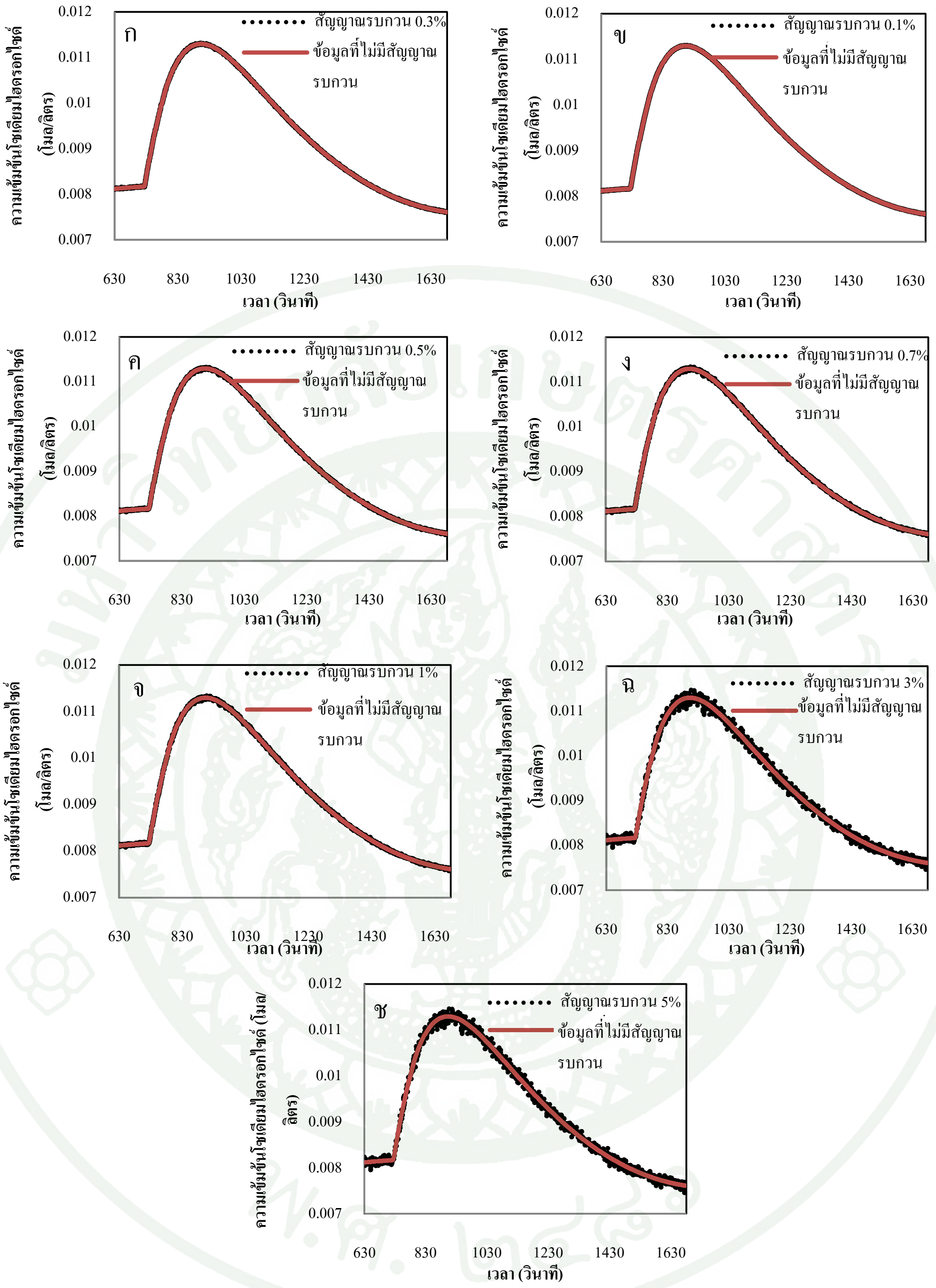
มาก หลังจากได้ข้อมูลความเข้มข้นและอุณหภูมิจากการทดลองด้วยเทคนิค TS-CM แล้วนำข้อมูลดังกล่าวมาวิเคราะห์หาพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์โดยการนำข้อมูลความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ได้จากการทดลองมาเปรียบเทียบกับผลการคำนวณทางคอมพิวเตอร์เพื่อให้ได้ค่าผลต่างยกกำลังสอง (SSE) ต่ำที่สุด

ซึ่งจากการศึกษาพบว่าค่า SSE ต่ำที่สุดมีค่าเท่ากับ 1.5462×10^{-6} จะให้ค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาอัลคาไลน์เอทิลอะซิเตทดังนี้ $\gamma = 1$, $\beta = 1$, Ea = 48.6 kJ/mol และ Ar = 3.95×10^{7} l/mol•s

2. ผลกระทบจากสัญญาณรบกวนต่อการศึกษาจลนพลศาสตร์ด้วยเทคนิค TS-CM

การศึกษาผลกระทบจากสัญญาณรบกวนต่อจลนพลศาสตร์ทางเคมีของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเอทิลอะซิเตทด้วยเทคนิค TS-CM CSTR โดยการนำข้อมูลของความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์ขาออกที่ได้จากการคำนวณด้วยโปรแกรม Matlab สำหรับพารามิเตอร์ที่ถูกต้องมาจำลองให้มีสัญญาณรบกวนปะปนมากับข้อมูลความเข้มข้นขาออกของโซเดียมไฮดรอกไซด์โดยการเพิ่มสัญญาณรบกวนด้วยกระบวนการแบบสุ่ม (random process) เพื่อศึกษาผลกระทบของสัญญาณรบกวนที่ปะปนมากับข้อมูลต่อค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเปลี่ยนแปลงระดับของสัญญาณรบกวนที่ปะปนอยู่ในระบบออกเป็นการรบกวนที่ 0.1, 0.3, 0.5, 1, 3 และ 5 เปอร์เซ็นต์ของความเข้มข้นที่ปราศจากสัญญาณรบกวนตามลำดับ และทำการเก็บข้อมูลทุกๆ 1 วินาที จากการศึกษาจะได้โปรไฟล์ของความเข้มข้นของระบบ TS-CM CSTR ที่มีสัญญาณรบกวนปะปนแสดงดังภาพที่ 10

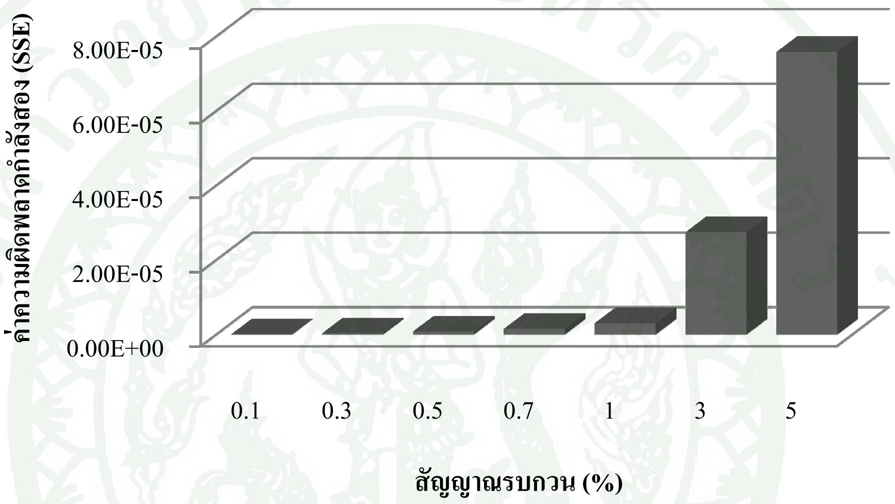
ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์



ภาพที่ 10 โปรไฟล์ความเข้มข้นสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในระบบ TS-CM CSTR กรณีมีสัญญาณรบกวนปะปนอยู่ (ก) สัญญาณรบกวน 0.1% (ข) สัญญาณรบกวน 0.3% (ค) สัญญาณรบกวน 0.5% (ง) สัญญาณรบกวน 0.7% (จ) สัญญาณรบกวน 1% (ฉ) สัญญาณรบกวน 3% (ช) สัญญาณรบกวน 5%

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

จากโปรไฟล์ความเข้มข้นดังภาพที่ 10 พบว่าเมื่อเพิ่มสัญญาณรบกวนมากขึ้นจะทำให้ค่าความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ขาออกมีความคลาดเคลื่อนออกจากค่าจริงมากขึ้น สามารถสังเกตค่าคลาดเคลื่อนดังกล่าวได้จากค่าความผิดพลาดแบบผลรวมกำลังสอง (Sum Square of Error, SSE) ที่คำนวณได้จากค่าความแตกต่างระหว่างความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์ขาออก ในกรณีที่ไม่มีสัญญาณรบกวนและกรณีที่มีสัญญาณปะปนอยู่กับข้อมูล ผลการคำนวณค่า SSE ที่สัญญาณรบกวนต่างๆ แสดงได้ดังภาพที่ 11



ภาพที่ 11 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความผิดพลาดกำลังสอง (SSE) และเปอร์เซ็นต์สัญญาณรบกวนที่มีต่อระบบ TS-CM CSTR

จากภาพที่ 11 จะเห็นได้ว่าเมื่อสัญญาณรบกวนเพิ่มมากขึ้นจะทำให้ค่า SSE มากขึ้นเช่นกัน เนื่องจากการเพิ่มสัญญาณรบกวนส่งผลให้ข้อมูลความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เก็บค่ามาได้มีความผิดเพี้ยนจากเดิมมากขึ้นตามเปอร์เซ็นต์การเพิ่มขึ้นของสัญญาณรบกวน และเมื่อทำการประมาณค่าพารามิเตอร์ในกรณีที่ค่าความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่วัดได้จากระบบมีสัญญาณรบกวนปะปนอยู่ ผลการวิเคราะห์ดังกล่าวแสดงได้ดังตารางที่ 3 พบว่าสัญญาณรบกวนที่ปะปนอยู่กับข้อมูลขาออกของโซเดียมไฮดรอกไซด์ มีผลต่อค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ที่ทำการประมาณค่าด้วยเทคนิค TS-CM โดยที่สัญญาณรบกวนมีค่าไม่สูงได้แก่ 0.1–1 เปอร์เซ็นต์มีผลให้ค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์เปลี่ยนแปลงไปไม่มากนัก ค่าอันดับของปฏิกิริยาเทียบกับโซเดียมไฮดรอกไซด์และเอทิลอะซิเตทมีค่า γ=1, β =1 ตามลำดับ ซึ่งค่าอันดับปฏิกิริยาดังกล่าวมีค่าเท่ากับอันดับปฏิกิริยาในกรณีที่ไม่มีสัญญาณรบกวนอยู่ในระบบ แต่ในทางกลับกันค่า Ar และ Ea

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

มีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยดังตารางที่ 3 กล่าวคือยิ่งค่าสัญญาณรบกวนมากขึ้นจะมีผลทำให้ค่าดังกล่าวห่างจากค่าที่ได้จากค่าที่ประมาณได้จากกรณีที่ไม่มีสัญญาณรบกวนมากขึ้นเช่นกัน นอกจากนี้เมื่อพิจารณาที่ค่าสัญญาณรบกวนมากขึ้นเป็น 3 และ 5 เปอร์เซ็นต์จะพบว่ามีผลให้ค่าอันดับของปฏิกิริยาที่ได้มีความผิดพลาดสูงเมื่อเทียบกับกรณีที่สัญญาณรบกวนต่ำ จากข้อมูลดังกล่าวทำให้สรุปได้ว่าสัญญาณรบกวนที่มาจากเครื่องมือวัด หรือสภาวะแวดล้อมของระบบหากมีค่ามากเกินไปจะมีผลทำให้ค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ของระบบ TS-CM CSTR ที่นำมาใช้ในการศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเอทิลอะซิเตทเกิดความคลาดเคลื่อนไปจากความเป็นจริงเพิ่มมากขึ้น

ตารางที่ 3 ค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ของข้อมูลที่มีสัญญาณรบกวนปะปนอยู่

สัญญาณรบกวน (%)	**พารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์**			
	γ	**β**	**Ea (kJ/mol)**	**Ar (l/mol•s)**
-	1	1	48.60	3.95×10^{7}
0.1	1	1	48.60	3.95×10^{7}
0.3	1	1	48.58	3.92×10^{7}
0.5	1	1	48.56	3.89×10^{7}
0.7	1	1	48.50	3.80×10^{7}
1	1	1	48.34	3.58×10^{7}
3	1.2	0.8	48.18	3.48×10^{7}
5	1.2	0.8	48.06	3.32×10^{7}

หมายเหตุ

γ คือ อันดับของปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide)

β คือ อันดับของปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับเอทิลอะซิเตท (Ethylacetate)

Ar คือ แฟกเตอร์ความถี่ (l/mol•s)

Ea คือ ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (kJ/mol)

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

3. ผลกระทบของช่วงเวลาในการเก็บข้อมูลและสัญญาณรบกวน

การศึกษาผลกระทบของช่วงเวลาในการเก็บข้อมูลและสัญญาณรบกวนในระบบ TS-CM CSTR ในงานวิจัยนี้ทำโดยการนำข้อมูลที่มีสัญญาณรบกวนปะปนอยู่มาทำการเปลี่ยนแปลงช่วงเวลาในการเก็บข้อมูลเป็น 1, 30, 60 วินาทีตามลำดับ จากนั้นหาค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์โดยการนำข้อมูลความเข้มข้นที่ช่วงเวลาในการเก็บข้อมูลต่างๆ มาคำนวณทางคอมพิวเตอร์ด้วยโปรแกรม Matlab เพื่อหาพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ จากการศึกษาพบว่าช่วงเวลาในการเก็บข้อมูลทุก ๆ 1 วินาทีในกรณีที่มีสัญญาณรบกวนปะปนอยู่ในระบบจะให้ค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ที่ใกล้เคียงกับค่าพารามิเตอร์ในกรณีไม่มีสัญญาณรบกวนปะปนอยู่มากที่สุด และเมื่อช่วงเวลาในการเก็บข้อมูลเปลี่ยนไปเป็น 30 และ 60 วินาทีทำให้พารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์เปลี่ยนแปลงไปมากขึ้นดังตารางที่ 4 เนื่องจากการเก็บข้อมูลที่ช่วงเวลาห่างจนเกินไปมีผลให้สูญเสียข้อมูลบางจุดที่มีความถูกต้องหรืออาจใกล้เคียงกับข้อมูลจริงมากที่สุดจึงทำให้ค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ที่ได้เบี่ยงเบนออกจากค่าที่ถูกต้อง

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ตารางที่ 4 ผลของความสัมพันธ์ระหว่างช่วงเวลาในการเก็บข้อมูลและผลกระทบจากสัญญาณรบกวน

สัญญาณรบกวน(%)	ช่วงเวลาเก็บข้อมูล (s)	พารามิเตอร์			
		γ	β	Ea (kJ/mol)	Ar (l/mol•s)
-	-	1	1	48.60	3.95×10^{7}
0.1	1	1	1	48.60	3.95×10^{7}
	30	1	1	48.58	3.92×10^{7}
	60	1	1	48.52	3.83×10^{7}
0.3	1	1	1	48.58	3.92×10^{7}
	30	1	1	48.50	3.80×10^{7}
	60	1	1	48.36	3.61×10^{7}
0.5	1	1	1	48.56	3.89×10^{7}
	30	1	1	48.32	3.55×10^{7}
	60	1	1	48.18	3.52×10^{7}
0.7	1	1	1	48.50	3.80×10^{7}
	30	1	1	48.26	3.47×10^{7}
	60	1.2	0.8	48.10	3.49×10^{7}
1	1	1	1	48.34	3.58×10^{7}
	30	1	1	48.46	3.75×10^{7}
	60	1.6	0.4	47.94	3.39×10^{7}
3	1	1.2	0.8	48.18	3.48×10^{7}
	30	1.4	0.6	48.18	3.60×10^{7}
	60	1.4	0.56	47.98	3.22×10^{7}
5	1	1.2	0.8	48.06	3.32×10^{7}
	30	1.32	0.64	48.34	3.32×10^{7}
	60	1.64	0.28	47.86	3.05×10^{7}

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

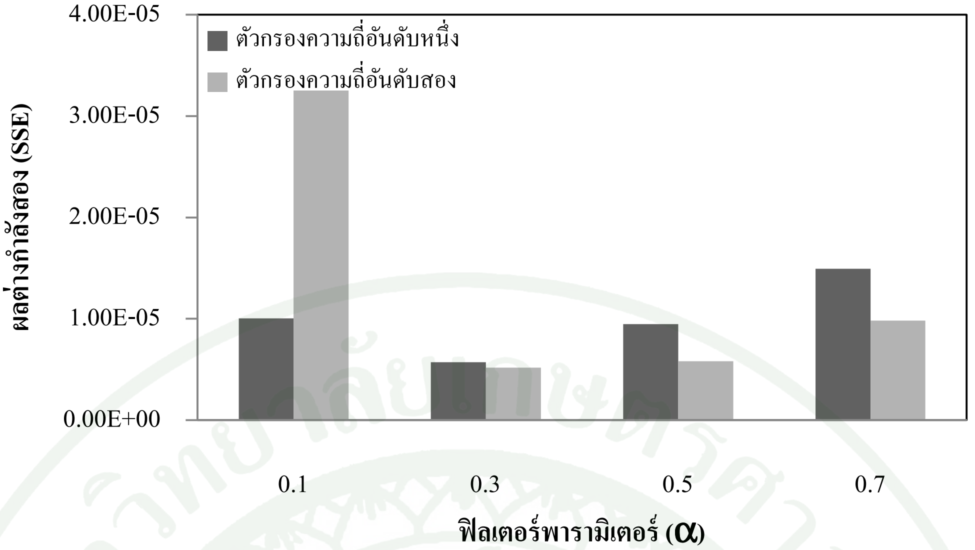
4. ศึกษาเทคนิคการลดสัญญาณรบกวนโดยการใช้ฟิลเตอร์กรองความถี่

การประมาณค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ด้วยเทคนิค TS-CM จำเป็นต้องอาศัยข้อมูลที่มีความผิดพลาดต่ำ และใกล้เคียงกับข้อมูลที่ถูกต้องมากที่สุด งานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาเทคนิคการลดสัญญาณรบกวนที่อาจเกิดจากเครื่องมือวัด อุปกรณ์อิเล็กทรอนิคส์ หรือเป็นสัญญาณรบกวนที่เกิดจากสภาพแวดล้อมที่ทำการทดลองเป็นต้น โดยประยุกต์ใช้เทคนิคการลดสัญญาณรบกวน 3 ชนิด ได้แก่ ตัวกรองความถี่อันดับหนึ่ง ตัวกรองความถี่อันดับสอง และตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์ ทั้งนี้จากผลการทดลองเบื้องต้นพบว่าการที่มีสัญญาณรบกวน 0.1–1 เปอร์เซ็นต์ในระบบส่งผลต่อค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์เพียงเล็กน้อย และให้ค่า SSE ระหว่างข้อมูลที่ไม่มีสัญญาณรบกวนและข้อมูลที่มีสัญญาณรบกวนไม่เกิน 1×10^{-5} ซึ่งเป็นที่ยอมรับได้ในงานวิจัยนี้ ดังนั้นสำหรับการศึกษาการลดสัญญาณรบกวนดังกล่าวในงานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาเพียงระบบที่มีสัญญาณรบกวนที่ 3 และ 5 เปอร์เซ็นต์เท่านั้น

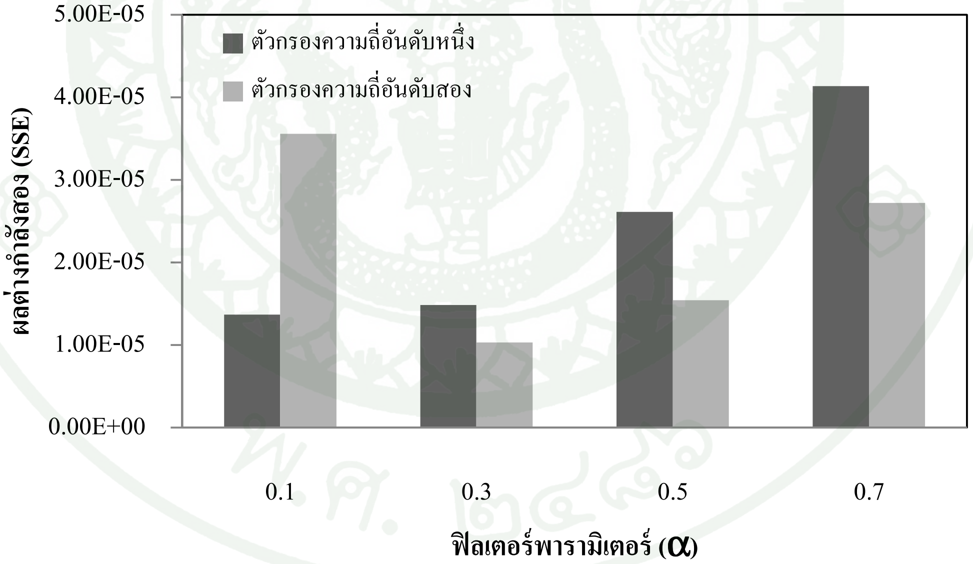
4.1 การลดสัญญาณรบกวนด้วยตัวกรองความถี่อันดับหนึ่ง และตัวกรองความถี่อันดับสอง

การศึกษาผลของการลดสัญญาณรบกวนที่มีต่อระบบ TS-CM CSTR ทำโดยนำข้อมูลความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนต่อเนื่องที่มีสัญญาณรบกวนปะปนอยู่ที่ 3 และ 5 เปอร์เซ็นต์มาทำการลดทอนสัญญาณรบกวนด้วยตัวกรองความถี่อันดับหนึ่ง และตัวกรองความถี่อันดับสอง ทำการเปลี่ยนแปลงฟิลเตอร์พารามิเตอร์ในการศึกษาเป็น 0.1, 0.3, 0.5 และ 0.7 ตามลำดับ จากผลการทดลองพบว่าตัวกรองอันดับสองมีประสิทธิภาพในการกรองสัญญาณรบกวนได้ดีกว่าตัวกรองความถี่อันดับหนึ่ง สังเกตได้จาก SSE ที่คำนวณได้จากผลต่างระหว่างข้อมูลที่ผ่านการกรองแล้วและข้อมูลที่ปราศจากสัญญาณรบกวนดังภาพที่ 12 และภาพที่ 13

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์



ภาพที่ 12 ความสามารถในการกรองสัญญาณรบกวนของตัวกรองความถี่อันดับหนึ่งและอันดับสองเมื่อมีสัญญาณรบกวนปะปนอยู่ 3 เปอร์เซ็นต์

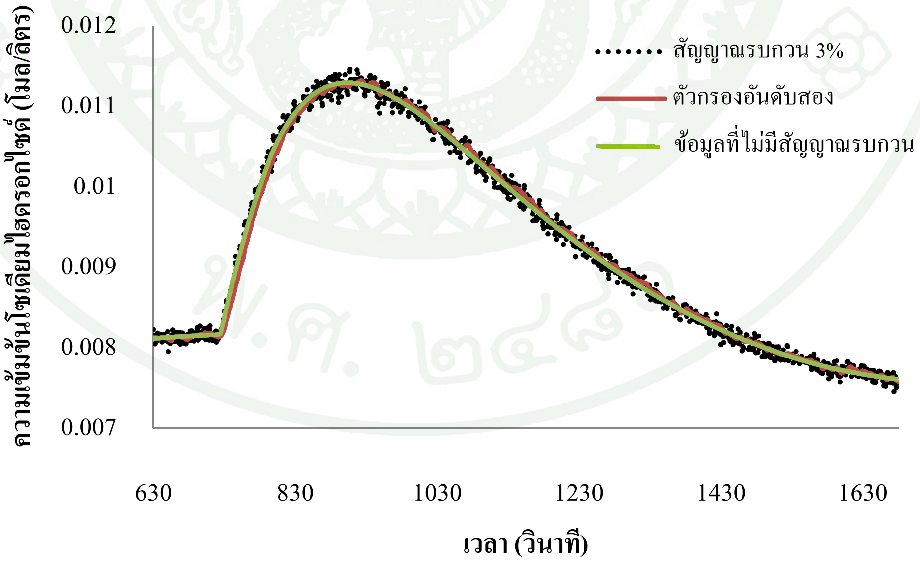


ภาพที่ 13 ความสามารถในการกรองสัญญาณรบกวนของตัวกรองความถี่อันดับหนึ่งและอันดับสองเมื่อมีสัญญาณรบกวนปะปนอยู่ 5 เปอร์เซ็นต์

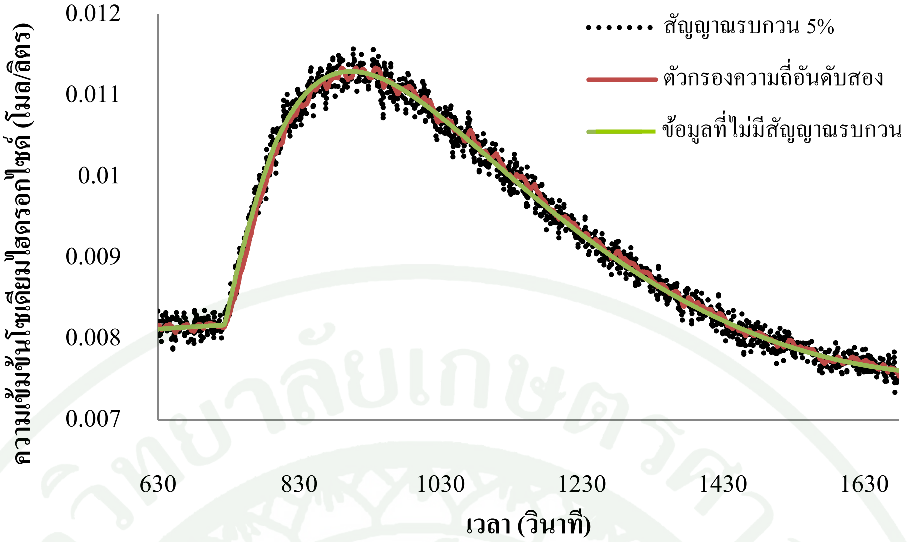
เมื่อพิจารณาผลกระทบจากการเปลี่ยนแปลงฟิลเตอร์พารามิเตอร์ต่อความสามารถในการลดสัญญาณรบกวนพบว่าความสามารถในการลดสัญญาณรบกวนจะมากขึ้นเมื่อฟิลเตอร์

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

พารามิเตอร์มีค่าลดลงและประสิทธิภาพในการลดทอนสัญญาณรบกวนจะลดลงเมื่อฟิลเตอร์พารามิเตอร์มีค่าเพิ่มขึ้นทั้งในกรณีที่ใช้ตัวกรองความถี่อันดับหนึ่งและอันดับสอง ยกเว้นกรณีที่ฟิลเตอร์พารามิเตอร์มีค่าเป็น 0.1 ($\alpha = 0.1$) จะเห็นว่าการใช้ตัวกรองความถี่อันดับสองจะให้ค่า SSE สูงกว่าการใช้ฟิลเตอร์พารามิเตอร์อื่นๆ ทั้งกรณีสัญญาณรบกวนที่ 3 และ 5 เปอร์เซ็นต์ส่งผลให้ข้อมูลที่ได้หลังการกรองมีความผิดพลาดสูง และเบี่ยงเบนจากข้อมูลที่ถูกต้องมากขึ้น เนื่องจากความสามารถในการกำจัดสัญญาณรบกวนที่สูงขึ้นทำให้ข้อมูลที่ได้มีความราบเรียบ แต่จะเป็นการเพิ่มความเบี่ยงเบนออกจากข้อมูลจริงมากขึ้นเช่นกันจึงทำให้ SSE ที่ได้มีค่าสูง จากภาพที่ 12, 13 พบว่าชนิดของตัวกรองสัญญาณรบกวน และฟิลเตอร์พารามิเตอร์ที่ให้ค่า SSE ต่ำสุด คือตัวกรองความถี่อันดับสองที่มีฟิลเตอร์พารามิเตอร์ 0.3 และเมื่อสังเกตโปรไฟล์ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์จากภาพที่ 14 และ 15 จะเห็นได้ว่าตัวกรองความถี่อันดับสองที่ฟิลเตอร์พารามิเตอร์ 0.3 มีประสิทธิภาพในการลดสัญญาณรบกวนที่ 3 และ 5 เปอร์เซ็นต์ออกจากข้อมูลความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ได้ดี อย่างไรก็ตามสำหรับในงานวิจัยนี้ตัวกรองที่มีประสิทธิภาพในการลดสัญญาณรบกวนที่ปะปนอยู่ในระบบจำเป็นต้องลดผลกระทบต่อค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ได้เป็นอย่างดี ดังนั้นในการศึกษาตัวกรองสัญญาณรบกวนที่เหมาะสมจึงต้องพิจารณาค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ที่ได้หลังจากการกรองสัญญาณรบกวนด้วยตัวกรองความถี่ดังที่กล่าวข้างต้น



ภาพที่ 14 โปรไฟล์ความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ผ่านการลดสัญญาณรบกวน 3 เปอร์เซ็นต์ด้วยตัวกรองความถี่อันดับสองที่ฟิลเตอร์พารามิเตอร์ 0.3



ภาพที่ 15 โปรไฟล์ความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ผ่านการลดสัญญาณรบกวน 5 เปอร์เซ็นต์ ด้วยตัวกรองความถี่อันดับสองที่ฟิลเตอร์พารามิเตอร์ 0.3

ผลการลดทอนสัญญาณรบกวนต่อค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์แสดงได้ดังตาราง ที่ 5 แม้ว่าตัวกรองความถี่อันดับสองจะสามารถลดสัญญาณรบกวนที่ปะปนมากับระบบได้ดีกว่าตัวกรองความถี่อันดับหนึ่งดังที่ได้กล่าวข้างต้น แต่เมื่อพิจารณาค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ที่ได้หลังการกรองสัญญาณรบกวนจะพบว่าค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ได้แก่ อันดับของปฏิกิริยาเทียบกับโซเดียมไฮดรอกไซด์และเอทิลอะซิเตท ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ และ แฟกเตอร์ความถี่ จะเบี่ยงเบนออกจากค่าพารามิเตอร์ที่ถูกต้องมากและมากกว่าค่าพารามิเตอร์ก่อนการกรองสัญญาณรบกวน เนื่องจากการลดทอนสัญญาณรบกวนด้วยตัวกรองความถี่อันดับสองส่งผลต่อการลดทอนสัญญาณดั้งเดิมของระบบหรือทำให้ข้อมูลที่ถูกต้องเปลี่ยนแปลงไป จึงทำให้ค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ที่ประมาณค่าได้มีความเบี่ยงเบนสูง และเมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการใช้ตัวกรองดังกล่าวในการลดทอนสัญญาณรบกวนที่ปะปนมากับข้อมูลอุณหภูมิหอกลั่นในงานวิจัยของ Oisiovici and Pereira (1999) พบว่าตัวกรองความถี่อันดับสองมีความเหมาะสมในการประยุกต์ใช้ในงานวิจัยของ Oisiovici and Pereira ได้ดีกว่างานวิจัยนี้ เนื่องจากการศึกษาพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ด้วยเทคนิค TS-CM ในงานวิจัยนี้จำเป็นต้องใช้ข้อมูลที่มีความถูกต้องสูงสำหรับการประมาณค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ให้ได้ความถูกต้องมากที่สุดตัวกรองดังกล่าวจึงไม่เหมาะสมสำหรับการประยุกต์ใช้ในงานวิจัยนี้ ดังนั้นการนำตัวกรองความถี่อันดับหนึ่งและอันดับสองมาประยุกต์ใช้งานจำเป็นต้องคำนึงถึงลักษณะเฉพาะตัวของเทคนิคหรือระบบที่ทำการศึกษาเป็นสำคัญ

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ตารางที่ 5 ค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ที่ได้หลังการกรองสัญญาณรบกวนด้วยตัวกรองความถี่อันดับสอง

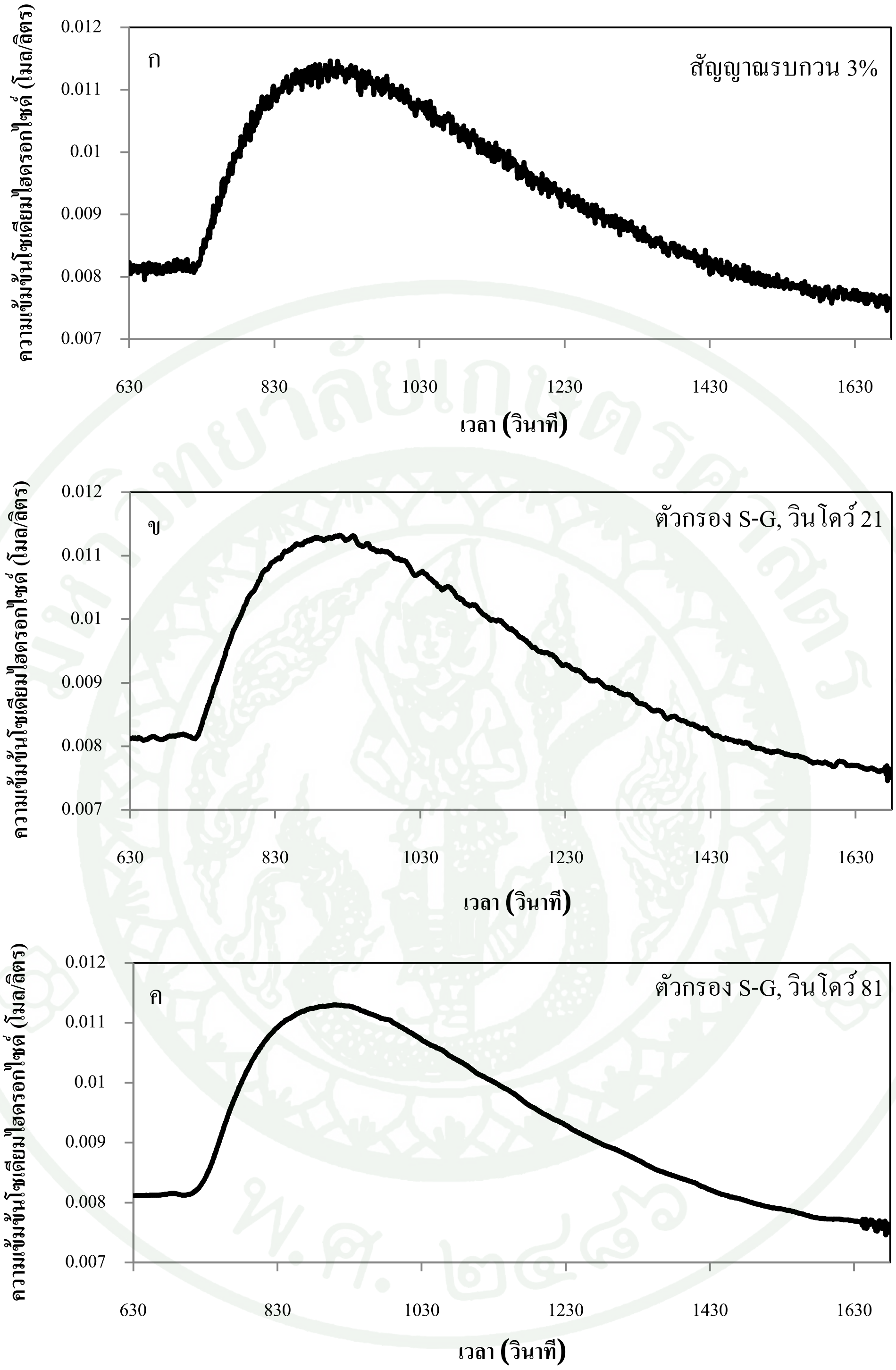
สัญญาณรบกวน (%)	ฟิลเตอร์ พารามิเตอร์	พารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์			
		γ	β	Ea (kJ/mol)	Ar (l/mol•s)
-	-	1.00	1.00	48.60	3.95×10^{7}
3	-	1.20	0.80	48.18	3.48×10^{7}
3	0.3	1.96	0.04	47.04	2.58×10^{7}
5	-	1.20	0.80	48.06	3.32×10^{7}
5	0.3	1.76	0.44	47.04	2.66×10^{7}

4.2 การลดสัญญาณรบกวนด้วยตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์ (Savitzky-golay)

การลดสัญญาณรบกวนด้วยตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์ เป็นการกรองสัญญาณรบกวนโดยอาศัยการประมาณพหุนามกำลังสองน้อยที่สุด (least square) ซึ่งจากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่าการลดสัญญาณรบกวนด้วยตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์สามารถลดทอนสัญญาณรบกวนได้ดี งานวิจัยนี้จึงมีความสนใจที่จะนำตัวสาวิทซกี-โกเลย์มาทดสอบการลดสัญญาณรบกวนในระบบเพื่อการประมาณค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ด้วยเทคนิค TS-CM ให้มีความถูกต้องและแม่นยำมากขึ้น โดยทำการเปลี่ยนแปลงอันดับของพหุนามและเปลี่ยนขอบการเลื่อนวินโดว์ เพื่อศึกษาผลกระทบจากการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวต่อค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเอทิลอะซิเตท

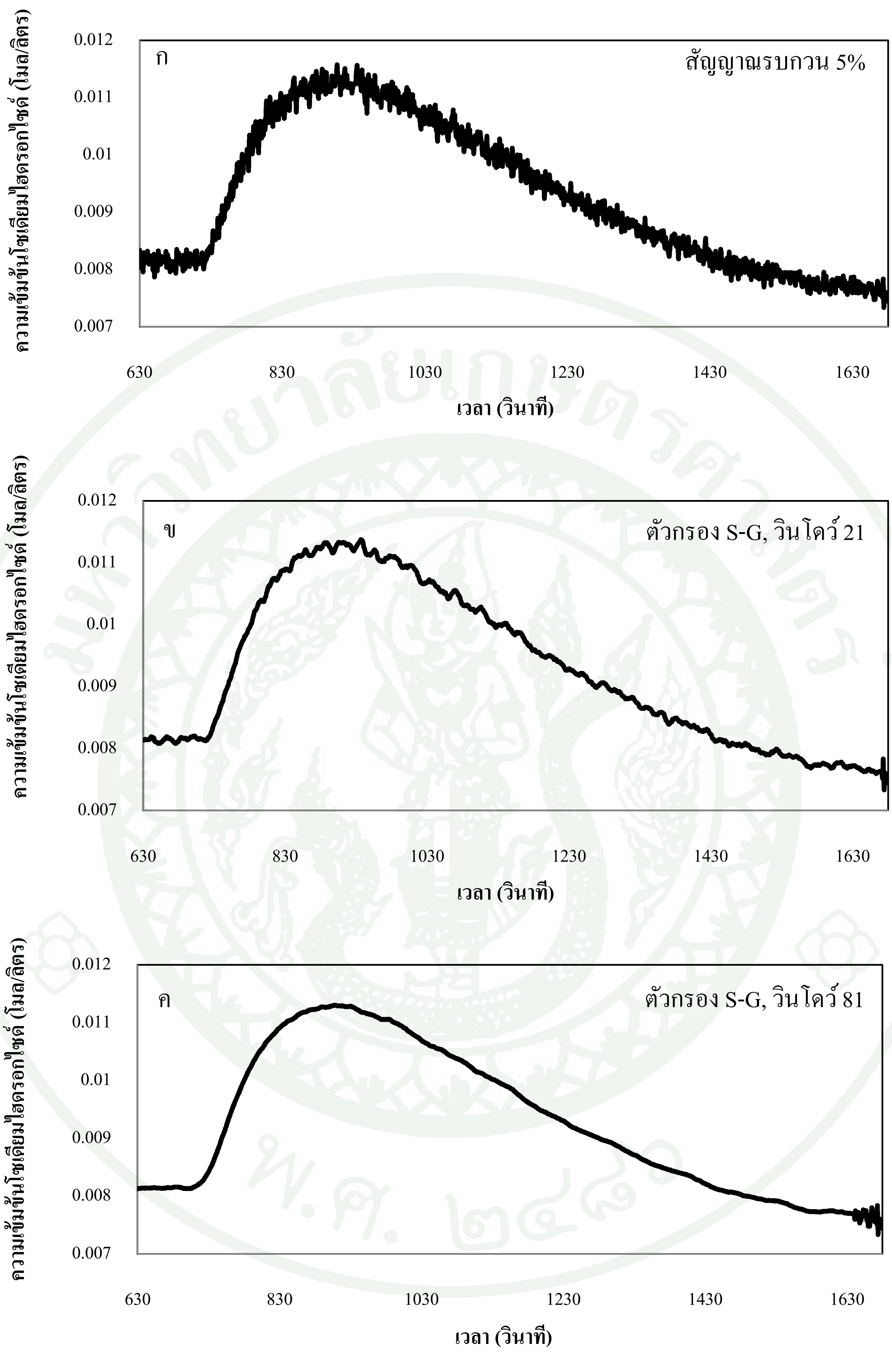
4.2.1 ผลกระทบจากการเลื่อนวินโดว์ การศึกษาผลกระทบจากค่าความกว้างของวินโดว์ที่เปลี่ยนแปลงไป โดยการนำค่าความเข้มข้นขาออกของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีสัญญาณรบกวนปะปนอยู่ที่ 3 และ 5 เปอร์เซ็นต์ผ่านการลดทอนสัญญาณรบกวนด้วยตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์ โดยพิจารณาที่ความกว้างวินโดว์เท่ากับ 21 และ 81 (จำนวนจุดข้อมูลที่ใช้ในการคำนวณ, 2N+1 เมื่อ N คือจำนวนข้อมูลฝั่งซ้ายหรือฝั่งขวาของจุดที่ต้องการประมาณ) จากผลการทดลองสามารถแสดงโปรไฟล์ความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์หลังการกรองสัญญาณรบกวนที่ 3 และ 5 เปอร์เซ็นต์ด้วยความกว้างวินโดว์ที่แตกต่างกันแสดงดังภาพที่ 16 และ 17

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์



ภาพที่ 16 โปรไฟล์ความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ผ่านการกรองสัญญาณรบกวนที่ 3 เปอร์เซ็นต์ด้วยตัวกรองความถี่สาวิทซกี-โกเลย์ (ก) ข้อมูลที่มีสัญญาณรบกวนที่ 3 เปอร์เซ็นต์ (ข) ความกว้างของวินโดว์ 21 (ค) ความกว้างวินโดว์ 81

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์



ภาพที่ 17 โปรไฟล์ความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ผ่านการกรองสัญญาณรบกวนที่ 5 เปอร์เซ็นต์ด้วยตัวกรองความถี่สาวิทซกี-โกเลย์ (ก) ข้อมูลที่มีสัญญาณรบกวนที่ 5 เปอร์เซ็นต์ (ข) ความกว้างของวินโดว์ 21 (ค) ความกว้างวินโดว์ 81

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

จากโปรไฟล์ความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์หลังการกรองสัญญาณรบกวน พบว่าการเปลี่ยนแปลงความกว้างของวินโดว์ส่งผลให้ความสามารถในการลดสัญญาณรบกวนเปลี่ยนแปลงตามเช่นกันดังภาพที่ 16 และ 17 เมื่อความกว้างของวินโดว์มีค่าเท่ากับ 81 จะมีประสิทธิภาพในการลดทอนสัญญาณรบกวนได้ดีกว่าการใช้ความกว้างของวินโดว์เท่ากับ 21 ดังนั้นจึงเห็นได้ว่าความสามารถในการลดทอนสัญญาณรบกวนด้วยตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์จะเพิ่มขึ้นเมื่อความกว้างของวินโดว์เพิ่มขึ้น เนื่องจากการปรับลดสัญญาณรบกวนด้วยตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์เป็นการคำนวณโดยอาศัยการประมาณพหุนามเป็นช่วง ๆ แบบกำลังสองน้อยที่สุดจากข้อมูลทางด้านซ้ายและขวา (N) ของจุดข้อมูลที่ต้องการ ดังนั้นจุดข้อมูลที่เพิ่มมากขึ้นจึงส่งผลให้ช่วงในการประมาณเพื่อให้ค่าแตกต่างกำลังสองน้อยที่สุดระหว่างค่าที่ประมาณได้และค่าก่อนการลดทอนสัญญาณเพิ่มมากขึ้น จึงเป็นผลให้การปรับเรียบของข้อมูลเกิดได้ดีขึ้น (Abdul *et al.*, 2011) เมื่อทำการพิจารณาค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ที่ประมาณค่าได้หลังการกรองสัญญาณรบกวนด้วยตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์ที่ความกว้างของวินโดว์เป็น 21 และ 81 อันดับพหุนามคงที่ที่ 2 ผลการประมาณค่าแสดงได้ดังตารางที่ 6

ตารางที่ 6 ค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ที่ได้หลังการกรองสัญญาณรบกวนด้วยตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์เมื่อความกว้างของวินโดว์แตกต่างกัน

สัญญาณรบกวน (%)	**ขนาดวินโดว์**	**พารามิเตอร์ทางจลพลศาสตร์**			
		γ	**β**	**Ea (kJ/mol)**	**Ar (l/mol•s)**
-	-	1.00	1.00	48.60	3.95×10^{7}
3	-	1.20	0.80	48.18	3.48×10^{7}
3	21	1.00	1.00	48.18	3.38×10^{7}
3	81	1.00	1.00	48.18	3.38×10^{7}
5	-	1.20	0.80	48.18	3.32×10^{7}
5	21	1.00	1.00	48.08	3.24×10^{7}
5	81	1.00	1.00	48.16	3.35×10^{7}

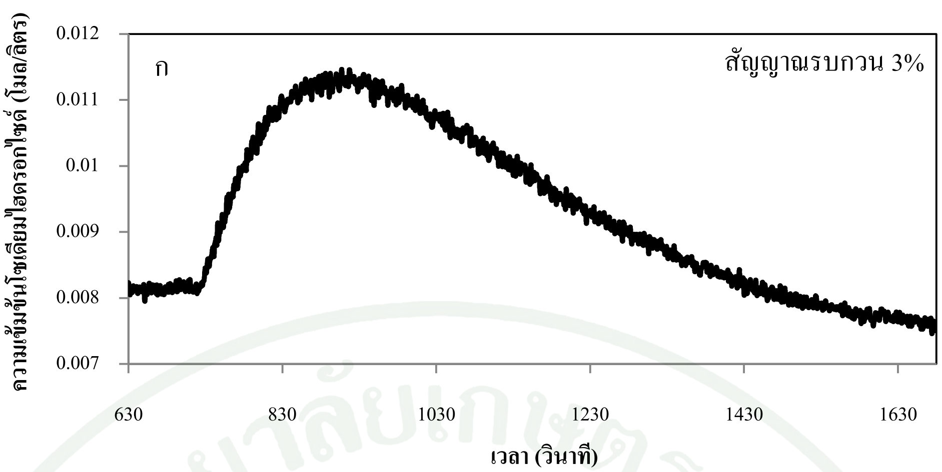
ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

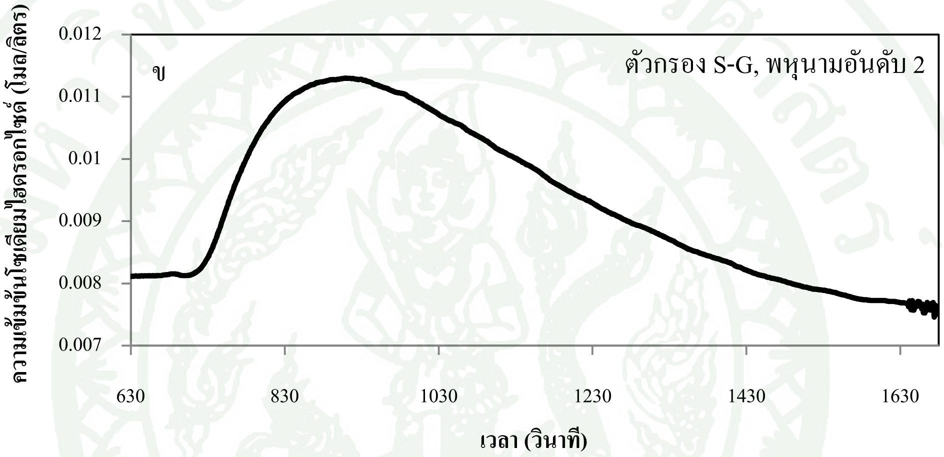
จากตารางแสดงค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเอทิลอะซิเตทหลังการลดทอนสัญญาณรบกวนด้วยตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์ ที่ขนาดวินโดว์แตกต่างกันพบว่าตัวกรองดังกล่าวมีประสิทธิภาพในการลดทอนสัญญาณรบกวนและปรับปรุงค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ได้เป็นอย่างดี โดยค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ที่ประมาณค่าได้มีความใกล้เคียงกับกรณีที่ไม่มีสัญญาณรบกวนปะปนอยู่ จากเดิมค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ในกรณีที่มีสัญญาณรบกวนที่ 3 และ 5 เปอร์เซ็นต์ คือ $\gamma = 1.2$, $\beta = 0.8$, Ea = 48.18 kJ/mol และ Ar = 3.48×10^{7} l/mol•s สำหรับสัญญาณรบกวน 3 เปอร์เซ็นต์และ $\gamma = 1.2$, $\beta = 0.8$, Ea = 48.18 kJ/mol และ Ar = 3.32×10^{7} l/mol•s สำหรับสัญญาณรบกวนที่ 5 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้ยังพบว่าการใช้ขนาดความกว้างของวินโดว์ที่มากจะส่งผลให้ค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์มีความถูกต้องและใกล้เคียงกับกรณีที่ไม่มีสัญญาณรบกวนมากขึ้นเช่นเดียวกับการเปลี่ยนแปลงโปรไฟล์ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์

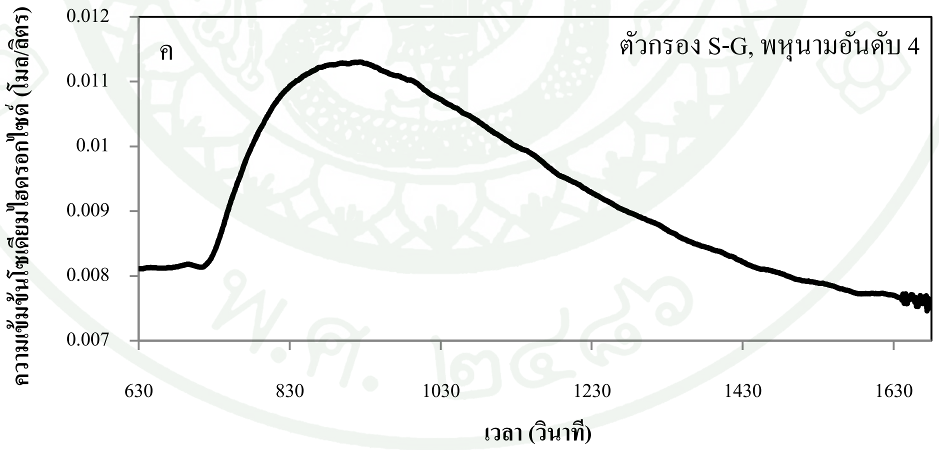
โดยหลังการกรองสัญญาณรบกวน 3 และ 5 เปอร์เซ็นต์ด้วยตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์ที่ขนาดวินโดว์เท่ากับ 81 อันดับพหุนามเท่ากับ 2 พบว่าสามารถปรับปรุงค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์เป็น $\gamma = 1.0$, $\beta = 1.0$, Ea = 48.18 kJ/mol และ Ar = 3.38×10^{7} l/mol•s สำหรับสัญญาณรบกวน 3 เปอร์เซ็นต์และ $\gamma = 1.0$, $\beta = 1.0$, Ea = 48.16 kJ/mol และ Ar = 3.35×10^{7} l/mol•s สำหรับสัญญาณรบกวนที่ 5 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ

4.2.2 ผลกระทบจากอันดับของพหุนาม การศึกษาผลกระทบจากการเปลี่ยนแปลงอันดับของพหุนามที่ใช้ในการกรองด้วยตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์ โดยการนำค่าความเข้มข้นขาออกของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีสัญญาณรบกวนปะปนที่ 3 และ 5 เปอร์เซ็นต์มาผ่านการลดทอนด้วยตัวกรองซึ่งพิจารณาการลดทอนที่ความกว้างของวินโดว์คงที่ที่ 81 และทำการเปลี่ยนแปลงอันดับของพหุนามที่ใช้เป็น 2 และ 4 ผลของการลดทอนสัญญาณดังกล่าวแสดงได้ดังภาพที่ 18 และ 19

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

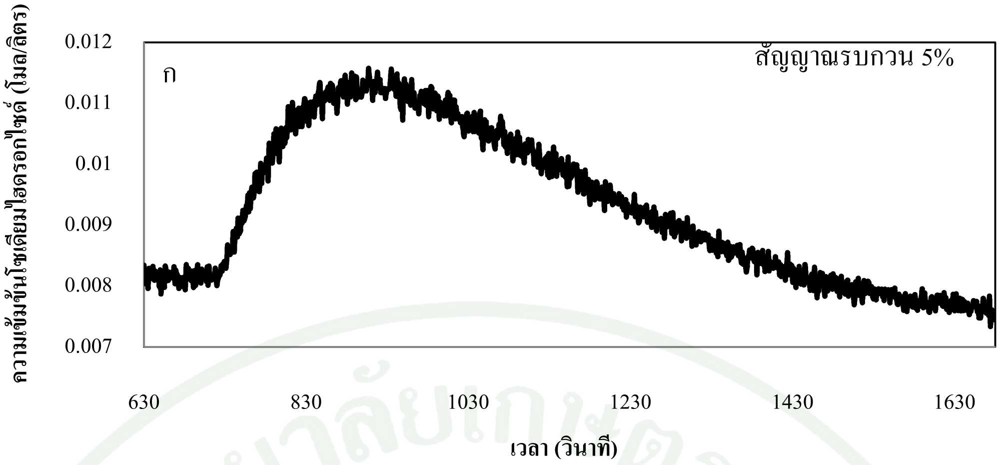


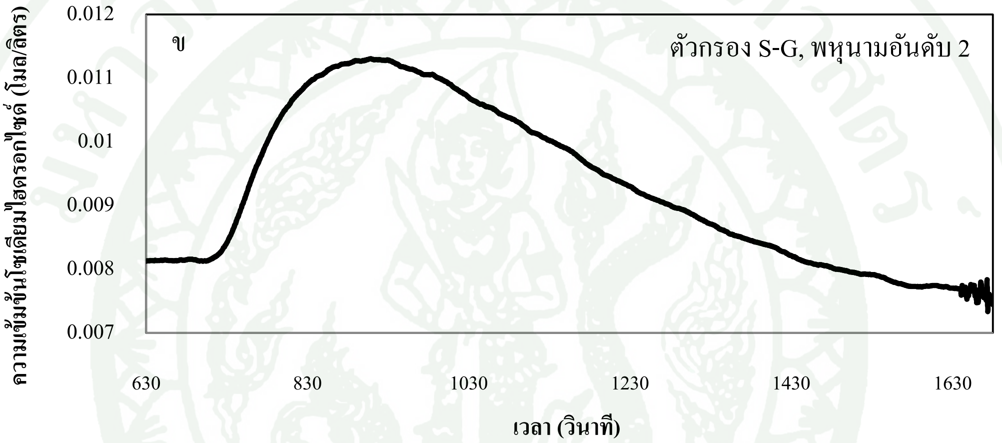


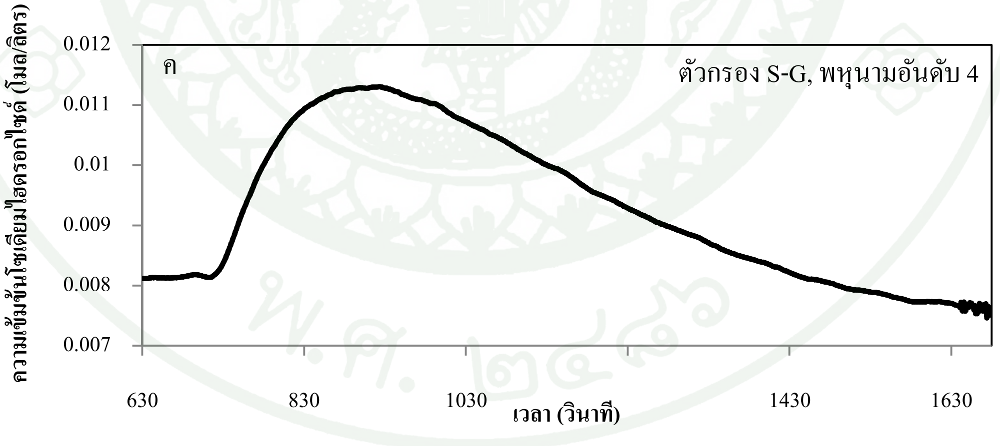


ภาพที่ 18 โปรไฟล์ความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ผ่านการกรองสัญญาณรบกวนที่ 3 เปอร์เซ็นต์ด้วยตัวกรองความถี่สาวิทซกี-โกเลย์ (ก) ข้อมูลที่มีสัญญาณรบกวนที่ 3 เปอร์เซ็นต์ (ข) พหุนามอันดับ 2 (ค) พหุนามอันดับ 4

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์



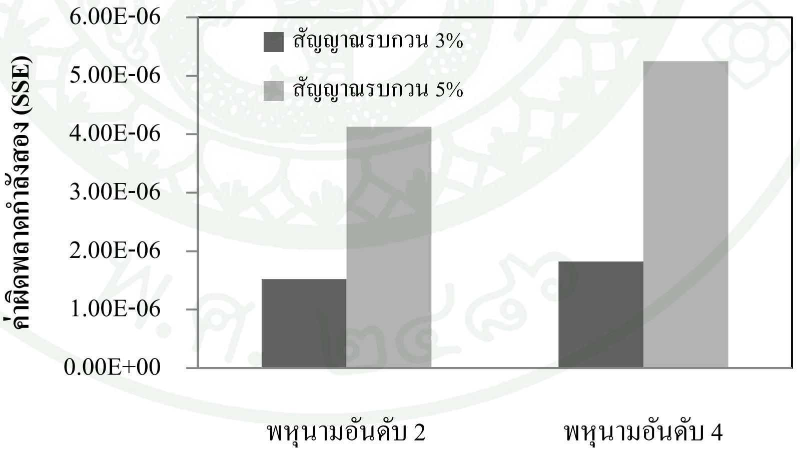




ภาพที่ 19 โปรไฟล์ความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ผ่านการกรองสัญญาณรบกวนที่ 5 เปอร์เซ็นต์ด้วยตัวกรองความถี่สาวิทซกี-โกเลย์ (ก) ข้อมูลที่มีสัญญาณรบกวนที่ 5 เปอร์เซ็นต์ (ข) พหุนามอันดับ 2 (ค) พหุนามอันดับ 4

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

จากโปรไฟล์ความเข้มข้นขาออกของโซเดียมไฮดรอกไซด์หลังการลดทอนสัญญาณรบกวนเมื่อความกว้างของวินโดว์คงที่ที่ 81 และทำการเปลี่ยนแปลงอันดับพหุนามเป็น 2 และ 4 พบว่าอันดับของพหุนามที่เปลี่ยนแปลงไปมีผลต่อการลดทอนสัญญาณรบกวนเพียงเล็กน้อยจนไม่สามารถสังเกตเห็นได้ชัดจากโปรไฟล์ขาออกของโซเดียมไฮดรอกไซด์ทั้งในกรณีที่มีสัญญาณรบกวนที่ 3 และ 5 เปอร์เซ็นต์ แต่เมื่อพิจารณาค่าผลต่างยกกำลังสองระหว่างค่าความเข้มข้นขาออกของโซเดียมไฮดรอกไซด์กรณีที่ไม่มีสัญญาณรบกวนปะปนอยู่และกรณีที่ผ่านการกรองสัญญาณรบกวนที่ 3 และ 5 เปอร์เซ็นต์ด้วยตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์ที่ขนาดวินโดว์คงที่และอันดับพหุนามเป็น 2 หรือ 4 พบว่าการกรองด้วยตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์ที่พหุนามอันดับ 2 ให้ค่าความแตกต่างยกกำลังสองต่ำกว่าพหุนามอันดับ 4 ผลการทดลองดังกล่าวแสดงได้ดังภาพที่ 20 อาจกล่าวได้อีกนัยหนึ่งว่าประสิทธิภาพในการลดทอนสัญญาณรบกวนจะเพิ่มขึ้นเมื่ออันดับของพหุนามลดลง เนื่องจากเมื่ออันดับของพหุนามมีค่าต่ำส่งผลให้ตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์มีโครงสร้างในการปรับสัญญาณเป็นแบบเชิงเส้นมากขึ้นทำให้สัญญาณรบกวนลดลงมาก ดังนั้นค่าผลต่างยกกำลังสองจึงมีค่าต่ำเช่นกันแต่เมื่อค่าอันดับพหุนามมีค่าเพิ่มมากขึ้นคุณสมบัติของตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์จะมีคุณสมบัติแบบผ่านตลอดหรือการที่องค์ประกอบของข้อมูลทั้งหมดรวมทั้งสัญญาณรบกวนปะปนออกมากับข้อมูลเอาต์พุทมากขึ้นเช่นกัน จึงเป็นผลให้ค่าผลต่างกำลังสองในกรณีนี้มีค่าเพิ่มมากขึ้น (ขวัญใจ, 2551)



ภาพที่ 20 ผลกระทบจากอันดับของพหุนามที่ใช้ในตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์ต่อความสามารถในการลดทอนสัญญาณรบกวนที่ 3 และ 5 เปอร์เซ็นต์

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

เมื่อพิจารณาผลกระทบจากการเปลี่ยนแปลงอันดับของพหุนามต่อค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์พบว่าค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ที่ประมาณค่าได้หลังผ่านการลดทอนสัญญาณรบกวนที่ปะปนมากับข้อมูลขาออกของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ด้วยพหุนามอันดับ 2 และ 4 ให้ค่าไม่แตกต่างกันแสดงได้ดังตารางที่ 7 คือ γ = 1, β = 1, Ea = 48.16 kJ/mol และ Ar = 3.35×10^{7} l/mol•s จากค่าดังกล่าวแสดงถึงความสามารถในการลดทอนสัญญาณรบกวนที่ไม่แตกต่างกันมากนัก ซึ่งสังเกตได้จากค่าความผิดพลาดยกกำลังสองระหว่างข้อมูลที่ผ่านการลดทอนสัญญาณรบกวนกับข้อมูลจริงที่ปราศจากสัญญาณรบกวน พบว่าที่อันดับพหุนาม 2 และ 4 มีความแตกต่างของค่าความผิดพลาดกำลังสองเพียง 2.96648×10^{-7} และ 1.12628×10^{-6} สำหรับการลดทอนสัญญาณรบกวนที่ 3 และ 5 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ

ตารางที่ 7 ผลกระทบของอันดับพหุนามต่อการประมาณค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเอทิลอะซิเตทโดยใช้เทคนิค TS-CM

สัญญาณรบกวน (%)	**อันดับพหุนาม**	**พารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์**			
		γ	**β**	**Ea (kJ/mol)**	**Ar (l/mol•s)**
-	-	1.0	1.0	48.60	3.95×10^{7}
3	-	1.2	0.8	48.06	3.48×10^{7}
3	2	1.0	1.0	48.18	3.38×10^{7}
3	4	1.0	1.0	48.18	3.38×10^{7}
5	-	1.2	0.8	48.06	3.32×10^{7}
5	2	1.0	1.0	48.16	3.35×10^{7}
5	4	1.0	1.0	48.16	3.35×10^{7}

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สรุปและข้อเสนอแนะ

สรุป

งานวิจัยนี้เป็นการพัฒนาเทคนิค TS-CM เพื่อใช้ในการศึกษาจลนพลศาสตร์ทางเคมีให้ใช้งานได้อย่างกว้างขวางและมีประสิทธิภาพมากขึ้น โดยศึกษาผลกระทบจากสัญญาณรบกวน ช่วงเวลาที่เหมาะสมในการเก็บข้อมูลรวมถึงเทคนิคในการลดสัญญาณรบกวนที่มีผลต่อค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ เทคนิคที่ใช้ในการทดสอบในงานวิจัยนี้คือ การใช้ตัวกรองความถี่อันดับหนึ่ง ตัวกรองความถี่อันดับสอง และตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์ พบว่าสัญญาณรบกวนที่ปะปนมากับระบบมีผลทำให้ค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ที่ได้มีความผิดพลาด ซึ่งพบความผิดพลาดเพิ่มมากขึ้นเมื่อมีการเก็บข้อมูลที่เวลาห่างกันมากขึ้น โดยช่วงเวลาในการเก็บข้อมูลที่เหมาะสมในงานวิจัยนี้คือการเก็บข้อมูลทุก ๆ 1 วินาที

นอกจากนี้ยังได้แสดงให้เห็นว่าตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์มีประสิทธิภาพและเหมาะสมสำหรับนำมาประยุกต์ใช้ในการประมาณค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ด้วยเทคนิค TS-CM มากกว่าการใช้ตัวกรองความถี่อันดับหนึ่งและอันดับสอง แม้ว่าตัวกรองทั้งสองชนิดนี้จะสามารถลดทอนสัญญาณรบกวนได้ดี แต่ไม่สามารถที่จะปรับปรุงค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ในกรณีที่มีสัญญาณรบกวนได้ ในขณะที่ตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์มีความคุณสมบัติในการลดทอนสัญญาณรบกวนโดยไม่เกิดการลดทอนสัญญาณดั้งเดิม จากผลการศึกษายังพบว่าขนาดวินโดว์และอันดับพหุนามที่ใช้ในการลดทอนสัญญาณรบกวนด้วยตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์มีผลกระทบต่อการปรับเรียบข้อมูลและพบว่าผลที่ได้จากการประมาณพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์จะดีที่สุดเมื่อใช้พหุนามอันดับที่สองและขนาดของวินโดว์เท่ากับ 81 จุด

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ข้อเสนอแนะ

1. เทคนิค TS-CM CSTR เป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาจลนพลศาสตร์ที่มีความสะดวก รวดเร็วและประหยัดพลังงาน ดังนั้นจึงควรนำเทคนิค TS-CM CSTR มาประยุกต์ใช้ในปฏิกิริยาที่หลากหลายมากขึ้นเพื่อประหยัดงบประมาณในการศึกษา

2. เทคนิค TS-CM CSTR ในงานวิจัยเป็นการศึกษาจลนพลศาสตร์โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ชนิดถังกวนต่อเนื่อง ดังนั้นจึงควรนำเทคนิค TS-CM CSTR มาประยุกต์ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดอื่นเพื่อเพิ่มความหลากหลายในการใช้งานมากขึ้น

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

เอกสารและสิ่งอ้างอิง

ขวัญใจ นาภูมิ. 2551. **การใช้ตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์ และวีเนอร์เพื่อปรับเรียบการแสดงผลข้อมูลสำหรับเครื่องกำเนิดแสงสยาม.** วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

พินิติ รตะนานุกูล, เทพจำนง แสงสุนทร, นัยนา ชวนเกริกกุล, พรพรรณ อุดมกาญจนนันท์ และสุชาดา จูอนุวัฒนกุล. 2553. **เคมี 3.** พิมพ์ครั้งที่ 3. สำนักพิมพ์ด่านสุทธาการพิมพ์, กรุงเทพฯ

วิโรจน์ บุญอำนวยวิทยา. 2544. **จลนพลศาสตร์และการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์เคมี.** พิมพ์ครั้งที่ 1. สำนักพิมพ์สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี (ไทย-ญี่ปุ่น), กรุงเทพฯ

สันทัด ศิริอนันต์ไพบูลย์ และ ขนิษฐา ชัยรัตนาวรรณ. 2553. **เคมีวิทยาศาสตร์.** พิมพ์ครั้งที่ 11. สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยศรีประทุม, นนทบุรี

สมพล มงคลพิทักษ์สุข. 2544. **จลนพลศาสตร์เคมี.** สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ, กรุงเทพฯ

Asprey, S. P., B.W. Wojciechowski, N.M. Rice and A. Dorcas. 1996. Application of temperature scanning in kinetic investigations: The hydrolysis of acetic anhydride. **Chemical Engineering Science.** 51: 4681-4692

Awal, Md.A., S.S. Mostafa and M. Ahmad. 2011. Performance Analysis of Savitzky-Golay Smoothing Filter Using ECG Signal. **IJCIT.** 1: 24-29

Jaree, A. and C. Naammaneerat. 2010. A kinetics study in CSTR using simultaneous temperature scanning and composition modulation: The alkaline hydrolysis of ethyl acetate. **The Canadian Journal of Chemical Engineering.** 2: 1027-1033

Levenspiel, O. 1999. **Chemical reaction engineering**. Third Edition. John Wiley & Sons. United States of America

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

Liu, N., H. Chen, L. Shu, R. Zong, B. Yao and M. Statheropoulos. 2004. Gaussian Smoothing Strategy of Thermogravimetric Data of Biomass Materials in an Air Atmosphere. **Ind. Eng. Chem.** 43: 4087-4096

Newcastle University school of Chemical Enginerring and Advanced Materials. **Dealing with measurement noise.** Available source: http://lorien.ncl.ac.uk/ming/filter/filter.htm, October 10, 2010

Oisiovici, R.M., S.L. Cruz and J.A.F.R. Pereira. 1999. Digital filtering in the control of a batch distillation column. **ISA Transaction.** 38: 217-224

Press, W.H., S.A. Teukdsky, W.T. Vetterling and B.P. Flannery. 1994**. Numerical recipes in Fortran: The art of scientific computer**. Second Edition. Press Syndicate of the University of Cambridge.

Tombari, E., G. Salvetti, C. Ferrari and G.P. Johari. 2007. Kinetic and Thermodynamics of Sucrose Hydrolysis from Real-Time Enthalpy and Heat Capacity Measuremenmts. **Physical chemistry B letters.** 111: 496-501

Wojciechowski, B.W., S.P. Asprey, N.M. Rice and A. Dorcas. 2000. Kinetic studies using temperature-scanning: theoxidation of carbon monoxide. **Applied Catalysis A: General.** 190: 1-24

Won, K. and S.B. Lee. 2002. On-line Conversion Estimation for Solvent-free Enzymatic Esterification Systems with Water Activity Control. **Biotechnol Bioprocess Eng**. 7: 76-84.

Zhang, L. and Z. Haidong. 1993. Reaction mechanism and forced concentration oscillation characteristics of benzene oxidation process. **Chinese J. of Chem. Eng.** 1: 30-37

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ภาคผนวก

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

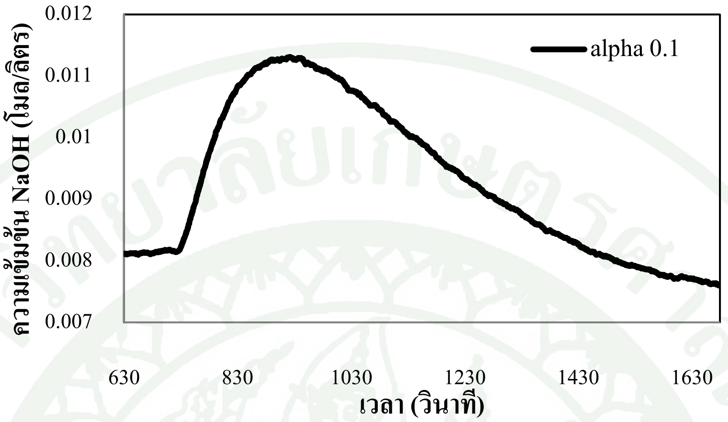
ภาคผนวก ก

ผลการลดทอนสัญญาณรบกวนด้วยตัวกรองความถี่อันดับหนึ่ง

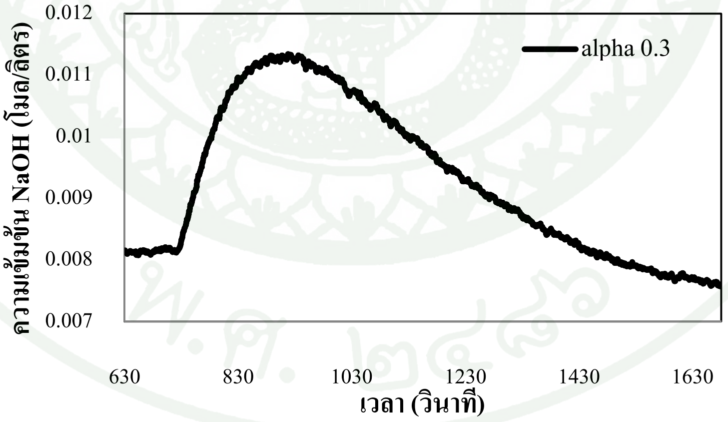
ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ภาคผนวก ก

ผลการลดทอนสัญญาณรบกวนที่ 3 และ 5 เปอร์เซ็นต์ด้วยตัวกรองความถี่อันดับหนึ่งที่ฟิลเตอร์พารามิเตอร์ต่างๆ

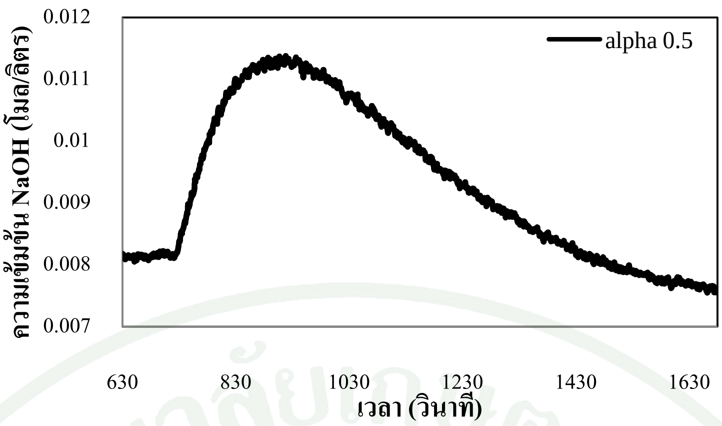


ภาพผนวกที่ ก1 โปรไฟล์แสดงความเข้มข้นของสารละลาย โซเดียมไฮดรอกไซด์ หลังการกรองสัญญาณรบกวน 3 เปอร์เซ็นต์ด้วยตัวกรองความถี่อันดับหนึ่งที่ฟิลเตอร์พารามิเตอร์ 0.1

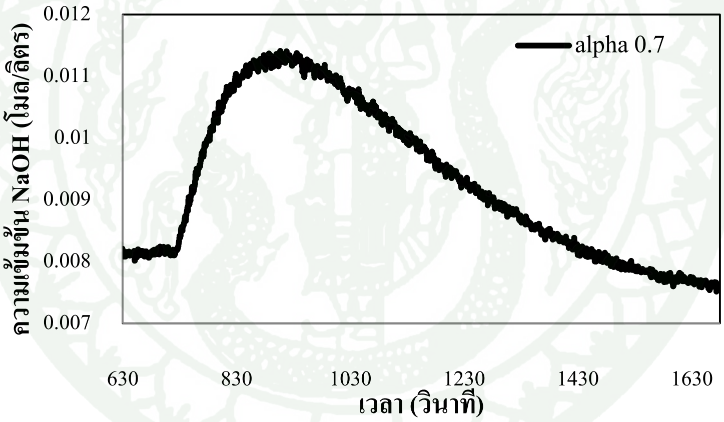


ภาพผนวกที่ ก2 โปรไฟล์แสดงความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์หลังการกรองสัญญาณรบกวน 3 เปอร์เซ็นต์ด้วยตัวกรองความถี่อันดับหนึ่งที่ฟิลเตอร์พารามิเตอร์ 0.3

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

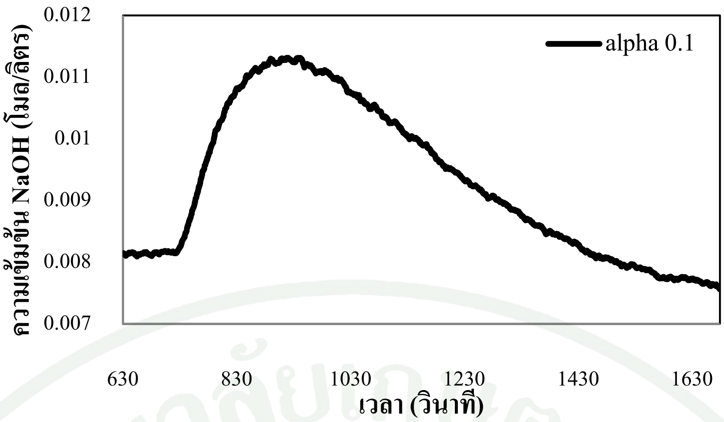


ภาพผนวกที่ ก3 โปรไฟล์แสดงความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์หลังการกรองสัญญาณรบกวน 3 เปอร์เซ็นต์ด้วยตัวกรองความถี่อันดับหนึ่งที่ฟิลเตอร์พารามิเตอร์ 0.5

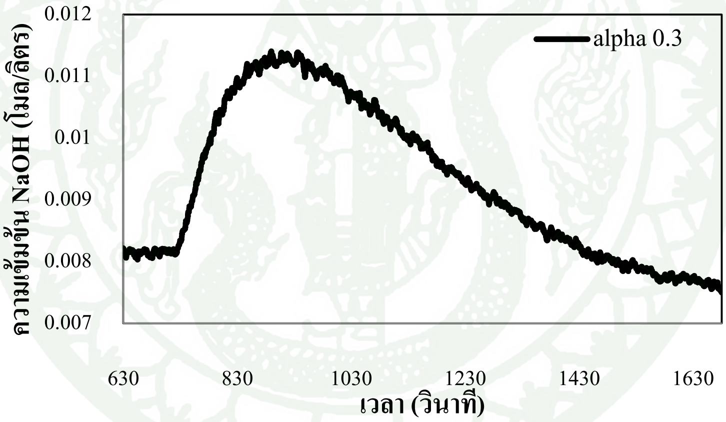


ภาพผนวกที่ ก4 โปรไฟล์แสดงความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์หลังการกรองสัญญาณรบกวน 3 เปอร์เซ็นต์ด้วยตัวกรองความถี่อันดับหนึ่งที่ฟิลเตอร์พารามิเตอร์ 0.7

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

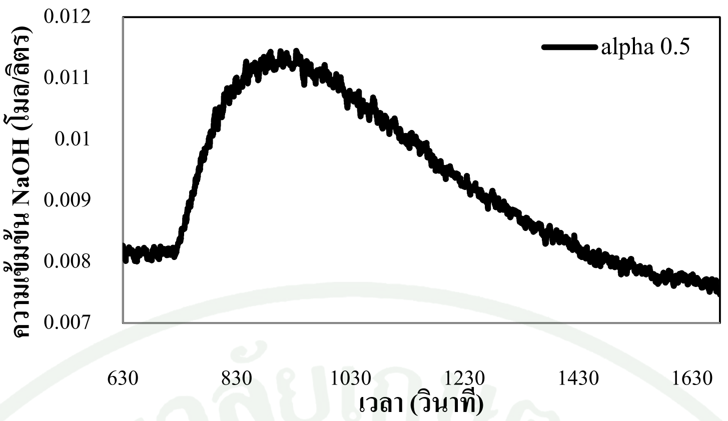


ภาพผนวกที่ ก5 โปรไฟล์แสดงความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์หลังการกรองสัญญาณรบกวน 5 เปอร์เซ็นต์ด้วยตัวกรองความถี่อันดับหนึ่งที่ฟิลเตอร์พารามิเตอร์ 0.1

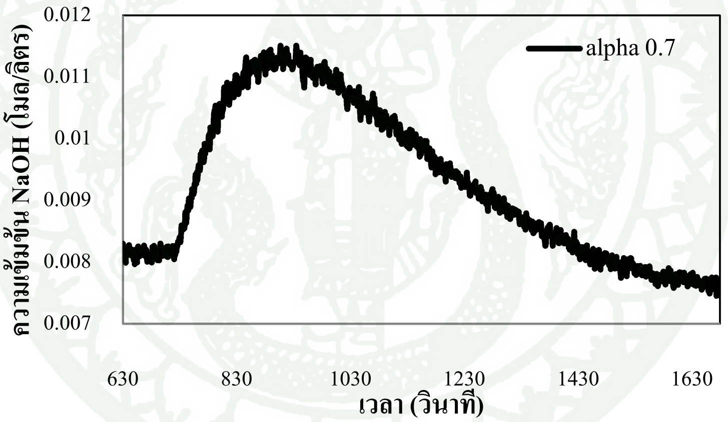


ภาพผนวกที่ ก6 โปรไฟล์แสดงความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์หลังการกรองสัญญาณรบกวน 5 เปอร์เซ็นต์ด้วยตัวกรองความถี่อันดับหนึ่งที่ฟิลเตอร์พารามิเตอร์ 0.3

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์



ภาพผนวกที่ ก7 โปรไฟล์แสดงความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์หลังการกรองสัญญาณรบกวน 5 เปอร์เซ็นต์ด้วยตัวกรองความถี่อันดับหนึ่งที่ฟิลเตอร์พารามิเตอร์ 0.5



ภาพผนวกที่ ก8 โปรไฟล์แสดงความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์หลังการกรองสัญญาณรบกวน 5 เปอร์เซ็นต์ด้วยตัวกรองความถี่อันดับหนึ่งที่ฟิลเตอร์พารามิเตอร์ 0.7

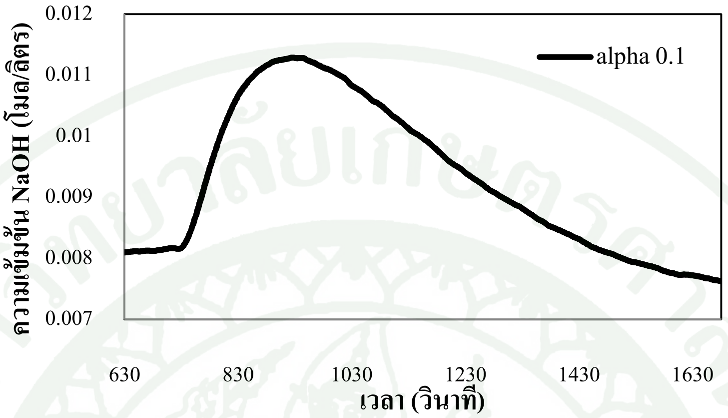
ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ภาคผนวก ข

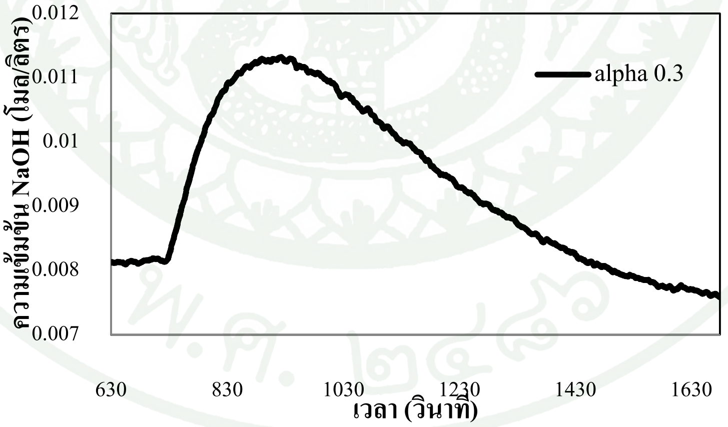
ผลการลดทอนสัญญาณรบกวนด้วยตัวกรองความถี่อันดับสอง

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ภาคผนวก ข
ผลการลดทอนสัญญาณรบกวนที่ 3 และ 5 เปอร์เซ็นต์ด้วยตัวกรองความถี่อันดับสองที่ฟิลเตอร์พารามิเตอร์ต่าง ๆ

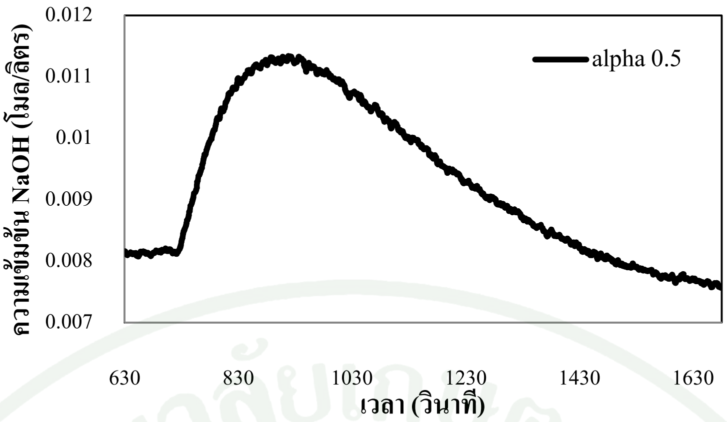


ภาพผนวกที่ ข1 โปรไฟล์แสดงความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์หลังการกรองสัญญาณรบกวน 3 เปอร์เซ็นต์ด้วยตัวกรองความถี่อันดับสองที่ฟิลเตอร์พารามิเตอร์ 0.1

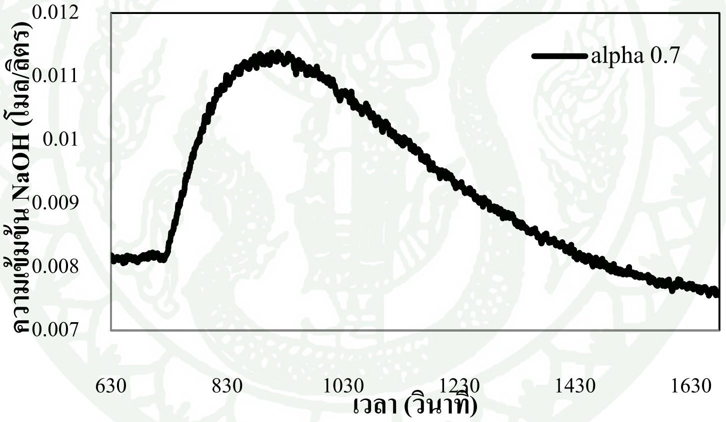


ภาพผนวกที่ ข2 โปรไฟล์แสดงความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์หลังการกรองสัญญาณรบกวน 3 เปอร์เซ็นต์ด้วยตัวกรองความถี่อันดับสองที่ฟิลเตอร์พารามิเตอร์ 0.3

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

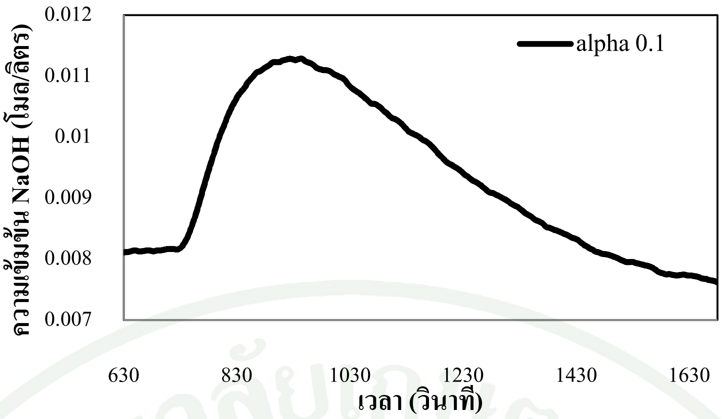


ภาพผนวกที่ ข3 โปรไฟล์แสดงความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์หลังการกรองสัญญาณรบกวน 3 เปอร์เซ็นต์ด้วยตัวกรองความถี่อันดับสองที่ฟิลเตอร์พารามิเตอร์ 0.5

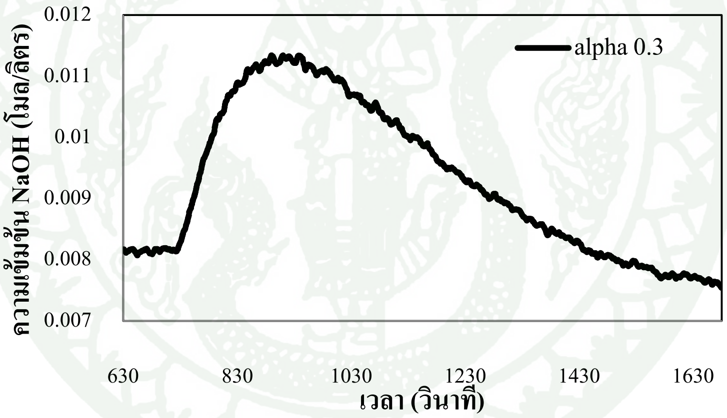


ภาพผนวกที่ ข4 โปรไฟล์แสดงความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์หลังการกรองสัญญาณรบกวน 3 เปอร์เซ็นต์ด้วยตัวกรองความถี่อันดับสองที่ฟิลเตอร์พารามิเตอร์ 0.7

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

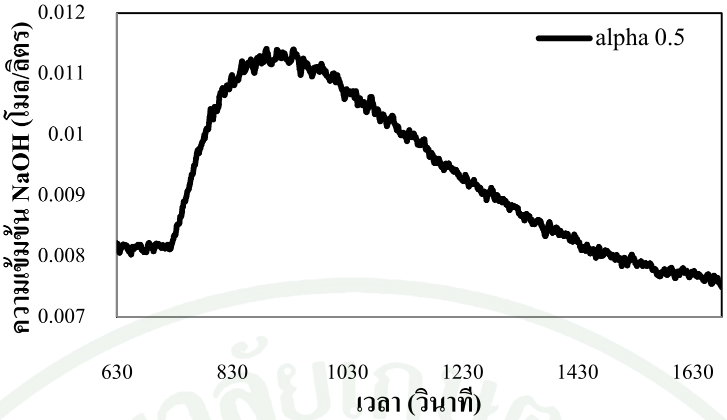


ภาพผนวกที่ ข5 โปรไฟล์แสดงความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์หลังการกรองสัญญาณรบกวน 5 เปอร์เซ็นต์ด้วยตัวกรองความถี่อันดับสองที่ฟิลเตอร์พารามิเตอร์ 0.1

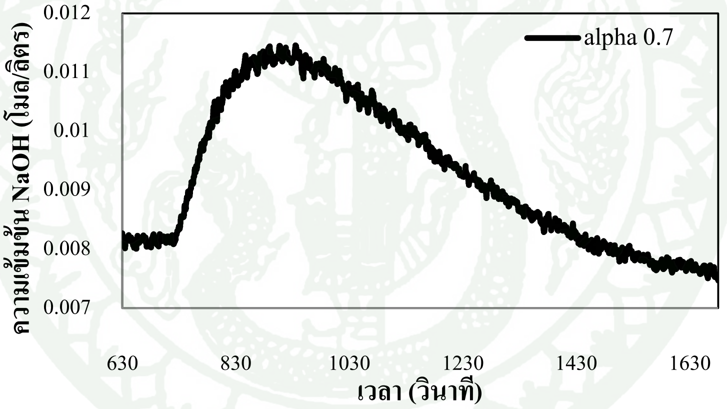


ภาพผนวกที่ ข6 โปรไฟล์แสดงความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์หลังการกรองสัญญาณรบกวน 5 เปอร์เซ็นต์ด้วยตัวกรองความถี่อันดับสองที่ฟิลเตอร์พารามิเตอร์ 0.3

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์



ภาพผนวกที่ ข7 โปรไฟล์แสดงความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์หลังการกรองสัญญาณรบกวน 5 เปอร์เซ็นต์ด้วยตัวกรองความถี่อันดับสองที่ฟิลเตอร์พารามิเตอร์ 0.5



ภาพผนวกที่ ข8 โปรไฟล์แสดงความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์หลังการกรองสัญญาณรบกวน 5 เปอร์เซ็นต์ด้วยตัวกรองความถี่อันดับสองที่ฟิลเตอร์พารามิเตอร์ 0.7

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ภาคผนวก ค

ค่าสัมประสิทธิ์ของตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ภาคผนวก ค
ค่าสัมประสิทธิ์ของตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์

ตารางผนวกที่ ค1 ค่าสัมประสิทธิ์ของตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์ที่พหุนามอันดับ 2 ขนาดวินโดว์ 21

ตำแหน่ง	สัมประสิทธิ์ตัวกรอง สาวิทซกี-โกเลย์ (Savitzky-Golay Coefficients)	ตำแหน่ง	สัมประสิทธิ์ตัวกรอง สาวิทซกี-โกเลย์ (Savitzky-Golay Coefficients)
c1	-0.0559	c12	0.1059
c2	-0.0248	c13	0.1010
c3	0.0029	c14	0.0928
c4	0.0275	c15	0.0814
c5	0.0487	c16	0.0667
c6	0.0667	c17	0.0487
c7	0.0814	c18	0.0275
c8	0.0928	c19	0.0029
c9	0.1010	c20	-0.0248
c10	0.1059	c21	-0.0559
c11	0.1076		

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ตารางผนวกที่ ค2 ค่าสัมประสิทธิ์ของตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์ที่พหุนามอันดับ 4 ขนาดวินโดว์ 21

ตำแหน่ง	สัมประสิทธิ์ตัวกรอง สาวิทซกี-โกเลย์ (Savitzky-Golay Coefficients)	ตำแหน่ง	สัมประสิทธิ์ตัวกรอง สาวิทซกี-โกเลย์ (Savitzky-Golay Coefficients)
c1	0.0447	c12	0.1620
c2	-0.0248	c13	0.1410
c3	-0.0500	c14	0.1084
c4	-0.0432	c15	0.0679
c5	-0.0152	c16	0.0245
c6	0.0245	c17	-0.0152
c7	0.0679	c18	-0.0432
c8	0.1084	c19	-0.0500
c9	0.1410	c20	-0.0248
c10	0.1620	c21	0.0447
c11	0.1692		

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ตารางผนวกที่ ค3 ค่าสัมประสิทธิ์ของตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์ที่พหุนามอันดับ 2 ขนาดวินโดว์ 81

ตำแหน่ง	สัมประสิทธิ์ตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์ (Savitzky-Golay Coefficients)	ตำแหน่ง	สัมประสิทธิ์ตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์ (Savitzky-Golay Coefficients)
c1	-0.0174	c22	0.0176
c2	-0.0152	c23	0.0186
c3	-0.0130	c24	0.0196
c4	-0.0109	c25	0.0206
c5	-0.0088	c26	0.0214
c6	-0.0068	c27	0.0222
c7	-0.0049	c28	0.0230
c8	-0.0030	c29	0.0237
c9	-0.0011	c30	0.0244
c10	0.0006	c31	0.0250
c11	0.0024	c32	0.0255
c12	0.0040	c33	0.0260
c13	0.0056	c34	0.0264
c14	0.0072	c35	0.0268
c15	0.0087	c36	0.0271
c16	0.0101	c37	0.0273
c17	0.0115	c38	0.0275
c18	0.0128	c39	0.0277
c19	0.0141	c40	0.0278
c20	0.0153	c41	0.0278
c21	0.0165	c42	0.0278

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ตารางผนวกที่ ค3 (ต่อ)

ตำแหน่ง	สัมประสิทธิ์ตัวกรอง สาวิทซกี-โกเลย์ (Savitzky-Golay Coefficients)	ตำแหน่ง	สัมประสิทธิ์ตัวกรอง สาวิทซกี-โกเลย์ (Savitzky-Golay Coefficients)
c43	0.0277	c63	0.0141
c44	0.0275	c64	0.0128
c45	0.0273	c65	0.0115
c46	0.0271	c66	0.0101
c47	0.0268	c67	0.0087
c48	0.0264	c68	0.0072
c49	0.0260	c69	0.0056
c50	0.0255	c70	0.0040
c51	0.0250	c71	0.0024
c52	0.0244	c72	0.0006
c53	0.0237	c73	-0.0011
c54	0.0230	c74	-0.0030
c55	0.0222	c75	-0.0049
c56	0.0214	c76	-0.0068
c57	0.0206	c77	-0.0088
c58	0.0196	c78	-0.0109
c59	0.0186	c79	-0.0130
c60	0.0176	c80	-0.0152
c61	0.0165	c81	-0.0174
c62	0.0153		

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ตารางผนวกที่ ค4 ค่าสัมประสิทธิ์ของตัวกรองสาวิทซกี-โกเลย์ที่พหุนามอันดับ 4 ขนาดวินโดว์ 81

ตำแหน่ง	สัมประสิทธิ์ตัวกรอง สาวิทซกี-โกเลย์ (Savitzky-Golay Coefficients)	ตำแหน่ง	สัมประสิทธิ์ตัวกรอง สาวิทซกี-โกเลย์ (Savitzky-Golay Coefficients)
c1	0.0195	c22	0.0076
c2	0.0125	c23	0.0105
c3	0.0065	c24	0.0134
c4	0.0014	c25	0.0162
c5	-0.0028	c26	0.0190
c6	-0.0061	c27	0.0218
c7	-0.0088	c28	0.0245
c8	-0.0107	c29	0.0270
c9	-0.0120	c30	0.0295
c10	-0.0127	c31	0.0317
c11	-0.0129	c32	0.0339
c12	-0.0126	c33	0.0358
c13	-0.0118	c34	0.0375
c14	-0.0106	c35	0.0391
c15	-0.0092	c36	0.0404
c16	-0.0073	c37	0.0415
c17	-0.0053	c38	0.0423
c18	-0.0030	c39	0.0429
c19	-0.0005	c40	0.0433
c20	0.0021	c41	0.0434
c21	0.0048	c42	0.0433

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ตารางผนวกที่ ค4 (ต่อ)

ตำแหน่ง	สัมประสิทธิ์ตัวกรอง สาวิทซกี-โกเลย์ (Savitzky-Golay Coefficients)	ตำแหน่ง	สัมประสิทธิ์ตัวกรอง สาวิทซกี-โกเลย์ (Savitzky-Golay Coefficients)
c43	0.0429	c63	-0.0005
c44	0.0423	c64	-0.0030
c45	0.0415	c65	-0.0053
c46	0.0404	c66	-0.0073
c47	0.0391	c67	-0.0092
c48	0.0375	c68	-0.0106
c49	0.0358	c69	-0.0118
c50	0.0339	c70	-0.0126
c51	0.0317	c71	-0.0129
c52	0.0295	c72	-0.0127
c53	0.0270	c73	-0.0120
c54	0.0245	c74	-0.0107
c55	0.0218	c75	-0.0088
c56	0.0190	c76	-0.0061
c57	0.0162	c77	-0.0028
c58	0.0134	c78	0.0014
c59	0.0105	c79	0.0065
c60	0.0076	c80	0.0125
c61	0.0048	c81	0.0195
c62	0.0021		

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ประวัติการศึกษาและการทำงาน

ชื่อ	นางสาวขวัญหทัย จิรเดชขจร
เกิดวันที่	21 ตุลาคม 2528
สถานที่เกิด	จังหวัดระยอง
ประวัติการศึกษา	วศ.บ. (วิศวกรรมเคมี) มหาวิทยาลัยบูรพา (พ.ศ. 2550)
ตำแหน่งปัจจุบัน	-
ทุนการศึกษาที่ได้รับ	- ทุนสนับสนุนงานวิจัยโครงงานอุตสาหกรรม และวิจัยสำหรับนักศึกษาปริญญาตรี (IRPUS) ภายใต้การสนับสนุนจากกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว) - ศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง
ผลงานดีเด่นและรางวัลทางวิชาการ	รางวัลรองชนะเลิศอันดับ 3 ประเภท "Professional Vote" ในการนำเสนอผลงานวิจัย เรื่อง การทดสอบคุณสมบัติของออกไซด์ผสมเซอร์โคเนียมออกไซด์ และแลนทาเนียมออกไซด์ ในงานนำเสนอผลงานวิจัยในโครงการสนับสนุนงานวิจัยโครงงานอุตสาหกรรมและงานวิจัยสำหรับนักศึกษาปริญญาตรี (IRPUS)

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์