

บทที่ 4

การทดลองและการอภิปรายผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาของฟินอล ไพรีดีน และของผสมฟินอลและไพรีดีนในน้ำภาวะเหนือวิกฤตเชิงเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัดแบบท่อ (ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือ แมงกานีสไดออกไซด์: MnO_2) โดยวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลวและแก๊สที่เกิดขึ้นโดยใช้เครื่องวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมด และเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแบบ Thermal conductivity detector ตามลำดับ ตัวแปรที่ทำการศึกษา ได้แก่

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

ผลิตภัณฑ์ที่ได้ประกอบด้วยผลิตภัณฑ์ของเหลวและแก๊ส ผลิตภัณฑ์ของเหลวนำไปวิเคราะห์หาปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ที่เหลือ ส่วนผลิตภัณฑ์แก๊สนำไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบปริมาณของแก๊สที่เกิดขึ้น ผลการทดลองที่ได้สามารถแสดงผลกระทบของตัวแปรแต่ละตัวแปรต่อค่าร้อยละการเปลี่ยน และองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊ส จากนั้นนำข้อมูลการทดลองที่ได้ไปศึกษาด้านจลนพลศาสตร์ของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาของฟินอล ไพรีดีน และของผสมระหว่างฟินอลและไพรีดีนในน้ำภาวะเหนือวิกฤต โดยจะแบ่งการทดลองออกเป็น 3 ส่วนได้แก่

- 1) ออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟินอลในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด
- 2) ออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของไพรีดีนในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด
- 3) ออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของของผสมระหว่างฟินอลและไพรีดีนในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด

4.1 เครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัดแบบท่อ

เครื่องปฏิกรณ์เชิงเร่งปฏิกิริยาขนาดกะทัดรัดสำหรับการบำบัดของเสียอินทรีย์จากห้องปฏิบัติการโดยออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต มีจุดประสงค์ที่จะบำบัดของเสียจากห้องปฏิบัติการที่แหล่งกำเนิด เนื่องจากการบำบัดของเสียที่แหล่งกำเนิดจะทำให้ทราบความเข้มข้น ปริมาณ ชนิดของของเสีย และของเสียไม่ปะปนกับของเสียจากแหล่งอื่นๆ ทำให้มีความง่ายและสะดวกในการบำบัดมากกว่า ในเชิงการค้าต้องการสร้างเครื่องปฏิกรณ์เชิงเร่งปฏิกิริยาให้มีขนาดโดยรวมเปรียบเทียบกับเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี 1 เครื่อง เพื่อให้สามารถนำไปติดตั้งในห้องปฏิบัติการที่มีพื้นที่จำกัดได้

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

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

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

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

ตารางที่ 4.1 ภาวะต่างๆ ในการทดลองออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

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

ตารางที่ 4.1(ต่อ) ภาวะต่างๆ ในการทดลองออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

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

ตารางที่ 4.1(ต่อ) ภาวะต่างๆ ในการทดลองออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

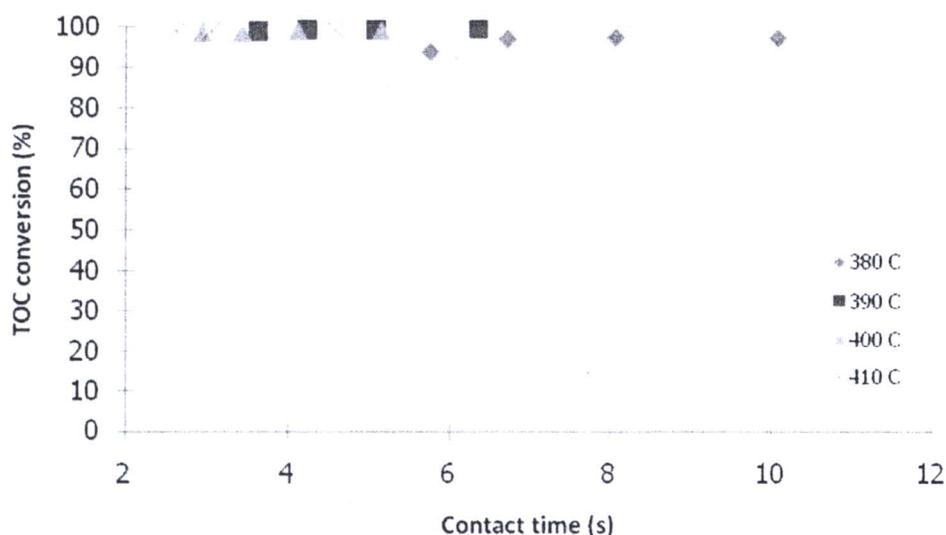
Run order	Temperature (°C)	Pressure (MPa)	Flow rate (ml/min)	Initial concentration (M)		Excess oxygen (%)
				Phenol	Pyridine	
49	380	25	2	0.030	-	100
50	380	25	2.5	0.030	-	100
51	380	25	3	0.030	-	100
52	380	25	3.5	0.030	-	100
53	380	25	2	-	0.025	100
54	380	25	2.5	-	0.025	100
55	380	25	3	-	0.025	100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

4.2 ผลของตัวแปรต่างๆที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมด

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

4.2.1 ออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอลในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด

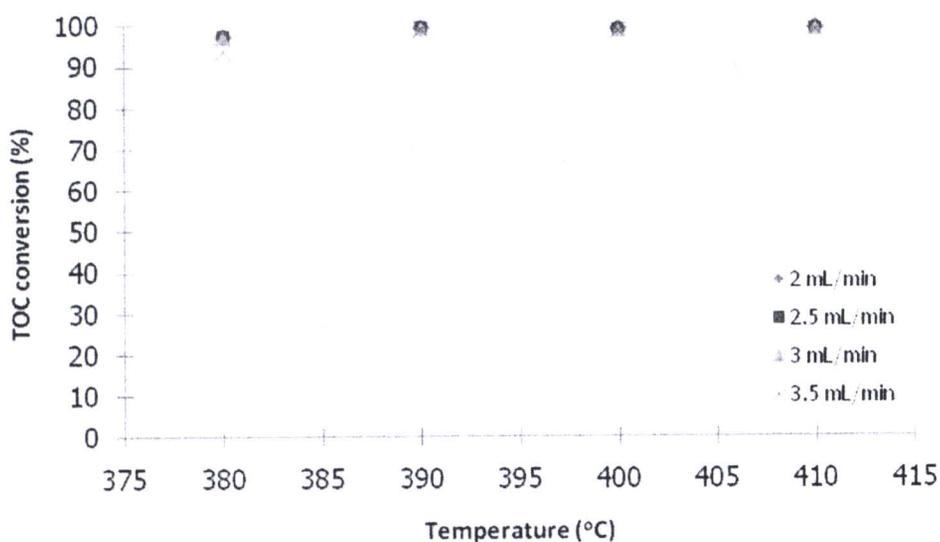
4.2.1.1 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยา



รูปที่ 4.1 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอล

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

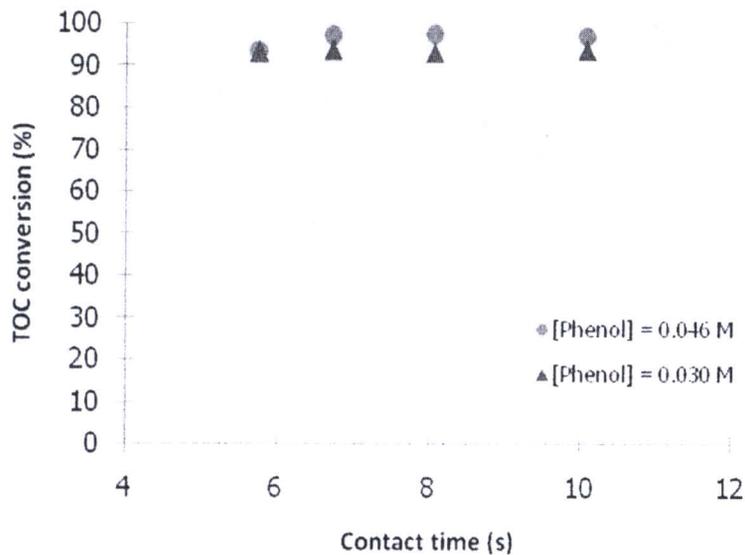
4.2.1.2 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง



รูปที่ 4.2 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอล

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

4.2.1.3 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของฟีนอล

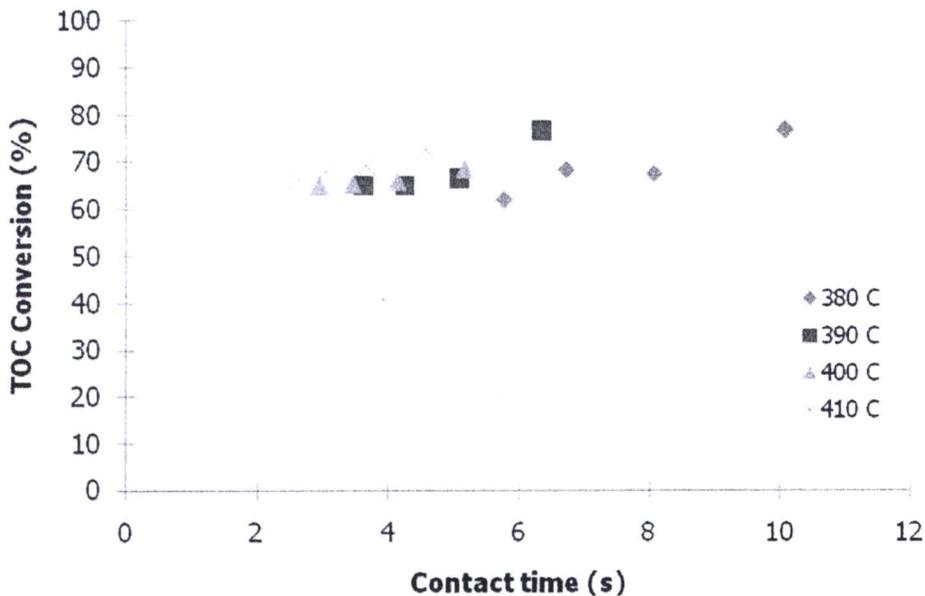


รูปที่ 4.3 ผลของความเข้มข้นฟีนอลเริ่มต้นที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมด

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

4.2.2 ออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของไพรีดีนในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด

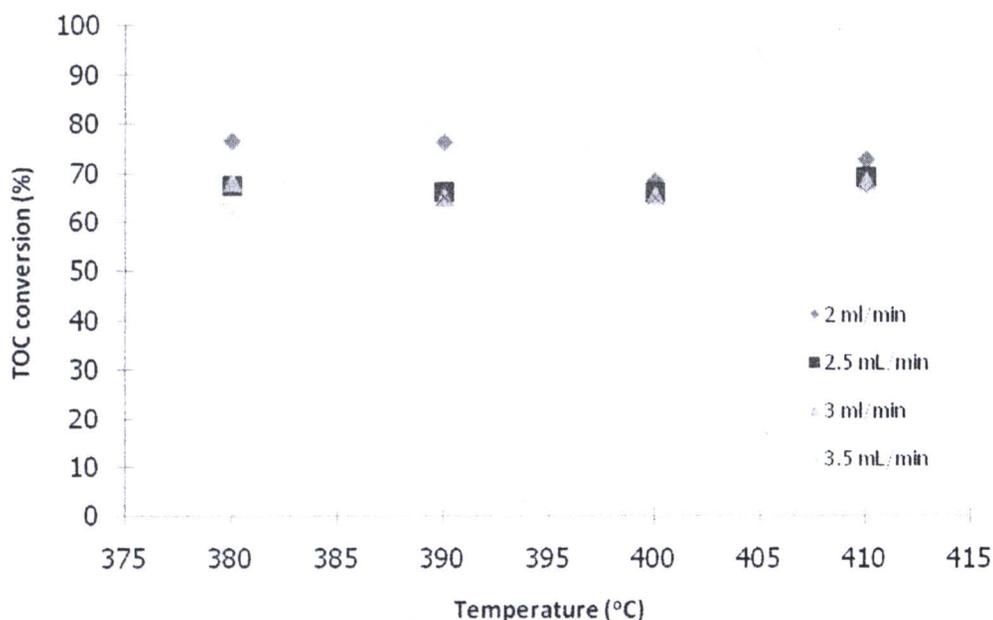
4.2.2.1 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยา



รูปที่ 4.4 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของไพรีดีน

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

4.2.2.2 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง

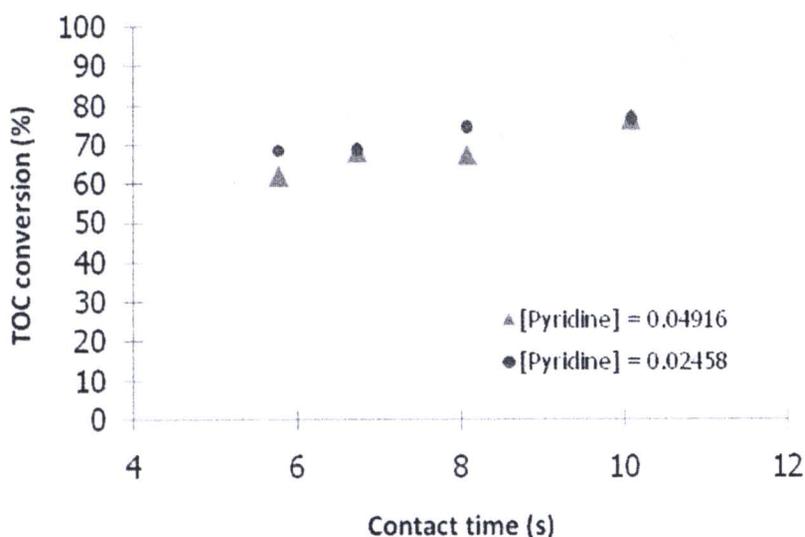


รูปที่ 4.5 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของไพรีดีน

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

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

4.2.2.3 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของไพริดีน



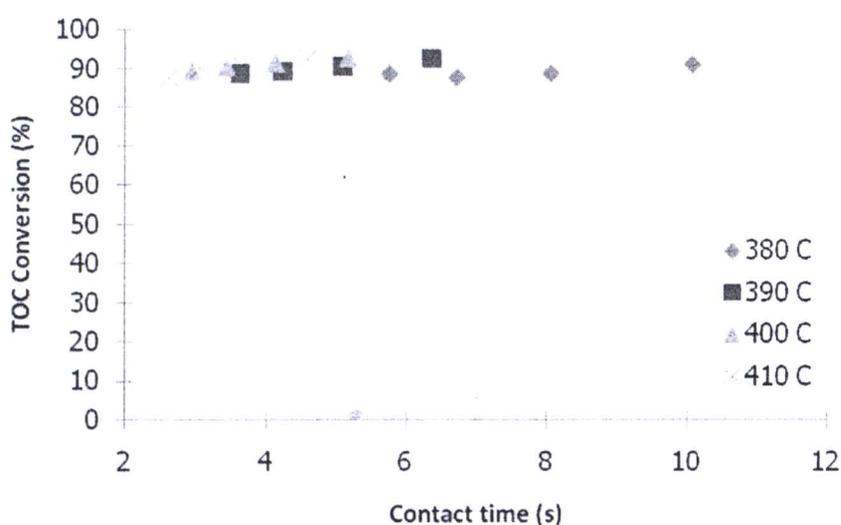
รูปที่ 4.6 ผลของความเข้มข้นไพริดีนเริ่มต้นที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมด

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

4.2.3 ออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของของผสมระหว่าง ฟีนอลและไพรีดีนในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด

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

4.2.3.1 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยา

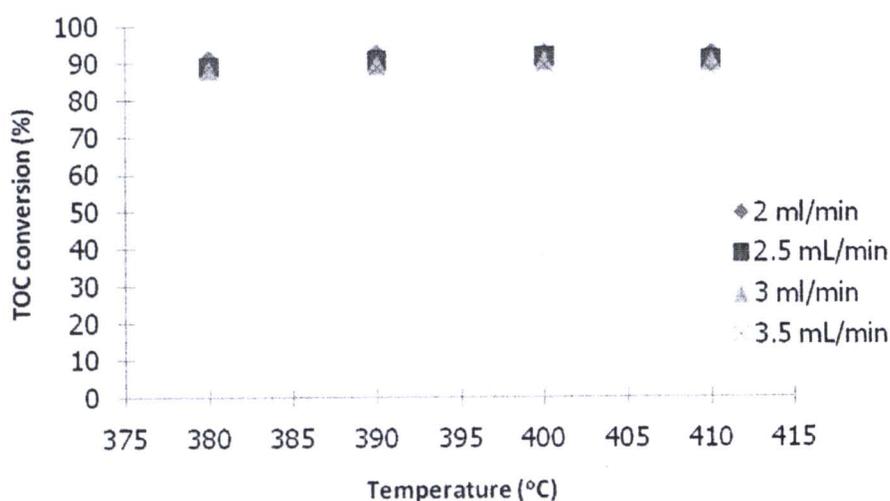


รูปที่ 4.7 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของของผสมระหว่างฟีนอลและไพรีดีน

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

เกิดปฏิกิริยาจะส่งผลต่อร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมด นอกจากนี้ที่อุณหภูมิสูงๆก็จะใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาน้อยอีกด้วย

4.2.3.3 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง



รูปที่ 4.8 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของของผสมระหว่างฟินอลและไพรีดีน

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

4.3 การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟินอล ไพริดิน และของผสมระหว่างฟินอลและไพริดีนในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด

4.3.1 การหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวมของการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟินอล ไพริดิน และของผสมระหว่างฟินอลและไพริดีนแบบปฏิกิริยาอันดับที่หนึ่ง

เพื่อศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟินอล ไพริดิน และของผสมระหว่างฟินอลและไพริดีน การทดลองทั้งหมด 56 การทดลองถูกนำมาพิจารณา โดยทุกการทดลองนั้นทำการทดลองภายใต้เงื่อนไขที่ว่าปริมาณออกซิเจนที่ใช้มีปริมาณมากเกินพอที่ 100% และเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลองนั้นอยู่ระหว่าง 2 – 10 วินาที การทดลองเหล่านี้ได้ถูกออกแบบมาเพื่อศึกษาผลของความเข้มข้นของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์และความเข้มข้นของออกซิเจนที่มีต่ออัตราการสลายตัวของสารประกอบอินทรีย์ โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวมแสดงดังสมการที่ (4.1) [33]

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

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

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

จากกราฟรูปที่ 4.3 และ 4.6 จะเห็นว่าการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นฟินอลและไพริดีนเริ่มต้นนั้นมีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดน้อยมาก ดังนั้นจึง

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

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

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

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

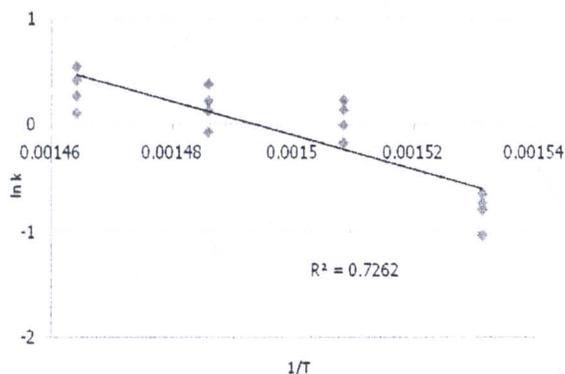
โดยที่

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

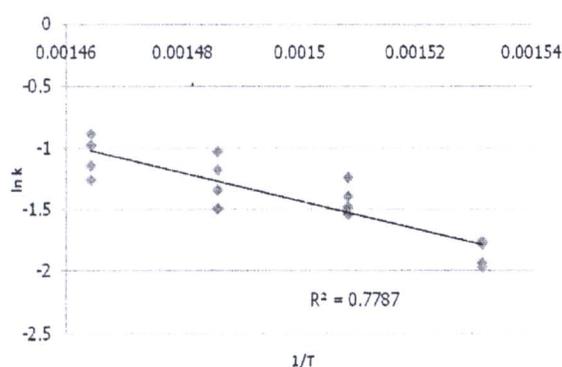
E_a = ค่าพลังงานกระตุ้น (Activation energy) (J/mol)

R = ค่าคงที่ของแก๊ส (8.314 J/mol.K)

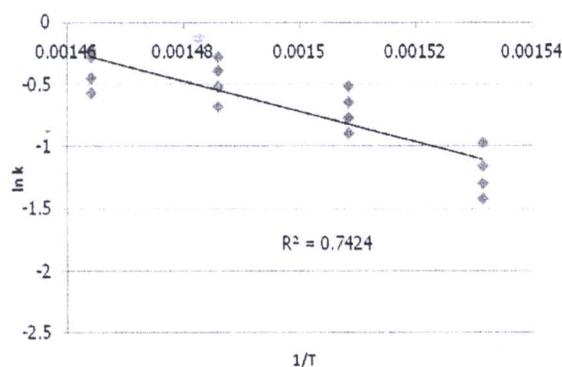
T = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K)



(a)



(b)



(c)

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

กราฟรูปที่ 4.9 แสดงอาร์เรเนียสของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอล (a) ไพริดีน (b) และของผสมระหว่างฟีนอลและไพริดีน (c) ในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด โดยจากกราฟจะเห็นว่าจุดตัดแกน y คือ $\ln A$ และความชันของกราฟ คือ $-E_a/RT$ โดยกราฟรูปที่ 4.9 (a) ในกรณีของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอลได้ค่า $A = 1.77 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, $E_a = 131.3 \text{ kJ/mol}$ กราฟรูปที่ 4.9 (b) กรณีของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของไพริดีนได้ค่า $A = 6.21 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, $E_a = 94.63 \text{ kJ/mol}$ และกราฟรูปที่ 4.9 (c) กรณีของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของของผสมระหว่างฟีนอลและไพริดีนได้ค่า $A = 4.61 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, $E_a = 101.8 \text{ kJ/mol}$ จากนั้นนำค่า A และ E_a ที่ได้จากกราฟไปแทนค่าลงในสมการที่ (4.1) ได้สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวมดังสมการที่ (4.5), (4.6) และ (4.7) โดยสมการที่ (4.5) เป็นสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวมของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอล สมการที่ (4.6) เป็นออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของไพริดีน และสมการที่ (4.7) เป็นออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของของผสมระหว่างฟีนอลและไพริดีน

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

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

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

4.3.2 การหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวมของการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอล ไพริดีน และของผสมระหว่างฟีนอลและไพริดีนโดยขึ้นกับปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดและความเข้มข้นของออกซิเจน

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

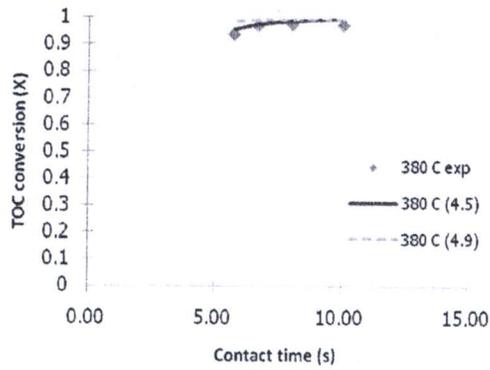
$$X = 1 - \left[1 - (1 - a)A\tau \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) [TOC]_0^{a-1} [O_2]^b \right]^{1/(1-a)} \quad (4.8)$$

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

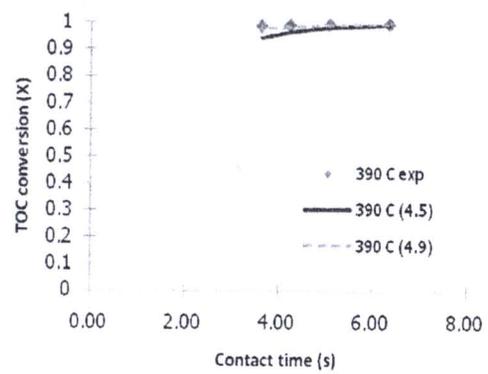
$$-\frac{d[TOC]_{\tau, phenol}}{d\tau} = 6.55 \times 10^4 \text{ L}^{0.59} \text{ mol}^{-0.59} \text{ s}^{-1} \exp\left[\frac{-65.54 \text{ kJ/mol}}{RT}\right] [TOC]_{\tau, phenol}^{1.29} [O_2]^{0.3} \quad (4.9)$$

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

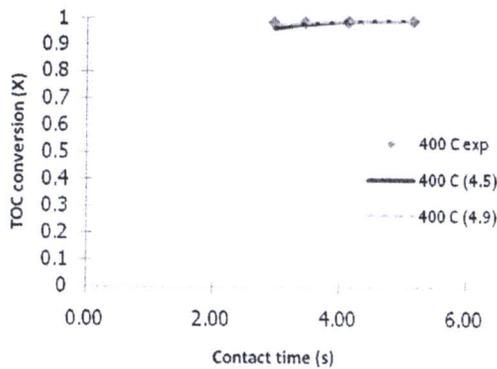
$$-\frac{d[TOC]_{\tau, mixture}}{d\tau} = 9.35 \times 10^{-1} \text{ L}^{1.3} \text{ mol}^{-1.3} \text{ s}^{-1} \exp\left[\frac{-20.8 \text{ kJ/mol}}{RT}\right] [TOC]_{\tau, mixture}^{1.8} [O_2]^{0.5} \quad (4.11)$$



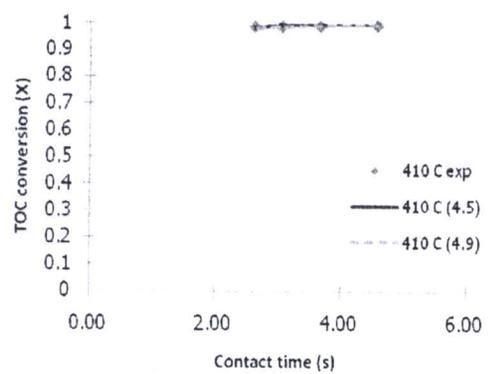
(a)



(b)

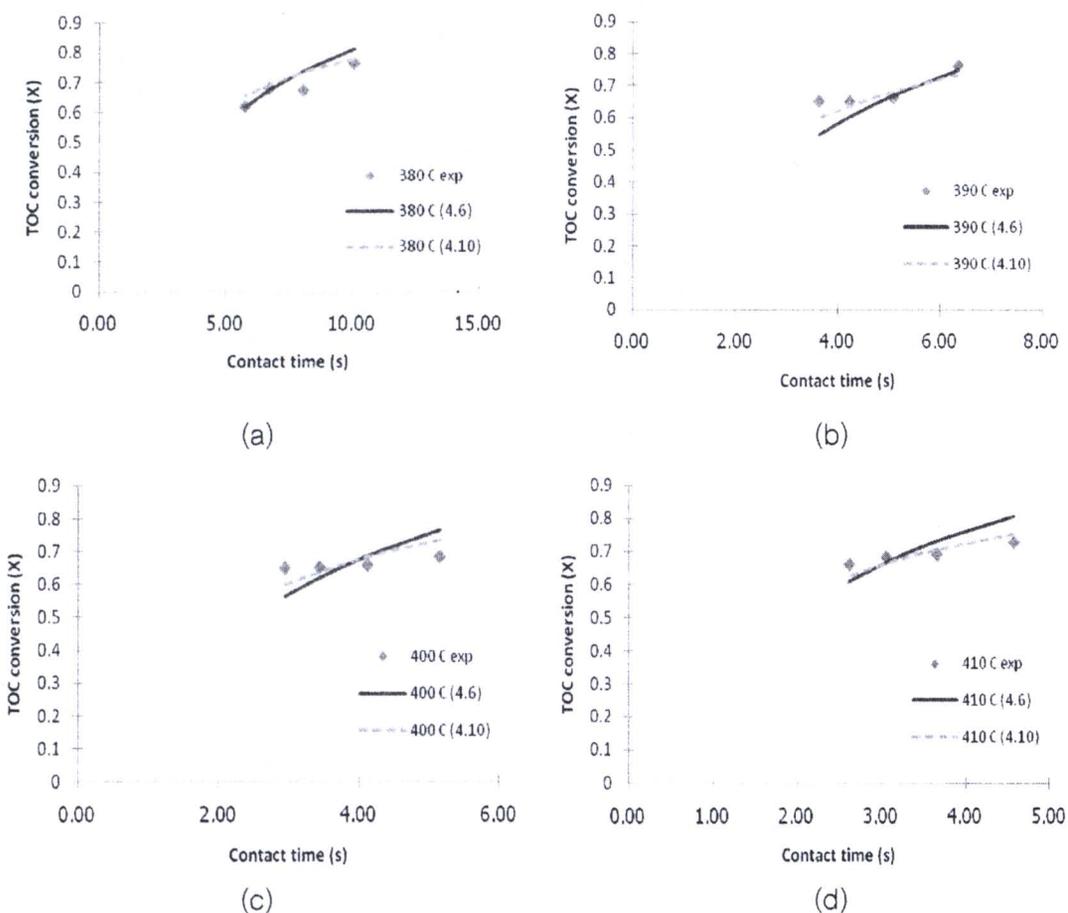


(c)



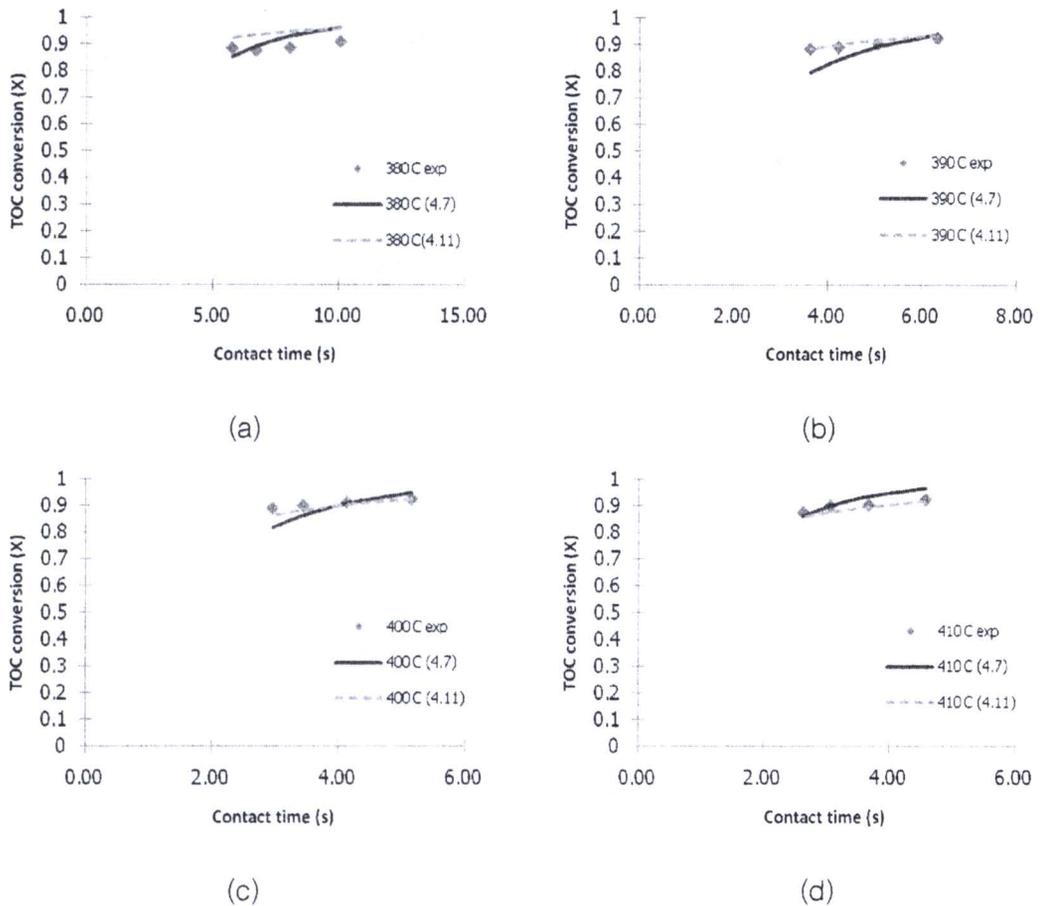
(d)

รูปที่ 4.10 แสดงสัดส่วนการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดที่ได้จากการคำนวณตามสมการที่เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (สมการที่ 4.5), การคำนวณตามสมการที่ 4.9 และการทดลองของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอลในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด เมื่อใช้ความเข้มข้นฟีนอลเริ่มต้นเท่ากับ 0.046 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิระหว่าง 380-410 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะพาสคัล



รูปที่ 4.11 แสดงสัดส่วนการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดที่ได้จากการคำนวณตามสมการที่เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (สมการที่ 4.6), การคำนวณตามสมการที่ 4.10 และการทดลองของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของไฟรีดินในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด เมื่อใช้ความเข้มข้นไฟรีดินเริ่มต้นเท่ากับ 0.049 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิระหว่าง 380-410 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะพาสคัล



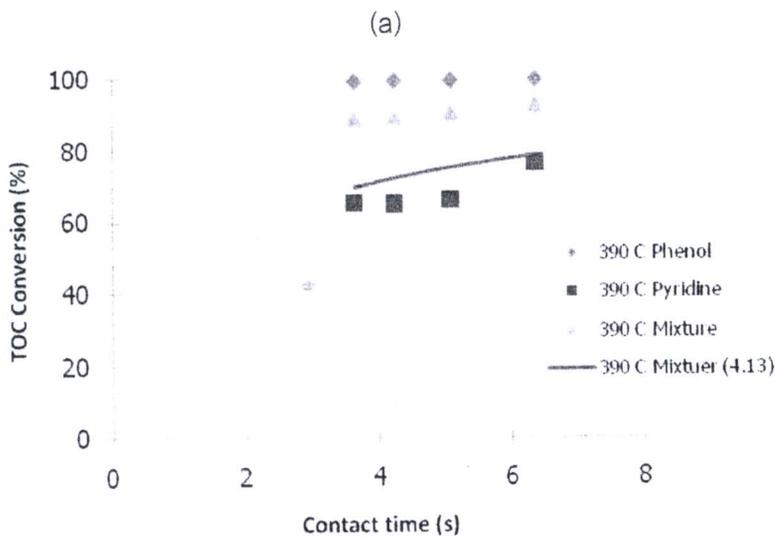
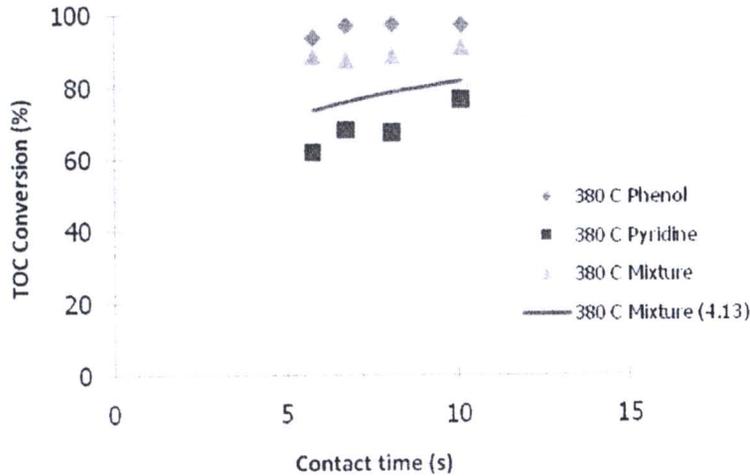


รูปที่ 4.12 แสดงสัดส่วนการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดที่ได้จากการคำนวณตามสมการที่เป็นปฏิกริยาอันดับหนึ่ง (สมการที่ 4.7), การคำนวณตามสมการที่ 4.11 และการทดลองของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของของผสมระหว่างฟินอลและไพรีดีนในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด เมื่อใช้ความเข้มข้นฟินอลเริ่มต้นเท่ากับ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

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

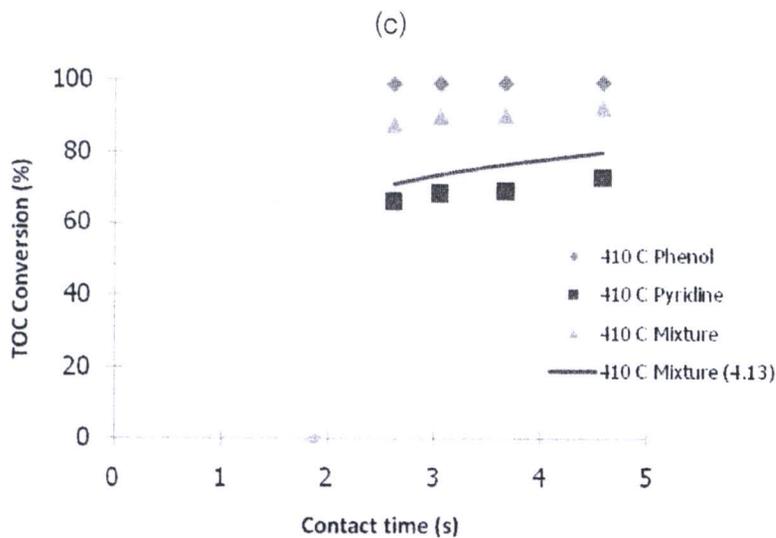
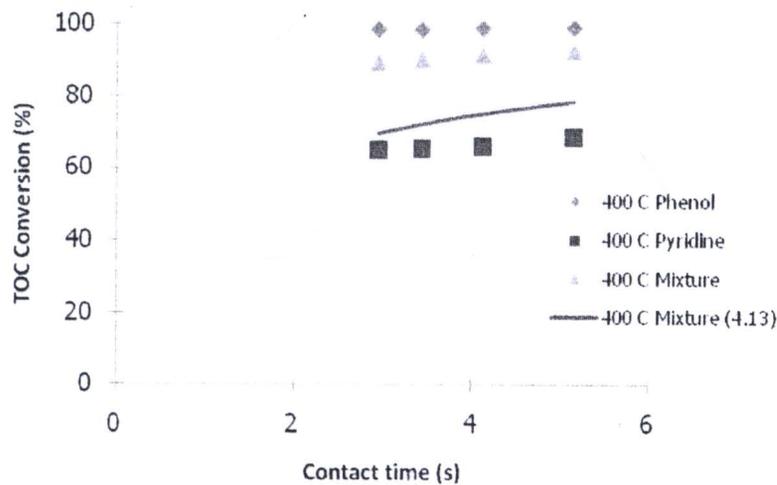
จะเห็นว่าสัดส่วนการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดที่ได้มาจากการทดลองและที่ได้มาจากการคำนวณตามสมการของอาร์รีเนียสสำหรับปฏิกิริยาอันดับหนึ่งนั้นมีความใกล้เคียงกันมากนัก อาจเนื่องมาจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนั้นอาจไม่ใช่ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งอย่างแท้จริง จึงทำให้ค่าที่ได้ออกมามีค่าไม่ใกล้เคียงกันดังเช่นในกรณีของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอลในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด ดังนั้นจึงได้ทำการหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวมของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอล ไพริดิน และของผลสมระหว่างฟีนอลและไพริดีนใหม่อีกครั้ง ซึ่งได้อัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวมของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอล ไพริดิน และของผลสมระหว่างฟีนอลและไพริดีนดังสมการที่ 4.9, 4.10 และ 4.11 ตามลำดับ และนำสมการที่ได้มาใหม่นั้นไปคำนวณหาสัดส่วนการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมด จากรูปที่ 4.10-4.12 จะเห็นว่าสัดส่วนการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดที่คำนวณได้จากสมการที่ 4.9-4.11 นั้นมีความใกล้เคียงกับสัดส่วนการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดที่ได้จากการทดลองในทุกอุณหภูมิ ไม่ว่าจะ เป็นออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอล ไพริดิน และของผลสมระหว่างฟีนอลและไพริดีน และจะเห็นอีกว่าสัดส่วนการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดที่คำนวณได้จากสมการที่ 4.9-4.11 จะให้ค่าที่ใกล้เคียงกับสัดส่วนการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดที่ได้จากการทดลองมากกว่าสัดส่วนการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดที่ได้มาจากการคำนวณตามสมการของอาร์รีเนียสสำหรับปฏิกิริยาอันดับหนึ่งอีกด้วย

4.4 การศึกษาการบำบัดน้ำเสียที่มีของผสมฟินอลและไพริดีนโดยออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด



(b)

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

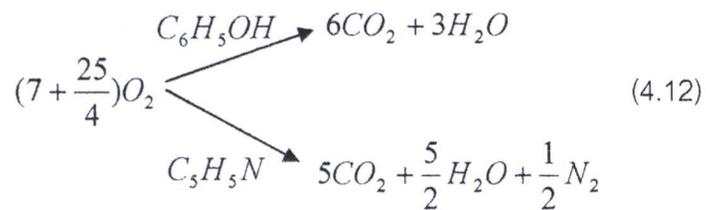


(d)

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

จากรูปที่ 4.13 จะเห็นว่าออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอลให้ร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดมากกว่าออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของไพริดีนในทุกอุณหภูมิ และเมื่อผสมระหว่างฟีนอลและไพริดีนแล้วทำปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตได้ร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดมีค่าอยู่ระหว่างออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอลและ

ออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของไพรีดีนในทุกอุณหภูมิ โดยร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดมีค่าใกล้เคียงกับออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟินอล โดยมีค่าต่ำกว่า และมีค่าสูงกว่าออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของไพรีดีน จากผลที่ได้เห็นว่าการบำบัดฟินอลและไพรีดีนไปพร้อมกันทำให้อัตราการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดมีค่ามากกว่าการบำบัดไพรีดีนเพียงอย่างเดียว



เมื่อพิจารณาของผลระหว่างฟินอลและไพรีดีนจะเห็นว่าร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดที่ได้นั้นมีค่าอยู่ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดของฟินอลและไพรีดีน ดังรูปที่ 4.13 โดยจากปฏิกิริยาดังสมการที่ (4.12) ทำให้เราสามารถทำนายค่าร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดของของผลระหว่างฟินอลและไพรีดีนได้จากการนำสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวมของฟินอลและไพรีดีน (สมการที่ 4.9 และ 4.10) มาหาปริพันธ์แล้วจึงนำรวมกัน โดยเราจะตั้งสมมติฐานว่าทั้งฟินอลและไพรีดีนนั้นจะไม่มีอันตรกิริยา (interaction) ต่อกัน จะได้สมการออกมาดังสมการที่ 4.13

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

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

ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดที่ได้นั้นมีค่ามากกว่าค่าที่ได้จากการทำนายตามสมการที่ 4.13

4.5 ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟินอล ไพรีดีน และของผสมระหว่างฟินอลและไพรีดีนในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด

ตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด

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

ตารางที่ 4.2 (ต่อ) ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำ
ภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด

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

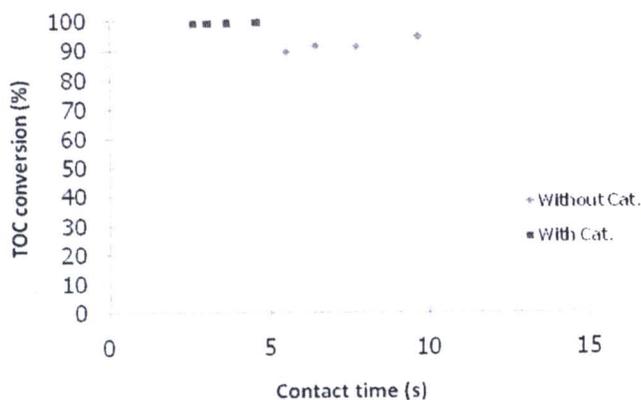
ตารางที่ 4.2 (ต่อ) ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำ
ภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด

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

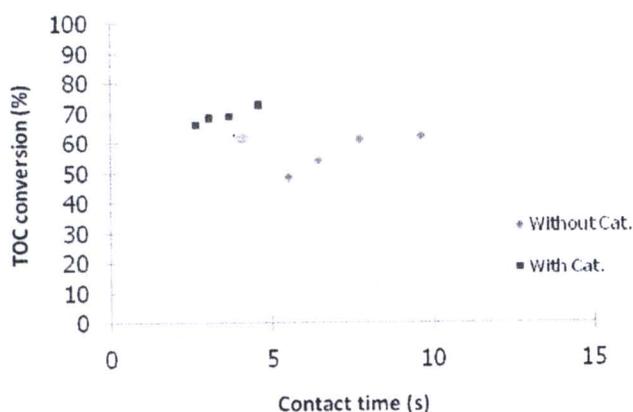
ตารางที่ 4.2 แสดงผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สของออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาในน้ำ
ภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดกะทัดรัด พบว่าผลิตภัณฑ์แก๊สทั้งหมดที่ได้คือ แก๊ส
คาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สไนโตรเจน โดยแก๊สไนโตรเจนนั้นพบในกรณีของออกซิเดชันเชิงเร่ง
ปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของไพรีดีน และของผสมระหว่างฟินอลและไพรีดีน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

แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์แก๊สส่วนใหญ่ และจากตารางจะพบว่าค่าดูดคาร์บอนมีค่าใกล้เคียงหนึ่ง

4.6 การเปรียบเทียบออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอลและไพรีดีนในกรณีที่มีตัวเร่งปฏิกิริยากับไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา



(a)



(b)

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

จากรูปที่ 4.14 พบว่าออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอล (a) และไพรีดีน (b) แบบที่มีตัวเร่งปฏิกิริยานั้นให้ร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดมากกว่าแบบที่

ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา และให้คาร์บอนไดออกไซด์มากกว่าแบบที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาดังแสดงในตารางที่ ข.19 นอกจากนี้ออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตแบบที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยายังมีคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดขึ้นอีกด้วย เนื่องจากเมื่อใช้แมงกานีสไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตนั้นสามารถที่จะลดผลิตภัณฑ์ข้างเคียง (byproduct) ลงได้ และสามารถเร่งอัตราการสลายตัวของสารประกอบอินทรีย์ให้เป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำได้มากขึ้น [7, 16] นอกจากนี้ Zhang และ Savage [40] ศึกษาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผสมระหว่าง CuO กับ $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่อุณหภูมิ 380-430 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะพาสคัล กล่าวว่า การเปลี่ยนของฟีนอลเป็นคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าสูงกว่าออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตแบบที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับ Sudhir และ Martin [41] ศึกษาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของไพรีดีนบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่หลากหลาย ได้แก่ $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$ ที่อุณหภูมิ 365-460 องศาเซลเซียส ความดัน 24.2 เมกะพาสคัล กล่าวว่าตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาและสลายไพรีดีนได้อย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิต่ำและยังไม่มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดขึ้นเมื่อมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และจากรูปที่ 4.14 พบว่าเมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ร้อยละการเปลี่ยนของปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดที่ได้มีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากเมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ทั้งฟีนอลและไพรีดีนสามารถเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนได้นานขึ้น ทำให้ปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดได้ดีขึ้น

ตารางที่ 4.3 แสดงการเปรียบเทียบอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวมของออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอลแบบที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

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

จากตารางที่ 4.3 จะเห็นว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวมของออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของฟีนอลแบบที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะขึ้นกับทั้งปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดและความเข้มข้นของออกซิเจน ในขณะที่แบบที่มีตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะขึ้นกับปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดมากกว่าความเข้มข้นออกซิเจน