การสังเคราะห์ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม

2263379310

นายสุรพจน์ เกตุคง

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2556
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

5472141423

SYNTHESIS OF TRIMETHYLOLPROPANE ESTERS OVER MIXED METAL OXIDE CATALYST

Mr. Surapoj Katekong

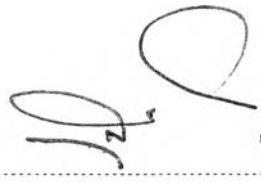
2263379310

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer Science
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2013

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม
โดย	นายสุรพจน์ เกตุคง
สาขาวิชา	ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย

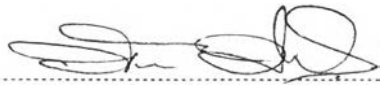
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต



.....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

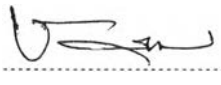
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



.....ประธานกรรมการ

(ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ)

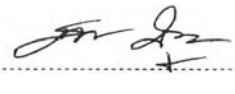


.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย)

.....กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.นวลพรรณ จันทรศิริ)



.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ดร.สุชาดา บุตรนาค)

สุรพจน์ เกตุคง : การสังเคราะห์ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม. (SYNTHESIS OF TRIMETHYLOLPROPANE ESTERS OVER MIXED METAL OXIDE CATALYST) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ. ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย, 95 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมฟลูออไรด์ (KF) บนตัวรองรับซนิดแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส (KF/HTC-500) เพื่อใช้สำหรับสังเคราะห์ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์ผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกศึกษาด้วยเทคนิคต่างๆ ได้แก่ การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ การสลายตัวทางความร้อน ฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟาเรดสเปกโทรสโกปี สแกนนิงอิเล็กตรอนไมโครสโกปี การวัดการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจน การไตเตรทแบบแฮมเมทท์ (Hammett titration) และการคายคาร์บอน ไดออกไซด์ตามอุณหภูมิที่โปรแกรม พบว่า KF/HTC-500 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส (KF/HTC-500(500)) แสดงสมบัติความเป็นเบสสูง เนื่องจากปรากฏตำแหน่งเบส ได้แก่ ออกไซด์ผสมของ Mg-Al K_2O $KMgF_2$ O^{2-} และ F^- และมีพื้นที่ผิวจำเพาะและความพรุนสูง จากนั้นศึกษาภาวะในการสังเคราะห์ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์ พบว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่ส่งผลทำให้เกิดสบู่ขึ้นในผลิตภัณฑ์แต่การใช้ KF/HTC-500(500) ไม่ส่งผลทำให้เกิดสบู่ขึ้นในผลิตภัณฑ์และภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ C_8-C_{10} ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์และ C_{12}-C_{14} ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์ ในการใช้ KF/HTC-500(500) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สัดส่วนโดยโมลของเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันต่อไตรเมทิลอลโพรเพนเท่ากับ 3.5:1, ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา KF/HTC-500(500) เท่ากับ 5% โดยมวล, อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส, เวลาในการทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง และภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ให้การเปลี่ยนเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน C_8-C_{10} และเท่ากับ 99.9% โดยมวล และผลได้ของไตรเอสเทอร์เท่ากับ 81% โดยมวล ขณะที่การเปลี่ยนเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน C_{12}-C_{14} เท่ากับ 99.9% โดยมวล และผลได้ของไตรเอสเทอร์เท่ากับ 81% โดยมวล

2263379310

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต .....

ปีการศึกษา 2556 ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก .....

5472141423 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE
KEYWORDS: TRIMETHYLOLPROPANE ESTERS / MG-AL LAYER DOUBLE HYDROXIDE / TRANESTERIFICATION

SURAPOJ KATEKONG: SYNTHESIS OF TRIMETHYLOLPROPANE ESTERS OVER MIXED METAL OXIDE CATALYST. ADVISOR: ASST. PROF. CHAWALIT NGAMCHARUSSRIVICHAI, Ph.D., 95 pp.

The present thesis studied the preparation of catalyst for synthesis of trimethylolpropane esters via tranesterification. The catalyst was prepared by doping KF on Mg-Al layer double hydroxide calcined at 500 ^{0}C as supported catalyst (KF/HTC-500). KF/HTC-500 was characterized by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric/ differential thermal analysis (TG/DTA), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), Hammett titration method, N_2 adsorption-desorption measurement and temperature-programmed desorption of CO_2 (CO_2-TPD). The results showed that the KF/HTC-500 calcined at 500 ^{0}C (KF/HTC-500(500)) showed high basicity due to the presence of active sites such as Mg-Al mixed oxide, K_2O, $KMgF_2$, O^{2-} and F^-. Moreover, this catalyst showed high specific surface area and porosity. Unlike homogeneous catalysis, using KF/HTC-500(500) in the synthesis of trimethylolpropane did not produce soap in the product mixture. The suitable conditions for the synthesis of C_8-C_{10} trimethylolpropane esters (C_8-C_{10} TMP esters) and C_{12}-C_{14} trimethylolpropane esters (C_{12}-C_{14} TMP esters) using KF/HTC-500(500) were the molar ratio of FAME:TMP; 3.5:1, amount of catalyst; 5 wt.%, temperature; 170 ^{0}C, time; 8 hand under N_2 flow. These conditions gave the highest C_8-C_{10} FAME conversion of 99.9 wt.% and triester yield of 81 wt.% while the highest C_{12}-C_{14} FAME conversion of 99.9 wt.% and triester yield of 81 wt.%.

2263379310

Field of Study: Petrochemistry and Polymer Science
Academic Year: 2013

Student's Signature Surapoj Katekong
Advisor's Signature Chawalit Ngamcharussrivichai

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ได้กรุณาสละเวลาให้คำปรึกษา คำแนะนำ ข้อคิดเห็นต่างๆรวมทั้งให้กำลังใจในการทำวิจัยมาโดยตลอดจนทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี และขอขอบพระคุณคณาจารย์คณะวิทยาศาตร์ทุกท่าน ที่ให้คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่างๆในการวิจัย รวมทั้งให้การอบรมสั่งสอนด้านวิชาการตลอดมา

กราบขอบพระคุณศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร. นวลพรรณ จันทรศิริ และ ดร. สุชาดา บุตรนาค กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณารับเชิญเป็นกรรมการสอบ ตลอดจนให้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะและความคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ต่อการวิทยานิพนธ์อย่างยิ่ง

ขอขอบคุณบุคลากรคณะวิทยาศาสตร์ทุกท่านที่ได้กรุณาอำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการและช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ พี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำปรึกษา ให้ความช่วยเหลือและเป็นกำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์ให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา รวมถึงผู้มีพระคุณทุกท่านที่สั่งสอน ให้คำแนะนำ และให้การสนับสนุนด้านต่างๆเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

2263379310

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย ..... ง

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ ..... จ

กิตติกรรมประกาศ ..... ฉ

สารบัญ ..... ช

สารบัญตาราง 1

สารบัญรูป 3

บทที่ 1 บทนำ 1

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา 1

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย 3

1.3 ขอบเขตของการวิจัย 3

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ 3

1.5 วิธีดำเนินการวิจัย 3

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 5

2.1 สารหล่อลื่น 5

2.2 สารหล่อลื่นสังเคราะห์ 6

2.3 สารหล่อลื่นสังเคราะห์ประเภทเอสเทอร์ 6

2.4 สมบัติทางกายภาพของสารหล่อลื่นสังเคราะห์ประเภทเอสเทอร์ 7

2.5 การใช้งานสารหล่อลื่นสังเคราะห์ประเภทเอสเทอร์ 10

2.6 สารหล่อลื่นสังเคราะห์ชนิดพอลิออลเอสเทอร์ 10

2.7 สมบัติทางกายภาพของพอลิออลเอสเทอร์ 11

2.8 การสังเคราะห์สารหล่อลื่นชนิดพอลิออลเอสเทอร์ 12

2.8.1 เอสเทอริฟิเคชัน (Esterification) 12

2.8.2 ทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (Transesterification) 13

2.9 หลักของเลอชาเตอลิเยร์สำหรับทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (Le chatelier's principle for transesterification) 18

2.10 การเร่งทรานส์เอสเทอริฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดและเบส 19

2.10.1 การเร่งทรานส์เอสเทอริฟิเคชันด้วยกรด 19

2283379310

หน้า

2.10.2 การเร่งทรานส์เอสเทอริฟิเคชันด้วยเบส 20
2.11 ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน 21
2.12 การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalysis) 23
2.13 เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ (Layered double hydroxide, LDH) 24
2.13.1 แมกนีเซียม–อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ (Mg-Al layered double hydroxide, Mg-Al LDH) 25
2.13.2 ประโยชน์ของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ 27
2.14 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 28
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย 32
3.1 สารเคมีที่ใช้ 32
3.1.1 สารเคมีในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา 32
3.1.2 สารเคมีที่ใช้ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน 32
3.1.3 สารเคมีในการวิเคราะห์สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ 32
3.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวเร่งตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ 33
3.2.1 การสังเคราะห์แมกนีเซียม–อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ .. 33
3.2.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา KF/HTC-500 33
3.2.3 การเตรียมรีไฮเดรต HTC-500 (rehydrated HTC-500) 34
3.3 เครื่องมือและเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ HTC-as และ KF/HTC-500 34
3.4 การสังเคราะห์น้ำมันหล่อลื่นชนิดพอลิออลเอสเทอร์ผ่านทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน 39
3.5 การวิเคราะห์น้ำมันหล่อลื่นชนิดพอลิออลเอสเทอร์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี 40
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง 44
4.1 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ HTC-as และ KF/HTC-500 44
4.1.1 ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ 44
4.1.2 โครงสร้างผลึก: X-ray diffraction (XRD) 44
4.1.3 การสลายตัวทางความร้อน: Thermogravimetric/differential thermal analysis (TG/DTA) 47

2263379310

หน้า

4.1.4 หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) 49

4.1.5 สัณฐานวิทยา: Scanning electron microscopy (SEM) 50

4.1.6 ความเป็นเบส: Hammett titration 52

4.1.7 การคายคาร์บอนไดออกไซด์ตามอุณหภูมิที่โปรแกรม: Temperature-programmed desorption of CO_2 (CO_2-TPD) 53

4.1.8 พื้นที่ผิวและความพรุน: N_2 adsorption-desorption measurement 54

4.2 การสังเคราะห์น้ำมันหล่อลื่นชนิดไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ชนิดเบสและตัวเร่ปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบส 57

4.2.1 การเปรียบเทียบลักษณะผลิตภัณฑ์จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ชนิดเบสและตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบส 57

4.2.2 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ C_8-C_{10} ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์ (C_8-C_{10} TMP esters) 59

4.3 การสังเคราะห์ C_8-C_{10} ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา HTC-as และ KF/HTC-500 : ผลของอุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา 59

4.4 ผลของภาวะในการทำทรานส์เอสเทอริฟิเคชันต่อการสังเคราะห์ ไตรเมทิลอลโพรเพน เอสเทอร์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ 64

4.4.1 ผลของอุณหภูมิของปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ C_8-C_{10} ไตรเมทิลอลโพรเพน เอสเทอร์ 64

4.4.2 ผลของสัดส่วนโดยโมลของ FAME ต่อ TMP ต่อการสังเคราะห์ C_8-C_{10} ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์ 67

4.4.3 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ C_8-C_{10} ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์ 70

4.4.4 ผลของเวลาต่อการสังเคราะห์ C_8-C_{10} ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์ 73

4.4.5 ผลของความดันต่อการสังเคราะห์ C_8-C_{10} ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา KF/HTC-500(500) 75

4.4.6 ผลของชนิดเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (FAME) ต่อการสังเคราะห์ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์ 77

4.5 การใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา KF/HTC-500(500) 79

2263379310

หน้า

บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง..... 82
รายการอ้างอิง..... 84
ภาคผนวก..... 85
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์..... 94

2263379310

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของสารหล่อลื่นสังเคราะห์ประเภทเอสเทอร์ 9
ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพที่สำคัญบางประการของพอลิออลเอสเทอร์ 12
ตารางที่ 2.3 ชนิดของเอสเทอร์ที่เป็นองค์ประกอบในเมทิลเอสเทอร์ที่เตรียมจากทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ 16
ตารางที่ 2.4 เปรียบเทียบสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ 22
ตารางที่ 2.5 ตัวอย่างสารประกอบเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ 25
ตารางที่ 2.6 ปฏิกิริยาที่ใช้เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา 28
ตารางที่ 2.7 องค์ประกอบของเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันในน้ำมันมะกอก น้ำมันเมล็ดเรพ และไขหมู 29
ตารางที่ 2.8 เปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพของนีโอเพนทิลเอสเทอร์และไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์ 29
ตารางที่ 3.1 ภาวะเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟในการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของพอลิออลเอสเทอร์ (C_8-C_{10} ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์) 42
ตารางที่ 3.2 ภาวะเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟในการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของพอลิออลเอสเทอร์ (C_{12}-C_{14} ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์) 43
ตารางที่ 4.1 ระยะห่างช่องว่างระหว่างชั้นที่เปลี่ยนแปลงภายหลังการอิมเพรคเนชันด้วยโพแทสเซียมฟลูออไรด์ 46
ตารางที่ 4.2 หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา HTC-as และ KF/HTC-500 ที่วิเคราะห์โดยเทคนิค FTIR 49
ตารางที่ 4.3 ความแรงและปริมาณเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ชนิดต่างๆ 52
ตารางที่ 4.4 พื้นที่ผิวจำเพาะและความพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ชนิดต่างๆ 56
ตารางที่ 4.5 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ C_8-C_{10} ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์ 61
ตารางที่ 4.6 ผลของอุณหภูมิในการเผา HTC-as ต่อการสังเคราะห์ C_8-C_{10} ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์ 62
ตารางที่ 4.7 ผลของอุณหภูมิในการเผา KF/HTC-500^c ต่อการสังเคราะห์ C_8-C_{10} ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์ 63
ตารางที่ 4.8 ผลของอุณหภูมิของปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ C_8-C_{10} ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์โดยใช้โซเดียมเมทอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา 65

2263379310

ตารางที่ 4.9 ผลของอุณหภูมิของปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ C_8-C_{10} ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์โดยใช้แคลเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา 65
ตารางที่ 4.10 ผลของอุณหภูมิของปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ C_8-C_{10} ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์โดยใช้ KF/HTC-500(500) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา..... 66
ตารางที่ 4.11 ผลของสัดส่วนโดยโมลของ FAME ต่อ TMP ต่อการสังเคราะห์ C_8-C_{10} ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์โดยใช้โซเดียมเมทอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา..... 68
ตารางที่ 4.12 ผลของสัดส่วนโดยโมลของ FAME ต่อ TMP ต่อการสังเคราะห์ C_8-C_{10} ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์โดยใช้แคลเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา..... 68
ตารางที่ 4.13 ผลของสัดส่วนโดยโมลของ FAME ต่อ TMP ต่อการสังเคราะห์ C_8-C_{10} ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์โดยใช้ KF/HTC-500(500) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา..... 69
ตารางที่ 4.14 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ C_8-C_{10} ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์โดยใช้โซเดียมเมทอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา 71
ตารางที่ 4.15 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ C_8-C_{10} ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์โดยใช้แคลเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา 71
ตารางที่ 4.16 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ C_8-C_{10} ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์โดยใช้ KF/HTC-500(500) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา..... 72
ตารางที่ 4.17 ผลของความดันต่อการสังเคราะห์ C_8-C_{10} ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์โดยใช้ KF/HTC-500(500) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา..... 78
ตารางที่ 4.18 ผลของชนิดเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันต่อการสังเคราะห์ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์โดยใช้ KF/HTC-500(500) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา 78
ตารางที่ 4.19 การใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา KF/HTC-500(500)[a] ต่อการสังเคราะห์ C_{12}-C_{14} ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์..... 80
ตารางที่ ก1.1 องค์ประกอบของเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน C_8-C_{10} วิเคราะห์โดย GC 90
ตารางที่ ก1.2 ค่า retention time ขององค์ประกอบในผลิตภัณฑ์ C_8-C_{10} ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์..... 90
ตารางที่ ก1.3 องค์ประกอบของเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน C_{12}-C_{14} วิเคราะห์โดย GC 91
ตารางที่ ก1.4 ค่า retention time ขององค์ประกอบในผลิตภัณฑ์ C_{12}-C_{14} ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์..... 91

2263379310

สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 1.1 การสังเคราะห์ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์ผ่านทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในภาวะเบส 2
รูปที่ 2.1 โครงสร้างทางเคมีของสารหล่อลื่นประเภทเอสเทอร์บางชนิด 7
รูปที่ 2.2 โครงสร้างทางเคมีของพอลิออลเอสเทอร์แต่ละชนิด 11
รูปที่ 2.3 กลไกการสลายตัวทางความร้อน 11
รูปที่ 2.4 ตัวอย่างกระบวนการผลิตพอลิออลเอสเทอร์ผ่านปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน 13
รูปที่ 2.5 ตัวอย่างกระบวนการผลิตพอลิออลเอสเทอร์ผ่านทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน 14
รูปที่ 2.6 โครงสร้างทางเคมีทั่วไปของเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน 15
รูปที่ 2.7 ทรานส์เอสเทอริฟิเคชันระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอล 15
รูปที่ 2.8 ชนิดของพอลิออล 17
รูปที่ 2.9 กลไกการเร่งทรานส์เอสเทอริฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด 19
รูปที่ 2.10 กลไกการเร่งทรานส์เอสเทอริฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส 20
รูปที่ 2.11 ขั้นตอนการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ 24
รูปที่ 2.12 ลักษณะโครงสร้างของแมกนีเซียม–อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์, $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3.4H_2O$ 25
รูปที่ 2.13 ชั้นโลหะแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์หรือชั้นบรูไซต์ 26
รูปที่ 2.14 โครงสร้างของ Mg-Al LDH 26
รูปที่ 2.15 การคืนโครงสร้างของ Mg-Al LDH (memory effect) 27
รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการสังเคราะห์ HTC-as 33
รูปที่ 3.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์ KF/HTC-500 34
รูปที่ 3.3 เครื่อง XRD ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 Discover 35
รูปที่ 3.4 เครื่อง Perkin Elmer Pyris Diamond thermogravimetric and differential thermal analyzer ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น Pyris Diamond 35
รูปที่ 3.5 เครื่อง Fourier transform infrared spectrometer ยี่ห้อ PerkinElmer รุ่น Spectrum One 36
รูปที่ 3.6 Scanning electron microscope (SEM) ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-5410LV 37
รูปที่ 3.7 เครื่อง Surface area and porosity analyzer ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น ASAP 2020 . 37
รูปที่ 3.8 เครื่อง Temperature-programmed desorption of CO_2 ยี่ห้อ Thermo Finnigan รุ่น 1100 38

2263379310

รูปที่ 3.9 การติดตั้งเครื่องปฏิกรณ์สำหรับสังเคราะห์น้ำมันหล่อลื่นชนิดพอลิออลเอสเทอร์..... 39
รูปที่ 3.10 ขั้นตอนการสังเคราะห์น้ำมันหล่อลื่นชนิดพอลิออลเอสเทอร์..... 40
รูปที่ 3.11 ส่วนประกอบอย่างคร่าวของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ 41
รูปที่ 3.12 ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างสำหรับวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี..... 41
รูปที่ 3.13 ภาวะในการวิเคราะห์ C_8-C_{10} ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ 42
รูปที่ 3.14 ภาวะในการวิเคราะห์ C_{12}-C_{14} ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ..... 43
รูปที่ 4.1 ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) HTC-as และ (b) KF/HTC-500 44
รูปที่ 4.2 รูปแบบ XRD ของ HTC-as ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ (สัญลักษณ์ : ● = Mg-Al LDH และ Δ = Mg-Al mixed oxide)..... 45
รูปที่ 4.3 รูปแบบ XRD ของ KF/HTC-500 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ (สัญลักษณ์: ● = Mg-Al LDH, Δ = Mg-Al mixed oxide ★ = K_2O และ ◊ = $KMgF_3$)..... 46
รูปที่ 4.4 ระนาบผลึกของโครงสร้าง Mg-Al LDH..... 47
รูปที่ 4.5 รูปแบบการสลายตัวทางความร้อนของ (A) HTC-as และ (B) KF/HTC-500..... 48
รูปที่ 4.6 ภาพถ่าย SEM ของ (a) HTC-as, (b) HTC-500, (c) KF/HTC-500 และ (d) KF/HTC-500(500)..... 51
รูปที่ 4.7 การเปลี่ยนวัฏภาคของ KF/HTC-500 ระหว่างการเผา (W แทน ตำแหน่งเบสอ่อน, M แทนตำแหน่งเบสปานกลาง และ S แทนตำแหน่งเบสแก่)..... 53
รูปที่ 4.8 รูปแบบ CO_2-TPD ของ HTC-500, KF/HTC-500(500) และ KF/HTC-500(650)..... 54
รูปที่ 4.9 ไอโซเทิร์มการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ (A) HTC-as และ (B) KF/HTC-500..... 55
รูปที่ 4.10 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์โดยใช้ (a) ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ชนิดเบส และ (b) ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบส..... 57
รูปที่ 4.11 ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์ที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ชนิดเบส (a) ก่อน และ (b) หลัง การสะเทินด้วยกรดแอซีติกและการทำให้เป็นเนื้อเดียวกัน (homogenization)..... 57
รูปที่ 4.12 โครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์โดย ใช้ (a) ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ชนิดเบส และ (b) ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบส..... 58
รูปที่ 4.13 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของ TMP กับ FAME ในการสังเคราะห์ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์..... 67

2263379310

รูปที่ 4.14 เปรียบเทียบลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังใช้ (a) แคลเซียมไฮดรอกไซด์ และ (b) KF/HTC-500(500) 70

รูปที่ 4.15 การเปลี่ยนแปลงผลได้ของผลิตภัณฑ์ตามเวลาในปฏิกิริยาทราส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิด (A) ตัวเร่งปฏิกิริยาโซเดียมเมทอกไซด์. Reaction condition: molar ratio of FAME:TMP, 3.5:1; temperature, 170 0C; catalyst amount, 1 wt.%; time, 8 h; under N_2 flow และ (B) ตัวเร่งปฏิกิริยา KF/HTC-500(500). Reaction condition: molar ratio of FAME:TMP, 3.5:1; temperature, 170 0C; catalyst amount, 5 wt.%; time, 8 h; under N_2 flow..... 74

รูปที่ 4.16 การเปลี่ยนแปลงผลได้ของผลิตภัณฑ์ตามเวลาในปฏิกิริยาทราส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา KF/HTC-500(500) ที่ปฏิกิริยาที่ความดัน 500 มิลลิบาร์. Reaction condition: molar ratio of FAME:TMP, 3.5:1; temperature, 170 ^{0}C; catalyst amount, 5 wt.%; time, 8 h. 76

รูปที่ 4.17 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ C_8-C_{10} ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์โดยใช้ความดัน 500 มิลลิบาร์ ที่เวลาต่างๆ (a) 2 ชั่วโมง (b) 5 ชั่วโมง และ (c) 8 ชั่วโมง 76

รูปที่ 4.18 รูปแบบ XRD ของ KF/HTC-500(500), used KF/HTC-500(500) และ regenerated KF/HTC-500(500) (สัญลักษณ์ : ● = Mg-Al LDH, Δ = Mg-Al mixed oxide ★ = K_2O และ ◊ = $KMgF_3$)..... 81

รูปที่ 4.19 การสลายตัวทางความร้อนของ uesd KF/HTC-500(500) 81

รูป ก1.1 ตัวอย่างโครมาโทแกรมในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ (a) C_8 ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์ (b) C_{10} ไตรเมทิลอล โพรเพนเอสเทอร์ และ (c) C_8-C_{10} ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์.....89

รูป ก1.2 ตัวอย่างโครมาโทแกรมในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ C_{12}-C_{14} ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์ 91

รูปที่ ข1.1 เส้นโค้งสอบเทียบของ (a) methyl hexanoate (C_6 FAME), (b) methyl octanoate (C_8 FAME) และ (c) methyl decanoate (C_{10} FAME).....92

รูปที่ ข1.2 เส้นโค้งสอบเทียบของ (a) trimethylolpropane (TMP), (b) methyl dodecanoate (C_{12} FAME) และ (c) methyl tetradecanoate (C_{14} FAME)..... 93

2263379310