

การเตรียมน้ำมันหล่อลื่นชนิดพอลิอัลฟาโอเลฟินจากกรดไขมันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิด  
กรดในคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต

นางสาวนพพรพงศ์ พลคิด

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษิตตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค  
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
ปีการศึกษา 2554  
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)  
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository(CUIR)  
are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

PREPARATION OF POLYOL ESTER LUBRICANT FROM FATTY ACID USING  
HETEROGENEOUS ACID CATALYST IN SUPERCRITICAL CO<sub>2</sub>

Miss Nopprang Polkid

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science Program in Fuel Technology

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2011

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การเตรียมน้ำมันหล่อลื่นชนิดพอลิอัลฟาโอเลฟินจาก  
กรดไขมันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรดใน  
คาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต

โดย

นางสาวนพพรพงศ์ พลคิด

สาขาวิชา

เทคโนโลยีเชื้อเพลิง

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

รองศาสตราจารย์ ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย

---

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัย  
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(ศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร. ธราพงษ์ วิทิตสานต์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รองศาสตราจารย์ ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย)

..... กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ดร. สุชาดา บุตรนาค)

นพปรางค์ พลคิด : การเตรียมน้ำมันหล่อลื่นชนิดพอลิโออลเอสเทอร์จากกรดไขมัน  
โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรดในคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต .  
(PREPARATION OF POLYOL ESTER LUBRICANT FROM FATTY ACID  
USING HETEROGENEOUS ACID CATALYST IN SUPERCRITICAL CO<sub>2</sub>) อ.  
ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ.ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสุทธิ, อ. ที่ปรึกษา  
วิทยานิพนธ์ร่วม: ผศ.ดร. ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย, 89 หน้า

ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์ (Trimethylolpropane Esters, TMPE) เป็น  
น้ำมันหล่อลื่นชีวภาพที่กำลังได้รับความสนใจ ด้วยการมีสมบัติทนทานต่อความร้อนและ  
การเกิดออกซิเดชันที่ดี มีจุดไหลเทและความสามารถในการระเหยต่ำ อีกทั้งยังย่อยสลายได้  
ด้วยกระบวนการทางชีวภาพ ในงานวิจัยนี้ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเตรียมไตรเมทิลอล  
โพรเพนเอสเทอร์จากการทำปฏิกิริยาระหว่างไตรเมทิลอลโพรเพน (TMP) กับกรดออกทานอิก  
อีกผ่านปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่ความดันบรรยากาศ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด คือ  
ซัลเฟตเซอร์โคเนีย ตัวแปรที่ศึกษาคือ เวลา (1 - 8 ชั่วโมง) อุณหภูมิ (90 - 150 °C) อัตราส่วน  
โดยโมลของกรดออกทานอิกต่อ TMP (3:1 - 5:1) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (0 - 10 % โดย  
น้ำหนักของกรดออกทานอิก) และผลของคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตที่มีต่อตัวเร่ง  
ปฏิกิริยา โดยวิเคราะห์หาร้อยละองค์ประกอบของสารผลิตภัณฑ์ และร้อยละการเลือกเกิด  
สารผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี พบว่าเมื่ออุณหภูมิ เวลา ปริมาณตัวเร่ง  
ปฏิกิริยา และอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นเพิ่มขึ้นจะเกิด TMPE เพิ่มมากขึ้น และเกิด  
TMPE มากที่สุดที่อุณหภูมิ 150 °C อัตราส่วนโดยโมล 4:1 เวลา 8 ชั่วโมง และปริมาณตัวเร่ง  
ปฏิกิริยา 5% โดยน้ำหนักของกรดออกทานอิก และการใช้คาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือ  
วิกฤตต้องมีการปรับความดันและอุณหภูมิเพื่อให้ความหนาแน่นเหมาะสมต่อการละลาย  
สารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ซึ่งอยู่ในช่วง 15-20 โมลต่อลิตร

ภาควิชา .....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อ.....  
สาขาวิชา.....เทคโนโลยีเชื้อเพลิง.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....  
ปีการศึกษา.....2554.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....

# # 5172601523 : MAJOR FUEL TECHNOLOGY

KEYWORDS : BIOLUBRICANT/ ESTERIFICATION/ SULFATED ZIRCONIA/ POLYOL  
ESTER/ TRIMETHYLOLPROPANE ESTER

NOPPRANG POLKID: PREPARATION OF POLYOL ESTER LUBRICANT  
FROM FATTY ACID USING HETEROGENEOUS ACID CATALYST IN  
SUPERCRITICAL CO<sub>2</sub>. ADVISOR: ASSOC.PROF. SOMKIAT  
NGAMPRASERTSITH, Ph.D., CO-ADVISOR: ASST.PROF. CHAWALIT  
NGAMCHARUSSRIVICHAJ, Ph.D., 89 pp.

Trimethylolpropane esters (TMPE) is very interesting lubricant because its thermal-oxidative stability, low pour point, low volatility and biodegradability. In this research, the effect of various factors on % conversion and selectivity in esterification of trimethylpropane (TMP) and octanoic acid using sulfated zirconia as acid catalyst were investigated. The effects of time (1 - 8 hr), temperature (90 - 150 °C), Octanoic acid: TMP molar ratio (3:1 - 5:1), catalyst loading (0 - 10 % w/w octanoic acid) and supercritical CO<sub>2</sub> were studied. The % conversion and selectivity were analyzed by gas chromatography (GC) and the catalysts were characterized by thermogravimetric analyzer (TGA). It was found that % composition of reaction mixture and product selectivity increased when reaction time, temperature, Octanoic acid: TMP molar ratio and amount of catalyst were increased. The complete reaction was observed at 8 hour, 150 °C, 5%w catalyst and 4:1 octanoic acid :TMP molar ratio. For supercritical carbon dioxide, effect of density is very important factor to increase solubility of reactants and products in supercritical CO<sub>2</sub>.

Department : .....Chemical Technology..... Student's Signature .....

Field of Study : .....Fuel Technology..... Advisor's Signature .....

Academic Year : .....2011..... Co-advisor's Signature .....

## กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วมสำหรับคำแนะนำและข้อคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ต่องานวิจัยมาโดยตลอด

ขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตศานต์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ และ ดร. สุชาดา บุตรนาค กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ให้เกียรติเป็นกรรมการสอบ ตลอดจนให้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะและความคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ต่อการทำวิทยานิพนธ์อย่างยิ่ง

ขอบคุณภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านเชื้อเพลิงภายใต้โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง สำหรับทุนการศึกษาและวิจัย

ขอบคุณเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการและบุคลากรทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้กรุณาอำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการและช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ ทำให้การทำวิทยานิพนธ์สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอบคุณ ดร. เรืองวิทย์ สว่างแก้ว สำหรับคำแนะนำที่เป็นประโยชน์ต่องานวิจัยและการเขียนวิทยานิพนธ์

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา สำหรับกำลังใจ คำแนะนำ และให้การสนับสนุนด้านต่างๆเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฎ
สารบัญภาพ.....	ฏ
 บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
1.5 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	3
2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 แนวคิดและทฤษฎี.....	5
2.2 สารหล่อลื่น.....	5
2.2.1 ประวัติความเป็นมา.....	5
2.2.2 ความหมายและหน้าที่ของสารหล่อลื่น.....	6
2.2.3 สารหล่อลื่นสังเคราะห์.....	7
2.2.4 สารหล่อลื่นสังเคราะห์ชนิดเอสเทอร์.....	11
2.2.4.1 สารหล่อลื่นสังเคราะห์ชนิดพอลิออลเอสเทอร์.....	13
2.2.5 การใช้งานสารหล่อลื่นประเภทเอสเทอร์.....	14
2.2.6 การสังเคราะห์สารหล่อลื่นประเภทเอสเทอร์.....	14
2.3 เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	17
2.3.1 กลไกการเกิดเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	17
2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาในเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	18
2.5 การเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์.....	19

	หน้า
2.6 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์.....	20
2.6.1 วิธีการตกตะกอน .....	20
2.6.1.1 การตกตะกอนแบบธรรมดา .....	20
2.6.1.2 การตกตะกอนร่วม .....	20
2.6.2 วิธีอิมเพรกเนชัน.....	20
2.6.2.1 อิมเพรกเนชันแบบเปียก .....	20
2.6.2.2 อิมเพรกเนชันแบบแห้ง.....	20
2.6.3 ขั้นตอนหลังจากเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	21
2.6.3.1 การทำให้แห้ง.....	21
2.6.3.2 การเผาที่อุณหภูมิสูง.....	21
2.7 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่ใช้ในงานวิจัย.....	22
2.7.1 ซัลเฟตเซอร์โคเนีย.....	22
2.7.2 เซทเทอโรพอลิเอซิด.....	23
2.7.3 แอมเบอิลิสต์เรซิน.....	23
2.8 ของไหลภาวะเหนือวิกฤต.....	25
2.9 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	27
3 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	29
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย.....	29
3.1.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	29
3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	29
3.1.3 เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์ลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	30
3.1.4 เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์สารหล่อลื่นชนิดพอลิอัลฟาโอเลฟิน.....	32
3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	33
3.2.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	33
3.2.2 สารเคมีที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	34
3.2.3 สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์พอลิอัลฟาโอเลฟิน.....	34
3.3 ขั้นตอนการดำเนินการทดลอง.....	34
3.3.1 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	34



3.3.2 การทำปฏิกิริยาเอสเทอร์พีเคชัน.....	35
3.3.3 การวิเคราะห์ปริมาณพอลิออลเอสเทอร์.....	37
3.3.4 การวิเคราะห์สารที่ดูดซับอยู่บนซัลเฟตเซอร์โคเนีย.....	39
4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง.....	40
4.1 พิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย.....	40
4.1.1 การศึกษาความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย...	40
4.1.2 การศึกษาหมู่ฟังก์ชันที่บริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย.....	41
4.1.3 การศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย.....	43
4.2 การศึกษาปฏิกิริยาการเตรียมพอลิออลเอสเทอร์.....	43
4.3 การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดพอลิออลเอสเทอร์.....	44
4.3.1 ผลของเวลา.....	46
4.3.2 ผลของอุณหภูมิ.....	46
4.3.3 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา.....	48
4.3.4 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น.....	48
4.3.5 ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังใช้งาน.....	49
4.4 ผลของคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต.....	50
4.4.1 การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์.....	50
4.4.2 ลดการเกาะของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์.....	52
4.5 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณพอลิออลเอสเทอร์.....	54
5 สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ.....	56
รายการอ้างอิง.....	57
ภาคผนวก.....	60
ภาคผนวก ก การคำนวณร้อยละองค์ประกอบของสารผลิตภัณฑ์และร้อยละการเลือกเกิดสารผลิตภัณฑ์.....	61
ภาคผนวก ข การคำนวณปริมาณสารตั้งต้นที่ใส่ในเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง.....	63
ภาคผนวก ค การคำนวณปริมาตรโมลาร์ของคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิและความดันในการทำปฏิกิริยา.....	65

ภาคผนวก ง ความสามารถในการละลายของสารในคาร์บอนไดออกไซด์.....	67
ภาคผนวก จ ข้อมูลความหนาแน่นของคาร์บอนไดออกไซด์.....	69
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	89

## สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	ลักษณะการใช้งานที่เหมาะสมต่อสารหล่อลื่นชนิดต่างๆ.....	8
2.2	เปรียบเทียบสมบัติที่สำคัญของสารหล่อลื่นสังเคราะห์.....	9
2.3	สมบัติทางกายภาพของสารหล่อลื่นชนิดเอสเทอร์.....	12
2.4	การใช้งานสารหล่อลื่นชนิดเอสเทอร์ในด้านต่างๆ.....	16
2.5	สมบัติต่างๆของแอมเบลิสต์ 15.....	24
2.6	เปรียบเทียบสมบัติของของไหลเหนียววิกฤต ของเหลว และแก๊ส.....	26
3.1	ภาวะเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีในการวิเคราะห์ปริมาณผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ที่เกิดขึ้น และสารตั้งต้นที่เหลือ.....	38
4.1	ชนิดของปฏิกิริยาที่มีผลต่อร้อยละองค์ประกอบของสารผลิตภัณฑ์.....	44
4.2	แสดงภาวะในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์พีเคชันในเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง.....	51
4.3	ปริมาณการลดลงของน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	52
4.4	ภาวะที่ใช้ในปฏิกิริยาเอสเทอร์พีเคชันที่ความดันบรรยากาศที่อุณหภูมิ 110 องศา เซลเซียส.....	54
4.5	ภาวะที่ใช้ในปฏิกิริยาเอสเทอร์พีเคชันที่ความดันบรรยากาศที่อุณหภูมิ 150 องศา เซลเซียส.....	55
ก1	พื้นที่ใต้พีคที่ได้จากโครมาโทแกรม.....	61
ง1	ความสามารถในการละลายของน้ำในคาร์บอนไดออกไซด์.....	67
ง2	ความสามารถในการละลายของกรดเฮกซานอิกในคาร์บอนไดออกไซด์.....	67
ง3	ความสามารถในการละลายของไตรลอรูอินในคาร์บอนไดออกไซด์.....	67
ง4	ความสามารถในการละลายของโมนอลอรูอินในคาร์บอนไดออกไซด์.....	68
ง5	ความสามารถในการละลายของไดลอรูอินในคาร์บอนไดออกไซด์.....	68

## สารบัญภาพ

รูปที่		หน้า
2.1	แสดงพอลิออกไซด์เอสเทอร์.....	13
2.2	แสดงกลไกการสลายตัวของสารหล่อลื่นเอสเทอร์สองชนิด.....	13
2.3	ตัวอย่างกระบวนการผลิตสารหล่อลื่นประเภทเอสเทอร์ที่ใช้ในปัจจุบัน.....	15
2.4	สมการเคมีสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดคาร์บอกซิลิกกับแอลกอฮอล์	17
2.5	กลไกการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดคาร์บอกซิลิกกับแอลกอฮอล์.....	17
2.6	ขั้นตอนการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์.....	19
2.7	แสดงความแรงของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์และวิวิธพันธุ์ชนิดกรด.....	22
2.8	โครงสร้างทางเคมีของแอมเบอิลิสต์เรซิน.....	23
2.9	แสดงอุณหภูมิ ความดัน เฟสไดอะแกรม.....	25
3.1	เทคนิคเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) .....	30
3.2	เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น D8 Discover ของ Bruker .....	31
3.3	เครื่อง Thermal analyzer รุ่น Pyris Diamond ของ Perkin Elmer.....	32
3.4	ส่วนประกอบของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ.....	33
3.5	แสดงการติดตั้งอุปกรณ์ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	36
3.6	แสดงการติดตั้งอุปกรณ์ที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง.....	37
3.7	แก๊สโครมาโทกราฟ รุ่น 7890A ของบริษัท Agilent Technologies.....	37
3.8	โปรแกรมการให้ความร้อนในเตาอบของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ.....	38
4.1	XRD pattern ของ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ จากการทดลอง .....	40
4.2	XRD pattern ของ (a) $\text{ZrO}_2$ (b) $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่ทำการเผาที่อุณหภูมิ 600 °C.....	41
4.3	FT-IR spectra ของ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ .....	41
4.4	โครงสร้างที่บริเวณผิวของซัลเฟตเซอร์โคเนีย.....	42
4.5	FT-IR spectra ของ (a) $\text{ZrO}_2$ (b) $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ที่ทำการเผาที่อุณหภูมิ 600 °C.....	42
4.6	TG-DTG ของซัลเฟตเซอร์โคเนียที่ใช้ในการทดลอง.....	43
4.7	ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดออกทานอิกกับไตรเมทิลอลไพรเพน.....	45
4.8	โครมาโทแกรมของสารที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	46
4.9	ผลของเวลาที่มีต่อร้อยละองค์ประกอบของสารผลิตภัณฑ์.....	47

4.10	ผลของอุณหภูมิที่มีต่อร้อยละการเลือกเกิดสารผลิตภัณฑ์.....	47
4.11	ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละการเลือกเกิดสารผลิตภัณฑ์.....	48
4.12	ผลอัตราส่วนของกรดไขมันต่อแอลกอฮอล์ที่มีต่อร้อยละการเลือกเกิดสารผลิตภัณฑ์.....	49
4.13	ร้อยละการลดลงของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยากับอุณหภูมิ.....	50
4.14	DTG ของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย.....	50
4.15	ผลของคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตที่มีต่อร้อยละการเลือกเกิดสารผลิตภัณฑ์.....	52
4.16	ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการเลือกเกิดสารผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส.....	55
4.17	ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการเลือกเกิดสารผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส.....	55
ก1	โครมาโทแกรมที่ได้จากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี.....	61
ข1	สารในเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง.....	63
ง1	ความสามารถในการละลายของน้ำในคาร์บอนไดออกไซด์.....	67
ง2	ความสามารถในการละลายของกรดเฮกซานอิกในคาร์บอนไดออกไซด์.....	67
ง3	ความสามารถในการละลายของไตรลอรูอินในคาร์บอนไดออกไซด์.....	67
ง4	ความสามารถในการละลายของโมนอลอรูอินในคาร์บอนไดออกไซด์.....	68
ง5	ความสามารถในการละลายของไดลอรูอินในคาร์บอนไดออกไซด์.....	68

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในทุกวันนี้ น้ำมันหล่อลื่นที่ใช้งานในปัจจุบันส่วนใหญ่ได้จากกระบวนการกลั่นน้ำมันปิโตรเลียม แต่ด้วยปัญหาความขาดแคลนและปัญหาสิ่งแวดล้อมที่มาจากปิโตรเลียม ทำให้มีการหาสิ่งทดแทนขึ้น โดยสิ่งทดแทนดังกล่าวต้องหาได้ง่ายและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม น้ำมันพืชและไขมันจากสัตว์เป็นทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจ เนื่องจากความสามารถในการหล่อลื่นที่ดี หาได้ง่าย สามารถผลิตขึ้นใหม่ได้ตลอดเวลา และไม่ก่อให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อม แต่มีข้อจำกัด คือ น้ำมันพืชมีความทนทานต่อความร้อนและการเกิดออกซิเดชันที่ต่ำ ทำให้น้ำมันหล่อลื่นจากธรรมชาติเหมาะสมกับการใช้งานบางประเภทเท่านั้น ดังนั้นจึงมีหลายงานวิจัยที่ศึกษาการปรับปรุงสมบัติความทนทานต่อความร้อนและการเกิดออกซิเดชันของน้ำมันพืชและไขมันจากสัตว์

พอลิโออลเอสเทอร์เป็นน้ำมันหล่อลื่นชนิดหนึ่งที่ทำน้ำมันพืชหรือไขมันจากสัตว์มาปรับปรุงสมบัติโดยเปลี่ยนให้เป็น Oleochemical Components เช่น กรดไขมัน (Fatty acid) ก่อนมาผ่านเอสเทอร์ฟิเคชันกับพอลิโออล (Quaternary Alcohol) เช่น Trimethylolpropane (TMP) หรือ Neopentylglycol (NPG) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดกรด ทำให้น้ำมันหล่อลื่นที่สังเคราะห์ได้มีความทนทานต่อความร้อนและการเกิดออกซิเดชันได้ดีขึ้น

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มีข้อดีคือ เร่งปฏิกิริยาได้เร็ว แต่ข้อเสียคือ ไม่สามารถที่จะนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้ ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาวិวิพพันธุ์ชนิดกรดจึงได้รับความสนใจ เพราะสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารผลิตภัณฑ์ได้ง่าย จึงนำกลับมาใช้ใหม่ได้ และไม่ต้องมีกระบวนการล้างในกระบวนการผลิต แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ก็ยังมีข้อจำกัด คือไม่สามารถที่จะเร่งปฏิกิริยาได้เร็วเทียบเท่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์

Superacid catalyst เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพพันธุ์ชนิดกรดชนิดหนึ่ง ที่มีสมบัติคือมีความเป็นกรดที่แรง สามารถเร่งปฏิกิริยาได้เร็วกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพพันธุ์ชนิดกรดแบบดั้งเดิม และยังสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารผลิตภัณฑ์เพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ได้ง่าย ซึ่งตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ก็คือ ซัลเฟตเซอร์โคเนีย (Sulfated Zirconia) แต่ Superacid catalyst มีความเป็นกรดที่แรง ทำให้สารตั้งต้นที่มีสภาพขั้วสูงและสารผลิตภัณฑ์เกาะอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่าย ทำให้ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ชั่วคราว ทำให้เกิดการสูญเสียสภาพขั้วชั่วคราว (poisoning) ของตัวเร่งปฏิกิริยา

แต่สิ่งที่สำคัญที่สุดในการเร่งปฏิกิริยา คือ การทำให้การแพร่เข้าและออกของสารตั้งต้น และสารผลิตภัณฑ์เป็นไปได้อย่างสะดวก เพื่อป้องกันการเกิดการสูญเสียชั่วคราวของตัวเร่งปฏิกิริยา การลดการเกาะของสารตั้งต้นที่มีสภาพขี้สูงและสารผลิตภัณฑ์จึงเป็นสิ่งสำคัญ งานวิจัยนี้จึงสนใจการลดการเกาะของสารตั้งต้นด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต เนื่องจากสมบัติของของไหลที่ภาวะเหนือวิกฤตอยู่ระหว่างของเหลวและแก๊ส โดยความหนาแน่นมีค่าใกล้เคียงกับของเหลวทำให้มีความสามารถในการละลายที่ดี ในขณะที่เดียวกันความหนืดและการแพร่กระจายใกล้เคียงกับแก๊สทำให้มีความสามารถในการแทรกเข้าไปในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยทำให้การแพร่เข้าออกของสารตั้งต้น สารผลิตภัณฑ์ และการถ่ายโอนความร้อนเกิดขึ้นได้ดี อีกทั้งยังสามารถแยกออกจากสารผลิตภัณฑ์ได้ง่ายด้วย

งานวิจัยนี้เป็นการเตรียมน้ำมันหล่อลื่นชนิดพอลิอัลฟาโอเลฟินจากกรดไขมันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ซัลเฟตเซอร์โคเนีย ในคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต เพื่อศึกษาถึงปัจจัยที่ส่งผลต่อการเกิดสารผลิตภัณฑ์และร้อยละการเลือกเกิดสารผลิตภัณฑ์ ซึ่งปัจจัยที่ศึกษา คือ เวลา อุณหภูมิ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลของกรดไขมัน : แอลกอฮอล์ และผลของคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตที่มีต่อตัวเร่งปฏิกิริยา

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เตรียม น้ำมันหล่อลื่นชนิดพอลิอัลฟาโอเลฟินจากกรดไขมันในคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์
2. ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดสารผลิตภัณฑ์และร้อยละการเลือกเกิดสารผลิตภัณฑ์

## 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1. ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดสารผลิตภัณฑ์และร้อยละการเลือกเกิดสารผลิตภัณฑ์ในการผลิตน้ำมันหล่อลื่นชนิดพอลิอัลฟาโอเลฟินจากกรดไขมันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่ความดันบรรยากาศ
2. ศึกษาผลของคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตที่มีต่อตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้น้ำมันหล่อลื่นชนิดพอลิอัลฟาโอเลฟินที่เตรียมจากกรดไขมันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิธีพ่นธุในคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต

#### 1.5 วิธีดำเนินการวิจัย

1. ค้นคว้าข้อมูลและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
2. สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนียด้วยวิธีการตกตะกอน และ อิมเพกเนชัน
3. ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่ ความดันบรรยากาศประกอบด้วย
  - เวลาในการทำปฏิกิริยา 0 – 8 ชั่วโมง
  - ช่วงอุณหภูมิ 90 – 150 องศาเซลเซียส
  - ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2$  0 - 10% โดยน้ำหนักของกรดไขมัน
  - อัตราส่วนโดยโมลของกรดไขมันต่อแอลกอฮอล์ 3 - 5
4. วิเคราะห์การเกิดสารผลิตภัณฑ์และร้อยละการเลือกเกิดสารผลิตภัณฑ์ชนิด ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี
5. ศึกษาลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนและหลังใช้งานด้วยเทคนิคต่างๆ ดังนี้
  - วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (x-ray diffraction, XRD)
  - วิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อนเพื่อหาปริมาณสารอินทรีย์ที่เกาะบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Thermo gravimetric/ differential thermal analysis (TG/DTA)
  - วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์ที่ดูดซับอยู่บนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR)



6. ศึกษาผลของคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตที่มีต่อตัวเร่งปฏิกิริยา
7. วิเคราะห์ สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์

## บทที่ 2

### เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 แนวคิดและทฤษฎี

ในปัจจุบัน ประเทศไทยมีความต้องการใช้น้ำมันหล่อลื่นอย่างมากทั้งจากภาคเกษตรกรรม การคมนาคมขนส่ง และภาคอุตสาหกรรม โดยน้ำมันหล่อลื่นที่ใช้งานส่วนใหญ่ได้จากกระบวนการกลั่นปิโตรเลียมและอนุพันธ์ของปิโตรเลียม แต่น้ำมันปิโตรเลียมนี้มีอยู่อย่างจำกัด จึงไม่เพียงพอต่อความต้องการ อีกทั้งยังเป็นตัวการที่ก่อให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อม ดังนั้นจึงมีการหาสิ่งทดแทนน้ำมันหล่อลื่นที่มาจากปิโตรเลียม โดยน้ำมันที่มาจากพืช เช่น น้ำมันปาล์มเป็นทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจ ด้วยสมบัติในการหล่อลื่นที่ดี หาได้ง่าย และไม่ก่อให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อม อีกทั้งประเทศไทยมีการปลูกปาล์มน้ำมันเป็นจำนวนมาก จึงมั่นใจได้ว่าประเทศไทยจะมีน้ำมันหล่อลื่นที่เพียงพอในการใช้งาน นอกจากนี้ภาคการเกษตรจะไม่ประสบปัญหาผลผลิตล้มตลาคอีกด้วย

#### 2.2 สารหล่อลื่น

##### 2.2.1 ประวัติความเป็นมา [1]

จากหลักฐานทางประวัติศาสตร์พบว่ามีการใช้งานสารหล่อลื่นตั้งแต่สมัยอียิปต์โบราณ เมื่อประมาณ 1650 ปีก่อนคริสตกาล โดยใช้น้ำมันมะกอก (Olive oil) เป็นสารหล่อลื่นในการลดแรงเสียดทานระหว่างแผ่นไม้กับลูกกลิ้งไม้ในการเคลื่อนย้ายก้อนหินขนาดใหญ่ รูปปั้น และวัสดุในการสร้างสุสานของฟาโรห์ และ 1400 ปีก่อนคริสตกาล ยังมีการค้นพบสารหล่อลื่นที่เป็นของแข็งอยู่บนเพลลาของรถลากอีกด้วย

ในปีคริสต์ศักราช 1877 น้ำมันหล่อลื่นสังเคราะห์ได้ถือกำเนิดขึ้นโดยฝีมือของชาร์ล ฟรีเดล และ เจม เมสัน คราฟ และบริษัทสแตนดาร์ด ออย คัมพานี ออฟ อินเดียนา (Standard Oil Company of Indiana) ได้ผลิตน้ำมันหล่อลื่นสังเคราะห์นี้ในเชิงการค้าในปี 1929 แต่ไม่ได้รับความนิยม อย่างไรก็ตามในช่วงสงครามโลกครั้งที่ 2 ในปีคริสต์ศักราช 1942 มีการสู้รบกันในประเทศที่หนาวเย็น พบว่าน้ำมันหล่อลื่นที่อยู่ถึงเกิดการแข็งตัว ทำให้ไม่สามารถติดเครื่องยนต์ได้ ด้วยเหตุนี้ น้ำมันหล่อลื่นสังเคราะห์จึงได้รับความสนใจอีกครั้งหนึ่ง

ปีคริสต์ศักราช 1937 น้ำมันหล่อลื่นสังเคราะห์ชนิดเอสเทอร์นั้นได้รับความสนใจอย่างมากในงาน Zurich Aviation Congress ด้วยสมบัติการใช้งานได้ในช่วงอุณหภูมิที่กว้าง จึงสามารถนำไปใช้เป็นน้ำมันหล่อลื่นในเครื่องบินไอพ่นได้ หลังจากสิ้นสุดสงครามโลกครั้งที่ 2 ประมาณกลาง

ปีคริสต์ศักราช 1970 น้ำมันหล่อลื่นสังเคราะห์ได้ถูกคิดค้นและพัฒนาขึ้นมากมายเพื่อรองรับความต้องการในการใช้งานกับเครื่องยนต์ที่พัฒนาขึ้นใหม่ที่ไม่สามารถใช้เพียงแค่น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานจากปิโตรเลียมหรือน้ำมันแร่ (Mineral oil) ได้

## 2.2.2 ความหมายและหน้าที่ของสารหล่อลื่น [1-6]

สารหล่อลื่น (lubricants) คือสารอินทรีย์หรือสารอนินทรีย์ที่ใช้ลดแรงเสียดทานระหว่างผิวของแข็งโดยมีหน้าที่หลักคือช่วยลดการสึกหรอและความเสียหายอันอาจเกิดจากการเสียดสีของผิวโลหะ โดยทั่วไปน้ำมันหล่อลื่นจะมีองค์ประกอบหลักเป็นน้ำมันพื้นฐาน (base oil) 80 – 98% (โดยปริมาตร) ซึ่งอาจเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเหลวที่ได้จากการกลั่นน้ำมันปิโตรเลียม น้ำมันพืช หรือ ของเหลวสังเคราะห์ เช่น พอลิโอเลฟิน เอสเทอร์ ซิลิโคน ฟลูออโรคาร์บอน และอีก 2 – 20% เป็นสารเติมแต่ง (additives) เช่น สารลดแรงเสียดทาน สารเพิ่มความหนืด สารลดการเกิดออกซิเดชัน เป็นต้น ซึ่งสารหล่อลื่นอาจจะมีสถานะของแข็ง เช่น จาระบี ของเหลว เช่น น้ำมันหล่อลื่น หรือแก๊ส ก็ได้ แต่สารหล่อลื่นที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวางจะอยู่ในสถานะของเหลว โดยสารหล่อลื่นจะมีหน้าที่ดังนี้

- ช่วยลดแรงเสียดทาน พิล์มบางๆของสารหล่อลื่นที่อยู่ระหว่างผิวสัมผัสจะทำให้หน้าที่เคลือบผิวโลหะหรือชิ้นงานที่มีการเคลื่อนที่เพื่อไม่ให้เกิดการเสียดสีกันโดยตรงซึ่งเป็นสาเหตุให้ผิวหน้าของโลหะหรือชิ้นงานเกิดความเสียหาย
- ช่วยระบายความร้อน เป็นหน้าที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งสำหรับสารหล่อลื่น เนื่องจากการเสียดสีกันของผิวสัมผัสหรือกระบวนการเผาไหม้ในเครื่องยนต์ จะทำให้เกิด ความร้อนขึ้นซึ่งจะต้องระบายความร้อนจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงในกระบอกสูบ
- ช่วยทำความสะอาด น้ำมันหล่อลื่นจะเป็นตัวทำความสะอาดคราบเขม่าหรือคราบสกปรกอื่นๆบนพื้นผิวของชิ้นงานที่หล่อลื่น
- ช่วยป้องกันสนิมและการกัดกร่อน น้ำมันหล่อลื่นที่ดีจะต้องไม่มีสารที่ทำให้เกิดการกัดกร่อนและสามารถปกป้องพื้นผิวของโลหะจากการที่ทำให้เกิดการกัดกร่อน เช่น ไอน้ำหรือแก๊สกรด ที่เกิดจากการเผาไหม้

### 2.2.3 สารหล่อลื่นสังเคราะห์ [1-5]

สารหล่อลื่นสังเคราะห์คือ สารหล่อลื่นที่สังเคราะห์ขึ้นผ่านกระบวนการทางเคมี โดยสารหล่อลื่นชนิดนี้จะมีสมรรถนะในการหล่อลื่นสูงกว่าสารหล่อลื่นจากปิโตรเลียม โดยพัฒนาขึ้นตั้งแต่ต้นปีคริสต์ทศวรรษ 1930 ทั้งในประเทศเยอรมันนีและสหรัฐอเมริกา ซึ่งประเด็นที่สำคัญคือผลิตสารหล่อลื่นที่สามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิต่ำ เช่น ในประเทศสหรัฐอเมริกาได้ทำการพัฒนากระบวนการพอลิเมอไรเซชันเชิงเร่งปฏิกิริยาของโอเลฟินขึ้น แต่ผลิตภัณฑ์นี้ไม่ได้ทำในเชิงการค้า เนื่องจากต้นทุนในการผลิตที่สูงมาก

เนื่องจากการพัฒนาสารหล่อลื่นสังเคราะห์อยู่ในช่วงเดียวกับสงครามโลกครั้งที่ 2 ทำให้สารหล่อลื่นที่คิดค้นได้นั้นยังไม่สามารถผลิตในเชิงการค้าจนกว่าสงครามจะเสร็จสิ้น โดยทั่วไปการปรับปรุงสมบัติของน้ำมันหล่อลื่นนั้นจะมีต้นทุนการผลิตที่สูง แต่ด้วยความต้องการใช้งานสารหล่อลื่นในทางการทหารและอากาศยานที่ต้องการสมบัติของสารหล่อลื่นที่ใช้งานได้ในช่วงอุณหภูมิกว้าง คือมีความสามารถในการไหลเทได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ และยังคงมีเสถียรภาพอยู่แม้ใช้งานที่อุณหภูมิสูง ทำให้สารหล่อลื่นสังเคราะห์มีการพัฒนาอย่างต่อเนื่องจนถึงปัจจุบัน ทุกวันนี้สารหล่อลื่นสังเคราะห์ไม่ได้จำกัดการใช้งานอยู่เพียงแค่ทางการทหารและอากาศยานเท่านั้น แต่ยังมีสารหล่อลื่นที่สามารถใช้ใน รถยนต์ รถบรรทุก เรือเดินสมุทร และในโรงงานอุตสาหกรรมอีกด้วย จากตารางที่ 2.1 แสดงลักษณะการใช้งานที่เหมาะสมกับชนิดของสารหล่อลื่นสังเคราะห์ และตารางที่ 2.2 เปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของสารหล่อลื่นสังเคราะห์ชนิดต่างๆ

ตั้งแต่นั้นเป็นต้นมา สารหล่อลื่นสังเคราะห์ถูกคิดค้น วิจัย และพัฒนามาอย่างมากมาย ในปีคริสต์ทศวรรษ 1962 Gundersan และ Hart จึงได้ทำการแบ่งสารหล่อลื่นสังเคราะห์ออกเป็น 7 ชนิดด้วยกัน คือ

- Polyalphaolefins
- Alkylate aromatics
- Polybutenes
- Aliphatic diesters
- Polyolesters
- Polyalkylene glycols
- Phosphate esters

นอกจากสารหล่อลื่นสังเคราะห์ดังกล่าวแล้วยังมีอีกหลายชนิดที่ไม่ได้กล่าวถึงในปีคริสต์ศักราช 1962 เช่น silicones, borate esters, perfluoroethers, polyphenylene ethers ฯลฯ เนื่องจากสารหล่อลื่นสังเคราะห์บางชนิดมีต้นทุนในการผลิตเชิงการค้าที่สูงมาก และบางชนิดยังมีประสิทธิภาพไม่เพียงพอต่อการใช้งาน

ตารางที่ 2.1 ลักษณะการใช้งานที่เหมาะสมต่อสารหล่อลื่นชนิดต่างๆ [7]

การใช้งาน	สารหล่อลื่น
<b>Industrial</b>	
Circulating oils	Polyglycol, SHF, Synthetic ester
Gear lubricants	Polyglycol, SHF
Hydraulic fluids (fire resistant)	Phosphate ester, polyglycol
Compressor oils	Polyglycol, Synthetic ester, SHF
Gas turbine oils	SHF, Synthetic ester
Greases	SHF
<b>Automotive</b>	
Passenger car engine oils	SHF, Synthetic ester
Commercial engine oils	SHF, Synthetic ester
Gear lubricants	SHF
Break fluids	Polyglycol
<b>Aviation</b>	
Gas turbine oils	Synthetic ester
Hydrolics fluids	Phosphate ester, Silicones, SHF
Greases	Silicones, Synthetic ester, SHF

SHF คือ Synthesized hydrocarbon fluids เช่น polialphaolefin, alkylated aromatics และ polybutanes

ตารางที่ 2.2 เปรียบเทียบสมบัติที่สำคัญของสารหล่อลื่นสังเคราะห์ [7]

สมบัติ	ชนิด							
	A	B	C	D	E	F	G	H
ดัชนีความหนืด	4	5	2	4	2	2	2	3
จุดไหลเท	5	4	1	3	3	1	2	3
ช่วงของเหลว	4	5	2	3	3	2	2	2
เสถียรภาพต่อการออกซิเดชัน	4	4	2	4	3	2	2	3
เสถียรภาพทางความร้อน	4	4	4	4	3	3	2	2
Volatility	4	4	2	3	3	1	1	2
จุดวาบไฟ	5	5	5	5	4	4	4	2
Hydrolytic stability	1	1	1	1	3	4	4	3
การป้องกันการสึกหรอ	1	1	1	1	3	4	4	4
ความสามารถในการละลายในน้ำมันแร่	-	1	1	1	5	2	2	4
การละลายของสารเติมแต่ง	1	1	2	1	4	2	2	1
ความเป็นพิษ	3	1	1	5	3	3	3	4
การย่อยสลายทางชีวภาพ	4	5	5	5	2	1	1	2

**ชนิดของสารหล่อลื่นสังเคราะห์ :**

A : Mineral oil

B : Polyisobutenes

C : Polyalphaolefins

D : Alkylated aromatics

E : Polyalkylene glycols

F : Dicarboxylic acid esters

G : Polyol esters

H : Phosphate esters

**คะแนน :**

1 : Excellent

2 : Very good

3 : Good

4 : Moderate

5 : Poor

## 2.2.4 สารหล่อลื่นสังเคราะห์ชนิดเอสเทอร์ [1-5,9]

แต่ก่อนในช่วงต้นศตวรรษที่ 19 สารหล่อลื่นส่วนใหญ่เป็นสารพวกเอสเทอร์ที่มาจากธรรมชาติ เช่น ไขมันสัตว์ หรือน้ำมันพืช เช่น น้ำมันละหุ่ง จนกระทั่งสมัยสงครามโลกครั้งที่ 2 จึงได้มีการคิดค้นสารหล่อลื่นสังเคราะห์ขึ้นมากมาย ซึ่งหนึ่งในนั้นคือสารหล่อลื่นสังเคราะห์ชนิดเอสเทอร์ที่ได้จากแอลกอฮอล์สายโซ่ยาวทำปฏิกิริยากับกรด ซึ่งสารหล่อลื่นชนิดนี้สามารถที่จะใช้งานได้ที่คุณสมบัติ โดยในช่วงปีคริสต์ศักราช 1960 นี้โอเพนทิลเอสเทอร์ ได้ถูกใช้งานในการเป็นสารหล่อลื่นในเครื่องบินที่ใช้แก๊สเทอร์โบ ในปัจจุบัน สารหล่อลื่นสังเคราะห์ชนิดเอสเทอร์ถูกนำไปใช้เป็น น้ำมันเครื่อง น้ำมันไฮดรอลิก น้ำมันเกียร์ และอื่น ๆ อีกมากมาย

สารหล่อลื่นสังเคราะห์ชนิดเอสเทอร์ผลิตจากการนำน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์มาผ่านกระบวนการทางเคมีและได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอสเทอร์ที่มีมวลโมเลกุลและโครงสร้างเหมาะสม เอสเทอร์มีสมบัติในการหล่อลื่นดี เนื่องจากความมีขี้ผึ้งของหมู่เอสเทอร์สามารถยึดเกาะบนพื้นผิวโลหะที่มีประจุบวกได้อย่างแข็งแรง เกิดเป็นฟิล์มเคลือบผิวโลหะไว้ ซึ่งฟิล์มนี้จะช่วยลดการเสียดสีกันเองของผิวโลหะ เมื่อเปรียบเทียบกับสารหล่อลื่นทั่วไปที่ผลิตจากปิโตรเลียมซึ่งไม่มีขี้ผึ้ง ทำให้มีความสามารถในการเคลือบผิวโลหะได้น้อยกว่า จึงเป็นเหตุผลที่ว่าสารหล่อลื่นจากปิโตรเลียมต้องใส่สารเติมแต่ง (additive) ที่เพิ่มความสามารถในการยึดเกาะกับผิวโลหะเพิ่มเข้าไปด้วย สารหล่อลื่นสังเคราะห์ชนิดเอสเทอร์ยังทำหน้าที่เป็นตัวทำลายที่ดีในการละลายและกระจายอนุภาคเขม่าหรือตะกอนขนาดเล็กที่เกิดขึ้นจากการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ของน้ำมันเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ และจากการสลายตัวของน้ำมัน จึงทำให้ผิวโลหะสะอาด ช่วยลดการสึกหรอของผิวหน้าโลหะได้นอกจากนี้สมบัติอื่นของสารหล่อลื่นสังเคราะห์ชนิดเอสเทอร์ยังมีอีกมากมาย เช่น ระเหยได้น้อย มีจุดวาบไฟ (flash point) สูง และมีความดันไอที่ต่ำ มีดัชนีความหนืด (viscosity index) ความทนทานต่อความร้อนและการเกิดออกซิเดชันสูง อีกทั้งยังไม่เป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิต เนื่องจากสามารถย่อยสลายได้ด้วยกระบวนการทางชีวภาพ (biodegradable) อย่างไรก็ตามการผลิตน้ำมันหล่อลื่นประเภทเอสเทอร์ยังมีต้นทุนสูงกว่าการผลิตน้ำมันหล่อลื่นที่ใช้กันในปัจจุบัน

สารหล่อลื่นสังเคราะห์ชนิดเอสเทอร์มีหลายชนิด ได้แก่ โมโนเอสเทอร์ (monoesters) ไดเอสเทอร์ (diesters) พอลิโออลเอสเทอร์ (polyol esters) ฟาธาเลต (phthalates) ไตรเมลลิเตต (trimellitates)  $C_{36}$  ไดเมอร์เรต ( $C_{36}$  dimerates) พอลิโออลเอสเทอร์ (polyol esters) และพอลิโออลเอสเทอร์ที่มีโครงสร้างซับซ้อน (complex esters) ซึ่งแต่ละชนิดจะแตกต่างกันไปตามชนิดของสารตั้งต้นที่ใช้ โดยสมบัติทางกายภาพที่สำคัญของสารหล่อลื่นชนิดโมโนเอสเทอร์ ไดเอสเทอร์ และพอลิโออลเอสเทอร์สรุปในตารางที่ 2.3



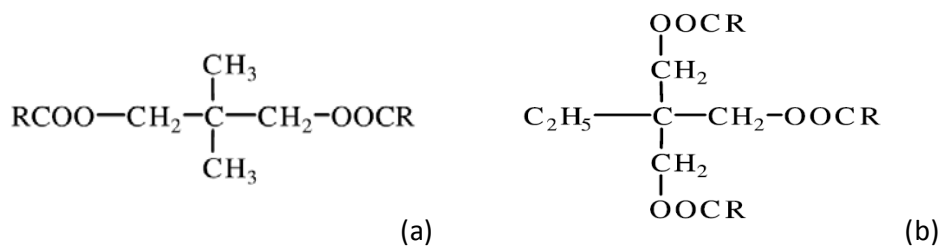
ตารางที่ 2.3 สมบัติทางกายภาพของสารหล่อลื่นชนิดเอสเทอร์ [1]

Properties	Monoesters	Diesters	Phthalates	Trimellitates	C <sub>36</sub> Dimerates	Polyol esters	Polyoleates	Complex polyols
ความหนืดที่ 40 °C, cSt	4 – 10.2	6 – 46	19 - 80	46 - 320	90 - 184	7 – 220	46 - 100	46 - 460
ความหนืดที่ 100 °C, cSt	1 – 4	2 – 8	3 - 8	7 - 20	12 - 20	2 – 20	10-15	7 - 45
ดัชนีความหนืด	190 – 246	120 – 160	-90	75 - 130	120 - 150	50 – 140	130 - 180	130 - 200
จุดไหลเท, °C	-50 to 3	-70 to -40	-50 to -30	-55 to -25	-50 to -5	-60 to -9	-40 to +80	-60 to -20
จุดวาบไฟ, °C	<i>n.d.*</i>	200 – 260	200 - 270	270 - 300	240 - 310	250 – 310	220 - 280	240 - 280
เสถียรภาพทางความร้อน	Good	Good	Very good	Very good	Good	Excellent	Fair	Fair
ย่อยสลายทางชีวภาพ	Good	Good	Fair	Pour	Fair	Excellent	Excellent	Excellent
ราคา (PAO=1)	<i>n.d.*</i>	0.9 to 2.5	<i>n.d.*</i>	<i>n.d.*</i>	<i>n.d.*</i>	2.0 to 2.5	<i>n.d.*</i>	<i>n.d.*</i>

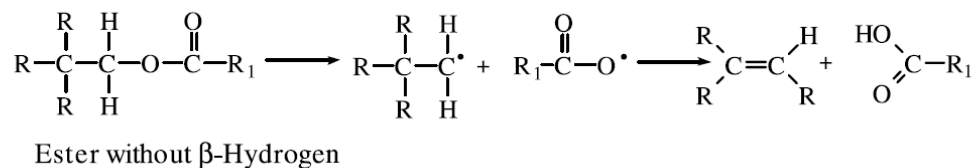
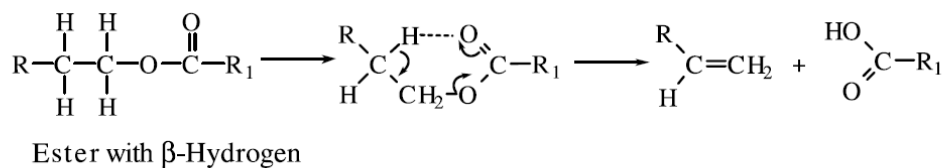
\*n.d. means no data.

### 2.2.4.1 สารหล่อลื่นสังเคราะห์ชนิดพอลิโออลเอสเทอร์ [1,9-14]

พอลิโออลเอสเทอร์เป็นสารหล่อลื่นสังเคราะห์ในกลุ่มเอสเทอร์มีโครงสร้างดังรูป 2.1 ซึ่งเป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างพอลิโออล (Multifunctional Alcohol) เช่น Neopentylglycol (NPG) Trimethylolpropane (TMP) หรือ Pentaerythritol (PE) กับ กรดคาร์บอกซิลิก ( $C_7-C_{18}$ ) ผ่านปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดกรด โดยพอลิโออลเอสเทอร์จะมีสมบัติโดยทั่วไปคล้ายกับสารหล่อลื่นในกลุ่มเอสเทอร์ แต่สมบัติที่แตกต่างและเป็นจุดเด่นของสารหล่อลื่นชนิดนี้ คือ มีความทนทานต่อความร้อนที่ดีมาก โดยจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า สารหล่อลื่นเอสเทอร์ที่มีการหายไปของอะตอมไฮโดรเจนบนคาร์บอนตำแหน่งบีต้า ( $\beta$ -hydrogen) จะมีความทนทานต่อความร้อนที่ดีกว่า เนื่องมาจากการมีไฮโดรเจนบนคาร์บอนตำแหน่งบีต้า จะทำให้มีกลไกการสลายตัวผ่าน six-membered cyclic intermediate ทำให้ได้กรดและ 1-แอลคีน ดังรูป 2.2 แต่เมื่ออะตอมไฮโดรเจนบนคาร์บอนตำแหน่งเบต้าถูกแทนที่ด้วยหมู่แอลคิล (alkyl group) กลไกการสลายตัวจะเกิดผ่านทางฟรีเรดิคัล (free radical) ซึ่งการสลายตัวผ่านเส้นทางนี้ต้องใช้ อุณหภูมิและพลังงานสูงกว่า จึงเป็นเหตุผลให้พอลิโออลเอสเทอร์มีความทนทานต่อความร้อนที่ดีกว่าเอสเทอร์ชนิดอื่น



รูปที่ 2.1 แสดงพอลิโออลเอสเทอร์ (a) neopentylglycol ester (b) Trimethylolpropane ester [8]



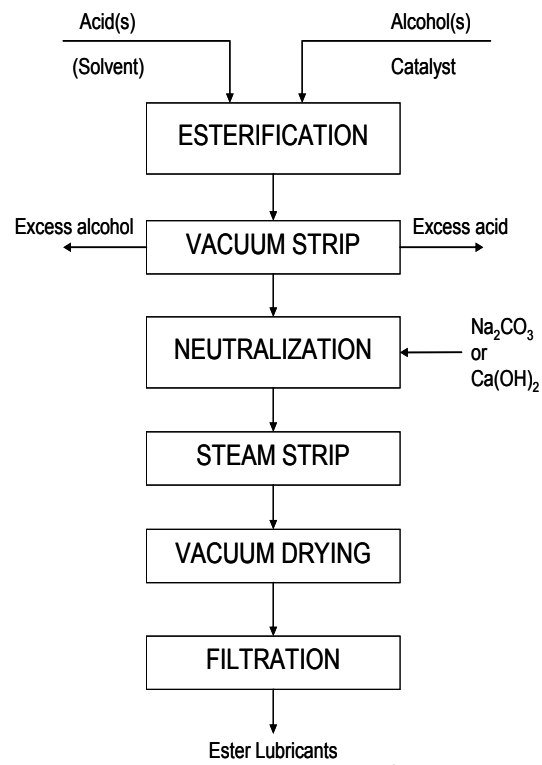
รูปที่ 2.2 แสดงกลไกการสลายตัวของสารหล่อลื่นเอสเทอร์สองชนิด [1]

## 2.2.5 การใช้งานสารหล่อลื่นประเภทเอสเทอร์ [1]

ในการพิจารณานำสารหล่อลื่นชนิดเอสเทอร์ เช่น โมโนเอสเทอร์ ไดเอสเทอร์ หรือพอลิออลเอสเทอร์ ไปใช้งานนั้นจะเลือกจากสมบัติด้านต่างๆ ของเอสเทอร์ชนิดนั้นๆ เช่น ความสามารถในการทนความร้อน ค่าการระเหย ดัชนีความหนืด ความหนืด สมบัติการสลายตัวตามธรรมชาติ เป็นต้น ให้เหมาะสมกับภาวะที่ต้องการใช้งาน นอกจากนี้การพิจารณาในเชิงเศรษฐศาสตร์ก็เป็นสิ่งสำคัญ เช่น ในงานหล่อลื่นหัวสว่านเจาะโคลน (drilling mud fluid) ที่ใช้ในการขุดเจาะน้ำมันปิโตรเลียมหรือแก๊สธรรมชาตินั้น สารที่ใช้หล่อลื่นควรมีสมบัติการหล่อลื่นที่อุณหภูมิต่ำได้ดี ราคาถูก เนื่องจากต้องใช้ปริมาณมาก อีกทั้งยังไม่สามารถนำสารหล่อลื่นกลับมาใช้ใหม่ได้ นอกจากนี้ยังต้องเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นสารหล่อลื่นชนิดโมโนเอสเทอร์จึงนิยมใช้มากที่สุด เป็นต้น การนำสารหล่อลื่นชนิดเอสเทอร์ไปใช้งานด้านต่างๆสามารถสรุปดังตารางที่ 2.3

## 2.2.6 การสังเคราะห์สารหล่อลื่นประเภทเอสเทอร์ [1]

กระบวนการผลิตสารหล่อลื่นประเภทเอสเทอร์แสดงดังรูปที่ 2.3 ปัจจุบันนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ เช่น กรดซัลฟิวริก กรดพาราโทลูอินซัลโฟนิก เป็นต้น โดยสามารถแบ่งเป็นขั้นตอนใหญ่ๆ ได้สามขั้นตอนคือ เอสเทอร์ฟิเคชัน การทำให้เป็นกลาง และการกรอง โดยแอลกอฮอล์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาผสมอยู่และกรด ซึ่งอาจผสมอยู่กับตัวทำละลายจะถูกป้อนเข้าไปทำปฏิกิริยากันในเครื่องปฏิกรณ์ โดยระหว่างเกิดปฏิกิริยาสารในปฏิกิริยาบางส่วนจะถูกดึงออกมาเพื่อวัดค่าปริมาณกรด (acid number) ที่เหลืออยู่เมื่อได้ปริมาณกรดตามต้องการแล้วนำผลิตภัณฑ์ไปแยกแอลกอฮอล์ และกรดที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาออกด้วยวิธีปลดเปลื้องในภาวะสุญญากาศ (vacuum strip) ก่อนเข้าสู่ขั้นตอนที่สองคือการทำให้เป็นกลางด้วยเบสเช่น โซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{NaCO}_3$ ) หรือ แคลเซียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) เมื่อผลิตภัณฑ์เป็นกลางแล้วจะทำการแยกกรดที่เหลือออกอีกครั้งด้วยวิธีปลดเปลื้องด้วยไอน้ำ (steam strip) และทำให้แห้งในภาวะสุญญากาศ (vacuum dry) กรองเอาเบสออกแล้วตรวจสอบปริมาณกรดและแอลกอฮอล์ที่เหลืออยู่อีกครั้งก่อนนำไปทดสอบสมบัติทางกายภาพต่อไป เนื่องจากการทำปฏิกิริยาจะมีการเกิดน้ำขึ้นด้วย การใช้ azeotroping agent เช่น ไซลีน (xylene) หรือ โทโลอีน (toluene) ยังสามารถช่วยขจัดน้ำออกได้อีกทางหนึ่ง (Rudnick, L.R. and Shubkin, R.L., 1999)



รูปที่ 2.3 ตัวอย่างกระบวนการผลิตสารหล่อลื่นประเภทเอสเทอร์ที่ใช้ในปัจจุบัน

ตารางที่ 2.4 การใช้งานสารหล่อลื่นชนิดเอสเทอร์ในด้านต่างๆ

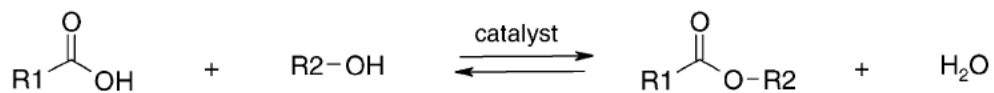
การนำไปใช้งาน	โมนเอสเทอร์	ไดเอสเทอร์	พอลิโออลเอสเทอร์
น้ำมันหล่อลื่นเครื่องยนต์ (Engine oils)	X	●	●
น้ำมันเครื่องยนต์สองจังหวะ (Two – Stroke oils)	X	X	●
น้ำมันคอมเพรสเซอร์ (Compressor oils)	X	●	●
น้ำมันหล่อลื่นเครื่องบิน (Aviation lubricants)	X	●	●
น้ำมันไฮดรอลิก (Hydraulic Fluids)	●	●	●
น้ำมันโซ่อุณหภูมิสูง (High Temperature Chain oils)	X	●	●
น้ำมันเกียร์รถยนต์ (Automotive Gear oils)	X	●	●
น้ำมันหล่อลื่นส่วนเจาะโคลน (Drilling mud lubricants)	●	●	X
น้ำมันหล่อลื่นงานโลหะ (Metalworking fluids)	●	●	X
จาระบี (Greases)	X	●	●
น้ำมันถอดแม่พิมพ์ (Mold release oils)	X	X	●

\* X คือ ไม่เหมาะสม

● คือ เหมาะสม

## 2.3 เอสเทอร์ฟิเคชัน

เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาระหว่างกรดคาร์บอกซิลิกกับแอลกอฮอล์ โดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยหมู่ไฮดรอกซิลของกรดคาร์บอกซิลิกจะถูกแทนที่ด้วยหมู่  $-OR'$  จากแอลกอฮอล์ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอสเทอร์ และน้ำ ดังรูปที่ 2.4 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่สำคัญในการสังเคราะห์พอลิเมอร์หลายชนิด ซึ่งพอลิเมอร์ที่เกิดจากเอสเทอร์ เรียกว่า พอลิเอสเทอร์ เช่น พอลิเอทิลีน เทเรฟทาเลต (polyethylene terephthalate: PET) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่ใช้กันมากในอุตสาหกรรมเส้นใยและภาชนะบรรจุอาหาร นอกจากนี้เอสเทอร์ฟิเคชันยังใช้ในการสังเคราะห์สารอินทรีย์มูลค่าสูง เช่น สารอิมัลซิไฟเออร์ สารเติมแต่ง เป็นต้น อีกทั้งในปัจจุบันมีการนำมาใช้สำหรับสังเคราะห์ไบโอดีเซลและน้ำมันหล่อลื่นชนิดเอสเทอร์อีกด้วย

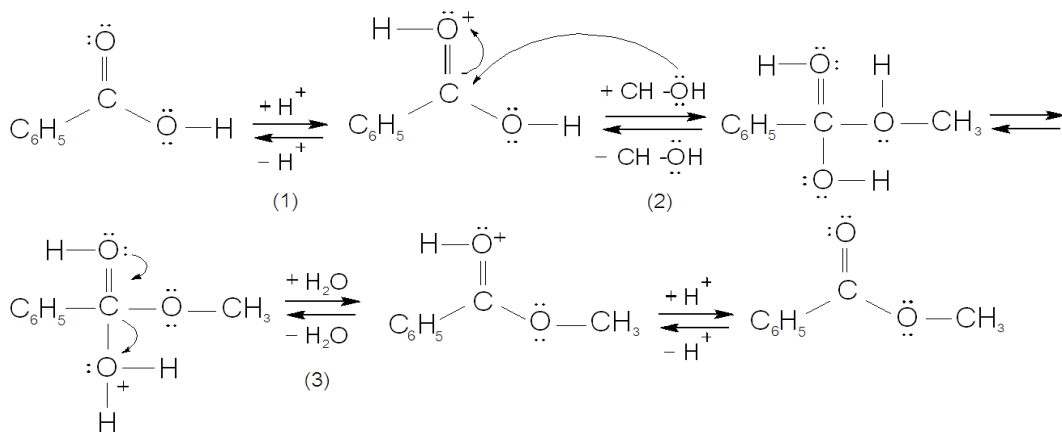


รูปที่ 2.4 สมการเคมีสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดคาร์บอกซิลิกกับแอลกอฮอล์

### 2.3.1 กลไกการเกิดเอสเทอร์ฟิเคชัน [15]

การเกิดเอสเทอร์ฟิเคชันแบ่งเป็น 3 ขั้นตอน ดังแสดงในรูปที่ 2.5

1. การโปรโตเนชัน (protonation) ของอะตอมออกซิเจนของหมู่คาร์บอนิล (carbonyl group) ด้วยโปรตอนของกรด ได้เป็นคาร์บอนเนียมไอออน (carbonium ion)
2. หมู่ไฮดรอกซิลของแอลกอฮอล์เข้าทำปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอนิลที่ถูกโปรโตเนต ได้เป็นสารมัธยันต์แบบทรงสี่หน้า (tetrahedral intermediate) ขั้นตอนนี้เป็นขั้นกำหนดอัตรา (rate determining step)
3. การจัดเรียงโปรตอนใหม่ ทำให้เกิดการสูญเสียน้ำและโปรตอน ได้เป็นเอสเทอร์



รูปที่ 2.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดคาร์บอกซิลิกกับแอลกอฮอล์

## 2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาในเอสเทอร์ฟิเคชัน

ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สารช่วยเร่งอัตราเร็วของปฏิกิริยา ทำให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้นโดยที่ตัวมันเองไม่ถูกใช้ไปในปฏิกิริยา แม้ว่าอาจเข้าร่วมในบางขั้นตอน แต่ในที่สุดจะเปลี่ยนกลับมาอยู่ในรูปเดิมหลังจากที่ปฏิกิริยาลิ้นสุดแล้ว การทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นโดยการเกิดพันธะเคมีกับสารตั้งต้นอย่างน้อยหนึ่งชนิด สามารถแบ่งตามวัฏภาคเทียบกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ได้เป็น 2 ประเภท คือ

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalysts) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในวัฏภาคเดียวกับสารที่ทำปฏิกิริยาส่วนใหญ่เป็นสารละลายที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นละลายอยู่ด้วยกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ที่มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ได้แก่ กรดแอมโมเนียม เช่น กรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid) กรดพาราโทลูอินซัลโฟนิค เดตระแอลคิลโททานेट แอนไฮดริสโซเดียมซัลเฟต ฟอสฟอรัสออกไซด์ และ สเตนนิสออกทาโนเอต เป็นต้น โดยกรดที่ได้รับความนิยมและใช้อย่างแพร่หลายในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน คือ กรดซัลฟิวริก ( $H_2SO_4$ ) ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสไม่นิยมใช้ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสสามารถเกิดปฏิกิริยากับกรดไขมันได้เป็นสบู่ ซึ่งเป็นสิ่งที่ไม่ต้องการ ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์คือ มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูง ทำให้ภาวะในการทำปฏิกิริยาไม่รุนแรง แต่มีข้อเสียคือ การแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งต้น และผลิตภัณฑ์ทำได้ยาก จึงไม่สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้ นอกจากนี้ยังทำให้เกิดน้ำเสียที่มาจากกระบวนการล้างกรดในกระบวนการอีกด้วย

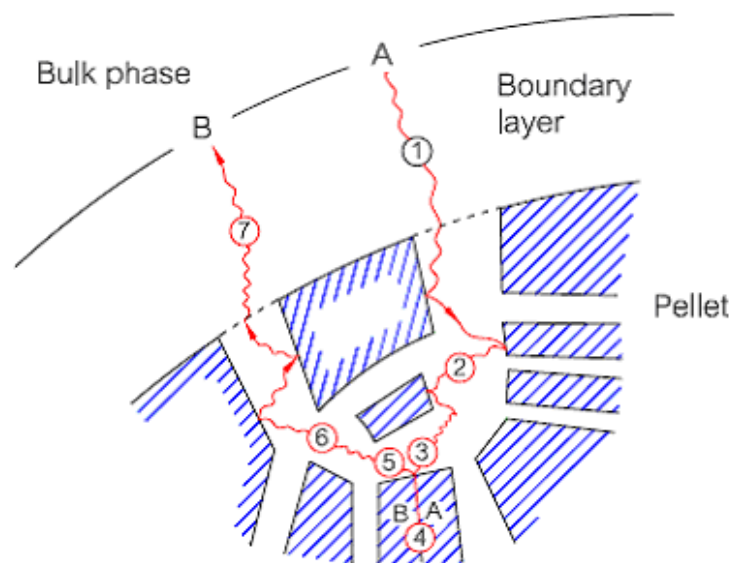
ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (heterogeneous catalysts) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ต่างวัฏภาคกับสารที่ทำปฏิกิริยา ส่วนใหญ่จะเป็นของแข็ง เช่น ชนิดที่เป็นโลหะ Fe, Ni, Cu, Pt, Pd, Au, Ag ฯลฯ โลหะออกไซด์  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $Al_2O_3$ , CuO ฯลฯ และสารประกอบของแข็งที่มีโครงสร้างเป็นรูพรุน เช่น เคลย์ (clay) และซีโอไลต์ (zeolite) เป็นต้น ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์คือ สามารถแยกออกจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สหรือของเหลวได้ง่ายจึงช่วยลดปริมาณน้ำเสียที่เกิดจากกระบวนการล้าง อีกทั้งยังสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้ง่าย [16]

## 2.5 การเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ [17]

การเร่งปฏิกิริยาโดยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธุ์เกิดขึ้นบริเวณผิวสัมผัสระหว่างสารตั้งต้นที่เป็นแก๊สหรือของเหลวกับตัวเร่งปฏิกิริยา ในกรณีของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน การเร่งปฏิกิริยาจะเกิดที่ตำแหน่งกรดซึ่งอยู่บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์สามารถอธิบายเป็น 7 ขั้นตอนดังรูปที่ 2.6

1. โมเลกุลของสารตั้งต้นแพร่จากวัฏภาคของผสม (bulk phase) ผ่านฟิล์มของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์มาสู่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา
2. โมเลกุลของสารตั้งต้นแพร่เข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา
3. โมเลกุลของสารตั้งต้นถูกดูดซับบนตำแหน่งกรด
4. โมเลกุลของสารตั้งต้นเกิดปฏิกิริยาบนตำแหน่งกรดกลายเป็นสารผลิตภัณฑ์
5. โมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์คายจากตำแหน่งกรด
6. โมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์แพร่ออกจากรูพรุนสู่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา
7. โมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์แพร่จากผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านฟิล์มของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์กลับสู่วัฏภาคของผสม

ขั้นตอนใดเกิดได้ช้าที่สุดจะเป็นขั้นกำหนดอัตราเร็วของปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนขนาดใหญ่กว่าสารตั้งต้นพบว่าขั้นตอนที่ 4 ซึ่งสารตั้งต้นเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์เป็นขั้นกำหนดอัตราเร็วของปฏิกิริยา



รูปที่ 2.6 ขั้นตอนการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ [17]



## 2.6 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ [16-17]

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์โดยทั่วไปมี 2 วิธีคือ

### 2.6.1 วิธีการตกตะกอน (precipitation)

มีข้อดีคือสามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีเปอร์เซ็นต์สูงได้ ข้อควรระวังในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบตกตะกอนคือการควบคุมภาวะในการเตรียม เช่น pH ของสารละลาย อัตราส่วนการผสม อัตราการเติมสารที่ทำให้ตกตะกอน ตัวแปรเหล่านี้มีผลต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ การตกตะกอนมี 2 วิธีคือ

2.6.1.1 การตกตะกอนแบบธรรมดา วิธีการนี้จะได้โลหะออกไซด์เพียงชนิดเดียวทำได้โดยเติมสารละลายที่เป็นเกลือของโลหะลงไปในสารละลายแอลคาไลน์ไฮดรอกไซด์หรือแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งจะตกตะกอนออกมาในรูปของโลหะไฮดรอกไซด์ที่สามารถเปลี่ยนเป็นโลหะออกไซด์ได้เมื่อได้รับความร้อนที่เหมาะสม

2.6.1.2 การตกตะกอนร่วม (co-precipitation) ใช้หลักการเดียวกับการตกตะกอนแบบธรรมดาแต่ใช้เกลือของโลหะมากกว่า 2 ชนิดขึ้นไปเพื่อให้เกิดสารละลายเชิงซ้อน

### 2.6.2 วิธีอิมเพรกเนชัน

เป็นวิธีที่ง่ายที่สุดในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวรองรับที่มีรูพรุนจะสัมผัสกับสารละลายโดยปกติเป็นสารละลายของสารประกอบโลหะ 1 ชนิดหรือมากกว่าและมีน้ำเป็นตัวทำละลาย หลังจากนั้นจะถูกทำให้แห้งเช่นเดียวกับวิธีการตกตะกอน ขนาดและรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นไปตามตัวรองรับ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีนี้เป็นวิธีการที่ง่ายและนิยมใช้มากที่สุด วิธีอิมเพรกเนชันแบ่งเป็น 2 รูปแบบคือ

2.6.2.1 อิมเพรกเนชันแบบเปียก (wet impregnation) วิธีการนี้ทำโดยการเติมตัวรองรับลงในสารละลายเกลือของโลหะที่มีปริมาณมากเกินพอ ปริมาณเกลือของโลหะที่อยู่บนตัวรองรับเท่ากับผลต่างของปริมาณเกลือของโลหะตอนเริ่มต้นและเกลือของโลหะที่เหลืออยู่

2.6.2.2 อิมเพรกเนชันแบบแห้ง (dry impregnation) เป็นวิธีที่ใช้กันทั่วไปในอุตสาหกรรม ตัวรองรับจะถูกทำให้กระจายตัวและพ่นด้วยสารละลายที่มีความเข้มข้นเหมาะสม โดยปริมาตรของสารละลายที่ใช้ต้องเท่ากับปริมาตรของรูพรุนของตัวรองรับหรืออาจจะน้อยกว่าเล็กน้อย เป็นการควบคุมปริมาณองค์ประกอบที่วงไว้ที่เกาะบนตัวรองรับได้อย่างถูกต้อง แต่ปริมาณสูงสุดของการเกาะแต่ละครั้งจะถูกจำกัดด้วยความสามารถในการละลายของสาร หลังจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกทำให้แห้งและนำไปเผาที่อุณหภูมิสูง หลังจากในตัวถูกละลายเข้าไปในรูพรุนแล้ว การแจกแจงของเกลือโลหะในชั้นแรกจะยังไม่สม่ำเสมอ เมื่อทำให้แห้งจะพบโลหะ

อยู่บริเวณทางเข้าของรูพรุน แต่เมื่อตัวถูกละลายเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับแล้วปล่อยให้ทิ้งไว้ในภาชนะปิด ที่ความชื้นสัมพัทธ์อิ่มตัวหลังจาก 1 ชั่วโมงผ่านไปการแจกแจงเกลือของโลหะจะเกิดขึ้นสม่ำเสมอ โดยที่ในการดูดซับเริ่มแรกปริมาณการดูดซับยังขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลาย แต่เมื่อการดูดซับถึงจุดอิ่มตัว ความเข้มข้นของสารละลายจะไม่มีผลต่อการดูดซับอีกต่อไป เมื่อการดูดซับอิ่มตัวแล้วขั้นต่อไปเป็นการกำจัดตัวทำละลาย ซึ่งต้องมีการอบแห้ง ในขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนที่สำคัญเพราะอาจทำให้การคาดคะเนความว่องไวของปฏิกิริยาผิดปกติกไปได้ เนื่องจากรูพรุนของตัวรองรับมีขนาดแตกต่างกัน เมื่อทำการระเหยสารละลายที่อยู่ในรูพรุนที่ขนาดใหญ่กว่าจะระเหยไป เนื่องจากความดันแคปิลารีจะดันสารละลายไปอยู่ในรูพรุนที่ขนาดเล็กกว่า การอบแห้งจึงต้องให้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็นไปอย่างช้าๆ

### 2.6.3 ขั้นตอนหลังจากเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

2.6.3.1 การทำให้แห้ง สามารถทำได้ทั้งในตู้อบหรือตั้งทิ้งไว้ โดยส่วนมากนิยมทำให้แห้งโดยอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมงเพื่อให้ให้น้ำระเหยออกจนหมด

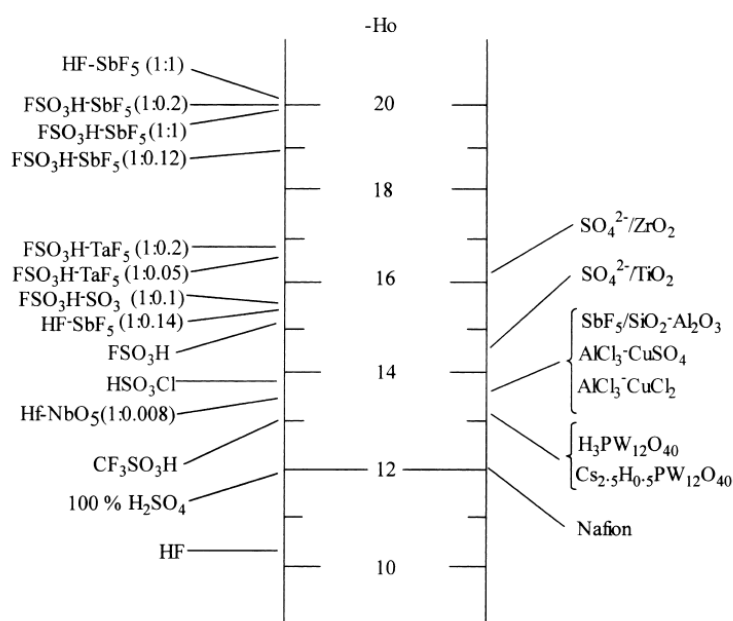
2.6.3.2 การเผาที่อุณหภูมิสูง การเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงเพื่อเปลี่ยนรูปเกลือโลหะให้เป็นโลหะออกไซด์ กำจัดสิ่งเจือปนเช่น สารประสาน ไอออนบวก ไอออนลบ ที่ไม่เสถียรและระเหยได้ง่าย อุณหภูมิที่ใช้ขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิที่สูงมากพอทำให้เกิดการรวมตัวของผลึก แต่อุณหภูมิที่สูงมากเกินไปทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เนื่องจากพื้นผิวที่เป็นตำแหน่งในการเกิดปฏิกิริยาลดลง และอาจเป็นการจำกัดการแพร่กระจายเนื่องจากขนาดของรูพรุนลดลง

## 2.7 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่ใช้ในงานวิจัย

### 2.7.1 ซัลเฟตเซอร์โคเนีย (Sulfated zirconia)[18-23]

ในปัจจุบัน ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดที่ใช้ในอุตสาหกรรมคือ  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  และ  $\text{HCl}$  ซึ่งข้อเสียของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้คือ ทำให้เกิดการกัดกร่อนของอุปกรณ์ มีความเป็นพิษสูง แยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารผลิตภัณฑ์ได้ยาก จึงต้องเพิ่มกระบวนการล้างหรือกระบวนการทำให้เป็นกลางเข้าไปทำให้ต้นทุนในการผลิตสูงขึ้น อีกทั้งของเสียที่เกิดจากกระบวนการล้างยังเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมอีกด้วย ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์จึงได้รับความสนใจ

ซัลเฟตเซอร์โคเนีย ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรดที่น่าสนใจ เนื่องจากซัลเฟตเซอร์โคเนียมีความเป็นกรดที่แรง จาก Hammett acidity function ( $H_0$ ) เป็นค่าที่ใช้วัดความแรงของกรด โดยกรดซัลฟิวริก 100% จะมีค่า  $H_0 = -11.99$  จากรูป 2.7 พบว่าซัลเฟตเซอร์โคเนียจะมีค่า  $H_0 = -16.04$  ซึ่งน้อยกว่าค่าของซัลฟิวริก 100% ดังนั้นจึงถือได้ว่าซัลเฟตเซอร์โคเนียคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาซูเปอร์แอซิด (Super acid catalyst) นอกจากนี้ซัลเฟตเซอร์โคเนียยังมีข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ทั่วไปคือ สามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารผลิตภัณฑ์ได้ง่าย ไม่เกิดการกัดกร่อนของอุปกรณ์ ด้วยข้อดีเหล่านี้ ซัลเฟตเซอร์โคเนียจึงถูกใช้ในการเร่งปฏิกิริยาอย่างแพร่หลาย เช่น เอสเทอร์ฟิเคชัน ไอโซเมอไรเซชัน อีเทอร์ฟิเคชัน เป็นต้น



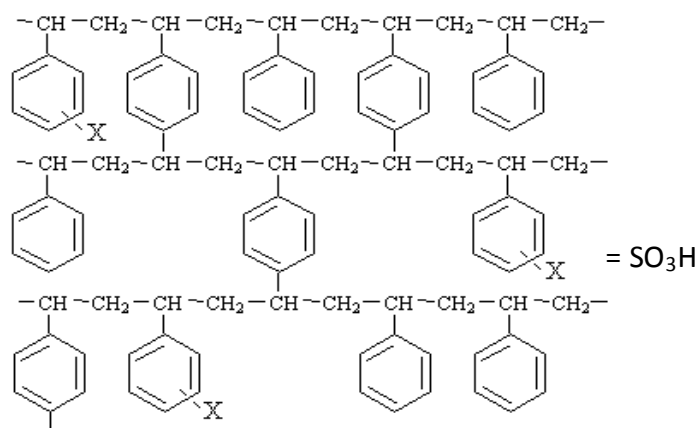
รูปที่ 2.7 แสดงความแรงของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์และวิวิธพันธุ์ชนิดกรด [18]

### 2.7.2 เฮเทอโรพอลิแอซิด (Heteropoly acids) [24]

เฮเทอโรพอลิแอซิด (Heteropoly acids) เป็นกลุ่มของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดชนิดหนึ่ง มีหลายชนิดเช่น  $H_3PW_{12}O_{40}$ ,  $H_4SiW_{12}O_{40}$ ,  $H_3PMo_{12}O_{40}$  และ  $H_4SiMo_{12}O_{40}$  ซึ่งเป็นได้ทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์และวิวิธพันธ์ เฮเทอโรพอลิแอซิด ถือได้ว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซูเปอร์แอซิด เนื่องจากมีค่า  $H_0$  น้อยกว่ากรดซัลฟิวริก 100% คือ -13 มันจึงมีความเป็นกรดที่แรง ดังนั้นเฮเทอโรพอลิแอซิด จึงถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน และทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของการผลิตไบโอดีเซล

### 2.7.3 แอมเบอลิสต์เรซิน

แอมเบอลิสต์เรซิน คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาอินทรีย์ของแข็งชนิดกรด ผลิตโดยบริษัท Rohm and Haas มีองค์ประกอบหลักเป็นโคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิสไตรีน (styrene) และไดไวนิลเบนซีน (divinylbenzene) โดยมีหมู่กรดซัลฟอนิกเป็นตำแหน่งว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาดังแสดงในรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 โครงสร้างทางเคมีของแอมเบอลิสต์เรซิน

แอมเบอลิสต์เรซินมีหลายชนิดซึ่งแสดงตามรหัสต่างๆ เช่น Amberlyst 15, Amberlyst 35, Amberlyst CH10 เป็นต้น โดยข้อแตกต่างระหว่างแอมเบอลิสต์เรซินในแต่ละรุ่นนั้นก็จะมี ปริมาณตำแหน่งกรด พื้นที่ผิว และลักษณะของเรซินที่แตกต่างกัน ซึ่งสามารถแบ่งได้เป็นสองประเภทคือ แบบที่มีรูพรุนคงรูปแน่นอน (macroreticular) เช่น Amberlyst 15 และแบบที่เป็นเนื้อพอลิเมอร์ (gel) เช่น Amberlyst 31 เป็นต้น ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้คือมีความเป็นกรดแรงและมีปริมาณตำแหน่งกรดมากจึงสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดี นอกจากนี้ส่วนที่เป็นพอลิเมอร์นั้นยังมีความไม่ชอบน้ำ ดังนั้นจึงเหมาะในการนำมาใช้ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่มีน้ำเป็นผลิตภัณฑ์

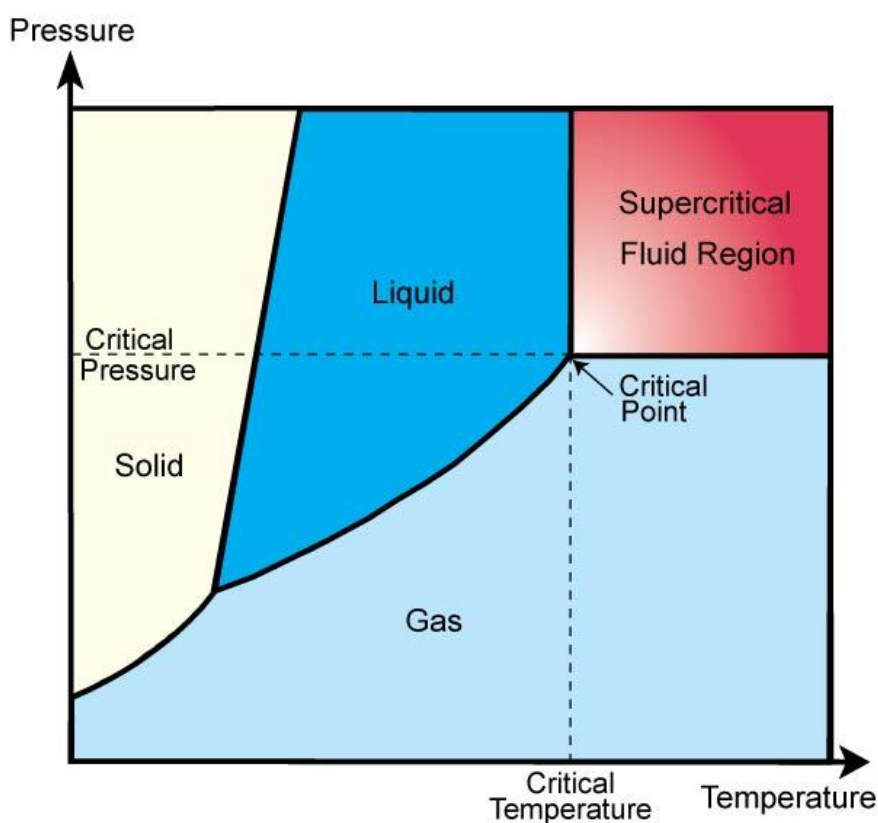
ข้างเคียงช่วยให้ไม่มีการสะสมน้ำบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ข้อเสียของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้คือ ทนอุณหภูมิได้ต่ำคืออยู่ในช่วง 60 – 150 °C ขึ้นอยู่กับรุ่นของแอมเบอลิสต์เรซินจึงทำให้ไม่สามารถเพิ่มอุณหภูมิสูงเพื่อทำให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้นได้สมบัติของ Amberlyst 15 แสดงดังตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.5 สมบัติต่างๆของแอมเบอลิสต์ 15

ลักษณะทางกายภาพ	เม็ดกลมสีน้ำตาลอ่อน
ปริมาณตำแหน่งกรด	$\geq 4.7 \text{ mmol g}^{-1}$
ปริมาณน้ำ	$\leq 1.6\%$
พื้นที่ผิว	$53 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$
ขนาดรูพรุน	300 Å
การบวมตัว	38 % ในฟินอล
อุณหภูมิการใช้งานสูงสุด	120 °C

## 2.8 ของไหลภาวะเหนือวิกฤต

ของไหลภาวะเหนือวิกฤต คือ ของไหลที่มีอุณหภูมิและความดันเหนือจุดวิกฤต ดังรูปที่ 2.8 โดยที่ภาวะเหนือวิกฤตนี้จะไม่สามารถระบุได้ว่าของไหลนี้อยู่ในภาวะแก๊สหรือของเหลว เนื่องจากของไหลที่ภาวะเหนือวิกฤตจะมีความหนืดและแรงตึงผิวต่ำ จึงสามารถแพร่ผ่านของแข็งได้ดีเหมือนแก๊ส แต่มีความหนาแน่นสูงทำให้มีความสามารถในการละลายได้เหมือนของเหลว ดังตารางที่ 2.5 อีกทั้งของไหลเมื่อเข้าใกล้จุดวิกฤตแล้ว การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิหรือความดันเพียงเล็กน้อย จะมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของของไหลนั้นอย่างมาก ดังนั้นของไหลภาวะเหนือวิกฤตจึงสามารถที่จะปรับความหนาแน่นของของไหลให้เหมาะสมกับการใช้งานได้ ของไหลภาวะเหนือวิกฤตถูกนำมาใช้งานอย่างมากมาย เช่น ใช้ในการสกัดสารออกจากของแข็ง ใช้ในการทำปฏิกิริยาเคมี ผลิตไบโอดีเซล ใช้ในการผลิตไฟฟ้า เป็นต้น



รูปที่ 2.9 แสดงอุณหภูมิ – ความดัน เฟสไดอะแกรม [27]

ตารางที่ 2.6 เปรียบเทียบสมบัติของของไหลสถานะเหนือวิกฤต ของเหลว และแก๊ส [27]

สมบัติ	แก๊ส	ของไหลสถานะเหนือ วิกฤต	ของเหลว
ความหนาแน่น Density ( $\text{kg/m}^3$ )	1	100-1000	1000
ความหนืด Viscosity ( $\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$ )	10	50 - 100	500 - 1000
ความสามารถในการแพร่ Diffusivity ( $\text{mm}^2/\text{s}$ )	1 - 10	0.01 – 0.1	0.001

## 2.9 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Paolo Bondioli (2004) กล่าวถึงการเตรียมเอสเทอร์ของกรดไขมันจากน้ำมันพืชและไขมันสัตว์ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งแบบเอกพันธ์และวิวิธพันธุ์ชนิดกรดและเบส โดยอภิปรายถึงปฏิกิริยาที่ใช้ในการเตรียมเอสเทอร์ของกรดไขมัน คือ ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันและเอสเทอร์ฟิเคชัน ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ ปัญหาที่เกิดจากการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งแบบเอกพันธ์และวิวิธพันธุ์ชนิดกรดและเบส ชนิดของแอลกอฮอล์ทั้งแบบโมโนแอลกอฮอล์ และ พอลิแอลกอฮอล์อีกด้วย

Vita Kiriliauskaite และคณะ (2011) ศึกษาการสังเคราะห์ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์ (Trimethylolpropane Ester, TMPE) ผ่านปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันและทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเอนไซม์ ชนิด Lipoprime 50T ตัวแปรที่ศึกษาคือ อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เวลา และตัวกลางที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันได้ดีกว่า กล่าวคือที่ปริมาณน้ำ 15% w/w, อุณหภูมิ 60 °C อัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อกรด 1:3.5 และใช้เวลา 72 ชั่วโมง โดยให้ผลได้ Trimethylolpropane trioleate 62% และ Trimethylolpropane mono-, di-, trioleate รวมประมาณ 83%

Robiah Yunus และคณะ (2004) ศึกษาการสังเคราะห์ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์ม (TMPE) ผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของ (Palm Oil Methyl Ester, POME) และไตรเมทิลอลโพรเพน (Trimethylolpropane, TMP) มีโซเดียมเมทอกไซด์ (sodium methoxide) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวแปรที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา คือ อุณหภูมิ ความดัน อัตราส่วนโดยโมลของ POME ต่อ TMP และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ ซึ่งอุณหภูมิและความดันส่งผลกระทบอย่างรุนแรงต่อปฏิกิริยา แต่ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาและอัตราส่วนโดยโมลส่งผลต่อการเปลี่ยนน้อย ภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา คือ เวลา 1 ชั่วโมง อุณหภูมิ 130 °C ความดันสูญญากาศ 20 mbar ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.8% w/w และอัตราส่วนโดยโมลของ POME:TMP เป็น 3.9:1

Robiah Yunus และคณะ (2004) ศึกษาการสังเคราะห์น้ำมันหล่อลื่นชนิดไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์เพื่อเพิ่มสมบัติของน้ำมันหล่อลื่นที่อุณหภูมิต่ำ โดยใช้เมทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์ม ที่แยก เมทิลโอเลอเตต (C<sub>18:1</sub>) ออกมาทำปฏิกิริยากับไตรเมทิลอลโพรเพน (TMP) มีโซเดียมเมทอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา น้ำมันหล่อลื่นที่ได้มีจุดไหลเทอยู่ระหว่าง -10 ถึง -32 °C โดยตัวแปรที่มีผลต่อจุดไหลเท, ความหนืด และดัชนีความหนืด คือ ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ของ



$C_{16.0}$  ที่เหลืออยู่จากการแยก ซึ่งถ้าต่ำกว่า 10% แล้วผลคือได้น้ำมันหล่อลื่นมีจุดไหลเทต่ำกว่า  $-30^{\circ}C$  การเปลี่ยนของสารตั้งต้นไปเป็นไตรเอสเทอร์ต้องมากกว่า 90 % จึงได้จุดไหลเทที่ดี

Camila Martins และคณะ (2008) ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนียสองชนิดที่เตรียมด้วยวิธีการต่างกัน เพื่อเร่งปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ไลซิสของน้ำมันถั่วเหลืองและเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดโอเลอิก โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีไม่ใช้ตัวทำละลาย (solvent free method) สามารถเร่งปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ไลซิสภายใต้ภาวะที่เหมาะสม ( $120^{\circ}C$ , 1 h, และ 5 wt% catalyst) ได้ 98.6% สำหรับปฏิกิริยาเมทานอลไลซิส และ 92% สำหรับปฏิกิริยาเอทานอลไลซิส

Eychenne Valérie และคณะ (1998) ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างของ partial - pentaerythritol ester ที่มีต่อสมบัติทางความร้อน พบว่าการมีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่บน pentaerythritol ester หรือที่เรียกว่า partial - pentaerythritol ester จะทำให้พอลิเอสเทอร์ที่ได้มีความทนทานต่อความร้อนลดลง โดย pentaerythritol mono -, diester จะมีความทนทานต่อความร้อนน้อยที่สุด และเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเมื่อได้รับความร้อนมากที่สุด ส่วน pentaerythritol triester จะมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเมื่อได้รับความร้อนน้อยที่สุด ส่วนโครงสร้างที่เสถียรที่สุดคือ pentaerythritol tetraester ซึ่งจะมีความทนทานต่อความร้อนมากที่สุดด้วย

## บทที่ 3

### วิธีดำเนินการวิจัย

#### 3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

##### 3.1.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ชามกระเบื้อง (crucible)
2. ปีกเกอร์ (beaker) ขนาด 100 และ 600 มิลลิลิตร
3. ตู้อบไฟฟ้า (oven)
4. เตาเผาอุณหภูมิสูง (muffle furnace)
5. โถปลอดความชื้น (dessicator)
6. ช้อนตักสาร (spectula)
7. เครื่องชั่ง (analytical balance)
8. กระดาษกรอง (filter paper) เบอร์ 1 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 250 mm
9. กระดาษกรอง (filter paper) เบอร์ 42 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 250 mm
10. โกรกบดสาร (Mortar)
11. เครื่องวัด pH (pH meter)
12. แท่งกวนแม่เหล็ก (magnetic bar)

##### 3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

1. ขวดก้นกลม 3 คอ (three-neck round bottom flask) ขนาด 50 mL
2. แท่งกวนแม่เหล็ก (magnetic bar)
3. กรวยหยด (dropping funnel)
4. ช้อนตักสาร (spatula)

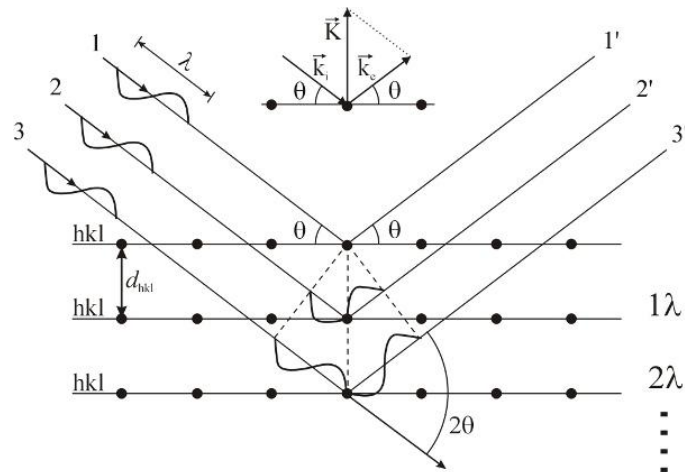
5. เครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง (high pressure reactor) 100 มิลลิลิตร

6. เทอร์โมมิเตอร์ (thermometer)

### 3.1.3 เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์ลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 3.1.3.1 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (X-ray diffractometer: XRD)

เครื่อง XRD ที่ใช้วิเคราะห์ในงานวิจัยนี้เป็น รุ่น D8 Discover ของ Bruker เทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน หรือ เทคนิค XRD เป็นเทคนิคที่นำรังสีเอกซ์มาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกและวิเคราะห์สารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง โดยอาศัยหลักการของการยิงรังสีเอกซ์ที่ทราบความยาวคลื่น ไปกระทบสารตัวอย่าง ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีที่มุมต่างๆกัน เนื่องจากองค์ประกอบและโครงสร้างของสารที่มีอยู่ในตัวอย่าง องค์ประกอบและโครงสร้างของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและสามารถนำมาใช้ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างนั้นๆได้ นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้ยังสามารถนำมาหาปริมาณของสารประกอบแต่ละชนิดในสารตัวอย่าง ปริมาณความเป็นผลึก ขนาดของผลึก ความสมบูรณ์ของผลึก ความเค้น ของสารประกอบในสารตัวอย่าง และความหนาของฟิล์มได้อีกด้วย ดังแสดงในรูปที่ 3.1 และรูปที่ 3.2 แสดงเครื่อง XRD รุ่น D8 Discover ของ Bruker



รูปที่ 3.1 เทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (XRD)



รูปที่ 3.2 เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น D8 Discover ของ Bruker

### 3.1.3.2 เครื่องวิเคราะห์เชิงความร้อน (Thermogravimetric analyzer)

เครื่องวิเคราะห์เชิงความร้อนที่ใช้ในการวิเคราะห์ในงานวิจัยนี้เป็น รุ่น Pyris Diamond ของ Perkin Elmer แสดงดังรูป ที่ 3.3 โดยใช้เทคนิคเทอร์โมแกรวิเมตริก/ดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์โมลอลอนาลิซิส (Thermogravimetric/differential thermal analysis : TG/DTA) ซึ่งมีหลักการคือสารตัวอย่างจะมีน้ำหนักลดลงเมื่อเกิดการสลายตัวทางความร้อน ดังนั้นเครื่องมือจะทำการวัดน้ำหนักของสารตัวอย่างเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ เครื่องประกอบด้วย เตาเผา ที่มีโปรแกรมควบคุมอุณหภูมิ และมีระบบการชั่งน้ำหนักเข้ามาประกอบ ซึ่งข้อมูลที่ได้จากการทดสอบสามารถนำไปวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของสารตัวอย่างที่ทดสอบ เช่น อุณหภูมิการสลายตัว เป็นต้น



รูปที่ 3.3 เครื่อง Thermal analyzer รุ่น Pyris Diamond ของ Perkin Elmer

### 3.1.3.3 เครื่องฟูริเออร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FTIR)

อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีเป็นเทคนิคที่ใช้หาหมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์ โดยอาศัยรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีเวฟนัมเบอร์ (wave number) เท่ากับ  $4000-667\text{ cm}^{-1}$  หรือ ความยาวคลื่น (wavelength) เท่ากับ  $2.5-1.5\text{ }\mu\text{m}$  หลักการของอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีคือโมเลกุลของสารเคมีประกอบด้วยอะตอมซึ่งจับยึดกันด้วยพันธะเคมีและอะตอมเหล่านี้มีการสั่นตลอดเวลา โดยสามารถแบ่งการสั่นของอะตอมได้สองแบบ คือ การสั่นแบบยืด (stretching) คืออะตอมสองอะตอมที่สร้างพันธะกันจะสั่นในแนวแกนของพันธะทำให้ระยะห่างระหว่างอะตอมทั้งสองมากขึ้นหรือน้อยลงและการสั่นแบบงอ (bending) เกิดขึ้นเมื่อการสั่นทำให้ตำแหน่งของอะตอมเปลี่ยนไปจากแนวแกนเดิมของพันธะ มี 4 ชนิด คือ การงอแบบกรรไกร (scissoring) งอแบบโคลง (rocking) การงอแบบกระดิก (wagging) และ การงอแบบบิด (twisting) ถ้าโมเลกุลมีเพียง 2 อะตอม จะมีเพียงการสั่นแบบยืดเท่านั้น แต่ถ้าโมเลกุลมี 3 อะตอมขึ้นไปจะมีทั้งการสั่นแบบยืด แบบงอ และการสั่นแบบบิดทั้งในและนอกระนาบ โดยการสั่นแบบยืดและแบบงอของแต่ละพันธะจะมีค่าความถี่เฉพาะค่าหนึ่ง เมื่อโมเลกุลได้รับรังสีอินฟราเรดที่มีความถี่ตรงกับความถี่การสั่นของพันธะใด พันธะดังกล่าวจะดูดกลืนรังสีที่มีความถี่นั้นแล้วเข้าสู่สถานะกระตุ้น (excited state) หลังจากนั้นโมเลกุลพยายามกลับสู่สถานะพื้น (ground state) พร้อมกับคายพลังงานออกมาในรูปของความร้อน จึงสามารถตรวจสอบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดในช่วงความถี่ต่างๆ เพื่อวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของสารชนิดต่างๆ ได้

การเตรียมสารตัวอย่างของแข็งเพื่อวัดสเปกตรัมด้วยอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีสามารถทำได้โดยการนำสารตัวอย่าง 1 mg ผสมกับ โพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) ประมาณ 100–200 mg บดละเอียดและผสมเข้าด้วยกันหลังจากนั้นนำไปอบแห้งแล้วนำไปอัดให้กลายเป็นแผ่นกลมบางที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 mm หนา 1–2 mm

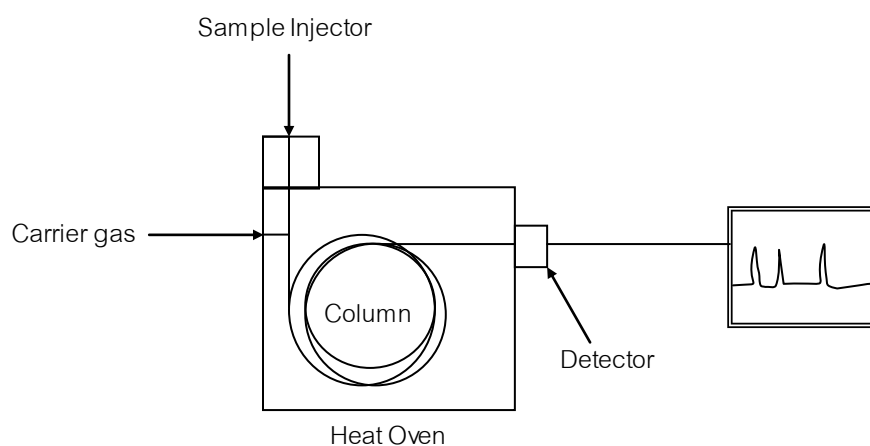
### 3.1.4 เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์สารหล่อลื่นชนิดพอลิโออลเอสเทอร์

#### 3.2.2.3 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatograph: GC)

เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีเป็นการแยกสารทางโครมาโทกราฟีรูปแบบหนึ่ง โดยใช้หลักการที่สารแต่ละชนิดมีความสามารถในการละลายสัมพัทธ์ (relative solubility) ในวัฏภาคเคลื่อนที่ (mobile phase) และวัฏภาคอยู่นิ่ง (stationary phase) ไม่เท่ากัน ดังนั้นเมื่อสารผสมเคลื่อนที่ผ่านวัฏภาคอยู่นิ่งโดยมีวัฏภาคเคลื่อนที่เป็นตัวพา จะเกิดการแยกของสารเนื่องจาก

ความสามารถในการละลายที่ต่างกัน สารใดที่มีความสามารถละลายในวัฏภาคอยู่หนึ่งมากก็จะใช้เวลามากในการเคลื่อนที่ออกจากคอลัมน์

ส่วนประกอบของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแสดงดังรูปที่ 3.4 ประกอบด้วย ตำแหน่งฉีดสาร (injector) คอลัมน์ (column) เตาอบ (heated oven) ตัวตรวจวัด (detector) และ ตัวเก็บและแสดงข้อมูล (recorder and integrator) โดยสารตัวอย่างถูกทำให้ระเหยก่อนถูกฉีดเข้าคอลัมน์ที่ตำแหน่งฉีดสาร ผ่านคอลัมน์ซึ่งบรรจุด้วยวัฏภาคอยู่หนึ่ง (stationary phase) โดยอาศัยการพาไปของเฟสเคลื่อนที่ (mobile phase) และเข้าสู่ตัวตรวจวัดที่อยู่ปลายอีกด้านหนึ่งของคอลัมน์ ซึ่งจะวัดค่าการตอบสนองของตัวตรวจวัดเทียบกับเวลาทำให้ได้สิ่งที่เรียกว่าโครมาโทแกรม (chromatogram) ออกมา



รูปที่ 3.4 ส่วนประกอบของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

## 3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

### 3.2.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2.1.1. เซอร์โคเนียมออกซีคลอไรด์ ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) 99.9%: Qrec

3.2.1.2. แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ( $NH_4OH$ ) 28%: Qrec

3.2.1.3. น้ำกลั่น

3.2.1.4. ซิลเวอร์ไนเตรต ( $AgNO_3$ ) 99%: Fluka

3.2.1.5. กรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid) 98%: Qrec

3.2.1.6. เตตระไฮโดรฟูแรน (THF) 98%: Qrec

### 3.2.2 สารเคมีที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

3.2.2.1 กรดออกทานอิก ( $C_8H_{16}O_2$ ) 98% : Fluka

3.2.2.2 2-(hydroxymethyl)-2-ethylpropane-1,3-diol; TMP ( $C_6H_{14}O_3$ ) 85%:

Merck

3.2.2.3 ไนโตรเจน ( $N_2$ ) 99.99%: TIG

3.2.2.4 คาร์บอนไดออกไซด์ ( $CO_2$ ) 99.9%: TIG

### 3.2.3 สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์พอลิเอสเตอร์

3.2.3.1 *N*-Methyl-*N*-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide; MSTFA  
( $C_6H_{12}SiF_3NO$ ) 99%: Aldrich

3.2.3.2 Methyl undecanoate ( $C_{12}H_{24}O_2$ ) 98.5%: Fluka

3.2.3.3 ไพรีดีน ( $C_5H_5N$ ) 99%: Fisher Scientific

3.2.3.4 นอมอล์เฮปเทน ( $C_7H_{16}$ ) 99.86%: Fisher Scientific

## 3.3 ขั้นตอนการดำเนินการทดลอง

### 3.3.1 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

3.3.1.1 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาริซพันท์  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม และวิธีอิมเพรกเนชัน

3.3.1.1.1 วิธีตกตะกอนร่วม

3.3.1.1.1.1 หยด 1.0M  $NH_4OH$  ลงใน 0.25 M  $ZrOCl_2$  ที่กวนอย่างต่อเนื่อง จนกระทั่ง pH อยู่ในช่วง 9.5-10

3.3.1.1.1.2 กวนอย่างต่อเนื่องและตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3.3.1.1.1.3 กรองตัวเร่งปฏิกิริยาและล้างด้วยน้ำกลั่น จนกระทั่งปราศจาก  $Cl^-$  (ทดสอบ  $Cl^-$  ด้วย  $AgNO_3$ )

3.3.1.1.1.4 ตั้งตัวเร่งปฏิกิริยาทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 12 ชั่วโมง และอบแห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

3.3.1.1.2 วิธีอิมเพรกเนชัน

3.3.1.1.2.1 นำ  $ZrO_2$  ที่ได้จากการตกตะกอนร่วมมาบดให้ละเอียด

3.3.1.1.2.2 นำ  $ZrO_2$  ไปแช่ใน 0.5M  $H_2SO_4$  ( $ZrO_2$  1 กรัม ต่อ  $H_2SO_4$  15 มิลลิลิตร) เป็นเวลา 30 นาที

3.3.1.1.2.3 กรอง  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  ตั้งทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 12 ชั่วโมง อบแห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง

3.3.1.1.2.4 นำ  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  ไปเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 3 องศาเซลเซียส/นาที

3.3.1.1.2.5 เก็บตัวอย่างปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาแล้วไว้ในตู้ดูดความชื้นก่อนนำไปทำการทดลอง

### 3.3.2 การทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

3.3.2.1 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่ความดันบรรยากาศในขวดสามคอและศึกษาปัจจัยที่ส่งผลกระทบต่อ การเกิด สารผลิตภัณฑ์และร้อยละการเลือกเกิดสารผลิตภัณฑ์ โดยปัจจัยที่ต้องการศึกษาคือ

ผลของเวลา – ทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันและทำการเก็บตัวอย่างที่เวลา 0.5, 1, 3, 5 และ 8 ชั่วโมง โดยปัจจัยที่ควบคุมคือ อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 2.5% โดยน้ำหนักของกรดไขมัน และอัตราส่วนโดยโมลของกรดไขมันต่อแอลกอฮอล์เป็น 4:1

ผลของอุณหภูมิ – ทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่อุณหภูมิ 90, 110, 130 และ 150 องศาเซลเซียส โดยปัจจัยที่ควบคุมคือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 2.5% โดยน้ำหนักของกรดไขมัน อัตราส่วนโดยโมลของกรดไขมันต่อแอลกอฮอล์เป็น 4:1 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง

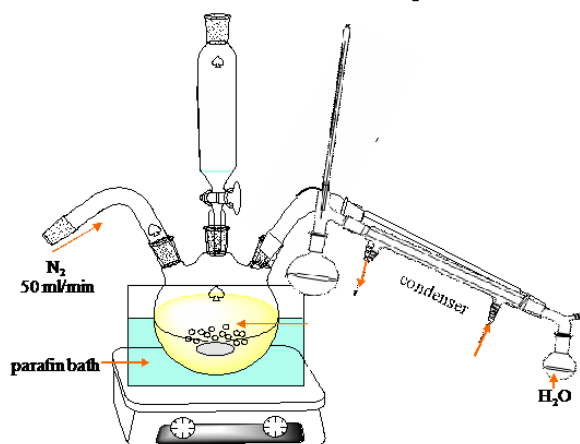
ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา – ทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0, 2.5, 5 และ 10 % โดยน้ำหนักของกรดไขมัน โดยปัจจัยที่ควบคุมคือ อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง และอัตราส่วนโดยโมลของกรดไขมันต่อแอลกอฮอล์เป็น 4:1

ผลของอัตราส่วนโดยโมลของกรดไขมันต่อแอลกอฮอล์ – ทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นเป็น 3:1, 4:1 และ 5:1 โดยปัจจัยควบคุมคือ อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5% โดยน้ำหนักของกรดไขมัน และเวลาในการทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง



ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธ์ชนิดกรด – ทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด 3 ชนิด คือ ซัลเฟตเซอร์โคเนีย เฮเทอโรพอลิแอซิด แอมเบอร์ลิส โดยปัจจัยควบคุมคืออัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นเป็น 4:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 2.5% โดยน้ำหนักของกรดไขมัน และเวลาในการทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง ซึ่งมีขั้นตอนการทดลองดังนี้

- 3.3.2.1.1 ชั่งกรดไขมันและไตรเมทิลอลโพรเพนที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไขมันต่อไตรเมทิลอลโพรเพนตามที่ต้องการลงในขวดสามคอ ขนาด 50 มิลลิลิตร
- 3.3.2.1.2 เติมตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณตามที่ต้องการโดยน้ำหนักเทียบกับกรดไขมันที่ใช้ในปฏิกิริยาลงในขวดสามคอ
- 3.3.2.1.3 ให้ความร้อนในอ่างน้ำมันจนได้อุณหภูมิตามที่ต้องการพร้อมทั้งต่อคอนเดนเซอร์ และ แก๊สไนโตรเจนดังรูปที่ 3.5

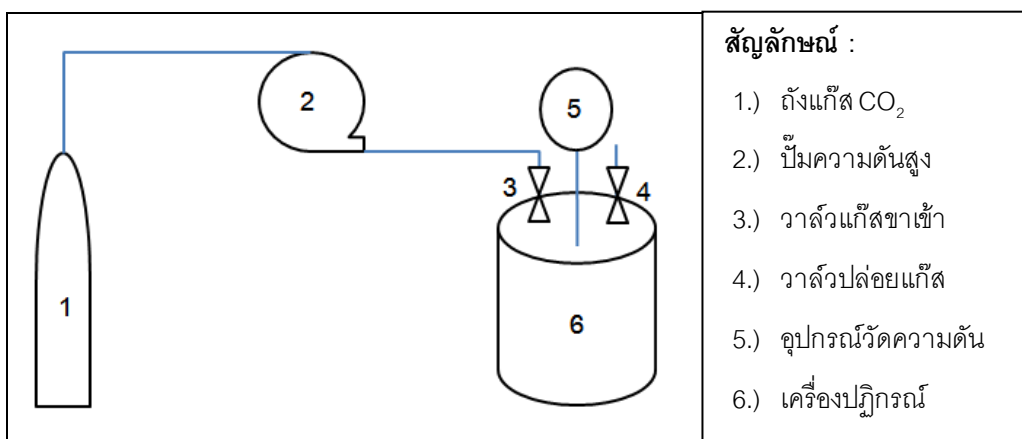


รูปที่ 3.5 แสดงการติดตั้งอุปกรณ์ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

- 3.3.2.1.4 เก็บตัวอย่างสารในปฏิกิริยาปริมาณ 0.1–0.2 กรัม ตามเวลาดังนี้ 0.5, 1, 3, 5, 8 ชั่วโมง และทำการหยุดปฏิกิริยาด้วยการเติมไพรดีน 20 เท่าเทียบกับน้ำหนักตัวอย่างที่เก็บมาทันที
  - 3.3.2.1.5 ทำการวิเคราะห์การแจกแจงผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นที่เหลืออยู่ในตัวอย่างที่เก็บได้ด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี
- 3.3.2.2 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง
- 3.3.2.2.1 คำนวณกรดไขมันและไตรเมทิลอลโพรเพนที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไขมันต่อไตรเมทิลอลโพรเพนเป็น 4:1 และมีปริมาตร

รวมของกรดไขมันและไตรเมทิลอลกอฮอล์ในเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูงเป็น 30 มิลลิลิตร ตัวอย่างการคำนวณปริมาตรของสารตั้งต้นที่ใส่ในเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูงแสดงในภาคผนวก ข

- 3.3.2.2.2 ทำการอัดความดันลงในเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง โดยต่อท่อและวาล์วดังรูปที่ 3.6 จำนวนความดันที่อัดในเครื่องปฏิกรณ์โดยใช้สมการเรดลิช-กวง-โซฟ ตัวอย่างการคำนวณแสดงในภาคผนวก ค



รูปที่ 3.6 แสดงการติดตั้งอุปกรณ์ที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง

### 3.3.3 การวิเคราะห์ปริมาณพอลิออกเอสเทอร์

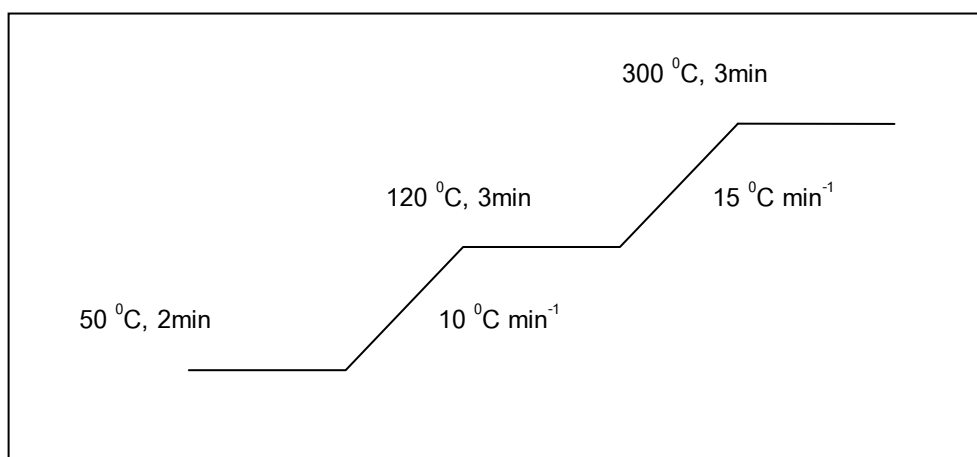
การวิเคราะห์หาปริมาณผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ที่เกิดขึ้น และสารตั้งต้นที่เหลืออยู่ในปฏิกิริยาสามารถทำได้โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี รุ่น 7890A ของบริษัท Agilent Technologies (รูปที่ 3.6) โดยใช้ดีเทคเตอร์ชนิด FID คอลัมน์ DB-5HT (15 m x 0.320 mm) โดยตั้งภาวะเครื่องแสดงดังตารางที่ 3.1 และทำให้ความร้อนในเตาอบดังรูปที่ 3.7 โดยปริมาณสารในปฏิกิริยาสามารถคำนวณได้จากพื้นที่ใต้พีคแสดงตัวอย่างการคำนวณในภาคผนวก ค



รูปที่ 3.7 แก๊สโครมาโทกราฟี รุ่น 7890A ของบริษัท Agilent Technologies

ตารางที่ 3.1 ภาวะเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีในการวิเคราะห์ปริมาณผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ที่เกิดขึ้น และสารตั้งต้นที่เหลือ

Condition	Value
Carrier (He) flow rate	3 mL min <sup>-1</sup>
Hydrogen flow rate (for FID)	30 mL min <sup>-1</sup>
Air flow rate (for FID)	20 mL min <sup>-1</sup>
Detector temperature (for FID)	300 °C
Injection mode	Cool on column
Injection port temperature	50 °C
Injection volume	0.1 µL
Initial column temperature	50 °C
Final column temperature	300 °C



รูปที่ 3.8 โปรแกรมการให้ความร้อนในเตาอบของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

เนื่องจากในปฏิกิริยามีสารที่ระเหยได้ยากอยู่เช่น กรดไดคาร์บอกซิลิก ผลิตภัณฑ์โมโนเอสเทอร์ ไดเอสเทอร์ เป็นต้น ดังนั้นจึงมีความจำเป็นในการทำกรดคาร์บอกซิลิกและโมโนเอสเทอร์ให้เป็นอนุพันธ์ที่ระเหยง่ายเพื่อให้สามารถวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีได้โดยสามารถทำได้ดังต่อไปนี้

3.3.3.1 ชั่งน้ำหนักของผสมผลิตภัณฑ์ 0.1 g ลงในขวดปริมาตร (vial)

3.3.3.2 เติม N-methyl-N-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide ปริมาตร 100 µL เพื่อเปลี่ยนกรดไขมัน ไตรเมทิลอลกอฮอล์ โพรเพน โมโนเอสเทอร์ และไดเอสเทอร์ เป็น

อนุพันธ์ของกรดไขมัน ไตรเมทิลอลอโพรเพน โมโนเอสเทอร์ และไดเอสเทอร์ ซึ่งเป็นสารที่ระเหยง่ายขึ้น เขย่าอย่างแรง เป็นเวลา 1 นาที และตั้งทิ้งไว้ 25 นาที

3.3.3.3 เต็มเมทิลอันเดคาโนเอต (methyl undecanoate) เข้มข้น  $30 \text{ mg mL}^{-1}$  ปริมาตร  $100 \text{ }\mu\text{L}$  เป็นสารมาตรฐานภายใน (internal standard) แล้วปรับปริมาตรด้วยนอมอลเฮปเทน (n-heptane) และนำตัวอย่างที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีต่อไป

### 3.3.4 การวิเคราะห์สารที่ดูดซับอยู่บนซัลเฟตเซอร์โคเนีย

#### 3.3.4.1. วิธีการเตรียมสารตัวอย่าง

1. นำตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานแล้วมาทำการล้างด้วย THF 25 มิลลิลิตร
2. ตั้งทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 วัน
3. นำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR และ TGA ต่อไป

#### 3.3.4.1. การวิเคราะห์สารที่ถูกดูดซับบนซัลเฟตเซอร์โคเนียสามารถทำได้ด้วยเทคนิค

1. FTIR โดยบดซัลเฟตเซอร์โคเนียกับโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) อัดให้เป็นแผ่นก่อนจะนำไปวิเคราะห์ด้วย FTIR รุ่น Spectrum One ของบริษัท Perkin Elmer เพื่อดูหมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์ที่ถูกดูดซับบนซัลเฟตเซอร์โคเนีย
2. TGA ทำการหั่งซัลเฟตเซอร์โคเนียที่ใช้งานแล้วประมาณ 10-15 มิลลิกรัม ลงในแพน ก่อนจะนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TGA รุ่น Pyris Diamond ของบริษัท Perkin Elmer เพื่อการสลายตัวของสารที่ถูกดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยา

## บทที่ 4

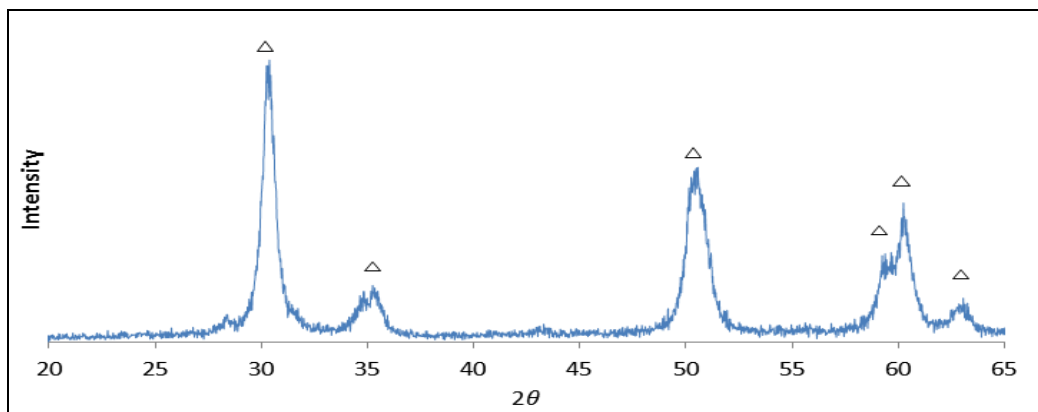
### ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

#### 4.1 พิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย

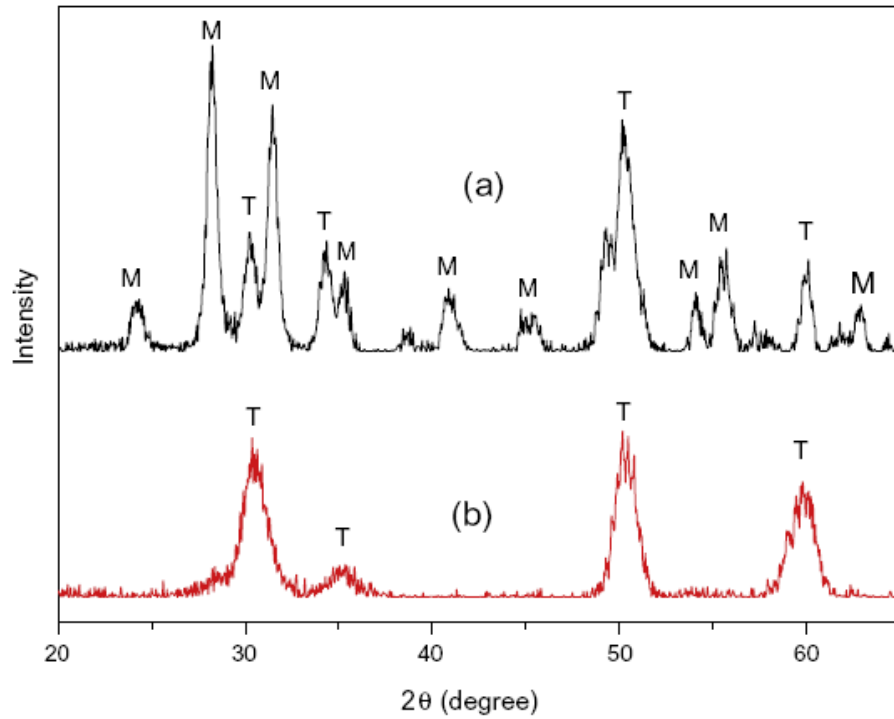
หลังจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนียแล้ว ต้องมีการพิสูจน์เอกลักษณ์เพื่อแสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้นั้นเป็นซัลเฟตเซอร์โคเนียที่เร่งปฏิกิริยาได้จริง โดยการพิสูจน์เอกลักษณ์จะมีดังต่อไปนี้

##### 4.1.1 การศึกษาความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย

จากงานวิจัยที่ผ่านมาของ คี (Qi X.) [21] และซาตาม (Satam J.R.) [24] พบว่าความเป็นผลึกของซัลเฟตเซอร์โคเนียที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยานั้น จะต้องเป็นชนิดเตตระโกนอล จากรูปที่ 4.1 แสดง XRD pattern ซัลเฟตเซอร์โคเนียที่เตรียมได้ พบว่ามีพีคขึ้นที่ตำแหน่ง  $2\theta = 32, 35, 51$  และ  $60$  ซึ่งเป็นตำแหน่งของเซอร์โคเนียออกไซด์ ชนิดเตตระโกนอล จากผลการทดลองนี้ สอดคล้องกับผลที่ได้จากการทดลองของ คี (Qi X.) [21] ซึ่งได้ศึกษาความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนีย ( $ZrO_2$ ) และซัลเฟตเซอร์โคเนีย ( $SO_4^{2-}/ZrO_2$ ) ดังรูปที่ 4.2 แสดง XRD pattern ของเซอร์โคเนีย และซัลเฟตเซอร์โคเนียที่ถูกเผาที่อุณหภูมิ  $600^\circ C$  พบว่าเซอร์โคเนียที่ได้ทำการเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า  $400$  องศาเซลเซียส เกิดการเปลี่ยนแปลงความเป็นผลึกจากชนิดเตตระโกนอลไปเป็นชนิดโมโนคลินิก ซึ่งจากการศึกษาของ กาเซีย (Garcia C. M.) [23] พบว่าซัลเฟตเซอร์โคเนียชนิดเตตระโกนอลสามารถเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันได้ดีกว่าซัลเฟตเซอร์โคเนียชนิดโมโนคลินิก และเมื่อพิจารณา XRD pattern ของเซอร์โคเนียที่ถูกเผาที่อุณหภูมิ  $600$  องศาเซลเซียส พบว่ามีความเป็นผลึกทั้งชนิดเตตระโกนอลและโมโนคลินิกผสมกัน แต่เซอร์โคเนียที่อิมเพกนชันด้วยกรดซัลฟิวริก พบว่ามีความเป็นผลึกชนิดเตตระโกนอลเท่านั้น เนื่องมาจากซัลเฟตไอออนจะยับยั้งการเปลี่ยนแปลงความเป็นผลึกของเซอร์โคเนีย

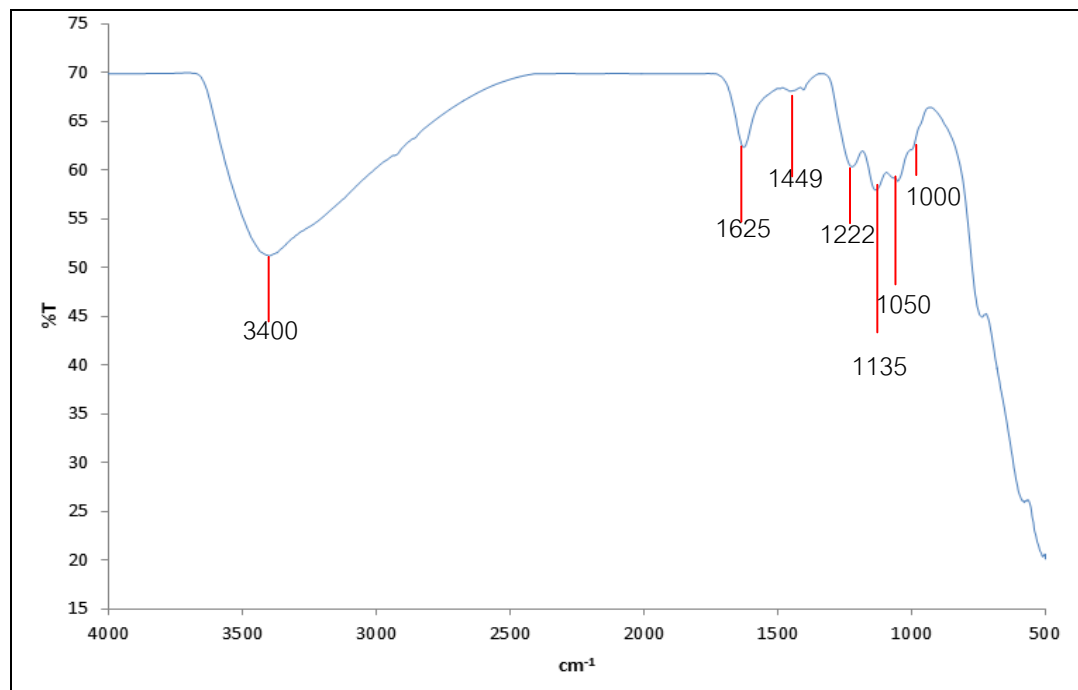


รูปที่ 4.1 XRD pattern ของ  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  จากการทดลอง ( $\Delta$  : เฟสเตตระโกนอล)



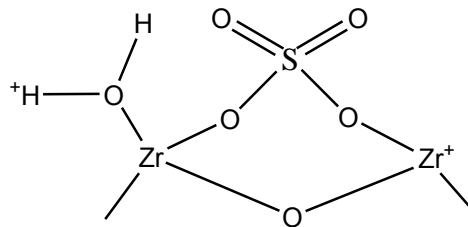
รูปที่ 4.2 XRD pattern ของ (a)  $ZrO_2$  (b)  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  ที่ทำการเผาที่อุณหภูมิ  $600^\circ C$  (T-tetragonal phase, M-monoclinic phase) [21]

#### 4.1.2 การศึกษาหมู่ฟังก์ชันที่บริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย

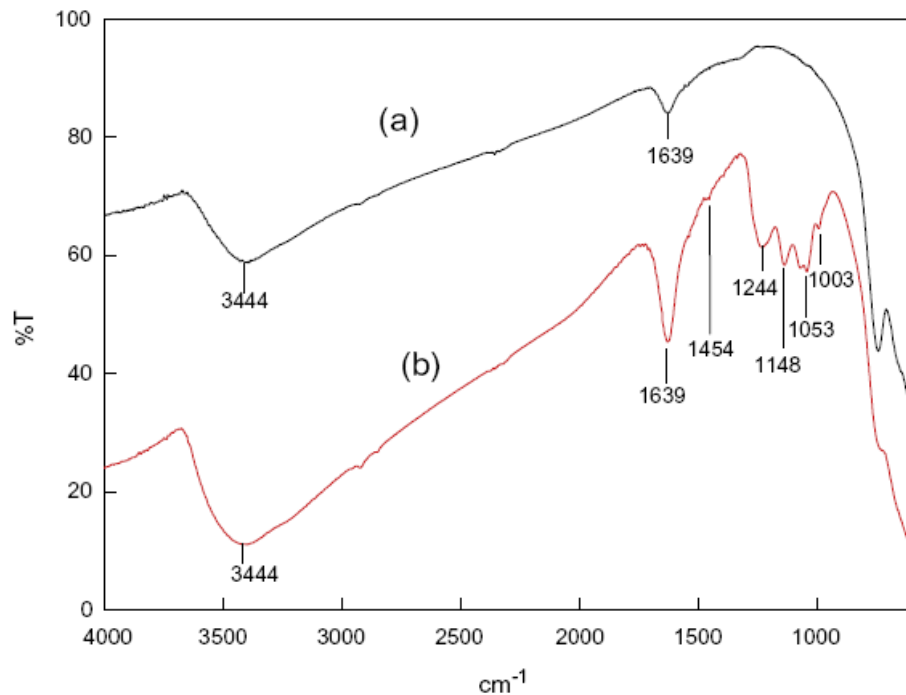


รูปที่ 4.3 FT-IR spectra ของ  $SO_4^{2-}/ZrO_2$

จากรูปที่ 4.3 แสดง FT-IR spectra ของซัลเฟตเซอร์โคเนียที่เตรียมได้ พบว่ามีแบนด์การดูดซับที่  $3400\text{ cm}^{-1}$  แสดงถึงการสั่นแบบยืดของพันธะ O-H (O-H stretching) ของโมเลกุลน้ำที่ถูกดูดซับทางกายภาพ ส่วนแบนด์ที่  $1625\text{ cm}^{-1}$  แสดงถึงการสั่นแบบงอของ H-O-H ของโมเลกุลน้ำที่ติดกับหมู่ซัลเฟต และแบนด์การดูดซับที่ 1000, 1050, 1135, 1222 และ 1449 แสดงถึงการยืดเกาะของซัลเฟตไอออนกับโลหะเป็นแบบไบเดนเทต (Bidentate) คือ ซัลเฟตไอออนเกาะกับเซอร์โคเนียสองแกน ดังรูป 4.4 ซึ่งผลการทดลองสอดคล้องกับงานวิจัยของคิ (Qi X.) และคณะ [21] ที่ได้ทำการเปรียบเทียบ FT-IR spectra ของ  $\text{ZrO}_2$  และ  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  ดังรูปที่ 4.5 พบว่า  $\text{ZrO}_2$  มีเพียงแบนด์ที่เกิดจากการยืดของพันธะ O-H และการสั่นแบบงอของ H-O-H ของโมเลกุลน้ำเท่านั้น แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้เป็นซัลเฟตเซอร์โคเนียที่สามารถเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันได้



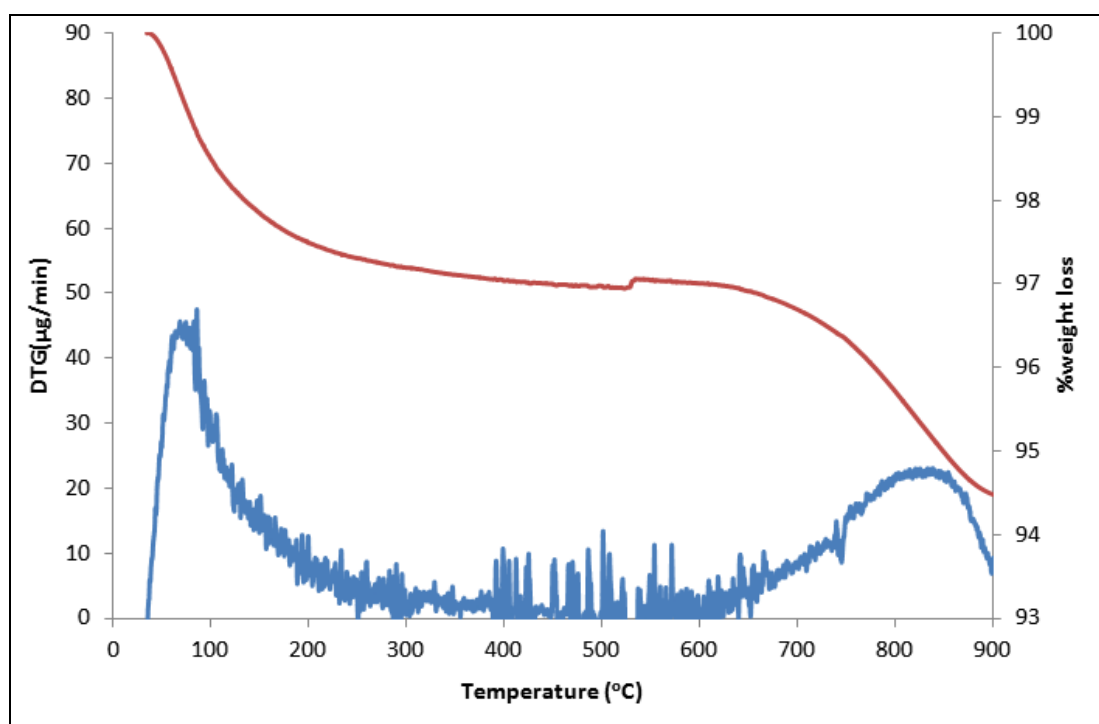
รูปที่ 4.4 โครงสร้างที่บริเวณผิวของซัลเฟตเซอร์โคเนีย



รูปที่ 4.5 FT-IR spectra ของ (a)  $\text{ZrO}_2$  (b)  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  ที่ทำการเผาที่อุณหภูมิ  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$

#### 4.1.3 การศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย

ผล TG-DTA ของ  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  ที่เตรียมได้ แสดงในรูปที่ 4.6 พบว่ามีการลดลงของน้ำหนักสองช่วง คือ ที่ช่วงอุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียส เกิดมาจากโมเลกุลของน้ำที่ถูกดูดซับทางกายภาพ (physical adsorption) อยู่บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และที่ช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 650 องศาเซลเซียสเป็นต้นไป เกิดจากการสลายตัวของซัลเฟตไอออน ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) ที่เกิดพันธะอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีองค์ประกอบของซัลเฟตไอออนอยู่ 3.02 % โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 4.6 TG-DTG ของซัลเฟตเซอร์โคเนียที่ใช้ในการทดลอง

#### 4.2 การศึกษาปฏิกิริยาการเตรียมพอลิออกไซด์เอสเตอร์

การทดลองในส่วนนี้เป็นการศึกษาปฏิกิริยาในการเตรียมพอลิออกไซด์เอสเตอร์และหาภาวะที่เหมาะสม ซึ่งสามารถเตรียมสารหล่อลื่นชนิดพอลิออกไซด์เอสเตอร์ผ่านปฏิกิริยาได้ทั้งทรานส์เอสเตอร์ฟิเคชันและเอสเตอร์ฟิเคชัน โดยปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอร์ฟิเคชันเป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างเมทิลเอสเตอร์ หรือไบโอดีเซล กับไตรเมทิลอลโพรเพนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดหรือเบส แต่ข้อเสียของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสคือ มีความว่องไวกับน้ำมาก ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดจึงถูกนำมาใช้ ซึ่งในการทดลองนี้ใช้กรดซัลฟิวริกที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 150°C อัตราส่วนโดยโมลของเมทิลเอสเตอร์



เทอร์ต่อแอลกอฮอล์เป็น 4:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1% โดยน้ำหนักของแอลกอฮอล์ และเวลาในการทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง ซึ่งผลการทดลองแสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ชนิดของปฏิกิริยาที่มีผลต่อร้อยละองค์ประกอบของสารผลิตภัณฑ์

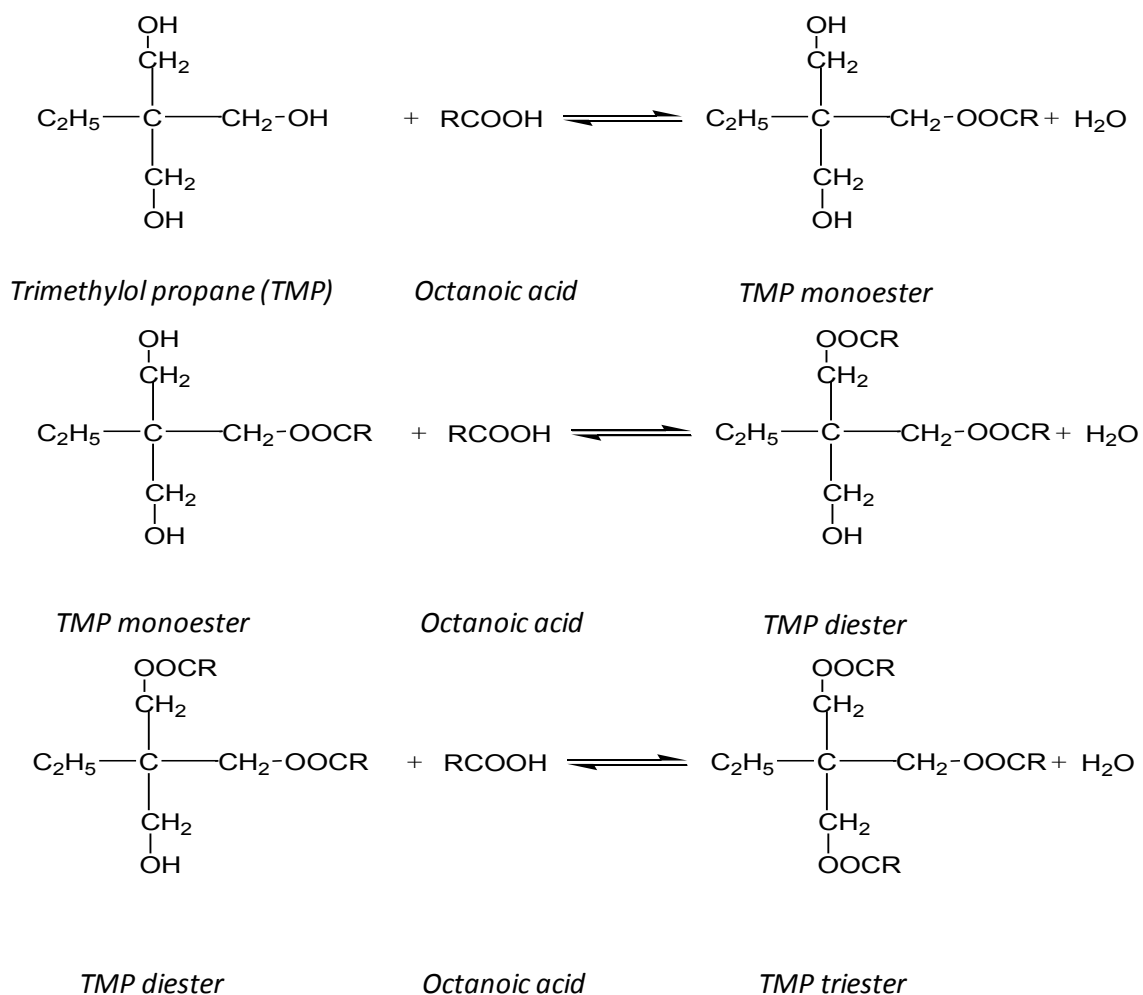
	ร้อยละองค์ประกอบของสารผลิตภัณฑ์					รวม
	POME	TMP	Monoester	Diester	Triester	
Transesterification	75.27	1.96	12.21	10.56	0	100
	Fatty acid	TMP	Monoester	Diester	Triester	
Esterification	31.48	0.00	0.91	12.44	55.18	100

จากตารางที่ 4.1 จะเห็นว่าในการทำปฏิกิริยายังคงมีสารตั้งต้นคือแอลกอฮอล์ที่เป็นตัวกำหนดอัตรา (Limiting reagent) เหลืออยู่ และไม่พบไตรเอสเทอร์ในสารผลิตภัณฑ์ เนื่องจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดจะให้ปฏิกิริยาออกซิเจนบนเมทิลเอสเทอร์ หลังจากนั้นจึงเข้าทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ แต่แอลกอฮอล์ในที่นี่คือ ไตรเมทิลอลโพรเพนที่มีกิ่งก้านทำให้มีความเกะกะในการเข้าทำปฏิกิริยา จึงต้องใช้อุณหภูมิสูงและอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นมากขึ้นในการทำปฏิกิริยา แต่เมื่อได้ทำการทดลองเตรียมสารหล่อลื่นผ่านปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกรดไขมัน คือ กรดคาปริลิก (Caprylic acid) หรือ ออกทานอิก (Octanoic acid) กับไตรเมทิลอลโพรเพน (TMP) ที่อุณหภูมิ 150 °C อัตราส่วนโดยโมลของกรดไขมันต่อแอลกอฮอล์เป็น 4:1 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ไตรเอสเทอร์ประมาณร้อยละ 55 ของผลิตภัณฑ์ และไม่เหลือแอลกอฮอล์อยู่เลย ซึ่งแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันมีความเหมาะสมในการเตรียมน้ำมันหล่อลื่นชนิดพอลิอลเอสเทอร์มากกว่าปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ดังนั้นในการทดลองนี้จึงเลือกปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่ใช้ในการเตรียมน้ำมันหล่อลื่นชนิดพอลิอลเอสเทอร์

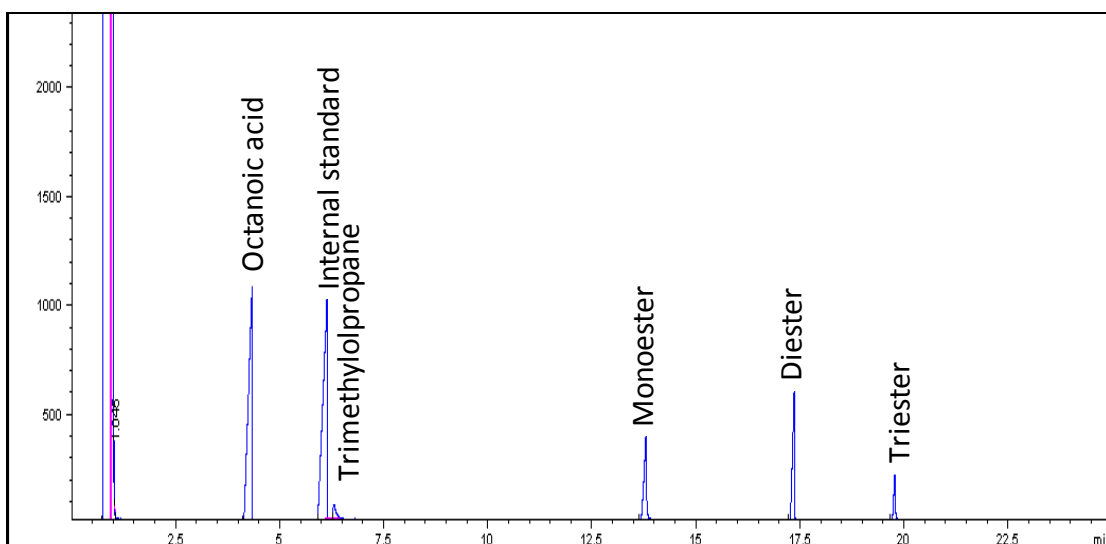
#### 4.3 การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดพอลิอลเอสเทอร์

การทดลองในส่วนนี้เป็นการเตรียมสารหล่อลื่นชนิดพอลิอลเอสเทอร์ของกรดไขมันคือ กรดออกทานอิกกับแอลกอฮอล์ที่มีกิ่งก้านคือ ไตรเมทิลอลโพรเพน โดยปฏิกิริยาเกิดผ่าน 3 ขั้นตอน ดังรูปที่ 4.7 เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา สารผสมที่ได้ควรประกอบไปด้วย สารตั้งต้น คือ กรดออกทานอิก และไตรเมทิลอลโพรเพน และสารผลิตภัณฑ์ คือ ไตรเมทิลอลโพรเพน โมโน-, ได-, ไตรออกทานอเอต เมื่อนำสารผสมที่ได้นี้ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี จะได้

โครมาโทแกรมดังรูป 4.8 พีคที่เกิดขึ้นแต่ละพีคสามารถระบุชนิดของสารได้ พีคแรกที่เวลา 4.3 นาที คือ กรดออกทานอิก พีคที่ 6.1 นาที คือ เมทิลอันโดเดคาโนเอต (methyl undecanoate) ซึ่งใช้เป็นสารมาตรฐาน (internal standard) พีคที่ 6.3 นาที คือ ไตรเมทิลอลโพรเพน และพีคที่ 13.7, 17.3, 19.7 เป็นพีคของสารผลิตภัณฑ์ คือ ไตรเมทิลอลโพรเพน โมโน-, ได-, ไตรออกทานอิกเอต ตามลำดับ ซึ่งจากงานวิจัยของ Eychen (1998) ที่ได้ศึกษาถึงสมบัติทางความร้อนของ partial polyol ester เช่น โมโน-, ไดเอสเทอร์ พบว่าการสลายตัวทางความร้อนของ partial polyol ester จะสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำกว่าที่เป็นไตรเอสเทอร์ ทำให้สารหล่อลื่นที่มี partial polyol ester เป็นส่วนประกอบอยู่ด้วยความทนทานต่อความร้อนที่ต่ำกว่าสารหล่อลื่นที่เป็นชนิดไตรเอสเทอร์ทั้งหมด ดังนั้นในการผลิตสารหล่อลื่นชนิดพอลิโออลเอสเทอร์ สารผลิตภัณฑ์ที่เหมาะสมควรมีร้อยละองค์ประกอบของไตรเอสเทอร์สูงสุด



รูปที่ 4.7 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดออกทานอิกกับไตรเมทิลอลโพรเพน



รูปที่ 4.8 โครมาโทแกรมของสารที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

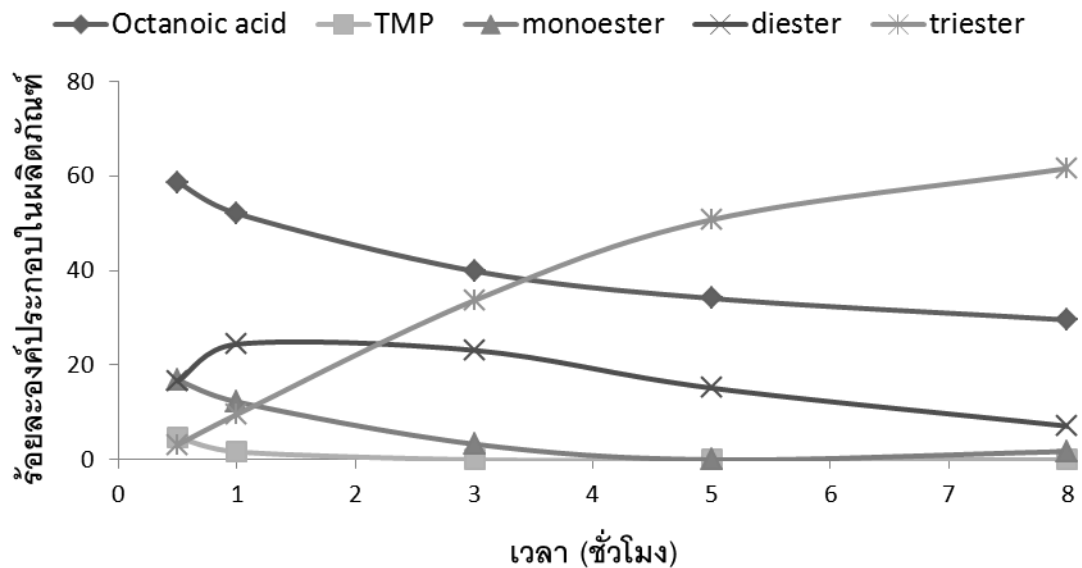
#### 4.3.1 ผลของเวลา

ผลของเวลาที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 2.5% โดยน้ำหนักของกรดไขมัน และอัตราส่วนโดยโมลของกรดไขมันต่อแอลกอฮอล์เป็น 4:1 ดังแสดงในรูป 4.9 พบว่าไดเอสเทอร์เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงแรก หลังจากนั้นลดลงเนื่องจากถูกเปลี่ยนไปเป็นไตรเอสเทอร์ เช่นเดียวกับกับโมโนเอสเทอร์ที่มีการเพิ่มขึ้นและลดลงอย่างรวดเร็วจนกระทั่งเป็นศูนย์ภายในเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อเปลี่ยนเป็นไดเอสเทอร์และไตรเอสเทอร์ตามลำดับ ดังนั้นเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้นทำให้ร้อยละองค์ประกอบของไตรเอสเทอร์ (triester) ในผลิตภัณฑ์เพิ่มมากขึ้น ซึ่งจะมากที่สุดคือ 61.58 % ที่เวลา 8 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 1 เนื่องจากเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้นจะทำให้สารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยาสัมผัสกันนานขึ้น ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้มากขึ้น ทำให้ร้อยละองค์ประกอบของไตรเอสเทอร์ในสารผลิตภัณฑ์เพิ่มมากขึ้นซึ่งเป็นไปตามกฎอัตราของจลนพลศาสตร์เคมี

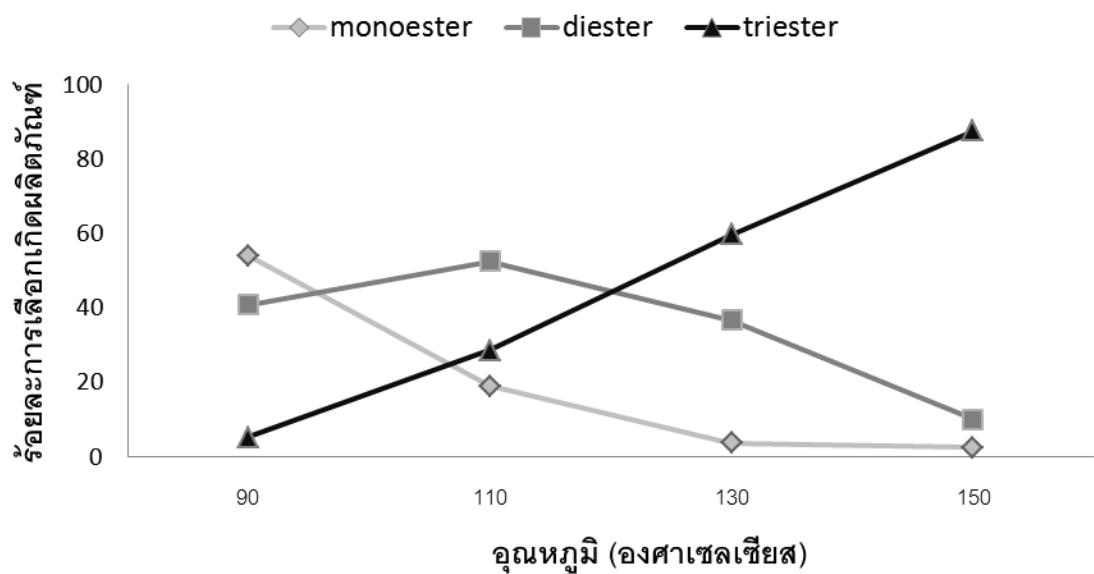
#### 4.3.2 ผลของอุณหภูมิ

ผลของอุณหภูมิที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 2.5% โดยน้ำหนักของกรดไขมัน อัตราส่วนโดยโมลของกรดไขมันต่อแอลกอฮอล์เป็น 4:1 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาทำให้ร้อยละการเลือกเกิดไตรเอสเทอร์เพิ่มมากขึ้น และเกิดโมโนเอสเทอร์และไดเอสเทอร์น้อยลง ซึ่งจะเกิดไตรเอสเทอร์มากที่สุดคือร้อยละ 87.42 ซึ่งมีโมโนเอสเทอร์และไดเอสเทอร์อยู่ร้อยละ 2.50 และ 10.8 ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียสดังแสดงในรูปที่ 4.10 เนื่องจากเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาจะ

เป็นการเพิ่มพลังงานให้กับสารตั้งต้น ซึ่งจะทำให้สารตั้งต้นมีพลังงานเพียงพอในการเกิดปฏิกิริยาไปเป็นโมโนเอสเทอร์ ไดเอสเทอร์ และไตรเอสเทอร์ได้มากขึ้น ทำให้ร้อยละการเลือกเกิดไตรเอสเทอร์จึงเพิ่มมากขึ้นตามไปด้วย



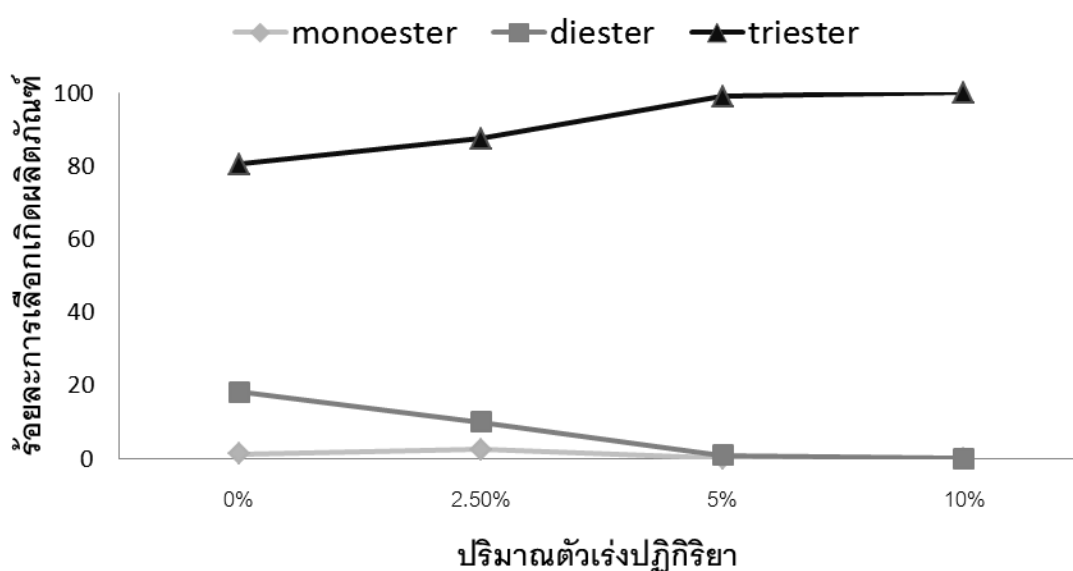
รูปที่ 4.9 ผลของเวลาที่มีต่อร้อยละองค์ประกอบของสารผลิตภัณฑ์ที่ 150 °C ตัวเร่งปฏิกิริยา 2.5% w/w กรดไขมันและอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น 4:1



รูปที่ 4.10 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อร้อยละการเลือกเกิดสารผลิตภัณฑ์ที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 2.5% w/w กรดไขมัน อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น 4:1 และเวลา 8 ชั่วโมง

### 4.3.3 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแสดงดังรูปที่ 4.11 พบว่าเมื่อปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้นทำให้ร้อยละการเลือกเกิดไตรเอสเทอร์เพิ่มมากขึ้น และเพิ่มมากที่สุดคือประมาณ 100 % ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 5 และ 10 % w/w ของกรดออกทานอิก เนื่องจากการเพิ่มปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นนั้นเป็นการเพิ่มปริมาณบริเวณเร่ง (active site) ในปฏิกิริยา ทำให้สารตั้งต้นสามารถเกิดปฏิกิริยาได้มากขึ้นและทำให้ร้อยละการเลือกเกิดไตรเอสเทอร์เพิ่มมากขึ้น แต่ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5 และ 10 % ไม่ทำให้ร้อยละการเลือกเกิดสารผลิตภัณฑ์ที่ต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องมาจากการที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากเกินไป ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการรวมตัวกัน ทำให้บริเวณเร่งบางส่วนไม่ได้ใช้เร่งปฏิกิริยา

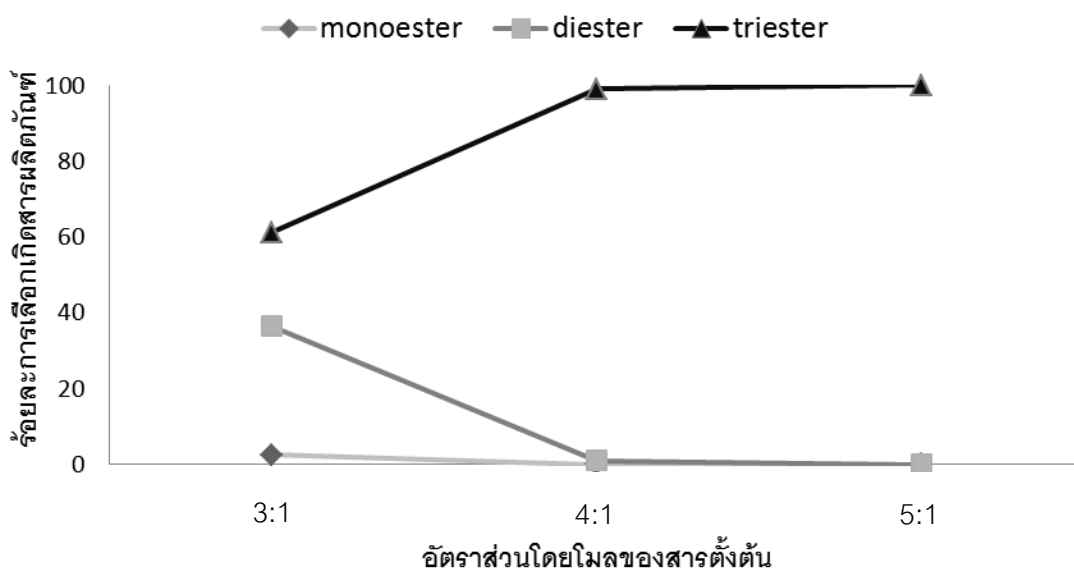


รูปที่ 4.11 ผลปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละการเลือกเกิดสารผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 150 °C อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้ง 4:1 และเวลา 8 ชั่วโมง

### 4.3.4 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น

ผลของอัตราส่วนโดยโมลของกรดไขมันต่อแอลกอฮอล์ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5% โดยน้ำหนักของกรดไขมัน และเวลาในการทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 4.12 พบว่าเมื่ออัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นเพิ่มขึ้นจะทำให้ร้อยละการเลือกเกิดไตรเอสเทอร์เพิ่มมากขึ้น และจะเพิ่มมากที่สุดคือประมาณ 100 % ที่อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นเป็น 4:1 และ 5:1 เนื่องจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันนี้เป็นปฏิกิริยาย้อนกลับได้ (reverse

reaction) ดังนั้นการใส่สารตั้งต้นที่มากเกินไป จะทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้ามากขึ้น และเกิดสารผลิตภัณฑ์เพิ่มมากขึ้นตามหลักของเลอชาเตอลิเยร์ ที่ว่า เมื่อระบบที่อยู่ในภาวะสมดุลถูกรบกวนจากปัจจัยภายนอก ซึ่งจะส่งผลให้สมดุลของระบบเสียไป ระบบจะพยายามปรับตัวไปในทิศทางที่จะทำให้ปัจจัยที่รบกวนนั้นลดลงเหลือน้อยที่สุด แล้วระบบจะกลับเข้าสู่ภาวะสมดุลอีกครั้ง

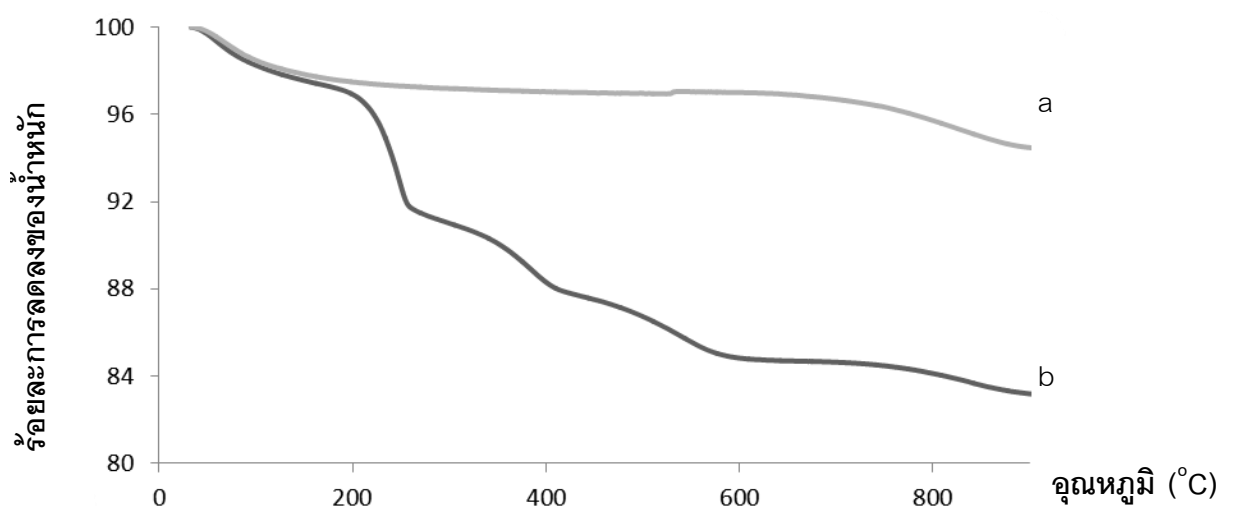


รูปที่ 4.12 ผลอัตราส่วนของกรดไขมันต่อแอลกอฮอล์ที่มีต่อร้อยละการเลือกเกิดสารผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 150 °C ตัวเร่งปฏิกิริยา 5%w/w กรดไขมัน และเวลา 8 ชั่วโมง

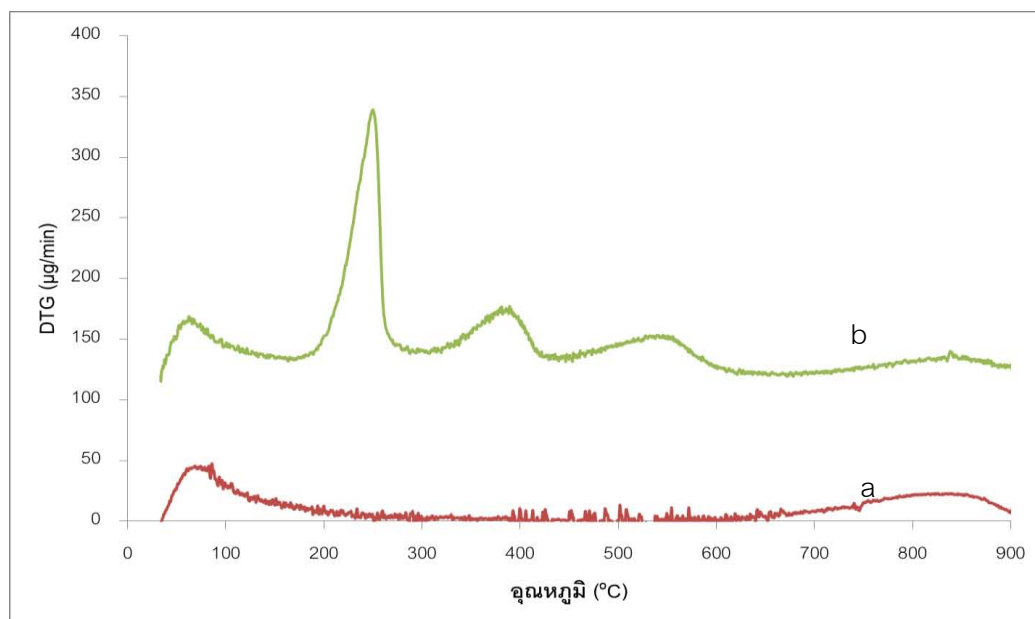
#### 4.3.5 ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังใช้งาน

จากการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนและหลังจากเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่อัตราส่วน 4:1 อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5% โดยน้ำหนักของกรดไขมัน และเวลาในการทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง ด้วยเครื่อง Thermogravimetric analyzer (TGA) โดยมีภาวะในการทดสอบคือ อุณหภูมิ 40 - 900 องศาเซลเซียส มีอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียส/นาที ในแก๊สไนโตรเจน จากรูปที่ 4.14 ซึ่งเป็นกราฟ DTG แสดงช่วงการสลายตัวของสารที่เกาะอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกใช้งานแล้วมีการลดลงของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 80 -150 องศาเซลเซียส แสดงถึงการสลายตัวของน้ำ และที่อุณหภูมิ 180 - 300 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของสารตั้งต้นคือ ไตรเมทิลอลโพรเพน และที่อุณหภูมิ 300 - 600 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของสารผลิตภัณฑ์คือ โมโน- และ ไดเอสเทอร์ตามลำดับ และในช่วงหลังจาก 650 องศาเซลเซียส จะเป็นการสลายตัวของซัลเฟตไอออน ซึ่งพบว่าการสลายตัวของ

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกใช้งานแล้วจะมีความมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ใช้งาน ซึ่งก่อนทำปฏิกิริยามีน้ำหนักลดลง 5.56 % แต่หลังจากใช้งานจะมีน้ำหนักลดลง 16.86 % ดังรูปที่ 4.13 เนื่องจากซัลเฟตเซอร์โคเนีย มีความเป็นกรดที่แรง ทำให้สารตั้งต้นซึ่งมีสภาพขี้สูงและสารผลิตภัณฑ์เกาะอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ชั่วคราว อีกทั้งเมื่อทำการคำนวณปริมาณซัลเฟตไอออนที่อยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนใช้งานจะมีปริมาณซัลเฟตไอออนอยู่ 3.02 % โดยน้ำหนัก แต่หลังจากใช้งานจะมีปริมาณลดลงเหลือเพียง 1.96% โดยน้ำหนัก ซึ่งเกิดมาจากการชะล้าง (leaching) ของตัวซัลเฟตไอออนบนตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลงเมื่อนำกลับมาใช้ใหม่



รูปที่ 4.13 ร้อยละการลดลงของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยากับอุณหภูมิ (a) ก่อนใช้ (b) หลังใช้งาน



รูปที่ 4.14 DTG ของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย (a) ก่อนใช้ (b) หลังใช้งาน

#### 4.4 ผลของคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต

จากการศึกษาก่อนหน้านี้ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแล้ว มีสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์เกาะอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นผลเสียต่อการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ทำให้เร่งปฏิกิริยาได้ไม่ดีเท่าเดิม ดังนั้นการศึกษาเพื่อยับยั้งการเกาะของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์บนตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีความน่าสนใจอย่างมาก จากงานวิจัยของ Sakthivel A. [25] ได้นำคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตมาใช้เป็นตัวกลางในการทำปฏิกิริยา เนื่องจากคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตมีความสามารถในการละลายได้ดี เพิ่มประสิทธิภาพในการถ่ายโอนมวลของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยารวพิษ ช่วยในการถ่ายโอนความร้อนจากผิวตัวเร่งปฏิกิริยาสู่ภายนอก อีกทั้งแยกออกจากปฏิกิริยาได้ง่ายด้วย ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงนำคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตมาช่วยลดการเกาะตัวของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา อีกทั้งช่วยให้สารตั้งต้นแพร่เข้าสู่รูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่าย ซึ่งจากการทดลองพบว่า

##### 4.4.1 การเลือกเกิดสารผลิตภัณฑ์

จากรูปที่ 4.15 แสดงผลของการใช้คาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตเป็นตัวกลางในการทำปฏิกิริยา โดยภาวะในการทำปฏิกิริยาแสดงในตารางที่ 4.2 พบว่าการใช้คาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตทำให้ปริมาณของไตรเอสเทอร์เท่ากับ 22.64 % ซึ่งมีค่าน้อยกว่าไม่ใช้คาร์บอนไดออกไซด์ แต่ปริมาณของไดเอสเทอร์และโมโนเอสเทอร์มีค่ามากขึ้นคือ 49.3 และ 28.1 % ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับระบบที่ใช้แก๊สไนโตรเจนในระบบปิดและใช้แก๊สไนโตรเจนไหลผ่าน เนื่องมาจากการนำคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตมาใช้งานนั้นเพื่อต้องการสมบัติการละลายสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ที่ดี แต่จากความสามารถในการละลายของน้ำในคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิและความดันต่างๆจาก ภาคผนวก ง พบว่าความสามารถในการละลายของน้ำในคาร์บอนไดออกไซด์นั้นมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเพิ่มความดัน เนื่องมาจากการเพิ่มความดันเป็นการทำให้คาร์บอนไดออกไซด์ประพฤติตัวเหมือนของเหลวมากขึ้น มีความหนาแน่นเพิ่มขึ้น (15.696 -19.321 mol/L) ทำให้ความสามารถในการละลายเพิ่มมากขึ้น แต่อุณหภูมิและความดันที่ใช้ในการทดลองคือ 130 °C ความดัน 100 bar จากภาคผนวก จ มีความหนาแน่นเพียง 1.7913 mol/L ซึ่งไม่เพียงพอต่อการละลายน้ำออกจากปฏิกิริยาไปสู่เฟสของคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต อีกทั้งการทำปฏิกิริยาในระบบที่ใช้ความดันสูงทำให้น้ำในระบบอยู่ในเฟสที่เป็นของเหลว ทำให้มีสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์อยู่ในเฟสที่เป็นของเหลว



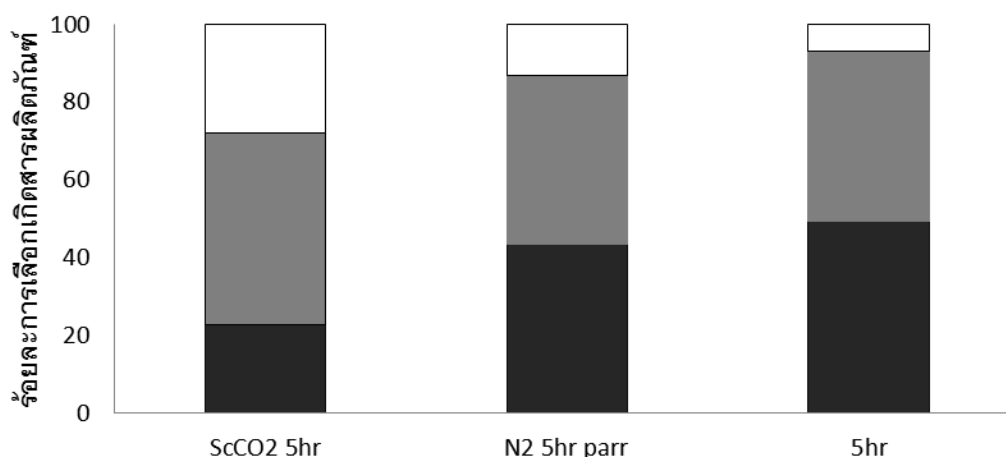
เดียวกันกับน้ำ เมื่อมีน้ำอยู่ในระบบมากขึ้น ปฏิกริยาจึงเกิดการย้อนกลับ ทำให้เกิดไตรเอสเทอร์น้อยลง มีปริมาณของไดเอสเทอร์และโมโนเอสเทอร์ที่เพิ่มมากขึ้น

เมื่อเปรียบเทียบระหว่างการทำปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์ระบบปิดที่ไม่ได้อัดความดัน และในคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต พบว่ามีปริมาณของสารผลิตภัณฑ์เพิ่มมากขึ้น เนื่องจากที่อุณหภูมิ 130 °C น้ำที่เกิดขึ้นในระบบปิดจะอยู่ในสถานะแก๊สซึ่งอยู่คนละเฟสกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ในปฏิกริยา ทำให้ปฏิกริยาดำเนินไปข้างหน้าได้ดีขึ้น เกิดสารผลิตภัณฑ์ชนิดไดเอสเทอร์และไตรเอสเทอร์เพิ่มมากขึ้น ส่วนการใช้ขวดสามคอ ในการทำปฏิกริยา ที่มีกรไหลของไนโตรเจนเพื่อช่วยในการดึงน้ำออกจากปฏิกริยา พบว่าการใช้ขวดสามคอ มีสารผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นมากกว่าเล็กน้อย เนื่องจากน้ำที่เกิดขึ้นในปฏิกริยาได้ถูกดึงออกไปจากปฏิกริยาบางส่วนด้วยการไหลของไนโตรเจน ทำให้ปฏิกริยาดำเนินไปข้างหน้าได้มากขึ้น

ตารางที่ 4.2 แสดงภาวะในการทำปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง

No.	ชนิดตัวกลาง	ภาวะในการทำปฏิกริยา				
		GAS	TEMP (°C)	TIME (h)	PRESSURE (bar)	Molar ratio (acid:alcohol)
1	ScCO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	130	5	89	4:1
2	N <sub>2</sub> High pressure reactor	N <sub>2</sub>	130	5	2.7	4:1
3	N <sub>2</sub> Three neck round bottom	N <sub>2</sub>	130	5	1	4:1

■ triester ■ diester □ monoester



รูปที่ 4.15 ผลของคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตที่มีต่อร้อยละการเลือกเกิดสารผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 130 °C ตัวเร่งปฏิกริยา 2.5%w/w กรดไขมัน อัตราส่วนโดยโมลของกรดไขมัน : แอลกอฮอล์ 4:1 และเวลา 6 ชั่วโมง

#### 4.4.2 ลดการเกาะของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์

จากตารางที่ 4.3 แสดงการลดลงของน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าการใช้คาร์บอนไดออกไซด์ทำให้ร้อยละการลดลงของน้ำหนักเป็น 15.42 ซึ่งไม่แตกต่างจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในความดันบรรยากาศที่มีการไหลของแก๊สไนโตรเจน แสดงให้เห็นว่าคาร์บอนไดออกไซด์ไม่ช่วยลดการเกาะของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์

ตารางที่ 4.3 ปริมาณการลดลงของน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา

ภาวะ	New	N <sub>2</sub>	ScCO <sub>2</sub>
% weight loss	5.56	16.86	15.42

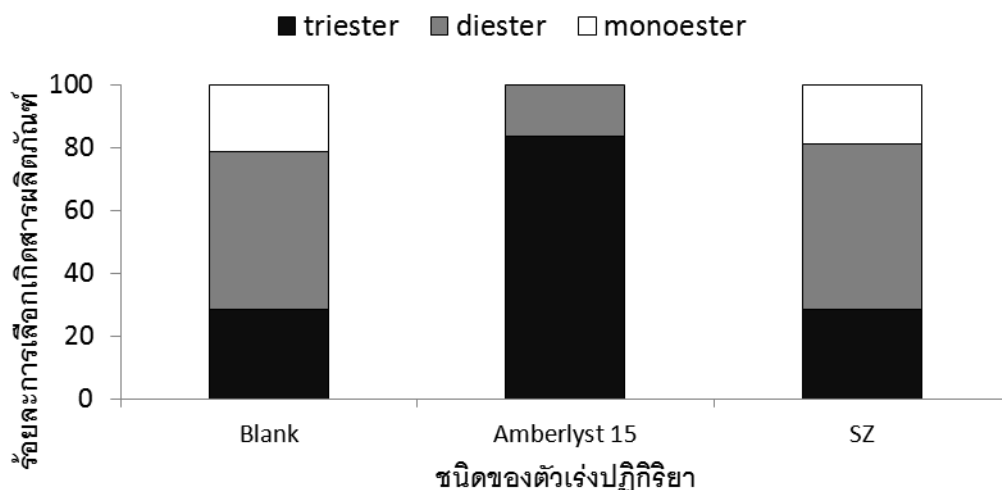
เมื่อพิจารณาที่ความสามารถในการละลายของสารตั้งต้น และสารผลิตภัณฑ์ คือ กรดออกทาโนอิก ไตรเมทิลอลโพรเพน โมโนเอสเทอร์ และไดเอสเทอร์ และไตรเอสเทอร์ แสดงในภาคผนวก ง แต่จากงานวิจัยที่ผ่านมาเกี่ยวกับความสามารถในการละลายของสารในคาร์บอนไดออกไซด์ ไม่มีการวัดความสามารถในการละลายของสารตั้งต้นบางตัวในคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต ดังนั้นในการอภิปรายผลในส่วนนี้จะใช้สารตัวอื่นที่มีโครงสร้าง น้ำหนักโมเลกุลใกล้เคียงกัน เป็นตัวแทนความสามารถในการละลายของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ชนิดนั้น คือ กรดออกทาโนอิก ที่มีจำนวนคาร์บอน 8 ตัว จะใช้ กรดเฮกซาโนอิก ซึ่งมีจำนวนคาร์บอน 6 ตัวเป็นตัวแทน ไตรเมทิลอลโพรเพน จะใช้กลีเซอรอลที่มีโครงสร้างคล้ายกันเป็นตัวแทน โมโนเอสเทอร์ ไดเอสเทอร์ และไตรเอสเทอร์ของกรดออกทาโนอิก จะใช้ โมโนเอสเทอร์ ไดเอสเทอร์ และไตรเอสเทอร์ของกรดลอริกเป็นตัวแทน ซึ่งกราฟแสดงความสามารถในการละลายของสารดังกล่าวในคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ แสดงในภาคผนวก ง พบว่าการที่คาร์บอนไดออกไซด์สามารถละลายสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ได้ดีจะต้องมีความหนาแน่น 10.714 - 17.049 mol/L สำหรับกรดเฮกซาโนอิก 14.283 - 21.135 mol/L สำหรับไตรเอสเทอร์ของกรดลอริก และ 19.984 - 21.724 mol/L สำหรับโมโนเอสเทอร์และไดเอสเทอร์ของกรดลอริก ซึ่งจะเห็นว่าความหนาแน่นที่เหมาะสมในการละลายสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์เหล่านี้ควรมีค่าอยู่ระหว่าง 15 - 20 mol/L แต่ปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลองคือ 130 °C ความดัน 100 bar มีความหนาแน่นเพียง 1.7913 mol/L ซึ่งไม่เพียงพอต่อการใช้ในการละลายสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ที่เกาะอยู่บนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ค่าการลดลงของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาหลังใช้งานในภาวะคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต กับในความดันบรรยากาศไม่แตกต่างกัน

#### 4.5 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณพอลิออกเอสเทอร์

การทดลองในส่วนนี้ศึกษาชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรดที่มีผลต่อการเลือกเกิดสารผลิตภัณฑ์ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน 3 ชนิด คือ แอมเบอลิสต์ 15 เฮเทอโรพอลิแอซิด และซัลเฟตเซอร์โคเนีย สำหรับแอมเบอลิสต์ 15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ทั่วไปในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในอุตสาหกรรม ส่วนเฮเทอโรพอลิแอซิด เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดซูเปอร์แอซิด เช่นเดียวกับซัลเฟตเซอร์โคเนียจึงมีความเหมาะสมในการเลือกมาเปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยากับซัลเฟตเซอร์โคเนีย โดยภาวะในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่ความดันบรรยากาศ แสดงดังตาราง 4.4 และรูปที่ 4.16 เป็นผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการเลือกเกิดสารผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส พบว่าซัลเฟตเซอร์โคเนียให้ผลการเลือกเกิดสารผลิตภัณฑ์ที่ไม่แตกต่างจากที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเกิดไตรเอสเทอร์ได้เพียง 28.44 % แต่แอมเบอลิสต์ 15 สามารถที่จะทำให้ปฏิกิริยาเลือกเกิดเป็นไตรเอสเทอร์ ถึงร้อยละ 83.54 แสดงว่าซัลเฟตเซอร์โคเนียไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ที่อุณหภูมิต่ำ แต่ด้วยข้อจำกัดของตัวเร่งปฏิกิริยาแอมเบอลิสต์ 15 ที่เป็นพอลิเมอร์และมีการเสถียรภาพที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ทำให้ปฏิกิริยาไม่สามารถเลือกเกิดเป็นสารหล่อลื่นชนิดไตรเอสเทอร์ที่มากกว่า 90% ได้ และจากรูปที่ 4.17 และตารางที่ 4.5 เมื่อทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนียและเฮเทอโรพอลิแอซิดที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดซูเปอร์แอซิด พบว่าที่อุณหภูมิ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา และเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เท่ากัน ซัลเฟตเซอร์โคเนียให้ร้อยละการเลือกเกิดพอลิออกเอสเทอร์ชนิดไตรเอสเทอร์มากกว่า เนื่องมาจากซัลเฟตเซอร์โคเนียมีความเป็นกรดที่แรงกว่า เทียบจาก hammett acidity function ( $H_0$ ) ดังรูปที่ 2.7

ตารางที่ 4.4 ภาวะที่ใช้ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่ความดันบรรยากาศอุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส

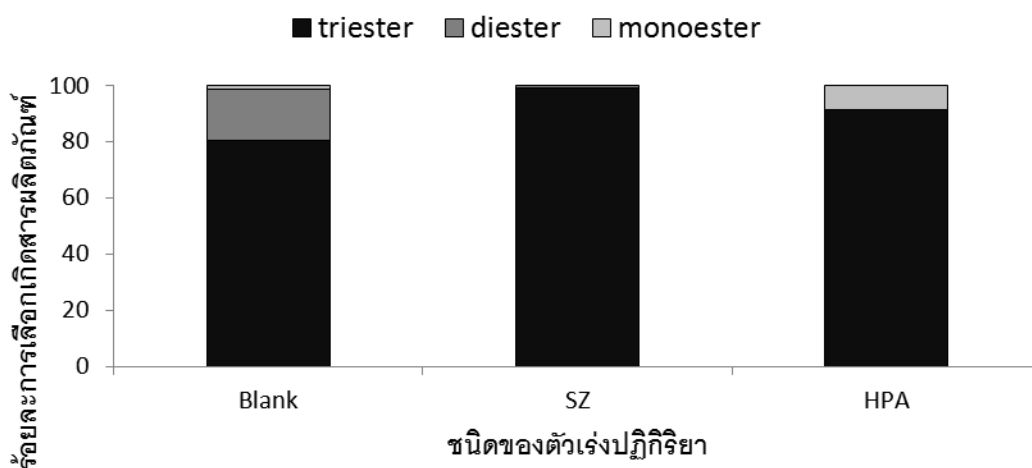
No.	ตัวเร่งปฏิกิริยา	ภาวะในการทำปฏิกิริยา				
		GAS	TEMP.	TIME	Molar ratio (Acid:alcohol)	%Catalyst
1	Blank	N <sub>2</sub>	110	8	4:1	0
2	Amberlyst 15	N <sub>2</sub>	110	8	4:1	2.5
3	Sulfated Zirconia (SZ)	N <sub>2</sub>	110	8	4:1	2.5



รูปที่ 4.16 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการเลือกเกิดสารผลิตภัณฑ์ อุณหภูมิ 110 °C อัตราส่วนโดยโมลของกรดไขมัน : แอลกอฮอล์ 4:1 และเวลา 8 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.5 ภาวะที่ใช้ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่ความดันบรรยากาศที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส

No.	ตัวเร่งปฏิกิริยา	ภาวะในการทำปฏิกิริยา				
		GAS	TEMP.	TIME	Molar ratio (Acid:alcohol)	%Catalyst
1	Blank	N <sub>2</sub>	150	8	4:1	0
2	Sulfated Zirconia (SZ)	N <sub>2</sub>	150	8	4:1	5
3	Heteropoly Acid (HPA)	N <sub>2</sub>	150	8	4:1	5



รูปที่ 4.17 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการเลือกเกิดสารผลิตภัณฑ์ อุณหภูมิ 150 °C อัตราส่วนโดยโมลของกรดไขมัน : แอลกอฮอล์ 4:1 และเวลา 8 ชั่วโมง

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการวิจัย

การผลิตน้ำมันหล่อลื่นชนิดพอลิโออลเอสเทอร์โดยผ่านปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันร่วมด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรดที่ความดันบรรยากาศ คือ ซัลเฟตเซอร์โคเนีย มีตัวแปรที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยา คือ เวลา อุณหภูมิ อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา โดยภาวะที่เหมาะสมคืออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา  $150^{\circ}\text{C}$  อัตราส่วนโดยโมลของกรดออกทานอิกต่อไตรเมทิลออลโพรเพนเป็น 4:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5% w/w octanoic acid และเวลาในการทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง มีร้อยละการเลือกเกิดไตรเอสเทอร์ 98.08%

การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนียก่อนและหลังใช้งานพบว่า มีสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์เกาะอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสียสภาพชั่วคราว

การใช้คาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตไม่ช่วยทำให้ร้อยละองค์ประกอบและร้อยละผลได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเพิ่มขึ้น และยังไม่ช่วยลดการเกาะของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้

การศึกษาเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน 3 ชนิด คือ แอมเบอลิสต์ 15 เฮทเทอโรพอลิแอซิด และซัลเฟตเซอร์โคเนียที่เหมาะสมกับการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน พบว่าซัลเฟตเซอร์โคเนียให้ร้อยละการเลือกเกิดไตรเอสเทอร์มากที่สุด

#### 5.2 ข้อเสนอแนะ

เนื่องจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วในช่วงแรก ทำให้มีน้ำเกิดขึ้นในปฏิกิริยามาก ซึ่งการใช้แก๊สไนโตรเจนไหลผ่านเพื่อดึงน้ำออกนั้นไม่เพียงพอ จึงควรศึกษาหาวิธีการลดปริมาณน้ำที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันต่อไป

## รายการอ้างอิง

- [1] Rudnick, L. R. and Shubkin, R. L. Synthetic lubricant and high-performance functional fluids. New York: Marcel Dekker, 1999.
- [2] ปราโมทย์ ไชยเวท. ปิโตรเลียมเทคโนโลยี. โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย : จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2552.
- [3] Mang, T. and Dresel, W. Lubricant and lubrication. Weinheim: Wiley-VCH, 2001.
- [4] Klamann, D. Lubricant and related products. Weinheim: Verlag Chemie, 1984.
- [5] Motier, R. M. and Orszulik S. T. Chemistry and technology of lubricants. London: Chapman and Hall, 1994.
- [6] Wills, J. K. Lubricant fundamentals. New York: Marcel Dekker, 1980.
- [7] โชคชัย สุวรรณวุฒิวัฒน์. การสังเคราะห์น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานประเภทเอสเทอร์พอลิโออล. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบริหารธุรกิจ, ภาควิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2540.
- [8] Wagner H., Luther R. and Mang T. Lubricant base fluids based on renewable raw materials their catalytic manufacture and modification. Applied catalysis A: General. 221(2001), 429-442.
- [9] Eychenne V., Mouloungui Z. and Gaset A. Total and partial erucate of pentaerythritol. Infrared spectroscopy study of relationship between structure reactivity, and thermal properties. J.Am.Oil Chem.Soc. 75(1998), 293-299.
- [10] Bondioli P. The preparation of fatty acid ester by means of catalytic reaction: a Review. Topics in Catalysis.27(2004): 77-82.
- [11] Yanus R., Lye O.T., Razi A. and Basri S. A Simple capillary column GC method for analysis of palm oil-based polyol ester. J.Am.Oil Chem.Soc. 79(2002), 1075-1080.
- [12] Kiriliauskaite V., Bendikiene V. and Juodka B. Synthesis of trimethylolpropane esters of oleic acid by Lipoprime 50T. J Ind Microbiol Biotechnol. (2011).
- [13] Niedzielski E. L. Neopentyl polyol ester lubricants-bulk property Optimization. Ind. Eng. Chem. 15(1976), 54-58.

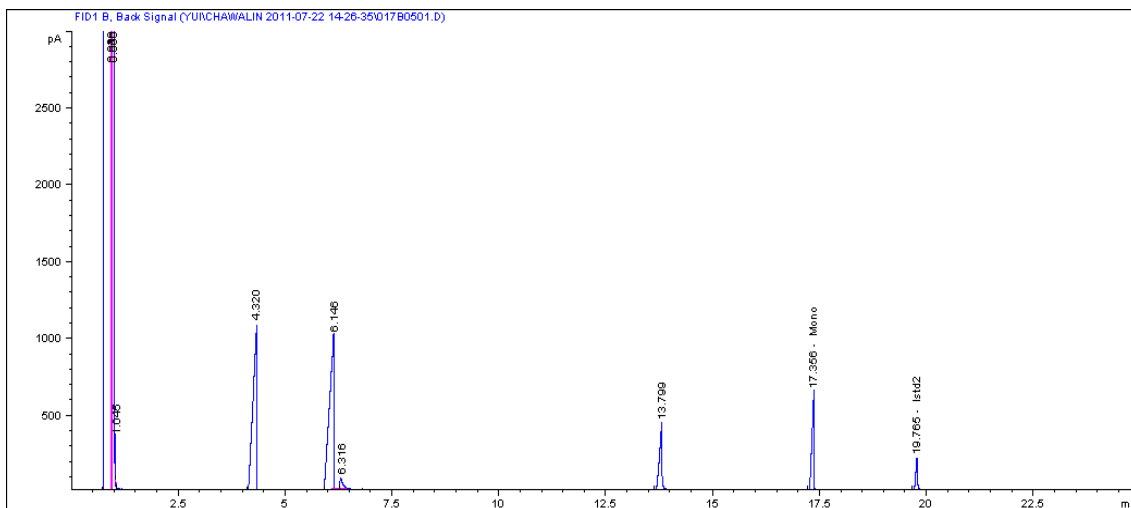
- [14] Yanus R., Fakhru-Razi A., Biak D. R. A. and Iyuke S. E. Kinetic of palm-based methyl esters with trimethylolpropane. J.Am.Oil Chem.Soc. 81(2004), 497-503.
- [15] Solomon T. W. G. Organic chemistry. United States of America: John Wiley&Sons, 1996.
- [16] วรากร มีจันทร์. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากไดโอดีไฮดรอกซีอะลิวมิเนียมสำหรับทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืช, วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบริหารธุรกิจ, ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2550.
- [17] วิโรจน์ บุญอำนวยวิทยา. จลนพลศาสตร์และการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์เคมี. กรุงเทพฯ: ภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยพระจอมเกล้าธนบุรี, 2548.
- [18] Yadav G. D. and Nair J. J. Sulfated zirconia and its modified versions as promising catalysts for industrial processes. Microporous and Mesoporous Materials. 33 (1999), 1–48.
- [19] Matsushashi H., Nakamura H. and Ishihara T. Characterization of sulfated zirconia prepared using reference catalysts and application to several model reactions. Applied Catalysis A: General. 360(2009), 89-97.
- [20] Hino M., Kurashige M., Matsushashi H. and Arata K. The surface structure of sulfated zirconia: Studies of XPS and thermal analysis. Thermochemica Acta. 441(2006), 35–41.
- [21] Qi X., watanabe M., Aida T. M. and Smith R. Sulfated zirconia as a solid acid catalyst for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural. Catalysis Communications. 10(2009), 1771–1775.
- [22] Garcia C.M., Teixeira S., Marciniuk L. and Schuchardt U. Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia. Bioresource Technology. 99(2008), 6608-6613.
- [23] Sun Y., Yuan L., Wang W., Chen C. and Xiao F. S. Mesoporous sulfated zirconia with high catalytic activity in n-butane isomerization. Catalysis Letters. 87(2003), 57-61.
- [24] Satam J. R., Jayaram R. V. Selective procedure for the conversion of alcohols into alkyl iodides with  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  and NaI at room temperature. Catalysis Communications. 9(2008), 1033–1039.

- [25] Li K., Chen L., Wang H., Lin W. and Yan Z. Heteropolyacid salt as self-separation and recyclable catalysts for transesterification of trimethylolpropane. Applied Catalysis A: General. 392(2011), 233-237.
- [26] Sakthivel A, Nakamura R., Komura K. and Sugi Y. Esterification of glycerol by lauric acid over aluminium and zirconium containing mesoporous molecular sieves in supercritical carbon dioxide medium. J. of Supercritical Fluids. 42(2007), 219–225.
- [27] Supercritical fluid. [ออนไลน์]. แหล่งที่มา: <http://www.wikipedia.com> [2554, สิงหาคม 29]
- [28] Gupta R. B., Shim J. Solubility in supercritical carbon dioxide. Boca Raton: CRC press, 2007.



ภาคผนวก

## ภาคผนวก ก

การคำนวณร้อยละประกอบของสารผลิตภัณฑ์และร้อยละการเลือกเกิดสาร  
ผลิตภัณฑ์

รูปที่ ก1 แสดงโครมาโตแกรมที่ได้จากเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี

ตาราง ก1 พื้นที่ใต้พีคที่ได้จากโครมาโตแกรม

เวลา	สาร	พื้นที่ใต้พีค	อัตราส่วน พื้นที่ใต้พีค	ร้อยละประกอบ ของสารผลิตภัณฑ์
4.3	Octanoic acid	6390.9502	1.030342	54.69
6.3	Trimethylolpropane	364.64932	0.058788	3.12
13.7	Monoester	2089.06773	0.336797	17.88
17.3	Diester	2288.28687	0.368915	19.58
19.7	Triester	552.2589	0.089035	4.73
6.1	Internal standard	6202.749	1	-

ก1. การคำนวณหาอัตราส่วนพื้นที่ใต้พีคของสารแต่ละชนิดต่อสารมาตรฐาน

$$\text{Octanoic acid} = \frac{\text{พื้นที่ใต้พีคของกรดออกทานอิก}}{\text{พื้นที่ใต้พีคของสารมาตรฐาน}} = \frac{6390.9502}{6202.749} = 1.030342$$

$$\text{Trimethylolpropane} = \frac{364.64932}{6202.749} = 0.058788$$

$$\begin{aligned} \text{Monoester} &= \frac{2089.06773}{6202.749} = 0.336797 \\ \text{Diester} &= \frac{2288.28687}{6202.749} = 0.368915 \\ \text{Triester} &= \frac{552.2589}{6202.749} = 0.089035 \end{aligned}$$

ผลรวมของอัตราส่วนพื้นที่ที่ได้พีด = 1.883876

### ก2. การคำนวณหาร้อยละองค์ประกอบของสารผลิตภัณฑ์

$$\begin{aligned} \% \text{ Octanoic acid} &= \frac{\text{อัตราส่วนพื้นที่ที่ได้พีดของกรดออกทานอิก} \times 100}{\text{ผลรวมของอัตราส่วนพื้นที่ที่ได้พีด}} \\ &= \frac{1.030342 \times 100}{1.883876} = 54.69 \\ \% \text{ Trimethylolpropane} &= \frac{0.058788 \times 100}{1.883876} = 3.12 \\ \% \text{ Monoester} &= \frac{0.336797 \times 100}{1.883876} = 17.88 \\ \% \text{ Diester} &= \frac{0.368915 \times 100}{1.883876} = 19.58 \\ \% \text{ Triester} &= \frac{0.089035 \times 100}{1.883876} = 4.73 \end{aligned}$$

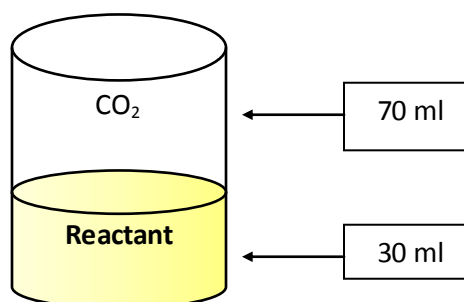
### ก3. การคำนวณหาร้อยละการเลือกเกิดสารผลิตภัณฑ์

$$\begin{aligned} \% \text{selectivity Monoester} &= \frac{\text{เปอร์เซ็นต์โมโนเอสเทอร์} \times 100}{\text{ผลรวมของเปอร์เซ็นต์ของสารผลิตภัณฑ์}} \\ &= \frac{17.88 \times 100}{17.88 + 19.58 + 4.73} = 42.38 \\ \% \text{selectivity Diester} &= \frac{19.58 \times 100}{17.88 + 19.58 + 4.73} = 46.42 \\ \% \text{selectivity Triester} &= \frac{4.73 \times 100}{17.88 + 19.58 + 4.73} = 11.20 \end{aligned}$$

## ภาคผนวก ข

### คำนวณปริมาณสารตั้งต้นที่ใส่ในเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง

เนื่องจากในการทดลองนี้ต้องมีการอัดความดันเริ่มต้นและต้องคำนวณความดันที่ต้องใส่ในเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง ซึ่งปริมาตรที่ใช้ในการอัดแก๊สต้องมีค่าคงที่เพื่อง่ายต่อการคำนวณ จากรูปที่ ข1 แสดงให้เห็นถึงปริมาตรสารตั้งต้นที่ใส่ในเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูงคือ 30 มิลลิลิตร ดังนั้นจะเหลือปริมาตรที่จะอัดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์อยู่ 70 มิลลิลิตร ดังนั้นเราต้องคำนวณปริมาณสารที่ใส่เข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์โดยต้องให้ปริมาตรรวมเป็น 30 มิลลิลิตร



รูปที่ ข1 สารในเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง

#### ตัวอย่างการคำนวณ

มวลโมเลกุลของกรดออกทานอิก 144.21 กรัม/โมล

มวลโมเลกุลของไตรเมทิลอลโพรเพน 134.17 กรัม/โมล

ความหนาแน่นของกรดออกทานอิก 0.910 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร

ความหนาแน่นของไตรเมทิลอลโพรเพน 1.084 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร

ต้องการให้อัตราส่วนโดยโมลของกรดออกทานอิก:ไตรเมทิลอลโพรเพนเป็น 4:1

โดย จำนวนโมลของกรดออกทานอิกที่ใช้เป็น  $4x$  โมล คิดเป็นปริมาตรเท่ากับ

$$\text{ปริมาตรออกทานอิก} = \frac{(4x \text{ mol})(144.21 \text{ g/mol})}{(0.910 \text{ g/cm}^3)}$$

จำนวนโมลของไตรเมทิลอลโพรเพนที่ใช้เป็น  $x$  โมล คิดเป็นปริมาตรเท่ากับ

$$\text{ปริมาตรไตรเมทิลอลโพรเพน} = \frac{(x \text{ mol})(134.17 \text{ g/mol})}{(1.084 \text{ g/cm}^3)}$$

จะได้ ปริมาตรออกทานอิก + ปริมาตรไตรเมทิลอลโพรเพน = 30 มิลลิลิตร

$$\frac{(4X \text{ mol})(144.21 \text{ g/mol})}{(0.910 \text{ g/cm}^3)} + \frac{(X \text{ mol})(134.17 \text{ g/mol})}{(1.084 \text{ g/cm}^3)} = 30 \text{ มิลลิลิตร}$$

$$X = 0.0401 \text{ โมล}$$

∴ ต้องชั่ง กรดออกทานอิก =  $4 \times (0.0401) \text{ โมล} \times 144.21 \text{ กรัม/โมล} = 23.14 \text{ กรัม}$

ไตรเมทิลอลโพรเพน =  $0.0401 \text{ โมล} \times 134.17 \text{ กรัม/โมล} = 5.38 \text{ กรัม}$

## ภาคผนวก ค

### คำนวณปริมาตรโมลาร์ของคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิและความดันในการ ทำปฏิกิริยา

เนื่องจากการทำปฏิกิริยาในระบบปิด เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ความดันในระบบจะมีค่าเพิ่มมากขึ้น ดังนั้นในการทดลองที่ต้องการความดันค่าหนึ่ง ณ อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา จะต้องมีการคำนวณถึงปริมาณของแก๊สที่อัดเข้าไป

การคำนวณปริมาตรโมลาร์โดยใช้สมการสถานะเป็นอีกวิธีหนึ่งที่ใช้ในการหาปริมาณแก๊สที่ใช้ โดยในการทดลองนี้จะใช้สมการสถานะ ของ เรดลิช-กวง-ไซฟ ซึ่งมีสมการที่ต้องใช้ดังนี้

$$\text{จาก } P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha}{V(V+b)}$$

$$a = \frac{0.4278R^2T_c^2}{P_c}$$

$$b = \frac{0.0867RT_c}{P_c}$$

$$S = 0.48508 + 1.55171\omega - 0.15613\omega^2$$

$$A = [1 + S(1 - \sqrt{T})]^2$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad , \quad P = \frac{P}{P_c}$$

#### ตัวอย่างการคำนวณ

ปริมาตรโมลาร์ของคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 403 K ความดัน 100 บาร์

ตารางที่ ค1 สมบัติทางกายภาพของคาร์บอนไดออกไซด์

MW	$T_b$ (K)	$T_c$ (K)	$P_c$ (atm)	$V_c$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$Z_c$	$\omega$
44.01	194.7	304.2	72.8	94	0.274	0.225

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha}{V(V+b)}$$

$$a = \frac{0.4278R^2T_c^2}{P_c} = 370990.3$$

$$b = \frac{0.0867RT_c}{P_c} = 0.029727$$

$$S = 0.48508 + 1.55171\omega - 0.15613\omega^2 \\ = 0.826311$$

$$\alpha = [1 + S(1 - \sqrt{T})]^2 = 0.766032$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} = 1.324786$$

นำค่าของตัวแปรที่ได้ทั้งหมดแทนค่าลงในสมการหา P

$$100000 = \frac{(8314.3)(304)}{V-0.029727} - \frac{(370990)(0.766032)}{V(V+0.029727)}$$

ทำการเดาค่า V ด้วยวิธีการลองผิดลองถูก จะได้

$$V = 0.2836 \text{ ม}^3/\text{กิโลโมล}$$

เมื่อได้ค่า V แล้ว นำ V กลับเข้าไปแทนในสมการหา P อีกครั้ง เพื่อคำนวณ P ที่อุณหภูมิ 298 K

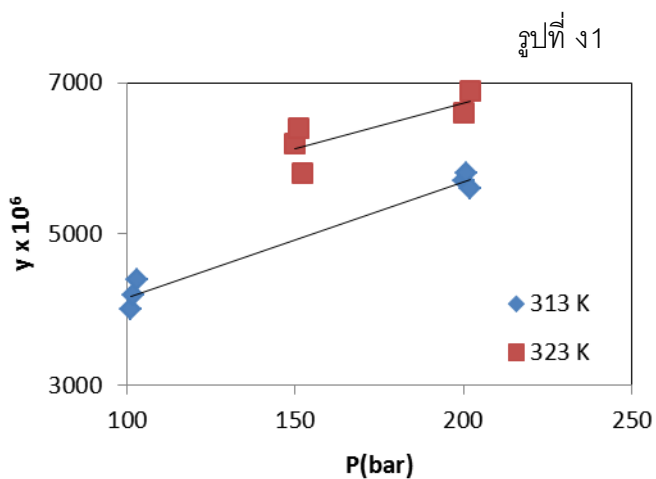
$$P = 65.61 \text{ บาร์}$$

## ภาคผนวก ง

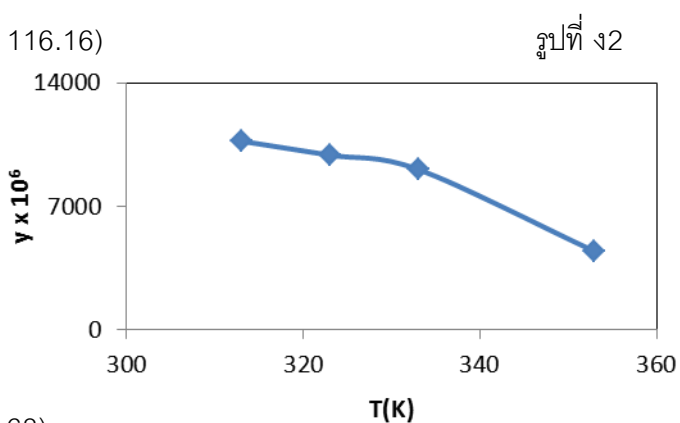
## กราฟความสามารถในการละลายของสารในคาร์บอนไดออกไซด์

ตาราง ง1 น้ำ (H<sub>2</sub>O; MW = 18.02)

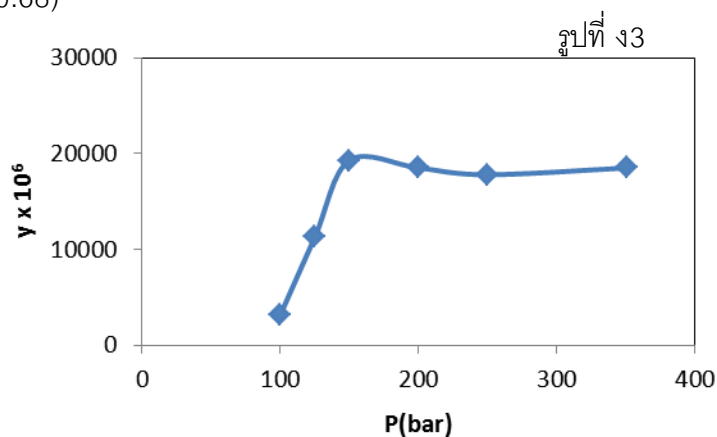
T(K)	P(bar)	y x 10 <sup>6</sup>
313	101	4000
	102	4200
	103	4400
	200	5700
	201	5800
323	150	6200
	151	6400
	152	5800
323	200	6600
	202	6900

ตาราง ง2 Hexanoic acid (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>; MW = 116.16)

P(bar)	T(K)	y x 10 <sup>6</sup>
123	313	10700
	323	9910
333	333	9100
	353	4450

ตาราง ง3 Trilauruin (C<sub>27</sub>H<sub>50</sub>O<sub>6</sub>; MW = 470.68)

T(K)	P(bar)	y x 10 <sup>6</sup>
313.2	100	3160
	125	11300
	150	19300
	200	18500
351	250	17800
	351	18500

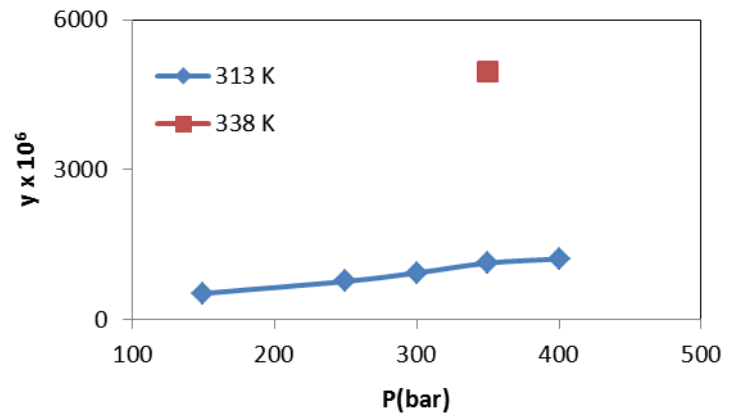




ตาราง ง4 Monolaurin ( $C_{15}H_{30}O_4$ ; MW = 274.40)

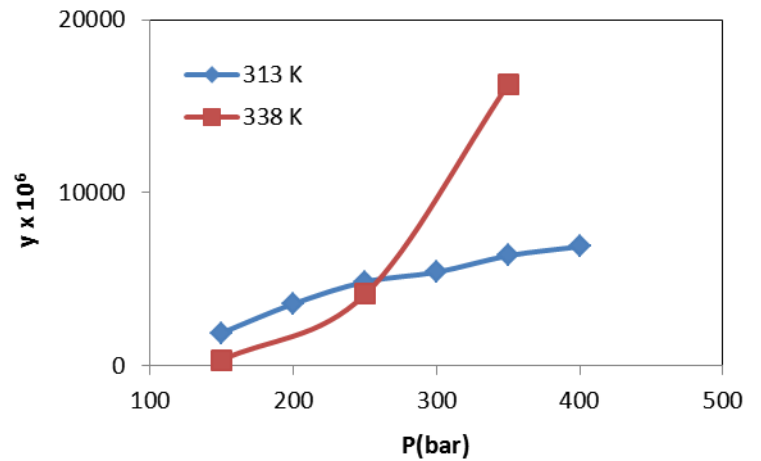
รูปที่ ง4

T(K)	P(bar)	y x10 <sup>6</sup>
313	150	521
	250	763
	300	932
	350	1129
	400	1211
338	350	4974

ตาราง ง5 Dilaurin ( $C_{27}H_{52}O_5$ ; MW = 456.7)

รูปที่ ง5

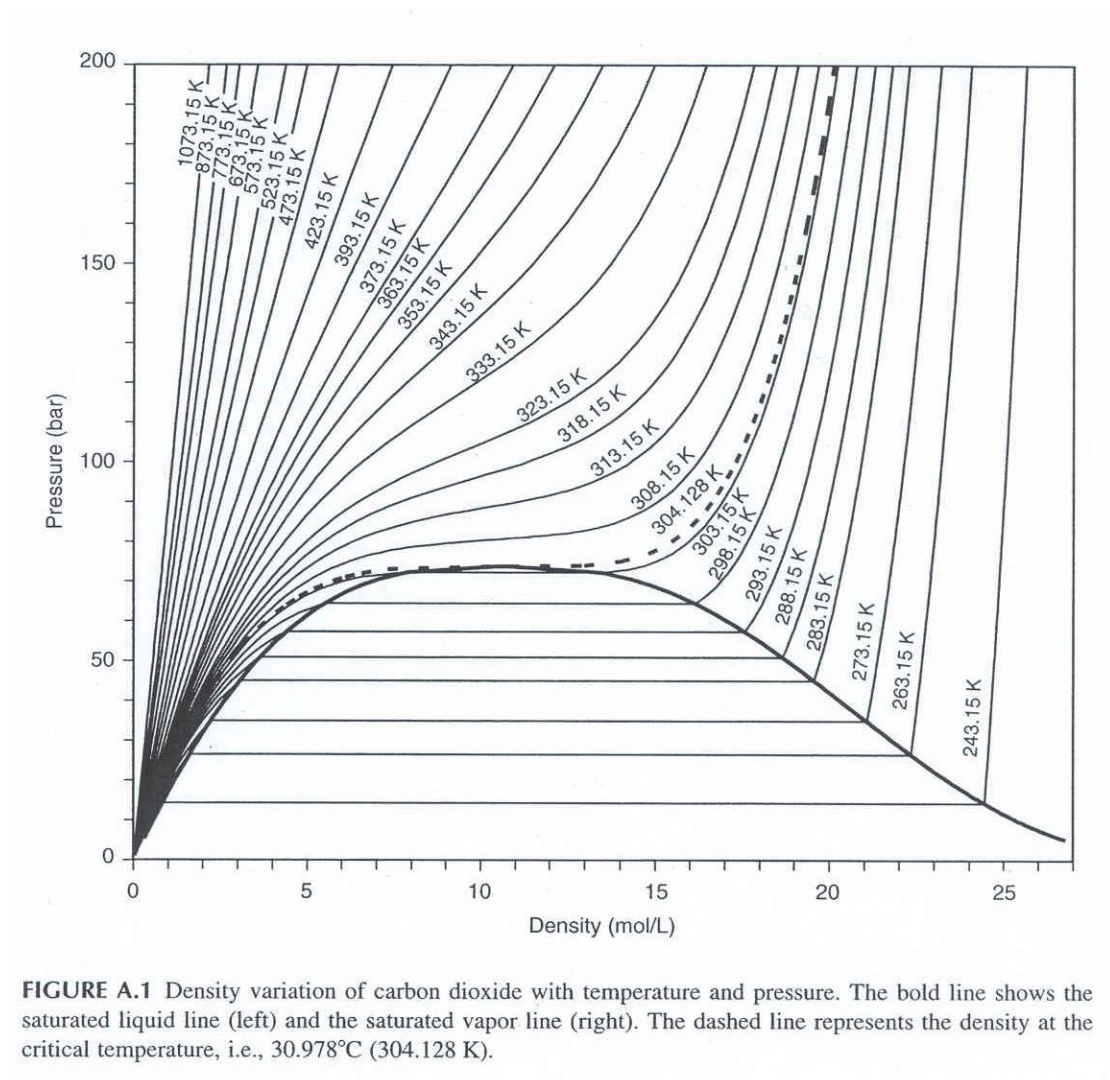
T(K)	P(bar)	y x10 <sup>6</sup>
313	150	1886
	200	3571
	250	4837
	300	5400
	350	6350
	400	6875
338	150	322
	250	4116
	350	16277



## ภาคผนวก จ

## ข้อมูลความหนาแน่นของคาร์บอนไดออกไซด์

ข้อมูลความหนาแน่นของคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิและความดันต่างๆเพื่อใช้ในการหาข้อมูลประกอบการอภิปรายนำมาจากหนังสือ Solubility in supercritical carbon dioxide ของ Ram B. Gupta และ Jae-jin Chim [28]



**TABLE A.1**  
**Density of Saturated Carbon Dioxide versus Temperature<sup>a</sup>**

<i>T</i> (°C)	<i>T</i> (K)	<i>P</i> (bar)	Density (mol/L)	
			Sat'd Liq.	Sat'd Vap.
-56.558	216.59	5.18	26.777	0.31268
-56	217.15	5.31	26.732	0.3200
-55	218.15	5.54	26.650	0.3334
-54	219.15	5.78	26.568	0.3473
-53	220.15	6.03	26.485	0.3616
-52	221.15	6.29	26.402	0.3764
-51	222.15	6.55	26.318	0.3916
-50	223.15	6.82	26.234	0.4073
-49	224.15	7.10	26.150	0.4235
-48	225.15	7.39	26.065	0.4402
-47	226.15	7.69	25.979	0.4574
-46	227.15	8.00	25.894	0.4752
-45	228.15	8.32	25.807	0.4935
-44	229.15	8.64	25.720	0.5123
-43	230.15	8.98	25.633	0.5317
-42	231.15	9.33	25.545	0.5517
-41	232.15	9.68	25.457	0.5723
-40	233.15	10.05	25.368	0.5935
-39	234.15	10.42	25.278	0.6154
-38	235.15	10.81	25.188	0.6378
-37	236.15	11.20	25.097	0.6610
-36	237.15	11.61	25.006	0.6848
-35	238.15	12.02	24.914	0.7093
-34	239.15	12.45	24.821	0.7345
-33	240.15	12.89	24.727	0.7605
-32	241.15	13.34	24.633	0.7872
-31	242.15	13.80	24.539	0.8147
-30	243.15	14.28	24.443	0.8430
-29	244.15	14.76	24.347	0.8720
-28	245.15	15.26	24.250	0.9020
-27	246.15	15.77	24.152	0.9328
-26	247.15	16.29	24.053	0.9645
-25	248.15	16.83	23.953	0.9971
-24	249.15	17.38	23.853	1.0306
-23	250.15	17.94	23.752	1.0651
-22	251.15	18.51	23.649	1.1006
-21	252.15	19.10	23.546	1.1371
-20	253.15	19.70	23.442	1.1747
-19	254.15	20.31	23.336	1.2134
-18	255.15	20.94	23.230	1.2532
-17	256.15	21.58	23.122	1.2942
-16	257.15	22.24	23.014	1.3364
-15	258.15	22.91	22.904	1.3799
-14	259.15	23.59	22.792	1.4246
-13	260.15	24.29	22.680	1.4707
-12	261.15	25.01	22.566	1.5182
-11	262.15	25.74	22.451	1.5671

(continued)

TABLE A.1—Continued

<i>T</i> (°C)	<i>T</i> (K)	<i>P</i> (bar)	Density (mol/L)	
			Sat'd Liq.	Sat'd Vap.
-10	263.15	26.49	22.334	1.6175
-9	264.15	27.25	22.216	1.6694
-8	265.15	28.03	22.096	1.7230
-6	267.15	29.63	21.852	1.8353
-5	268.15	30.46	21.727	1.8941
-4	269.15	31.30	21.600	1.9548
-3	270.15	32.16	21.472	2.0176
-2	271.15	33.04	21.341	2.0824
-1	272.15	33.94	21.208	2.1494
0	273.15	34.85	21.073	2.2188
1	274.15	35.78	20.936	2.2905
2	275.15	36.73	20.796	2.3648
3	276.15	37.70	20.653	2.4418
4	277.15	38.69	20.508	2.5216
5	278.15	39.70	20.360	2.6044
6	279.15	40.72	20.208	2.6905
7	280.15	41.77	20.054	2.7799
8	281.15	42.83	19.895	2.8730
9	282.15	43.92	19.733	2.9699
10	283.15	45.02	19.567	3.0711
11	284.15	46.15	19.396	3.1767
12	285.15	47.30	19.220	3.2871
13	286.15	48.47	19.039	3.4029
14	287.15	49.66	18.853	3.5244
15	288.15	50.87	18.660	3.6521
16	289.15	52.11	18.460	3.7868
17	290.15	53.37	18.252	3.9293
18	291.15	54.65	18.036	4.0803
19	292.15	55.96	17.810	4.2410
20	293.15	57.29	17.573	4.4127
21	294.15	58.65	17.323	4.5971
22	295.15	60.03	17.059	4.7963
23	296.15	61.44	16.777	5.0130
24	297.15	62.88	16.474	5.2510
25	298.15	64.34	16.144	5.5154
26	299.15	65.84	15.780	5.8138
27	300.15	67.36	15.368	6.1581
28	301.15	68.92	14.889	6.5691
29	302.15	70.51	14.300	7.0900
30	303.15	72.14	13.481	7.8415
30.978	304.13	73.77	10.625	10.625

<sup>a</sup> The densities as well as critical properties and the triple point of carbon dioxide were obtained from Chemistry Webbook, NIST (<http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>, July 2005).

**TABLE A.2**  
**Density of Saturated Carbon Dioxide versus Pressure<sup>a</sup>**

<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (°C)	<i>T</i> (K)	Density (mol/L)	
			Sat'd Liq.	Sat'd Vap.
5.18	-56.558	216.59	26.777	0.3127
5.5	-55.17	217.98	26.664	0.3311
6	-53.12	220.04	26.494	0.3599
7	-51.19	221.96	26.334	0.3887
7	-49.37	223.78	26.181	0.4175
8	-47.65	225.51	26.035	0.4463
8	-46.01	227.15	25.894	0.4751
9	-44.44	228.71	25.759	0.5040
9	-42.94	230.21	25.628	0.5329
10	-41.50	231.65	25.501	0.5619
10	-40.12	233.03	25.379	0.5909
11	-37.50	235.65	25.143	0.6492
12	-35.06	238.09	24.919	0.7079
13	-32.76	240.39	24.705	0.7669
14	-30.58	242.57	24.499	0.8264
15	-28.52	244.63	24.300	0.8863
16	-26.56	246.59	24.108	0.9467
17	-24.68	248.47	23.922	1.0076
18	-22.89	250.26	23.740	1.0691
19	-21.16	251.99	23.563	1.1312
20	-19.50	253.65	23.389	1.1938
21	-17.90	255.25	23.219	1.2572
22	-16.36	256.79	23.053	1.3212
23	-14.86	258.29	22.889	1.3859
24	-13.42	259.73	22.727	1.4513
25	-12.01	261.14	22.568	1.5175
26	-10.65	262.50	22.410	1.5846
27	-9.32	263.83	22.255	1.6524
28	-8.03	265.12	22.101	1.7211
29	-6.78	266.37	21.948	1.7908
30	-5.55	267.60	21.796	1.8614
31	-4.36	268.79	21.646	1.9330
32	-3.19	269.96	21.496	2.0056
33	-2.05	271.10	21.347	2.0793
34	-0.93	272.22	21.199	2.1541
35	0.16	273.31	21.051	2.2301
36	1.23	274.38	20.904	2.3074
37	2.28	275.43	20.757	2.3859
38	3.30	276.45	20.609	2.4658
39	4.31	277.46	20.462	2.5471
40	5.30	278.45	20.315	2.6299
41	6.27	279.42	20.167	2.7142
42	7.22	280.37	20.019	2.8002
43	8.16	281.31	19.870	2.8880
44	9.08	282.23	19.720	2.9775
45	9.98	283.13	19.570	3.0690

(continued)

TABLE A.2—Continued

<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (°C)	<i>T</i> (K)	Density (mol/L)	
			Sat'd Liq.	Sat'd Vap.
46	10.87	284.02	19.418	3.1626
47	11.74	284.89	19.266	3.2583
48	12.60	285.75	19.112	3.3563
49	13.45	286.60	18.956	3.4568
50	14.28	287.43	18.798	3.5600
51	15.11	288.26	18.639	3.6659
52	15.91	289.06	18.477	3.7749
53	16.71	289.86	18.313	3.8871
54	17.50	290.65	18.146	4.0029
55	18.27	291.42	17.976	4.1225
56	19.03	292.18	17.803	4.2462
57	19.78	292.93	17.625	4.3745
58	20.53	293.68	17.444	4.5078
59	21.26	294.41	17.257	4.6467
60	21.98	295.13	17.065	4.7917
61	22.69	295.84	16.867	4.9437
62	23.39	296.54	16.661	5.1035
63	24.08	297.23	16.447	5.2723
64	24.77	297.92	16.223	5.4514
65	25.44	298.59	15.988	5.6427
66	26.11	299.26	15.738	5.8485
67	26.77	299.92	15.470	6.0720
68	27.41	300.56	15.181	6.3179
69	28.05	301.20	14.862	6.5930
70	28.68	301.83	14.504	6.9083
71	29.30	302.45	14.086	7.2839
72	29.92	303.07	13.565	7.7630
73	30.52	303.67	12.812	8.4780
73.77	30.978	304.13	10.625	10.625

<sup>a</sup> The densities as well as critical properties and the triple point of carbon dioxide were obtained from Chemistry Webbook, NIST (<http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>, July 2005).

TABLE A.3  
Density of Carbon Dioxide in the Single-Phase Region, mol/L

P (bar)	Temperature (°C) (Temperature (K))													
	-56.56 (216.59)	-55 (218.15)	-50 (223.15)	-45 (228.15)	-40 (233.15)	-35 (238.15)	-30 (243.15)	-25 (248.15)	-20 (253.15)	-15 (258.15)	-10 (263.15)	-5 (268.15)	0 (273.15)	
1	0.3127	0.0559	0.0546	0.0534	0.0522	0.0510	0.0500	0.0489	0.0479	0.0470	0.0461	0.0452	0.0443	
5		0.2980	0.2895	0.2815	0.2741	0.2671	0.2605	0.2544	0.2485	0.2430	0.2377	0.2327	0.2279	
10		26.672	26.251	25.817	25.904	0.5714	0.5540	0.5381	0.5233	0.5096	0.4968	0.4848	0.4735	
15		26.696	26.278	25.847	25.400	24.935	24.449	0.8635	0.8342	0.8077	0.7836	0.7614	0.7409	
20		26.720	26.304	25.876	25.432	24.971	24.489	23.982	23.445	1.1505	1.1080	1.0703	1.0363	
25		26.744	26.33	25.904	25.464	25.006	24.529	24.028	23.497	22.929	1.4886	1.4247	1.3695	
30		26.768	26.356	25.933	25.495	25.041	24.568	24.072	23.548	22.988	22.384	1.8499	1.7572	
35		26.791	26.382	25.961	25.526	25.076	24.607	24.115	23.597	23.046	22.453	21.804	21.076	
40		26.815	26.407	25.989	25.557	25.11	24.645	24.158	23.646	23.103	22.52	21.885	21.18	
45		26.838	26.433	26.016	25.587	25.143	24.682	24.2	23.694	23.158	22.585	21.963	21.277	
50		26.861	26.458	26.044	25.617	25.177	24.719	24.242	23.741	23.212	22.648	22.039	21.371	
52		26.87	26.468	26.055	25.629	25.19	24.734	24.258	23.76	23.233	22.673	22.068	21.407	
54		26.879	26.478	26.066	25.641	25.203	24.748	24.275	23.778	23.254	22.697	22.097	21.442	
56		26.888	26.487	26.076	25.653	25.216	24.763	24.291	23.797	23.275	22.721	22.126	21.477	
58		26.897	26.497	26.087	25.665	25.229	24.777	24.307	23.815	23.296	22.745	22.154	21.511	
60		26.906	26.507	26.098	25.677	25.242	24.792	24.323	23.833	23.317	22.769	22.182	21.545	
62		26.915	26.517	26.108	25.688	25.255	24.806	24.339	23.851	23.337	22.793	22.21	21.579	
64		26.924	26.527	26.119	25.7	25.268	24.82	24.355	23.868	23.357	22.816	22.237	21.611	
66		26.933	26.536	26.13	25.712	25.28	24.834	24.37	23.886	23.377	22.839	22.264	21.644	
68		26.942	26.546	26.14	25.723	25.293	24.848	24.386	23.904	23.397	22.862	22.291	21.675	
69		26.946	26.551	26.146	25.729	25.3	24.855	24.394	23.912	23.407	22.873	22.304	21.691	
70		26.951	26.556	26.151	25.735	25.306	24.862	24.402	23.921	23.417	22.885	22.318	21.707	
71		26.955	26.561	26.156	25.74	25.312	24.869	24.409	23.939	23.427	22.896	22.331	21.722	
72		26.96	26.565	26.161	25.746	25.318	24.876	24.417	23.939	23.437	22.907	22.344	21.738	
73		26.964	26.57	26.167	25.752	25.325	24.883	24.425	23.947	23.446	22.918	22.357	21.753	
74		26.969	26.575	26.172	25.758	25.331	24.89	24.433	23.956	23.456	22.929	22.369	21.768	
75		26.973	26.58	26.177	25.763	25.337	24.897	24.44	23.964	23.466	22.94	22.382	21.783	
76		26.977	26.585	26.182	25.769	25.343	24.904	24.448	23.973	23.475	22.951	22.395	21.798	
77		26.982	26.589	26.187	25.775	25.35	24.911	24.455	23.981	23.485	22.962	22.408	21.813	
78		26.986	26.594	26.193	25.78	25.356	24.918	24.463	23.990	23.495	22.973	22.42	21.828	

79	26.599	26.198	25.786	25.362	24.924	24.471	23.998	23.504	22.984	22.433	21.843
80	26.604	26.203	25.792	25.368	24.931	24.478	24.007	23.514	22.995	22.445	21.857
81	26.613	26.213	25.803	25.381	24.945	24.493	24.024	23.533	23.016	22.47	21.886
82	26.623	26.223	25.814	25.393	24.958	24.508	24.04	23.551	23.038	22.495	21.915
83	26.632	26.234	25.825	25.405	24.972	24.523	24.057	23.570	23.059	22.519	21.943
84	26.641	26.244	25.836	25.417	24.985	24.538	24.073	23.588	23.08	22.543	21.971
85	26.651	26.254	25.847	25.429	24.998	24.553	24.09	23.607	23.101	22.567	21.999
86	26.66	26.264	25.858	25.441	25.012	24.567	24.106	23.625	23.121	22.59	22.026
87	26.669	26.274	25.869	25.453	25.025	24.582	24.122	23.643	23.142	22.614	22.053
88	26.679	26.284	25.88	25.465	25.038	24.596	24.138	23.661	23.162	22.637	22.08
89	26.688	26.294	25.891	25.477	25.051	24.611	24.154	23.679	23.182	22.66	22.106
90	26.697	26.304	25.902	25.489	25.064	24.625	24.17	23.697	23.202	22.682	22.133
91	26.72	26.329	25.929	25.519	25.096	24.661	24.209	23.741	23.251	22.738	22.197
92	26.743	26.354	25.956	25.548	25.128	24.696	24.248	23.784	23.3	22.793	22.259
93	26.765	26.378	25.982	25.577	25.16	24.73	24.286	23.826	23.347	22.847	22.32
94	26.788	26.403	26.009	25.605	25.191	24.765	24.324	23.868	23.394	22.899	22.38
95	26.81	26.427	26.035	25.634	25.222	24.798	24.361	23.909	23.44	22.951	22.438
96	26.832	26.451	26.061	25.662	25.252	24.832	24.398	23.95	23.485	23.001	22.495
97	26.854	26.474	26.086	25.689	25.283	24.865	24.434	23.99	23.529	23.051	22.551
98	26.876	26.498	26.112	25.717	25.313	24.898	24.47	24.029	23.573	23.099	22.606
99	26.898	26.521	26.137	25.744	25.342	24.93	24.506	24.068	23.616	23.147	22.659
100	26.919	26.544	26.162	25.771	25.372	24.962	24.541	24.107	23.659	23.194	22.712
101	26.962	26.59	26.211	25.825	25.429	25.025	24.609	24.182	23.741	23.286	22.814
102	27.004	26.635	26.26	25.877	25.486	25.086	24.676	24.255	23.822	23.375	22.912
103	27.045	26.68	26.308	25.929	25.542	25.147	24.742	24.327	23.9	23.461	23.007
104	27.086	26.723	26.355	25.979	25.597	25.206	24.806	24.397	23.976	23.544	23.099
105	27.127	26.767	26.401	26.029	25.65	25.264	24.869	24.465	24.051	23.625	23.188
106	27.166	26.809	26.447	26.078	25.703	25.321	24.931	24.532	24.123	23.704	23.274
107	27.206	26.852	26.492	26.127	25.755	25.377	24.991	24.597	24.194	23.781	23.358
108	27.245	26.893	26.536	26.174	25.806	25.432	25.05	24.661	24.263	23.856	23.44
109	27.283	26.934	26.58	26.221	25.856	25.486	25.108	24.723	24.331	23.93	23.519
110	27.321	26.975	26.623	26.267	25.906	25.539	25.165	24.785	24.397	24.001	23.597
111	27.359	27.015	26.666	26.313	25.955	25.591	25.221	24.845	24.461	24.071	23.672
112	27.396	27.054	26.708	26.358	26.003	25.642	25.276	24.904	24.525	24.139	23.746
113	27.433	27.093	26.75	26.402	26.05	25.693	25.33	24.962	24.587	24.206	23.818
114	27.469	27.132	26.791	26.446	26.096	25.742	25.383	25.018	24.648	24.271	23.888
115	27.505	27.17	26.831	26.489	26.142	25.791	25.435	25.074	24.708	24.335	23.957

(continued)



TABLE A.3—Continued

P (bar)	Temperature (°C) (Temperature (K))												
	-56.56 (216.59)	-55 (218.15)	-50 (223.15)	-45 (228.15)	-40 (233.15)	-35 (238.15)	-30 (243.15)	-25 (248.15)	-20 (253.15)	-15 (258.15)	-10 (263.15)	-5 (268.15)	0 (273.15)
320							26.232	25.887	25.537	25.183	24.824	24.46	24.09
340			27.576	27.245	26.911	26.574	26.32	25.98	25.636	25.288	24.936	24.579	24.218
360				27.319	26.989	26.656	26.32	25.98	25.636	25.288	24.936	24.579	24.218
380				27.39	27.065	26.737	26.405	26.07	25.732	25.39	25.045	24.695	24.34
400				27.461	27.139	26.815	26.488	26.158	25.825	25.489	25.149	24.806	24.459
420				27.53	27.212	26.892	26.569	26.244	25.916	25.585	25.251	24.914	24.573
440				27.597	27.283	26.967	26.649	26.328	26.005	25.679	25.35	25.018	24.684
460				27.663	27.353	27.041	26.726	26.41	26.091	25.77	25.446	25.12	24.791
480				27.729	27.421	27.112	26.802	26.489	26.175	25.858	25.539	25.218	24.895
500				27.792	27.488	27.183	26.876	26.567	26.257	25.944	25.63	25.314	24.995
520				27.855	27.554	27.252	26.949	26.643	26.337	26.029	25.719	25.407	25.093
540				28.007	27.714	27.419	27.124	26.827	26.529	26.231	25.931	25.629	25.327
600					27.866	27.579	27.291	27.002	26.712	26.422	26.131	25.838	25.546
650					28.013	27.732	27.45	27.169	26.886	26.603	26.32	26.036	25.752
700					28.154	27.879	27.603	27.328	27.052	26.776	26.5	26.224	25.948
750					28.29	28.02	27.75	27.481	27.211	26.942	26.672	26.403	26.133
800					28.421	28.156	27.892	27.628	27.364	27.1	26.837	26.574	26.311
850						28.288	28.028	27.769	27.511	27.252	26.995	26.737	26.48
900						28.415	28.16	27.906	27.652	27.399	27.146	26.894	26.642
950						28.538	28.288	28.038	27.789	27.54	27.292	27.045	26.798
1000						28.658	28.411	28.166	27.921	27.676	27.433	27.19	26.948
1100						28.887	28.648	28.409	28.172	27.936	27.701	27.466	27.233
1200							28.871	28.64	28.409	28.18	27.952	27.725	27.499
1300							29.083	28.858	28.634	28.411	28.189	27.968	27.749
1400							29.285	29.065	28.847	28.63	28.414	28.199	27.986
1500								29.263	29.05	28.838	28.627	28.418	28.21
1600								29.453	29.244	29.037	28.831	28.627	28.424
1700								29.635	29.43	29.227	29.026	28.826	28.628
1800									29.609	29.41	29.213	29.017	28.823
1900									29.781	29.586	29.393	29.201	29.01
2000									29.947	29.756	29.566	29.377	29.191

P (bar)	Temperature (°C) (Temperature (K))															
	5 (278.15)	10 (283.15)	15 (288.15)	20 (293.15)	24 (297.15)	26 (299.15)	28 (301.15)	30 (303.15)	32 (305.15)	34 (307.15)	36 (309.15)	38 (311.15)	40 (313.15)			
1	0.0435	0.0427	0.0420	0.0412	0.0407	0.0404	0.0401	0.0399	0.0396	0.0393	0.0391	0.0388	0.0386			
5	0.2233	0.2190	0.2148	0.2108	0.2077	0.2062	0.2047	0.2032	0.2018	0.2004	0.1990	0.1976	0.1962			
10	0.4628	0.4527	0.4431	0.4340	0.4270	0.4236	0.4203	0.4170	0.4138	0.4106	0.4075	0.4045	0.4015			
15	0.7218	0.7040	0.6873	0.6716	0.6597	0.6539	0.6483	0.6428	0.6374	0.6321	0.6269	0.6218	0.6168			
20	1.0054	0.9770	0.9508	0.9265	0.9082	0.8994	0.8908	0.8825	0.8743	0.8664	0.8586	0.8510	0.8436			
25	1.3208	1.2773	1.2379	1.2020	1.1753	1.1627	1.1503	1.1384	1.1268	1.1155	1.1045	1.0938	1.0834			
30	1.6800	1.6135	1.5552	1.5032	1.4653	1.4474	1.4302	1.4136	1.3975	1.3819	1.3669	1.3523	1.3381			
35	2.1044	2.0000	1.9125	1.8373	1.7837	1.7588	1.7349	1.7121	1.6902	1.6691	1.6488	1.6292	1.6103			
40	2.0368	2.4634	2.3266	2.2152	2.1388	2.1039	2.0709	2.0395	2.0097	1.9813	1.9541	1.9281	1.9032			
45	20.498	3.0679	2.8294	2.6559	2.5436	2.4938	2.4474	2.4040	2.3632	2.3247	2.2883	2.2537	2.2208			
50	20.619	19.737	3.5020	3.1958	3.0208	2.9468	2.8796	2.8180	2.7610	2.7082	2.6588	2.6124	2.5688			
52	20.665	19.801	18.717	3.4563	3.2406	3.1523	3.0733	3.0016	2.9360	2.8755	2.8195	2.7672	2.7182			
54	20.71	19.863	18.813	3.7573	3.4836	3.3765	3.2823	3.1982	3.1221	3.0526	2.9887	2.9295	2.8743			
56	20.754	19.922	18.904	4.1214	3.7570	3.6240	3.5101	3.4102	3.3211	3.2408	3.1675	3.1002	3.0380			
58	20.798	19.98	18.99	17.631	4.0731	3.9025	3.7615	3.6411	3.5357	3.4419	3.3575	3.2806	3.2100			
60	20.84	20.036	19.072	17.783	4.4548	4.2238	4.0438	3.8955	3.7690	3.6584	3.5603	3.4719	3.3915			
62	20.881	20.09	19.15	17.921	4.9560	4.6100	4.3685	4.1804	4.0255	3.8934	3.7782	3.6758	3.5838			
64	20.922	20.143	19.225	18.047	16.631	5.1107	4.7563	4.5067	4.3118	4.1511	4.0141	3.8946	3.7884			
66	20.962	20.195	19.296	18.163	16.868	15.817	5.2509	4.8932	4.6380	4.4377	4.2722	4.1309	4.0075			
68	21.001	20.245	19.365	18.271	17.068	16.187	5.9853	5.3773	5.0207	4.7621	4.5578	4.3883	4.2434			
69	21.02	20.269	19.399	18.323	17.158	16.335	14.925	5.6809	5.2419	4.9427	4.7133	4.5265	4.3687			
70	21.039	20.293	19.432	18.373	17.243	16.467	15.269	6.0568	5.4910	5.1388	4.8790	4.6720	4.4995			
71	21.058	20.317	19.464	18.422	17.324	16.587	15.522	6.5710	5.7779	5.3540	5.0565	4.8256	4.6364			
72	21.077	20.341	19.496	18.469	17.400	16.697	15.728	7.5414	6.1201	5.5932	5.2480	4.9887	4.7802			
73	21.095	20.364	19.527	18.515	17.473	16.799	15.904	14.266	6.5514	5.8635	5.4563	5.1625	4.9315			
74	21.114	20.388	19.557	18.56	17.542	16.895	16.058	14.711	7.1573	6.1764	5.6851	5.3487	5.0914			
75	21.132	20.41	19.588	18.604	17.609	16.984	16.196	15.022	8.3147	6.5507	5.9396	5.5496	5.2609			
76	21.15	20.433	19.617	18.646	17.673	17.069	16.321	15.267	12.668	7.0221	6.2271	5.7680	5.4415			
77	21.168	20.455	19.647	18.688	17.734	17.149	16.436	15.471	13.673	7.6694	6.5586	6.0074	5.6348			
78	21.186	20.478	19.676	18.729	17.794	17.226	16.543	15.648	14.183	8.7175	6.9517	6.2728	5.8429			
79	21.204	20.499	19.704	18.768	17.851	17.299	16.642	15.804	14.539	10.758	7.4353	6.5709	6.0684			
80	21.221	20.521	19.732	18.807	17.907	17.368	16.736	15.945	14.818	12.417	8.0606	6.9108	6.3144			

(continued)

TABLE A.3—Continued

P (bar)	Temperature (°C) (Temperature (K))												
	5 (278.15)	10 (283.15)	15 (288.15)	20 (293.15)	24 (297.15)	26 (299.15)	28 (301.15)	30 (303.15)	32 (305.15)	34 (307.15)	36 (309.15)	38 (311.15)	40 (313.15)
82	21.256	20.564	19.787	18.883	18.013	17.5	16.908	16.191	15.245	13.728	10.119	7.7742	6.8860
84	21.29	20.606	19.84	18.956	18.113	17.622	17.063	16.403	15.574	14.401	12.267	9.0382	7.6054
86	21.324	20.647	19.893	19.026	18.208	17.736	17.206	16.591	15.844	14.862	13.366	10.742	8.5423
88	21.357	20.687	19.943	19.093	18.298	17.844	17.337	16.759	16.075	15.217	14.032	12.165	9.7501
90	21.39	20.727	19.993	19.159	18.384	17.945	17.46	16.912	16.277	15.507	14.508	13.086	11.032
92	21.422	20.766	20.041	19.222	18.466	18.042	17.575	17.053	16.458	15.754	14.879	13.716	12.089
94	21.454	20.804	20.089	19.283	18.546	18.133	17.683	17.184	16.622	15.970	15.185	14.189	12.869
96	21.485	20.841	20.135	19.343	18.621	18.221	17.785	17.307	16.772	16.163	15.445	14.567	13.451
98	21.516	20.878	20.181	19.401	18.695	18.304	17.882	17.422	16.912	16.337	15.673	14.881	13.908
100	21.546	20.915	20.225	19.457	18.765	18.385	17.975	17.53	17.041	16.496	15.875	15.151	14.283
105	21.621	21.003	20.332	19.592	18.932	18.573	18.189	17.778	17.332	16.844	16.304	15.696	15
110	21.693	21.089	20.435	19.719	19.086	18.745	18.383	17.998	17.586	17.141	16.657	16.124	15.531
115	21.764	21.171	20.533	19.839	19.23	18.904	18.561	18.198	17.812	17.4	16.957	16.478	15.955
120	21.832	21.25	20.627	19.952	19.365	19.053	18.725	18.381	18.017	17.631	17.221	16.782	16.309
125	21.899	21.328	20.718	20.061	19.493	19.192	18.878	18.549	18.204	17.841	17.456	17.049	16.614
130	21.964	21.402	20.805	20.165	19.614	19.323	19.021	18.706	18.377	18.032	17.669	17.287	16.883
135	22.027	21.475	20.889	20.264	19.729	19.447	19.156	18.853	18.537	18.208	17.864	17.503	17.124
140	22.089	21.546	20.971	20.359	19.838	19.565	19.283	18.991	18.688	18.372	18.044	17.701	17.343
145	22.149	21.614	21.05	20.451	19.943	19.678	19.404	19.121	18.829	18.526	18.211	17.884	17.543
150	22.208	21.681	21.126	20.54	20.044	19.785	19.519	19.245	18.962	18.67	18.367	18.054	17.729
160	22.323	21.81	21.273	20.708	20.233	19.987	19.735	19.476	19.209	18.935	18.653	18.362	18.062
170	22.432	21.933	21.412	20.867	20.41	20.174	19.933	19.687	19.434	19.175	18.909	18.637	18.357
180	22.538	22.051	21.544	21.016	20.576	20.349	20.118	19.882	19.641	19.395	19.143	18.885	18.621
190	22.639	22.163	21.67	21.157	20.731	20.513	20.29	20.064	19.833	19.597	19.357	19.112	18.862
200	22.737	22.272	21.791	21.292	20.879	20.667	20.453	20.234	20.012	19.786	19.556	19.321	19.082
210	22.832	22.376	21.906	21.42	21.019	20.814	20.606	20.394	20.18	19.962	19.741	19.516	19.287
220	22.924	22.477	22.017	21.543	21.152	20.953	20.751	20.546	20.339	20.128	19.914	19.698	19.478
230	23.013	22.575	22.124	21.66	21.279	21.086	20.889	20.69	20.489	20.285	20.078	19.869	19.656
240	23.099	22.669	22.227	21.773	21.402	21.212	21.021	20.828	20.632	20.434	20.233	20.03	19.825
250	23.183	22.76	22.327	21.882	21.519	21.334	21.147	20.959	20.768	20.575	20.38	20.183	19.984
260	23.265	22.849	22.423	21.988	21.631	21.451	21.268	21.084	20.898	20.71	20.52	20.329	20.135

270	23.345	22.935	22.517	22.089	21.74	21.563	21.385	21.205	21.023	20.84	20.654	20.468	20.279
280	23.422	23.019	22.607	22.187	21.845	21.672	21.497	21.321	21.143	20.964	20.783	20.6	20.417
290	23.498	23.1	22.695	22.283	21.946	21.776	21.605	21.432	21.258	21.083	20.906	20.728	20.548
300	23.572	23.18	22.781	22.375	22.045	21.878	21.71	21.54	21.37	21.198	21.025	20.85	20.675
320	23.714	23.333	22.946	22.552	22.232	22.071	21.909	21.745	21.581	21.416	21.249	21.082	20.913
340	23.851	23.479	23.102	22.72	22.41	22.253	22.096	21.938	21.779	21.62	21.459	21.298	21.135
360	23.982	23.619	23.251	22.879	22.578	22.426	22.273	22.12	21.966	21.812	21.656	21.5	21.343
380	24.108	23.753	23.394	23.031	22.737	22.59	22.442	22.293	22.143	21.993	21.842	21.691	21.539
400	24.229	23.882	23.531	23.176	22.89	22.746	22.602	22.457	22.311	22.165	22.019	21.872	21.724
420	24.346	24.006	23.662	23.315	23.036	22.895	22.754	22.613	22.471	22.329	22.186	22.043	21.9
440	24.459	24.125	23.788	23.449	23.176	23.038	22.901	22.762	22.624	22.485	22.346	22.206	22.066
460	24.569	24.241	23.91	23.578	23.31	23.175	23.041	22.906	22.77	22.635	22.499	22.362	22.226
480	24.675	24.353	24.028	23.702	23.439	23.308	23.176	23.043	22.911	22.778	22.645	22.512	22.378
500	24.778	24.461	24.142	23.821	23.564	23.435	23.305	23.176	23.046	22.916	22.786	22.655	22.524
550	25.023	24.718	24.412	24.104	23.858	23.734	23.61	23.487	23.363	23.239	23.115	22.99	22.866
600	25.252	24.957	24.662	24.366	24.129	24.011	23.892	23.773	23.654	23.535	23.416	23.297	23.178
650	25.467	25.182	24.897	24.611	24.382	24.268	24.153	24.039	23.924	23.81	23.695	23.581	23.466
700	25.671	25.394	25.117	24.841	24.619	24.508	24.398	24.287	24.176	24.066	23.955	23.845	23.734
750	25.864	25.595	25.326	25.057	24.842	24.735	24.627	24.52	24.413	24.306	24.199	24.092	23.985
800	26.048	25.786	25.523	25.262	25.053	24.948	24.844	24.74	24.636	24.532	24.428	24.324	24.22
850	26.223	25.967	25.711	25.456	25.253	25.151	25.049	24.948	24.847	24.745	24.644	24.543	24.442
900	26.391	26.141	25.891	25.642	25.443	25.344	25.245	25.146	25.047	24.948	24.85	24.751	24.653
950	26.552	26.307	26.063	25.819	25.625	25.528	25.431	25.334	25.238	25.141	25.045	24.949	24.853
1000	26.707	26.467	26.227	25.989	25.799	25.704	25.609	25.514	25.42	25.326	25.232	25.138	25.044
1100	27	26.769	26.538	26.309	26.126	26.035	25.944	25.853	25.762	25.672	25.582	25.492	25.402
1200	27.274	27.05	26.827	26.606	26.429	26.342	26.254	26.166	26.079	25.992	25.905	25.818	25.732
1300	27.531	27.314	27.098	26.884	26.713	26.628	26.543	26.458	26.374	26.29	26.206	26.122	26.038
1400	27.773	27.563	27.353	27.145	26.979	26.897	26.814	26.732	26.65	26.569	26.487	26.406	26.325
1500	28.003	27.798	27.594	27.391	27.23	27.15	27.07	26.99	26.911	26.831	26.752	26.673	26.594
1600	28.222	28.022	27.823	27.625	27.468	27.39	27.312	27.234	27.157	27.079	27.002	26.925	26.849
1700	28.43	28.235	28.04	27.848	27.694	27.618	27.542	27.466	27.39	27.315	27.24	27.165	27.09
1800	28.63	28.438	28.248	28.06	27.91	27.835	27.761	27.687	27.613	27.539	27.466	27.393	27.32
1900	28.821	28.634	28.448	28.263	28.116	28.043	27.97	27.898	27.826	27.753	27.682	27.61	27.539
2000	29.005	28.821	28.639	28.458	28.314	28.242	28.171	28.1	28.029	27.959	27.888	27.818	27.748

(continued)

TABLE A.3—Continued

P (bar)	Temperature (°C) (Temperature (K))															
	45 (318.15)	50 (323.15)	55 (328.15)	60 (333.15)	65 (338.15)	70 (343.15)	75 (348.15)	80 (353.15)	90 (363.15)	100 (373.15)	110 (383.15)	120 (393.15)	130 (403.15)			
1	0.0380	0.0374	0.0368	0.0362	0.0357	0.0352	0.0346	0.0342	0.0332	0.0323	0.0315	0.0307	0.0299			
5	0.1929	0.1897	0.1867	0.1837	0.1808	0.1780	0.1753	0.1727	0.1678	0.1631	0.1586	0.1545	0.1505			
10	0.3942	0.3872	0.3805	0.3741	0.3679	0.3619	0.3561	0.3506	0.3400	0.3300	0.3207	0.3120	0.3037			
15	0.6048	0.5933	0.5823	0.5718	0.5617	0.5521	0.5428	0.5338	0.5169	0.5011	0.4864	0.4726	0.4597			
20	0.8258	0.8089	0.7928	0.7775	0.7629	0.7490	0.7357	0.7229	0.6988	0.6765	0.6558	0.6365	0.6185			
25	1.0585	1.0351	1.0129	0.9920	0.9722	0.9533	0.9353	0.9181	0.8860	0.8565	0.8292	0.8039	0.7803			
30	1.3045	1.2732	1.2438	1.2162	1.1901	1.1655	1.1422	1.1200	1.0788	1.0412	1.0066	0.9747	0.9451			
35	1.5659	1.5248	1.4866	1.4511	1.4178	1.3865	1.3570	1.3291	1.2775	1.2308	1.1882	1.1491	1.1130			
40	1.8449	1.7918	1.7430	1.6979	1.6560	1.6169	1.5803	1.5458	1.4826	1.4258	1.3743	1.3273	1.2841			
45	2.1449	2.0767	2.0148	1.9582	1.9061	1.8578	1.8129	1.7709	1.6944	1.6263	1.5650	1.5093	1.4585			
50	2.4697	2.3823	2.3042	2.2336	2.1692	2.1101	2.0555	2.0049	1.9133	1.8326	1.7604	1.6954	1.6362			
52	2.6078	2.5112	2.4255	2.3484	2.2785	2.2145	2.1556	2.1011	2.0030	1.9168	1.8400	1.7709	1.7083			
54	2.7511	2.6443	2.5502	2.4661	2.3902	2.3210	2.2576	2.1990	2.0940	2.0020	1.9204	1.8472	1.7809			
56	2.9001	2.7819	2.6786	2.5869	2.5045	2.4297	2.3614	2.2985	2.1862	2.0882	2.0016	1.9241	1.8541			
58	3.0554	2.9244	2.8109	2.7108	2.6214	2.5407	2.4672	2.3997	2.2797	2.1755	2.0837	2.0017	1.9278			
60	3.2176	3.0722	2.9474	2.8382	2.7412	2.6541	2.5750	2.5027	2.3746	2.2639	2.1666	2.0800	2.0021			
62	3.3874	3.2257	3.0885	2.9692	2.8640	2.7699	2.6849	2.6075	2.4709	2.3533	2.2503	2.1590	2.0770			
64	3.5657	3.3855	3.2343	3.1041	2.9899	2.8884	2.7971	2.7142	2.5685	2.4438	2.3350	2.2387	2.1525			
66	3.7536	3.5521	3.3853	3.2430	3.1191	3.0096	2.9115	2.8228	2.6677	2.5354	2.4205	2.3191	2.2286			
68	3.9521	3.7262	3.5418	3.3862	3.2518	3.1336	3.0283	2.9334	2.7683	2.6282	2.5069	2.4002	2.3052			
69	4.0558	3.8163	3.6223	3.4595	3.3195	3.1967	3.0876	2.9895	2.8192	2.6750	2.5505	2.4411	2.3438			
70	4.1628	3.9086	3.7044	3.5341	3.3881	3.2606	3.1476	3.0462	2.8704	2.7221	2.5942	2.4821	2.3824			
71	4.2732	4.0031	3.7881	3.6098	3.4577	3.3253	3.2081	3.1033	2.9221	2.7696	2.6383	2.5233	2.4213			
72	4.3874	4.1000	3.8735	3.6868	3.5283	3.3907	3.2694	3.1610	2.9742	2.8173	2.6825	2.5647	2.4603			
73	4.5056	4.1995	3.9607	3.7651	3.5999	3.4570	3.3313	3.2192	3.0266	2.8653	2.7270	2.6063	2.4994			
74	4.6281	4.3016	4.0497	3.8448	3.6725	3.5240	3.3938	3.2781	3.0795	2.9136	2.7717	2.6480	2.5387			
75	4.7553	4.4066	4.1406	3.9259	3.7462	3.5920	3.4571	3.3374	3.1327	2.9622	2.8167	2.6900	2.5782			
76	4.8876	4.5146	4.2336	4.0084	3.8210	3.6608	3.5211	3.3974	3.1864	3.0112	2.8619	2.7321	2.6178			
77	5.0253	4.6258	4.3286	4.0925	3.8970	3.7305	3.5857	3.4579	3.2450	3.0604	2.9073	2.7745	2.6575			
78	5.1691	4.7403	4.4258	4.1781	3.9741	3.8011	3.6511	3.5191	3.2950	3.1100	2.9530	2.8170	2.6974			
79	5.3195	4.8584	4.5253	4.2652	4.0524	3.8726	3.7173	3.5808	3.3500	3.1599	2.9989	2.8597	2.7375			
80	5.4772	4.9803	4.6273	4.3541	4.1319	3.9451	3.7842	3.6432	3.4054	3.2101	3.0450	2.9026	2.7777			
82	5.8172	5.2366	4.8388	4.5371	4.2948	4.0930	3.9204	3.7699	3.5175	3.3114	3.1381	2.9890	2.8586			

84	6.1964	5.5115	5.0613	4.7274	4.4631	4.2449	4.0597	3.8991	3.6314	3.4141	3.2322	3.0762	2.9401
86	6.6238	5.8075	5.2959	4.9258	4.6370	4.4012	4.2024	4.0310	3.7471	3.5181	3.3272	3.1641	3.0222
88	7.1106	6.1278	5.5439	5.1326	4.8169	4.5618	4.3485	4.1656	3.8646	3.6235	3.4233	3.2528	3.1049
90	7.6691	6.4758	5.8065	5.3486	5.0032	4.7271	4.4981	4.3031	3.9841	3.7302	3.5203	3.3423	3.1882
92	8.3094	6.8550	6.0852	5.5744	5.1960	4.8973	4.6515	4.4434	4.1055	3.8382	3.6184	3.4326	3.2722
94	9.0328	7.2690	6.3813	5.8107	5.3959	5.0724	4.8086	4.5868	4.2289	3.9477	3.7176	3.5237	3.3567
96	9.8155	7.7202	6.6962	6.0580	5.6031	5.2528	4.9697	4.7332	4.3542	4.0586	3.8177	3.6155	3.4419
98	10.598	8.2092	7.0310	6.3171	5.8179	5.4386	5.1348	4.8827	4.4816	4.1709	3.9189	3.7082	3.5277
100	11.321	8.7328	7.3864	6.5883	6.0407	5.6299	5.3040	5.0353	4.6111	4.2846	4.0212	3.8016	3.6142
105	12.742	10.124	8.3618	7.3216	6.6338	6.1336	5.7456	5.4312	4.9438	4.5752	4.2814	4.0386	3.8329
110	13.705	11.421	9.4275	8.1299	7.2791	6.6741	6.2144	5.8479	5.2896	4.8747	4.5480	4.2806	4.0553
115	14.403	12.471	10.494	8.9931	7.9720	7.2506	6.7101	6.2853	5.6485	5.1832	4.8211	4.5273	4.2815
120	14.945	13.286	11.464	9.8711	8.6996	7.8584	7.2311	6.7425	6.0202	5.5004	5.1005	4.7786	4.5112
125	15.388	13.929	12.291	10.714	9.4402	8.4888	7.7733	7.2177	6.4040	5.8260	5.3859	5.0345	4.7444
130	15.761	14.454	12.982	11.483	10.167	9.1286	8.3304	7.7075	6.7987	6.1594	5.6769	5.2946	4.9808
135	16.085	14.894	13.561	12.162	10.856	9.7625	8.8939	8.2073	7.2027	6.4998	5.9732	5.5586	5.2202
140	16.371	15.273	14.053	12.756	11.491	10.375	9.4543	8.7112	7.6137	6.8462	6.2741	5.8262	5.4624
145	16.627	15.605	14.477	13.273	12.066	10.955	10.002	9.2129	8.0292	7.1973	6.5790	6.0969	5.7070
150	16.859	15.9	14.849	13.726	12.582	11.495	10.528	9.7059	8.4459	7.5517	6.8871	6.3704	5.9539
160	17.268	16.407	15.476	14.485	13.46	12.446	11.495	10.644	9.2708	8.2638	7.5091	6.9230	6.4525
170	17.622	16.834	15.992	15.101	14.175	13.242	12.337	11.495	10.064	8.9686	8.1322	7.4792	6.9551
180	17.933	17.203	16.43	15.616	14.771	13.911	13.062	12.249	10.808	9.6526	8.7478	8.0335	7.4580
190	18.213	17.529	16.81	16.057	15.277	14.482	13.687	12.912	11.492	10.305	9.3481	8.5805	7.9575
200	18.466	17.821	17.146	16.444	15.717	14.975	14.229	13.495	12.115	10.919	9.9261	9.1150	8.4499
210	18.698	18.085	17.448	16.787	16.105	15.409	14.706	14.01	12.678	11.49	10.477	9.6329	8.9318
220	18.913	18.328	17.722	17.096	16.452	15.794	15.13	14.468	13.188	12.019	10.998	10.131	9.4005
230	19.113	18.552	17.973	17.376	16.765	16.141	15.511	14.88	13.649	12.506	11.488	10.607	9.8537
240	19.3	18.76	18.204	17.634	17.05	16.456	15.855	15.253	14.07	12.956	11.947	11.059	10.29
250	19.476	18.955	18.42	17.872	17.313	16.744	16.169	15.592	14.454	13.371	12.376	11.487	10.708
260	19.642	19.138	18.621	18.094	17.556	17.01	16.458	15.904	14.807	13.755	12.777	11.893	11.107
270	19.8	19.31	18.81	18.301	17.782	17.257	16.726	16.192	15.133	14.11	13.152	12.275	11.487
280	19.95	19.474	18.989	18.495	17.994	17.486	16.974	16.459	15.435	14.441	13.502	12.636	11.85
290	20.093	19.63	19.158	18.679	18.193	17.702	17.206	16.708	15.717	14.75	13.831	12.976	12.194
300	20.23	19.778	19.319	18.853	18.381	17.904	17.424	16.942	15.98	15.039	14.14	13.297	12.521
320	20.488	20.056	19.618	19.175	18.728	18.277	17.823	17.368	16.459	15.566	14.705	13.889	13.129
340	20.726	20.312	19.893	19.47	19.043	18.614	18.183	17.75	16.887	16.036	15.21	14.421	13.679
360	20.948	20.549	20.147	19.741	19.332	18.921	18.509	18.096	17.272	16.458	15.665	14.903	14.18
380	21.157	20.771	20.383	19.992	19.599	19.204	18.808	18.412	17.623	16.842	16.079	15.342	14.638

(continued)

TABLE A.3—Continued

P (bar)	Temperature (°C) (Temperature (K))													
	45 (318.15)	50 (323.15)	55 (328.15)	60 (333.15)	65 (338.15)	70 (343.15)	75 (348.15)	80 (353.15)	90 (363.15)	100 (373.15)	110 (383.15)	120 (393.15)	130 (403.15)	
400	21.353	20.98	20.604	20.226	19.847	19.466	19.085	18.704	17.944	17.193	16.457	15.744	15.059	
420	21.539	21.176	20.812	20.446	20.079	19.711	19.342	18.975	18.242	17.517	16.806	16.114	15.448	
440	21.715	21.363	21.008	20.653	20.296	19.94	19.583	19.227	18.518	17.817	17.128	16.457	15.808	
460	21.883	21.539	21.194	20.849	20.502	20.156	19.809	19.464	18.776	18.096	17.428	16.775	16.143	
480	22.044	21.708	21.371	21.034	20.697	20.36	20.023	19.687	19.018	18.358	17.708	17.073	16.457	
500	22.197	21.869	21.54	21.211	20.882	20.553	20.225	19.897	19.247	18.604	17.971	17.353	16.751	
550	22.555	22.243	21.931	21.62	21.309	20.998	20.688	20.379	19.766	19.161	18.566	17.983	17.414	
600	22.881	22.583	22.286	21.989	21.692	21.397	21.102	20.809	20.227	19.653	19.088	18.534	17.993	
650	23.18	22.895	22.61	22.325	22.041	21.759	21.477	21.197	20.641	20.093	19.554	19.025	18.508	
700	23.458	23.183	22.909	22.635	22.362	22.09	21.82	21.551	21.018	20.492	19.975	19.468	18.971	
750	23.718	23.452	23.187	22.922	22.659	22.397	22.136	21.877	21.363	20.857	20.359	19.871	19.392	
800	23.961	23.703	23.446	23.191	22.936	22.682	22.43	22.179	21.683	21.194	20.713	20.241	19.778	
850	24.191	23.94	23.691	23.442	23.195	22.949	22.705	22.462	21.98	21.506	21.04	20.583	20.135	
900	24.408	24.164	23.921	23.679	23.439	23.2	22.962	22.726	22.259	21.798	21.346	20.901	20.466	
950	24.614	24.376	24.139	23.904	23.67	23.437	23.205	22.975	22.521	22.073	21.632	21.2	20.776	
1000	24.811	24.578	24.347	24.117	23.888	23.661	23.436	23.211	22.768	22.331	21.901	21.48	21.066	
1100	25.178	24.955	24.734	24.514	24.295	24.078	23.862	23.648	23.224	22.807	22.397	21.995	21.6	
1200	25.516	25.302	25.089	24.878	24.668	24.459	24.252	24.046	23.639	23.239	22.846	22.459	22.08	
1300	25.83	25.623	25.418	25.214	25.011	24.81	24.61	24.412	24.02	23.635	23.255	22.883	22.518	
1400	26.123	25.923	25.724	25.527	25.331	25.136	24.943	24.751	24.372	23.999	23.633	23.273	22.92	
1500	26.399	26.204	26.011	25.819	25.629	25.44	25.253	25.067	24.7	24.339	23.984	23.635	23.292	
1600	26.658	26.469	26.281	26.095	25.91	25.726	25.544	25.364	25.007	24.656	24.311	23.972	23.639	
1700	26.904	26.72	26.537	26.355	26.175	25.996	25.819	25.643	25.296	24.954	24.618	24.288	23.964	
1800	27.138	26.958	26.779	26.602	26.426	26.252	26.079	25.907	25.568	25.235	24.908	24.586	24.27	
1900	27.361	27.185	27.01	26.837	26.665	26.495	26.326	26.158	25.827	25.502	25.182	24.867	24.559	
2000	27.574	27.402	27.231	27.061	26.893	26.726	26.561	26.397	26.073	25.755	25.442	25.135	24.833	

P (bar)	Temperature (°C) (Temperature (K))															
	140 (413.15)	150 (423.15)	160 (433.15)	170 (443.15)	180 (453.15)	190 (463.15)	200 (473.15)	220 (493.15)	240 (513.15)	260 (533.15)	280 (553.15)	300 (573.15)	320 (593.15)			
1	0.0292	0.0285	0.0278	0.0272	0.0266	0.0260	0.0254	0.0244	0.0235	0.0226	0.0218	0.0210	0.0203			
5	0.1467	0.1432	0.1398	0.1365	0.1335	0.1305	0.1277	0.1224	0.1176	0.1131	0.1090	0.1051	0.1015			
10	0.2959	0.2885	0.2814	0.2748	0.2684	0.2624	0.2566	0.2458	0.2359	0.2268	0.2184	0.2106	0.2033			
15	0.4475	0.4359	0.4250	0.4147	0.4049	0.3956	0.3867	0.3701	0.3550	0.3411	0.3283	0.3164	0.3054			
20	0.6015	0.5856	0.5706	0.5563	0.5429	0.5301	0.5180	0.4954	0.4748	0.4560	0.4386	0.4226	0.4078			
25	0.7582	0.7375	0.7181	0.6997	0.6824	0.6660	0.6504	0.6216	0.5953	0.5714	0.5494	0.5291	0.5104			
30	0.9175	0.8917	0.8676	0.8449	0.8235	0.8032	0.7841	0.7487	0.7166	0.6874	0.6606	0.6360	0.6132			
35	1.0795	1.0483	1.0191	0.9918	0.9661	0.9418	0.9190	0.8767	0.8386	0.8039	0.7722	0.7431	0.7163			
40	1.2442	1.2072	1.1727	1.1404	1.1102	1.0818	1.0550	1.0056	0.9612	0.9210	0.8842	0.8506	0.8196			
45	1.4117	1.3685	1.3283	1.2909	1.2559	1.2231	1.1922	1.1355	1.0846	1.0385	0.9966	0.9583	0.9230			
50	1.5820	1.5322	1.4860	1.4432	1.4032	1.3657	1.3306	1.2662	1.2086	1.1566	1.1094	1.0663	1.0267			
52	1.6510	1.5984	1.5497	1.5046	1.4625	1.4231	1.3862	1.3187	1.2584	1.2040	1.1546	1.1096	1.0682			
54	1.7204	1.6649	1.6137	1.5663	1.5221	1.4808	1.4421	1.3714	1.3083	1.2514	1.1999	1.1529	1.1098			
56	1.7903	1.7319	1.6781	1.6283	1.5819	1.5386	1.4981	1.4242	1.3583	1.2990	1.2452	1.1930	1.1514			
58	1.8607	1.7993	1.7428	1.6905	1.6420	1.5967	1.5543	1.4771	1.4083	1.3465	1.2906	1.2397	1.1930			
60	1.9315	1.8671	1.8078	1.7531	1.7023	1.6550	1.6107	1.5302	1.4585	1.3942	1.3360	1.2831	1.2346			
62	2.0029	1.9352	1.8732	1.8159	1.7629	1.7135	1.6673	1.5834	1.5088	1.4420	1.3815	1.3266	1.2763			
64	2.0747	2.0038	1.9389	1.8791	1.8237	1.7722	1.7241	1.6367	1.5592	1.4898	1.4271	1.3701	1.3180			
66	2.1470	2.0728	2.0050	1.9425	1.8848	1.8311	1.7810	1.6902	1.6097	1.5377	1.4727	1.4136	1.3597			
68	2.2197	2.1422	2.0713	2.0062	1.9461	1.8902	1.8382	1.7438	1.6603	1.5856	1.5183	1.4572	1.4014			
69	2.2563	2.1770	2.1047	2.0382	1.9768	1.9198	1.8668	1.7707	1.6856	1.6096	1.5412	1.4790	1.4223			
70	2.2930	2.2120	2.1381	2.0702	2.0076	1.9495	1.8955	1.7975	1.7110	1.6336	1.5640	1.5008	1.4432			
71	2.3298	2.2470	2.1716	2.1023	2.0385	1.9793	1.9242	1.8245	1.7363	1.6577	1.5869	1.5226	1.4640			
72	2.3668	2.2822	2.2051	2.1345	2.0694	2.0091	1.9529	1.8514	1.7617	1.6817	1.6097	1.5445	1.4849			
73	2.4038	2.3174	2.2388	2.1668	2.1004	2.0389	1.9817	1.8784	1.7872	1.7058	1.6326	1.5663	1.5058			
74	2.4410	2.3528	2.2726	2.1991	2.1314	2.0688	2.0106	1.9054	1.8126	1.7299	1.6555	1.5882	1.5267			
75	2.4783	2.3882	2.3064	2.2315	2.1625	2.0987	2.0395	1.9324	1.8381	1.7540	1.6784	1.6100	1.5476			
76	2.5157	2.4238	2.3403	2.2639	2.1937	2.1287	2.0684	1.9595	1.8636	1.7781	1.7014	1.6319	1.5685			
77	2.5533	2.4595	2.3743	2.2965	2.2249	2.1588	2.0974	1.9866	1.8991	1.8203	1.7243	1.6537	1.5895			
78	2.5910	2.4952	2.4084	2.3291	2.2562	2.1889	2.1264	2.0137	1.9146	1.8364	1.7472	1.6756	1.6104			
79	2.6288	2.5311	2.4426	2.3618	2.2875	2.2190	2.1554	2.0409	1.9402	1.8506	1.7702	1.6975	1.6313			
80	2.6667	2.5671	2.4768	2.3945	2.3189	2.2492	2.1845	2.0681	1.9657	1.8748	1.7932	1.7194	1.6522			

(continued)



TABLE A.3—Continued

P (bar)	Temperature (°C) (Temperature (K))															
	140 (413.15)	150 (423.15)	160 (433.15)	170 (443.15)	180 (453.15)	190 (463.15)	200 (473.15)	220 (493.15)	240 (513.15)	260 (533.15)	280 (553.15)	300 (573.15)	320 (593.15)			
82	2.7429	2.6393	2.5456	2.4602	2.3819	2.3097	2.2429	2.1226	2.0170	1.9232	1.8391	1.7632	1.6941			
84	2.8196	2.7119	2.6147	2.5262	2.4451	2.3705	2.3014	2.1772	2.0683	1.9717	1.8851	1.8070	1.7360			
86	2.8969	2.7850	2.6841	2.5924	2.5086	2.4314	2.3600	2.2319	2.1196	2.0202	1.9312	1.8509	1.7779			
88	2.9746	2.8584	2.7539	2.6590	2.5723	2.4925	2.4189	2.2867	2.1711	2.0688	1.9773	1.8947	1.8198			
90	3.0528	2.9323	2.8240	2.7258	2.6362	2.5538	2.4778	2.3416	2.2227	2.1174	2.0234	1.9387	1.8617			
92	3.1315	3.0065	2.8944	2.7929	2.7003	2.6153	2.5370	2.3967	2.2743	2.1661	2.0696	1.9826	1.9037			
94	3.2107	3.0812	2.9651	2.8602	2.7647	2.6770	2.5963	2.4519	2.3260	2.2149	2.1158	2.0265	1.9457			
96	3.2904	3.1562	3.0362	2.9278	2.8292	2.7389	2.6557	2.5071	2.3778	2.2637	2.1620	2.0705	1.9876			
98	3.3706	3.2317	3.1076	2.9957	2.8940	2.8010	2.7153	2.5625	2.4297	2.3126	2.2083	2.1145	2.0296			
100	3.4512	3.3075	3.1793	3.0639	2.9590	2.8632	2.7751	2.6180	2.4816	2.3615	2.2546	2.1585	2.0716			
105	3.6550	3.4988	3.3600	3.2354	3.1225	3.0196	2.9251	2.7572	2.6117	2.4840	2.3704	2.2686	2.1766			
110	3.8617	3.6925	3.5426	3.4084	3.2873	3.1770	3.0760	2.8970	2.7423	2.6067	2.4865	2.3789	2.2817			
115	4.0713	3.8884	3.7270	3.5830	3.4533	3.3355	3.2278	3.0373	2.8732	2.7298	2.6027	2.4892	2.3868			
120	4.2837	4.0866	3.9132	3.7590	3.6204	3.4949	3.3804	3.1782	3.0046	2.8530	2.7191	2.5995	2.4919			
125	4.4988	4.2869	4.1011	3.9364	3.7887	3.6552	3.5337	3.3196	3.1362	2.9765	2.8356	2.7100	2.5970			
130	4.7164	4.4891	4.2907	4.1151	3.9581	3.8164	3.6877	3.4615	3.2681	3.1001	2.9522	2.8204	2.7021			
135	4.9363	4.6933	4.4817	4.2949	4.1284	3.9784	3.8423	3.6037	3.4004	3.2239	3.0688	2.9309	2.8071			
140	5.1585	4.8991	4.6740	4.4759	4.2996	4.1411	3.9975	3.7464	3.5328	3.3479	3.1855	3.0414	2.9122			
145	5.3826	5.1066	4.8677	4.6579	4.4716	4.3045	4.1533	3.8894	3.6654	3.4719	3.3023	3.1518	3.0171			
150	5.6084	5.3154	5.0624	4.8408	4.6443	4.4684	4.3095	4.0326	3.7982	3.5960	3.4190	3.2623	3.1220			
160	6.0642	5.7364	5.4546	5.2087	4.9915	4.7976	4.6230	4.3198	4.0641	3.8443	3.6525	3.4829	3.3316			
170	6.5236	6.1605	5.8494	5.5788	5.3404	5.1282	4.9375	4.6075	4.3302	4.0926	3.8857	3.7032	3.5406			
180	6.9841	6.5858	6.2453	5.9498	5.6900	5.4593	5.2524	4.8953	4.5962	4.3405	4.1184	3.9230	3.7491			
190	7.4430	7.0105	6.6409	6.3206	6.0395	5.7902	5.5671	5.1827	4.8617	4.5879	4.3506	4.1421	3.9569			
200	7.8977	7.4325	7.0347	6.6901	6.3880	6.1203	5.8809	5.4694	5.1264	4.8345	4.5819	4.3604	4.1638			
210	8.3456	7.8499	7.4253	7.0572	6.7345	6.4487	6.1933	5.7549	5.3901	5.0801	4.8123	4.5777	4.3698			
220	8.7845	8.2609	7.8111	7.4206	7.0781	6.7747	6.5037	6.0387	5.6523	5.3244	5.0414	4.7938	4.5747			
230	9.2125	8.6640	8.1910	7.7794	7.4179	7.0976	6.8114	6.3204	5.9128	5.5672	5.2692	5.0088	4.7784			
240	9.6279	9.0577	8.5637	8.1326	7.7532	7.4167	7.1159	6.5997	6.1712	5.8082	5.4955	5.2223	4.9809			
250	10.03	9.4410	8.9284	8.4794	8.0833	7.7315	7.4167	6.8762	6.4274	6.0473	5.7200	5.4343	5.1819			
260	10.417	9.8130	9.2841	8.8190	8.4076	8.0414	7.7133	7.1495	6.6810	6.2842	5.9427	5.6446	5.3815			

270	10.789	10.173	9.6303	9.1508	8.7254	8.3459	8.0054	7.4193	6.9318	6.5188	6.1633	5.8532	5.5794
280	11.146	10.521	9.9665	9.4745	9.0365	8.6447	8.2925	7.6853	7.1796	6.7509	6.3818	6.0598	5.7757
290	11.488	10.856	10.292	9.7896	9.3403	8.9374	8.5744	7.9473	7.4242	6.9804	6.5981	6.2645	5.9702
300	11.816	11.179	10.608	10.096	9.6368	9.2238	8.8509	8.2051	7.6654	7.2070	6.8119	6.4671	6.1629
320	12.428	11.788	11.208	10.682	10.207	9.7768	9.3866	8.7075	8.1372	7.6514	7.2321	6.8658	6.5424
340	12.988	12.351	11.766	11.232	10.746	10.303	9.8988	9.1913	8.5939	8.0834	7.6416	7.2552	6.9138
360	13.502	12.87	12.286	11.748	11.255	10.802	10.387	9.6560	9.0351	8.5023	8.0401	7.6350	7.2767
380	13.973	13.35	12.77	12.231	11.734	11.275	10.852	10.102	9.4605	8.9079	8.4272	8.0049	7.6308
400	14.408	13.795	13.22	12.683	12.185	11.722	11.293	10.528	9.8700	9.3002	8.8027	8.3647	7.9761
420	14.811	14.208	13.64	13.107	12.609	12.144	11.712	10.936	10.264	9.6790	9.1666	8.7144	8.3123
440	15.186	14.593	14.033	13.505	13.009	12.544	12.11	11.326	10.642	10.045	9.5191	9.0540	8.6396
460	15.535	14.954	14.401	13.879	13.386	12.922	12.488	11.698	11.006	10.397	9.8602	9.3855	8.9579
480	15.862	15.291	14.747	14.231	13.742	13.281	12.846	12.054	11.355	10.737	10.19	9.7032	9.2674
500	16.169	15.609	15.073	14.563	14.079	13.621	13.188	12.394	11.69	11.065	10.509	10.013	9.5682
550	16.861	16.327	15.812	15.319	14.848	14.398	13.971	13.181	12.47	11.834	11.262	10.748	10.284
600	17.467	16.955	16.461	15.985	15.527	15.088	14.669	13.887	13.178	12.535	11.954	11.427	10.949
650	18.004	17.513	17.038	16.577	16.133	15.706	15.296	14.525	13.821	13.178	12.592	12.057	11.569
700	18.487	18.014	17.555	17.11	16.679	16.263	15.862	15.106	14.409	13.768	13.181	12.642	12.147
750	18.925	18.469	18.025	17.594	17.175	16.77	16.379	15.636	14.948	14.313	13.726	13.186	12.687
800	19.326	18.885	18.454	18.036	17.629	17.234	16.852	16.124	15.446	14.817	14.233	13.693	13.192
850	19.696	19.268	18.85	18.442	18.046	17.661	17.288	16.575	15.908	15.285	14.706	14.167	13.666
900	20.04	19.623	19.216	18.82	18.433	18.057	17.692	16.993	16.337	15.722	15.148	14.611	14.111
950	20.36	19.954	19.558	19.171	18.794	18.426	18.069	17.384	16.738	16.131	15.562	15.029	14.531
1000	20.661	20.265	19.878	19.499	19.131	18.771	18.421	17.749	17.114	16.515	15.952	15.424	14.927
1100	21.212	20.833	20.463	20.1	19.746	19.401	19.064	18.416	17.801	17.219	16.668	16.149	15.659
1200	21.708	21.344	20.987	20.639	20.298	19.965	19.639	19.012	18.416	17.849	17.312	16.802	16.32
1300	22.159	21.808	21.464	21.127	20.797	20.475	20.16	19.552	18.972	18.421	17.895	17.396	16.922
1400	22.573	22.233	21.9	21.574	21.254	20.942	20.636	20.045	19.481	18.942	18.429	17.939	17.473
1500	22.956	22.626	22.303	21.986	21.676	21.372	21.075	20.499	19.949	19.423	18.92	18.44	17.982
1600	23.312	22.992	22.677	22.369	22.067	21.771	21.481	20.92	20.382	19.868	19.375	18.905	18.454
1700	23.646	23.333	23.027	22.727	22.432	22.143	21.861	21.312	20.786	20.282	19.8	19.337	18.894
1800	23.959	23.655	23.356	23.062	22.775	22.493	22.216	21.68	21.165	20.671	20.197	19.743	19.307
1900	24.255	23.958	23.666	23.379	23.097	22.822	22.551	22.026	21.521	21.036	20.571	20.124	19.695
2000	24.536	24.245	23.959	23.678	23.403	23.133	22.867	22.352	21.857	21.381	20.924	20.484	20.061

(continued)

TABLE A.3—Continued

P (bar)	Temperature (°C) (Temperature (K))													
	340 (613.15)	360 (633.15)	380 (653.15)	400 (673.15)	450 (723.15)	500 (773.15)	550 (823.15)	600 (873.15)	650 (923.15)	700 (973.15)	750 (1023.15)	800 (1073.15)		
1	0.0196	0.0190	0.0184	0.0179	0.0166	0.0156	0.0146	0.0138	0.0130	0.0124	0.0118	0.0112		
5	0.0982	0.0951	0.0921	0.0894	0.0832	0.0778	0.0730	0.0688	0.0651	0.0617	0.0587	0.0560		
10	0.1966	0.1903	0.1844	0.1788	0.1663	0.1555	0.1460	0.1375	0.1301	0.1234	0.1173	0.1118		
15	0.2952	0.2856	0.2767	0.2683	0.2494	0.2331	0.2188	0.2062	0.1949	0.1849	0.1758	0.1676		
20	0.3940	0.3811	0.3691	0.3579	0.3326	0.3107	0.2915	0.2747	0.2597	0.2462	0.2341	0.2232		
25	0.4930	0.4768	0.4616	0.4474	0.4157	0.3882	0.3642	0.3431	0.3243	0.3075	0.2924	0.2787		
30	0.5921	0.5725	0.5542	0.5371	0.4987	0.4656	0.4368	0.4114	0.3888	0.3686	0.3505	0.3340		
35	0.6914	0.6683	0.6468	0.6267	0.5817	0.5430	0.5092	0.4795	0.4532	0.4296	0.4084	0.3893		
40	0.7909	0.7643	0.7395	0.7164	0.6647	0.6203	0.5816	0.5476	0.5174	0.4905	0.4663	0.4444		
45	0.8905	0.8603	0.8322	0.8061	0.7476	0.6975	0.6538	0.6155	0.5816	0.5513	0.5240	0.4994		
50	0.9902	0.9564	0.9250	0.8958	0.8305	0.7746	0.7260	0.6833	0.6456	0.6119	0.5816	0.5543		
52	1.0301	0.9949	0.9621	0.9316	0.8636	0.8054	0.7548	0.7104	0.6711	0.6361	0.6046	0.5762		
54	1.0701	1.0334	0.9993	0.9675	0.8968	0.8362	0.7836	0.7375	0.6967	0.6603	0.6276	0.5981		
56	1.1101	1.0718	1.0364	1.0034	0.9299	0.8670	0.8124	0.7645	0.7222	0.6845	0.6506	0.6199		
58	1.1500	1.1103	1.0735	1.0392	0.9630	0.8977	0.8412	0.7916	0.7477	0.7086	0.6735	0.6418		
60	1.1900	1.1488	1.1106	1.0751	0.9961	0.9285	0.8699	0.8186	0.7732	0.7327	0.6964	0.6636		
62	1.2301	1.1874	1.1478	1.1110	1.0292	0.9592	0.8987	0.8456	0.7987	0.7568	0.7193	0.6854		
64	1.2701	1.2259	1.1849	1.1468	1.0622	0.9900	0.9274	0.8726	0.8241	0.7809	0.7422	0.7072		
66	1.3101	1.2644	1.2221	1.1827	1.0953	1.0207	0.9561	0.8995	0.8495	0.8050	0.7650	0.7290		
68	1.3502	1.3029	1.2592	1.2185	1.1283	1.0513	0.9847	0.9264	0.8749	0.8290	0.7879	0.7507		
69	1.3702	1.3222	1.2778	1.2365	1.1448	1.0667	0.9991	0.9399	0.8876	0.8411	0.7993	0.7616		
70	1.3902	1.3415	1.2963	1.2544	1.1614	1.0820	1.0134	0.9533	0.9003	0.8531	0.8107	0.7725		
71	1.4103	1.3607	1.3149	1.2723	1.1779	1.0973	1.0277	0.9668	0.9130	0.8651	0.8221	0.7833		
72	1.4303	1.3800	1.3335	1.2902	1.1944	1.1127	1.0420	0.9802	0.9257	0.8771	0.8335	0.7942		
73	1.4504	1.3993	1.3520	1.3082	1.2109	1.1280	1.0563	0.9937	0.9383	0.8891	0.8449	0.8050		
74	1.4704	1.4186	1.3706	1.3261	1.2274	1.1433	1.0706	1.0071	0.9510	0.9011	0.8563	0.8159		
75	1.4905	1.4378	1.3892	1.3440	1.2439	1.1586	1.0849	1.0205	0.9637	0.9130	0.8676	0.8267		
76	1.5105	1.4571	1.4077	1.3619	1.2604	1.1739	1.0992	1.0339	0.9763	0.9250	0.8790	0.8375		
77	1.5306	1.4764	1.4263	1.3798	1.2769	1.1892	1.1135	1.0474	0.9890	0.9370	0.8904	0.8484		
78	1.5506	1.4957	1.4449	1.3977	1.2934	1.2045	1.1278	1.0608	1.0016	0.9490	0.9018	0.8592		
79	1.5707	1.5150	1.4634	1.4156	1.3098	1.2198	1.1421	1.0742	1.0142	0.9609	0.9131	0.8700		
80	1.5908	1.5342	1.4820	1.4336	1.3263	1.2351	1.1564	1.0876	1.0269	0.9729	0.9245	0.8808		
82	1.6309	1.5728	1.5191	1.4694	1.3593	1.2657	1.1849	1.1143	1.0521	0.9968	0.9472	0.9024		

84	1.6711	1.6114	1.5563	1.5052	1.3922	1.2962	1.2134	1.1411	1.0773	1.0206	0.9698	0.9240
86	1.7112	1.6499	1.5934	1.5410	1.4251	1.3267	1.2419	1.1678	1.1026	1.0445	0.9925	0.9456
88	1.7514	1.6885	1.6305	1.5768	1.4580	1.3572	1.2704	1.1946	1.1277	1.0683	1.0151	0.9671
90	1.7915	1.7271	1.6676	1.6125	1.4909	1.3877	1.2988	1.2213	1.1529	1.0921	1.0377	0.9886
92	1.8317	1.7656	1.7047	1.6483	1.5238	1.4182	1.3272	1.2479	1.1780	1.1159	1.0603	1.0101
94	1.8719	1.8042	1.7418	1.6841	1.5667	1.4487	1.3557	1.2746	1.2032	1.1397	1.0828	1.0316
96	1.9120	1.8427	1.7789	1.7198	1.5895	1.4791	1.3840	1.3012	1.2282	1.1634	1.1054	1.0531
98	1.9522	1.8813	1.8160	1.7555	1.6223	1.5095	1.4124	1.3278	1.2533	1.1871	1.1279	1.0745
100	1.9924	1.9198	1.8530	1.7913	1.6551	1.5399	1.4407	1.3544	1.2784	1.2108	1.1504	1.0959
105	2.0929	2.0162	1.9457	1.8805	1.7371	1.6157	1.5115	1.4208	1.3409	1.2700	1.2065	1.1494
110	2.1933	2.1125	2.0383	1.9697	1.8189	1.6915	1.5821	1.4870	1.4033	1.3290	1.2626	1.2027
115	2.2938	2.2088	2.1308	2.0588	1.9006	1.7671	1.6526	1.5530	1.4655	1.3879	1.3184	1.2559
120	2.3942	2.3050	2.2232	2.1478	1.9821	1.8426	1.7229	1.6190	1.5276	1.4466	1.3742	1.3090
125	2.4946	2.4012	2.3156	2.2367	2.0636	1.9179	1.7931	1.6847	1.5896	1.5052	1.4298	1.3620
130	2.5949	2.4973	2.4078	2.3254	2.1449	1.9931	1.8631	1.7504	1.6514	1.5636	1.4853	1.4148
135	2.6952	2.5933	2.5000	2.4141	2.2261	2.0681	1.9330	1.8158	1.7130	1.6220	1.5406	1.4674
140	2.7954	2.6892	2.5920	2.5026	2.3071	2.1430	2.0027	1.8812	1.7745	1.6801	1.5958	1.5200
145	2.8955	2.7850	2.6839	2.5910	2.3879	2.2177	2.0723	1.9463	1.8359	1.7381	1.6509	1.5724
150	2.9956	2.8807	2.7757	2.6793	2.4687	2.2922	2.1417	2.0113	1.8971	1.7960	1.7058	1.6247
160	3.1953	3.0717	2.9589	2.8553	2.6296	2.4409	2.2800	2.1409	2.0191	1.9113	1.8152	1.7289
170	3.3945	3.2621	3.1414	3.0307	2.7899	2.5888	2.4177	2.2698	2.1404	2.0261	1.9241	1.8325
180	3.5930	3.4518	3.3232	3.2054	2.9494	2.7360	2.5547	2.3981	2.2612	2.1402	2.0324	1.9357
190	3.7908	3.6408	3.5043	3.3794	3.1082	2.8826	2.6910	2.5257	2.3813	2.2538	2.1402	2.0382
200	3.9878	3.8289	3.6845	3.5525	3.2662	3.0283	2.8265	2.6526	2.5007	2.3667	2.2474	2.1403
210	4.1839	4.0162	3.8639	3.7248	3.4234	3.1733	2.9614	2.7789	2.6196	2.4791	2.3540	2.2418
220	4.3789	4.2024	4.0423	3.8961	3.5798	3.3175	3.0955	2.9044	2.7378	2.5908	2.4601	2.3428
230	4.5728	4.3876	4.2197	4.0665	3.7352	3.4609	3.2289	3.0293	2.8553	2.7020	2.5656	2.4433
240	4.7655	4.5717	4.3960	4.2358	3.8898	3.6035	3.3615	3.1534	2.9722	2.8125	2.6705	2.5432
250	4.9569	4.7545	4.5712	4.4041	4.0434	3.7451	3.4933	3.2769	3.0884	2.9224	2.7748	2.6426
260	5.1469	4.9361	4.7452	4.5713	4.1960	3.8860	3.6243	3.3996	3.2039	3.0317	2.8786	2.7414
270	5.3355	5.1163	4.9180	4.7372	4.3475	4.0259	3.7545	3.5215	3.3188	3.1404	2.9818	2.8398
280	5.5226	5.2952	5.0894	4.9020	4.4981	4.1649	3.8839	3.6427	3.4330	3.2484	3.0844	2.9375
290	5.7080	5.4726	5.2595	5.0655	4.6476	4.3029	4.0124	3.7632	3.5465	3.3558	3.1864	3.0348
300	5.8919	5.6484	5.4282	5.2278	4.7960	4.4401	4.1401	3.8829	3.6593	3.4626	3.2879	3.1315
320	6.2543	5.9955	5.7614	5.5483	5.0894	4.7114	4.3930	4.1201	3.8828	3.6743	3.4890	3.3232
340	6.6094	6.3359	6.0885	5.8633	5.3783	4.9787	4.6423	4.3541	4.1036	3.8834	3.6878	3.5128
360	6.9570	6.6695	6.4094	6.1725	5.6623	5.2420	4.8882	4.5849	4.3215	4.0899	3.8843	3.7003
380	7.2967	6.9961	6.7239	6.4759	5.9416	5.5012	5.1304	4.8126	4.5365	4.2938	4.0784	3.8855

(continued)

TABLE A.3—Continued

P (bar)	Temperature (°C) (Temperature (K))															
	340 (613.15)	360 (633.15)	380 (653.15)	400 (673.15)	450 (723.15)	500 (773.15)	550 (823.15)	600 (873.15)	650 (923.15)	700 (973.15)	750 (1023.15)	800 (1073.15)				
400	7.6285	7.3155	7.0318	6.7733	6.2158	5.7562	5.3690	5.0371	4.7487	4.4952	4.2701	4.0686				
420	7.9522	7.6276	7.3331	7.0646	6.4851	6.0069	5.6039	5.2584	4.9580	4.6939	4.4595	4.2496				
440	8.2679	7.9324	7.6278	7.3498	6.7493	6.2534	5.8351	5.4764	5.1644	4.8901	4.6465	4.4284				
460	8.5755	8.2299	7.9158	7.6289	7.0085	6.4956	6.0626	5.6911	5.3680	5.0837	4.8312	4.6050				
480	8.8751	8.5201	8.1972	7.9019	7.2627	6.7335	6.2864	5.9026	5.5686	5.2747	5.0135	4.7795				
500	9.1670	8.8033	8.4720	8.1689	7.5118	6.9671	6.5066	6.1109	5.7664	5.4630	5.1935	4.9519				
550	9.8632	9.4807	9.1312	8.8105	8.1131	7.5328	7.0410	6.6175	6.2483	5.9228	5.6332	5.3736				
600	10.514	10.116	9.7519	9.4165	8.6844	8.0729	7.5530	7.1045	6.7127	6.3668	6.0587	5.7822				
650	11.123	10.713	10.336	9.9888	9.2272	8.5882	8.0434	7.5722	7.1599	6.7954	6.4703	6.1781				
700	11.692	11.274	10.887	10.53	9.7429	9.0801	8.5131	8.0216	7.5907	7.2090	6.8682	6.5615				
750	12.226	11.801	11.407	11.041	10.233	9.5497	8.9631	8.4534	8.0055	7.6083	7.2530	6.9329				
800	12.728	12.297	11.897	11.525	10.7	9.9984	9.3945	8.8684	8.4052	7.9937	7.6252	7.2927				
850	13.199	12.766	12.361	11.984	11.144	10.428	9.8083	9.2675	8.7905	8.3659	7.9852	7.6413				
900	13.644	13.208	12.801	12.42	11.568	10.838	10.206	9.6516	9.1620	8.7256	8.3336	7.9792				
950	14.064	13.627	13.218	12.834	11.973	11.232	10.587	10.021	9.5205	9.0732	8.6709	8.3068				
1000	14.461	14.024	13.614	13.228	12.36	11.609	10.954	10.378	9.8667	9.4095	8.9977	8.6245				
1100	15.197	14.761	14.35	13.962	13.084	12.319	11.647	11.054	10.525	10.05	9.6216	9.2323				
1200	15.863	15.43	15.021	14.633	13.751	12.976	12.292	11.684	11.141	10.652	10.209	9.8060				
1300	16.471	16.043	15.636	15.25	14.366	13.586	12.893	12.274	11.719	11.218	10.764	10.349				
1400	17.029	16.606	16.203	15.819	14.937	14.154	13.455	12.829	12.264	11.753	11.288	10.863				
1500	17.545	17.127	16.729	16.348	15.47	14.685	13.983	13.35	12.779	12.259	11.786	11.352				
1600	18.023	17.611	17.217	16.841	15.968	15.184	14.479	13.843	13.265	12.74	12.259	11.817				
1700	18.47	18.064	17.674	17.301	16.435	15.654	14.948	14.309	13.727	13.196	12.709	12.261				
1800	18.889	18.488	18.103	17.734	16.874	16.097	15.392	14.751	14.166	13.631	13.139	12.686				
1900	19.283	18.887	18.507	18.142	17.29	16.516	15.813	15.171	14.584	14.045	13.549	13.092				
2000	19.655	19.265	18.889	18.528	17.683	16.914	16.213	15.571	14.983	14.442	13.943	13.481				

Note: Density is given in moles/liter. The densities as well as the saturation properties of carbon dioxide were obtained from Chemistry Webbook, NIST (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>-fluid/, July 2005).

## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวนพพรพงศ์ พลคิด เกิดวันที่ 20 ตุลาคม 2529 ที่จังหวัดจันทบุรี สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ปีการศึกษา 2550 และสำเร็จการศึกษาในหลักสูตรวิทยาศาตรมหาบัณฑิต สาขาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2554 ส่วนหนึ่งของผลงานวิจัยนี้ได้นำเสนอในการประชุมเสนอผลงานวิจัยระดับบัณฑิตศึกษาแห่งชาติ ครั้งที่ 22 วันที่ 6-7 ตุลาคม 2554