

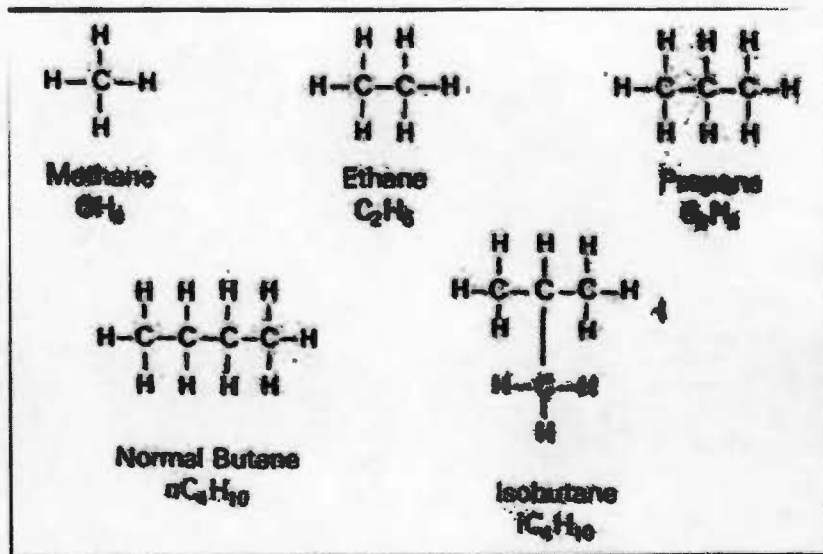
บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 น้ำมันปิโตรเลียม [1, 4, 5, 6]

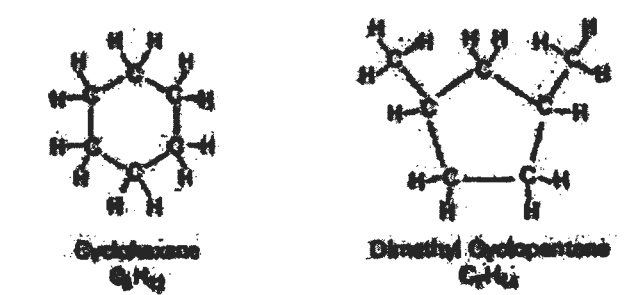
น้ำมันปิโตรเลียม หมายถึง น้ำมันที่ได้มาจากใต้พื้นดินของโลกซึ่งมีอยู่ทั่วไป น้ำมันปิโตรเลียมเกิดจากสัตว์ทะเล ที่ตายทับถมอยู่ใต้ทะเลมหาสมุทร ไขมันของสัตว์เหล่านั้น ได้ถูกกักขังด้วยชั้นตะกอนต่างๆ ตะกอนเหล่านี้จะถูกอัดให้แน่นขึ้นเรื่อยๆ จนกลายเป็นหิน ดินดาน หินปูน หินทราย หยกไขมันต่างๆ เคลื่อนผ่านหินเหล่านี้ จนกระทั่งไปพบกับหินที่แน่นทึบ ทำให้ไขมันไหลต่อไปไม่ได้ ไขมันที่ถูกขังจะสลายตัวเป็นน้ำมันปิโตรเลียม และแก๊สต่างๆ โดยแก๊สเหล่านี้ จะลอยอยู่เหนือ น้ำมัน เนื่องจากน้ำมันปิโตรเลียมเมื่อนำมาจากใต้พื้นดิน มีลักษณะเป็นของเหลวสีดำ น้ำตาล หรือน้ำตาลเข้ม เรียกว่า " น้ำมันดิบ " (Crude Oil) สารประกอบที่มีอยู่ในน้ำมันปิโตรเลียม เป็นสารประกอบพวกไฮโดรคาร์บอนมากมายหลายชนิด ที่มีความสำคัญเกี่ยวข้องกับน้ำมันปิโตรเลียม ได้แก่

1. ประเภทพาราฟิน (Paraffin) ซึ่งเป็นอนุกรมของไฮโดรคาร์บอนที่อิ่มตัว และมีโครงสร้างโมเลกุลเชื่อมต่อกันเป็นเส้น มีสูตรทางเคมีโดยทั่วไปคือ C_nH_{2n+2} เช่น มีเทน (Methane, CH_4) ดังรูปที่ 2.1



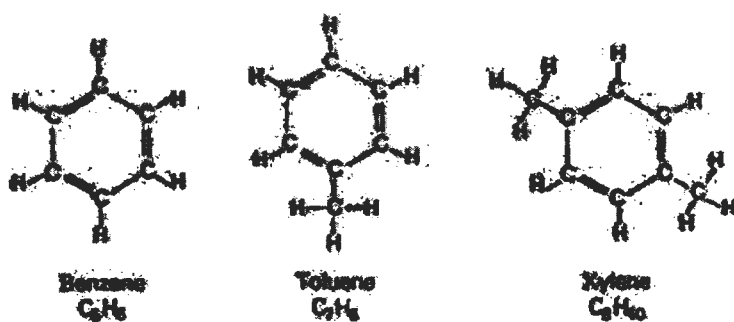
รูปที่ 2.1 ตัวอย่างสารไฮโดรคาร์บอนประเภทพาราฟิน [1]

2. ประเภทแนพทีน (Naphthene) ซึ่งเป็นอนุกรมของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่อิ่มตัว และมีโครงสร้างโมเลกุลเชื่อมต่อกันเป็นวง มีสูตรทางเคมีทั่วไป คือ C_nH_{2n} เช่น ไซโคลเพนเทน (Cyclopentanes, C_5H_{10}) และไซโคลเฮกเซน (Cyclohexanes, C_6H_{12}) ดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 ตัวอย่างสารไฮโดรคาร์บอนประเภทแนพทีน [1]

3. ประเภทแอโรแมติก (Aromatic) ซึ่งมีโครงสร้างโมเลกุลเชื่อมต่อกันเป็นวง ไม่อิ่มตัวหรือไม่มีเสถียรภาพ มีสูตรทางเคมีทั่วไป คือ C_nH_{2n-6} เช่น เบนซีน (Benzene, C_6H_6) ดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 ตัวอย่างสารไฮโดรคาร์บอนประเภทแอโรแมติก [1]

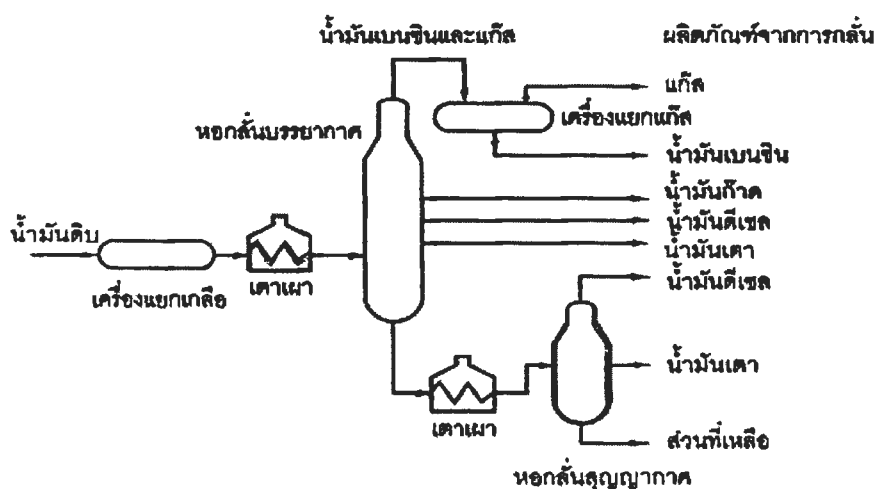
2.2 น้ำมันหล่อลื่น (Lubricating oil) [2, 36, 37, 45]

สารหล่อลื่นที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบันมีอยู่มากมาย ซึ่งถ้าแบ่งตามสถานะจะแบ่งออกได้เป็นสี่ชนิด คือ แก๊ส ของเหลว สารกึ่งแข็ง (semi - solid) และ ของแข็ง ในจำนวนของสารหล่อลื่นทั้งหมดที่ใช้กัน สารหล่อลื่นที่เป็นของเหลวจะใช้กันมากที่สุด และรองลงมาคือ สารกึ่งแข็งซึ่งได้แก่ จาระบี การที่สารหล่อลื่นที่เป็นของเหลวนิยมใช้กันแพร่หลายมากนั้น เพราะสามารถแยกผิววัตถุทั้งสองได้อย่างสมบูรณ์ และสามารถรับแรงที่กระทำได้มาก ของเหลวที่ใช้เป็นสารหล่อลื่นมี น้ำ สารละลายกับน้ำ (aqueous solution) น้ำมันแร่ (mineral oil) น้ำมันพืช น้ำมันสัตว์ และน้ำมันสังเคราะห์

(synthetic oil) ในบรรดาสารหล่อลื่นที่เป็นของเหลวนี้ น้ำจะมีการใช้งานค่อนข้างจำกัด สารละลายกับน้ำจะใช้เฉพาะในการหล่อลื่นชิ้นงานของเครื่องกลึง เครื่องเจียระไนและเครื่องไสเป็นหลัก สำหรับสารหล่อลื่นที่เป็นของเหลวที่ใช้กันมากคือ น้ำมันหล่อลื่น ซึ่งจะมีอยู่สองชนิดคือ น้ำมันแร่ และน้ำมันสังเคราะห์ ส่วนน้ำมันพืชและน้ำมันสัตว์ไม่เป็นที่นิยมใช้กันทั่วไป เนื่องจากมีความคงตัวทางเคมีต่ำ เสื่อมสภาพได้ง่ายขณะใช้งาน เมื่อนำมาใช้จะต้องผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพ ทำให้มีราคาแพง

2.2.1 น้ำมันแร่

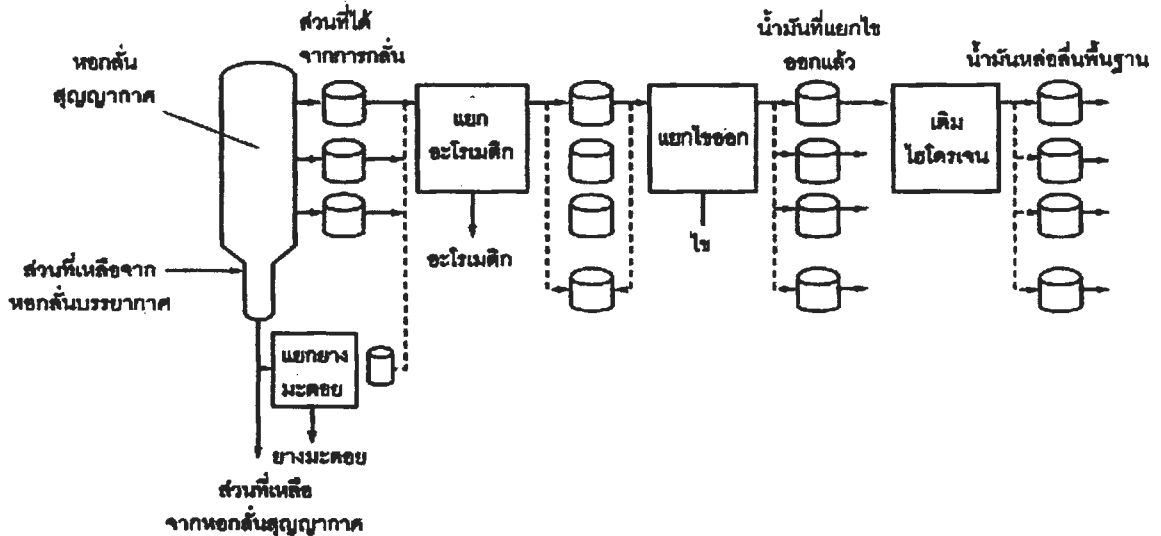
น้ำมันแร่เป็นน้ำมันที่ได้จากกระบวนการกลั่นน้ำมันดิบ (crude oil) น้ำมันหล่อลื่นได้มาจากส่วนที่หนักของน้ำมันดิบที่เหลือจากการกลั่นเอาส่วนที่เบา ได้แก่ แก๊ส น้ำมันเบนซิน น้ำมันก๊าด และน้ำมันดีเซลออกไปโดยหอกลั่นบรรยากาศ (atmospheric tower) ตามที่แสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 การกลั่นน้ำมันดิบ [36]

กระบวนการผลิตน้ำมันหล่อลื่นจากน้ำมันดิบเริ่มต้นจากการนำเอาส่วนที่เหลือจากหอกลั่นบรรยากาศเข้าไปกลั่นอีกครั้งหนึ่งในหอกลั่นสุญญากาศ (vacuum tower) เพื่อแยกส่วนที่เหลือออกจากหอกลั่นบรรยากาศออกเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆที่มีจุดเดือด (boiling point) เหมือนกัน หลังจากที้ออกจากหอกลั่นสุญญากาศแล้วก็จะนำไปผ่านกระบวนการต่าง ๆ เพื่อแยกส่วนที่ไม่ต้องการออกให้เหลือผลิตภัณฑ์หรือน้ำมันหล่อลื่นที่มีคุณสมบัติตามต้องการ ตัวอย่างของกระบวนการเหล่านี้ได้แก่ กระบวนการแยกเอาสารประกอบพวกแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอน (aromatic compound) ออกจากพวกที่ไม่ใช่แอโรแมติก (nonaromatic compound) ซึ่งเป็นการเพิ่มคุณสมบัติของน้ำมันหล่อลื่นได้แก่ การเพิ่มเสถียรภาพในด้านความร้อนและการรวมตัวกับ

ออกซิเจนและเพิ่มดัชนีความหนืด (viscosity index) กระบวนการขั้นต่อไปคือ กระบวนการแยกเอาไขออก (dewaxing) เพื่อลดจุดไหลเทให้ต่ำลงให้สามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิต่ำ ส่วนกระบวนการสุดท้ายก็คือการเติมไฮโดรเจน (hydro - finishing) เพื่อเปลี่ยนโครงสร้างของโมเลกุลของสารที่ทำให้เกิดสีและสารที่ไม่เสถียรทำให้น้ำมันหล่อลื่นมีสีจางลง และช่วยเพิ่มคุณสมบัติบางประการ กระบวนการผลิตน้ำมันหล่อลื่นดังกล่าวได้แสดงไว้ตามรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 กระบวนการผลิตน้ำมันหล่อลื่น [36]

น้ำมันหล่อลื่นที่ได้จากการผลิตตามกระบวนการผลิตดังกล่าวเรียกว่า น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน (lube base stock) ซึ่งโดยทั่วไปยังไม่สามารถนำไปใช้ในการหล่อลื่นชิ้นส่วนของเครื่องจักรกลได้ ทั้งนี้เนื่องจากยังมีคุณสมบัติไม่เหมาะสมกับสภาพการใช้งาน ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานเสียก่อน วิธีที่นิยมใช้กันก็คือการใส่สารเพิ่มคุณภาพ (additives) เข้าไป

2.2.2 น้ำมันหล่อลื่นสังเคราะห์

น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานประเภทน้ำมันแร่ที่ได้จากกระบวนการกลั่นน้ำมันดิบนั้น แม้ว่าจะผ่านกระบวนการกลั่นน้ำมันดิบนั้นหรือจะผ่านกระบวนการมากมายที่ใช้กำจัดสิ่งที่ไม่ต้องการออกไป แต่น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานที่ได้ออกมานั้นยังคงเป็นของผสมของสารประกอบหลายตัว ซึ่งไม่มีทางที่จะเลือกเอาเฉพาะสารที่มีคุณสมบัติที่ดีที่สุดได้ หรือถ้ามีก็จะได้ผลผลิตต่ำให้การผลิตไม่คุ้มค่างั้น น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานประเภทน้ำมันแร่จึงมีคุณสมบัติเฉลี่ยของของผสม ซึ่งประกอบด้วยสารประกอบที่เหมาะสมมากที่สุด และน้อยที่สุดเป็นผลให้น้ำมันแร่มีข้อจำกัดในการนำไปใช้งาน

จากเหตุผลดังกล่าวข้างต้น จึงได้มีการพัฒนาน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานประเภทน้ำมันสังเคราะห์ขึ้นมา น้ำมันสังเคราะห์เป็นน้ำมันพื้นฐานที่ได้จากกระบวนการทางเคมีซึ่งเป็นการรวมตัวของสารประกอบที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำให้น้ำมันที่มีความหนืดเพียงพอที่จะใช้เป็นสารหล่อลื่น โดยสารประกอบเริ่มต้นที่ใช้ในการผลิตน้ำมันสังเคราะห์มักจะได้มาจากผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมและเนื่องจากน้ำมันสังเคราะห์เป็นน้ำมันที่สร้างขึ้นจากกระบวนการเคมี จึงสามารถควบคุมให้มีโครงสร้างโมเลกุลตามที่ต้องการและมีคุณสมบัติตามที่คาดหวังไว้ได้

ข้อได้เปรียบที่สำคัญของน้ำมันสังเคราะห์ เมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันแร่ก็คือ สามารถนำไปใช้งานในช่วงอุณหภูมิที่กว้างกว่าน้ำมันแร่ คือใช้ได้ที่อุณหภูมิที่ต่ำกว่าและสูงกว่าของน้ำมันแร่ นอกจากนี้ น้ำมันสังเคราะห์บางประเภทยังให้คุณสมบัติเฉพาะ เช่น ผลมเข้ากันกับน้ำได้และไม่ติดไฟ เป็นต้น

สำหรับน้ำมันหล่อลื่นสังเคราะห์ที่ใช้กันอยู่สามารถแบ่งได้เป็น 5 กลุ่ม คือ

1. ไฮโดรคาร์บอนสังเคราะห์ (synthesized hydrocarbons) ซึ่งเป็นไฮโดรคาร์บอนบริสุทธิ์ที่ผลิตจากวัตถุดิบที่ได้มาจากน้ำมันดิบที่ใช้กันมากมีอยู่สามชนิด คือ โอลิฟิน โอลิโกเมอร์ (olefin oligomers), อัลคิลเลเตด แอโรแมติก (alkylated aromatics) และพอลิบิวทีน (polybutenes) ข้อได้เปรียบเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันแร่ก็คือ มีความเสถียรที่อุณหภูมิสูง อายุการใช้งานยาวมีดัชนีความหนืดสูง มีการไหลที่อุณหภูมิต่ำ ไม่มีไข และมีการระเหยต่ำ

2. เอสเทอร์อินทรีย์ (organic esters) เป็นสารหล่อลื่นที่ได้มีการนำไปใช้งานอย่างกว้างขวาง เช่น ใช้เป็นสารหล่อลื่นของเครื่องยนต์เจ็ทของอากาศยาน และใช้ในระบบไฮดรอลิก เป็นต้น เอสเทอร์อินทรีย์ที่ใช้กันมีอยู่สองชนิด ชนิดแรกคือ ไดเบสิกเอซิดเอสเทอร์ (dibasic acid esters) บางครั้งเรียกว่าไดเอสเทอร์ (diesters) ซึ่งได้จากปฏิกิริยาทางเคมีระหว่าง ไดเบสิกเอซิด (dibasic acid) กับมอนอไฮดริกแอลกอฮอล์ (monohydric alcohol) อีกชนิดหนึ่งคือ พอลิฮอลเอสเทอร์ (polyol esters) ซึ่งได้จากปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างพอลิไฮดริกแอลกอฮอล์ (polyhydric alcohol) กับมอนอเบสิกเอซิด (monobasic acid) ข้อได้เปรียบเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันแร่ก็คือ มีความมั่นคงที่อุณหภูมิสูง มีการไหลที่อุณหภูมิต่ำ และมีอายุการใช้งานยาว

3. พอลิไกลคอลส์ (polyglycols) เป็นสารหล่อลื่นที่มีจุดเดือดสูงและจุดไหลเทต่ำเหมาะสำหรับสภาพการ ใช้งานที่อุณหภูมิสูง เช่น ใช้เป็นน้ำมันเบรกและน้ำมันไฮดรอลิกที่ติดไฟได้

4. ฟอสเฟตเอสเทอร์ (phosphate esters) เป็นสารหล่อลื่นที่มีคุณสมบัติทนไฟ จึงใช้เป็นน้ำมันไฮดรอลิกสำหรับอากาศยานและน้ำมันไฮดรอลิกที่ไม่ติดไฟด้วย

5. น้ำมันหล่อลื่นสังเคราะห์อื่น ได้แก่ ซิลิโคนซึ่งเป็นสารหล่อลื่นที่มีดัชนีความหนืดสูงมาก (300 หรือ มากกว่า) และมีจุดไหลเทต่ำ จึงเหมาะสมสำหรับการใช้งานในช่วงอุณหภูมิที่กว้าง

และใช้เป็นน้ำมันไฮดรอลิกในกรณีพิเศษ เช่น ใช้เป็นสปริงของเหลวและซิลิเกตเอสเทอร์ (Silicate esters) เป็นสารหล่อลื่นที่มีดัชนีความหนืดสูงและจุดไหลเทต่ำเช่นกัน

แม้ว่าน้ำมันสังเคราะห์จะมีคุณสมบัติโดยทั่วไปดีกว่าน้ำมันแร่ก็ตามแต่สำหรับการนำไปใช้งานบางประเภทน้ำมันสังเคราะห์ก็อาจจะยังไม่มีคุณสมบัติที่เหมาะสมทุกด้าน จึงจำเป็นต้องมีการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันสังเคราะห์ โดยการใส่สารเพิ่มคุณภาพเข้าไปเช่นเดียวกับการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันแร่

สารเพิ่มคุณภาพ (Additive)

สารเพิ่มคุณภาพคือ สารที่เติมลงไปในการหล่อลื่นเพื่อเสริมให้น้ำมันหล่อลื่นมีคุณภาพดีขึ้นโดยสารเพิ่มคุณภาพต้องมีคุณสมบัติที่สำคัญดังนี้

- ละลายได้ในน้ำมันหล่อลื่น
- ไม่สลายตัวหรือเปลี่ยนแปลงขณะเก็บหรือใช้งาน
- ทำให้คุณสมบัติบางประการของน้ำมันหล่อลื่นดีขึ้น

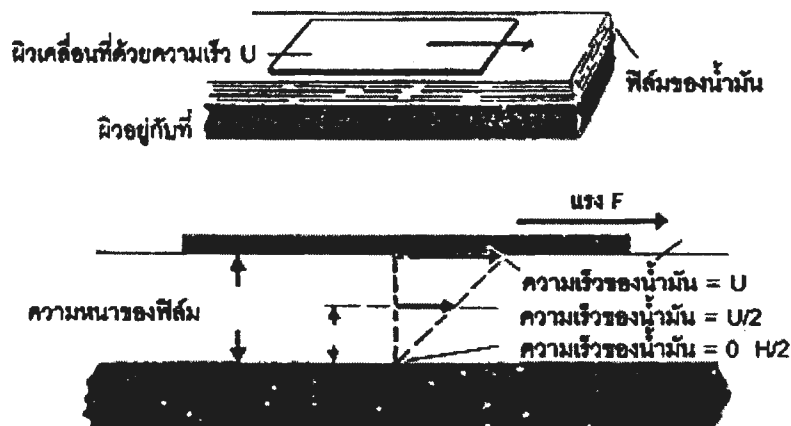
2.2.3 สมบัติของน้ำมันหล่อลื่น [36]

น้ำมันหล่อลื่นประเภทน้ำมันแร่นั้นมีหลายชนิดแต่ละชนิดจะมีคุณสมบัติแตกต่างกัน ดังนั้นในการเลือกใช้จึงจำเป็นที่จะต้องรู้ถึงคุณสมบัติของน้ำมันหล่อลื่น และในการผลิตก็จะต้องมีการควบคุมคุณสมบัติของน้ำมันหล่อลื่นให้ได้ตามต้องการสำหรับคุณสมบัติของน้ำมันหล่อลื่นที่สำคัญทั้งคุณสมบัติทางด้านฟิสิกส์และเคมีมีดังต่อไปนี้

1. **ความหนืด (viscosity)** ถือว่าเป็นคุณสมบัติที่สำคัญที่สุดของน้ำมันหล่อลื่นเนื่องจากเป็นปัจจัยที่ทำให้เกิดฟิล์มของน้ำมันหล่อลื่นระหว่างผิวสัมผัสและมีผลต่อการเกิดความร้อนขึ้นในระหว่างผิวสัมผัสที่มีการหล่อลื่นด้วยน้ำมัน ความหนืด หมายถึง ความข้นหรือความใสของน้ำมัน เป็นคุณสมบัติของของไหลซึ่งวัดในรูปของความต้านทานในการไหล

หลักการของความหนืดตามที่แสดงในรูปที่ 2.6 ประกอบด้วยแผ่นวัตถุถูกดึงไปบนฟิล์มของน้ำมันด้วยความเร็วสม่ำเสมอฟิล์มของน้ำมันติดอยู่กับผิววัตถุที่เคลื่อนที่และที่อยู่กับที่ซึ่งเมื่อพิจารณาให้น้ำมันประกอบขึ้นด้วยชั้นน้ำมันหลายๆ ชั้น ชั้นน้ำมันที่ติดอยู่กับผิวที่เคลื่อนที่ก็เคลื่อนที่ไปด้วยความเร็วเดียวกับผิวที่เคลื่อนที่ (U) ส่วนชั้นน้ำมันที่ติดอยู่กับผิวที่อยู่กับที่ก็จะมีความเร็วเป็นศูนย์ ชั้นน้ำมันที่อยู่ระหว่างชั้นบนสุดและชั้นล่างสุดก็จะถูกดึงไปด้วยชั้นน้ำมันที่อยู่ด้านบนถัดไปให้มีความเร็วส่วนหนึ่งของความเร็ว U ซึ่งความเร็วของแต่ละชั้นของน้ำมันดังกล่าวจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับระยะจากผิววัตถุที่อยู่กับที่แรง (F) ที่ต้องใช้ในการดึงให้ผิววัตถุอันบนเคลื่อนที่ไปนี้ก็คือ แรงที่ต้องเอาชนะความเสียดทานที่เกิดขึ้นระหว่างชั้นน้ำมันนั่นเอง และ

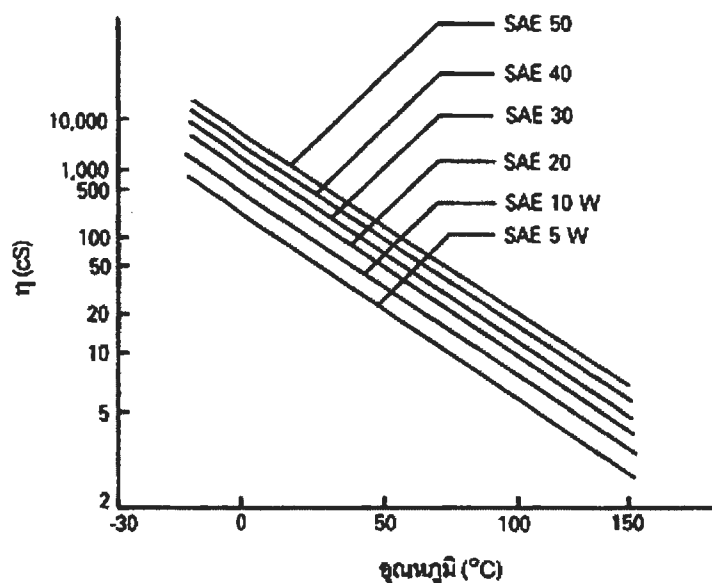
เนื่องจากแรงนี้เป็นผลมาจากความหนืด โดยแรงจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความหนืด ดังนั้นความหนืดก็สามารถได้จากการวัดแรงที่ต้องใช้เพื่อเอาชนะความเสียดทานของน้ำมัน ความหนืดที่หาได้ในที่นี้เรียกว่า ความหนืดสัมบูรณ์ หรือความหนืดเชิงพลศาสตร์



รูปที่ 2.6 หลักการของความหนืด [36]

ค่าความหนืดของน้ำมันหล่อลื่นจะไม่คงที่แต่จะแปรผันตามสภาวะการใช้งานโดยเฉพาะอย่างยิ่งจะแปรผันกับอุณหภูมิและความดันในการใช้งาน ในด้านของอุณหภูมิความหนืดของน้ำมันหล่อลื่นจะลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากความหนืดของน้ำมันหล่อลื่นส่วนใหญ่จะขึ้นอยู่กับแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลของน้ำมันซึ่งเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นของเหลวจะขยายตัว โมเลกุลของน้ำมันจะเคลื่อนออกห่างกันทำให้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุล ลดลงและเป็นผลให้ความหนืดลดลงด้วย แสดงดังรูปที่ 2.7 เป็นกราฟแสดงถึงผลของอุณหภูมิที่มีต่อความหนืดเชิงพลศาสตร์ของน้ำมันหล่อลื่น และเนื่องจากความหนาแน่นของน้ำมันหล่อลื่นเปลี่ยนแปลงน้อยมากกับอุณหภูมิที่มีต่อความหนืดเชิงพลศาสตร์ (ρ = ความหนืดเชิงพลศาสตร์)

สำหรับผลของความดันต่อความหนืดนั้น จะเห็นได้ชัดเจนก็ต่อเมื่อความดันเพิ่มสูงขึ้นมาก ซึ่งเมื่อความดันของน้ำมันหล่อลื่นเพิ่มขึ้นโมเลกุลของน้ำมันก็จะถูกบีบให้เข้าใกล้กันทำให้แรงยึดติดระหว่างโมเลกุลเพิ่มขึ้น และเป็นผลให้ความหนืดของน้ำมันหล่อลื่นเพิ่มขึ้นด้วย



รูปที่ 2.7 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดและอุณหภูมิของน้ำมันหล่อลื่นบางชนิด [36]

2. ดัชนีความหนืด (viscosity index) น้ำมันหล่อลื่นต่างชนิดกันจะมีอัตราการเปลี่ยนแปลงความหนืดอันเนื่องมาจากอุณหภูมิแตกต่างกัน ดังนั้นจึงได้มีการกำหนดดัชนีความหนืดขึ้นมาเพื่อใช้แสดงอัตราการเปลี่ยนแปลงความหนืดอันเนื่องมาจากอุณหภูมิโดยใช้การเปรียบเทียบผลของอุณหภูมิที่มีต่อความหนืดของน้ำมันหล่อลื่นที่จะหาดัชนีความหนืดกับน้ำมันหล่อลื่นที่เลือกสองชนิด เช่น น้ำมันหล่อลื่น Gulf Coast ซึ่งความหนืดเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิมากให้มีดัชนีความหนืดเท่ากับ 0 และน้ำมันหล่อลื่น Pennsylvanian ซึ่งความหนืดเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิน้อยให้มีดัชนีความหนืดเท่ากับ 100

3. กากคาร์บอน (carbon residue) หมายถึง สิ่งที่ตกค้างอยู่คิดเป็นร้อยละโดยน้ำหนัก ภายหลังการเผาไหม้น้ำมันหล่อลื่นในสภาวะที่กำหนด ปริมาณกากคาร์บอนในน้ำมันหล่อลื่นจะไม่ค่อยมีความสำคัญนักสำหรับการใช้งาน เนื่องจากจะไม่มีกการเผาไหม้โดยตรงของน้ำมันหล่อลื่นในการนำไปใช้งาน แต่ปริมาณกากคาร์บอนจะมีความสำคัญสำหรับน้ำมันเชื้อเพลิงเพราะจะมีการเผาไหม้โดยตรง ดังนั้นการหาปริมาณกากคาร์บอน ในน้ำมันหล่อลื่นโดยทั่วไปจึงเป็นการหาสำหรับน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานเพื่อดูว่าขบวนการผลิตเป็นไปตามกำหนดหรือไม่

4. สี (color) สีของน้ำมันหล่อลื่นที่เห็นเมื่อมีแสงผ่านนั้นจะมีสีต่างๆกัน ตั้งแต่ใสมากจนถึงดำ ซึ่งอาจมีสีเหลือง แดง และน้ำตาล เป็นต้น ความแตกต่างกันของสีของน้ำมันหล่อลื่นเป็นผลมาจากชนิดของน้ำมันดิบที่นำมาผลิตเป็นน้ำมันหล่อลื่นแตกต่างกันทั้งวิธีการกลั่นและผลิต

จำนวนและชนิดของสารเพิ่มคุณภาพ ดังนั้นสีของน้ำมันหล่อลื่นสำเร็จรูปจึงไม่มีความสำคัญนักในด้านการใช้งาน ยกเว้นกรณีที่เป็นน้ำมันหล่อลื่นที่ใช้ในอุตสาหกรรมอาหารและยา

5. **ความหนาแน่นและความถ่วงจำเพาะ (density and gravity)** ความหนาแน่น หมายถึง มวลของสารต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรที่อุณหภูมิมาตรฐานที่กำหนด ส่วนความถ่วงจำเพาะ (ความหนาแน่นสัมพัทธ์) หมายถึงอัตราส่วนระหว่างความหนาแน่นของน้ำมันและความหนาแน่นของน้ำที่อุณหภูมิเดียวกันในสหรัฐอเมริกา มักนิยมกำหนดค่าความถ่วงจำเพาะในรูปของหน่วยของค่า API (American Petroleum Institute)

6. **จุดวาบไฟและจุดติดไฟ (flash and fire points)** หมายถึงอุณหภูมิที่น้ำมันระเหยกลายเป็นไอ เพียงพอที่ผิวและสามารถลุกไหม้ได้เมื่อโดนเปลวไฟแต่ที่อุณหภูมินี้ การระเหยกลายเป็นไอจะไม่เพียงพอที่จะทำให้การลุกไหม้คงอยู่ต่อไป เปลวไฟจึงดับลงเองทันที แต่หากมีการให้ความร้อนแก่น้ำมันต่อไปอีกอุณหภูมิก็จะสูงขึ้นจนถึงอุณหภูมิที่การระเหยกลายเป็นไอเพียงพอที่จะทำให้เกิดลุกไหม้ได้อย่างต่อเนื่องอุณหภูมินี้ เรียกว่า จุดติดไฟ จุดวาบไฟของน้ำมันหล่อลื่นใหม่จะแปรผันกับความหนืดโดยน้ำมันหล่อลื่นที่มีความหนืดสูงก็จะมีจุดวาบไฟสูงด้วย นอกจากนี้ชนิดของน้ำมันดิบที่นำมาใช้ผลิตน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานก็มีผลต่อจุดวาบไฟด้วย จุดวาบไฟ และจุดติดไฟของน้ำมันใช้ในการควบคุมการผลิตน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานและใช้ในการพิจารณาในด้านความปลอดภัยในการใช้งาน

7. **จุดไหลเท (pour point)** หมายถึง อุณหภูมิต่ำสุดที่น้ำมันหล่อลื่นจะเริ่มไหลภายใต้สภาวะที่กำหนดซึ่งน้ำมันทั่วไปจะมีไขส่วนหนึ่งละลายอยู่ด้วย เมื่อน้ำมันเย็นไขก็จะตกผลึกและเกาะกันเป็นโครงสร้างที่แข็งแรงโดยกักเอาน้ำมันไว้และเมื่อผลึกของไขเกิดขึ้นมากพอน้ำมันก็จะไม่สามารถไหลได้ต่อไปความสำคัญของจุดไหลเทจะขึ้นอยู่กับสภาวะของการใช้งาน ตัวอย่างเช่น ในประเทศหนาวจะต้องเลือกใช้น้ำมันที่มีจุดไหลเทต่ำ เพื่อให้ น้ำมันสามารถไหลได้ถึงแม้อุณหภูมิของอากาศโดยรอบจะต่ำ ในทางตรงกันข้ามน้ำมันที่มีจุดไหลเทต่ำก็ไม่มีความจำเป็นสำหรับน้ำมันหล่อลื่นที่ใช้งานในสภาวะอุณหภูมิสูงตลอดเวลา

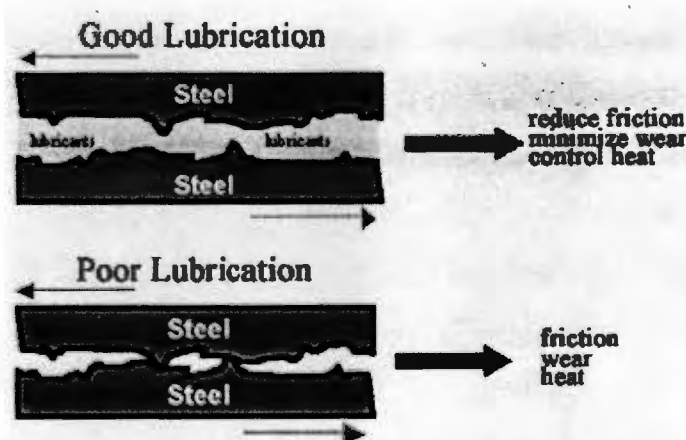
8. **ตัวเลขความเป็นกลาง (neutralization number)** น้ำมันหล่อลื่นโดยทั่วไปจะมีสภาพความเป็นกรดอยู่เล็กน้อย ซึ่งสภาพความเป็นกรดนี้จะวัดเป็นปริมาณของเบสมาตรฐานที่ต้องใช้ในการทำให้น้ำมันมีสภาพเป็นกลาง สภาพความเป็นกรดของน้ำมันหล่อลื่นโดยทั่วไปจะเพิ่มขึ้นเมื่ออายุการใช้งานของน้ำมันหล่อลื่นเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากน้ำมันหล่อลื่นเกิดปฏิกิริยารวมตัวกับออกซิเจน (oxidation) ซึ่งทำให้เกิดกรดอินทรีย์ขึ้นสภาพความเป็นกรดนี้อาจทำให้เกิดการกัดกร่อนขึ้นส่วนที่เป็นโลหะได้ ดังนั้นน้ำมันหล่อลื่นโดยเฉพาะน้ำมันหล่อลื่นเครื่องยนต์ดีเซลจึงนิยมเติมสารเพิ่มคุณภาพที่มีสารที่เป็นด่างเข้าไปเพื่อให้สารที่เกิดจากการเผาไหม้ซึ่งมีสภาพเป็นกรดให้มีสภาพเป็นกลาง และเมื่อนำน้ำมันหล่อลื่นไปใช้งานอัตราการสิ้นเปลืองสารที่เป็นด่างที่ตรวจสอบ

ได้ก็จะเป็นตัวชี้ถึงอายุการใช้งานของน้ำมันหล่อลื่น การวัดความเป็นต่างนี้จะวัดในรูปของจำนวนเบสทั้งหมด (total base number)

2.2.4 หน้าที่ของน้ำมันหล่อลื่น [1]

น้ำมันหล่อลื่นที่ใช้อยู่ในปัจจุบันมีอยู่หลายชนิด น้ำมันหล่อลื่นหมายถึง น้ำมันที่นำไปหล่อลื่นเครื่องยนต์และเครื่องจักรกลต่างๆ หน้าที่หลักและประโยชน์ของการใช้น้ำมันหล่อลื่นมีดังนี้

1. ช่วยหล่อลื่น (Lubricate) พิล์มหรือเยื่อบางๆ ของน้ำมันหล่อลื่นจะทำหน้าที่เคลือบผิวโลหะหรือชิ้นงานที่มีการเคลื่อนที่ เพื่อไม่ให้มีการเสียดสีกันโดยตรง หรือเพื่อเป็นการลดการสึกหรอของชิ้นงาน น้ำมันหล่อลื่นที่ดีต้องมีคุณสมบัติในการคงความหนาของเยื่อน้ำมัน และฟิล์มน้ำมันให้เกือบคงที่ตลอดเวลาแม้เมื่อมีอุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไป คือต้องไม่บางเกินไปเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และไม่หนาเกินไปเมื่ออุณหภูมิลดลง ซึ่งคุณสมบัติเหล่านี้ เรียกว่า ดัชนีความเข้มข้นใส (Viscosity index)



รูปที่ 2.8 แสดงการเปรียบเทียบระหว่างน้ำมันหล่อลื่นที่ดี และน้ำมันหล่อลื่นที่ไม่ดี [2]

2. ช่วยระบายความร้อน (Coolant) เป็นคุณสมบัติที่สำคัญของน้ำมันหล่อลื่นสำหรับเครื่องยนต์ ซึ่งต้องลดอุณหภูมิหรือระบายความร้อนจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงในกระบอกสูบ และระบายความร้อนอันเกิดจากการเสียดสีของชิ้นส่วนต่างๆ ในเครื่องยนต์ เช่น ระบบเกียร์ หรือเฟืองท้าย เป็นต้น

3. ช่วยรักษาความสะอาด (Clean) ขณะที่น้ำมันหล่อลื่นทำหน้าที่หล่อลื่นก็จะต้องเป็นตัวทำความสะอาดชิ้นงานนั้นไปด้วย คือจะต้องสามารถชะล้างขจัดคราบสกปรกต่างๆ จากผิวชิ้นงานได้

4. **ช่วยป้องกันการเกิดสนิมและการกัดกร่อน (Protect)** น้ำมันหล่อลื่นที่ดีจะต้องไม่มีสารที่เป็นอันตรายในการกัดกร่อนเสียเอง นอกจากนี้เมื่อมีสารจากภายนอกที่อาจทำให้เกิดการกัดกร่อนได้ เช่น แก๊สไอเสีย ละอองน้ำ หรือไอน้ำ น้ำมันหล่อลื่นที่ดีต้องมีคุณสมบัติที่ทำให้กรดนั้นเจือจางลง และไม่สามารถจะไปกัดกร่อนโลหะของชิ้นงานได้

5. **ช่วยกระจายความสกปรก (Dispersancy)** น้ำมันหล่อลื่นที่ดีต้องมีคุณสมบัติในการกระจายสิ่งสกปรกต่างๆที่มีปนมาในน้ำมันหล่อลื่น อันเนื่องมาจากการกำจัดสิ่งสกปรกออกจากชิ้นงาน เพื่อให้ไม่ทำให้สิ่งสกปรกต่างๆเหล่านั้นรวมตัวกันง่ายขึ้น เพราะหากสิ่งสกปรกในน้ำมันหล่อลื่นเกิดการรวมตัวกันมากขึ้นจะทำให้เกิดเป็นยางเหนียวอุดตันอยู่ในชิ้นงาน

นอกจากหน้าที่ที่สำคัญเหล่านี้แล้ว น้ำมันหล่อลื่นยังต้องมีคุณสมบัติพิเศษอื่นอีกที่ได้รับจากการเติมสารเพิ่มคุณภาพ ซึ่งขึ้นอยู่กับนำไปใช้งาน เช่น ต้องไม่เกิดฟองง่าย สามารถทนรับแรงกดได้สูง ทนทานต่อการเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศ เป็นต้น

2.2.5 การเสื่อมสภาพของน้ำมันหล่อลื่น [1]

น้ำมันหล่อลื่นที่ใช้กันในปัจจุบันนี้ส่วนมากเป็นพวกน้ำมันแร่ (Mineral Oil) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์จากการกลั่นน้ำมันดิบ พวกที่เป็นน้ำมันสังเคราะห์ (Synthetic Oil) ก็มีใช้อยู่บ้าง แต่เป็นจำนวนน้อยและใช้ในงานพิเศษๆ เท่านั้น ในที่นี้จะขอกล่าวเฉพาะการเสื่อมคุณภาพของน้ำมันหล่อลื่นชนิดน้ำมันแร่เท่านั้น

น้ำมันหล่อลื่นแต่ละชนิดได้ถูกผลิตขึ้นมาเพื่อให้มีคุณสมบัติและคุณภาพเหมาะสมสำหรับงานหล่อลื่นแต่ละประเภท โดยการนำเอาน้ำมันพื้นฐานที่มีความหนืดพอเหมาะมาปรับปรุงคุณภาพด้วยการเติมสารเคมีเพิ่มคุณภาพ เพื่อให้คุณสมบัติพิเศษตามความต้องการ เช่น คุณสมบัติในการชะล้างป้องกันฟอง หรือรับแรงกด เป็นต้น เมื่อถูกใช้งานคุณสมบัติและคุณภาพของน้ำมันหล่อลื่นต้องสูญเสียหรือเสื่อมถอยลงไปเรื่อยๆ จนในที่สุดไม่อยู่ในสภาพที่เหมาะสมกับการใช้งานอีกต่อไป ลักษณะการเสื่อมสภาพของน้ำมันหล่อลื่นสามารถจำแนกออกได้เป็น 3 ลักษณะใหญ่ๆ คือ

1. การเสื่อมสภาพของตัวเนื่อน้ำมันที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้เร็วขึ้นถ้าอุณหภูมิใช้งานสูงขึ้น ผลคือน้ำมันจะเปลี่ยนสภาพ และเกิดความเป็นกรดขึ้น ความหนืดของน้ำมันก็มักจะสูงขึ้นด้วย ถ้าปล่อยให้ความเป็นกรดสูงมากๆ จะทำให้เนื่อน้ำมันเสื่อมสภาพเร็วมากขึ้น ผลคือเกิดมีพวกยางเหนียวเกาะอยู่ตามร่องรูทางผ่านของน้ำมันหล่อลื่น และในที่สุดอาจจะเกิดการกัดกร่อนเนื้อโลหะในเครื่องจักรกลได้ ในน้ำมันหล่อลื่นเครื่องยนต์ น้ำมันไฮดรอลิก น้ำมันเทอร์ไบน์ และน้ำมันเครื่องอัดอากาศกำลังสูง ได้มีการใส่ตัวเพิ่ม

คุณภาพเพื่อป้องกันปฏิกิริยานี้อยู่แล้ว หากตัวเดมินี้ถูกใช้หมดไปหรือเสื่อมสภาพไป น้ำมันอาจเกิดปฏิกิริยากับอากาศได้ที่อุณหภูมิสูงๆ

2. สารเพิ่มคุณภาพในน้ำมันถูกใช้หมดไป หรือเสื่อมสภาพไป

สารเพิ่มคุณภาพในน้ำมันหล่อลื่นมีมากมายหลายชนิด สารเหล่านี้ช่วยให้ น้ำมันหล่อลื่นมีคุณสมบัติดีขึ้น และเหมาะสมในสภาพการใช้งานแต่สารเหล่านี้อาจถูกใช้หมดไปได้โดยเปลี่ยนสภาพไปเป็นสารอื่นที่ไม่ช่วยเพิ่มคุณสมบัติอีกต่อไป ทำให้น้ำมันมีสภาพที่ไม่เพียงพอที่จะทำงานได้ดีต่อไปได้

3. สารอื่นหรือสิ่งสกปรกจากภายนอกเข้าไปปะปน

สารอื่นจากภายนอก เช่น น้ำ ฝุ่นผง เชม่า และอื่นๆ เมื่อเข้าไปปะปนกับน้ำมันหล่อลื่นแล้ว อาจทำให้น้ำมันหล่อลื่นเสื่อมคุณภาพได้ เช่น น้ำ เมื่อไปปะปนกับน้ำมัน ถ้าถูกตีปั่นกับน้ำมันจะทำให้ น้ำมันเกิดขุ่นขาวเพราะมีอนุภาคของน้ำแทรกอยู่ทั่วไปในเนื้อน้ำมัน ทำให้ความหนืดเปลี่ยนไปและไม่เหมาะที่จะใช้งานอีกต่อไป ในน้ำมันเทอร์ไบน์ได้มีการเติมสารเพิ่มคุณภาพเพื่อทำให้น้ำแยกตัวออกมาตกอยู่ในก้นอ่างน้ำมันเพื่อที่จะได้ถ่ายทิ้งได้ ฝุ่นผงและเชม่า โดยเฉพาะพวกที่เป็นเศษโลหะถ้าเข้ามาปะปนอยู่กับน้ำมันหล่อลื่นเป็นจำนวนมากแล้วจะไปขัดสีกับผิวโลหะของเครื่องจักรกล ทำให้เกิดรอยขีดข่วนและสึกหรอได้ นอกจากนั้นยังทำให้ความหนืดของน้ำมันสูงขึ้นด้วย พวกน้ำมันเชื้อเพลิงถ้าเล็ดลอดไปปะปนกับน้ำมันหล่อลื่นจะทำให้ น้ำมันหล่อลื่นมีความหนืดลดลงไปมาก ไม่เหมาะกับการใช้งานอีกต่อไป ดังนั้นการระวังมิให้สิ่งอื่นภายนอกเข้าไปปะปนกับน้ำมันหล่อลื่นจึงเป็นสิ่งสำคัญยิ่ง ถึงแม้จะเป็นน้ำมันหล่อลื่นต่างชนิดกันก็ไม่ควรจะนำมาผสมกัน เพราะอาจทำให้คุณภาพของน้ำมันเสื่อมลงได้ ตัวอย่างเช่น พวกน้ำมันหล่อลื่นเครื่องยนต์จำนวนเล็กน้อยปะปนลงในน้ำมันเทอร์ไบน์ อาจทำให้คุณภาพในการป้องกันสนิมของน้ำมันเทอร์ไบน์เสียไป เนื่องจากสารเพิ่มคุณภาพในน้ำมันหล่อลื่นเครื่องยนต์อาจทำปฏิกิริยากับสารช่วยป้องกันสนิมในน้ำมันเทอร์ไบน์ทำให้สารช่วยป้องกันสนิมแปรสภาพไป

2.2.6 การวิเคราะห์น้ำมันหล่อลื่นใช้แล้ว [1, 45]

การเสื่อมสภาพของน้ำมันหล่อลื่นในลักษณะต่างๆ ดังกล่าวข้างต้นจะเกิดเร็วหรือช้า มากหรือน้อย ขึ้นอยู่กับสภาพของการใช้งาน และระยะเวลาในการหล่อลื่นเป็นปัจจัยสำคัญ ดังนั้นในการตรวจสอบคุณภาพของน้ำมันหล่อลื่นใช้แล้วมักจะมีการวิเคราะห์ถึงคุณสมบัติและสิ่งเจือปนในน้ำมันดังต่อไปนี้

1. ความหนืด (Viscosity) ความหนืดเป็นคุณสมบัติพื้นฐานที่สำคัญที่สุดของน้ำมันหล่อลื่น การที่น้ำมันมีค่าความหนืดเพิ่มขึ้นหรือลดลงจากเดิม จึงใช้เป็นเครื่องบ่งชี้ได้ทางหนึ่งว่าน้ำมันนั้นมี

สภาพเหมาะสมสำหรับการใช้งานต่อไปได้อีกหรือไม่ ความหนืดที่ใช้ในการเปรียบเทียบส่วนใหญ่จะวัดที่อุณหภูมิ 40 หรือ 100 องศาเซลเซียส โดยวิธี ASTM D445

ปัจจัยที่ทำให้น้ำมันข้นขึ้น ได้แก่

1. ตัวื่อน้ำมันทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศ ทำให้น้ำมันเสื่อมสภาพไปมาก สาเหตุนี้จะทำให้ค่าความเป็นกรดรวมของน้ำมันสูงขึ้นด้วย
2. มีสิ่งสกปรก เช่น ผุ่นละอองหรือเขม่า (จากการเผาไหม้ – น้ำมันเครื่องยนต์) และเศษโลหะปะปน
3. การสึกหรอ และสิ่งสกปรกอื่น ๆ สาเหตุนี้จะทำให้ค่าตะกอนในน้ำมันสูงขึ้นด้วย
4. น้ำมันถูกใช้งานที่อุณหภูมิสูงมากตลอดเวลา (เช่น ใช้เป็นตัวกลางในการส่งถ่ายความร้อนในเตาอบปลาป่น) สารโมเลกุลเล็กในน้ำมันระเหยหายไปบางส่วน
5. มีน้ำเข้ามาปะปนในปริมาณที่มากพอ และเกิดการผสมเข้าหากันเป็นลักษณะเหมือนน้ำมัน

ปัจจัยที่ทำให้น้ำมันใสลง ได้แก่

1. มีการเจือปนของน้ำมันที่ใสกว่า เช่น พวกเชื้อเพลิง หรือ น้ำมันใส กว่าเดิมมาผสม
2. เกิดการเสื่อมสลายตัวของสารเคมีเพิ่มค่าดัชนีความหนืด (ในน้ำมันพวกมัลติเกรด และน้ำมันเกียร์อัตโนมัติบางตัว)

2. จุดวาบไฟ (Flash Point) โดยปกติจุดวาบไฟของน้ำมันหล่อลื่นจะอยู่ในช่วง 160 ถึง 320 องศาเซลเซียส แล้วแต่ว่าเป็นน้ำมันใสหรือน้ำมันข้น น้ำมันหล่อลื่นใสมักจะมีจุดวาบไฟต่ำกว่าน้ำมันข้น ส่วนเชื้อเพลิงนั้นมีจุดวาบไฟต่ำมาก เช่น น้ำมันเบนซินมีจุดวาบไฟราว -43 องศาเซลเซียส และน้ำมันโซลามีจุดวาบไฟราว 86 องศาเซลเซียส หากมีเชื้อเพลิงลงไปปะปนในน้ำมันหล่อลื่น จุดวาบไฟของน้ำมันหล่อลื่นจะลดลงมาก และความหนืดก็จะลดลงด้วยการทดสอบนี้ใช้กับน้ำมันหล่อลื่นเครื่องยนต์เท่านั้น เพราะเชื้อเพลิงมีโอกาสเข้ามาปะปนกับน้ำมันหล่อลื่น โดยเด็ดลอดผ่านแหวนลูกสูบและซีลในปั๊มอินเจคชัน (Injection Pump) ในเครื่องดีเซล จุดวาบไฟของน้ำมันหล่อลื่นเครื่องยนต์วัดโดยวิธี ASTM D-93 (PMCC) และไม่ควรต่ำกว่าของใหม่เกิน 45 องศาเซลเซียส

3. น้ำ (Water) ปริมาณน้ำในน้ำมันหล่อลื่นใช้แล้ว วัดออกมาในหน่วยร้อยละ โดยปริมาตรวัดโดยวิธี ASTM D-95 ปริมาณที่ยอมให้มีได้ขึ้นอยู่กับชนิดของงานที่หล่อลื่นหากเป็นระบบไฮดรอลิกไม่ควรเกินร้อยละ 0.10 ระบบหล่อลื่นแบร์ริงและเทอร์ไบน์ และเครื่องยนต์ดีเซลหมุนเร็วไม่ควรเกินร้อยละ 0.20 เครื่องอัดลมไม่ควรเกินร้อยละ 0.50 เกียร์และเครื่องดีเซลรอบช้าไม่ควรเกิน

ร้อยละ 1.00 ส่วนน้ำมันหม้อแปลงไม่ควรเกินร้อยละ 0.005 หากคุณภาพด้านอื่นๆของน้ำมันยังดีอยู่ แต่มีน้ำมากเกินไป หากเราสามารถกำจัดน้ำให้ลดลงจะโดยวิธีถ่ายเดรนเข้าหม้อเหวียง (Centrifuge) หรือวิธีอื่นก็สามารถใช้งานต่อไปได้

4. **สิ่งสกปรกที่เป็นของแข็ง (Sediment)** ปริมาณตะกอนในน้ำมันหล่อลื่นใช้แล้ว วัดโดยวิธี ASTM D-893 มีหน่วยเป็นร้อยละโดยน้ำหนัก หากใช้เพนเทน หรือ นอร์มอล-เฮปเทน เป็นตัวละลายค่าที่ได้จะรวมถึงพวกตะกอนยางเหนียวที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันกับอากาศ หากใช้เบนซีน หรือ โทลูอีน เป็นตัวละลาย ค่าที่ได้จะไม่รวมถึงตะกอนยางเหนียวดังกล่าว ดังนั้นผลต่างของค่าทั้งสองจึงเป็นปริมาณของเนื่อน้ำมันที่เสื่อมสภาพไปเนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน ปริมาณของตะกอนที่ไม่ละลายในสารละลายพวก เพนเทน หรือ นอร์มอล-เฮปเทน สำหรับน้ำมันใช้แล้วนั้น จะยอมให้มีมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับชนิดของงาน เช่น ในไฮดรอลิก เทอร์ไบน์ และคอมเพรสเซอร์ เครื่องทำความเย็น ไม่ควรเกินร้อยละ 0.20 ในเกียร์เพรสเซอร์อัดอากาศและน้ำมัน Heat Transfer Oil ไม่ควรเกินร้อยละ 1.00 ในเครื่องยนต์ดีเซลหมุนเร็ว ปกติไม่ควรเกินร้อยละ 2.00 แต่หากคุณสมบัติอื่นๆยังดีอยู่อาจยอมให้มีมากขึ้นไปได้ถึงร้อยละ 3.00 เช่นเดียวกับเครื่องยนต์ดีเซลรอบปานกลางและรอบช้า ผลต่างของค่าตะกอนที่ไม่ละลายใน เพนเทน และใน เบนซีน สำหรับน้ำมันหล่อลื่นเครื่องยนต์เบนซินและดีเซล ไม่ควรเกินร้อยละ 1.00

5. **การวัดค่าความเป็นด่าง (Total Base Number - TBN) ในน้ำมันหล่อลื่นที่ใช้แล้ว** ค่าความเป็นด่างของน้ำมันใช้ในการวิเคราะห์สภาพน้ำมันหล่อลื่นเครื่องยนต์ที่ใช้ น้ำมันดีเซล ที่ได้หรือน้ำมันเตาเป็นเชื้อเพลิง ซึ่งจะวัดออกมาเป็นหน่วยมิลลิกรัมของด่าง KOH/กรัม น้ำมัน การวัดค่าความเป็นด่างทำได้โดยวิธี ASTM D-664 หรือ ASTM D-2896 โดยปกติค่าที่วัดได้โดยวิธีหลังจะสูงกว่าวิธีแรก เพราะวิธีหลังได้วัดเอาค่าความเป็นด่างของสารพวก Ashed Detergent และต่างอ่อนจากสารประกอบไนโตรเจนมาด้วย ในขณะที่วิธีแรกวัดได้เฉพาะค่าความเป็นด่างจาก Ashed Detergent สารที่จะช่วยป้องกันเครื่องยนต์มิให้ถูกกัดกร่อนด้วยไอของกรดกำมะถันซึ่งได้จากการเผาไหม้กำมะถันในเชื้อเพลิงดีเซลก็คือ สารพวก Ashed Detergent ส่วนสารพวก Ashless Dispersant เป็นตัวกระจายเขม่าตะกอนป้องกันมิให้เกิด Sludge และ Varnish ดังนั้น ค่าความเป็นด่างที่วัดโดยวิธี ASTM D-664 จึงเป็นตัวบ่งถึงความสามารถของน้ำมันในการทำละลายฤทธิ์กรดกำมะถันที่แท้จริง ค่าความเป็นด่างในน้ำมันหล่อลื่นเครื่องยนต์ดีเซลที่ใช่แล้ว ถ้าเป็นเครื่องดีเซลหมุนเร็วขนาดเล็กไม่ควรให้ลดต่ำกว่าค่า 1.00 + ร้อยละกำมะถันในเชื้อเพลิง หากเป็นเครื่องดีเซลหมุนเร็วขนาดใหญ่ซึ่งมีปริมาณน้ำมันหล่อลื่นในอ่างมาก เช่น ในเรือเดินสมุทร ไม่ควรให้ลดต่ำกว่าระดับตัวเลขร้อยละกำมะถันในเชื้อเพลิงที่ใช่ หากเป็นเครื่องดีเซลรอบปานกลาง หรือรอบช้าไม่ควรให้ลดต่ำกว่า 3 เท่าของตัวเลขร้อยละกำมะถันเชื้อเพลิงที่ใช่

6. การวัดค่าความเป็นกรด (Total Acid Number - TAN) ในน้ำมันหล่อลื่นที่ใช้แล้ว ค่าความเป็นกรดที่วัดออกมาเป็นหน่วยมิลลิกรัมต่าง KOH/กรัมน้ำมัน เช่นเดียวกันกับค่าความต่างแสดงถึงปริมาณของกรดทั้งหมดที่มีอยู่ในน้ำมันหล่อลื่นวัดได้ 2 วิธีคือ โดยวิธี ASTM D - 664 และ ASTM D-974 สำหรับน้ำมันหล่อลื่นไม่ว่าจะเป็นงานหล่อลื่นชนิดใดต้องไม่มีกรดแก่อยู่ในน้ำมัน เพราะกรดแก่จะทำการกัดกร่อนโลหะทำให้เกิดความเสียหาย ตรวจหาค่าปริมาณกรดแก่ในน้ำมันโดยวิธี ASTM D - 664 หรือ ASTM D-974 เช่นกัน โดยแสดงค่าเป็น Strong Acid Number (SAN) สำหรับกรดอ่อนที่มีอยู่ในน้ำมันหล่อลื่นนั้นมาจากหลายแหล่งดังนี้

- ตัวน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน ซึ่งมีสารไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจน (Oxygenated Hydrocarbon) อยู่ จะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับว่าผ่านขบวนการผลิตมาอย่างไร ปกติน้ำมันพื้นฐานที่ผ่านขบวนการผลิตอย่างดีจะมีค่าความเป็นกรดน้อยมากไม่เกิน 0.05 ถึง 0.100 มิลลิกรัมต่าง KOH/กรัมน้ำมัน

- เกิดจากสารเพิ่มคุณภาพซึ่งมีสภาพเป็นกรดอ่อนที่ใส่น้ำมันเพื่อช่วยทำหน้าที่ต่างๆ เช่น สารป้องกันสนิม สารรับแรงกดสูง และอื่นๆ ดังนั้นน้ำมันหล่อลื่นคุณภาพดีที่ยังมิได้ใช้งานอาจมีความเป็นกรดรวมได้สูงถึง 5 บางชนิดก็มีค่าความเป็นกรดต่ำแล้วแต่ประเภทของสารเพิ่มคุณภาพที่ใส่ ค่า TAN จากแหล่งนี้ลดลงได้ตามระยะเวลาการใช้งาน

- เกิดจากการที่ตัวเนื่อน้ำมันพื้นฐานทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศในระหว่างการใช้งาน หากเกิดขึ้นมากความหนืดของน้ำมันจะเพิ่มขึ้นด้วย และปริมาณตะกอนที่ไม่ละลายในสารละลายก็จะสูงขึ้นเช่นกันกรดที่เกิดปฏิกิริยาในเบื้องต้นมักจะไม่ค่อยเป็นอันตรายต่อชิ้นส่วนเครื่องจักรกล เพราะยังมีความเข้มข้นต่ำอยู่ หากการเกิดปฏิกิริยาจะมีความเป็นกรดสูงพอที่จะเริ่มกัดกร่อนผิวชิ้นส่วนโลหะเกิดเป็นกรดเกลือโลหะที่จะเร่งปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันกับออกซิเจนอีก ทำให้น้ำมันเสื่อมสภาพลงอย่างรวดเร็ว เกิดเป็นตะกอนยางเหนียวเกาะติดตามทางเดินของน้ำมันในเครื่องจักรกล อาจอุดตันทางเดินของน้ำมัน ทำให้ขาดการหล่อลื่นและเครื่องจักรกลสึกหรอในที่สุด น้ำมันที่เสื่อมลงจะมีสีคล้ำเข้มขึ้น ความหนืดของน้ำมันจะสูงขึ้น ค่าความเป็นกรดก็สูงขึ้นด้วย ปริมาณของกรดที่เกิดจากการเสื่อมสภาพของน้ำมันนี้จะยอมให้เกิดขึ้นมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับชนิดของเครื่องจักรกลที่ใช้ เช่น น้ำมันประเภทหล่อลื่นเทอร์ไบน์ ควรจับตามองเมื่อมีปริมาณเกิน 0.30 มิลลิกรัม KOH/กรัมน้ำมัน พวงน้ำมันหล่อลื่นแบริง น้ำมันไฮดรอลิก เครื่องอัดลมและเกียร์ ควรจับตามองเมื่อมีปริมาณเกิน 1.00 มิลลิกรัม

เนื่องจากค่าความเป็นกรดรวมในน้ำมันหล่อลื่นที่หาโดยวิธีดังกล่าวข้างต้นเกิดจากปัจจัยหลายตัว ดังนั้นเป็นการยากมากที่จะใช้ค่า TAN ตัวเดียวดังกล่าวมาตัดสินใจว่าน้ำมันอยู่ในสภาพเสื่อมหรือยัง วิธีที่ถูกต้องคือ ต้องตรวจสอบค่า TAN เป็นระยะๆ เริ่มตั้งแต่ใส่น้ำมันใหม่แล้วดูอัตราการเปลี่ยนแปลงค่า TAN เริ่มสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว หรือหากเรามีวิธีที่จะสกัดเฉพาะเนื่อน้ำมันที่

เสื่อมสภาพมาวัดค่า TAN แล้ว ตัวเลขข้างบนดังกล่าวก็สามารถใช้เป็นแนวทางได้ เช่น ใช้เมทานอลสกัด

2.3 พอลิเมอร์ [3, 33]

พอลิเมอร์ แบ่งตามเกณฑ์ต่าง ๆ ดังนี้

แบ่งตามการเกิด

1. **พอลิเมอร์ธรรมชาติ** เป็นพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ เช่น โปรตีน แป้ง เซลลูโลส ยาง ธรรมชาติ
2. **พอลิเมอร์สังเคราะห์** เป็นพอลิเมอร์ที่เกิดจากการสังเคราะห์โดยปฏิกิริยาเคมี โดยใช้สารเริ่มต้นหรือมอนอเมอร์ ส่วนใหญ่เป็นโมเลกุลของไฮโดรคาร์บอนไม่อิ่มตัว ซึ่งเป็นผลพลอยได้จากการกลั่นน้ำมันดิบ ไฮโดรคาร์บอนไม่อิ่มตัว คือสารประกอบที่มีพันธะคู่ระหว่างคาร์บอนอะตอมในโมเลกุลของไฮโดรคาร์บอน เช่น เอทิลีน พรอพิลีน เป็นต้น ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาโพลิเมอไรเซชัน จะได้พอลิเมอร์ ที่มีมวลโมเลกุลมาก และมีโครงสร้างแข็งแรง เช่น พอลิเอทิลีน พอลิพรอพิลีน เป็นต้น ซึ่งพอลิเมอร์เหล่านี้เรียกว่า เม็ดพลาสติก ซึ่งจะถูกนำไปใช้ในอุตสาหกรรมต่อเนื่อง เรียกว่า ปิโตรเคมี เพื่อใช้ประโยชน์ในการผลิตวัสดุต่าง ๆ เช่น พลาสติก ไนลอน ดาครอนและลูไซต์ วัสดุต่างๆที่เป็นพลาสติก ในปัจจุบันจึงได้จากการบวนการโพลิเมอไรเซชันเป็นจำนวนมาก เช่น พลาสติกต่างๆ ภาชนะใส่อาหาร ท่อสายยาง ฟิล์มถ้ายูพี ของเล่นเด็ก และอีกมากมาย

แบ่งตามชนิดของมอนอเมอร์ที่เป็นองค์ประกอบ

1. **ฮอโมพอลิเมอร์** เป็นพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยมอนอเมอร์ชนิดเดียวกัน เช่น แป้ง พอลิเอทิลีน PVC
2. **คอปอลิเมอร์** เป็นพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยมอนอเมอร์ต่างชนิดกัน เช่น โปรตีน พอลิเอสเทอร์

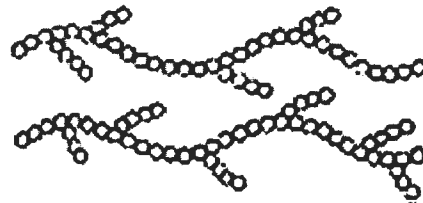
โครงสร้างของพอลิเมอร์

1. **พอลิเมอร์แบบเส้น** เป็นพอลิเมอร์ที่เกิดจากมอนอเมอร์สร้างพันธะต่อกันเป็นสายยาว โข่พอลิเมอร์เรียงชิดกันมากกว่าโครงสร้างแบบอื่น ๆ จึงมีความหนาแน่น และจุดหลอมเหลวสูง มีลักษณะแข็ง ชุ่มเหนียวกว่าโครงสร้างอื่นๆ ตัวอย่าง PVC พอลิสไตรีน พอลิเอทิลีน ดังแสดงในรูปที่



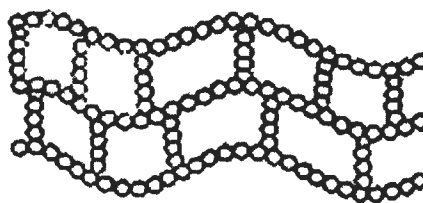
รูปที่ 2.9 พอลิเมอร์แบบเส้น [1]

2. **พอลิเมอร์แบบกิ่ง** เป็นพอลิเมอร์ที่เกิดจากมอนอเมอร์ยึดกันแตกกิ่งก้านสาขา มีทั้งโซ่สั้นและโซ่ยาว กิ่งที่แตกจาก พอลิเมอร์ของโซ่หลัก ทำให้ไม่สามารถจัดเรียงโซ่พอลิเมอร์ให้ชิดกันได้มาก จึงมีความหนาแน่นและจุดหลอมเหลวต่ำ ยืดหยุ่นได้ ความเหนียวต่ำโครงสร้างเปลี่ยนรูปได้ง่ายเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ตัวอย่าง พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ ดังแสดงในรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 พอลิเมอร์แบบกิ่ง [1]

3. **พอลิเมอร์แบบร่างแห** เป็นพอลิเมอร์ที่เกิดจากมอนอเมอร์ต่อเชื่อมกันเป็นร่างแห พอลิเมอร์ชนิดนี้มีความแข็งแรง และเปราะหักง่าย ตัวอย่าง เบกาไลต์ เมลามีนใช้ทำถ้วยชาม ดังแสดงในรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 พอลิเมอร์แบบร่างแห [1]

2.4 พลาสติก [33, 38, 40, 41, 42]

พลาสติก คือพอลิเมอร์ชนิดหนึ่ง แบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือ

1. **เทอร์มอพลาสติก** (thermoplastics; thermo แปลว่า ความร้อน และ plastic แปลว่า อ่อนนุ่ม) พลาสติกชนิดนี้ เมื่อได้รับความร้อนจะอ่อนตัว และเมื่ออุณหภูมิลดลงจะแข็งตัว ถ้าให้ความร้อนอีกก็จะอ่อนตัว สามารถทำให้กลับเป็นรูปเดิมหรือเปลี่ยนเป็นรูปอื่นได้ โดยสมบัติของพลาสติกเหมือนเดิม พลาสติกประเภทนี้ โครงสร้างโมเลกุลเป็นโซ่ตรงยาว มีการเชื่อมต่อบริเวณโซ่พอลิเมอร์น้อยมาก จึงสามารถหลอมเหลว หรือเมื่อผ่านการอัดแรงมากๆ โดยจะไม่ทำลายโครงสร้างเดิม ตัวอย่างของเทอร์มอพลาสติก คือ พอลิเอทิลีน พอลิพรอพิลีน พอลิสไตรีน (เป็นการเปลี่ยนสภาวะทางกายภาพเท่านั้น เปรียบเหมือนการเปลี่ยนสถานะของน้ำและน้ำแข็ง)

2. **พลาสติกเทอร์มอเซต** (thermosetting plastics หรือ thermoset; thermo แปลว่า ความร้อน และ set แปลว่า ทำให้แข็ง) พลาสติกชนิดนี้ จะคงรูปภายหลังจากการผ่านความร้อนหรือแรงดัน เพียงครั้งเดียว เมื่อเย็นลงจะแข็งตัว มีความแข็งแรงมาก ทนความร้อนและความดันไม่อ่อนตัวและเปลี่ยนรูปร่างไม่ได้ แต่ถ้าอุณหภูมิสูงพอ ก็จะแตกและไหม้เป็นขี้เถ้าสีดำ พลาสติกประเภทนี้ โมเลกุลจะเชื่อมโยงกันเป็นร่างแหจับกันแน่น แรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลแข็งแรงมาก จึงไม่สามารถนำมาหลอมเหลวได้ ตัวอย่างของเทอร์มอพลาสติก คือ เมลามีน พอลิยูรีเทน อีพอกซี

2.4.1 สมบัติของพลาสติก [38]

พลาสติกมีโครงสร้างพิเศษเรียกว่า high molecular weight คือ โมเลกุลที่เชื่อมต่อกันยาวกว่า สารชนิดอื่นมากมายนับเป็นพันเท่า จึงทำให้พลาสติกมีสมบัติหลายๆ อย่างไปพร้อมกันคือ

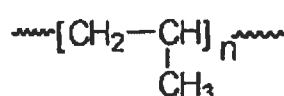
1. สมบัติทางกล (mechanical) มีความแข็งแรง เหนียว ยืดหยุ่น ทนแรงกระแทก (impact strength) ได้ดี มีความทนทานทางกลสูง (mechanical strength)
2. สมบัติทางไฟฟ้า (electrical) เป็นฉนวนไฟฟ้า
3. สมบัติทางเคมี (chemical) มีน้ำหนักโมเลกุลสูง มีจุดหลอมเหลวสูงตั้งแต่ 80-150 องศาเซลเซียส ที่อุณหภูมิต่ำจะแข็ง ส่วนใหญ่มีความถ่วงเฉพาะต่ำ จึงมีน้ำหนักเบาทนกรด ต่างและสารเคมีอื่นๆ โดยมากไม่ทำปฏิกิริยากับสารอินทรีย์

2.4.2 พอลิพรอพิลีน [33, 40, 41]

พอลิพรอพิลีนเป็นพลาสติกจำพวกเทอร์มอพลาสติก ที่มีการใช้งานกันอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน มีสมบัติเฉพาะตัวคือ ความถ่วงจำเพาะต่ำ ความแข็งแรงเปราะสูง อุณหภูมิบิดตัวสูง ทนทานต่อสารเคมีได้ดี มีสมบัติด้านไฟฟ้าได้ดี จึงมีการนำมาผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ หลายชนิด เช่น อุปกรณ์ในครัวเรือน ภาชนะบรรจุภัณฑ์ ของเด็กเล่น พอลิพรอพิลีนเป็นไฮโดรคาร์บอนพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างเป็นเส้นตรงและประกอบด้วยโครงสร้างที่ไม่อึดตัวน้อยมาก หรือไม่มีเลย การสลับที่

ของหมู่เมทิลไปตามคาร์บอนอะตอมบนสายโซ่โมเลกุลทำให้สมบัติของพอลิเมอร์แตกต่างกันได้มากมาย โดยหมู่เมทิลเป็นตัวกำหนดโครงสร้างแทกติกซิตี (Tacticity) ของพอลิเมอร์ได้ โดยแบ่งเป็นแบบต่าง ๆ กันดังนี้

1. แบบ Isotactic เมื่อหมู่เมทิลทั้งหมดอยู่ด้านเดียวกันของสายโซ่โมเลกุล
 2. แบบ Syndiotactic เมื่อหมู่เมทิลทั้งหมดอยู่สลับกันบนสายโซ่โมเลกุล
 3. แบบ Atactic เมื่อหมู่เมทิลไม่อยู่กันเป็นระเบียบบนสายโซ่โมเลกุล
- แสดงโครงสร้างทางเคมีของพอลิพรอพิลีนแสดงดังรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 โครงสร้างทางเคมีของพอลิพรอพิลีน [33]

สมบัติทั่วไปของพอลิพรอพิลีนแสดงดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 สมบัติของพอลิพรอพิลีน

ลักษณะการใช้งาน	เทอร์มอพลาสติก เส้นใย เทอร์มอพลาสติก ยืดหยุ่น (thermoplastic elastomers)
มอนอเมอร์	พรอพิลีน
ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน	Ziegler-Natta polymerization Metallocene catalysis polymerization
โครงสร้างสัณฐานวิทยา(Morphology) :	ความเป็นอสัณฐานสูง (atactic) ความเป็นผลึกสูง (isotactic)
อุณหภูมิหลอมเหลว (Melting temperature) :	270 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิคล้ายแก้ว (Glass transition temperature):	-17 องศาเซลเซียส

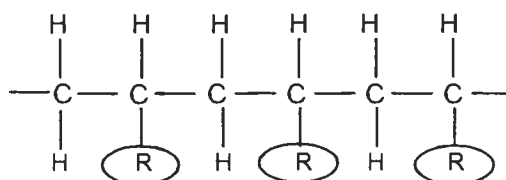
2.4.2.1 สมบัติทางเคมีของพอลิพรอพิลีน

1. ความต้านทานต่อสารเคมี พอลิพรอพิลีนเป็นสารที่ไม่มีขั้ว (non polar) จึงแสดงสมบัติการต้านทานต่อสารเคมีได้เป็นอย่างดี โดยสามารถทนต่อกรด (ยกเว้น Oxidizing acid) เบส ได้
2. ความต้านทานต่อสภาพแวดล้อม พอลิพรอพิลีนมีโครงสร้างโมเลกุลเป็นแบบ Tertiary มีการเกาะตัวของโมเลกุลอย่างไม่แน่นอนหนา ถูกย่อยสลายได้ง่าย ไม่ทนต่อสภาพแวดล้อม แสงแดด
3. ความสามารถในการติดไฟ พอลิพรอพิลีนติดไฟได้เองที่อุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียส

2.4.2.2 ประเภทของพอลิพรอพิลีน

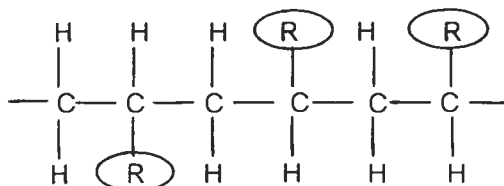
การปรับปรุงการผลิต ทำให้ได้พอลิพรอพิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกันไปซึ่งมีผลทำให้สมบัติแตกต่างกันออกไป เช่น ไอโซแทกติกพอลิพรอพิลีนที่มีความหนาแน่นสูงเหมือนพอลิเอทิลีนแต่มีจุดอ่อนตัวสูงกว่าและแข็งแรงกว่าโครงสร้างทางเคมีส่วนใหญ่ของพอลิพรอพิลีนจะมีหมู่เมทิล (Methyl group) เกาะบนโซ่หลักของโมเลกุล (Main chain) พอลิพรอพิลีนสามารถแบ่งได้เป็น 3 ประเภทตามลักษณะการเกาะของหมู่เมทิลบนสายโซ่โมเลกุลหลักได้แก่

1. ไอโซแทกติกพอลิพรอพิลีน (Isotactic polypropylene) โครงสร้างแบบนี้มีลักษณะการเกาะของหมู่เมทิลด้านเดียวกันบนโซ่โมเลกุลหลัก ลักษณะเช่นนี้โครงสร้างโมเลกุลมีความเป็นระเบียบสูงส่งผลทำให้การตกผลึกดีที่สุดสังเคราะห์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธภันท์ ของ Titanium (III) chloride กับตัวเร่งร่วมกับสารประกอบ Organoaluminium เช่น Diethylaluminium chloride ดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 ไอโซแทกติก คอนฟิกูเรชัน (Isotactic Configuration) [33]

2. อะแทกติกพอลิพรอพิลีน (Atactic polypropylene) โครงสร้างแบบนี้มีลักษณะการเกาะของหมู่เมทิลบนโซ่พอลิเมอร์หลักอย่างไม่เป็นระเบียบลักษณะเช่นนี้ทำให้มีการตกผลึกน้อยที่สุดสังเคราะห์จากกรดลิทวีส และสารประกอบออร์แกโนเมทัลลิก (Organometallic) เกิดเป็นโครงสร้างของอะแทกติกพอลิพรอพิลีน ดังรูปที่ 2.14

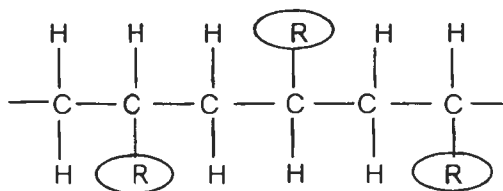


รูปที่ 2.14 อะแทกติก คอนฟิกูเรชัน (Atactic Configuration) [33]

อะแทกติกพอลิพรอพิลีน สามารถทำการผลิตได้โดยตรง หรือเป็นผลพลอยได้จากกระบวนการผลิต ตามปกติพอลิพรอพิลีน ชนิดอะแทกติกอย่างสมบูรณ์ จะมีโครงสร้างอสัณฐาน แต่ในทางการค้ายังมีส่วนที่เป็นผลึกหลงเหลืออยู่บ้าง น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 20,000 - 80,000 และมีความถ่วงจำเพาะประมาณ 0.86 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร อะแทกติกพอลิพรอพิลีนมีลักษณะอยู่กึ่งกลางระหว่างไซ และยาง สามารถทำปฏิกิริยาระหว่างออกซิเจนได้เช่นเดียวกับไอโซแทกติกพอลิพรอพิลีน แต่อะแทกติกพอลิพรอพิลีนจะเกิดการบวมอย่างมากในสารไฮโดรคาร์บอนทั้งประเภทอิ่มตัวและไม่อิ่มตัว และรวมตัวได้ดีกับตัวเติมจำพวกแร่บิโทมินัส และเรซินต่าง ๆ

ในอดีตอะแทกติกพอลิพรอพิลีนเป็นผลพลอยได้ที่ไม่เป็นที่ปรารถนาในการผลิต แต่ในปัจจุบันเริ่มมีการนำมาใช้งานมากขึ้นในยุโรปใช้ผสมกับบิโทมินัส เพื่อใช้ทารอยต่อต่าง ๆ การผสมพลาสติกชนิดนี้จะช่วยให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีสมบัติทนทานต่อสภาพแวดล้อมได้ดีขึ้น

3. ซินดีโอแทกติกพอลิพรอพิลีน (Syndiotactic polypropylene) โครงสร้างแบบนี้มีลักษณะการเกาะของหมู่เมทิล (Methyl group) สลับกันบนโซ่โมเลกุลหลักอย่างเป็นระเบียบทำให้โครงสร้างมีความเป็นระเบียบลดลงมีผลทำให้การตกผลึกลดลงด้วย ดังรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 ซินดีโอแทกติก คอนฟิกูเรชัน (Syndiotactic Configuration) [33]

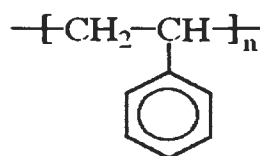
2.4.2.3 การใช้ประโยชน์ของพอลิพรอพิลีน

ปัจจุบันได้มีการใช้พอลิพรอพิลีนอย่างกว้างขวาง มีการปรับปรุงสมบัติต่าง ๆ ให้เหมาะสมกับประโยชน์ใช้งาน เช่น โพลิพรอพิลีน เหมาะสมสำหรับการขึ้นรูปชิ้นงานประเภทที่ต้องการสมบัติด้านทนทานต่อสภาพแวดล้อมและทนความร้อนได้ดี นิยมนำมาทำกล่องพลาสติก ส่วนพอลิพรอพิลีนโคพอลิเมอร์มีสมบัติด้านทานการกระแทกสูง มีจุดเปราะต่ำที่อุณหภูมิต่ำ นิยมใช้ผลิตเป็นวัสดุหรือชิ้นส่วนต่าง ๆ เช่น ชิ้นส่วนเครื่องซักผ้า ตัวถัง และกันชนรถยนต์ นอกจากนี้ได้มีการพยายามที่จะปรับปรุงสมบัติต่าง ๆ ของพอลิพรอพิลีนให้สมบัติทนทานในการรับแรงกระแทก หรือทนต่อ ความร้อน อุณหภูมิสูงได้ โดยผสมพอลิพรอพิลีนกับวัสดุจำพวกยางเพื่อผลิตเป็นชิ้นส่วนของรถยนต์ เช่น กันชน หน้าปัด หรือการผสมพอลิพรอพิลีนกับทัลค (Talc) เพื่อให้ได้วัสดุที่มีความแข็งแรงสูง ทนต่อความร้อน และอุณหภูมิ

2.4.3 พอลิสไตรีน [33, 42]

พอลิสไตรีนเป็นสารที่โมเลกุลใหญ่ เกิดจากสไตรีนมอนอเมอร์ประมาณ 2000-3000 หน่วย มาต่อกันโดยทั่วไปพอลิสไตรีนที่ใช้ในทางการค้าแบ่งเป็น 3 แบบ คือ แบบไหลง่าย (easy-flow) แบบไหลปานกลาง (intermediate-flow) และ แบบใช้ความร้อนสูง (high heat) โดยสมบัติทางกายภาพขึ้นกับมวลโมเลกุล การแจกแจงมวลโมเลกุล (molecular weight distribution) และการเติมสารเติมแต่ง ลักษณะโครงสร้างของพอลิสไตรีนแสดงดังรูปที่ 2.16

สมบัติของพอลิสไตรีน คือ โปร่งใส ขึ้นรูปง่าย ราคาถูก ผสมได้ง่าย และเป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดี แต่พอลิสไตรีนมีข้อเสียคือทนแรงกระแทกได้น้อย (Low impact strength) จึงทำให้มีการพัฒนาสมบัติทางด้านนี้โดยการเติมบิวทาไดอีนเพราะจะทำให้มีสมบัติทนแรงกระแทกได้มากขึ้น รวมทั้งเพิ่มความมันเงาและสมบัติการทนต่อสารเคมีมากขึ้นด้วย ซึ่งเรียกพอลิเมอร์ชนิดนี้ว่า พอลิสไตรีนชนิดทนแรงกระแทกสูงหรือฮิปส์ (high impact polystyrene, HIPS) แต่มีข้อเสียคือจะมีความใส น้อยลงโดยสมบัติทั่วไปของพอลิสไตรีน แสดงดังตารางที่ 2.2



รูปที่ 2.16 ลักษณะโครงสร้างของพอลิสไตรีน [33]

ตาราง 2.2 สมบัติของพอลิสไตรีน

ลักษณะการใช้งาน	เทอร์โมพลาสติก
มอนอเมอร์	สไตรีน
ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน	Free radical chain polymerization (atactic) Ziegler-Natta polymerization (syndiotactic)
โครงสร้างสัณฐานวิทยา(Morphology) :	ความเป็นอสัณฐานสูง (atactic) ความเป็นผลึกสูง (syndiotactic)
อุณหภูมิหลอมเหลว (Melting temperature) :	270 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิคล้ายแก้ว (Glass transition temperature):	100 องศาเซลเซียส

2.4.3.1 ประเภทของพอลิสไตรีน [33]

1. **แบบไหลง่าย (Easy-flow)** เป็นเรซินที่มีมวลโมเลกุลต่ำที่สุด มีการเติมน้ำมันลงไป ปริมาณร้อยละ 3-4 เพื่อช่วยลดความหนืด (melt viscosity) และเพิ่มดัชนีการไหล (melt flow rates) มากกว่า 20 กรัมต่อ 10 นาที ที่ 392 องศาเซลเซียส โดยเมื่อความหนืดลดลงจะทำให้สามารถขึ้นรูปได้ง่ายขึ้น ส่วนใหญ่จะใช้การขึ้นรูปแบบฉีด (injection molding)

2. **แบบไหลปานกลาง (Intermediate-flow)** จะมีการเติมน้ำมันธรรมชาติลงไปร้อยละ 1-2 ซึ่งจะทำให้พอลิสไตรีนประเภทนี้มีลักษณะการไหลและสมบัติทางกายภาพอยู่ระหว่างแบบไหลง่ายและแบบใช้ความร้อนสูง

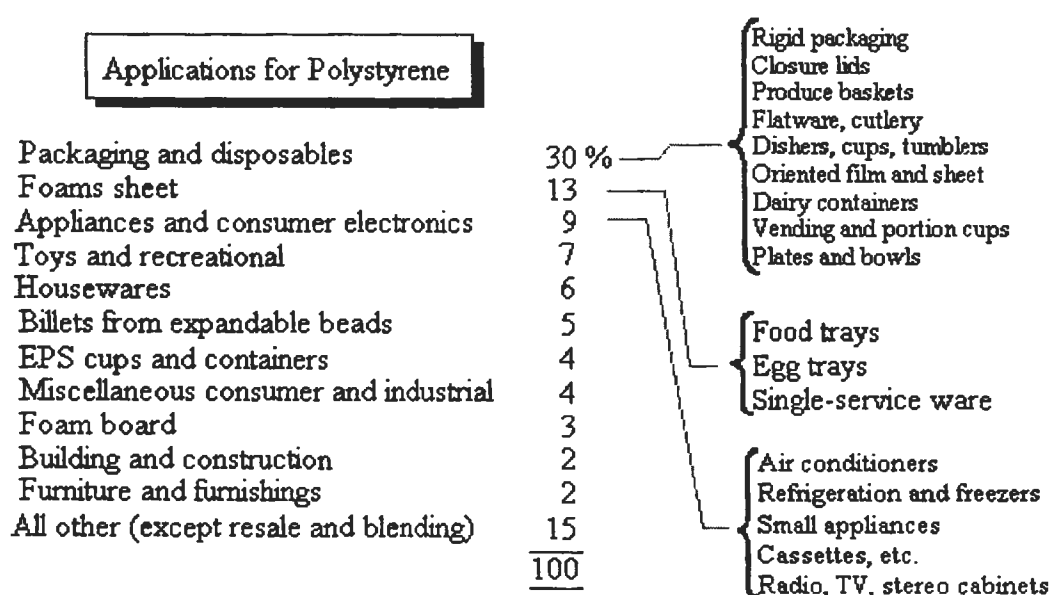
3. **แบบใช้ความร้อนสูง (High-heat)** เป็นพอลิสไตรีนที่มีมวลโมเลกุลสูงมาก และประกอบด้วยสารเติมแต่งน้อยที่สุด ไม่มีการเติมน้ำมัน หรือสารเพิ่มการไหล ต้องใช้ความร้อนสูงในการขึ้นรูป อาจมีการเติมสารประเภท กรดสเตียริก ช่วยในการทำให้หลุดจากแม่พิมพ์ได้ง่าย ซึ่งพอลิสไตรีนประเภทนี้จะสามารถทนต่อความร้อนได้สูงและสามารถแตกได้ง่ายกว่าพอลิสไตรีนประเภทอื่น

2.4.3.2 ประโยชน์ของพอลิสไตรีน

ผลิตภัณฑ์คริสตัลพอลิสไตรีน มีลักษณะโปร่งใสสามารถนำมาฉีดใส่แบบพิมพ์ (mold) หรือนำมาขึ้นรูป โดยพอลิสไตรีนที่นำมาฉีดใส่แบบพิมพ์จะนำไปใช้ในการทำเครื่องเสียง เทป คาสเซ็ท กล้องใสแผ่นดิสก์ เครื่องใช้ในสำนักงาน เครื่องใช้ในบ้าน ของเล่น เป็นต้น

ผลิตภัณฑ์อิมแพคเกรดพอลิสไตรีน (impact polystyrene) มีลักษณะที่บดแสงแต่มีค่าทนต่อแรงกระแทก (impact strengths) สูงกว่า เมื่อเทียบกับคริสตัลพอลิสไตรีน โดยจะมีการเติมยางเพื่อเพิ่มค่าทนแรงกระแทกและค่าการยึดตัว แต่จะทำให้ความใสและความตึง (stiffness) ลดลง อิมแพคและคริสตัลพอลิสไตรีนจะเสื่อมสลายลงอย่างรวดเร็วเมื่อโดนแสงอัลตราไวโอเล็ต ดังนั้นจึงไม่เหมาะที่จะใช้งานกลางแจ้งถ้าไม่ได้เติมสารเติมแต่งที่เหมาะสมเพื่อป้องกันแสง

อิมแพคพอลิสไตรีนสามารถนำมาฉีดใส่แบบพิมพ์เพื่อทำเป็น ชั้นวางเครื่องเสียง เครื่องใช้ภายในบ้าน เทปวีดีโอ เพอร์นิเจอร์ และสามารถนำมาขึ้นรูป เพื่อใช้ทำกระเป๋าดูหนัง ภาชนะใส่อาหาร เป็นต้น พอลิสไตรีนสามารถใช้งานได้อย่างกว้างขวาง แสดงดังรูปที่ 2.17



รูปที่ 2.17 การใช้งานของพอลิสไตรีน [2]

2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยา [9, 12, 24, 34]

เป็นสารที่เติมลงไปในปฏิกิริยาในจำนวนน้อยมากเมื่อเทียบกับสารตั้งต้นแล้วทำให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้นโดยที่ตัวสารเองไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีหลังจากปฏิกิริยาเสร็จสิ้น โดยสมดุลของปฏิกิริยาไม่เปลี่ยน

2.5.1 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ไม่รบกวนสมดุลของปฏิกิริยา
2. ช่วยลดพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา (E_a)

2.5.2 ปฏิกริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกริยา (Catalytic reaction หรือ Catalysis) [18, 20, 21]

สามารถแบ่งได้เป็น 3 ประเภท คือ

1. ปฏิกริยาคะตะไลซิสแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalytic Reaction) เป็นปฏิกริยาที่ทั้งตัวเร่งปฏิกริยาและสารตั้งต้นอยู่ในสถานะเดียวกัน เช่น การสังเคราะห์ CH_3COOH จาก CH_3OH และ CO โดยใช้ rhodium complex

ประเภทของปฏิกริยาคะตะไลซิสแบบเอกพันธ์

1.1 ตัวเร่งปฏิกริยาที่เป็นแก๊ส ได้แก่ Nitrogen oxide ในปฏิกริยาออกซิเดชันของ Sulfur dioxide ในกระบวนการผลิตกรด H_2SO_4

1.2 สภาพที่เป็นของเหลว เช่น การใช้กรดและเบสในกระบวนการไฮโดรลิซิสของพอลิเอสเตอร์

2. ปฏิกริยาคะตะไลซิสแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalytic Reaction) เป็นปฏิกริยาที่สารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกริยามีสถานที่ต่างกัน ตัวอย่างเช่น ปฏิกริยาดีไฮโดรจิเนชันของโพรเพน

3. ตัวเร่งปฏิกริยาเป็นเอนไซม์ (enzyme) (Enzymatic Catalysis) มีทั้งแบบเอกพันธ์และแบบวิวิธพันธ์ ส่วนใหญ่ที่ใช้กันในปัจจุบันเป็นแบบเอกพันธ์ (เอนไซม์เป็น mobilized enzyme) แต่ได้มีการพัฒนา immobilized enzyme ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกริยาแบบวิวิธพันธ์

2.5.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกริยา [24, 34]

1. วิธีการตกตะกอน (Precipitation Method) เป็นการผสมสารละลาย 2 ชนิด หรือมากกว่า ทำให้เกิดการตกตะกอนแล้วตามด้วย การกรอง การล้าง การทำให้แห้ง การจัดรูปร่าง และการให้ความร้อนเพื่อทำให้เกิดเป็นสารเนื้อเดียวและเกิดเป็นสารประกอบขึ้นโดยการแพร่กระจายของความร้อน

การเตรียมตัวเร่งปฏิกริยาโดยวิธีการแบบตกตะกอน สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธี คือ

1.1. การตกตะกอนแบบธรรมดา

เติมสารละลายที่เป็นเกลือของโลหะลงในสารละลายพวกอัลคาไฮดรอกไซด์ (Alkaline hydroxide) หรือแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Ammonium hydroxide) หรือแอมโมเนียมคาร์บอเนต (Ammonium carbonate) จะทำให้เกิดการตกตะกอนในรูปของโลหะไฮดรอกไซด์ แล้วให้ความร้อนเปลี่ยนตะกอนให้อยู่ในรูปของโลหะออกไซด์ (Metal oxide)

1.2. การตกตะกอนร่วม (Coprecipitation)

เตรียมสารละลายของเกลือโลหะ 2 ชนิด เช่น การเตรียมโลหะบนตัวรองรับแมกนีเซียมออกไซด์ ต้องเตรียมสารละลายเกลือโลหะ และเกลือแมกนีเซียมก่อน จากนั้นเติมสารที่ทำให้เกิด

การตกตะกอน (Precipitation agent) เช่น โลหะอัลคาไลคาร์บอเนต (NaCO_2 , NaHCO_3) ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังต้น (Catalyst precursor) แล้วให้ความร้อนเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังต้น (Catalyst precursor) สลายตัวได้โลหะออกไซด์บนตัวรองรับ (Support) ที่ต้องการ เช่น แมกนีเซียมออกไซด์ และอลูมินา เป็นต้น

2. วิธีการแบบฝัง (Impregnation Method) เป็นวิธีการที่ง่าย และใช้กันมากที่สุด ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทำได้โดยการเติมตัวรองรับ (Support) เช่น อลูมินาในสารละลายของเกลือโลหะ เช่น เกลือไนเตรท เกลือโลหะจะแพร่กระจายสู่ตัวรองรับ จากนั้นทำให้เกลือโลหะร้อนเพื่อให้เกลือโลหะที่อยู่บนตัวรองรับสลายตัวให้เกลือโลหะออกไซด์เกาะบนตัวรองรับ

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการแบบฝังตัว สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธี คือ

2.1. การฝังตัวแบบเปียก (Wet-Impregnation)

เติมตัวรองรับลงในสารละลายของเกลือโลหะที่มีปริมาณมากเกินไป โดยปริมาณของเกลือโลหะที่เกาะบนตัวรองรับ จะหาจากปริมาณที่แตกต่างของเกลือโลหะก่อนและหลัง

2.2. การฝังตัวชนิดแห้ง (Dry-Impregnation or Impregnation to incipient wetness)

ตัวรองรับจะถูกทำให้กระจายตัวและพ่นด้วยสารละลายที่มีความเข้มข้นที่เหมาะสม โดยปริมาตรของสารละลายที่ใช้ต้องมีปริมาณเท่ากับ ปริมาตรของรูพรุนทั้งหมดของตัวรองรับหรือน้อยกว่าเล็กน้อย ซึ่งสามารถควบคุมปริมาณขององค์ประกอบที่ว่องไวที่เกาะบนตัวรองรับได้อย่างถูกต้อง หลังจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกทำให้แห้งและเผาที่อุณหภูมิสูง

ปริมาณและการแจกแจง (Dispersion) ของเกลือโลหะบนพื้นผิวภายในของตัวรองรับมีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น ปริมาณและการแลกเปลี่ยนขึ้นอยู่กับลักษณะการดูดซับของเกลือเข้าไปอยู่ในรูพรุนของตัวรองรับในขั้นตอนแรกการแจกแจงของเกลือโลหะยังไม่สม่ำเสมอ ดังนั้นจึงต้องปล่อยให้ว่องไวในภาชนะปิดที่มีความชื้นสัมพัทธ์อิ่มตัวอย่างน้อย 1 ชั่วโมง จะทำให้การแจกแจงของเกลือโลหะเกิดขึ้นอย่างสม่ำเสมอ ซึ่งในตอนแรกปริมาณการดูดซับขึ้นอยู่กับปริมาณความเข้มข้นของสารละลาย และเมื่อการดูดซับถึงจุดอิ่มตัวแล้วความเข้มข้นจะไม่มีผลต่อการดูดซับ เมื่อการดูดซับอิ่มตัวแล้วจะนำตัวเร่งปฏิกิริยามาอบแห้ง เพื่อเป็นการกำจัดตัวทำละลาย การอบแห้งจะให้ความร้อนอย่างช้า ๆ เพื่อให้การระเหยเป็นไปอย่างช้า ๆ เนื่องจากตัวรองรับมีขนาดรูพรุนต่างกัน เมื่อทำการระเหยสารละลายที่มีอยู่ในรูพรุนที่มีขนาดใหญ่กว่าจะระเหยไปเนื่องจากความดันจะดันสารละลายไปอยู่ในรูพรุน ที่มีขนาดเล็กกว่า

2.5.4 กรรมวิธีหลังการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา [24, 34]

1. การทำให้แห้ง (Drying)

ทำในตู้อบหรือห้องไว้ในอากาศ แต่นิยมทำในตู้อบที่ 100 องศาเซลเซียส ประมาณ 24 ชั่วโมง เพื่อกำจัดน้ำในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา

2. การขึ้นรูป (Forming)

- เม็ดเล็ก (Granule)
- ทรงกลม (Sphere)
- เม็ดแบน (Tablet)
- วงแหวน (Ring)
- ทรงกระบอก (Cylinder)

โดยพิจารณาจากปัจจัยหลายอย่าง คือ

- สมบัติการไหลของของผสม
- ความแข็งแรง
- โครงสร้างของรูเปิด
- ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงสุด
- ราคา

3. การเผาที่อุณหภูมิสูง (Calcination)

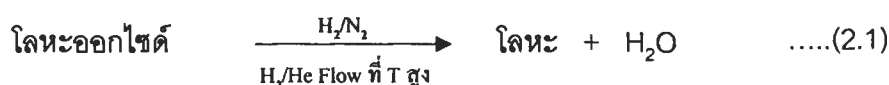
การเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง มีเหตุผลหลายประการ ดังนี้

1. เพื่อกำจัดสิ่งแปลกปลอมที่ไม่ต้องการ เช่น ตัวประสาน (Binder) สารหล่อลื่นของทรายไอออนบวก/ไอออนลบที่ไม่เสถียร และสารที่ระเหยได้ง่ายที่เติมลงไปในช่วงตอนต้น
2. อุณหภูมิที่ใช้ควรสูงพอเพื่อทำให้เกิดสภาพการเริ่มต้นของการรวมตัวของผลึก (Incipient sintering) แต่ต้องไม่ให้เกิดการรวมของผลึกของความร้อนที่มากเกินไป (Excessive sintering) ซึ่งถ้าเกิดการรวมตัว (Sintering) จะทำให้พื้นที่ผิว (Surface area) ลดลง มีผลทำให้ตำแหน่งที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา (Active site) ลดลง และอาจเป็นสาเหตุของการจำกัดการแพร่ (Diffusional limitation) เพราะขนาดของรูพรุนที่เล็กลง
3. การเปลี่ยนรูปเกลือโลหะให้เป็นโลหะออกไซด์ โดยการเลือกใช้อุณหภูมิขึ้นกับโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ (Reactor)

ปัญหาที่พบในระหว่างการเผาที่อุณหภูมิสูง คือ อาจเกิดปฏิกิริยาระหว่างตัวรองรับกับโลหะออกไซด์ เช่น โลหะออกไซด์กับอลูมินา ได้โลหะอลูมินेट (MeAl₂O₄) โลหะออกไซด์กับซิลิกา ได้โลหะซิลิเกต เป็นต้น

4. การรีดิวซ์เป็นโลหะ (Reduction to the Metal)

การรีดิวซ์สามารถทำได้ทั้งในเครื่องปฏิกรณ์ (Reactor) หรือเตาเผาที่อุณหภูมิสูง (Calcination) ทั้งนี้ขึ้นกับความว่องไวของโลหะหลังจากการรีดิวซ์ โดยบางชนิดสามารถลุกติดไฟได้เอง จึงควรทำในเครื่องปฏิกรณ์ (Reactor)



อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์โลหะหมู่ VIII B ประมาณ 300-400 องศาเซลเซียส โดยอุณหภูมิสูงสุดที่ใช้ในการรีดิวซ์ต้องไม่มากกว่าอุณหภูมิที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ (Reactor)

2.6 ตัวรองรับ (Support) [34]

ตัวรองรับ เป็นสารเฉื่อยที่ใช้สำหรับการกระจายตัวเร่งปฏิกิริยา อาจอยู่ในรูปของเม็ด (Pellet) หรือผง (Powder) ที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรม คือ Al₂O₃ (Alumina), SiO₂ (Silica) และ Activated carbon

2.6.1 หน้าที่ของตัวรองรับ (Support)

1. ทำให้เกิดการกระจายตัวของโลหะ (Metal active site) ได้ดีที่สุด
2. เพิ่มความแข็งแรงให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาบางตัวที่มีโครงสร้างไม่แข็งแรง
3. เพิ่มความเสถียรให้กับโครงสร้างของตำแหน่งว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา (Active site)
4. เพิ่มความสามารถในการต้านทานภาวะ การรวมตัวกันเนื่องจากความร้อน

2.6.2 การเลือกตัวรองรับ (Support)

1. เชื่อยต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการ
2. มีสมบัติเชิงกลที่ต้องการ เช่น ทนต่อการขัดสี, มีความแข็งแรง หรือทนต่อแรงกด
3. เสถียรภายใต้สภาวะของปฏิกิริยาและสภาวะที่ใช้เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่
4. ควรมีพื้นที่ผิวมาก แต่ต้องคำนึงถึงขนาดของโมเลกุล

5. มีรูพรุน ประกอบด้วยขนาดรูพรุนเฉลี่ย และการกระจายตัวของรูพรุน
6. ราคาถูก

2.7 ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) [13,14,47]

2.7.1 ความหมายของถ่านกัมมันต์

Derbyshire กล่าวว่า สารกัมมันต์ คือวัสดุที่มีพื้นที่ผิวภายในและมีความพรุนสูงสามารถดูดซับสารเคมีจากแก๊สและของเหลวได้ดี และสามารถใช้ประโยชน์ได้หลายด้านโดยอาจใช้ในกระบวนการทำสารเคมีให้บริสุทธิ์หรือในกระบวนการนำสารเคมีกลับมาใช้ใหม่ นอกจากนี้ถ่านกัมมันต์สามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหรือตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาได้

Jankowska กล่าวว่า ถ่านกัมมันต์คือการนำเอาวัตถุดิบที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบมาผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ ซึ่งทำให้วัตถุดิบนั้นมีโครงสร้างรูพรุนและมีพื้นที่ผิวภายในสูง โดยถ่านกัมมันต์จะมีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก(ร้อยละ87-90) และมีธาตุอื่นที่เป็นองค์ประกอบคือ ไฮโดรเจน ออกซิเจน ซัลเฟอร์ และไนโตรเจน โดยจะมีปริมาณมากน้อยเท่าใดนั้นขึ้นกับปริมาณที่มีในวัตถุดิบและอาจเกิดขึ้นได้อีกในขั้นตอนการผลิต

ตาม มอก. 900-2532 กล่าวว่า ถ่านกัมมันต์ คือ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการนำวัตถุดิบธรรมชาติที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลักมาผ่านกรรมวิธีก่อกัมมันต์ จนได้ผลิตภัณฑ์สีดำ มีโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นรูพรุน มีพื้นที่ผิวสูง มีสมบัติในการดูดซับสารต่างได้เป็นอย่างดี

2.7.2 วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตสารกัมมันต์

วัตถุดิบที่นำมาผลิตเป็นถ่านกัมมันต์ควรมีสมบัติดังต่อไปนี้

- มีปริมาณสารระเหย และสารอินทรีย์ต่ำ
- มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบในปริมาณสูง
- มีราคาถูกและหาได้ง่าย
- มีคุณสมบัติคงที่ เช่น ไม่สลายตัวเมื่อเก็บ

ตัวอย่างเช่น พีท ถ่านหิน ลิกไนต์ ไม้ และกะลามะพร้าว

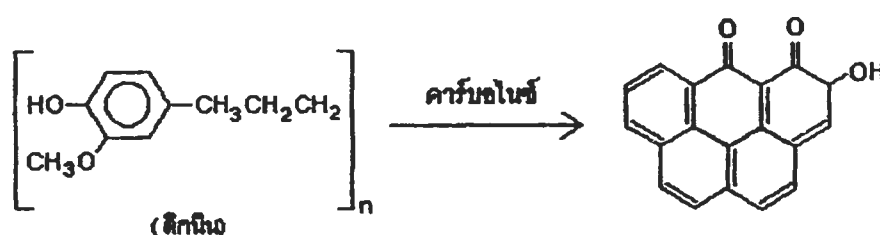
2.7.3 การเตรียมถ่านกัมมันต์

โดยทั่วไปกระบวนการเตรียมถ่านกัมมันต์ประกอบด้วยขั้นตอนใหญ่ ๆ 2 ขั้นตอน ดังนี้

1. การคาร์บอนไนเซชัน (Carbonization) การคาร์บอนไนเซชันเป็นกระบวนการไพโรไลซิส (Pyrolysis) รูปแบบหนึ่ง แสดงดังรูปที่ 2.18 โดยใช้ความร้อนไล่ความชื้น และ

สารระเหยได้ต่างๆ ออกจากวัตถุดิบ ทำให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของแข็งสีดำ เรียกว่า ถ่านชาร์ (Char) ส่วนที่หลุดออกมา คือ แก๊สและน้ำมันทาร์ กระบวนการคาร์บอนไนเซชันเป็นการเพิ่มร้อยละของคาร์บอนให้สูงขึ้น การคาร์บอนไนซ์ให้ได้ถ่านที่มีสมบัติที่ต้องการทำได้โดยการปรับภาวะให้เหมาะสม โดยมีตัวแปรที่สำคัญดังนี้

- อุณหภูมิ
- อัตราการให้ความร้อน
- ตัวกลางของปฏิกิริยา
- ธรรมชาติของวัตถุดิบ



รูปที่ 2.18 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในการคาร์บอนไนซ์ [46]

2. การกระตุ้น (Activation)

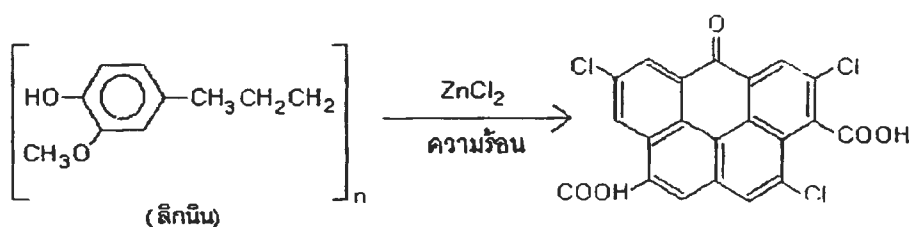
การกระตุ้นถ่านกัมมันต์ แบ่งตามกลไกที่เกิดขึ้นได้ 2 ประเภท

2.1 การกระตุ้นทางเคมี เป็นการผลิตถ่านกัมมันต์โดยใช้สารกระตุ้นทำปฏิกิริยาเคมีกับผิวคาร์บอน โดยมีความร้อนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สารเคมีที่นิยมใช้ได้แก่ ซิงค์คลอไรด์ ($ZnCl_2$) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) กรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) เป็นต้น

- 1 การกระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์ โดยใช้สารละลายซิงค์คลอไรด์ผสมกับวัตถุดิบโดยใช้สภาวะที่ อุณหภูมิประมาณ 130 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นจะนำไปทำการคาร์บอนไนซ์ที่อุณหภูมิ 600-850 องศาเซลเซียส ซึ่งในระดับอุตสาหกรรม จะคำนึงถึงประสิทธิภาพ ในการนำเอา ซิงค์คลอไรด์กลับมาใช้ใหม่ เป็นอย่างมาก ด้วยประสิทธิภาพการนำซิงค์คลอไรด์กลับมาใช้ใหม่ ที่ค่อนข้างจำกัด ประกอบกับปัญหาการกัดกร่อนต่อเครื่องปฏิกรณ์ ทำให้การใช้ซิงค์คลอไรด์ เป็นสารกระตุ้นในระยะหลังจึงลดลง แสดงดังรูปที่ 2.19

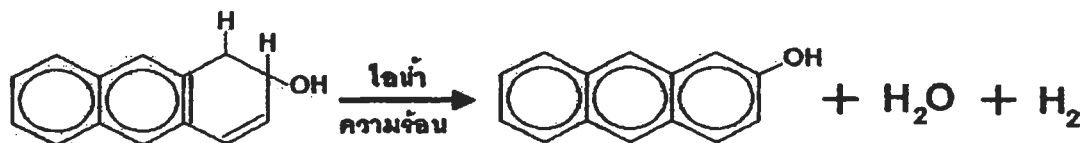
- 2 การกระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริก กระบวนการกระตุ้นทางเคมีโดยใช้กรดฟอสฟอริกเป็นสารกระตุ้น จะใช้อุณหภูมิในการกระตุ้น ที่ค่อนข้างต่ำคือ 400-500 องศาเซลเซียส ซึ่งการใช้กรดฟอสฟอริกนั้น สามารถผ่านกระบวนการนำกลับมาใช้ใหม่ โดยยังได้กรดฟอสฟอริกที่มีความเข้มข้นสูง พบว่าวัตถุดิบที่เป็นไม้ สามารถผลิตเป็นถ่านกัมมันต์ที่มีประสิทธิภาพดีโดยวิธีนี้

ข้อดีของวิธีนี้คือใช้อุณหภูมิไม่สูงมากนัก (400 – 600 องศาเซลเซียส) แต่มีข้อเสียคือ มีสารเคมีตกค้างในถ่านกัมมันต์ ทำให้ต้องเสียเวลาและค่าใช้จ่ายในการล้างสารเคมีดังกล่าวออกเพิ่มขึ้น รวมทั้งเครื่องมือที่ใช้ก็ต้องเป็นชนิดพิเศษที่สามารถต้านทานการกัดกร่อนได้ เพราะสารเคมีเหล่านี้เป็นสารกัดกร่อน ในการผลิตถ่านกัมมันต์ทางการค้าโดยใช้วิธีการกระตุ้นทางเคมี

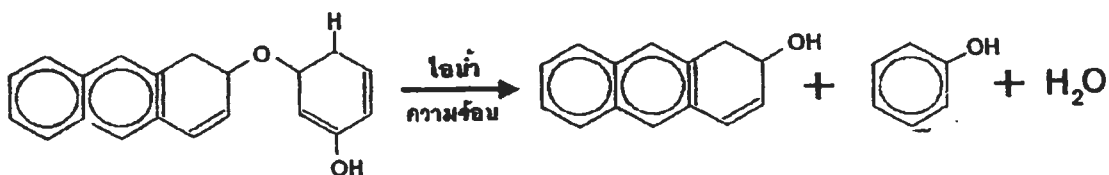


รูปที่ 2.19 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากกระตุ้นทางเคมีด้วยซิงค์คลอไรด์ [46]

2.2 การกระตุ้นทางกายภาพ เป็นการผลิตถ่านกัมมันต์โดยที่ผิวของคาร์บอนเกิดการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ แสดงดังรูปที่ 2.20 และ 2.21 โดยมีการจัดเรียงตัวใหม่ในโครงสร้าง ซึ่งเพิ่มความสามารถในการดูดซับของถ่านให้สูงขึ้น นิยมใช้แก๊สออกซิเดชันต่างๆ เช่นไอน้ำ ร้อนยวดยิ่งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สออกซิเจนร่วมกับการใช้ความร้อน ปฏิริยากระตุ้นนี้อาจใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียว แต่ต้องใช้ความร้อนสูงมากถึง 1200 องศาเซลเซียส และพบว่าถ่านกัมมันต์ที่ได้มีคุณภาพต่ำกว่าถ่านกัมมันต์ที่ผลิตโดยการกระตุ้นด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกับความร้อน ข้อดีของการกระตุ้นวิธีนี้คือไม่มีสารเคมีตกค้าง แต่มีข้อเสียคือต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่าวิธีการกระตุ้นด้วยสารเคมี



รูปที่ 2.20 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากกระตุ้นทางกายภาพ [46]



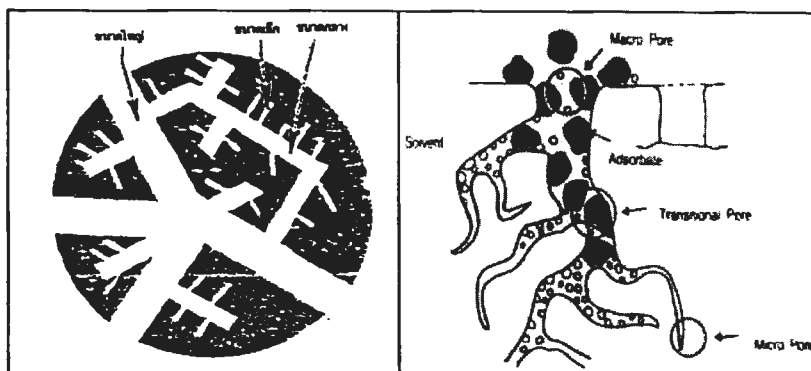
รูปที่ 2.21 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากกระตุ้นทางกายภาพโดยมีการกำจัดโมเลกุล
แอลกอฮอล์ [46]

2.7.4 โครงสร้างรูพรุนของถ่านกัมมันต์ (Structure of active carbon) [22, 23]

เมื่อพิจารณาลักษณะผิวของถ่านกัมมันต์แล้วจะพบว่า มีลักษณะเป็นรูพรุนจำนวนมาก มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางแตกต่างกัน รูพรุนเหล่านี้จะลึกเข้าไปในเนื้อของถ่านกัมมันต์ อย่างไม่เป็นระเบียบและความลึกไม่สม่ำเสมอ ลักษณะของรูพรุนเหล่านี้เปรียบได้กับหลอดแก้วขนาดเล็ก (Capillary tube) ที่เสียบเข้าไปในเนื้อถ่านกัมมันต์ โดยทั่วไปจะเรียกรูพรุนเหล่านี้ตามขนาด แสดงดังรูปที่ 2.22 คือ

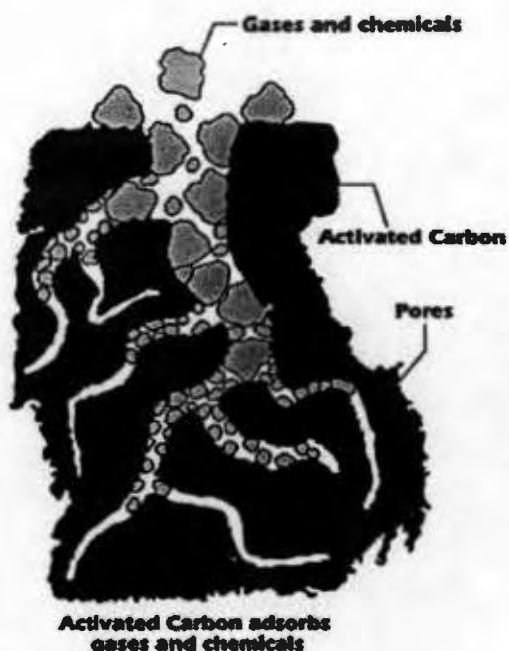
1. ขนาดเล็ก (Micropore) คือถ่านกัมมันต์ที่มีรัศมีของรูพรุนเล็กกว่า 1.50 นาโนเมตร มักใช้ในการดูดแก๊สหรือสารระเหย
2. ขนาดกลาง (Mesopore) คือถ่านกัมมันต์ที่มีรัศมีของรูพรุนประมาณ 1.50 ถึง 200 นาโนเมตร มักใช้ประโยชน์ในปฏิกิริยาที่มีตัวเร่ง (Catalytic reaction) ใช้ดูดซับสารที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ เช่น ฟอสฟอรีน
3. ขนาดใหญ่ (Macropore) คือถ่านกัมมันต์ที่มีรัศมีของรูพรุนมากกว่า 200 นาโนเมตร โดยปกติไม่มีความสำคัญในการดูดซับสารต่าง ๆ แต่เป็นตัวช่วยให้สารที่ถูกดูดซับสามารถเคลื่อนที่ผ่านไปยังรูพรุนขนาดเล็กได้ง่ายขึ้น มักนำไปใช้ประโยชน์ในการฟอสฟอรีนและการผลิตยา

รูพรุนขนาดเล็กมีความสัมพันธ์กับค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ เชื่อว่าปริมาณของรูพรุนแต่ละขนาด หรือที่เรียกว่าการกระจายขนาดรูพรุน (Pore size distribution) จะขึ้นกับชนิดของวัสดุที่ใช้และวิธีการกระตุ้น การเปรียบเทียบขนาดของรูพรุนขนาดต่างๆ แสดงดังรูปที่ 2.22



รูปที่ 2.22 เปรียบเทียบขนาดของรูพรุนขนาดต่าง ๆ [17, 25]

รูพรุนขนาดใหญ่จะเกิดขึ้นในช่วงการกระตุ้นด้วยแก๊สออกซิไดซ์ ซึ่งเป็นการกำจัดสารอินทรีย์ต่าง ๆ ออกจากช่องว่างของถ่านที่ใช้เป็นวัสดุติดเริ่มต้น รวมทั้งเกิดการจัดเรียงและเคลื่อนย้ายอะตอมเพื่อให้เกิดช่องว่างที่มีอำนาจการดูดซับ รูพรุนที่มีขนาดใหญ่จะทำหน้าที่เป็นเพียงทางผ่านของสารถูกดูดซับเข้าไปยังรูพรุนขนาดเล็ก จึงไม่มีผลต่อความจุในการดูดซับแต่จะมีผลต่ออัตราเร็วในการดูดซับสำหรับรูพรุนขนาดกลางนั้นสามารถดูดซับโมเลกุลของของเหลวได้บ้าง แต่จะมีความสำคัญมากขึ้นเมื่อดูดซับที่ความดันสัมพัทธ์สูง ๆ โดยทั่วไปถ่านกัมมันต์เกรดการค้าจะมีรูพรุนขนาดกลางประมาณ 200-300 ตารางเมตรต่อกรัม สำหรับรูพรุนขนาดเล็กมีหน้าที่ในการดูดซับจึงมีผลต่อความจุในการดูดซับ โดยเฉพาะการดูดซับที่มีความดันสัมพัทธ์ต่ำ ถ่านกัมมันต์จะมีรูพรุนขนาดเล็กประมาณร้อยละ 90 ถึง 95 ของพื้นที่ผิวทั้งหมด รูปที่ 2.23 แสดงการดูดซับสารเคมีที่รูพรุนของถ่านกัมมันต์ นอกจากนี้ยังพบว่า ความจุในการดูดซับยังขึ้นกับลักษณะและธรรมชาติของผิวด้วย กล่าวคือ ถ้าผิวของถ่านกัมมันต์เป็นเพียงระนาบพื้นฐาน (basal planes) ซึ่งไม่มีหมู่ฟังก์ชันอื่น ๆ การดูดซับจะเกิดจากแรงแวนเดอร์วาลส์ หรืออาจเกิดจากไพอเล็คตรอน แรงยึดเหนี่ยวทั้งสองเป็นแรงที่ค่อนข้างอ่อน แม้จะดูดซับได้แต่ก็มีโอกาสจะหลุดออกได้ง่าย แต่ถ้าเป็นผิวบริเวณที่มีหมู่ฟังก์ชันอื่น การดูดซับจะเกิดจากแรงที่แข็งแรง โอกาสที่โมเลกุลของสารถูกดูดซับจะหลุดออกมาจึงมีน้อยกว่า หมู่ฟังก์ชันบนผิวของถ่านกัมมันต์มี 2 ชนิด คือ พวกออกไซด์ของกรด ซึ่งพบมากในถ่านกัมมันต์ที่ผลิตที่อุณหภูมิประมาณ 400 ถึง 500 องศาเซลเซียส และพวกออกไซด์ของเบส ซึ่งพบมากในถ่านกัมมันต์ที่ผลิตที่อุณหภูมิประมาณ 800 ถึง 1000 องศาเซลเซียส



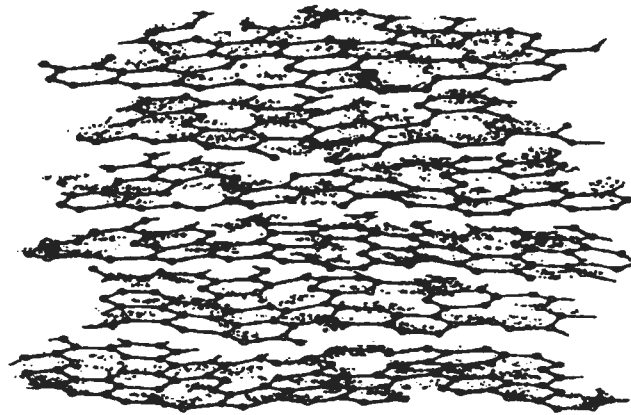
รูปที่ 2.23 การดูดซับสารเคมีที่รูพรุนของถ่านกัมมันต์ [9]

2.7.5 โครงสร้างทางเคมีของผิวถ่านกัมมันต์ [12, 17]

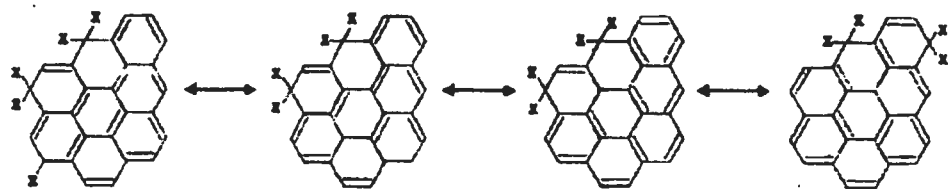
ถ่านกัมมันต์มักเตรียมจากถ่านที่ได้จากการเผาผลาญสารอินทรีย์ด้วยความร้อน (Pyrolysis) ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1000 องศาเซลเซียส ซึ่งเรียกกระบวนการนี้ว่า กระบวนการคาร์บอนไนเซชัน (Carbonization) ในระหว่างการเผาผลาญอะตอมต่าง ๆ ที่ไม่ใช่คาร์บอน เช่น ออกซิเจน ไนโตรเจน และไฮโดรเจนถูกกำจัดออกในรูปแก๊ส อะตอมของคาร์บอนที่เหลือจะจัดเรียงเป็นชั้น ๆ แต่ละชั้นประกอบด้วยวงแหวนเฮลิซึม (Aromatic ring) เชื่อมโยงกันอย่างไม่เป็นระเบียบและเกิดช่องว่างหรือโพรงซึ่งจะเป็นที่อยู่ของพวกทาร์และสารอื่นที่ได้จากการเผาผลาญ ช่องว่างเหล่านี้จะกลายเป็นรูพรุนที่มีความสามารถในการดูดซับด้วยกระบวนการที่เรียกว่า การกระตุ้นโดยการล้างพวกทาร์และสารต่าง ๆ ที่ได้จากการเผาผลาญออกจากช่องว่างหรือโพรง และสร้างหมู่ฟังก์ชันนัลขึ้นมาแทน ความสามารถในการดูดซับถ่านกัมมันต์จึงเป็นผลสืบเนื่องมาจากโครงสร้างทางเคมีด้วย

ถ่านกัมมันต์มีโครงสร้างคล้ายผลึกแกรไฟต์ กล่าวคือ อะตอมของคาร์บอนจะเรียงตัวเป็นชั้น ๆ แสดงดังรูปที่ 2.24 แต่ละชั้นห่างกันประมาณ 0.335 นาโนเมตร แรงยึดเหนี่ยวระหว่างชั้น คือ แรงแวนเดอร์วาลส์ซึ่งเป็นแรงที่ไม่แข็งแรงนัก แต่ละชั้นจะประกอบไปด้วยกลุ่มอะตอมคาร์บอนที่มีโครงสร้างคล้ายรูปหกเหลี่ยม อะตอมคาร์บอนแต่ละตัวจะใช้ซิigma อิเล็กตรอนสร้างพันธะเดียวกับอะตอมข้างเคียง 3 อะตอม ความยาวพันธะระหว่างอะตอมภายในชั้นประมาณ 0.144 นาโนเมตร อิเล็กตรอนที่เหลืออีกหนึ่งตัวเป็น

ไฟอิเล็กตรอนใช้ในการสร้างพันธะที่ไม่อิ่มตัวคือพันธะคู่ แต่โดยทั่วไปถ่านหรือถ่านกัมมันต์จะมีอิเล็กตรอนไม่ครบคู่ อะตอมคาร์บอนบางตัวจึงต้องรับอิเล็กตรอนดังกล่าวไว้ ทำให้มีความหนาแน่นประจุสูง อะตอมดังกล่าวจะปล่อยให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปยังอะตอมข้างเคียงเพื่อลดความหนาแน่นของประจุ แสดงดังรูปที่ 2.25 เพื่อให้โครงสร้างเสถียรยิ่งขึ้น



รูปที่ 2.24 โครงสร้างของถ่านกัมมันต์ (Mattson et al 1971) [9]

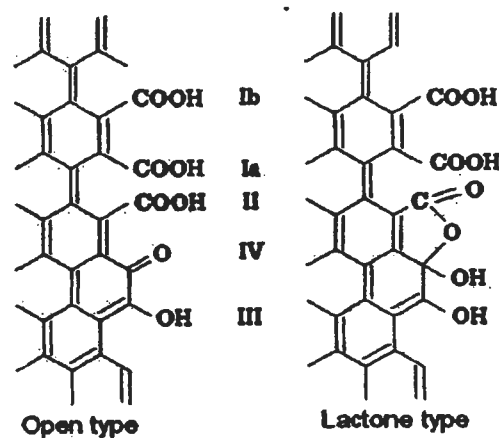


รูปที่ 2.25 การเคลื่อนที่ของไฟอิเล็กตรอนในโครงสร้างของถ่านและถ่านกัมมันต์ [46]

ความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์เกิดจากอิเล็กตรอนอิสระในวงโคจรนอกสุดมีไม่ครบ 2 หรือ 8 (Unsaturated valencies) ตามกฎออกเตต จึงพยายามที่จะเกาะกับอะตอมหรือโมเลกุลอื่น เช่น ออกซิเจนในอากาศ หรืออะตอมต่าง ๆ ที่อยู่ในสารตั้งต้น กระบวนการกระตุ้นจะช่วยให้การเกาะกันของอะตอมคาร์บอนกับอะตอมอื่นกลายเป็นพันธะเคมีที่แข็งแรง มักเกิดกับอะตอมที่อยู่ในวงอะโรเมติกส์ ถ่านกัมมันต์สามารถดูดซับแบบเคมี (Chemisorbtion) กับออกซิเจน

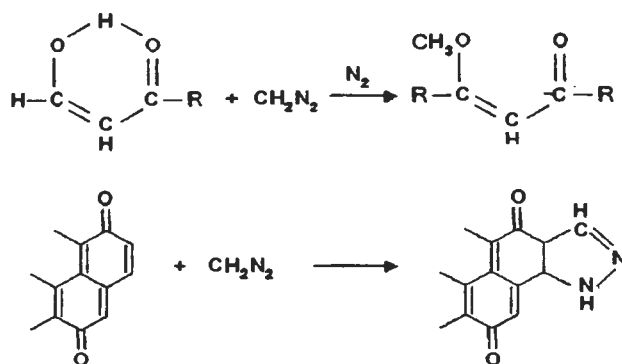
ที่อุณหภูมิ 400 ถึง 500 องศาเซลเซียส และเปลี่ยนเป็นออกไซด์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น นอกจากนี้ยังสามารถสร้างพันธะที่แข็งแรงกับอะตอมไฮโดรเจนซึ่งจะไม่หลุดออกแม้จะใช้อุณหภูมิสูงถึง 1000 องศาเซลเซียส รวมทั้งสามารถดึงอะตอมของไนโตรเจนออกจากโมเลกุลของแอมโมเนีย ดึงอะตอมซัลเฟอร์ออกจากโมเลกุลของไฮโดรเจนซัลไฟด์ และดึงอะตอมกลุ่มฮาโลเจนออกจากโมเลกุลฮาโลเจนทั้งที่อยู่ในสภาพแก๊สหรือของเหลวก็ได้ เกิดเป็นหมู่ฟังก์ชันชนิดต่าง ๆ บนผิวของถ่านกัมมันต์ ที่สำคัญคือผิวที่เกิดจากอะตอมคาร์บอนและออกซิเจนหรือที่เรียกว่าผิวออกไซด์นั้นมี 2 ชนิด คือ

1. ชนิดที่เป็นกรด มักเกิดในถ่านกัมมันต์ที่อุณหภูมิไม่สูงมาก หมู่ฟังก์ชันชนิดที่เกาะอยู่บนผิวถ่านกัมมันต์จะมีสมบัติคล้ายกรดได้แก่ carbonyl, phenols, lactones, aldehydes, ketones, quinones, hydroquinones, anhydride เป็นต้น แสดงดังรูปที่ 2.26 สามารถดูดซับโมเลกุลที่เป็นเบสได้ แสดงดังรูปที่ 2.27 โครงสร้างของถ่านกัมมันต์เหล่านี้ค่อนข้างที่เสถียรที่อุณหภูมิต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียส ถ้าอุณหภูมิสูงกว่านี้เล็กน้อย จะสลายตัวเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำ แต่ถ้าอุณหภูมิสูงกว่านี้มากจะเกิดการสลายตัวให้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน



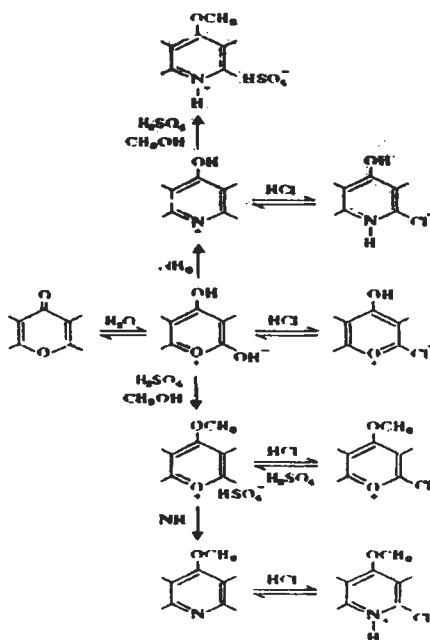
Surface oxides on carbon surface I : Carbonyl group, a. Removed by 200°C b. Removed above 325°C II : Carbonyl group which exists as lactol group III : Phenolic hydroxyl group IV : Carbonyl group

รูปที่ 2.26 ตัวอย่างหมู่ฟังก์ชันชนิดที่เป็นกรดบนผิวถ่านกัมมันต์ [24]



รูปที่ 2.27 ตัวอย่างปฏิกิริยาของถ่านกัมมันต์ที่มีผิวเป็นกรด [25]

2. ชนิดที่เป็นเบส มักเป็นถ่านกัมมันต์ที่ได้จากการกระตุ้นที่อุณหภูมิ 800 ถึง 900 องศาเซลเซียส หมู่ฟังก์ชันนัลที่เกาะอยู่บนผิวถ่านกัมมันต์สามารถดูดซับโมเลกุลของกรดได้ดี ได้แก่ hydroxyl , carbonate เป็นต้น ตัวอย่างปฏิกิริยาการดูดซับของถ่านกัมมันต์ประเภทนี้แสดงในรูปที่ 2.28 จะสังเกตเห็นว่าเมื่อถ่านกัมมันต์ประเภทนี้เกิดปฏิกิริยาดูดซับกับออกซิเจนและกรดไฮโดรคลอริก จะเกิดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ขึ้นมาด้วย เพียงร้อยละ 10 ของปริมาณออกซิเจนที่อยู่ในถ่านกัมมันต์



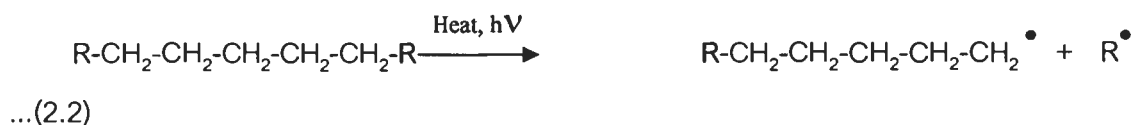
รูปที่ 2.28 ตัวอย่างการดูดซับโมเลกุลกรดด้วยถ่านกัมมันต์ที่มีผิวเป็นเบส [12]

2.8 การแตกตัวด้วยความร้อน (Thermal cracking) [2, 26, 34]

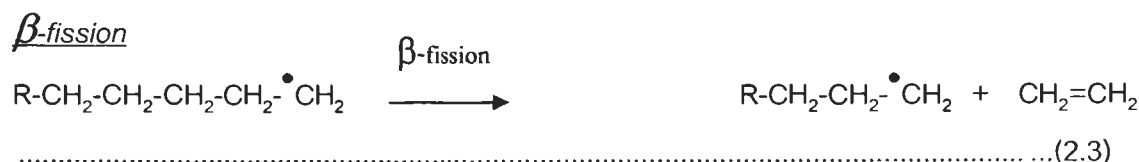
การแตกตัวด้วยความร้อนเป็นกระบวนการเปลี่ยนโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนขนาดใหญ่ให้มีขนาดของโมเลกุลที่เล็กลงโดยใช้ความร้อนอุณหภูมิสูง โดยหากควบคุมให้การแตกตัวเป็นไปได้อย่างพอดี จะมีการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่เหมาะสม ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ เนื่องจากการให้ความร้อนจะเกินพอดีจะทำให้การแตกโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดเล็กเกินไปจนอยู่ในรูปแก๊ส C_1-C_4 ซึ่งไม่เป็นที่ต้องการและไม่สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลด้วยความร้อนจะมีความไวต่อปฏิกิริยาโดยเฉพาะส่วนที่มีแซนโอเลฟิน (olefin) และไดโอเลฟิน (diolefin) ซึ่งจะทำปฏิกิริยากันเองต่อไป

กระบวนการแตกตัวโมเลกุลด้วยความร้อนเป็นปฏิกิริยาแบบอนุมูลอิสระ (Free radical) แบบห่วงโซ่ ประกอบด้วย 3 ขั้นตอน

1. ขั้นเริ่มต้น (Initiation step) เป็นขั้นตอนในการเกิดอนุมูลอิสระ (free radical) เกิดจากความร้อนไปทำให้สายโซ่ไฮโดรคาร์บอนขาดออกจากกัน เกิดเป็นอนุมูลอิสระ ซึ่งจะไปทำปฏิกิริยาในขั้นต่อไป

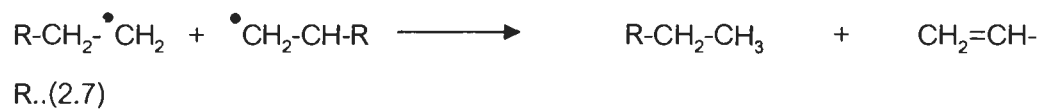
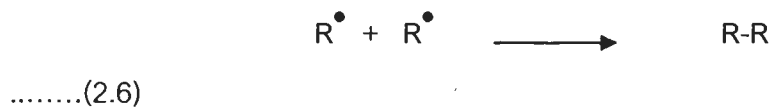


2. ขั้นการเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องแบบลูกโซ่ (Propagation step) เกิดจากอนุมูลอิสระในขั้นเริ่มต้นทำปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่อง การแตกตัวจะเริ่มจากอนุมูลอิสระเข้าไปยังพันธะคาร์บอนที่ตำแหน่ง β เกิดอนุมูลอิสระใหม่ขึ้น (β -fission) ซึ่งทำให้ภายในสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนเกิดความไม่เสถียรส่งผลให้เกิดขั้นตอนการถ่ายทอดไฮโดรเจน (chain transfer) เพื่อทำให้โมเลกุลเกิดความเสถียร จึงเกิดเป็นสารต่างๆที่มีขนาดโมเลกุลเล็กลงจากพอลิเมอร์เดิม พร้อมกับเกิดอนุมูลอิสระตัวใหม่ขึ้นต่อ เพื่อเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องไปเรื่อยๆ



Chain transfer

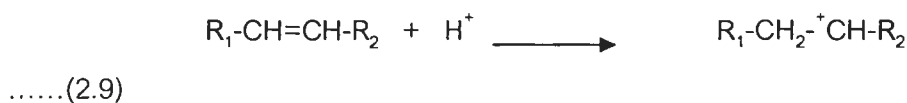
3. ขั้นหยุดปฏิกิริยา (Termination step) อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นจะหยุดปฏิกิริยาต่อเนื่อง โดยจะทำปฏิกิริยากันเอง เกิดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ใหญ่ขึ้น โดยอาจเกิดเป็นโมเลกุลใหม่โมเลกุลเดียว หรือ เกิดเป็นโมเลกุลย่อย 2 โมเลกุล



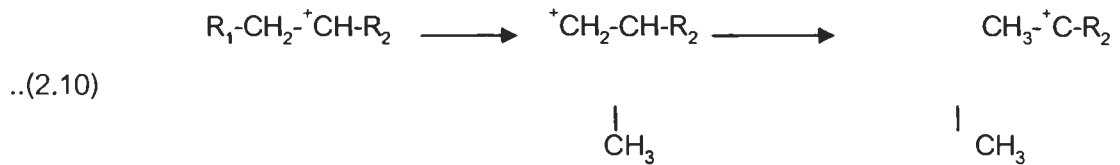
2.9 การแตกตัวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic cracking) [12, 17, 24, 25, 34]

การแตกตัวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นกระบวนการนำตัวเร่งปฏิกิริยาเข้ามามีบทบาทในการช่วยแตกย่อยสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลขนาดใหญ่ให้ขนาดเล็กลงให้ได้โครงสร้างที่เหมาะสม คุณภาพพอเหมาะที่จะนำไปใช้ประโยชน์ตามต้องการได้ กลไกของการแตกโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ประกอบด้วย

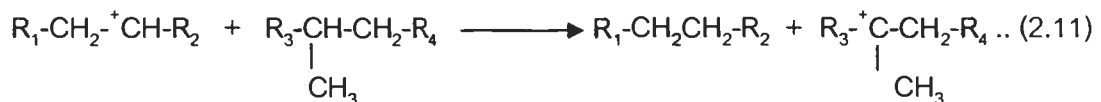
1. การเกิดดีไฮโดรจีเนชัน (Dehydrogenation) และปฏิกิริยาการเกิดคาร์บอนเนียมไอออน (Carbonium ion) ซึ่งเกิดจากการที่โมเลกุลไฮโดรคาร์บอนสูญเสียไฮโดรดีไอออนที่มีประจุลบให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด ทำให้คาร์บอนเนียมไอออนมีสภาพเป็นบวกทางไฟฟ้า โดยคาร์บอนเนียมไอออนที่เกิดขึ้นจะมีเสถียรภาพแตกต่างกันตามโครงสร้างของไอออน โดย tertiary ion จะมีเสถียรภาพมากกว่า secondary ion และ primary ion ตามลำดับ



2. การเกิดปฏิกิริยาการเคลื่อนย้ายหมู่เมทิลของคาร์บอนเนียมไอออน ซึ่งเกิดจากการที่โครงสร้างของคาร์บอนเนียมไอออนมีเสถียรภาพแตกต่างกัน



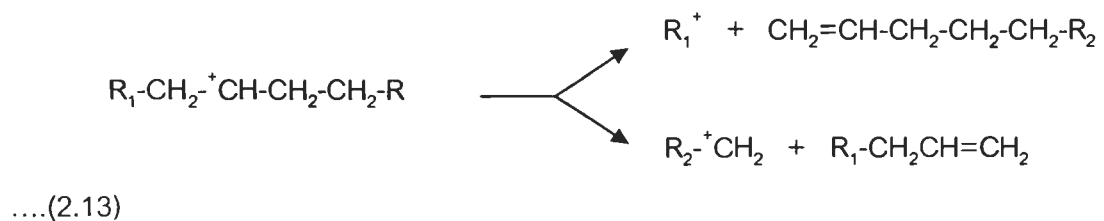
และเกิดการเคลื่อนย้ายไฮไดรด์ (hydride transfer) โดยเกิดปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนเนียมไอออนกับโมเลกุลของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอน



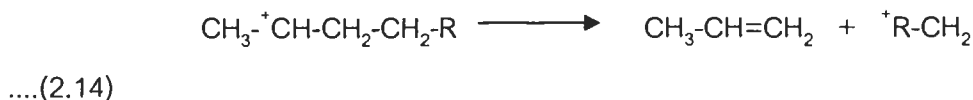
สำหรับคาร์บอนเนียมไอออนที่มีขนาดใหญ่สามารถเกิดปฏิกิริยา β -scission หรือการแตกตัวที่ตำแหน่ง β ที่นับจากจุดที่มีประจุบวก ซึ่งจะให้สารประกอบโอเลฟินและคาร์บอนเนียมไอออนที่มีขนาดเล็กลง โดยมักจะเป็น primary carbonium ion ดังสมการ



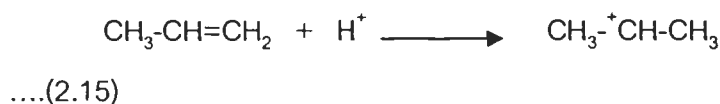
ในบางกรณีคาร์บอนเนียมไอออนสามารถเกิดการแตกตัวได้มากกว่า 1 รูปแบบ เช่น ในตัวอย่างของ secondary carbonium ion



ถ้า $\text{R}_1 = \text{H}$ การเกิด β -scission จะสามารถเกิดผลิตภัณฑ์ได้เพียงตัวเดียว ดังสมการ



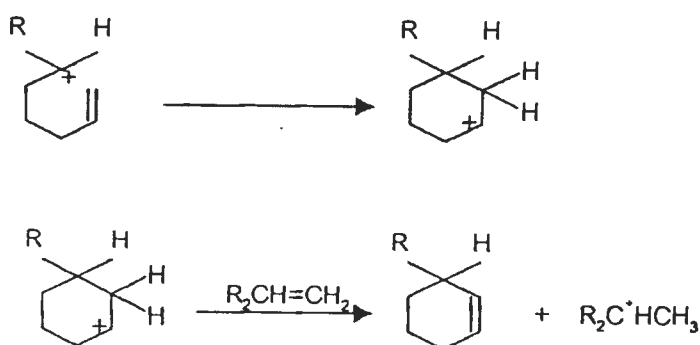
โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้คือโพรพีนจะเกิดปฏิกิริยาการเติมโปรตอนและอยู่ในรูปคาร์บอนเนียมไอออนซึ่งจะไม่สามารถเกิด β -scission ต่อไปได้

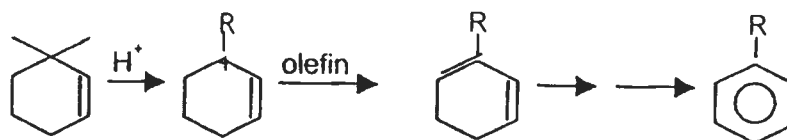


(isopropyl carbonium ion)

Isopropyl carbonium ion จะเกิดปฏิกิริยาเคลื่อนย้ายไฮโดรด์กับโมเลกุลประกอบไฮโดรคาร์บอนอื่น ได้ผลิตภัณฑ์เป็นโพรเพน หรือ อาจเกิดการสูญเสียโปรตอน ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นโพรพีน

ในการเกิดวงแหวนแอโรแมติกจากปฏิกิริยาดีไฮโดรไซคลิกเซชัน (dehydrocyclization) โดยโอเลฟินเกิดเป็นคาร์บอนเนียมไอออนแล้วเกิดปฏิกิริยา β -scission ได้สารประกอบ olefin carbonium ion ที่มีลักษณะเป็นวงแหวน จากนั้นเกิดปฏิกิริยากับโอเลฟิน เกิดปฏิกิริยาการเคลื่อนย้ายไฮโดรด์ไอออนจากบริเวณที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งจะได้ allylic carbonium ion ที่มีเสถียรภาพและเกิดการรับโปรตอนจาก cyclohexadiene ซึ่งในขั้นสุดท้ายจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบแอโรแมติก แสดงดังรูปที่ 2.29



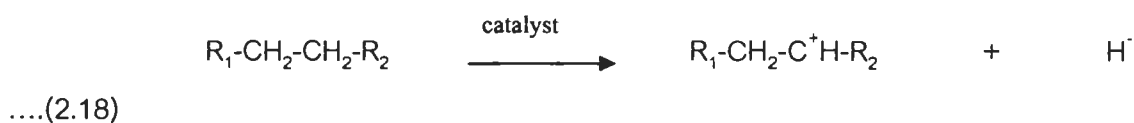


รูปที่ 2.29 การเกิดผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบแอโรแมติก

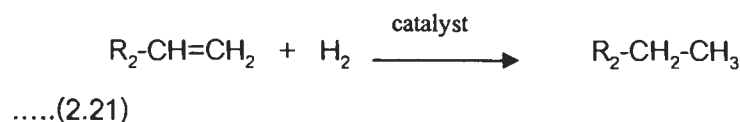
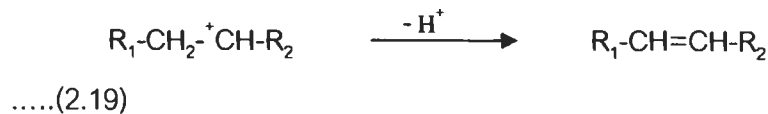
ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนโดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะประกอบด้วยแก๊สที่มีโอเลฟินสูง องค์ประกอบของเบนซินที่มีค่าออกเทนสูงเนื่องจากมีสารจำพวกแอโรแมติกและโอเลฟินมาก องค์ประกอบของน้ำมันดีเซลที่มีค่าซีเทนต่ำ กากน้ำมันชนิดใส และโค้ก (coke) ที่จะเกาะติดอยู่บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้พื้นที่ผิวพรุนและความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงจนเกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.10 การแตกตัวโดยใช้ไฮโดรเจนร่วม (Hydrocracking) [12, 17, 24, 25, 34]

การแตกตัวโดยใช้ไฮโดรเจนร่วมเป็นกระบวนการที่รวมระหว่างการแตกโมเลกุลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาและการเติมไฮโดรเจน ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีแขนแตกแขนงจำนวนมาก เกิดเป็นพาราฟินและแนฟทีน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เป็นประเภท 2 หน้าที่ (dual function) คือ ช่วยในการแตกพันธะคาร์บอน-คาร์บอนของโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนและช่วยเติมไฮโดรเจน จึงมักประกอบด้วยสารจำพวกซิลิกา-อะลูมินาที่สามารถช่วยในการแตกพันธะคาร์บอนได้พร้อมๆกับการเติมไฮโดรเจน โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะเริ่มต้นจากการเกิดคาร์บอนเนียมไอออนตรงบริเวณที่เป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา



คาร์บอนเนียมไอออนอาจมีการจัดเรียงตัวใหม่ โดยการกำจัดโปรตอนออกจากโอเลฟินหรือเกิดการแตกตัวที่ตำแหน่งเบต้า (β -scission) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นโอเลฟินและคาร์บอนเนียมไอออนตัวใหม่ จากนั้นเกิดปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนและการตั้งไฮโดรเจน โอเลฟินที่ผ่านการเติมไฮโดรเจนจะกลายเป็นสารประกอบประเภทพาราฟิน



หากปฏิกิริยาเกิดในภาวะที่อุณหภูมิ 400-480 องศาเซลเซียส ความดัน 35-170 บรรยากาศ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นสารประกอบที่อิมตัวค่อนข้างมาก ซึ่งทำให้แก๊สโซลีนที่ได้จากกระบวนการนี้มีค่าออกเทนที่ต่ำกว่ากระบวนการแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ได้นั้นมีปริมาณสารประกอบแอมะติกน้อย เพราะเกิดปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนมากกว่า สารที่ได้จึงมักนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องบิน (jet fuel) รวมทั้งยังได้สารประกอบประเภท LPG ซึ่งใช้เป็นสารป้อนในกระบวนการปิโตรเคมี อย่างไรก็ตามการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ใดๆ นั้นต้องอาศัยปัจจัยอื่นๆควบคู่กันไป โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้นั้นต้องขึ้นกับเวลา ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งชนิดของปฏิกิริยาและชนิดของพลาสติก

นอกจากนี้การเติมไฮโดรเจนบริเวณที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาก็จะช่วยทำความสะอาดให้กับผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาไปพร้อมๆกันด้วย เนื่องจากการเติมไฮโดรเจนจะช่วยกำจัดโค้กที่เกิดขึ้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาออกไป กระบวนการแตกโมเลกุลด้วยการใช้ไฮโดรเจนร่วมนี้ เป็นปฏิกิริยาแบบคายความร้อน ทำให้เกิดการเพิ่มอุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์ จึงจำเป็นต้องมีการควบคุมการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเป็นอย่างไรดี เพราะหากอุณหภูมิสูงเกินไปอาจทำให้เกิดโค้กและทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสูญเสียความสามารถไปหรือทำให้เครื่องปฏิกรณ์ได้รับความเสียหายรวมทั้งไม่ได้ผลิตภัณฑ์ตามที่ต้องการ

2.11 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Kim, S.-S. , Chun, B.H. , Kim, S.H. [7] ศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการแตกย่อยด้วยความร้อน (Pyrolysis) ของน้ำมันหล่อลื่นสำหรับยานยนต์ใช้แล้วด้วยวิธี thermogravimetric analysis (TGA) โดยให้อัตราความร้อนเป็น 0.50, 1.00 และ 2.00 องศาเซลเซียสต่อนาที ในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะที่มีการหมุนวน พบว่าน้ำมันหล่อลื่นส่วนใหญ่จะแตกตัวที่อุณหภูมิระหว่าง 400 ถึง

460 องศาเซลเซียส การหาตัวแปรทางจลนพลศาสตร์คือ พลังงานกระตุ้น (Activation energy) พบว่าพลังงานกระตุ้นเปลี่ยนแปลงตามการเปลี่ยนแปลงระหว่างที่เกิดการสลายตัวด้วยความร้อน โดยที่พลังงานกระตุ้นจะเพิ่มขึ้นเมื่อการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้น พลังงานกระตุ้นเท่ากับ 322.69 กิโลจูลต่อโมล ที่การเปลี่ยนแปลงเป็น 0.11-0.96 และ อันดับของปฏิกิริยารวมเป็น 1.35 การแจกแจงของผลิตภัณฑ์น้ำมันจะเปลี่ยนไปเล็กน้อยเมื่ออัตราความร้อนเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ได้ทำการศึกษาผลของอัตราความร้อนที่มีต่อการแจกแจงตัวของผลิตภัณฑ์ พบว่าการแจกแจงตัวของผลิตภัณฑ์ของเหลวจะมีการเปลี่ยนแปลงจำนวนคาร์บอนเล็กน้อยเมื่ออัตราความร้อนลดลงและผลการทดลองแสดงว่าพลังงานของการสลายตัวของสารอินทรีย์ลดลง และเป็นสาเหตุให้จำนวนคาร์บอนเพิ่มขึ้น

Kim, J.R. , Yoon, J.H. , Park, D.W. [19] ศึกษาการแตกย่อยของสารผสมระหว่างพอลิพพรอพิลีนและพอลิสไตรีน ซึ่งได้มาจากการทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์กึ่งแบบกะ (semi-batch) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ HNZ (Clinoptilolite zeolite), SA (Silica-Alumina) , HZSM – 5 ซึ่งการแตกย่อยจะได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นน้ำมันที่มีคาร์บอนอะตอมในช่วงของแก๊สโซลีนและ HNZ จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีในการแตกย่อยเท่ากับ SA และ HZSM – 5 ส่วน HZSM – 5 จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สออกมามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่นๆ ในการเพิ่มอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา จะลดปริมาณของ ethylbenzene และ propylbenzene แต่จะเพิ่มปริมาณของ styrene และได้มีการวิเคราะห์หาอัตราการสลายตัวไปของพอลิพพรอพิลีนและพอลิสไตรีนด้วยเครื่อง Thermogravimetric พบว่า HNZ จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีในการแตกย่อยพอลิพพรอพิลีนและพอลิสไตรีน ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิดคือ HNZ, HZSM – 5 และ SA จะได้ปริมาณผลิตภัณฑ์หลัก คือ น้ำมัน และประกอบด้วยเอโรแมติกในปริมาณมาก ซึ่งผลิตภัณฑ์น้ำมันส่วนใหญ่จะเป็นสไตรีน เอทิลเบนซีน และเมทิล สไตรีน ในส่วนของ HZSM – 5 จะให้ปริมาณของแก๊สมาก ในส่วนของการเติมไฮโดรเจนเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยา จากเดิมคือ $NZ \rightarrow HNZ$ และ $ZSM - 5 \rightarrow HZSM - 5$ จะเพิ่มผลิตภัณฑ์ที่เป็นเอทิลเบนซีน และจะลดปริมาณของสไตรีน และในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในจะเกิดผลิตภัณฑ์เป็นสไตรีนได้มาก และเกิดผลิตภัณฑ์ที่น้ำมันได้ดีกว่าที่อุณหภูมิต่ำ

Ali, M. F., Siddiqui, M.N. [8] ศึกษาการแตกตัวด้วยความร้อน และการแตกตัวโดยใช้ไฮโดรเจนร่วมของ พลาสติกใช้แล้วผสมพอลิไวนิลคลอไรด์(PVC) และกากปิโตรเลียม (petroleum residue) ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ภายใต้แก๊สไฮโดรเจนที่ 350 องศาเซลเซียส และที่ 430 องศาเซลเซียส ภายใต้แก๊สไฮโดรเจนที่ความดัน 6.50 เมกะพาสคัล จะเกิดกระบวนการสลายตัว

ของพลาสติกใช้แล้วระหว่างการสลายตัวโดยใช้ความร้อน และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบขั้นเดียว และ สองขั้น ในกระบวนการแตกตัวของทั้งกากปิโตรเลียม และพอลิไสไตรีน พบว่าเกิดผลิตภัณฑ์ของเหลวและแก๊สมากกว่าร้อยละ 90 ในทางตรงข้ามพอลิเอทิลีนที่มีความหนาแน่นต่ำ (low-density polyethylene) และพอลิเอทิลีนที่มีความหนาแน่นสูง (high-density polyethylene) ได้ร้อยละของผลิตภัณฑ์ต่ำกว่า ส่วนพอลิพรอพิลีน และพอลิไวนิลคลอไรด์สามารถให้ร้อยละของผลิตภัณฑ์ได้ปานกลาง โดยสรุปว่า ในปฏิกิริยาการแตกตัวแบบขั้นตอนเดียวของพอลิไวนิลคลอไรด์ และกากปิโตรเลียมที่ 150 และ 430 องศาเซลเซียส ภายใต้แก๊สไนโตรเจนนาน 1 ชั่วโมง การแจกแจงผลิตภัณฑ์ของพอลิไวนิลคลอไรด์ตัวอย่าง และพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ใช้แล้วแตกต่างกันเล็กน้อย กากปิโตรเลียมและพอลิไสไตรีน สามารถเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สและน้ำมันได้มากกว่าร้อยละ 90 ต่างจากพอลิเอทิลีนที่มีความหนาแน่นต่ำ และพอลิเอทิลีนที่มีความหนาแน่นสูงที่ให้ร้อยละของผลิตภัณฑ์ต่ำ ส่วนพอลิพรอพิลีน และพอลิไวนิลคลอไรด์ให้ปริมาณผลิตภัณฑ์สูงปานกลาง สารผสมของพอลิไวนิลคลอไรด์ ทั้งผสมกับกากปิโตรเลียม และพลาสติก สามารถเพิ่มปริมาณของน้ำมันได้ และอัตราของร้อยละของผลิตภัณฑ์ขึ้นกับการผสมของพลาสติก กากปิโตรเลียม และตัวเร่งปฏิกิริยา

Serrno D.P., Aguado J., Escola J.M., Garagorri E. [18] ศึกษาทั้งกระบวนการแตกตัวแบบใช้ความร้อน และ ตัวเร่งปฏิกิริยาของส่วนผสมระหว่างพอลิเอทิลีนที่มีความหนาแน่นต่ำ (LDPE) และน้ำมันหล่อลื่นในเครื่องปฏิกรณ์ต่อเนื่องเตาเผาแบบหมุน โดยมีบริเวณที่ทำปฏิกิริยาสองช่วงการทำงานในอุณหภูมิที่ต่างกัน และการนำน้ำมันหล่อลื่นผสมกับพลาสติกจะลดความหนืดของน้ำมันได้เป็นผลดีต่อส่วนผสมที่ไหลผ่านเครื่องปฏิกรณ์ กระบวนการแตกย่อยแบบใช้ความร้อน ที่ 450 ถึง 500 องศาเซลเซียส ของพอลิเอทิลีนที่มีความหนาแน่นต่ำและน้ำมันหล่อลื่นที่มีส่วนประกอบตั้งแต่ 40:60 – 70:30 โดยน้ำหนัก ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวประมาณร้อยละ 90 โดยมีผลิตภัณฑ์ส่วนน้อยจะได้ $C_1 - C_4$ การแตกย่อยโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 70:30 โดยน้ำหนัก พอลิเอทิลีนที่มีความหนาแน่นต่ำและน้ำมันหล่อลื่นและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีไซพอร์ส (mesoporous) Al-MCM-41 ที่ 400 ถึง 450 องศาเซลเซียส จะมีความสามารถในการกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาที่ต่ำกว่า การแตกย่อยโดยใช้พอลิเอทิลีนที่มีความหนาแน่นต่ำเพียงอย่างเดียว ส่วนการเป็นพิษของตัวเร่งปฏิกิริยาตรงบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาโดยซัลเฟอร์และไนโตรเจนจะรวมกันเป็นสารประกอบและปรากฏอยู่ในน้ำมันหล่อลื่นแต่ทั้งนี้ในอุณหภูมิที่สูงกว่า 450 ถึง 500 องศาเซลเซียส จะเกิดการแตกย่อยได้ดีที่ส่วนผสมนั้น ส่วนการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Al-MCM-41 และนาโนคริสตัลไลน์ (nanocrystalline) HZSM-5(n-HZSM -5) , Al-MCM-41 ส่วนมากจะได้ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เป็น $C_5 - C_{12}$ ประมาณร้อยละ 65 แต่ n-HZSM - 5 จะได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สจำนวน

มากกว่า และได้ผลิตภัณฑ์ $C_5 - C_{12}$ ประมาณร้อยละ 63 ผลิตภัณฑ์นี้ได้แสดงว่าเครื่องปฏิกรณ์เตาเผาแบบหมุนเป็นระบบที่มีประสิทธิภาพสำหรับกระบวนการแบบต่อเนื่องของของผสมระหว่างพลาสติกและน้ำมันหล่อลื่นโดยการบำบัดสิ่งเหล่านี้ได้ด้วยวิธีการแตกย่อยแบบความร้อนและแบบตัวเร่งปฏิกิริยา

Wang, L., Yoo, J., Park, S., Heon J., Ho, T.L., Deuk K.L. [27] ศึกษาการแตกตัวของพลาสติก พอลิพรอพิลีน พอลิเอทิลีน พอลิสไตรีน พอลิเอทิลีนเทอแรพทาเลต (PET) และอะคลิโรไนไทรล์บิวตะไดอินสไตรีน (ABS) รวมกับน้ำมันหล่อลื่นโดยใช้การออกแบบการทดลองแบบเพนตะโกนอลเชิงสถิติ (Statistical pentagonal experimental design) ในระบบเครื่องปฏิกรณ์ขนาด 40 มิลลิลิตร พบว่า พอลิเอทิลีนจะเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่ 460 องศาเซลเซียส เวลา 30 นาที ได้ผลิตภัณฑ์น้ำมัน มากกว่าร้อยละ 99 ภาวะที่เหมาะสมของพอลิพรอพิลีน คือ 430 องศาเซลเซียส เวลา 30 นาที ได้ผลิตภัณฑ์เกือบสมบูรณ์ ซึ่งใช้พลังงานในการแตกตัวต่ำกว่า ใช้พอลิเอทิลีน ส่วนพอลิสไตรีนจะได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันมากกว่าร้อยละ 95 ที่ 430 องศาเซลเซียส เวลา 12 นาที อะคลิโรไนไทรล์บิวตะไดอินสไตรีนจะได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันต่ำกว่า PS และใช้เวลา 12 นาที 430 องศาเซลเซียส ส่วนพอลิเอทิลีนเทอแรพทาเลตจะให้ผลิตภัณฑ์น้ำมันน้อย ประมาณ ร้อยละ 78 และใช้เวลา 30 นาที ที่ 460 องศาเซลเซียส

Nakamura, I., Fujimoto, K. [23] ศึกษาการแตกตัวเป็นของเหลวของพอลิพรอพิลีนที่อุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนคาร์บอน โดยศึกษาผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-คาร์บอน (Yalourn-coal-base) และปฏิกิริยาที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา จากการศึกษาพบว่าระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเกิดการเปลี่ยนของพอลิพรอพิลีนไปเป็นของเหลวได้ดีกว่าการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งมีร้อยละของการเปลี่ยนแปลงถึงร้อยละ 92 โดยพอลิพรอพิลีนมีกลไกของปฏิกิริยาเป็นแบบการเกิดอนุมูลอิสระ (Free radical) อุณหภูมิที่สูงขึ้นโดยความร้อนที่สูงขึ้นจะช่วยส่งเสริมปฏิกิริยาการแตกตัวของพอลิพรอพิลีนด้วยความร้อนให้เป็นอนุมูลอิสระและเกิดปฏิกิริยาแบบลูกโซ่แบบต่อเนื่องจนได้สายโซ่โมเลกุลไฮโดรคาร์บอนที่เล็กลงและอยู่ในสภาพที่เป็นของเหลวในระบบที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา หรือ การแตกตัวด้วยความร้อนเพียงอย่างเดียว (Thermal cracking) พบว่าการเติม H_2S สามารถทำให้พอลิพรอพิลีนแตกตัวเป็นของเหลวได้ดีกว่าการใช้ CS_2 เนื่องจากสามารถเข้าไปทำปฏิกิริยาในการเปิดโครงสร้างของพอลิพรอพิลีนและเข้าไปทำปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระของไฮโดรคาร์บอนได้ดีกว่า เหล็ก บน $SiO_2 - Al_2O_3$ เปรียบเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนคาร์บอน พบว่า ผลของปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

เหล็ก บน $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ยังมีกากของแข็งที่เหลือจากปฏิกิริยาสูงกว่าปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนคาร์บอนประมาณ 3 ใน 4 เท่า

Walendziewski, J., Steininger, M. [20] ได้ศึกษาถึงการนำของเสียจำพวกพอลิเอทิลีนและพอลิสไตรีนมาผ่านกระบวนการแตกย่อยด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ความร้อนและด้วยไฮโดรเจนในระบบปิด ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้นำไปวิเคราะห์จะมีสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัวและดีเซลช่วงจุดเดือดที่ไม่ต้องการ และเมื่อมีการเติมไฮโดรเจนเข้าไปโดยในการทดลองใช้แพททินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยภาวะที่เหมาะสมในการแตกย่อยด้วยความร้อนของพอลิเอทิลีนและพอลิสไตรีนคือที่อุณหภูมิ 410 ถึง 430 องศาเซลเซียส ถ้าใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและใช้ไฮโดรเจนจะสามารถทำได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า คือ 390 องศาเซลเซียสและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา คือ 1.50 ชั่วโมงโดยผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่จะได้เป็นแก๊สและของเหลวที่มีจุดเดือดต่ำกว่า 360 องศาเซลเซียสและมีการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ถึงร้อยละ 90

ธราพงษ์ วิทิตสานต์ [39] ศึกษาการแตกตัวพอลิพรอพิลีนและพอลิสไตรีนภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนถ่านกัมมันต์จากกะลาปาล์มน้ำมัน พบว่าพอลิสไตรีนแตกตัวเป็นของเหลวย้อยละ 89.93 ภายใต้ความดันไฮโดรเจน 30 กก.ต่อตร.ซม. อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส เวลา 60 นาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.45 กรัมต่อ 15 กรัมของพอลิสไตรีน องค์ประกอบที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี ให้ แนฟทา ร้อยละ 23.83 เคโรซีน ร้อยละ 1.80 แก๊สออยล์ ร้อยละ 25.18 และโมเลกุลสายโซ่ยาว ร้อยละ 39.12 ซึ่งองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นโทลูอีน, เอทิลเบนซีน, โดฟีนิลโพรเพน และ คูมิน

ธารินี กิตติเรืองทอง [40] ศึกษากระบวนการสังเคราะห์ของเหลวจากลิกไนต์โดยใช้กระบวนการร่วมของพอลิพรอพิลีนกับลิกไนต์โดยใช้เหล็กบนถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากกะลาปาล์มเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งได้ศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่าง ๆ พบว่าภาวะที่มีแนวโน้มที่ดีที่สุดในการให้ปริมาณของเหลวสูงสุดคือ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของพอลิพรอพิลีนต่อลิกไนต์เป็น 12 ต่อ 3 กรัม ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจน 62 บาร์ ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที โดยให้ปริมาณของเหลวย้อยละ 53.36 แก๊สร้อยละ 18.89 และกากของแข็ง ร้อยละ 27.75 โดยน้ำหนัก จากการวิเคราะห์โดยเครื่องวิเคราะห์ Simulated Distillation Gas Chromatograph พบว่าแนวโน้มที่ดีที่สุดในการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์จำพวกแนฟทาและเคโรซีนได้สูงที่สุด คือ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของพอลิพรอพิลีนต่อลิกไนต์เป็น 12 : 3 กรัม ที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจน 62 บาร์ เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที โดยที่น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา

และร้อยละของเหล็กบนถ่านกัมมันต์ให้ผลของการกระจายตัวเป็นผลิตภัณฑ์ค่าใกล้เคียงกัน โดยให้ผลของการกระจายตัวเป็นผลิตภัณฑ์ประกอบด้วย แนฟทาร้อยละ 35.60 เคโรซีนร้อยละ 7.41 และ แก๊สร้อยละ 28.95

นฤภัทร ตั้งมันคงวรกุล [42] ศึกษาการสลายตัวด้วยความร้อนของพอลิสไตรีนใช้แล้ว โดยศึกษาการละลายพอลิสไตรีนในตัวทำละลายเบนซีน และ ไซโคลเฮกเซน พบว่าไซโคลเฮกเซนเป็นตัวทำละลายที่เหมาะสม ในอัตราส่วนโดยน้ำหนักของไซโคลเฮกเซนต่อพอลิสไตรีนเป็น 73 : 27 ภาวะที่เหมาะสมต่อปฏิกิริยาไพโรไลซิสคือ อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 45 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เวลา 300 นาที สามารถเปลี่ยนพอลิสไตรีนเป็นผลิตภัณฑ์ได้ร้อยละ 71 ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้คือ เอทิลเบนซีน โทลูอีน และคูมีน ตามลำดับ

ประจักษ์รัตน์ แต่ภักดี [48] ศึกษาถึงกระบวนการแตกตัวพอลิพรอพิลีน พอลิสไตรีนและน้ำมันหล่อลื่นที่ใช้แล้วด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนถ่านกัมมันต์ ทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็ก ขนาด 70 มิลลิลิตร โดยภาวะที่เหมาะสมของการแตกตัวพอลิพรอพิลีน พอลิสไตรีนและน้ำมันหล่อลื่นที่ใช้แล้วด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนถ่านกัมมันต์ดังนี้ ร้อยละของเหล็กบนถ่านกัมมันต์ คือร้อยละ 5 อัตราส่วนพอลิพรอพิลีนต่อพอลิสไตรีน คือ 70 : 30 อัตราส่วนน้ำมันหล่อลื่นต่อพลาสติก คือ 60 : 40 อุณหภูมิ 430 องศาเซลเซียส เวลาทำปฏิกิริยา 75 นาที ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บาร์ และตัวเร่งปฏิกิริยา 0.80 กรัม ซึ่งในภาวะการทดลองข้างต้นจะได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันร้อยละ 75.65 ผลิตภัณฑ์แก๊สร้อยละ 17.37 และของแข็งที่ไม่ทำปฏิกิริยาร้อยละ 6.98 เมื่อนำผลิตภัณฑ์น้ำมันมาวิเคราะห์หาการกระจายของผลิตภัณฑ์ พบว่ามีปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 61.25 เคโรซีนร้อยละ 13.25 แก๊สออกไซด์เบาร้อยละ 15.84 แก๊สออกไซด์หนักร้อยละ 3.65 และกากน้ำมันร้อยละ 6.01 และตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนถ่านกัมมันต์ให้ผลของผลิตภัณฑ์ ที่ดีที่สุด

พูนสุข พึ่งธรรม [41] ศึกษาการแตกตัวพอลิพรอพิลีนด้วยไฮโดรเจนโดยใช้เหล็กบนถ่านกัมมันต์จากกะลาปาล์มน้ำมัน พบว่าเหล็กบนถ่านกัมมันต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม โดยที่อุณหภูมิ 435 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจน 30 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร และเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้มีปริมาณแนฟทาร้อยละ 40-65 เคโรซีนร้อยละ 12-14 แก๊สออกไซด์ร้อยละ 10-13 และโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาวร้อยละ 4-5

ศิวธิดา อินสุข [43] ศึกษาการแตกตัวของอะคริไลโนโพลี-บิวทาไดอีน-สไตรีนและน้ำมันหล่อลื่นใช้แล้วด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนถ่านกัมมันต์ ในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็กปริมาตร

70 มิลลิเมตร โดยใช้อัตราส่วนระหว่างอะคริโลไนไพล์-บิวทาไดอีน-สไตรีนและน้ำมันหล่อลื่นใช้แล้ว 1 : 9 ถึง 4 : 6 โดยน้ำหนัก อุณหภูมิของปฏิกิริยา 400 ถึง 470 องศาเซลเซียส เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 45 ถึง 120 นาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0 ถึง 5 โดยน้ำหนักเหล็กบนถ่านกัมมันต์ และความดันของแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 0 ถึง 200 พีเอสไอ เมื่อวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้โดยใช้เครื่องโครมาโตกราฟีชนิดจำลองการกลั่น พบว่าร้อยละ 5 เหล็กบนถ่านกัมมันต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการแตกตัวอะคริโลไนไพล์-บิวทาไดอีน-สไตรีนและน้ำมันหล่อลื่นใช้แล้ว โดยภาวะที่เหมาะสมคือ อัตราส่วนระหว่างอะคริโลไนไพล์-บิวทาไดอีน-สไตรีนและน้ำมันหล่อลื่นใช้แล้ว 4 : 6 โดยน้ำหนัก อุณหภูมิของปฏิกิริยา 430 ถึง 450 องศาเซลเซียส เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 90 นาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2.50 โดยน้ำหนักเหล็กบนถ่านกัมมันต์ และความดันของแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 100 พีเอสไอ ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีปริมาณเนฟทาร้อยละ 37.91-38.60 เคโรซีนร้อยละ 7.14-7.64 แก๊สออยล์เบาร้อยละ 12.20-13.17 แก๊สออยล์หนักร้อยละ 1.40-1.48 และโมเลกุลสายโซ่ยาวร้อยละ 2.38-4.44

อราดา วงศ์สกุลลักษณ์ [49] ศึกษาการแตกตัวพอลิสไตรีนใช้แล้วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลท์ชนิด HZSM-5 เหล็กบนถ่านกัมมันต์ และ Co-Mo/Al₂O₃ ในเครื่องปฏิกรณ์ขนาด 75 มิลลิเมตร โดยมีตัวแปรที่ศึกษาคือ อุณหภูมิ 350-400 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 ถึง 180 นาที ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1-5 บาร์ และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ร้อยละ 0.10 ถึง 1.00 โดยน้ำหนัก เหล็กบนถ่านกัมมันต์และ Co-Mo/Al₂O₃ ร้อยละ 1-5 โดยน้ำหนัก พบว่าภาวะที่เหมาะสมในการแตกตัวพอลิสไตรีนใช้แล้วที่ให้แนวโน้มของการกระจายขององค์ประกอบผลิตภัณฑ์น้ำมันได้ดีที่สุดเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิด HZSM-5 คือ อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส เวลา 90 นาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.10 โดยน้ำหนัก ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บาร์ ได้ร้อยละผลิตภัณฑ์น้ำมัน 88.30 และเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนถ่านกัมมันต์ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 370 องศาเซลเซียสเวลา 120 นาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บาร์ ได้ร้อยละผลิตภัณฑ์น้ำมัน 88.70 และเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Co-Mo/Al₂O₃ พบว่าอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 370 องศาเซลเซียสเวลา 90 นาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1 บาร์ ได้ร้อยละผลิตภัณฑ์น้ำมัน 91.20

อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล [50] ศึกษาการเปลี่ยนน้ำมันหล่อลื่นใช้แล้วให้ป็นเชื้อเพลิงเหลวบนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนถ่านกัมมันต์ โคบอลต์และโมลิบดีนัมบนอะลูมินา และ HZSM-5 ด้วยเครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็กรูปทรงกระบอก ปฏิกิริยาดำเนินไปภายใต้ความดันเริ่มต้นของแก๊สไฮโดรเจนในช่วง

5 ถึง 10 บาร์ อุณหภูมิระหว่าง 375 ถึง 425 องศาเซลเซียส เวลาทำปฏิกิริยา 10 ถึง 90 นาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนถ่านกัมมันต์ และโคบอลต์และโมลิบดีนัมบนอะลูมินาอยู่ในช่วงร้อยละ 1.00 ถึง 5.00 โดยน้ำหนัก และร้อยละ 0.10 ถึง 10.00 โดยน้ำหนัก สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 จากผลการทดลองพบว่า สัดส่วนการเปลี่ยนน้ำมันหล่อลื่นใช้แล้วและการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ที่ได้ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา และระยะเวลา โดยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา และระยะเวลา พบว่าแก๊สผลิตภัณฑ์ แก๊สโซลีน เคโรซีน และแก๊สออยล์เบา มีปริมาณเพิ่มขึ้น โดยภาวะที่ให้ร้อยละผลได้ของแก๊สโซลีนสูงสุดคือ อุณหภูมิ 425 องศาเซลเซียส ความดันเริ่มต้นของแก๊สไฮโดรเจน 5 บาร์ ระยะเวลา 60 นาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนถ่านกัมมันต์ และโคบอลต์และโมลิบดีนัมบนอะลูมินาร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก สำหรับ HZSM-5 เป็นร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวประกอบไปด้วยพาราฟินสายโซ่ตรงที่มีจำนวนคาร์บอน 7 ถึง 20 อะตอม พาราฟินสายโซ่กิ่งที่มีจำนวนคาร์บอน 8 ถึง 10 อะตอม และสารประกอบเอโรแมติก เช่น โทลูอีน เอธิลเบนซีน และโซลีน ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด พบว่า เหล็กบนถ่านกัมมันต์ให้ปริมาณแก๊สโซลีนสูงสุด และ มีความจำเพาะเจาะจงสูงต่อการเกิดพาราฟินสายโซ่ตรงที่มีจำนวนคาร์บอน 7 ถึง 10 อะตอม การศึกษาทางจลนพลศาสตร์พบว่า ปฏิกิริยาการแตกตัวน้ำมันหล่อลื่นใช้แล้วเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง พลังงานก่อกัมมันต์มีค่าอยู่ในช่วง 77.19 ถึง 118.22 กิโลจูลต่อโมล

อชญาคุณณี แก้วไทรย้อย [51] ศึกษากระบวนการแตกตัวด้วยไฮโดรเจนของน้ำมันหล่อลื่นใช้แล้วบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน 2 ชนิด คือ นิกเกิลโมลิบดีนัมบนอะลูมินา และ HZSM-5 ในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็กขนาด 70 มิลลิลิตร ใช้ความดันแก๊สไฮโดรเจนที่ 0–200 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว อุณหภูมิ 400–470 องศาเซลเซียส เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมบนอะลูมินาระหว่าง 30–120 นาที และ 30-90 นาที สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ในส่วนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับนิกเกิลโมลิบดีนัมบนอะลูมินาระหว่างร้อยละ 0.00-5.00 และร้อยละ 0.00–0.60 โดยน้ำหนัก สำหรับ HZSM-5 ตามลำดับ ผลิตภัณฑ์น้ำมันเบาที่ได้สามารถนำมาวิเคราะห์หาองค์ประกอบโดยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี ด้วยวิธี Simulated Distillation Gas chromatography (DGC) พบว่า ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ 100 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 90 นาที ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ร้อยละ 1.00 ของนิกเกิลโมลิบดีนัมบนอะลูมินา ให้ปริมาณน้ำมันเบาที่ร้อยละ 85.64 ซึ่งประกอบด้วย แนพทาร้อยละ 36.15 เคโรซีนร้อยละ 11.49 แก๊สออยล์ชนิดเบาร้อยละ 11.21 แก๊สออยล์ชนิดหนักร้อยละ 8.77 และไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาวร้อยละ 18.02 ในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 พบว่าให้ผลการทดลองที่ไม่แตกต่างกันมากนักเมื่อเทียบกับการใช้นิกเกิลโมลิบดีนัมบนอะลูมินา คือ ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ 100 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 60 นาที ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้

ร้อยละ 0.50 ของ HZSM-5 ให้ปริมาณน้ำมันเบาที่ได้ร้อยละ 85.46 ซึ่งประกอบด้วย แนฟทาร้อยละ 34.87 เคโรซีนร้อยละ 11.03 แก๊สออยล์ชนิดเบาร้อยละ 11.49 แก๊สออยล์ชนิดหนักร้อยละ 8.73 และ ไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาวร้อยละ 19.34 ตามลำดับ