

บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

2.1 น้ำมันปิโตรเลียม (Petroleum Oil)

น้ำมันปิโตรเลียมเป็นเชื้อเพลิงที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ ประกอบด้วยไฮโดรเจนและคาร์บอนเป็นส่วนใหญ่ โดยจะรวมตัวกันทางเคมีเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน นอกจากนั้นยังมีกำมะถัน ออกซิเจน และไนโตรเจนปนอยู่เล็กน้อย

2.1.1 องค์ประกอบของน้ำมันปิโตรเลียม (1,2) ส่วนใหญ่คือ สารประกอบไฮโดรคาร์บอน ซึ่งมีหลายชนิดแตกต่างกันตามโครงสร้าง คือ พาราฟิน(paraffin), โอลิฟิน (olefin), แนฟทีน (naphthene), แอโรแมติก (aromatic), ไดโอลิฟิน(diolefin) และแอเซทิลีน (acetylene)

พาราฟิน มีสูตรทั่วไป C_nH_{2n+2} เป็นไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว(saturated hydrocarbon) ที่มีเสถียรภาพสูง มีอะตอมของคาร์บอนที่ต่อเข้าด้วยกันเป็นลูกโซ่พันธะเดี่ยว ไฮโดรคาร์บอนกลุ่มนี้จะไม่ทำปฏิกิริยากับกรดฟอสฟอริกสารละลายต่างเข้มข้น กรดไนตริกและกรดโครมิก ยกเว้นพวกที่ประกอบด้วยพาราฟินประเภท เทอร์เชียรีคาร์บอน แต่จะทำปฏิกิริยาอย่างช้าๆกับคลอรีนภายใต้แสงแดด และจะทำปฏิกิริยากับคลอรีนและโบรมีน ถ้ามีตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมักจะเป็นปฏิกิริยาแบบแทนที่ อะตอมของไฮโดรเจน โอลิฟินมีสูตรทั่วไป คือ C_nH_{2n} เป็นไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัว กล่าวคือ อะตอมคาร์บอน 2 อะตอมจับกันด้วยพันธะคู่ทำให้ผลิตภัณฑ์นั้นไม่อิ่มตัวในสภาวะปกติสามารถจะรับอะตอมไฮโดรเจนหรือธาตุอื่นได้อีก โอลิฟินสามารถเปลี่ยนเป็นพาราฟินได้โดยทำปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน โดยการให้ไฮโดรเจน 2 อะตอม สร้างพันธะกับคาร์บอน 2 อะตอม ที่จับกันด้วยพันธะคู่เปลี่ยนเป็นพันธะเดี่ยว โอลิฟินสามารถทำปฏิกิริยาและละลายได้ในกรดกำมะถัน นอกจากนั้นยังทำปฏิกิริยากับสารอื่นๆ ได้ดี เช่น คลอรีน โบรมีน และกรดเกลือ

โอเลฟินที่มีจุดเดือดต่ำๆ นั้นส่วนมากจะไม่มีอยู่ในน้ำมันดิบ แต่จะพบมากในผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการทำให้แตกตัวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic cracking)

แนฟทีน มีสูตรทั่วไปคือ C_nH_{2n} เหมือนโอเลฟิน แต่มีคุณสมบัติแตกต่างกันมาก โดยที่แนฟทีน เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวที่มีลักษณะเป็นวงแหวนหนึ่งหรือมากกว่าหนึ่งมาต่อกันอยู่ ในขณะที่โอเลฟินเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนไม่อิ่มตัวที่เป็นโซ่เปิด การเรียกชื่อกลุ่มนี้ในอดีตเรียกเป็นเมทิลีน เช่น เตตระเมทิลีน เพนตะเมทิลีน และเฮกซะเมทิลีน แต่ในปัจจุบัน เรียกว่าไซโคลบิลเทน ไซโคลเพนเทน และไซโคลเฮกเซน ตามลำดับ แนฟทีนไม่ละลายในกรดกำมะถัน

แอรอแมติก บางครั้งเรียกเป็นอนุกรมเบนซีน (benzene series) ถ้าเป็นแอลคิลเบนซีน แอรอมาติกเกิดปฏิกิริยาได้ทั้งแบบรวมตัวหรือแทนที่ ขึ้นอยู่กับสภาวะของปฏิกิริยานั้น มีน้ำมันปิโตรเลียมเพียงไม่กี่แหล่งที่มีแอรอแมติกจุดเดือดต่ำซึ่งได้แก่โทลูอีน (toluene) และเบนซีน

ไดโอเลฟิน มีสูตรทั่วไปคือ C_nH_{2n-2} มีลักษณะเหมือนกับโอเลฟิน แต่มีไฮโดรเจนน้อยกว่า 2 อะตอม หรือมีพันธะคู่อยู่ 2 พันธะในแต่ละโมเลกุล ทำให้มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมี ไดโอเลฟินมักจะเกิดการรวมตัวหรือพอลิเมอไรเซชันกับโมเลกุลไม่อิ่มตัวเกิดเป็นของแข็งที่มีลักษณะคล้ายยางเหนียว (gum) และมีน้ำหนักโมเลกุลสูง ไดโอเลฟิน และยางเหนียว จะไม่ค่อยพบในน้ำมันดิบ แต่มักจะพบอยู่ใน untreated cracked gasolene สามารถแยกออกได้ด้วยกรดกำมะถัน

2.1.2 ลำดับส่วนปิโตรเลียม (petroleum fraction) (3,4) น้ำมันปิโตรเลียมที่เกิดขึ้นในส่วนต่างๆของโลก จะมีองค์ประกอบของไฮโดรคาร์บอนชนิดต่างๆแตกต่างกันไปตัวอย่างเช่น Pennsylvania crudes มีพาราฟินิกไฮโดรคาร์บอนมากในขณะที่ California crudes มีแนฟทีนและแอรอแมติกมาก (5) ไฮโดรคาร์บอนชนิดต่างๆเหล่านี้ มีน้ำหนักโมเลกุลและจุดเดือดต่างกันมากซึ่งทำให้องค์ประกอบบางส่วนเดือดที่อุณหภูมิห้อง และบางส่วนไม่สามารถกลั่นได้ถึงแม้ว่าการกลั่นทำภายใต้สุญญากาศ (vacuum distillation) จึงมีการแบ่งผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมออกตามมวลโมเลกุล ช่วงจุดเดือดหรือความหนืด ดังนี้

แก๊สปิโตรเลียม (petroleum gas) ช่วงจุดเดือดต่ำกว่า 20°C และประกอบด้วย C_1-C_4 ใช้เป็นเชื้อเพลิงและแก๊สหุงต้ม

ปิโตรเลียมเหลว (liquid petroleum) หรือปิโตรเลียมอีเทอร์ (petroleum ether) ช่วงจุดเดือด $20-60^{\circ}\text{C}$ ประกอบด้วย C_5-C_6 ใช้เป็นตัวทำละลาย

น้ำมันเบนซินหรือแก๊สโซลีน (gasolene) ช่วงจุดเดือด $40-205^{\circ}\text{C}$ จุดไหลเทต่ำ ประกอบด้วย C_5-C_{10} เป็นของเหลวไม่มีไขปน (wax free liquid) ใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์สันดาปภายใน (internal combustion engine)

น้ำมันก๊าด (kerosene) เป็นของเหลวใสไม่มีไขปน ช่วงจุดเดือด $175-325^{\circ}\text{C}$ ประกอบด้วย $\text{C}_{12}-\text{C}_{18}$ และไซโคลอัลเคน มีกลิ่นฉุน ใช้จุดให้ความสว่างและใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ไอพ่น (jet engine)

แก๊สออยล์ (gas oil) ช่วงจุดเดือดอยู่ระหว่างเคโรซีนกับน้ำมันหล่อลื่นคือ $230-243^{\circ}\text{C}$ ประกอบด้วยไซพาราฟินที่มีจุดเดือดต่ำปริมาณเล็กน้อย

น้ำมันดีเซลทีเลทชนิดเบา (light distillates) หรือน้ำมันเตา ใสเบาผลิตจากหน่วยกลั่นสุญญากาศ มีจุดเดือด ความหนืด และจุดไหลเทสูง ประกอบด้วยไซพาราฟินปริมาณพอควร branched-paraffin ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจะเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้อง ส่วน normal paraffin จะเป็นของแข็งที่เรียกว่า ไซพาราฟิน (paraffin wax) ในทางพาณิชย์เรียกว่า macrocrystalline wax เพราะว่าไซพาราฟินจะตกผลึกออกจากสารละลายเป็นรูปเข็มขนาดใหญ่ (large needle) หรือเพลท (plate)

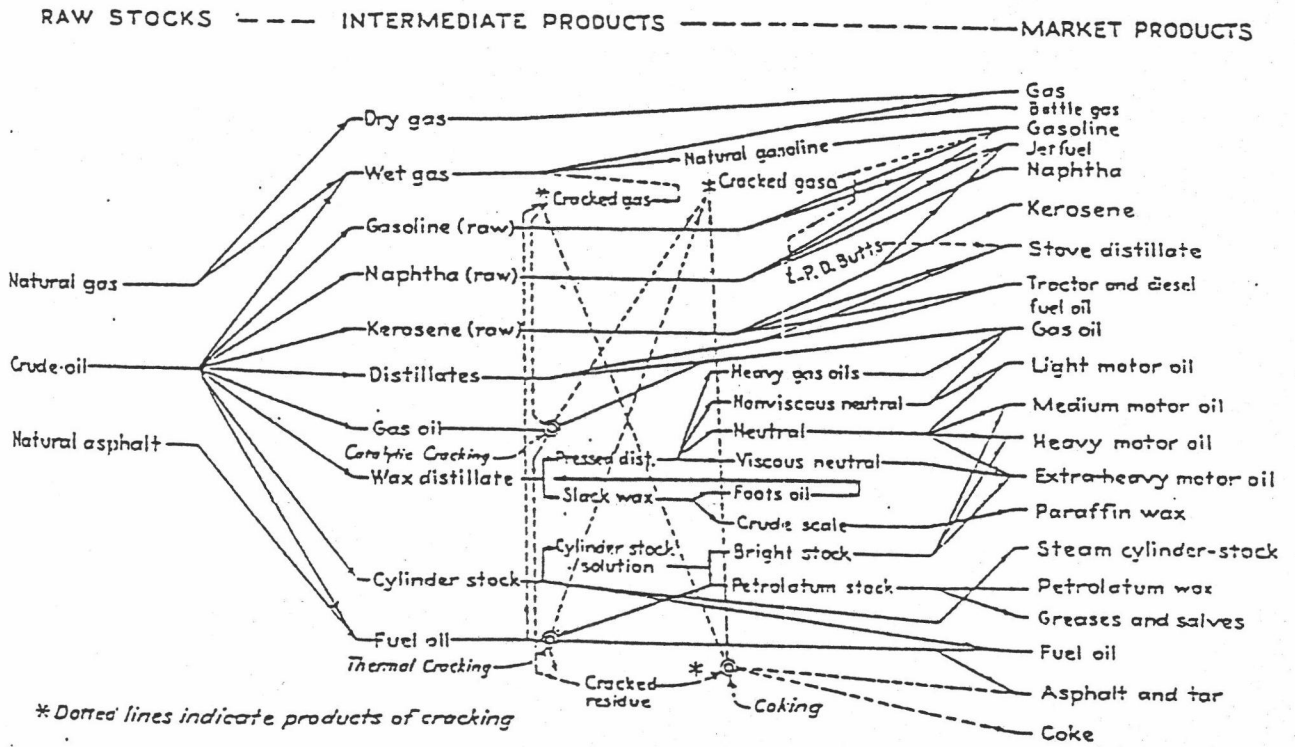
น้ำมันดีเซลทีเลทชนิดหนัก (heavy distillates) หรือน้ำมันเตา ใสหนักผลิตจากหน่วยกลั่นสุญญากาศหรือหน่วยกลั่นไอน้ำร้อนยิ่งยวด (superheated steam distillation) ที่ความดันบรรยากาศ โดยปกติประกอบด้วยไซเป็นจำนวนมาก ซึ่งเป็นไซพาราฟินประเภทไซไมโครคริสตัลไลน์ (microcrystalline waxes) เป็นส่วนใหญ่ซึ่งเป็นไซที่เป็นกิ่งสาขาหรือวงแหวน และจะตกผลึกแยกตัวออกจากสารละลายในรูปผลึกขนาดเล็ก (smaller crystal) เรซิดิว (residues) มีความหนืดสูง ประกอบด้วยน้ำมันที่หนืด (viscous oil) ไซไมโครคริสตัลไลน์

ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงซึ่งเป็นโมเลกุลที่สลับซับซ้อน เป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้อง และตกผลึกออกมาในรูปผลึกขนาดเล็ก และยางมะตอย หรือแอสฟัลต์ (asphalt) นอกจากนี้ยังแยกได้อีกสองส่วนตามจุดประสงค์ของโรงกลั่น คือ

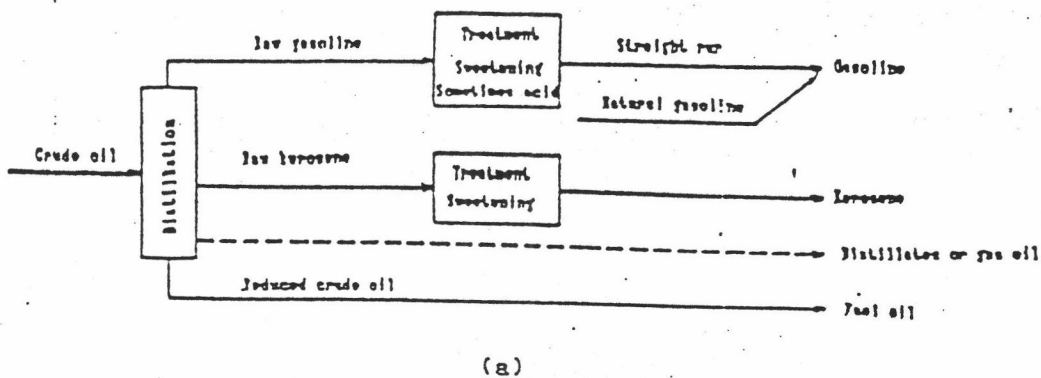
น้ำมันดีเซล (diesel oil) ช่วงจุดเดือด 250-400 °C ประกอบด้วย $C_{15}-C_{20}$ และไฮโดรคาร์บอนใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ดีเซล

น้ำมันหล่อลื่น (lubricating oil) ช่วงจุดเดือดสูงกว่า 300 °C ประกอบด้วย $C_{18}-C_{52}$ ใช้เป็นสารหล่อลื่น

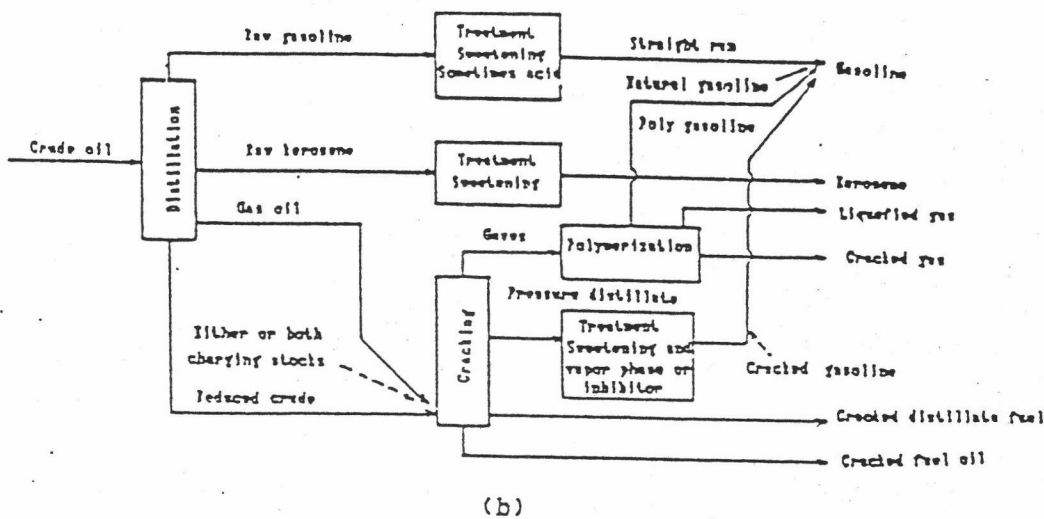
นอกจากนี้ปริมาณและชนิดของลำดับส่วนปิโตรเลียมที่แยกได้ยังขึ้นอยู่กับชนิดและองค์ประกอบของน้ำมันดิบ ตลอดจนกระบวนการที่ใช้แยกลำดับส่วนปิโตรเลียม ดังรูปที่ 2.1 และ 2.2 และอาจกล่าวได้ว่า ไม่มีโรงกลั่นน้ำมันที่มีลักษณะการทำงานของกระบวนการต่างๆ เหมือนกันทุกประการ



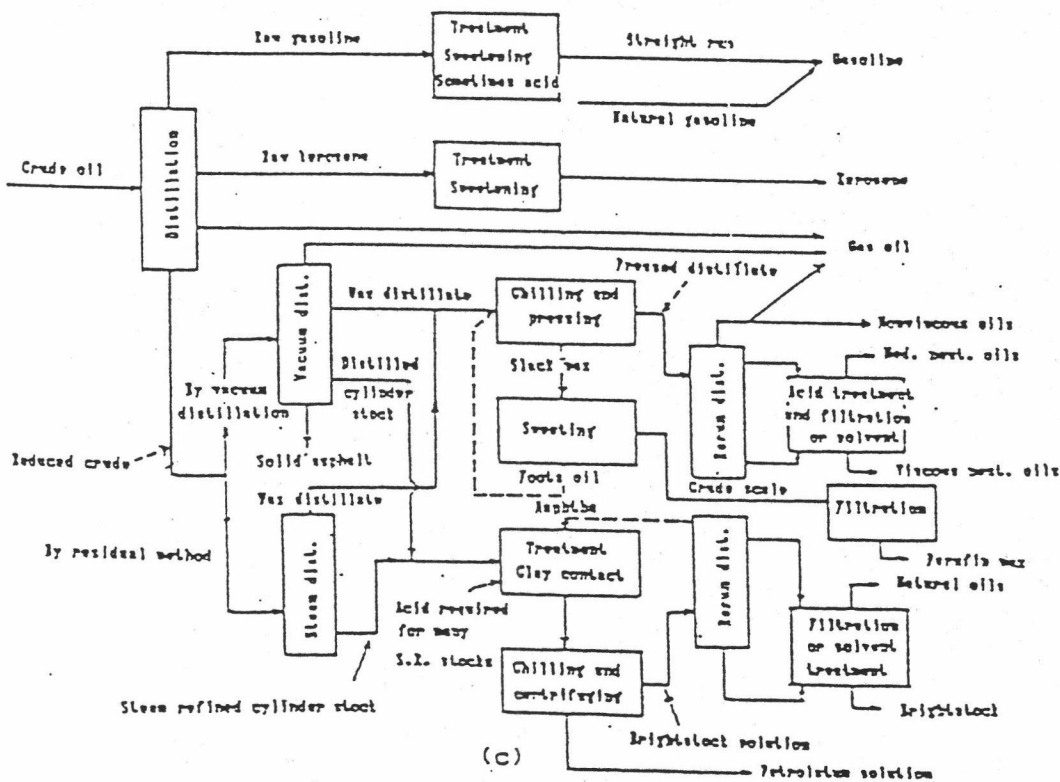
รูปที่ 2.1 ความสัมพันธ์ระหว่างสารตั้งต้น intermediate และผลิตภัณฑ์สุดท้าย (2)



(a)



(b)



(c)

รูปที่ 2.2 แบบต่างๆของกระบวนการผลิตน้ำมัน (2)

(a) Topping or skimming processing

(b) Cracking processing

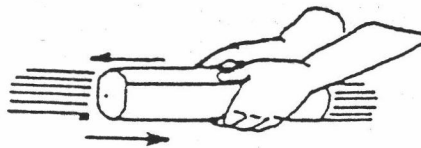
(c) Lubricating oil processing

2.2 น้ำมันหล่อลื่น (Lubricating Oils) (6)

2.2.1 การหล่อลื่น (Lubrication) จะเกี่ยวข้องกับแรงเสียดทาน (friction) ซึ่งแรงเสียดทานจะเป็นแรงต้านทานการเคลื่อนที่ของวัสดุชิ้นหนึ่งบนผิวของวัสดุอีกชิ้นหนึ่งแรงเสียดทานนี้จะแบ่งเป็นประเภทได้ 2 ประเภท

1. แรงเสียดทานของของแข็ง (solid friction) เป็นแรงเสียดทานที่เกิดขึ้นระหว่างผิวของของแข็งที่มีการเคลื่อนที่ ซึ่งจะเกิดได้ 2 รูปแบบ คือ

(a) แรงเสียดทานแบบสไลด์ (sliding friction) เป็นแรงเสียดทานที่เกิดระหว่างผิวของของแข็งแห่งที่มีการเคลื่อนที่ ดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 ลักษณะแรงเสียดทานแบบสไลด์ (6)

(b) แรงเสียดทานแบบโรลลิ่ง (rolling friction) จะเป็นแรงเสียดทานที่มักพบในพวงล้อปืน (bearing) ต่างๆ ซึ่งแรงเสียดทานแบบนี้จะมีค่าน้อยกว่าแรงเสียดทานแบบสไลด์ ดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 ลักษณะแรงเสียดทานแบบโรลลิ่ง (6)

2. แรงเสียดทานของของเหลว (fluid friction หรือ viscosity) เป็นแรงเสียดทานที่เกิดจากความหนืดของของเหลวที่ต้านทานการเคลื่อนที่ แรงเสียดทานแบบนี้จะมีค่าน้อยเมื่อเทียบกับแรงเสียดทานของของแข็งของแข็งถึงแม้จะมีผิวเรียบแต่เมื่อมีการเคลื่อนที่ ก็จะทำให้เกิดแรงเสียดทานระหว่างผิวเกิดขึ้น ทั้งนี้เพราะเมื่อขยายผิวที่เรียบเราจะพบว่ามีส่วนที่ไม่สม่ำเสมอมากมายบนผิวของของแข็งซึ่งส่วนที่ไม่สม่ำเสมอนี้ จะเป็นตัวขัดขวางการเคลื่อนที่ทำให้เกิดแรงเสียดทาน เพื่อลดแรงเสียดทานดังกล่าวนี้เราสามารถใช้น้ำมันหล่อลื่นกันระหว่างผิวของของแข็ง ทำให้ผิวของของแข็งแยกออกจากกัน นอกจากนี้ น้ำมันหล่อลื่นยังช่วยลดปัญหาการสึกหรอที่เกิดเนื่องจากการขัดสีกันของส่วนที่ไม่สม่ำเสมอของผิวของแข็งได้อีกด้วย ดังนั้นหน้าที่ของน้ำมันหล่อลื่นก็คือช่วยป้องกันการสึกหรอและลดแรงเสียดทานของของแข็ง โดยใช้แรงเสียดทานของของเหลวเข้าแทน นอกจากนี้จะทำหน้าที่ป้องกันการสึกหรอและลดแรงเสียดทานแล้ว น้ำมันหล่อลื่นยังมีสมบัติในด้านอื่นๆ อีก เช่น ทำหน้าที่เป็นตัวกลางระบายความร้อนที่เกิดจากแรงเสียดทานทำหน้าที่ชะล้างสารปนเปื้อน (removal of contamination) ป้องกันการกัดกร่อนและสนิม (rust and corrosion inhibitors) ทำหน้าที่ส่งกำลัง (power transmissions) ทำหน้าที่เป็นตัวผนึก (seal) ป้องกันการรั่วไหลของกำลังอัดแลป้องกันฝุ่นละออง ซึ่งหน้าที่เหล่านี้จะมีความสำคัญในกระบวนการหล่อลื่นในงานบางชนิดตามความต้องการ

2.2.2 การผสมน้ำมันหล่อลื่น (Lubricants blendings) (7)

น้ำมันหล่อลื่นนอกจากมีคุณสมบัติในตัวเองมากมายเช่น ความหนืด (viscosity) การระเหย (volatilities) เสถียรต่อความร้อนและการออกซิไดส์ (thermal and oxidation stability) ความสามารถในการรับน้ำหนัก (load carrying ability) สมบัติการละลาย (solubility) ตลอดจนสมบัติอื่นๆ เช่น สมบัติทางกลศาสตร์และสมบัติทางเคมี (mechanical and chemical properties) ยังมีสมบัติที่เกิดจากการเติมสารเพิ่มคุณภาพ (additive) เช่น สมบัติป้องกันสนิมและการกัดกร่อน สมบัติการชะล้างและกระจายสิ่งสกปรกสมบัติทนต่อแรงกดดันสูง (extreme pressure ability) สมบัติทนต่อการออกซิไดส์

และสมบัติอื่นๆ อีกมากมาย ดังนั้นในการเลือกใช้น้ำมันหล่อลื่นนอกจากพิจารณาแต่เพียงลดแรงเสียดทาน และป้องกันการสึกหรอแล้วยังต้องพิจารณาความเหมาะสมของสมบัติอื่นๆ อีก

ดังกล่าวแล้วว่า สมบัติของน้ำมันหล่อลื่นนั้น นอกจากจะขึ้นอยู่กับสมบัติในตัวของสารหล่อลื่นเองแล้ว ยังต้องมีการปรับคุณภาพด้วยสารเพิ่มคุณภาพเพื่อให้มีสมบัติเหมาะสมต่อการใช้งาน ดังนั้นในการผลิตน้ำมันหล่อลื่นจึงมีการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน (lube bases) ซึ่งได้จากการกลั่นน้ำมันดิบด้วยสารเพิ่มคุณภาพ

น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน + สารเพิ่มคุณภาพ -----> น้ำมันหล่อลื่นคุณภาพสูง

สารเพิ่มคุณภาพที่ใช้ในการเพิ่มคุณภาพน้ำมันหล่อลื่นนั้นเราสามารถจำแนกตามลักษณะการทำงานของสารเพิ่มคุณภาพนั้น ดังนี้

1. สารเพิ่มคุณภาพที่มีผลต่อสมบัติทางกายภาพของน้ำมันหล่อลื่น เช่น สารลดจุดไหลเท (pour point dispersants) สารลดการเกิดฟอง (anti-foam) สารเพิ่มดัชนีความหนืด (viscosity index improvers) เป็นต้น
2. สารเพิ่มคุณภาพที่มีผลต่อสมบัติทางเคมีของน้ำมันหล่อลื่น เช่น สารต้านทานออกซิเดชัน (anti-oxidants) สารลดการสึกหรอ (anti-wear agents) สารชะล้างและสารกระจายสิ่งสกปรก (detergents and dispersants) เป็นต้น

2.2.3 ประเภทของน้ำมันหล่อลื่น (Type of lubricating oils) (8)

น้ำมันหล่อลื่นที่มีใช้กันในปัจจุบัน ถ้าจะแยกเป็นประเภทใหญ่ตามการใช้งานก็จะสามารถแยกได้ดังนี้

1. น้ำมันหล่อลื่นที่ใช้กับเรือ (marine lubricants) ซึ่งมีความยุ่งยากและลักษณะที่พิเศษมากมายในการหล่อลื่นในเรือ ดังนั้นน้ำมันหล่อลื่นในเรือจึงมีอยู่มากมายเพื่อให้มีสมบัติที่เหมาะสมกับเครื่องยนต์และเครื่องจักรนั้นๆ
2. น้ำมันหล่อลื่นสำหรับยานยนต์ (automotive lubricants)

สิ่งที่สำคัญของน้ำมันหล่อลื่นสำหรับยานยนต์ คือ น้ำมันเครื่อง (engine oils) จะต้องมีสมบัติในการชะล้างและกระจายสิ่งปนเปื้อน เป็นสมบัติพื้นฐาน

3. น้ำมันหล่อลื่นในอุตสาหกรรม (industrial lubricants) น้ำมันหล่อลื่นประเภทนี้มีอยู่หลายชนิดขึ้นกับลักษณะของการทำงานนั้นๆ และสมบัติของแต่ละชนิดก็แตกต่างกันตามการใช้งาน เช่น ใช้เป็นน้ำมันเครื่อง น้ำมันไฮดรอลิก น้ำมันเกียร์ เป็นต้น

2.3 สมบัติของน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน (Lube Bases Property) (8)

เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันหล่อลื่นที่มีคุณภาพ และมีสมบัติตรงตามความต้องการของการใช้งานนั้นจะต้องพิจารณาถึงปัจจัยหลายๆ อย่างไม่ว่าจะเป็น มาตรฐานผลิตภัณฑ์ (product specifications) การเลือกกระบวนการ (process selection) และอื่นๆ อีก ถึงแม้ในปัจจุบันจะมีสารเพิ่มคุณภาพมากมายหลายชนิดที่ใช้ปรับปรุงสมบัติของน้ำมันหล่อลื่นก็ตาม แต่สมบัติที่มีอยู่ในตัวของน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานจะมองข้ามหรือละเลยไม่ได้ เพราะถึงแม้จะมีการใช้สารเพิ่มคุณภาพเหมือนเดิมและในปริมาณเท่าเดิม แต่ถ้ามีการเปลี่ยนแปลงสมบัติของน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานไปแล้วก็จะทำให้น้ำมันหล่อลื่นนั้นๆ มีคุณภาพหรือมีสมบัติไม่ตรงตามมาตรฐานได้ อีกทั้งประสิทธิภาพของสารเพิ่มคุณภาพบางอย่าง ยังขึ้นอยู่กับสมบัติของน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานอีกด้วย เช่น สมบัติการละลาย เป็นต้น ดังนั้นสมบัติที่สำคัญของน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานบางประการจะต้องมีการควบคุมอย่างเข้มงวด เพื่อให้ได้น้ำมันหล่อลื่นที่มีคุณภาพที่แน่นอน

2.3.1 ความถ่วงจำเพาะ (specific gravity) ค่าความถ่วงจำเพาะนี้ จะเป็นอัตราส่วนของน้ำหนักของของเหลว เมื่อเทียบกับน้ำหนักของน้ำที่ปริมาตรเดียวกัน แต่เนื่องจากว่าปริมาตรของของเหลวจะมีการเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิจึงจำเป็นต้องมีการบันทึกอุณหภูมิของทั้งของเหลวและน้ำที่นำมาเปรียบเทียบกัน ในการบอกค่าความถ่วงจำเพาะของน้ำมันหล่อลื่น โดยปกติจะบันทึกค่าความถ่วงจำเพาะโดยอาศัยค่าของน้ำหนักและปริมาตรของของเหลวทั้งสองชนิดที่อุณหภูมิ 60 °F ซึ่งจะระบุหน่วยเป็น "specific gravity @ 60/60 °F"

นอกจากค่านี้แล้วในวงการอุตสาหกรรมน้ำมันยังนิยมใช้ค่าอนุพันธ์
ความถ่วงจำเพาะในรูปของ "API Gravity"

ซึ่งค่า API Gravity นี้ เราสามารถเขียนอยู่ในรูปสมการดังนี้

$$\text{องศา API} = \frac{14.5}{\text{specific gravity } 60/60^{\circ}\text{F}} - 131.5$$

ในการหาค่าความถ่วงจำเพาะของน้ำมันหล่อลื่นนี้อุปกรณ์ที่นิยมใช้
คือไฮโดรมิเตอร์ (hydrometers) ค่าความถ่วงจำเพาะสามารถใช้เป็นตัวบอก
ความเป็นแนฟทีนิก(naphthenic) และ พาราฟินิก (paraffinic) ของน้ำมัน
หล่อลื่นได้ โดยที่ถ้าเป็นแนฟทีนิก ค่าความถ่วงจำเพาะจะมีค่ามากซึ่งตรงกันข้ามกับ
การเป็นพาราฟินิกจะมีค่าน้อย

2.3.2 ความหนืด (viscosity) เป็นที่ยอมรับกันว่าความหนืดเป็นสมบัติ
ที่สำคัญที่สุดอย่างหนึ่งของน้ำมันหล่อลื่น ค่าความหนืดของน้ำมันจะเป็นตัวบอกถึงสม
บัติการต้านทานการไหลของน้ำมัน ความหนืดของน้ำมันจะเป็นสมบัติที่ตรงกันข้ามกับ
ค่าการระเหยของน้ำมัน (volatility) ดังนั้นในกระบวนการกลั่นแบบสูญญากาศ
จึงสามารถแยกลำดับส่วนของน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานตามความหนืดโดยอาศัยอุณหภูมิของ
การกลั่น ค่าความหนืดของน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานสามารถกำหนดเป็นค่าต่างๆ ได้มาก
ขึ้น โดยอาศัยการผสมระหว่างน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานที่มีความหนืดแตกต่างกันได้ โดย
ปกติค่าความหนืดของน้ำมันมักจะนิยมใช้อยู่ในรูปของความหนืดคิเนมาติก(kinematic
viscosity) ที่มีหน่วยวัดหลายรูปแบบ เช่น Centistokes (cSt), Saybolt Uni
versal Viscosity (SUS), Engle และ Redwood ซึ่งหน่วยต่างๆ เหล่านี้
สามารถเปรียบเทียบกันได้

2.3.3 ดรรชนีความหนืด(viscosity index, V.I.) เป็นค่าที่ตั้งขึ้นมา
เพื่อใช้อธิบายอัตราการเปลี่ยนแปลงความหนืดของน้ำมัน เมื่อมีการเปลี่ยนอุณหภูมิใน
ช่วงที่กำหนด ค่าดรรชนีความหนืดต่ำแสดงว่ามีการเปลี่ยนแปลงความหนืดมาก

เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในทางตรงกันข้ามถ้าค่าดัชนีความหนืดสูง แสดงว่ามี การเปลี่ยนแปลงความหนืดน้อยเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ นอกจากนี้แล้วค่า ดรรชนีความหนืดยังสามารถบอกถึงชนิดของน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน ว่าผลิตมาจากน้ำมัน ดิบชนิดไหนได้ รวมทั้งยังเป็นตัวบอกถึงคุณภาพของน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานได้อีกด้วย

2.3.4 จุดไหลเท (pour point) ไฮในน้ำมันซึ่งเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนแบบพาราฟินโมเลกุลใหญ่ เมื่ออุณหภูมิลดต่ำลงจะเกิดการรวมตัวเป็น ผลึกทำให้น้ำมันเกิดการแข็งตัว ดังนั้นอุณหภูมิที่ต่ำที่สุดที่น้ำมันยังสามารถไหลภายใต้ สภาวะการทดสอบในห้องปฏิบัติการจึงเป็นจุดไหลเทของน้ำมันนั้น โดยส่วนใหญ่ น้ำมันหล่อลื่นจะมีจุดไหลเทต่ำกว่าอุณหภูมิการใช้งาน เพื่อให้เกิดความมั่นใจว่าน้ำมันหล่อลื่นจะสามารถไหลไปหล่อลื่นผิวได้ ไฮจะถูกแยกออกจากน้ำมันโดยกระบวนการแยก ไฮเพื่อให้น้ำมันมีจุดไหลเทที่ต่ำลง นอกจากนี้แล้วสารเพิ่มคุณภาพบางตัวยังช่วยลด จุดไหลเทของน้ำมันหล่อลื่นให้น้ำมันมีจุดไหลเทที่ต่ำกว่าจุดไหลเทของน้ำมันหล่อลื่น พื้นฐานได้ เช่น สารลดจุดไหลเท (pour point dispersants) สารเพิ่มคุณภาพนี้ไม่สามารถป้องกันการตกผลึกไฮออกจากน้ำมันแต่ช่วยให้ผลึกที่เกิดขึ้น มีขนาดเล็กไม่ขัดขวางการไหลของน้ำมันที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดไหลเท นอกจากกระบวนการแยกไฮออกจากน้ำมันแล้ว จุดไหลเทของน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานยังขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำ มันดิบที่นำมากลั่นด้วย

2.3.5 Viscosity-Gravity Constant (V.G.C.) (9) ลักษณะ การเป็นพาราฟินิกหรือแนฟทีนิก (paraffinicity or naphthenicity) ของน้ำ มันหล่อลื่นสามารถหาได้โดยอาศัยลักษณะความสัมพันธ์ระหว่าง "Paraffinicity" กับ Viscosity-Gravity Constant"ซึ่งสามารถหาได้จากรูปสมการของ Hill และ Coats

$$a = \frac{10G - 1.0752 \log(V-38)}{10 - \log(V-38)}$$

เมื่อ $a =$ viscosity-Gravity Constant

v = Saybolt viscosity ที่ 100°F

G = specific gravity ที่ $60/60^{\circ}\text{F}$

$$\text{หรือ } a = \frac{G - 0.24 - 0.022 \log (V' - 35.5)}{0.755}$$

เมื่อ V' = Saybolt viscosity ที่ 210°F

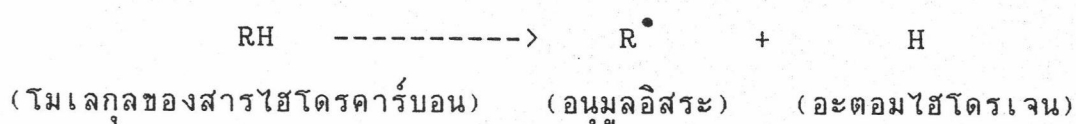
เมื่อ V.G.C. มีค่าสูงหมายความว่า น้ำมันนั้นมีลักษณะเป็นแนฟทินิกสูงแต่ถ้ามีค่า V.G.C. น้อยน้ำมันก็จะเป็นลักษณะพาราฟินิกสูง โดยทั่วไปแล้วน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานที่กลั่นได้จากธรรมชาติจะมีค่า V.G.C. อยู่ในช่วงระหว่าง 0.80 ถึง 1.00 เราจะไม่พบน้ำมันที่มีลักษณะเป็นพาราฟินิกหรือแนฟทินิกแต่เพียงอย่างเดียว แต่จะอยู่ในลักษณะของทั้งสองชนิดขึ้นกับว่ามีลักษณะไหนมากกว่าเท่านั้น ทั้งนี้เพราะลักษณะแนฟทินิกซึ่งเป็นลักษณะของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัวได้แก่ พวกโอเลฟิน และพวกแอโรแมติก ส่วนลักษณะพวกพาราฟินิกเป็นลักษณะของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว เช่น พวกพาราฟิน พวกไอโซพาราฟิน และพวกไซโคลพาราฟิน โดยที่น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน จะเป็นผลิตภัณฑ์ที่ประกอบขึ้นด้วยสารประกอบไฮโดรคาร์บอนทั้งชนิดอิ่มตัวและไม่อิ่มตัวในอัตราส่วนต่างๆ

2.3.6 สมบัติเสถียรต่อการออกซิไดส์ (oxidation stability) (10)

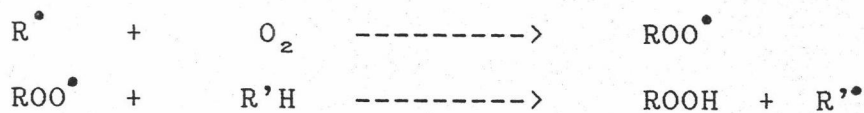
สมบัติที่สำคัญที่สุดอย่างหนึ่งของน้ำมันหล่อลื่น คือ จะต้องมีการเปลี่ยนแปลงสมบัติในช่วงระยะเวลาการใช้งานที่เหมาะสม การเปลี่ยนแปลงสมบัติระหว่างการใช้งานของน้ำมันหล่อลื่นเป็นผลมาจากการเจือปน (contamination) การเจือจาง (dilution) และอื่นๆ ซึ่งการเปลี่ยนแปลงเหล่านี้เป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนของน้ำมันหล่อลื่นโดยปฏิกิริยาออกซิเดชัน ถึงแม้ว่าลักษณะของการเกิดปฏิกิริยาออกซิไดส์ของโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนของน้ำมันหล่อลื่น จะยังไม่เป็นที่รู้จักกันอย่างแน่ชัด ทั้งนี้เพราะความสลับซับซ้อนของโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนนั้น แต่ก็เชื่อว่าปฏิกิริยาแรกที่เกิดจะเป็นการเกิดสารประกอบอินทรีย์พวกเปอร์ออกไซด์ซึ่งเป็นสารที่มีสมบัติกัดกร่อนผิวโลหะได้อย่างดี นอกจากนี้แล้วสารเปอร์ออกไซด์นี้ยังทำหน้าที่เป็น

ตัวเร่งทำให้เกิดการออกซิเดชันของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนได้ต่อไปอีก กระบวนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสามารถเขียนเป็นปฏิกิริยาเคมีเป็นขั้นตอนได้ดังนี้

ขั้นแรก, การเกิดอนุมูลอิสระ (free radical) โดยเกิดจากการดึงอะตอมไฮโดรเจนออกจากโมเลกุลของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ซึ่งสามารถเขียนในรูปสมการปฏิกิริยาเคมีได้ดังนี้

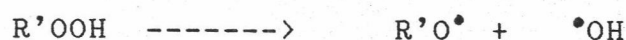


ขั้นต่อไป, อนุมูลอิสระ (R) ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนเกิดเป็นอนุมูลเปอร์ออกไซด์ (peroxide radical) ซึ่งสามารถเปลี่ยนรูปไปเป็นสารประกอบไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ได้ โดยการดึงอะตอมไฮโดรเจนจากโมเลกุลของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอื่น



ซึ่งอนุมูลอิสระที่เกิดใหม่ (R') จะทำให้เกิดปฏิกิริยาซ้ำเป็นปฏิกิริยาแบบลูกโซ่ข้างต้นต่อไป ซึ่งอัตราเร็วของปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับเสถียรภาพของการเกิดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

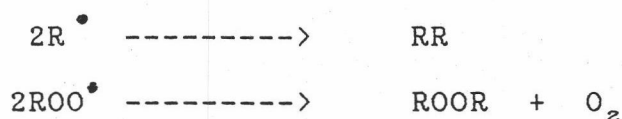
ขั้นการสลายตัวของโมเลกุลไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์, ซึ่งเกิดเนื่องมาจากปฏิกิริยาแบบสาขา (branching reaction) ทำให้เกิดอนุมูลอิสระ 2 กลุ่ม ดังนี้



จากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะทำให้เกิดสารประกอบที่มีออกซิเจน เป็น

องค์ประกอบเกิดขึ้นหลายชนิด เช่น พวกแอลกอฮอล์ (RCH_2OH), สารพวกอัลดีไฮด์ ($RCHO$), พวกคีโตน ($RCOR'$), พวกกรด ($RCOOH$) และน้ำ ถ้าปฏิกิริยาเกิดต่อเนื่องไป สารเหล่านี้จะทำให้เกิดสารประกอบที่มีโมเลกุลใหญ่ที่ไม่ละลายในน้ำมัน ทำให้นอนกันแยกออกจากน้ำมันหล่อลื่นและทำให้เกิดเป็นสภาวะขาวเรขึ้นหรือยางเหนียวเคลือบอยู่บนผิวโลหะ ปฏิกิริยาข้างต้นเหล่านี้จะถูกเร่งถ้ามีพวกโลหะออกไซด์ ความร้อนและแสงสว่าง

ปฏิกิริยาออกซิเดชันจะสิ้นสุดได้หลายรูปแบบ



มีวิธีมาตรฐาน (standard method) (11) หลายวิธีที่ใช้ศึกษาเกี่ยวกับสมบัติเสถียรต่อการออกซิไดส์ของน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานและน้ำมันหล่อลื่น เช่น น้ำมันเทอร์ไบน์ น้ำมันหม้อแปลงน้ำมันส่งกำลัง ฯลฯ ซึ่งวิธีเหล่านี้ส่วนใหญ่จะต้องใช้เวลานาน และให้ความแม่นยำต่ำวิธีเหล่านี้ดังแสดงในตาราง 2.1

ช่วงอุณหภูมิที่ใช้หาจะถูกกำหนดไว้ที่ $200^\circ C$ และใช้ปริมาณของตัวอย่างมากจนถึง 4.55 ลิตร นอกจากนั้นแล้ววิธีเหล่านี้ยังต้องใช้วิธีเคราะห์อื่นๆ เข้าช่วย เช่น การหาความหนืด การหาความเป็นกรด (acidity) การหาปริมาณตะกอน (sludge content) ฯลฯ เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติของน้ำมัน

วิธี Thermalgravimetry (TG) เป็นเทคนิคใหม่ที่ถูกพัฒนาเพื่อนำมาใช้ในการศึกษาคุณสมบัติทางความร้อนของสารประกอบเคมีต่างๆ เป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิต่อการสูญเสียน้ำหนักของสาร การนำเทคนิคนี้มาใช้ประโยชน์กับน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานที่มีลักษณะโครงสร้างโมเลกุลแตกต่างกัน เพื่อศึกษาสมบัติการเสถียรต่อการเกิดเทอร์มอลออกซิเดชัน (thermoxidation) โดยศึกษาในช่วงอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ $600^\circ C$ ในสภาวะที่มีออกซิเจนไหลผ่าน

การสูญเสียน้ำหนักของน้ำมันตัวอย่างจะเกิดขึ้นอย่างช้าๆ จนกระทั่งอุณหภูมิถึง $300^\circ C$ ที่อุณหภูมิสูงกว่า $300^\circ C$ การสูญเสียน้ำหนักจะเกิดอย่างรวดเร็วและต่อเนื่องในสภาวะที่มีออกซิเจนปฏิกิริยาการสลายตัวของตัวอย่างกับออก

ซีเจน จะพบที่อุณหภูมิประมาณ 350°C หรือสูงกว่านี้ ซึ่งจะทำให้เกิดการสูญเสียน้ำหนักลดลง ที่อุณหภูมินี้จะเป็นอุณหภูมิของการเกิดออกซิเดชัน (oxidation point) ภายหลังจากอุณหภูมิจุดนี้การสูญเสียน้ำหนัก จะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วและต่อเนื่องจนกระทั่งเกิดการสลายตัวและการเกิดออกซิเดชันของตัวอย่างจะสมบูรณ์น้ำหนักของตัวอย่างที่เหลือ จะเกือบคงที่เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิขึ้นอีก รูปที่ 2.5 แสดงตัวอย่างกราฟการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของตัวอย่างเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นภายใต้การไหลของออกซิเจน กราฟเทอร์มอลออกซิเดชันสำหรับน้ำมันหล่อลื่นโดยทั่วๆ ไปจะประกอบด้วยตัวแปรหรือพารามิเตอร์ดังนี้

อุณหภูมิการเกิดออกซิเดชัน (oxidation point) ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่อัตราการเปลี่ยนแปลงของการสูญเสียน้ำหนัก เกิดเนื่องมาจากเกิดสารประกอบออกซิเจนที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่ (high-molecular-weight oxygenated compounds)

สารประกอบที่ถูกออกซิไดส์ (oxidation compounds) จะหาอยู่ในรูปน้ำหนักของสารประกอบนี้เป็นหน่วยมิลลิกรัม ซึ่งคงเหลือในภาตของเครื่องมือที่อุณหภูมิออกซิเดชัน ถ้าอุณหภูมิสูงขึ้นกว่านี้สารประกอบเหล่านี้จะถูกเผาไหม้และเกิดการระเหยอยู่ในรูปคาร์บอนไดออกไซด์ในที่สุด อุณหภูมิออกซิเดชันจะใช้เป็นค่าที่วัดเสถียรภาพของน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานต่อการเกิดเทอร์มอลออกซิเดชัน ในขณะที่ร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบที่ถูกออกซิไดส์ จะใช้เป็นเครื่องวัดเสถียรภาพของน้ำมันต่อการเกิดออกซิเดชันน้ำมันที่มีเสถียรภาพต่อการออกซิเดชันสูง จะมีค่านี้น้อยกว่าน้ำมันที่มีเสถียรภาพต่อการเกิดออกซิเดชันต่ำ เพื่อเป็นการยืนยันการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิออกซิเดชันจริง สามารถใช้อินฟาเรดสเปกตรัม ในการศึกษาองค์ประกอบที่เกิดขึ้นซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.6 ซึ่งแสดงการเปรียบเทียบสเปกตรัมของน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานก่อนและหลังการเกิดออกซิไดส์

จะพบว่าวิธีนี้ได้ค่าที่มีความถูกต้องสูง และสามารถนำมาเปรียบเทียบเกี่ยวกับวิธีมาตรฐานอื่นๆ ได้ เช่น เปรียบเทียบกับวิธี IP 306/79 ดังรูปที่ 2.7 ซึ่งแสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างวิธี TG กับวิธี IP 306/79 โดยที่ความสัมพันธ์จะอยู่ในรูปของความสัมพันธ์เส้นตรงที่สามารถเขียนอยู่ในรูปสมการได้ดังนี้

$$Y = 7.8 X + 8$$

เมื่อ

$$Y = \text{สารประกอบออกซิไดส์จากวิธี TG}$$

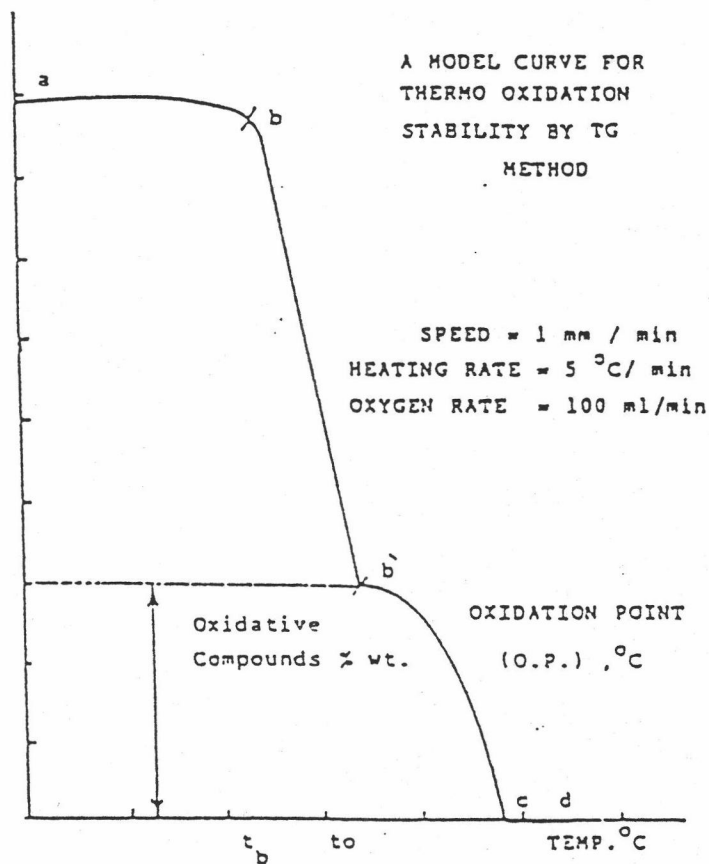
$$X = \text{ปริมาณของสารประกอบออกซิไดส์จากวิธี}$$

IP 306/79

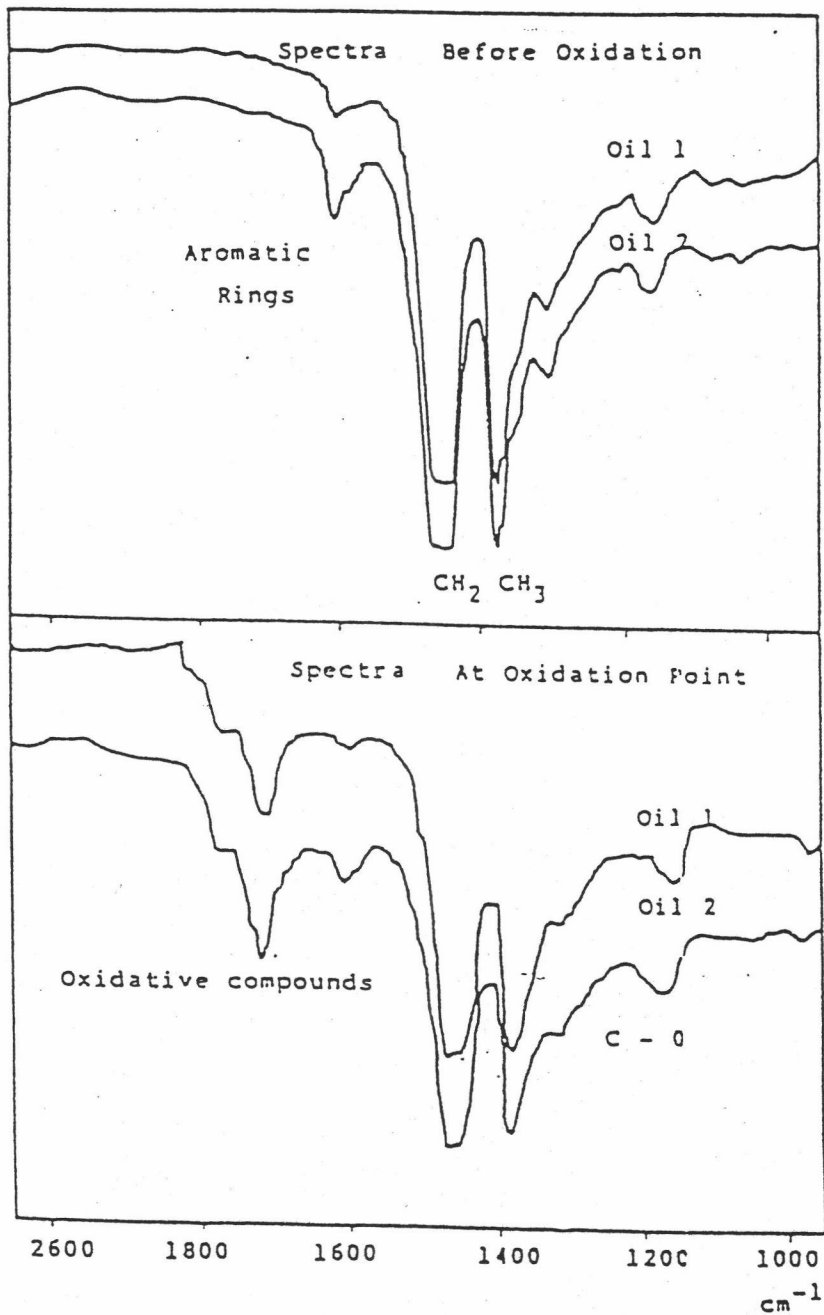
ตารางที่ 2.1 วิธีมาตรฐานที่ใช้ในการศึกษาเกี่ยวกับสมบัติเสถียรต่อการออกซิไดส์
ของน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานและน้ำมันหล่อลื่น (11)

TABLE — STANDARD OXIDATION TEST

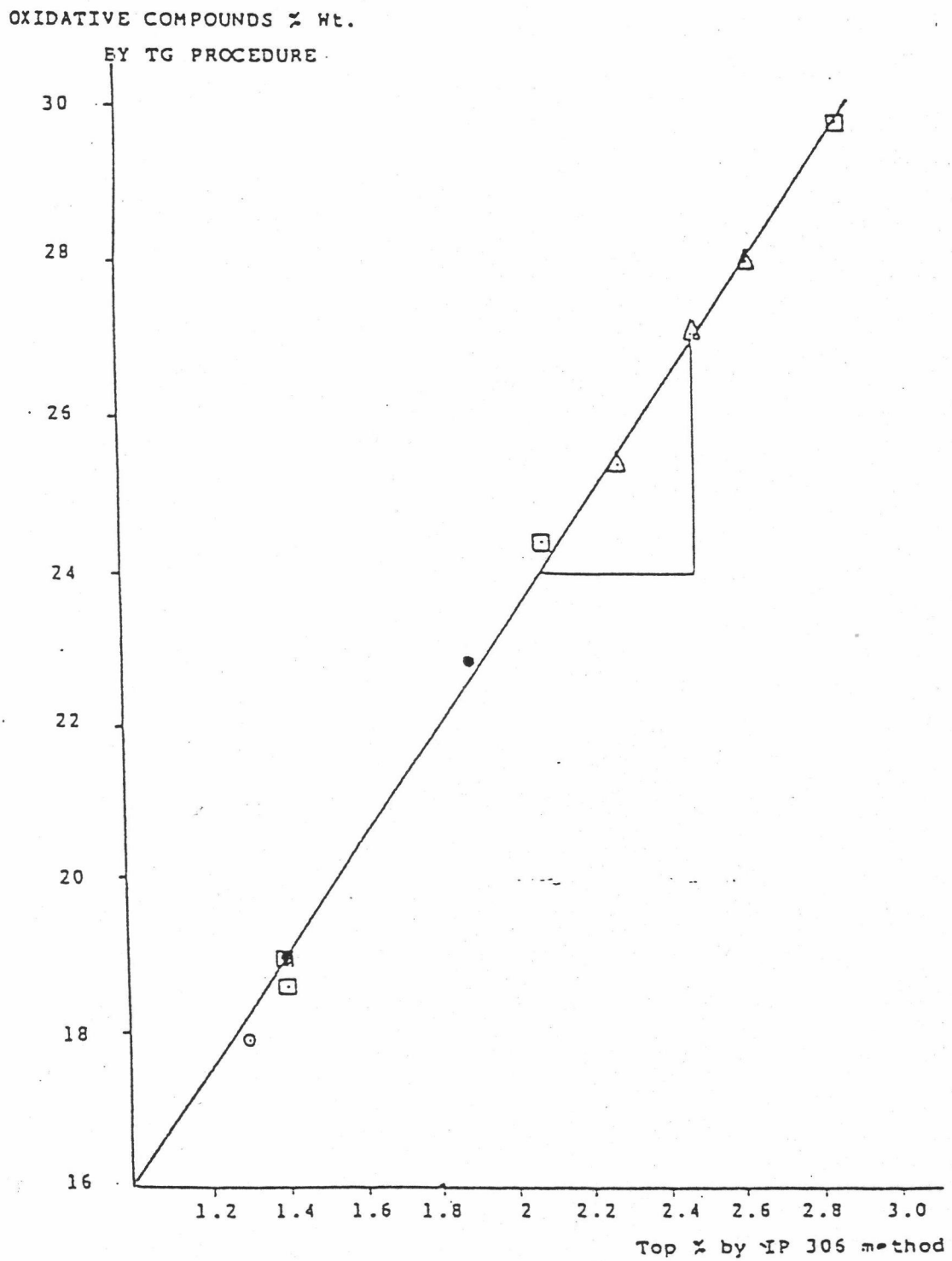
| TEST METHOD | SAMPLE | CATALYST | OXIDIZING AGENT | TEMP. °C | TEST PARAMETERS | TEST DURATION TIME | SAMPLE SIZE |
|-------------|-------------------------------|---|---------------------------|------------|---|---|-------------|
| IP 48/67 | Base oils | No catalyst | Air at flow rate 15 L/h | 200 | Kinematic viscosity at 100°F ramsbottom carbon residue. | Two periods each of 6 them h | 40 ml |
| IP 56/64 | Transformer oils | Copper sheet | Air at flow rate 2 L/h | 150 | - Acidity - Sludge value | 45 h | 100 g |
| IP 114/67T | Turbine oils | Copper sheet | Air at flow rate 2 L/h | 110 | increase in acidity | 90 h | 100 g |
| IP 157/64 | Steam turbine oils | Copper and iron coils | Oxygen at flow rate 3L/h | 59 | Increase in acidity | 1000 h or until TAN varying from 0.25 to 2.0 mg. KOH sample | 300 ml |
| IP 229/68T | Steam turbine oils | Copper coil | Oxygen pressure at 90 psi | 150 | Induction periods | Until pressure is 25 lb Less than established between pressure | 50 g |
| IP 269/67T | Automatic transmission fluids | Steel plate | Air flow rate 100 ml/min | 149 or 163 | Rating of formed sludge | 312 h | 4.55 L |
| IP 280/73 | Turbine oils | Copper naphthenate & iron naphthenate solutions | Oxygen at flow rate 1L/h | 120 | - Volatile acids - Soluble acids - Sludge | 164 h | 30 g |
| IP 306/79 | Straight mineral oils | No catalyst or copper wire | Oxygen at flow rate 1L/h | 120 | - Volatile acidity - Soluble acidity - Total sludge - Total oxidation products (TOP) | 48 h | 25 g |
| IP 307/80 | Insulating oil | Copper wire | Oxygen at flow rate 1L/h | 100 | - Sludge content soluble acidity | 164 h | 25 g |
| IP 335/80 | Inhibited mineral | Copper wire | Oxygen 1L/h | 120 | Induction | 236 h | 25 g |



รูปที่ 2.5 กราฟเทอร์มอลอกซีเดชันของน้ำมันหล่อลื่นโดยวิธี TG (11)



รูปที่ 2.6 อินฟราเรดสเปกตรัมของน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานก่อนและหลังการเกิดออกซิไดส์ (11)



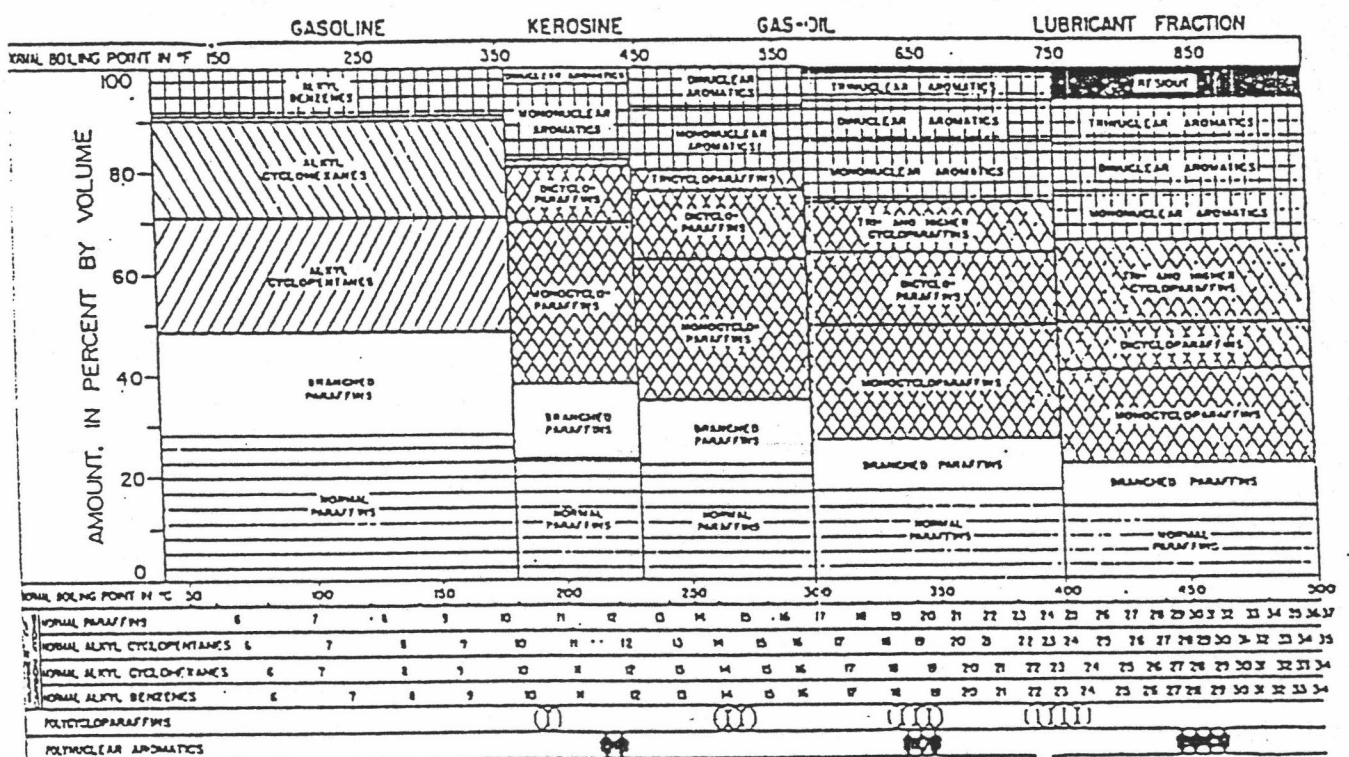
รูปที่ 2.7 ความสัมพันธ์ระหว่างวิธี TG กับวิธี IP 306/79(11)

2.4 องค์ประกอบของน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน (Lube bases composition) (12)

น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานเป็นสารไฮโดรคาร์บอน ซึ่งประกอบด้วยไฮโดรเจน และคาร์บอนเป็นส่วนใหญ่ เช่นเดียวกับน้ำมันปิโตรเลียมทั่วไป แต่โครงสร้างของสารในน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานส่วนมากจะเป็นลักษณะแบบสารเชิงซ้อนมากมายตามขนาดโมเลกุลของสารที่พบในลำดับส่วนของปิโตรเลียมที่ใช้เป็นน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานจึงเป็นการยากที่จะบอกลักษณะโครงสร้างของสารไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานได้อย่างสมบูรณ์ ในปี ค.ศ. 1938 Rossin ได้ตีพิมพ์ตารางสรุปความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของสารไฮโดรคาร์บอนชนิดต่างๆ ในแต่ละลำดับส่วนปิโตรเลียมของ Ponca city petroleum ซึ่งได้แก่ แก๊สโซลีน, เคโรซีน, แก๊สออยล์ และน้ำมันหล่อลื่นโดยแสดงอยู่ในรูปร้อยละของอนุกรมสารพวก n-paraffins, alkylcyclopentanes, alkylcyclo-hexanes, alkylbenzenes, condensed polycycloparaffins และ condensed polynuclear aromatic ดังแสดงในรูปที่ 2.8

สารพวก branched และ normal paraffins จะพบน้อยลงเมื่อช่วงจุดเดือดของลำดับส่วนมากขึ้นแต่ยังสามารถพบ isoparaffins เล็กน้อยในช่วงของน้ำมันหล่อลื่น ส่วนปริมาณของสาร cycloparaffins จะพบมากขึ้นเมื่อขนาดของโมเลกุลใหญ่ขึ้น ในขณะที่พวกสารประกอบแอมโรแมติกจะพบมากขึ้นและมีโครงสร้างแบบเชิงซ้อนมากขึ้นในลำดับส่วนที่มีช่วงจุดเดือดสูงขึ้นนอกจากนี้แล้วยังสามารถพบสารพวก pentacyclo paraffins และ tetranuclear aromatics จำนวนเล็กน้อยในช่วงของน้ำมันหล่อลื่น

ถึงแม้ว่าจะสามารถผลิตน้ำมันหล่อลื่นที่มีคุณภาพ จากการเติมสารเพิ่มคุณภาพให้เหมาะสมลงในปริมาณที่พอเหมาะก็ตาม แต่การใช้งานบางชนิดองค์ประกอบของน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานมีอิทธิพลต่อคุณภาพของน้ำมันหล่อลื่นเป็นอย่างมาก เช่นน้ำมันหล่อลื่นสำหรับเครื่องทำความเย็น (refrigerator oils) จะต้องใช้น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานชนิดที่ปราศจากไฮโดรเจน โดยที่ไม่สามารถใช้สารเพิ่มคุณภาพในการปรับน้ำมันหล่อลื่นที่มีไฮโดรเจนให้สามารถใช้งานได้ อีกทั้งในการผลิตน้ำมันหล่อลื่นให้ได้ตามมาตรฐานนั้น องค์ประกอบของน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานก็มีอิทธิพล เช่นเดียวกับสารเพิ่มคุณภาพ



รูปที่ 2.8 ปริมาณของสารไฮโดรคาร์บอนชนิดต่างๆในลำดับส่วนปิโตรเลียมของ Ponca city petroleum (12)

แต่การจะบอกองค์ประกอบของน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานที่เหมาะสมนั้นเป็นการยาก ทั้งนี้ เพราะคุณภาพของน้ำมันหล่อลื่นนั้นขึ้นอยู่กับลักษณะการใช้งาน อีกทั้งคุณภาพที่ดีของน้ำมันหล่อลื่นยังต้องประกอบด้วยหลายๆ ลักษณะแต่ถึงอย่างไรโดยทั่วไปแล้วน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานที่ดีนั้นจะต้องมีสมบัติดังนี้

- มีการเปลี่ยนแปลงความหนืด อันเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิหรือมีค่าดรรชนีความหนืดสูง
- มีจุดไหลเทต่ำ
- มีความเสถียรต่อออกซิดีและการเกิดออกซิเดชันได้ดี

สารไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันหล่อลื่น จะให้สมบัติข้างต้นที่แตกต่างกันโดยที่สมบัติดังกล่าวของสารไฮโดรคาร์บอนแต่ละชนิดนั้นจะขึ้นอยู่กับลักษณะโครงสร้างโมเลกุลของสารนั้นๆ ดังแสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 สมบัติของสารไฮโดรคาร์บอนแต่ละชนิดในน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน (12)

| Structure | Viscosity Index | Pour point | Interest |
|--|-----------------|------------|----------|
| Normal paraffins | Very high | High | Low |
| Isoparaffins with one long chain | High | Medium | Medium |
| Isoparaffins with one isomerized chain | High | Low | High |
| Isoparaffins with many chains | Medium | Low | Medium |
| Monocyclies with long chain | High | Low | High |
| Polycondensed | Low | Low | Low |

ในการบอกลักษณะองค์ประกอบของน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานโดยทั่วไปจะแสดงอยู่ในรูปของร้อยละของอะตอมคาร์บอนในโครงสร้างวงแหวนแอโรแมติก ($\%C_A$) ร้อยละของอะตอมคาร์บอนในโครงสร้างวงแหวนแนฟทีน ($\%C_N$) และร้อยละของอะตอมคาร์บอนในโครงสร้างโฆพาราฟิน ($\%C_P$) ซึ่งการกระจายของอะตอมคาร์บอนแบบนี้จะใช้อธิบายลักษณะองค์ประกอบของลำดับส่วนปิโตรเลียม ที่มีจุดเดือดสูงเป็นส่วนใหญ่ อีกทั้งยังใช้ในการปรับแก้สมบัติของน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน โดยกระบวนการต่างๆ เช่น การกลั่น การสกัดด้วยตัวทำละลายเป็นต้น และใช้เป็นตัวเปรียบเทียบความแตกต่างของน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานที่ได้จากน้ำมันดิบแหล่งต่างๆ

2.5 โครงสร้างของน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน (Structure of Base Oil) (13)

น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบัน มีอยู่ 3 ประเภทด้วยกันคือน้ำมันพืชหรือสัตว์น้ำมันแร่และน้ำมันสังเคราะห์ แต่ส่วนใหญ่แล้วจะใช้ น้ำมันแร่ เพราะมีคุณภาพดีเพียงพอและราคาถูกส่วนน้ำมันชนิดอื่นจะใช้ในงานที่ต้องการคุณสมบัติพิเศษๆ บางอย่างเท่านั้น

2.5.1 น้ำมันพืชหรือน้ำมันสัตว์ (Vegetable Or Animal Oil)

ในสมัยก่อนใช้ในงานหลายอย่าง แต่เนื่องจากน้ำมันพืชหรือน้ำมันสัตว์ที่ได้จากธรรมชาติมักมีความอยู่ตัวทางเคมีต่ำ เกิดการเสื่อมสภาพได้ง่ายในขณะใช้งาน จึงต้องผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพให้ดีขึ้นในขณะใช้งาน ซึ่งราคาก็จะแพงมากขึ้น จึงหมดความนิยมไปน้ำมันพืชที่คุ้นเคยได้แก่ น้ำมันละหุ่ง น้ำมันปาล์ม น้ำมันสัตว์ที่เคยนำมาใช้กันได้แก่น้ำมันหมู น้ำมันปลา, ปัจจุบันมีการใช้น้ำมันพืชหรือน้ำมันสัตว์น้อยมาก และใช้เฉพาะในงานหล่อลื่นที่ทำมาจากน้ำมันปิโตรเลียม เช่น เพื่อเพิ่มความลื่นและความสามารถในการเข้ากับน้ำ เป็นต้น

2.5.2 น้ำมันแร่ (Mineral Oil)

เป็นน้ำมันพื้นฐานที่ใช้กันมากที่สุด เพราะนอกจากคุณภาพดีแล้ว ราคายังถูกอีกด้วยน้ำมันแร่ได้จากการนำเอาส่วนที่อยู่กันหอกลิ้นบรรยากาศ มาผ่านกระบวนการกลั่นภายใต้สุญญากาศ แยกเอาน้ำมันหล่อลื่นชนิดใสและชั้นออกมา ที่เหลือ

เป็นกากนำไปผลิตยางมะตอย ชนิดและปริมาณของน้ำมันแร่ที่แยกออกมาได้ขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำมันดิบที่นำมากลั่น น้ำมันดิบบางอย่างก็ไม่เหมาะที่จะนำมาผลิตน้ำมันแร่ น้ำมันแร่ที่ได้จากการกลั่น ภายใต้สภาวะอากาศนี้ปกติจะยังมีคุณภาพที่ยังไม่ดีพอ ที่จะนำมาใช้ผลิตน้ำมันหล่อลื่น ต้องผ่านกระบวนการต่างๆ เพื่อจัดเอาสารที่ไม่ต้องการออกไป เพื่อให้มีความอยู่ตัวเชิงเคมีและเชิงความร้อน น้ำมันแร่ที่นำมาใช้ทำน้ำมันหล่อลื่น แบ่งตามชนิดความหนืด ลักษณะของการเปลี่ยนแปลงความหนืดตามอุณหภูมิ ออกเป็น 3 ประเภทได้แก่ ประเภทที่มีดรรชนีความหนืดสูง กลาง และต่ำ น้ำมันแร่ที่มีดรรชนีความหนืดสูงได้มาจากการกลั่นน้ำมันดิบประเภท พาราฟินิก (Paraffinic) ส่วนน้ำมันแร่ที่มีความหนืดปานกลางและ ต่ำได้มาจากการกลั่นน้ำมันดิบประเภท แนพทีนิก (Naphthenic)

2.5.3 น้ำมันสังเคราะห์ (Synthetic Oil)

เป็นน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานที่สังเคราะห์ขึ้น โดยกระบวนการทางเคมี วัตถุดิบเริ่มต้นที่ใช้มักจะมีมาจากน้ำมันปิโตรเลียม น้ำมันสังเคราะห์ที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบันมีอยู่ด้วยกันหลายชนิดแต่ราคาค่อนข้างแพง ปัจจุบันจะใช้เป็นน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน เฉพาะในงานพิเศษที่ต้องการคุณสมบัติด้านดรรชนีความหนืดสูง จุดไหลเทต่ำ และมีการระเหยต่ำ เป็นต้น น้ำมันสังเคราะห์ที่นิยมใช้กันมากมีดังนี้

Poly Alpha Olafins (PAO) มีดรรชนีความหนืดสูงมากมีจุดไหลเทต่ำมาก มีการระเหยต่ำ และ มีความต้านทานต่อปฏิกิริยา Oxidation ได้ดี เริ่มเป็นที่นิยมใช้กันมากขึ้น เพราะราคาเริ่มถูกลงและผลิตได้ง่าย

Esters รวมทั้งพวก diEster และ Complex Ester ใช้เป็นน้ำมันพื้นฐานในงานที่ต้องประสบกับสภาวะอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงมากๆ เช่น น้ำมันเทอร์ไบน์ของเครื่องยนต์ไอพ่น พวก Esters มีดรรชนีความหนืดสูงมาก มีการระเหยตัวต่ำและมีความอยู่ตัวดี Phosphate Esters ก็ใช้เป็นน้ำมันพื้นฐานในการทำพวกน้ำมันไฮดรอลิกที่ไม่ติดไฟ

Silicone ใช้ในงานที่มีอุณหภูมิสูง

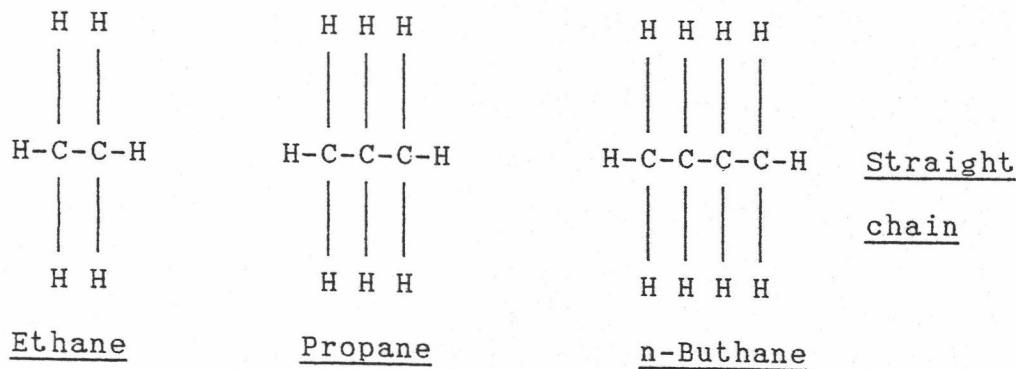
Halogenated Hydrocarbon เช่น Chlorofluorocarbons ใช้ทำน้ำมันเครื่องอัด Oxygen เพราะมีความอยู่ตัวทางเคมี และความร้อนดีมาก

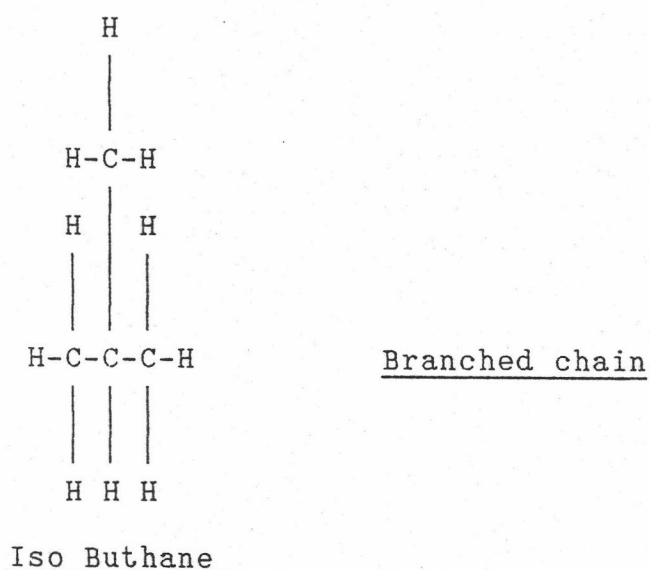
Polyphenyl Esters มีความอยู่ตัวทางความร้อนสูงมาก มีความต้านทานต่อรังสีนิวเคลียร์ใช้ในงานที่มีอุณหภูมิสูงถึง 500 °C ได้ เช่นใช้เป็น น้ำมันไฮดรอลิกในยานอวกาศ

น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน (Mineral Base Oil) เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ซึ่งประกอบด้วยไฮโดรเจนและคาร์บอนเป็นส่วนใหญ่ เช่นเดียวกับน้ำมันปิโตรเลียมทั่วไป มีจุดเดือดสูงกว่า 300 °C (570 °F) น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานประกอบด้วยคาร์บอนอะตอมตั้งแต่ C₁₀-C₅₂ โครงสร้างของสารประกอบในน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน ส่วนมากเป็นลักษณะแบบสารเชิงซ้อน มีมากมายตามขนาดโมเลกุลของสารที่พบในลำดับส่วนของปิโตรเลียม ที่ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน จึงเป็นการยากที่จะบอกถึงลักษณะโครงสร้างของน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานได้อย่างสมบูรณ์ แต่ก็สามารถที่จะแบ่งสารประกอบของไฮโดรคาร์บอนออกเป็น 3 ประเภทด้วยกันคือ

2.5.4 โครงสร้างประเภทสารประกอบพาราฟินทั้งที่เป็นสายโซ่ตรงและสายโซ่กิ่ง (13)

สารประกอบประเภทพาราฟินทั้งที่เป็นสายโซ่ตรงและสายโซ่กิ่ง (straight chain and branched chain paraffinic compounds) โดยจะมีจำนวนมากที่สุดในสารประกอบทั้ง 3 ประเภทมีสูตรทั่วไปทางเคมีคือ C_nH_{2n+2} (n = จำนวนของคาร์บอนอะตอมในโมเลกุล สารประกอบในกลุ่มนี้คือพวก Normal paraffins (n-Alkanes) และพวกที่เป็น ISO paraffins (iso Alkanes) ตัวอย่างเช่น

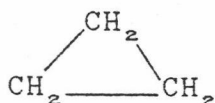




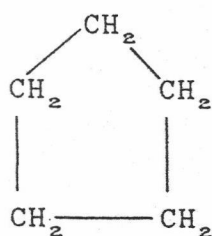
รูปที่ 2.9 ตัวอย่างของสารประกอบพาราฟิน (13)

2.5.5 สารประกอบประเภทวงแหวนอิมตัว (13)

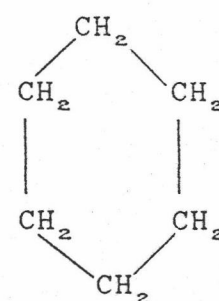
สารไฮโดรคาร์บอนอิมตัว ที่มีลักษณะเป็นวงแหวนมาต่อกันอยู่ได้แก่พวก Naphthenes หรือเรียกชื่อทางเคมีว่า Cyclo-Alkanes ลักษณะของโครงสร้างประกอบด้วยอะตอมของคาร์บอนต่อเรียงกันเป็นวงอาจเป็นวงละ 3 ตัว 5 ตัว หรือ 6 ตัว ก็ได้ โดยมีสูตรทั่วไปทางเคมีเป็น $C_nH_{2n+2} - 2R_n$ โดยที่ n เป็นจำนวนอะตอมของคาร์บอนและ R_n เป็นจำนวนของวงคาร์บอนที่มีอยู่ในโมเลกุล ตัวอย่าง เช่น cyclopropane, cyclopentane, cyclohexane



Cyclopropane



Cyclopentane

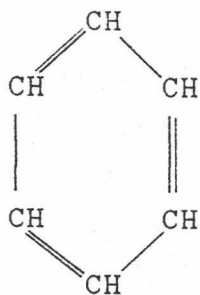


Cyclohexane

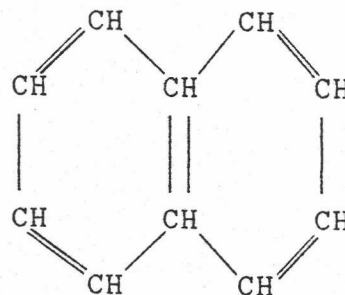
รูปที่ 2.10 ตัวอย่างของสารประกอบแนฟทีน (13)

2.5.6 สารประกอบประเภทแอโรแมติก (13)

สารประกอบพวกแอโรแมติก (Aromatics) เป็นสารประกอบที่มีลักษณะเป็นวงแหวนที่ไม่อิ่มตัวหนึ่งวงหรือมากกว่ามาต่อกันอยู่ ชื่อทั่วไปทางเคมีคือ Arenenes โครงสร้างจะประกอบด้วย Benzene Ring ดังรูปที่ 2.11



Benzene



Naphthalene

รูปที่ 2.11 ตัวอย่างของสารประกอบแอโรแมติก (13)

2.5.7 อิทธิพลขององค์ประกอบของน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน ที่มีต่อสมบัติการออกซิไดส์ (14)

ตามที่กล่าวมาแล้วว่าสมบัติที่สำคัญของน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานคือ ค่าดรรชนีความหนืด จุดไหลเท และลักษณะเสถียรภาพต่ออนุมูลและการออกซิไดส์นั้น สมบัติที่สำคัญที่สุดของน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานก็คือ ความเสถียรต่อการออกซิไดส์ ซึ่งจะส่งผลต่อคุณภาพของน้ำมันหล่อลื่นในการใช้งาน เช่น การเกิดตะกอน (sludge) ตะกอน (deposits) การเกิดกรด (acid formation) การกัดกร่อน (corrosion) และการที่น้ำมันหนืดมากขึ้น ซึ่งล้วนเกิดจากการออกซิไดส์ของน้ำมันทั้งสิ้น นอกจากนี้ การเกิดออกซิไดส์ของน้ำมันยังจะเป็นตัวกำหนดอายุการใช้งาน ของน้ำมันหล่อลื่น ตลอดจนข้อกำหนดของอนุมูลในการใช้งานด้วย ดังนั้นในการกำหนดมาตรฐานของน้ำมันหล่อลื่นส่วนใหญ่จะมีการกำหนดมาตรฐานเกี่ยวกับเสถียรต่อการออกซิไดส์ ของน้ำมันไว้ไม่ทางใดก็ทางหนึ่ง ดังตารางที่ 2.4

ในการศึกษาอิทธิพลของลักษณะของน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานที่มีต่อสมบัติเสถียรภาพต่อการออกซิไดส์ของน้ำมันหล่อลื่นนั้น ค่าดรรชนีความหนืด (V.I.) ถูกนำ

ตารางที่ 2.3 ตัวอย่างองค์ประกอบ ของน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานที่มีค่าคาร์บอนอะตอม ตั้งแต่ C_{25} - C_{35} ที่ผลิตจากแหล่งน้ำมันดิบ Ponca City, Oklahoma, U.S.A (14)

Analysis of Lubricating Oil Fraction

| <u>Type of hydrocarbon</u> | <u>Volume % of Lubricant fraction</u> |
|--|---------------------------------------|
| Normal Paraffins | 13.7 |
| Branched Paraffins | 8.3 |
| Monocyclo paraffins | 18.4 |
| Dicyclo paraffins | 9.9 |
| Tri and higher cyclo paraffins | 16.5 |
| Mono nuclear aromatic with cycloparaffin rings | 10.5 |
| Dinuclear aromatic with cycloparaffin rings | 8.1 |
| Tri nuclear aromatic with cycloparaffin rings | 6.6 |
| Multring aromatic very low in hydrogen with bulk of non-hydrocarbon material | 8.0 |
| | 100.00 |

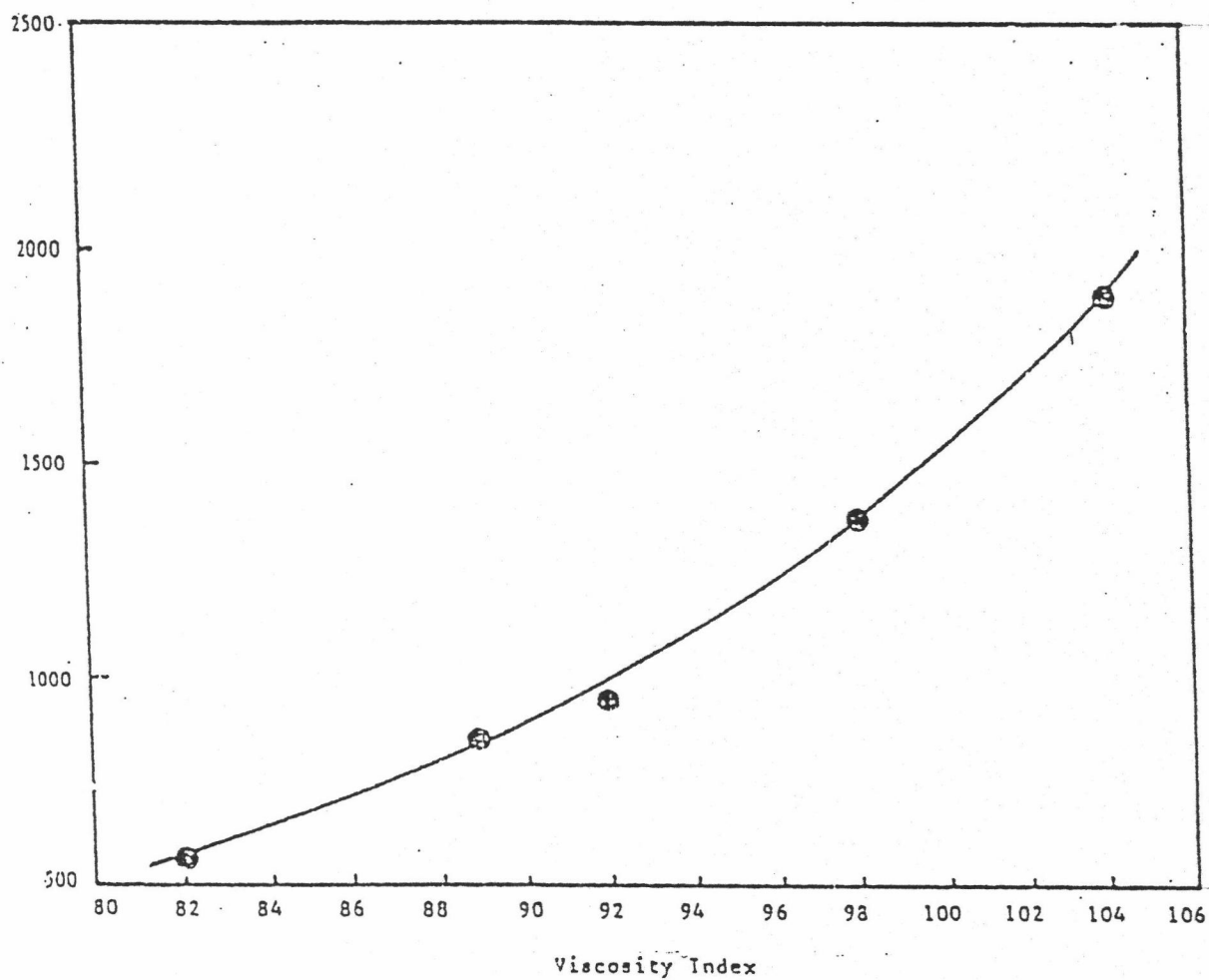
มาใช้เป็นปัจจัยง่าย ๆ ในการคาดการณ์เกี่ยวกับสมบัติเสถียรภาพต่อการออกซิไดส์ของน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน เช่น การศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างการทดสอบสมบัติเสถียรภาพต่อการออกซิไดส์ตามมาตรฐาน ASTM D 943 กับ ดรรชนีความหนืดของน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานจากแหล่งน้ำมันดิบเดียวกัน แต่จะแตกต่างกันเฉพาะในส่วนการปรับปรุงคุณภาพด้วยกระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลายเท่านั้น พบว่า มีความสัมพันธ์กันเป็นอย่างดีดังแสดงในรูปที่ 2.12 แต่พบว่าไม่สามารถหาความสัมพันธ์ดังกล่าวได้ ถ้าเป็นน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน ที่มาจากแหล่งน้ำมันดิบต่างแหล่งกัน หรือต่างกระบวนการผลิต แสดงได้โดยรูปที่ 2.13 แต่พบว่าตัวแปรทางด้านองค์ประกอบของน้ำมัน ($\%C_A$, $\%C_N$, และ $\%C_P$) สามารถนำมาใช้ในการคาดการณ์สมบัติเสถียรต่อการออกซิไดส์ของน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน รวมทั้งที่มีอิทธิพลต่อความเสถียรต่อการออกซิไดส์ของน้ำ

มันหล่อลื่นสำเร็จรูป ทั้งนี้เพราะสามารถหาความสัมพันธ์ได้เป็นอย่างดีระหว่างองค์ประกอบของน้ำมันกับการทดสอบสมบัติเสถียรต่อการออกซิไดส์ ดังแสดงดังรูปที่ 2.14 และรูปที่ 2.15

จากทฤษฎีเกี่ยวกับการเกิดออกซิเดชัน ของน้ำมันหรือสารไฮโดรคาร์บอนที่เป็นที่ยอมรับตามที่กล่าวมาแล้วนั้น องค์ประกอบหลักของน้ำมันสามารถใช้เป็นปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อสมบัติเสถียรต่อการออกซิไดส์ได้เช่น สารไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว (แสดงในรูป $\%C_p + \%C_n$) ในน้ำมัน จะแสดงสมบัติการเสถียรต่อการออกซิไดส์ ตรงกันข้ามกับสารไฮโดรคาร์บอนไม่อิ่มตัว ($\%C_u$)

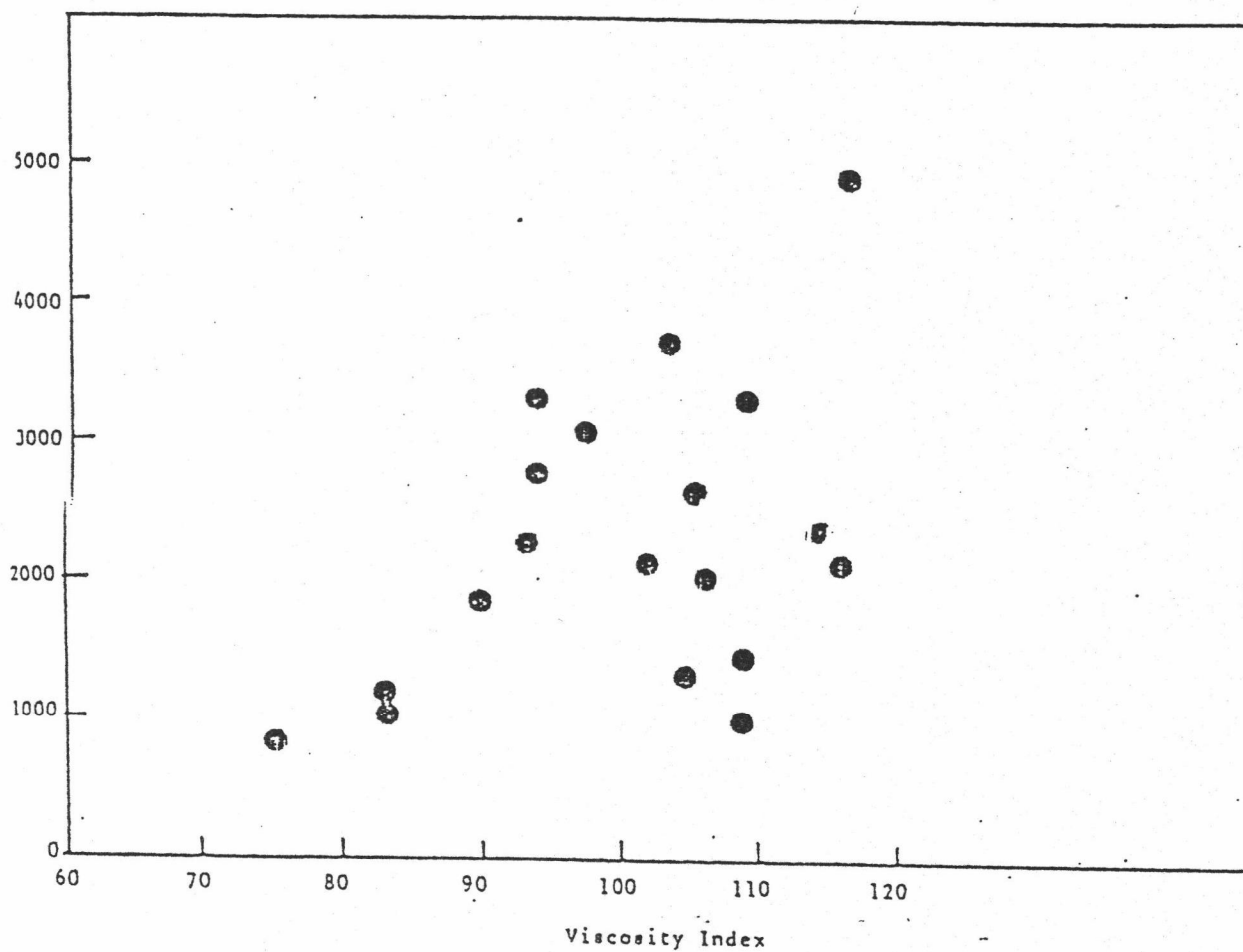
ตารางที่ 2.4 ข้อกำหนดมาตรฐานเกี่ยวกับสมบัติเสถียรต่อการออกซิไดส์ของน้ำมัน (14)

| Type of oils | Oxidation test method | Requirements |
|----------------------------|-----------------------|--|
| Engine oil | Static Oxygen | Not less than 8 hours for 60 mm pressure drop |
| Noninhibited hydraulic oil | Static Oxygen | Not less than 15 hours for 60 mm pressure drop |
| Inhibited hydraulic oil | ASTM D - 943 | Not to exceed 1.0 neutralization number after 1000 hours |
| Turbine oil | ASTM D - 943 | Not to exceed 1.0 neutralization number after 1000 hours |
| Circulating Turbine oil | ASTM D - 943 | Not to exceed 2.0 neutralization number after 1000 hours |
| Antiwear hydraulic oil | ASTM D - 943 | Not to exceed 1.0 neutralization number after 1000 hours |

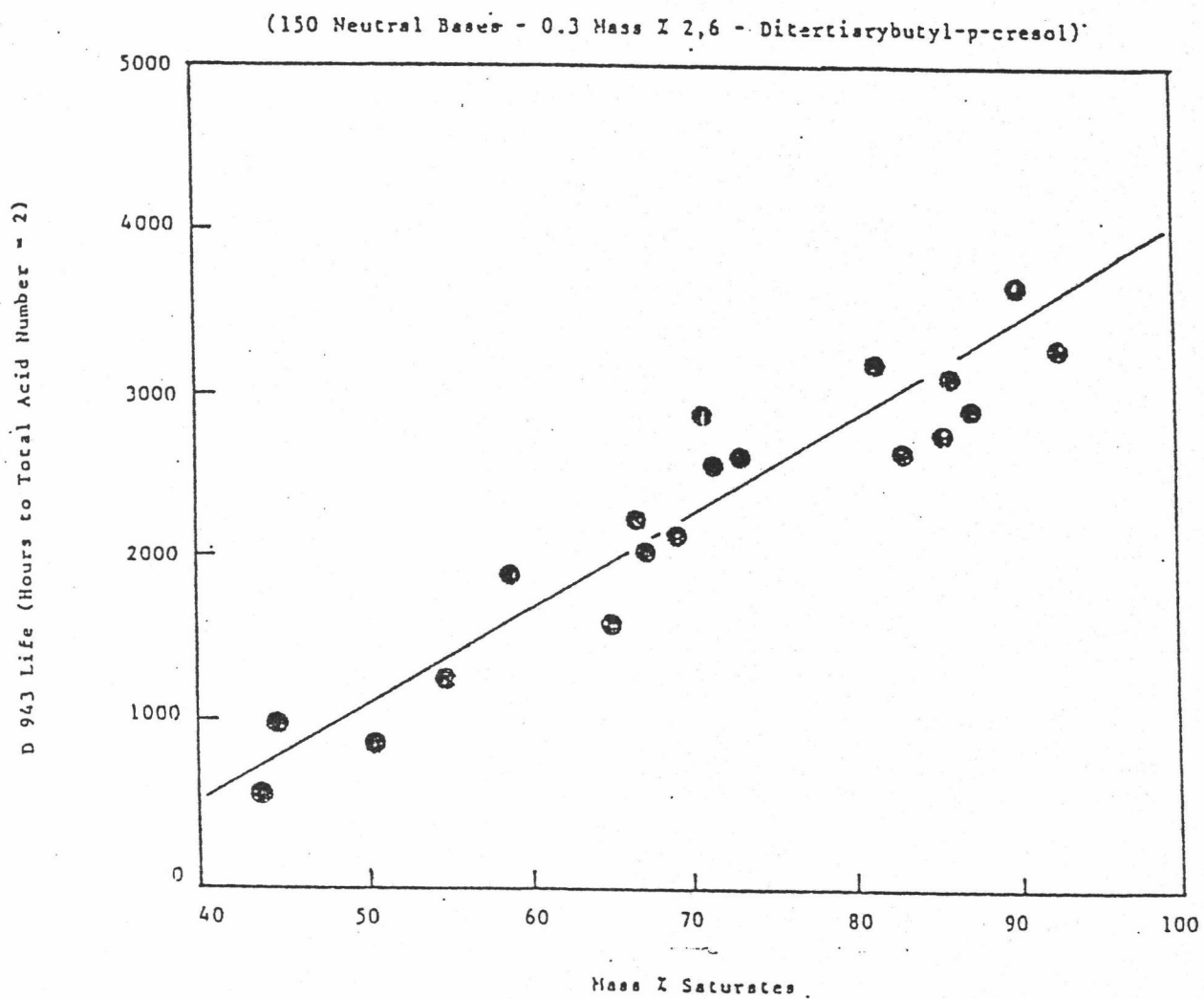


รูปที่ 2.12 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าดัชนีความหนืดกับสมบัติเสถียรต่อการ
ออกซิไดส์ ตามมาตรฐาน ASTM D 943 ของน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน
จากแหล่งน้ำมันดิบเดียวกัน (14)

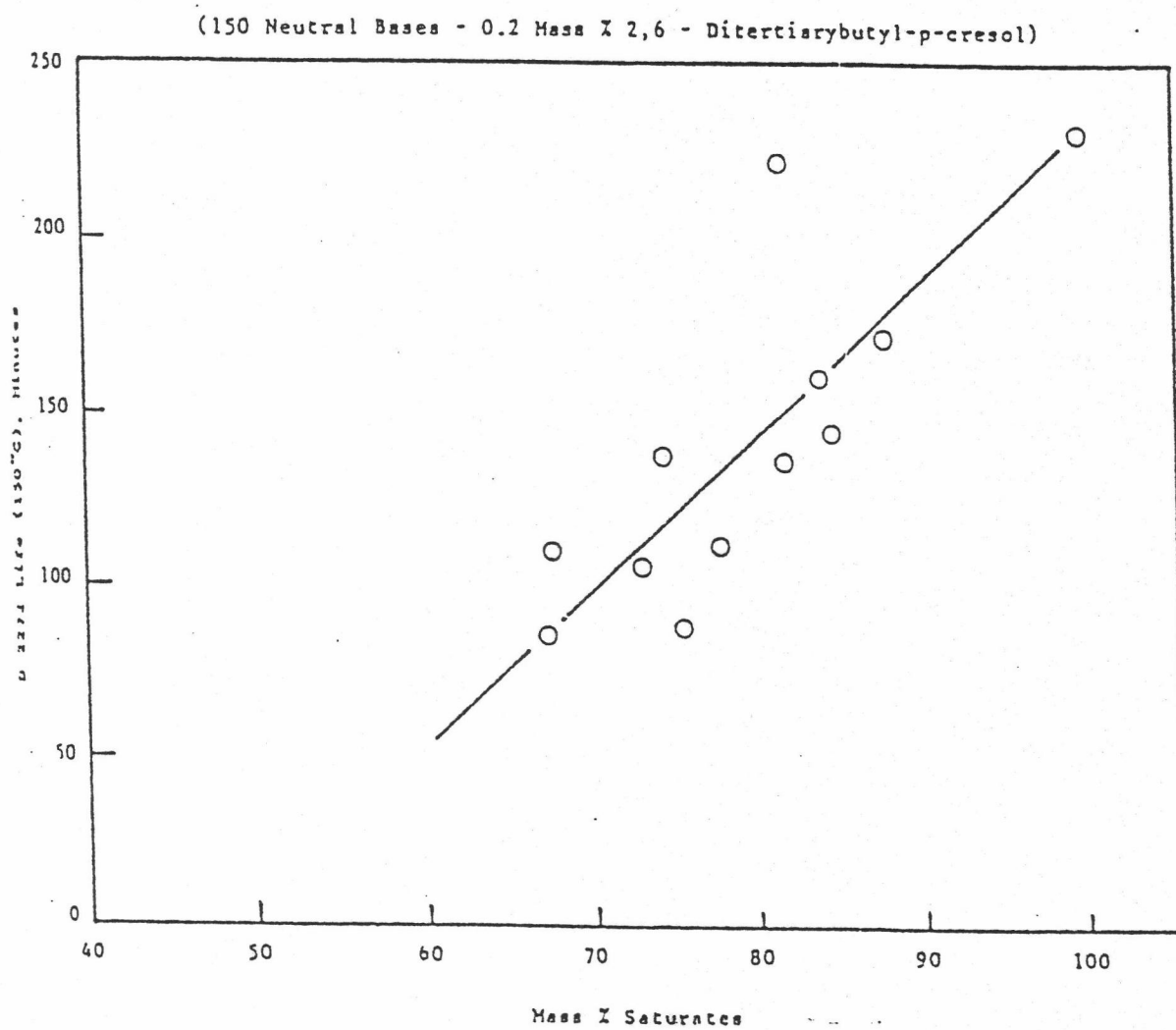
(Circulating Oil Formulation Containing 0.1 Mass % 2,6-Ditertiarybutyl-p-cresol)



รูปที่ 2.13 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าดัชนีความหนืดกับสมบัติเสถียรต่อการออกซิไดส์ ตามมาตรฐาน ASTM D 943 ของน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน จากแหล่งน้ำมันดิบต่างแหล่งกันหรือต่างกระบวนการผลิต (14)



รูปที่ 2.14 ความสัมพันธ์ระหว่างองค์ประกอบของน้ำมันกับสมบัติเสถียร
ต่อการออกซิไดส์ตามมาตรฐาน ASTM D 943 (14)



รูปที่ 2.15 ความสัมพันธ์ระหว่างองค์ประกอบของน้ำมันกับสมบัติเสถียร
ต่อการออกซิไดส์ตามมาตรฐาน ASTM D 2272 (14)

2.6 การผลิตและการทำน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานให้บริสุทธิ์ (Production and Refining of Lube Bases) (14)

น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน สามารถผลิตจากน้ำมันดิบที่พบตามแหล่งต่าง ๆ ของโลก น้ำมันดิบเหล่านี้จะมีความแตกต่างกันทั้งสมบัติและลักษณะที่เห็น ถึงแม้ว่าจะมีความแตกต่างกันน้อยมากเมื่อวิเคราะห์หาธาตุที่เป็นองค์ประกอบก็ตาม ทั้งนี้เนื่องจากลักษณะ โครงสร้างโมเลกุลแบบเชิงซ้อนของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่พบในน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน มีได้หลายรูปแบบแตกต่างกัน ดังเช่นโมเลกุลของสารประกอบพาราฟินที่มีคาร์บอน 30 อะตอม และไฮโดรเจน 62 อะตอม สามารถมีการจัดเรียงโครงสร้างโมเลกุลได้แตกต่างกันถึง 336,319 แบบ ซึ่งถ้าพิจารณาไปถึงโมเลกุลของสารไฮโดรคาร์บอนพวกแนฟทีน และแอโรแมติก ที่มีคาร์บอน 30 อะตอมเหมือนกันก็จะพบการจัดเรียงตัวของโครงสร้างโมเลกุลมากยิ่งขึ้นอีก ดังนั้นเพื่อเป็นการควบคุมผลิตภัณฑ์ที่ผลิตได้ให้มีคุณภาพสม่ำเสมอในการนำไปใช้งานนั้น ผู้ผลิตจะต้องพิจารณา 4 ขั้นตอนในการผลิตน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานจากน้ำมันดิบแหล่งต่างๆ

1. การคัดเลือกน้ำมันดิบ โดยพิจารณาถึงชนิดของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน
2. ควบคุมลำดับส่วนของผลิตภัณฑ์ที่กลั่นได้ให้มีจุดเดือดใกล้เคียงกัน
3. ใช้กระบวนการแยกส่วนที่ไม่ต้องการ หรือเปลี่ยนแปลงให้เป็นส่วนที่ต้องการมากยิ่งขึ้น
4. ใช้ลำดับส่วนต่างๆที่กลั่นได้ นำมาผสมกันเพื่อให้ได้คุณสมบัติตามต้องการหรือปรับปรุงด้วยการเติมสารเพิ่มคุณภาพ

กระบวนการผลิตน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานจะประกอบด้วยกระบวนการต่างๆที่ใช้ในการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันให้ได้ตามมาตรฐานการใช้งาน โดยอาศัยการแยกส่วนประกอบที่ไม่ต้องการออกจากส่วนประกอบที่ต้องการ กระบวนการที่นิยมใช้ในการผลิตและการทำน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานให้บริสุทธิ์สามารถแสดงได้ในรูปที่ 2.16

2.6.1 กระบวนการกลั่นภายใต้สุญญากาศ (Vacuum distillation) เป็นกระบวนการแรกสุดในการผลิตน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน กระบวนการกลั่นแบบนี้จะ

คล้ายกับการกลั่นลำดับส่วนของน้ำมันดิบในหอกลั่นบรรยากาศเพื่อผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงต่างๆ แต่ต่างกันที่การกลั่นจะทำภายใต้สูญญากาศ เพื่อให้สามารถกลั่นลำดับส่วนน้ำมันได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 371°C เพื่อป้องกันการสลายตัว การกลั่นภายใต้สูญญากาศ จะใช้แยกผลิตภัณฑ์น้ำมันออกเป็นช่วงอุณหภูมิของจุดเดือด ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยรูปที่ 2.18

2.6.2 กระบวนการขจัดแอสฟัลต์ด้วยโพรเพน (propane deasphalting)

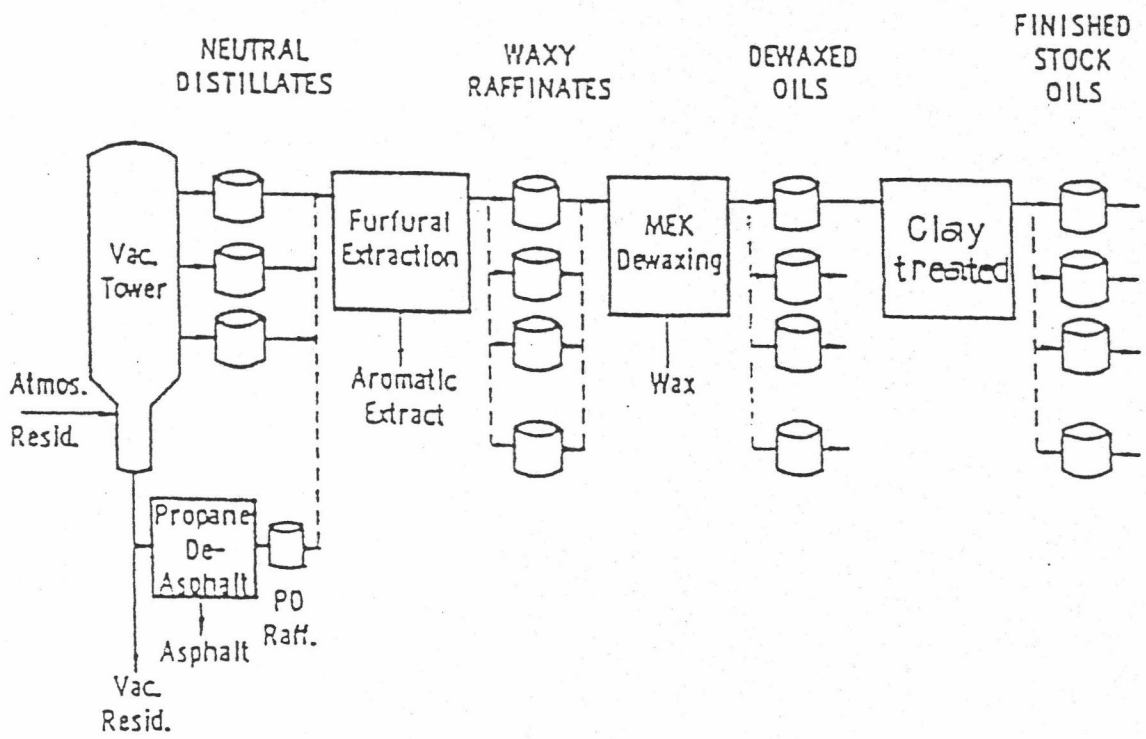
จะใช้กับช่วงผลิตภัณฑ์กันหอกลั่นแบบสูญญากาศ ซึ่งจะพบสารประกอบพวกแอสฟัลต์และเรซินอยู่ กระบวนการแสดงได้ด้วยรูปที่ 2.19 ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้จากกระบวนการนี้เรียกว่า น้ำมันที่ปราศจากแอสฟัลต์ (deasphalting oils) ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานความหนืดสูง โดยผ่านการทำให้น้ำมันบริสุทธิ์เช่นเดียวกับน้ำมันหล่อลื่นช่วงอื่น ๆ

2.6.3 กระบวนการสกัดด้วย furfural (furfural extraction)

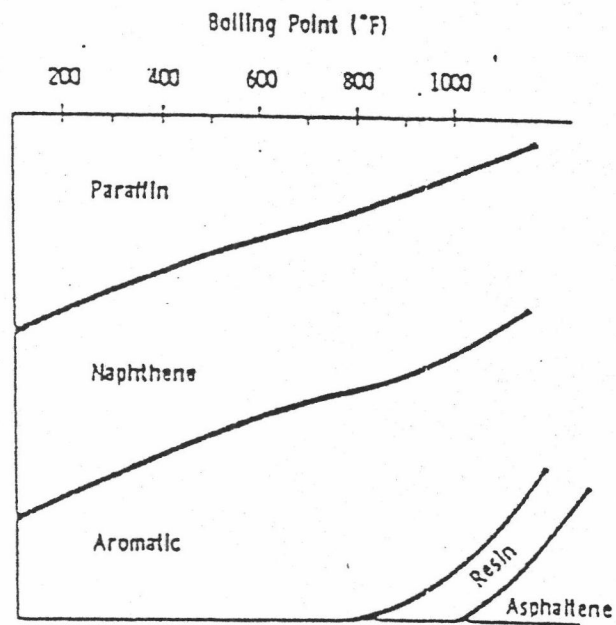
เป็นกระบวนการสกัดน้ำมันด้วยตัวทำละลายที่นิยมใช้ในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน โดยที่จะใช้ตัวทำละลาย furfural แยกส่วนประกอบของน้ำมันเป็น 2 ส่วน คือส่วนประกอบที่ต้องการ หรือ ราฟฟินेट (raffinate) กับส่วนประกอบที่ไม่ต้องการหรือ เอกซ์แทรค (extract) ซึ่งส่วนใหญ่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีโครงสร้างแบบแอโรแมติก แสดงได้ด้วยรูปที่ 2.20

2.6.4 กระบวนการแยกไขด้วย MEK (MEK dewaxing) เป็นกระบวนการแยกไขจากน้ำมันราฟฟินेटของกระบวนการสกัดด้วย furfural ด้วยตัวทำละลายพวกคีโตน เพื่อให้จุดไหลเทของน้ำมันลดต่ำลง ผลพลอยได้จะเป็นไขที่สามารถนำไปใช้งานอื่นๆ ต่อไป กระบวนการแสดงด้วยรูปที่ 2.21

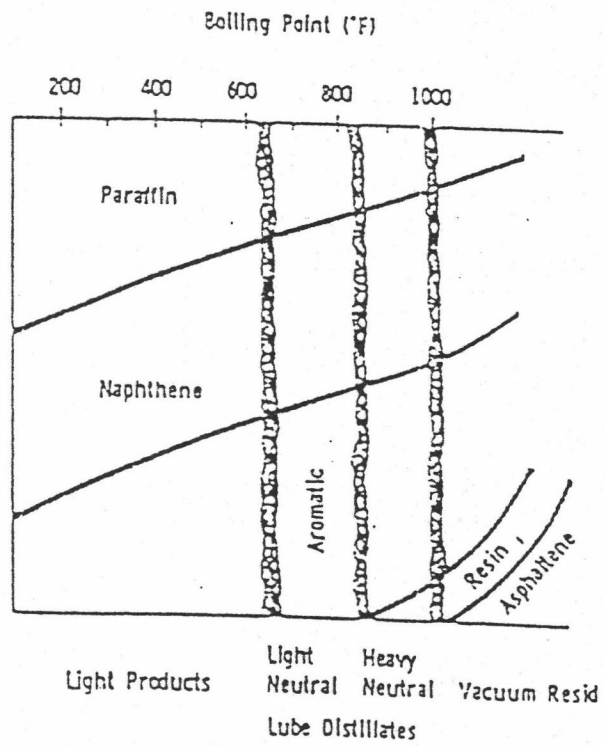
2.6.5 กระบวนการฟอกด้วยดิน (clay treated) เป็นการปรับปรุงคุณภาพเรื่องสีของน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน เพื่อให้ได้ความเข้มสีตามมาตรฐาน



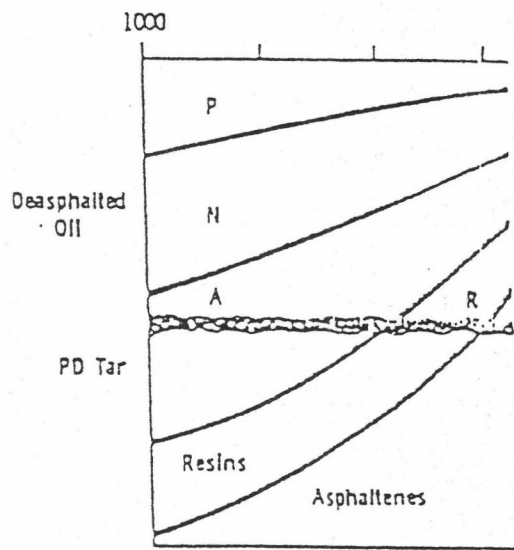
รูปที่ 2.16 กระบวนการที่นิยมใช้ในการผลิตและการทำน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน
ให้บริสุทธิ์ (15)



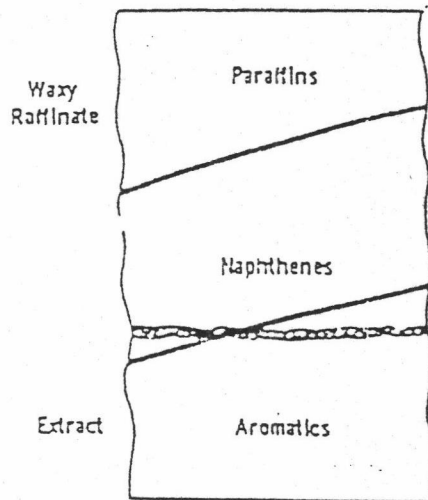
รูปที่ 2.17 แสดงลักษณะขององค์ประกอบของน้ำมันดิบ (15)



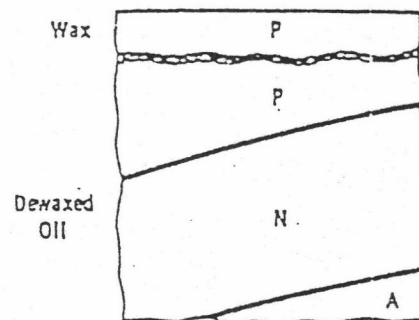
รูปที่ 2.18 กระบวนการกลั่นภายใต้สุญญากาศ (15)



รูปที่ 2.19 กระบวนการขจัดแอสฟัลต์ด้วยโพรพาน (15)



รูปที่ 2.20 กระบวนการสกัดด้วย furfural (15)



รูปที่ 2.21 กระบวนการแยกไขด้วย MEK (15)

2.7 การสกัดแยกสาร (Solvent Extraction) (16)

การสกัดแยกสารเป็นกระบวนการถ่ายเทมวลสารที่สำคัญอย่างหนึ่งในทางวิศวกรรมเคมีเป็นกรรมวิธีที่ใช้แยกสารออกจากของผสมที่มีลักษณะเป็นของเหลวหรือของแข็งโดยใช้ตัวทำละลายที่เป็นของเหลว กระบวนการนี้แยกได้เป็นการสกัดสารออกจากของเหลวด้วยของเหลว (Liquid-Liquid Extraction) และการสกัดสารออกจากของแข็งด้วยของเหลว (Leaching)

2.7.1 การสกัดสารออกจากของเหลวด้วยของเหลว (Liquid-Liquid Extraction)

ใช้แยกของผสมออกจากของผสมเดิมที่มีสถานะเป็นของเหลว ใช้ตัวทำละลายที่ไม่ผสมเป็นสารเนื้อเดียวกับสารละลายเดิม ตัวทำละลายต้องมีความสามารถที่จะละลายสารชนิดหนึ่งออกจากของผสมได้ดี แต่ละลายสารอีกชนิดหนึ่งได้ไม่ดี หรือไม่ได้เลย

โดยทั่วไปการแยกของผสมที่เป็นของเหลวออกจากกันทำได้ง่าย ๆ ด้วยวิธีการกลั่น แต่ในบางครั้งก็มีขอบเขตจำกัดที่ไม่สามารถแยกสารออกจากกันได้หรือไม่เหมาะสมเช่น การกลั่นแยกสารที่มีค่าความดันไอใกล้เคียงกันจะทำยาก สารที่เป็นของผสมอาซีโอโทรป (azeotrope mixture) ไม่สามารถแยกโดยวิธีการกลั่นตามปกติได้ ของผสมที่มีความเจือจางมากๆ การกลั่นจะต้องใช้พลังงานมากสารบางชนิดมีจุดเดือดสูง การกลั่นต้องใช้อุณหภูมิสูงทำให้เกิดการสลายตัวของสารได้ ดังนั้นการกลั่นสารประเภทดังกล่าวจึงไม่เหมาะสม ต้องหาวิธีการอื่นๆมาแทน วิธีการสกัดสารออกจากของเหลวด้วยของเหลวก็เป็นวิธีหนึ่งที่น่ามาใช้ในการสกัดแยกสารได้

เพื่อให้เข้าใจทฤษฎีขั้นพื้นฐานคือนำเอาของผสมที่มีสารที่ต้องการจะแยกซึ่งเรียกว่า "feed" ประกอบด้วยสาร A และ B โดยที่สาร B เป็นสารที่ต้องการแยกออกจากของผสมเดิม ใส่ในภาชนะพร้อมกับตัวทำละลาย ซึ่งเรียกว่า "solvent" คือสาร S สารในภาชนะจะมีการแยกออกเป็น 2 ชั้น ดังรูปที่ 2.22 (สมมุติว่า Feed มีความหนาแน่นน้อยกว่า solvent) จะมีการถ่ายเทมวลสารเกิดขึ้นที่บริเวณพื้นผิวที่เป็นรอยต่อระหว่างชั้นคือโมเลกุลของ B จะค่อยๆละลายเข้าไปอยู่

ใน S ซึ่งการถ่ายเทของมวลสารนั้นจะเป็นไปได้ช้าๆ เพราะการถ่ายเทมวลสารเกิดที่บริเวณพื้นที่ตรงรอยต่อระหว่างวัฏภาคเท่านั้น ถ้าต้องการให้มีการถ่ายเทมวลสารเร็วขึ้น ทำได้โดยการกวนโดยใช้ใบพัดซึ่งจะทำให้ของเหลวชนิดหนึ่งอยู่ในสภาพที่เป็นหยด ๆ กระจายอยู่ในของเหลวอีกชนิดหนึ่ง ซึ่งเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวในการสัมผัสเพิ่มอัตราการถ่ายเทของมวลสารของเหลวที่มีลักษณะเป็นหยดๆ นี้ จะเรียกว่า "dispersed phase" ส่วนของเหลวที่ไม่แตกเป็นหยดเรียกว่า "Continuous phase" ดังแสดงในรูปที่ 2.23 ปริมาณของสาร B จาก feed ที่ละลายเข้าไปอยู่ใน S จะขึ้นกับเวลา และลักษณะการทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของเหลวในระบบแต่เมื่อถึงระยะเวลาหนึ่ง ปริมาณของ B ที่มีอยู่ใน S และที่เหลืออยู่ใน A จะคงที่ไม่เปลี่ยนแปลงไปกับเวลาแล้ว ภาวะของระบบเช่นนี้เรียกว่า "ภาวะสมดุล" (equilibrium) ซึ่งจะเป็นปริมาณสูงสุดของสารที่สกัดแยกได้ในระบบนั้น

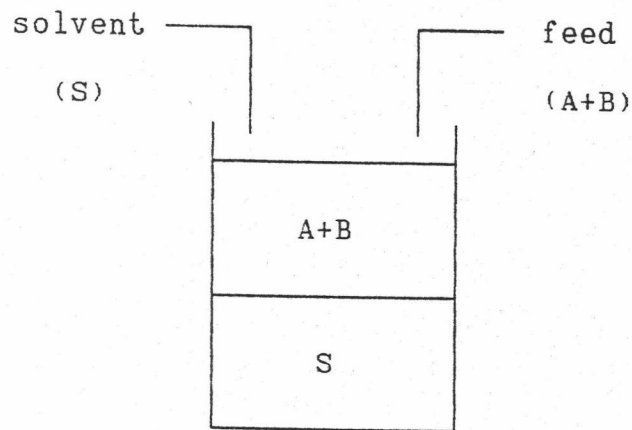
หลังจากกวนแล้วระบบอาจถึงสมดุลหรือไม่ก็ตาม เมื่อเลิกกวนหยดของเหลวที่กระจายอยู่จะเกิดการรวมตัวกัน ของเหลวจะแยกเป็น 2 ชั้นดั้งเดิม ขึ้นบนตามรูปที่ 2.24 จะมีตัวที่ละลาย S อยู่ร่วมกับสารที่ถูกละลายที่แยกออกมาคือ B และอาจจะมี A ที่ละลายได้บ้างเล็กน้อยรวมอยู่ด้วยของเหลวในส่วนนี้เรียกว่า "extract" ส่วนของเหลวชั้นล่างจะมี A อยู่กับ B ส่วนที่แยกออกไปไม่หมด และอาจจะมี S ส่วนที่ละลายใน A ได้บ้างปนอยู่ด้วย ส่วนนี้จะเรียกว่า "raffinate"

2.7.2 สัญลักษณ์ที่ใช้ในกระบวนการสกัดของเหลวด้วยของเหลว (16)

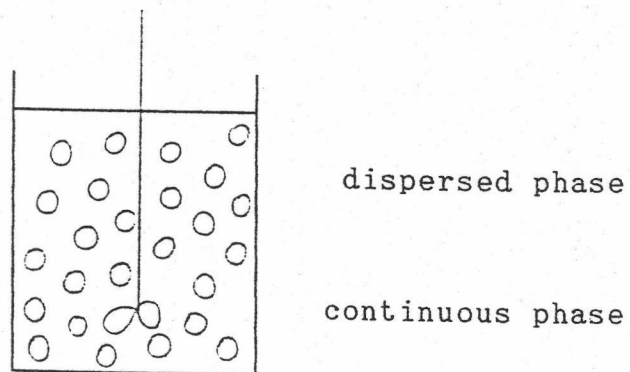
ในการบอกลักษณะว่าเป็นของเหลวส่วนไหน มีองค์ประกอบอย่างไรมีปริมาณเท่าใดได้กำหนดเป็นสัญลักษณ์ดังนี้

การกำหนดของเหลวจากส่วนต่างๆ ใช้ F, S, E, R, แทน Feed, solvent, Extract และ raffinate ตามลำดับ

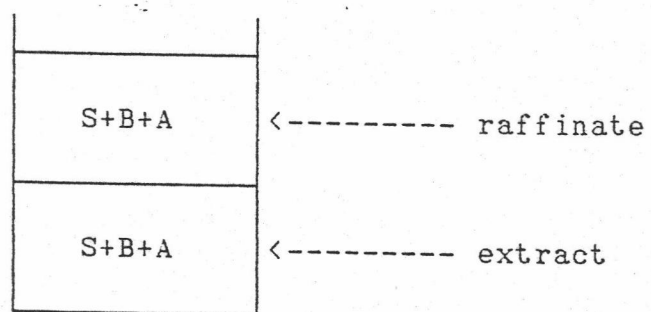
การบ่งส่วนประกอบของส่วนผสมในของเหลวต่างๆ จะบ่งเป็นเศษส่วนมวล (mass fraction) ใช้สัญลักษณ์ คือ X และการบ่งว่าเป็นสารชนิดใดอยู่ในของเหลวส่วนไหนใช้ตัวห้อยอีก 2 ตัวโดยตัวแรกบ่งว่าเป็นสารใด (A, B, และ S) ตัวถัดมาบ่งว่าอยู่ในของเหลวส่วนไหน (F, S, E, R) เช่น X_{BE} แทนเศษส่วนโมล



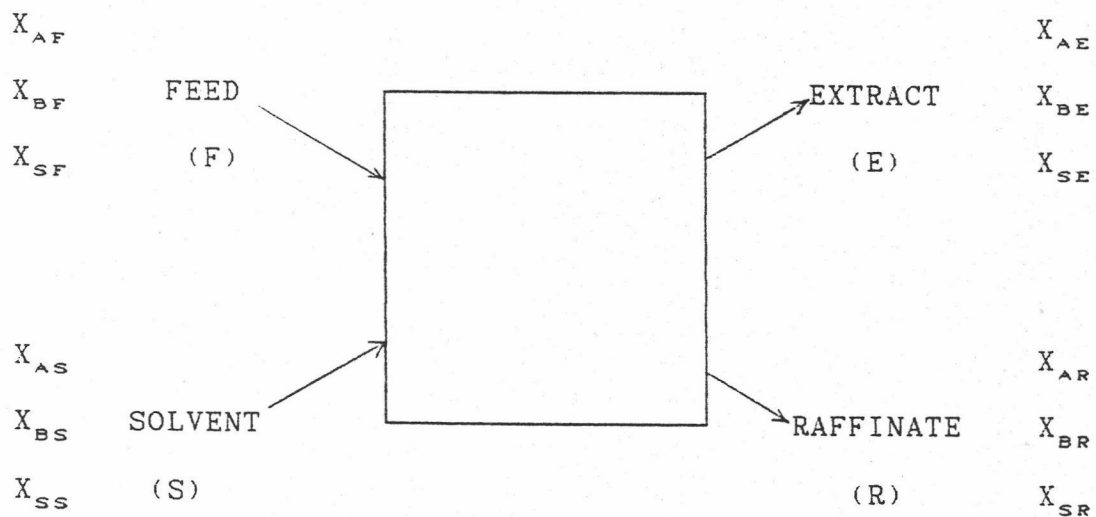
รูปที่ 2.22 การถ่ายเทมวลสารเกิดที่บริเวณรอยต่อของวัฏภาค (16)



รูปที่ 2.23 การถ่ายเทมวลสารเกิดเร็วขึ้นเมื่อใช้ใบพัดกวน (16)



รูปที่ 2.24 เมื่อหยุดการกวนวัฏภาคทั้งสองจะแยกออกจากกัน (16)

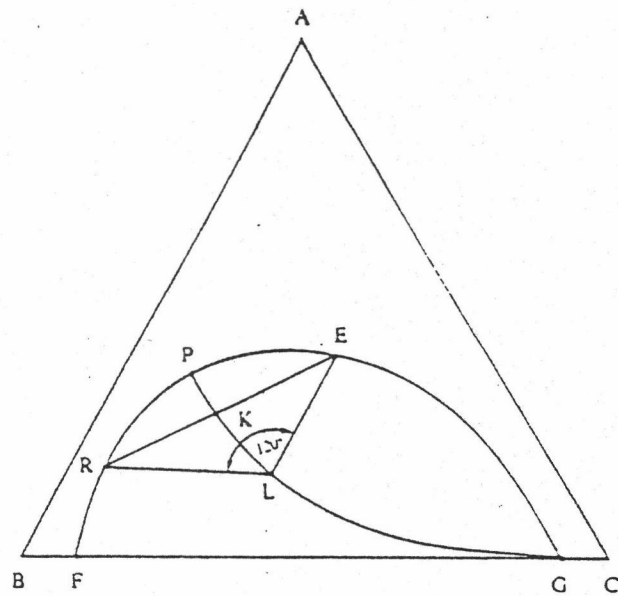


รูปที่ 2.25 สัญลักษณ์ที่ใช้ในการสกัดสารจากของเหลวด้วยของเหลว (16)

ของ B ในวัฏภาค extract , X_{AR} เศษส่วนโมลของ A ที่อยู่ในวัฏภาค raffinate เป็นต้น

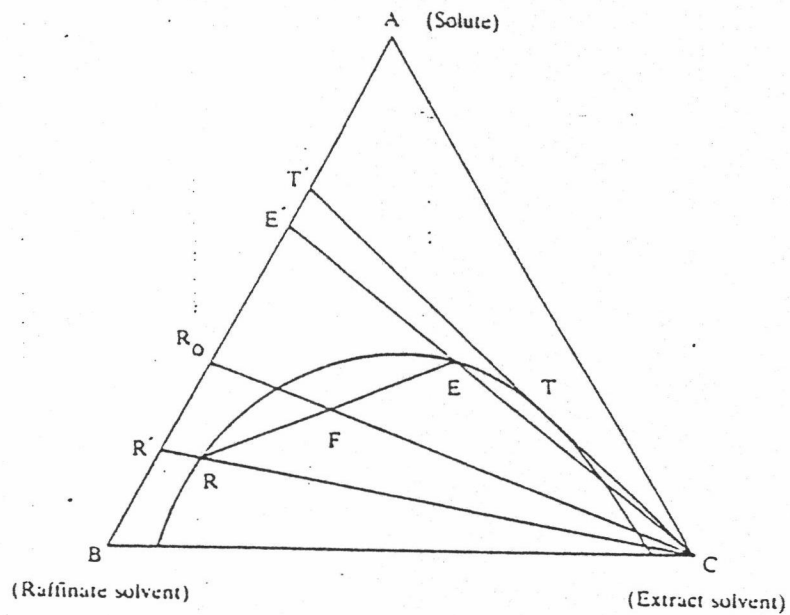
ในกระบวนการสกัดของเหลวด้วยของเหลวนั้น (17) ตัวทำละลายที่ใช้มาสกัด (extract solvent) ตัวถูกละลายออกจากตัวทำละลายตัวแรก (raffinate solvent) นั้นควรจะละลายตัวถูกละลายได้ดีกว่าตัวทำละลายตัวแรก พิจารณารูปที่ 2.26 หลังจากการสกัดแล้วได้วัฏภาคราฟไฟเนต R และวัฏภาคเอ็กซ์แทรกต์ E R มีส่วนประกอบของ A อยู่ที่ X_{AR} และ E มีส่วนประกอบของ A อยู่ที่ X_{AE}

ยิ่ง X_{AE} สูงกว่า X_{AR} มากเท่าใดแสดงว่าตัวทำละลาย C มีความสามารถในการละลาย A สูงกว่าตัวทำละลาย B เท่านั้น



รูปที่ 2.26 แผนภูมิสมดุลแสดงเส้นคอนจูเกต (17)

ถ้าเติมมีสารละลาย A ใน B ที่จุด R_0 แล้วเติม C ลงไป ของผสมที่ได้จะอยู่บนเส้นเชื่อมจากมุม C และจุด R_0 ดังแสดงในรูปที่ 2.27 เช่นได้ของผสมรวมอยู่ที่จุด F ซึ่งแยกออกจากวัฏภาคราฟไฟเนตที่ R และวัฏภาคเอ็กซ์แทรกต์ที่ E



รูปที่ 2.27 ค่าการเลือกในการสกัดด้วยของเหลว (17)

ถ้าไม่คิดถึงปริมาณของตัวทำละลายเอ็กซ์แทรก C ที่มีอยู่ในแต่ละ
 ภูมิภาคลากเส้น CR แล้วต่อออกไปตัดกับ AB ที่จุด R' และลากเส้น CE แล้วต่อออก
 ไปตัดกับ AB ที่จุด E' จุด R' จะแทนภูมิภาคของ R ถ้าแยก C ที่มีอยู่ออกไปหมด
 แล้ว จุด E' แทนภูมิภาคของ E ถ้าแยก C ที่มีอยู่ออกไปหมดแล้ว อัตราส่วน
 BE'/BR' จึงแสดงถึงปริมาณของ A ที่มีอยู่ในภูมิภาคเอ็กซ์แทรกเทียบกับปริมาณของ
 A ในภูมิภาคกราฟิเน็ต เมื่อไม่คิดถึงปริมาณ C ที่มีอยู่ในภูมิภาคทั้ง 2 (solvent
 -free basis)

อัตราส่วน BE'/BR' เรียกว่า ค่าการเลือก (selectivity)
 ของตัวทำละลายเอ็กซ์แทรก C ซึ่งต้องมีค่ามากกว่า 1 ถ้าตัวทำละลายนั้นมีคุณสมบัติ
 ในการเลือกละลายตัวถูกละลายที่ต้องการ การสกัดตัวถูกละลาย A ออกจากสาร
 ละลาย AB ด้วยตัวทำละลาย C นั้นกระทำได้ในช่วงส่วนประกอบจากจุด B ถึง T'
 ในรูปที่ 2.27 เท่านั้นในเมื่อ T' ได้จากการต่อเส้นสัมผัส CT มายังด้าน AB
 เพราะถ้าส่วนประกอบของของผสมของ A, B และ C อยู่บนอกเส้นค่าการละลายจะ
 ไม่ได้การแยกเป็นสองภูมิภาคอีกต่อไป

2.7.3 ประสิทธิภาพการสกัดสาร (17)

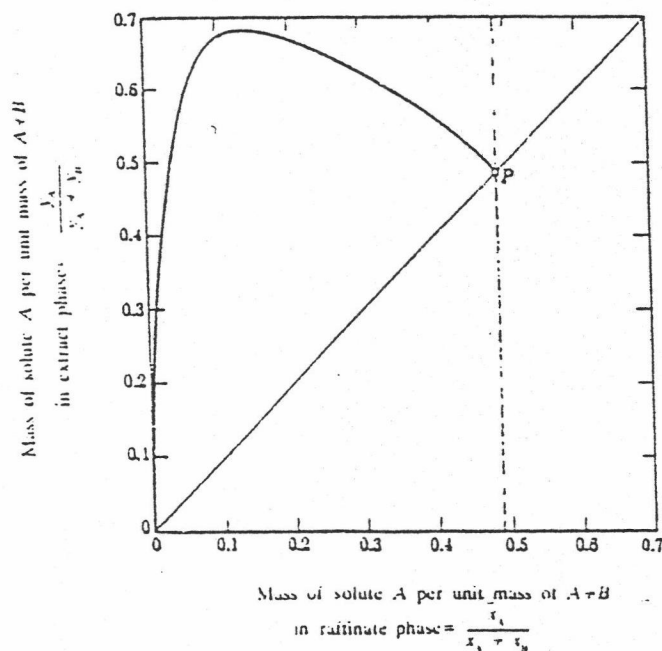
ประสิทธิภาพของตัวทำละลายเอ็กซ์แทรก C ในการแยกตัวถูกละ
 ละลาย A ออกจากสารละลายกราฟิเน็ต อาจแสดงได้โดยเปรียบเทียบอัตราส่วนระ
 หว่างอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ A เทียบกับ B ในภูมิภาคเอ็กซ์แทรกกับอัตราส่วน
 โดยน้ำหนักของ A เทียบกับ B ในภูมิภาคกราฟิเน็ต อัตราส่วนนี้เรียกว่า ค่าการเลือก
 สัมพัทธ์ (relative selectivity) หรือแฟคเตอร์ของการแยก (separation
 factor) ใช้สัญลักษณ์ β

จากรูปที่ 2.27 ที่ภูมิภาคคอนจูเกต ER ใด ๆ

$$\beta = \frac{BE'/AE'}{BR'/AR'}$$

ที่จุดเพลต ค่า β จะเท่ากับ 1 จึงไม่มีการแยกเกิดขึ้น และค่าการเลือก (selectivity) เท่ากับศูนย์ในการสกัดของเหลวให้ได้ผล ค่า β จึงต้องสูงกว่า 1 และการสกัดจะมีประสิทธิภาพสูง เมื่อค่า β สูง

ค่าการเลือกของตัวทำละลายเอกซ์แทรกต์ใดๆ อาจแสดงได้ในรูปเรียกว่าแผนภูมิค่าการเลือก (selectivity diagram) ดังแสดงในรูปที่ 2.28 ซึ่งได้จากการนำค่า BE' ใดๆ (ปริมาณของ A ในวัฏภาคเอกซ์แทรกต์เทียบกับปริมาณ A และ B รวมกัน) เรียกว่า y มาพล็อตกับค่า BR เรียกว่า x ของวัฏภาคคอนจูเกต (ปริมาณของ A ในวัฏภาคราฟฟินเนตเทียบกับปริมาณ A และ B รวมกัน)



รูปที่ 2.28 แผนภูมิค่าการเลือก (17)

เส้น 45° เป็นเส้นที่ BE' (y) มีค่าเท่ากับ BR' (x) ดังนั้นยังเส้นกราฟเบี่ยงเบนออกจากเส้น 45° ได้มากเท่าไรยิ่งแสดงว่าค่าการเลือกดีขึ้นเท่านั้น และที่จุดเพลตค่าการเลือกเป็นศูนย์ และวัฏภาคเอกซ์แทรกต์จะมีตัวถูกละลาย A อยู่ในปริมาณสูงสุด (maximum enrichment) เมื่อจุดนั้นห่างจากเส้น 45° ในระยะทางตั้งฉากสูงที่สุดนั่นคือ เมื่อ $BE' = BT'$ นั่นเอง ที่จุดนี้จะให้ค่าการเลือกสัมพัทธ์ (β) สูงสุดด้วย

แผนภูมิที่ใช้ในการคำนวณเกี่ยวกับการสกัดของเหลวด้วยของเหลวอีกแบบหนึ่งได้แก่ แผนภูมิปองซอง (Ponchon diagram) ซึ่งเหมาะสำหรับการสกัดสวน

ทางแบบต่อเนื่อง ในแผนภูมินี้คำนึงถึงเฉพาะน้ำหนักของตัวทำละลายเอกซ์แทรกต์ (C) หรือน้ำหนักของตัวถูกละลาย A ต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนักของตัวถูกละลายและตัวทำละลายราฟพิเนตรวมกันที่มีอยู่ในแต่ละภูมิภาคเท่านั้นจะได้กราฟ 4 แกน สองส่วนซึ่งมาเชื่อมเป็นกราฟเส้นเดียวกันที่จุด P ดังแสดงในรูปที่ 2.29

ภูมิภาคเอกซ์แทรกต์

เมื่อ $S =$ น้ำหนักของตัวทำละลาย C ต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนักของ A+B

$$S_c = \frac{Y_c}{Y_A + Y_B} \quad \dots\dots (2.1)$$

$Y =$ น้ำหนักของตัวทำละลาย A ต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนักของ A+B

$$Y = \frac{Y_A}{Y_A + Y_B} \quad \dots\dots (2.2)$$

ภูมิภาคราฟพิเนต

เมื่อ $S_R =$ น้ำหนักของตัวทำละลาย C ต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนักของ A+B

$$S_R = \frac{X_C}{X_A + X_B} \quad \dots\dots (2.3)$$

$X =$ น้ำหนักของตัวถูกละลาย A ต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนักของ A+B

$$X = \frac{X_A}{X_A + X_B} \quad \dots\dots (2.4)$$

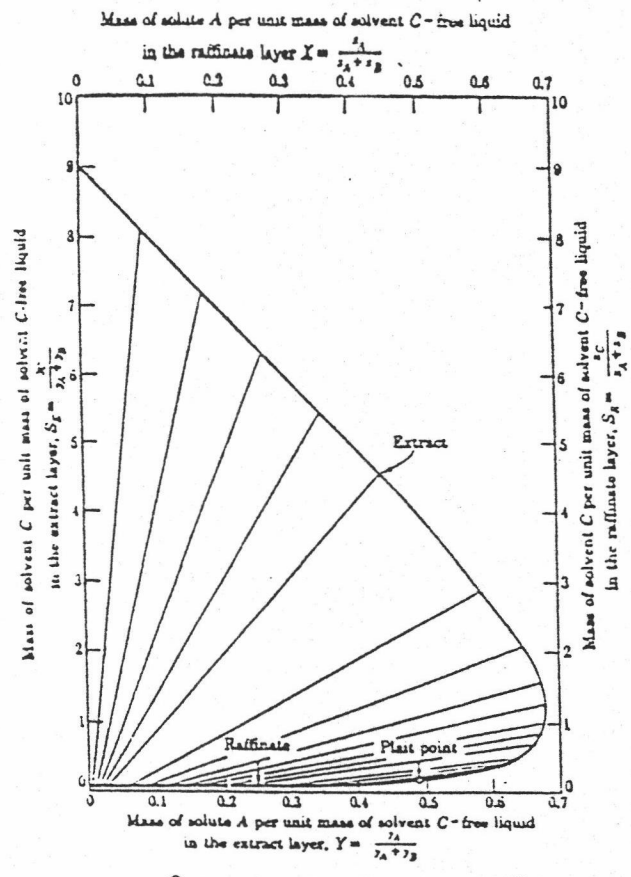
ในอุตสาหกรรมการสกัดของเหลวด้วยของเหลว กระทำได้ 3 แบบ คือ สกัดด้วยตัวทำละลายบริสุทธิ์ครั้งเดียว สกัดด้วยตัวทำละลายบริสุทธิ์หลายๆ ครั้งหรือ

สกัดด้วยตัวทำละลายส่วนทางกับสารละลายราฟฟิเนตแบบต่อเนื่อง

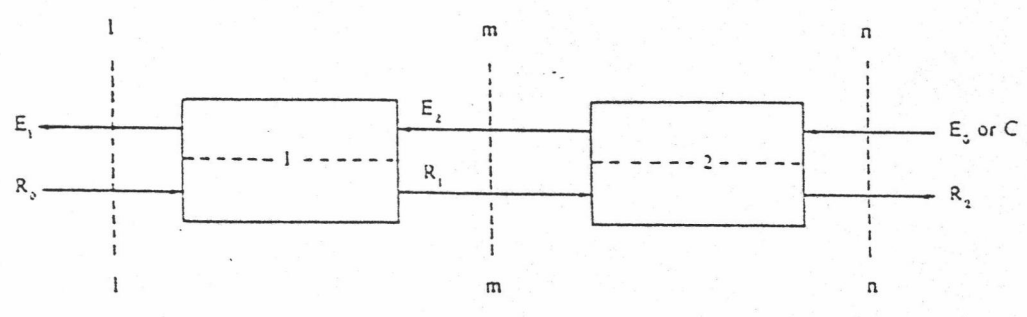
การสกัดของเหลวด้วยของเหลวที่กระทำกันในอุตสาหกรรม มักนิยมใช้วิธีต่อเนื่อง เนื่องจากของเหลว 3 ชนิดจะอยู่ในสมดุลค่าหนึ่งหลังจากที่มาสัมผัสกันในช่วงเวลาหนึ่งแล้ว ตัวทำละลายเอ็กซ์แทรกต์ก็ยังไม่สามารถละลายตัวถูกละลายออกมาจากสารละลายราฟฟิเนตได้หมดในขั้นตอนเดียว นอกจากนี้สารละลายเอ็กซ์แทรกต์ที่ได้ยังคงมีความสามารถในการละลายตัวถูกละลาย ในสารละลายราฟฟิเนตที่เข้มข้นกว่าเดิมอีกด้วย จึงใช้วิธีป้อนตัวทำละลายเอ็กซ์แทรกต์ส่วนทางกับสารละลายราฟฟิเนต ในระบบการสกัดที่มีหน่วยสกัดมากกว่าหนึ่งหน่วยขึ้นไป (Stage-wise countercurrent extraction) โดยวิธีนี้ ตัวทำละลายเอ็กซ์แทรกต์บริสุทธิ์จะสัมผัสกับสารละลายราฟฟิเนต ที่มีความเข้มข้นของตัวถูกละลายเจือจางมากที่สุดก่อน แล้วสารละลายเอ็กซ์แทรกต์ที่ได้จะไปสัมผัสกับสารละลายราฟฟิเนต ที่มีความเข้มข้นมากขึ้นตามลำดับ ทำให้เกิดประสิทธิภาพในการสกัดสูงสุด รูปที่ 2.30 แสดงแผนภูมิการไหลของกระแสต่างๆ ในกระบวนการสกัดส่วนทางแบบต่อเนื่องที่มีหน่วยสกัด 2 หน่วย

ให้สัญลักษณ์ในรูปที่ 2.30 แทนมวลและส่วนประกอบของแต่ละกระแสเพื่อความสะดวกในการพิจารณา สมดุลของมวลสาร ในหน่วยสกัดที่ 1 E_1 และ R_1 เป็นวิภาคคอลลูเกตที่ได้จากสมดุลของการผสมสารละลายราฟฟิเนต R_0 กับสารละลายเอ็กซ์แทรกต์, E_2 ที่ได้จากหน่วยสกัดที่ 2 ในหน่วยสกัดที่ 2 E_2 และ R_2 เป็นวิภาคคอลลูเกตที่ได้จากสมดุลของการผสมสารละลายราฟฟิเนต R_1 ที่ได้จากหน่วยสกัดที่ 1 กับตัวทำละลายเอ็กซ์แทรกต์ E_0 หรือ C (ถ้าเป็นตัวทำละลายบริสุทธิ์)

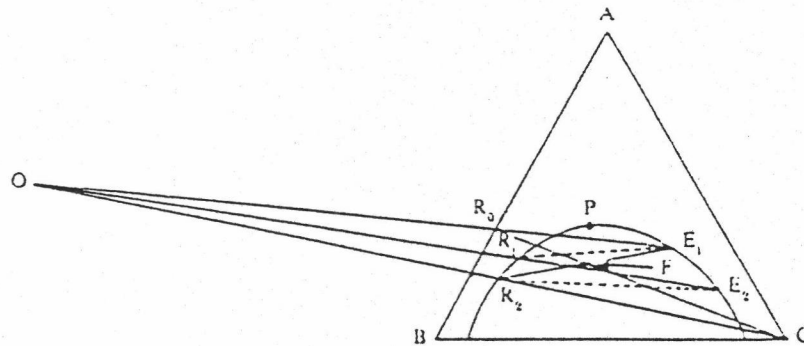
แทนสมดุลของหน่วยสกัดทั้ง 2 หน่วยลงในกราฟสามเหลี่ยม ดังแสดงในรูปที่ 2.31 การพิจารณาสมดุลของมวลสารของกระบวนการนี้จะพิจารณาสมดุลของหน่วยสกัดแต่ละหน่วยและกระบวนการสกัดรวม โดยที่กระบวนการสกัดนี้ไม่มีการสูญเสียหรือการสะสมมวลสาร ผลรวมของมวลสารทั้งหมดที่เข้าจึงเท่ากับมวลทั้งหมดที่ออก



รูปที่ 2.29 แผนภูมิบ่งช่องสำหรับการสกัดด้วยของเหลว (17)



รูปที่ 2.30 แผนภูมิการไหลของกระแสในกระบวนการสกัดย้อนทางที่มีหน่วยสกัด 2 หน่วย 1-1, m-m และ n-n เป็นเมมเบรนสมมติของการถ่ายเทมวลสาร (17)



รูปที่ 2.31 การสกัดย้อนทางที่มีหน่วยสกัด 2 หน่วย (17)

สมดุลของมวลสารรอบหน่วยสกัดที่ 1 (Overall material balance over extractor 1)

$$R_0 + E_2 = R_1 + E_1 \quad \dots (2.5)$$

สมดุลของมวลสารรอบหน่วยสกัดที่ 2 (Overall material balance over extractor 2)

$$R_0 + E_2(C) = R_1 + E_1 \quad \dots (2.6)$$

สมดุลของมวลสารรอบขบวนการ (Overall material balance)

$$R_0 + C = R_1 + E_1 \quad \dots (2.7)$$

รวมความสัมพันธ์ของสมการทั้ง 3 เข้าด้วยกันได้ว่า

$$R_0 - E_1 = R_1 - E_2 = R_2 - C \quad \dots (2.8)$$

สมการสุดท้ายได้จากการพิจารณาผลรวมของมวลสาร ที่ผ่านเมมเบรนสมมติ 1-1, m-m และ n-n จากซ้ายไปขวาตามลำดับ และเนื่องจากไม่มีสูญเสีหรือสะสมสารรวม และ/หรือมวลสารขององค์ประกอบ A, B และ C ใดๆในระบบมวลสารที่ถ่ายเทผ่านเมมเบรนสมมติจากซ้ายไปขวา จึงควรมีปริมาณที่เท่ากันทุกเมมเบรนนั้นคือดังที่สมการ (2.8) แสดงไว้ เนื่องจากสมการ (2.8) แสดงผลต่างดังนี้ เมื่ออาศัยกฎคานังที่เมมเบรน 1-1 ผลต่างระหว่าง R_0 และ E_1 ควรจะอยู่บนเส้นตรงที่ต่อออกไปจากเส้นตรง E_1R_0 เช่นเดียวกัน มวลสารที่ผ่านเมมเบรน m-m และ n-n ก็ควรจะอยู่บนเส้นตรงที่ออกไปจาก E_2R_1 และ CR_2 ตามลำดับ และเนื่องจากมวลสารที่ผ่านเมมเบรนแต่ละเมมเบรนมีค่าเท่ากัน และมีส่วนประกอบเหมือนกัน เส้นตรงที่ต่อออกไปจาก E_1R_0 , E_2R_1 และ CR_3 จึงควรจะตัดกันที่จุดเดียวกันซึ่งคือจุดที่แทนมวลสารและองค์ประกอบที่ผ่านเมมเบรนสมมติทั้ง 3 เมมเบรน ดังที่แสดงในรูปที่ 2.31 เป็นจุด O การที่จุด O อยู่บนอกกราฟเช่นนี้แสดงค่าปริมาณของ C ติดลบซึ่งเป็นเพราะในกระบวนการจริงมวลสาร C ถ่ายเทจากขวาไปซ้าย มิใช่ซ้ายไปขวาดังที่สมการแสดง

2.7.4 ระบบของเหลว 3 ชนิดแบบต่างๆ (Ternary liquid system types) (17)

ระบบของเหลว 3 ชนิดที่ประกอบด้วยองค์ประกอบ A, B และ C แสดงสมดุลของการอยู่ร่วมกันขององค์ประกอบทั้ง 3 แตกต่างกันไป 4 แบบขึ้นอยู่กับ การละลายในกันและกัน ดังนี้

| | |
|-------------------|---------------------------------|
| แบบที่ 1 (Type 1) | A และ B ละลายในกันและกันได้หมด |
| | A และ C ละลายในกันและกันได้หมด |
| | B และ C ละลายในกันและกันได้บ้าง |
| แบบที่ 2 (Type 2) | A และ B ละลายในกันและกันได้บ้าง |
| | B และ C ละลายในกันและกันได้บ้าง |
| | A และ C ละลายในกันและกันได้หมด |
| แบบที่ 3 (Type 3) | A และ B |
| | B และ C |

และ A และ C ต่างละลายในกันและกัน
 ได้บ้าง
 แบบที่ 4 (Type 4) ทั้ง A, B และ C ต่างละลายในกันและกัน
 ได้หมด

รูปที่ 2.32 ก) เป็นแบบที่ 1 ซึ่งเป็นแบบที่พบกันมากที่สุด และสามารถนำมาใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรม ในกระบวนการสกัดของเหลวด้วยของเหลว ได้มากที่สุด เช่น ระบบคลอโรฟอร์ม-น้ำ-กรดอะซิติก ระบบเบนซีน-เอทานอล-น้ำ ระบบทอลูอีน-น้ำ-กรดอะซิติก และระบบไอโซโพรอ์เทอร์-น้ำ-กรดอะซิติก เป็นต้น

รูปที่ 2.32 ข) แสดงถึงผลของอุณหภูมิที่มีต่อการละลายเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น การละลายในกันและกันจะเพิ่มขึ้น เส้นค่าการละลายจึงลดลง พื้นที่ใต้เส้นโค้งค่าการละลายซึ่งแสดงถึงระบบสองวัฏภาคจึงลดลงด้วยจนถึงอุณหภูมิหนึ่ง t'' การละลายของ A, B และ C จะสมบูรณ์หมดที่ส่วนประกอบ G เรียกว่า ส่วนประกอบสารละลายวิกฤต และ t'' คือ อุณหภูมิสารละลายวิกฤต

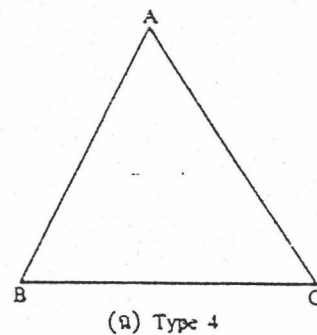
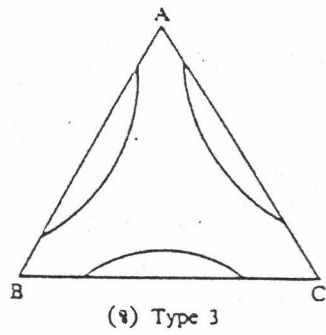
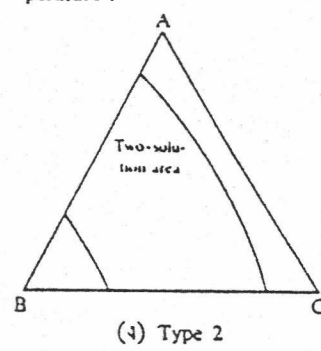
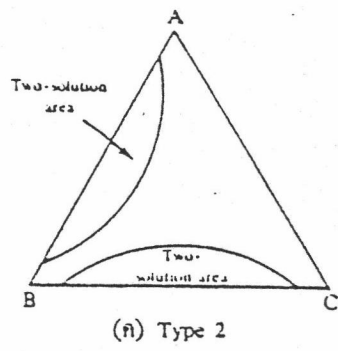
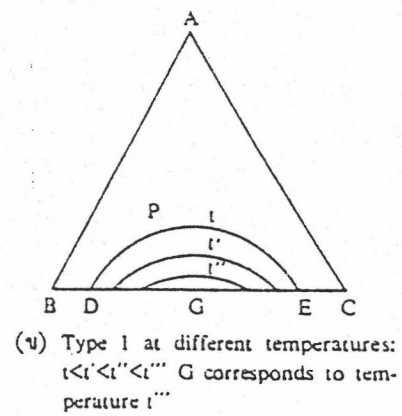
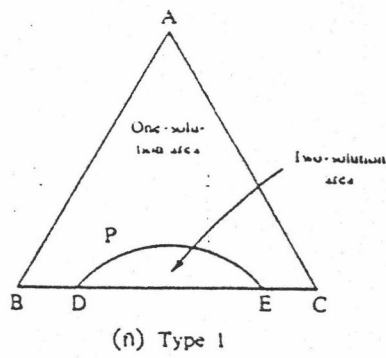
รูปที่ 2.32 ค) และ ง) เป็นแบบที่ 2 เช่นระบบนอร์มัลเฮปเทน-เมทิลไซโคลเฮกเซน-น้ำ ใน รูป ค) การละลาย ของ A ใน B และ B ใน C ค่อนข้างสูง เส้นโค้งค่าการละลายจะรวมเข้าด้วยกันกลายเป็นบริเวณเดียวกัน เช่นในรูปที่ ง) การละลายเช่นในรูปที่ ง) นี้อาจได้จากองค์ประกอบเช่นเดียวกับในรูป ค) แต่เพิ่มอุณหภูมิทำให้การละลายดีขึ้น

รูปที่ 2.32 จ) เป็นแบบที่ 3 ซึ่งไม่ค่อยพบ บริเวณที่มีการละลายในกันและกันได้หมด มีวัฏภาคเดียวคือ บริเวณตรงกลาง

รูปที่ 2.32 ฉ) เป็นแบบที่ 4 นั่นคือไม่ปรากฏเส้นค่าการละลายของเหลวทั้ง 3 ชนิด รวมตัวเป็นเนื้อเดียวกันหมดในทุกๆอัตราส่วน ระบบนี้แยกได้โดยการกลั่นเท่านั้น

2.8 หอสกัดสารแบบชายท์เบลท์ (scheibel column) (16)

การแยกองค์ประกอบ 2 อย่างหรือมากกว่า 2 อย่างที่ละลายปนอยู่ในของเหลวผสม นับได้ว่าเป็นปัญหาขั้นพื้นฐานทางวิศวกรรมเคมี การแยก



รูปที่ 2.32 ระบบของเหลว 3 ชนิด แบบต่างๆ (17)

เมื่อ A คือตัวถูกละลาย

B คือตัวทำละลายราฟไฟเนต

C คือตัวทำละลายแอลกอฮอล์

สารตัวที่ต้องการทำได้ด้วยการนำของเหลวหนึ่ง มาสัมผัสกับของเหลวอีกชนิดหนึ่ง ที่มีความสามารถในการเคลื่อนย้ายองค์ประกอบหนึ่งหรือหลายองค์ประกอบ ออกโดยการละลาย การแยกกันเกิดขึ้นได้เพราะองค์ประกอบบางตัว มีความสามารถละลายได้มากกว่าองค์ประกอบอื่นๆ ในสารละลายที่นำมาใช้ สิ่งที่ทำให้เกิดการแยกตัวก็คือ ความแตกต่างในความสามารถและปฏิกิริยาทางเคมีขององค์ประกอบต่างๆ สารละลายที่สกัดออกมาได้จะมีการถ่ายเทมวลสารของโมเลกุล ในลักษณะเดียวกันนี้การสกัดทำได้โดยใช้เครื่องมือแบบ York-Scheibel, โดยที่สภาวะของการเคลื่อนที่ (สารละลายที่กำลังเคลื่อนตัวออก) และสภาวะการสกัดแยกตัว (ตัวทำละลายกำลังแยกตัวออกมา) จะต้องไม่ถูกผสมเข้าเป็นเนื้อเดียวกันได้อย่างสมบูรณ์

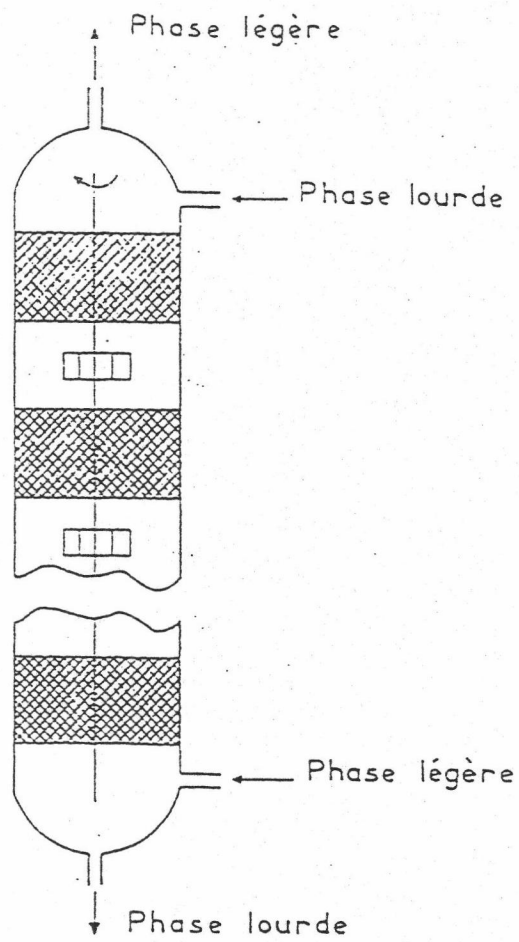
ขั้นตอนกระบวนการสกัดแยกจนทำให้เกิดการละลาย จะมีขั้นตอนที่เกิดขึ้น

4 ขั้นตอนคือ

1. การนำตัวทำละลายและสารละลายผสมมาผสมให้เป็นเนื้อเดียวกัน
2. ทำการแยกวัฏภาคทั้ง 2 ออกจากกัน
3. แยกตัวทำละลายออกจากแต่ละวัฏภาค
4. แยกสารละลายที่ได้ออกจากวัฏภาคที่สกัดแล้ว

การสกัดของคอลัมน์แบบ scheibel column โดยการทำให้ตัวทำละลายและสารละลายผสมเคลื่อนที่นับได้ว่ามีประโยชน์มากต่อการสกัดสาร เป็นการสกัดแยกสารละลายที่ต้องการในลักษณะที่เกี่ยวข้องกันกับหลายๆ สภาวะ โดยที่แต่ละส่วนของการผสม และการรวมเป็นเนื้อเดียวกันให้พิจารณาได้ว่าเป็นสภาวะที่แท้จริง สภาวะหนึ่ง

จำนวนของสภาวะต่างๆ จะสามารถกำหนดได้ภายในเครื่องมืออุปกรณ์ อย่างไรก็ตามลักษณะการทำงานของคอลัมน์ จะเป็นการผสมกันของตัวทำละลายและสารละลายผสม ซึ่งจะมีการผสมจนเป็นเนื้อเดียวกัน โดยมีผลมาจากความเร็วของมอเตอร์ สำหรับความเร็วของมอเตอร์, ความเข้มข้นของตัวทำละลายและสารละลายผสมที่ป้อนเข้าไปในคอลัมน์, อัตราเร็วในการไหลของสาร จะมีผลต่อความเข้มข้นของสารละลายที่ออกจากคอลัมน์หลังผ่านสกัดด้วยตัวทำละลาย



รูปที่ 2.33 ทอสกัดแบบชายท์เบลท์ (scheibel column) (17)