

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 สารหล่อลื่น [1, 5-8]

สารหล่อลื่น (lubricants) คือ สารอินทรีย์หรือสารอนินทรีย์ที่ใช้ลดแรงเสียดทานระหว่างผิวของแข็งโดยมีหน้าที่หลักคือช่วยลดการสึกหรอและความเสียหายอันอาจเกิดจากการเสียดสีของผิวโลหะได้ ดังนั้นสารหล่อลื่นจึงมีความจำเป็นมากในทุกภาคอุตสาหกรรมที่มีการใช้เครื่องจักรและภาคการขนส่ง โดยสถานะของสารหล่อลื่นมีทั้งที่เป็นของแข็งหรือของเหลว แต่สารหล่อลื่นที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวางจะอยู่ในสถานะของเหลวเป็นส่วนใหญ่เป็นที่รู้จักในชื่อของน้ำมันหล่อลื่น (lubricating oil) โดยหน้าที่ของน้ำมันหล่อลื่นมีดังนี้

1. การหล่อลื่น เกิดจากฟิล์มบางๆของน้ำมันหล่อลื่นจะทำหน้าที่เคลือบผิวโลหะหรือชิ้นงานที่มีการเคลื่อนที่เพื่อไม่ให้เกิดการเสียดสีกันโดยตรง
2. การระบายความร้อน เป็นหน้าที่สำคัญข้อหนึ่งสำหรับน้ำมันหล่อลื่นเครื่องยนต์ ซึ่งจะต้องระบายความร้อนจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงในกระบอกสูบ
3. การทำความสะอาด น้ำมันหล่อลื่นจะเป็นตัวทำความสะอาดคราบเขม่าหรือคราบสกปรกอื่นๆบนพื้นผิวของชิ้นงานที่หล่อลื่น
4. การเกิดสนิมและการกัดกร่อน น้ำมันหล่อลื่นที่ดีจะต้องไม่มีสารที่ทำให้เกิดการกัดกร่อนและสามารถปกป้องพื้นผิวของโลหะจากการที่ทำให้เกิดการกัดกร่อน เช่น ไอน้ำหรือแก๊สกรดที่เกิดจากการเผาไหม้

โดยทั่วไปน้ำมันหล่อลื่นจะมีองค์ประกอบหลักเป็นน้ำมันพื้นฐาน (base oil) 80-98% (โดยปริมาตร) ซึ่งเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเหลว และอีก 2-20% เป็นสารเติมแต่ง (additives) ใช้เพื่อปรับปรุงสมบัติและสมรรถนะของน้ำมันพื้นฐาน กระบวนการผลิตน้ำมันหล่อลื่นเป็นหน่วยหนึ่งที่สำคัญของโรงกลั่นน้ำมัน โดยสารป้อน (feedstock) ที่เข้ากระบวนการได้จากหน่วยกลั่นสุญญากาศ (vacuum distillation unit) เป็นน้ำมันหนักที่มีโมเลกุลใหญ่ (จำนวนอะตอมของคาร์บอนในช่วง 25 - 40 อะตอม) และมีจุดเดือดสูง (> 350 องศาเซลเซียส) และมีองค์ประกอบอื่น ๆ เจือปนหลายชนิด เช่น กำมะถันอินทรีย์โมเลกุลใหญ่ สารประกอบไนโตรเจน โลหะหนัก ยางมะตอย (asphalt) เป็นต้น เพื่อให้ได้น้ำมันหล่อลื่นคุณภาพดีและมีสมบัติตามมาตรฐาน จำเป็นต้องผ่านกระบวนการแยก (separation) หลายขั้นตอนทำให้กระบวนการมีการลงทุนสูงและสิ้นเปลืองพลังงาน

น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานแบ่งออกได้เป็น 3 ประเภท ได้แก่ น้ำมันพืชหรือสัตว์ น้ำมันแร่ และน้ำมันสังเคราะห์ เป็นต้น

1. น้ำมันหรือสัตว์ (vegetable or animal oil) เป็นน้ำมันหล่อลื่นประเภทแรกที่มีมนุษย์นำมาใช้โดยมีสมบัติเป็นสารหล่อลื่นที่ดี สามารถย่อยสลายได้ง่ายตามธรรมชาติและไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม แต่เนื่องจากมีความคงตัวทางเคมีต่ำและเสื่อมสภาพได้ง่ายในขณะใช้งานเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันแร่ปัจจุบันจึงใช้เป็นน้ำมันหล่อลื่นน้อย อย่างไรก็ตามด้วยสมบัติที่มีชีวและความหนืดต่ำจึงนิยมใช้เป็นสารเติมแต่งในน้ำมันแร่เพื่อเพิ่มความเป็นชีวและความลื่น



2. น้ำมันจากปิโตรเลียมหรือน้ำมันแร่ (mineral oil) เป็นน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานที่นิยมใช้มากที่สุดในปัจจุบัน น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานชนิดนี้ผลิตจากไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาวที่ได้จากกระบวนการกลั่นน้ำมันดิบ แบ่งออกได้เป็น 3 ประเภทคือ น้ำมันพาราฟิน (paraffinic oils) น้ำมันแนฟทินิก (naphthenic oils) และ น้ำมันแอโรแมติก (aromatic oils)

3. น้ำมันหล่อลื่นสังเคราะห์ (synthetic base oil) เป็นน้ำมันที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยกระบวนการทางเคมีโดยมีโครงสร้างที่แตกต่างกันตามชนิดของสารตั้งต้นที่ใช้สังเคราะห์ ส่งผลให้มีสมบัติทางกายภาพและทางเคมีที่หลากหลาย

2.2 สารหล่อลื่นสังเคราะห์

สารหล่อลื่นสังเคราะห์ คือ สารหล่อลื่นที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยกระบวนการทางเคมีโดยทั่วไป สารหล่อลื่นเหล่านี้จะมีราคาแพงกว่าสารหล่อลื่นจากปิโตรเลียม แต่มีสมรรถนะในการหล่อลื่นสูงกว่าส่วนใหญ่ใช้เป็นน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานในงานพิเศษเฉพาะที่ต้องการสมบัติพิเศษในด้านดัชนีความหนืดสูง จุดไหลเทต่ำ และมีการระเหยต่ำ เป็นต้น ตัวอย่างของน้ำมันสังเคราะห์ที่นิยมใช้กันมากมีดังนี้

2.2.1. ประเภทพอลิแอลฟาโอเลฟิน (polymerized alpha olefin) เป็นสารที่มีค่าดัชนีความหนืดสูงมาก มีจุดไหลเทต่ำ การระเหยต่ำ และมีความต้านทานต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันดี ปัจจุบันนิยมใช้มากขึ้นเนื่องจากราคาในการผลิตถูกลง

2.2.2. ประเภทพอลิไกลคอล (polyglycol) เป็นสารที่มีจุดเดือดสูงและจุดไหลเทต่ำนิยมใช้ในงานที่มีอุณหภูมิสูง เช่น น้ำมันเบรก และน้ำมันไฮดรอลิกที่ไม่ติดไฟ เป็นต้น

2.2.3. ประเภทเอสเทอร์ (esters) เป็นสารที่มีค่าดัชนีความหนืดสูงมาก มีการระเหยต่ำ และสามารถเกาะกับพื้นผิวโลหะได้ดี นิยมใช้เป็นน้ำมันพื้นฐานในงานที่ต้องทำงานในภาวะที่อุณหภูมิมีการเปลี่ยนแปลงในช่วงกว้าง เช่น น้ำมันเทอร์โบของเครื่องบินไอพ่น

2.3 สารหล่อลื่นสังเคราะห์ประเภทเอสเทอร์ [1]

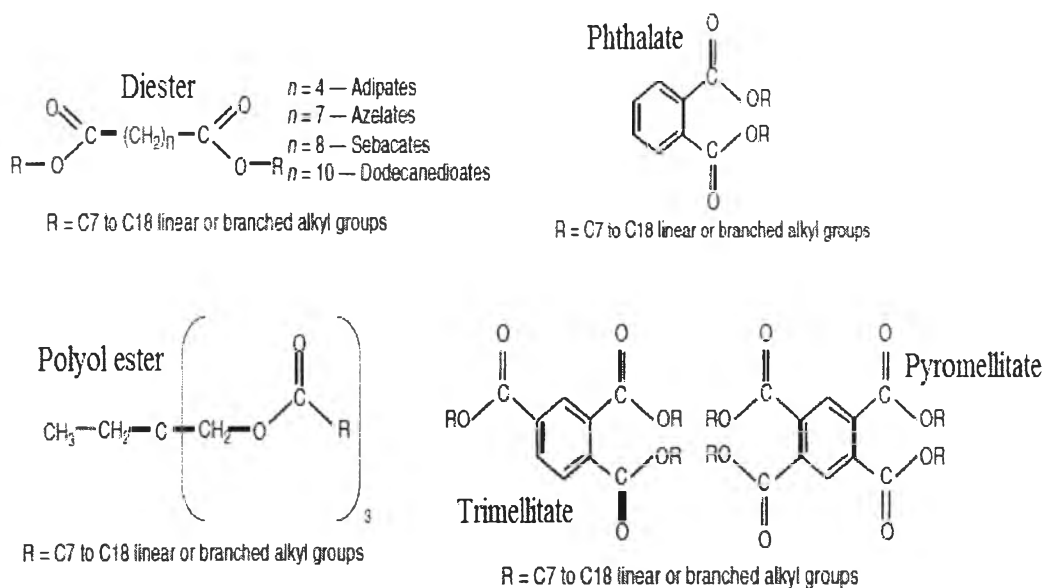
ก่อนช่วงต้นศตวรรษที่ 19 สารหล่อลื่นส่วนใหญ่เป็นสารพวกเอสเทอร์ที่มาจากธรรมชาติ เช่น ไขมันสัตว์ หรือน้ำมันพืช เช่น น้ำมันละหุ่ง จนกระทั่งสมัยสงครามโลกครั้งที่ 2 จึงได้มีการคิดค้นสารหล่อลื่นสังเคราะห์ขึ้นใหม่หลายชนิด ซึ่งหนึ่งในนั้นคือสารหล่อลื่นสังเคราะห์ประเภทเอสเทอร์ที่ได้จากแอลกอฮอล์สายโซ่ยาวทำปฏิกิริยากับกรดไขมัน สารหล่อลื่นชนิดนี้สามารถที่จะใช้งานได้ที่อุณหภูมิต่ำ โดยในช่วงปี คริสตศักราช 1960 นีโอเพนทิลเอสเทอร์ (neopentylglycol ester, NPG ester) ได้ถูกใช้งานในการเป็นสารหล่อลื่นในเครื่องบินที่ใช้แก๊สเทอร์โบ ในปัจจุบันสารหล่อลื่นสังเคราะห์ประเภทเอสเทอร์ถูกนำไปใช้เป็น น้ำมันเครื่อง น้ำมันไฮดรอลิก น้ำมันเกียร์ และอื่นๆอีกมากมาย

สารหล่อลื่นสังเคราะห์ประเภทเอสเทอร์ผลิตจากการนำน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์มาผ่านกระบวนการทางเคมีและได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอสเทอร์ที่มีมวลโมเลกุลและโครงสร้างเหมาะสม ซึ่งในโครงสร้างประกอบด้วยส่วนที่เป็นกรดคาร์บอกซิลิกและแอลกอฮอล์ เอสเทอร์มีสมบัติในการหล่อลื่นดี เนื่องจากความมีขั้วของหมู่เอสเทอร์สามารถยึดเกาะบนพื้นผิวโลหะที่มีประจุบวกได้อย่างแข็งแรง



เกิดเป็นฟิล์มเคลือบผิวโลหะไว้ ซึ่งฟิล์มนี้จะช่วยลดการเสียดสีกันเองของผิวโลหะ สารหล่อลื่นสังเคราะห์ประเภทเอสเทอร์ทำหน้าที่เป็นตัวทำละลายที่ดี (high solvency) ในการละลายและกระจายอนุภาคเขม่าหรือตะกอนขนาดเล็กที่เกิดขึ้นจากการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ของน้ำมันเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ และจากการสลายตัวของน้ำมัน จึงทำให้ผิวโลหะสะอาด ช่วยลดการสึกหรอของผิวหน้าโลหะได้ นอกจากนี้สารหล่อลื่นสังเคราะห์ประเภทเอสเทอร์ยังมีสมบัติทางกายภาพที่หลากหลาย เช่น ความหนืดช่วงที่กว้าง ดัชนีความหนืดสูง ระบายได้น้อย จุดวาบไฟสูง และความดันไอต่ำ เสถียรภาพทางความร้อนและออกซิเดชันที่สูง และยังไม่เป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิต เนื่องจากสามารถย่อยสลายได้ด้วยกระบวนการทางชีวภาพ (biodegradable) อย่างไรก็ตามการผลิตน้ำมันหล่อลื่นประเภทเอสเทอร์ยังมีต้นทุนสูงกว่าการผลิตน้ำมันหล่อลื่นที่ใช้กันในปัจจุบัน

สารหล่อลื่นสังเคราะห์ประเภทเอสเทอร์มีหลายชนิด ได้แก่ มอนอเอสเทอร์ (monoesters) ไดเอสเทอร์ (diesters) พอลิโออลเอสเทอร์ (polyol esters) ฟาธาเลต (phthalates) ไตรเมลลิต (trimellitates) C_{36} ไดเมอร์ (C₃₆dimerates) และพอลิโออลเอสเทอร์ที่มีโครงสร้างซับซ้อน (complex esters) โดยตัวอย่างโครงสร้างทางเคมีสารหล่อลื่นประเภทเอสเทอร์บางชนิด แสดงดังรูปที่ 2.1 ซึ่งแต่ละชนิดจะมีสมบัติทางกายภาพแตกต่างกันไปตามชนิดของสารตั้งต้นที่ใช้



รูปที่ 2.1 โครงสร้างทางเคมีของสารหล่อลื่นประเภทเอสเทอร์บางชนิด [1]

2.4 สมบัติทางกายภาพของสารหล่อลื่นสังเคราะห์ประเภทเอสเทอร์ [1]

เนื่องจากสารหล่อลื่นสังเคราะห์ประเภทเอสเทอร์มีโครงสร้างที่หลากหลายตามชนิดของสารตั้งต้นที่ใช้สังเคราะห์ ดังนั้นสมบัติทางกายภาพสามารถปรับได้ดังนี้

2.4.1 ความหนืด (viscosity) : การเพิ่มความหนืดของสารหล่อลื่นประเภทเอสเทอร์ทำได้ดังนี้

1. เพิ่มความยาวสายโซ่คาร์บอนในหมู่กรดคาร์บอกซิลิกหรือแอลกอฮอล์
2. เพิ่มจำนวนหมู่เอสเทอร์ในโครงสร้าง
3. เพิ่มจำนวนกิ่งในสายโซ่
4. เพิ่มโครงสร้างแบบวง (cyclic groups) ในสายโซ่หลัก

2.4.2 ดัชนีความหนืด (viscosity index, VI) : การเพิ่มดัชนีความหนืดของสารหล่อลื่นประเภทเอสเทอร์ทำได้ดังนี้

1. เพิ่มความยาวสายโซ่คาร์บอนในหมู่กรดคาร์บอกซิลิกหรือแอลกอฮอล์
2. เพิ่มสายโซ่ตรงในโครงสร้าง
3. ไม่ควรให้มีโครงสร้างแบบวงในสายโซ่หลัก

2.4.3 จุดไหลเท (pour point) : การลดจุดไหลเทของสารหล่อลื่นประเภทเอสเทอร์ทำได้ ดังนี้

1. เพิ่มสายโซ่กิ่งในโครงสร้างในตำแหน่งกลางสายโซ่หลัก
2. ลดความยาวสายโซ่ในหมู่กรด
3. ลดความสมมาตรภายในโครงสร้าง

2.4.4 เสถียรภาพทางความร้อน (thermal stability) : การเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนของสารหล่อลื่นประเภทเอสเทอร์ทำได้ดังนี้

1. ไม่มีเบต้าไฮโดรเจน (β -hydrogen) ในโครงสร้าง
2. มีโครงสร้างแบบสายโซ่ตรงในหมู่กรดคาร์บอกซิลิกจะมีเสถียรภาพที่สูงกว่าสายโซ่กิ่ง
3. เพิ่มกิ่งก้านของหมู่แอลกอฮอล์

2.4.5 จุดวาบไฟ (flash point) : การเพิ่มจุดวาบไฟของสารหล่อลื่นประเภทเอสเทอร์ทำได้ดังนี้

1. เพิ่มความยาวสายโซ่ตรงในหมู่กรดคาร์บอกซิลิก
2. เพิ่มน้ำหนักโมเลกุลเอสเทอร์

2.4.6 การสลายตัวทางชีวภาพ (biodegradability) : การลดการสลายตัวทางชีวภาพของสารหล่อลื่นประเภทเอสเทอร์ทำได้ดังนี้

1. เพิ่มตำแหน่งและปริมาณสายโซ่กิ่งในโครงสร้างเพื่อลดการเกิด β -oxidation
2. เพิ่มน้ำหนักโมเลกุล
3. ลดปริมาณสายโซ่อิ่มตัว

โดยสมบัติทางกายภาพที่สำคัญของสารหล่อลื่นแต่ละประเภทสรุปในตารางที่ 2.1



ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของสารหล่อลื่นสังเคราะห์ประเภทเอสเทอร์ [1]

Properties	Monoesters	Diesters	Phthalates	Trimellitates	C ₃₆ Dimerates	Polyol esters	Complex polyols
Viscosity 40 °C, cSt	4 – 10.2	6 – 46	19 – 80	46 – 320	90 – 184	7 – 220	46 – 460
Viscosity 100 °C, cSt	1 – 4	2 – 8	3 – 8	7 – 20	12 – 20	2 – 20	7 – 45
Viscosity index	190 – 246	120 – 160	-90	75 – 130	120 – 150	50 – 140	130 – 200
Pour point °C	-50 – 3	-70 – -40	-50 – -30	-55 – -25	-50 – -5	-60 – -9	-60 – -20
Flash point °C	<i>n.d.</i> *	200 – 260	200 – 270	270 – 300	240 – 310	250 – 310	240 – 280
Thermal stability	Good	Good	Very good	Very good	Good	Excellent	Fair
Biodegradability	Good	Good	Fair	Poor	Fair	Excellent	Excellent
Cost (PAO=1)	<i>n.d.</i>	0.9 – 2.5	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	2.0 – 2.5	<i>n.d.</i>

**n.d.* means no data



2263379310

2.5 การใช้งานสารหล่อลื่นสังเคราะห์ประเภทเอสเทอร์ [1, 5]

จากสมบัติทางกายภาพที่หลากหลายของสารหล่อลื่นประเภทเอสเทอร์ในปัจจุบันจึงเป็นตัวเลือกที่สำคัญในการนำไปใช้งานด้านอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น

1. น้ำมันเครื่อง (engine oils) : เอสเทอร์ที่นิยมใช้ ได้แก่ มอนอเอสเทอร์ ไดเอสเทอร์ พอลิโออลเอสเทอร์ และฟาทาเลต
2. น้ำมันคอมเพรสเซอร์ (compressor oils) : เอสเทอร์ที่นิยมใช้ ได้แก่ ไดเอสเทอร์ พอลิโออลเอสเทอร์ ฟาทาเลต ไตรเมทิลเทต และพอลิโออลเอสเทอร์ที่มีโครงสร้างซับซ้อน
3. สารหล่อลื่นสำหรับการบิน (aviation lubricants) : เอสเทอร์ที่นิยมใช้ ได้แก่ ไดเอสเทอร์ และพอลิโออลเอสเทอร์
4. สารหล่อลื่นสำหรับใช้ในการขับเคลื่อน (hydraulic fluids) : เอสเทอร์ที่นิยมใช้ ได้แก่ มอนอเอสเทอร์ ไดเอสเทอร์ พอลิโออลเอสเทอร์ และพอลิโออลเอสเทอร์ที่มีโครงสร้างซับซ้อน
5. เกียร์ยานยนต์ (automotive gear oils) : เอสเทอร์ที่นิยม ได้แก่ ไดเอสเทอร์ และพอลิโออลเอสเทอร์
6. น้ำมันหล่อลื่นสว่านเจาะโคลน (drilling mud lubricants) : เอสเทอร์ที่นิยมใช้ ได้แก่ มอนอเอสเทอร์ และไดเอสเทอร์
7. จาระบี (greases) : เอสเทอร์ที่นิยมใช้ได้แก่ มอนอเอสเทอร์ ไดเอสเทอร์ พอลิโออลเอสเทอร์ และฟาทาเลต
8. สารเพิ่มคุณภาพ (additive carriers) : เอสเทอร์ที่นิยมใช้ได้แก่ มอนอเอสเทอร์ ไดเอสเทอร์ พอลิโออลเอสเทอร์ ไตรเมทิลเทต และฟาทาเลต
9. สารหล่อลื่นที่ใช้ในอุตสาหกรรมสิ่งทอ (textile spin finish): เอสเทอร์ที่นิยมใช้ ได้แก่ มอนอเอสเทอร์ ไดเอสเทอร์ และพอลิโออลเอสเทอร์

จะเห็นได้ว่าสารหล่อลื่นสังเคราะห์ชนิดพอลิโออลเอสเทอร์มีการนำไปใช้งานอย่างกว้างขวางและมีสมบัติทางกายภาพที่ดีกว่าเอสเทอร์ชนิดอื่นหลายประการ

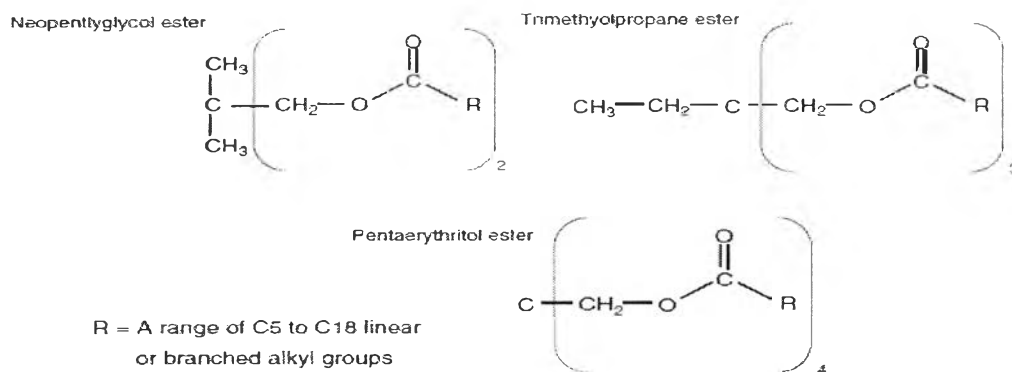
2.6 สารหล่อลื่นสังเคราะห์ชนิดพอลิโออลเอสเทอร์ [1, 5, 8]

สารหล่อลื่นสังเคราะห์ชนิดพอลิโออลเอสเทอร์ (polyol esters) มีโครงสร้างทางเคมีแสดงดังรูปที่ 2.2 ซึ่งประกอบด้วยส่วนของกรดคาร์บอกซิลิก (carboxylic acid) ที่มีจำนวนคาร์บอนระหว่าง C_5 ถึง C_{20} และส่วนที่เป็นพอลิโออล ได้แก่ นีโอเพนทิลไกลคอล (neopentylglycol, NPG), ไตรเมทิลอลโพรเพน (trimethylolpropane, TMP) หรือเพนตาอีรีทริทอล (pentaerythritol, PE) เป็นต้น

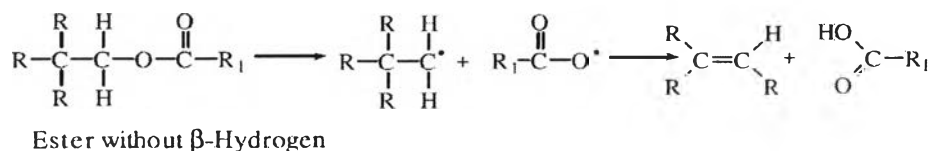
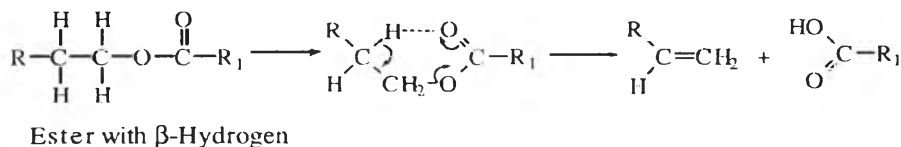
พอลิโออลเอสเทอร์มีสมบัติทั่วไปคล้ายคลึงกับสารหล่อลื่นเอสเทอร์ชนิดอื่นแต่สมบัติที่แตกต่างและเป็นจุดเด่นของสารหล่อลื่นชนิดนี้คือ เสถียรภาพทางความร้อนที่สูงเนื่องจากไฮโดรเจนบนคาร์บอนตำแหน่งเบต้าถูกแทนที่ด้วยหมู่แอลคิล (alkyl group) ทำให้ไม่มีเบต้าไฮโดรเจน (β -hydrogen) ซึ่งเป็นตำแหน่งที่เกิดการสลายตัวทางความร้อนผ่านกลไกการเกิด six-membered cyclic intermediate ทำให้ได้กรดและ 1-แอลคีน แสดงในรูปที่ 2.3 แต่เมื่ออะตอมไฮโดรเจนบนคาร์บอนตำแหน่งเบต้าถูกแทนที่ด้วยหมู่แอลคิลกลไกการสลายตัวจะเกิดผ่านทางอนุมูลอิสระ (free



radical) ซึ่งการสลายตัวผ่านเส้นทางนี้ต้องใช้อุณหภูมิและพลังงานสูงกว่าจึงเป็นเหตุผลให้พอลิโออลเอสเทอร์มีเสถียรภาพทางความร้อนที่สูงกว่าเอสเทอร์ชนิดอื่น



รูปที่ 2.2 โครงสร้างทางเคมีของพอลิโออลเอสเทอร์แต่ละชนิด [1]



รูปที่ 2.3 กลไกการสลายตัวทางความร้อน [1]

2.7 สมบัติทางกายภาพของพอลิโออลเอสเทอร์ [1, 7, 9, 10]

พอลิโออลเอสเทอร์มีสมบัติทางกายภาพที่ดีหลายประการ เช่น สามารถปรับความหนืดได้ใน ช่วงกว้างโดยควบคุมขนาดของโมเลกุลหรือชนิดของสารตั้งต้น ดัชนีความหนืด ค่อนข้างสูง ทำให้ ความหนืดเปลี่ยนแปลงน้อยเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยน จุดไหลเทค่อนข้างต่ำจึงสามารถใช้งานที่อุณหภูมิต่ำ ได้ดี เสถียรภาพทางความร้อนและออกซิเดชันสูง ความคงทนต่อสารเคมีที่ไม่มีขั้วละลายได้ในน้ำมัน แร่ (mineral oils) และย่อยสลายได้ดีตามธรรมชาติจึงเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม โดยสมบัติทาง กายภาพของพอลิโออลเอสเทอร์ชนิดต่างๆ แสดงดังตารางที่ 2.2



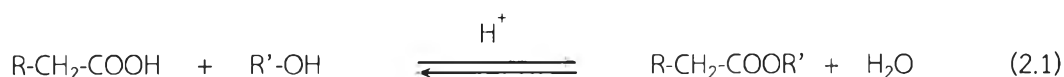
ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพที่สำคัญบางประการของพอลิโออลเอสเทอร์ [1]

Polyol type	Viscosity (cSt)		Viscosity index	Pour point (°C)	Biodegradability CEC-L-33-A-96 (% in 21 Days)
	At 40 °C	At 100 °C			
NPG (Neopentyl glycol)					
<i>n</i> -C ₇	5.6	1.9	-	-64	100
<i>n</i> -C ₉	8.6	2.6	145	-55	97
<i>n</i> -C ₈ /C ₁₀	8.7	2.4	129	-53	100
TMP (Trimethylolpropane)					
<i>n</i> -C ₇	13.9	3.4	120	-60	100
<i>n</i> -C ₉	21.0	4.6	139	-51	100
<i>n</i> -C ₈ /C ₁₀	20.4	4.5	137	-43	96
Oleate	46.8	9.4	191	-39	100
<i>i</i> -C ₉	51.7	7.2	98	-32	7
PE (Pentaerythritol)					
<i>n</i> -C ₉	32.2	6.1	140	-7	100
<i>n</i> -C ₈ /C ₁₀	30.0	5.9	145	-4	100
<i>i</i> -C ₉	129.2	11.6	70	-22	8
<i>n</i> -C ₅ / <i>n</i> -C ₇ / <i>i</i> -C ₉	33.7	5.9	110	-46	69

2.8 การสังเคราะห์สารหล่อลื่นชนิดพอลิโออลเอสเทอร์

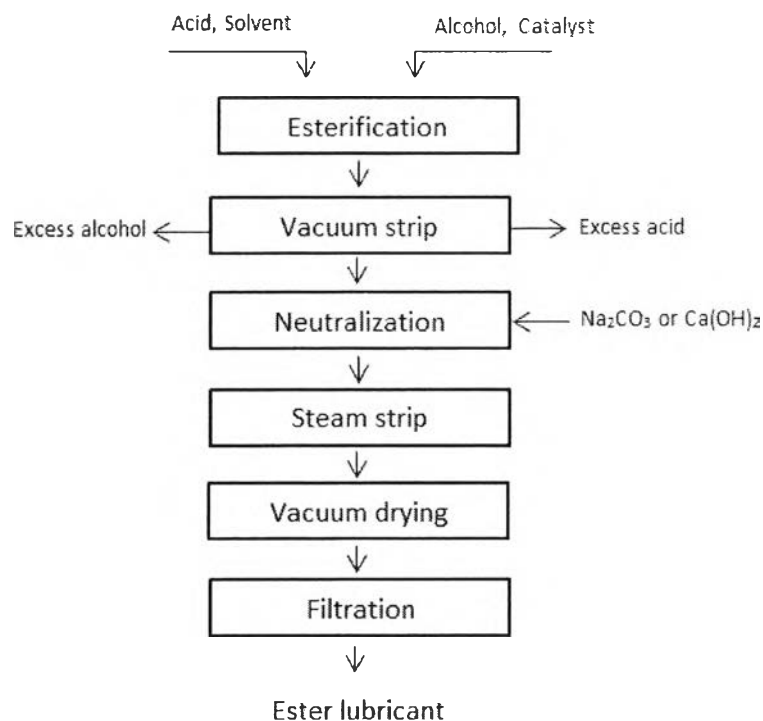
2.8.1 เอสเทอร์ฟิเคชัน (Esterification) [1]

ปัจจุบันพอลิโออลเอสเทอร์สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างพอลิโออลกับกรดคาร์บอกซิลิก เช่น กรดไขมัน (fatty acid) ที่ได้จากน้ำมันพืช โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดกรด (homogeneous acid catalyst) เช่น กรดซัลฟิวริก กรดพาราโทลูอินซัลโฟนิก เตตระแอลคิลไททานเนต ดังสมการที่ 2.1



กระบวนการผลิตพอลิโออลเอสเทอร์แสดงดังรูปที่ 2.4 สามารถแบ่งเป็นขั้นตอนหลักสามขั้นตอน ได้แก่ การทำเอสเทอร์ฟิเคชัน (esterification) การสะเทิน (neutralization) และการกรอง (filtration) โดยขั้นตอนแรกนำพอลิโออลผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาและป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์เอสเทอร์ฟิเคชันเพื่อทำปฏิกิริยากับกรดไขมัน เมื่อเสร็จปฏิกิริยาทั้งพอลิโออลและกรดไขมันที่เหลือถูกกำจัดออกโดยการทำสูญญากาศ (vacuum strip) ก่อนเข้าสู่ขั้นตอนที่สองคือการสะเทินด้วยเบส เช่น

โซเดียมคาร์บอเนต (NaCO_3) หรือแคลเซียมไฮดรอกไซด์ (Ca(OH)_2) เมื่อผลิตภัณฑ์เป็นกลางแล้วจะทำการแยกกรดที่เหลือออกอีกครั้งด้วยวิธีไล่ออกด้วยไอน้ำ (steam strip) และทำให้แห้งในภาวะสุญญากาศ (vacuum dry) จากนั้นเข้าสู่ขั้นตอนที่สามคือ กรองเอาเกลือออกแล้วตรวจสอบปริมาณกรดที่เหลืออยู่ก่อนนำไปทดสอบสมบัติทางกายภาพอื่นๆต่อไป นอกจากนี้การทำปฏิกิริยาจะมีการเกิดน้ำขึ้นด้วย การใช้ azeotroping agent เช่น ไซลีน (xylene) หรือ โทลูอีน (toluene) ยังสามารถช่วยขจัดน้ำออกได้อีกทางหนึ่ง



รูปที่ 2.4 ตัวอย่างกระบวนการผลิตพอลิโออลเอสเทอร์ผ่านปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน [1]

การผลิตพอลิโออลเอสเทอร์ผ่านปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันพบว่า มีข้อเสียอยู่หลายประการ อาทิเช่น การเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ (product selectivity) ต่ำ กรดที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและกรดไขมันมีฤทธิ์กัดกร่อนทำให้เครื่องปฏิกรณ์และระบบท่อเสื่อมสภาพได้ง่าย

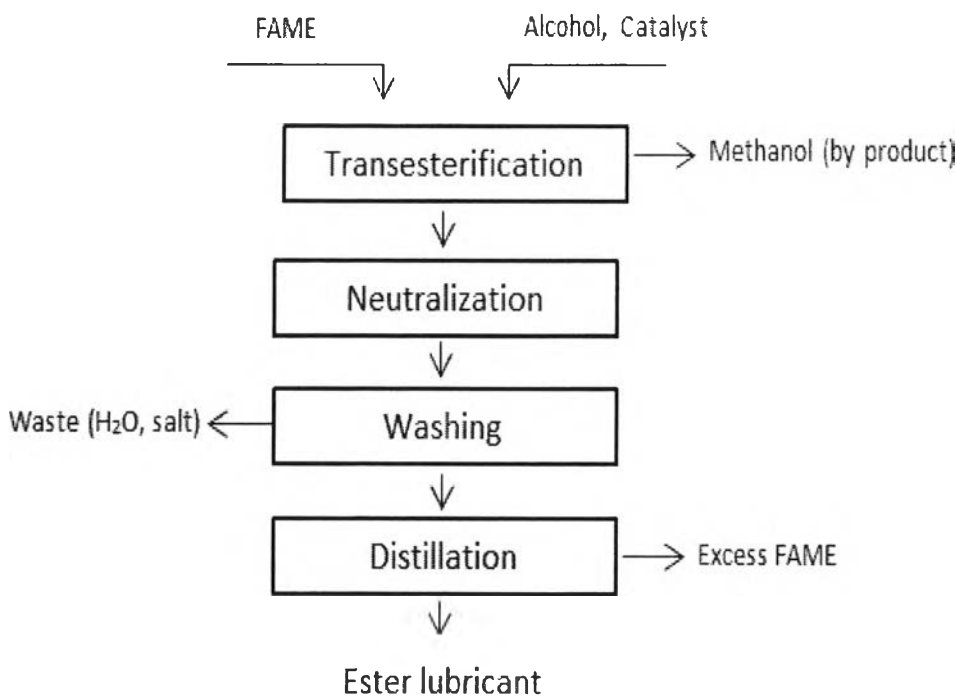
2.8.2 ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification) [2, 11]

พอลิโออลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ผ่านทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้จากปฏิกิริยาระหว่างเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (fattyacid methyl ester, FAME) กับพอลิโออล (polyol) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ฐานเบส (homogeneous base catalyst) เช่น โซเดียมเมทอกไซด์ (NaOCH_3) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) (สมการที่ 2.2) หรือตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด (acid catalyst) เช่น

กรดซัลฟิวริก กรดพาราโทลูอินซัลโฟนิก อย่างไรก็ตามการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดเบสเป็นที่นิยมมากกว่า เนื่องจากมีฤทธิ์กัดกร่อนเครื่องปฏิกรณ์น้อยและสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดี



ข้อดีของการใช้ FAME เป็นสารตั้งต้นแทนกรดไขมันคือ การกลั่นแยกให้ได้องค์ประกอบที่มีความยาวของสายไฮโดรคาร์บอนในช่วงที่ต้องการทำได้ง่ายกว่าเนื่องจากเอสเทอร์ของกรดไขมันมีจุดเดือดต่ำกว่ากรดไขมันจึงช่วยลดพลังงานที่ใช้ในกระบวนการที่เกี่ยวข้องด้วย นอกจากนี้การสังเคราะห์พอลิโออลเอสเทอร์ด้วยวิธีนี้เป็นแนวทางหนึ่งในการเพิ่มกำไรให้กับโรงงานผลิตไบโอดีเซลซึ่งขั้นตอนการผลิตสารหล่อลื่นประเภทเอสเทอร์โดยกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน แสดงดังรูปที่ 2.5

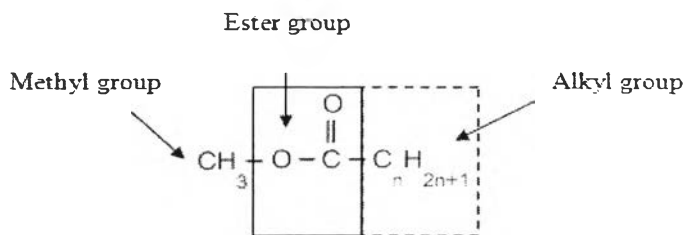


รูปที่ 2.5 ตัวอย่างกระบวนการผลิตพอลิโออลเอสเทอร์ผ่านทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน [2]

กระบวนการผลิตพอลิโออลเอสเทอร์โดยทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเริ่มจากการผสมพอลิโออลกับตัวเร่งปฏิกิริยาและป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเพื่อทำปฏิกิริยากับ FAME โดยระหว่างปฏิกิริยาจะกำจัดเมทานอลซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง (by product) ออกโดยการทำสุญญากาศเพื่อขจัดสมดุลของปฏิกิริยาให้ได้พอลิโออลเอสเทอร์มากขึ้น เมื่อเสร็จสิ้นปฏิกิริยาจะทำการสะเทินด้วยกรดและแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกด้วยการล้างน้ำแล้วจึงกลั่นแยก FAME ที่ไม่ทำปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์พอลิโออลเอสเทอร์

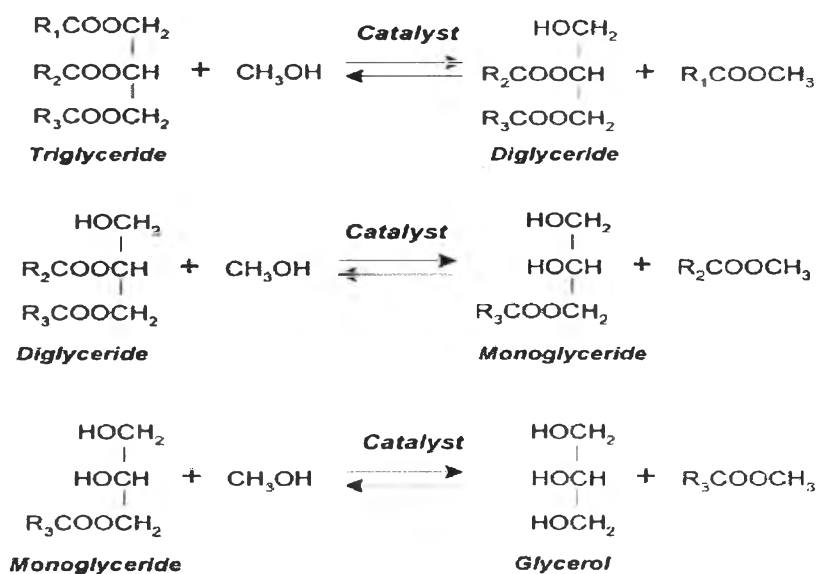
2.8.2.1 เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (Fatty acid methyl ester, FAME) [12]

เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน เป็นสารอินทรีย์ประเภทเอสเทอร์ที่มีสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนยาว โดยมีโครงสร้างทางเคมีทั่วไปแสดงดังรูปที่ 2.6 และสูตรเคมีทั่วไป คือ $CH_3OOC C_n H_{2n+1}$ เมื่อ n คือจำนวนเต็มใดๆ



รูปที่ 2.6 โครงสร้างทางเคมีทั่วไปของเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน [1]

เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันสามารถสังเคราะห์ได้จากการทำทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันพืชหรือไขสัตว์กับเมทานอล (รูปที่ 2.7)



รูปที่ 2.7 ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอล [2]



โดยปกติสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนของเมทิลเอสเทอร์จะมีจำนวนอะตอมของคาร์บอนในช่วงตั้งแต่ $C_8 - C_{20}$ โดยขึ้นกับชนิดของไตรกลีเซอไรด์ดังแสดงตัวอย่างในตารางที่ 2.3 ซึ่งเมทิลเอสเทอร์สามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงไบโอดีเซลซึ่งมีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล ($C_{16}-C_{20}$) หรือเป็นสารตัวกลาง (intermediates) ในอุตสาหกรรมโอเลโอเคมีคอล (oleochemical industry) เพื่อผลิตสารเพิ่มมูลค่าชนิดต่างๆ เช่น แพนตีแอลกอฮอล์ (fatty alcohol) สารลดแรงตึงผิว อิมัลซิฟายเออร์ สารเติมแต่งในอาหาร สารหล่อลื่น เป็นต้น

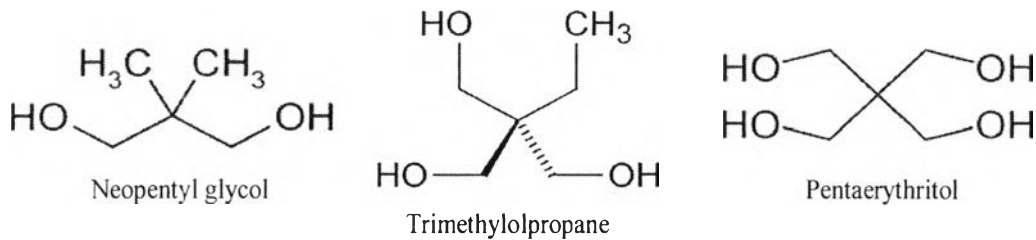
ตารางที่ 2.3 ชนิดของเอสเทอร์ที่เป็นองค์ประกอบในเมทิลเอสเทอร์ที่เตรียมจากทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์

ชื่อ (IUPAC)	จำนวนคาร์บอนอะตอมของหมู่แอลคิล (R group)	สูตรเคมี
เมทิลแคปโรเลต (Methyl caprylate)	8	$CH_3OCOC_7H_{15}$
เมทิลแคเพรต (Methyl caprate)	10	$CH_3OCOC_9H_{19}$
เมทิลอันเดคะโนเอต (Methyl undecanoate)	11	$CH_3OCOC_{10}H_{21}$
เมทิลลอเรต (Methyl laurate)	12	$CH_3OCOC_{11}H_{23}$
เมทิลไมริสเทต (methyl myristate)	14	$CH_3OCOC_{13}H_{27}$
เมทิลปาล์มิเทต (Methyl palmitate)	16	$CH_3OCOC_{15}H_{31}$
เมทิลเฮปตะเดคาโนเอต (Methyl heptadecanoate)	17	$CH_3OCOC_{15}H_{33}$
เมทิลลิโนเลต (Methyl linolate)	18:2	$CH_3OCOC_{17}H_{35}$
เมทิลโอเลเอต (Methyl oleate)	18:1	$CH_3OCOC_{17}H_{35}$
เมทิลสเตียเรต (Methyl stearate)	18:0	$CH_3OCOC_{17}H_{35}$



2.8.2.2 พอลิโออล (Polyol)

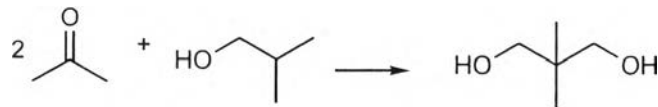
พอลิโออลเป็นสารประเภทแอลกอฮอล์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) มากกว่าหนึ่งหมู่ในโครงสร้าง ซึ่งจะรวมในกลุ่มของ ไกลคอล (glycol) และกลีเซอรอล (glycerol) โดยพอลิโออลสามารถได้มาจากธรรมชาติหรือสังเคราะห์ขึ้นเองสำหรับตัวอย่างพอลิโออล แสดงดังรูปที่ 2.8



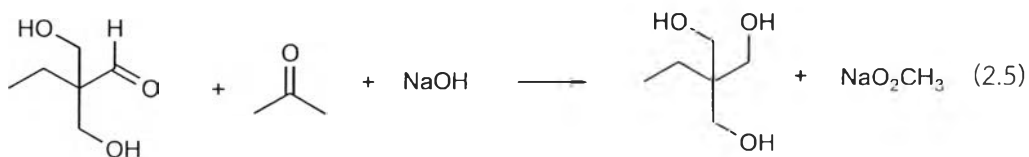
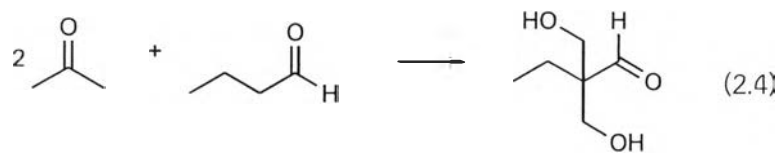
รูปที่ 2.8 ชนิดของพอลิโออล [1]

การสังเคราะห์พอลิโออลแต่ละชนิดเป็นดังนี้

1. นีโอเพนทิลไกลคอล (neopentylglycol) เตรียมได้จากปฏิกิริยาแอลดอล (aldol reaction) ระหว่างฟอร์มัลดีไฮด์ (formaldehyde) กับไอโซบิวทิวโรลดีไฮด์ (isobutyraldehyde) ดังสมการ 2.3



2. ไตรเมทิลอลโพรเพน (trimethylolpropane) เตรียมได้จากปฏิกิริยาควบแน่น (condensation reaction) ระหว่างบิวทานาล (butanal) กับฟอร์มัลดีไฮด์ (สมการ 2.4) และเกิดปฏิกิริยาแคนนิซารอ (cannizaro reaction) ต่อจนได้ผลิตภัณฑ์เป็นไตรเมทิลอลโพรเพน (สมการที่ 2.5)



3. เพนตาอีรีทริทอล (pentaerythritol) เตรียมได้จากการทำพอลิฟังก์ชันนอลิเซชัน (polyfunctionalization) ของเพนตาอีรีทริทอล เตตระอะครีเลท (pentaerythritoltetraacrylate) หรือเพนตาอีรีทริทอล เตตระไนเตรท (pentaerythritoltetranitrate)

2.9 หลักของเลอชาเตอลิเยร์สำหรับทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน (Le chatelier's principle for transesterification)

ทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ (reversible reaction) จึงสามารถปรับสมดุลของปฏิกิริยาตามหลักของเลอชาเตอลิเยร์ได้โดย

2.9.1 การเปลี่ยนความเข้มข้นในระบบ

เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นโดยการเปลี่ยนปริมาตรหรือเปลี่ยนปริมาณสารในระบบ ระบบจะพยายามลดการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นเพื่อให้เข้าสู่สมดุลเดิมอีกครั้ง แต่ไม่ทำให้ค่าคงที่สมดุลเปลี่ยน เช่น การเพิ่มปริมาณสารตั้งต้นในระบบ ระบบจะพยายามลดสารตั้งต้นโดยการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าเพื่อทำให้ผลิตภัณฑ์ที่มากขึ้น

2.9.2 การเปลี่ยนอุณหภูมิ

การเปลี่ยนอุณหภูมิของระบบส่งผลให้ค่าคงที่สมดุลเปลี่ยน โดยขึ้นอยู่กับประเภทของปฏิกิริยา ซึ่งปฏิกิริยาดูดความร้อน (endothermic reaction) จะปรับสมดุลไปข้างหน้า (ค่าคงที่สมดุลเพิ่มขึ้น) เมื่อการเพิ่มอุณหภูมิของระบบ ส่วนปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic reaction) จะปรับสมดุลไปข้างหลังเมื่อลดอุณหภูมิของระบบ โดยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ดังนั้นเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มากจำเป็นต้องเพิ่มอุณหภูมิ

2.9.3 การเปลี่ยนความดันในระบบ

การเปลี่ยนความดันของระบบส่งผลให้ระบบพยายามลดการเปลี่ยนแปลงนั้นเช่น เมื่อความดันของระบบเพิ่มขึ้นระบบพยายามลดความดันโดยการเกิดปฏิกิริยาเพื่อให้จำนวนโมลของสารในระบบลดลง เช่นเดียวกับการลดความดัน ระบบพยายามเพิ่มความดันโดยการเกิดปฏิกิริยาเพื่อให้ได้จำนวนโมลของสารในระบบเพิ่มขึ้น

2.9.4 การเติมแก๊สเฉื่อย

การเติมแก๊สเฉื่อย (inert gas) ในระบบที่ปริมาตรคงที่จะไม่ส่งผลต่อสมดุล เพราะไม่ส่งผลให้ความดันย่อย (partial pressure) ของระบบเปลี่ยน

2.9.5 การเติมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ส่งผลต่อสมดุลของระบบแต่จะทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ไวขึ้น



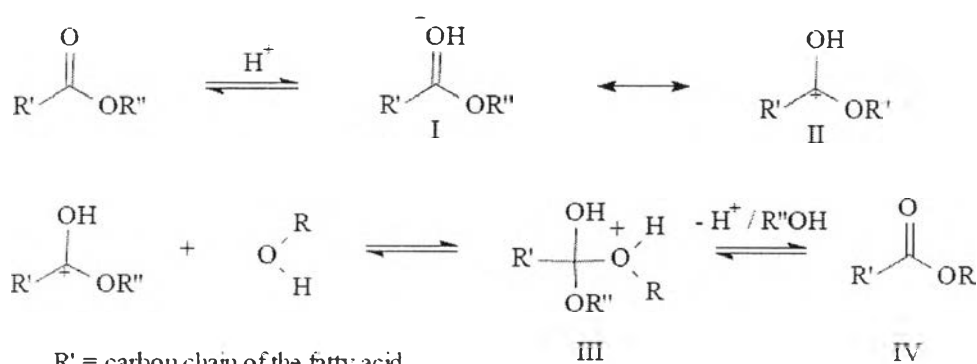
2.10 การเร่งทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดและเบส

ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันมีความหมายในเชิงเคมี คือ ปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนหมู่แอลคอกซิล (alkoxyl group, RO-) ของเอสเทอร์ด้วยแอลกอฮอล์ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มี 2 ชนิด ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด และตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส

2.10.1 การเร่งทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยกรด [3, 13]

ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้ผลได้ของเอสเทอร์ที่สูงแต่ปฏิกิริยาจะเกิดช้า โดยต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่า 100 องศาเซลเซียสและใช้เวลานาน ซึ่งกลไกของการใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 2.9 แบ่งได้เป็น 4 ขั้นตอน คือ

1. โพรตอนเนชัน (protonation) ที่ตำแหน่งหมู่คาร์บอนิลของสารตั้งต้นเอสเทอร์ (protonated esters(I)) และเปลี่ยนโครงสร้างเกิดเป็นคาร์โบเนียมไอออน (carbonium ion (II))
2. หมู่ไฮดรอกซิลของแอลกอฮอล์เข้าทำปฏิกิริยากับคาร์โบเนียมไอออนเกิดเป็นสารตัวกลางทรงสี่หน้า (tetrahedral intermediate, (III)) ขั้นตอนนี้เป็นขั้นกำหนดอัตราเร็วของปฏิกิริยา (rate determining step)
3. การกำจัดแอลกอฮอล์ (elimination) เกิดเป็นเอสเทอร์ตัวใหม่ (IV)
4. ดีโพรตอนเนชัน (deprotonation) และได้เมทานอลเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้



R' = carbon chain of the fatty acid

R', R = alkyl group of the alcohol

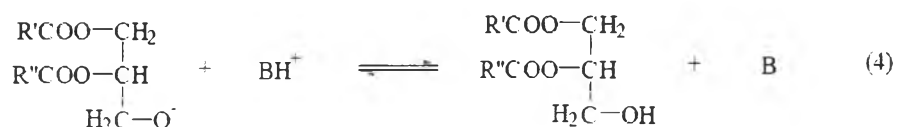
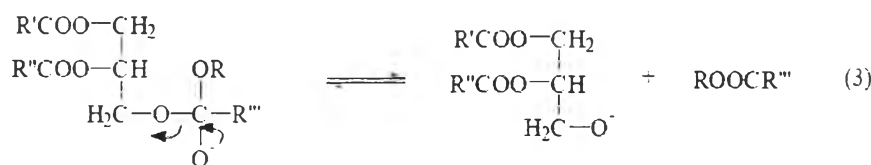
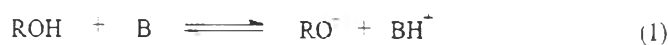
รูปที่ 2.9 กลไกการเร่งทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด [3]

กลไกของปฏิกิริยาในขั้นตอนที่เกิดคาร์โบเนียมไอออนสามารถทำปฏิกิริยากับน้ำแล้วเกิดเป็นกรดคาร์บอกซิลิกขึ้นได้และสามารถเกิดปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ได้เอสเทอร์ชนิดใหม่ ดังนั้นการใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจำเป็นต้องให้ระบบปราศจากน้ำเพื่อลดการแข่งขันเพื่อให้ได้เอสเทอร์มากที่สุด

2.10.2 การเร่งทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยเบส [3, 13]

ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสสามารถเกิดปฏิกิริยาได้เร็วกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดและการใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะลดการกีดกร่อนในเครื่องปฏิกรณ์ดังกล่าว กระบวนการผลิตระดับอุตสาหกรรมจึงนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสมากกว่า โดยกลไกของการใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 2.10 แบ่งเป็น 4 ขั้นตอนคือ

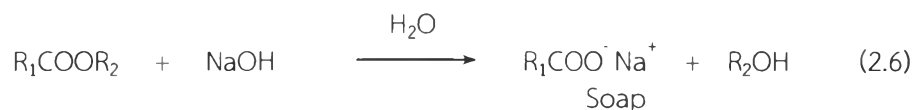
1. การทำปฏิกิริยาของเบสกับแอลกอฮอล์ได้แอลคอกไซด์ไอออน (alkoxide ion) กับเบสที่ถูกโปรโตเนต (สมการที่ 1)
2. แอลคอกไซด์ไอออนเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอนิลของเอสเทอร์เกิดเป็นสารตัวกลางทรงสี่หน้า (tetrahedral intermediate) (สมการที่ 2)
3. การจัดเรียงโมเลกุลของสารตัวกลางได้ผลิตภัณฑ์เป็นแอลคิลเอสเทอร์และแอลคอกไซด์ไอออนชนิดใหม่ (สมการที่ 3)
4. ดีโปรโตเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแอลคอกไซด์ไอออนซึ่งทำให้ได้แอลกอฮอล์ชนิดใหม่เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงและตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสภาพพร้อมทำงานเช่นเดิม (สมการที่ 4)



รูปที่ 2.10 กลไกการเร่งทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส [3]

อย่างไรก็ตามการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสที่เป็นแอลคาไลน์เบสของหมู่ 1 เช่น NaOH หรือ NaOCH_3 จะทำให้เกิดปฏิกิริยาแซปอนิฟิเคชัน (saponification) ส่งผลให้ได้เอสเทอร์น้อยลง และทำ

ให้เกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงขึ้นเป็นเกลือของกรดไขมัน (free fatty acid salt) หรือสบู่ (soap) [13] ดังสมการ 2.6



2.11 ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน [2, 11, 14, 15]

ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สารที่เพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลเร็วขึ้นโดยที่ตัวมันเองไม่ถูกใช้อย่างถาวรในปฏิกิริยา แม้ว่าอาจมีส่วนร่วมในบางขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยา แต่ในที่สุดจะเปลี่ยนกลับมาอยู่ในรูปเดิมหลังจากที่ปฏิกิริยาสิ้นสุดแล้ว การทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดผ่านการสร้างพันธะเคมีกับสารตั้งต้นอย่างน้อยหนึ่งชนิด ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งตามสถานะเทียบกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ได้เป็น 2 ประเภท คือ

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (homogeneous catalysts) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะเดียวกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ทั้งในสถานะแก๊สหรือของเหลว โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มีตำแหน่งการเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียว เช่น กรดซัลฟิวริก โพลีเอสเตอร์ไฮดรอกไซด์ และสารประกอบโลหะอินทรีย์ (organometallic compounds) ที่มีลิแกนด์ชนิดไม่อิ่มตัว (unsaturated ligand)

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์อยู่ในสถานะเดียวกับสารตั้งต้น จึงมีข้อดีคือ มีข้อจำกัดในการถ่ายโอนมวล (mass-transfer limitation) ต่ำ จึงให้อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาสูง ในภาวะการทำปฏิกิริยาที่ไม่รุนแรง แต่มีข้อเสียคือการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ทำได้ยาก บางกรณีต้องมีการสะเทินเพื่อหยุดปฏิกิริยา วิธีการส่วนใหญ่ที่ใช้ในการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ คือ การกลั่น การสกัดด้วยตัวทำละลาย การล้างด้วยน้ำ นอกจากนั้นการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ทำได้ยาก และมีอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาสั้น

2. ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธ์ (heterogeneous catalysts) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะแตกต่างจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ โดยมีชนิดที่เป็นโลหะ เช่น Fe, Ni, Cu, Pt, Pd, Au, Ag ฯลฯ โลหะออกไซด์ เช่น แคลเซียมออกไซด์ (CaO) แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) สังกะสีออกไซด์ (ZnO) เป็นต้น และสารประกอบของแข็งที่มีโครงสร้างเป็นรูพรุน เช่น ดินเหนียว (clay) ถ่านกัมมันต์ (activated carbon) โมเลกุลาร์ซีฟ (molecular sieve) และซีโอไลต์ (zeolite) เป็นต้น

ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธ์ คือ สามารถแยกออกจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ได้ง่ายกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ ช่วยลดปริมาณการใช้สารเคมีและพลังงาน ลดปริมาณของเสียจากกระบวนการ สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้และทนทานต่อความดันและอุณหภูมิสูง จึงสามารถใช้ในภาวะที่มีอุณหภูมิหรือความดันสูงได้ ตัวเร่งปฏิกิริยามีอายุการใช้งานที่ยาวนานกว่าและยังสามารถเพิ่มผลได้ของผลิตภัณฑ์ (product yield) และการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ (product selectivity) ที่ต้องการ โดยการดัดแปรลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาให้เหมาะสมกับปฏิกิริยาที่ใช้ นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธ์สามารถนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ (supported) คือการนำโลหะออกไซด์ชนิดหนึ่งฝังลงบนโลหะอีกชนิดหนึ่งเรียกว่าการอิมเพรคเนชัน (impregnation) จึงสามารถทำให้มีสมบัติที่หลากหลายมากขึ้นในการทำปฏิกิริยา

การเปรียบเทียบสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ แสดงดังตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 เปรียบเทียบสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ [15]

สมบัติ	ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์	ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์
กัมมันตภาพ (Activity)	ดีมาก	ดี
การเลือกจำเพาะ (Selectivity)	ดีมาก/ดี	ดี/แย่
ตำแหน่งกัมมันต์ (Active site)	ชนิดเดียว	หลายชนิด
อัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้น (Initial reaction rate)	เร็ว	ช้า
การแยก (Separation)	ยาก	ง่าย
การนำกลับมาใช้ใหม่ (Recycling)	แย่	ดีมาก
ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (Quantity of catalyst)	กลาง	มาก
เสถียรภาพต่อความดัน (Pressure stability)	แย่	ดี
เสถียรภาพต่อความร้อน (Thermal stability)	แย่	ดี
Turn over number (TON)	แย่	ดีมาก
ราคา (Cost)	ต่ำ	สูง
สบู่ (Soap)	เกิด	ไม่เกิด

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาในทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันมักใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส ซึ่งมีทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดเบส (homogeneous base catalyst) และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบส (heterogeneous base catalyst) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มักใช้แอลคาไลน์เบสส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสมักใช้ เบสซีโอไลต์ (base zeolite) ออกไซด์ของโลหะหมู่ 2 (basic alkaline earth oxides) เบสสารอินทรีย์ของแข็ง (solid organic bases) ไฮดรอกไซด์และเกลือของโลหะไม่เคลื่อนที่/ไม่ละลาย (insoluble/immobilized metal salts and hydroxides) และโลหะออกไซด์ผสม (mixed metal oxide) เป็นต้น

อย่างไรก็ดีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดเบสเป็นสารที่สามารถละลายเป็นเนื้อเดียวกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ที่ได้ทำให้ต้องมีขั้นตอนการสะเทิน การล้างและการแยกเพื่อกำจัดตัวเร่งปฏิกิริยาออก และการทำผลิตภัณฑ์ให้แห้ง โดยขั้นตอนเหล่านี้มีการลงทุนค่อนข้างมากกับการทำผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ให้บริสุทธิ์ และทำให้เกิดน้ำเสียขึ้น ดังนั้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสเป็นแนวทางหนึ่งในการผลิตสารหล่อลื่นชนิดเอสเทอร์ โดยข้อดีได้แก่ การแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ทำได้ง่าย เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกับวัฏภาคของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ การเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่เหมาะสมจะลดการเกิดผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีการเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์แต่ละชนิดต่างกัน ซึ่งกำหนดโดยโครงสร้าง องค์ประกอบธาตุ สมบัติความเป็นเบสและสมบัติความพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

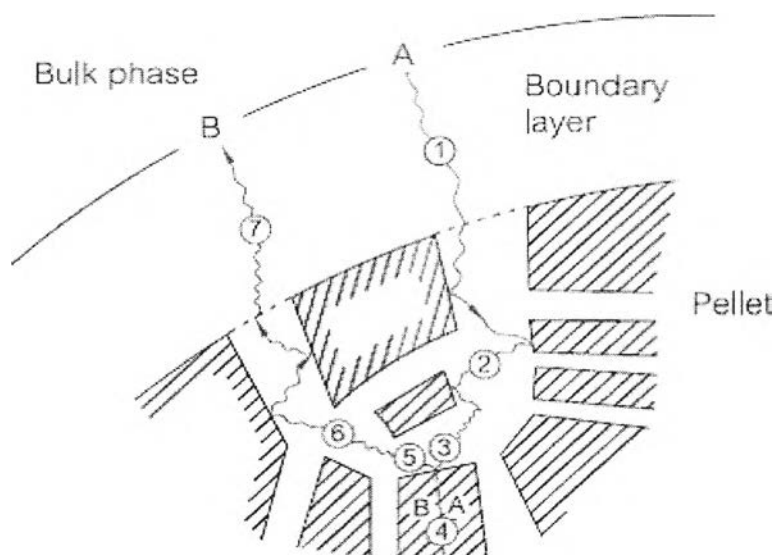
ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์จึงมีความบริสุทธิ์มากกว่า ทำให้สามารถลดขั้นตอนการผลิตและลดของเสียที่เกิดขึ้นจากกระบวนการได้และช่วยลดต้นทุนของกระบวนการผลิตได้

2.12 การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalysis)

การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์เกิดขึ้นบนผิวสัมผัส (interface) ระหว่างสารตั้งต้นที่เป็นแก๊สหรือของเหลวกับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ โดยทั่วไปกลไกการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์สามารถอธิบายเป็น 7 ขั้นตอน (รูปที่ 2.11) ดังนี้

1. การถ่ายโอนมวลของสารตั้งต้นจากของไหลภายนอกไปยังผิวสัมผัสระหว่างของไหลและของแข็ง (พื้นผิวด้านนอกของอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา) โดยอาศัยความแตกต่างของความเข้มข้นเป็นแรงขับเคลื่อน (driving force)
2. ในกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะเป็นรูพรุน สารตั้งต้นจะแพร่เข้าสู่ภายในอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา (intraparticle diffusion) โดยอาศัยความแตกต่างของความเข้มข้นเช่นเดียวกับขั้นตอนที่ 1
3. การดูดซับ (adsorption) สารตั้งต้นบนตำแหน่งกัมมันต์ (active site) ภายในของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการสร้างพันธะเคมี หรือการดูดซับทางเคมี (chemisorption) ซึ่งจะเกิดขึ้นแบบชั้นเดียว (monolayer)
4. สารตั้งต้นที่ถูกดูดซับเกิดปฏิกิริยาบนตำแหน่งกัมมันต์บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้เป็นสารผลิตภัณฑ์ สำหรับปฏิกิริยาทั่วไปขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนที่ควบคุมอัตราเร็วของปฏิกิริยารวม
5. การคาย (desorption) สารผลิตภัณฑ์จากตำแหน่งกัมมันต์ ขั้นตอนนี้เกิดขึ้นเมื่อปฏิกิริยาของสารตั้งต้นที่ถูกดูดซับไว้อยู่ในภาวะสมดุลแล้ว สารผลิตภัณฑ์จะถูกปล่อยออกจากตำแหน่งกัมมันต์
6. การแพร่ (diffusion) ของสารผลิตภัณฑ์จากตำแหน่งกัมมันต์ผ่านรูพรุนออกสู่พื้นผิวด้านนอกของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา โดยภายในรูพรุนจะมีความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์สูงกว่าพื้นผิวด้านนอกของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา การแพร่จึงเกิดขึ้นเอง
7. การถ่ายโอนมวลของสารผลิตภัณฑ์จากพื้นผิวด้านนอกของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านชั้นฟิล์มที่ ปกคลุมตัวเร่งปฏิกิริยาไปยังของไหลภายนอก โดยอาศัยความแตกต่างของความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์เช่นเดียวกับขั้นตอนที่ 6



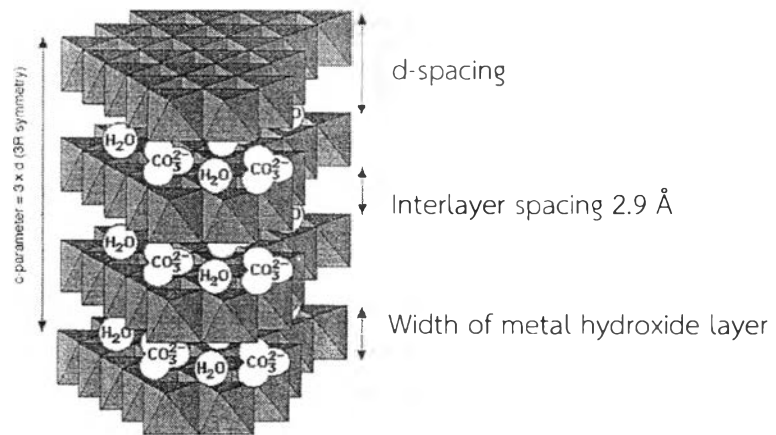


รูปที่ 2.11 ขั้นตอนการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ [2]

ขั้นตอนที่เกิดช้าที่สุดจะเป็นขั้นตอนกำหนดอัตราเร็ว (rate determining step) ของปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนขนาดใหญ่กว่าสารตั้งต้นพบว่าขั้นตอนที่ 4 เป็นขั้นกำหนดอัตราเร็วของปฏิกิริยา (rate limiting step)

2.13 เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ (Layered double hydroxide, LDH) [4, 14, 16-18]

เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์มีการสังเคราะห์ขึ้นครั้งแรกในระดับห้องปฏิบัติการในปี ค.ศ. 1942 เมื่อ Feithnecht ทำการผสมสารละลายเกลือไนเตรทของโลหะแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมกับสารละลายเบส โดยในขณะนั้นยังไม่สามารถวิเคราะห์หาโครงสร้างที่แน่ชัดได้ จนกระทั่งในปี ค.ศ. 1960 Almann และ Taylor ทำการศึกษาลักษณะโครงสร้างของของแข็งที่ได้ด้วยเทคนิค XRD พบว่าเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ประกอบด้วยชั้นของโลหะไฮดรอกไซด์ที่มีประจุเป็นบวกจัดเรียงซ้อนกัน โดยมีแอนไอออน (anion) และโมเลกุลน้ำอยู่ในช่องว่างระหว่างชั้น (interlayer spacing) เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่พบประกอบด้วยแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์คาร์บอเนต มีสูตรทางเคมีคือ $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ ซึ่งมีคาร์บอเนตเป็นแอนไอออนภายในช่องว่างระหว่างชั้น ดังแสดงในรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 ลักษณะโครงสร้างของแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์, $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ [17]

เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์มีองค์ประกอบทางเคมีที่หลากหลายสามารถปรับแต่งได้มีสูตรเคมีทั่วไปคือ $[M^{2+}_x M^{3+}_y(OH)] A^{n-}_{x/n} \cdot yH_2O$ โดย M^{2+} และ M^{3+} คือโลหะที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนเท่ากับ +2 และ +3 ตามลำดับ x คือ อัตราส่วนโดยโมลของ $M^{2+}/(M^{2+}+M^{3+})$ A คือ แอนไอออนมีประจุเท่ากับ n ซึ่ง M^{2+} ได้แก่ Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} หรือ Zn^{2+} และ M^{3+} ได้แก่ Al^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} หรือ Fe^{3+} เป็นต้น โดยตัวอย่างของสารประกอบเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ แสดงดังตารางที่ 2.5

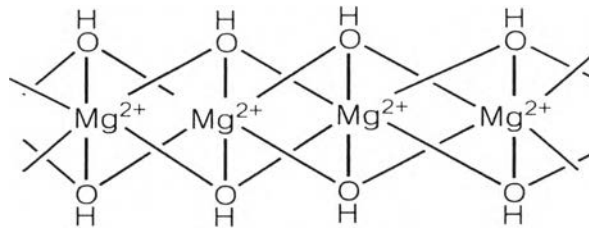
ตารางที่ 2.5 ตัวอย่างสารประกอบเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ [16]

เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์	สูตรทางเคมี
Brucite	$Mg(OH)_2$
Gibbsite	$Al(OH)_3$ monoclinic
Natural hydrotalcite	$Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$
Meixnerite	$Mg_3Al_2(OH)_8(CO_3)_{0.5} \cdot 2H_2O$
Sjogrenie	$Mg_3Fe(OH)_8(CO_3)_{0.5} \cdot 2.25H_2O$
Stichite	$Mg_3Cr(OH)_8(CO_3)_{0.5} \cdot 2H_2O$
Takovite	$Ni_3Al(OH)_8(CO_3)_{0.5} \cdot 2H_2O$
Pyroaurite	$Mg_3Fe(OH)_8(CO_3)_{0.5} \cdot 2.25H_2O$
Hydrocalumite	$Ca_2Al(OH)_6(CO_3)_{1.1}(OH)_{0.78} \cdot 2.38H_2O$

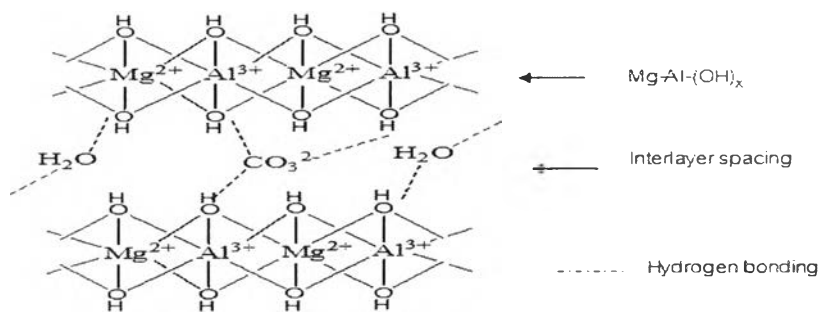
2.13.1 แมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ (Mg-Al layered double hydroxide, Mg-Al LDH)

แมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์หรือไฮโดรทัลไซต์มีสูตรทางเคมีคือ $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ มีโครงสร้างเริ่มแรกเป็นชั้นโลหะแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ ($Mg(OH)_2$) หรือชั้น

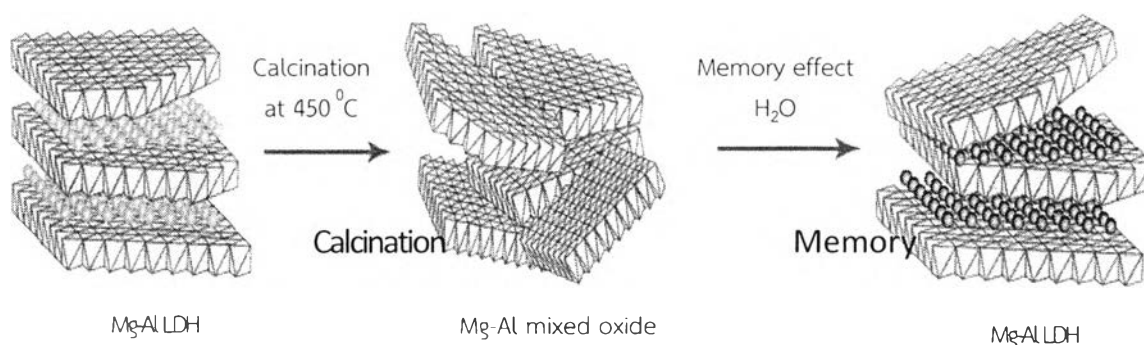
บรูไซต์ (brucite layer) ที่มีการจัดเรียงตัวแบบออกตะฮีดรอล (octahedral) ของ Mg^{2+} กับ ไฮดรอกไซด์ไอออน (OH) (รูปที่ 2.13) เมื่อ Mg^{2+} ถูกแทนที่ด้วย Al^{3+} เกิดเป็นชั้นแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ ($Mg-Al-(OH)_x$) ทำให้ประจุโดยรวมของชั้นเป็นบวกจึงต้องการดุลประจุด้วยแอนไอออนซึ่งโดยทั่วไปคือคาร์บอเนตไอออน (CO_3^{2-}) นอกจากนี้มีโมเลกุลน้ำอยู่ระหว่างชั้นโลหะไฮดรอกไซด์ยึดติดกันด้วยพันธะไฮโดรเจน (hydrogen bonding) โดยช่องว่างที่มีแอนไอออนและน้ำอยู่เรียกว่า ช่องว่างระหว่างชั้น (รูปที่ 2.14) [16, 19] เมื่อเผา Mg-Al LDH ที่อุณหภูมิประมาณ 500 องศาเซลเซียส จะทำให้เกิดการสูญเสียน้ำและการสลายตัวของคาร์บอเนตไอออนส่งผลให้ชั้นบรูไซต์แตกออกเกิดเป็นโลหะออกไซด์ผสมของ Mg และ Al (Mg-Al mixed oxide) และเมื่อสัมผัสความชื้นที่เหมาะสมจะกลับคืนเป็นโครงสร้างบรูไซต์อีกครั้งได้ (memory effect) [14] (รูปที่ 2.15) ข้อดีของโลหะออกไซด์ผสมที่เตรียมจาก Mg-Al LDH คือ สังเคราะห์ได้ง่ายโดยวิธีการตกตะกอนร่วม (co-precipitation method) ซึ่งสามารถทำได้ทั้งในห้องปฏิบัติการและในระดับอุตสาหกรรม และยังพบได้ตามธรรมชาติเพราะเป็นดินเหนียวที่มีราคาถูก สามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้โดยตรงหรือเป็นตัวรองรับ (support) เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูงและมีความเป็นเบส



รูปที่ 2.13 ชั้นโลหะแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์หรือชั้นบรูไซต์ [17]



รูปที่ 2.14 โครงสร้างของ Mg-Al LDH [17]



รูปที่ 2.15 การคืนโครงสร้างของ Mg-Al LDH (memory effect) [4]

2.13.2 ประโยชน์ของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์

ปัจจุบันมีการนำเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์มาประยุกต์ใช้งานด้านต่างๆอย่างกว้างขวางจากลักษณะสมบัติเด่นของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ เช่น

1. สังเคราะห์ได้ง่ายและมีราคาถูก
2. มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส
3. เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส มีสมบัติความเป็นเบสออกไซด์
4. โครงสร้างสามารถปรับแต่งได้โดยแทรกสอดไอออนโมเลกุลที่ต้องการเข้าไปในช่องว่างระหว่างชั้น
5. มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนที่ดี
6. มีสมบัติ memory effect หลังจากเผาที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส
7. ทำหน้าที่เป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาได้

ประโยชน์ของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์สามารถแบ่งเป็นด้านต่างๆได้ ดังนี้

1. ด้านตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) [16]

โครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ไม่เหมาะสำหรับการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตรง เนื่องจากมีช่องว่างระหว่างชั้นที่แคบ โดยภายในช่องว่างระหว่างชั้นมีแอนไอออนที่มีความเป็นเบสต่ำ จึงนิยมนำเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ไปผ่านกระบวนการปรับปรุงลักษณะสมบัติด้วยวิธีต่างๆ ก่อนใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ทำการเผาเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ในช่วงอุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ให้อยู่ในรูปออกไซด์ผสมเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวอย่างปฏิกิริยาที่ใช้เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงในตารางที่ 2.6 นอกจากนั้นเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์สามารถใช้เป็นตัวรองรับของโลหะต่างๆ เช่น เป็นตัวรองรับของ CeO₂ ในปฏิกิริยาการกำจัด SO_x เป็นต้น



226379310

ตารางที่ 2.6 ปฏิกริยาที่ใช้เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกริยา

สารประกอบเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์	ปฏิกริยา
$Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$	ดีไฮเดรชัน, แอลคิล-คอนเดนเซชัน, ออกซิเดชัน, ทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน
$Ni_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$	ไฮโดรจีเนชัน, ดีแอลคิเลชัน, รีฟอร์มมิง
$Ni_3Mg_3Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$	ดีไฮโดรจีเนชัน, ออกซิเดชัน
$Cu_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$	ไอโซเมโรเซชัน, ไฮโดรจีเนชัน
$Cu_3Zn_3Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$	รีฟอร์มมิง, วอเตอร์แก๊สชิฟต์

2. ด้านสิ่งแวดล้อม (Environmental) [19]

อุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องกับสีย้อมหรือสารลดแรงตึงผิว ทำให้เกิดสารอินทรีย์หรือสารอนินทรีย์ที่เป็นสิ่งปนเปื้อนในน้ำเสียเพื่อลดปัญหาดังกล่าวจึงมีการนำสมบัติในการแลกเปลี่ยนไอออน (anion-exchange) และความสามารถในการดูดซับ (adsorption) ของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์มาใช้ลดปัญหาน้ำเสีย โดยการประยุกต์ใช้ในรูปแบบของออกไซด์ของโลหะผสมที่ได้จากการเผาเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ และอาศัยการเกิด memory effect มาใช้ในการดูดซับสารปนเปื้อน

3. ด้านอุตสาหกรรมยา (Pharmaceuticals) [19]

วิตามินซี วิตามินเอ วิตามินอี ซึ่งปกติจัดเก็บในลักษณะที่เป็นสารละลายจะพบว่ามีความไวต่อแสง ความร้อน ออกซิเจน ทำให้เกิดการเสื่อมสภาพได้ง่าย จึงมีการแทรกสอดโมเลกุลของวิตามินเข้าสู่โครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์เพื่อช่วยเพิ่มเสถียรภาพในการเก็บรักษา

4. ด้านพอลิเมอร์ (Polymer) [20]

พอลิเมอร์ที่มีคลอไรด์เป็นองค์ประกอบ เช่น พอลิไวนิลคลอไรด์ (polyvinyl chloride, PVC) สามารถเกิดปฏิกริยาดีไฮโดรคลอรีเนชัน (dehydrochlorination) ได้ภายใต้ความร้อนและแสงยูวี ซึ่งเป็นปฏิกริยาที่สามารถเกิดเองได้ทำให้พอลิเมอร์เกิดการเสื่อมสภาพจึงนำเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์มาช่วยในการลดการเสื่อมสภาพของพอลิเมอร์ โดยใช้เป็นสารเติมแต่งเพื่อป้องกันการเสื่อมสภาพของพอลิเมอร์

2.14 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Gryglewicz และคณะ [9] ศึกษาการเตรียมพอลิโออลเอสเทอร์จากเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (fatty acid methyl esters, FAME) ที่ได้จากไตรกลีเซอไรด์ธรรมชาติ 3 ชนิด คือ น้ำมันมะกอก (olive oil) น้ำมันเมล็ดเรพ (rapeseed oil) และไขหมู (lard) ซึ่งไขหมูจะทำการแยกเป็นสองส่วนด้วยวิธีแช่เย็น (freezing out) ซึ่งองค์ประกอบกรดไขมันของไตรกลีเซอไรด์ดังกล่าว

แสดงดังตารางที่ 2.7 พบว่าน้ำมันเมล็ดเรพมีปริมาณกรดไขมันไม่อิ่มตัวสูงสุด รองลงมาคือน้ำมันมะกอกและไขมันหมู ตามลำดับ

ตารางที่ 2.7 องค์ประกอบของเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันในน้ำมันมะกอก น้ำมันเมล็ดเรพ และไขมันหมู

Fatty acids composition

	Methyl ester (wt.%)								
	14:0	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	22:1
Olive oil	–	11.7	0.8	3.0	77.9	7.2	–	–	–
Rapeseed oil	–	4.8	–	1.8	62.7	19.5	8.6	1.7	1.0
Lard	1.8	29.0	2.6	17.9	41.9	6.8	–	–	–
Lard - Filtrate I	1.2	17.2	3.6	7.8	62.8	7.4	–	–	–
Lard - Filtrate II	1.0	13.5	3.9	4.9	69.1	7.6	–	–	–

จากนั้นศึกษาสมบัติทางกายภาพของผลิตภัณฑ์ไตรเมทิลอลิพรเพนเอสเทอร์และนีโอเพนทิลเอสเทอร์แต่ละชนิดที่สังเคราะห์ได้ แสดงในตารางที่ 2.8 พบว่าความหนืดของไตรเมทิลอลิพรเพนเอสเทอร์สูงกว่านีโอเพนทิลเอสเทอร์เนื่องจากโครงสร้างโมเลกุลที่ใหญ่กว่า ดัชนีความหนืดของไตรเมทิลอลิพรเพนเอสเทอร์และนีโอเพนทิลเอสเทอร์มีค่ามากกว่า 200 แสดงให้เห็นว่ามีความต้านทานต่อการเปลี่ยนแปลงความหนืดตามอุณหภูมิ ขณะที่จุดไหลเทของนีโอเพนทิลเอสเทอร์จะต่ำกว่าไตรเมทิลอลิพรเพนเอสเทอร์เนื่องจากมีลักษณะโมเลกุลที่เล็กกว่า นอกจากนี้นีโอเพนทิลเอสเทอร์ที่มีองค์ประกอบของกรดไขมันไม่อิ่มตัวสูงจะทำให้มีจุดไหลเทต่ำและเสถียรภาพทางความร้อนลดลง เช่น นีโอเพนทิลเอสเทอร์ที่ได้จากน้ำมันเมล็ดเรพ

ตารางที่ 2.8 เปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพของนีโอเพนทิลเอสเทอร์และไตรเมทิลอลิพรเพนเอสเทอร์

Synthetic esters, starting material		Yield (%)	Acid value (mg KOH/g)	Viscosity (v cSt)		Viscosity index	Pour point (°C)
FAME	Alcohol			40 °C	100 °C		
Olive oil	NPG	94.0	0.40	15.32	4.31	209.8	-15.5
Rapeseed oil	NPG	93.1	0.57	15.62	4.36	208.7	-17.5
Lard—Filtrate II	NPG	91.9	0.93	13.51	4.05	226.2	-13.5
Olive oil	TMP	85.1	0.55	36.00	8.32	218.3	-13.0
Rapeseed oil	TMP	87.2	0.24	35.34	7.99	209.2	-15.5
Lard—Filtrate II	TMP	84.0	0.68	37.65	9.06	234.7	-10.5
<i>Native triglycerides</i>							
Olive oil	–	–	1.17	39.44	8.39	196.6	-15.1
Rapeseed oil	–	–	0.23	36.36	7.96	200.1	-21.0
Lard	–	–	0.55	–	–	–	+32.3

^a NPG: neopentyl glycol; TMP: trimethylol propane; Δv: percentage of viscosity change;

Sulaiman และคณะ [21] ศึกษาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันปาล์ม (palm oil methyl ester, POME) และไตรเมทิลอลิพรเพน (TMP) โดยใช้โซเดียมเมทอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า ภาวะที่เหมาะสมที่สุดที่ทำให้ได้ผลได้ของไตรเมทิลอลิพรเพนเอสเทอร์เท่ากับ 86 % โดยมีมวล คือ อัตราส่วนโดยโมลของ POME ต่อ TMP เท่ากับ 3.8:1, อุณหภูมิในการทำ

ปฏิกิริยาเท่ากับ 120 องศาเซลเซียส, ความดันเท่ากับ 20 มิลลิบาร์, ความเร็วในการปั่นกววนเท่ากับ 180 รอบต่อนาที, เวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 2 ชั่วโมง และความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.9% โดยมวล

Yunus และคณะ [22] ศึกษาการเตรียมพอลิโออลเอสเทอร์ผ่านทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของ POME และ TMP โดยโซเดียมเมทอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีพบว่า พอลิโออลเอสเทอร์ที่ได้ประกอบด้วยมอนอเอสเทอร์และไดเอสเทอร์ปริมาณ 10-30 % โดยมวล และส่วนที่เหลือเป็นไตรเอสเทอร์ โดยมีภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาคือ เวลาในการทำปฏิกิริยา 30-60 นาที, อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 130 องศาเซลเซียส, ความดัน 50 มิลลิบาร์, ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.7% โดยมวล และอัตราส่วนโดยโมลของ POME ต่อ TMP เท่ากับ 3.9:1

Chang และคณะ [23] สังเคราะห์ไตรเมทิลอลโพรเพนไตรเอสเทอร์ (trimethylol propanetriesters) จาก POME กับ TMP ผ่านทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมเมทอกไซด์กับโซเดียมเมทอกไซด์และหาภาวะในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมโดยวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี พบว่า แคลเซียมเมทอกไซด์ให้ผลได้ของไตรเมทิลอลโพรเพนไตรเอสเทอร์ต่ำกว่า แต่แคลเซียมเมทอกไซด์ทำให้เกิดสบู่ได้น้อยกว่าโซเดียมเมทอกไซด์จึงไม่สูญเสียสารตั้งต้นและแยกออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่ายกว่า จากการศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไตรเมทิลอลโพรเพนไตรเอสเทอร์บนแคลเซียมเมทอกไซด์ พบว่า การเพิ่มอุณหภูมิ การตั้งเมทานอลออกด้วยความดันสุญญากาศ การปรับอัตราส่วนโดยโมล POME ต่อ TMP และปริมาณแคลเซียมเมทอกไซด์ จะทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าได้ดีและได้ปริมาณไตรเมทิลอลโพรเพนไตรเอสเทอร์มากขึ้น อย่างไรก็ตามภาวะความดันและอุณหภูมิจำเป็นต้องศึกษาควบคู่กันเพื่อไม่ให้สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ระเหยออกพร้อมกับการตั้งเมทานอลโดยภาวะที่เหมาะสมคือ อัตราส่วนโดยโมลของ POME ต่อ TMP เท่ากับ 6:1, ความดัน 50 มิลลิบาร์, ปริมาณแคลเซียมเมทอกไซด์ 0.3% โดยมวล, อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ที่เวลา 8 ชั่วโมง ให้ผลได้ของไตรเมทิลอลโพรเพนไตรเอสเทอร์เท่ากับ 98% โดยมวล

Masood และคณะ [24] สังเคราะห์แคลเซียมเมทอกไซด์โดยใช้แคลเซียมคาร์บอเนตที่ผ่านการเผาทำปฏิกิริยากับเมทานอลเพื่อนำไปใช้ในเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่าง POME กับ TMP เมื่อวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค SEM, XRD TG/DTA และ FTIR พบว่าเกิดวิภาคของแคลเซียมเมทอกไซด์ และวัดการดูดซับคายของไนโตรเจนพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดรูพรุนอยู่ในช่วง 20-30 นาโนเมตร จากนั้นนำไปทดสอบการเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส, อัตราส่วนโดยโมลของ POME ต่อ TMP 6:1, ความดัน 50 มิลลิบาร์, ปริมาณของแคลเซียมเมทอกไซด์ 0.3% โดยมวล เป็นเวลา 8 ชั่วโมง พบว่า 1 ชั่วโมงแรกพบปริมาณของไดเอสเทอร์มากที่สุดและมอนอเอสเทอร์น้อยสุด เมื่อเวลาผ่านไปปริมาณของไดเอสเทอร์และมอนอเอสเทอร์ลดลง ขณะที่ไตรเอสเทอร์จะเพิ่มขึ้นจนครบ 8 ชั่วโมงและผลได้ของไตรเอสเทอร์เท่ากับ 92% โดยมวล แต่ยังมีไดเอสเทอร์เหลืออยู่

Xie และคณะ [25] สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสที่เป็นโลหะออกไซด์ผสมที่เตรียมจาก Mg-Al LDH เพื่อใช้เร่งทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืชกับเมทานอล Mg-Al LDH ที่มี

อัตราส่วนโดยโมลของแมกนีเซียมต่ออะลูมิเนียมที่ 1, 3, 4 และ 6 เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมและนำไปเผาที่อุณหภูมิต่างๆ (673, 773, 873 และ 1073 เคลวิน) จากการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD และ FTIR ยืนยันการเกิดวัฏภาคของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่ต้องการ จากเทคนิค TG/DTA พบการสลายตัวหลักของ Mg-Al LDH เกิดขึ้นสองช่วงคือ 473-523 เคลวิน เป็นการสูญเสียน้ำในชั้นของบรูไซต์และ 673-698 เคลวิน เป็นการสลายตัวของหมู่ไฮดรอกไซด์และคาร์บอเนตไอออน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมที่มีอัตราส่วนโดยโมลของแมกนีเซียมต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 3 และเผาที่อุณหภูมิ 773 เคลวิน ให้วัฏภาคแมกนีเซียมออกไซด์เด่นชัดตั้งยืนยันได้จาก XRD จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่เตรียมได้ไปทดสอบทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืชกับเมทานอลที่ภาวะทำปฏิกิริยา คือ อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันพืชเท่ากับ 6:1, ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1.5% โดยมวล, อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส และเวลา 4 ชั่วโมง ให้ผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันเท่ากับ 90% โดยมวล ข้อดีของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ คือ สามารถแยกออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่าย สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ ไม่เป็นพิษและมีราคาถูก

