

บทที่ 1

บทนำ

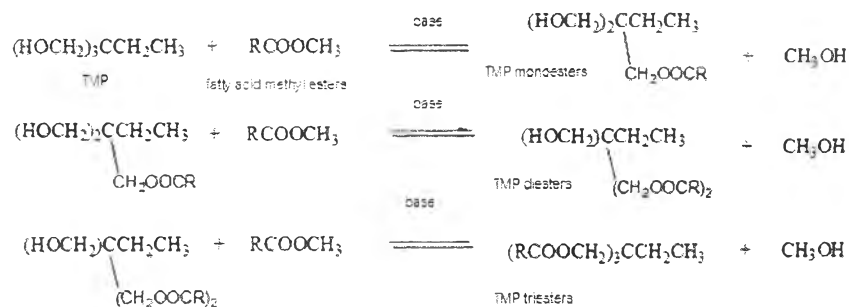
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

สารหล่อลื่นสังเคราะห์ประเภทเอสเทอร์ (synthetic ester lubricant oil) เป็นสารหล่อลื่นสังเคราะห์ที่ผลิตจากการนำน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์มาผ่านกระบวนการทางเคมี ซึ่งสามารถย่อยสลายได้ด้วยกระบวนการทางชีวภาพ (biodegradable) ที่ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม มีคุณสมบัติหล่อลื่นดีเนื่องจากความมีขี้ของหมู่เอสเทอร์ตรงตำแหน่งอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของออกซิเจนจึงทำให้น้ำมันหล่อลื่นสามารถยึดเกาะบนพื้นผิวโลหะที่มีประจุบวกได้อย่างแข็งแรง เกิดเป็นฟิล์มเคลือบผิวโลหะไว้ ซึ่งฟิล์มนี้จะช่วยลดการเสียดสีกันเองของผิวโลหะทำให้ลดการสึกหรอที่ผิวโลหะได้ดีและสมบัติอื่นของสารหล่อลื่นสังเคราะห์ประเภทเอสเทอร์ยังมีอีกเช่น ระบายได้น้อย มีจุดวาบไฟ (flash point) สูง มีความดันไอที่ต่ำ มีเสถียรภาพทางความร้อน ทำหน้าที่เป็นตัวทำละลายได้ดี (high solvency) และปราศจากสิ่งเจือปนเป็นพิษ โดยสารหล่อลื่นสังเคราะห์เอสเทอร์มีหลายชนิด ได้แก่ มอนอเอสเทอร์ (monoesters) ไดเอสเทอร์ (diesters) พอลิโออลเอสเทอร์ (polyol esters) ฟาธาเลต (phthalates) ไตรเมลลิเตต (trimellitates) C_{36} ไดเมอร์เรต (C_{36} dimerates) และพอลิโออลเอสเทอร์ที่มีโครงสร้างซับซ้อน (complex esters) ซึ่งแต่ละชนิดจะมีความแตกต่างของโครงสร้าง สมบัติทางกายภาพและเคมีตามชนิดของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์

พอลิโออลเอสเทอร์ (polyol esters) มีสมบัติคล้ายกับสารหล่อลื่นเอสเทอร์ชนิดอื่นแต่สมบัติที่แตกต่างและเป็นจุดเด่นของสารหล่อลื่นชนิดนี้คือ มีเสถียรภาพทางความร้อน (thermal stability) ที่ดีมากเนื่องจากไฮโดรเจนบนคาร์บอนตำแหน่งเบต้าถูกแทนที่ด้วยหมู่แอลคิล (alkyl group) ทำให้ไม่มีเบต้าไฮโดรเจน (β -hydrogen) ซึ่งเป็นตำแหน่งที่เกิดการสลายตัวทางความร้อน ในกรณีนี้การสลายตัวจะเกิดผ่านอนุมูลอิสระ (free radical) ซึ่งต้องใช้พลังงานและอุณหภูมิสูง นอกจากนี้โครงสร้างของพอลิโออลเอสเทอร์มีความเกะกะ (steric effect) จึงมีเสถียรภาพต่อการสลายตัวด้วยน้ำ (hydrolytic stability) พอลิโออลเอสเทอร์สามารถปรับโครงสร้างได้หลากหลายตามโครงสร้างของสารตั้งต้นที่ใช้ซึ่งทำให้มีความหนืดในช่วงกว้างและนำไปใช้งานได้อย่างกว้างขวาง เช่น น้ำมันเครื่อง (engine oils) น้ำมันคอมเพรสเซอร์ (compressor oils) และสารหล่อลื่นทางเครื่องบิน (aviation lubricants) เป็นต้น



พอลิโออลเอสเทอร์สามารถสังเคราะห์ได้จากพอลิโออล เช่น นีโอเพนทิลไกลคอล (neopentylglycol, NPG) ไตรเมทิลอลโพรเพน (trimethylolpropane, TMP) หรือเพนตาอีริทไรทอล (pentaerythritol, PE) กับเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (fatty acid methyl esters) ผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันซึ่งเร่งด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (homogeneous catalysts) ชนิดเบส (รูปที่ 1.1) โดยพอลิโออลไตรเอสเทอร์ (polyol triesters) เป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ



รูปที่ 1.1 การสังเคราะห์ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์ผ่านทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในภาวะเบส [23]

ทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ ดังนั้นเพื่อสังเคราะห์พอลิโออลไตรเอสเทอร์ให้ได้มาก จำเป็นต้องปรับสมดุลของปฏิกิริยา เช่น การปรับอัตราส่วนของสารตั้งต้น ดึงเมทานอลออกด้วยระบบสุญญากาศ การปรับอุณหภูมิ รวมถึงชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา อย่างไรก็ตาม ทรานส์เอสเทอริฟิเคชันมีข้อเสีย คือการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดเบส ซึ่งแยกออกมาจากผลิตภัณฑ์ได้ยากต้องใช้น้ำล้างผลิตภัณฑ์และทำให้เกิดน้ำเสีย ไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ และทำให้เกิดสบู่ผ่านปฏิกิริยาแซพอนิฟิเคชัน (saponification) เมื่อมีความชื้นในระบบ ทำให้ผลได้ของผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ลดลง ดังนั้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (heterogeneous catalysts) ชนิดเบสจึงเป็นแนวทางหนึ่งที่จะลดข้อเสียดังกล่าว

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ชนิดเบสที่สนใจนำมาใช้คือโลหะออกไซด์ผสมที่เตรียมจากแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ (Mg-Al layered double hydroxide, Mg-Al LDH) มีสูตรทางเคมีคือ $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ โดยโครงสร้างเริ่มแรกเป็นชั้นโลหะแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) หรือชั้นบรูไซต์ (brucite layer) ที่มีการจัดเรียงตัวแบบออกตะฮีดรอล (octahedral) ของ Mg^{2+} กับ ไฮดรอกไซด์แอนไอออน (OH^-) เมื่อ Mg^{2+} ถูกแทนที่ด้วย Al^{3+} เกิดเป็นชั้นแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ ($\text{Mg-Al}(\text{OH})_x$) ทำให้ประจุโดยรวมของชั้นเป็นบวก จึงต้องมีการดุลประจุด้วยแอนไอออน (anionic) ซึ่งโดยทั่วไปคือคาร์บอเนตไอออน (CO_3^{2-}) นอกจากนี้มีโมเลกุลน้ำอยู่ระหว่างชั้นโลหะไฮดรอกไซด์ยึดติดกันด้วยพันธะไฮโดรเจน (hydrogen bonding) โดยช่องว่างที่มีแอนไอออนและน้ำอยู่เรียกว่า ช่องว่างระหว่างชั้น (interlayer spacing) เมื่อเผา Mg-Al LDH ที่อุณหภูมิประมาณ 500 องศาเซลเซียส จะทำให้เกิดการสูญเสียและการสลายตัวของคาร์บอเนตไอออนส่งผลให้ช่องว่างระหว่างชั้นแยกออกเกิดเป็นโลหะออกไซด์ที่มีสมบัติเป็นเบส ข้อดีของโลหะออกไซด์ผสมที่เตรียมจาก Mg-Al LDH คือสังเคราะห์ได้ง่ายโดยวิธีการตกตะกอนร่วม (co-precipitation) ซึ่ง Mg-Al LDH สามารถทำได้ทั้งในห้องปฏิบัติการและในระดับอุตสาหกรรม และยังพบได้ตามธรรมชาติเพราะเป็นดินเหนียว (clay) มีราคาถูก สามารถใช้เป็นตัวเร่ง



ปฏิกิริยาได้โดยตรงหรือเป็นตัวรองรับ (catalyst support) เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูงและมีความเป็นเบส โดยงานวิจัยนี้สนใจศึกษาการใช้โลหะออกไซด์ผสมที่เตรียมจาก Mg-Al LDH เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์ผ่านทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันเพื่อแก้ปัญหาจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดเบส และศึกษาภาวะในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์มากที่สุด

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมจากแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์
2. หาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์ผ่านทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมที่เตรียมได้

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมที่เตรียมจาก Mg-Al LDH และวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่างๆ จากนั้นศึกษาภาวะในการสังเคราะห์ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมที่เตรียมได้

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์ผ่านทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมที่เตรียมจาก Mg-Al LDH

1.5 วิธีดำเนินการวิจัย

1. ศึกษาค้นคว้าทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Mg-Al LDH และทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันสำหรับการสังเคราะห์พอลิแอลเอสเทอร์
2. จัดหาอุปกรณ์การทดลองและสารเคมี
3. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมจาก Mg-Al LDH ซึ่งสังเคราะห์โดยวิธีการตกตะกอนร่วม (co-precipitation)
4. วิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคต่างๆดังนี้
 - โครงสร้างผลึก : X-ray diffraction (XRD)
 - การสลายตัวทางความร้อน : Thermogravimetric/differential thermal analysis (TG/DTA)
 - หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว : Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)
 - สัณฐานวิทยา : Scanning electron microscopy (SEM)
 - การวัดดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจน: N₂ adsorption-desorption measurement

- การไตเตรทแบบแฮมเมทท์ (Hammett titration)
- การคายคาร์บอนไดออกไซด์ตามอุณหภูมิที่โปรแกรม : Temperature-programmed desorption of CO₂ (CO₂-TPD)

5. เปรียบเทียบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเร่งทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันสำหรับสังเคราะห์ไตรเมทิลอลิโพรเพนเอสเทอร์ด้วยโลหะออกไซด์ผสมที่เตรียมได้กับโซเดียมเมทอกไซด์, โซเดียมไฮดรอกไซด์, แคลเซียมออกไซด์ และแคลเซียมไฮดรอกไซด์

6. ศึกษาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรเมทิลอลิโพรเพนกับเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันที่ได้จากบริษัทไทยโอเลโอเคมี จำกัด (Thai Oleochemicals Co., Ltd ,TOL) เพื่อหาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไตรเมทิลอลิโพรเพนเอสเทอร์โดยตัวแปรที่ศึกษา ได้แก่

- อุณหภูมิในช่วง 130 -170 องศาเซลเซียส
- สัดส่วนโดยโมลของเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันต่อไตรเมทิลอลิโพรเพนในช่วง 3:1-9:1
- สัดส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วง 0.5-10% โดยมวล
- ความดันในระบบ 500-1000 มิลลิบาร์
- ชนิดเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน เช่น เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน C₈-C₁₀ และเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน C₁₂-C₁₄

7. วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์พอลิอลเอสเทอร์โดยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatography) เพื่อคำนวณหาการเปลี่ยน (conversion) และผลได้ (yield) ของเอสเทอร์

8. วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์

