

บทที่ 2

หลักการและทฤษฎี

บทนี้จะกล่าวถึงหลักการและทฤษฎีที่เกี่ยวข้องในงานวิจัย โดยมีหัวข้อหลักดังนี้ คือ น้ำมันพืชและไขมันสัตว์ ไขมัน การแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 การออกแบบการทดลองแบบส่วนผสมกลาง

2.1 น้ำมันพืชและไขมันสัตว์

ไขมันและน้ำมันเป็นสารประกอบที่มีอยู่ในเนื้อสัตว์และในเมล็ดพืชทุกชนิด โดยเฉพาะในน้ำมันพืช น้ำมันหมู และเนยชนิดต่างๆ ที่เป็นที่รู้จักและคุ้นเคยกันเป็นอย่างดี เพราะเป็นส่วนประกอบสำคัญอย่างหนึ่งในการปรุงและเพิ่มรสชาติอาหาร หากรับประทานอาหารที่มีไขมันมากเกินไปพลังงานที่ร่างกายต้องการ ร่างกายจะนำสารอาหารส่วนที่เหลือสะสมไว้ได้ผิวหนังและอวัยวะต่างๆ ซึ่งถ้าสะสมมากขึ้นอาจเป็นสาเหตุหนึ่งของโรคอ้วน ปัจจุบันในเมืองใหญ่ๆ มีอาหารประเภทจานด่วนที่เด็กและกลุ่มวัยรุ่นนิยมรับประทาน อาหารดังกล่าวมักทำจากเนื้อสัตว์ที่มีไขมันหรือมีส่วนประกอบของไขมันค่อนข้างสูง ผู้บริโภคควรระมัดระวังในการบริโภคเพื่อไม่ให้ร่างกายได้รับไขมันจำนวนมากเกินไป ไขมันเป็นสารที่จำเป็นต่อสิ่งมีชีวิตที่ขาดไม่ได้ เพราะไขมันช่วยป้องกันการกระแทก ป้องกันการสูญเสียความร้อนของร่างกาย ทำให้ร่างกายอบอุ่น ป้องกันการสูญเสียน้ำ ทำให้ผิวหนังชุ่มชื้นไม่หยาบกร้าน ช่วยให้ผมและเล็บมีสุขภาพดีและช่วยละลายวิตามินหลายชนิดที่จำเป็นต่อร่างกาย เช่น วิตามิน A, D, E และ K ในกรณีที่ร่างกายได้รับสารอาหารไม่เพียงพอกับพลังงานที่ต้องการใช้ ร่างกายจะนำไขมันที่สะสมไว้มาย่อยสลาย เพื่อให้ได้พลังงานตามความต้องการ น้ำมันพืชและไขมันสัตว์มีความสามารถในการนำมาทำเป็นวัตถุดิบในการผลิตเชื้อเพลิงซึ่งสามารถสกัดจากพืชหรือสัตว์น้ำมันได้หลายชนิด ในการเลือกนั้นควรคำนึงถึงปริมาณ, องค์ประกอบและจำนวนที่สามารถผลิตได้ น้ำมันพืชและไขมันสัตว์นั้นเป็นสารประกอบที่ไม่ละลายน้ำ น้ำมันพืชและไขมันสัตว์ 1 โมล ประกอบด้วย กลีเซอรอล 1 โมล กับกรดไขมัน 3 โมล ที่เรียกว่า ไตรกลีเซอไรด์ โครงสร้างเป็น C_3H_5 เชื่อมต่อกับกรดไขมันที่มีจำนวนคาร์บอนตั้งแต่ 10 – 30 ตัว น้ำมันพืชและน้ำมันสัตว์มีกรดไขมันชนิดต่างๆกันเป็นองค์ประกอบ โดยที่มีปริมาณของกรดไขมันอยู่ในโครงสร้างถึงร้อยละ 94-96 ของน้ำหนักโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ ทำให้น้ำมันแต่ละชนิดมี

คุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีแตกต่างกันออกไป ตามคุณสมบัติของกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบ น้ำมันพืชและไขมันสัตว์ส่วนใหญ่จะมีการบอบเป็นองค์ประกอบในกรดไขมันระหว่าง 12 – 18 ตัว และมีปริมาณกรดไขมันอิ่มตัวในปริมาณที่แตกต่างกันออกไป น้ำมันพืชที่มีกรดไขมันอิ่มตัวในปริมาณสูงจะมีค่าไอโอดีนต่ำ และเมื่อมีปริมาณกรดไขมันอิ่มตัวลดลงจะมีค่าไอโอดีนสูงขึ้น กรดไขมันในธรรมชาติทั่วไปมีสูตรทางเคมีคือ $C_nH_{2n}O_2$ ส่วนมากอยู่ในรูปแบบร่วมกับกลุ่มไฮดรอกซิลของกลีเซอรอลในกลีเซอไรด์ประมาณ 90% ใน 1 โมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ประกอบด้วยกรดไขมัน 3 โมเลกุล มีตั้งแต่กรดไขมันอิ่มตัวและไม่อิ่มตัว กรดไขมันอิ่มตัวส่วนมากจะเป็น กรดลอริก กรดไมริสติก กรดปาล์มิติก กรดสเตียริก กรดเบนิค กรดอะซิติก กรดบิวทีริก กรดคาโปรอิกและกรดอาร์ซิติก กรดไขมันไม่อิ่มตัวส่วนมากจะเป็น กรดโอเลอิก กรดไลโนเลอิก กรดไลโนเลนิก และอื่นๆ ซึ่งแสดงดังต่อไปนี้ดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 โครงสร้างทางเคมีของกรดไขมันที่พบในน้ำมันพืชและไขมันสัตว์ (Twaiq et al. 1999)

Common name	Systematic	Structure	Formular
Lauric	Dodecanoic	12:0	$C_{12}H_{24}O_2$
Myristic	Tetradecanoic	14:0	$C_{14}H_{28}O_2$
Oalmitic	Hexadecanoic	16:0	$C_{16}H_{32}O_2$
Stearic	Octadecanoic	18:0	$C_{18}H_{36}O_2$
Oleic	9Z-Octadecenoic	18:1	$C_{18}H_{34}O_2$
Ricinoleic	12-Hydroxy-9Z-Octadecenoic	18:1	$C_{18}H_{34}O_3$
Linoleic	9Z,12Z-Octadecadienoic	18:2	$C_{18}H_{32}O_2$
Linolenic	9Z,12Z,15Z-Octadecatrienoic	18:3	$C_{18}H_{30}O_2$
Arachidonic	Eicosanoic	20:0	$C_{20}H_{40}O_2$
Behenic	Docosanoic	22:0	$C_{22}H_{44}O_2$
Erucic	13Z-Docosenoic	22:1	$C_{22}H_{42}O_2$
Lignoceric	Tetracosanoic	24:0	$C_{24}H_{48}O_2$

2.2 ไขวัว

ไขมันวัวจะได้จากการเจียวเนื้อเยื่อไขมันของสัตว์ที่อุณหภูมิต่ำ (32°C) เป็นเวลาหลายวันจนน้ำมันบางส่วนแข็งตัว ส่วนที่แข็งตัวเป็นไขมันชื่อ โอลีโอสเตียริน ส่วนที่ไม่แข็งตัวเป็นน้ำมันโอลีโอ ใช้วิธีการกรองเพื่อให้แยกออกจากกัน นิยมนำมาทำเป็นเนยเทียม องค์ประกอบส่วนใหญ่ของไขวัวเป็นกรดไขมันอิ่มตัวมีสภาพแข็งตัวที่อุณหภูมิห้อง การบริโภคไขมันที่มีองค์ประกอบของกรดไขมันอิ่มตัวเป็นปริมาณมากอาจมีผลเสียต่อร่างกาย เพราะอาจเป็นสาเหตุทำให้เส้นเลือดอุดตันได้ สามารถกลายเป็นของเหลวได้เมื่อได้รับความร้อน ไม่นิยมนำมาบริโภคเนื่องจากมีกลิ่นรุนแรงและกำจัดออกได้ยาก การเลือกไขวัวมาทำน้ำมันนั้นต้องเลือกเฉพาะส่วนที่เป็นไขมันล้วนๆ ไม่มีส่วนเนื้อเข้ามาปน และควรเตรียมสภาพด้วยการต้มให้น้ำออกให้หมด พร้อมทั้งกรองถึงสกรหรือตะกอนที่อาจตกค้างอยู่ในไขวัว ไขวัวประกอบด้วยกรดไขมันหลายชนิด เมื่อนำมวลโมเลกุลของกรดไขมันแต่ละชนิดมารวมกันตามสัดส่วนร้อยละของกรดไขมันนั้นๆ แล้วนำมาหาค่าเฉลี่ย จะได้มวลโมเลกุลโดยเฉลี่ยของกรดไขมันในไขวัวเป็น 273.5 กรัมต่อโมล หลังจากนั้นใช้มวลโมเลกุลนี้ในการคำนวณตามสมการสมดุลเคมีที่ระบุด้านล่างของตารางที่ 2.2 จะได้มวลโมเลกุลของ ไขวัวเป็น 858.5 กรัมต่อโมล

ตารางที่ 2.2 แสดงองค์ประกอบของกรดไขมันที่มีในไขวัว (Cunha et al, 2009)

Acid name	Designation	% Composition	Molecular weight
Miristic	C14:0	2.72	228
Pentadecanoic	C15:0	0.86	242
Palmitoleic	C16:1	2.02	254
Palmitic	C16:0	25.33	256
Heptadecanoic	C17:0	1.67	270
Linoleic	C18:2	0.75	280
Oleic	C18:1 (cis)	29.87	282
Elaidic	C18:1(trans)	1.82	282
Stearic	C18:0	34.7	284
Arachidic	C20:0	0.28	312
Average molecular weight			273.5
Molecular weight to beef tallow			858.5

$$* \text{mw of beef tallow (g/mol)} = 3(\text{Average mw}_{\text{acid}}) + \text{mw}_{\text{glycerol}} - 3(\text{mw}_{\text{water}})$$

การหมื่นหื่นเกิดจากออกซิเจนในอากาศเข้าทำปฏิกิริยาตรงตำแหน่งพันธะคู่ระหว่างอะตอมของคาร์บอนในโมเลกุลของกรดไขมัน ได้แอลดีไฮด์และกรดไขมันโมเลกุลเล็กๆ ซึ่งมีกลิ่นเหม็นหื่น นอกจากนี้การหมื่นหื่นของไขมันและน้ำมันอาจเกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสระหว่างไขมันกับน้ำโดยเอนไซม์จากจุลินทรีย์ในอากาศเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดไขมันโมเลกุลเล็กที่ระเหยง่ายและมีกลิ่นเหม็น ดังนั้นการเก็บไขมันและน้ำมันไว้โดยไม่ให้เกิดการหมื่นหื่นหรือชะลอให้หมื่นหื่นช้าที่สุดจะต้องเก็บไว้ในบริเวณที่มีอุณหภูมิต่ำ และต้องปิดภาชนะให้สนิทไม่ให้สัมผัสออกซิเจนและไอน้ำในอากาศเพื่อป้องกัน การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส

เมื่อพิจารณาข้อมูลในตารางที่ 2.3 พบว่าน้ำมันพืชมีกรดไขมันไม่อิ่มตัวมากกว่าไขมันสัตว์ จึงน่าจะเกิดการหมื่นหื่นได้ง่ายกว่าไขมันสัตว์ แต่น้ำมันพืชที่ขายอยู่ทั่วไปจะมีการเติมสารเคมีบางชนิดเพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เช่น สาร BHA หรือ BHT ซึ่งช่วยป้องกันการหมื่นหื่นได้สารป้องกันการหมื่นหื่นบางชนิดอาจมีอยู่ตามธรรมชาติ เช่น วิตามินอี



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ตารางที่ 2.3 องค์ประกอบร้อยละโดยมวลของกรดไขมันอิ่มตัวและไม่อิ่มตัวของน้ำมันพืชและไขมันสัตว์ (<http://school.obec.go.th/mclschool/6.2.2/Lipid.htm>)

	ร้อยละโดยมวลของกรดไขมัน						
	ไม่อิ่มตัว				อิ่มตัว		
	ไลโนเลอิก	กรดไลโนเลอิก	กรดโอเลอิก	ปริมาณรวม	กรดสเตียริก	กรดปาล์มมิติก	ปริมาณรวม
น้ำมันพืช							
น้ำมันรำข้าว	1	35	48	84	17	-	17
น้ำมันงา	-	45	42	87	13	-	13
น้ำมันดอกคำฝอย	-	75	13	88	12	-	12
น้ำมันดอกทานตะวัน	-	65	23	88	12	-	12
น้ำมันถั่วเหลือง	7	50	26	83	6	9	15
น้ำมันเมล็ดฝ้าย	-	50	21	71	25	-	25
น้ำมันถั่วลิสง	-	29	47	76	18	-	18
น้ำมันข้าวโพด	-	59	24	83	17	-	17
น้ำมันมะกอก	-	8	75	83	16	-	16
น้ำมันมะพร้าว	-	3	6	9	0	91	91
ไขมันสัตว์							
ไขมันวัว	0.5	1.8	41.8	44.1	24.1	24.9	49
ไขมันหมู	-	6.0	47.5	53.5	11.9	28.3	40.2

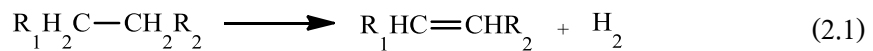
Copyright © by Chiang Mai University
 2.3 การแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (วิทยา เรืองพรวิสุทธิ, 2558)

การแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นการแตกย่อยสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดใหญ่ และมีน้ำหนักโมเลกุลสูงให้มีขนาดที่เหมาะสมสำหรับใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิง โดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มอัตราเร็วในการแตกตัวของโมเลกุล ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาได้นับการพัฒนาจากสารประกอบเบนโทไนต์ (Bentonite) และดินกรด (Acidic Clay) เป็นสารสังเคราะห์ในกลุ่มอะลูมิโนซิลิเกต ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีค่าออกเทนสูงถึง 90-95 เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเชิงเส้นเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเชิงกิ่ง การเกิดปฏิกิริยาคีอิลเลชัน

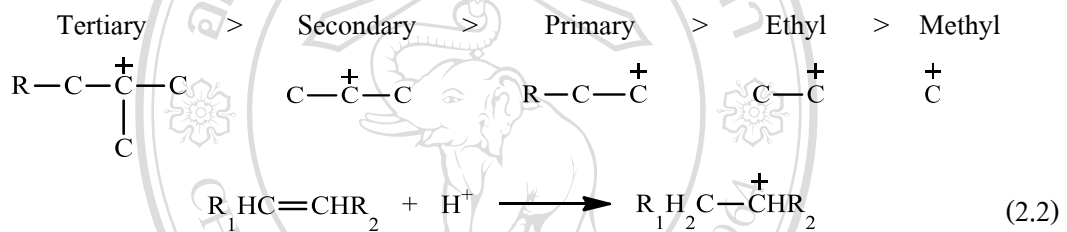
(Dealkylation) ของสารประกอบอะโรมาติก และเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน (Dehydrogenation) ได้ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดไม่อิ่มตัว

การแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นกระบวนการที่มีประสิทธิภาพ ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการมีดังนี้

1) การเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันทำให้เกิดสารประกอบอัลคีน ดังสมการ



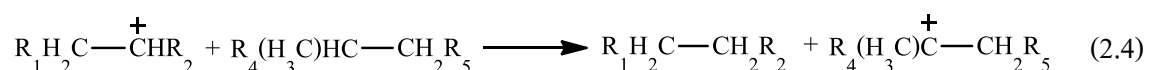
2) การเกิดคาร์โบเนียมไอออนบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด ดังสมการ ซึ่งคาร์โบเนียมไอออนที่เกิดขึ้นมีความเสถียรแตกต่างกัน โดยเรียงตามลำดับ ดังนี้ (Venuto and Habib, 1979)



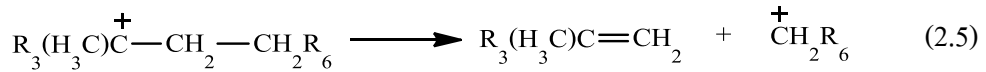
3) การเกิดปฏิกิริยาการเคลื่อนย้ายหมู่เมทิล (Methyl Group Migration) ของคาร์โบเนียมไอออน หรือ ไอโซเมโรเซชัน โดย Primary และ Secondary Ions จะพยายามจัดโครงสร้างให้เป็น Tertiary Ion เพื่อให้เสถียรขึ้น ดังสมการ ปฏิกิริยานี้ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีกิ่งก้านเยอะขึ้น มีประโยชน์ในการแตกตัวของน้ำมันซึ่งทำให้ได้แก๊สโซลีนที่มีออกเทนสูง



4) เกิดปฏิกิริยาเคลื่อนย้ายไฮไดรด์ (Hydride Transfer) จาก Tertiary Alkane ไปยัง Secondary Carbocation Ions เพื่อให้เกิดเป็น Tertiary Carbocation Ions ที่เสถียรกว่า ดังสมการ



5) ปฏิกริยาบีตาซิสชัน (B-Scission) เป็นการตัดพันธะคาร์บอน-คาร์บอน ณ ตำแหน่งที่สองนับจาก C⁺ เรียกว่าตำแหน่งบีตา ที่ตำแหน่งนี้ใช้พลังงานในการทำลายพันธะน้อยกว่าตำแหน่งอื่น มักเกิดขึ้นในคาร์โบเนียมไอออนที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ ทำให้ได้คาร์โบเนียมไอออนขนาดเล็กที่เสถียรมากกว่า การเกิดปฏิกริยานี้มักได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบอัลคีนและ Primary Carbonium Ions ดังสมการ ซึ่งอัตราการแตกตัวจะลดลงเมื่อสายโซ่โมเลกุลสั้นลง อีกทั้งอัตราการแตกตัวจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น



ในทางปฏิบัติพบว่า การแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกริยาทำให้เกิดปฏิกริยาดีไฮโดรจีเนชันมากเกินไป ซึ่งก่อให้เกิดการเกาะติดของคาร์บอน (Coke) บนตัวเร่ง ทำให้ตัวเร่งเสื่อมสภาพ แต่คาร์บอนเหล่านี้สามารถกำจัดได้โดยการเผาไหม้ เกิดเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์

เป้าหมายของการแตกตัวเร่งปฏิกริยาไม่ได้เป็นเพียงแค่การผลิตอโรมาติกของไฮโดรคาร์บอน, ฟีนอลและกรดอะซิติกเท่านั้น แต่ยังมีเรื่องของคุณภาพของเชื้อเพลิงชีวภาพด้วย การแตกตัวของปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนที่ได้กระทำมาโดยการแตกตัวด้วยความร้อนแบบดั้งเดิม ได้รับการแทนที่โดยการแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกริยาเพราะสามารถผลิตเชื้อเพลิงได้มากกว่า อีกทั้งยังได้ค่าออกเทนที่สูงขึ้นอีกด้วย

2.4 ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 (Ramsharan, 2003; Szostak, 1992; Dyer 1988)

ตัวเร่งปฏิกริยา ZSM-5 ถูกค้นพบโดย Argauer & Landolt ปี 1972 เป็นหนึ่งในกลุ่ม Pentasil Zeolite มีลักษณะเป็น รูพรุนขนาดกลาง มีการเชื่อมต่อด้วยช่องซิกแซกแบบตรงและโค้ง ซึ่งมีผลต่อสมบัติของการคัดสรรรูปร่าง (Shape Selectivity) (Satterfield, 1991) และเนื่องจากเหตุผลดังกล่าว ZSM-5 จึงถูกนำมาใช้ในหลายปฏิกริยา (Kokotailo et al., 1978) ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 จัดเป็นซีโอไลต์ที่ถูกจัดอยู่ในตระกูลเพนตะซิล (pentasil) ลักษณะของโครงสร้างประกอบด้วยหน่วยของโครงสร้างย่อย (building unit) เป็นวงแหวนห้าเหลี่ยม (five-membered ring) จำนวน 8 วง ที่เชื่อมทรงสี่หน้าของซิลิกาอะลูมินาเข้าด้วยกัน หน่วยของโครงสร้างย่อยในซีโอไลต์ ZSM-5 จะต่อเรียงกันตรงบริเวณขอบต่อเรียงกันเป็นสายโซ่ ซึ่งสายโซ่เหล่านี้ได้เชื่อมโยงต่อกันเป็นแผ่นและมีการเชื่อมโยงจากแผ่นไปเป็นโครงสร้างสามมิติ โครงสร้างผลึกของซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 เป็น orthorhombic โดยมี a = 20.1 b = 19.9 และ c = 13.4 อังสตรอม บางครั้งอาจมีโครงสร้างเป็น monoclinic โดยมี Na⁺ เป็นองค์ประกอบในหน่วยเซลล์ (unit cell) โครงสร้างของซีโอไลต์ ZSM-5 ประกอบไปด้วยช่องว่างสอง

ระบบเชื่อมตักกัน (intersection) โดยช่องว่างหนึ่งจะมีลักษณะเป็น sinusoidal การสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-5 มักใช้อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินาในช่วงตั้งแต่ 20 ขึ้นไป จนถึงการใช้ซิลิกาบริสุทธิ์ ซีโอไลต์ ZSM-5 ที่ได้ในกรณีหลังมีชื่อเรียกว่า ซิลิกาไลต์ (Silicalite) และมีการใช้สารก่อโครงสร้างซึ่งเป็นไอออนบวกของสารอินทรีย์ โดยโครงสร้างนี้จะช่วยลด การละลายของอะลูมินิต และซิลิกาไอออน และช่วยจัดเรียงโมเลกุลของน้ำเพื่อให้เกิดการจัดเรียงตัวของผลึกให้เกิดซีโอไลต์ ตามชนิดที่ต้องการ งานวิจัยของ Twaiq et al. (2004) ที่ทำการศึกษาการแตกตัวของน้ำมันปาล์มผ่าน ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่มีสัดส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 50 และ 90 พบว่า ให้ผลิตภัณฑ์ 96.8%wt และ 95.9%wt ตามลำดับ และยังพบว่ารูพรุนขนาดกลางของ ZSM-5 จะจำกัดการเข้าถึงของไฮโดรคาร์บอน ที่เป็นกิ่งหรือวง แต่จะให้ไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ตรงหรือ พาราฟินเข้าทำปฏิกิริยาและแตกตัวเป็นสาร โมเลกุลเล็กได้ (Adjaye et al., 1996) อีกทั้ง ZSM-5 จะเป็นตัวเพิ่มค่าออกเทนของสารเชื้อเพลิง เนื่องจากมีความสามารถในการคัดสรรรูปร่าง ซึ่งเกิดในขั้นตอนแรกที่แตกตัว เมื่อกรดไขมันหรือไตร กลีเซอไรด์เกิดการแตกตัวขึ้นแรกในรูพรุนแล้ว จะเกิดปฏิกิริยาอะโรมาไทเซชัน เกิดเป็นสารอะโร มาติกเป็นสารมัธยันต์และได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็น โอลิฟินส์ในที่สุด ซึ่งมีค่าออกเทนสูง (Adjaye et al., 1996)

ตัวอย่างกระบวนการที่ใช้ซีโอไลต์ ZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่

- 1) การเปลี่ยนเมทานอลหรือสารประกอบที่มีออกซิเจน (oxygenate) ไปเป็นแกโซลีน (gasoline) ที่มีค่าออกเทนสูง หรือโอเลฟิน
- 2) ปฏิกิริยาการเติมหมู่แอลคิลเช่น การสังเคราะห์เอทิลเบนซีน พาราเอทิลโทลูอิน โพรพิล เบนซีน หรือการเติมแอลคิลของโทลูอินในไซลีน
- 3) การเปลี่ยนไอโซเมอร์ของไซลีนและพาราฟินชนิดเบา เช่น $\text{C}_4\text{-C}_8$
- 4) การกำจัดไขมันในน้ำ
- 5) ปฏิกิริยาไรฟอร์มิงของเนฟทา
- 6) การสังเคราะห์เบนซีน โทลูอิน และไซลีน (BTX) จากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโซ่ตรง

2.5 การออกแบบการทดลองแบบส่วนผสมกลาง (สรรฐติชัย ชิวสุทธิศิลป์, 2557)

ตารางการออกแบบการทดลองสำหรับสร้างแบบจำลองอันดับสองหรือครอคราติก ที่ได้รับการยอมรับอย่างกว้างขวาง คือ ตารางการออกแบบการทดลองแบบส่วนผสมกลางและตาราง ออกแบบการทดลองบ็อกซ์-เบงเคน ซึ่งตารางออกแบบทั้งสองถูกคิดค้นและนำเสนอตั้งแต่ประมาณ ปี ค.ศ. 1950 แต่ในช่วงดังกล่าวเทคนิคการออกแบบการทดลอง เพื่อสร้างพื้นผิวผลตอบสนองยังไม่

เป็นที่รู้จักอย่างแพร่หลาย และวิธีการวิเคราะห์ผลอาจจะยังซับซ้อนเกินไป เนื่องจากไม่มีโปรแกรมคอมพิวเตอร์ช่วยคำนวณ แต่ปัจจุบันวิธีการออกแบบการทดลองดังกล่าวนิยมใช้อย่างแพร่หลาย ตารางการออกแบบการทดลองที่นิยมและได้รับการยอมรับในแง่การนำไปประยุกต์ใช้ในแวดวงวิชาการได้แก่วิธีการออกแบบการทดลองส่วนผสมกลาง เป็นวิธีการออกแบบการทดลองที่นิยมใช้สำหรับสร้างแบบจำลองอันดับที่ 2 โดยเป็นการออกแบบการทดลองที่ใช้กลยุทธ์การทดลองแบบเป็นลำดับขั้นดังนี้

1) เริ่มต้นจากการทดลองชุดแรกโดยใช้การออกแบบการทดลองแฟกทอเรียลแบบเต็ม

จำนวนหรือเชิงเศษส่วน โดยจำนวนการทดลองทั้งสิ้น 2^k หรือ $2 \frac{k}{N}^P$ เพื่อสร้างแบบจำลองอันดับที่ 1 (k คือจำนวนปัจจัยที่มีนัยสำคัญที่ผ่านการคัดกรองแล้วเท่านั้น) แบบผสมผสานระหว่างสองปัจจัยและทำการทดลองซ้ำที่จุดศูนย์กลางการทดลองจำนวน $n_c = 3$ ถึง 5 การทดลองเพื่อตรวจสอบความเหมาะสมและความเพียงพอของแบบจำลองอันดับหนึ่ง ว่าควรเพิ่มครอคราติกเทอมหรือไม่

2) ทำการทดลองชุดที่ 2 เป็นการทดลองเพิ่มเติมสำหรับสร้างแบบจำลองอันดับสองสำหรับกรณีที่

ผลจากการทดลองชุดแรกพบว่าสมการอันดับหนึ่งไม่เหมาะสม ถ้าต้องเพิ่มเทอมกำลังสอง ทำการทดลองเพิ่มที่จุดแกนหรือจุดสตาร์ จำนวน $n_s = 2k$ ปกติจำนวนการทดลองที่จุดสตาร์จะมีจำนวนเท่ากับสองเท่าของจำนวนปัจจัยที่ศึกษา โดยการทดลองรวมทั้งสองชุดเรียกว่าการทดลองแบบส่วนผสมกลางหรือ “ccp” เป็นการทดลองที่มีประสิทธิภาพสำหรับสร้างแบบจำลองอันดับที่ 2 โดยต้องกำหนดพารามิเตอร์ 2 ตัวได้แก่

α (Axial หรือ Star Points) คือระยะทางจากจุดศูนย์กลางการทดลองถึงจุดทดลองที่ระยะทางจากระหว่างจุดศูนย์กลางการทดลองกับจุดแฟกทอเรียลไม่เท่ากับ 1 หน่วย ระยะของจุดสตาร์จะมีค่า $\pm\alpha$ และ $\alpha > 1$ โดยค่าจะขึ้นกับคุณสมบัติของตารางออกแบบการทดลองที่ต้องการและจำนวนปัจจัยที่จะศึกษา และ

n_c (Number of Centre Points) คือจำนวนการทดลองที่จุดศูนย์กลางการทดลองซึ่งส่งผลต่อคุณสมบัติของตารางออกแบบการทดลองในด้านอื่นๆ

จากคุณสมบัติของการทดลองแบบส่วนผสมกลางสามารถทำการทดลองแบบเป็นลำดับขั้นได้ ทำให้ใช้ทรัพยากรในการทดลองได้อย่างคุ้มค่า สามารถนำผลการทดลองแต่ละชุดมาวิเคราะห์ร่วมกัน โดยสามารถวิเคราะห์ผลการทดลองแบบบล็อกได้โดยการทดลองแต่ละชุดถือว่าบล็อกต่างกัน ดังนั้นในการวิเคราะห์ผลสามารถตรวจสอบสภาวะในการทำงานในแต่ละช่วงเวลาว่าเสถียรหรือไม่ นอกจากนี้การทดลองแบบบล็อกยังช่วยลดความผิดพลาดในการทดลองทำให้การวิเคราะห์ผลมีความถูกต้องมากยิ่งขึ้น แต่มีข้อจำกัดบางประการในขั้นตอนการทำการทดลองเพราะต้องปรับเปลี่ยนระดับ

ของแต่ละปัจจัยถึง 5 ระดับคือ $\pm 1, 0, \pm \alpha$ โดยเฉพาะการปรับระดับของปัจจัยที่ระดับ $\pm \alpha$ มักทำได้ยาก สำหรับในกรณีที่ไม่เป็นจำนวนเต็มเช่น $\alpha = 1.414, 1.68, 1.732, 2.378, \text{ และ } 2.828$ ทำให้การทดลองในสถานการณ์จริงบางครั้งปรับค่าของปัจจัยได้ยาก หรือบางครั้งปรับไม่ได้เนื่องจากเครื่องมือ หรือเครื่องจักรปรับได้เฉพาะตำแหน่งที่เป็นจำนวนเต็ม

คุณสมบัติด้านการหมุนตารางออกแบบการทดลองแบบส่วนผสมกลางสำหรับสร้างแบบจำลองอันดับที่ 2 (Rotatability) คุณสมบัติแบบจำลองอันดับที่ 2 ที่สำคัญคือ ต้องสามารถทำนายค่าผลตอบตลอดช่วงการทดลองที่ศึกษาด้วยความถูกต้องและแม่นยำ โดยความแปรปรวนของค่าทำนายผลการทดลองที่จุดที่ห่างจากจุดศูนย์กลางการทดลองด้วยระยะทางเท่ากันจะมีค่าเท่ากันและคงที่ Box และ Hunter แนะนำว่าแบบจำลองอันดับที่ 2 สำหรับพื้นผิวผลตอบสนอง ควรมีคุณสมบัติด้านการหมุน “Rotatable” คือมีค่าความแปรปรวนของค่าทำนาย มีค่าคงที่สำหรับทุกเงื่อนไขการทดลองที่ทุกจุดการทดลอง $\underline{x} = (x_1, x_2, x_3, \dots, x_k)$ ที่ห่างจากจุดศูนย์กลางการทดลองเท่ากันหรือค่าความแปรปรวนของค่าทำนายจะคงที่ตลอดพื้นผิวทรงกลมของการทดลอง โดยค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของค่าทำนาย มีค่าคงที่สำหรับสร้างแบบจำลองอันดับที่ 2 ถ้าใช้การทดลองแบบส่วนผสมกลาง สังเกตได้จากคอนทัวร์ของค่าทำนายของผลตอบสนองจะมีค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานคงที่โดยจะมีรูปร่างเป็นทรงกลม การออกแบบการทดลองที่มีคุณสมบัติดังกล่าวจะมีค่าความแปรปรวนของ y เปลี่ยนแปลงเมื่อเงื่อนไขการทดลองรอบจุดศูนย์กลางการทดลองมีระยะห่างไม่เท่ากัน คุณสมบัติการหมุนเป็นหลักพื้นฐานในการเลือกการออกแบบการทดลองสำหรับปัญหาพื้นผิวผลตอบสนอง เพราะจุดประสงค์ของวิธีพื้นฐานผลตอบสนองคือต้องการหาเงื่อนไข (Optimization) และตำแหน่ง (Location) ของเงื่อนไขการทดลองที่เหมาะสมที่สุด ดังนั้นควรเลือกการออกแบบการทดลองที่สามารถให้ค่าความถูกต้องแม่นยำเท่าๆกันสำหรับการประมาณค่าผลตอบสนองในทุกทิศทาง ตารางออกแบบการทดลองที่มีคุณสมบัติด้านการหมุนความแปรปรวนของค่าทำนายจะเป็นฟังก์ชันความสัมพันธ์กับระยะทางจากจุดศูนย์กลางการออกแบบการทดลอง เนื่องจากช่วงเริ่มต้นของการศึกษาเกี่ยวกับกระบวนการผู้ทดลองมักมีความรู้ไม่มากเกี่ยวกับพื้นผิวผลตอบสนองที่จะให้คำตอบที่ดีที่สุด ดังนั้นตารางออกแบบการทดลองไม่ควรมีเอนเอียง (Bias) ของพื้นผิวการศึกษาในทิศทางใดทิศทางหนึ่ง

วิธีพื้นผิวผลตอบสนองที่ควรเลือกรูปแบบการทดลองแบบส่วนผสมกลางจะมีคุณสมบัติการหมุน โดยจะขึ้นกับการกำหนดค่าการทดลองที่จุดสตาร์หรือแอกเซียล (α) ซึ่งโดยปกติจะกำหนดโดยขึ้นอยู่กับจำนวนเงื่อนไขการทดลองที่จุดแฟกทอเรียลที่เป็นส่วนหนึ่งของการทดลองแบบผสมที่กึ่งกลาง โดยคำนวณได้จากสมการ $\alpha = (n_r)^{1/4}$

กำหนด n_F จำนวนเงื่อนไขการทดลองที่จุดแฟกทอเรียลสามารถเลือกวิธีการออกแบบการทดลองแบบแฟกทอเรียลเต็มจำนวน หรือแฟกทอเรียลเชิงเศษส่วน (2^{k-p}) ที่มีตัวเลขแสดงคุณสมบัติการทดลองตั้งแต่อันดับที่ “Resolution V” โดยในแต่ละกรณีค่า α ดังนี้ คือกรณีใช้การทดลองแบบแฟกทอเรียลเต็มจำนวนกำหนด $\alpha = (2^k)^{\frac{1}{4}}$ ส่วนกรณีใช้การทดลองแบบแฟกทอเรียลเชิงเศษส่วนเฉพาะ กำหนด $\alpha = (2^{k-p})^{\frac{1}{4}}$ ตัวอย่างการกำหนดค่า α สำหรับตารางการออกแบบการทดลองแบบส่วนผสมกลาง ศาสตราจารย์บ็อกซ์ แนะนำตารางกำหนดค่าที่แอกเซียล เพื่อให้มีคุณสมบัติด้านการหมุนและอโทกอนัลบล็อก ดังตารางที่ 2.4

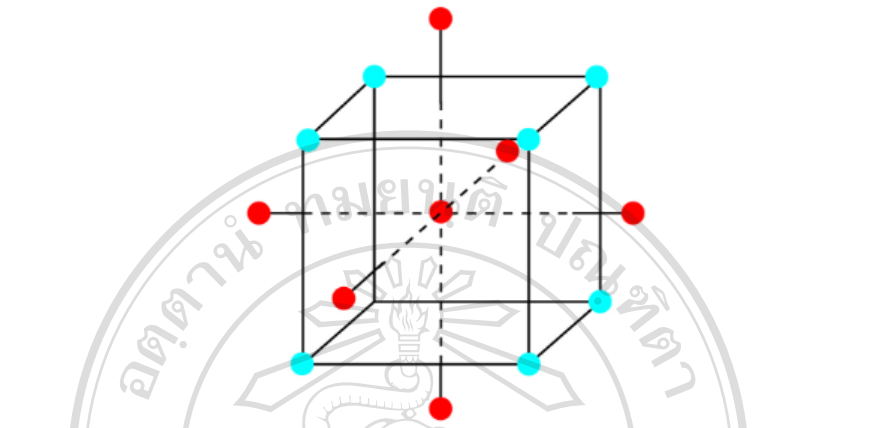
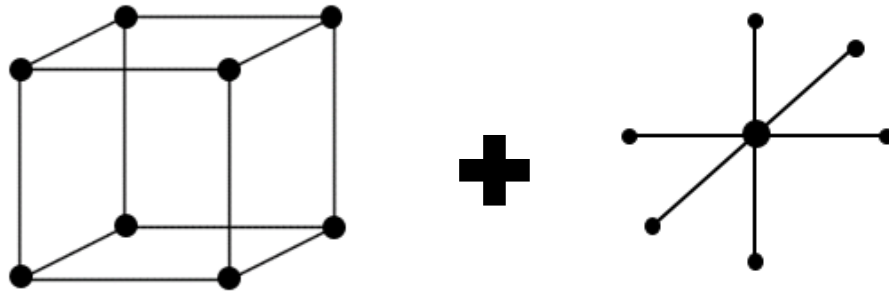
ตารางที่ 2.4 กำหนดค่าที่จุดสตาร์หรือแอกเซียล(α) สำหรับการออกแบบการทดลองแบบส่วนผสมกลาง เพื่อให้มีคุณสมบัติด้านการหมุนและอโทกอนัลบล็อก

จุดการทดลอง	จำนวนปัจจัย			
	k=2	k=3	k=4	k=5
1.1 การทดลองที่จุดแฟกทอเรียล (n_F)	$4(2^2)$	$8(2^3)$	$16(2^4)$	$16(2^{5-1})$
1.2 การทดลองที่จุดกึ่งกลาง (n_{CF})	1	1	1	1
2.1 การทดลองที่จุดแอกเซียล (n_A)	4	6	8	10
2.2 การทดลองที่จุดกึ่งกลาง (n_{CA})	1	1	1	1
รวมจำนวนการทดลอง	10	16	26	28
α สำหรับคุณสมบัติด้านการหมุน	1.4	1.7	2	2
α สำหรับคุณสมบัติด้านอโทกอนัลกรณีมีบล็อก	1.4	1.8	2.1	2.1

ตัวอย่างของตารางการออกแบบการทดลองและรูปภาพแสดงเงื่อนไขการทดลองแบบผสมผสานที่จุดกึ่งกลางกรณี 3 ปัจจัยแบบส่วนผสมกลาง (จรัล ทรัพย์เสรี, 2009) สำหรับการศึกษาตัวแปร 3 ตัว ถูกแสดงไว้ดังตารางที่ 2.5 และภาพที่ 2.2 ประกอบไปด้วย 3 ส่วน คือ ส่วนแรก Factorial Points เป็นการนำ 2-Level Full Factorial มาเป็นส่วนหนึ่งของการทดลอง ส่วนที่สอง Axial Points เป็นการปรับค่าตัวแปรใดตัวแปรหนึ่งในขณะที่กำหนดให้ค่าตัวแปรอื่นอยู่ที่ค่ากลาง (หรือค่า 0) และส่วนที่สาม Center Points เป็นการปรับค่าของตัวแปรทุกตัวแปรที่ค่ากลาง (หรือค่า 0) สำหรับตัวอย่างในตารางที่ 2.5 เลือกค่า Alpha = 1.682 หรือ ระยะจาก Axial Point ไปยัง Center Point เป็น 1.682 ซึ่งค่าดังกล่าวมักจะเลือกตามความเหมาะสมในทางปฏิบัติ

ตารางที่ 2.5 ออกแบบการทดลองแบบส่วนผสมส่วนกลางสำหรับกรณี 3 ปัจจัย

ชนิดของวิธีออกแบบการทดลอง	ลำดับการทดลอง	ปัจจัยในการทดลองที่มีนัยสำคัญ		
		x_1	x_2	x_3
Factorial Points (F)	1	-1	-1	-1
	2	-1	-1	1
	3	-1	1	-1
	4	-1	1	1
	5	1	-1	-1
	6	1	-1	1
	7	1	1	-1
	8	1	1	1
Center Points (C)	9	0	0	0
	10	0	0	0
	11	0	0	0
	12	0	0	0
	13	0	0	0
	14	0	0	0
Axial Points (A) กำหนด $\alpha = 1.682$	15	$(-\alpha)$	0	0
	16	$(+\alpha)$	0	0
	17	0	$(-\alpha)$	0
	18	0	$(+\alpha)$	0
	19	0	0	$(-\alpha)$
	20	0	0	$(+\alpha)$



ภาพที่ 2.1 แสดงเงื่อนงำการทดลองแบบผสมผสานที่จุดกึ่งกลางกรณี 3 ปัจจัย

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
 Copyright© by Chiang Mai University
 All rights reserved