บทที่ 2
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 แนวคิดและทฤษฎี

ยางจัดเป็นพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งที่มีแนวโน้มปริมาณการใช้ทั่วโลกสูงและสิ่งหนึ่งที่พบเจอได้บ่อยคือปัญหาขยะอันเนื่องมากจากยางที่เสื่อมสภาพหลังจากการนำไปใช้งานเพราะการย่อยสลายตามธรรมชาติเกิดขึ้นได้ช้าเนื่องสมบัติที่เป็นเทอร์โมเซต (thermoset) โดยเฉพาะยางจากล้อรถยนต์ถือได้ว่าเป็นขยะที่สำคัญและมีปริมาณมากที่สุด ยางที่เสื่อมสภาพเหล่านี้ส่วนใหญ่จัดเป็นยางที่ผ่านกระบวนการวัลคาไนซ์มาแล้วทั้งสิ้น หรือที่เรียกว่า "ยางวัลคาไนซ์" (vulcanized rubber) ถึงแม้ว่าในปัจจุบันได้มีการนำยางวัลคาไนซ์ที่เสื่อมสภาพหลังจากการใช้นำกลับมาใช้ใหม่แล้ว โดยวิธีการต่างๆ อาทิ การนำไปถมที่ การไพโรไลซิส (Pyrolysis) เพื่อทำเป็นเชื้อเพลิง การดีวัลคาไนซ์เพื่อได้ยางกลับมาใช้เป็นยางผสมเพื่อลดปริมาณการใช้ยางเริ่มต้น แต่อย่างไรก็ตามยังไม่เพียงพอต่อการลดปัญหาปริมาณขยะอันเนื่องยางเสื่อมสภาพเหล่านี้ได้เพียงพอต่อแนวโน้มที่มีเพิ่มขึ้น จากการศึกษาพบว่ายางวัลคาไนซ์เสื่อมสภาพเหล่านี้อาจจัดได้ว่าเป็นแหล่งซัลเฟอร์ที่สำคัญเพราะโครงสร้างเครือข่ายสามมิติที่มีการเชื่อมขวางสายพอลิเมอร์ยางด้วยพันธะที่เรียกว่า ซัลฟิดิก (sulfidic bond) ในรูปแบบที่หลากหลาย สำหรับรูปแบบของการเชื่อมขวางโมเลกุลพอลิเมอร์ยางด้วยซัลเฟอร์ มีการจัดกลุ่มตามจำนวนอะตอมของซัลเฟอร์ที่ต่อกัน ได้แก่ มอนอซัลไฟด์ ไดซัลไฟด์ และพอลิซัลไฟด์ ดังนั้นเราจึงสามารถใช้ซัลเฟอร์ในรูปแบบซัลไฟด์แบบต่างๆ ในยางวัลคาไนซ์ที่เสื่อมสภาพเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์หมู่ฟังก์ชันที่มีซัลเฟอร์เป็นองค์ประกอบ เช่น ไทออล (-SH) ซัลฟินิก ($-SO_2H$) ซัลโฟนิก ($R-SO_3H$) เป็นต้น ผ่านปฏิกิริยาเคมีพื้นฐานตรงพันธะซัลไฟด์ที่อยู่ในยางวัลคาไนซ์ เพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานในอื่น ซึ่งถือว่าเป็นการช่วยลดปริมาณขยะอันเนื่องมาจากยางวัลคาไนซ์ที่เสื่อมสภาพได้อีกทางหนึ่งด้วย

หมู่กรดซัลโฟนิกเป็นสารประเภทออร์แกนโนซัลเฟอร์ชนิดหนึ่งที่มีสูตรโครงสร้างแบบ "$R-S(=O)_2-OH$" โดยมีสมบัติความแรงกรดสูง (acid strength) และมีความสามารถในการเลกเปลี่ยนไอออนประจุบวก Amberlyst®15 ถือเป็นโคพอลิเมอร์ของพอลิสไตรีนกับไดไวนิลเบนซีนชนิดหนึ่งที่มีหมู่กรดซัลโฟนิก และ Nafion® ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ของเตตระฟลูออโรเอทิลีนถูกนำมาใช้เป็นเรซินแลกเปลี่ยนไอออนประจุบวกและตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรด (heterogeneous acid catalyst) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ล้วนแล้วแต่มีโครงสร้างหลักจากพอลิเมอร์ทั้งสิ้น ทำให้ปัจจุบันจึงนิยมใช้ในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันกันอย่างแพร่หลาย

เอสเทอริฟิเคชัน (esterification reaction) ถือเป็นปฏิกิริยาเคมีที่สำคัญในการสังเคราะห์สารประกอบเอสเทอร์ เพื่อใช้เป็น สารหล่อลื่นชีวภาพ (biolube) เชื้อเพลิงชีวภาพ (biofuel) โดยทั่วไปเมทิลเอสเทอร์สังเคราะห์จากเอสเทอริฟิเคชันของกรดไขมันกับแอลกอฮอล์โดยมีกรด เช่น กรดซัลฟิวริก กรดพาราโทลูอีนซัลโฟนิก เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ (homogeneous

737225235

catalyst) กระบวนการนี้ไม่สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้ทำให้เกิดของเสียและน้ำเสียซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงปริมาณมาก ดังนั้นปัจจุบันจึงมีความสนใจศึกษาวิจัยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalyst) มาใช้แทน ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์คือสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้ทำให้ช่วยลดปัญหาสิ่งแวดล้อมและลดปริมาณของเสียได้มากขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ที่นิยมนำมาใช้เร่งปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันนั้นโดยส่วนใหญ่มีโครงสร้างหลักจากพอลิเมอร์เนื่องจากว่าโดยทั่วไปปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันเกิดน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ชนิดกรดที่นิยมใช้กัน เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาตระกูลซีโอไลต์ มีสภาพขั้วสูงทำให้น้ำที่เกิดขึ้นส่งผลต่อการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ แต่พอลิเมอร์นั้นมีสภาพขั้วที่ต่ำทำให้น้ำไม่สามารถทำลายโครงสร้างพอลิเมอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาจนเสียสภาพเร่งปฏิกิริยาได้ นอกจากนี้ความสามารถในการเร่งเอสเทอริฟิเคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับโครงสร้างของสารตั้งต้นและความเป็นกรดหรือปริมาณตำแหน่งกรดเป็นสำคัญ [10]

จากการศึกษาปฏิกิริยาออกซิชันของสารที่มีหมู่ซัลไฟด์โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารออกซิไดซ์ พบว่าพันธะซัลไฟด์สามารถถูกออกซิไดซ์เกิดเป็นหมู่กรดซัลโฟนิกได้ จึงเกิดเป็นแนวความคิดว่ายางวัลคาไนซ์ที่เสื่อมสภาพเมื่อผ่านการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันน่าจะสามารถเกิดหมู่กรดซัลโฟนิกในสายโซ่พอลิเมอร์ยาง และสามารถนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดสำหรับเอสเทอริฟิเคชัน เพื่อเป็นแนวทางใหม่ในการนำยางเสื่อมสภาพมาใช้ประโยชน์ที่มีมูลค่าสูงขึ้น และลดปริมาณปัญหาขยะอันเกิดจากยางวัลคาไนซ์เสื่อม ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมีความสนใจในเตรียมยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่ผ่านการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เพื่อหาภาวะที่เหมาะสมสำหรับการนำไปใช้ประโยชน์ในด้านการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน และนำไปประยุกต์ใช้สำหรับยางวัลคาไนซ์ที่เสื่อมสภาพจริงต่อไปได้

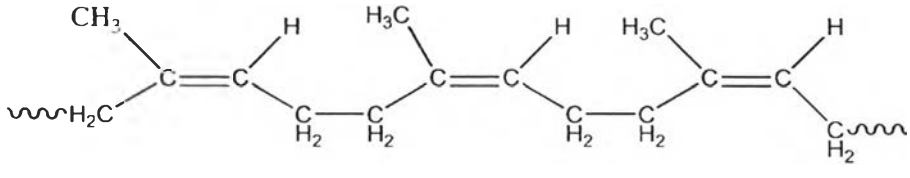
737225235

2.2 ยางธรรมชาติ (Natural rubber)

รูปที่ 2.1 ลักษณะใบและเมล็ดจากต้นยางพารา [11]

737225235

ยางธรรมชาติได้มาจากต้นยางที่มีน้ำยาง (latex) ซึ่งมีหลายชนิด แต่โดยทั่วไปที่มีการใช้งานกันมากที่สุด คือน้ำยางที่ได้จากต้นยางพาราที่มีชื่อทางวิทยาศาสตร์ว่า Hevea Braziliensis [11] ดังแสดงตามรูปที่ 2.1 มีต้นกำเนิดมาจากทวีปอเมริกาใต้ พื้นที่ที่เหมาะสมสำหรับการเพาะปลูกต้นยางพารานี้จะครอบคลุมเนื้อที่ บริเวณเส้นศูนย์สูตรรอบโลกเนื้อและใต้ไม่เกิน 700 ไมล์ ซึ่งประเทศไทยจัดอยู่บริเวณดังกล่าว จึงพบมีการปลูกต้นยางพารามากในแถบภาคใต้ของประเทศ



รูปที่ 2.2 โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ

ยางธรรมชาติมีชื่อทางเคมีคือ ซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน (cis-1,4-polyisorene) คือมีหมู่ $-CH_2$ ของทุกหน่วยอยู่ข้างเดียวกันของพันธะคู่โดยตลอดดังแสดงตามรูปที่ 2.2 และเป็นโมเลกุลที่ประกอบด้วยคาร์บอนและไฮโดรเจนล้วน ทำให้มีสมบัติไม่ทนต่อน้ำมัน แต่เป็นฉนวนไฟฟ้าได้ดี ใน 1 โมเลกุลจะประกอบด้วยหน่วยของไอโซพรีน (C_5H_8) มาต่อกันเป็นสายโซ่ยาวแบบเส้นตรงใน 1 หน่วยไอโซพรีนจะมีพันธะคู่และหมู่อัลฟาเมทธิลีนที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ทำให้สามารถวัลคาไนซ์ได้ด้วยซัลเฟอร์ และทำให้ยางทำปฏิกิริยาได้ง่ายด้วยออกซิเจนและโอโซน ทำให้ยางเกิดการเสื่อมสภาพ

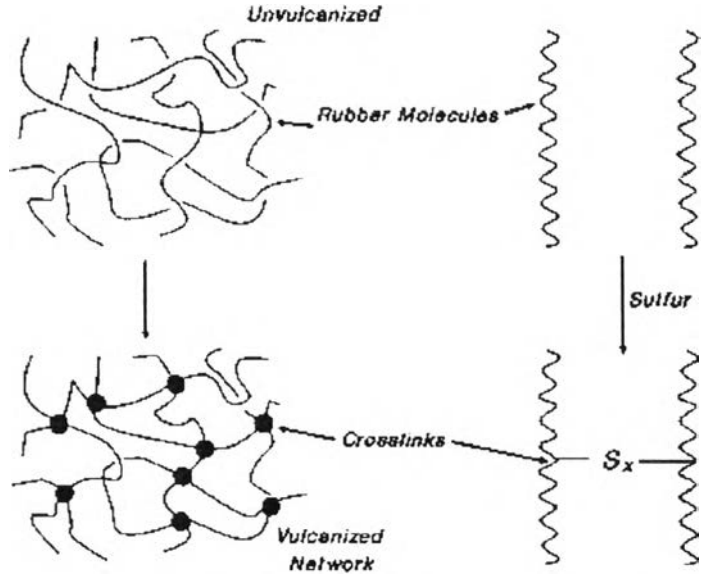
ได้ง่ายเช่นเดียวกัน ดังนั้นการออกสูตรยางจำเป็นต้องมีแอนตี้ออกซิแดนท์และแอนตี้โอโซแนนท์ร่วมด้วยยางธรรมชาติมีสายโซ่ที่เคลื่อนไหวหักงอไปมาได้ง่าย ทำให้ยางธรรมชาติคงสภาพยืดหยุ่นได้ดี มีอุณหภูมิของการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว ประมาณ -72 ℃ สามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิต่ำมาก สำหรับความสม่ำเสมอในโครงสร้างโมเลกุล ทำให้ยางธรรมชาติสามารถตกผลึกได้เมื่อยืด การเกิดผลึกเนื่องจากการยืดตัวยังทำให้ยางคงรูปมีสมบัติเชิงกลดีขึ้น นั่นคือ ยางจะมีความทนทานต่อแรงดึง ความทนทานต่อการฉีกขาด และความต้านทานต่อการขัดถูสูงขึ้น ยางธรรมชาติมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยสูง อยู่ในช่วง 200,000 ถึง 400,000 และมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลกว้างมาก ทำให้ยางแข็งเกินไปที่จะนำไปแปรรูปโดยตรง จะต้องมีการบดยาง ก่อนที่จะนำไปใช้ในกระบวนการผลิต [12]

2.3 วัลคาไนเซชัน (Vulcanization)

วัลคาไนเซชัน (Vulcanization) คือ กระบวนการทางเคมีที่ก่อให้เกิดสะพานเชื่อมข้ามพันธะระหว่างโมเลกุลของยาง เกิดเป็นโครงสร้างตาข่ายสามมิติ (โครงสร้างร่างแห) ตามรูปที่ 2.3 เพื่อเป็นการพัฒนาสมบัติบางประการของยาง ทำให้ยางคงรูปและมีความยืดหยุ่นสูงขึ้น ซึ่งกระบวนการนี้เป็นกระบวนการที่ไม่สามารถผันกลับได้ (irreversible process) ดังนั้น จึงเป็นสาเหตุทำให้ยางไม่สามารถนำกลับมารีไซเคิลได้ เนื่องจากความเป็นเทอร์โมเซตของยางหลังถูกวัลคาไนซ์ สำหรับยางที่มีโครงสร้างสายโซ่หลักเป็นพันธะไม่อิ่มตัวระหว่างอะตอมคาร์บอนกับคาร์บอนสามารถเกิดการวัลคาไนซ์โดยใช้สารที่ทำให้ยางคงรูป (curing agents) แบบง่ายๆ อาทิ ซัลเฟอร์ (sulfur) [13], เปอร์ออกไซด์ (peroxide) [14] หรือ สารจำพวกเรซินของฟีโนริก (phenolic resin) [15] เป็นต้น แต่ซัลเฟอร์ถือเป็นสารที่ทำให้ยางคงรูปในกระบวนการวัลคาไนเซชันที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรม เนื่องจากมีราคาถูกและเป็นระบบที่ง่ายไม่ซับซ้อน

กระบวนการวัลคาไนซ์ได้ถูกค้นพบครั้งแรกในปี ค.ศ. 1839 โดย Charles Goodyear [16] โดยได้นำยางธรรมชาติไปผสมกับซัลเฟอร์ หลังจากที่ให้ความร้อนเป็นระยะเวลานาน เขาพบว่ายางธรรมชาติเริ่มมีสมบัติที่เปลี่ยนไป กล่าวคือ ยางมีความยืดหยุ่นและแข็งแรงมากขึ้น อีกทั้งยังสามารถรักษารูปทรงได้ดียิ่งขึ้นอีกด้วย แม้ว่าจะมีการค้นพบกระบวนการวัลคาไนเซชันและมีการประยุกต์ใช้งานมาตั้งแต่ปี ค.ศ 1839 แต่กลไกของปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นก็ยังไม่เป็นที่เข้าใจกันอย่างถ่องแท้

73122535



รูปที่ 2.3 รูปแบบการเกิดการเชื่อมขวางในโมเลกุลยางวัลคาไนซ์ [17]

7317225235

2.3.1 สารเคมีสำหรับยาง

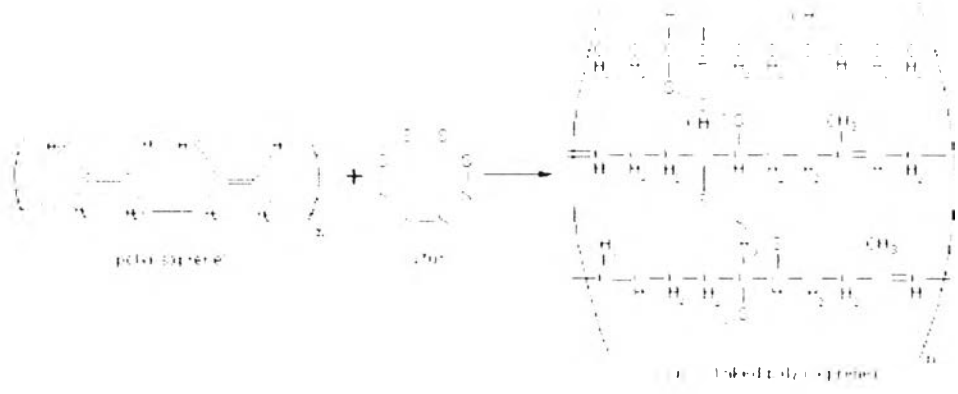
2.3.1.1 สารที่ทำให้ยางคงรูป (Curing agent)

สารที่ทำให้ยางคงรูป เป็นสารที่ก่อให้เกิดการเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุลของยางบริเวณที่มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา

ซัลเฟอร์ จัดเป็นสารที่ทำให้ยางคงรูปที่นิยมใช้ เมื่อนำซัลเฟอร์ใส่เข้าไปในยางแล้วให้ความร้อนจะเกิดการวัลคาไนซ์เกิดขึ้นทำให้ยางมีสมบัติที่ดีขึ้น กล่าวคือ มีความคงรูปเมื่อได้รับความร้อนและไม่เกิดการแข็งตัวเมื่ออยู่ในบริเวณที่มีอุณหภูมิต่ำ ไม่มีกลิ่น ไม่เหนียว ตลอดจนไม่ละลายในตัวทำละลาย เป็นต้น เนื่องจากซัลเฟอร์ทำให้โมเลกุลของยางเกิดการเชื่อมต่อกัน ซึ่งลักษณะการเชื่อมต่อกันระหว่างโมเลกุลของยางนี้เรียกว่า การเกิด crosslink ลักษณะดังกล่าวจะทำให้โมเลกุลของยางใหญ่ขึ้น ดังนั้นการหลอมเมื่อได้รับความร้อนหรือการแข็งตัวเมื่อเย็นจึงเป็นไปได้ยาก ตลอดจนการละลายในตัวทำละลายแทบไม่โอกาสเกิดขึ้น จะเกิดเพียงการบวมตัวเท่านั้น การใช้ซัลเฟอร์ในยางยิ่งมีปริมาณเพิ่มขึ้นการเชื่อมขวางก็มีปริมาณเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ และสมบัติของยาง เช่น ความต้านทานต่อแรงดึง (tensile strength) ความแข็ง (hardness) โมดูลัส (modulus) ระยะยืดก่อนขาด (elongation at break) ของยางจะเปลี่ยนไปตามการเชื่อมโยงที่เกิดขึ้นด้วย ในการทำให้ยางเกิดการเชื่อมโยงสามารถทำได้โดยใช้ซัลเฟอร์ สารตัวเร่ง และสารกระตุ้น

นอกจากการใช้ซัลเฟอร์เป็นสารวัลคาไนซ์โดยตรงแล้ว ยังมีการใช้สารจำพวก สารที่ให้ซัลเฟอร์ (sulfur donor) สารนี้จะสลายให้ซัลเฟอร์ที่อุณหภูมิการวัลคาไนซ์และใช้เป็นสารที่วัลคาไนซ์ยางได้ เช่น di-morpholyl, benzothiazyl-2-N-dithiomorpholide และ thioplasts เป็นต้น

สารเหล่านี้เมื่อถูกนำมาใช้เป็นสารวัลคาไนซ์ ลักษณะการเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุล จะเกิดการเชื่อมขวางแบบ ไดซัลไฟด์ หรือ มอนอซัลไฟด์ ในขณะที่ถ้าใช้ซัลเฟอร์แบบธรรมดา การเชื่อมขวางที่เกิดมีลักษณะเป็นแบบ พอลิซัลไฟด์ ดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 ปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติด้วยซัลเฟอร์ [17]

7372225235

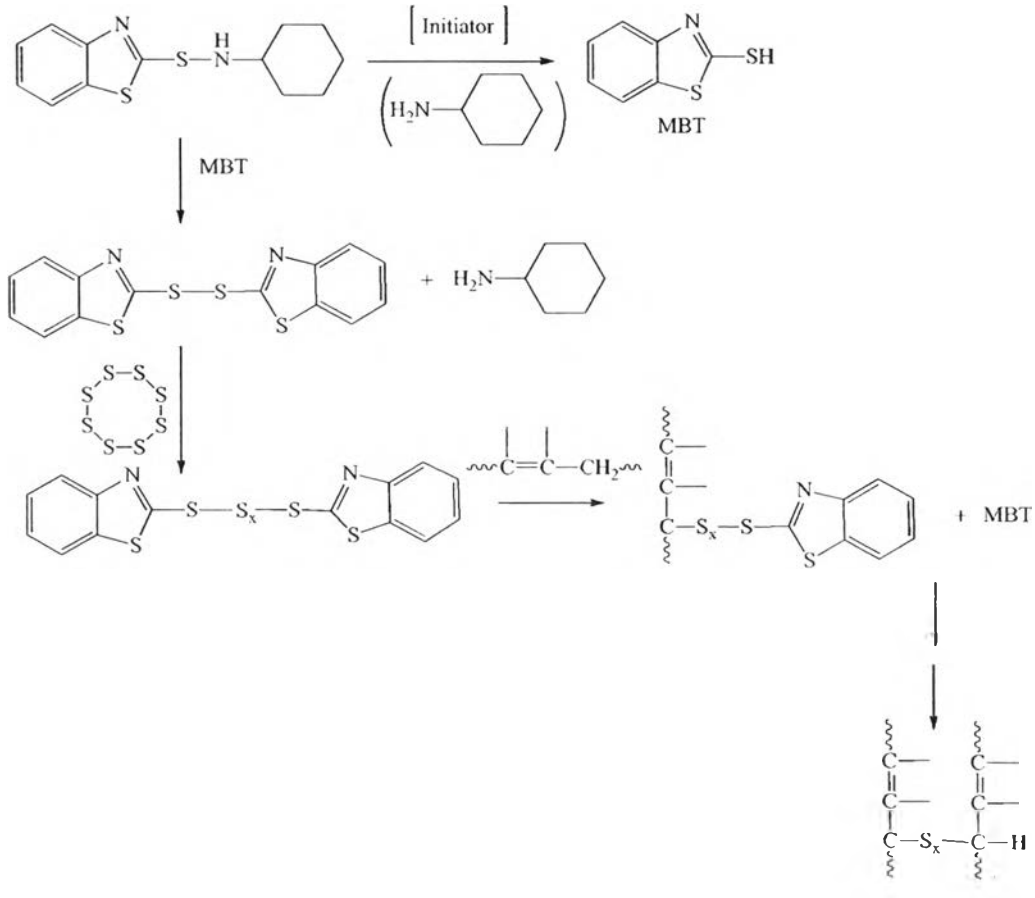
2.3.1.2 สารตัวเร่ง (Accelerators)

สารตัวเร่งเป็นสารเคมีที่ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาเชื่อมขวางให้อัตราการเกิดการเชื่อมขวางเร็วขึ้น ทำให้ใช้เวลาในการเชื่อมขวางน้อย การเชื่อมขวางมีประสิทธิภาพมากขึ้นและใช้ซัลเฟอร์ในปริมาณน้อยลง ตารางที่ 2.1 แสดงการเปรียบเทียบการใช้สารตัวเร่งที่แตกต่างกันในการวัลคาไนซ์ยาง

ตารางที่ 2.1 เปรียบชนิดของสารตัวเร่งประเภทต่างๆ [17]

สารตัวเร่ง	Scorch safety	**ความเร็วของการขึ้นรูป**	**ตัวย่อกลุ่มสาร**
ไม่มีสารตัวเร่ง	-	ช้ามาก	-
ซัลฟีนาไมด์ (sulphenamide)	มาก	เร็ว	CBS,MBS
กัวนิดีน (Guanidines)	ปานกลาง	ปานกลาง	DPG
เมอร์แคปโทเบนโซไธอะโซล (Mercaptobenzothiazoles)	ปานกลาง	ปานกลาง	MBT, MBTS, ZMBT
ไธยูแรม (Thiurams)	น้อย	เร็วมาก	TMTD, TMTM
ไดโธโอคาร์บาเมท (Dithiocarbamates)	น้อยที่สุด	เร็วมาก	ZDBC

ในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้สารตัวเร่งกลุ่มซัลฟีนาไมด์ คือ ไซโคลเฮกซิลเบนโซไทอะโซลซัลฟีนาไมด์ (*N*-cyclohexyl benzothiazole-2-sulfenamide, $C_{13}H_{16}S_2$: CBS) ลำดับขั้นในการเกิดปฏิกิริยาแสดงดังกลไกตามรูปที่ 2.5

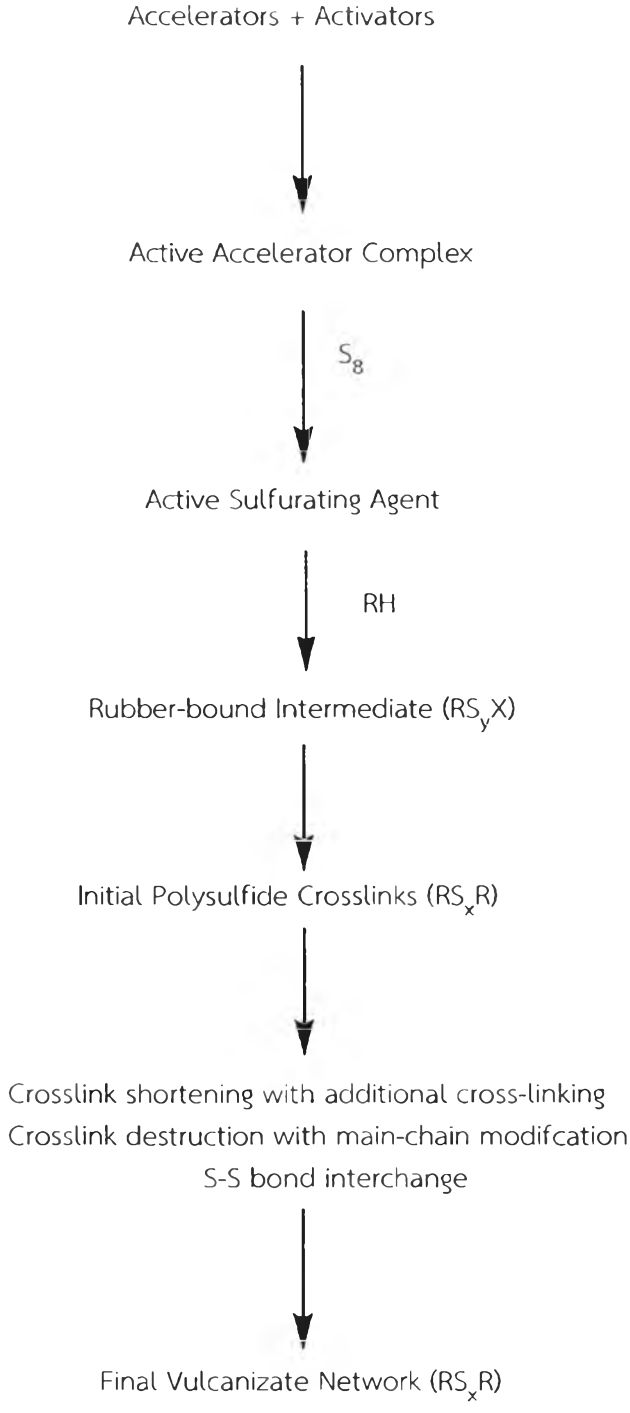


รูปที่ 2.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนเซชันของยางธรรมชาติ โดยใช้ ไซโคลเฮกซิลเบนโซไทอะโซลซัลฟีนาไมด์ เป็นสารตัวเร่ง [17]

2.3.1.3 สารกระตุ้น (Activator)

สารกระตุ้นเป็นสารที่ช่วยเสริมให้สารตัวเร่งทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพที่สูงขึ้น อาจเป็นสารอินทรีย์หรือสารอนินทรีย์ สำหรับสารกระตุ้นที่เป็นสารอนินทรีย์ที่สำคัญ ส่วนใหญ่เป็นพวกโลหะออกไซด์ ได้แก่ ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) แคดเมียมออกไซด์ (CdO) แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) ส่วนสารกระตุ้นที่เป็นสารอินทรีย์ คือ กรดไขมันต่าง เช่น กรดสเตียริก กรดลอริก กรดปาล์มิติก เป็นต้น หน้าที่ของสารกระตุ้น คือ เมื่อใส่ลงไปในยางในปริมาณเล็กน้อย จะช่วยเพิ่มค่ามอดูลัส และในบางครั้งการ

ไม่มีสารกระตุ้น อาจไม่มีการวัลคาไนซ์เกิดขึ้น ดังนั้นในการวัลคาไนซ์ยางจึงมีความจำเป็นต้องใช้สารกระตุ้น เพื่อให้เกิดการวัลคาไนซ์อย่างสมบูรณ์ โดยกลไกในการเกิดปฏิกิริยาดังรูปที่ 2.6

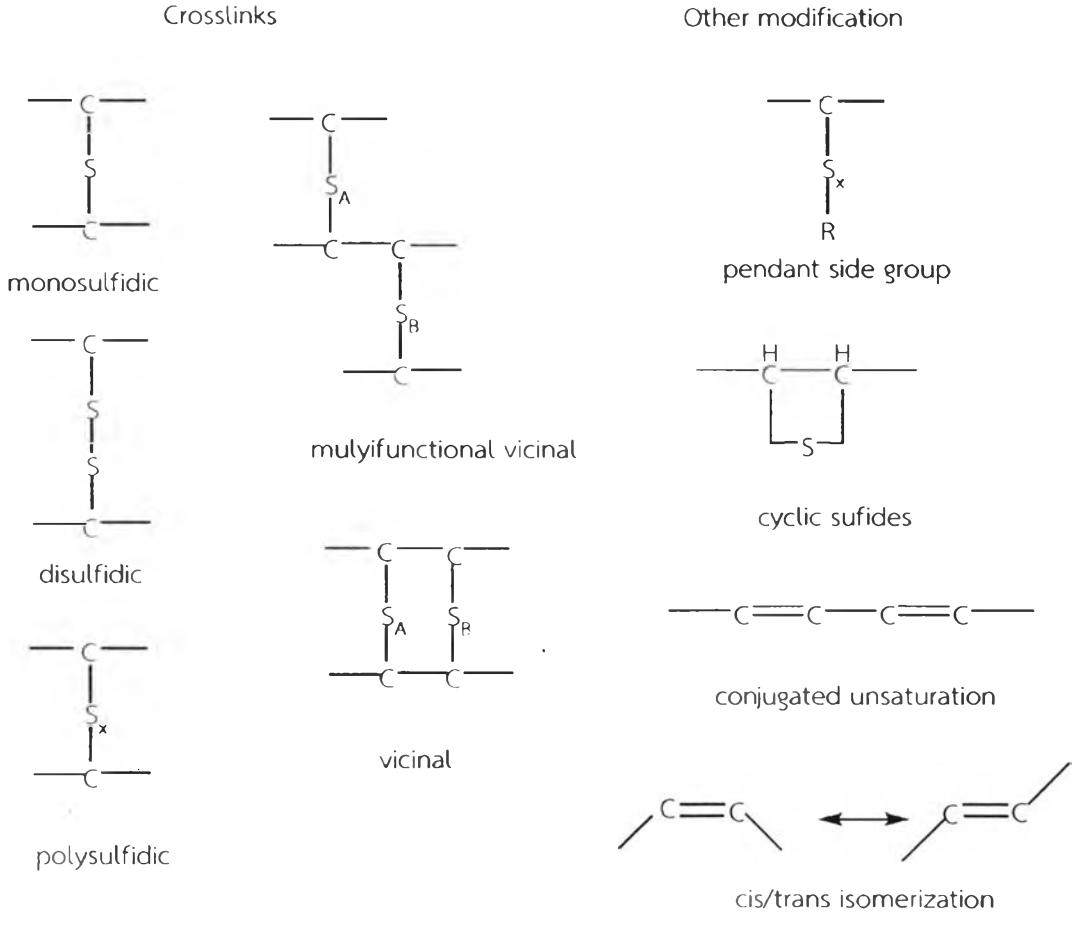


รูปที่ 2.6 ลำดับขั้นของการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ด้วยซัลเฟอร์ซึ่งมีสารตัวเร่งและสารกระตุ้นร่วม เมื่อ R = rubber, H = allylic proton และ X = accelerator residue [18]

737225235

2.3.2 ระบบการขึ้นรูป (Cure system)

สำหรับการวัลคาไนเซชันด้วยการใช้ซัลเฟอร์เป็นสารที่ทำให้ยางคงรูป การแบ่งระบบของการวัลคาไนซ์ประเภทนี้สามารถแบ่งออกเป็น 3 ระบบ โดยมีลักษณะการเชื่อมขวางด้วยซัลเฟอร์แบบต่างๆ ดังแสดงในผิดพลาด! ไม่พบแหล่งการอ้างอิง และลักษณะการเชื่อมขวางจะมีผลต่อสมบัติของยางวัลคาไนซ์เนื่องจากพลังงานพันธะเชื่อมขวางแต่ละประเภทมีค่าแตกต่าง ดังตารางที่ 2.2



รูปที่ 2.7 แสดงพันธะการเชื่องขวางแบบต่างๆที่เกิดจากการวัลคาไนซ์ด้วยซัลเฟอร์ในระบบแบบดั้งเดิม แบบประสิทธิภาพ และแบบกึ่งประสิทธิภาพ [19]

731225235

ตารางที่ 2.2 พลังงานพันธะเชื่อมขวางแบบต่างๆ [20]

ชนิดของพันธะ	พลังงานพันธะ ($kJ.mole^{1}$)
-C-C-	351
-C-S-C-	285
-C-S-S-C-	267
-C-S_x-C-	<267

ระบบการวัลคาไนซ์ด้วยซัลเฟอร์ทั้ง 3 แบบมีดังนี้ [20]

1.**ระบบดั้งเดิม** (Conventional vulcanization system, CV) **เป็นระบบที่มีราคาต้นทุนถูกที่สุด แต่ลักษณะการเชื่อมโยงที่เกิดขึ้นเป็นการเชื่อมโยงที่มีซัลเฟอร์อยู่หลายอะตอมหรือที่เรียกว่า พอลิซัลไฟด์ การเชื่อมโยงแบบนี้ทำให้สมบัติเชิงกลของยางดีขึ้น เช่น สมบัติความต้านทานต่อแรงดึงมีมากขึ้น แต่สมบัติของยางลดลงเมื่อนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูง หรือยางจะถูกออกซิไดซ์ได้ง่าย จึงทำให้เกิดการเสื่อมสภาพเร็ว**

2. **ระบบประสิทธิภาพ** (Efficiency vulcanized system, EV) **เป็นระบบที่มีการปรับปรุงให้มีการใช้ซัลเฟอร์อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้น โดยเพิ่มอัตราส่วนของสารตัวเร่งต่อปริมาณซัลเฟอร์ให้สูงขึ้น หรืออาจใช้ระบบสารให้ซัลเฟอร์** (sulfur donor) **สารที่ให้ซัลเฟอร์ที่นิยมใช้ ได้แก่** TMTD, TMTM, MBTS, MBT, CBS **เป็นต้น โดยลักษณะการเชื่อมขวางที่เกิดขึ้นในระบบนี้ พันธะที่เกิดจะมีซัลเฟอร์อยู่เพียงหนึ่งอะตอม โดยส่วนใหญ่เป็นพันธะซัลฟิดิกในรูปแบบ มอนอซัลไฟด์ หรืออาจมีการเชื่อมขวางแบบซัลเฟอร์สองอะตอมไดซัลไฟด์บ้าง**

3. **ระบบกึ่งประสิทธิภาพ** (Semi-efficiency vulcanized system, semi-EV)

เป็นระบบที่มีการใช้ปริมาณซัลเฟอร์และสารตัวเร่งอยู่ในปริมาณที่อยู่กึ่งกลางระหว่างระบบทั้งสองที่กล่าวก่อนหน้า ทำให้สมบัติเชิงกลและความต้านทานต่อเสื่อมสภาพเนื่องจากออกซิไดซ์อยู่ระหว่างทั้งสองระบบ

ปริมาณซัลเฟอร์และสารตัวเร่งที่ใช้ในการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติทั้ง 3 ระบบสามารถสรุปได้ดังตารางที่ 2.3 และ

ตารางที่ 2.4 แสดงปริมาณพันธะการเชื่อมขวางแบบต่างๆและสมบัติบางประการที่ได้ของระบบการวัลคาไนซ์ด้วยซัลเฟอร์

737225235

ตารางที่ 2.3 ระบบการวัลคาไนซ์ ปริมาณซัลเฟอร์ และสารตัวเร่งที่ใช้ [21]

ระบบการวัลคาไนซ์	ซัลเฟอร์ (phr)	สารตัวเร่ง (phr)	อัตราส่วนสารตัวเร่งต่อซัลเฟอร์ (A/S)
ระบบดั้งเดิม	2.0-3.5	0.4-1.2	0.1-0.6
ระบบกึ่งประสิทธิภาพ	1.0-1.7	1.2-2.5	0.7-2.5
ระบบประสิทธิภาพ	0.3-0.8	2.5-6.0	2.5-2.0

phr = ส่วนในร้อยส่วนของยาง (part per hundred of rubber)

ตารางที่ 2.4 ปริมาณพันธะเชื่อมขวางแบบต่างๆของระบบการวัลคาไนซ์ที่ใช้ซัลเฟอร์ [21]

ระดับการเชื่อมขวาง (%)	ระบบการวัลคาไนซ์		
	ระบบดั้งเดิม	ระบบกึ่งประสิทธภาพ	ระบบประสิทธิภาพ
Poly and Di-sulfidic	95	50	50
Mono-sulfidic	5	50	80
Cyclic sulfidic concentration	high	medium	low
Compression set, 22 h at 70 ^{o}C	30	20	10

737225235

2.4 การรีไซเคิลยางเสื่อมสภาพ

ตั้งแต่มีการค้นพบการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติ การประยุกต์ใช้งานของยางธรรมชาติก็เริ่มมีความหลากหลายมากยิ่งขึ้น และการพัฒนาเรื่อยมาจนทำให้ในปัจจุบันสามารถผลิตยางสังเคราะห์ชนิดต่างๆ ที่มีสมบัติตรงตามความต้องการของผู้ใช้งาน ส่งผลทำให้ปริมาณการใช้ยางสังเคราะห์เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วตามสภาวะเศรษฐกิจในยุคปัจจุบัน โดยอุตสาหกรรมที่มีปริมาณการใช้ ยางสูงสุดคืออุตสาหกรรมยานยนต์ และชิ้นส่วนยานยนต์

แม้ว่าการวัลคาไนซ์ยางจะทำให้ยางมีสมบัติเชิงกลและมีความยืดหยุ่นสูงขึ้นแต่ยางที่ผ่านการวัลคาไนซ์ แล้วจะมี สมบัติเป็นเทอร์โมเซต (thermoset) ที่ไม่สามารถนำกลับมาหลอมเพื่อขึ้นรูปใหม่ได้ ทำให้การรีไซเคิลหรือการนำผลิตภัณฑ์ยางกลับมาใช้ใหม่ทำได้ยาก อีกทั้งยางยังจัดเป็นวัสดุที่ย่อยสลายตามธรรมชาติได้ยากหรืออาจไม่ย่อยสลาย ดังนั้นขยะที่เกิดจากผลิตภัณฑ์ยางเก่าจึงสามารถก่อให้เกิดปัญหาต่อสิ่งแวดล้อมได้ หากไม่ได้รับการแก้ไขอย่างถูกวิธี ปัญหาที่เกิดจากขยะยางก็จะมีมากขึ้นตามปริมาณการใช้ยางที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ด้วยเหตุนี้การพัฒนาเทคโนโลยีต่างๆ ที่สามารถนำขยะยางกลับมาใช้ใหม่จึงเป็นเรื่องที่มีความสำคัญและได้รับความสนใจและมีหลากหลายวิธีการ

7317225235

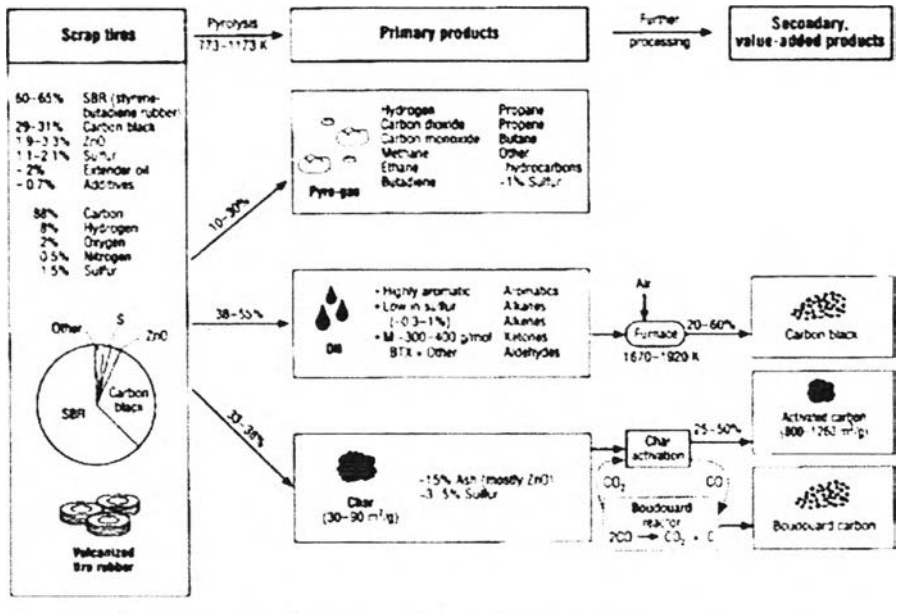
การหล่อดอกยาง (Retreading)

การหล่อดอกยางหรือ recapping หรือการหล่อหลอมเป็นวิธีการหนึ่งที่นำยางรถยนต์ที่ใช้แล้วกลับมาใช้ประโยชน์อีกครั้ง เพื่อการขยายอายุการใช้งานของยางรถยนต์ นอกจากนี้การหล่อดอกสามารถลดปริมาณการใช้ของยางใหม่ หล่อดอกยางเป็นวิธีการหลักในการนำกลับมาใช้ประโยชน์ของยางก่อนจะกลายเป็นขยะยางรถยนต์ โดยทั่วไปสามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภท การหล่อดอกแบบร้อน การหล่อดอกแบบเย็น การหล่อดอกถือเป็นประโยชน์ในระบบเศรษฐกิจ โดยการลดความต้องการพลังงานและปริมาณของวัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตยางรถยนต์ใหม่ นอกจากนี้ผลพลอยได้จากกระบวนการผลิตยางหล่อดอก สามารถใช้ในการผลิตพอลิเมอร์คอมโพสิตหรือใช้อุตสาหกรรมการก่อสร้าง

ไพโรไลซิส (Pylolysis)

ไพโรไลซิส คือ การรีไซเคิลขยะยางรถยนต์โดยใช้อุณหภูมิสูงของ 400-700 องศาเซลเซียสในภาวะไม่ใช้ออกซิเจนในการย่อยสลาย วิธีการนี้เป็นวิธีการนำขยะจากยางนำกลับมาสร้างผลิตภัณฑ์ใหม่ เช่น ก๊าซ เชื้อเพลิง น้ำมัน และกากของแข็งหรือถ่าน ผลิตภัณฑ์ทั้งหมดที่จากการไพโรไลซิสนั้นประกอบด้วยแร่และคาร์บอนสีดำ การดำเนินการจะต้องใช้เตาเผาทำงานในภาวะที่เฉพาะเจาะจงหรือภาวะความดันบรยากาศต่ำของก๊าซเฉื่อย โดยเฉพาะแก๊สไนโตรเจน ผลผลิตจากการไพโรไลซิสมีทั้งรูปแบบแข็ง ของเหลว และก๊าซ ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็ง ประกอบด้วย เขม่า เถ้าถ่าน ซิลิกา เหล็กและถ่านชาร์ ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ประกอบด้วยสารประกอบอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนและน้ำมัน ส่วนผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซประกอบด้วยไฮโดรเจน ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ ไฮโดรคาร์บอนอะลิฟาติกและไฮโดรเจนซัลไฟด์ ยางรถยนต์ที่ใช้แล้วจัดเป็นวัสดุทางเคมีที่เป็น

ประโยชน์ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี กล่าวคือ มีค่าความร้อนสูงสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงในอุตสาหกรรม แต่ขณะเดียวกันผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสยางรถยนต์เหล่านี้ มักถูกปนเปื้อนสารประกอบซัลเฟอร์สามารถผสมกับน้ำมันดีเซลและผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมอื่น ๆ ดังนั้นการไพโรไลซิสยางรถยนต์ไม่ค่อยใช้ในระดับอุตสาหกรรม เพราะกระบวนการนี้มีต้นทุนสูง สำหรับการติดตั้งอุปกรณ์และการบำรุงรักษา รูปที่ 2.8 แสดงผลิตภัณฑ์จากเผาเศษยางรถยนต์เสื่อมสภาพ กระบวนการนี้มี 2 ขั้นตอนหลัก ขั้นตอนแรกคือการไพโรไลซิสของเศษยางที่ 500-900 °C เพื่อสร้างผลิตภัณฑ์หลักเช่น แก๊ส น้ำมัน และถ่านชาร์ ขั้นตอนต่อไปคือการเปลี่ยนแปลงของผลิตภัณฑ์หลักให้มีคุณค่ามากขึ้น โดยกระบวนการทางความร้อน



รูปที่ 2.8 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสของยางในอุตสาหกรรม [22]

ดีวัลคาไนเซชัน (Devulcanization)

ดีวัลคาไนเซชัน (devulcanization) เป็นการเปลี่ยนโครงสร้างโมเลกุลจากโครงสร้างสามมิติแบบร่างแหเชื่อมโยง เป็นโครงสร้างแบบเส้นตรง โดยการทำลายพันธะ C-S และ S-S ที่เชื่อมขวางสายพอลิเมอร์ของยางโดยกระบวนการดีวัลคาไนเซชันนั้นมีหลายวิธีไม่ว่าจะเป็น กระบวนการเชิงความร้อน (thermal processes) กระบวนการเชิงกล (mechanical process) การใช้คลื่นไมโครเวฟ (microwave process) การใช้คลื่นอัลตร้าซาวด์ (ultrasound process) กระบวนการใช้เชื้อจุลินทรีย์ (biotechnological process) กระบวนการทางเคมี (chemical process) หรือกระบวนการเชิงกลร่วมเคมี (mechano-chemical process) เพื่อทำให้ยางมีสมบัติใกล้เคียงกับยางใหม่ จัดได้ว่าเป็นวิธีการนำยางวัลคาไนซ์เสื่อมสภาพกลับมาใช้ใหม่ให้ได้ประโยชน์สูงสุด ในแต่ละระบบการดีวัลคาไนซ์จะมีข้อจำกัดที่แตกต่างกัน ระบบการดีวัลคาไนซ์ด้วยกระบวนทางเคมีเป็นที่นิยมศึกษาในปัจจุบันเนื่องจากมีความจำเพาะสูงและได้ยางดีวัลคาไนซ์ที่มีสมบัติค่อนข้างดี สารเคมีที่ทำ

หน้าที่ดีวัลคาไนซ์ (devulcanizing agent) เป็นสารกลุ่มไดซัลไฟด์หรือเมอร์แคพแทนอินทรีย์ เช่น ไดฟีนีลไดซัลไฟด์ บิส(แอลคอกซี แอริล)ไดซัลไฟด์ บิวทิลเมอร์แคพแทนและไทโอฟีนอล สารแต่ละตัวมีหน้าที่ในการทำลายพันธะซัลเฟอร์ที่เกิดขึ้นหลังจากผ่านกระบวนการคงรูปที่แตกต่างกัน ดังแสดงตารางที่ 2.5 ในการเกิดดีวัลคาไนเซชันของยางวัลคาไนซ์ เพื่อให้ได้ยางที่มีโครงสร้างแบบเส้นตรงโดยการทำลายพันธะเชื่อมขวางของสายพอลิเมอร์ มีหลากหลายกระบวนซึ่งการดีวัลคาไนซเซชันที่นิยมในปัจจุบันคือการดีวัลคาไนเซชันที่ผ่านกระบวนการทางเคมี โดยใช้ระบบการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

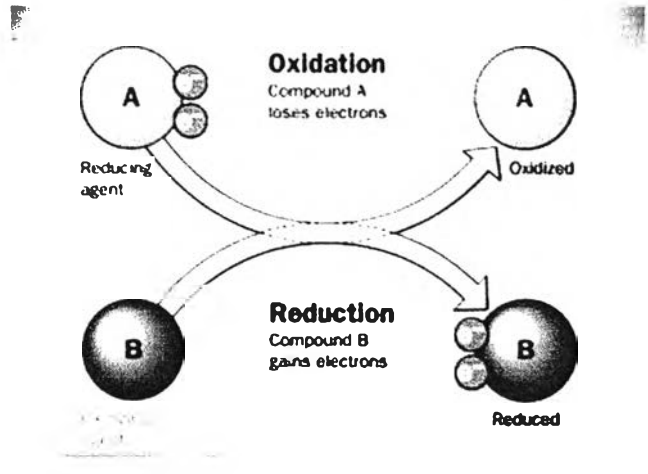
ตารางที่ 2.5 หน้าที่ของสารเคมีที่ใช้ในกระบวนการดีวัลคาไนเซชัน

The chemical probes	Attacking position
Sodium di-n-butyl phosphite	Di and polysulfide
Propane-thiol/piperidine	Polysulfide
Hexane-1-thiol	Di and polysulfide
Dithiothreitol	Disulfide bonds into two thiol groups
Lithium aluminium hydride	Di and polysulfide
Phenyl lithium in benzene	Di and polysulfide
Methyl iodide	Monosulfide

7372252

2.5 ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation process)

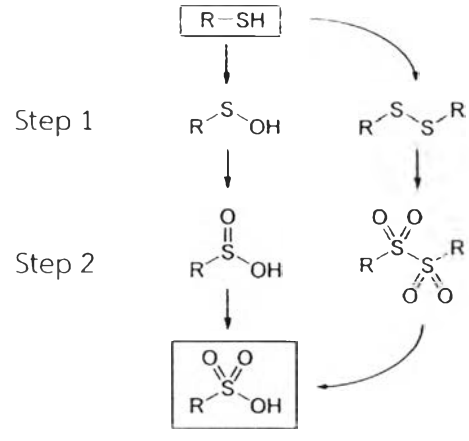
ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) หมายถึงปฏิกิริยาที่โมเลกุลหรืออะตอมมีการสูญเสียอิเล็กตรอนจากวงโคจรให้กับโมเลกุลที่ทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน ปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน (reduction) จะเกิดคู่กัน สารที่ทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอนเรียกว่า ตัวรีดิวซ์ (reducing agent) และเรียกสารที่ทำหน้าที่รับอิเล็กตรอนนี้ว่า ตัวออกซิไดซ์ (oxidizing agent) โดยปฏิกิริยาออกซิเดชัน มักจะเกี่ยวข้องกับออกซิเจนนอกจากนี้ออกซิเดชันยังหมายถึงการเสียไฮโดรเจนอะตอมออกจากโมเลกุลอีกด้วย รูปที่ 2.9 แสดงการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ (reducing agent) กับสารทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดซ์ (oxidizing agent)



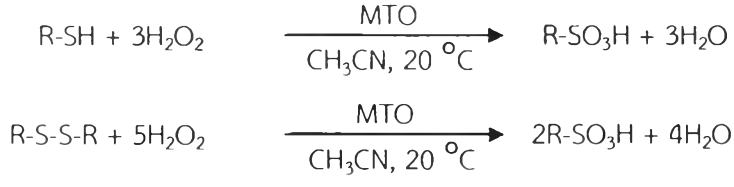
รูปที่ 2.9 แสดงปฏิกิริยาระหว่างตัวรีดิวซ์กับตัวตัวออกซิไดซ์ [23]

จากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวกับการออกซิไดซ์ยางวัลคาไนซ์ สารออกซิไดซ์ที่ความนิยมนำมาใช้คือไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) และกรดไนตริก (HNO_3) การออกซิเดชันถือเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพในการดีวัลคาไนซ์ของยางวัลคาไนซ์เสื่อมสภาพ เพราะเป็นวิธีที่ไม่ซับซ้อน ต้นทุนต่ำและการเกิดปฏิกิริยาสูง ปฏิกิริยาที่เกิดและผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังการออกซิเดชันยางวัลคาไนซ์นั้นขึ้นอยู่กับประเภทของสารออกซิไดซ์ ลักษณะของพันธะเชื่อมขวางและภาวะในการเกิดปฏิกิริยา เช่น การออกซิเดชันของหมู่ไทออล (R-SH) และ ไดซัลฟิดิก (RSSR) สามารถเกิดหมู่ฟังก์ชันของกรดซัลโฟนิก ($R\text{-}SO_3H$) ซึ่งมีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนสูง ดังนั้นซัลเฟอร์ที่เชื่อมขวางโครงสร้างของยางวัลคาไนซ์จึงสามารถผ่านการออกซิไดซ์ได้หมู่กรดซัลโฟนิกเช่นกัน ในกรณีของ H_2O_2 เป็นสารออกซิไดซ์ ในการเกิดออกซิเดชันของหมู่ไทออลและพันธะไดซัลฟิดิกเพื่อสร้างหมู่กรดซัลโฟนิกนั้นมี 2 ขั้นตอน แสดงดังรูปที่ 2.10 ขั้นตอนแรกคือการเริ่มต้นด้วยการเกิดออกซิเดชันของหมู่ฟังก์ชันไทออลเป็นไดซัลฟิดิก โดยโปรตอนการถ่ายโอนอิเล็กตรอน หรือ s-ออกซิเจน ขั้นที่สองคือการโอนอะตอมของออกซิเจนถูกถ่ายไปสู่อะตอมของซัลเฟอร์เกิดหมู่กรดซัลโฟนิก [9, 24] รูปที่ 2.11 แสดงปฏิกิริยาออกซิเดชันของหมู่ไทออลและพันธะไดซัลไฟด์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และ

methyltrioxorhenium (CH_3ReO_3, MTO) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในกรณีใช้กรดไนตริกเป็นสารออกซิไดซ์ พันธะเชื่อมขวางไดซัลไฟด์เป็นหมู่กรดซัลโฟนิก แสดงตามรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.10 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของหมู่ไทออลเพื่อเป็นหมู่กรดซัลโฟนิก



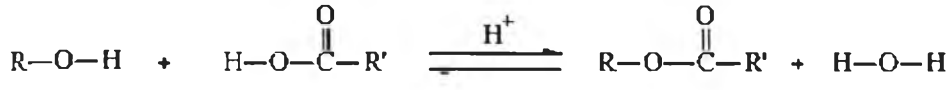
รูปที่ 2.11 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของหมู่ไทออลและพันธะไดซัลไฟด์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

รูปที่ 2.12 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของหมู่ไทออลและพันธะไดซัลไฟด์ด้วยกรดไนตริก

7372225235

2.6 การสังเคราะห์สารเอสเทอร์ผ่านกระบวนการเอสเทอริฟิเคชัน [25]

สารเอสเทอร์เป็นสารประกอบที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างกรดคาร์บอซิลิกที่มีหมู่คาร์บอกซิล (-COOH) อย่างน้อย 1 หมู่กับสารประเภทแอลกอฮอล์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) อย่างน้อย 1 หมู่ ผ่านปฏิกิริยาที่เรียกว่า "ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน" ในบางครั้งเราเรียกปฏิกิริยานี้ว่า "Fisher Esterification" โดยเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเป็นน้ำ ดังสมการเคมีแสดงตามรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันระหว่างกรดคาร์บอกซิลิกกับแอลกอฮอล์ [25]

ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่สำคัญในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ (polymer) หลายชนิด ซึ่งพอลิเมอร์ที่เกิดจากเอสเทอร์ เรียกว่า พอลิเอสเทอร์ (polyester) เช่น พอลิเอทิลีน-เทอเรพทาเลต (polyethylene terephthalate: PET) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่ใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมเส้นใยและภาชนะบรรจุอาหาร นอกจากนี้เอสเทอริฟิเคชันยังใช้ในการสังเคราะห์สารอินทรีย์มูลค่าสูง เช่น สารอิมัลซิฟายเออร์ สารเติมแต่ง เป็นต้น อีกทั้งในปัจจุบันมีการนำมาใช้สำหรับสังเคราะห์ไบโอดีเซลและเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดเอสเทอร์อีกด้วย

เนื่องจาก Fischer Esterification เป็นสมดุลที่มีค่าคงที่สมดุลที่ไม่สูง (เกิดปฏิกิริยาไม่ดี) จึงจำเป็นต้องใช้เทคนิคอื่นเข้าช่วยเพื่อให้ได้เอสเทอร์ในปริมาณสูง เช่น ใช้กรดหรือแอลกอฮอล์ในปริมาณมากเกินพอเพื่อขับให้สมดุลวิ่งไปทางขวามากขึ้น หรืออาจใช้การกำจัดน้ำซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ร่วมออกจากปฏิกิริยา แต่ยังมีวิธีในการสังเคราะห์เอสเทอร์ที่ได้ผลที่ดีกว่า คือ การใช้ปฏิกิริยาที่ไม่เกิดสมดุล โดยการเปลี่ยนมาใช้แอซิดคลอไรด์ (acid chloride) แทนกรดคาร์บอกซิลิก ซึ่งปฏิกิริยาระหว่างแอลกอฮอล์กับแอซิดคลอไรด์นี้จะเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic reaction) ภายใต้สารละลายเบส เช่น พีริดีน อันจะเป็นแรงขับให้ปฏิกิริยาเกิดไปข้างหน้าเพียงทิศทางเดียว ดังรูปที่ 2.14

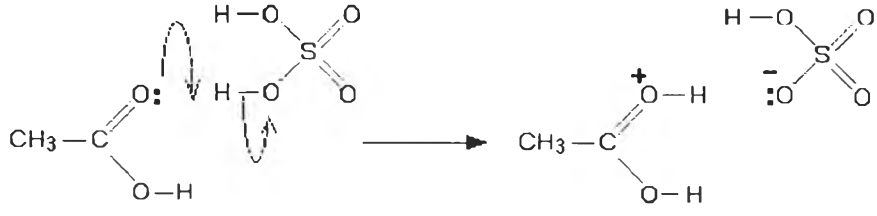
รูปที่ 2.14 ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันระหว่างแอซิดคลอไรด์กับแอลกอฮอล์ [25]

7371225235

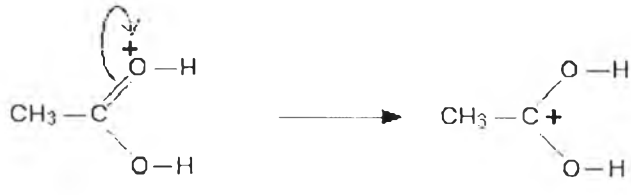
2.6.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน [26]

การเกิดเอสเทอริฟิเคชันแบ่งเป็น 5 ขั้นตอน ดังแสดงต่อไปนี้

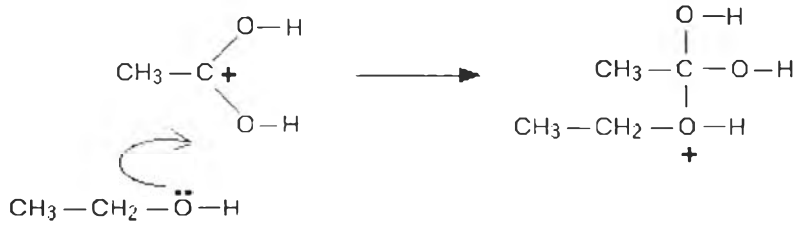
- **ขั้นตอนที่ 1** การโปรโตเนชัน (protonation) ของอะตอมไฮโดรเจนจากตัวเร่งปฏิกิริยากรดไปจับกับอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (lone pair electron) ของอะตอมออกซิเจนในหมู่คาร์บอนิลของกรดคาร์บอกซิลิก



ก่อนจะเกิดการจัดรูปใหม่ได้เป็นคาร์โบแคทไอออน (carbocation) หรือคาร์บอนที่มีประจุบวก



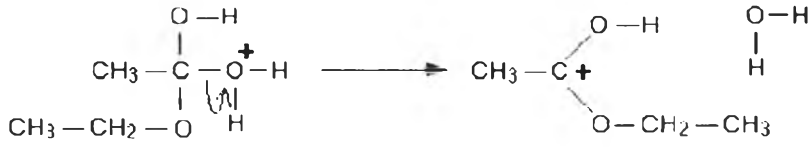
- **ขั้นตอนที่ 2** คาร์โบแคทไอออนที่ได้จากขั้นตอนแรกถูกอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของอะตอมออกซิเจนในแอลกอฮอล์เข้าทำปฏิกิริยา ได้เป็นสารมัธยันต์แบบทรงสี่หน้า (tetrahedral intermediate) ซึ่งขั้นตอนนี้เป็นขั้นกำหนดปฏิกิริยา (rate determining step)



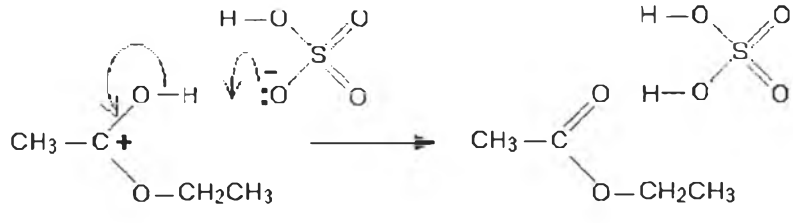
737225235

- **ขั้นตอนที่ 3** มีการจัดเรียงตำแหน่งประจุบวกใหม่ ได้เป็นสารมัธยันต์แบบใหม่

- **ขั้นตอนที่ 4** สารมัธยันต์มีการขจัดน้ำออกจากโมเลกุล เกิดเป็นคาร์โบแคทไอออน



- **ขั้นตอนที่ 5** ไฮโดนเจนอะตอมที่อยู่ในคาร์โบแคทไอออนหลุดออกจากโมเลกุลโดยการถูกอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของอะตอมออกซิเจนในไอออนกรด ทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยากรดกลับมาใหม่อีกครั้ง อีกทั้งคาร์โบแคทไอออนที่สูญเสียโปรตอนก็เกิดการจัดรูปใหม่เป็นสารผลิตภัณฑ์เอสเทอร์



7372225235

2.7 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเอสเทอริฟิเคชัน

ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) คือ สารที่ทำหน้าที่เพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาทำให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้นโดยที่ตัวมันเองไม่ถูกใช้ไปในปฏิกิริยา แม้ว่าอาจเข้าร่วมในบางขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาแต่ท้ายที่สุดแล้วจะเปลี่ยนกลับมาอยู่ในรูปเดิมหลังจากที่ปฏิกิริยาสิ้นสุดแล้ว การทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นโดยการเกิดพันธะเคมีกับสารตั้งต้นอย่างน้อยหนึ่งชนิด ตัวเร่งปฏิกิริยาในปัจจุบันสามารถแบ่งตามวัฏภาคเทียบกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ได้เป็น 2 ประเภท

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ (homogeneous catalysts) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในวัฏภาคเดียวกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์เป็นโมเลกุลที่มีตำแหน่งสำหรับเร่งปฏิกิริยาชัดเจน ซึ่งส่วนใหญ่เป็นสารประกอบจำพวก organometallic ที่มีหมู่แขนหรือลิแกนด์ชนิดไม่อิ่มตัว (unsaturated ligand) ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีข้อเสียคือมักสลายตัวหรือเสียสภาพในภาวะที่ใช้ความร้อนหรือความดันสูง อีกทั้งยังแยกออกจากระบบสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ยากเนื่องจากมีวัฏภาคเดียวกันทั้งหมด แต่ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้คือมีประสิทธิภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาสูงมากจึงทำให้ภาวะในการทำปฏิกิริยาไม่รุนแรง ดังนั้นการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่จึงทำได้ยากและมีอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาสั้น นอกจากนี้ยังทำให้เกิดของเสียในกระบวนการมากอีกด้วย

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalysts) คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ต่างวัฏภาคกับสารในระบบโดยส่วนใหญ่จะเป็นของแข็ง เช่น ชนิดที่เป็นโลหะ เหล็ก นิกเกิล แพลทินัม พัลลาเดียม ทองแดง ทองคำ เงิน เป็นต้น หรือชนิดโลหะออกไซด์ เช่น เหล็กออกไซด์ อะลูมินาและคอปเปอร์ออกไซด์ เป็นต้น และรูปแบบสารประกอบของแข็งที่มีโครงสร้างเป็นรูพรุน เช่น นาโนเคลย์ (nanoclay), แอ็คติเวทเตดคาร์บอน (activated carbon), โมเลกุลาซีฟ (molecular sieve) และซีโอไลต์ (zeolite) เป็นต้น ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์คือสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากระบบของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นได้ง่าย จึงช่วยลดปริมาณน้ำเสีย ลดค่าใช้จ่ายและสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้ง่าย แต่ทั้งนี้ทั้งนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ต้องใช้ภาวะในการทำปฏิกิริยาที่รุนแรงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดซึ่งมีทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์นั้นมักนิยมใช้กรดซัลฟิวริก กรดพาราโทลูอีนซัลโฟนิกและโซเดียมซัลเฟตในการเร่งปฏิกิริยา ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธุ์ที่นิยมใช้เร่งปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันก็ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาตระกูล ซีโอไลต์ (Zeolite) และกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเรซินหรือฐานพอลิเมอร์ ได้แก่ ตระกูลแอมเบอร์ลิสต์ (Amberlyst®), ตระกูลแซค (SAC®) และตระกูลแนฟิออน (Nafion®) เป็นต้น อีกทั้งยังมีตัวเร่งปฏิกิริยาตระกูลเคลย์ เช่น มอนต์มอริลโลไนต์ (montmorillonite) อีกด้วย

737725235

2.7.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ที่มีประสิทธิภาพในการใช้เร่งปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน ได้แก่ กรดแร่ต่างๆ เช่น กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4), กรดซัลโฟนิก (H_2SO_3) และกรดไฮโดรคลอลิก (HCl) หรืออาจเป็นกรดอินทรีย์ที่มีความแรงของกรดสูง เช่น กรดฟอร์มิก (HCOOH) เป็นต้น โดยกรดที่นิยมและใช้กันอย่างแพร่หลายในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน คือ กรดซัลฟิวริก เนื่องมาจากว่าหาได้ง่ายและมีประสิทธิภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาสูงมาก

2.7.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

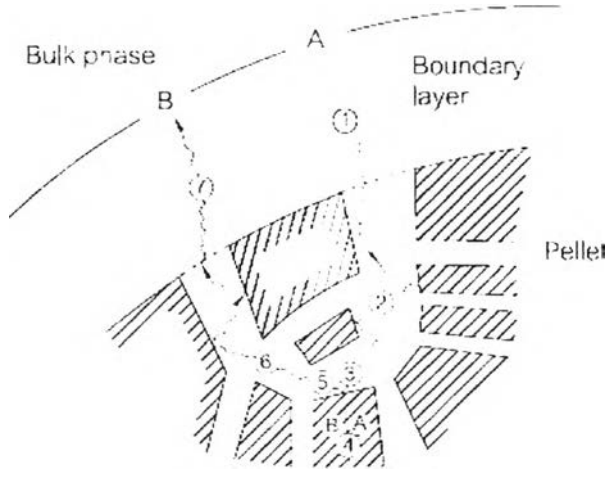
ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์แบ่งออกเป็นหลายกลุ่ม เช่น กลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารอินทรีย์หรือฐานพอลิเมอร์ เช่น ตระกูลแอมเบอร์ลิสต์ ตระกูลแอมเบอร์ไลท์ เป็นต้น หรือกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารอนินทรีย์ เช่น ซีโอไลต์ชนิดต่างๆ และกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นการรวมระหว่างสารอินทรีย์และอนินทรีย์ เช่น SAC®-13 ที่เป็นวัสดุเสริมองค์ประกอบของแนฟิออนด้วยซิลิกา เป็นต้น

7372225235

2.8 การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ [27]

2.8.1 กลไกการเร่งปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์

การเร่งปฏิกิริยาในตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธุ์เกิดขึ้นบริเวณผิวสัมผัสระหว่างสารตั้งต้นที่เป็นแก๊สที่อยู่ในวัฏภาคของเหลวกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง ในกรณีปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันนั้น การเร่งปฏิกิริยาจะเกิดที่ตำแหน่งกรดซึ่งอยู่บนพื้นผิวและในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์สามารถอธิบายเป็น 7 ขั้นตอนดังรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 ขั้นตอนการเร่งปฏิกิริยาบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ [27]

ขั้นตอนที่ 1 โมเลกุลของสารตั้งต้นแพร่จากวัฏภาคของของผสม (bulk phase) ผ่านชั้นฟิล์มบางที่เกิดขึ้นระหว่างวัฏภาคของสารตั้งต้นกับตัวเร่งปฏิกิริยามาสู่พื้นผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา

ขั้นตอนที่ 2 โมเลกุลของสารตั้งต้นแพร่เข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

ขั้นตอนที่ 3 โมเลกุลของสารตั้งต้นถูกดูดซับบนตำแหน่งกรด

ขั้นตอนที่ 4 โมเลกุลของสารตั้งต้นเกิดปฏิกิริยาบนตำแหน่งกรดกลายเป็นสารผลิตภัณฑ์

ขั้นตอนที่ 5 โมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์คายจากตำแหน่งกรด

ขั้นตอนที่ 6 โมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์แพร่ออกจากรูพรุนสู่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ขั้นตอนที่ 7 โมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์แพร่จากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านฟิล์มบางที่เกิด ขึ้นระหว่างวัฏภาคของสารตั้งต้นกับตัวเร่งปฏิกิริยามากลับสู่วัฏภาคของของผสม

7372252

ในปฏิกิริยาใดๆนั้น ขั้นตอนใดเกิดได้ช้าที่สุดจะถือว่าเป็นขั้นตอนกำหนดอัตราเร็วของปฏิกิริยา (rate determining step) บนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ แต่สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนขนาดใหญ่กว่าสารตั้งต้นพบว่าขั้นตอนที่ 4 (ขั้นตอนที่สารตั้งต้นเปลี่ยนเป็นสารผลิตภัณฑ์) นั้นจะเป็นขั้นกำหนดอัตราเร็วของปฏิกิริยา

2.8.2 แบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ [28]

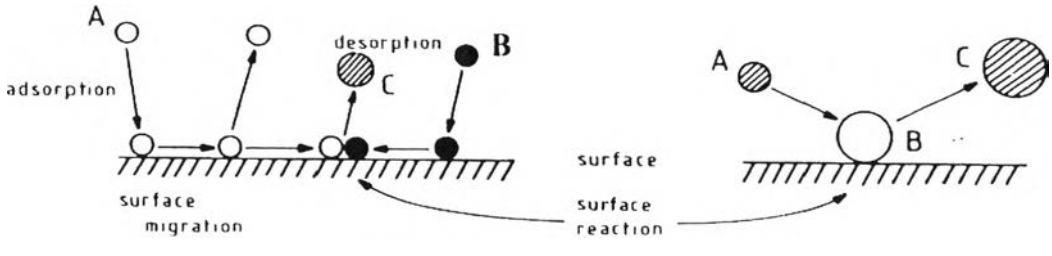
แบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาเคมีบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์นั้นสามารถแบ่งออกเป็น 2 แบบจำลอง

2.8.2.1 แบบจำลองแลงเมียร์-ฮินชีลวูด (Langmuir-Hinshelwood Model)

ในแบบจำลองนี้สารตั้งต้นที่ใช้ในปฏิกิริยาจะถูกดูดซับลงบนตำแหน่งกัมมันต์หรือส่วนเร่งปฏิกิริยาหมดทุกตัวก่อน จากนั้นจึงเริ่มเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารตั้งต้นด้วยกันเองบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยากลายเป็นสารผลิตภัณฑ์

2.8.2.2 แบบจำลองเอเลย์-ไรดีล (Eley-Rideal Model)

ในแบบจำลองเอเลย์-ไรดีลนี้ สารตั้งต้นเพียงแค่บางตัวเท่านั้นที่จะถูกดูดซับลงบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นสารตั้งต้นที่ถูกดูดซับจะเกิดปฏิกิริยากับสารตั้งต้นตัวอื่นในวัฏภาคของผสมของสารตั้งต้นแล้วกลายเป็นสารผลิตภัณฑ์

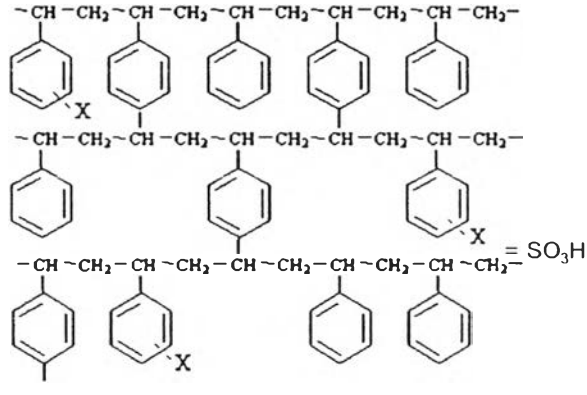


รูปที่ 2.16 แบบจำลองกลไกการเกิดการเร่งปฏิกิริยาเคมีบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ผ่านแบบจำลองแลงเมียร์-ฮินชีลวูด (ซ้าย) และแบบจำลองเอเลย์-ไรดีล (ขวา) [28]

7372525

2.9 เรซินแลกเปลี่ยนไอออนตระกูลแอมเบอร์ลิสต์ [29, 30]

ตัวเร่งปฏิกิริยาตระกูลแอมเบอร์ลิสต์หรือมักเรียกกันบ่อยว่าแอมเบอร์ลิสต์เรซินคือตัวเร่งปฏิกิริยาอินทรีย์ของแข็งชนิดกรด จัดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในกลุ่มของฐานพอลิเมอร์ (polymer-based catalyst) และเรซินแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange resin) ผลิตโดยบริษัท Rohm and Haas ภายใต้การดูแลของ DOW Chemicals มีลักษณะทางสัณฐานวิทยาเป็นเม็ดของแข็งกลม องค์ประกอบหลักเป็นโคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิสไตรีน (polystyrene) และไดไวนิลเบนซีน (divinylbenzene) โดยมีหมู่กรดซัลโฟนิกเป็นตำแหน่งกัมมันต์หรือตำแหน่งว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 2.17



รูปที่ 2.17 โครงสร้างทางเคมีของแอมเบอร์ลิสต์เรซิน [27]

ปัจจุบันนี้แอมเบอร์ลิสต์ถูกนำมาใช้ในการเร่งปฏิกิริยาในเชิงอุตสาหกรรมแทนที่ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเก่า เช่น พวกกรดแร่และกรดอินทรีย์ เนื่องมาจากสามารถใช้งานได้มีประสิทธิภาพมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาตระกูลแอมเบอร์ลิสต์นี้นิยมใช้ในปฏิกิริยาเคมีที่สังเคราะห์สารชนิดใหม่ขึ้นมา เช่น ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดอินทรีย์กับแอลกอฮอล์ ปฏิกิริยาแอลคิเลชันของฟีนอลด้วยโอเลฟิน ปฏิกิริยาคอนเดนเซชันของสารประกอบแอลดีไฮด์และปฏิกิริยาอีเทอริฟิเคชันของโอเลฟินด้วยแอลกอฮอล์ เป็นต้น

แอมเบอร์ลิสต์มีหลายชนิดซึ่งแสดงตามรหัสต่างๆ เช่น Amberlyst®15, Amberlyst®35 และ Amberlyst®CH10 เป็นต้น โดยข้อแตกต่างระหว่างแอมเบอร์ลิสต์แต่ละรุ่นนั้นก็จะมีปริมาณของตำแหน่งกรด พื้นที่ผิวและลักษณะของเนื้อกลางเรซิน (matrix) ที่แตกต่างกันไปซึ่งสามารถแบ่งได้เป็นสองประเภทคือแบบที่มีรูพรุนเสถียร (macroreticular) คือแอมเบอร์ลิสต์นี้จะมีลักษณะของรูพรุนที่คงรูปแน่นอน เนื้อคงตัวไม่เปลี่ยนแปลง ตัวอย่างเช่น Amberlyst®15 และ Amberlyst®35 เป็นต้น

และแบบที่เป็นเนื้อเจล (gel) คือแอมเบอร์ลิสต์นี้จะมีเนื้อกลางเป็นเจล ลักษณะหยุ่น รูพรุนมีขนาดไม่เท่ากันตลอด ตัวอย่างเช่น Amberlyst®131 และ Amberlyst®33 เป็นต้น

ข้อดีของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนตระกูลแอมเบอร์ลิสต์ในการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาคือมีความเป็นกรดแรงและมีปริมาณตำแหน่งกรดมากจึงสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดี นอกจากนี้ส่วนที่เป็นเนื้อพอลิเมอร์นั้นยังมีความไม่ชอบน้ำหรือเข้ากับน้ำได้ไม่ดี ทำให้เหมาะแก่การนำมาใช้ในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันที่มีน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง แต่ข้อเสียของตัวเร่งปฏิกิริยาตระกูลแอมเบอร์ลิสต์นี้คือทนอุณหภูมิได้ต่ำคืออยู่ในช่วง 60 – 150 องศาเซลเซียส ขึ้นอยู่กับรุ่นของแอมเบอร์ลิสต์เรซินจึงทำให้ไม่สามารถใช้งานในการเร่งปฏิกิริยาที่ต้องใช้ภาวะรุนแรงและอุณหภูมิสูงได้ โดยตารางที่ 2.6 แสดงสมบัติทางเคมีและทางกายภาพของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนตระกูลแอมเบอร์ลิสต์บางชนิด

ในงานวิจัยนี้ใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนชนิด Amberlyst®15 เพื่อใช้เร่งปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันระหว่างกรดคาร์บอกซิลิกกับแอลกอฮอล์ โดยในตารางที่ 2.6 จะแสดงสมบัติต่างๆ ของเรซินแลกเปลี่ยนไอออน Amberlyst®15

7372252

ตารางที่ 2.6 สมบัติต่างๆ ของเรซินแลกเปลี่ยนไอออน Amberlyst®15 [28]

สมบัติต่างๆ ของเรซินแลกเปลี่ยนไอออน Amberlyst®15	
ลักษณะทางกายภาพ	เม็ดกลมสีน้ำตาลใส
รูปแบบการเร่งปฏิกิริยา	ไฮโดรเจนอะตอม (โปรตอน)
ปริมาณตำแหน่งกรด	มากกว่า 4.7 มิลลิโมลต่อกรัม
ปริมาณความชื้นและน้ำ	น้อยกว่า 1.6%
พื้นที่ผิว	53 ตารางเมตรต่อกรัม
ขนาดรูพรุนเฉลี่ย	300 อังสตรอม
การบวมตัว	38% ในฟีนอล
อุณหภูมิการใช้งานสูงสุด	120 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 2.7 สมบัติทางเคมีและทางกายภาพของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนตระกูลแอมเบอร์ลิสต์บางชนิด [27]

ชนิด	ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (อังสตรอม)	พื้นที่ผิว (m^2 / g)	ปริมาณกรด (mmol / g)	อุณหภูมิใช้งานสูงสุด ($^{\circ}C$)	ความเหมาะสมในการใช้งานในปฏิกิริยาต่างๆ
Amberlyst®15	300	53	4.70	120	Esterification Phenol alkylation Olefin hydration
Amberlyst®16	250	30	4.80	130	Phenol purification Esterification
Amberlyst®31	-	-	4.80	130	Condensation of Bisphenol A
Amberlyst®35	300	50	5.0	150	Dimerization Phenol alkylation
Amberlyst®36	240	33	5.4	150	Esterification Phenol alkylation Phenol purification
Amberlyst®39	230	32	5.0	130	Esterification
Amberlyst®70	220	36	2.65	190	Esterification Olefin hydration

737225235

2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Okwu และคณะ [31] ศึกษาการดัดแปรโครงสร้างของยางธรรมชาติ โดยทำอิพ็อกซิเดชัน (epoxidation) ที่ตำแหน่งพันธะคู่ของโมเลกุลยางด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และกรดฟอร์มิก จากนั้นนำยางที่ได้ไปทำปฏิกิริยาต่อกับ thioglycollic acid ซึ่งจะเกิดการเชื่อมขวาง (crosslinking) ภายในโครงสร้างของยาง ทำให้ได้ยางธรรมชาติที่มีสมบัติความต้านทานต่อสารออกซิไดซ์สูงและมีสมบัติความเป็นกรดด้วย

Zhang และคณะ [32] ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของยางธรรมชาติ โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ทำงานร่วมกับกรดอินทรีย์ คือ กรดแอซีติก เกิดเป็นโมเลกุลของเปอร์แอซีติก โดยปฏิกิริยาเกิดที่ตำแหน่งของพันธะคู่ของโมเลกุล พอลิเมอร์ของยางซึ่งเป็นตำแหน่งที่ไว (reactive site) และเกิดเป็นวงแหวนอิพ็อกไซด์ อาจเกิดปฏิกิริยาต่อได้เป็นหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) นอกจากนี้เมื่อมีการเพิ่ม sodium tungstate (Na_2WO_4) ลงในระบบเพื่อทำหน้าที่ร่วมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งทำให้เกิดในกรณีที่ภาวะออกซิเดชันรุนแรง โดยโครงสร้างพอลิเมอร์ของยางจะแยกสลายสายพอลิเมอร์กลายเป็นโมเลกุลที่มีขนาดเล็กลงซึ่งจะมีหมู่คาร์บอนิล (C=O) ของแอลดีไฮด์และคีโตนเกิดขึ้น

Rachel และคณะ [33] ศึกษาการดีวัลคาไนซ์ยางเสื่อมสภาพขนิดสไตรีนบิวทาไดอีน (SBR) โดยการออกซิเดชันด้วยกรดไนตริกเข้มข้นที่ภาวะต่างๆ พบว่า พันธะไดซัลไฟด์ บริเวณที่มีการเชื่อมขวางของสายพอลิเมอร์ผ่านการออกซิไดซ์เป็นหมู่ซัลโฟนิก ($-SO_3H$)

$$R\text{-}S\text{-}S\text{-}R \xrightarrow[HNO_3]{\text{Oxidation}} R\text{-}SO_3H$$

และที่ความเข้มข้นของกรดไนตริกสูงจะเกิดภาวะการออกซิเดชันที่รุนแรงทำให้หมู่ซัลโฟนิกถูกออกซิไดซ์ต่อเป็นหมู่ซัลเฟต (SO_4^{2-})

$$R\text{-}SO_3H \xrightarrow[HNO_3]{\text{Oxidation}} SO_4^{2-}$$

Yehia และคณะ [34] ศึกษาการใช้กรดไนตริกเปรียบเทียบกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในการดัดแปรพื้นผิวของผงยางล้อรถยนต์เพื่อใช้เป็นสารตัวเติม (filler) พบว่ากรดไนตริกเป็นสารออกซิไดซ์ที่แรงชนิดหนึ่งและมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยากับสารประกอบซัลเฟอร์ชนิดต่างๆเกิดเป็นหมู่ฟังก์ชันที่มีซัลเฟอร์เป็นองค์ประกอบ เช่นไทออล (-SH) ซัลฟินิก (R-S(=O)OH) ซัลโฟนิก ($R\text{-}S(=O)_2\text{-}OH$) อย่างไรก็ตาม การใช้กรดไนตริกเข้มข้นอาจทำให้เกิดการทำลายโครงสร้างของยางเกิดการขาดของสายพอลิเมอร์โมเลกุลของยางได้ เมื่อเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

Monir และคณะ [35] ศึกษาการพัฒนาเมโซพอรัสซิลิกาชนิด MCM-41 มาผ่านการดัดแปรพื้นผิวโดยผ่านการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้สารออกซิไดซ์ชนิดต่างๆ เพื่อให้เกิดหมู่ซัลโฟนิก ($-SO_3H$) มากที่สุด เพื่อใช้ในเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรดสำหรับเร่งปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน พบว่า การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้โบรมีนเป็นตัวออกซิไดซ์จะได้ร้อยละของผลได้ของหมู่ซัลโฟนิกสูงกว่าการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และกรดไนตริกเป็นตัวออกซิไดซ์ตามลำดับ

737225235