

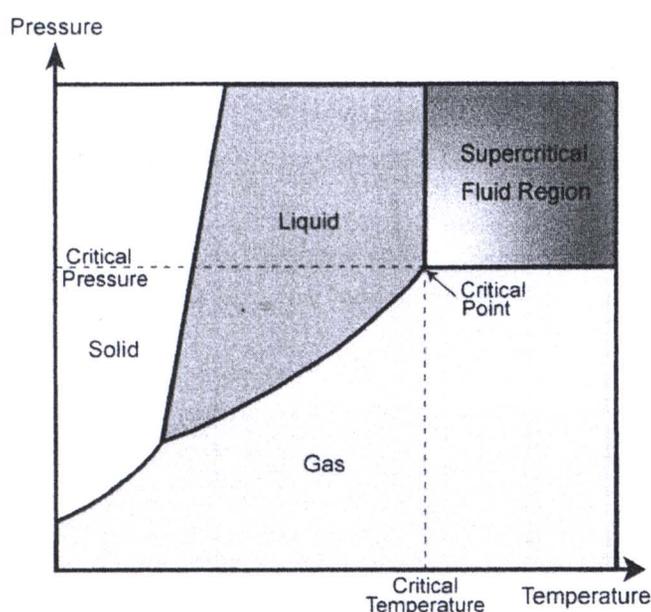
บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

แนวคิดและทฤษฎี

2.1 ทฤษฎีเกี่ยวกับของไหลภาวะเหนือวิกฤต

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



รูปที่ 2.1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของอุณหภูมิความดันและสถานะของของไหล [9]

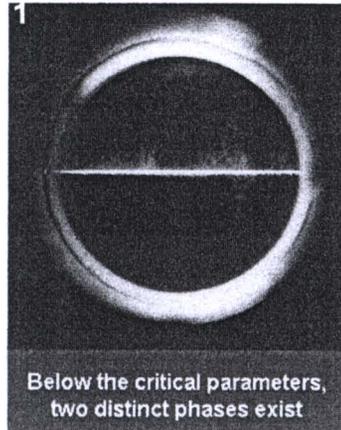
จากรูปที่ 2.1 จะเห็นว่าภายใต้จุดวิกฤตของไหลจะแบ่งเป็นสองเฟสอย่างชัดเจน คือ ของเหลวและแก๊ส เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นของเหลวจะเริ่มขยายตัวและการแยกตัวเป็นสองเฟสในตอนแรกลดลง เกิดเป็นเฟสใหม่อย่างชัดเจน โดยเป็นเฟสของของไหลที่มีอุณหภูมิและความดันเหนือจุดวิกฤต จากการที่สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของของไหลที่ภาวะเหนือวิกฤตเปลี่ยนแปลงไป ทำให้ความสามารถในการละลายสารอินทรีย์มีมากขึ้น ดังนั้นจึงอาศัยสมบัตินี้มาใช้ในการทดลองตารางที่ 2.1 แสดงอุณหภูมิและความดันวิกฤตของสารต่างๆ

ตารางที่ 2.1 แสดงอุณหภูมิและความดันวิกฤตของสารต่างๆ [10]

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

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

เกิดปฏิกิริยาข้างขึ้นเพราะไม่มีแรงต้านจากรอยต่อระหว่างเฟส และยังพบอีกว่าที่ภาวะเหนือวิกฤตสามารถทำลายสารอินทรีย์ที่เป็นพิษได้ และลดการผลิต NO_x จึงได้ชื่อว่าเป็น เทคนิคที่สะอาด



รูปที่ 2.2 แสดงการเกิด 2 เฟสในภาวะที่ต่ำกว่าจุดวิกฤต [11]



รูปที่ 2.3 แสดงการเกิดเฟสเดียวในภาวะ SCWO [11]

ของไหลภาวะเหนือวิกฤต มีสมบัติทางกายภาพอยู่ระหว่างแก๊สและของเหลว คือจะมีความหนาแน่นใกล้เคียงกับของเหลว มีความหนืดและสัมประสิทธิ์การแพร่ใกล้เคียงกับแก๊ส แสดงดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพของของไหลที่สถานะต่างๆ [10]

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

2.2 การประยุกต์ใช้ของไหลภาวะเหนือวิกฤต

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

2.3 ทฤษฎีเกี่ยวกับน้ำภาวะเหนือวิกฤต

2.3.1 น้ำภาวะเหนือวิกฤต

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

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

ตารางที่ 2.3 การประยุกต์ใช้น้ำภาวะเหนือวิกฤต [12]

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

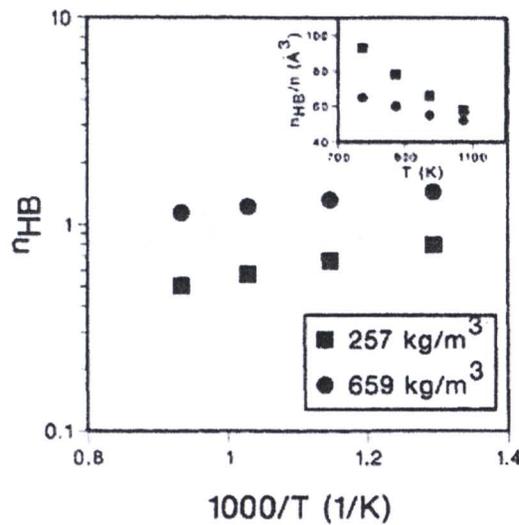
สมบัติของน้ำภาวะเหนือวิกฤตนั้นต่างจากน้ำที่อุณหภูมิห้อง น้ำภาวะเหนือวิกฤตมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) ต่ำ มีปริมาณพันธะไฮโดรเจนน้อยและอ่อนแอ ทำให้มีสมบัติเป็นสารละลายไม่มีขั้ว สารประกอบอินทรีย์โมเลกุลเล็กสามารถละลายได้เพิ่มขึ้นในน้ำภาวะอุณหภูมิสูงและสามารถผสมกันได้ในน้ำภาวะเหนือวิกฤต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

การนำน้ำภาวะเหนือวิกฤตไปใช้เป็นตัวกลางในการเกิดปฏิกิริยาต้องการการผสมผสมผสานกันทางเคมีและสิ่งแวดล้อมขณะเกิดปฏิกิริยา ซึ่งน้ำไม่ใช่ตัวกลางที่เฉื่อยแต่มีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยา น้ำโมเลกุลเดี่ยวสามารถมีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยาเหมือนสารตั้งต้นหรือตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังมีอิทธิพลต่อปฏิกิริยาตลอดจนพฤติกรรมวัฏภาค (Phase behavior) การชนกันของตัวถูกละลายและตัวทำละลาย (solvent-solvent collisions) ขีดจำกัดในการแพร่ (Diffusion limitation) และ cage effects [12]

2.3.2 สมบัติของน้ำภาวะเหนือวิกฤต

น้ำภาวะเหนือวิกฤตมีโครงสร้างต่างไปจากน้ำภาวะปกติ ความแตกต่างนี้ทำให้เกิดสมบัติเฉพาะของน้ำที่ภาวะนี้ การวิเคราะห์โครงสร้างและสมบัติทางกายภาพของน้ำบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิและความดันสูงกว่าปกติทำได้โดยการทดลองและเทคนิคทางคอมพิวเตอร์ ดังต่อไปนี้

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



รูปที่ 2.4 จำนวนพันธะไฮโดรเจนต่อโมเลกุลน้ำ [13]

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

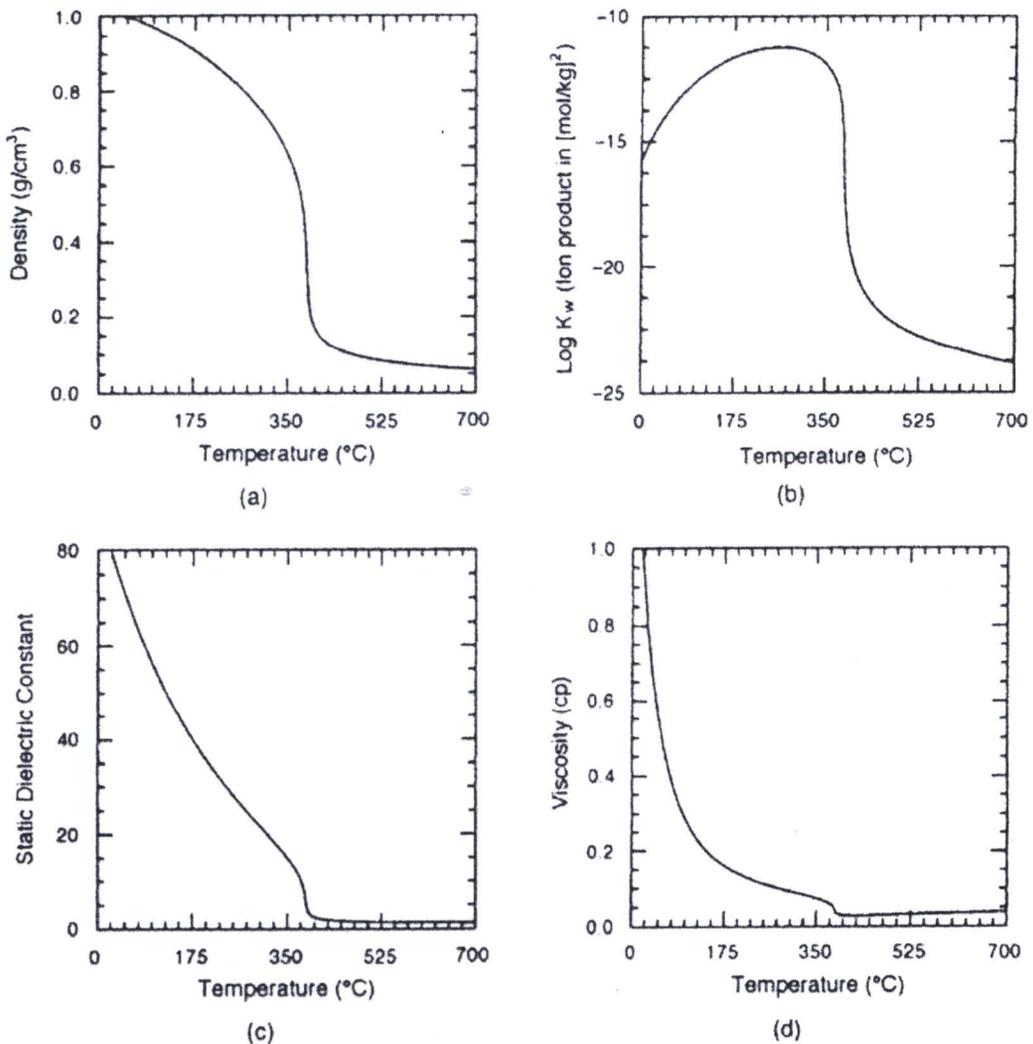
การเปลี่ยนแปลงจำนวนพันธะไฮโดรเจนเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของน้ำ (Dielectric constant) ดังแสดงในรูปที่ 2.5 (c) Uematsu และ Franck [14] เสนอสมการที่สอดคล้องกับผลการทดลองที่วัดค่าคงที่การนำไฟฟ้า (ϵ) สำหรับน้ำซึ่งสัมพันธ์กับอุณหภูมิและความหนาแน่นดังนี้

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

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

ค่าคงที่การนำไฟฟ้าเป็น 68.9 ซึ่งค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ต่ำทำให้น้ำภาวะเหนือวิกฤตประพฤติตัวคล้ายตัวทำละลายอินทรีย์มีขั้วมากกว่าน้ำภาวะปกติ ดังนั้นสารอินทรีย์โมเลกุลเล็กสามารถละลายได้ดีในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

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



รูปที่ 2.5 สมบัติของน้ำบริสุทธิ์ที่ความดัน 250 บาร์ [14]

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

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

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

2.4 การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยารีดอกซ์ในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

ลักษณะของปฏิกิริยาจำนวนมากที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวขึ้นอย่างเห็นได้ชัดจากการใช้ลักษณะเฉพาะของน้ำภาวะเหนือวิกฤต ถึงแม้ว่าความสามารถของสมบัติเฉพาะของน้ำภาวะเหนือวิกฤต การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ในขณะที่ยังคงหรือมีการเพิ่มของการเลือกเกิด อีกทั้งการแยกผลิตภัณฑ์จากสารตั้งต้นหรือจากตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำได้สะดวกขึ้น [16-17]

ข้อดีของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

สารตั้งต้นแก๊สเช่น แก๊สไฮโดรเจน สามารถผสมได้ดีในน้ำภาวะเหนือวิกฤตที่ความเข้มข้นสูง อัตราการเกิดปฏิกิริยาซึ่งขึ้นกับความเข้มข้นของแก๊สจะมีค่าเพิ่มขึ้น ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของมวลที่มีค่าสูงสามารถเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาในส่วนของปฏิกิริยาที่ถูกควบคุมด้วยการแพร่

สารประกอบอินทรีย์หลายชนิดสามารถละลายได้ในน้ำภาวะเหนือวิกฤตอยู่ในเฟสเดียวกัน ทำให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและการเลือกเกิดสูงขึ้น

ประสิทธิภาพในการถ่ายโอนมวลและความสามารถในการถ่ายโอนความร้อนสูงของน้ำ ภาวะเหนือวิกฤตทำให้การควบคุมระบบง่ายขึ้น และปฏิกิริยาเชิงเร่งปฏิกิริยามีเสถียรภาพมากขึ้น

2.5 ออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

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

2.5.1 ลักษณะของออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

ข้อดีของออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตสำหรับบำบัดของเสียคือมีอัตราการสลาย สารประกอบอินทรีย์หลายชนิดสูง ใช้เวลาในกระบวนการเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ได้ภายใน ระยะเวลาไม่นานยกเว้นสารประกอบที่มีเสถียรภาพเช่นแอมโมเนียและกรดต่างๆ ต้องใช้อุณหภูมิที่ สูงขึ้นและเวลาที่นานขึ้น ลักษณะนี้เกี่ยวข้องกับสมบัติพิเศษทางฟิสิกส์ของน้ำภาวะเหนือวิกฤต เนื่องจากน้ำภาวะเหนือวิกฤตมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่ำและมีผลิตภัณฑ์ไอออนของน้ำต่ำจึงทำให้ ปฏิกิริยาไอออนิกเกิดขึ้นน้อยและประพฤติตัวเป็นตัวทำละลายขนาดกลางเหมาะกับการ เกิดปฏิกิริยาแบบแรดิคอล

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



2.5.2 อัตราการเกิดปฏิกิริยารวมของออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต [3]

อัตราการเกิดปฏิกิริยารวมของปฏิกิริยาออกซิเดชันให้ข้อมูลสำคัญที่เป็นประโยชน์ในการออกแบบกระบวนการและช่วยให้มีความเข้าใจกลไกการเกิดปฏิกิริยามากยิ่งขึ้น ข้อมูลการทดลองที่ภาวะต่างๆ กันสามารถนำมารวมและวิเคราะห์ทางสถิติได้สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา งานวิจัยได้มีการศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาของออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของสารหลายชนิด ซึ่งส่วนมากสมการเป็นไปตามกฎอัตราการเกิดปฏิกิริยาดังสมการ 2.3

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

โดย [S] คือ ความเข้มข้นของสารประกอบที่ถูกออกซิไดส์, k คือค่าคงที่อัตราเร็วซึ่งขึ้นกับอุณหภูมิดังสมการ 2.4

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

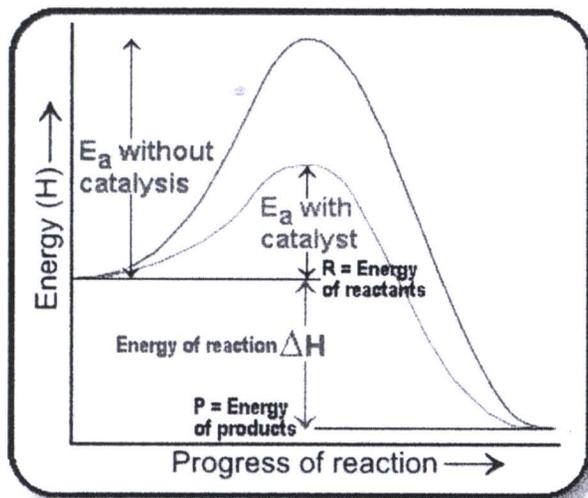
โดย A, E_a , R และ T คือ ตัวคูณหน้าเอ็กซ์โปเนนเชียล พลังงานก่อกัมมันต์ ค่าคงที่แก๊ส และอุณหภูมิ ตามลำดับ ค่าอันดับปฏิกิริยา ตัวแปรต่างๆของสารประกอบโดยทั่วไปแสดงในตารางที่ 2.4 แสดงค่าอันดับปฏิกิริยาและตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ของสารประกอบในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต



ตารางที่ 2.4 ค่าอันดับปฏิกิริยาและตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ของสารประกอบในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต [3]

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

2.5.3 ปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤต



รูปที่ 2.6 แสดงการเปรียบเทียบค่าพลังงานการกระตุ้นระหว่างมีตัวเร่งปฏิกิริยากับไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา [19]

งานวิจัยจำนวนมากได้ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตว่าสามารถเกิดออกซิเดชันได้อย่างสมบูรณ์โดยเปลี่ยนจากคาร์บอนอินทรีย์เป็นคาร์บอนไดออกไซด์เป็นหลัก การเปลี่ยนของเสียอินทรีย์หรือสารประกอบที่มีความเป็นพิษเป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่มีอันตราย (คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ) นี้เป็นจุดมุ่งหมายหลักของออกซิเดชันใน

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

ตารางที่ 2.5 แสดงการศึกษาออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤต [17]

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

ประเภทแรกเป็นสารประกอบแอมโรแมติก เช่น ฟีนอล คลอรีเนตฟีนอล ไดคลอโรเบนซีน และไพริดีน ประเภทที่สองเป็นสารประกอบไซโตรง เช่น กรดที่ระเหยได้ แอลกอฮอล์ มีเทนและเมทิลอีเทอร์คีโตน ประเภทที่สามเป็นสารประกอบอนินทรีย์เช่น แอมโมเนีย น้ำ และคาร์บอนมอนอกไซด์ และประเภทที่สี่เป็นน้ำเสียและกากหลากหลายชนิด ปฏิริยาออกซิเดชันอาจเริ่มต้นจากการกระตุ้นทั้งไดออกซิเจนและโมเลกุลของไฮโดรคาร์บอน ปฏิริยาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตโดยทั่วไปแล้วเกิดกลไกแบบอนุมูลอิสระ โดยกลไกแบบอนุมูลอิสระประกอบด้วยช่วงเหนี่ยวนำ ช่วงของการเกิดอนุมูลรวมและช่วงการทำปฏิริยาของอนุมูลอิสระ เวลาในการเกิดการเหนี่ยวนำและความเข้มข้นของอนุมูลอิสระขึ้นอยู่กับตัวออกซิไดส์ อุณหภูมิ ตัวเร่งปฏิริยาและสารตั้งต้น

2.5.4 ข้อดีของออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

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

2.5.5 ข้อเสียของออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

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

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

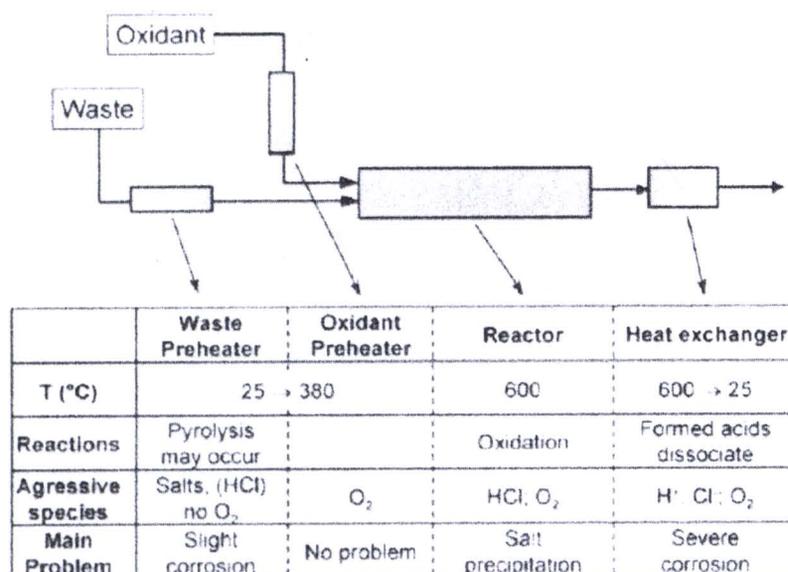
2. น้ำจะเป็นตัวทำลายที่ดีที่สุดสามารถละลายเกลือเกือบทุกชนิดที่อุณหภูมิห้อง ถ้าเกลือนั้นมีความเข้มข้น 100 กรัมต่อลิตร และยังสามารถละลายเกลือความเข้มข้น 1-100 ppm เมื่อเข้าสู่ภาวะเหนือวิกฤตของน้ำ แต่ถ้าสารละลายเกลือมีความเข้มข้นมากกว่า 100 ppm เมื่อเข้าสู่ภาวะเหนือวิกฤตของน้ำจะทำให้เกิดการตกตะกอนอย่างเฉียบพลัน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

- เพิ่มความหนาแน่นหรือเพิ่มความดันที่ภาวะเหนือวิกฤต แน่แน่นอนว่าเมื่อเพิ่มความหนาแน่น เกลือจะสามารถละลายได้ดีขึ้น แต่มีปัญหาคือว่าเมื่อความดันเพิ่มมากขึ้น อาจทำให้เกิดการกัดกร่อนที่รุนแรงภายในเครื่องปฏิกรณ์ได้

- ถ้าน้ำเสียนั้นมีความเข้มข้นของเกลือมากก็ควรทำการบำบัดด้วยวิธีอื่นก่อน เช่น การตกตะกอนเกลือและทำการแยกออกจากน้ำเสียโดยวิธีการกรองหรือวิธีการอื่น ๆ ที่เหมาะสม

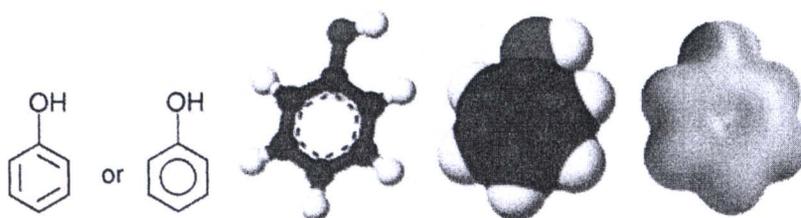
3. มีค่าใช้จ่ายสูง ซึ่งมาจากค่าใช้จ่ายในการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ที่เหมาะสม ค่าวัสดุและเครื่องมือในการสร้างเครื่องปฏิกรณ์ รวมทั้งถ้าใช้ตัวออกซิไดส์เป็นออกซิเจนก็ยิ่งเป็นเหตุผลหนึ่งที่ทำให้เสียค่าใช้จ่ายสูง เพราะเป็นสารที่มีราคาแพง แต่มีการพิสูจน์ จากงานวิจัยอื่นแล้วว่าใช้ออกซิเจนมากเกินไปร้อยละ 5 ก็เพียงพอแล้วสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

สำหรับปัญหาที่พบในส่วนต่างๆ ของกระบวนการออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตนั้นสามารถสรุปได้ดังรูปที่ 2.7 [20]



รูปที่ 2.7 ปัญหาที่พบในส่วนต่างๆของกระบวนการออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต [20]

2.6 ฟีนอล (Phenol)

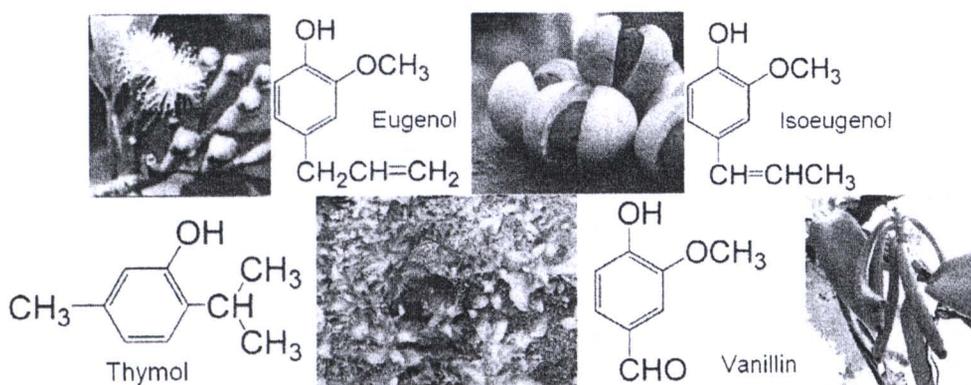


รูปที่ 2.8 โครงสร้างของฟีนอล [21]

ฟีนอล (Phenol) เป็นผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมีที่ในอุดมภูมิปกติ มีลักษณะเป็นผลึก ไม่มีสี มีสมบัติเป็นกรด สูตรโมเลกุลคือ C_6H_5OH มีโครงสร้างดังรูปที่ 2.8 ฟีนอลเกิดจากการทำปฏิกิริยา Oxidation ระหว่างคิวมินกับออกซิเจน ได้เป็นคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Cumene hydroperoxide) จากนั้นทำปฏิกิริยา Acidizing ได้ผลิตภัณฑ์เป็นฟีนอล และแอสโทน ซึ่งฟีนอลนั้น ใช้เป็นสารตั้งต้นของผลิตภัณฑ์อีกหลายๆ ตัวที่มีประโยชน์ เช่น Phenolic resins และ Bisphenol A ฟีนอลมีลักษณะเฉพาะคือ มีลักษณะคล้ายน้ำมันดิน เมื่อรับประทานเพียงเล็กน้อย มันอาจทำให้เป็นผลร้ายต่อร่างกาย และเมื่อสัมผัสฟีนอลจะแสบร้อนและอันตรายมากเพราะมันมีสภาพเป็นกรด [21]

ฟีนอลเป็นสารประกอบอินทรีย์ซึ่งมีหมู่ไฮดรอกซิลติดอยู่กับหมู่แอริล มีสูตรเป็น $ArOH$ การที่หมู่ $-OH$ ติดกับหมู่แอริล จึงทำให้สมบัติส่วนใหญ่ของฟีนอลแตกต่างจากพวกแอลกอฮอล์

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



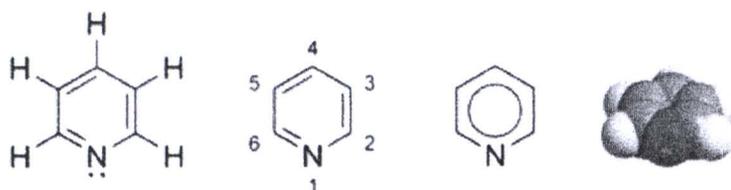
รูปที่ 2.9 ฟีนอลในธรรมชาติ [23]

ฟีนอลหรือกรดคาร์บอกซิลิกเป็นที่รู้จักว่าเป็นสารประกอบแอโรแมติกที่มีพิษ ลักษณะภายนอกเป็นผลึกแข็งสีขาวมีสูตรโมเลกุล คือ C_6H_5OH ฟีนอลเป็นของเหลวหรือของแข็งที่จุดหลอมเหลวต่ำ-จุดเดือดสูง เนื่องมาจากมีพันธะไฮโดรเจนในโมเลกุล ฟีนอลระเหยช้ากว่าน้ำและละลายน้ำได้ปานกลาง สามารถติดไฟได้ ดังแสดงในตารางที่ 2.6

ตารางที่ 2.6 สมบัติทางกายภาพของฟีนอล [21]

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

2.7 ไพริดีน (Pyridine)



รูปที่ 2.10 โครงสร้างของไพริดีน [24]

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

ตารางที่ 2.7 สมบัติทางกายภาพของไพริดีน [25]

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

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

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

2.8 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

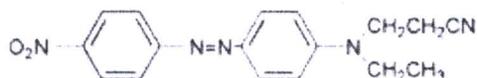
Yu และ Savage [7] ใช้แมงกานีสไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของฟีนอลในน้ำภาวะเหนือวิกฤต ที่อุณหภูมิ 380-420 องศาเซลเซียส ความดัน 219-300 บรรยากาศ ในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหล ตัวเร่งปฏิกิริยาแมงกานีสไดออกไซด์ช่วยเพิ่มทั้งการสลายของฟีนอลและอัตราการเกิดคาร์บอนไดออกไซด์ในระหว่างออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตแต่ไม่มีผลต่อ

การเลือกเกิดของคาร์บอนไดออกไซด์ หรือไฮดรอกซิลของฟีนอล บทบาทของตัวเร่งปฏิกิริยาถือเป็นตัวเร่งอัตราการเกิดของ phenoxy radicals ซึ่งภายหลังจะเข้าไปทำปฏิกิริยาในเฟสของเหลวด้วยกลไกเดียวกันกับออกซิเดชันของฟีนอลในน้ำภาวะเหนือวิกฤตที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราการสลายของฟีนอลและการเกิดคาร์บอนไดออกไซด์มีผลต่อความเข้มข้นของฟีนอลและออกซิเจนแต่ไม่ขึ้นกับความหนาแน่นของน้ำ

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

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

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



รูปที่ 2.11 สูตรโครงสร้างของ CI Disperse Orange 25 [18]

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

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

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

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

แต่ไม่มีแอมโมเนียและแอมโมเนียมซัลเฟตจะไม่เกิดการกัดกร่อน โดยพบว่า 2,4-ไดไนโตรฟีนอลมีค่าการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนทั้งหมดสูงถึง 99.92 % และพบว่ามีการเปลี่ยนของฟีนอล 94-99.98%

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



การแตกตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในน้ำเป็นไปตามจลนพลศาสตร์อันดับหนึ่งในเฟสของน้ำ เฟสไอน้ำและเฟสเหนือวิกฤต อัตราการแตกตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์พบว่าเป็นอิสระจากการแตกตัวของพื้นผิวของเครื่องปฏิกรณ์ ปัจจัยสำคัญที่พิจารณาอัตราการแตกตัวทางความร้อนของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในน้ำคือความหนาแน่นของน้ำ

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

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



Angeles-Hernandez และคณะ [35] ศึกษาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของ สารละลายควิโนลีน (Quinoline) บนตัวเร่งปฏิกิริยา MnO_2/CuO ในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ โดย อุณหภูมิที่ใช้อยู่ระหว่าง 400 – 500 องศาเซลเซียส และความดันอยู่ระหว่าง 23 – 30 เมกะพาสคัล โดยศึกษาผลของอุณหภูมิ ความดัน ความเข้มข้นออกซิเจน และความเข้มข้นของสารละลาย ควิโนลีนเริ่มต้นที่มีผลต่อการสลายตัวของสารประกอบอินทรีย์ นอกจากนี้ยังหาค่าคงที่ของการ เกิดปฏิกิริยาได้เท่ากับ 0.288 และอันดับการเกิดปฏิกิริยาของควิโนลีนและออกซิเจนเท่ากับ $0.43(\pm 0.23)$ และ $0.23(\pm 0.09)$ ตามลำดับ