

การสังเคราะห์น้ำมันหล่อลื่นชีวภาพไตรเมทิลอลโพรเพนไตรโอเลเอท

SYNTHESIS OF TRIMETHYLOLPROPANE TRIOLEATE AS BIOLUBRICANT



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2560

KMITL-2017-EN-M-220-100

การสังเคราะห์น้ำมันหล่อลื่นชีวภาพไตรเมทิลอลโพรเพนไตรโอเลเอท

SYNTHESIS OF TRIMETHYLOLPROPANE TRIOLEATE AS BIOLUBRICANT



T148672



ธนบูรณ์ ปันสุวรรณ

THANABOON PANSUWAN

เลขที่.....  
เลขทะเบียน 148672  
ฉบับเดือนปี 14 7119 2560

b. 00266903  
l.....

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี  
คณะวิศวกรรมศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
พ.ศ.2560

KMITL-2017-EN-M-220-100

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# SYNTHESIS OF TRIMETHYLOLPROPANE TRIOLEATE AS BIOLUBRICANT



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT  
OF THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF  
MASTER OF ENGINEERING IN CHEMICAL ENGINEERING  
FACULTY OF ENGINEERING  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG  
2017

KMITL-2017-EN-M-220-100

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



**COPYRIGHT 2017**

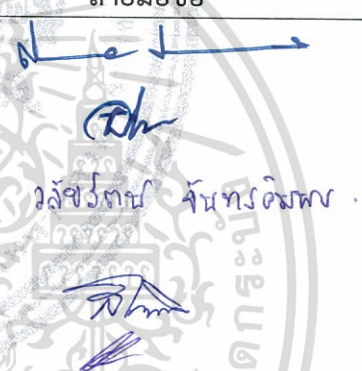
**FACULTY OF ENGINEERING**

**KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คณะวิศวกรรมศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ใบรับรองวิทยานิพนธ์

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การสังเคราะห์น้ำมันหล่อลื่นชีวภาพไตรเมทิลโพรเพนไตรโอเลเอท  
Thesis Title Synthesis of Trimethylolpropane Trioleate as Biolubricant  
นักศึกษา นายธนบุรณ์ ปั้นสุวรรณ  
รหัสประจำตัว 58601267  
ปริญญา วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี  
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ รศ.ดร.ประกอบ กิจไชยา  
หมายเลขวิทยานิพนธ์ KMITL-2017-EN-M-220-100

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์		ลายมือชื่อ
ผศ.ดร.สมหมาย	ผิวสอาด	 วลัยชวีรัตน์ จันทรวงศ์ จันทรวงศ์
ผศ.ดร.อภิรักษ์	นัมคณิสสรณ์	
ผศ.ดร.วลัยรัตน์	จันทรวงศ์	
ผศ.ดร.สันติ	วัฒนานุสรณ์	
รศ.ดร.ประกอบ	กิจไชยา	

วัน / เดือน / ปี ที่สอบ วันจันทร์ที่ 17 กรกฎาคม พ.ศ. 2560 เวลา 10.00-12.00 น.  
สถานที่สอบ ณ อาคาร A ชั้น 5 ห้องประชุม 1

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

คณะวิศวกรรมศาสตร์ รับรองแล้ว



(รองศาสตราจารย์ ดร. คมสัน มาลีสี)

คณบดี คณะวิศวกรรมศาสตร์

วันที่ 17 กรกฎาคม พ.ศ. 2560

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อผู้ใดเห็นใบนี้โดยไม่ได้รับอนุญาต  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์น้ำมันหล่อลื่นชีวภาพไตรเมทิลอลโพรเพนไตรโอเลเอท
นักศึกษา	นายธนบุรณม์ ปั้นสุวรรณ
รหัสประจำตัว	58601267
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
พ.ศ.	2560
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	รศ. ดร. ประกอบ กิจไชยา

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์น้ำมันหล่อลื่นไตรเมทิลอลโพรเพนไตรโอเลเอทด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของไตรเมทิลอลโพรเพนและกรดโอเลอิกในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะโดยใช้โทลูอินเป็นตัวทำละลายและขจัดน้ำออกจากของผสม ใช้อัตราส่วนระหว่างกรดโอเลอิกและไตรเมทิลอลโพรเพน 3.3 ต่อ 1 โดยโมล โดยเปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาระหว่างเรซิน Amberlyst 35 กรดพาราโทลูอินซัลโฟนิก และกรดซัลฟิวริก พบว่ากรดพาราโทลูอินซัลโฟนิกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา และหาปริมาณกรดพาราโทลูอินซัลโฟนิกที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.1 0.25 และ 0.5 โดยน้ำหนัก อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 120 126 และ 136 องศาเซลเซียส พบว่าปริมาณของกรดพาราโทลูอินซัลโฟนิกส่งผลต่อค่าการแปลงผันทางเคมีที่สมมูลของกรดโอเลอิกและการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง โดยที่ความเข้มข้นของกรดพาราโทลูอินซัลโฟนิกที่ใช้มากขึ้นจะส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงลดลง แต่จะทำให้สีของผลิตภัณฑ์เข้มข้น โดยปริมาณกรดพาราโทลูอินซัลโฟนิกร้อยละ 0.25 โดยมวล อุณหภูมิ 136 องศาเซลเซียสเป็นสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา ให้ค่าการแปลงผันทางเคมีสมมูลของกรดโอเลอิกในการทำปฏิกิริยาร้อยละ 74.8 และผลิตภัณฑ์น้ำมันหล่อลื่นที่ได้มีคุณสมบัติทางกายภาพใกล้เคียงกับน้ำมันหล่อลื่นที่ใช้งานในเชิงพาณิชย์

Thesis	Synthesis of Trimethylolpropane trioleate as Biolubricant
Student	Mr.Thanaboon Pansuwan
Student ID.	58601267
Degree	Master of Engineering
Program	Chemical Engineering
Year	2017
Thesis Advisor	Assoc. Prof. Dr. Prakob Kitchaiya

### ABSTRACT

This research studied about synthesis of trimethylolpropane trioleate as biolubricant via esterification reaction with trimethylolpropane (TMP) and oleic acid (OA) in a batch reactor and toluene was used as solvent to remove water from the reaction mixture. Molar ratio of OA and TMP was performed at 3.3 : 1. The catalytic activities of 3 catalysts, namely Amberlyst 35resin, *p*-toluenesulfonic acid (p-TSA) and sulfuric acid, were compared. p-TSA was found to be the appropriate catalyst. 0.1, 0.25 and 0.5 %w/w of p-TSA and reaction temperatures at 120, 126, and 136°C were investigated. p-TSA concentration affected fatty acid conversion and a side reaction. Higher concentration of p-TSA resulted in slower side reaction but caused darker product color. The proper trimethylolpropane trioleate synthesis condition was found to be at 136°C by using 0.25 %w/w p-TSA catalyst. The equivalent conversion of oleic acid had reached 74.8%. Physical properties of the synthesis biolubricant product met the requirements of the commercial grade lubricant properties.

## กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้าขอกราบขอบพระคุณ รศ.ดร.ประกอบ กิจไชยา อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ที่ได้ให้ความช่วยเหลือทางด้านวิชาการ ให้คำแนะนำ และช่วยแก้ปัญหาต่างๆตลอดจนการดูแลเอาใจใส่และให้การสนับสนุนในทุกด้าน จนทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอกราบขอบพระคุณ คุณอาชว์กรัณย์ เต็มฤทธิกุลชัย รองประธานกรรมการบริหารบริษัท เมเยอร์เรซิน ที่ให้ความอนุเคราะห์สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

ขอกราบขอบพระคุณ ผศ.ดร. สมหมาย ผิวสอาด ผศ.ดร.อภิรักษ์ นัมคณิสร์ ผศ.ดร. สันติ ไชวัฒนานุสรณ์ ผศ.ดร.วัลย์รัตน์ จันทอัมพร คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้ข้อเสนอแนะและการปรับปรุงการทำงาน ทำให้ปริญญาานิพนธ์เล่มนี้มีความสมบูรณ์ถูกต้องมากขึ้น

ขอขอบคุณ คุณอำนาจ สุนทรชัชเวช รุ่นพี่ที่ให้คำปรึกษาและคำแนะนำในการแก้ไขปัญหาย่างดีเสมอมา

ขอขอบคุณ คุณพิสันต์ ผลโพธิ์ และเจ้าหน้าที่ของภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้คำแนะนำด้านอุปกรณ์และช่วยเหลือกิจกรรมด้านเอกสารเป็นอย่างดี

สุดท้ายนี้ขอพระขอบคุณทุกท่าน ที่ได้กล่าวนามในที่นี้ซึ่งมีส่วนช่วยให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เสร็จสมบูรณ์ รวมทั้งขอพระขอบคุณครอบครัวที่ให้โอกาสทางการศึกษาและสนับสนุนในทุกด้านตลอดจนเป็นกำลังใจที่ยิ่งใหญ่ จนประสบความสำเร็จทางการศึกษา และข้าพเจ้าหวังเป็นอย่างยิ่งว่า วิทยานิพนธ์ฉบับนี้จะเป็นประโยชน์ผู้ที่สนใจที่จะศึกษาเป็นอย่างดี

ธนบูรณ์ ปั้นสุวรรณ

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ.....	I
ABSTRACT.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VI
สารบัญรูป.....	VII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 ความมุ่งหมายและวัตถุประสงค์การศึกษา.....	1
1.3 ขอบเขตการศึกษา.....	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 การหล่อลื่น.....	4
2.1.1 แรงเสียดทาน (Friction).....	4
2.1.2 ความหนืด (Viscosity).....	6
2.2 น้ำมันหล่อลื่น.....	9
2.2.1 น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานและสารเพิ่มคุณภาพ.....	9
2.2.2 น้ำมันหล่อลื่นชีวภาพ.....	10
2.3 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (Esterification reaction).....	12
2.4 ปฏิกิริยาการเกิดอีเทอร์ (Etherification reaction).....	14
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	16
บทที่ 3 การทดลอง.....	20
3.1 การสังเคราะห์น้ำมันหล่อลื่นด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	20
3.2 สภาวะที่ใช้ในการทดลอง.....	22

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา **IV** ะต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.2.1 อิทธิพลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน .....	22
3.2.2 อิทธิพลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน .....	23
3.2.3 อิทธิพลของอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน .....	23
3.3 การหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์.....	23
3.4 การวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันอิสระและกรดทั้งหมด .....	24
บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง .....	25
4.1 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	25
4.2 ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	28
4.3 อิทธิพลของอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน .....	Error! Bookmark not defined.
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ .....	35
5.1 สรุปผลการทดลอง .....	35
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	35
บรรณานุกรม.....	36
ภาคผนวก ก.....	39
อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง .....	39

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1 องค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันปาล์ม.....	2
2.1 คุณสมบัติทางกายภาพของ Industrial gear oil VG-68 และเพนตะอิริทริทอลเตตระโอเลเอท.....	18
3.1 คุณสมบัติของ Indion-130 และ Amberlyst 35.....	22
3.2 ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	23
3.3 อัตราส่วนของโพลีอินทรีย์ต่อสารตั้งต้นที่และอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา.....	23
4.1 ค่าการแปลงผันทางเคมีสมมูลในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาตามสภาวะในหัวข้อที่ 3.2.....	25
4.2 คุณสมบัติทางกายภาพของน้ำมันไตรเมทิลลอลโพรเพนไตรโอเลเอทที่สังเคราะห์ได้เปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่น.....	34



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา **VI** ต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1.1 โครงสร้างโมเลกุลของกรดโอเลอิก.....	2
2.1 ระบบของการศึกษาไตรโพลีย์.....	4
2.2 สัมประสิทธิ์แรงเสียดทาน ( $\mu$ ).....	5
2.3 รูปแบบของแรงเสียดทานที่เกิดจากการกระทบกันของพื้นผิว; ตำแหน่งที่ 1 2 และ 4 เกิดแรงเสียดทานเลื่อน ตำแหน่งที่ 3 เกิดแรงเสียดทานหมุน.....	6
2.4 ของไหลที่ถูกความเค้นเฉือนโดยเพลท 2 แผ่นที่วางขนานกัน โดยมีโปรไฟล์ของความเร็ว $u$ .....	7
2.5 ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาของหมู่ทำปฏิกิริยา.....	16
2.6 โครงสร้างโมเลกุลของไตรเมทิลอลไพรเพน.....	17
2.7 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เพนตะอิริทริทอลเตตระโอเลเอท.....	17
2.8 IR spectrum ของเพนตะอิริทริทอลเตตระโอเลเอท.....	18
3.1 การติดตั้งอุปกรณ์สำหรับการทดลอง.....	21
4.1 โครงสร้างของกรดพาราโทลูอินซัลโฟนิก.....	26
4.2 ไตรเมทิลอลไพรเพนไตรโอเลเอทที่ได้จากการทำปฏิกิริยาที่ใช้ ก. Amberlyst 35 ข. กรดซัลฟิวริก ค. กรดพาราโทลูอินซัลโฟนิกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	27
4.3 เปอร์เซ็นต์ของกรดโอเลอิกในปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไตรเมทิลอลไพรเพนเตตระโอเลเอทที่ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น (▲) ร้อยละ 0.1 (●) ร้อยละ 0.25 และ (x) ร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก ที่เวลาต่างๆ.....	28
4.4 ตำแหน่งในการทำปฏิกิริยา $S_N2$ ของไตรเมทิลอลไพรเพน.....	30
4.5 IR-spectrum ของไตรเมทิลอลไพรเพนไตรโอเลเอทที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนระหว่างกรดโอเลอิกต่อไตรเมทิลอลไพรเพนเป็น 3.3 ต่อ 1 โดยโมล กรดพาราโทลูอินซัลโฟนิก ร้อยละ 0.25 โดยมวล อุณหภูมิ 136 องศาเซลเซียส.....	30
4.6 ไตรเมทิลอลไพรเพนไตรโอเลเอทที่ได้จากการทำปฏิกิริยาโดยใช้ปริมาณของกรดพาราโทลูอินซัลโฟนิก ร้อยละ ก. 0.5 ข. 0.25 และค. 0.1 โดยน้ำหนัก.....	31
4.7 ค่าการแปลงผันทางเคมีที่สมมูลในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ (●) 120 องศาเซลเซียส (■) 126 องศาเซลเซียส และ (▲) 136 องศาเซลเซียส ปริมาณกรดพาราโทลูอินซัลโฟนิก ร้อยละ 0.25 โดยน้ำหนัก.....	32

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา VII ต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

น้ำมันหล่อลื่นที่ใช้โดยทั่วไป ส่วนใหญ่มาจากคาร์บอนปิโตรเลียม ซึ่งย่อยสลายในธรรมชาติได้ยาก [Bart (2013), Theo M. (2007)] จึงมีการสังเคราะห์น้ำมันหล่อลื่นจากสารตั้งต้นที่มาจากธรรมชาติเพื่อที่จะสามารถย่อยสลายในธรรมชาติได้ แต่เนื่องจากต้นทุนในการผลิตนั้นยังสูงเมื่อเทียบกับน้ำมันหล่อลื่นที่ได้จากการกลั่นปิโตรเลียม อย่างไรก็ตาม น้ำมันปาล์มเป็นแหล่งของวัตถุดิบราคาถูกที่สามารถใช้ในการผลิตน้ำมันหล่อลื่น

การผลิตน้ำมันปาล์มในประเทศไทยนั้น มีอัตราที่สูงขึ้นโดยเฉลี่ยร้อยละ 12.97 ต่อปี ในขณะที่การบริโภคน้ำมันปาล์มภายในประเทศเพิ่มขึ้นเพียงร้อยละ 3.50 ต่อปี จึงทำให้เกิดน้ำมันค้างสต็อกในแต่ละปีในปริมาณที่สูงขึ้นถึงร้อยละ 32.42 ต่อปี ถึงแม้ว่าจะมีการใช้น้ำมันปาล์มในการผลิตไบโอดีเซล แต่ก็อาจไม่สามารถรับปริมาณของน้ำมันปาล์มที่จะสูงขึ้นในอนาคต เนื่องจากยังมีสวนปาล์มที่ยังไม่พร้อมให้ผลผลิตอีกเป็นจำนวนมาก [สำนักวิจัยเศรษฐกิจการเกษตร (2016)]

ในน้ำมันปาล์มมีองค์ประกอบของกรดไขมันแสดงดังตารางที่ 1 จากตารางจะเห็นว่าองค์ประกอบหลักหนึ่งของกรดไขมันในน้ำมันปาล์มคือ กรดโอเลอิก (oleic acid) มีปริมาณร้อยละ 46.1 ซึ่งกรดโอเลอิกนั้น เป็นกรดไขมันไม่อิ่มตัว มีจำนวนคาร์บอน 18 ตัว โดยมีพันธะคู่ของคาร์บอนตำแหน่งที่ 9 โครงสร้างของกรดโอเลอิกแสดงดังรูปที่ 1.1

จากองค์ประกอบและปริมาณของน้ำมันปาล์มที่เพิ่มขึ้น จึงเป็นที่มาของงานวิจัยนี้จะนำเอากรดไขมันที่ได้จากน้ำมันปาล์มมาผลิตเป็นน้ำมันหล่อลื่นชีวภาพ ซึ่งในงานวิจัยนี้เลือกใช้กรดโอเลอิกในการสังเคราะห์ เพื่อช่วยเพิ่มมูลค่าแก่น้ำมันปาล์ม ในขณะที่เดียวกันก็ทำให้ต้นทุนการผลิตน้ำมันหล่อลื่นลดลงและเป็นการลดมลพิษที่จะปล่อยสู่สิ่งแวดล้อมด้วย

### 1.2 ความมุ่งหมายและวัตถุประสงค์การศึกษา

1. เพื่อศึกษาหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์น้ำมันหล่อลื่นไตรเมทิลอลโพรเพนไตรโอเลเอทในระบบที่ใช้โพลีเมอร์เป็นตัวทำละลายในปฏิกิริยา
2. เพื่อศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาการสังเคราะห์น้ำมันหล่อลื่นไตรเมทิลอลโพรเพนไตรโอเลเอท
3. เพื่อศึกษาลักษณะทางกายภาพของน้ำมันหล่อลื่นไตรเมทิลอลโพรเพนไตรโอเลเอทที่สังเคราะห์ได้

ตารางที่ 1.1 องค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันปาล์ม [Ramos J. M. et. al. (2009)]

ชนิดของกรดไขมัน		องค์ประกอบในน้ำมัน (ร้อยละโดยน้ำหนัก)
กรดลอริก	C12:0	0.1
กรดไมริสติก	C14:0	0.7
กรดปาล์มมิติก	C16:0	36.7
กรดปาล์มมีโตเลอิก	C16:1	0.1
กรดสเตียริก	C18:0	6.6
กรดโอเลอิก	C18:1	46.1
กรดลิโนเลอิก	C18:2	8.6
กรดลิโนลินิก	C18:3	0.3
กรดอราซิดิก	C20:0	0.4
กรดกาโดเลอิก	C20:1	0.2
กรดเบฮินิก	C22:0	0.1
กรดอีรูซิก	C22:1	0.0
กรดลิกโนซีริก	C24:0	0.1
กรดเนโอโนิก	C24:1	0.0



รูปที่ 1.1 โครงสร้างโมเลกุลของกรดโอเลอิก

### 1.3 ขอบเขตการศึกษา

1. ศึกษาชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์น้ำมันหล่อลื่นไตรเมทิลอล โพรเพนไตรโอเลอเทในระบบที่ใช้โพลูอินเป็นตัวทำละลาย 3 ชนิด ได้แก่ เรซิน Amberlyst 35 กรดซัลฟิวริก และกรดพาราโทลูอินซัลโฟนิก
2. ศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาในการสังเคราะห์น้ำมันหล่อลื่นไตรเมทิลอล โพรเพนไตรโอเลอเทในระบบที่ใช้โพลูอินเป็นตัวทำละลาย ที่อุณหภูมิ 120 126 และ 136

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราส่วนระหว่างกรดโอเลอิกต่อไตรเมทิลอลโพรเพนเป็น 3.3 ต่อ 1 โดยโมล

3. ศึกษาปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ น้ำมันหล่อลื่นในระบบที่ใช้โพลีอินเป็นตัวทำละลายที่ปริมาณร้อยละ 0.1 0.25 และ 0.5 โดยมวล



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

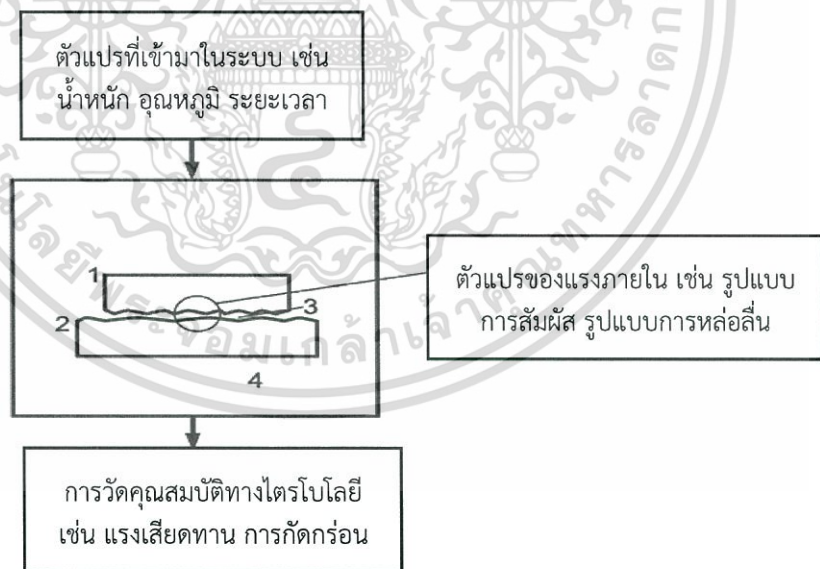
## บทที่ 2

# ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ก่อนจะกล่าวถึงน้ำมันหล่อลื่น จะต้องทราบเกี่ยวกับรูปแบบของแรงเสียดทาน ผลกระทบของรูปแบบแรงเสียดทานแบบต่างๆ เพื่อให้เข้าใจถึงหน้าที่ของน้ำมันหล่อลื่นที่จะเข้าไปช่วยลดปัญหาเหล่านี้

### 2.1 การหล่อลื่น [Bart et. al. (2012), Theo M. et. al. (2007), Wilkes O. J. (2012)]

เมื่อพูดถึงการศึกษาพฤติกรรมของแรงเสียดทาน จะต้องกล่าวถึง ไตรโบโลยี (tribology) ซึ่งมาจากภาษากรีก tribo- หมายถึง การขัดสี หรือขัดถู และคำว่า logy หมายถึง วิชา หรือศาสตร์ ในสมัยก่อนนั้นไตรโบโลยีจะเน้นทางการศึกษาเกี่ยวกับแรงเสียดทานเป็นหลัก จนในยุคหลังเริ่มมีการศึกษาการหล่อลื่น ไปจนถึงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเนื่องจากการเสียดทาน ซึ่งระบบที่ศึกษาจะประกอบไปด้วย 4 ส่วน ได้แก่ ส่วนพื้นที่สัมผัส ส่วนพื้นที่ตรงข้าม พื้นที่ระหว่างผิวสัมผัสทั้งสอง และสิ่งแวดล้อม ดังแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 ระบบของการศึกษาไตรโบโลยี

#### 2.1.1 แรงเสียดทาน (Friction)

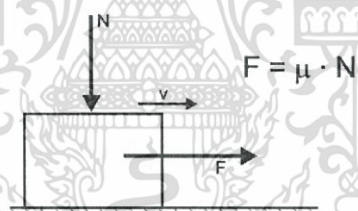
แรงเสียดทานเกิดจากการเสียดสีของผิววัตถุสองชิ้น ซึ่งทำให้เกิดการสึกกร่อน การสูญเสียพลังงาน ซึ่งเป็นปัญหาที่สำคัญและซับซ้อนในระบบที่วัตถุสองวัตถุที่มีการสัมผัสกัน ใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แรงเสียดทานสามารถแบ่งได้หลายแบบขึ้นอยู่กับลักษณะการสัมผัสของพื้นผิวที่มาสัมผัสกัน แรงเสียดทานเป็นแรงทางกลซึ่งต่อต้านการเคลื่อนที่ทำให้วัตถุไม่สามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ (แรงเสียดทานจลน์) หรือยับยั้งการเคลื่อนที่ของวัตถุไม่ให้เกิดการเคลื่อนที่ (แรงเสียดทานสถิตย์) ซึ่งเกิดระหว่างพื้นผิวที่เลื่อนเข้าหากัน (sliding surface) หรือพื้นผิวที่หมุนเข้าหากัน (rolling surface) ซึ่งแรงเสียดทานประเภทนี้จะเรียกว่าเป็นแรงเสียดทานภายนอก (external friction) ส่วนแรงเสียดทานภายใน (internal friction) คือแรงเสียดทานระหว่างโมเลกุลของสารหล่อลื่น ซึ่งก็คือความหนืด (Viscosity) ซึ่งจะกล่าวในหัวข้อต่อไป

สาเหตุที่ทำให้เกิดแรงเสียดทานภายนอก คือตำแหน่งที่พื้นผิวของวัตถุเกิดการเลื่อนเข้าหากัน ซึ่งทำให้เกิดการยึดเกาะระหว่างพื้นผิว (adhesion) การเปลี่ยนรูปของวัสดุ และร่องเล็กๆจากการสึกกร่อน (grooving) ในงานวิจัยนี้จะกล่าวถึงแรงเสียดทานภายนอกที่สามารถพบเห็นได้ทั่วไปได้ ดังนี้

### 2.1.1.1 แรงเสียดทานเลื่อน (Sliding friction)

เกิดจากการเสียดสีระหว่างพื้นผิวของวัตถุสองอัน ซึ่งเกิดจากแรงที่พื้นผิวกระทำต่อกันและเกิดการเคลื่อนที่ในแนวตั้งฉาก สัมประสิทธิ์แรงเสียดทานเป็นอัตราส่วนระหว่างแรงเสียดทาน (friction force :  $F$ ) และแรงในแนวตั้งฉากกับผิวสัมผัส (normal force :  $N$ ) ดังแสดงในรูปที่ 2.2



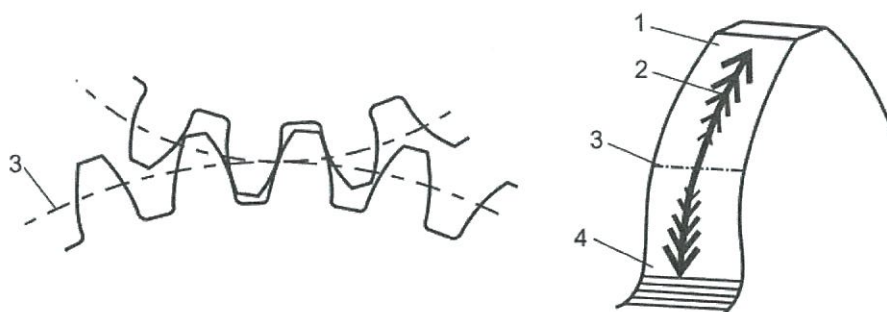
รูปที่ 2.2 สัมประสิทธิ์แรงเสียดทาน ( $\mu$ )

### 2.1.1.2 แรงเสียดทานหมุน (Rolling friction)

แรงเสียดทานชนิดนี้เกิดจากการสัมผัสกันของผิวหน้าวัตถุที่หมุนกระทบกัน ดังรูปที่ 2.3 มักเกิดขึ้นที่ผิวของเฟืองบริเวณที่เกิดการกระทบกัน ซึ่งจะส่งผลกระทบต่อรูปร่างบริเวณที่เกิดแรงเสียดทานชนิดนี้ ในขณะที่เดียวกันบริเวณผิวหน้าที่ใกล้เคียงอาจเกิดแรงเสียดทานเลื่อนไปพร้อมกันด้วย

### 2.1.1.3 แรงเสียดทานสถิตย์ (Static friction)

แรงเสียดทานสถิตย์เป็นแรงเสียดทานที่มากกระทำต่อวัตถุที่มากที่สุด ที่ทำให้วัตถุสามารถเริ่มเคลื่อนที่ได้



รูปที่ 2.3 รูปแบบของแรงเสียดทานที่เกิดจากการกระทบกันของพื้นเฟือง; ตำแหน่งที่ 1 2 และ 4 เกิดแรงเสียดทานเลื่อน ตำแหน่งที่ 3 เกิดแรงเสียดทานหมุน

#### 2.1.1.4 แรงเสียดทานจลน์ (Kinetic friction)

แรงเสียดทานชนิดนี้แตกต่างจากแรงเสียดทานสถิตย์เนื่องจากแรงเสียดทานชนิดนี้จะเกิดขึ้นภายใต้การเคลื่อนที่ของวัตถุหรือการเคลื่อนที่ระหว่างวัตถุสองชนิดที่สัมผัสกัน

แรงเสียดทานนอกจากจะสร้างปัญหาทำให้สูญเสียพลังงานแล้ว ยังทำให้วัตถุที่มากกระทบกันนั้นสึกกร่อนและทำให้สูญเสียมวลที่ผิวหน้าของวัตถุ และเมื่อเกิดการสึกกร่อนมากขึ้นยังอาจทำให้รูปทรงของวัตถุเปลี่ยนไป หรือเกิดความร้อนระหว่างพื้นผิวเนื่องจากการขัดสีกันและเกิดอันตรายขึ้นได้ จึงมีการใช้สารหล่อลื่นเพื่อช่วยลดแรงเสียดทานที่เกิดขึ้น ซึ่งนอกจากจะช่วยลดพลังงานที่สูญเสียจากแรงเสียดทานที่เกิดขึ้นแล้ว ยังสามารถลดปัญหาอื่นๆที่กล่าวมาข้างต้นได้อีกด้วย

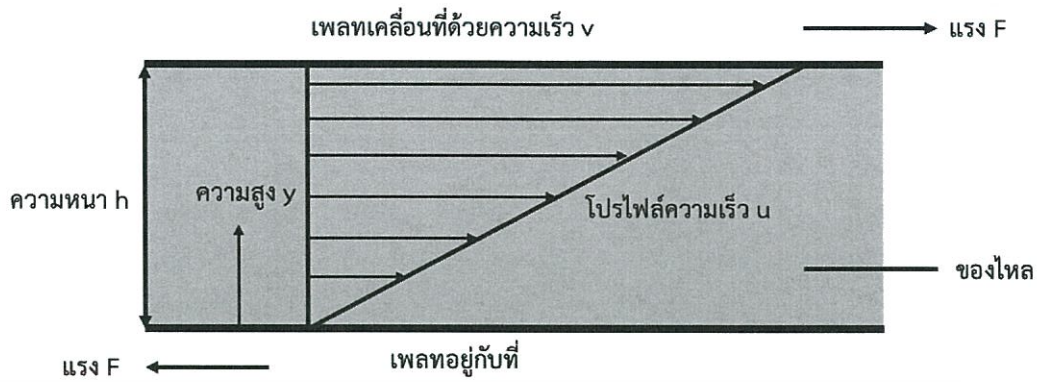
เมื่อในระบบไฮดรอลิกมีสารหล่อลื่นเข้ามาในระบบเพื่อช่วยลดแรงเสียดทานที่เกิดจากการกระทบระหว่างพื้นผิวของวัตถุสองวัตถุ ในขณะเดียวกันก็จะเกิดแรงเสียดทานอีกชนิดหนึ่งที่เกิดขึ้นภายในสารหล่อลื่นดังที่กล่าวในก่อนหน้านี้ นั่นคือความหนืด ซึ่งในหัวข้อถัดไปจะกล่าวถึงความหนืดของของไหลซึ่งในงานวิจัยนี้จะกล่าวถึงของไหลที่เป็นของเหลวเพียงอย่างเดียว

#### 2.1.2 ความหนืด (Viscosity)

ความหนืดนั้นเปรียบเสมือนแรงเสียดทานที่เกิดขึ้นภายในของไหล (Fluid) หรือเป็นค่าบ่งชี้ถึงความต้านทานการไหลของของไหลเมื่อมีความเค้นเฉือนมากระทำต่อของไหล

เมื่อพิจารณารูปที่ 2.4 จะเห็นระบบที่มีของไหลอยู่ระหว่างแผ่นเพลทที่วางขนานกันที่ความหนาของของไหล  $h$  และสมมติว่าของไหลนั้นมีลักษณะเป็นแผ่นบางๆเรียงซ้อนทับกันอยู่ระหว่างเพลททั้งสองและไม่มีช่องว่างระหว่างชั้นของไหลในแต่ละชั้น โดยที่เพลทด้านล่างเป็นเพลทที่อยู่กับที่ และเพลทด้านบนมีแรงมากระทำด้วยแรง  $F$  ทำให้เพลทด้านบนเคลื่อนที่ด้วยความเร็วคงที่  $v$  (ในขณะเดียวกันก็มีแรง  $F$  ในทิศทางตรงข้ามที่เพลทด้านล่างเพื่อรักษาสมดุลแรง) เพื่อที่จะรักษาความเร็วของเพลทด้านบนให้คงที่และเอาชนะความหนืดที่เกิดจากผิวสัมผัสในแต่ละชั้นของของไหล ซึ่งความเร็วของของไหล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.4 ของไหลที่ถูกความเค้นเฉือนโดยเพลท 2 แผ่นที่วางขนานกัน โดยมีโปรไฟล์ของความเร็ว  $u$

ในแต่ละชั้นจะมีความสัมพันธ์เป็นแบบเส้นตรงกับระยะ  $y$  ตั้งแต่ชั้นของไหลที่อยู่ติดกับเพลทด้านล่าง ( $y=0$ ) จะมีความเร็วเท่ากับศูนย์ ( $u=0$ ) หรือมีความเร็วเท่ากับเพลทอยู่กับที่ ไปจนถึงชั้นของไหลที่อยู่ติดกับเพลทเคลื่อนที่ ( $y=h$ ) จะมีความเร็วเท่ากับ  $v$  ( $u=v$ ) ตามสมการโปรไฟล์ของความเร็ว 2.1

$$u = \frac{y}{h} v \quad (2.1)$$

จากสมการของความเค้นเฉือน (Shear stress)

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (2.2)$$

เมื่อ  $A$  คือ พื้นที่ผิวของเพลทแต่ละเพลท สำหรับของไหลโดยทั่วไปที่เป็น Newtonian's fluid ซึ่งความเค้นเฉือนแปรผันตรงกับเกรเดียนต์ของความเร็ว (Velocity gradient)

$$\tau = \mu \frac{du}{dy} \quad (2.3)$$

ค่าคงที่ของการแปรผัน  $\mu$  คือ ความหนืดของของไหล ซึ่งหน่วยของความหนืดเมื่อดูจากสมการ 2.2 เมื่อแทนค่ามิติของแรงเค้นเฉือนซึ่งมีมิติเป็นมวลคูณระยะทางหารด้วยเวลากำลังสอง ( $ML/T^2$ ) หารด้วยพื้นที่ซึ่งมีมิติเป็นระยะทางกำลังสอง ( $L^2$ ) และ  $du/dy$  ( $T^{-1}$ ) จะได้มิติของความหนืดดังสมการที่ 2.3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\mu [cP] = \frac{M}{LT} \quad (2.4)$$

ซึ่งสามารถแสดงในหน่วยของความหนืดนั้นคือ กรัม/(เซนติเมตร\*วินาที) (ซึ่งก็คือหน่วยพอยส์ Poise, P) กิโลกรัม/(เมตร\*วินาที) และ ปอนด์/(ฟุต\*ชั่วโมง) แต่หน่วยที่นิยมใช้ในการวัดค่าความหนืดคือ 0.01 พอยส์ หรือ เซนติพอยส์ (centipoise, cP)

จากสมการข้างต้นค่าความหนืด  $\mu$  ที่ได้นั้นอาจเรียกได้อีกแบบว่า ความหนืดไดนามิก (Dynamic viscosity) เนื่องจากเป็นความหนืดที่อธิบายในลักษณะของการต่อต้านการไหลในแนวที่แรงเฉือนที่เกิดขึ้น ซึ่งความหนืดสามารถแสดงในรูปของความหนืดไคเนมาติก (Kinematic viscosity) ซึ่งเป็นอัตราส่วนระหว่างความหนืดไดนามิกและความหนาแน่นดังสมการ

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (2.5)$$

เมื่อ  $\nu$  คือความหนืดไคเนมาติก และ  $\rho$  คือความหนาแน่น (Density) โดยมีมิติของความหนืดไคเนมาติกคือ  $L^2/T$  ซึ่งแสดงในหน่วย เซนติเมตร<sup>2</sup>/วินาที หรือสโตรก (Stroke, St) โดยหน่วยนี้ นิยมใช้ในหน่วยเซนติสโตรก (cSt) ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.01 สโตรก

ความหนืดเป็นคุณสมบัติที่สำคัญในงานหล่อลื่นเป็นอย่างมาก ตัวอย่างเช่นถ้าน้ำมันหล่อลื่นที่มีความหนืดเปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิสูง เมื่อนำไปใช้ในระบบที่อยู่ในอุณหภูมิต่ำ จะทำให้ความหนืดของน้ำมันสูง ทำให้ชั้นฟิล์มของน้ำมันหล่อลื่นหนาและสูญเสียพลังงานมาก และเมื่อนำไปใช้ในระบบที่มีอุณหภูมิสูง ความหนืดของน้ำมันจะต่ำทำให้ชั้นฟิล์มของน้ำมันบาง ทำให้ผิวหน้าของวัตถุทั้งสองมาสัมผัสกันได้และทำให้เกิดการสึกกร่อน

ดังนั้นจึงมีการกำหนดค่ามาตรฐานเพื่อใช้วัดอิทธิพลของอุณหภูมิที่ส่งผลต่อความหนืดที่เปลี่ยนแปลง เพื่อนำไปตรวจสอบว่าน้ำมันหล่อลื่นที่ได้นั้นมีความเหมาะสมต่อการใช้งานในรูปแบบต่างๆ โดยค่าที่ใช้วัดคือค่า ดัชนีความหนืด (Viscosity index) ซึ่งจะกล่าวในหัวข้อต่อไป

### 2.1.2.1 ดัชนีความหนืด (Viscosity index, VI)

ดัชนีความหนืดเป็นค่าที่บ่งบอกถึงพฤติกรรมของความหนืดต่ออุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลง ซึ่งเริ่มมีการใช้กันครั้งแรกในปี ค.ศ. 1928 โดยเป็นมาตรฐานขององค์กร Society of Automotive Engineers หรือ SAE ในประเทศสหรัฐอเมริกา ในขณะนั้นค่าดัชนีความหนืดของน้ำมันหล่อลื่นที่วัดได้ จะถูกนำมาเปรียบเทียบกับน้ำมันหล่อลื่นที่มีค่าดัชนีความหนืดที่ดีที่สุด (VI = 100) ซึ่งคือน้ำมันหล่อลื่นที่มีความหนืดเปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิต่ำ และน้ำมันหล่อลื่นที่มีความหนืดเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิมากจะมีค่าดัชนีความหนืดที่ต่ำที่สุด (VI = 0) แต่ในปัจจุบันได้มีการ

พัฒนาการสังเคราะห์น้ำมันหล่อลื่นมาอย่างต่อเนื่อง จึงมีน้ำมันสังเคราะห์ซึ่งมีค่าดัชนีความหนืดมากกว่า 100 การหาดัชนีความหนืดจะใช้ตามมาตรฐาน ASTM D2270 โดยทำการวัดค่าความหนืดของน้ำมันหล่อลื่นที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส และ 100 องศาเซลเซียส และนำมาคำนวณหาค่าดัชนีความหนืด ตัวอย่างความสำคัญของดัชนีความหนืดของน้ำมันหล่อลื่น เช่นการนำน้ำมันหล่อลื่นไปใช้ในระบบหรือเครื่องยนต์ในสิ่งแวดล้อมที่มีอุณหภูมิต่ำในตอนเริ่มต้นทำงาน อุณหภูมิในระบบเครื่องยนต์อาจจะต่ำมาก แต่เมื่อเครื่องยนต์เริ่มทำงาน อุณหภูมิในระบบอาจสูงได้ถึง 200 องศาเซลเซียส ถ้าใช้น้ำมันที่มีค่าดัชนีความหนืดต่ำ ความสามารถในการหล่อลื่นของน้ำมันหล่อลื่นนี้อาจจะทำงานได้ไม่ดีเนื่องจากความหนืดที่เปลี่ยนแปลงไปมาก แต่ถ้าใช้น้ำมันหล่อลื่นที่มีค่าดัชนีความหนืดที่สูง จะทำให้ความหนืดของน้ำมันหล่อลื่นมีการเปลี่ยนแปลงที่น้อยกว่า ทำให้น้ำมันหล่อลื่นทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพมากกว่า

## 2.2 น้ำมันหล่อลื่น [Rudnick R. L. (2013)]

น้ำมันหล่อลื่นเป็นสารที่มีหน้าที่หลักในการช่วยลดแรงเสียดทานระหว่างชิ้นส่วนโลหะหรืออุปกรณ์ภายในเครื่องยนต์หรือเครื่องจักร เพื่อลดการเสียดสีหรือการสึกกร่อนทำให้อายุการใช้งานของอุปกรณ์มีระยะเวลาเพิ่มขึ้น ซึ่งน้ำมันหล่อลื่นที่ใช้โดยทั่วไปจะมีองค์ประกอบหลักอยู่สองส่วน คือ น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน (Base oil) และ สารเพิ่มคุณภาพ (Additives)

### 2.2.1 น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานและสารเพิ่มคุณภาพ

ในอดีตมีการใช้น้ำมันจากพืชและสัตว์เป็นน้ำมันหล่อลื่น เนื่องจากสามารถหาได้ง่าย แต่เนื่องจากน้ำมันเหล่านี้มีความคงทนต่อสภาพแวดล้อมต่ำเสื่อมสภาพง่ายจึงไม่เหมาะสมสำหรับการนำไปใช้ในเชิงพาณิชย์ ถึงแม้ว่าในปัจจุบันจะมีการศึกษาการเติมสารเพิ่มคุณภาพ หรือทดสอบชนิดของพืชหรือสัตว์ที่นำมาทำน้ำมันหล่อลื่น อย่างไรก็ตามคุณสมบัติทางด้านความคงทนต่อการเกิดออกซิเดชัน หรือ จุดไหลเทที่ยังไม่ดีพอ ทำให้ไม่สามารถทำให้น้ำมันจากพืชและสัตว์สามารถนำมาใช้ในเชิงพาณิชย์ได้ ซึ่งในปัจจุบันน้ำมันหล่อลื่นที่ใช้กันทั่วไปจะเป็นน้ำมันหล่อลื่นที่ได้จากการกลั่นปิโตรเลียมหรือน้ำมันแร่ (Mineral oils) เนื่องจากคุณภาพของน้ำมันจากแร่มีราคาถูกและมีราคาที่เหมาะสม ซึ่งสารเพิ่มคุณภาพจะช่วยปรับแต่งคุณสมบัติของน้ำมันพื้นฐานเพื่อให้ตอบสนองต่อการใช้งานในสถานะที่หลากหลาย เช่น ความแตกต่างของอุณหภูมิ ความเครียด หรือความเป็นกรดของตัวน้ำมันพื้นฐานที่ไม่เหมาะสมกับชิ้นส่วนที่จะหล่อลื่น สารเพิ่มคุณภาพมีหลายประเภท ได้แก่

1. สารลดการเกิดออกซิเดชัน (Antioxidants)
2. สารปรับแต่งความหนืด (Viscosity modifiers)
3. สารช่วยลดจุดไหลเท (Pourpoint depressants)
4. สารชะล้างหรือสารกระจายสิ่งสกปรก (Detergents and dispersants)
5. สารลดการเกิดฟองอากาศ (Antifoam agents)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์หรือสงวนข้อมูลอื่น ๆ ไว้เป็นนิตยสารให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

6. สารลดแรงกระแทก (Anti-wear and extreme pressure agents)

7. สารป้องกันสนิมและการกัดกร่อน (Rust and corrosion inhibitors)

แต่เนื่องจากสารเพิ่มคุณภาพบางตัวนั้นเป็นสารอันตราย [Madanhire I. et. al. (2016)] เช่น Zinc dialkyldithiophosphates ซึ่งเป็นสารลดการเกิดออกซิเดชันในน้ำมันหล่อลื่นที่นิยมใช้ แต่สารชนิดนี้สามารถทำให้เกิดการระคายเคืองตาและทำให้เกิดการกลายพันธุ์ได้ ซึ่งนอกจากน้ำมันพื้นฐานที่มาจากปิโตรเลียมจะสามารถสร้างมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมแล้ว สารเพิ่มคุณภาพของน้ำมันพื้นฐานบางชนิดก็เป็นอันตรายต่อมนุษย์ด้วยเช่นกัน จึงมีการศึกษาการสังเคราะห์น้ำมันหล่อลื่นที่ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมและไม่ต้องเติมสารเพิ่มคุณภาพที่เรียกว่า น้ำมันหล่อลื่นชีวภาพ (Biolubricants)

### 2.2.2 น้ำมันหล่อลื่นชีวภาพ [Bart et. al. (2013), Rudnick R. L. (2013)]

น้ำมันหล่อลื่นชีวภาพเป็นน้ำมันหล่อลื่นที่สังเคราะห์ได้จากน้ำมันพืชหรือสารเคมีที่ได้จากน้ำมันพืช เช่น กรดไขมัน สามารถย่อยสลายในธรรมชาติได้ และไม่ส่งผลเสียต่อสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้แล้ว เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับน้ำมันหล่อลื่นที่ได้จากปิโตรเลียมแล้ว น้ำมันหล่อลื่นที่ได้จากการสังเคราะห์จากน้ำมันพืชมีจุดวาบไฟ (Flash point) ที่สูงกว่า ลดการปลดปล่อยไอน้ำมันในระบบที่อุณหภูมิสูง และเนื่องจากน้ำมันหล่อลื่นชีวภาพที่สังเคราะห์โดยส่วนใหญ่เป็นน้ำมันเอสเทอร์ ซึ่งทำให้สามารถทนต่อการออกซิเดชันและอุณหภูมิสูงได้มากกว่าน้ำมันหล่อลื่นที่มาจากปิโตรเลียม และจุดเด่นอีกอย่างของน้ำมันสังเคราะห์ชีวภาพคือ ค่าดัชนีความหนืดที่สูงกว่าและจุดไหลเทที่ต่ำกว่าน้ำมันหล่อลื่นปิโตรเลียม ซึ่งทำให้สามารถนำไปใช้กับระบบหรืออุปกรณ์ที่ต้องมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิสูงดังที่กล่าวในหัวข้อที่แล้ว

เนื่องจากคุณสมบัติทางเคมีที่ไม่เหมือนกันระหว่างน้ำมันหล่อลื่นที่ได้จากการสังเคราะห์กับน้ำมันหล่อลื่นที่ได้จากปิโตรเลียม จึงต้องมีการวัดคุณสมบัติของน้ำมันหล่อลื่นที่สังเคราะห์ได้ โดยในงานวิจัยนี้จะกล่าวถึงคุณสมบัติของน้ำมันเอสเทอร์

#### 2.2.2.1 คุณสมบัติของน้ำมันเอสเทอร์ที่ใช้ในงานหล่อลื่น

น้ำมันหล่อลื่นที่สังเคราะห์ได้นั้นจะถูกนำมาวัดคุณสมบัติตามวิธีมาตรฐาน เพื่อใช้ในการเปรียบเทียบหรือเพื่อสามารถแยกและหาปริมาณขององค์ประกอบในน้ำมันเพื่อเป็นตัวชี้วัดน้ำมันสังเคราะห์นั้นว่าสามารถนำไปใช้เป็นน้ำมันหล่อลื่นได้หรือไม่ ซึ่งคุณสมบัติที่วัดมีดังนี้

##### 2.2.2.1.1 คุณสมบัติทางกายภาพ (physical properties)

###### ลักษณะที่ปรากฏ (appearance)

เป็นการสังเกตแบบหยาบโดยการนำน้ำมันมาส่องผ่านแสงที่มีความหนา 10 เซนติเมตร ที่อุณหภูมิบรรยากาศ เพื่อบ่งชี้ถึงปริมาณของสิ่งเจือปน น้ำที่แยกชั้น และตะกอนต่างๆที่สามารถมองเห็นด้วยตาเปล่าได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### ความหนืด (viscosity)

ความหนืดนั้นส่งผลต่อความสามารถในการหล่อลื่นของน้ำมัน ในการดำเนินงานของอุปกรณ์บางชนิดในสถานะที่อุณหภูมิต่ำจะส่งผลให้ความหนืดของน้ำมันหล่อลื่นสูงขึ้นซึ่งอาจทำให้อุปกรณ์ไม่สามารถดำเนินงานหรือถึงจุดวิกฤตได้ ความหนืดของน้ำมันโดยทั่วไปจะวัดที่อุณหภูมิ 40 และ 100 องศาเซลเซียส ตามมาตรฐาน ISO 3104

### จุดไหลเท (pour point)

จุดไหลเทเป็นอุณหภูมิที่ต่ำที่สุดที่ทำให้น้ำมันเอสเทอร์ยังสามารถไหลได้ อาจจะมีวัดอย่างง่ายได้โดยการนำน้ำมันสังเคราะห์มาทำการลดอุณหภูมิไปเรื่อยๆแล้วสังเกตพฤติกรรมการไหลของน้ำมันจนกระทั่งถึงอุณหภูมิที่น้ำมันนั้นไม่สามารถไหลได้ หรือวัดตามมาตรฐาน ISO 3016

### ปริมาณน้ำ (water content)

ปริมาณน้ำที่อยู่ในน้ำมันจะส่งผลต่อคุณสมบัติไดอิเล็กทริก (dielectric properties) ของน้ำมัน ปริมาณน้ำในน้ำมันสามารถวัดได้ตามมาตรฐาน IEC 60814

### ความหนาแน่น (density)

เป็นคุณสมบัติพื้นฐานทางกายภาพของน้ำมัน ซึ่งอาจทำการวัดได้หลายวิธี หรือวัดตามมาตรฐาน ISO 3675

#### 2.2.2.1.1 คุณสมบัติทางเคมี (chemical properties)

##### ความเป็นกรด (acidity)

ส่วนที่เคลื่อนไหว (moving part) ของอุปกรณ์ส่วนใหญ่จะเป็นโลหะ ถ้าน้ำมันหล่อลื่นสังเคราะห์มีความเป็นกรดสูง จะทำให้เกิดการสึกกร่อนเสียหาย จึงต้องมีการวัดค่าความเป็นกรดของน้ำมันที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งโดยปกติแล้วน้ำมันเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้จะต้องทำการแยกกรดไขมันอิสระ (free fatty acid) เนื่องจากปริมาณกรดไขมันที่อยู่ในน้ำมันจะส่งผลต่อค่าความเป็นกรดของน้ำมันที่สูงขึ้น ทำการวัดตามมาตรฐาน IEC 62021-3

##### Corrosive sulfur

ทำการวัดได้โดยการนำชิ้นโลหะทองแดงมาจุ่มในน้ำมันสังเคราะห์ภายใต้สภาวะที่กำหนดตามมาตรฐาน IEC 62535 หรือ ASTM D1275B ถ้าน้ำมันมีองค์ประกอบของสารที่มีซัลเฟอร์เป็นองค์ประกอบ เช่น dibenzyl disulphide (DBDS) ทองแดงที่จุ่มจะเปลี่ยนสี น้ำสีของทองแดงที่ได้ไปเทียบเพื่อหาระดับของซัลเฟอร์ แต่โดยปกติแล้วในน้ำมันเอสเทอร์สังเคราะห์นั้นจะไม่มีสารที่มีซัลเฟอร์เป็นองค์ประกอบ การวัดนั้นจะเป็นการตรวจสอบน้ำมันที่เติมสารเพิ่มประสิทธิภาพ (additive) ว่าทำให้น้ำมันแสดงถึงการกัดกร่อนที่เพิ่มขึ้นหรือไม่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### ปริมาณสารเพิ่มประสิทธิภาพ (additive content)

สารเพิ่มประสิทธิภาพที่เติมลงไปในน้ำมันสังเคราะห์นั้นควรมีปริมาณไม่เกินร้อยละ 5 ซึ่งสารเพิ่มประสิทธิภาพ ได้แก่ สาร antioxidant สารป้องกันการทำปฏิกิริยากับโลหะ สารเพิ่มคุณสมบัติจุดไหลเท การวัดปริมาณสาร antioxidant สามารถวัดตามมาตรฐาน IEC 60666 หรือวิธีการอื่นตามความเหมาะสม

ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาการสังเคราะห์น้ำมันหล่อลื่นชีวภาพไตรเมทิลลอร์เพนไตรโอเลเอท ซึ่งเป็นน้ำมันหล่อลื่นเอสเทอร์ ดังนั้นในหัวข้อต่อไปจะกล่าวถึงปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันและกลไกการเกิดปฏิกิริยาโดยละเอียด

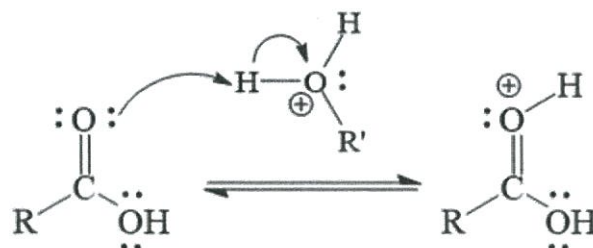
### 2.3 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (Esterification reaction)

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน เป็นปฏิกิริยาระหว่างกรดคาร์บอกซิลิก (Carboxylic acid) ซึ่งคือกรดไขมันในงานวิจัยนี้ และแอลกอฮอล์ (Alcohol) ซึ่งมีหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl group) อาจใช้กรดในการเร่งปฏิกิริยาโดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา คือ เอสเทอร์และน้ำ โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาแสดงในรูปสมการเคมีทั่วไปดังนี้



กลไกในการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในสถานะที่มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถแสดงดังสมการเคมีดังนี้ [David K. (2015)]

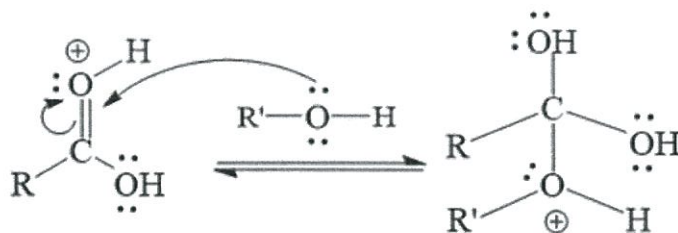
ขั้นที่ 1



โปรตอนจะเข้าทำปฏิกิริยากับออกซิเจนของหมู่ C=O

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขั้นที่ 2



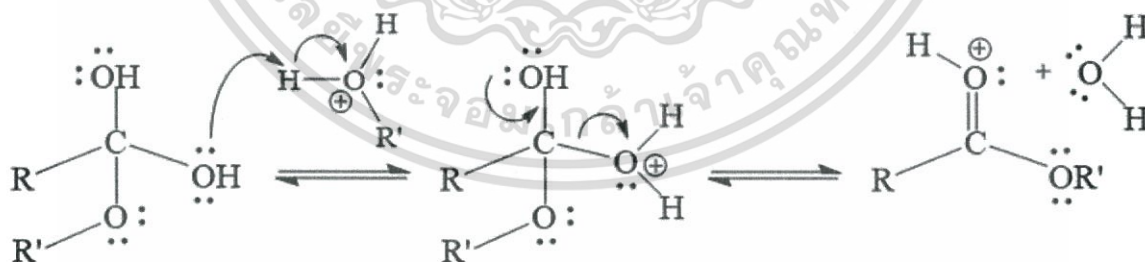
อะตอมออกซิเจนของแอลกอฮอล์จะเข้ามาทำปฏิกิริยา (Nucleophilic attack) ที่ตำแหน่ง C=O

ขั้นที่ 3



แอลกอฮอล์อีกโมเลกุลจะเข้ามาจับโปรตอนเกิดเป็น intermediate ใหม่ และ โปรตอนแอลกอฮอล์

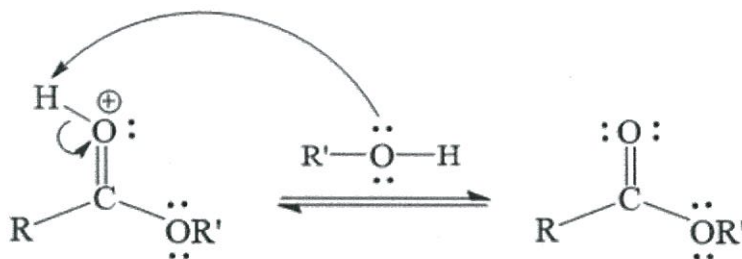
ขั้นที่ 4



โปรตอนแอลกอฮอล์ที่เกิดขึ้นให้โปรตอนกลับไปให้หมู่ไฮดรอกซิลของ intermediate ใหม่ ในขั้นตอนที่ 3 และ มีการจัดเรียงโครงสร้างใหม่เพื่อปลดปล่อยโมเลกุลของน้ำออกมา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ขั้นที่ 5



มีการปล่อยโปรตอนออกมาให้แอลกอฮอล์ใหม่ และได้โมเลกุลผลิตภัณฑ์เอสเทอร์

จากสมการทางเคมีจะเห็นว่า ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในนั้นเป็นปฏิกิริยาที่สามารถผันกลับได้ (Reversible reaction) ดังนั้นในการทำปฏิกิริยา ปฏิกิริยาจะดำเนินการไปเรื่อยๆจนเข้าสู่จุดสมดุล (Equilibrium) ซึ่งเมื่อถึงจุดสมดุลแล้วนั้น ปฏิกิริยาจะไม่สามารถดำเนินไปได้ ดังนั้นโดยทั่วไปในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันจึงต้องมีการขจัดน้ำออกจากปฏิกิริยาเพื่อให้ปฏิกิริยาสามารถดำเนินต่อไปได้

ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ถ้าหากในปฏิกิริยามีปริมาณน้ำที่มาก จะทำให้เกิดปฏิกิริยาปรับตัวเข้าสู่สมดุลอีกครั้งด้วยปฏิกิริยาผันกลับเรียกว่า การไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดไขมันและแอลกอฮอล์ ดังสมการเคมี

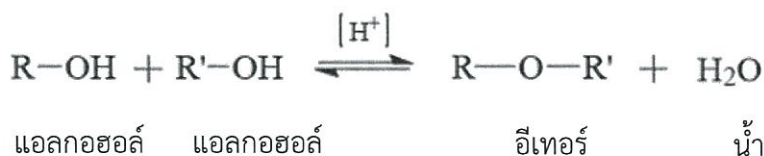


## 2.4 ปฏิกิริยาการเกิดอีเทอร์ (Etherification reaction)

ในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงปฏิกิริยาการเกิดอีเทอร์จากแอลกอฮอล์ เนื่องจากสารตั้งต้นผู้วิจัยใช้ในการศึกษา คือ ไตรเมทิลอลโพรเพนที่มีหมู่แอลกอฮอล์ในการทำปฏิกิริยา โดยทั่วไปหมู่แอลกอฮอล์จะสามารถทำปฏิกิริยากันในสภาวะที่มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเกิดผลิตภัณฑ์เป็นอีเทอร์และน้ำ ถ้าหากเกิดปฏิกิริยานี้ระหว่างการทำเอสเทอร์ฟิเคชัน จะทำให้เหลือปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลเพื่อทำปฏิกิริยากับกรดไขมันน้อยลงกว่าความเป็นจริง ทำให้เกิดความยุ่งยากในการศึกษาปฏิกิริยาในทางจลนพลศาสตร์ และผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีความหลากหลาย ดังนั้นหัวข้อนี้จึงอธิบายกลไกการเกิดอีเทอร์จากแอลกอฮอล์ เพื่ออธิบายผลการวิจัยที่ได้ว่าอาจมีการเกิดอีเทอร์จากการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ระหว่างไตรเมทิลอลโพรเพนและกรดไขมัน

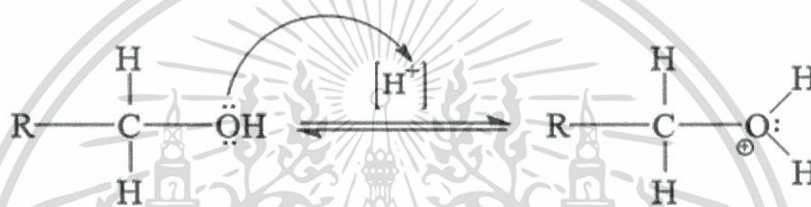
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปฏิกิริยาการเกิดอีเทอร์จากแอลกอฮอล์ สามารถเรียกได้อีกแบบหนึ่งว่า การดีไฮเดรชันของแอลกอฮอล์ (Dehydration of alcohol) ดังสมการเคมี



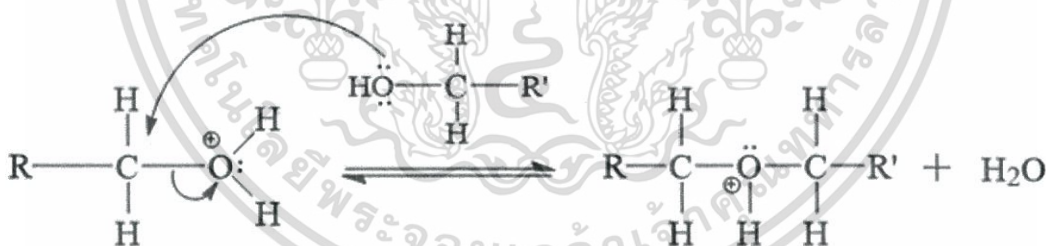
โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาอีเทอร์นั้นจะแสดงในรูปสมการเคมีดังนี้ [David K. (2015)]

ขั้นที่ 1



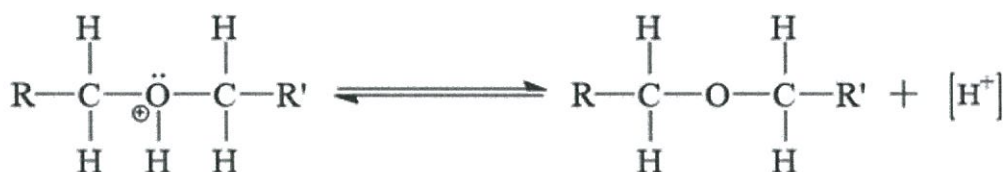
โมเลกุลของแอลกอฮอล์จะถูกโปรโตเนต

ขั้นที่ 2



หลังจากนั้นโมเลกุลของแอลกอฮอล์ตัวอื่นจะเข้ามาทำปฏิกิริยา  $\text{S}_{\text{N}}2$  และไลโมเลกุลน้ำออกมา

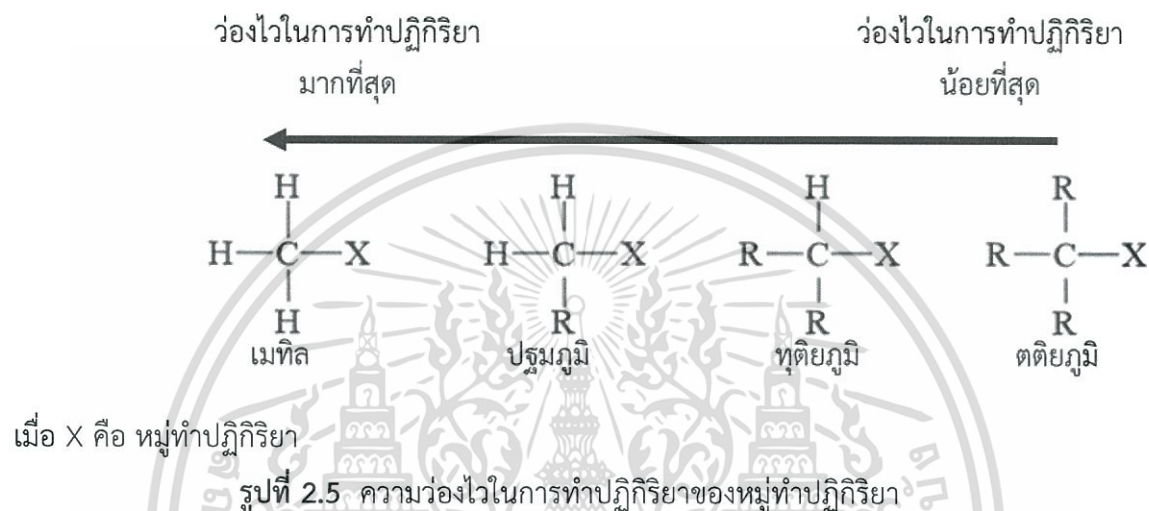
ขั้นที่ 3



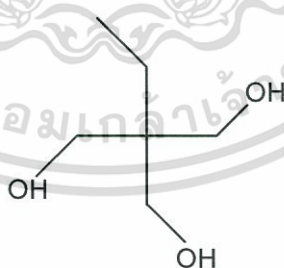
มีการปล่อยโปรตอนออกมา และได้โมเลกุลผลิตภัณฑ์อีเทอร์

จากกลไกการทำปฏิกิริยาในขั้นที่ 2 จะเห็นว่า โมเลกุลของแอลกอฮอล์ตัวแรกที่ถูกให้อิเล็กตรอนนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้ไปใช้ในการค้า โปรตอน (Protonated) จากกรดจะถูกเข้าทำปฏิกิริยาโดยแอลกอฮอล์โมเลกุลอื่นที่ตำแหน่งคาร์บอนไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ที่อยู่ถัดจากหมู่ไฮดรอกซิลซึ่งเรียกว่าตำแหน่งแอลฟา (Alpha position) ตามกระบวนการ  $S_N2$  (Substitute nucleophile bimolecular mechanism) ถ้าคาร์บอนตำแหน่งนี้มีพันธะของอะตอมไฮโดรเจนจะสามารถทำปฏิกิริยาได้ง่าย เนื่องจากความเกะกะ (Steric effect) ในการทำปฏิกิริยามีผลน้อย ซึ่งไฮโดรเจนที่เกาะกับคาร์บอนตำแหน่งนี้จะเรียกว่า แอลฟาไฮโดรเจน (Alpha hydrogen) ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาตามกระบวนการ  $S_N2$  สามารถจัดเรียงตามโครงสร้างได้ดังรูปที่ 2.5



จากรูปที่ 2.5 เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับโครงสร้างโมเลกุลของไตรเมทิลอลโพรเพนในรูปที่ 2.6 จะเห็นว่าไตรเมทิลอลโพรเพนเป็นแอลกอฮอล์ที่มีโครงสร้างแบบปฐมภูมิ 3 ตำแหน่ง ดังนั้นปฏิกิริยาการเกิดอีเทอร์จึงอาจเกิดขึ้นได้ ซึ่งจะมีการอธิบายต่อไปในส่วนของผลการทดลอง



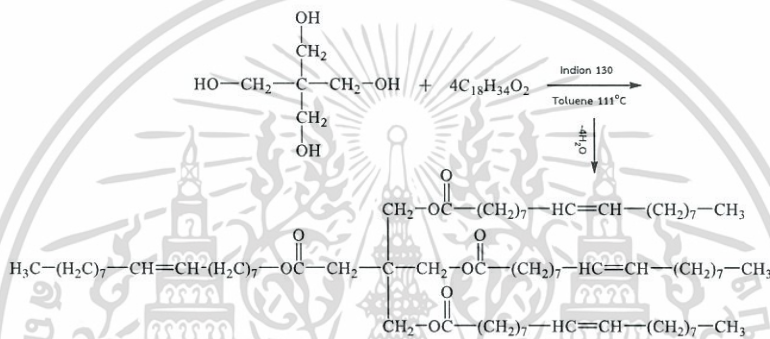
รูปที่ 2.6 โครงสร้างโมเลกุลของไตรเมทิลอลโพรเพน

## 2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Negendramma P. (2011) ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์น้ำมันเกียร์ที่ใช้ในอุตสาหกรรม (Industrial gear oil) โดยการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างเพนตะอริทริทอล (Pentaerythritol) กับกรดโอเลอิกซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นเพนตะอริทริทอลเตตระโอเลเอท (Pentaerythritol tetraoleate) แสดงในสมการเคมีในรูปที่ 2.7

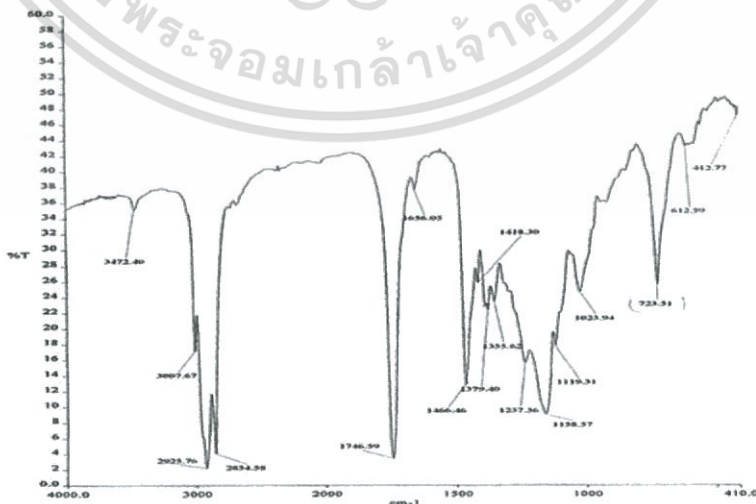
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์การใช้นี้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในการทำปฏิกิริยาใช้อัตราส่วนระหว่างเพนตะอิริทริทอลต่อกรดโอเลอิกเป็น 1 ต่อ 4 โดยโมล และรีฟลักซ์ในโทลูอีนที่ทำหน้าที่เป็นตัวทำละลาย ใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออน Indion-130 ร้อยละ 25 โดยน้ำหนักเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำปฏิกิริยาในขวดก้นกลมซึ่งต่อกับเทอร์โมมิเตอร์และ Dean and Stark receiver เป็นเวลา 6 ชั่วโมง อุณหภูมิของปฏิกิริยา  $110 \pm 1$  องศาเซลเซียส หลังจากนั้นนำมากรองเพื่อแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออก นำไปล้างน้ำ และนำไประเหยโทลูอีนออกภายใต้ความดันสุญญากาศ นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ผ่านคอลัมน์อลูมินาเพื่อเอากรดไขมันที่คงเหลือในปฏิกิริยาออก จากผลงานวิจัยพบว่าปฏิกิริยาการสังเคราะห์เพนตะอิริทริทอลเตตระโอเลอิกสามารถได้ผลิตภัณฑ์มากกว่าร้อยละ 90 และยังมีหมู่ไฮดรอกซิลจากการตรวจสอบด้วย Infrared spectroscopy ซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.8 จะยังเห็นหมู่ไฮดรอกซิลที่ยังคงเหลือจากการการทำปฏิกิริยา



รูปที่ 2.7 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เพนตะอิริทริทอลเตตระโอเลอิก

คุณสมบัติทางกายภาพของน้ำมันหล่อลื่นที่สังเคราะห์ได้เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับน้ำมันเกียร์ Industrial gear oil VG-68 ในตารางที่ 2.1. จะเห็นว่าน้ำมันที่สังเคราะห์ได้มีค่าความหนืดที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสอยู่ในช่วงเดียวกันกับน้ำมันเกียร์ VG-68 แต่มีค่าดัชนีความหนืดและจุดวาบไฟที่สูงกว่า และยังมีค่าจุดไหลเทต่ำกว่า



รูปที่ 2.8 IR spectrum ของเพนตะอิริทริทอลเตตระโอเลอิก [Negendramma P. (2011)]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ปฏิกิริยานำของผสมที่ได้มาล้างด้วยสารละลายโพแทสเซียมคาร์บอเนตร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก เพื่อล้างเอากรดไขมันที่คงเหลือในปฏิกิริยาออก หลังจากนั้นนำของผสมไประเหยน้ำที่ยังคงเหลือภายใต้ความดันสุญญากาศ จากการศึกษาพบว่า ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ไม่ส่งผลต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยาอย่างมีนัยสำคัญ (ซึ่งในงานวิจัยที่จะรายงานต่อไปนี้จะศึกษาปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ร้อยละ 0.45 0.63 และ 0.9 โดยน้ำหนัก) อัตราส่วนระหว่างกรดไขมันต่อหมู่แอลกอฮอล์ 1 ต่อ 1.1 โดยโมล จะสามารถทำให้ปฏิกิริยาสิ้นสุดไวกว่าที่อัตราส่วน 1 ต่อ 1 ประมาณ 2 ชั่วโมง และ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถทำให้ผลิตภัณฑ์มากที่สุดคือ Tetra-(n-butyl) titanate ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้สูงถึงร้อยละ 98.1

Pansuwan T. et al. (2016) ทำการศึกษาการติดตามกระบวนการเกิดปฏิกิริยาของการสังเคราะห์เพนตะอิริทริทอลเอสเทอร์ของกรดไขมันโดยการวัดปริมาณน้ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกรดไขมันและเพนตะอิริทริทอลในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะที่ใช้โทลูอินเป็นตัวทำละลายและขจัดน้ำออกจากของผสมระหว่างทำปฏิกิริยา กรดไขมันที่ใช้ในงานวิจัยคือกรดโอเลอิกและกรดปาล์มมิติก อัตราส่วนระหว่างกรดไขมันและเพนตะอิริทริทอลเป็น 4 ต่อ 1 โดยโมลและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นกรดพาราโทลูอินซัลโฟนิกร้อยละ 0.2 โดยโมลของเพนตะอิริทริทอล จากงานวิจัยพบว่าปริมาณน้ำที่เกิดขึ้นจากกระบวนการสามารถนำมาใช้เป็นตัวบ่งชี้การเกิดผลิตภัณฑ์แทนการวัดปริมาณกรดไขมันโดยตรงจากของผสมที่ทำปฏิกิริยา ค่าการแปลงผันทางเคมีที่คำนวณจากปริมาณน้ำและปริมาณกรดไขมันที่วัดได้จากปฏิกิริยามีความแตกต่างกันร้อยละ 10 ค่าการแปลงผันทางเคมีของเพนตะอิริทริทอลเตตระโอเลอิกและเพนตะอิริทริทอลเตตระปาล์มมิเตดคือ ร้อยละ 73.9 และ 79.4 ตามลำดับ ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์จากกรดโอเลอิกนั้นมีสถานะเป็นของเหลวสีเหลืองใส ในขณะที่ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์จากกรดปาล์มมิติกเป็นของแข็งสีขาวขุ่น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 3

### การทดลอง

#### 3.1 การสังเคราะห์น้ำมันหล่อลื่นด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

##### อุปกรณ์ในการทดลอง

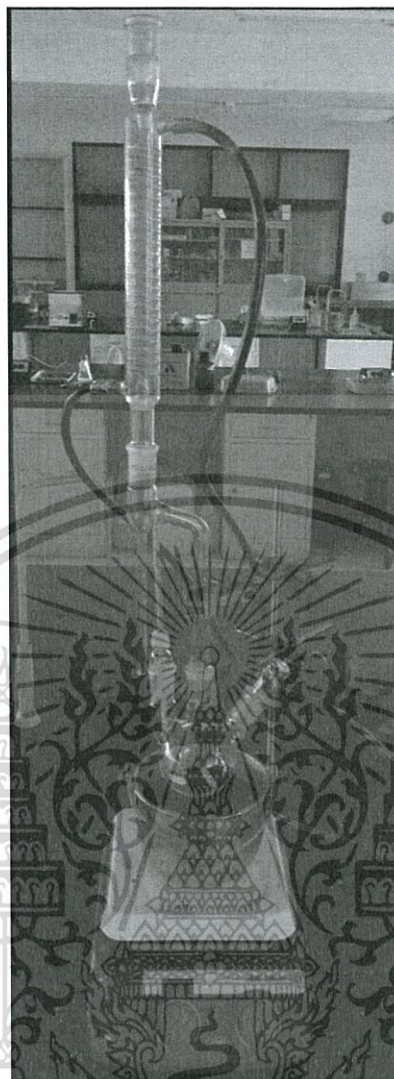
1. เครื่องปฏิกรณ์ (ขวดสามคอขนาด 250 มิลลิลิตร)
2. เทอร์โมมิเตอร์
3. ข้อต่อแก้วดินแอนด์สตาร์ค(Dean and stark)
4. อ่างน้ำมันควบคุมอุณหภูมิ
5. แท่งกวนแม่เหล็ก
6. คอนเดนเซอร์ (Condenser)
7. กรวยแยก (Funnel) ขนาด 250 มิลลิลิตร
8. เครื่องระเหยสุญญากาศ (Rotary evaporator)

##### สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. ไตรเมทิลอลโพรเพน (OXEA ความบริสุทธิ์มากกว่าร้อยละ 98)
2. กรดโอเลอิก (บริษัทเอพี ประเทศไทย จำกัด, acid value 190-208)
3. ตัวเร่งปฏิกิริยา
  - Amberlyst 35 resin (Rohm and Haas)
  - กรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid, ACI Labscan, 98% concentration)
  - กรดพาราโทลูอินซัลโฟนิก (*p*-toluenesulfonic acid)
4. โทลูอีน

##### วิธีการทดลอง

1. ติดตั้งอุปกรณ์ดังรูปที่ 4.1
2. วางอ่างน้ำมันบนเครื่องให้ความร้อน เปิดเครื่องให้ความร้อนและเปิดการกวน รอจนอุณหภูมิของน้ำมันคงที่
3. เตรียมไตรเมทิลอลโพรเพน กรดโอเลอิก ตัวเร่งปฏิกิริยา และโทลูอีนตามปริมาณและอัตราส่วนที่ศึกษาในหัวข้อที่ 3.2 ลงในเครื่องปฏิกรณ์
4. ใส่แท่งแม่เหล็กกวนลงในเครื่องปฏิกรณ์ หลังจากนั้นนำไปกวนเพื่อให้สารตั้งต้นผสมกันในอ่างน้ำมันที่ให้ความร้อนไว้ รอจนโทลูอีนจากของผสมที่กวนเกิดการระเหยและควบแน่นลงมาสู่ Dean and stark เพื่อเก็บตัวอย่างที่เวลาเริ่มต้นไปวิเคราะห์หาร้อยละของกรดโอเลอิกเริ่มต้น และทำการเริ่มจับเวลาในการทำปฏิกิริยา



รูปที่ 3.1 การติดตั้งอุปกรณ์สำหรับการทดลอง (ส่วนประกอบแต่ละส่วนแสดงดังรูปในภาคผนวก ก.)

5. เก็บสารละลายตัวอย่างที่เวลาในการทำปฏิกิริยาทุกๆ 10 นาทีในช่วงแรก และ 30 นาทีในช่วงที่สอง และหลังจากนั้นเก็บตัวอย่างทุกชั่วโมง นำตัวอย่างมาวิเคราะห์ปริมาณกรดโอเลอิกที่หายไป
6. เมื่อไม่มีการเปลี่ยนแปลงของกรดโอเลอิกจากการทำปฏิกิริยาแล้ว นำเครื่องปฏิกรณ์ขึ้นจากอ่างน้ำมันและตั้งทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง
7. นำของผสมหลังจากการทำปฏิกิริยามาล้างน้ำกลั่นในกรวยแยก โดยใช้ปริมาณน้ำกลั่นร้อยละ 10 โดยปริมาตรของของผสมที่ทำปฏิกิริยา ทำการล้างสองครั้งเพื่อล้างตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดออกจากของผสม ในกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวเร่งแบบเนื้อเดียวกันกับของผสม (Homogeneous) ถ้าหากตัวเร่งไม่เป็นเนื้อเดียวกันกับของผสม (Heterogeneous) ซึ่งเป็นของแข็งต้องนำของผสมไปกรองก่อนเพื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาออกก่อนทำการล้างน้ำกลั่นแบบเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยาเนื้อเดียวกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

8. นำของผสมที่ผ่านการล้างตัวเร่งปฏิกิริยามาระเหยโทลูอินในเครื่องระเหยสุญญากาศที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสที่ความดัน 7.8 มิลลิบาร์
9. นำของผสมที่ระเหยโทลูอินมาทำการกลั่นกรดโอเลอิกที่ยังคงเหลือจากการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส ความดัน 0.01 มิลลิบาร์ สิ่งที่ได้จากการกลั่นกรดโอเลอิกคือผลิตภัณฑ์น้ำมันหล่อลื่น นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปตรวจวัดหาคุณสมบัติทางกายภาพ

## 3.2 สภาวะที่ใช้ในการทดลอง

เนื่องจากในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาถึงอิทธิพลต่างๆเป็นลำดับ จึงทำการกำหนดสภาวะที่ใช้ทำการทดลองตามอิทธิพลที่ศึกษา ดังนี้

### 3.2.1 อิทธิพลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ซึ่งจากงานวิจัยของ Nengdramma ได้ใช้ Indion-130 ซึ่งเป็นเรซินแลกเปลี่ยนไอออนมาใช้เร่งปฏิกิริยา ในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้เรซิน Amberlyst 35 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากมีคุณสมบัติที่ใกล้เคียงกับ Indion-130 ซึ่งคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองแสดงดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 คุณสมบัติของ Indion-130 และ Amberlyst 35

คุณสมบัติ	Indion-130	Amberlyst 35
ลักษณะที่ปรากฏ	เม็ดสีเทาทึบแสง	เม็ดสีเทาทึบแสง
ความเข้มข้นของกรด	$\geq 4.8$ eq/kg	$\geq 5.2$ eq/kg
ช่วงของขนาดเม็ด	0.42 – 1.2 มิลลิเมตร	0.7 – 0.95 มิลลิเมตร
อุณหภูมิสูงสุดที่ใช้ได้	150 องศาเซลเซียส	150 องศาเซลเซียส

โดยใช้อัตราส่วนระหว่างไตรเมทิลอลโพรเพนและกรดโอเลอิกเป็น 1 ต่อ 3 โดยโมลที่อุณหภูมิ  $126 \pm 1$  องศาเซลเซียส และในงานวิจัยนี้ใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากกรดซัลฟิวริกเป็นกรดแก่และในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในทั่วไปมักจะใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้นในการเร่งปฏิกิริยา [Berrios M. et. al. (2007), Liu Y. et. al. (2006), Marchetti J.M. et. al. (2008)] และชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดสุดท้ายที่นำมาศึกษาในงานวิจัยนี้คือกรดพาราโทลูอินซัลโฟนิก เนื่องจากกรดดังกล่าวเป็นกรดอินทรีย์ที่มีขั้วต่ำกว่ากรดซัลฟิวริก ในงานวิจัยนี้จึงตั้งสมมติฐานว่ากรดชนิดนี้อาจจะช่วยทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีเพราะตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถละลายได้ในทั้งไตรเมทิลอลโพรเพนและในกรดโอเลอิก ซึ่งจะมีการอธิบายและวิเคราะห์ผลในบทต่อไป

ดังนั้นในการศึกษาอิทธิพลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาศึกษาในงานวิจัยนี้มีทั้งหมด 3 ชนิด

คือ เรซิน Amberlyst 35 กรดซัลฟิวริกเข้มข้น และกรดพาราโทลูอินซัลโฟนิก โดยปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แสดงดังตารางที่ 3.2 ดังนี้

ไม่ว่าใครคนใด ๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### ตารางที่ 3.2 ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณที่ใช้ในปฏิกิริยา (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)
Amberlyst 35	25
กรดซัลฟิวริก	0.15
กรดพาราโทลูอินซัลโฟนิก	0.15

#### 3.2.2 อิทธิพลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

จากการศึกษาอิทธิพลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา คือ กรดพาราโทลูอินซัลโฟนิก ดังนั้นในหัวข้อนี้จึงศึกษาปริมาณของกรดพาราโทลูอินซัลโฟนิกที่ปริมาณร้อยละ 0.1 0.25 และ 0.5 โดยน้ำหนัก โดยใช้อัตราส่วนระหว่างไตรเมทิลอลโพรเพนและกรดโอเลอิกเป็น 1 ต่อ 3.3 โดยโมลที่อุณหภูมิ  $126 \pm 1$  องศาเซลเซียส

#### 3.2.3 อิทธิพลของอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

เมื่อได้ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่เหมาะสม นำปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมาทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ โดยการปรับปริมาณของโทลูอินที่ใส่ลงไปในการปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนของโทลูอินต่อของผสมที่ทำปฏิกิริยาแสดงดังตารางที่ 3.3

### ตารางที่ 3.3 อัตราส่วนของโทลูอินต่อสารตั้งต้นที่และอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา

น้ำหนักของสารตั้งต้นที่ทำปฏิกิริยา (กรัม)	น้ำหนักของโทลูอินที่ใช้ (กรัม)	ร้อยละของโทลูอินที่ใช้	อุณหภูมิของปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส)
103.2	30	22.5	$136 \pm 1$
103.2	50	32.6	$126 \pm 1$
103.2	70	40.4	$120 \pm 1$

### 3.3 การหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

#### สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เข้มข้นประมาณ 1.0 โมล/ลิตร
2. สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต เข้มข้น 0.25 โมล/ลิตร
3. สารละลายฟีนอล์ฟทาลีน เข้มข้น 1 กรัมในเอทานอล 100 มิลลิลิตร

#### วิธีการทดลอง

1. ปิเปตสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต เข้มข้น 0.25 โมล/ลิตร

จำนวน 10 มิลลิลิตร ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ เข้มข้นเท่ากันนั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. หยดสารละลายฟีนอล์ฟทาลีนลงไป สารละลายตัวอย่างจะใสไม่มีสี
3. นำไปไทเทรตกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ต้องการทราบความเข้มข้น ที่จุดยุติ สารละลายตัวอย่างจะเปลี่ยนจากไม่มีสีเป็นสีชมพู
4. บันทึกปริมาตรสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรต
5. คำนวณความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

### 3.4 การวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันอิสระและกรดทั้งหมด [AOCS Ca 5a-40]

#### อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

1. บิวเรต ขนาด 50 มิลลิลิตร
2. ขวดรูปชมพู่ ขนาด 250 มิลลิลิตร
3. หลอดหยด (Dropper)

#### สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ทราบความเข้มข้นแน่นอนประมาณ 1.0 โมล/ลิตร
2. สารละลายฟีนอล์ฟทาลีน เข้มข้น 1 กรัมในเอทานอล 100 มิลลิลิตร
3. ไอโซโพรพานอล

#### วิธีการทดลอง

1. เตรียมไอโซโพรพานอลที่เป็นกลางโดยการไทเทรตกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์โดยใช้สารละลายฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์จนสารละลายมีสีชมพูอ่อน
2. ใส่สารละลายตัวอย่างจากการทดลองที่ 3.1 ในขวดรูปชมพู่ และใส่ไอโซโพรพานอลที่ทำให้เป็นกลาง
3. หยดสารละลายฟีนอล์ฟทาลีนลงไป สารละลายตัวอย่างจะใสไม่มีสี
4. นำไปไทเทรตกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ทราบความเข้มข้นแน่นอนแล้วจากการทดลองที่ 3.2 ที่จุดยุติสารละลายตัวอย่างจะเปลี่ยนจากไม่มีสีเป็นสีชมพู
5. บันทึกปริมาตรสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรต
6. คำนวณปริมาณกรดไขมันอิสระหรือกรดทั้งหมด

## ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

ก่อนที่จะกล่าวถึงผลการทดลองในบทนี้ จะกล่าวถึงนิยามของคำว่า ค่าการแปลงพันธทางเคมี สมมูลของกรดโอเลอิกในการทำปฏิกิริยา (Equivalent conversion of oleic acid) ซึ่งหมายถึงค่า การแปลงพันธทางเคมีของกรดโอเลอิกที่สมมูลกับหมู่ไฮดรอกซิลของไตรเมทิลอลโพรเพน เพราะในการ ทำปฏิกิริยาระหว่างไตรเมทิลอลโพรเพนกับกรดโอเลอิกนั้น จะใส่กรดโอเลอิกที่มากเกินไปในการทำ ปฏิกิริยา แต่เนื่องจากการทำปฏิกิริยานั้นจะสามารถวัดได้เพียงปริมาณกรดโอเลอิกที่ลดลงตามเวลา ดังนั้นจึงสามารถคำนวณหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้จากกรดโอเลอิกที่หายไป ถึงแม้ว่าปฏิกิริยาจะ ดำเนินการไปจนสิ้นสุดแล้ว แต่ก็ยังคงเหลือกรดโอเลอิกที่ยังไม่ถูกทำปฏิกิริยาอยู่ จึงทำให้คิดค่า แปลงพันธจากกรดโอเลอิกไม่ถึง 100 เปอร์เซ็นต์ ดังนั้นจึงได้นิยามค่าการแปลงพันธทางเคมีสมมูลใน การทำปฏิกิริยาขึ้นมา

### 4.1 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

ในการทดลองใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไตรเมทิลอลโพรเพนไดโอดีเอทในการทำ ปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ  $126 \pm 1$  องศาเซลเซียส ที่เวลา 6 ชั่วโมงพบว่า ค่าการแปลงพันธทางเคมีสมมูลใน การทำปฏิกิริยาแสดงดังตารางที่ 4.1 ดังนี้

ตารางที่ 4.1 ค่าการแปลงพันธทางเคมีสมมูลในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาตาม สภาวะในหัวข้อที่ 3.2

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	ค่าการแปลงพันธทางเคมี
Amberlyst 35	59.23
กรดซัลฟิวริก	36.74
กรดพาราโทลูอินซัลโฟนิก	72.69

จากตารางที่ 4.1 จะพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถให้ค่าการแปลงพันธทางเคมีสมมูลสูงสุด คือ กรดพาราโทลูอินซัลโฟนิก เนื่องจากกรดพาราโทลูอินซัลโฟนิกนั้นมีความเข้มข้นน้อยกว่าเมื่อ เปรียบเทียบกับกรดซัลฟิวริก ซึ่งในระบบที่ทำการทดลองจะเห็นว่าเมื่อดูจากโครงสร้างโมเลกุลของ สารตั้งต้นที่นำมาทำปฏิกิริยา คือ ไตรเมทิลอลโพรเพนและกรดโอเลอิก แสดงดังรูปที่ 1.1 และรูปที่ 2.6 จะเห็นว่าในหนึ่งโมเลกุลของไตรเมทิลอลโพรเพนนั้นมีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ 3 หมู่ ทำให้ไตรเมทิลอล

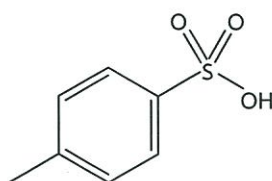
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โพรเพนเป็นสารที่มีขี้วมมาก ในขณะที่กรดโอเลอิกนั้นมีโครงสร้างเป็นสายไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนคาร์บอนถึง 18 ตัว ทำให้กรดโอเลอิกนั้นเป็นสารที่ไม่มีขี้วม เพราะฉะนั้นในการทำปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารที่มีขี้วมมากอย่างเช่นกรดซัลฟิวริก จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถละลายอยู่ในไตรเมทิลอลโพรเพนได้มากกว่า และการเกิดปฏิกิริยาจะถูกจำกัดที่บริเวณผิวสัมผัสระหว่างไตรเมทิลอลโพรเพนและกรดโอเลอิกเท่านั้น ทำให้ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเกิดขึ้นช้า

ในขณะที่กรดซัลฟิวริกสามารถละลายเข้ากันได้ดีกับไตรเมทิลอลโพรเพน การเกิดปฏิกิริยา Dehydration ของไตรเมทิลอลโพรเพนเพื่อเกิดเป็นอีเทอร์จะสูงมาก (ซึ่งจะอธิบายโดยละเอียดในหัวข้อที่ 4.2) เนื่องจากระบบที่ทำปฏิกิริยานั้นมีอุณหภูมิที่สูงและมีกรดซัลฟิวริก ในขณะที่ช่วงแรกของการทำปฏิกิริยา ไตรเมทิลอลโพรเพนนั้นยังมีปริมาณของหมู่ไฮดรอกซิลอิสระที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยาอยู่มาก จะยิ่งทำให้โอกาสการเกิด Dehydration ของแอลกอฮอล์เพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้หมู่ไฮดรอกซิลของไตรเมทิลอลโพรเพนที่จะทำปฏิกิริยากับกรดโอเลอิกมีน้อยลง จึงทำให้ค่าการแปลงผันทางเคมีสมมูลในการทำปฏิกิริยาไม่เพิ่มขึ้นอีก ถึงแม้ว่าจะมีการทำปฏิกิริยาต่อไป

ในขณะที่การใช้ Amberlyst 35 ในการทำปฏิกิริยา นอกจากปัญหาจากการที่สารตั้งต้นทั้งสองชนิดไม่ละลายเข้ากันแล้ว Amberlyst 35 ยังเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกันกับสารที่ทำปฏิกิริยา จึงทำให้การเกิดปฏิกิริยานอกจากจะถูกจำกัดเนื่องจากสารตั้งต้นที่ไม่เข้ากัน ยังมีอิทธิพลของการแพร่ของมวลสารตั้งต้น (mass transfer effect) เพื่อเข้าไปทำปฏิกิริยาที่ active site ของตัวเร่งปฏิกิริยา แต่เนื่องจากพื้นที่ผิวของเบดที่มีมาก จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีโอกาสในการเจอกันกับสารทั้งสองและเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันมากกว่าการใส่กรดซัลฟิวริกที่ละลายอยู่กับไตรเมทิลอลโพรเพนเพียงอย่างเดียว จึงทำให้ค่าการแปลงผันทางเคมีที่สมมูลในการทำปฏิกิริยาที่ใช้ Amberlyst 35 ในการทำปฏิกิริยามีค่ามากกว่าการใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการเปรียบเทียบค่าการแปลงผันทางเคมีสมมูลในการทำปฏิกิริยา จะเห็นว่า การใช้กรดพาราโทลูอินซัลโฟนิกในการเร่งปฏิกิริยานั้นทำให้ได้ค่าการแปลงผันที่สูงที่สุด เนื่องจากกรดพาราโทลูอินซัลโฟนิกเป็นกรดที่เป็นของเหลว ณ อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา ทำให้มีโอกาสกระจายตัวอยู่ในระบบได้อย่างทั่วถึง และเหตุผลอีกประการที่ทำให้กรดพาราโทลูอินซัลโฟนิกสามารถทำปฏิกิริยาได้ดีกว่ากรดซัลฟิวริกเพราะกรดพาราโทลูอินซัลโฟนิกนั้นเป็นสารอินทรีย์ที่มีส่วนที่ไม่มีขี้วมเป็นองค์ประกอบด้วย โดยโครงสร้างโมเลกุลของกรดพาราโทลูอินซัลโฟนิกแสดงดังรูปที่ 4.1



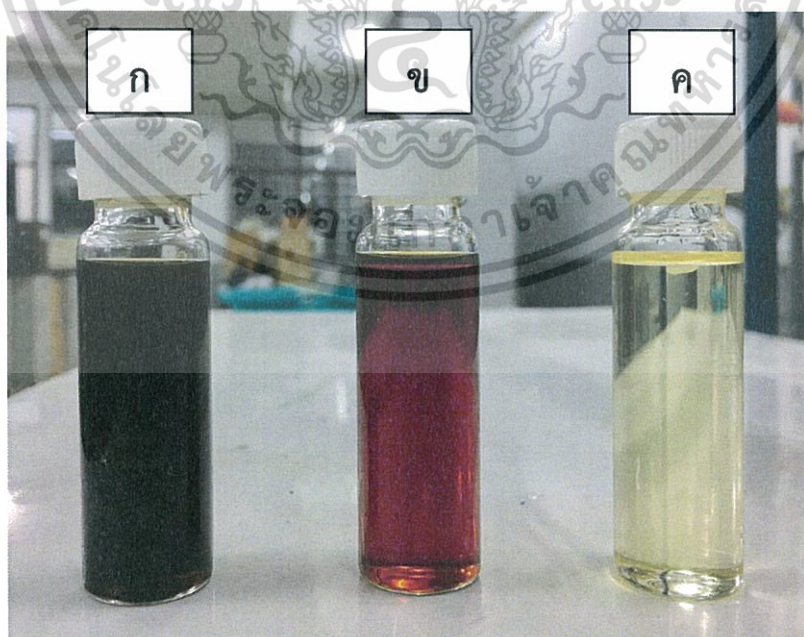
รูปที่ 4.1 โครงสร้างของกรดพาราโทลูอินซัลโฟนิก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.1 จะเห็นว่า กรดพาราโทลูอินซัลโฟนิกมีส่วนที่เป็นโทลูอินรวมอยู่ด้วย ซึ่งองค์ประกอบส่วนนี้จะช่วยลดความมีขี้ของหมู่ซัลโฟนิกได้ จึงทำให้สามารถกระจายตัวภายในสารตั้งต้นที่ทำปฏิกิริยาทั้งในไตรเมทิลอลโพรเพนและกรดโอเลอิก ทำให้หมู่ไฮดรอกซิลของไตรเมทิลอลโพรเพนเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันได้ดีขึ้น ในขณะที่ปฏิกิริยาการเกิด Dehydration จะลดลงเนื่องจากมีหมู่ไฮดรอกซิลอิสระที่น้อยลง

สีของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.2 จะเห็นว่า น้ำมันที่ใช้ Amberlyst 35 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีสีของผลิตภัณฑ์ใหม่ดำสนิท เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งซึ่งเป็นวัสดุที่มีรูพรุนและการมีหมู่กรดซัลโฟนิกปริมาณที่เข้มข้นภายในรูพรุน ทำให้ กรดโอเลอิกสามารถสัมผัสกับหมู่ซัลโฟนิกและทำปฏิกิริยาทำให้เกิดสารมีสีเกิดขึ้น ในขณะที่กรดซัลฟิวริกและกรดพาราโทลูอินซัลโฟนิกถึงแม้จะเป็นกรดที่เป็นของเหลวเช่นเดียวกันกับสารตั้งต้น แต่มีปริมาณความเข้มข้นหมู่กรดที่น้อยกว่า Amberlyst 35 จึงทำให้เกิดโอกาสที่กรดโอเลอิกจะพบกับตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยกว่า และเมื่อเปรียบเทียบสีระหว่างผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์โดยใช้กรดซัลฟิวริกกับกรดพาราโทลูอินซัลโฟนิกจะเห็นว่าผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์จากกรดซัลฟิวริกจะมีสีเข้มกว่าเนื่องจากกรดซัลฟิวริกเป็นกรดที่มีความแรงของกรด (acid strength) มากกว่ากรดพาราโทลูอินซัลโฟนิกจึงทำให้เกิดสารมีสีเข้มมากกว่า

ดังนั้นจากการศึกษาชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไตรเมทิลอลโพรเพนเตตระโอลเอทด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่เหมาะสมจึงเลือกใช้กรดพาราโทลูอินซัลโฟนิกในการสังเคราะห์และศึกษาอิทธิพลต่อไปในการทำปฏิกิริยา

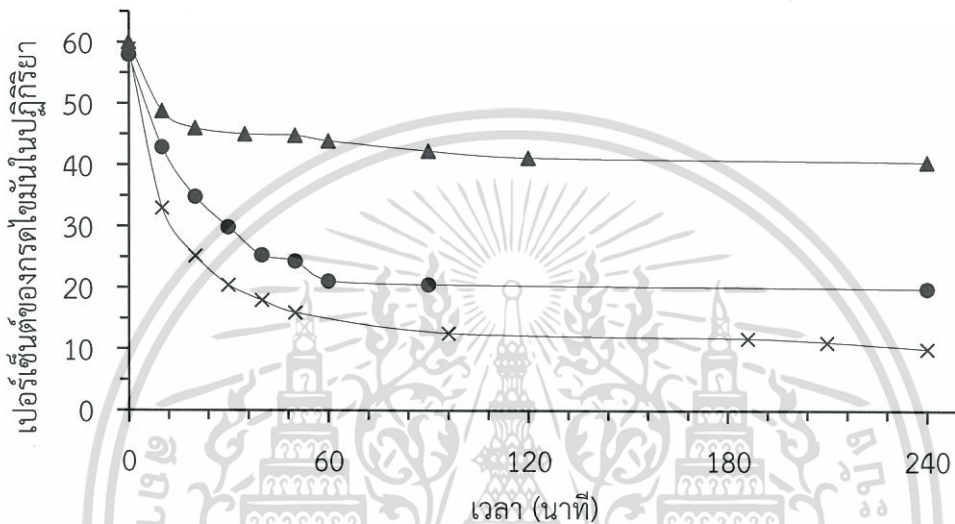


รูปที่ 4.2 ไตรเมทิลอลโพรเพนเตตระโอลเอทที่ได้จากการทำปฏิกิริยาที่ใช้ ก. Amberlyst 35  
ข. กรดซัลฟิวริก ค. กรดพาราโทลูอินซัลโฟนิก เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 4.2 ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

จากในหัวข้อที่แล้วเมื่อได้ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมคือ กรดพาราโทลูอินซัลโฟนิค ในหัวข้อนี้จะศึกษาปริมาณของกรดพาราโทลูอินซัลโฟนิคที่ส่งผลต่อค่าการแปลงผันทางเคมีสมมูลโดย ปริมาณความเข้มข้นที่ศึกษามี 3 ความเข้มข้นดังที่กล่าวไปในหัวข้อที่ 3.2.2 ซึ่งผลการทดลองแสดงใน รูปของกรดโอเลอิกที่ถูกทำปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 เปอร์เซ็นต์ของกรดโอเลอิกในปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไตรเมทิลอลิโพรเพนไตรโอเลอเทที่ ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น (▲) ร้อยละ 0.1 (●) ร้อยละ 0.25 และ (x) ร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก ที่เวลาต่างๆ

จากรูปที่ 4.3 จะเห็นว่า ความชันในช่วงแรกของการทำปฏิกิริยาจากทั้ง 3 กราฟจะมีความชันสูงซึ่งแสดงถึงความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากในตอนเริ่มต้นนั้นยังมีความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองที่สูง ดังนั้นโอกาสที่หมู่ไฮดรอกซิลของไตรเมทิลอลิโพรเพนและหมู่คาร์บอกซิลิกของกรดโอเลอิกที่จะมาทำปฏิกิริยากันจึงสูง จึงเห็นปริมาณของกรดโอเลอิกที่ลดลงอย่างรวดเร็วเนื่องจากการทำปฏิกิริยาในช่วงแรกเป็นไปอย่างว่องไว แต่หลังจาก 60 นาทีจะเห็นว่ากรดโอเลอิกเริ่มมีการเปลี่ยนแปลงน้อยลง แสดงถึงความเข้มข้นของหมู่ไฮดรอกซิลที่ลดลง เนื่องจากปริมาณของกรดโอเลอิกเมื่อคำนวณแล้วนั้นยังสามารถทำปฏิกิริยาต่อไปได้อีก แต่จากกราฟจะเห็นว่ากรดโอเลอิกไม่มีการลดลงอีก ดังนั้นจึงสรุปได้ว่ากรดไขมันที่ไม่ลดลงอีกเนื่องมาจากไม่มีหมู่ไฮดรอกซิลเหลือในการทำปฏิกิริยา และไม่ถูกจำกัดด้วยสมดุลของปฏิกิริยาเคมี

จากผลการทดลองพบว่า ปริมาณของกรดโอเลอิกสุดท้ายที่ทำปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นของกรดพาราโทลูอินซัลโฟนิคแตกต่างกันนั้น สิ้นสุดลงที่ความเข้มข้นกรดโอเลอิกแตกต่างกัน โดยที่มีการใช้ปริมาณสารตั้งต้นและโทลูอินในการทำปฏิกิริยาที่เท่ากัน แตกต่างกันเพียงปริมาณของกรดเอกลสารนี้เป็นเอกลสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกลสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

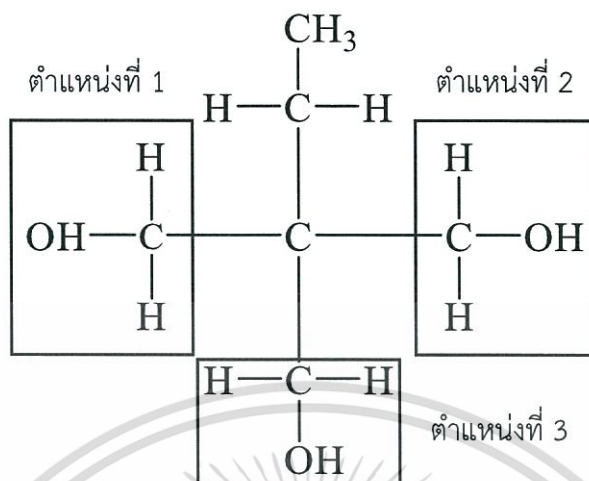
พาราโทลูอินซัลโฟนิคที่ใส่ ซึ่งในความเป็นจริงแล้วอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นควรจะส่งผลต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยาเพียงอย่างเดียว แต่จากรูปที่ 4.3 จะเห็นว่าปริมาณกรดโอเลอิกที่คงเหลือจากการทำปฏิกิริยาไม่เท่ากัน ดังนั้นจึงเกิดสมมติฐานในการทดลองอยู่ 2 แบบที่ผู้วิจัยตั้งไว้ดังนี้ ประการแรก คือ ไตรเมทิลอลโพรเพนที่ใส่นั้นดูดความชื้น และประการที่สองคือ หมูไฮดรอกซิลได้ถูกทำปฏิกิริยาไปจนหมดไม่เหลือในปฏิกิริยาแล้ว

จากสมมติฐานอันแรกที่ทางผู้วิจัยสงสัยว่าไตรเมทิลอลโพรเพนนั้นดูดความชื้นจึงทำให้ปริมาณสารที่ซั่งได้นั้นมีปริมาณน้ำติดมาด้วย ทำให้ปริมาณของไตรเมทิลอลโพรเพนน้อยกว่าน้ำหนักที่ซั่งได้จริง จึงส่งผลให้มีหมูไฮดรอกซิลที่ทำปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอกซิลิกมีน้อยกว่าความเป็นจริง ซึ่งไตรเมทิลอลโพรเพนนั้นโดยธรรมชาติของสารนั้นเป็นสารที่มีความสามารถในการดูดความชื้น (Hygroscopic) ดังนั้นการพิสูจน์สมมติฐานนี้ทำได้โดยการซั่งน้ำหนักของไตรเมทิลอลโพรเพนที่ทำการไล่ความชื้นออกจากสารแล้ว นำมาใส่ภาชนะที่เปิดสู่บรรยากาศเป็นเวลา 15 นาที เพื่อทดสอบว่าไตรเมทิลอลโพรเพนดูดความชื้นไปเท่าไร เนื่องจากก่อนการทำปฏิกิริยานั้นผู้วิจัยได้เตรียมสารตั้งต้นตัวทำละลาย และตัวเร่งปฏิกิริยาลงในเครื่องปฏิกรณ์พร้อมกัน ซึ่งการเตรียมไตรเมทิลอลโพรเพนจะทำการซั่งในภาชนะที่บรรจุโดยทุกครั้งจะมีการเปิดภาชนะประมาณ 30 ถึง 60 วินาที หลังจากนั้นก็ทำการไล่อากาศออกจากภาชนะและทำการปิดภาชนะเพื่อป้องกันการดูดความชื้นของไตรเมทิลอลโพรเพน ซึ่งช่วงเวลา 30 ถึง 60 วินาทีดังกล่าวอาจมีความชื้นติดอยู่ในไตรเมทิลอลโพรเพนสะสม ซึ่งจากการซั่งน้ำหนักไตรเมทิลอลโพรเพนหลังจาก 15 นาที พบว่า ไตรเมทิลอลโพรเพนนั้นมีการดูดความชื้นประมาณร้อยละ 5 โดยมวล ซึ่งถ้าคำนวณเป็นมวลของไตรเมทิลอลโพรเพนที่หายไปนั้นจะทำให้กรดโอเลอิกที่วัดได้นั้นมีความผิดพลาดร้อยละ 3 ซึ่งจากกราฟในรูปที่ 4.4 เมื่อนำมาคำนวณค่าการแปลงผันทางเคมีที่สมมูลในการทำปฏิกิริยาจากการใช้พาราโทลูอินซัลโฟนิคที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.1 0.25 และ 0.5 โดยมวลเป็น ร้อยละ 39.5 72.7 และ 82.9 ตามลำดับ เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่นที่สามารถทำได้ร้อยละ 96 ขึ้นไป ดังนั้นถึงแม้ว่าไตรเมทิลอลโพรเพนจะมีความชื้นติดมาด้วย ค่าการแปลงผันทางเคมีที่สมมูลในการทำปฏิกิริยาควรจะอยู่ที่ประมาณร้อยละ 90 ขึ้นไป ดังนั้นสมมติฐานนี้จึงตกไป

ส่วนในสมมติฐานที่สองนั้นผู้วิจัยได้ศึกษาปฏิกิริยาการเกิด Dehydration ของแอลกอฮอล์เพื่อเกิดเป็นอีเทอร์ดังที่กล่าวไปในหัวข้อที่ 2.4 จะเห็นว่าไตรเมทิลอลโพรเพนนั้นมีส่วนประกอบของหมูไฮดรอกซิล 3 หมู ซึ่งมีตำแหน่งในการทำปฏิกิริยา  $S_N2$  แบบปฐมภูมิทั้ง 3 ตำแหน่งดังแสดงในรูปที่ 4.5

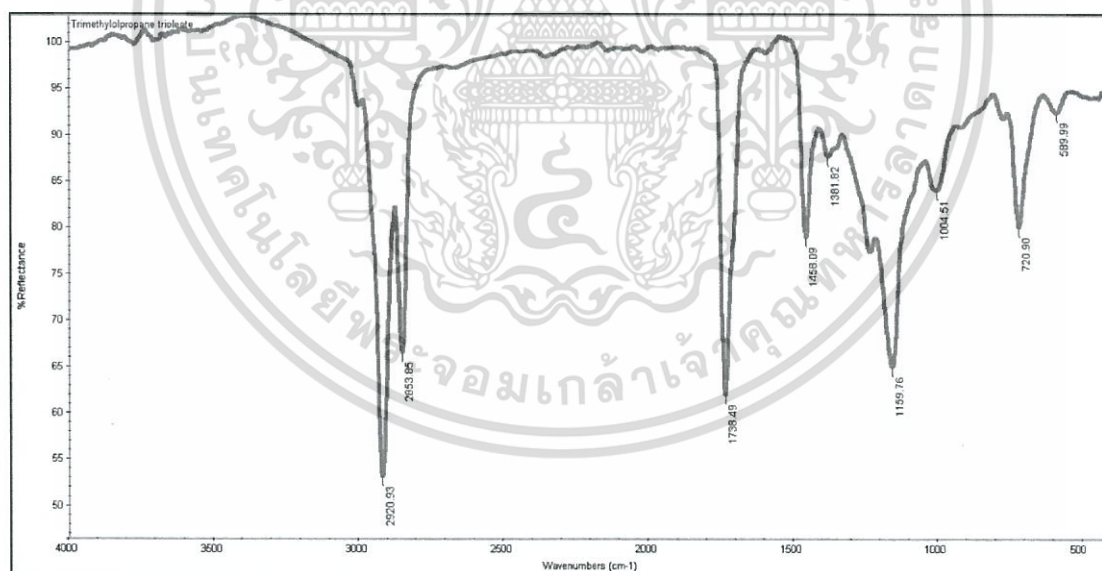
ซึ่งจากรูปที่ 4.5 ถึงแม้ว่าจะอะตอมที่อยู่ถัดจากคาร์บอนที่ติดกับหมูไฮดรอกซิลมีขนาดใหญ่ ซึ่งจะขัดขวางการเกิดปฏิกิริยา  $S_N2$  (Steric effect) ให้เกิดขึ้นได้ช้า แต่เนื่องจากอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยานั้นสูงถึง 126 องศาเซลเซียส จึงอาจสามารถเกิดปฏิกิริยา Dehydration ของหมูไฮดรอกซิลเพื่อเกิดเป็นอีเทอร์ได้ ซึ่งจากสมมติฐานนี้ จึงได้มีการนำตัวอย่างไปตรวจสอบหาหมูไฮดรอกซิลด้วยเครื่อง

FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) ดังรูปที่ 4.6 ปรากฏว่าไม่พบหมู่ไฮดรอกซิล



รูปที่ 4.4 ตำแหน่งในการทำปฏิกิริยา  $S_N2$  ของไตรเมทิลอลโพรเพน

เหลือในปฏิกิริยา ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่ากรดไขมันที่เหลือในปฏิกิริยานั้นเนื่องจากไม่มีหมู่ไฮดรอกซิล คงเหลือในปฏิกิริยาเพื่อทำปฏิกิริยาต่อไปได้



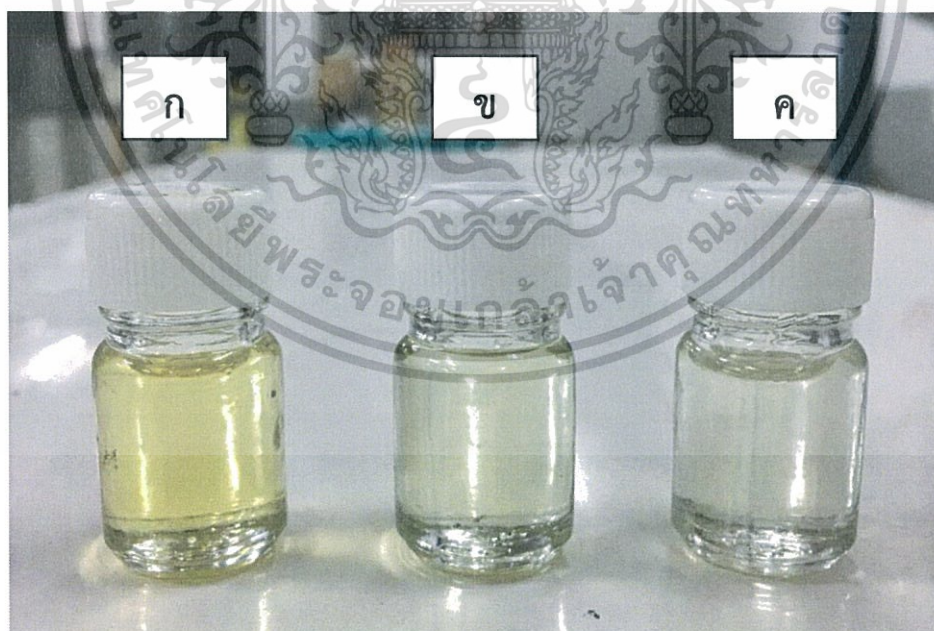
รูปที่ 4.5 IR-spectrum ของไตรเมทิลอลโพรเพนไตรโอเลเอทที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนระหว่างกรดโอเลอิกต่อไตรเมทิลอลโพรเพนเป็น 3.3 ต่อ 1 โมล กรดพาราโทลูอินซิลโฟนิกร้อยละ 0.25 โดยมวล อุณหภูมิ 136 องศาเซลเซียส

ดังนั้นเมื่อทราบว่ากรดโอเลอิกที่คงเหลืออยู่ในปฏิกิริยาเป็นจำนวนมากนั้นเป็นเพราะว่าไม่มีหมู่ไฮดรอกซิลในการทำปฏิกิริยาเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงคือ ปฏิกิริยาการเกิดอีเทอร์ หรือ Dehydration ของหมู่ไฮดรอกซิล เมื่อกลับมาดูกราฟในรูปที่ 4.4 จะเห็นว่าปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ที่น้อยนั้น จะเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันน้อยเนื่องจากกรดโอเลอิกนั้นถูกใช้ทำปฏิกิริยาน้อยเมื่อเทียบกับการใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เยอะกว่า จึงสามารถสรุปได้ว่า ปริมาณของกรดพาราโทลูอินซัลโฟนิคที่ใส่ลงไปในการปฏิกิริยานั้นมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง ผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ที่ได้จะมีปริมาณมากขึ้นและเกิดปฏิกิริยาการเกิดอีเทอร์น้อยลงเมื่อใส่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น

แต่ในขณะที่การเพิ่มกรดพาราโทลูอินซัลโฟนิคเพื่อเพิ่มผลได้ของผลิตภัณฑ์เอสเทอร์แล้ว ถ้าหากในระบบมีปริมาณกรดพาราโทลูอินซัลโฟนิคที่มากเกินไปก็จะทำให้เกิดโอกาสที่กรดโอเลอิกจะทำปฏิกิริยากับกรดพาราโทลูอินซัลโฟนิคแล้วเกิดสารมีสี ทำให้น้ำมันที่สังเคราะห์ได้มีสีเข้มไม่สามารถนำไปใช้ในเชิงพาณิชย์ได้ ซึ่งสีของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์โดยใช้ปริมาณกรดพาราโทลูอินที่ต่างกัน แสดงดังรูปที่ 4.6

ดังนั้นหากดูสีของผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเห็นว่าความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้มีสีที่เข้มขึ้นตามปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น ดังนั้นการศึกษาอิทธิพลต่อไปจะใช้ความเข้มข้นของกรดพาราโทลูอินซัลโฟนิคร้อยละ 0.25 โดยน้ำหนัก ถึงแม้ว่าสีของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้กรดพาราโทลูอินซัลโฟนิคร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนักจะมีสีที่ใสกว่า แต่เนื่องจากค่าการแปลงผันทางเคมีที่สมมูลในการทำปฏิกิริยาที่ได้มีน้อยกว่ามาก เมื่อเปรียบเทียบกับความเข้มข้นร้อยละ 0.25 และ 0.5 ที่แตกต่างกันเพียงร้อยละ 10.2 จึงเลือกใช้ปริมาณกรดพาราโทลูอินซัลโฟนิคร้อยละ 0.25 โดยน้ำหนัก

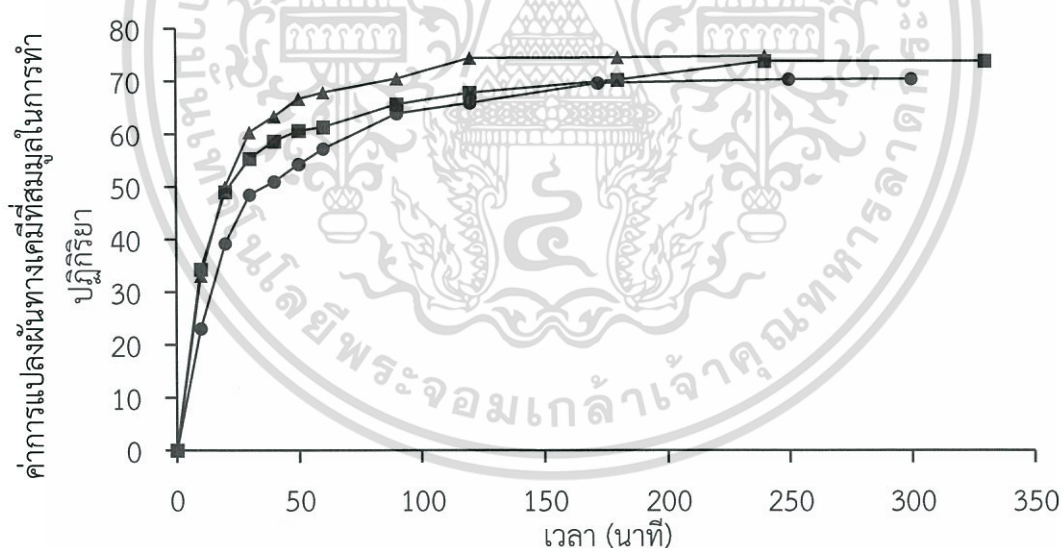


รูปที่ 4.6 ไตรเมทิลอลโพรเพนไตรโอเลอที่ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาโดยใช้ปริมาณของกรดพาราโทลูอินซัลโฟนิคร้อยละ ก. 0.5 ข. 0.25 และค. 0.1 โดยน้ำหนัก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 4.3 อิทธิพลของอุณหภูมิที่ทำให้ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

ในหัวข้อนี้จะศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 120 126 และ 136 องศาเซลเซียส ทำโดยการปรับปริมาณของโพลีอินที่ใส่ลงไปในการปฏิกิริยาที่แสดงดังหัวข้อที่ 3.2.3 ซึ่งผลการทดลองแสดงในรูปของค่าการแปลงผันทางเคมีที่สมมูลในการทำปฏิกิริยาที่เวลาต่างๆดังรูปที่ 4.7 จากผลการทดลองจะเห็นว่าอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยานั้นจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่ทำให้ปฏิกิริยาที่สูงขึ้น ซึ่งนอกจากอัตราเร็วของปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นเนื่องจากอุณหภูมิแล้ว ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตั้งต้นในปฏิกิริยาที่ใช้อุณหภูมิสูงกว่ามีความเข้มข้นสูงกว่าปฏิกิริยาที่ใช้อุณหภูมิต่ำกว่า เนื่องจากในปฏิกิริยาที่ทำในอุณหภูมิสูงกว่าจะใช้อัตราส่วนระหว่างโพลีอินต่อสารตั้งต้นที่น้อยกว่าปฏิกิริยาที่ทำในอุณหภูมิต่ำกว่า ซึ่งทำให้โอกาสการเกิดปฏิกิริยามีมากขึ้น ในขณะที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่สูงกว่าทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น จากการทดลองพบว่า ที่อุณหภูมิ 120 126 และ 136 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยาจะสิ้นสุดที่เวลา 250 240 และ 120 นาที ตามลำดับ และค่าการแปลงผันทางเคมีที่สมมูลในการทำปฏิกิริยาสุดท้ายมีค่าเท่ากับ 70.4 73.8 และ 74.8 ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นว่าค่าการแปลงผันทางเคมีที่สมมูลในการทำปฏิกิริยาจากการทำปฏิกิริยาทั้ง 3 อุณหภูมินั้นมีค่าใกล้เคียงกัน ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยานั้นไม่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง

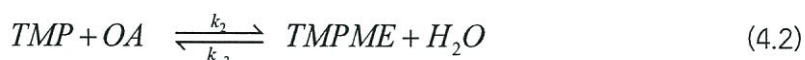
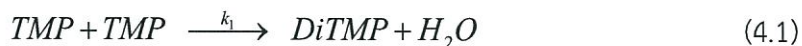


รูปที่ 4.7 ค่าการแปลงผันทางเคมีที่สมมูลในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ (●) 120 องศาเซลเซียส (■) 126 องศาเซลเซียส และ (▲) 136 องศาเซลเซียส ปริมาณกรดพาราโพลีอินซัลโฟนิกร้อยละ 0.25 โดยน้ำหนัก

เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นนอกจากจะได้ไตรเมทิลอลโพรเพนไตรโอเลเอทแล้วนั้น ยังเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่เป็นไปได้ คือ ไดเมทิลอลโพรเพนเตตระโอเลเอท (Di-trimethylolpropane tetraoleate) เนื่องจากการเกิด Dehydration ของไตรเมทิลอลโพรเพนจะเกิดเป็นไตรเมทิลอลโพรเพนเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สว่นไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไดเมอร์ (Trimethylolpropane dimer) ซึ่งไตรเมทิลอลโพรเพนไดเมอร์ 1 โมเลกุลจะมีหมู่ไฮดรอกซิล 4 หมู่

ดังนั้นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นทั้งหมดจะมี 8 ปฏิกิริยา ดังนี้



เมื่อ	<i>TMP</i>	คือ ไตรเมทิลอลโพรเพน
	<i>DiTMP</i>	คือ ไตรเมทิลอลโพรเพนไดเมอร์
	<i>TMPME</i>	คือ ไตรเมทิลอลโพรเพนโมโนเอสเทอร์
	<i>TMPDE</i>	คือ ไตรเมทิลอลโพรเพนไดเอสเทอร์
	<i>TMPTE</i>	คือ ไตรเมทิลอลโพรเพนไตรเอสเทอร์
	<i>DiTMPME</i>	คือ ไตรเมทิลอลโพรเพนไดเมอร์โมโนเอสเทอร์
	<i>DiTMPDE</i>	คือ ไตรเมทิลอลโพรเพนไดเมอร์ไดเอสเทอร์
	<i>DiTMPTE</i>	คือ ไตรเมทิลอลโพรเพนไดเมอร์ไตรเอสเทอร์
	<i>DiTMPTE</i>	คือ ไตรเมทิลอลโพรเพนไดเมอร์เตตระเอสเทอร์
	$H_2O$	คือ น้ำ
	<i>OA</i>	คือ กรดโอเลอิก
	$k_1$	คือ ค่าคงที่อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันของไตรเมทิลอลโพรเพน
	$k_n$ และ $k_{-n}$	คือ ค่าคงที่อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าและปฏิกิริยาย้อนกลับของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ( $n = 2, 3, \dots, 8$ )

เนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนั้นมี 3 ปฏิกิริยาหลักในการสังเคราะห์ไตรเมทิลอลโพรเพนไตรโอสเทอ นั้นคือปฏิกิริยาในสมการที่ 4.2 4.3 และสมการที่ 4.4 และปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นทั้งหมด 5 ปฏิกิริยา ซึ่งเป็นปฏิกิริยาต่อเนื่องกัน ดังนั้นการหาค่าตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ทางเคมีของปฏิกิริยาเอกสารเป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดังกล่าวจึงมีความซับซ้อน และเนื่องจากการตรวจวัดหาปริมาณสารแต่ละชนิดไม่สามารถทำได้ครบ ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้นำผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ ณ เวลาต่างๆไปวิเคราะห์หาปริมาณสารแต่ละชนิดด้วยวิธีการวิเคราะห์ด้วย HPLC (High Performance Liquid Chromatography) [Lee K. W. Y. et. al. (2013)] และ GC (Gas Chromatography) [Yunus R. et. al. (2002)] แต่ไม่สามารถวิเคราะห์สารแต่ละชนิดเชิงปริมาณได้ ดังนั้นจึงไม่สามารถศึกษาหาตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ทางเคมีของการสังเคราะห์ไตรเมทิลอลโพรเพนไตรโอเลเอทได้อย่างถูกต้อง

อย่างไรก็ดี เมื่อนำผลิตภัณฑ์น้ำมันที่สังเคราะห์ได้มาทำให้บริสุทธิ์ โดยการสกัดแยกกรดโอเลอิก ที่คงเหลือจากผลิตภัณฑ์ พบว่าน้ำมันที่สังเคราะห์ได้มีคุณสมบัติทางกายภาพ แสดงดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 คุณสมบัติทางกายภาพของน้ำมันไตรเมทิลอลโพรเพนไตรโอเลเอทที่สังเคราะห์ได้เปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่น

คุณสมบัติ	ในงานวิจัยนี้	Wu Y. et. al. (2014)	Commercial product*
ความหนืดที่ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส (เซนติสโตกร)	53.73	51.36	45-55
ความหนืดที่ อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส (เซนติสโตกร)	10.16	10.11	9-10
ค่าดัชนีความหนืด	180	189	180
ค่ากรด (มิลลิกรัม KOH/กรัม)	0.56	0.39	1
จุดวาบไฟ (องศาเซลเซียส)	มากกว่า 200	309	300

\*ข้อมูลจากบริษัท Shanghai Yancui Import And Export Corporation

จากตารางที่ 4.2 จะเห็นว่าคุณภาพของน้ำมันหล่อลื่นไตรเมทิลอลโพรเพนไตรโอเลเอทที่สังเคราะห์ได้นั้น มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับไตรเมทิลอลโพรเพนไตรโอเลเอทที่ใช้ในเชิงพาณิชย์ แต่อาจต้องมีการนำน้ำมันหล่อลื่นที่สังเคราะห์ได้นั้นไปทำการลดปริมาณกรดในน้ำมันโดยการผ่านเรซินแลกเปลี่ยนไอออน [Negendramma P. (2011)] เพื่อนำไปใช้ในงานที่กำหนดค่าความเป็นกรดของน้ำมันหล่อลื่นมีค่าต่ำกว่านี้

## สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

### 5.1 สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์น้ำมันหล่อลื่นชีวภาพไตรเมทิลลอลโพรเพนไตรโอเลอเทจจากกรดโอเลอิกซึ่งเป็นกรดไขมันที่ได้มาจากน้ำมันปาล์มกับไตรเมทิลลอลโพรเพนซึ่งเป็นพอลิโออลที่มีหมู่แอลกอฮอล์โดยการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน โดยในงานวิจัยนี้ใช้อัตราส่วนระหว่างกรดโอเลอิกและไตรเมทิลลอลโพรเพนเป็น 3.3 ต่อ 1 โดยโมล ซึ่งทำในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะโดยใช้โทลูอินเป็นตัวทำละลายและเป็นตัวนำน้ำออกจากปฏิกิริยา จากการศึกษาหาชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมนั้นคือ กรดพาโทลูอินซัลโฟนิก เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวนั้นสามารถละลายในสารตั้งต้นทั้งสองซึ่งมีความมีขี้ที่แตกต่างกันสูง ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใส่ลงไปในการปฏิกิริยานั้นส่งผลต่อค่าการแปลงผันทางเคมีที่สมมูลในการทำปฏิกิริยา เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง นั่นคือปฏิกิริยา Dehydration ของไตรเมทิลลอลโพรเพน ซึ่งปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากขึ้นจะช่วยทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงน้อยลง แต่จะทำให้สีของผลิตภัณฑ์ที่ได้นั้นเข้มขึ้นตามไปด้วย ซึ่งปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในงานวิจัยนี้คือที่ปริมาณร้อยละ 0.25 โดยมวล และอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา คือ 136 องศาเซลเซียส ที่อุณหภูมินี้จะใส่โทลูอินในการทำปฏิกิริยาร้อยละ 29.1 โดยมวล เมื่อนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปทำการวัดคุณสมบัติทางกายภาพพบว่า ผลิตภัณฑ์น้ำมันหล่อลื่นที่สังเคราะห์ได้นั้นมีคุณสมบัติที่ใกล้เคียงกับน้ำมันหล่อลื่นที่ใช้งานในเชิงพาณิชย์

### 5.2 ข้อเสนอแนะ

จากการทดลองการหาชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม เนื่องจาก Amberlyst 35 นั้นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดของแข็ง ดังนั้นในการทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะจึงอาจจะไม่เหมาะสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ อาจจะทำการปฏิกิริยาโดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปบรรจุในเบดบรรจุแล้วทำการผสมสารและให้อุณหภูมิแก่สารตั้งต้นก่อนนำไปผ่านเบดที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาดีขึ้น หรืออาจจะทำการทำปฏิกิริยาแบบกะโดยการวนสารที่ออกมาจากเบดกลับเข้าไปทำปฏิกิริยาซ้ำ เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้สมบูรณ์ และทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำที่ประมาณ 75-90 องศาเซลเซียส ในภาวะสุญญากาศแทนการเอาน้ำออกจากปฏิกิริยาโดยการให้โทลูอินเป็นตัวพาไอน้ำออก เนื่องจากความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สูงเนื่องจากการใช้แบบเบดบรรจุ การใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ต่ำจะช่วยให้การเกิด Dehydration ของไตรเมทิลลอลโพรเพนเกิดขึ้นไม่ได้ และลดการเกิดสารที่มีสีเนื่องจากการทำปฏิกิริยาระหว่างกรดโอเลอิกและตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บรรณานุกรม

- สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร. 2015. สถานการณ์สินค้าเกษตรที่สำคัญและแนวโน้ม ปี 2559. ประเทศไทย.
- AOCS. 1997. Ca 5a-40: Free Fatty Acids. In: **Official Methods and Recommended Practices of the AOCS**. 5<sup>th</sup>. Illinois: American Oil Chemist's Society Press.
- Asadauskas S., Erhan S. Z. 1999. "Depression of Pour Points of Vegetable Oils by Blending with Diluents Used for Biodegradable lubricants". **Journal of the American Oil Chemists' Society**. 76 (3): 313-316.
- Bart, S. Cavallaro and E. Gucciardi. 2013. **Biolubricants: Science and technology**. United Kingdom. Woodhead Publishing Series.
- Berrios M., Siles J., Martin M. A., Martin A. 2007. "A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil". **Fuel**. 86 (15): 2383-2388.
- David K. 2015. **Organic Chemistry**. 2<sup>nd</sup>. USA. John Wiley and Sons.
- Lee K. W. Y., Porter C. J. H., Boyd B. J. 2013. "A Simple Quantitative Approach for the Determination of Long and Medium Chain Lipids in Bio-relevant Matrices by High Performance Liquid Chromatography with Refractive Index Detection". **American Association of Pharmaceutical Scientists**. 14 (3):927-934.
- Liu Y., Lotero E., Goodwin Jr. J. G. 2006. "Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification". **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. 245 (1-2): 132-140.
- Madanhire I., Mbohwa C. 2016. **Mitigating Environmental Impact of Petroleum Lubricants**. Switzerland. Springer Nature.
- Marchetti J.M., Errazu A.F. 2008. "Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides". **Biomass and Bioenergy**. 32 (9): 892-895.
- Negendramma P. 2011. "Study of pentaerythritol tetraoleate ester as industrial gear oil". **Lubrication Science**. 23 (8): 355-362.

## บรรณานุกรม (ต่อ)

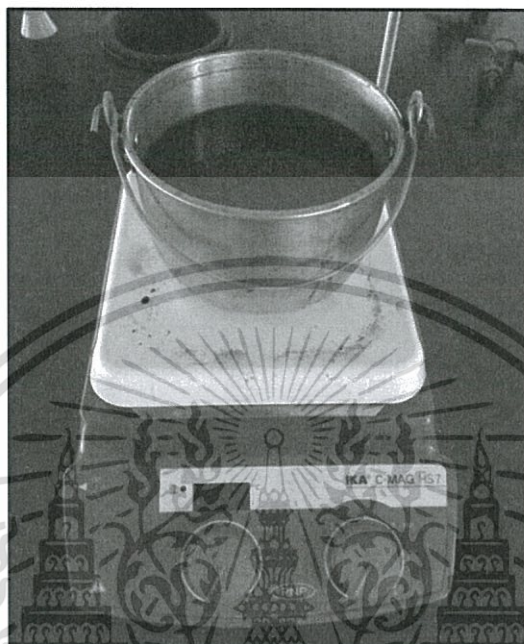
- Nowicki J., Stanczyk D., Drabik J., Mosiewski J. M. 2016. "Synthesis of Fatty Acid Esters of Selected Higher Polyols Over Homogeneous Metallic Catalysts". **Journal of the American Oil Chemists' Society**. 93 (7): 973-981.
- Pansuwan T., Kitchaiya P. 2017. "Synthesis of Pentaerythritol Fatty Acid Ester as Biolubricant". **The International Conference on Engineering and Applied Sciences**. Conference Proceedings: TICEAS-2751 (158-162).
- Ramos J. M., Fernandez M. C., Casas A., Rodriguez L., Perez A. 2009. "Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties". **Bioresource Technology**. 100: 261-268.
- Rudnick R. L. 2013. **SYNTHETICS, MINERAL OILS, and BIO-BASED LUBRICANTS: Chemistry and Technology**. 2<sup>nd</sup>. USA. CRC Press.
- Theo Mang and Wilfried Dresel. 2007. **Lubricants and Lubrication**. 2<sup>nd</sup>. Germany. WILEY-VCH.
- Wilkes O. J. 2012. **FLUID MECHANICS FOR CHEMICAL ENGINEERS with Microfluidics and CFD**. 2<sup>nd</sup>. USA. Pearson Education.
- Wu Y., Li W., Wang X. 2014. "Synthesis and properties of trimethylolpropane trioleate as lubricating base oil". **Lubrication Science**. 27 (6): 369-379.
- Yunnus R., Fakhru'l-Razi A., Ooi T. L., Omar R., Idris A. 2005. "Synthesis of Palm Oil Based Trimethylolpropane Esters with Improved Pour Points". **Industrial & Engineering Chemistry Research**. 44 (22): 8178-8183.
- Yunus R., Ooi T., Fakhru'l-Razi A., Basri S. 2002. "A Simple Capillary Column GC Method for Analysis of Palm Oil-Based Polyol Esters". **Journal of the American Oil Chemists' Society**. 79 (11): 1075-1080.



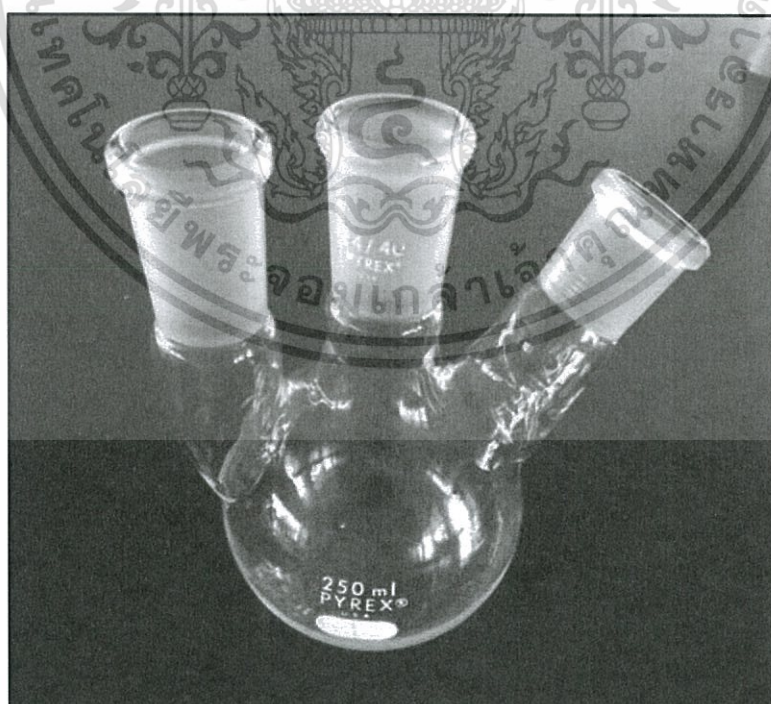
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ก.

## อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

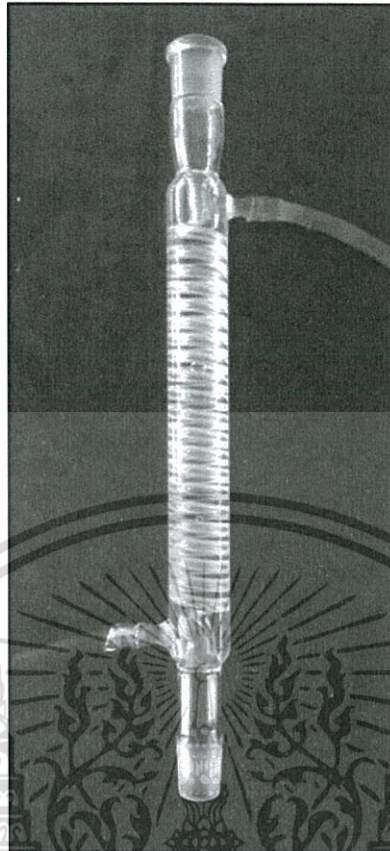


รูปที่ ก.1 อ่างน้ำมันและเครื่องฮีตเตอร์ (Heater) ที่สามารถปั่นกวนแม่เหล็ก (Magnetic stirrer) ได้

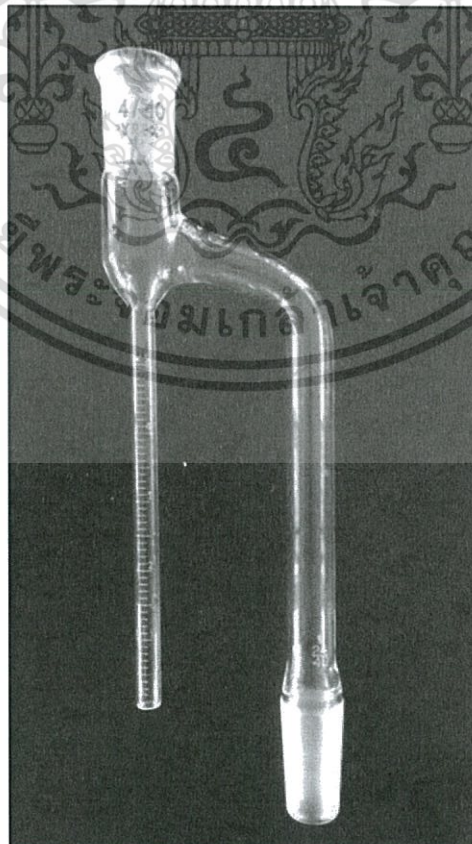


รูปที่ ก.2 เครื่องปฏิกรณ์ขวดสามคอขนาด 250 มิลลิลิตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ก.3 คอนเดนเซอร์



รูปที่ ก.4 ข้อต่อแก้วดินแอนดสตาร์ค

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับงานวิจัยและเป็นเอกสารที่สงวนไว้ใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-นามสกุล	นายธนบูรณ์ ปั้นสุวรรณ
วัน เดือน ปีเกิด	24 พฤศจิกายน 2535 ที่กรุงเทพฯ
ที่อยู่	25/29 หมู่บ้านฟลาเวอร์โฮม ซอยวัดสลักเหนือ ถนนติวานนท์ ตำบลบ้านใหม่ อำเภอปากเกร็ด จังหวัดนนทบุรี 11120 โทร. 0946904664
ประวัติการศึกษา	2555 วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง 2556 วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี
ความชำนาญเฉพาะด้าน	1.) การสังเคราะห์เอสเทอร์ 2.) เคมีอินทรีย์
ประสบการณ์การทำงานและผลงานวิจัย	
พ.ศ.2554	ฝึกงานในตำแหน่ง operator ที่ศูนย์พัฒนาปิโตรเลียมภาคเหนือ กรมการ พลังงานทหาร
พ.ศ.2560	งานประชุมวิชาการนานาชาติ The International Conference on Engineering and Applied Sciences

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้