

การหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล
ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับไดอะตอมไมต์
โดยวิธีพื้นผิวตอบสนอง

Optimization of Dimethyl Ether Synthesis from Methanol over Co Supported
on Diatomite Catalyst by Response Surface Method (RSA)

เมตตา บัวพันธ์ (Medta Boupan)*,** ดร.อาทิตย์ เนรมิตตกพงศ์ (Dr.Arthit Neramittagapong)**,**

ดร.ทินกร คำแสน (Dr.Tinnakorn Kumsaen)****

ดร.สุธาสิณี เนรมิตตกพงศ์ (Dr.Sutasinee Neramittagapong)¹**,***

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาถึงสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากปฏิกิริยากำจัดน้ำของเมทานอล ร่วมกับโคบอลต์บนไดอะตอมไมต์ โดยเลือกใช้วิธีการพื้นที่ผิวตอบสนอง (Response surface methodology, RSM) ด้วยวิธีการออกแบบการทดลองของบ็อกซ์-เบห์นเคน (Box-Behnken Design, BBD) ซึ่งจะศึกษาถึงความสัมพันธ์ของ อุณหภูมิของปฏิกิริยา ปริมาณของโคบอลต์ และระยะเวลาสัมผัสที่มีผลต่อร้อยละการแปลงผันของเมทานอล โดยกำหนดผลการวิเคราะห์ข้อมูลในระดับความเชื่อมั่น 95% พบค่าปัจจัยที่เหมาะสม คือ อุณหภูมิของปฏิกิริยาที่ 307 °C ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมโคบอลต์ 15% โดยน้ำหนัก และระยะเวลาสัมผัส 2.03 ชั่วโมง⁻¹ จะได้สมการในการทำนาย ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล ที่มีค่า R² เท่ากับ 98.78% สรุปได้ว่าผลงานวิจัยนี้สามารถนำสมการไปใช้ในการทำนายเพื่อผลิตไดเมทิลอีเทอร์ได้ โดยพบว่าการทดลองมีค่าความผิดพลาด (Error) ที่ไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญซึ่งสามารถยอมรับได้

ABSTRACT

In this work, the optimum conditions for the dimethyl ether synthesis were determined using response surface analysis (RSA) with Box-Behnken design. The effects of reaction temperature, Co loading, and contact time on methanol conversions were investigated. The optimum condition was found to be a temperature of 313 °C, Co loading of 15%, and contact time of 2.03 h⁻¹ with the confidence level of 95%. The prediction equation for methanol conversion was also expressed with the R² value of 98.78%. Therefore, the equation could be used for prediction of dimethyl ether synthesis without significantly error.

คำสำคัญ: พลังงานทดแทน โลหะออกไซด์ การทดลองของบ็อกซ์-เบห์นเคน

Keywords: Renewable energy, Metal oxide, Box-behnken design

¹Correspondent author: sutasineene@kku.ac.th

* นักศึกษา หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

** นักวิจัย ศูนย์วิจัยด้านการจัดสิ่งแวดล้อมและสารอันตราย และศูนย์ความเป็นเลิศด้านการจัดการสารและของเสียอันตราย ศูนย์เครือข่ายมหาวิทยาลัยขอนแก่น

*** ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

**** อาจารย์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น



บทนำ

ไดเมทิลอีเทอร์เป็นพลังงานทดแทนที่กำลังได้รับความนิยมอย่างสูง เพราะสามารถใช้ผสมร่วมกับแก๊สปิโตรเลียมเหลว (LPG) เนื่องจากมีคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีที่คล้ายคลึงกัน อีกทั้งยังมีค่าซีเทนสูง (55-60) สามารถใช้แทนน้ำมันดีเซลได้อีกด้วย [1] และยังมีอีกว่าไดเมทิลอีเทอร์เป็นพลังงานสะอาด ไม่มีส่วนผสมของกำมะถัน ดังนั้นจึงช่วยลดมลพิษที่ปล่อยออกสู่บรรยากาศได้ ซึ่งเป็นผลให้ไดเมทิลอีเทอร์ได้รับความนิยมเป็นอย่างยิ่งทั้งในเอเชียและยุโรป โดยส่วนใหญ่ถูกศึกษาเพื่อใช้ในเครื่องยนต์ดีเซลขนาดใหญ่และการนำไปใช้แทน LPG ในภาคครัวเรือน

การผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากกระบวนการกำจัดน้ำของเมทานอล เป็นที่นิยมใช้ในระดับอุตสาหกรรม [2] แต่ในการผลิตจากกระบวนการดังกล่าวมีข้อเสีย คือให้อัตราการแปลงผัน (Conversion rate) และการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ (Selectivity) ที่ต่ำ การปรับปรุงกระบวนการผลิตจึงได้รับความนิยมอย่างแพร่หลายเพื่อพัฒนาร้อยละการเลือกเกิดให้สูงขึ้นต่อไป งานวิจัยก่อนหน้านี้ได้ศึกษาปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด เช่น แกมมาอะลูมินา (γ -alumina) H-ZSM-5 [3] และ กลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาดินเบา (Clay) เช่น มอลิไนต์ [4] เกาลิน (kaolinite) [5] ที่ช่วงอุณหภูมิ 250-400 °C ความดันไม่เกิน 18 บาร์ งานวิจัยของ Pranee และคณะ [6] พบว่าไดอะตอมไมต์สามารถเร่งปฏิกิริยากำจัดน้ำของเมทานอลได้ ให้ค่าการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์สูงถึงร้อยละ 99 แต่ยังให้ค่าร้อยละการแปลงผันต่ำ จึงได้ปรับปรุงด้วยโลหะทรานซิชัน 5% โดยใช้น้ำหนักด้วยวิธีเอ็บซุ่ม (Wet-impregnation) พบว่าการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวช่วยให้อัตราการแปลงผันของเมทานอลสูงขึ้น แสดงผลลัพธ์ที่สูงที่สุดเมื่อเติมโลหะโคบอลต์ ตัวเร่งปฏิกิริยาไดอะตอมไมต์จึงเป็นที่น่าสนใจที่จะนำมาพัฒนาต่อไป และยังมีอีกว่าปัจจัยที่มีผลต่อร้อยละการแปลงผันของเมทานอลและร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ คืออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ปริมาณโคบอลต์ และระยะเวลาสัมผัส แต่ยังไม่มีการศึกษาถึงปัจจัยที่มีผลร่วมกันของตัวแปรเหล่านี้

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาถึงผลของปัจจัยร่วมระหว่างอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ปริมาณโคบอลต์ และระยะเวลาสัมผัสซึ่งในกรณีที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถหาระยะเวลาสัมผัส คือ WHSV ย่อมาจาก Weight Hourly Space Velocity ซึ่งค่านี้มีค่าเท่ากับ อัตราการไหลของแก๊ส (ปริมาตรต่อเวลา) หารด้วยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นหาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ให้ได้ร้อยละการแปลงผันของเมทานอลมากที่สุด โดยใช้วิธีพื้นที่ผิวตอบสนอง ซึ่งเป็นเทคนิคที่ได้รับความนิยมมากในปัจจุบัน ไม่ว่าจะเป็นในระดับอุตสาหกรรมหรืองานวิจัยในระดับห้องปฏิบัติการ เนื่องจากสามารถช่วยลดชุดข้อมูลของการทดลองลงได้ เมื่อต้องการศึกษาถึงปัจจัยหลายตัวแปร อีกทั้งยังช่วยลดค่าใช้จ่ายและเวลาในการดำเนินการได้เป็นอย่างดี ในงานวิจัยนี้จะใช้วิธีพื้นที่ผิวตอบสนองเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมของปัจจัยที่กล่าวมาข้างต้น โดยวิธีการออกแบบของ บ็อกซ์-เบห์นเคน

วิธีวิจัย

1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและการตรวจสอบคุณลักษณะเฉพาะ

ไดอะตอมไมต์จากจังหวัดลำปางขนาดน้อยกว่า 180 ไมโครเมตร ถูกนำมาชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4 , RCI Labscan Limited, Thailand) ความเข้มข้น 6 โมลาร์ ด้วยวิธีการรีฟลักซ์แบบปิด (Closed-Reflux) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำตะกอนมาล้างจนมี pH เท่ากับ 7 แล้วแยกตะกอนที่ได้ไปอบ ต่อมานำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยใช้ชื่อว่า DM จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยา DM มาเติมโลหะโคบอลต์ด้วยวิธีเอ็บซุ่ม โดยใช้สารละลายโคบอลต์ไนเตรท ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Asia Pacific Specialty Chemicals Limited, Australia) เป็นแหล่งของ

โคบอลต์บนไดอะทอมไมด์ ให้มีเปอร์เซ็นต์ Co โดยน้ำหนักของ Co บนตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 7.5% และ 15% ที่อุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ทำให้แห้งด้วยการอบ จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ให้ชื่อว่า 7.5%Co/DM และ 15%Co/DM

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานแล้วได้ถูกนำมาตรวจสอบปริมาณการสะสมโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิควิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของวัสดุ (TGA-50, Shimadzu, Japan) โดยเริ่มต้นจากอุณหภูมิห้องถึง 100 °C ภายใต้การไหลของไนโตรเจน ด้วยอัตราการไหล 10 °C/นาที่ และจากนั้นรักษาอุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 10 นาที และหลังจากนั้นเพิ่มอุณหภูมิขึ้น 100-700 °C มีอัตรา 10 °C/นาที่ ภายใต้การไหลของอากาศ

2. การศึกษาปฏิกิริยากำจัดน้ำของเมทานอล

การศึกษากำจัดน้ำของเมทานอลในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ โดยที่เมทานอลจะถูกป้อนเข้าไปรวมกับแก๊สไนโตรเจนซึ่งทำหน้าที่เป็นแก๊สพา ให้มีความเข้มข้นของเมทานอลต่อแก๊สไนโตรเจน 1:4 ใช้อัตราการไหลรวมของแก๊สผสมเท่ากับ 60 มิลลิลิตรต่อนาที ที่สภาวะอุณหภูมิและความดันมาตรฐาน (STP) จากนั้นวิเคราะห์หาความเข้มข้นของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์โดยใช้เครื่องวิเคราะห์ก๊าซโครมาโตกราฟ (GC, Shimadzu, GC-14B) ด้วยตัววัดสัญญาณสองชนิดคือ สัญญาณ Thermal conductivity detector (TCD) และ สัญญาณ Flame ionization detector (FID) โดยมีคอลัมน์ที่ใช้ในการแยกสาร คือ Porapak T และ Molecular Sieve 13x พร้อมทั้งคำนวณร้อยละการแปลงผันของเมทานอลและ ร้อยละการเลือกเกิดเป็นไดเมทิลอีเทอร์ ตามสมการที่ 1 และ 2 ตามลำดับ

$$\text{conversion} = \frac{\sum_{i=1}^n (n_i \times C_i)}{M + \sum_{i=1}^n (n_i \times C_i)} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Selectivity} = \frac{n_i \times C_i}{\sum_{i=1}^n (n_i \times C_i)} \times 100 \quad (2)$$

- เมื่อ M คือ โมลของเมทานอลขาออก
 n_i คือ โมลของสารผลิตภัณฑ์ทั้งหมดที่เกิดขึ้น
 C_i คือ จำนวนอะตอมของคาร์บอนในสารประกอบ
 i คือ ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา

3. การออกแบบการทดลอง

การออกแบบการทดลองแบบ Box Behnken Design ใช้ในการทดลองเมื่อมีปัจจัย (Factor) มากกว่า 3 ปัจจัยขึ้นไป เพื่อหาปัจจัยที่มีผลต่อตัวตอบสนอง (Response Variable) โดยกำหนดปัจจัย 3 ปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยากำจัดน้ำของเมทานอลดังแสดงในตารางที่ 1 โดยใช้โปรแกรม Minitab รุ่น 16 จากทั้ง 3 ปัจจัยที่ทำการศึกษา แต่ละปัจจัยมีทั้งหมด 3 ระดับ ต่ำ (-1) กลาง (0) และสูง (1) โดยการออกแบบของ BBD จะได้ชุดการทดลองทั้งหมด 15 การทดลองแสดงในตารางที่ 2

ในการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของปฏิกิริยากำจัดน้ำของเมทานอลร่วมกับทั้ง 3 ปัจจัยข้างต้น ให้อัตราการแปลงผันของเมทานอลเป็นตัวตอบสนอง จะได้สมการเชิงถดถอย ดังสมการที่ 3

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^3 \beta_i^2 X_i^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j \neq i}^3 \beta_{ij} X_i X_j + \epsilon \quad (3)$$



- โดยที่ Y คือ ร้อยละการแปลงผันของเมทานอล (%Conversion)
 X คือ ตัวแปรอิสระ (X_1 , X_2 , และ X_3 เป็นตัวแปรที่ตรงกันกับอุณหภูมิ ปริมาณของโคบอลต์ และระยะเวลาสัมผัส ตามลำดับ)
 β คือ ค่าสัมประสิทธิ์การถดถอย (Regression coefficient)
 ε คือ ค่าความคลาดเคลื่อนในการทดลอง

ผลการทดลองและอภิปรายผล

1. การหาสภาวะเหมาะสมในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากปฏิกิริยาการกำจัดน้ำของเมทานอล

ผลของร้อยละการแปลงผันของเมทานอลที่ออกแบบการทดลองแบบ Box-Behnken แสดงในตารางที่ 2 ผลที่ได้จากตารางจะถูกนำมาวิเคราะห์เชิงสถิติ เพื่อนำไปใช้ทำนายร้อยละการแปลงผันของเมทานอลดังต่อไปนี้

2. ผลการวิเคราะห์ทางสถิติ

2.1 สมการการทำนายร้อยละการแปลงผันของเมทานอล

การสร้างสมการเชิงถดถอยจากสมการที่ 3 สามารถพิจารณาค่าสัมประสิทธิ์เชิงถดถอย ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% แสดงในตารางที่ 3 จะพิจารณาจาก P-Value ที่น้อยกว่า 0.05 พบว่าอิทธิพลหลักที่มีผลต่อร้อยละการแปลงผันของเมทานอล ได้แก่ อุณหภูมิของปฏิกิริยา ปริมาณของโคบอลต์ และระยะเวลาในการสัมผัส และเมื่อพิจารณาผลของอิทธิพลร่วมที่มี P-Value น้อยกว่า 0.05 คือ อุณหภูมิของปฏิกิริยากับปริมาณของโคบอลต์ อุณหภูมิของปฏิกิริยากับระยะเวลาในการสัมผัส และปริมาณของโคบอลต์กับระยะเวลาในการสัมผัส มี P-Value ส่วนอิทธิพลของปัจจัยกำลังสองพบว่ามี P-Value มากกว่า 0.05 นั้นแสดงถึง ข้อมูลดังกล่าวไม่มีนัยสำคัญต่อแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ แต่เมื่อพิจารณาความน่าเชื่อถือของข้อมูลจากค่า R^2 พบว่าค่า R^2 (adj) ที่ได้จากการตัดทอนที่ไม่มีนัยสำคัญออกจากสมการมีค่า 96.6% ซึ่งมีค่าน้อยกว่า R^2 ที่ได้จากสมการรูปเต็ม แสดงให้เห็นว่าการสร้างสมการการทำนายในรูปแบบเต็มมีความแม่นยำมากกว่า ดังนั้นจะสร้างสมการการทำนายทางคณิตศาสตร์ได้ดังสมการที่ 4

$$\begin{aligned} \%Conversion = & 28.06 + 27.713X_1 + 12.637X_2 - 19.1X_3 + 12.225X_1X_2 - 14.2X_1X_3 - 12.65X_2X_3 + 2.229X_1^2 + 1.629X_2^2 \\ & + 2.854X_3^2 \end{aligned} \quad (4)$$

2.2 การตรวจสอบคุณภาพของข้อมูล

การตรวจสอบคุณภาพของข้อมูล แสดงในรูปที่ 1 การกระจายตัวของชุดข้อมูลพิจารณาได้จาก รูปที่ 1a และ 1b แสดงให้เห็นว่าชุดข้อมูลที่ได้มีการกระจายตัวแบบปกติและถูกต้อง เมื่อพิจารณาความเป็นอิสระต่อกันของชุดข้อมูล ดังรูปที่ 2c พบว่าข้อมูลมีความการกระจายตัวแบบไม่เป็นรูปแบบ แสดงว่าส่วนเหลือมีค่าความแปรปรวนคงที่ ส่วนรูปที่ 1d พบว่าข้อมูลที่ได้มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ แสดงถึงค่าส่วนเหลือเป็นอิสระต่อกัน จากข้อมูลข้างต้นจึงสรุปได้ว่าชุดทดลองนี้เป็นไปตามข้อตกลงเบื้องต้นของการวิเคราะห์ข้อมูลโดยใช้ การวิเคราะห์ผ่านค่าความแปรปรวน (ANOVA) จึงสรุปได้ว่าสมการการทำนายที่ได้จากการทดลองนี้มีความถูกต้องและน่าเชื่อถือ

2.3 การวิเคราะห์ค่าความแปรปรวน

การวิเคราะห์ความแปรปรวนเพื่อวิเคราะห์ความเหมาะสมและความพอเพียงของสมการที่สร้างขึ้น แสดงไว้ในตารางที่ 4 โดยใช้ F-test ในการตรวจสอบ ซึ่งจะเปรียบเทียบค่า F กับ F – Critical ที่ได้จากการเปิดตาราง F Distribution ที่ระดับนัยสำคัญ 95% ยกตัวอย่างเช่น พิจารณาค่า F – Critical ของ Lack-of-Fit คือ $F(0.05, 3, 2)$ เท่ากับ 19.16 แสดงในตารางที่ 3 พบว่าถ้าค่า F มีค่ามากกว่าหรือเท่ากับค่า F – Critical แสดงว่าปัจจัยดังกล่าวมีผลต่อร้อยละการ

แปลงผันของเมทานอล เมื่อพิจารณาค่า F ของปัจจัยอื่นๆ พบว่าเทอมของปัจจัยหลัก (อุณหภูมิ ระยะเวลาสัมผัส และ ปริมาณของโคบอลต์) และเทอมของปัจจัยร่วมกัน (อุณหภูมิของปฏิกิริยากับปริมาณของโคบอลต์ อุณหภูมิของปฏิกิริยากับระยะเวลาในการสัมผัส และปริมาณของโคบอลต์กับระยะเวลาในการสัมผัส) มีค่า F มากกว่า F-Critical สรุปได้ว่า ปัจจัยเหล่านี้มีผลต่อร้อยละการแปลงผันของเมทานอล และเทอมของปัจจัยกำลังสอง (Square) ไม่มีผลต่อค่าตอบสนอง เนื่องจากค่า F-Critical มีค่ามากกว่า F ซึ่งสอดคล้องกับค่า P-Value และเมื่อพิจารณาความแม่นยำของข้อมูลจากค่า Lack of Fit พบว่าค่า F-Lack of Fit มีเท่ากับ 0.031 ซึ่งค่าน้อยกว่าค่า F-Critical (19.16) สรุปได้ว่าค่าความคลาดเคลื่อนไม่มีนัยสำคัญต่อการทดลอง

เพื่อยืนยันสมการการทำนายจึงได้จัดทำกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลที่ได้จากสมการและค่าจากการทดลอง แสดงในรูปที่ 2 จากกราฟจะเห็นว่าค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลทั้ง 2 สถานะนั้นเรียงตัวกันอยู่บนแนวเส้นตรง ($y=x$) กล่าวได้ว่าสามารถนำสมการมาใช้ในการทำนายการทดลองได้จริง

เมื่อพิจารณาผลของอิทธิพลหลักต่อร้อยละการแปลงผันของเมทานอล ในรูปที่ 3a แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิ พบว่าอุณหภูมิมีผลกระทบที่โดดเด่นต่อการเกิดปฏิกิริยา ร้อยละการแปลงผันของเมทานอลจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เพราะปฏิกิริยาการกำจัดน้ำของเมทานอลเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิช่วยลดการแปลงผันสมดุล (Equilibrium conversion) ของปฏิกิริยา [7] ส่งผลให้ร้อยละการแปลงผันของเมทานอลสูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เมื่อตรวจสอบอิทธิพลของการเติมโลหะโคบอลต์ต่อปฏิกิริยา พบว่าการร้อยละการแปลงผันของเมทานอลแปรผันตามปริมาณโลหะที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากการปรับปรุงด้วยโลหะโคบอลต์ช่วยเพิ่มความแข็งแรงของค่าการดูดซับทางเคมี (Chemisorption) [8] ซึ่งจากงานวิจัยของ Said และคณะ [9] ได้อธิบายกลไกของการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดน้ำของเมทานอลไว้ว่า เมทานอล 2 โมเลกุลจะถูกดูดซับทางเคมีบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ตำแหน่ง หนึ่งในตำแหน่งตัดพันธะ OH ส่วนอีกหนึ่งตำแหน่งตัดพันธะ H ดังนั้นอาจสรุปได้ว่าค่าแรงดูดซับทางเคมีที่มากขึ้นจากการปรับปรุงด้วยโลหะ Co ทำให้เมทานอลสามารถแตกพันธะเพื่อเปลี่ยนไปเป็นไดเมทิลอีเทอร์ได้ง่ายกว่าเดิม ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับปรุงด้วยโลหะ Co ให้ร้อยละการแปลงผันของเมทานอลที่สูงขึ้น แต่การเพิ่มขึ้นของค่าระยะเวลาสัมผัส ดังรูปที่ 3c มีผลทางด้านลบต่อปฏิกิริยา พบว่าเมื่อ ระยะเวลาสัมผัส มีค่าสูงจะให้ร้อยละการแปลงผันของเมทานอลที่ลดลง เพราะที่ระยะเวลาสัมผัสต่ำนั้นๆ หมายถึงการเพิ่มเวลาสัมผัสทำให้สารตั้งต้นทำปฏิกิริยาอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ได้นานขึ้น ตรงกับงานวิจัยของ Tavan และคณะ [2]

เมื่อทำการเปรียบเทียบปัจจัยร่วม (Interaction) ของแต่ละปัจจัย ดังรูปที่ 4a-4c รูปที่ 4a ผลระหว่าง การเติมโลหะโคบอลต์ และระยะเวลาสัมผัส พบว่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณโลหะโคบอลต์และลดค่าระยะเวลาสัมผัส ซึ่งยืนยันได้จากค่าสัมประสิทธิ์ของตัวแปรในสมการที่ 4 ในรูปที่ 4b ผลระหว่างอุณหภูมิ และระยะเวลาสัมผัส พบว่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลมีค่ามากที่อุณหภูมิสูงและค่าระยะเวลาสัมผัสต่ำๆ และรูปที่ 4c ผลระหว่างอุณหภูมิและปริมาณการเติมโคบอลต์ พบว่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิและปริมาณการเติมโคบอลต์เพิ่มขึ้น

3. การวิเคราะห์พื้นที่ผิวตอบสนอง

เมื่อนำข้อมูลที่ได้ออกมาหาสถานะที่เหมาะสม โดยใช้ฟังก์ชัน Response Optimization พบว่าสถานะที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์เมทานอลที่ให้ร้อยละการแปลงผันของเมทานอลสูง คือ อุณหภูมิของปฏิกิริยา เท่ากับ 313 °C ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมโคบอลต์ 15% โดยน้ำหนัก และระยะเวลาสัมผัส 2.03 ชั่วโมง⁻¹ ซึ่งให้ร้อยละการแปลงผันของเมทานอลถึงร้อยละ 90.7 ดังรูปที่ 4 จากนั้นได้นำสภาวะดังกล่าวไปทดลองซ้ำอีกครั้งเพื่อตรวจสอบความถูกต้องของสมการ



จากผลการทำการทดลองซ้ำ 3 ซ้ำ ดังแสดงในตารางที่ 5 พบว่าค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลที่ได้จากการทดลองมีค่าน้อยกว่าที่สมการได้ทำนายไว้ อาจเนื่องมาจากปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลแล้ว จากงานวิจัยของ Bang และคณะ [10] ได้สร้างสมการค่าคงที่สมดุล (Equilibrium Constant, K_p) ซึ่งจากสมการสามารถหาร้อยละการแปลงผันของเมทานอลที่สภาวะสมดุลได้ พบว่าปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 313 °C ให้ค่าร้อยละการแปลงสภาวะสมดุลอยู่ที่ร้อยละ 84.08 แต่จะเห็นว่าผลการทดลองที่ 9 และ 14 ในตารางที่ 2 ให้ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลเกินสมดุล เพราะค่าสมดุลที่ได้จากการศึกษาพิจารณาเฉพาะระบบที่มี เมทานอล ไคเมทิลอีเทอร์ และน้ำ ซึ่งในความเป็นจริงแล้วเมทานอลสามารถเกิดไปเป็นฟอร์มัลดีไฮด์ได้อีกด้วย อาจเป็นไปได้ว่าร้อยละการแปลงผันที่เกิดขึ้นค่าสมดุลนี้เปลี่ยนไปเป็นไคเมทิลอีเทอร์และฟอร์มัลดีไฮด์ ดังนั้นจึงได้หาสภาวะที่เหมาะสมใหม่ โดยกำหนดให้ร้อยละการแปลงผันของเมทานอลมีค่าเท่ากับร้อยละ 84 พบว่าสภาวะที่เหมาะสมคือ อุณหภูมิของปฏิกิริยา เท่ากับ 307 °C ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เดิมโคบอลต์ 15% โดยน้ำหนัก และระยะเวลาสัมผัส 2.03 ชั่วโมง จะเห็นได้ว่าการใช้โปรแกรมมาช่วยในการหาสภาวะที่เหมาะสมจะทำให้สามารถลดอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาลงได้ ซึ่งเป็นการพัฒนากระบวนการผลิตให้มีต้นทุนที่ต่ำลง

4. การตรวจสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากรูปที่ 6 แสดงเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 15%Co/DM สำหรับปฏิกิริยากำจัดน้ำของเมทานอลเพื่อผลิตไคเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิ 313 °C พบว่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลคงที่อยู่ที่ประมาณร้อยละ 84 ตลอดช่วงเวลา 24 ชั่วโมง แสดงถึงเสถียรภาพที่ดีของตัวเร่งปฏิกิริยา และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วไปทดสอบโค้ก (Coke) ด้วยเทคนิค TGA พบว่าน้ำหนักที่หายไปทั้งหมดเป็นการหายไปของน้ำในช่วงอุณหภูมิ 100-200 °C และในช่วงอุณหภูมิ 450-700 °C พบการสะสมของโค้กเล็กน้อยเพียง 0.8% แสดงให้เห็นว่าโลหะโคบอลต์ช่วยขัดขวางการสะสมของไฮโดรคาร์บอนบนพื้นผิวได้ ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า ค่าความเป็นกรดแก่บนพื้นผิวที่แรงเกินไปจะทำให้เกิดไฮโดรคาร์บอนปกคลุมพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นไปได้ว่า Co ทำให้การสะสมของไฮโดรคาร์บอนไม่ขึ้นกับพื้นที่ผิวความเป็นกรดแก่ เพราะโลหะ Co ทำให้คาร์บอนหลุดจากพื้นที่ผิวได้ง่าย จึงไม่เกิดการสะสมของคาร์บอนบนพื้นผิวจนกลายเป็นคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ที่จะเกิดเป็นโค้ก ดังนั้นจะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 15%Co/DM มีความเหมาะสมที่จะนำไปใช้ในการสังเคราะห์ไคเมทิลอีเทอร์ เนื่องจากให้ร้อยละการแปลงผันของเมทานอลที่สูงและมีแนวโน้มการเกิดโค้กที่ต่ำ อีกทั้งยังเสถียรภาพที่ดีตลอดช่วงเวลา 24 ชั่วโมง

สรุป

การหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับสังเคราะห์ไคเมทิลอีเทอร์จากเมทานอล โดยเลือกวิธีพื้นที่ผิวตอบสนอง ที่มีการออกแบบการทดลองแบบ Box Behnken Design ซึ่งจะศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยา 3 ปัจจัย คือ อุณหภูมิของปฏิกิริยา ปริมาณของโคบอลต์ และระยะเวลาสัมผัส ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% พบว่าอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยามีอิทธิพลต่อการเร่งปฏิกิริยามากที่สุด รองลงมาคือระยะเวลาสัมผัส และปริมาณของโคบอลต์ ซึ่งได้ค่าปัจจัยที่เหมาะสมดังต่อไปนี้ อุณหภูมิของปฏิกิริยา เท่ากับ 307 °C ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เดิมโคบอลต์ 15% โดยน้ำหนัก และระยะเวลาสัมผัส 2.03 ชั่วโมง⁻¹ และเมื่อทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่ง 15%Co/DM ให้ค่าร้อยละการแปลงผันเมทานอลที่ตลอดช่วงเวลา 24 ชั่วโมง แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 15%Co/DM มีเสถียรภาพที่ดี เหมาะสมที่จะนำมาใช้สังเคราะห์ไคเมทิลอีเทอร์จากปฏิกิริยากำจัดน้ำของเมทานอล และยังสามารถสร้างสมการทำนายได้ดังนี้ ร้อยละการแปลงผันของเมทานอล = $28.06 + 27.713X_1 + 12.637X_2 - 19.1X_3 + 12.225X_1X_2 - 14.2X_1X_3 - 12.65X_2X_3 + 2.229X_1^2 + 1.629X_2^2 + 2.854X_3^2$ ซึ่งมีค่า R^2 เท่ากับ 98.78% เมื่อตรวจสอบความถูกต้องและความแม่นยำของชุดข้อมูลพบว่าสมการดังกล่าวมีความน่าเชื่อถือและสามารถนำไปใช้งานได้จริง

เอกสารอ้างอิง

1. Park SH, Lee CS. Applicability of Dimethyl Ether (DME) in a compression ignition engine as an alternative fuel. *Energ Convers Manage* 2014; 86: 848-863.
2. Tavan Y, Hasanvandian R. Two practical equations for Methanol dehydration reaction over HZSM-5 catalyst – Part I: Second order rate equation. *Fuel* 2015; 142: 208-214.
3. Fu Y, Hong T, Chen J, Auroux A, Shen J. Surface acidity and the dehydration of Methanol to Dimethyl Ether. *Thermochim Acta* 2005; 434: 22-26.
4. Khandan N, Kazemeini M, Aghaziarati M. Determining an optimum catalyst for liquid-phase Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether. *Appl Catal A-Gen* 2008; 349: 6-12.
5. Solyman SM, Betiha MA. The performance of chemically and physically modified local Kaolinite in Methanol dehydration to Dimethyl Ether. *Egypt J Petrol* 2014; 23: 247-254.
6. Pranee W, Neramittagapong S, Assawasaengrat P, Neramittagapong A. Methanol dehydration to Dimethyl Ether over strong-acid-modified Diatomite catalysts. *Energ Source Part A* 2016; 38: 3109-3155.
7. Mardanpour MM, Sadeghi R, Ehsani M R, Esfahany M N. Enhancement of Dimethyl Ether production with application of hydrogen-permselective Pd-based membrane in fluidized bed reactor. *J Ind Eng Chem* 2012; 18: 1157-1165.
8. Chieh C. [Internet]. Canada: Heterogeneous Catalysts. Available from: <http://www.science.uwaterloo.ca/~cchieh/cact/applychem/heterocat.html>
9. Said A E-A A, Abd El-Wahab M M, El-Aal M A. The catalytic performance of sulfated Zirconia in the dehydration of Methanol to Dimethyl Ether. *J Mol Catal A-Chem* 2014; 394: 40-47.
10. Diep BT, Wainwright MS. Thermodynamic equilibrium constants for the Methanol-Dimethyl Ether-water system. *J Chem Eng Data* 1987; 32: 330-333.



ตารางที่ 1 ปัจจัยและระดับของปัจจัยในการออกแบบการทดลอง

ปัจจัย	ระดับปัจจัย		
	ต่ำ (-1)	กลาง (0)	สูง (1)
X_1 : อุณหภูมิของปฏิกิริยา ($^{\circ}\text{C}$)	250	300	350
X_2 : ปริมาณของโคบอลต์ (%wt)	0	7.5	15
X_3 : ระยะเวลาสัมผัส, WHSV (hr^{-1})	2.03	6.095	10.16

ตารางที่ 2 ร้อยละการแปลงผันของเมทานอลของแต่ละชุดการทดลอง

การทดลอง	ปัจจัยที่ศึกษา			ร้อยละการแปลงผันของเมทานอล	
	-1	0	1	การทดลอง	การทำนาย
1	350	7.5	10.16	26.7	27.5
2	300	0	10.16	12.2	13.5
3	300	15	10.16	12.2	13.4
4	250	7.5	10.16	3.9	0.5
5	300	15	2.03	78.2	76.9
6	300	7.5	6.095	25.2	28.1
7	250	0	6.095	1.7	3.8
8	300	0	2.03	27.6	26.4
9	350	7.5	2.03	90.8	94.2
10	250	15	6.095	2.5	4.6
11	300	7.5	6.095	22.7	28.1
12	300	7.5	6.095	36.3	28.1
13	250	7.5	2.03	11.2	10.3
14	350	15	6.095	86.6	84.5
15	350	0	6.095	36.9	34.8

ตารางที่ 3 ผลการวิเคราะห์สัมประสิทธิ์ของสมการเชิงถดถอยแบบ coded units

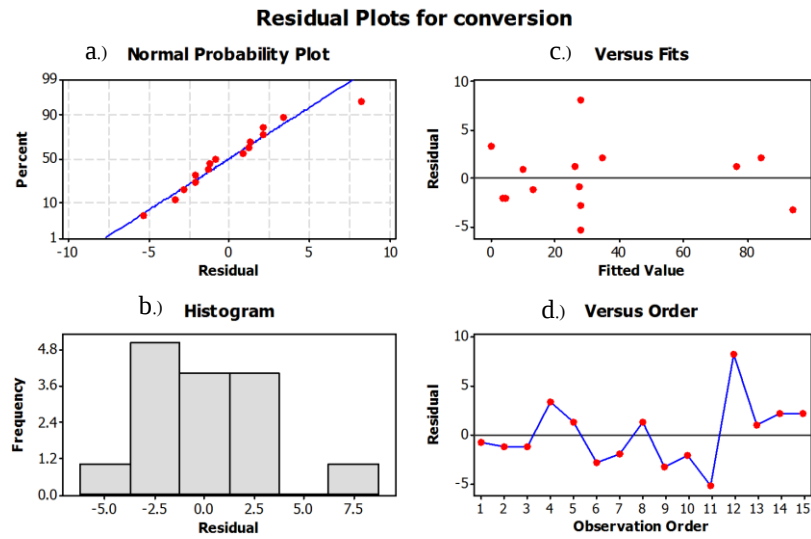
Term	Coefficient	P-value
Constant	28.067	0.000
Temperature, (X_1)	27.713	0.000
Percent Co, (X_2)	12.637	0.001
WHSV, (X_3)	-19.1	0.000
Temp *Temp, (X_1^2)	2.229	0.474
Percent Co * Percent Co, (X_2^2)	1.629	0.596
WHSV * WHSV, (X_3^2)	2.854	0.367
Temp * Percent Co, ($X_1 * X_2$)	12.225	0.007
Temp * WHSV, ($X_1 * X_3$)	-14.2	0.004
Percent Co * WHSV, ($X_2 * X_3$)	-12.65	0.006
R^2	98.78%	
$R^2(\text{adj})$	96.60%	

ตารางที่ 4 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของสมการเชิงถดถอย

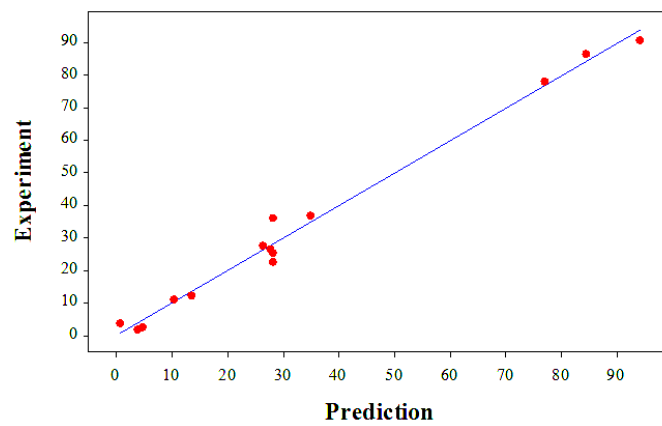
Source	DF	SS	MS	F	F–Critical
Regression	9	12435.5	1381.72	45.15	4.82
Linear	3	10340.0	3446.66	112.63	5.05
temp	1	6143.9	6143.86	200.77	6.61
percent Co	1	1277.7	1277.65	41.75	6.61
WHSV	1	2918.5	2918.48	95.37	6.61
temp*temp	1	13.6	18.35	0.60	6.61
percent Co*percent Co	1	7.4	9.80	0.32	6.61
WHSV*WHSV	1	30.1	30.08	0.98	6.61
Interaction	3	2044.5	681.48	22.27	5.05
temp*percent Co	1	597.8	597.80	19.53	6.61
temp*WHSV	1	806.6	806.56	26.36	6.61
percent Co*WHSV	1	640.1	640.09	20.92	6.61
Residual Error	5	153.0	30.60		
Lack-of-Fit	3	48.2	16.07	0.31	19.16
Pure Error	2	104.8	52.40		
Total	14	12588.5			

ตารางที่ 5 ผลการทดลองเทียบกับสมการการทำนายที่จุดเหมาะสมที่สุด

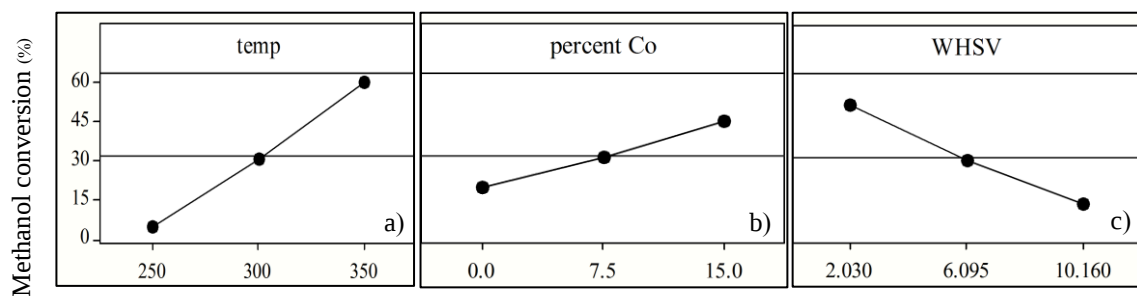
การทำซ้ำ	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงผันของเมทานอล		
	การทดลอง	แบบจำลอง	ความคลาดเคลื่อน (%)
ครั้งที่ 1	83.5	90.7	7.63
ครั้งที่ 2	84.7	90.7	6.61
ครั้งที่ 3	83.9	90.7	6.94



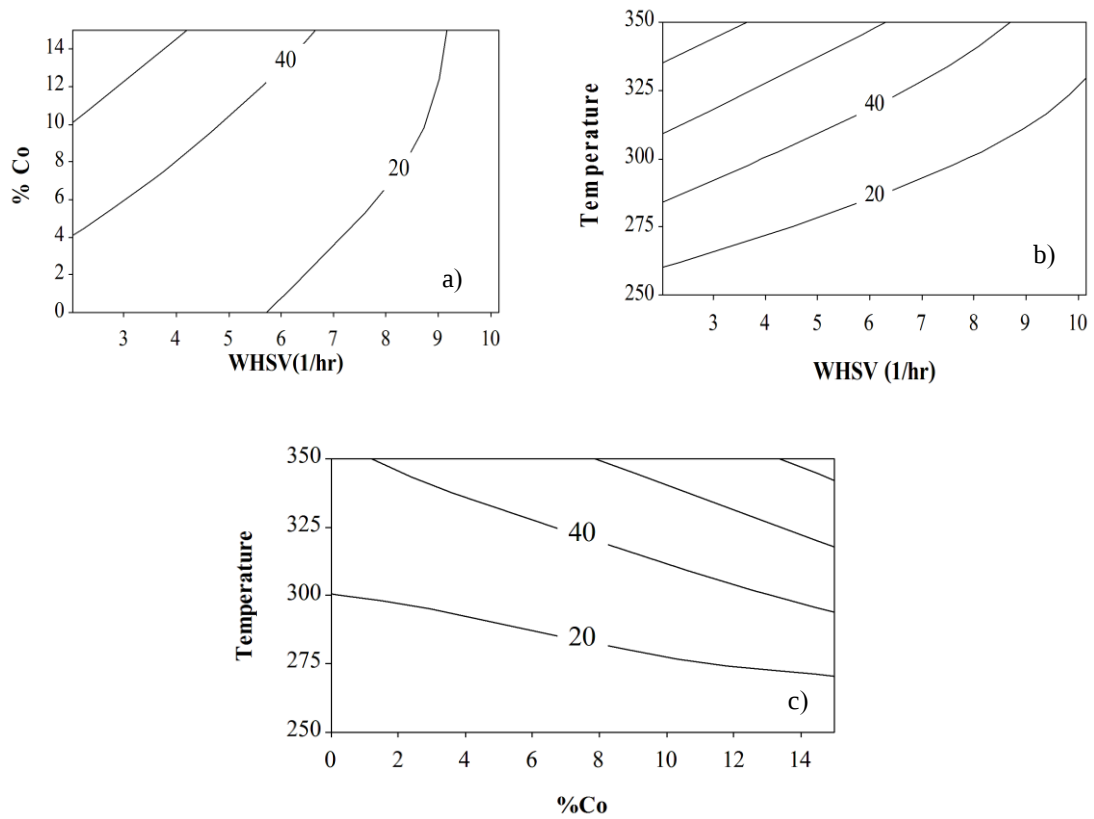
ภาพที่ 1 ผลของ Residual Plots ของร้อยละการแปลงผันของเมทานอล



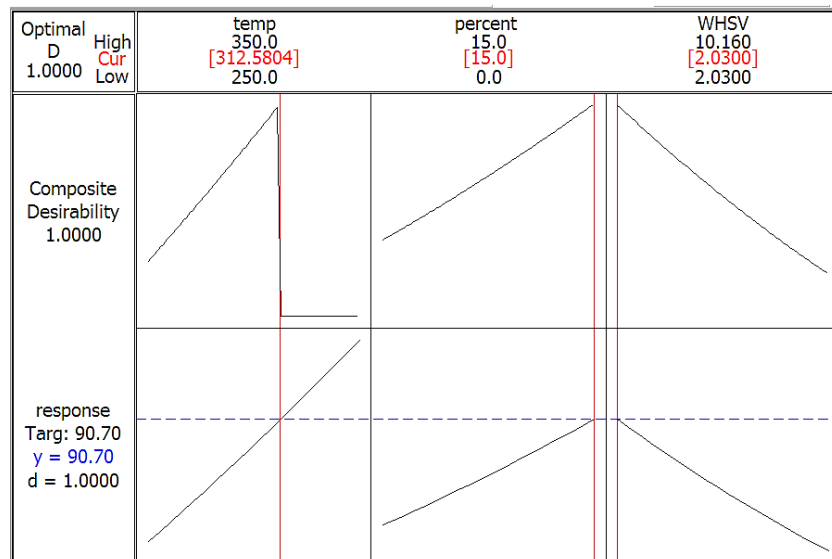
ภาพที่ 2 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลที่ได้จากการทดลองกับค่าที่ได้สมการการทำนาย



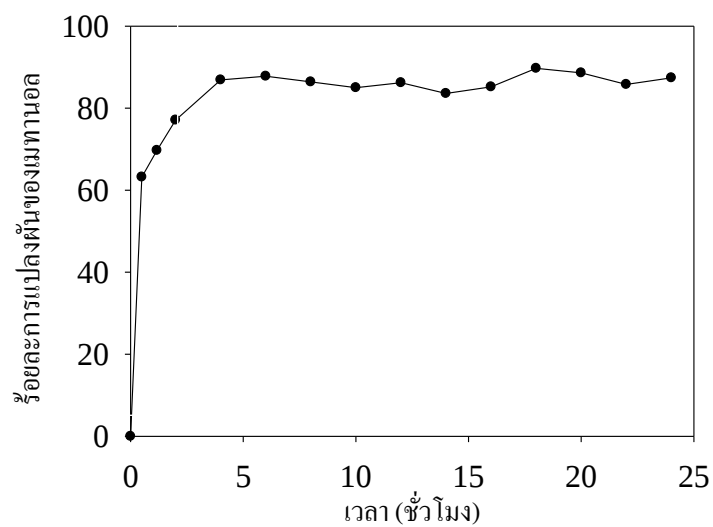
ภาพที่ 3 อิทธิพลหลักของปัจจัยที่ศึกษาต่อร้อยละการแปลงผันของเมทานอล



ภาพที่ 4 อิทธิพลร่วมของปัจจัยที่ศึกษาต่อร้อยละการแปลงผันของเมทานอล



ภาพที่ 5 แสดงสถานะที่เหมาะสม โดยใช้ฟังก์ชัน Response Optimization



ภาพที่ 6 การทดสอบเสถียรภาพในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา 15%Co/DM ภายใต้สภาวะ อุณหภูมิที่ 313 °C ระยะเวลาสัมผัส 2.03 ชั่วโมง⁻¹