

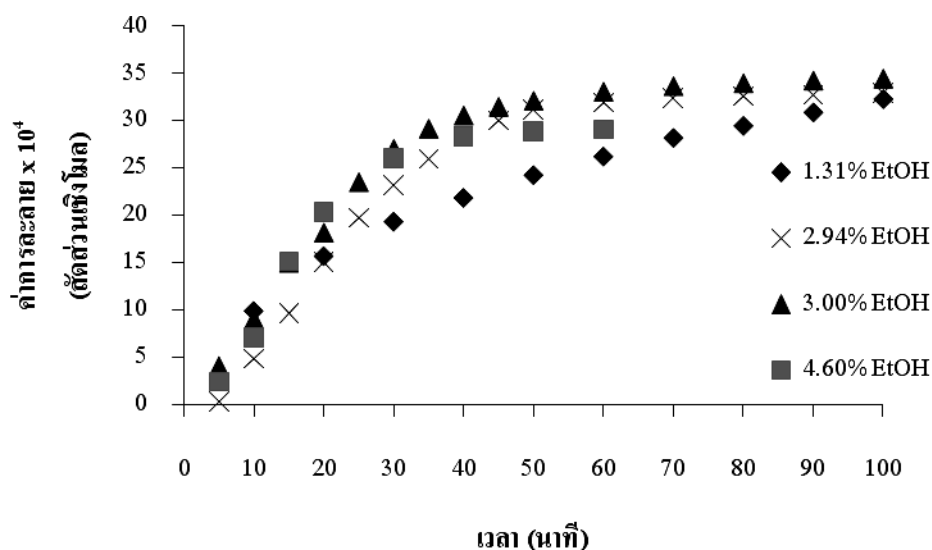
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาค่าการละลายของสารในสถานะเหนือวิกฤตโดยใช้ตัวทำละลายร่วมคือเอทานอล ทำการศึกษาการละลายของสารต้นแบบ 2 ชนิด คือ กรดแกลลิกและพาราเซตามอล โดยศึกษาถึงผลของอุณหภูมิ ความดัน และความเข้มข้นของตัวทำละลายร่วม จากนั้นวิเคราะห์หาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการละลายของสารในของไหลเหนือวิกฤตโดยใช้วิธีพื้นที่ผิวตอบสนอง (Response Surface Methodology, RSM) และเปรียบเทียบผลการทดลองที่ได้กับแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ ได้แก่ สมการสภาวะของโมห์เซน-เนีย-มอดดาร์เรส-มานซูรี (Mohsen-Nia Modarress and Mansoori, MMM) สมการสภาวะของลี-เคสเลอร์-พล็อกเกอร์ (Lee-Kesler Plocker, LKP) สมการสภาวะของเปง-โรบินสัน (Peng-Robinson, PR) สมการสภาวะของเรดลิช-กวง (Redlich-Kwong, RK) สมการสภาวะของแวนเดอร์วาลส์ (van der Waals, VdW) และสมการสภาวะของโซฟ-เรดลิช-กวง (Soave-Redlich-Kwong, SRK)

4.1 การศึกษาผลของความเข้มข้นของตัวทำละลายร่วมที่มีผลต่อค่าการละลาย

4.1.1 ผลของความเข้มข้นของตัวทำละลายร่วมที่มีผลต่อค่าการละลายของกรดแกลลิก

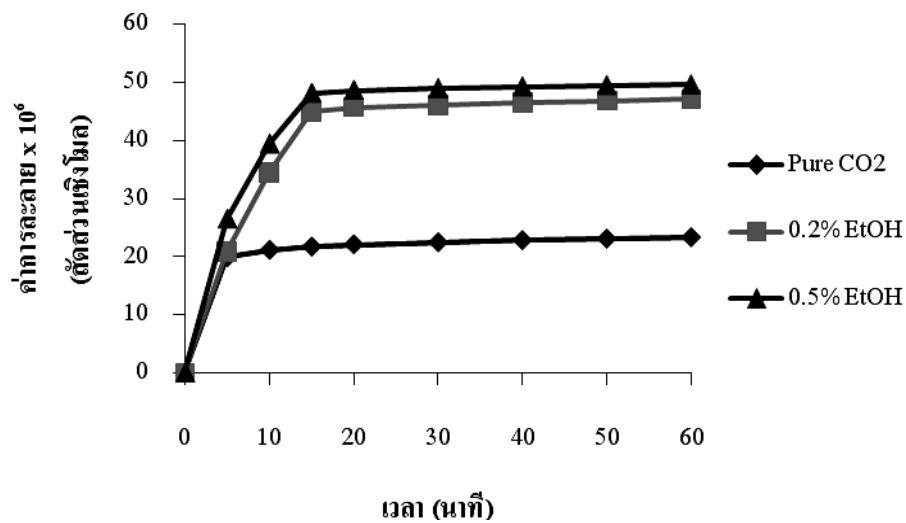
ศึกษาผลของความเข้มข้นของตัวทำละลายร่วมที่มีผลต่อการละลายของกรดแกลลิกในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต ความเข้มข้นเอทานอลที่ทำการศึกษายู่ในช่วง 1.31 - 4.60 เเปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ผลการทดลองแสดงดังรูป 4.1 พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเอทานอล จะได้ค่าการละลายของกรดแกลลิกไม่แตกต่างกันมากนัก ทั้งนี้เนื่องจากช่วงของความเข้มข้นของเอทานอลที่ทำการศึกษาอาจจะแคบเกินไป แต่อย่างไรก็ตาม เมื่อความเข้มข้นของเอทานอลสูงขึ้น ระบบจะเข้าสู่สมดุลได้เร็วขึ้น และค่าการละลายของกรดแกลลิกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากการเพิ่มความเข้มข้นของเอทานอล ทำให้คุณสมบัติทางกายภาพของผสมระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์กับเอทานอลเปลี่ยนไป เอทานอลเป็นตัวทำละลายร่วมที่มีขั้วเช่นเดียวกับกรดแกลลิก ดังนั้นการเพิ่มความเข้มข้นของเอทานอล จะทำให้เกิดปฏิสัมพันธ์ที่แข็งแรง (strong interaction) ระหว่างตัวถูกละลายกับตัวทำละลายได้ดีกว่าการใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตเพียงอย่างเดียว [35]



รูปที่ 4.1 ค่าการละลายของกรดแกลลิกในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต
ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสและความดัน 25 เมกกะปาสกาล

4.1.2 ผลของความเข้มข้นของตัวทำละลายร่วมที่มีผลต่อค่าการละลายของพาราเซตามอล

การทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของตัวทำละลายร่วมเอทานอลที่มีต่อค่าการละลายของพาราเซตามอลในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส และความดัน 25 เมกกะปาสกาล และอัตราการไหลของคาร์บอนไดออกไซด์ 100 มิลลิลิตรต่อนาที ผลการทดลองสามารถแสดงดังรูปที่ 4.2 จากผลการทดลองพบว่าเมื่อใช้เอทานอลความเข้มข้น 0.2 และ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร จะได้ค่าการละลายของพาราเซตามอลในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตไม่แตกต่างกันมากนัก เนื่องจากความเข้มข้นของตัวทำละลายร่วมที่ศึกษามีค่าใกล้เคียงกันมาก แต่อย่างไรก็ตาม การใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายร่วมกับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตทำให้ค่าการละลายของพาราเซตามอลสูงกว่าการใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตเพียงอย่างเดียวถึง 2 เท่า ทั้งนี้เนื่องจากการใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายร่วมจะช่วยเพิ่มความมีขั้วของคาร์บอนไดออกไซด์ ทำให้ความสามารถในการละลายของพาราเซตามอลสูงขึ้น ดังนั้นจากผลการทดลองสามารถสรุปได้ว่าการใช้ตัวทำละลายร่วมจะให้ค่าการละลายของพาราเซตามอลสูงกว่าการใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตเพียงอย่างเดียว



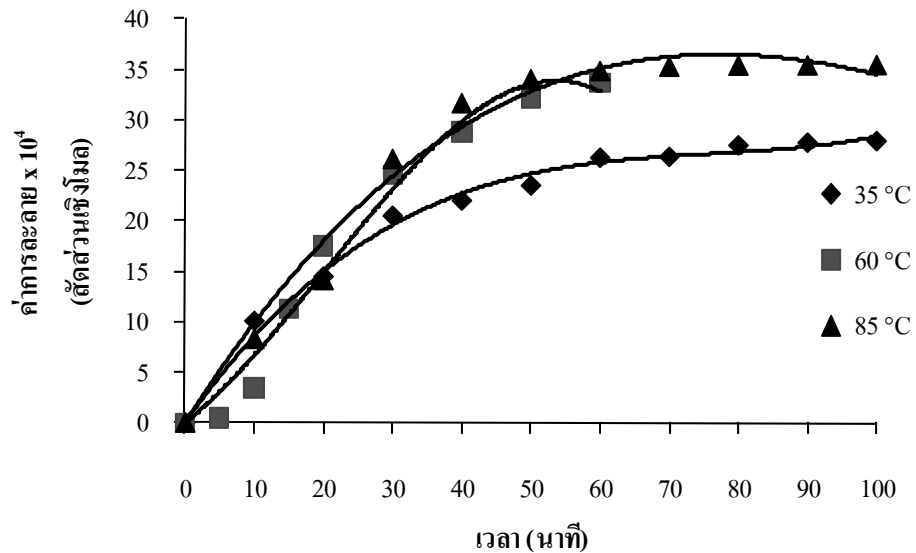
รูปที่ 4.2 ผลของตัวทำละลายร่วมที่มีต่อค่าการละลายของพาราเซตามอลในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสและความดัน 25 เมกกะปาสกาล

4.2 การศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อค่าการละลาย

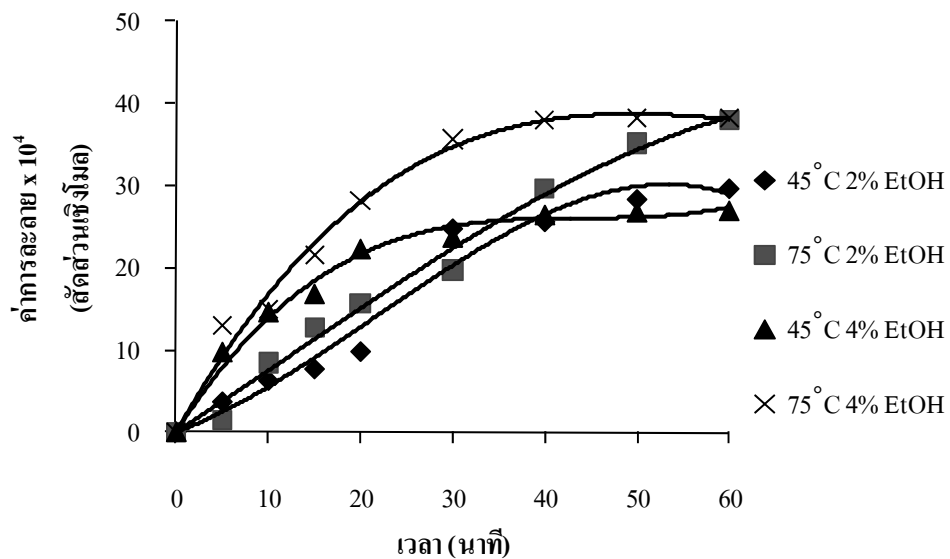
4.2.1 ผลของอุณหภูมิต่อค่าการละลายของกรดแกลลิก

ศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อการละลายของกรดแกลลิกในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตและตัวทำละลายร่วมเอทานอล 3 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร อุณหภูมิที่ทำการศึกษายู่ในช่วง 35 - 85 องศาเซลเซียส ความดันและอัตราการไหลของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ใช้เท่ากับ 25 เมกกะปาสกาล และ 100 มิลลิลิตรต่อนาทีตามลำดับ ผลการทดลองแสดงดังรูป 4.3 พบว่าที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส จะให้ค่าการละลายของกรดแกลลิกน้อยกว่าที่อุณหภูมิ 60 และ 85 องศาเซลเซียสตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ความหนืดของคาร์บอนไดออกไซด์จะลดลง สัมประสิทธิ์การแพร่กระจาย (diffusivity) มีค่าเพิ่มขึ้น ทำให้ประสิทธิภาพในการแพร่ของสารละลายเพิ่มขึ้น คาร์บอนไดออกไซด์จึงสามารถแทรกซึมไปจับกับกรดแกลลิกได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยที่อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียส จะมีค่าการละลายมากกว่าที่ 35 องศาเซลเซียส ประมาณ 1.4 เท่า ในขณะที่อุณหภูมิ 60 และ 85 องศาเซลเซียส นั้นจะให้ผลการละลายของกรดแกลลิกที่ใกล้เคียงกัน ทั้งนี้เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิมียุคสูงเกินจุดหนึ่งแล้ว อาจทำให้ตัวทำละลายร่วมเอทานอลที่มีจุดเดือดต่ำระเหยไปบางส่วน ประสิทธิภาพในการละลายจึงมีค่าไม่เปลี่ยนแปลงไปมากนัก [36] จากรูป 4.4 เมื่อพิจารณาที่ความเข้มข้นของเอทานอล 2 และ 4 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร พบว่าที่อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส จะมีค่าการละลายมากกว่าที่ 45 องศาเซลเซียส โดยที่ความเข้มข้นของเอทานอล 2 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร จะมีค่าการละลายของกรดแกลลิกน้อยกว่าที่ความเข้มข้นของเอทานอล 4 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ทั้งนี้เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิทำให้ความหนาแน่นของคาร์บอนไดออกไซด์และตัวทำละลายร่วมดีขึ้น ตัว

ทำละลายผสมจะเข้าไปล้อมรอบตัวถูกละลายและเกิดอันตรกิริยาได้มากขึ้น ดังนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณของตัวทำละลายรวม ซึ่งพบว่าอุณหภูมิมีอิทธิพลชัดเจนมากขึ้น โดยช่วงเวลาที่ระบบเข้าสู่สมดุลระหว่างตัวทำละลายกับตัวถูกละลายคือ 60 นาที แต่หากเพิ่มความเข้มข้นของตัวทำละลายรวมหรืออุณหภูมิระบบจะเข้าสู่สมดุลได้เร็วมากขึ้น



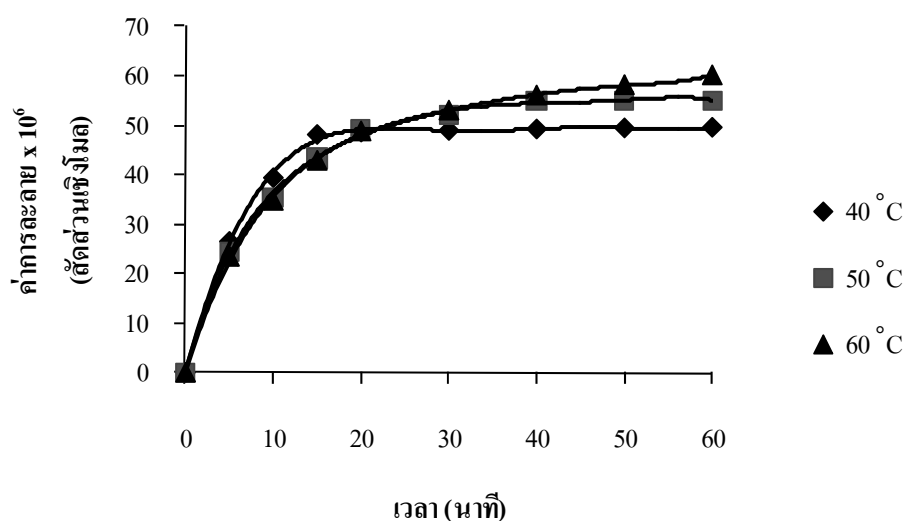
รูปที่ 4.3 ค่าการละลายของกรดแกลลิกในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต และเอทานอล 3 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ที่ความดัน 25 เมกกะปาสกาล



รูปที่ 4.4 ค่าการละลายของกรดแกลลิกในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต และเอทานอล 2 และ 4 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ที่ความดัน 15 เมกกะปาสกาล

4.2.2 ผลของอุณหภูมิต่อค่าการละลายของพาราเซตามอล

ศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อการละลายของพาราเซตามอลในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตและเอทานอล 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร โดยใช้ความดันและอัตราการไหลของคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 25 เมกกะปาสกาล และ 100 มิลลิลิตรต่อนาทีตามลำดับ จากรูป 4.5 พบว่าที่ความดัน 25 เมกกะปาสกาล และอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส จะได้ค่าการละลายใกล้เคียงกับที่อุณหภูมิ 40 และ 50 องศาเซลเซียส ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าภายใต้สภาวะที่ทำการศึกษานี้ อุณหภูมิมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่าการละลายของพาราเซตามอลน้อยมาก



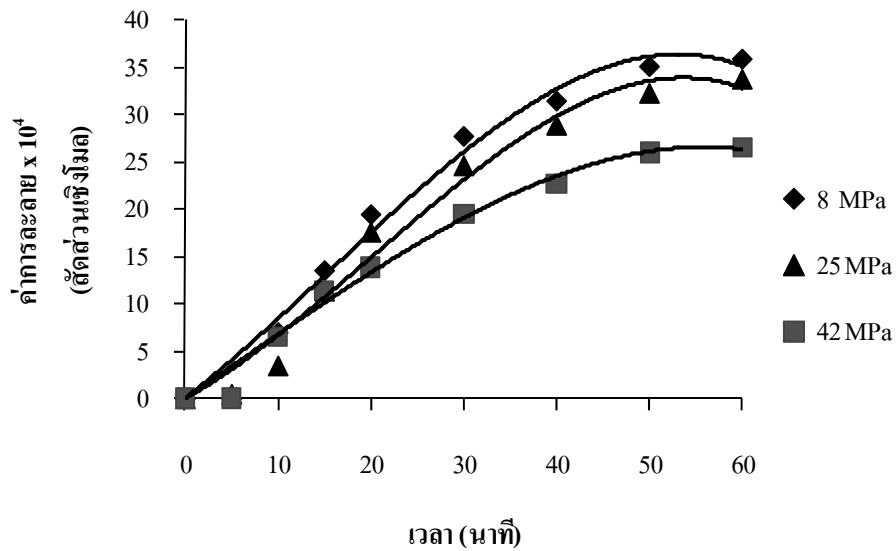
รูปที่ 4.5 ค่าการละลายของพาราเซตามอลในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต ที่ความดัน 25 เมกกะปาสกาลและความเข้มข้นของเอทานอล 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร

4.3 การศึกษาผลของความดันที่มีผลต่อค่าการละลาย

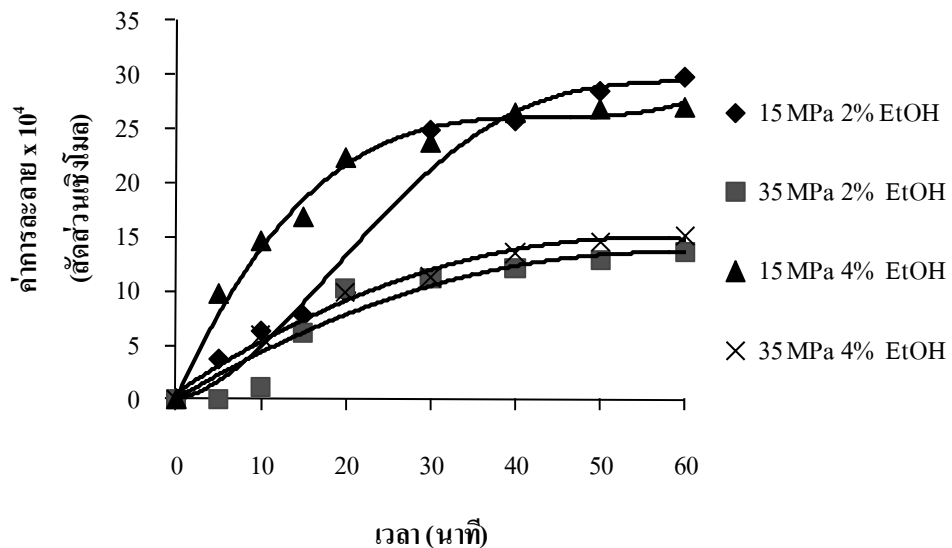
4.3.1 ผลของความดันต่อค่าการละลายของกรดแกลลิก

ทำการศึกษาค่าการละลายของกรดแกลลิกในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต ความดันที่ทำการศึกษายู่ในช่วง 8 - 25 เมกกะปาสกาล และความเข้มข้นของเอทานอล 3 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร โดยใช้อุณหภูมิและอัตราการไหลของคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 60 องศาเซลเซียส และ 100 มิลลิลิตรต่อนาที ตามลำดับ ผลการทดลองแสดงดังรูป 4.6 พบว่าที่ความดันเท่ากับ 8 เมกกะปาสกาลจะให้ค่าการละลายของกรดแกลลิกไม่แตกต่างจากที่ความดัน 25 เมกกะปาสกาลมากนัก แต่เมื่อให้ความดันเกินกว่านี้ พบว่ากรดแกลลิกจะมีค่าการละลายลดลง อาจเป็นเพราะเมื่อความดันเพิ่มขึ้นความหนาแน่นของของไหลเหนือวิกฤตจะเพิ่มขึ้นและทำให้ของไหลเหนือวิกฤตมีความหนืดเพิ่มมากขึ้นจนทำให้สัมประสิทธิ์การแพร่ลดลง ทำให้ตัวทำละลายแทรกซึมเข้าไปละลายได้ไม่ดี เป็นผลให้ประสิทธิภาพในการละลายลดลง ดังนั้นการละลายของกรดแกลลิกที่ความดันสูงมากๆ จะมี

ค่าลดลง [36, 37] จะเห็นได้ว่าอิทธิพลของอุณหภูมิ ความดัน และความเข้มข้นของตัวทำละลายร่วมที่มีต่อการละลายของกรดแกลลิกในการทดลองนี้ สอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมา ในการสกัดกรดแกลลิกจากใบสบู่ดำโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตร่วมกับตัวทำละลายร่วม [38]



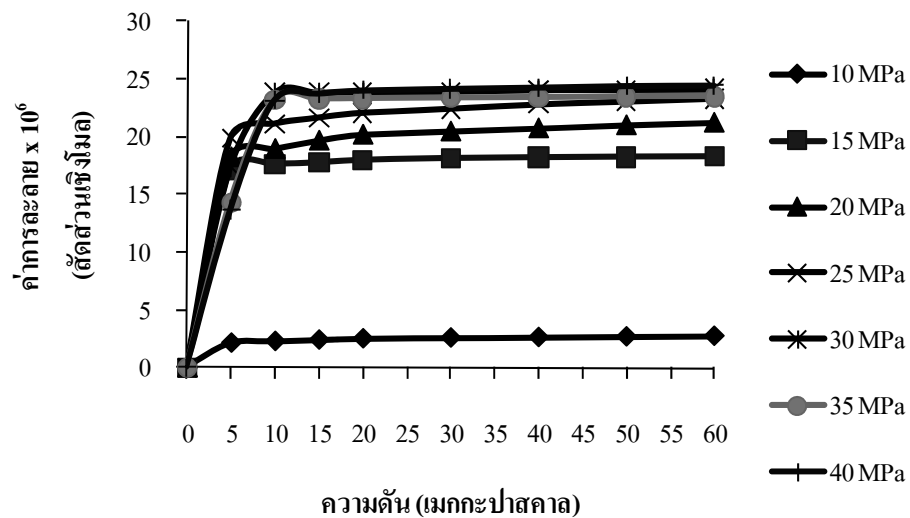
รูปที่ 4.6 ค่าการละลายของกรดแกลลิกในคาร์บอนไดเหนือวิกฤต ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และความเข้มข้นของเอทานอล 3 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร



รูปที่ 4.7 ค่าการละลายกรดแกลลิกในคาร์บอนไดเหนือวิกฤต ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส และความเข้มข้นของเอทานอล 2 และ 4 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร

4.3.2 ผลของความดันต่อค่าการละลายของพาราเซตามอล

ทำการศึกษาผลของความดันที่มีผลต่อค่าการละลายของพาราเซตามอล ความดันที่ทำการศึกษาอยู่ในช่วง 10 - 40 เมกกะปาสกาลโดยใช้อุณหภูมิเท่ากับ 40 องศาเซลเซียส และไม่ใช่ตัวทำละลายร่วม ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.8 พบว่าการเพิ่มความดันจาก 10 เมกกะปาสกาลขึ้นไป จะให้ค่าการละลายของพาราเซตามอลดีขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเจน เนื่องจากเมื่อความดันมีค่าเพิ่มขึ้นความหนาแน่นของของไหลเหนือวิกฤตจะเพิ่มขึ้น ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่เข้าไปจับกับพาราเซตามอลจึงมีมากขึ้น ค่าการละลายของพาราเซตามอลจึงมีค่ามากขึ้น โดยที่ความดัน 40 เมกกะปาสกาล จะมีค่าการละลายของพาราเซตามอลสูงกว่าที่ความดัน 10 เมกกะปาสกาล ถึง 12 เท่า ในขณะที่ความดันในช่วง 15 - 40 เมกกะปาสกาลจะให้ค่าการละลายไม่แตกต่างกันมากนัก ทั้งนี้อาจเป็นเพราะเมื่อให้ความดันเกินจุดหนึ่งแล้ว สัมประสิทธิ์การแพร่จะมีค่าลดลง เพราะความหนืดของของไหลเหนือวิกฤตมีค่าเพิ่มขึ้น จึงได้ค่าการละลายที่ไม่แตกต่างกันมากนัก [39, 40]



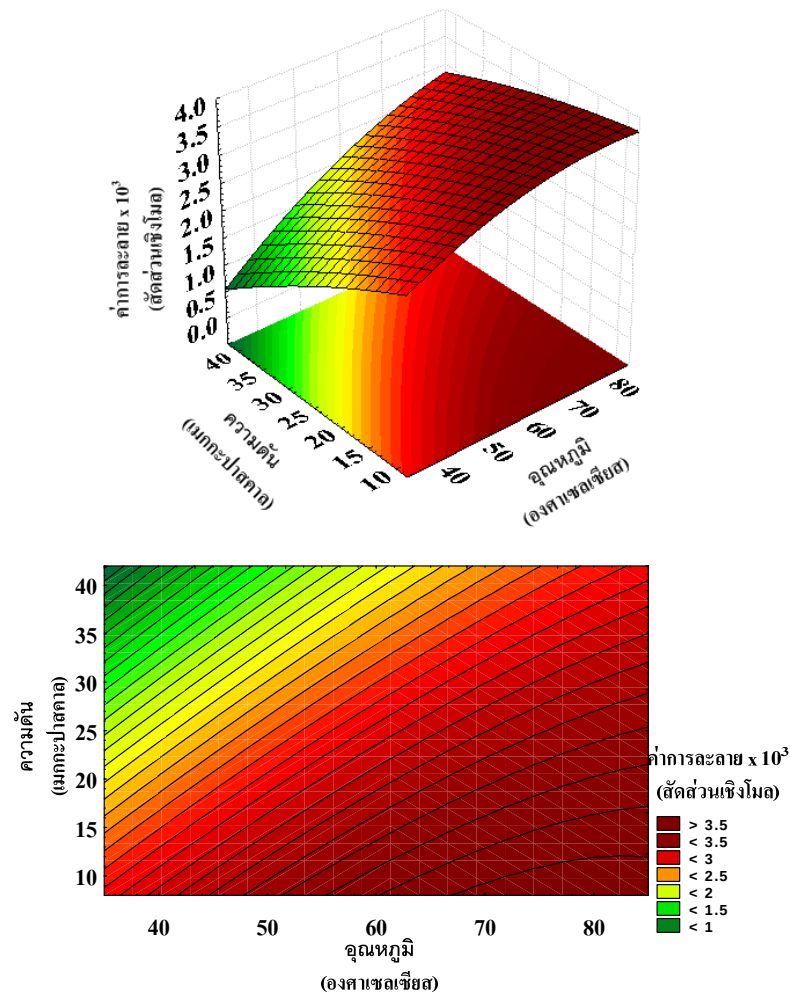
รูปที่ 4.8 ค่าการละลายของพาราเซตามอลในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส

4.4 การศึกษาความสัมพันธ์ของตัวแปรที่มีผลต่อการละลายของสารในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการละลายของกรดแกลลิกในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตโดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายร่วม เพื่อศึกษาอิทธิพลของตัวแปร ได้แก่ อุณหภูมิ (35-85 องศาเซลเซียส) ความดัน (8-42 เมกกะปาสกาล) และความเข้มข้นของเอทานอล (1.31-4.68 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร) สำหรับการศึกษาค่าการละลายของพาราเซตามอล อิทธิพลของตัวแปรที่ศึกษา ได้แก่ อุณหภูมิ (36-64 องศาเซลเซียส) และความดัน (11-39 เมกกะปาสกาล) โดยออกแบบการทดลองแบบส่วนประสมกลาง (Central Composite Design, CCD) ซึ่งเป็นการสร้างตัวแปรทางสถิติโดยการกำหนดจุดศูนย์กลาง (center of point) ผลการออกแบบสภาวะการทดลองแสดงดังตารางที่ 3.1 และ 3.3 วิเคราะห์ผลการทดลองและแสดงผลการทดลองในรูปพื้นผิวตอบสนอง (response surface)

4.4.1 ความสัมพันธ์ระหว่างผลของอุณหภูมิและความดันต่อค่าการละลายของกรดแกลลิก

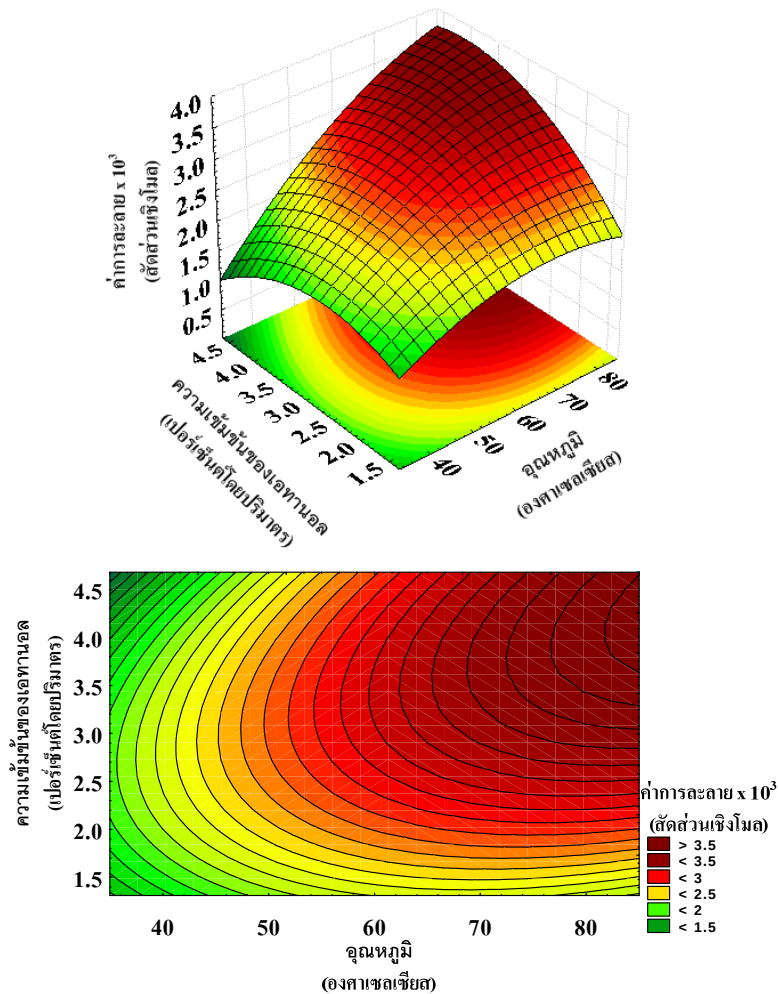
จากผลการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับความดันต่อค่าการละลายของกรดแกลลิกในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต (รูปที่ 4.9) พบว่าอุณหภูมามีผลต่อค่าการละลายของกรดแกลลิกมากกว่าความดัน โดยการเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้ค่าการละลายของกรดแกลลิกสูงขึ้น เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิทำให้อัตราการแพร่ของตัวทำละลายมีค่ามากขึ้น จึงสามารถละลายสารได้ดียิ่งขึ้น ทั้งนี้จากการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับความดันต่อค่าการละลายจากกรดแกลลิก พบว่าที่อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส และความดัน 15 เมกกะปาสคานั้น จะทำให้กรดแกลลิกมีค่าการละลายสูงที่สุดเท่ากับ 3.83×10^{-3}



รูปที่ 4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างผลของอุณหภูมิและความดันต่อค่าการละลายของกรดแกลลิกในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

4.4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างผลของอุณหภูมิและความเข้มข้นของเอทานอลต่อค่าการละลายของกรดแกลลิก

จากผลการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับความเข้มข้นของเอทานอลต่อค่าการละลายของกรดแกลลิกในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต (รูปที่ 4.10) พบว่าการเพิ่มความเข้มข้นของเอทานอลในทุกช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองนี้ จะทำให้ได้ค่าการละลายของกรดแกลลิกเพิ่มขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และความเข้มข้นของเอทานอลมากกว่า 3 เปอร์เซ็นต์ จะเห็นได้ว่าการเพิ่มความเข้มข้นของเอทานอลจะทำให้กรดแกลลิกสามารถละลายได้มากกว่าที่อุณหภูมิในช่วง 30 - 50 องศาเซลเซียส เนื่องจากกรดแกลลิกที่มีความเป็นขั้วสูง การใช้เอทานอลความเข้มข้นสูง ซึ่งเป็นตัวทำละลายที่มีขั้วสูงเช่นเดียวกัน จึงสามารถละลายกรดแกลลิกได้ดีขึ้น

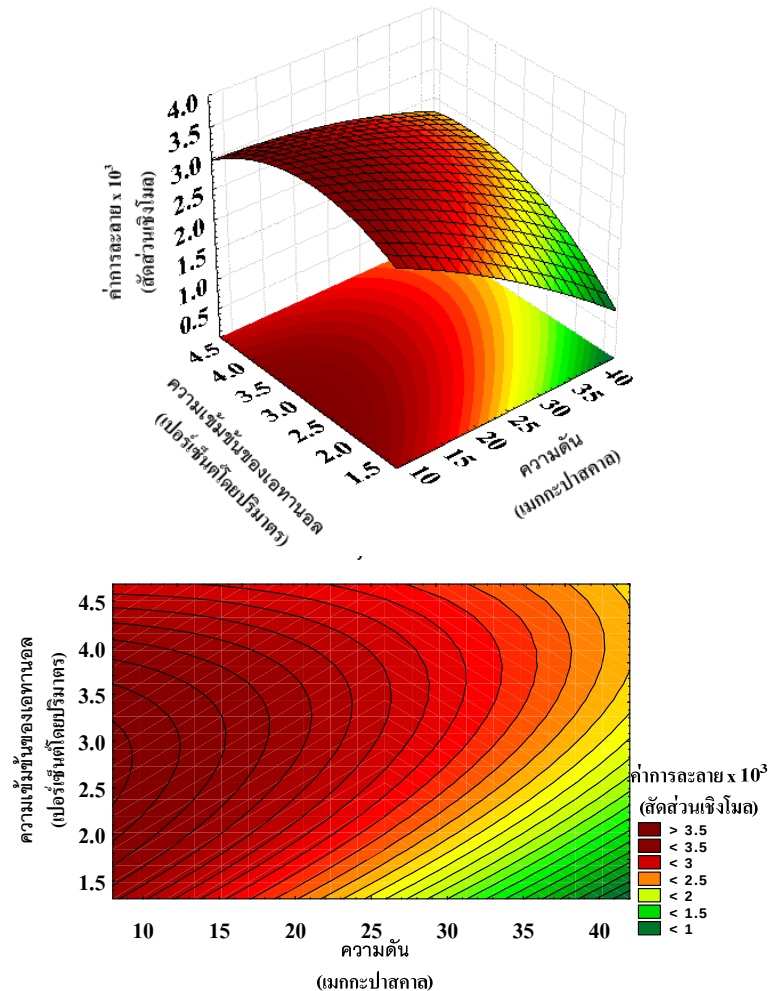


รูปที่ 4.10 ความสัมพันธ์ระหว่างผลของอุณหภูมิและความเข้มข้นของเอทานอลต่อค่าการละลายของกรดแกลลิกในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

4.4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างผลของความดันและความเข้มข้นของเอทานอลต่อค่าการละลายของกรดแกลลิก

จากผลการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความดันกับความเข้มข้นของเอทานอลต่อค่าการละลายของกรดแกลลิกในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต (รูปที่ 4.11) พบว่าความเข้มข้นของตัวทำละลายร่วมเอทานอลมีผลต่อค่าการละลายของกรดแกลลิกมากกว่าผลของความดันโดยในช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองนี้ การเพิ่มความเข้มข้นของเอทานอลมากกว่า 1.5 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรขึ้นไป ที่ความดันไม่เกิน 15 เมกะปาสกาล จะทำให้ค่าการละลายของกรดแกลลิกสูงสุด ทั้งนี้เนื่องจากการเพิ่มปริมาณเอทานอลซึ่งเป็นตัวทำละลายร่วมที่มีขั้วให้กับกรดแกลลิกซึ่งเป็นตัวถูกละลายที่มีขั้ว ทำให้ประสิทธิภาพการละลายของกรดแกลลิกดีขึ้น แต่หากใช้ตัวทำละลายร่วมเอทานอลมากเกินไป จะ

ได้ค่าการละลายของกรดแกลลิกไม่แตกต่างกันนัก เนื่องจากเอทานอลซึ่งเป็นตัวทำละลายร่วมหากมีปริมาณมากเกินไป จะทำให้จุดวิกฤตและคุณสมบัติทางกายภาพของของผสมระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์กับเอทานอลเปลี่ยนไป

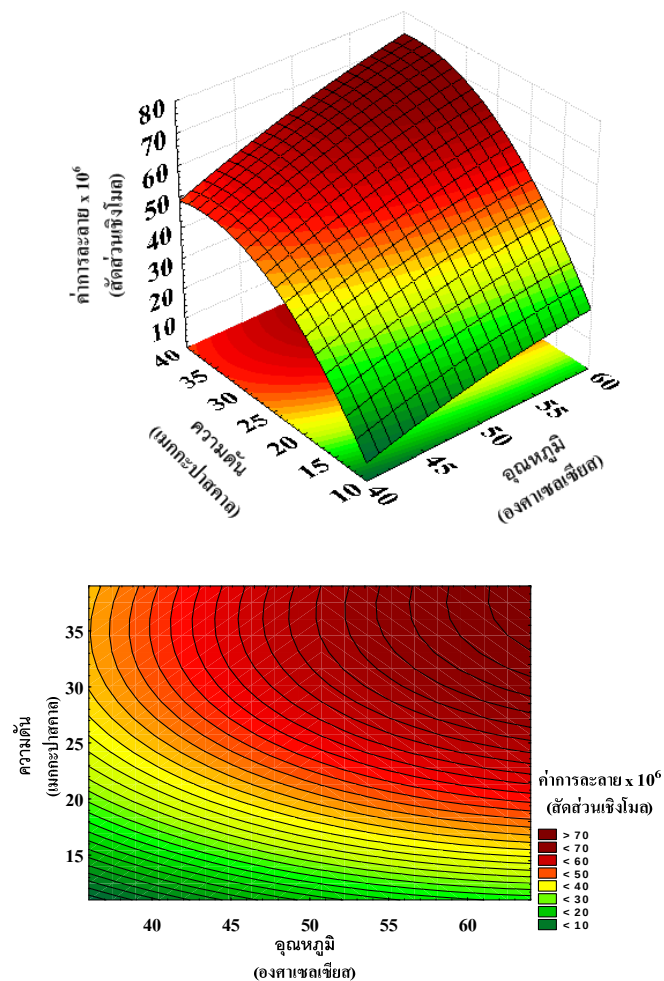


รูปที่ 4.11 ความสัมพันธ์ระหว่างผลของความดันและความเข้มข้นของเอทานอลต่อค่าการละลายของกรดแกลลิกในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

4.4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างผลของอุณหภูมิและความดันต่อค่าการละลายของพาราเซตามอล

จากผลการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับความดันที่มีผลต่อค่าการละลายของพาราเซตามอลในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต (รูปที่ 4.12) พบว่าการเพิ่มความดันและอุณหภูมิจะทำให้การละลายของพาราเซตามอลเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิทำให้ความหนาแน่นของคาร์บอนไดออกไซด์ลดลง อัตราการแพร่ของตัวถูกละลายมีค่ามากขึ้น ในขณะที่การเพิ่มความดันทำให้ความหนาแน่น

ของคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น ปริมาณของคาร์บอนไดออกไซด์ที่เข้าไปจับกับพาราเซตามอลมีมากขึ้น ทำให้ค่าการละลายของพาราเซตามอลสูงขึ้น ทั้งนี้จากการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับความดันที่มีผลต่อค่าการละลายของพาราเซตามอลพบว่า ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส และความดัน 11 เมกกะปาสกาล จะได้ค่าการละลายของพาราเซตามอลต่ำสุด ซึ่งเป็นสภาวะที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการตกผลึก เพื่อใช้ในการเตรียมอนุภาคยาที่มีคุณสมบัติตามต้องการ [34,35] ในขณะที่การละลายสูงสุดพาราเซตามอล คือที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และความดัน 35 เมกกะปาสกาล



รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างผลของอุณหภูมิและความดันต่อค่าการละลายของพาราเซตามอลในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตและตัวทำละลายร่วมเอทานอล 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร

4.5 สหสัมพันธ์สำหรับทำนายค่าการละลายในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

จากการทดลองหาค่าการละลายของกรดแกลลิกและพาราเซตามอลในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตภายใต้สภาวะแตกต่างกัน คือ อุณหภูมิ ความดัน และความเข้มข้นของเอทานอล เมื่อวิเคราะห์ผลการทดลองในรูปแบบพื้นผิวตอบสนอง จะได้ความสัมพันธ์ของปัจจัยและค่าการละลายซึ่งแสดงในรูปแบบของสมการโพลิโนเมียลอันดับสอง (second-order polynomial equation) แสดงดังสมการที่ 4.1

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^3 b_i X_i + \sum_{i=1}^3 b_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 b_{ij} X_i X_j \quad (4.1)$$

โดยที่ Y	คือ	ค่าการละลายของกรดแกลลิกและพาราเซตามอล
b_0	คือ	สัมประสิทธิ์ความสัมพันธ์ของจุดตัด (intercept)
b_i	คือ	สัมประสิทธิ์ความสัมพันธ์เชิงเส้น (linear)
b_{ii}	คือ	สัมประสิทธิ์ความสัมพันธ์กำลังสอง (quadratic)
b_{ij}	คือ	สัมประสิทธิ์ความสัมพันธ์ของตัวแปร (interaction terms)
X_i และ X_j	คือ	ตัวแปร (อุณหภูมิ ความดัน และความเข้มข้นของเอทานอล)

จากผลการทดลองหาค่าการละลายกรดแกลลิก สามารถหาความสัมพันธ์ในรูปแบบของสมการที่ 4.1 ได้ด้วยโปรแกรมสำเร็จรูป โดยใช้วิธี F-test และ t-test ในการหาค่าสัมประสิทธิ์ของการตัดสินใจ (coefficient of determination, R^2) ค่าเอฟ (F-value) ค่าที (t-value) และค่าพี (p-value) เพื่อบอกนัยสำคัญทางสถิติและนัยสำคัญของสัมประสิทธิ์ความสัมพันธ์ในสมการที่ 4.1

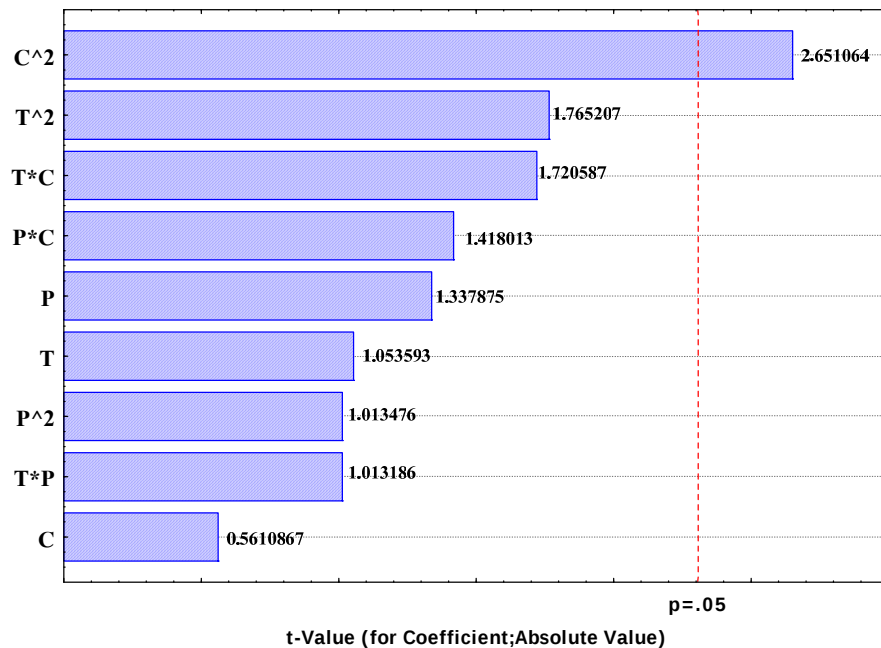
4.5.1 สหสัมพันธ์ที่ใช้ทำนายค่าการละลายของกรดแกลลิก

ผลการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ ความดัน และความเข้มข้นของเอทานอล ที่มีผลต่อค่าการละลายของกรดแกลลิกในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต จะได้สหสัมพันธ์ที่ใช้ทำนายค่าการละลายของกรดแกลลิก แสดงดังสมการที่ (4.2)

$$\begin{aligned} Y_{GA} = & 1.3837 \times 10^{-3} - 5.7468 \times 10^{-5} T - 6.8308 \times 10^{-7} T^2 \\ & - 9.2204 \times 10^{-5} P - 8.5389 \times 10^{-7} P^2 + 4.0862 \times 10^{-4} C \\ & - 2.2736 \times 10^{-4} C^2 + 7.2844 \times 10^{-7} TP \\ & + 1.2370 \times 10^{-5} TC + 1.5292 \times 10^{-5} PC \end{aligned} \quad (4.2)$$

โดยที่ Y_{GA} = ค่าการละลายของกรดแกลลิก ในรูปของสัดส่วนเชิงโมล
 T = อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)
 P = ความดัน (เมกกะปาสกาล)
 C = พิกัดแทนความเข้มข้นของเอทานอล (เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร)

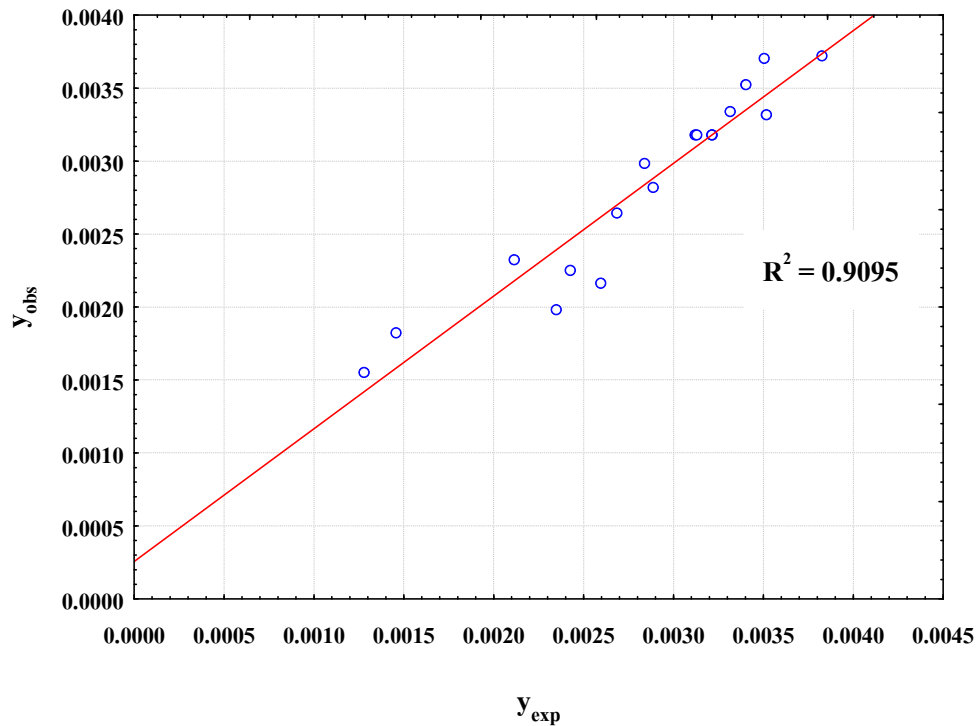
นัยสำคัญของสัมประสิทธิ์ความสัมพันธ์แต่ละตัวแปรในสมการโพลิโนเมียลอันดับสองจะพิจารณาจากค่า t และค่า p แสดงดังตารางที่ ข.4 (รูปที่ 4.13) โดยตัวแปรที่มีความสัมพันธ์กันจะมีค่าสัมบูรณ์ (absolute) ของ t มากและมีค่า p น้อย จากผลการวิเคราะห์ความสัมพันธ์ของค่าการละลายของกรดแกลลิกพบว่าตัวแปรที่มีนัยสำคัญและมีผลต่อค่าการละลายมากที่สุดคือเทอมของความสัมพันธ์กำลังสองของตัวทำละลายร่วม (C^2) ส่วนเทอมอื่นๆมีผลไม่แตกต่างกันมากนัก



รูปที่ 4.13 t -value ของสัมประสิทธิ์ความสัมพันธ์สำหรับสหสัมพันธ์ที่ใช้ทำนาย
 ค่าการละลายของกรดแกลลิกในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

เมื่อเปรียบเทียบความแตกต่างระหว่างค่าการละลายของกรดแกลลิกที่ได้จากการคำนวณจากสมการที่ (4.2) กับค่าการละลายที่ได้จากการทดลอง (ตารางที่ ข.1) โดยเลือกใช้สมการแบบฟูล-ควอดราติก (full quadratic) และค่านัยสำคัญ (α) เท่ากับ 0.05 เมื่อพิจารณาค่าสัมประสิทธิ์ของการตัดสินใจและค่า p ซึ่งแสดงความเหมาะสมของสหสัมพันธ์กับผลการทดลองค่าการละลาย จากผลการวิเคราะห์ความ

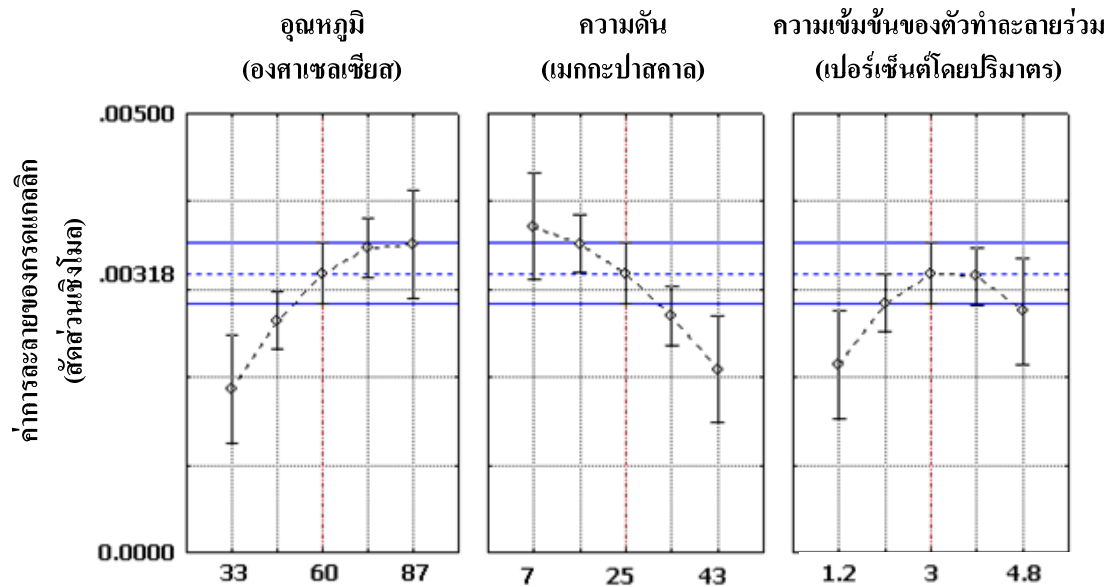
แปรปรวน (ANOVA) พบว่าสหสัมพันธ์ที่ใช้ทำนายค่าการละลายของกรดแกลลิก (รูปที่ 4.14) มีค่าสัมประสิทธิ์ของการตัดสินใจ (R^2) เท่ากับ 0.9095



รูปที่ 4.14 เปรียบเทียบค่าการละลายของกรดแกลลิกที่ได้จากการคำนวณกับผลการทดลอง

4.5.2 การวิเคราะห์หาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการละลายของกรดแกลลิก

จากการศึกษาโครงร่างพื้นผิวซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ ความดัน และความเข้มข้นของตัวทำละลายร่วม แสดงดังรูปที่ 4.15 ในงานวิจัยนี้พบว่าสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสกัดซึ่งเป็นสภาวะที่ให้ค่าการละลายของกรดแกลลิกสูงสุด คือที่อุณหภูมิ 87 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดัน 7 เมกะปาสกาล และใช้ความเข้มข้นของตัวทำละลายร่วมเท่ากับ 3 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร



รูปที่ 4.15 ผลการวิเคราะห์หาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการละลายของกรดเกลติกในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

4.5.3 สหสัมพันธ์ที่ใช้ทำนายค่าการละลายของพาราเซตามอล

จากผลการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและความดันที่มีผลต่อค่าการละลายของพาราเซตามอลในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต จะได้สหสัมพันธ์ที่ใช้ทำนายค่าการละลายของพาราเซตามอล แสดงดังสมการที่ (4.3)

$$Y_{PA} = -0.0001 + 2.5527 \times 10^{-6} T - 2.0232 \times 10^{-8} T^2 + 4.194 \times 10^{-6} P - 6.8728 \times 10^{-8} P^2 + 1.6694 \times 10^{-8} TP \quad (4.3)$$

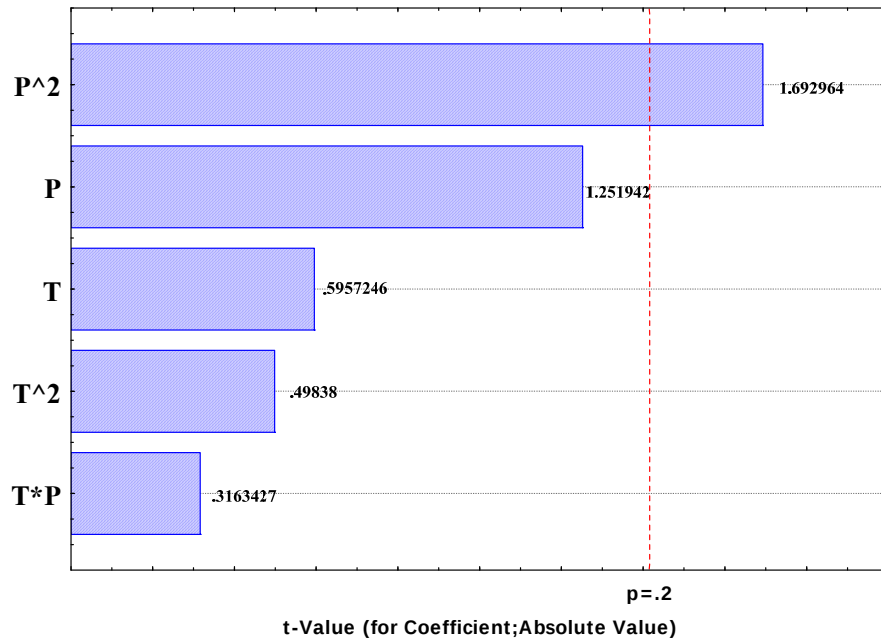
โดยที่ Y_{PA} = ค่าการละลายของพาราเซตามอล ในรูปของสัดส่วนเชิงโมล

T = อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)

P = ความดัน (เมกกะปาสกาล)

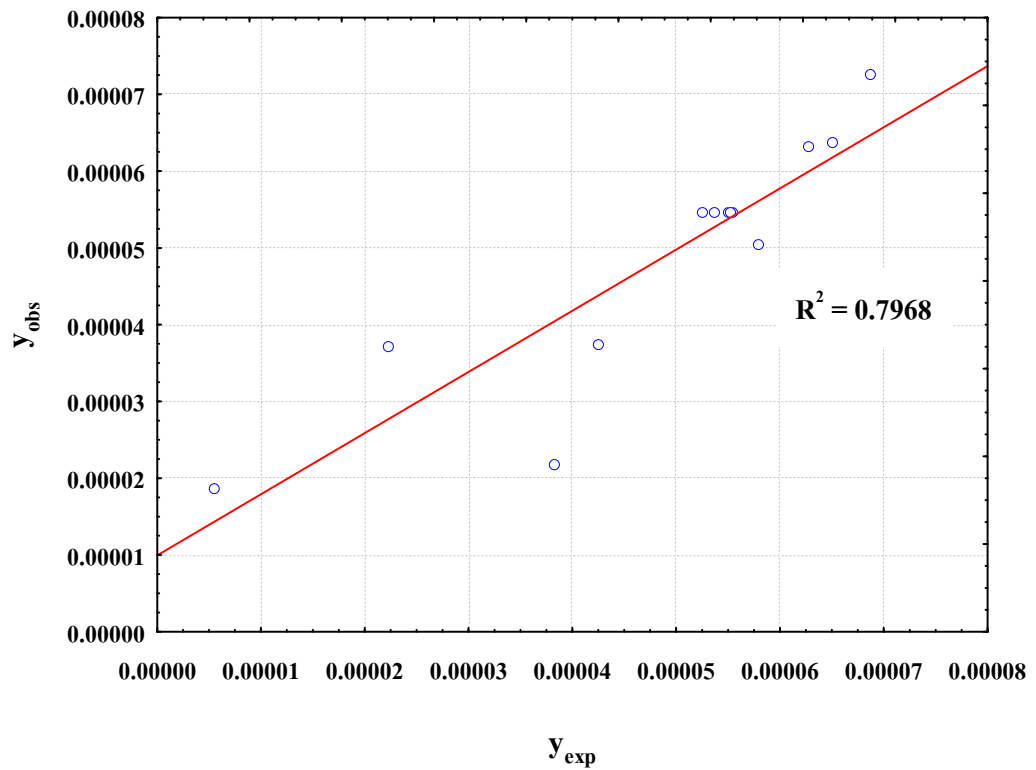
นัยสำคัญของสัมประสิทธิ์ความสัมพันธ์ของแต่ละตัวแปรในสมการโพลิโนเมียลอันดับสอง สำหรับค่าการละลายของพาราเซตามอลซึ่งพิจารณาจากค่า t และค่า p แสดงดังตารางที่ ข.5 และรูปที่ 4.16 โดยตัวแปรที่มีความสัมพันธ์กันจะมีค่าสัมบูรณ์ (absolute) ของ t มากและมีค่า p น้อย จากผลการวิเคราะห์ความสัมพันธ์ของตัวแปรที่มีผลต่อค่าการละลายของพาราเซตามอลพบว่าตัวแปรที่มี

นัยสำคัญและมีผลต่อค่าการละลายของพาราเซตามอลมากที่สุดคือเทอมของความสัมพันธ์ของความดันกำลังสอง (P^2) ส่วนเทอมอื่นๆมีผลไม่แตกต่างกันมากนัก



รูปที่ 4.16 t -value ของสัมประสิทธิ์ความสัมพันธ์สำหรับสหสัมพันธ์ที่ใช้ทำนาย
ค่าการละลายของพาราเซตามอลในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

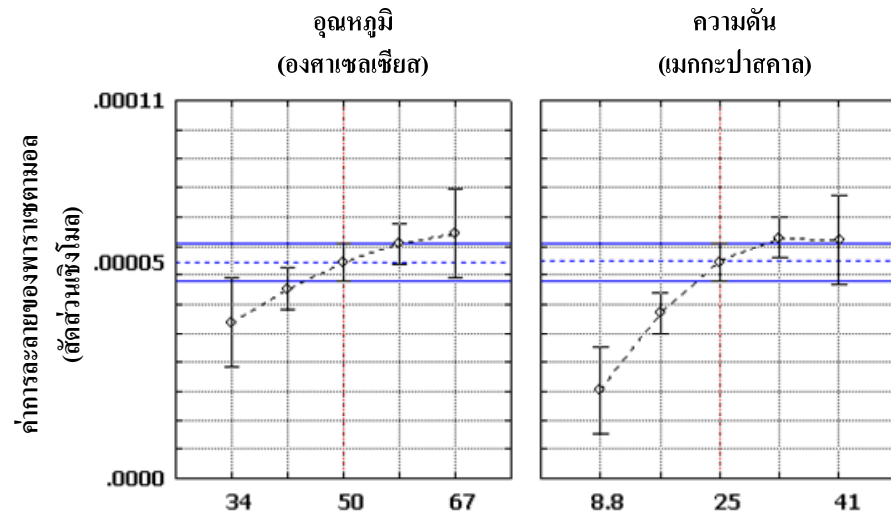
เมื่อเปรียบเทียบความแตกต่างระหว่างค่าการละลายของพาราเซตามอลที่ได้จากการคำนวณจากสมการที่ (4.3) กับค่าการละลายที่ได้จากการทดลอง (ตารางที่ ข.2) โดยเลือกใช้สมการแบบฟูล-ควอดราติก (full quadratic) และค่านัยสำคัญ (α) เท่ากับ 0.2 เมื่อพิจารณาค่าสัมประสิทธิ์ของการตัดสินใจและค่า p ซึ่งแสดงความเหมาะสมของสหสัมพันธ์สำหรับทำนายค่าการละลาย จากผลการวิเคราะห์ความแปรปรวน (ANOVA) พบว่าสหสัมพันธ์ที่ใช้ทำนายค่าการละลายของพาราเซตามอล (รูปที่ 4.17) มีค่าสัมประสิทธิ์ของการตัดสินใจ (R^2) เท่ากับ 0.7968



รูปที่ 4.17 เปรียบเทียบค่าการละลายของพาราเซตามอลที่ได้จากการคำนวณกับผลการทดลอง

4.5.4 การวิเคราะห์หาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการละลายของพาราเซตามอล

จากการศึกษาโครงร่างพื้นผิวแสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและความดัน แสดงดังรูปที่ 4.18 พบว่าสภาวะที่ให้ค่าการละลายของพาราเซตามอลสูงสุด เมื่อใช้ตัวทำละลายร่วมความเข้มข้น 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร คือ ที่อุณหภูมิ 67 องศาเซลเซียส และความดัน 41 เมกกะปาสกาล สำหรับสภาวะที่ให้ค่าการละลายของพาราเซตามอลต่ำสุด คือ ที่อุณหภูมิ 34 องศาเซลเซียส และความดัน 8.8 เมกกะปาสกาล



รูปที่ 4.18 ผลการวิเคราะห์หาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการละลายของพาราเซตามอลในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

4.6 การเปรียบเทียบผลการทดลองที่ได้กับแบบจำลองทางคณิตศาสตร์

4.6.1 การประมาณค่าคุณสมบัติของสาร

ในงานวิจัยนี้ใช้วิธีการพัฒนาโครงสร้าง (group contribution methods) ของกานี (Gani) และโจแบ็ค (Joback) ร่วมกับงานวิจัยที่เกี่ยวข้องและฐานข้อมูลต่างๆ เพื่อประมาณค่าคุณสมบัติทางเคมีและกายภาพของสารที่จำเป็นสำหรับใช้ในการทำนายค่าการละลายโดยใช้สมการสภาวะ ข้อมูลต่างๆ แสดงได้ดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 คุณสมบัติทางเคมีและกายภาพของสาร

	คาร์บอนไดออกไซด์	เอทานอล	พาราเซตามอล
มวลโมเลกุล	44.01	46.07	151.16
T_c (เคลวิน)	304	514	736
P_c (บาร์)	73.83	61.37	42.60
ω	0.225	0.644	0.800
T_m (เคลวิน)	-	-	441
v_s (ลิตรต่อ โมล)	-	-	0.117
P_{tp} (บาร์)	-	-	0.0484
ΔH_{fus} (จูลต่อ โมล)	-	-	27,000

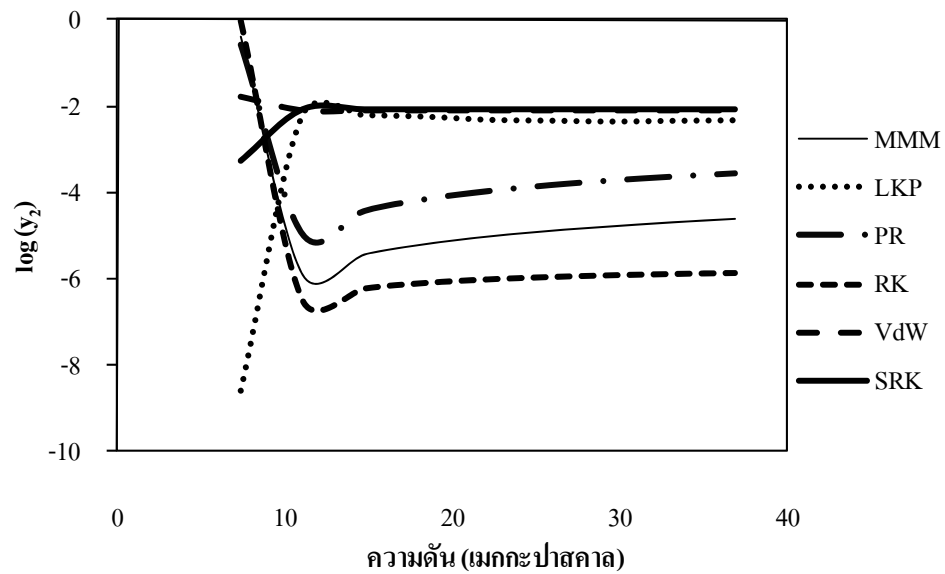
ตารางที่ 4.1 (ต่อ) คุณสมบัติทางเคมีและกายภาพของสาร

	คาร์บอนไดออกไซด์	เอทานอล	พาราเซตามอล
ΔC_p (จุดต่อโมลเคลวิน)	-	-	99.8

โดยที่ค่าความหนาแน่นของคาร์บอนไดออกไซด์ สามารถหาได้จาก NIST Standard Reference Database Number 69 [41]

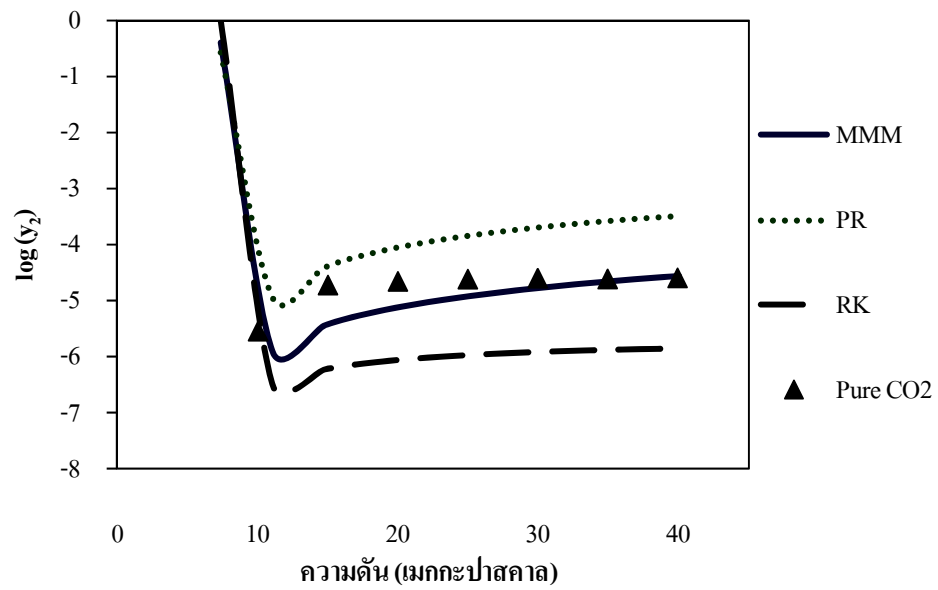
4.6.2 การประมาณค่าการละลายของพาราเซตามอลในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตด้วยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์

ศึกษาอิทธิพลของตัวแปร ได้แก่ อุณหภูมิ (40 - 60 องศาเซลเซียส) ความดัน (10 - 40 เมกะปาสกาล) และความเข้มข้นตัวทำละลายร่วมเอทานอล (0 - 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร) ที่มีผลต่อค่าการละลายของพาราเซตามอลในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต โดยใช้อัตราการไหลของคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งเป็นตัวทำละลายที่ 100 มิลลิตรต่อนาที จากนั้นเปรียบเทียบผลการทดลองที่ได้กับสมการสถานะ 6 สมการ ได้แก่ สมการสถานะของโมห์เซน-เนีย-มอดดาร์เรส-มานซูรี (Mohsen-Nia Modarress and Mansoori, MMM) สมการสถานะของลี-เคสเลอร์-พล็อกเกอร์ (Lee-Kesler Plocker, LKP) สมการสถานะของเพง-โรบินสัน (Peng-Robinson, PR) สมการสถานะของเรดลิช-กวง (Redlich-Kwong, RK) สมการสถานะของแวนเดอร์วาลส์ (van der Waals, VdW) และ สมการสถานะของโซฟ-เรดลิช-กวง (Soave-Redlich-Kwong, SRK) (รูปที่ 4.19) จากนั้นนำผลการทดลองมาเปรียบเทียบกับผลการทำนายที่ได้จากสมการสถานะ

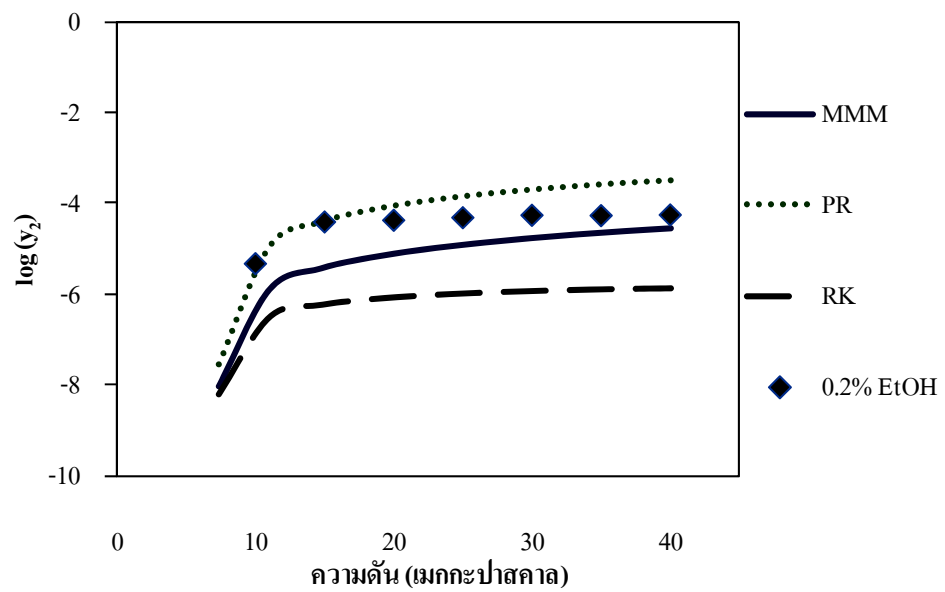


รูปที่ 4.19 ค่าการละลายของพาราเซตามอลในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส

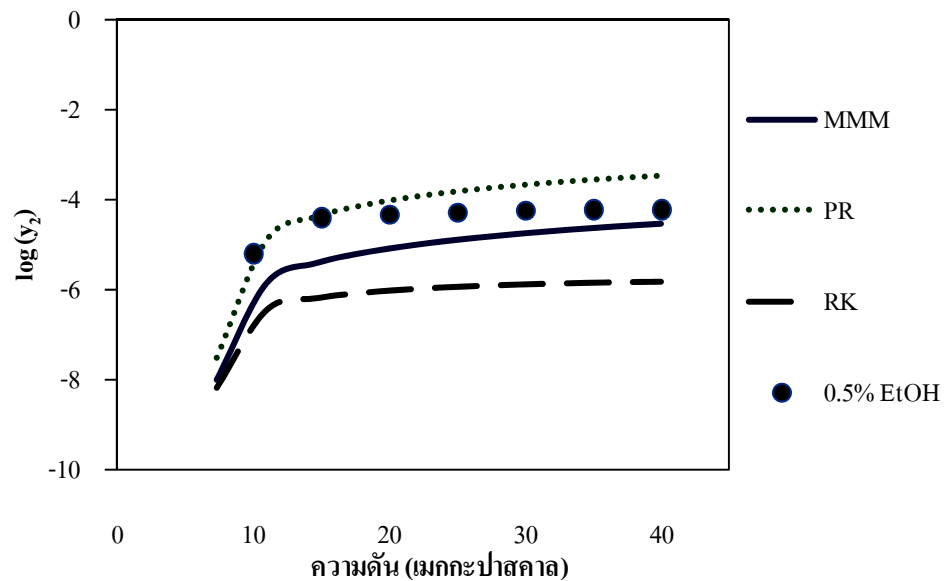
รูปที่ 4.20 - 4.22 แสดงผลการทำนายค่าการละลายของพาราเซตามอลในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตและตัวทำละลายร่วม จากผลการทดลองพบว่าสมการสถานะของโมห์เซน-เนีย-มอดดาระสมานซูรี มีค่าความคลาดเคลื่อนเฉลี่ย (Absolute Average Standard Deviation, AARD) เท่ากับ 6.14 12.59 และ 13.17 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ สมการสถานะของเปง-โรบินสัน มีค่า AARD เท่ากับ 16.08 8.92 และ 9.01 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ และสมการสถานะของเรดลิช-กวง มีค่า AARD เท่ากับ 22.26 32.25 และ 33.14 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าสมการสถานะของโมห์เซน-เนีย-มอดดาระสมานซูรีสามารถใช้ทำนายค่าการละลายของพาราเซตามอลในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่มีตัวทำละลายร่วมความเข้มข้นแตกต่างกันได้อย่างเหมาะสมที่สุด



รูปที่ 4.20 ค่าการละลายของพาราเซตามอลในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส

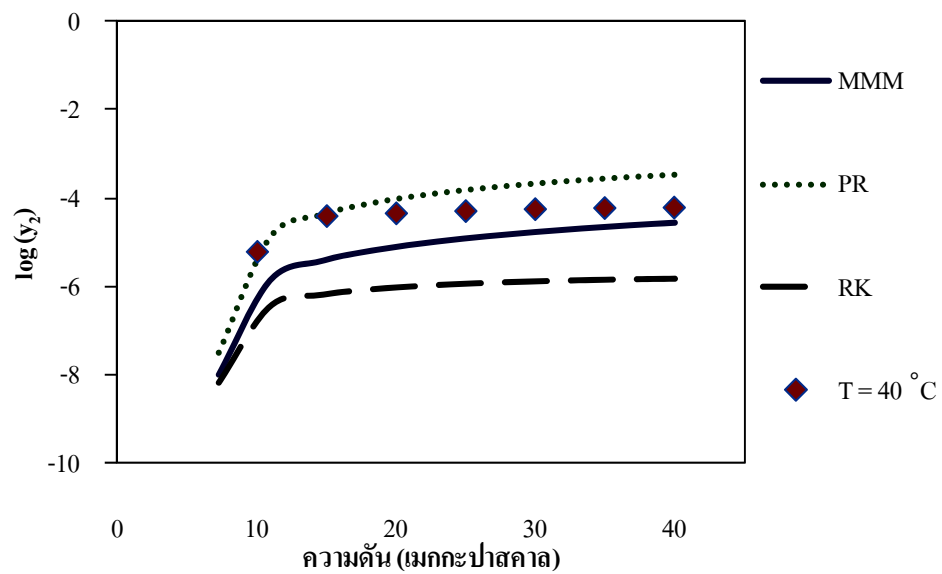


รูปที่ 4.21 ค่าการละลายของพาราเซตามอลในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต และตัวทำละลายร่วม 0.2 เปอร์เซนต์โดยปริมาตร ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส

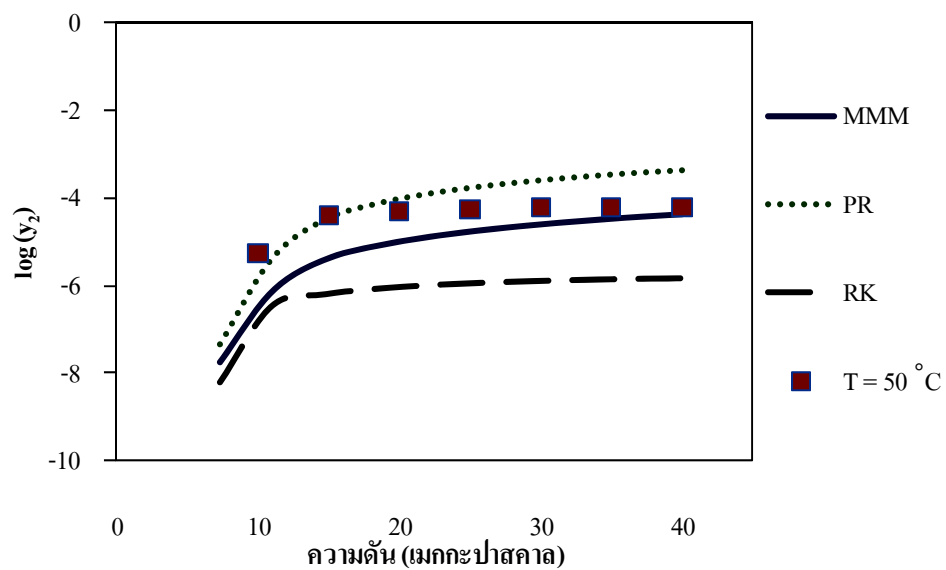


รูปที่ 4.22 ค่าการละลายของพาราเซตามอลในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต และตัวทำละลายร่วม 0.5 เปอร์เซนต์โดยปริมาตร ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส

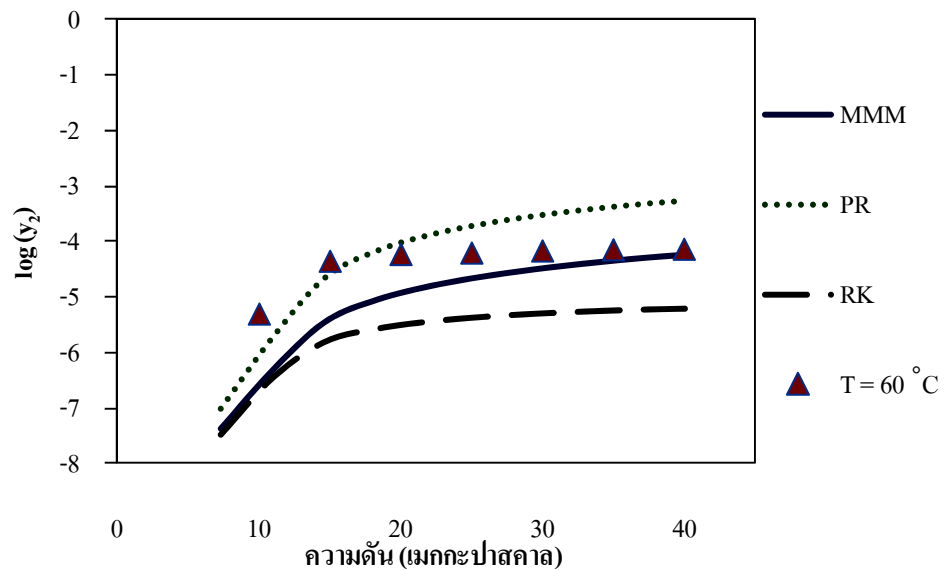
รูปที่ 4.23 - 4.25 แสดงผลการประมาณค่าการละลายของพาราเซตามอลในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตและตัวทำละลายร่วมเอทานอล 0.5 เปอร์เซนต์โดยปริมาตรที่อุณหภูมิต่างกัน พบว่าสมการสถานะของโมห์เซน-เนีย-มอดดาร์เรส-มานซูรี (Mohsen-Nia Modarress and Mansoori, MMM) มีค่า AARD เท่ากับ 13.17 12.22 และ 11.16 เปอร์เซนต์ ตามลำดับ สมการสถานะของเพง-โรบินสัน (Peng-Robinson, PR) มีค่า AARD เท่ากับ 9.01 10.47 และ 11.54 เปอร์เซนต์ ตามลำดับ และสมการสถานะของเรดลิช-กวง มีค่า AARD เท่ากับ 33.14 10.47 และ 24.42 เปอร์เซนต์ ตามลำดับ โดยสมการสถานะของเพง-โรบินสันจะสามารถทำนายค่าการละลายของพาราเซตามอลในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่อุณหภูมิต่างกันได้เหมาะสมที่สุด



รูปที่ 4.23 ค่าการละลายของพาราเซตามอลในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต และตัวทำละลายร่วม 0.5 เปอร์เซนต์โดยปริมาตร ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส

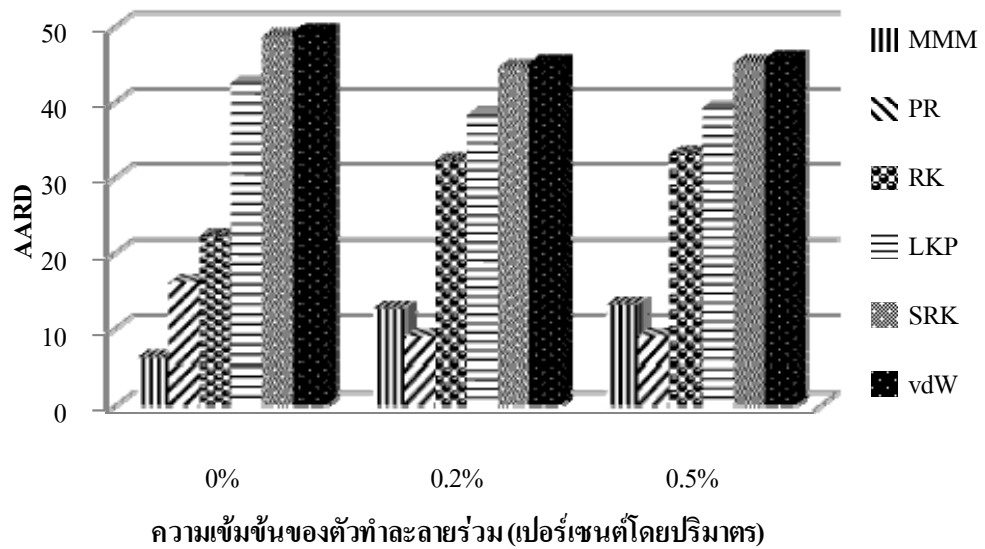


รูปที่ 4.24 ค่าการละลายของพาราเซตามอลในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต และตัวทำละลายร่วม 0.5 เปอร์เซนต์โดยปริมาตร ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส

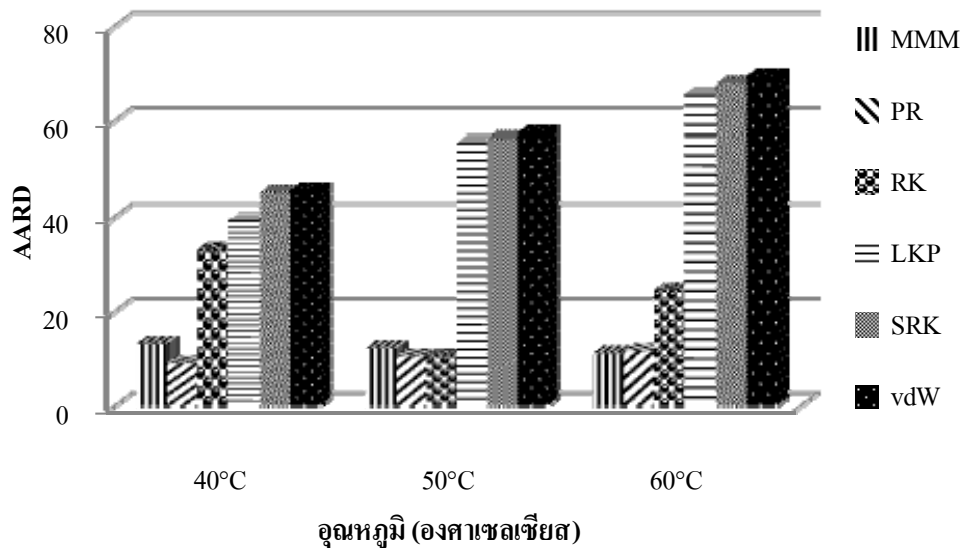


รูปที่ 4.25 ค่าการละลายของพาราเซตามอลในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต และตัวทำละลายร่วม 0.5 เปอร์เซนต์โดยปริมาตร ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

ค่าการละลายของพาราเซตามอลในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตทำนายได้จากสมการสถานะของ โมห์เซน-เนีย-มอดดาร์เรส-มานซูรี (Mohsen-Nia Modarress and Mansoori, MMM) สมการสถานะของ ลี-เคสเลอร์-พล็อกเกอร์ (Lee-Kesler Plocker, LKP) สมการสถานะของเพง-โรบินสัน (Peng-Robinson, PR) สมการสถานะของเรดลิช-กวง (Redlich-Kwong, RK) สมการสถานะของแวนเดอร์วาลส์ (van der Waals, VdW) และ สมการสถานะของโซฟ-เรดลิช-กวง (Soave-Redlich-Kwong, SRK) กับค่าการละลายของพาราเซตามอลที่ได้จากการทดลอง พบว่าค่า AARD ซึ่งแสดงความแตกต่าง สามารถสรุปได้ดังรูปที่ 4.26 และ 4.27 จะเห็นได้ว่าสมการสถานะที่สามารถทำนายค่าการละลายของพาราเซตามอลได้ใกล้เคียงกับค่าจากการทดลองมากที่สุด คือสมการสถานะของโมห์เซน-เนีย-มอดดาร์เรส-มานซูรี (Mohsen-Nia Modarress and Mansoori, MMM) รองลงมาคือสมการสถานะของเพง-โรบินสัน (Peng-Robinson, PR) โดยจะมีค่า AARD เฉลี่ยเท่ากับ 11.05 และ 11.21 ตามลำดับ



รูปที่ 4.26 AARD ของค่าการละลายของพาราเซตามอลในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.27 AARD ของค่าการละลายของพาราเซตามอลในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต และตัวทำละลายร่วม 0.5 เปอร์เซนต์โดยปริมาตร