

สมุดวิญญากาศของเหลว-ของเหลวของของผสมสามองค์ประกอบ
สำหรับการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล

นางสาวสุจิตรา ดวงศรี

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
ปีการศึกษา 2554

**LIQUID-LIQUID EQUILIBRIUM OF TERNARY
MIXTURES FOR BIODIESEL PRODUCTION**

Sujitra Doungsri

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the
Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering**

Suranaree University of Technology

Academic Year 2011

สมุดคุณวุฒิภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมสามองค์ประกอบ
สำหรับการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้นำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต



คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

(ผศ. ดร.อดิชาติ วงศ์กอบลาภ)

ประธานกรรมการ

(อ. ดร.ธีระสุด สุขก้านัด)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)

(อ. ดร.สุพรรณณี จันทร์ภิรมณ์)

กรรมการ

(ศ. ดร.ชูกิจ ทิมปีจ้านงค์)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการ

(รศ. ร.อ. ดร.กนต์ธร ชำนิประศาสน์)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

สุจิตรา ดวงศรี : สมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมสามองค์ประกอบ
สำหรับการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล (LIQUID-LIQUID EQUILIBRIUM OF TERNARY
MIXTURES FOR BIODIESEL PRODUCTION) อาจารย์ที่ปรึกษา :
อาจารย์ ดร.ธีระสุด สุขกำเนิด, 113 หน้า.

การศึกษาวิทยานิพนธ์นี้มีวัตถุประสงค์เพื่อสร้างแผนภูมิวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของ
ของผสมสามองค์ประกอบสำหรับการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล โดยเน้นเฉพาะระบบสาม
องค์ประกอบที่นิยมใช้ในกระบวนการผลิตดังนี้ ระบบของน้ำมันไบโอดีเซล-เมทานอล-กลีเซอรอล
เมทานอล-น้ำมันไบโอดีเซล-น้ำมันปาล์ม และน้ำมันไบโอดีเซล-น้ำมันปาล์ม-กลีเซอรอลที่อุณหภูมิ
ต่าง ๆ กัน คือ 35 45 และ 55 องศาเซลเซียส แล้วทำการหาค่าคงที่ของแบบจำลองสัมประสิทธิ์
แอกทิวิตี NRTL และ UNIQUAC และ ศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพของแบบจำลองสัมประสิทธิ์
แอกทิวิตีต่าง ๆ แบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตีที่ศึกษาในวิทยานิพนธ์นี้คือ NRTL UNIQUAC
และ UNIFAC-Dortmund ทั้งนี้ ข้อมูลที่ได้จากวิทยานิพนธ์นี้จะเป็นประโยชน์ในการออกแบบและ
ควบคุมการเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลรวมถึงการแยกน้ำมันไบโอดีเซลออก
จากของผสมที่เหลือ การทดลองเริ่มจากการสร้างเส้นโค้งการละลาย ด้วยเทคนิคการไทเทรตหาจุดขุ่นที่
35 45 และ 55 องศาเซลเซียส จากนั้นทำการสร้างเส้นเชื่อมวัฏภาค โดยการใช้เครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี
ในการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของของผสมที่แยกออกเป็นสองวัฏภาคที่สภาวะสมดุล วัฏภาค
ด้านบนถูกนำไปหาองค์ประกอบด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟีและองค์ประกอบของวัฏภาค
ด้านล่างคำนวณด้วยการทำสมดุลมวลสาร แล้วทดสอบความไม่ขัดแย้งกันของข้อมูลเส้นเชื่อมวัฏภาค
ด้วยความสัมพันธ์ Othmer-Tobias จากผลการทดลองพบว่า สมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของ
ระบบน้ำมันไบโอดีเซล-เมทานอล-กลีเซอรอล และเมทานอล-น้ำมันไบโอดีเซล-น้ำมันปาล์ม เป็น
แบบที่ 1 และน้ำมันไบโอดีเซล-น้ำมันปาล์ม-กลีเซอรอลเป็นแบบที่ 2 นอกจากนี้ได้ทำการเปรียบเทียบ
ระหว่างผลจากการทดลองที่ได้กับแบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี UNIFAC-Dortmund NRTL
และ UNIQUAC จากผลการวิจัยพบว่าแบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี UNIQUAC ให้ผลที่สอดคล้อง
กับผลการทดลองที่ดีกว่าแบบจำลองอื่น ๆ โดยให้ค่าเบี่ยงเบนเฉลี่ยกำลังสองสำหรับระบบของ
น้ำมันไบโอดีเซล-เมทานอล-กลีเซอรอลที่อุณหภูมิเท่ากับ 35 องศาเซลเซียส ประมาณ 1.72%

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา 2554

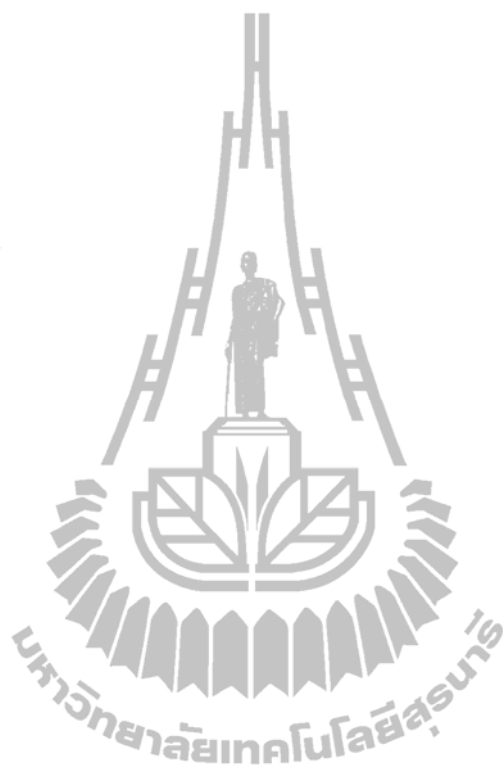
ลายมือชื่อนักศึกษา _____
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา _____

SUJITRA DOUNGSRI : LIQUID-LIQUID EQUILIBRIUM OF TERNARY
MIXTURES FOR BIODIESEL PRODUCTION. THESIS ADVISOR :
TERASUT SOOKKUMNERD, Ph.D., 113 PP.

BIODIESEL/LLE/NRTL/UNIQUAC/UNIFAC

The main objective of this research is to study liquid-liquid equilibrium of ternary mixtures for biodiesel production for systems of fatty acid methyl ester (FAME) + methanol + glycerol, methanol + FAME palm oil and FAME + palm oil glycerol at the temperature of 35, 45, and 55 degree Celsius and to investigate the efficiency of various activity coefficient models. The activity coefficient models being investigated are NRTL, UNIQUAC and UNIFAC-Dortmund. The finding in this thesis will be useful in design and operation of heterogeneous transesterification reactors and unit operations for purification in biodiesel production. At the beginning of this work, the constructions of binodial curves were conducted using cloud point titration technique. Then, the tie line is constructed by using Gas chromatography. For the mixture which was separated into two phases at equilibrium. The upper phase was measured by gas chromatography and calculated the lower phase by material balance. The Othmer-Tobias correlation was used to ascertain the consistency of tie line data. The results show the liquid-liquid equilibrium of FAME + methanol + glycerol, methanol + FAME palm oil systems as type-I and FAME + palm oil + glycerol system as type-II. The comparison between the experimental data with the activity coefficient models UNIFAC-Dortmund, NRTL and UNIQUAC.

The results show that, the UNIQUAC model yielded the better results with the root-mean-square deviations for system of FAME + methanol + glycerol at the temperature equal 35 degree Celsius about 1.72%.



School of Chemical Engineering

Academic Year 2011

Student's Signature _____

Advisor's Signature _____

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์สำเร็จลุล่วงด้วยดี ผู้วิจัยขอบพระคุณบุคคลและกลุ่มบุคคลต่าง ๆ ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ ช่วยเหลืออย่างดียิ่ง ทั้งในด้านวิชาการ ด้านดำเนินงานวิจัย และกำลังใจดังนี้

อาจารย์ ดร.ธีระสุด สุขกำเนิด อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำปรึกษา คำแนะนำ และให้ความช่วยเหลือตลอดระยะเวลาในการทำวิทยานิพนธ์

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อดิชาติ วงศ์กอบลาภ และอาจารย์ ดร.สุพรรณิ จันทร์ภิรมณ์ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำแนะนำและข้อคิดต่าง ๆ ที่เป็นประโยชน์รวมทั้งตรวจแก้ไขข้อบกพร่องในการทำวิทยานิพนธ์

คณาจารย์สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี สำนักวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีทุกท่านที่ได้ให้ความรู้ทางวิชาการ

ขอขอบพระคุณทุนการศึกษาแก่นักศึกษาระดับบัณฑิตศึกษา ที่คณาจารย์ได้รับทุนจากแหล่งทุนภายนอก ที่ให้การสนับสนุนเงินทุนวิจัย

ขอขอบพระคุณบริษัท ไบโอเอ็นเนอจีพลัส จำกัด ที่ให้ความอนุเคราะห์ตัวอย่างน้ำมันไบโอดีเซล

ขอขอบพระคุณคุณคุณอัมพร ลาดหนองขุ่น ที่ให้ความช่วยเหลือเกี่ยวกับการติดต่อประสานงานด้านเอกสาร

ขอขอบพระคุณคุณคุณศรัณย์ ดอกไม้กุล และเจ้าหน้าที่อาคารศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี 1 และ 5 ที่ให้ความช่วยเหลือทางด้านอุปกรณ์การทดลองและสถานที่ในการทดลอง

ขอขอบพระคุณเพื่อน ๆ วิศวกรรมเคมี รุ่น 10 และพี่ ๆ ปริญาโท ปริญาเอก สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ทุกท่านที่ให้ความช่วยเหลือทั้งร่างกายและใจตลอดการทำวิทยานิพนธ์ครั้งนี้ และนายสุริยา พันธุ์โกศล ที่ให้ความช่วยเหลือในการทำการทดลอง

ท้ายที่สุดนี้ ขอขอบพระคุณครูบาอาจารย์ทุกท่านที่ช่วยอบรมสั่งสอน ให้ความรู้จนประสบผลสำเร็จได้ทุกวันนี้ และขอขอบพระคุณบิดา มารดา ญาติพี่น้องที่เป็นกำลังใจอันสำคัญยิ่ง และให้การสนับสนุนส่งเสริมในการศึกษาตลอดมาจนสำเร็จการศึกษา

สุจิตรา ดวงศรี

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย).....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ).....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ง
สารบัญ.....	จ
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญรูป.....	ฐ
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ.....	ถ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย.....	3
2 ปรีทรรศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 น้ำมันไบโอดีเซล.....	4
2.2 ปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเตอริฟิเคชัน.....	5
2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเตอริฟิเคชัน.....	6
2.4 ชนิดสมมูลวิภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมสามองค์ประกอบ.....	8
2.5 การประมาณการค่าคงที่ของแบบจำลองสัมประสิทธิ์กัมมันต์ สำหรับสมมูลวิภาคของเหลว-ของเหลว.....	14
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	21
3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	29
3.1 วิธีวิจัย.....	29

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

3.2	ตัวแปรที่ทำการวิจัย.....	31
3.3	เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย.....	31
3.3.1	เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย.....	31
3.3.2	สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย.....	31
3.4	วิธีการทดลอง.....	32
3.4.1	การทดลองการไทเทรตหาจุดจุด.....	32
3.4.2	การทดลองสร้างเส้นเชื่อมวัฏภาค (Tie line).....	33
3.5	การวิเคราะห์ข้อมูล.....	33
3.5.1	การประมาณการค่าพารามิเตอร์ของแบบจำลอง สัมประสิทธิ์กัมมันต์ NRTL และUNIQUAC สำหรับสมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม สามองค์ประกอบที่เกี่ยวข้องกับการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล.....	33
3.5.2	การศึกษาความเป็นไปได้ของการใช้แบบจำลอง สัมประสิทธิ์กัมมันต์ UNIFAC สำหรับสมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม สามองค์ประกอบที่เกี่ยวข้องกับการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล.....	34
3.5.3	การหาค่าพารามิเตอร์ (Parameter estimation) ด้วยวิธีกำลังสองน้อยที่สุดแบบไม่เชิงเส้น Nonlinear least-squares (nonlinear data-fitting).....	34
4	ผลการวิเคราะห์ข้อมูลและการอภิปราย.....	36
4.1	ผลการทดลองและอภิปรายสมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลว ของน้ำมันไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอริน (3).....	36
4.1.1	เส้นโค้งการละลายของสมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลว ของน้ำมันไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอริน (3).....	36

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.1.2	เส้นเชื่อมวัฏภาคและแบบจำลองกัมมันต์ (UNIQUEAC และ NRTL) ของสมมูลวัฏภาคของเหลว-ของเหลว ของน้ำมันไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอริน (3).....	41
4.1.3	เส้นเชื่อมวัฏภาคและแบบจำลองกัมมันต์ UNIFAC-Dortmund ของสมมูลวัฏภาค ของเหลว-ของเหลว ของน้ำมันไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอริน (3)	51
4.1.4	สมมูลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของน้ำมันไบโอดีเซล จาก Jatropha (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอริน (3)	54
4.2.	ผลการทดลองและอภิปรายสมมูลวัฏภาคของเหลว-ของเหลว ของน้ำมันไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-น้ำมันปาล์ม (3)	61
4.2.1	เส้น โค้งการละลายของสมมูลวัฏภาคของเหลว-ของเหลว ของน้ำมันไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-น้ำมันปาล์ม (3)	61
4.2.2	เส้นเชื่อมวัฏภาคและแบบจำลองกัมมันต์ UNIQUEAC ของสมมูลวัฏภาคของเหลว-ของเหลว ของน้ำมันไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-น้ำมันปาล์ม (3).....	65
4.3	ผลการทดลองและอภิปรายสมมูลวัฏภาคของเหลว-ของเหลว ของน้ำมันไบโอดีเซล (1)-น้ำมันปาล์ม (2)-กลีเซอริน (3)	68
4.3.1	เส้น โค้งการละลายของสมมูลวัฏภาคของเหลว-ของเหลว ของน้ำมันไบโอดีเซล (1)-น้ำมันปาล์ม (2)-กลีเซอริน (3).....	68
4.3.2	เส้นเชื่อมวัฏภาคและแบบจำลองกัมมันต์ UNIQUEAC สมมูลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของ น้ำมันไบโอดีเซล (1)-น้ำมันปาล์ม (2)-กลีเซอริน (3).....	71
5	สรุปผลการศึกษาและข้อเสนอแนะ	75
5.1	สรุปผลการวิจัย	75
5.2	ข้อเสนอแนะ	76

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

รายการอ้างอิง.....	77
ภาคผนวก	
ภาคผนวก ก. สารเคมีและเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	79
ภาคผนวก ข. สมบัติทางกายภาพของสารเคมี.....	85
ภาคผนวก ค. ข้อมูลที่ได้จากการทดลอง.....	89
ภาคผนวก ง. บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างการศึกษา.....	109
ประวัติผู้เขียน.....	113



สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 แสดงสมมูลของการอยู่ร่วมกันของระบบของเหลว 3 ชนิด ที่ประกอบด้วยองค์ประกอบ A B และ C แบบที่ 1 (Type 1)	9
2.2 แสดงสมมูลของการอยู่ร่วมกันของระบบของเหลว 3 ชนิด ที่ประกอบด้วยองค์ประกอบ A B และ C แบบที่ 1 (Type 1) และแสดงผลของอุณหภูมิที่มีต่อการละลาย เมื่ออุณหภูมิ $t < t' < t'' < t'''$ G corresponds to temperature t'''	10
2.3 แสดงสมมูลของการอยู่ร่วมกันของระบบของเหลว 3 ชนิด ที่ประกอบด้วยองค์ประกอบ A B และ C แบบที่ 2 (Type 2)	11
2.4 แสดงสมมูลของการอยู่ร่วมกันของระบบของเหลว 3 ชนิด ที่ประกอบด้วยองค์ประกอบ A B และ C แบบที่ 2 (Type 2) เมื่อเพิ่มอุณหภูมิทำให้การละลายดีขึ้น	11
2.5 แสดงสมมูลของการอยู่ร่วมกันของระบบของเหลว 3 ชนิด ที่ประกอบด้วยองค์ประกอบ A B และ C แบบที่ 3 (Type 3)	12
2.6 แสดงสมมูลของการอยู่ร่วมกันของระบบของเหลว 3 ชนิด ที่ประกอบด้วยองค์ประกอบ A B และ C แบบที่ 4 (Type 4)	13
2.7 แผนภูมิสมมูลของระบบของเหลว 3 ชนิด แบบที่ 1	14
2.8 แสดงเส้นโค้งค่าการละลายของระบบ FAME (1) + Methanol (2) + Glycerol (3) ในกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล จากน้ำมันสุปุดำ : ● 25 องศาเซลเซียส; ▲ 35 องศาเซลเซียส; ▼ 45 องศาเซลเซียส และ ■ 55 องศาเซลเซียส	22
2.9 แสดงเส้นโค้งค่าการละลายของระบบ FAME (1) + Methanol (2) + Glycerol (3) ในกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล จากน้ำมันสุปุดำ : ● 30 องศาเซลเซียส; ▲ 40 องศาเซลเซียส; ▼ 50 องศาเซลเซียส และ ■ 60 องศาเซลเซียส	23

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.10 แสดงเส้นเชื่อมวิภาคของระบบ FAME (1) + Methanol (2) + Glycerol (3) ในกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล จากน้ำมันสบู่ดำ ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส	25
2.11 แสดงเส้นเชื่อมวิภาคของระบบ FAME (1) + Methanol (2) + Glycerol (3) ในกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล จากน้ำมันสบู่ดำ ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส	26
2.12 เปรียบเทียบเส้นเชื่อมวิภาคระหว่างข้อมูลจากการทดลอง และข้อมูลจากแบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี UNIFAC-LLE ของระบบ FAME (Methyl oleate) (1) + Methanol (2) + Glycerol (3) ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส	27
2.13 เปรียบเทียบเส้นเชื่อมวิภาคระหว่างข้อมูลจากการทดลอง และข้อมูลจากแบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี UNIFAC แบบต่าง ๆ ของระบบ FAME (Methyl oleate) (1) + Monoolein (2) + Glycerol (3).....	28
3.1 แผนภูมิแสดงขั้นตอนการวิจัยในด้านการทดลอง	30
3.2 แผนภูมิแสดงขั้นตอนการวิจัยในด้านการหาค่าคงที่ ของแบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี.....	30
3.3 แผนภูมิแสดงขั้นตอนการหาค่าพารามิเตอร์ใน MATLAB	35
4.1 แผนภูมิวิภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม น้ำมันไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอริน (3) ที่อุณหภูมิต่าง ๆ แสดงเป็นสัดส่วนโดยโมล	37
4.2 แผนภูมิวิภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม น้ำมันไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอริน (3) ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยโมล.....	38
4.3 แผนภูมิวิภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม น้ำมันไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอริน (3) ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยโมล.....	39

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.4 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม น้ำมัน ไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอริน (3) ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วน โดยโมล.....	40
4.5 Othmer-Tobias correlation ของระบบ น้ำมัน ไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอริน (3)	41
4.6 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม น้ำมัน ไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอริน (3) ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วน โดยโมล.....	45
4.7 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม น้ำมัน ไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอริน (3) ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วน โดยโมล.....	46
4.8 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม น้ำมัน ไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอริน (3) ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วน โดยโมล.....	47
4.9 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม น้ำมัน ไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอริน (3) ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบผลการทดลอง กับผลการคำนวณ แสดงเป็นสัดส่วน โดย โมล.....	51
4.10 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม น้ำมัน ไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอริน (3) ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบผลการทดลอง กับผลการคำนวณ แสดงเป็นสัดส่วน โดยโมล.....	52
4.11 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม น้ำมัน ไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอริน (3) ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบผลการทดลอง กับผลการคำนวณ แสดงเป็นสัดส่วน โดยโมล.....	53

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.12 แผนภูมิวิภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม น้ำมันไบโอดีเซล Jatropha (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอริน (3) ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยโมล.....	55
4.13 แผนภูมิวิภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม น้ำมันไบโอดีเซล Jatropha (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอริน (3) ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยโมล.....	56
4.14 แผนภูมิวิภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม น้ำมันไบโอดีเซล Jatropha (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอริน (3) ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยโมล.....	57
4.15 แผนภูมิวิภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม น้ำมันไบโอดีเซล Jatropha (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอริน (3) ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยโมล	58
4.16 แผนภูมิวิภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม น้ำมันไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-น้ำมันปาล์ม (3) ที่อุณหภูมิต่าง ๆ แสดงเป็นสัดส่วนโดยน้ำหนัก	62
4.17 แผนภูมิวิภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม น้ำมันไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-น้ำมันปาล์ม (3) ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยน้ำหนัก	63
4.18 แผนภูมิวิภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม น้ำมันไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-น้ำมันปาล์ม (3) ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยน้ำหนัก	64
4.19 แผนภูมิวิภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม น้ำมันไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-น้ำมันปาล์ม (3) ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบผลการทดลอง กับผลการคำนวณ แสดงเป็นสัดส่วนโดยน้ำหนัก.....	66

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.20 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม น้ำมัน ไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-น้ำมันปาล์ม (3) ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบผลการทดลอง กับผลการคำนวณ แสดงเป็นสัดส่วน โดยน้ำหนัก	67
4.21 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม น้ำมัน ไบโอดีเซล (1)-น้ำมันปาล์ม (2)-กลีเซอริน (3) ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วน โดยน้ำหนัก	68
4.22 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม น้ำมัน ไบโอดีเซล (1)-น้ำมันปาล์ม (2)-กลีเซอริน (3) ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วน โดยน้ำหนัก	69
4.23 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม น้ำมัน ไบโอดีเซล (1)-น้ำมันปาล์ม (2)-กลีเซอริน (3) ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วน โดยน้ำหนัก	70
4.24 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม น้ำมัน ไบโอดีเซล (1)-น้ำมันปาล์ม (2)-กลีเซอริน (3) ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส และเส้นเชื่อมวิภูภาคจากการคำนวณ แสดงเป็นสัดส่วน โดยน้ำหนัก	72
4.25 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม น้ำมัน ไบโอดีเซล (1)-น้ำมันปาล์ม (2)-กลีเซอริน (3) ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส และเส้นเชื่อมวิภูภาคจากการคำนวณ แสดงเป็นสัดส่วน โดยน้ำหนัก	73
4.26 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม น้ำมัน ไบโอดีเซล (1)-น้ำมันปาล์ม (2)-กลีเซอริน (3) ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส และเส้นเชื่อมวิภูภาคจากการคำนวณ แสดงเป็นสัดส่วน โดยน้ำหนัก	74
ก.1 เมทานอลจากบริษัท Fluka จำกัด	80

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
ก.2 น้ำมันปาล์ม Tesco Lotus	80
ก.3 น้ำมันไบโอดีเซล (FAME)	81
ก.4 ก๊าซเอthin จากบริษัท วิทยาศาสตร์ จำกัด	81
ก.5 อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ.....	82
ก.6 เครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี (Gas chromatography) จากกรมวิทยาศาสตร์บริการ.....	82
ก.7 กระบอกตวงชนิดมีฝาปิดขนาด 100 ml.....	83
ก.8 เครื่องชั่งสารทศนิยม 4 ตำแหน่ง.....	83
ก.9 หลอดเก็บตัวอย่าง centrifuge พร้อมฝาปิด.....	84
ข.1 โครงสร้างไตรกลีเซอไรด์	87
ข.2 โครงสร้างไตรกลีเซอไรด์อย่างง่าย ที่เกิดจากกลีเซอรอลกับกรดไขมันอิ่มตัว	87
ข.3 โครงสร้างไตรกลีเซอไรด์แบบผสม ที่เกิดจากกลีเซอรอลกับกรดไขมันมากกว่า 1 ชนิด.....	88
ข.4 โครงสร้างการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน ระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอล	88

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

NRTL	=	Non Random Two Liquid
UNIFAC	=	Universal Functional-group Activity Coefficients
UNIQUAC	=	Universal Quasi-Chemical Theory
FAME	=	Fatty Acid Methyl Ester
MeOH	=	Methanol
FMG	=	FAME + MeOH + Glycerol
MFP	=	MeOH + FAME + Palm OIL
μ_i^N	=	ศักย์เคมีของสาร i ในวัฏภาค N
\hat{f}_i^N	=	ฟูกาซิตีของสาร i ในวัฏภาค N
γ_i^N	=	สัมประสิทธิ์กัมมันต์ (Activity Coefficient) ของสาร i ในวัฏภาค N
x_i^N	=	สัดส่วนโดยโมลของสาร i ในวัฏภาค N
P_i^{sat}	=	ความดันไอของสาร i ในสถานะสารบริสุทธิ์ ณ อุณหภูมิเดียวกัน
G^E	=	พลังงานกิบส์ส่วนเกิน
R	=	ค่าคงที่ของก๊าซ (J/mole K)
T	=	อุณหภูมิ (Kelvin, K)
x_i	=	สัดส่วนโมลของสาร i
m	=	จำนวนของสารในระบบ
α_{ji}	=	พารามิเตอร์แสดงถึงการผสมแบบไม่สุ่มซึ่งขึ้นอยู่กับสาร i และ j
g_{ji}	=	พารามิเตอร์คุณลักษณะพลังงาน (Energy parameter characteristic) สำหรับอันดับปฏิกิริยาของสาร i-j
r_i	=	ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับขนาดโมเลกุลของสารบริสุทธิ์
q_i	=	ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวภายนอกของโมเลกุลของสารบริสุทธิ์
q_i'	=	ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวภายนอกของโมเลกุลของสารบริสุทธิ์ ในกรณีที่มีน้ำหรือแอลกอฮอล์
z	=	เลข coordination number

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญของปัญหา

น้ำมันไบโอดีเซล (Biodiesel) หรือเอสเทอร์ของกรดไขมัน (Fatty acid methyl ester) เป็นผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากการดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (Transesterification reaction) โดยการใช้ไขมันพืชและแอลกอฮอล์เป็นสารตั้งต้นและมีกรดหรือเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งในปัจจุบันน้ำมันไบโอดีเซลได้รับความสนใจอย่างกว้างขวางในฐานะของพลังงานทดแทนสำหรับประเทศไทย เนื่องจากน้ำมันไบโอดีเซลผลิตมาจากวัตถุดิบที่ผลิตได้ในประเทศไทย เป็นพลังงานทดแทน (Renewable Energy) และไม่เกิดผลเสียต่อสิ่งแวดล้อมโดยไม่ทำให้เกิดการเพิ่มขึ้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งเป็นหนึ่งในก๊าซที่ทำให้โลกร้อน (Greenhouse gas) อย่างไรก็ตาม อุปสรรคที่สำคัญของการใช้น้ำมันไบโอดีเซลในระดับประเทศคือ ต้นทุนที่สูง และปริมาณน้ำมันปาล์มที่ไม่เพียงพอต่อการนำมาใช้ในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลในสัดส่วนที่สูงกว่าร้อยละ 5

หนึ่ง ต้นทุนที่ใช้ในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลสามารถที่จะลดลงได้ หากสามารถสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของแบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี (Activity coefficient model) ของสมดุลวัฏภาค (Phase Equilibrium) แบบจำลองอัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา (Rate Constants) ที่เชื่อถือได้ เพื่อนำมาใช้ในการสร้างแบบจำลองกระบวนการผลิต (Process modeling) และนำมาหาสถานะที่เหมาะสม (Optimization) ซึ่งการหาสถานะที่เหมาะสมจากแบบจำลองดังกล่าวทำให้การดำเนินปฏิกิริยาและการล้างเป็นไปอย่างมีประสิทธิภาพและสามารถลดต้นทุนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลในที่สุด อย่างไรก็ตาม แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันโดยทั่วไปคือแบบจำลองที่สมมุติว่าไขมันพืชและเมทานอลสามารถละลายเป็นเนื้อเดียวกัน หรือ Pseudohomogeneous Model (Freedman, Butterfield, and Pryde, 1986; Noureddini and Zhou, 1997; Darnoko and Cheryan, 2000) ซึ่งไม่ใช่แบบจำลองที่เหมาะสมเนื่องจากเมทานอลและน้ำมันพืชไม่สามารถละลายเข้าด้วยกันแม้กระทั่งเมื่อมีน้ำมันไบโอดีเซลเกิดขึ้นในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา (Freedman, Butterfield, and Pryde, 1986; Boocock, Konar, Mao, and Sidi, 1996)

เนื่องจากกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลทั้งหมดเกี่ยวข้องกับสมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลว อาทิ การเกิดปฏิกิริยาต่างวัฏภาค (Heterogeneous reaction) หรือกระบวนการแยก

(Separation Processes) สมดุลวัฏภาค (Phase Equilibrium) จึงเป็นสิ่งจำเป็นในการศึกษาหรือการหาสถานะที่เหมาะสมสำหรับการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล เพื่อลดเวลาและต้นทุน ด้วยเหตุนี้จึงมีการศึกษาสมดุลวัฏภาคด้วยเทคนิคการประมาณค่าเชิงเส้น (Linear Regression Technique) อย่างไรก็ตามการศึกษาดังกล่าวด้วยเทคนิคการประมาณค่าเชิงเส้นไม่ใช่แบบจำลองที่เหมาะสมเพราะมีความอ่อนไหวสูง (High sensitivity) ต่อคลาดเคลื่อนของผลการทดลอง (Experimental errors) และขาดทฤษฎีทางอุณหพลศาสตร์เคมี (Chemical Engineering Thermodynamics) ที่เป็นที่ยอมรับรองรับ อาทิ สมการของกิบบส์-ดูแฮม (Gibbs-Duhem) ดังนั้น การศึกษาสมดุลวัฏภาคและสร้างแบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี (Activity coefficient models) ที่เป็นที่ยอมรับ และสอดคล้องกับทฤษฎีทางอุณหพลศาสตร์เคมี จึงเป็นขั้นตอนที่จำเป็นอย่างยิ่งหากต้องการเพิ่มผลผลิต (Yield) และลดต้นทุนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล

ดังนั้นวิทยานิพนธ์นี้จึงมีเป้าหมายในการดำเนินการทดลองเพื่อศึกษาสมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมสามองค์ประกอบสำหรับการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล ประมาณการค่าคงที่ของแบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี ศึกษาแบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตีที่เหมาะสม ทั้งนี้แบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตีที่ศึกษาในวิทยานิพนธ์นี้ รวมถึงแบบจำลอง NRTL (Non-Random Two Liquid Model) UNIQUAC (Universal Quasi-Chemical Activity Coefficient Model) และ UNIFAC (Universal Functional Group for UNIQUAC Activity Coefficient Model)

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 เพื่อทำการทดลองหาสมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมสามองค์ประกอบสำหรับการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล ที่อุณหภูมิระหว่าง 35 45 และ 55 องศาเซลเซียส

1.2.2 สร้างแผนภูมิวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมสามองค์ประกอบสำหรับการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล ที่อุณหภูมิระหว่าง 35 45 และ 55 องศาเซลเซียส

1.2.3 หาค่าคงที่ของแบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี อาทิ NRTL และ UNIQUAC สำหรับสารที่ละลายเข้ากันบางส่วนได้โดยใช้ค่าความสามารถในการละลายเข้าด้วยกัน (Mutual Solubility) ที่ปรากฏในแผนภูมิวัฏภาค

1.2.4 หาค่าพารามิเตอร์ของแบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี (Activity coefficient) สำหรับสารที่ละลายเข้ากันได้อย่างสมบูรณ์โดยใช้ข้อมูลของเส้นเชื่อมวัฏภาค (Tie line) ที่ปรากฏในแผนภูมิวัฏภาค

1.2.5 ศึกษาเปรียบเทียบแบบจำลองต่าง ๆ กับผลการทดลองเพื่อหาแบบจำลองที่เหมาะสมและมีประสิทธิภาพที่สุด

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 ศึกษาและทดลองเพื่อสร้างเส้นโค้งการละลาย (Binodial curve) ของของผสมสามองค์ประกอบ เมทานอล-น้ำมันปาล์ม-น้ำมันไบโอดีเซล เมทานอล-กลีเซอรอล-น้ำมันไบโอดีเซล และกลีเซอรอล-น้ำมันปาล์ม-น้ำมันไบโอดีเซล

1.3.2 อุณหภูมิที่ทำการศึกษาคือ 35 45 และ 55 องศาเซลเซียสซึ่งเป็นอุณหภูมิปกติที่ใช้ในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล

1.3.3 ศึกษาและทดลองเพื่อสร้างเส้นเชื่อมวัฏภาค (Tie line) แล้วนำข้อมูลของแผนภูมิวัฏภาคมาใช้ในการหาค่าคงที่สำหรับแบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตีแบบต่าง ๆ รวมถึงเปรียบเทียบความคลาดเคลื่อนของแบบจำลองต่าง ๆ เพื่อหาแบบจำลองที่เหมาะสมและมีประสิทธิภาพที่สุด

1.4 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย

1.4.1 ข้อมูลทางด้านอุณหพลศาสตร์เคมี ด้วยแบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตีและค่าคงที่ที่เหมาะสมเป็นประโยชน์ต่อการสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ (Mathematical model) สำหรับการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันระหว่างน้ำมันปาล์มและเมทานอล

1.4.2 ข้อมูลทางด้านอุณหพลศาสตร์เคมี เป็นประโยชน์ต่อการออกแบบและควบคุมปฏิบัติการเฉพาะหน่วย (Unit operation) ที่ใช้ในการแยกชั้นและการล้างน้ำมันไบโอดีเซลด้วยน้ำหลังจากเสร็จสิ้นปฏิกิริยา

1.4.3 ข้อมูลทางด้านอุณหพลศาสตร์เคมี เป็นประโยชน์ต่อการกลั่นเมทานอลออกจากน้ำมันไบโอดีเซลและกลีเซอรอล

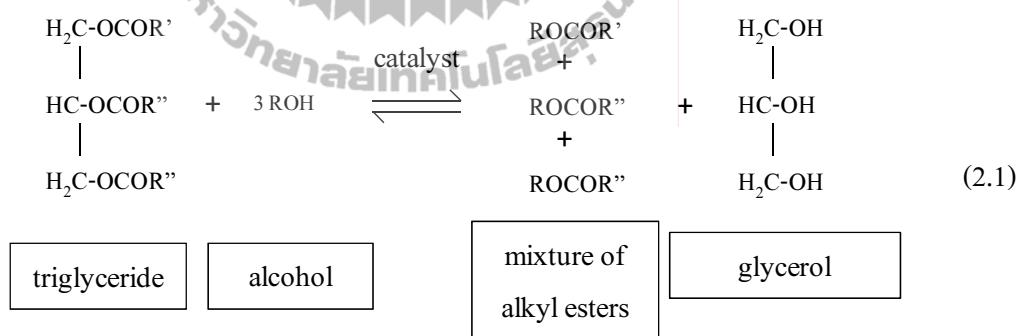
1.4.4 เพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตข้อมูลทางอุณหพลศาสตร์เคมีที่ได้จากการวิจัยนี้ ทำให้การออกแบบและควบคุมอุปกรณ์ปฏิบัติการเฉพาะหน่วยที่ใช้ในกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลมีประสิทธิภาพมากขึ้น

บทที่ 2

ปรีทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 น้ำมันไบโอดีเซล

น้ำมันไบโอดีเซล (Biodiesel) เป็นพลังงานทดแทนและพลังงานทางเลือก (Alternative energy) ที่สามารถใช้ในเครื่องยนต์สันดาปภายในที่อาศัยการอัดจุดระเบิด (Compression ignition engine) หรือเครื่องยนต์ที่ใช้ น้ำมันดีเซลเป็นเชื้อเพลิง นอกจากนี้ การใช้ น้ำมันไบโอดีเซลยังเป็นผลดีต่อสิ่งแวดล้อมเพราะลดการปล่อยก๊าซคาร์บอน ไดออกไซด์และซัลเฟอร์ไดออกไซด์ออกสู่บรรยากาศ ทั้งนี้ น้ำมันไบโอดีเซล หรือ เอสเตอร์ของกรดไขมันสามารถที่จะผลิตจากวัตถุดิบ คือน้ำมันพืช (ไตรกลีเซอไรด์) และแอลกอฮอล์ จากนั้นนำวัตถุดิบทั้งสองชนิดมาดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (Transesterification reaction) โดยใช้กรด เช่น กรดกำมะถัน หรือด่าง เช่น โซดาไฟ โปตัสเซียมไฮดรอกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังแสดงในสมการที่ (2.1) (Freedman, Butterfield, and Pryde, 1986; Nouredini and Zhou, 1997)



น้ำมันไบโอดีเซลสามารถผลิตจากน้ำมันพืชหลายชนิด เช่น น้ำมันปาล์ม สนุ่นดำ น้ำมันมะพร้าว เป็นต้น ขึ้นอยู่กับภูมิศาสตร์ ภูมิอากาศ ราคา และปริมาณน้ำมัน ในขณะที่ส่วนใหญ่ใช้เมทานอลเป็นแอลกอฮอล์เนื่องจากราคาที่ถูกลงกว่าเอทานอลบริสุทธิ์ (99.5%) และหาได้ง่ายกว่าบิวทานอล อย่างไรก็ตาม เมทานอลและสารละลายโซเดียมเมทอกไซด์มีความเป็นพิษและส่วนใหญ่ผลิตจากปิโตรเลียมที่ใช้แล้วหมดไป ดังนั้นนักวิทยาศาสตร์และวิศวกรบางกลุ่มกำลังศึกษาความเป็นไปได้ในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชและเอทานอล

นักวิทยาศาสตร์และวิศวกรส่วนใหญ่เชื่อว่าปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันที่ใช้ในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ (Reversible reaction) ในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจึงต้องใช้อัตราส่วนโดยโมลมากกว่า 3 ต่อ 1 ซึ่งเป็นอัตราส่วนของสัมประสิทธิ์ของสารตามปฏิกิริยาเคมี (Stoichiometric coefficients) เพื่อให้ได้ผลผลิตในปริมาณมาก ทั้งนี้ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันพืชที่ใช้กันทั่วไปเพื่อให้ได้ปริมาณน้ำมันไบโอดีเซลที่คุ้มค่าเชิงเศรษฐศาสตร์ คือ อยู่ระหว่าง 4 ต่อ 1 ถึง 6 ต่อ 1 ที่อุณหภูมิระหว่าง 25-60 องศาเซลเซียส นอกจากนั้น การดำเนินปฏิกิริยาต้องอาศัยการผสมที่ดีและรุนแรงเนื่องจากเมทานอลและน้ำมันพืชละลายเข้าด้วยกันบางส่วน (Partially miscible) ในขณะที่ถ้าใช้แอลกอฮอล์ที่มีมวลโมเลกุลมากกว่า อาทิ บิวทานอลจะละลายเข้าด้วยกันอย่างสมบูรณ์ (Freedman, Butterfield, and Pryde, 1986) อนึ่ง ผลกระทบของการผสม อาทิ ความเร็วของไบกวนต์ต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาและผลผลิตน้ำในไบโอดีเซลได้รับการแสดงและอภิปรายไว้ในบทความของ Nouredini and Zhu (1997); Stavarche et al. (2005) ได้ทำการศึกษาความเป็นไปได้ในการประยุกต์ใช้คลื่นเหนือเสียง (Ultrasound) ปรับปรุงการผสมผลผลิต และอัตราการเกิดปฏิกิริยา

อนึ่ง ต้นทุนของการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลประมาณ 60-75% มาจากวัตถุดิบ อาทิ น้ำมันพืชและเมทานอล (Ma and Hanna, 1999) เนื่องจาก ปัจจุบันน้ำมันพืชมีราคาแพง ทำให้ราคาน้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตได้มีราคาแพงกว่าน้ำมันดีเซลจากปิโตรเลียม เว้นแต่ช่วงสั้น ๆ ที่น้ำมันปิโตรเลียมมีราคาเพิ่มขึ้นอย่างฉับพลัน

สำหรับในประเทศไทย วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล คือ น้ำมันปาล์ม ไขมันสัตว์ น้ำมันพืชใช้แล้ว และน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำ ทั้งนี้ น้ำมันปาล์มมีความได้เปรียบกว่าวัตถุดิบอื่นเนื่องจากมีราคาถูกกว่า ผลผลิตต่อไร่สูง สะดวกในการรวบรวม และมีพื้นที่ปลูกอยู่แล้ว ดังนั้น ในการวิจัยนี้ผู้วิจัยจึงใช้น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์และเมทานอล

2.2 ปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน

ปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน มีดังนี้

1) อุณหภูมิ ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันสามารถเกิดได้ในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 25 องศาเซลเซียส จนมากกว่าอุณหภูมิวิกฤต (Supercritical) ของแอลกอฮอล์ ทั้งนี้ อุณหภูมิที่เหมาะสมขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำมันพืช แอลกอฮอล์และความดันที่ใช้ โดยอุณหภูมิมิทธิพลต่อค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา (Rate constant) และความสามารถในการละลายซึ่งกันและกัน (Mutual solubility) ของสารตั้งต้น โดยปกติอุณหภูมิที่ใช้จะน้อยกว่าจุดเดือด ณ ความดันที่ใช้ดำเนินปฏิกิริยา เว้นแต่กรณีดำเนินปฏิกิริยาในสถานะของไหลยิ่งยวดซึ่งแอลกอฮอล์และน้ำมันพืชละลายเข้าด้วยกันและไม่

ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Warabi, Kusdiana, and Saka, 2004) อย่างไรก็ดี เนื่องจากความจำเป็นที่
 จะต้องใช้เครื่องจักรที่มีต้นทุนสูงทำให้การดำเนินปฏิกิริยาในสภาวะของไหลยิ่งยวดยังจำกัดอยู่
 เฉพาะในห้องปฏิบัติการ (Tashtoush, Al-Widyan, and Al-Jarrah, 2004) อนึ่ง ในการวิจัยนี้ ผู้วิจัย
 ทำการศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง 25 ถึง 55 องศาเซลเซียส

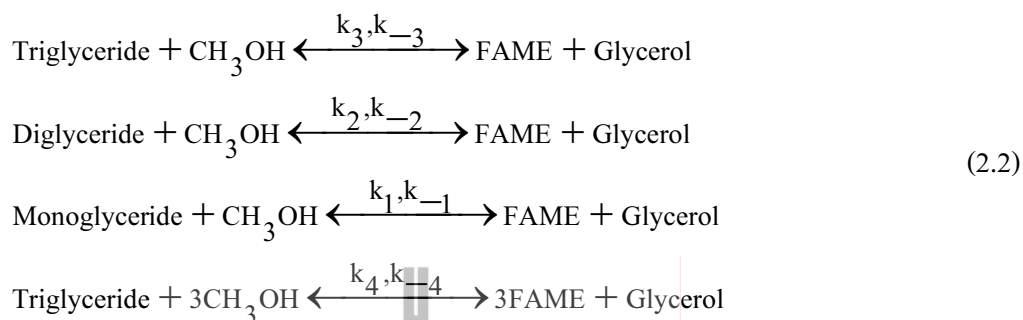
2) ชนิดและความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นค่า อาทิ โซดาไฟ และ
 โปตัสเซียมไฮดรอกไซด์ จะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด ดังนั้น
 โซดาไฟมักจะถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเว้นแต่น้ำมันพืชที่เป็นวัตถุดิบมีกรดไขมันอิสระสูงกว่า 1%

3) อัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมัน ด้วยเป็นที่เชื่อกันว่าปฏิกิริยาทรานส์
 เอสเตอริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ ดังนั้นอัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันที่ใช้
 ดำเนินปฏิกิริยาจึงสูงกว่า 3 ต่อ 1 ซึ่งเป็นสัมประสิทธิ์ในสมการเคมี ทั้งนี้ อัตราส่วนโดยโมลของ
 เมทานอลต่อน้ำมันพืชที่ใช้กัน คือ 4 ต่อ 1 ถึง 6 ต่อ 1 ถ้าใช้ต่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และ 30 ต่อ 1 ถ้า
 ใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

4) ความชื้นและกรดไขมันอิสระ ความชื้นและกรดไขมันอิสระขึ้นอยู่กับน้ำมันพืชที่ใช้
 เป็นสารตั้งต้นและคุณภาพของน้ำมัน โดยน้ำและกรดไขมันอิสระจะทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส
 (Hydrolysis) และการเกิดสบู่ (Saponification reaction) ซึ่งจะทำให้ผลผลิตน้ำมันไบโอดีเซลลดลง
 (Freedman, Butterfield, and Pryde, 1986) ทั้งนี้ ปริมาณความชื้นในน้ำมันที่จะนำมาผลิตเป็น
 น้ำมันไบโอดีเซลโดยใช้ต่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาควรต่ำกว่า 0.06% โดยน้ำหนักและปริมาณกรด
 ไขมันอิสระควรต่ำกว่า 0.5% โดยน้ำหนัก

2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน

กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันระหว่างน้ำมันพืชและเมทานอล ที่ได้รับการ
 นำเสนอและกล่าวถึงในวารสารและเอกสารทางวิชาการกันอย่างแพร่หลาย คือ Freedman,
 Butterfield, and Pryde (1986); Nouredini and Zhou, (1997); Ma and Hanna, (1999); Darnoko and
 Cheryan, (2000) โดยปฏิกิริยา (2.1) ประกอบด้วยปฏิกิริยามูลฐาน (Elementary reaction) แบบผันกลับ
 ได้ 3 ปฏิกิริยา และมี k_1 , k_2 , k_3 และ k_4 คือค่าคงที่ของปฏิกิริยาในทิศทางไปข้างหน้าและ k_{-1} , k_{-2} , k_{-3}
 และ k_{-4} คือค่าคงที่ของปฏิกิริยาในทิศทางย้อนกลับ



โดยมีสมการเชิงอนุพันธ์อธิบายการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้น สารกึ่งกลาง (Intermediates) และผลิตภัณฑ์สุดท้าย (Final products) (Nouredini and Zhou, 1997) ดังนี้

$$\begin{aligned}
 \frac{d[\text{TG}]}{dt} &= -k_1 [\text{TG}][\text{A}] + k_2 [\text{DG}][\text{A}] - k_1 [\text{TG}][\text{A}]^3 + k_8 [\text{A}][\text{GL}]^3 \\
 \frac{d[\text{DG}]}{dt} &= k_1 [\text{TG}][\text{A}] - k_2 [\text{DG}][\text{E}] - k_3 [\text{DG}][\text{A}] + k_4 [\text{MG}][\text{E}] \\
 \frac{d[\text{MG}]}{dt} &= k_3 [\text{DG}][\text{A}] - k_4 [\text{MG}][\text{E}] - k_5 [\text{MG}][\text{A}] + k_6 [\text{GL}][\text{E}] \\
 \frac{d[\text{E}]}{dt} &= k_1 [\text{TG}][\text{A}] - k_2 [\text{DG}][\text{A}] + k_3 [\text{DG}][\text{A}] - k_4 [\text{MG}][\text{E}] \\
 &\quad + k_5 [\text{MG}][\text{A}] - k_6 [\text{GL}][\text{E}] + k_7 [\text{TG}][\text{A}]^3 - k_8 [\text{A}][\text{GL}]^3 \\
 \frac{d[\text{A}]}{dt} &= -\frac{d[\text{E}]}{dt} \\
 \frac{d[\text{A}]}{dt} &= k_5 [\text{MG}][\text{A}] - k_6 [\text{GL}][\text{E}] + k_7 [\text{TG}][\text{A}]^3 - k_8 [\text{A}][\text{GL}]^3
 \end{aligned} \tag{2.3}$$

เมื่อ $[\text{TG}]$ $[\text{DG}]$ $[\text{MG}]$ $[\text{G}]$ และ $[\text{GL}]$ คือ ความเข้มข้นของไตรกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ โมโนกลีเซอไรด์ และ กลีเซอรอล ตามลำดับ $[\text{A}]$ และ $[\text{E}]$ คือ ความเข้มข้นของเมทานอลและ น้ำมันไบโอดีเซล

ทั้งนี้ ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาทั้ง 8 ค่าได้รับการนำเสนอไว้ในบทความของ Nouredini and Zhou (1997) โดยการใช้ข้อสมมติสารตั้งต้นทุกชนิดและผลิตภัณฑ์สามารถละลายเป็นเนื้อเดียวกันได้อย่างสมบูรณ์ (Pseudohomogeneous Model) ทั้ง ๆ ที่น้ำมันพืชและเมทานอลไม่สามารถละลายเข้ากันได้ได้อย่างสมบูรณ์และปฏิกิริยามูลฐานสุดท้าย ดังแสดงในสมการที่ (2.1) ไม่สมเหตุสมผล

ดังนั้น ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาที่รายงานไว้ใน Nouredini and Zhou (1997) จึงขึ้นอยู่กับความเร็วที่ใช้ในการกวน และพบเวลาล่าช้า (Lag time) ของการเกิดปฏิกิริยาในช่วงแรก

อนึ่ง ข้อสมมติสารตั้งต้นทุกชนิดและผลิตภัณฑ์สามารถละลายเป็นเนื้อเดียวกันได้อย่างสมบูรณ์และปฏิกิริยาโมลฐานระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอลอาจง่ายเกินไปและไม่สามารถใช้ในการจำลองการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันได้ ทั้งนี้ เพราะความสามารถในการละลายของน้ำมันพืชในเมทานอลและของเมทานอลในน้ำมันพืชมีค่าต่ำมาก อันที่จริงแล้วข้อจำกัดของข้อสมมุตินี้ ส่งผลให้ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงหากมีการเปลี่ยนแปลงความเร็วในการผสม ทั้งนี้ตามทฤษฎีทางด้านจลนพลศาสตร์ปฏิกิริยาเคมีแล้ว ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยานี้ควรขึ้นอยู่กับอุณหภูมิแต่เพียงอย่างเดียว

ทั้งนี้ การขาดข้อมูลสมมูลวิทยาของเหลว-ของเหลวของของผสมสำหรับการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลอาจเป็นอุปสรรคที่สำคัญในการพัฒนาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่คำนึงถึงความสามารถในการละลายและการเกิดขึ้นของ 2 วัฏภาค นอกจากนี้ สมดุลวิทยาของเหลว-ของเหลวของของผสมสำหรับการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลยังเป็นเรื่องที่จำเป็นในการออกแบบกระบวนการทำให้บริสุทธิ์ ดังนั้นในวิทยานิพนธ์นี้ ผู้วิจัยจึงทำการศึกษามูลค่าของเหลว-ของเหลวของของผสมสามองค์ประกอบสำหรับการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล ประเมินการค่าคงที่ของแบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี และศึกษาเปรียบเทียบผลการทดลองที่ได้กับประสิทธิภาพการใช้แบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตีแบบต่าง ๆ

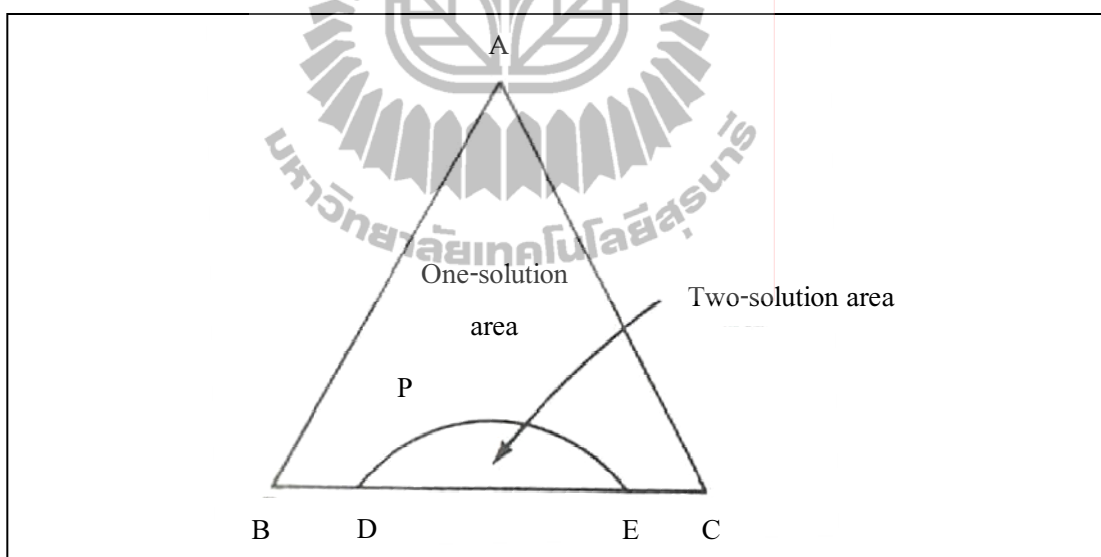
2.4 ชนิดสมมูลวิทยาของเหลว-ของเหลว ของของผสมสามองค์ประกอบ

วัฏภาค หมายถึง ส่วนหนึ่งของระบบที่มีความเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneous) โดยตลอด และแยกออกจากวัฏภาคอื่น ๆ ของระบบโดยขอบเขตระหว่างกันที่เรียกว่าพื้นผิวระหว่างภาค (Interface) วัฏภาคจึงอาจหมายถึง ก๊าซ ของเหลว สารละลาย หรือของแข็งที่เป็นเนื้อเดียวกัน

กระบวนการอุตสาหกรรมหลายประเภทเกี่ยวข้องกับระบบสามองค์ประกอบ เช่น กระบวนการสกัด (extraction) กระบวนการล้าง (leaching) กระบวนการตกผลึก (crystallization) และกระบวนการกลั่น (distillation) ในหัวข้อนี้จะกล่าวแยกเป็นสองหัวข้อคือ (1) ระบบที่มีของแข็งเป็นตัวถูกละลายในตัวทำละลาย 2 ชนิด และ (2) ระบบที่มีของเหลวเป็นทั้งตัวทำละลายและตัวถูกละลาย ซึ่งจะกล่าวรายละเอียดในหัวข้อหลังเพื่อแสดงความสัมพันธ์กับงานที่ต้องใช้ระบบของเหลว 3 ชนิด (Ternary liquid system) เป็นระบบที่พบบ่อยในกระบวนการอุตสาหกรรมซึ่งนำตัวทำละลายชนิดหนึ่งมาสกัดตัวถูกละลายที่เป็นของเหลวที่ละลายในสารละลายของตัวทำละลายอีกชนิดหนึ่ง ตัวทำละลาย

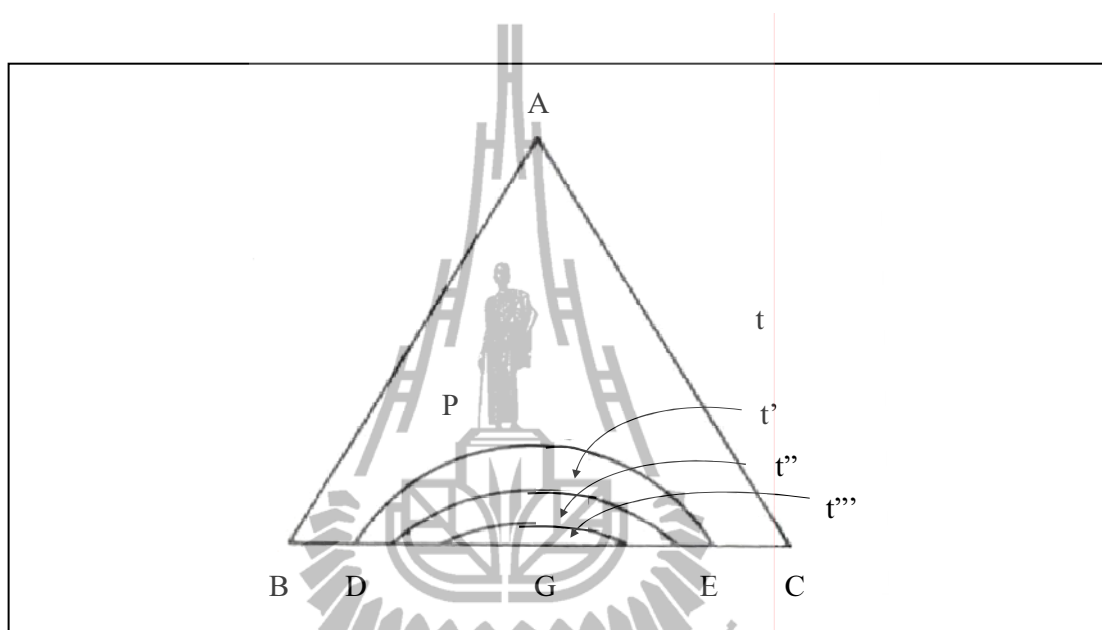
ทั้ง 2 นี้จะละลายในกันและกันได้น้อยมากหรือไม่ละลายเลย จึงเรียกระบบนี้ว่า ระบบของเหลว 3 ชนิด ส่วนกระบวนการสกัดเรียกว่า การสกัดของเหลวด้วยของเหลว (liquid-liquid extraction)

ระบบของเหลว 3 ชนิด แบบต่าง ๆ (Ternary liquid system types) ระบบของเหลว 3 ชนิดที่ประกอบด้วยองค์ประกอบ A B และ C แสดงสมมูลของการอยู่ร่วมกันขององค์ประกอบทั้ง 3 แตกต่างกันไป 4 แบบ ขึ้นอยู่กับการละลายในกันและกัน ดังนี้ *แบบที่ 1 (Type 1)* (1) A และ B ละลายในกันและกันได้หมด (2) A และ C ละลายในกันและกันได้หมด และ (3) B และ C ละลายในกันและกันได้บ้าง *แบบที่ 2 (Type 2)* (1) A และ B ละลายในกันและกันได้บ้าง (2) B และ C ละลายในกันและกันได้บ้าง และ (3) A และ C ละลายในกันและกันได้หมด *แบบที่ 3 (Type 3)* (1) A และ B ละลายในกันและกันได้บ้าง (2) B และ C ละลายในกันและกันได้บ้าง และ (3) A และ C ละลายในกันและกันได้บ้าง *แบบที่ 4 (Type 4)* ทั้ง A B และ C ต่างละลายในกันและกันได้หมด ซึ่งแผนภูมิสมมูลของระบบของเหลว 3 ชนิด แบบต่าง ๆ แสดงในรูปที่ 2.1-รูปที่ 2.6 เมื่อ A คือ ตัวถูกละลาย B คือ ตัวทำละลายราฟไฟเนต และ C คือ ตัวทำละลายเอกซ์แทรก



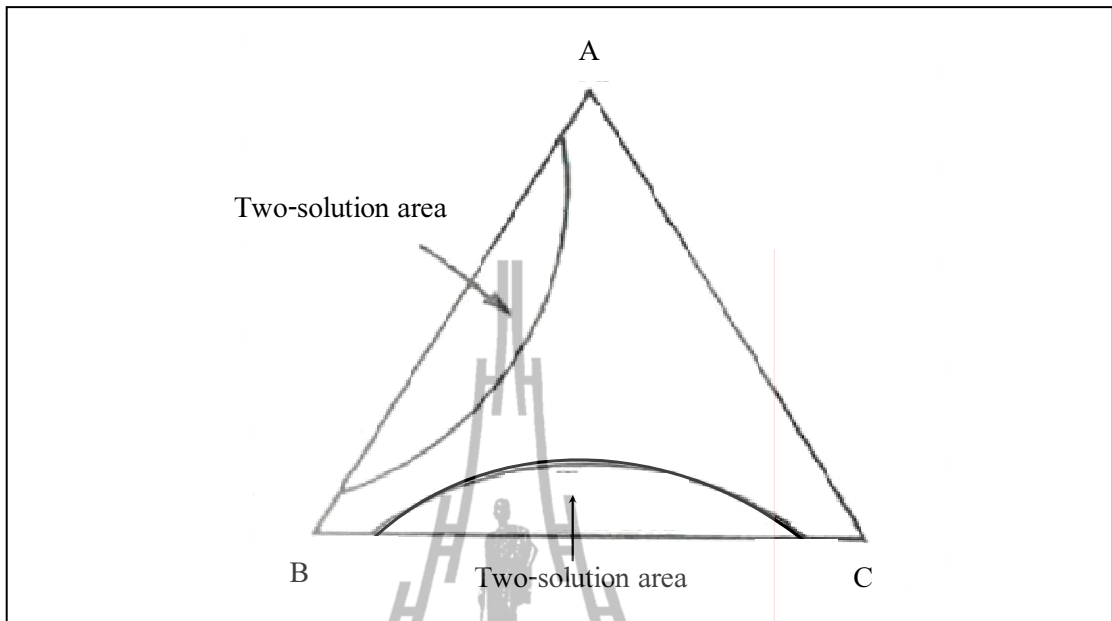
รูปที่ 2.1 แสดงสมมูลของการอยู่ร่วมกันของระบบของเหลว 3 ชนิด ที่ประกอบด้วยองค์ประกอบ A B และ C แบบที่ 1 (Type 1)

รูปที่ 2.1 เป็นแบบที่ 1 ซึ่งเป็นแบบที่พบกันมากที่สุด และสามารถนำมาใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมในกระบวนการสกัดของเหลวด้วยของเหลวได้มากที่สุด เช่น ระบบคลอโรฟอร์ม-น้ำ-กรดอะซิติก ระบบเบนซีน-เอทานอล-น้ำ ระบบทอลูอิน-น้ำ-กรดอะซิติก และระบบไอโซโพรพิลอีเทอร์-น้ำ-กรดอะซิติก เป็นต้น

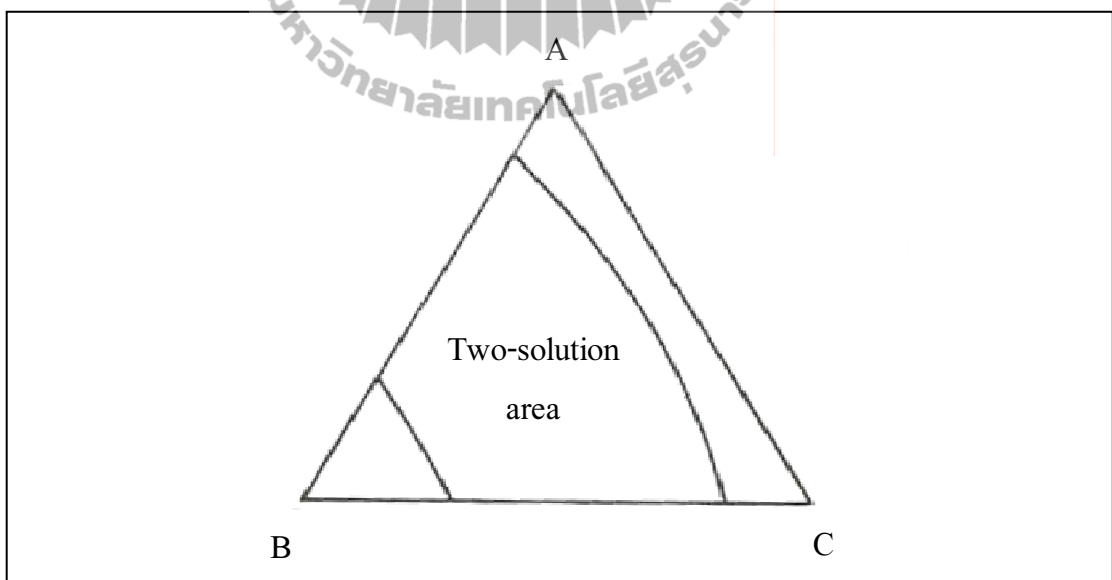


รูปที่ 2.2 แสดงสมดุลของการอยู่ร่วมกันของระบบของเหลว 3 ชนิด
ที่ประกอบด้วยองค์ประกอบ A B และ C แบบที่ 1 (Type 1)
และแสดงผลของอุณหภูมิที่มีต่อการละลาย
เมื่ออุณหภูมิ $t < t' < t'' < t'''$ G corresponds to temperature t'''

จากรูปที่ 2.2 แสดงถึงผลของอุณหภูมิที่มีต่อการละลายเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น การละลายในกันและกันจะเพิ่มขึ้น เส้นค่าการละลายจึงลดลง พื้นที่ใต้เส้นโค้งค่าการละลายซึ่งแสดงถึงระบบสองวัฏภาคจึงลดลงด้วยจนถึงอุณหภูมิหนึ่ง t''' การละลายของ A B และ C จะสมบูรณ์หมดที่ส่วนประกอบ G เรียกว่า ส่วนประกอบสารละลายวิกฤต และ t''' คือ อุณหภูมิสารละลายวิกฤต

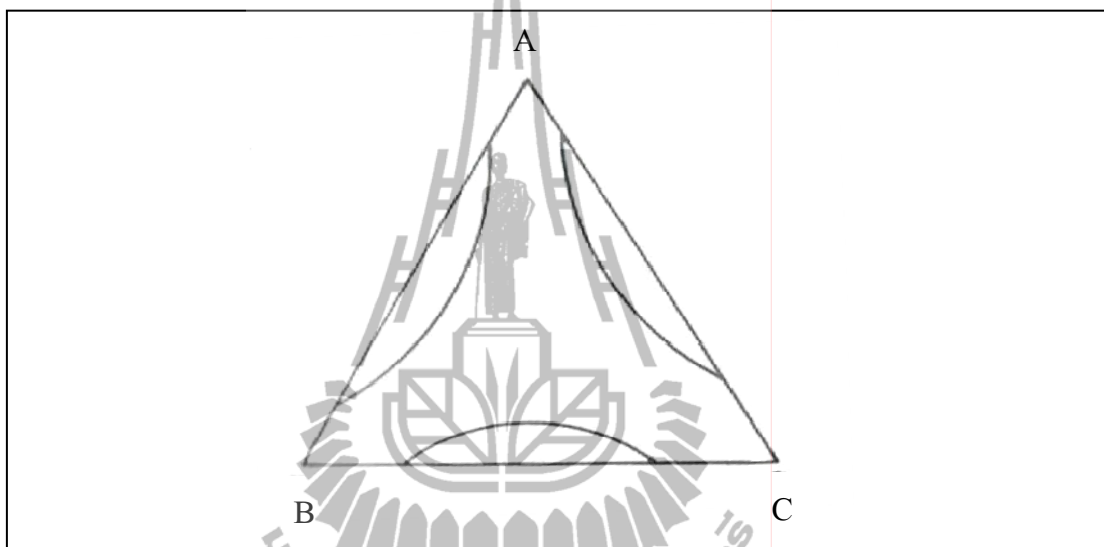


รูปที่ 2.3 แสดงสมมูลของการอยู่ร่วมกันของระบบของเหลว 3 ชนิด
ที่ประกอบด้วยองค์ประกอบ A B และ C แบบที่ 2 (Type 2)



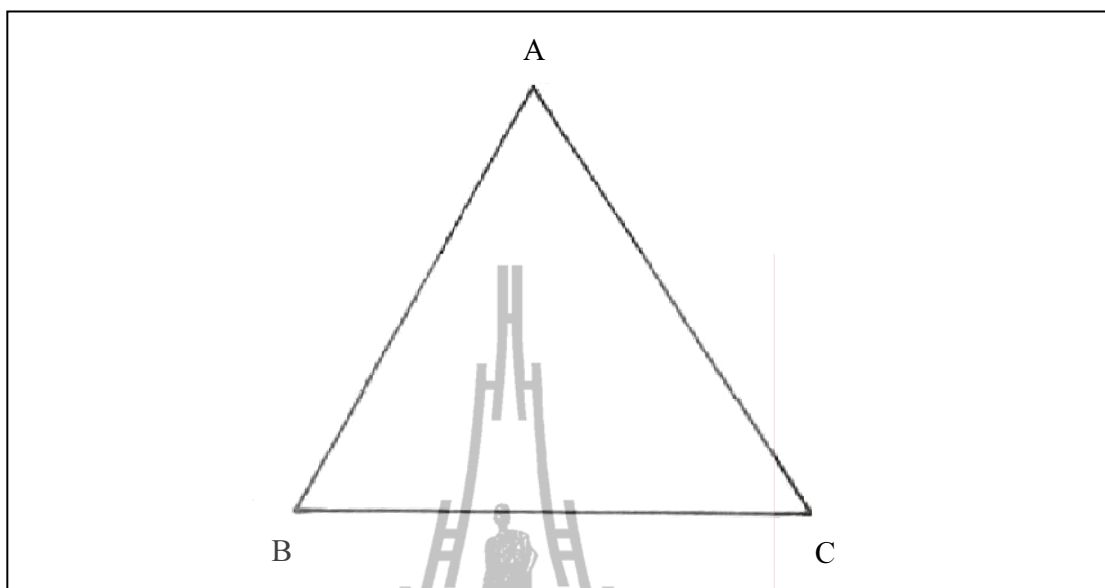
รูปที่ 2.4 แสดงสมมูลของการอยู่ร่วมกันของระบบของเหลว 3 ชนิด
ที่ประกอบด้วยองค์ประกอบ A B และ C แบบที่ 2 (Type 2)
เมื่อเพิ่มอุณหภูมิทำให้การละลายดีขึ้น

รูปที่ 2.3 และรูปที่ 2.4 เป็นแบบที่ 2 เช่นระบบนอร์มัลเฮปแทน-เมทิลไซโคลเฮกเซน-น้ำ ในรูปที่ 2.3 การละลายของ A ใน B และของ B ใน C ไม่สูงมากนัก เส้นโค้งการละลายจึงแยกจากกัน ในระบบที่การละลายของ A ใน B และของ B ใน C ค่อนข้างสูง เส้นโค้งการละลายจะรวมเข้าด้วยกันกลายเป็นบริเวณเดียวกัน เช่น ในรูปที่ 2.4 การละลายเช่นในรูปที่ 2.4 นี้ อาจได้จากระบบขององค์ประกอบเช่นเดียวกับในรูปที่ 2.3 แต่เพิ่มอุณหภูมิทำให้การละลายดีขึ้น



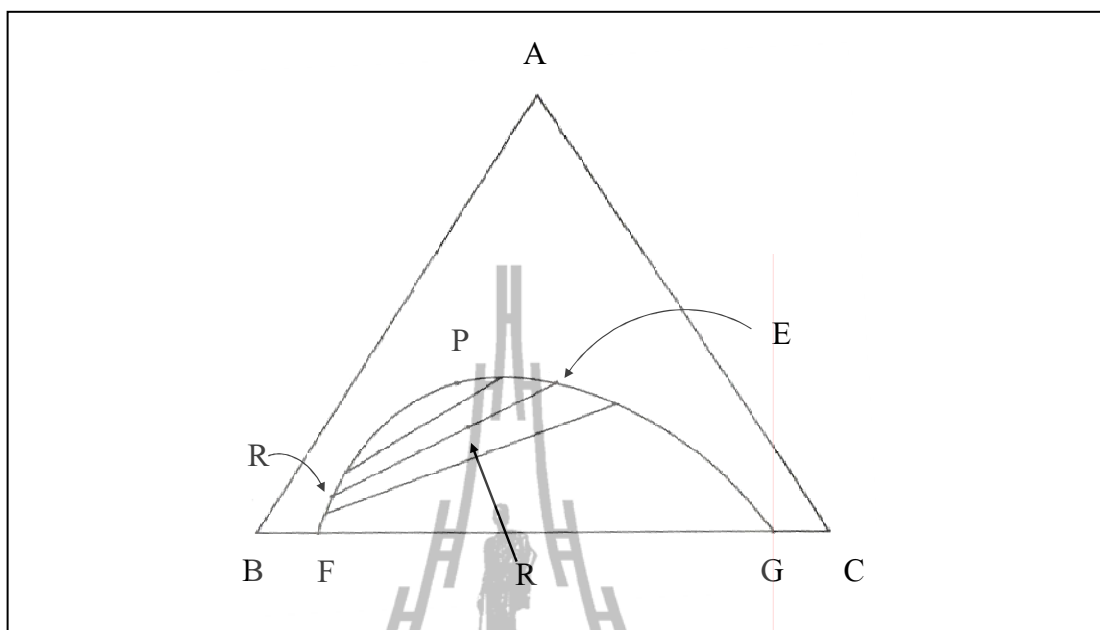
รูปที่ 2.5 แสดงสมดุคของการอยู่ร่วมกันของระบบของเหลว 3 ชนิด
ที่ประกอบด้วยองค์ประกอบ A B และ C แบบที่ 3 (Type 3)

รูปที่ 2.5 เป็นแบบที่ 3 ซึ่งไม่ค่อยพบบริเวณที่มีการละลายในกันและกันหมด มีวัฏภาคเดียวคือ บริเวณตรงกลาง



รูปที่ 2.6 แสดงสมมูลของการอยู่ร่วมกันของระบบของเหลว 3 ชนิด
ที่ประกอบด้วยองค์ประกอบ A B และ C แบบที่ 4 (Type 4)

รูปที่ 2.6 เป็นแบบที่ 4 นั่นคือไม่ปรากฏเส้นค่าการละลายของเหลวทั้ง 3 ชนิด รวมตัวเป็นเนื้อเดียวกันหมดในทุก ๆ อัตราส่วน ระบบนี้แยกได้โดยการกลั่นเท่านั้นเนื่องจากระบบของเหลว 3 ชนิดแบบที่ 1 (Type 1) เป็นแบบที่พบกันมากที่สุด จึงขอนำมาเป็นตัวอย่างเพื่อใช้อธิบายแผนภูมิสมมูลของระบบของเหลว 3 ชนิด โดยละเอียดต่อไป



รูปที่ 2.7 แผนภูมิสมดุลของระบบของเหลว 3 ชนิด แบบที่ 1

การละลายของตัวทำละลายราฟไฟเนตกับตัวทำละลายเอ็กซ์แทรกแสดงโดยเส้นค่าการละลาย (solubility curve) FPG พื้นที่เหนือเส้นโค้งค่าการละลายแสดงถึงระบบที่มีวัฏภาคเดียวคือ A B และ C ละลายในกันและกันได้หมดเป็นเนื้อเดียวกัน พื้นที่ใต้เส้นโค้งค่าการละลายแสดงถึงระบบที่มีสองวัฏภาคอยู่ร่วมกันที่สมดุล วัฏภาคหนึ่งประกอบด้วย A ละลายใน B เป็นส่วนใหญ่ มี C อยู่เล็กน้อยแทนด้วยเส้นโค้ง ค่าการละลาย FP วัฏภาคนี้คือวัฏภาคราฟไฟเนต (raffinate phase)

2.5 การประมาณการค่าคงที่ของแบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี

สำหรับสมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลว

ณ จุดสมดุลกายภาพระหว่างสองวัฏภาค ทั้งสองวัฏภาคต้องมีศักย์เคมี (Chemical potential) ที่เท่ากัน (Smith, Van, and Abbott, 2001) ดังแสดงในสมการที่ (2.4)

$$\begin{aligned}\mu_A^1 &= \mu_A^2 \\ \mu_B^1 &= \mu_B^2 \\ \mu_C^1 &= \mu_C^2\end{aligned}\tag{2.4}$$

เมื่อ μ_i^N คือ ศักย์เคมีของสาร i ในวัฏภาค N

สมการ (2.4) สามารถเขียนในรูปฟูกาซิตี (Fugacity) (Smith et al., 2001) ได้ว่า

$$\begin{aligned}\hat{f}_A^1 &= \hat{f}_A^2 \\ \hat{f}_B^1 &= \hat{f}_B^2 \\ \hat{f}_C^1 &= \hat{f}_C^2\end{aligned}\tag{2.5}$$

เมื่อ \hat{f}_i^N คือ ฟูกาซิตีของสาร i ในวัฏภาค N

ทั้งนี้ ฟูกาซิตีสามารถแสดงผลคูณของสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี (Activity coefficient) สัดส่วนโมล (Mole fraction) และความดันไอ ดังแสดงในสมการที่ (2.6)

$$\begin{aligned}\gamma_A^1 x_A^1 P_A^{\text{sat}} &= \gamma_A^2 x_A^2 P_A^{\text{sat}} \\ \gamma_B^1 x_B^1 P_B^{\text{sat}} &= \gamma_B^2 x_B^2 P_B^{\text{sat}} \\ \gamma_C^1 x_C^1 P_C^{\text{sat}} &= \gamma_C^2 x_C^2 P_C^{\text{sat}}\end{aligned}\tag{2.6}$$

$$\begin{aligned}\gamma_A^1 x_A^1 &= \gamma_A^2 x_A^2 \\ \gamma_B^1 x_B^1 &= \gamma_B^2 x_B^2 \\ \gamma_C^1 x_C^1 &= \gamma_C^2 x_C^2\end{aligned}\tag{2.7}$$

เมื่อ γ_i^N คือ สัมประสิทธิ์แอกทิวิตีของสาร i ในวัฏภาค N

x_i^N คือ สัดส่วนโดยโมลของสาร i ในวัฏภาค N

P_i^{sat} คือ ความดันไอของสาร i ในสถานะสารบริสุทธิ์ ณ อุณหภูมิเดียวกัน

ทั้งนี้ สัมประสิทธิ์แอกทิวิตีของสาร สามารถหาจากการทดลองแบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตีและการหาค่าพารามิเตอร์สำหรับแบบจำลองจากผลการทดลอง

ในการวิจัยนี้ ผู้วิจัยใช้แบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตีที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย 3 ชนิด คือ

1) แบบจำลอง NRTL (Non-Random Two Liquid) โดยอาศัยความคิดพื้นฐานของ Wilson พลังงานกิบส์ส่วนเกิน (Excess Gibbs Energy) หรือ G^E ดังแสดงในสมการที่ (2.8)

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_{i=1}^m x_i \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} \quad (2.8)$$

เมื่อ G^E คือ พลังงานกิบส์ส่วนเกิน
 R คือ ค่าคงที่ของก๊าซ
 T คือ อุณหภูมิ
 x_i คือ สัดส่วน
 i และ m คือ จำนวนโมลของสารในระบบ

$$G_{ji} = \exp\left(-\alpha_{ji} \tau_{ji}\right)$$

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (2.9)$$

$$\alpha_{ji} = \alpha_{ij}$$

เมื่อ α_{ji} คือ พารามิเตอร์แสดงถึงการผสมแบบไม่สุ่มซึ่งขึ้นอยู่กับสาร i และ j
 (ปกติมีค่าระหว่าง 0.2 ถึง 0.47)
 g_{ji} คือ พารามิเตอร์คุณลักษณะพลังงาน (Energy parameter characteristic)
 สำหรับอันตรปฏิกิริยาของสาร i - j

จากสมการ (2.8) สัมประสิทธิ์แอกทิวิตีสามารถหาได้จากการหาอนุพันธ์เทียบกับจำนวนโมลของสาร i ดังแสดงในสมการที่ (2.10)

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} + \sum_{j=1}^m \frac{G_{ij} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_{r=1}^m \tau_{rj} G_{rj} x_r}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \right] \quad (2.10)$$

อนึ่ง ในทางปฏิบัติพารามิเตอร์ α_{ji} จะถูกกำหนดให้มีค่าใกล้เคียงกับคู่ของสารที่มีโครงสร้างทางเคมีคล้ายคลึงกันและ τ_{ji} จะหาจากการเปรียบเทียบค่าที่ได้จากการคำนวณกับผลการทดลอง ดังนั้นข้อดีของแบบจำลอง NRTL คือ ค่า τ_{ji} หาจากผลการทดลองบางส่วน ทำให้ความผิดพลาดจากการประมาณค่าลดลง แต่ก็มีข้อด้อยที่แบบจำลอง NRTL มี adjustable parameter α_{ji} ซึ่งเป็นค่าคงที่ที่ได้กล่าวไว้แล้ว หากเลือกค่าไม่เหมาะสม ผลการประมาณค่าด้วยแบบจำลอง NRTL อาจผิดพลาดได้เช่นกัน

2) แบบจำลอง UNIQUAC (Universal Quasi-chemical Activity Coefficient Theory) โดยอาศัยความคิดพื้นฐานของ Wilson และ quasi-chemical theory กับพลังงานกิบส์ส่วนเกิน (Excess Gibbs Energy) หรือ G^E ดังแสดงในสมการที่ (2.11)

$$\frac{G^E}{RT} = \left(\frac{G^E}{RT} \right)_{\text{combinatorial}} + \left(\frac{G^E}{RT} \right)_{\text{residual}} \quad (2.11)$$

เมื่อ

$$\left(\frac{G^E}{RT} \right)_{\text{combinatorial}} = \sum_{i=1}^m x_i \ln \frac{\phi_i^*}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_{i=1}^m q_i x_i \ln \frac{\theta_i^*}{\phi_i^*} \quad (2.12)$$

$$\left(\frac{G^E}{RT} \right)_{\text{residual}} = - \sum_{i=1}^m q_i' x_i \ln \left(\sum_{j=1}^m \theta_j \tau_{ji} \right)$$

โดยที่

$$\begin{aligned}\varphi_i^* &= \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^m r_j x_j} \\ \theta_i &= \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^m q_j x_j} \\ \theta_i' &= \frac{q_i' x_i}{\sum_{j=1}^m q_j' x_j} \\ \tau_{ij} &= \exp\left(-\frac{\alpha_{ij}}{T}\right)\end{aligned}\tag{2.13}$$

เมื่อ r_i คือ ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับขนาดโมเลกุลของสารบริสุทธิ์
 q_i คือ ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวภายนอกของโมเลกุลของสารบริสุทธิ์
 q_i' คือ ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวภายนอกของโมเลกุลของสารบริสุทธิ์
 ในกรณีที่มีน้ำหรือแอลกอฮอล์
 α_{ij} คือ พารามิเตอร์พลังงานสำหรับอันตรปฏิกิริยาของสาร i - j

จากสมการ (2.11) สัมประสิทธิ์แอกทिवิตีสามารถหาได้จากการหาอนุพันธ์เทียบกับจำนวนโมลของสาร i ดังแสดงในสมการที่ (2.14)

$$\begin{aligned}\ln \gamma_i &= \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\varphi_i^*} + 1_i - \frac{\varphi_i}{x_i} \sum_{j=1}^m x_j l_j \\ &\quad - q_i' \ln \left[\sum_{j=1}^m \theta_j' \tau_{ji} \right] + q_i' - q_i' \sum_{j=1}^m \frac{\theta_j' \tau_{ji}}{\sum_{k=1}^m \theta_k' \tau_{kj}}\end{aligned}\tag{2.14}$$

เมื่อ z คือ เลข coordination number (กำหนดให้เท่ากับ 10)

$$l_i = \frac{z}{2}(r_j - q_j) - (r_j - 1) \quad (2.15)$$

อนึ่ง ในทางปฏิบัติพารามิเตอร์ r_i , q_i และ q_i' สามารถหาได้จากตารางในเอกสารต่าง ๆ (Prausnitz, Lichtenthaler, De Azevedo, 1986) และ α_{ij} จะหาจากการเปรียบเทียบค่าที่ได้จากการคำนวณกับผลการทดลอง ดังนั้นข้อดีของแบบจำลอง UNIQUAC คือ ค่า α_{ij} หาจากผลการทดลองบางส่วน ทำให้ความผิดพลาดจากการประมาณค่าลดลง อีกทั้งยังประยุกต์ใช้ได้ทั้งกับ Vapor-Liquid Equilibrium (VLE) และ Liquid-Liquid Equilibrium (LLE) แต่ก็มีข้อด้อยที่พารามิเตอร์ r_i และ q_i ที่ได้จากรายการในเอกสารต่าง ๆ ยังไม่ได้คำนึงถึงกลุ่มฟังก์ชันของโมเลกุลในแต่ละโมเลกุลที่มีการบดบังซึ่งกันและกัน ซึ่งทำให้ค่า r_i และ q_i ที่ใช้ในการคำนวณไม่ถูกต้อง ส่งผลให้การประมาณค่าด้วยแบบจำลอง UNIQUAC ผิดพลาดได้

3) แบบจำลอง UNIFAC-Dortmund (Universal Functional group for UNIQUAC Activity Coefficient-Dortmund Model)

โดยอาศัยความคิดพื้นฐานของ Wilson ซึ่ง NRTL พัฒนาแนวความคิดต่อจาก UNIQUAC กับพลังงานกิบส์ส่วนเกิน (Excess Gibbs Energy) หรือ G^E ดังแสดงในสมการที่ (2.16)

$$\ln \gamma_i = 1 - \frac{V_i'}{V_i} + \ln V_i' - 5q_i \left(1 - \frac{V_i'}{F_i} + \ln \left(\frac{V_i'}{F_i} \right) \right) + \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (2.16)$$

โดยที่

$$V_i' = \frac{r_i^{3/4}}{\sum_j x_j r_j^{3/4}} \quad (2.17)$$

และ

$$\begin{aligned}
 V_i &= \frac{r_i}{\sum_j x_j r_j} \\
 r_i &= \sum_k v_k^{(i)} R_k \\
 F_i &= \frac{q_i}{\sum_j x_j q_j} \\
 q_i &= \sum_k v_k^{(i)} Q_k
 \end{aligned} \tag{2.18}$$

เมื่อ r_i และ R_i คือ ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับขนาดโมเลกุลของสารบริสุทธิ์และหมู่ฟังก์ชัน
 q_i และ Q_i คือ ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวภายนอกของโมเลกุลของสารบริสุทธิ์
 และหมู่ฟังก์ชัน พารามิเตอร์ R_i และ Q_i
 สามารถหาได้จากตารางในเอกสารต่าง ๆ

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left(1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right) \tag{2.19}$$

$$\Psi_{nm} = \exp \left(- \frac{a_{nm} + b_{nm} T + c_{nm} T^2}{T} \right) \tag{2.20}$$

จากสมการที่ (2.16) เป็นสมการของแบบจำลอง Modified UNIFAC หรือ UNIFAC-Dortmund ซึ่งมีการปรับปรุงสมการที่แสดงถึงผลของปริมาตรของสาร ดังแสดงในสมการที่ (2.17) และมีการปรับปรุงสมการที่ใช้อธิบายพารามิเตอร์คุณสมบัติพลังงานที่เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ ดังแสดงในสมการที่ (2.20) ซึ่งแตกต่างจาก Original UNIFAC ที่ไม่ได้คำนึงถึงผลของอุณหภูมิ

ดังนั้นข้อดีของแบบจำลอง UNIFAC-Dortmund คือ ไม่จำเป็นต้องอาศัยผลการทดลองในการประมาณค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ทั้งยังสามารถอธิบายพารามิเตอร์คุณสมบัติพลังงานที่เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิได้ดี แต่ข้อด้อยของแบบจำลอง UNIFAC-Dortmund คือค่าความผิดพลาดจะอยู่ที่ค่าพารามิเตอร์ r_i และ q_i ที่ได้จากรายในเอกสารต่าง ๆ เนื่องจากค่าพารามิเตอร์ r_i และ q_i จาก

UNIFAC-Dortmund ยังไม่ได้คำนึงถึงกลุ่มฟังก์ชันของในแต่ละโมเลกุลที่มีการบดบังซึ่งกันและกัน โดยเฉพาะโมเลกุลที่มีพันธะไฮโดรเจน (H-bonding) ซึ่งทำให้ค่า r_i และ q_i ที่ใช้ในการคำนวณไม่ถูกต้อง ส่งผลให้การประมาณค่าด้วยแบบจำลอง UNIFAC-Dortmund ผิดพลาดได้

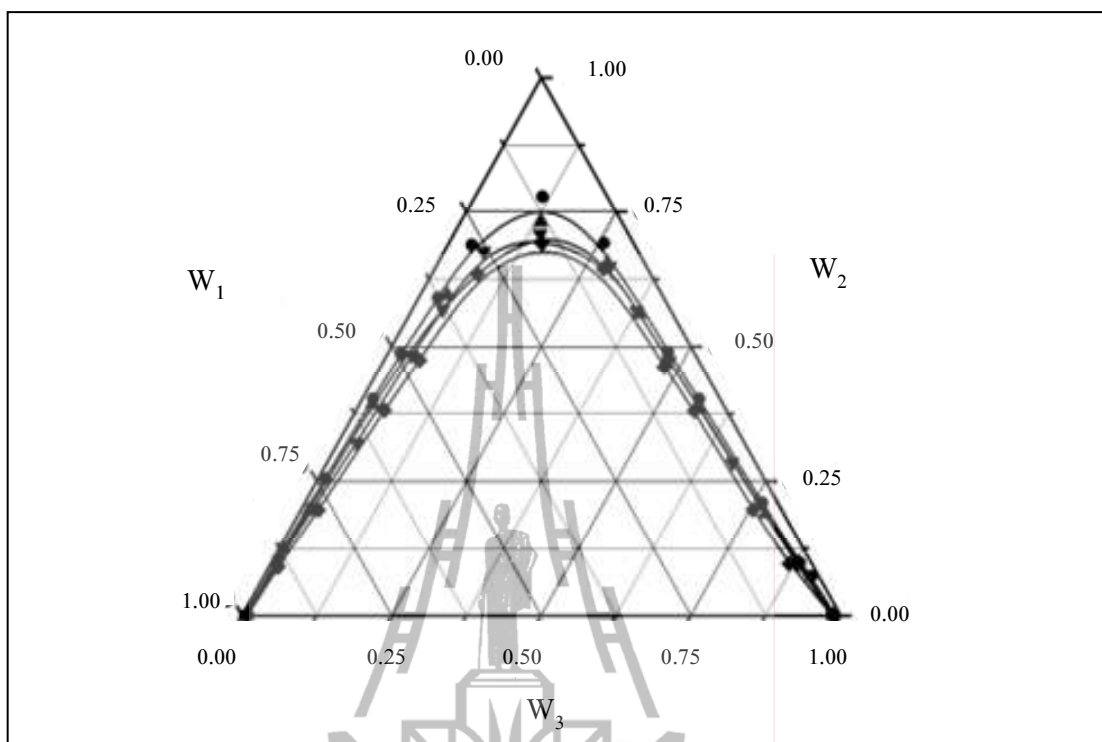
ทั้งนี้ แบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี UNIFAC-Dortmund จะใช้ทดสอบกับผลการทดลองที่ได้ ในขณะที่การหาค่าคงที่ของแบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี NRTL และ UNIQUAC จะหาจากการสร้างเส้นโค้งการละลาย ใช้ประโยชน์จากความสามารถในการละลายซึ่งกันและกันของสารที่ละลายเข้าด้วยกันได้บางส่วนหาค่าคงที่ของแบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตีสำหรับสารที่ละลายเข้าด้วยกันได้บางส่วน สร้าง Tie line และใช้ประโยชน์ของ Tie line ในการหาค่าคงที่ของแบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตีสำหรับสารที่ละลายเข้าด้วยกันได้โดยสมบูรณ์ (Completely miscible) จากการแก้สมการที่ (2.7) ร่วมกันกับสมการสมดุลมวลสาร (Material balance)

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Zhou, Lu, and Liang (2006) ได้ศึกษาความสามารถในการละลายของระบบที่มีของผสมหลายชนิดในกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันสบู่ดำ (*Jatropha curcas oil*) พบว่ามีสารองค์ประกอบหลัก 4 ตัว คือ (1) น้ำมันสบู่ดำ (2) เมทานอล (Methanol) (3) น้ำมันไบโอดีเซล หรือ เอสเตอร์ของกรดไขมันจากน้ำมันสบู่ดำ (FAME) และ (4) กลีเซอรอล (Glycerol) เป็นสารผลิตภัณฑ์ โดยแบ่งได้ 4 ระบบ ดังนี้

- 1) FAME + Methanol + Glycerol
- 2) Methanol + FAME + Oil
- 3) FAME + Oil + Glycerol
- 4) Oil + Glycerol + Methanol

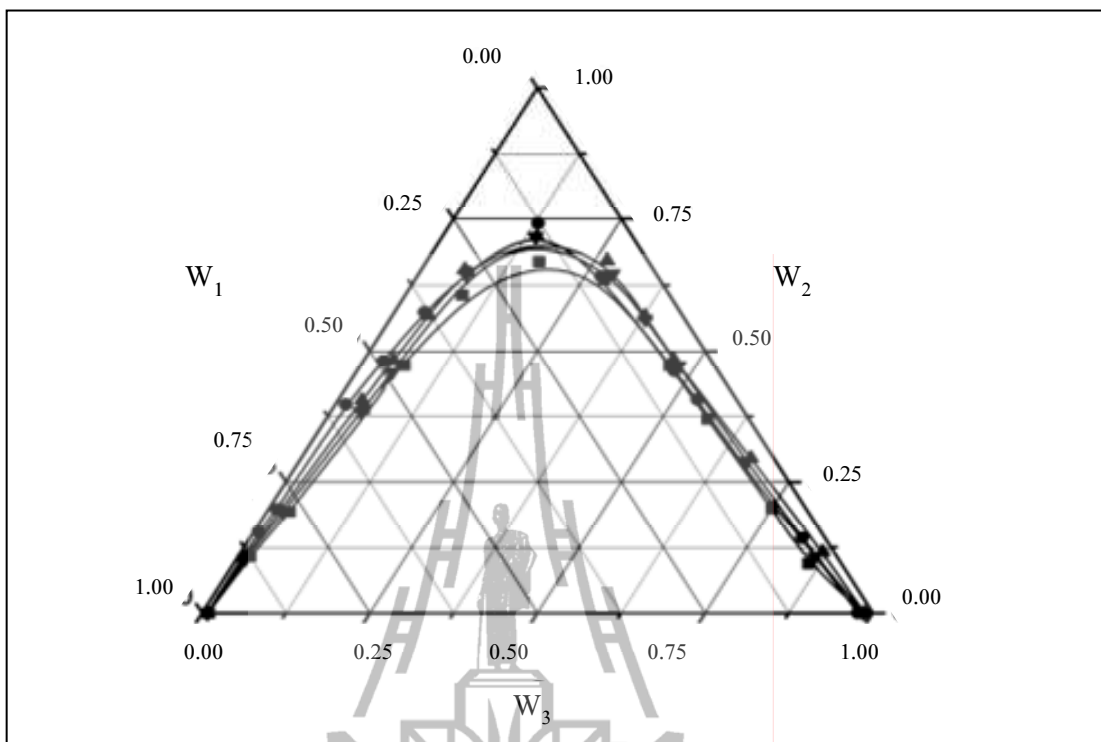
แผนภูมิวัฏภาคถูกแบ่งเป็น 4 ระบบ ในแต่ละระบบมีเส้นโค้งการละลายที่แตกต่างกันขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความเข้มข้นของของผสมในแต่ละระบบ เช่น รูปที่ 2.8 และรูปที่ 2.9 แสดงเส้นโค้งการละลายของระบบ FAME (1) + Methanol (2) + Glycerol (3) ในกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันสบู่ดำ แสดงให้เห็นว่า FAME และ Methanol กับ Glycerol และ Methanol ละลายเข้ากันและกันได้อย่างสมบูรณ์ แต่ Glycerol และ FAME ละลายเข้ากันได้บางส่วน ความสามารถในการละลายของ FAME ในวัฏภาคของ Glycerol ค่อนข้างมากกว่า การละลายของ Glycerol ในวัฏภาคของ FAME และความสามารถในการละลายของผสมของระบบ FAME + Methanol + Glycerol ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิอย่างมีนัยสำคัญในช่วงอุณหภูมิ 25-60 องศาเซลเซียส



รูปที่ 2.8 เส้นโค้งการละลายของระบบ FAME (1) + Methanol (2) + Glycerol (3)

ในกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันสุญุดำ :

- 25 องศาเซลเซียส; ▲ 35 องศาเซลเซียส;
- ▼ 45 องศาเซลเซียส และ ■ 55 องศาเซลเซียส



รูปที่ 2.9 เส้น โคงการละลายของระบบ FAME (1) + Methanol (2) + Glycerol (3)

ในกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันสบู่ดำ :

- 30 องศาเซลเซียส; ▲ 40 องศาเซลเซียส;
- ▼ 50 องศาเซลเซียส และ ■ 60 องศาเซลเซียส

รูปที่ 2.10 และรูปที่ 2.11 แสดงเส้นเชื่อมวิภาคของระบบ FAME (1) + Methanol (2) + Glycerol (3) ในกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันสบู่ดำที่อุณหภูมิ 35 และ 45 องศาเซลเซียส ตามลำดับสามารถประมาณสัดส่วนโดยน้ำหนักของ Methanol ในวิภาคของ Glycerol คือ w_2^I และสัดส่วนโดยน้ำหนักของ Glycerol คือ w_3^I ความสัมพันธ์ระหว่าง w_2^I และ w_3^I ที่อุณหภูมิต่าง ๆ สามารถประมาณค่าด้วยสมการ SD ดังนี้

ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส

$$w_3^I = -1.0712w_2^I + 0.984, SD = 1.05 \times 10^{-3} \quad (2.21)$$

ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส

$$w_3^I = -1.063w_2^I + 0.9803, SD = 7.04 \times 10^{-4} \quad (2.22)$$

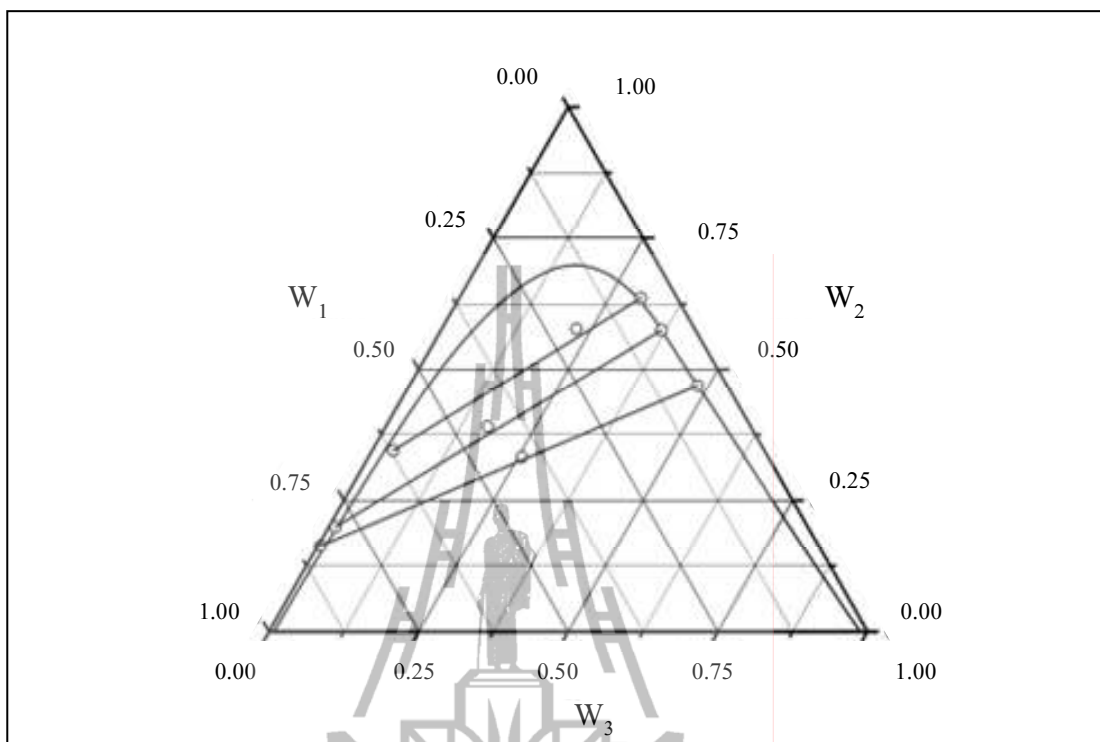
ในวิภาคของ FAME สัดส่วนโดยน้ำหนักของ FAME คือ w_1^II สามารถอธิบายในรูปสมการที่เป็นฟังก์ชันของสัดส่วนโดยน้ำหนักของ Methanol คือ w_2^II ที่อุณหภูมิต่าง ๆ สามารถประมาณค่าด้วยสมการ SD ดังนี้

ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส

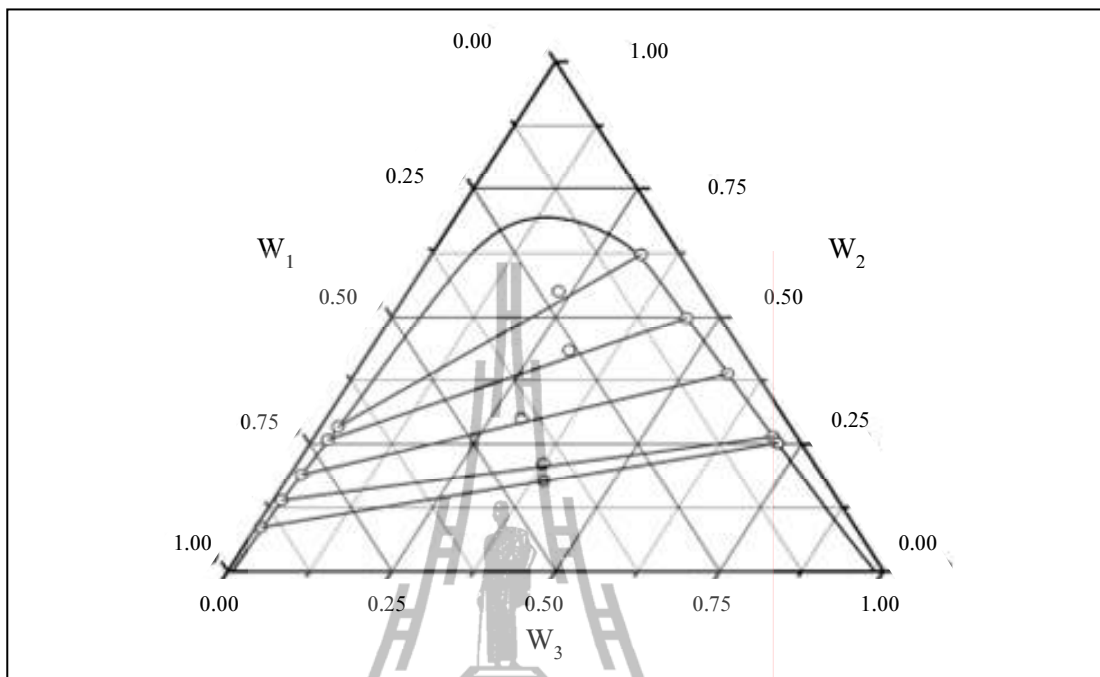
$$w_1^II = -1.167w_2^II + 1.0226, SD = 3.10 \times 10^{-2} \quad (2.23)$$

ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส

$$w_1^II = -1.0924w_2^II + 0.9998, SD = 2.98 \times 10^{-3} \quad (2.24)$$



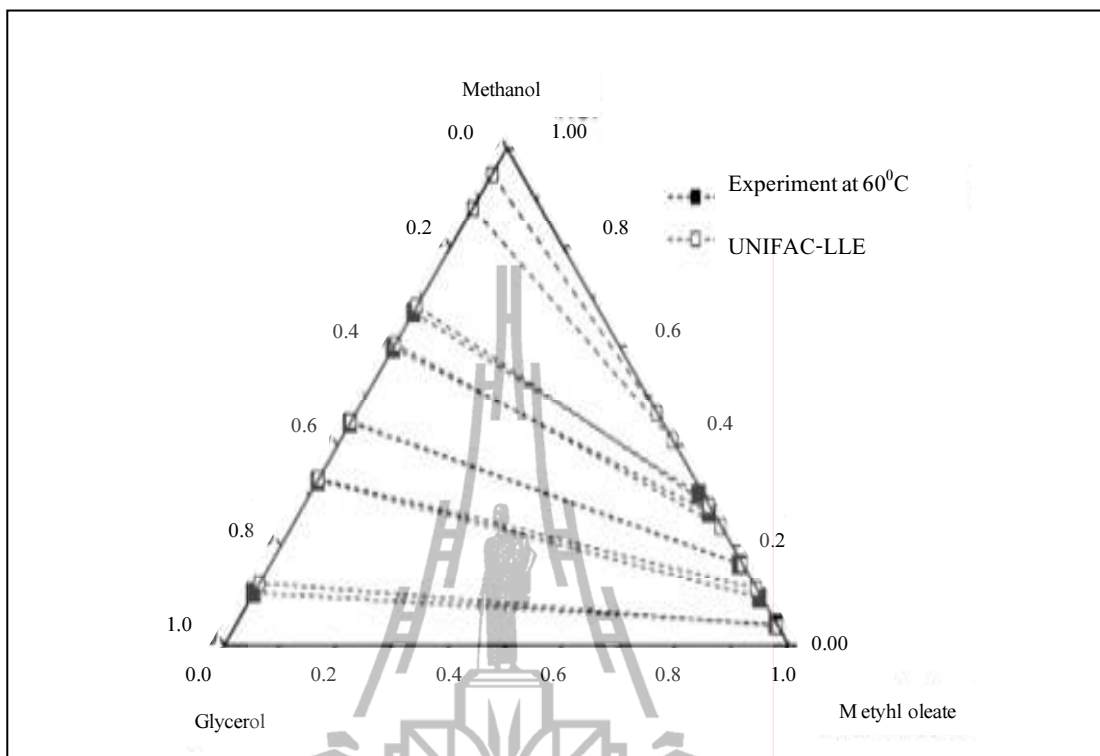
รูปที่ 2.10 เส้นเชื่อมวิญภาคของระบบ FAME (1) + Methanol (2) + Glycerol (3)
 ในกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันสบู่ดำ
 ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส



รูปที่ 2.11 เส้นเชื่อมวิภาคของระบบ FAME (1) + Methanol (2) + Glycerol (3)

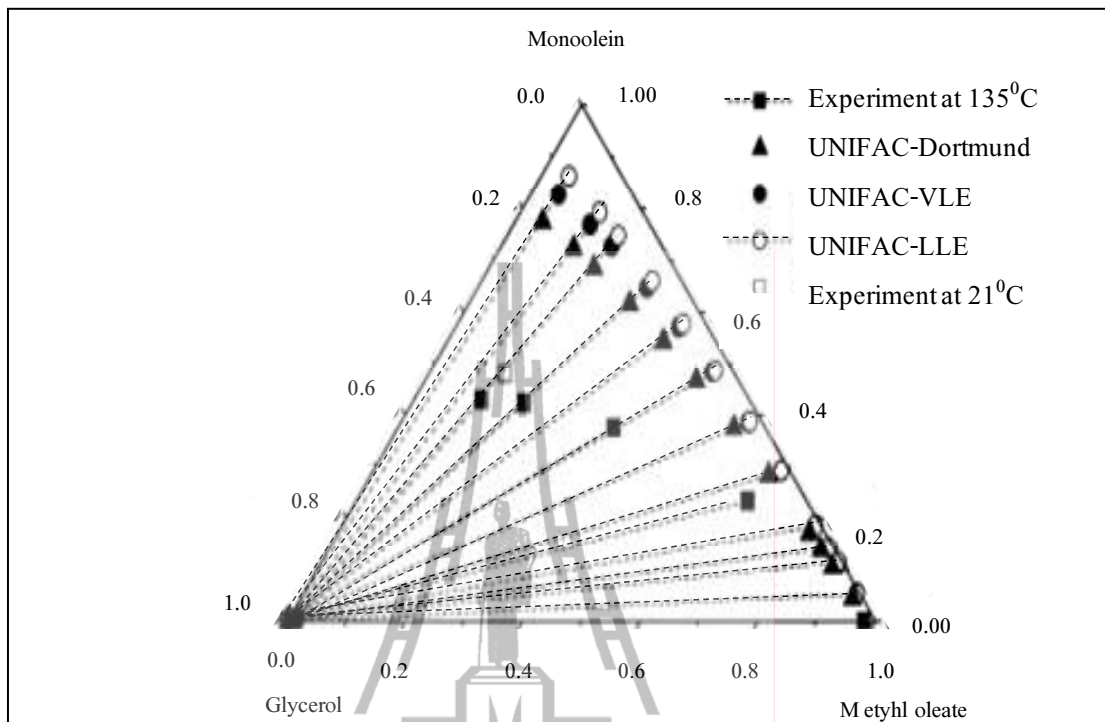
ในกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันสบู่ดำ
ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส

Negi et al. (2006) ได้ศึกษาสมดุลวิภาคของเหลว-ของเหลวในระบบ Glycerol + Methanol + Methyl Oleate และ Glycerol + Monoolein + Methyl Oleate ของของผสมสามองค์ประกอบ พบว่าปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันของการอยู่ร่วมกันของของเหลวมีความสำคัญและพบมากในกระบวนการทางเคมีเช่นกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล โมโน (Mono-) และได (Di-) กลีเซอไรด์มีความสำคัญ อุตสาหกรรมอาหารและกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลด้วย ดังนั้น Negi et al. (2006) จึงได้ศึกษาสมดุลวิภาคของเหลว-ของเหลวของผสมสามองค์ประกอบในระบบ Glycerol + Methanol + Methyl Oleate และ Glycerol + Monoolein + Methyl Oleate และทำการเปรียบเทียบข้อมูลจากการทดลองและข้อมูลที่ได้จากการใช้แบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี UNIFAC แบบต่าง ๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.12 และรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.12 เปรียบเทียบเส้นเชื่อมวัฏภาคระหว่างข้อมูลจากการทดลองและข้อมูลจากแบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี UNIFAC-LLE ของระบบ FAME (Methyl oleate) (1) + Methanol (2) + Glycerol (3) ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

รูปที่ 2.12 เปรียบเทียบเส้นเชื่อมวัฏภาคระหว่างข้อมูลจากการทดลองและข้อมูลจากแบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี UNIFAC-LLE ของระบบ FAME (Methyl oleate) + Methanol + Glycerol พบว่าเส้นเชื่อมวัฏภาคจากการทดลองและเส้นเชื่อมวัฏภาคจากแบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี UNIFAC-LLE ให้ผลที่สอดคล้องกันค่อนข้างดี ทั้งในด้านวัฏภาคของ Glycerol และวัฏภาคของ Methyl oleate ดังนั้นการประมาณค่าความเข้มข้นของ Methanol ในวัฏภาคของ Glycerol และวัฏภาคของ Methyl oleate จึงได้ผลค่อนข้างดีด้วย



รูปที่ 2.13 เปรียบเทียบเส้นเชื่อมวัฏภาคระหว่างข้อมูลจากการทดลองและข้อมูลจากแบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี UNIFAC แบบต่าง ๆ ของระบบ FAME (Methyl oleate) (1) + Monoolein (2) + Glycerol (3)

รูปที่ 2.13 เปรียบเทียบเส้นเชื่อมวัฏภาคระหว่างข้อมูลจากการทดลองและข้อมูลจากแบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี UNIFAC แบบต่าง ๆ ของระบบ FAME (Methyl oleate) + Monoolein + Glycerol พบว่าเส้นเชื่อมวัฏภาคจากการทดลองและเส้นเชื่อมวัฏภาคจากแบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี UNIFAC ให้ผลที่สอดคล้องกันดี เฉพาะในด้านวัฏภาคของ Glycerol ความคลาดเคลื่อนในด้านวัฏภาคของ Methyl oleate เพิ่มมากขึ้นเมื่อการละลายของ Monoolein ใน Methyl oleate เพิ่มมากขึ้น แนวโน้มที่ดีที่สุดของแบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี UNIFAC คือ UNIFAC-Dortmund และอุณหภูมิมีผลน้อยมากในช่วง 21-135 องศาเซลเซียส

บทที่ 3

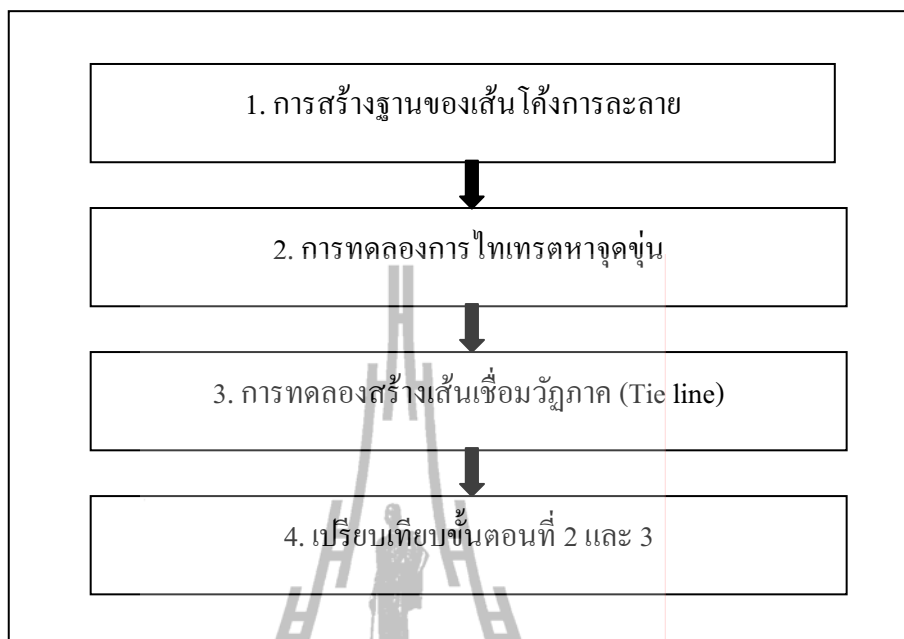
วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 วิธีวิจัย

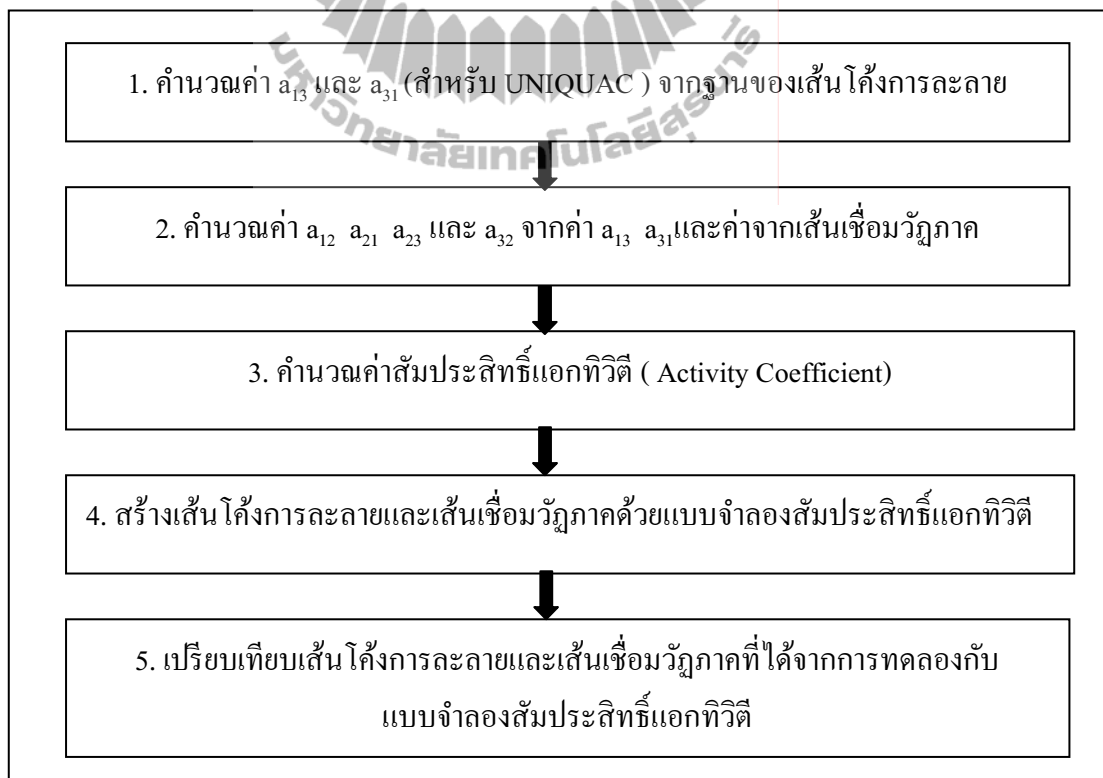
วิทยานิพนธ์นี้เกี่ยวข้องกับการทดลองเพื่อศึกษาสมมูลวิภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมสามองค์ประกอบที่ใช้ในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล ประเมินการค่าคงที่ของแบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี (Activity coefficient model) ศึกษาเปรียบเทียบแบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตีที่เหมาะสม การวิจัยนี้แยกออกเป็น 2 ส่วนหลัก ๆ คือ (1) ส่วนที่เกี่ยวข้องกับการทดลองเพื่อใช้เป็นข้อมูลพื้นฐาน และ (2) ส่วนที่เกี่ยวข้องกับการหาค่าคงที่ของแบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี อาทิ NRTL และ UNIQUAC

การทดลองเริ่มต้นด้วยการสร้างเส้นโค้งการละลาย (Binodial curve) จากฐานของเส้นโค้งการละลาย โดยใช้เทคนิคการไทเทรตจุดเมฆ (Cloud point titration) ของของผสมสามองค์ประกอบ ได้แก่ เมทานอล-น้ำมันปาล์ม-น้ำมันไบโอดีเซล เมทานอล-กลีเซอรอล-น้ำมันไบโอดีเซล และ กลีเซอรอล-น้ำมันปาล์ม-น้ำมันไบโอดีเซล ที่ 35 45 และ 55 องศาเซลเซียส จากนั้นสร้างเส้นเชื่อมวิภาค (Tie line) ของแต่ละแผนภูมิวิภาคโดยการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี และเปรียบเทียบผลการทดลองของการทดลองไทเทรตจุดเมฆกับเทคนิคเส้นเชื่อมวิภาค

ส่วนที่เกี่ยวข้องกับการหาค่าคงที่ของแบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตีใช้ข้อมูลพื้นฐานของเส้นโค้งการละลายเพื่อหาค่า a_{13} และ a_{31} สำหรับ UNIQUAC g_{13} - g_{11} และ g_{31} - g_{33} สำหรับ NRTL สำหรับสารที่ละลายเข้าด้วยกันบางส่วน และใช้ข้อมูลจากเส้นเชื่อมวิภาคในการประมาณค่า a_{12} a_{21} a_{23} และ a_{32} สำหรับ UNIQUAC g_{12} - g_{11} g_{21} - g_{22} g_{32} - g_{22} และ g_{23} - g_{33} สำหรับ NRTL และนำค่าคงที่ที่ประมาณได้ไปสร้างเส้นโค้งการละลายสำหรับแบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี NRTL และ UNIQUAC ในขณะที่ผลการทดลองทั้งเส้นโค้งการละลายและเส้นเชื่อมวิภาคจะถูกนำมาเปรียบเทียบกับผลการคาดการณ์จาก UNIFAC-Dortmund เพื่อศึกษาความคลาดเคลื่อนของการใช้แบบจำลอง UNIFAC-Dortmund ประเมินสมมูลวิภาคของเหลว-ของเหลวสำหรับของผสมสามองค์ประกอบที่ศึกษาในข้อเสนอวิทยานิพนธ์นี้ ทั้งนี้ รายละเอียดของแต่ละขั้นตอนจะได้กล่าวถึงในหัวข้อถัดไป



รูปที่ 3.1 แผนภูมิแสดงขั้นตอนการวิจัยในส่วนการทดลอง



รูปที่ 3.2 แผนภูมิแสดงขั้นตอนการวิจัยในส่วนการหาค่าคงที่ของแบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี

3.2 ตัวแปรที่ทำการวิจัย

3.2.1 อุณหภูมิในการทดลอง โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 35 45 และ 55 องศาเซลเซียส

3.2.2 สัดส่วนขององค์ประกอบของของผสมสามองค์ประกอบ โดยศึกษาองค์ประกอบของของผสมสามองค์ประกอบเมื่อระบบอยู่ที่สภาวะสมดุล

3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย

3.3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

- 1) เครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี (Gas chromatography)
- 2) อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ (Temperature-controlled water baht)
- 3) บิวเรต ขนาด 25 และ 50 มิลลิลิตร
- 4) ปิเปต และปิเปตอัตโนมัติ
- 5) บีกเกอร์
- 6) หลอดหยด
- 7) เทอร์โมมิเตอร์
- 8) กระดาษกรอง
- 9) ขวดรูปชมพู่
- 10) หลอดเซนทริฟิวและฝา
- 11) ซ้อนตักสาร
- 12) หลอดแก้ว
- 13) เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง
- 14) แท่งคนสาร
- 15) นาฬิกาจับเวลา

3.3.2 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

- 1) น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์
- 2) น้ำมัน ไขมัน ไอโอดีเซล (Fatty Acid Methyl Ester, FAME)
- 3) เมทานอล
- 4) กลีเซอรอล

3.4 วิธีการทดลอง

3.4.1 การทดลองการไทเทรตหาจุดขุ่น

- 1) ทำการเตรียมสารละลายของเหลวเนื้อเดียวกันน้ำมันไบโอดีเซลและเมทานอล ที่มีสัดส่วนมวลต่อปริมาตรของน้ำมันไบโอดีเซลเท่ากับ 80 : 20 70 : 30 60 : 40 50 : 50 40 : 60 30 : 70 20 : 80 10 : 90 และ 0 : 100 กรัมต่อมิลลิลิตร
- 2) เทสารละลายที่มีสัดส่วนมวลต่อปริมาตรของน้ำมันไบโอดีเซลเท่ากับ 80 : 20 ในข้อ 1 ลงในเครื่องแก้วขนาด 250 มิลลิลิตรสำหรับดำเนินปฏิกิริยาที่ควบคุมอุณหภูมิได้
- 3) เชื่อมต่อเครื่องแก้วกับอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ รอจนกระทั่งอุณหภูมิของสารละลายในเครื่องแก้วเท่ากับ 35 องศาเซลเซียส
- 4) ไทเทรตด้วยกลีเซอรอล สังเกตความขุ่นของสารละลาย หยุดการไทเทรตเมื่อสารละลายเปลี่ยนจากใสเป็นขุ่น บันทึกปริมาตรของกลีเซอรอลที่ใช้ในการไทเทรต
- 5) ทำการทดลองข้อ 3-5 ซ้ำ แต่เปลี่ยนสัดส่วนมวลต่อปริมาตรของน้ำมันไบโอดีเซล เป็น 70 : 30 60 : 40 50 : 50 40 : 60 30 : 70 20 : 80 10 : 90 และ 0 : 100 กรัมต่อมิลลิลิตร ตามลำดับ
- 6) ทำการเตรียมสารละลายของเหลวเนื้อเดียวกันกลีเซอรอลและเมทานอล ที่มีสัดส่วนมวลต่อปริมาตรของน้ำมันไบโอดีเซลเท่ากับ 80 : 20 70 : 30 60 : 40 50 : 50 40 : 60 30 : 70 20 : 80 10 : 90 และ 0 : 100 กรัมต่อมิลลิลิตร
- 7) เทสารละลายที่มีสัดส่วนมวลต่อปริมาตรของกลีเซอรอลเท่ากับ 80 : 20 ในข้อ 6 ลงในเครื่องแก้วขนาด 250 มิลลิลิตรสำหรับดำเนินปฏิกิริยาที่ควบคุมอุณหภูมิได้
- 8) เชื่อมต่อเครื่องแก้วกับอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ รอจนกระทั่งอุณหภูมิของสารละลายในเครื่องแก้วเท่ากับ 35 องศาเซลเซียส
- 9) ไทเทรตด้วยน้ำมันไบโอดีเซล สังเกตความขุ่นของสารละลาย หยุดการไทเทรตเมื่อสารละลายเปลี่ยนจากใสเป็นขุ่น บันทึกปริมาตรของน้ำมันไบโอดีเซลที่ใช้ในการไทเทรต
- 10) ทำการทดลองข้อ 7-9 ซ้ำ แต่เปลี่ยนสัดส่วนโดยมวลของกลีเซอรอล เป็น 70 : 30 60 : 40 50 : 50 40 : 60 30 : 70 20 : 80 10 : 90 และ 0 : 100 กรัมต่อมิลลิลิตร ตามลำดับ
- 11) ทำการทดลองข้อ 2-5 และ 7-10 ซ้ำ แต่เปลี่ยนอุณหภูมิการทดลองเป็น 45 และ 55 องศาเซลเซียส ตามลำดับ
- 12) นำผลการทดลองมาสร้างเป็นแผนภูมิวิภาคสามเหลี่ยมสำหรับระบบเมทานอล-กลีเซอรอล-น้ำมันไบโอดีเซล
- 13) ทำการทดลองข้อ 1-12 ซ้ำ แต่เปลี่ยนเป็นระบบเมทานอล-น้ำมันปาล์ม-น้ำมันไบโอดีเซล และกลีเซอรอล-น้ำมันปาล์ม-น้ำมันไบโอดีเซล

3.4.2 การทดลองสร้างเส้นเชื่อมวัฏภาค (Tie line)

- 1) ทำการผสมสารเมทานอล-กลีเซอรอล-น้ำมันไบโอดีเซล อย่างละ 5 มิลลิลิตร ลงในหลอดเซนทริฟิว แล้วปิดฝาเขย่าประมาณ 1 นาที
- 2) นำของผสมในข้อ 1 ไปแช่ในอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมงเพื่อมั่นใจว่าระบบเข้าสู่สมดุล
- 3) เมื่อระบบเข้าสู่สมดุลจะแยกออกเป็น 2 วัฏภาค บันทึกระดับปริมาตรที่กั้น 2 วัฏภาคและระดับปริมาตรที่อยู่วัฏภาคด้านบนสุด
- 4) ใช้ปิเปตดูดเฉพาะของเหลวที่เป็นวัฏภาคด้านบน (Top phase) ในที่นี้วัฏภาคด้านบน คือ วัฏภาคที่เข้มข้นด้วยไบโอดีเซล (FAME rich phase)
- 5) นำวัฏภาคด้านบน (Top phase) ไปวิเคราะห์หาปริมาณสารองค์ประกอบด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography) ที่กรมวิทยาศาสตร์และบริการ
- 6) ทำการทดลองข้อ 1-5 ซ้ำ แต่เปลี่ยนอุณหภูมิการทดลองเป็น 45 และ 55 องศาเซลเซียส ตามลำดับ
- 7) ทำการทดลองข้อ 1-6 ซ้ำ แต่เปลี่ยนเป็นระบบเมทานอล-น้ำมันปาล์ม-น้ำมันไบโอดีเซล และกลีเซอรอล-น้ำมันปาล์ม-น้ำมันไบโอดีเซล

3.5 การวิเคราะห์ข้อมูล

3.5.1 การประมาณการค่าพารามิเตอร์ของแบบจำลองสัมประสิทธิ์เอกทวิติ UNIQAC และ NRTL สำหรับสมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของผสมสามองค์ประกอบสำหรับการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล

- 1) เขียนสมการเพื่ออธิบายค่าสัมประสิทธิ์เอกทวิติของสารที่ละลายเข้าด้วยกันได้บางส่วน ตามแบบจำลอง UNIQAC
- 2) เขียนสมการตามสมการที่ (2.15) เพื่ออธิบายสมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของสารที่ละลายเข้าด้วยกันได้บางส่วน ที่อุณหภูมิ 35 45 และ 55 องศาเซลเซียส
- 3) แก้สมการในข้อ 2 เพื่อหาค่าพารามิเตอร์ในแบบจำลอง UNIQAC โดยใช้ค่าความสามารถในการละลายซึ่งกันและกันของสารที่ละลายเข้ากันได้บางส่วน (ฐานของแผนภูมิวัฏภาค) ที่อุณหภูมิ 35 45 และ 55 องศาเซลเซียส ทั้งนี้ กำหนดให้ $(\alpha_{13}$ ในแบบจำลอง NRTL เท่ากับ 0.3) และใช้ MATLAB แก้สมการเพื่อประมาณค่า a_{13} และ a_{31} ของแบบจำลอง UNIQAC
- 4) นำค่า a_{13} และ a_{31} ของแบบจำลอง UNIQAC มาสร้างกราฟกับอุณหภูมิเพื่อหาความสัมพันธ์

5) ใช้ข้อมูลเส้นเชื่อมวัฏภาค สมการที่ (2.15) และสมการสมดุลมวลสาร ประมาณการค่าคงที่ของแบบจำลอง UNIQUAC สำหรับคู่สารที่ละลายเข้าด้วยกันอย่างสมบูรณ์โดยใช้วิธีกำลังสองน้อยที่สุด

6) สร้างแผนภูมิวัฏภาคและเส้นโค้งการละลายโดยการใส่ค่าคงที่ของแบบจำลองที่ประมาณได้และเปรียบเทียบกับผลการทดลองเพื่อคำนวณค่าความคลาดเคลื่อนของแบบจำลอง UNIQUAC

7) สำหรับแบบจำลอง NRTL ทำซ้ำคล้ายข้อ 1-6

3.5.2 การศึกษาความเป็นไปได้ของการใช้แบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี UNIFAC สำหรับสมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของผสมสามองค์ประกอบ สำหรับการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล

1) อ่านค่าคงที่ต่าง ๆ สำหรับหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ที่มีการรายงานไว้ในวารสารทางวิชาการ ทั้งนี้ แบบจำลอง UNIFAC ที่ศึกษาคือ UNIFAC-Dortmund

2) เขียนสมการตามสมการที่ (2-15) สมดุลมวลสาร และแบบจำลอง UNIFAC-Dortmund เพื่ออธิบายสมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของผสมสามองค์ประกอบ ที่อุณหภูมิ 35 45 และ 55 องศาเซลเซียส

3) แก้สมการในข้อ 2 เพื่อสร้างเส้นเชื่อมวัฏภาคและเส้นโค้งการละลายจากการคาดการณ์ของแบบจำลอง UNIFAC-Dortmund

4) เปรียบเทียบผลการทดลองกับผลที่ได้จากแบบจำลอง UNIFAC-Dortmund เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ของการใช้แบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี UNIFAC-Dortmund สำหรับของผสมสามองค์ประกอบนั้น ๆ

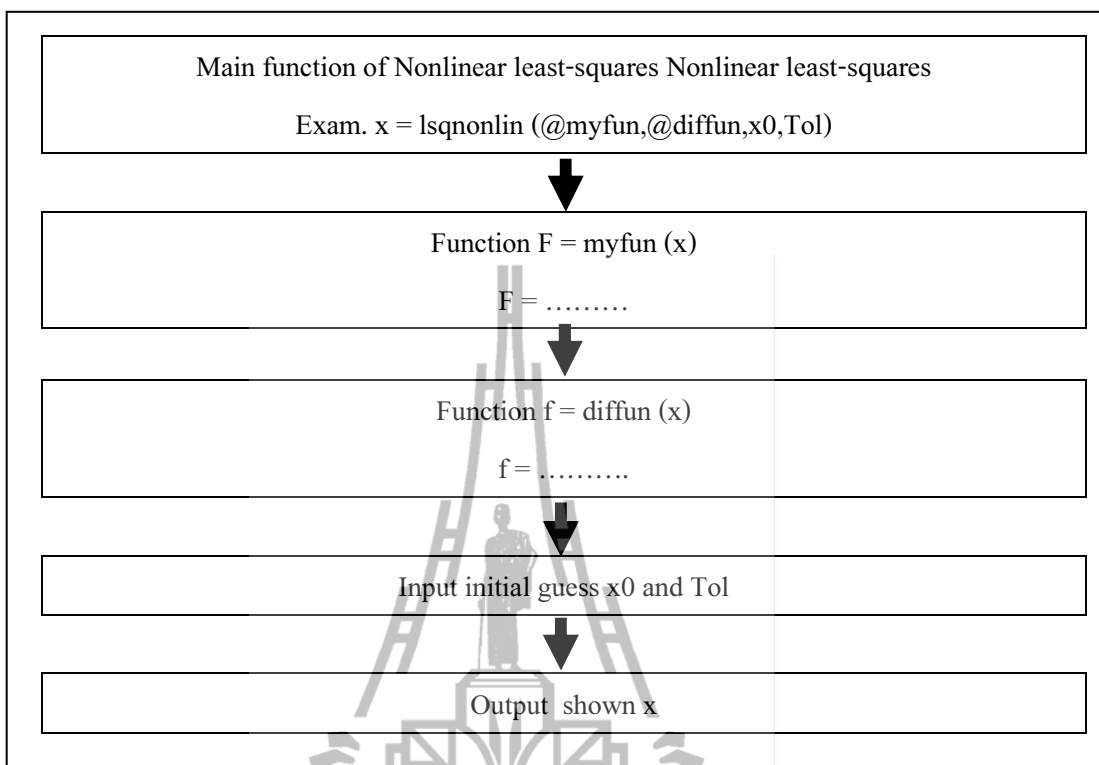
3.5.3 การหาค่าพารามิเตอร์ (Parameter estimation) ด้วยวิธีกำลังสองน้อยที่สุด

แบบไม่เชิงเส้น Nonlinear Regression

เนื่องจากความสัมพันธ์ของอัตราส่วนโดยโมลกับพารามิเตอร์ในวิทยานิพนธ์นี้เป็นความสัมพันธ์ไม่เชิงเส้น จึงเลือกใช้วิธีถดถอยแบบไม่เชิงเส้น โดยให้ฟังก์ชันวัตถุประสงค์ดังแสดงในสมการที่ (3.1)

$$\min_{\mathbf{x}} \|\mathbf{f}(\mathbf{x})\|_2^2 = \min_{\mathbf{x}} (f_1(\mathbf{x})^2 + f_2(\mathbf{x})^2 + \dots + f_n(\mathbf{x})^2) \quad (3.1)$$

โดยใช้คำสั่ง lsqnonlin ใน MATLAB และแสดงเป็นแผนภูมิ (Flow chart) ดังแสดงในรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 แผนภูมิแสดงขั้นตอนการหาค่าพารามิเตอร์ใน MATLAB

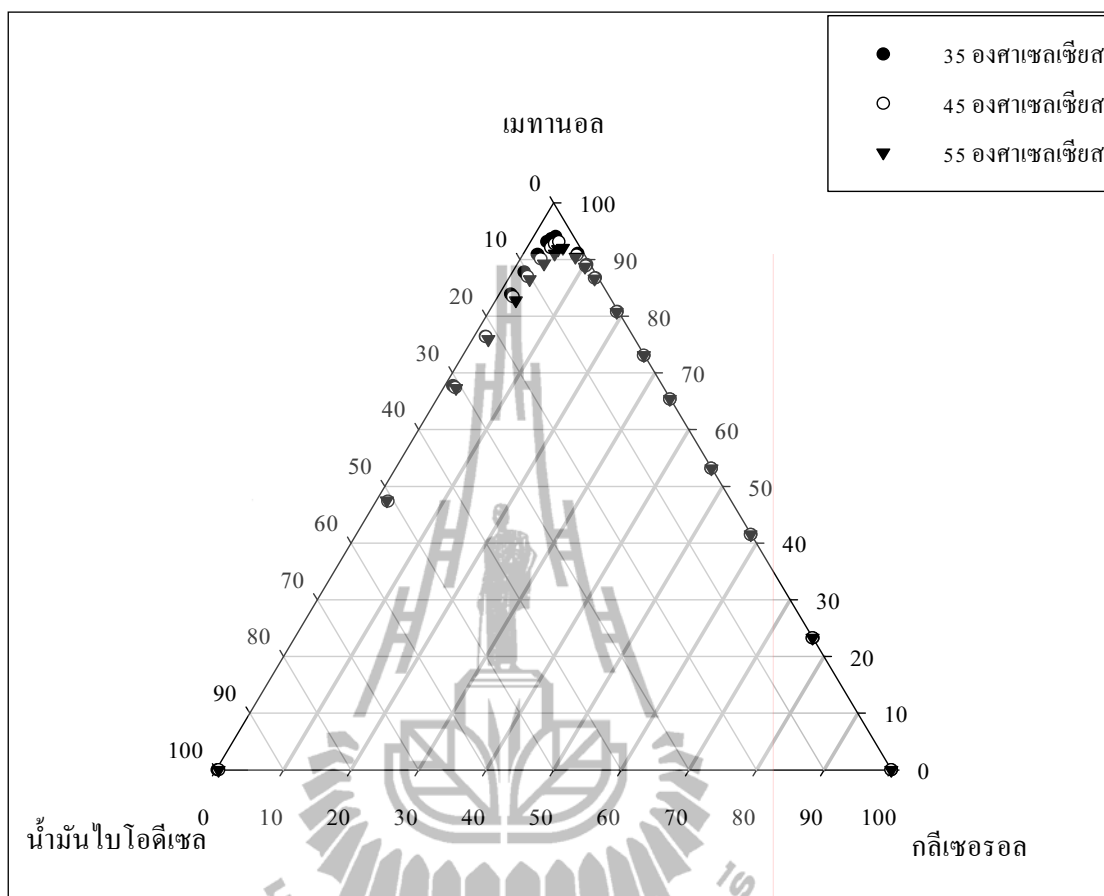
บทที่ 4

ผลการวิเคราะห์ข้อมูลและการอภิปรายผล

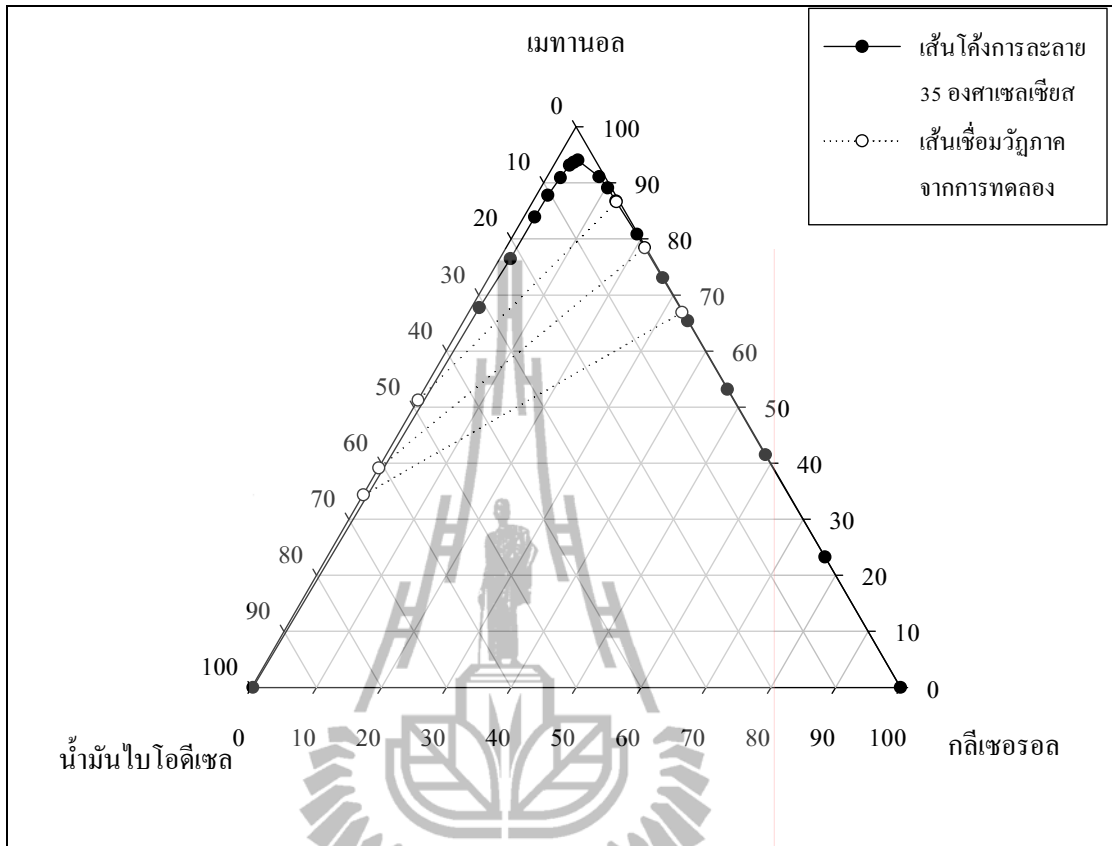
4.1 สมดุลวิภาคของเหลว-ของเหลวของน้ำมันไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอรอล (3)

4.1.1 เส้นโค้งการละลายของสมดุลวิภาคของเหลว-ของเหลว ของน้ำมันไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอรอล (3)

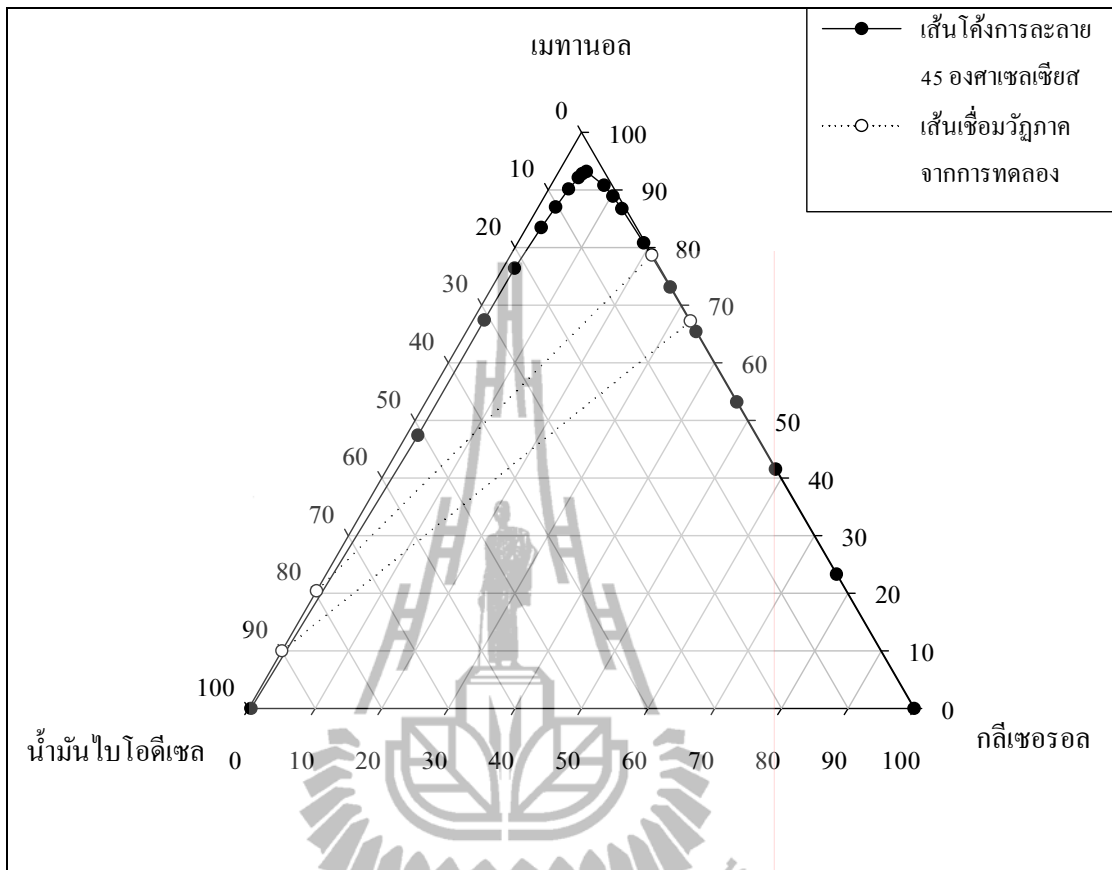
แผนภูมิวิภาคของเหลว-ของเหลวของน้ำมันไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอรอล (3) ที่อุณหภูมิ 35 45 และ 55 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 4.1 ถึง 4.4 แสดงว่าเป็นแผนภูมิวิภาคแบบที่ 1 โดยมีคู่ของน้ำมันไบโอดีเซลกับเมทานอลและคู่ของเมทานอลกับกลีเซอรอลละลายเข้าด้วยกันหมด ส่วนน้ำมันไบโอดีเซลกับกลีเซอรอลละลายเข้าด้วยกันบางส่วน เนื่องจากโมเลกุลของน้ำมันไบโอดีเซลมีสภาพการมีขั้วน้อยกว่าเมื่อเทียบกับกลีเซอรอลที่มีขั้วของโมเลกุลสูง (Gouw and Vlugter, 1963) ส่วนน้ำมันไบโอดีเซลกับเมทานอลและคู่ของเมทานอลกับกลีเซอรอลความมีขั้วแตกต่างกันไม่มาก จึงสามารถละลายเข้าด้วยกันหมด นอกจากนี้ยังพบว่าในช่วงอุณหภูมิ 35 ถึง 55 องศาเซลเซียสนี้ไม่ส่งผลให้เส้นโค้งการละลายเปลี่ยนแปลงไปอย่างมีนัยสำคัญ ดังแสดงในรูปที่ 4.1 ถึง 4.4



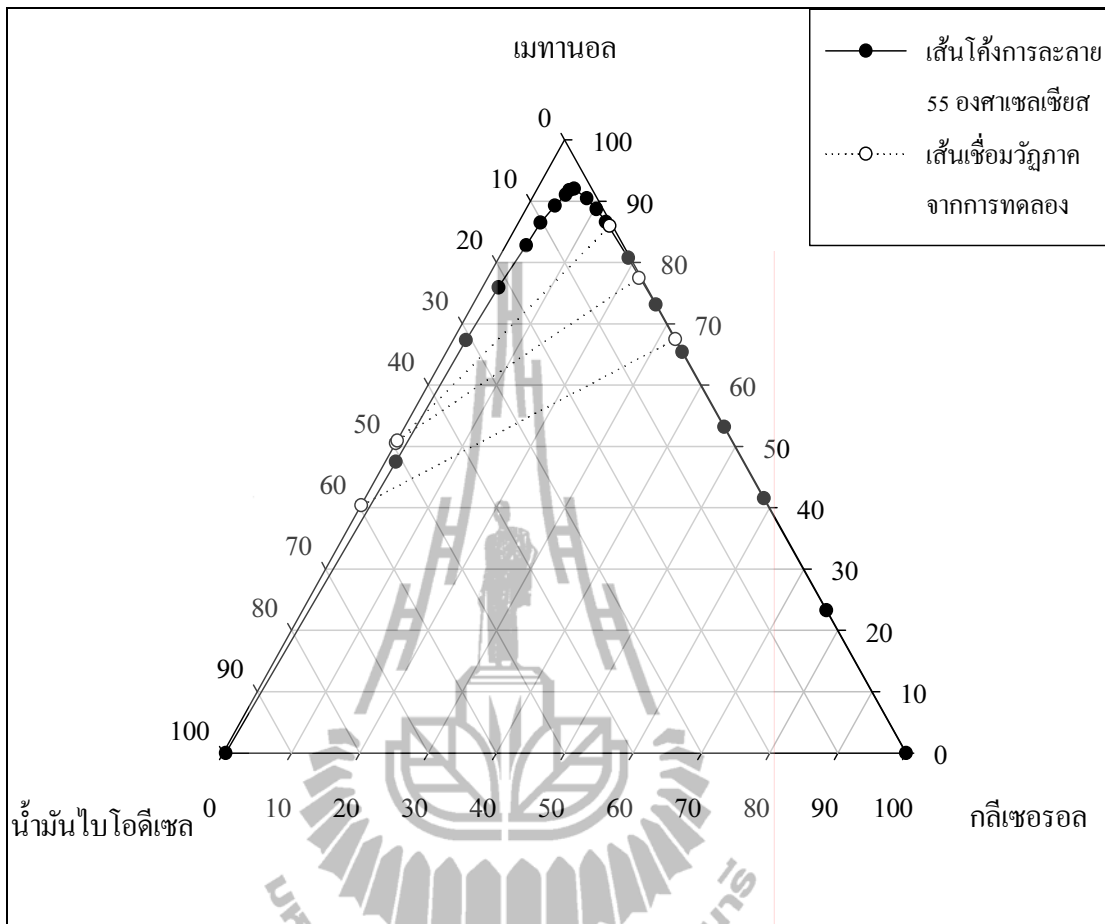
รูปที่ 4.1 แผนภูมิวิภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม
น้ำมันไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอรอล (3)
ที่อุณหภูมิต่าง ๆ แสดงเป็นสัดส่วนโดยโมล



รูปที่ 4.2 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของผสม
น้ำมันไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-กาลีเซอรอล (3)
ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยโมล



รูปที่ 4.3 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม
น้ำมันไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอรอล (3)
ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วน โดย โมล



รูปที่ 4.4 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม

น้ำมันไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-กาลีเซอรอล (3)

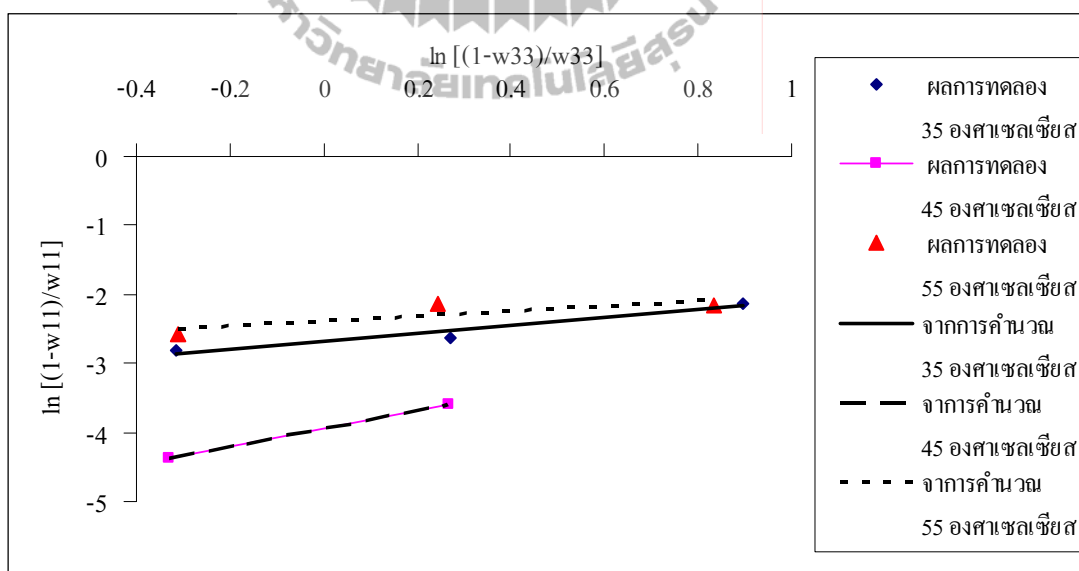
ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยโมล

4.1.2 เส้นเชื่อมวิภาคและแบบจำลองกัมมันต์ (UNIQUAC และ NRTL) ของสมมูล วิภาคของเหลว-ของเหลวของน้ำมันไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอรอล (3)

ผลการทดลองเส้นเชื่อมวิภาคของระบบน้ำมันไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอรอล (3) ดังแสดงในรูปที่ 4.2 ถึง รูปที่ 4.4 เส้นเชื่อมวิภาคถูกตรวจสอบความเที่ยงตรงของผลการทดลองด้วยความสัมพันธ์ของ Othmer-Tobias (Othmer-Tobias correlation) ดังแสดงในสมการที่ 4.1 (Othmer and Tobias, 1942) จากความสัมพันธ์ของ Othmer-Tobias เมื่อนำมาหาความสัมพันธ์ได้สมการเส้นตรงแล้วมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์กำลังสอง (The square of correlation coefficients, R^2) เข้าใกล้หนึ่งแสดงว่าค่าจากผลการทดลองดีมาก ความสัมพันธ์ดังกล่าวแสดงในรูปที่ 4.5

$$\ln \left[\frac{1 - w_{11}}{w_{11}} \right] = a + b \ln \left[\frac{1 - w_{33}}{w_{33}} \right] \quad (4.1)$$

เมื่อ w_{11} คือ สัดส่วนโดยน้ำหนักของน้ำมันไบโอดีเซลในวิภาคน้ำมันไบโอดีเซล
 w_{33} คือ สัดส่วนโดยน้ำหนักของกลีเซอรอลในวิภาคกลีเซอรอล



รูปที่ 4.5 Othmer-Tobias correlation ของระบบน้ำมันไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอรอล (3)

ตารางที่ 4.1 ค่าสัมประสิทธิ์ Othmer-Tobias ของระบบน้ำมันไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอรอล (3) ที่อุณหภูมิ 35 และ 55 องศาเซลเซียส

Temperature (°C)	a	b	R ²
35	-2.687	0.577	0.956
45	-3.937	1.328	1.000
55	-2.377	0.353	0.704

จากตารางที่ 4.1 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ Othmer-Tobias ของระบบน้ำมันไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอรอล (3) พบว่าค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์กำลังสองค่อนข้างดี ส่วนที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียสมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์กำลังสองอยู่ระดับดีพอใช้ อาจเนื่องมาจากที่อุณหภูมิสูง เมทานอลอาจมีการระเหยออกไปจากระบบระหว่างการถ่ายเทสารเพื่อไปทำการตรวจวิเคราะห์ แต่โดยรวมผลการทดลองของเส้นเชื่อมวิภูภาคของระบบน้ำมันไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอรอล (3) ค่อนข้างดี

แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของน้ำมันไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอรอล (3) ที่ได้จากการหาความสัมพันธ์จากแบบจำลองสัมประสิทธิ์เอกทิวิตี (UNIQUAC และ NRTL) ดังแสดงในรูปที่ 4.5 ถึง 4.7 ค่า Interaction parameter ระหว่างคู่ที่ละลายเข้าด้วยกันบางส่วน (ฐานของแผนภูมิวิภูภาค) จะหาจากความสามารถในการละลายซึ่งกันและกัน ดังแสดงในตารางที่ 4.2 ในขณะที่ค่า Interaction parameter ระหว่างคู่ที่ละลายเข้าด้วยกันหมดจะหาจากการทำถดถอยไม่เชิงเส้นของเส้นเชื่อมวิภูภาค

ตารางที่ 4.2 Interaction parameter ระหว่างน้ำมัน ไบโอดีเซล (1) กับกลีเซอรอล (3)

จากความสามารถในการละลายซึ่งกันและกันที่อุณหภูมิต่าง ๆ

Temperature		UNIQUAC ¹		UNIQUAC ²		NRTL	
T (°C)	T (K)	a ₁₃ (K)	a ₃₁ (K)	a ₁₃ (K)	a ₃₁ (K)	g ₁₃ -g ₁₁ (J/gmole)	g ₃₁ -g ₃₃ (J/gmole)
35	308.15	521.45	-157.378	771.382	-141.151	14,145	18,283
45	318.15	528.309	-184.527	760.585	-166.513	16,674	12,256
55	328.15	505.680	-167.675	755.602	-154.278	19,192	12,885

หมายเหตุ : 1 หมายถึง UNIQUAC เมื่อใช้ r และ q ที่คำนวณจาก UNIFAC-Dortmund

2 หมายถึง UNIQUAC เมื่อใช้ r และ q ที่คำนวณจาก UNIFAC-Dortmund

สำหรับเมทานอลและน้ำมัน ไบโอดีเซล และใช้ค่า r และ q ของกลีเซอรอล

โดย Jonsdottir and Klein (1997)

จากตารางที่ 4.2 ความสามารถในการละลายซึ่งกันและกันระหว่างน้ำมัน ไบโอดีเซล และกลีเซอรอล ค่า Interaction parameter ระหว่างน้ำมัน ไบโอดีเซล (1) และกลีเซอรอล (3) ของแบบจำลอง UNIQUAC¹ เมื่อใช้ r และ q ที่คำนวณจาก UNIFAC-Dortmund ได้ค่าเฉลี่ยของ a₁₃ และ a₃₁ เท่ากับ 518.48 K และ -169.86 K และแบบจำลอง UNIQUAC² ค่าเฉลี่ยของ a₁₃ และ a₃₁ เท่ากับ 762.522 K และ -153.980 K เมื่อใช้ r และ q ที่คำนวณจาก UNIFAC-Dortmund สำหรับเมทานอล และน้ำมัน ไบโอดีเซลและใช้ค่า r และ q ของกลีเซอรอลตามที่มีการรายงานไว้ในงานวิจัยของ Jonsdottir and Klein (1997)

เมื่อใช้แบบจำลอง NRTL ค่า Interaction parameter ระหว่างน้ำมัน ไบโอดีเซล (1) และกลีเซอรอล (3) ของแบบจำลอง NRTL ที่แสดงไว้ในตารางที่ 4.1 หรือ $g_{13} - g_{11}$ และ $g_{31} - g_{33}$ เมื่อใช้ $\alpha_{13} = \alpha_{31} = 0.3$ เห็นได้ชัดว่าค่า Interaction parameter ของ NRTL ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ในขณะที่ของ UNIQUAC ไม่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ

โดยการใช้ค่า Interaction parameter ดังแสดงในตารางที่ 4.2 ระหว่างน้ำมัน ไบโอดีเซล (1) และกลีเซอรอล (3) ค่า Interaction parameter ระหว่างน้ำมัน ไบโอดีเซล (1) กับเมทานอล (2) และระหว่างเมทานอล (2) กับกลีเซอรอล (3) สามารถหาได้โดยการใช้วิธีลดรอยไม่เชิงเส้นและกำหนดให้ Objective function คือ

$$\sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^3 (x_{ik,cal} - x_{ik,exp})^2 + \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^3 (y_{ik,cal} - y_{ik,exp})^2 \quad (4.2)$$

เมื่อ x_{ik} คือ สัดส่วนโดยโมลของสาร i ในวัฏภาคที่มีน้ำมันไบโอดีเซลมาก (Biodiesel-rich) ของเส้นวัฏภาค k

y_{ik} คือ สัดส่วนโดยโมลของสาร i ในวัฏภาคที่มีกลีเซอรอลมาก (Glycerin-rich) ของเส้นวัฏภาค k

cal คือ ผลการคำนวณด้วยแบบจำลองสัมประสิทธิ์กัมมันต์

exp คือ ผลการทดลอง

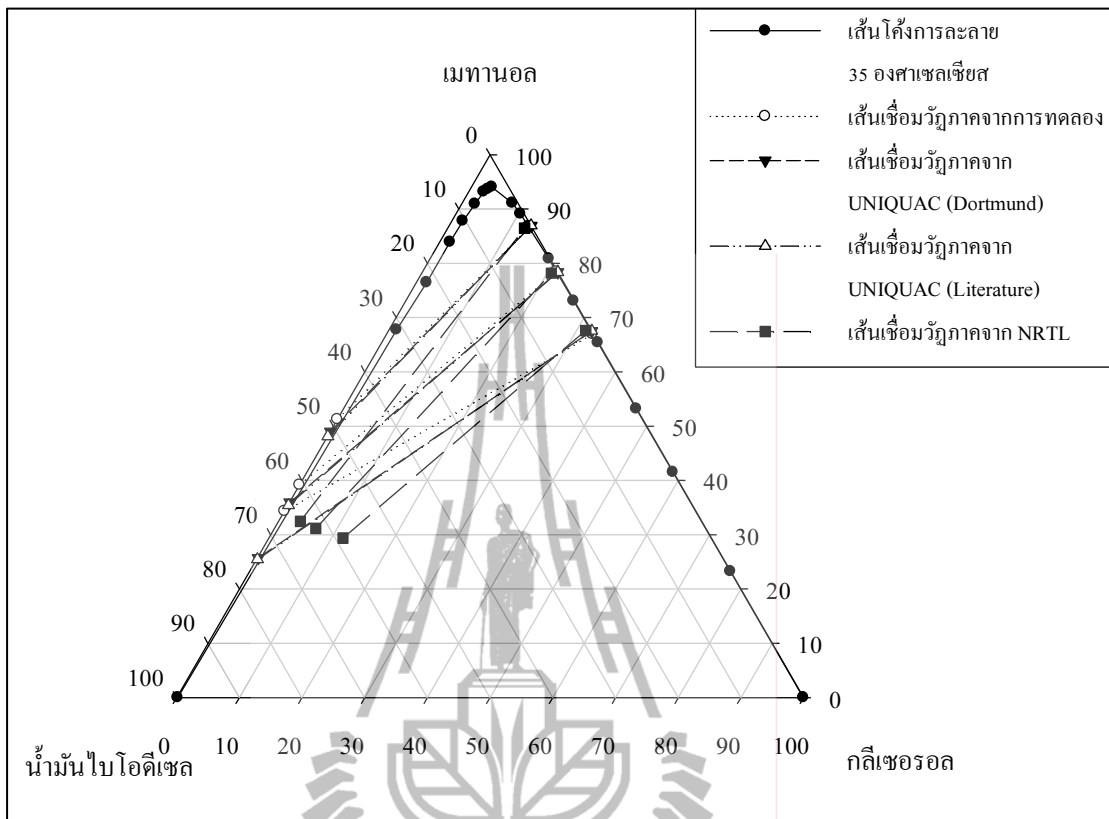
ตารางที่ 4.3 Interaction parameter ของ UNIQUAC ของน้ำมันไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอรอล (3) จำนวนจากวิธีถดถอยไม่เชิงเส้น

UNIQUAC ¹				UNIQUAC ²			
$a_{12}(K)$	$a_{21}(K)$	$a_{23}(K)$	$a_{32}(K)$	$a_{12}(K)$	$a_{21}(K)$	$a_{23}(K)$	$a_{32}(K)$
-2,068	537.20	394.30	3,365	-2,641	264.50	851.60	3,612

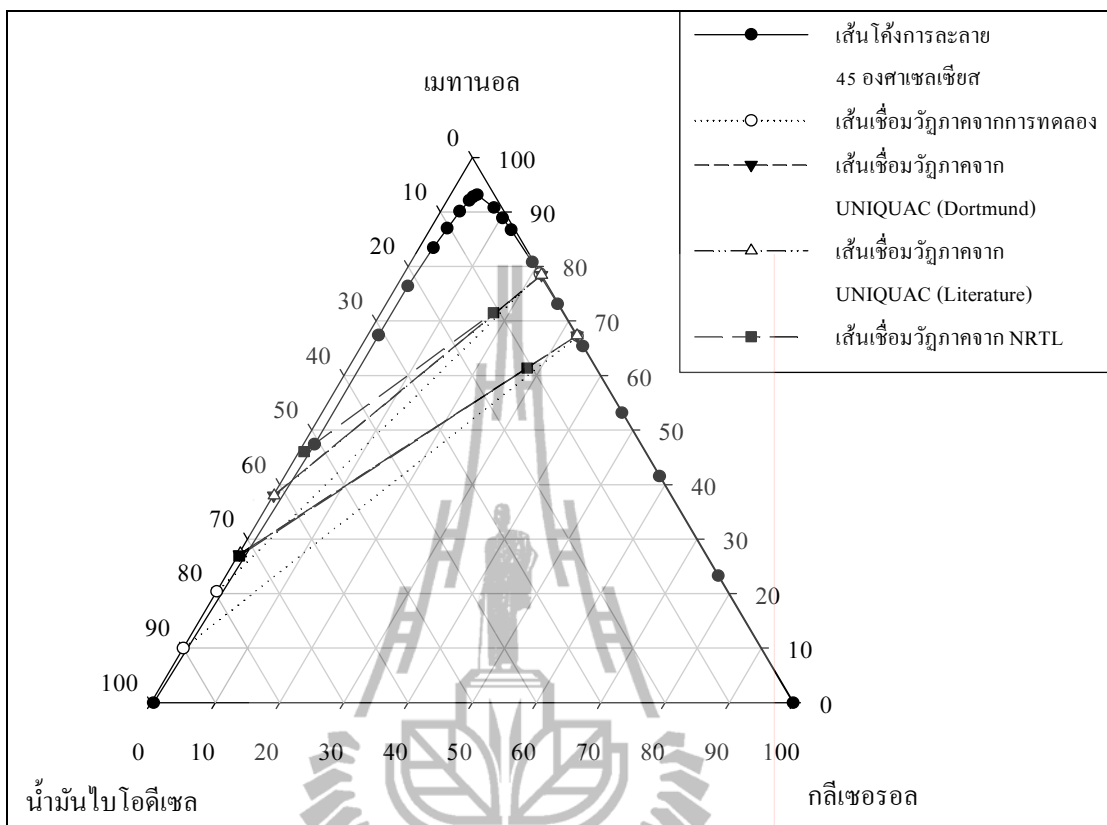
ตารางที่ 4.4 Interaction parameter ของ NRTL ของน้ำมันไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอรอล (3) จำนวนจากวิธีถดถอยไม่เชิงเส้น

NRTL			
$g_{12}-g_{11}$ (J/gmole)	$g_{21}-g_{22}$ (J/gmole)	$g_{32}-g_{22}$ (J/gmole)	$g_{23}-g_{33}$ (J/gmole)
-1,062	10,012	4,992	20,008

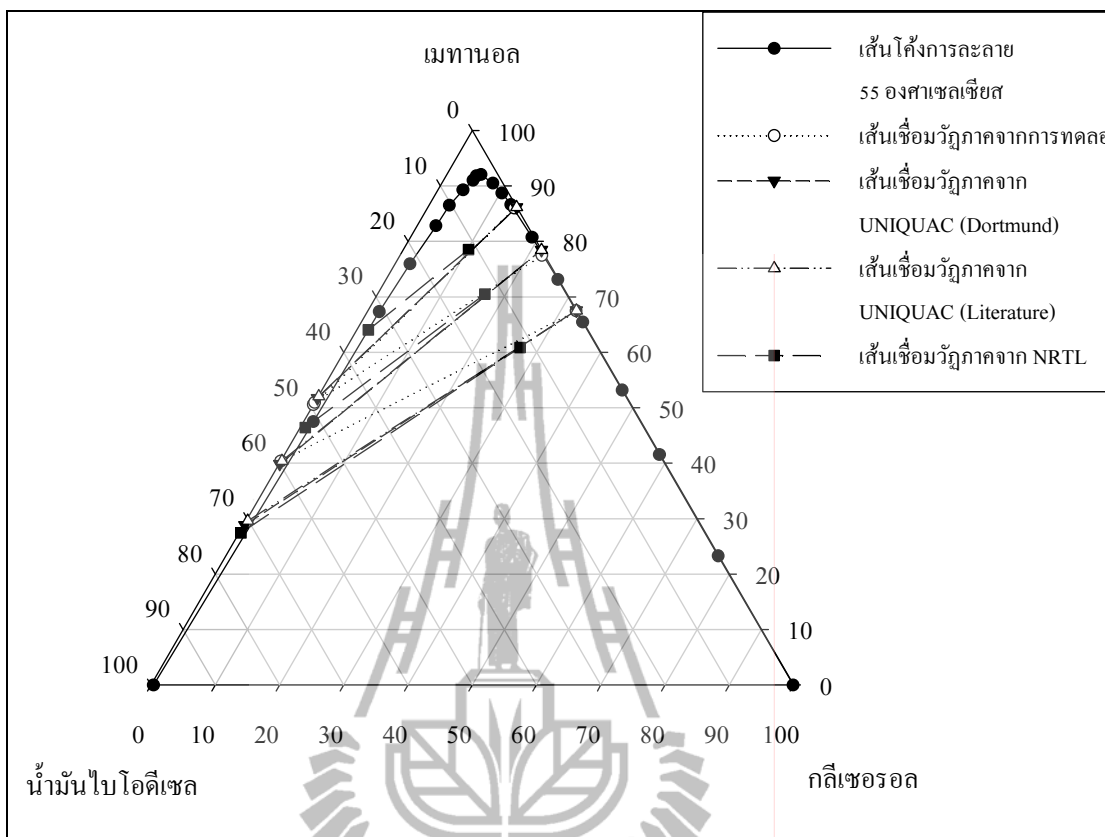
จากการใช้วิธีถดถอยไม่เชิงเส้น ค่า Interaction parameter ระหว่างน้ำมันไบโอดีเซล (1) และเมทานอล (2) และระหว่างเมทานอลและกลีเซอรอลของแบบจำลองสัมประสิทธิ์เอกทวิตรี UNIQUAC ดังแสดงในตารางที่ 4.3 และค่า Interaction parameter ของแบบจำลองสัมประสิทธิ์เอกทวิตรี NRTL ดังแสดงในตารางที่ 4.4 อนึ่ง เส้นเชื่อมวัฏภาคของระบบนี้เมื่อใช้ค่า Interaction parameter ดังกล่าว ดังแสดงในรูปที่ 4.6 ถึง 4.8 เพื่อเปรียบเทียบค่าที่ได้กับผลการทดลอง



รูปที่ 4.6 แผนภูมิวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของผสม
 น้ำมันไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอรอล (3)
 ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยโมล



รูปที่ 4.7 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม
 น้ำมันไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอรอล (3)
 ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยโมล



รูปที่ 4.8 แผนภูมิวิภาคของเหลว-ของเหลวของผสม
น้ำมัน ไบ โอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอรอล (3)
ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบผลการทดลอง
กับผลการคำนวณแสดงเป็นสัดส่วนโดยโมล

การเปรียบเทียบเส้นเชื่อมวิภาคระหว่างผลจากการทดลองกับผลจากแบบจำลอง
สัมประสิทธิ์แอกทิวิตี UNIQAC และ NRTL ของสมคูลวิภาคของเหลว-ของเหลวของน้ำมัน
ไบ โอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอรอล (3) ใช้สมการของ average absolute deviation (AAD) ดัง
แสดงในสมการที่ 4.3 เพื่อบอกความเบี่ยงเบนของแต่ละสารและของแต่ละวิภาค นอกจากนี้ยังใช้
สมการ root-mean-square-deviation (RMSD) ดังแสดงในสมการที่ 4.4 เพื่อบอกความเบี่ยงเบนของ
ทั้งระบบ ดังแสดงในตารางที่ 4.5 ถึงตารางที่ 4.7

$$AAD = \frac{1}{N} \sum_i \left| w_{ik,exp} - w_{ik,cal} \right| \quad (4.3)$$

$$\% \text{RMSD} = 100 \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^C \left[\left(w_{\text{inI,exp}} - w_{\text{inI,cal}} \right)^2 + \left(w_{\text{inII,exp}} - w_{\text{inII,cal}} \right)^2 \right]}{2NC}} \quad (4.4)$$

เมื่อ w_{in} คือ สัดส่วนโดยน้ำหนักของสาร i ของเส้นเชื่อมวัฏภาคที่ n มีน้ำมัน ไบโอดีเซลมาก
 N คือ จำนวนเส้นเชื่อมวัฏภาค C คือ จำนวนสารองค์ประกอบ k คือ วัฏภาคที่ I หรือ II
 cal คือ ผลการคำนวณด้วยแบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี
 exp คือ ผลการทดลอง

ตารางที่ 4.5 ค่าเบี่ยงเบน Average absolute deviation (AAD) สำหรับ UNIQUAC¹
 ของน้ำมัน ไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอรอล (3)

อุณหภูมิ (°C)	สารองค์ประกอบ	AAD	
		วัฏภาคน้ำมัน ไบโอดีเซล	วัฏภาคกลีเซอรอล
35	น้ำมันไบโอดีเซล	1.14×10^{-2}	3.27×10^{-2}
	เมทานอล	1.14×10^{-2}	1.19×10^{-2}
	กลีเซอรอล	2.32×10^{-4}	7.71×10^{-3}
RMSD เฉลี่ยทั้งสองวัฏภาค (%)		1.72	
45	น้ำมันไบโอดีเซล	3.25×10^{-2}	5.94×10^{-3}
	เมทานอล	3.25×10^{-2}	1.23×10^{-3}
	กลีเซอรอล	4.65×10^{-4}	3.77×10^{-3}
RMSD เฉลี่ยทั้งสองวัฏภาค (%)		1.93	
55	น้ำมันไบโอดีเซล	2.24×10^{-2}	3.29×10^{-2}
	เมทานอล	2.24×10^{-2}	1.43×10^{-2}
	กลีเซอรอล	3.97×10^{-4}	5.73×10^{-3}
RMSD เฉลี่ยทั้งสองวัฏภาค (%)		2.25	

ตารางที่ 4.6 ค่าเบี่ยงเบน Average absolute deviation (AAD) สำหรับ UNIQAC²
ของน้ำมันไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอรอล (3)

อุณหภูมิ (°C)	สารองค์ประกอบ	AAD	
		ภูมิภาคน้ำมันไบโอดีเซล	ภูมิภาคกลีเซอรอล
35	น้ำมันไบโอดีเซล	1.31×10^{-2}	3.15×10^{-2}
	เมทานอล	1.31×10^{-2}	1.19×10^{-2}
	กลีเซอรอล	4.55×10^{-4}	7.00×10^{-3}
RMSD เฉลี่ยทั้งสองภูมิภาค (%)		1.71	
45	น้ำมันไบโอดีเซล	3.28×10^{-2}	4.70×10^{-3}
	เมทานอล	3.28×10^{-2}	1.30×10^{-3}
	กลีเซอรอล	7.90×10^{-4}	3.80×10^{-3}
RMSD เฉลี่ยทั้งสองภูมิภาค (%)		1.94	
55	น้ำมันไบโอดีเซล	2.24×10^{-2}	3.17×10^{-2}
	เมทานอล	2.24×10^{-2}	1.37×10^{-2}
	กลีเซอรอล	3.97×10^{-4}	5.70×10^{-3}
RMSD เฉลี่ยทั้งสองภูมิภาค (%)		2.22	

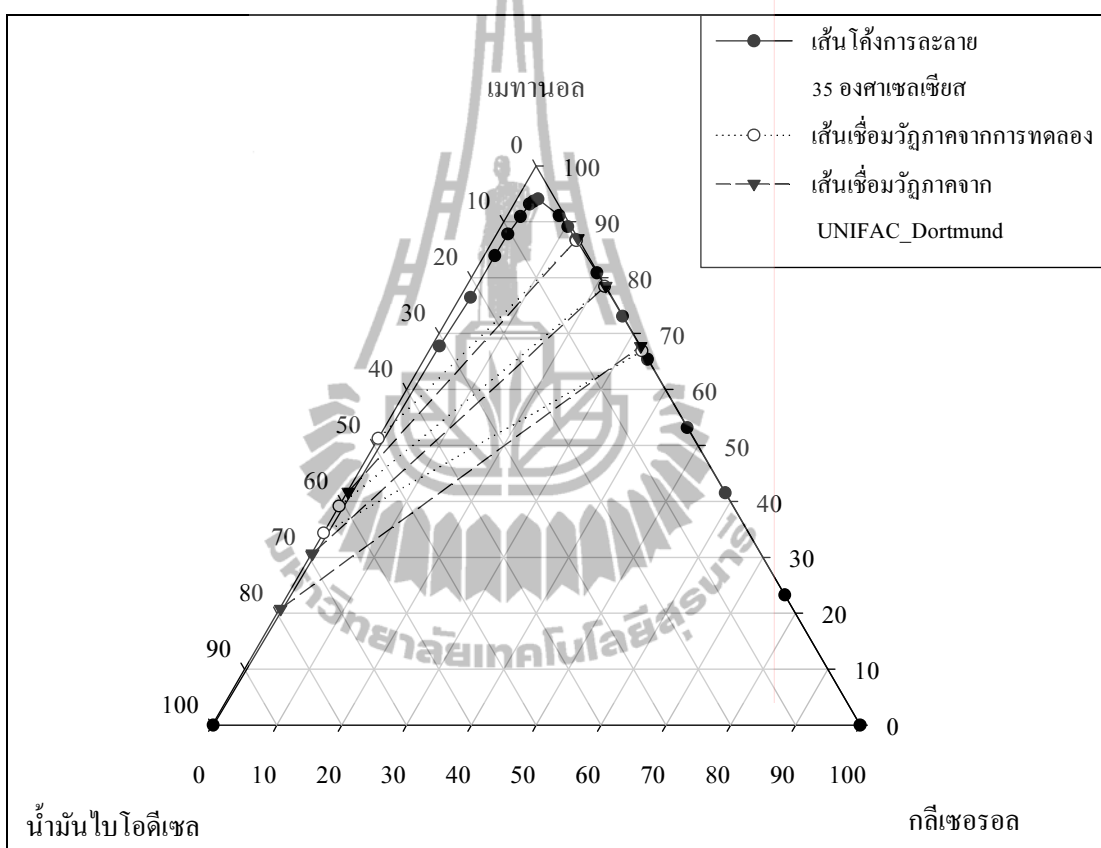
ตารางที่ 4.7 ค่าเบี่ยงเบน Average absolute deviation (AAD) สำหรับ NRTL
ของน้ำมันไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอรอล (3)

อุณหภูมิ (°C)	สารองค์ประกอบ	AAD	
		วัฏภาคน้ำมันไบโอดีเซล	วัฏภาคกลีเซอรอล
35	น้ำมันไบโอดีเซล	2.29×10^{-2}	7.91×10^{-2}
	เมทานอล	2.48×10^{-2}	1.75×10^{-2}
	กลีเซอรอล	3.55×10^{-4}	2.99×10^{-2}
RMSD เฉลี่ยทั้งสองวัฏภาค (%)		4.33	
45	น้ำมันไบโอดีเซล	4.45×10^{-2}	0.584
	เมทานอล	4.42×10^{-2}	0.195
	กลีเซอรอล	2.60×10^{-3}	0.224
RMSD เฉลี่ยทั้งสองวัฏภาค (%)		26.95	
55	น้ำมันไบโอดีเซล	3.87×10^{-2}	0.570
	เมทานอล	3.81×10^{-2}	0.229
	กลีเซอรอล	6.40×10^{-3}	0.218
RMSD เฉลี่ยทั้งสองวัฏภาค (%)		26.93	

ทั้งแบบจำลอง UNIQUAC¹ เมื่อใช้ r และ q ที่คำนวณจาก UNIFAC-Dortmund และแบบจำลอง UNIQUAC² โดยใช้ค่า r และ q ของกลีเซอรอลตามที่มีการรายงานในวารสารวิชาการ เมื่อใช้ค่า r และ q ที่คำนวณจากหมู่ฟังก์ชันตามที่มีการรายงานโดย Jonsdottir and Klein (1997) ค่า Interaction parameter จะไม่ขึ้นกับอุณหภูมิและได้ค่าจากวิธีทดลองไม่เชิงเส้น จากรูปที่ 4.6 ถึง 4.8 และจากตารางที่ 4.5 ถึง ตารางที่ 4.7 แสดงให้เห็นว่า NRTL สามารถอธิบายเส้นเชื่อมวัฏภาคของระบบนี้ได้เชิงคุณภาพเท่านั้น โดยค่า RMSD เฉลี่ยของทั้งสองวัฏภาคอยู่ที่ 4.33 26.95 และ 26.93% ที่อุณหภูมิ 35 45 และ 55 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ในขณะที่ UNIQUAC ทั้งสองแบบอธิบายเส้นเชื่อมวัฏภาคได้ดีกว่าโดยค่า RMSD เฉลี่ยของทั้งสองวัฏภาคดีที่สุดอยู่ที่ 1.72% ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส โดยเฉพาะบริเวณใกล้เคียงกับ Plait Point ซึ่งเป็นบริเวณที่มีการใช้งานจริงในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล

4.1.3 เส้นเชื่อมวิภูภาคและแบบจำลองกัมมันต์ UNIFAC-Dortmund ของสมดุวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของน้ำมันไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอรอล (3)

เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ของการใช้แบบจำลอง UNIFAC-Dortmund จึงทำการสร้างเส้นเชื่อมวิภูภาคที่ได้จากการคำนวณด้วยแบบจำลอง UNIFAC-Dortmund แล้วนำมาเปรียบเทียบกับผลการทดลอง ดังแสดงในรูปที่ 4.9 ถึง 4.11

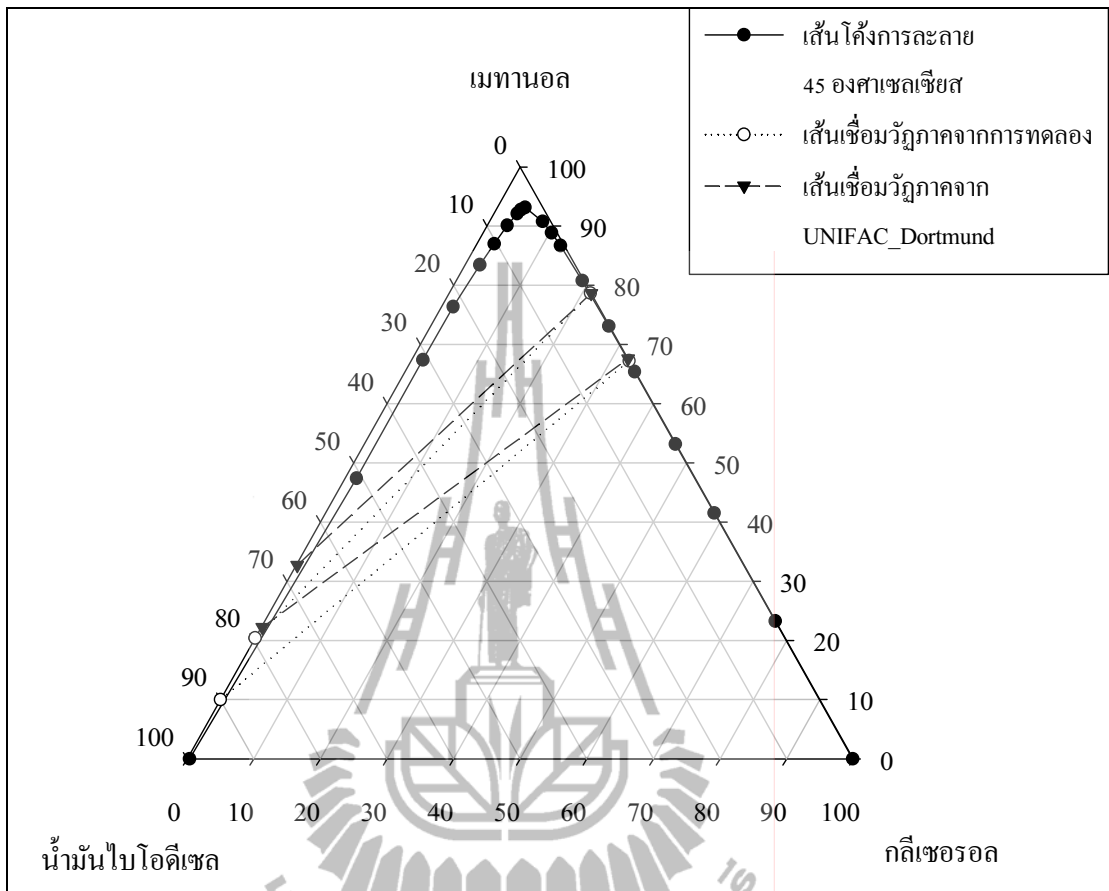


รูปที่ 4.9 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของผสม

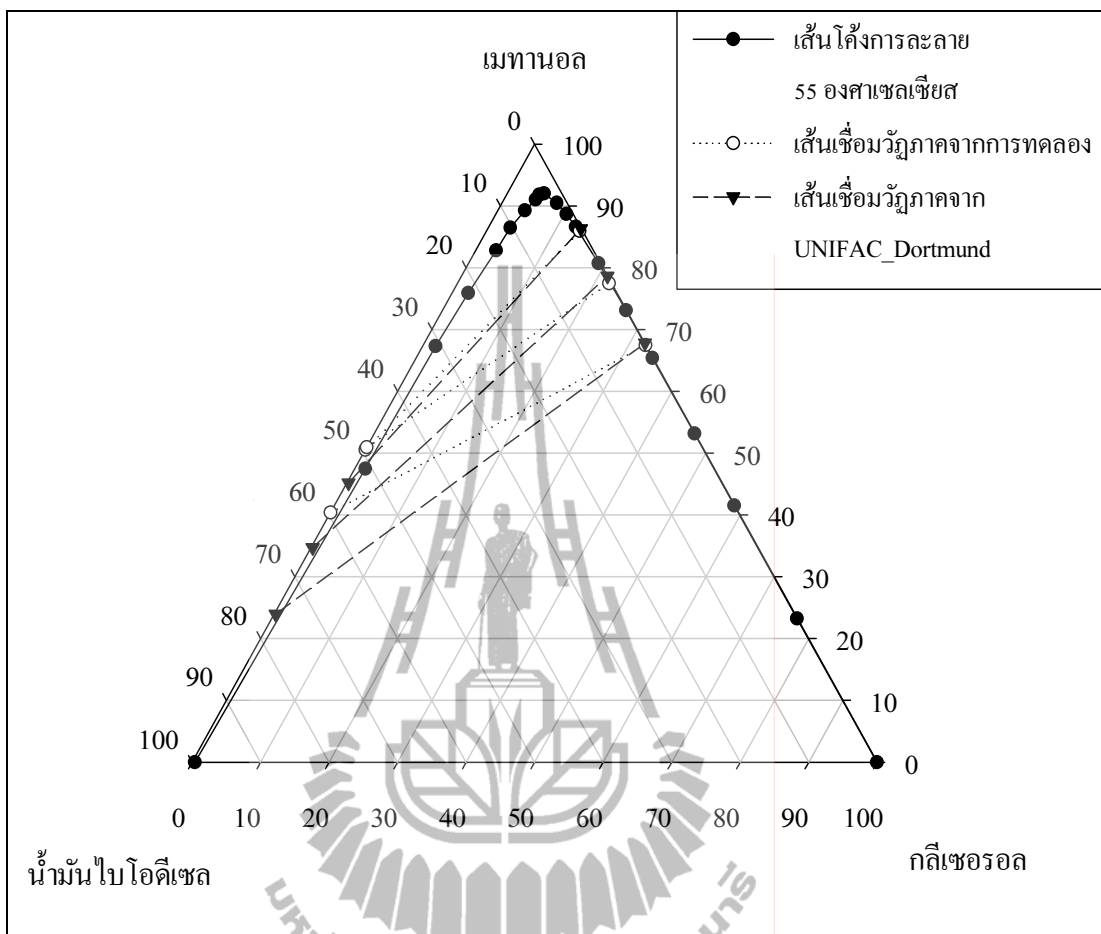
น้ำมันไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอรอล (3)

ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบผลการทดลอง

กับผลการคำนวณ แสดงเป็นสัดส่วนโดยโมล



รูปที่ 4.10 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของผสม
น้ำมันไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอรอล (3)
ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบผลการทดลอง
กับผลการคำนวณ แสดงเป็นสัดส่วนโดยโมล



รูปที่ 4.11 แผนภูมิวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของผสม

น้ำมัน ไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอรอล (3)

ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบผลการทดลอง

กับผลการคำนวณ แสดงเป็นสัดส่วนโดยโมล

จากรูปที่ 4.6 ถึง 4.8 แสดงให้เห็นว่า NRTL สามารถอธิบายเส้นเชื่อมวัฏภาคของระบบนี้ได้เชิงคุณภาพเท่านั้น ในขณะที่ UNIQUAC ทั้งสองแบบอธิบายเส้นเชื่อมวัฏภาคได้ดีกว่า โดยเฉพาะบริเวณใกล้เคียงกับ Plait Point ซึ่งเป็นบริเวณที่มีการใช้งานจริงในการผลิตน้ำมัน ไบโอดีเซล และจากรูปที่ 4.9 ถึง 4.11 แสดงให้เห็นว่า UNIFAC-Dortmund ไม่สามารถอธิบายเส้นเชื่อมวัฏภาคของระบบนี้ได้ อาจเป็นเพราะการ Association ของเมทานอลตามที่มีการรายงานไว้โดย Ferreira et. al. (2003) ดังนั้นควรมี การประยุกต์ใช้ UNIFAC-Association (Oliveica, Ribeiro, and Coutinho, 2011) สำหรับการศึกษาระบบนี้ต่อไปในอนาคต

4.1.4 สมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของน้ำมันไบโอดีเซล

จาก Jatropha (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอรอล (3)

เพื่อเป็นการตรวจสอบผลที่ได้จากการทดลองในหัวข้อ 4.1 ของโครงการวิจัยนี้ สมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของน้ำมันไบโอดีเซลจาก Jatropha (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอรอล (3) ที่ได้มีการรายงานไว้โดย Zhou and Liang (2006)

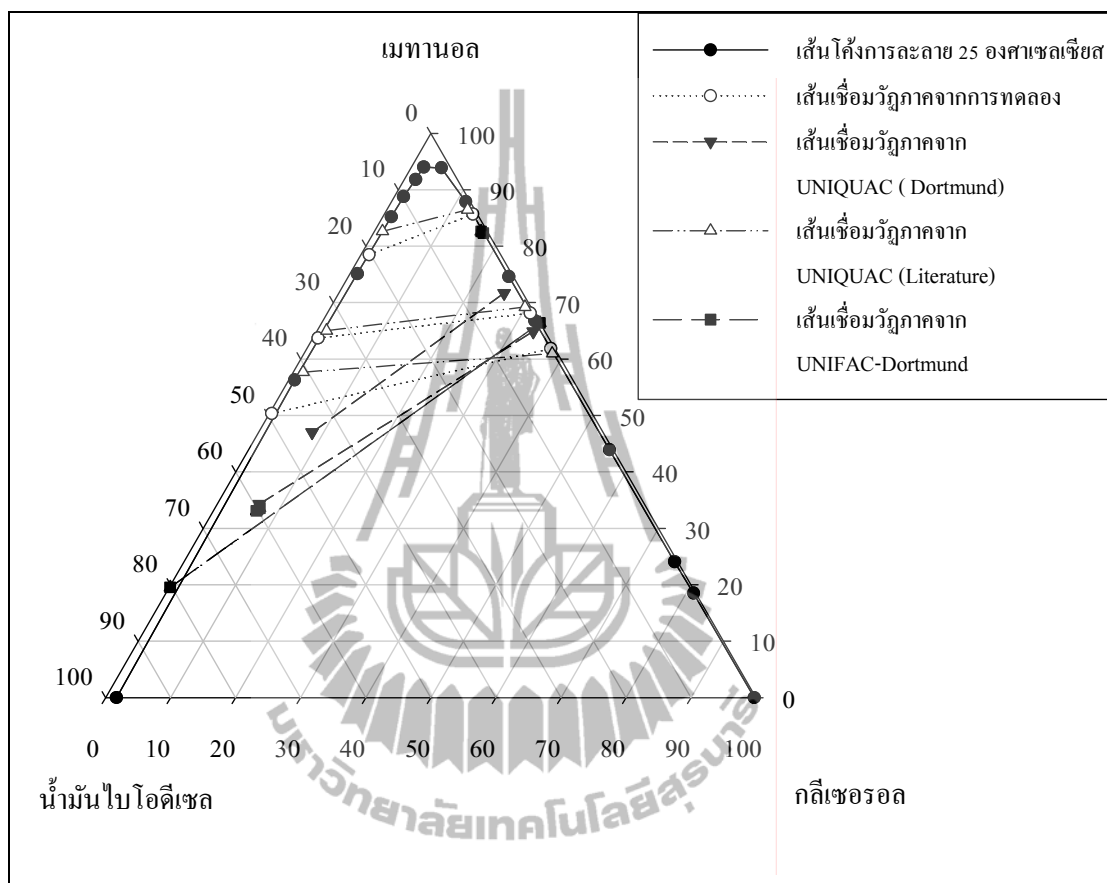
โดยการใช้ข้อมูลความสามารถในการละลายซึ่งกันและกันระหว่างน้ำมันไบโอดีเซล และกลีเซอรอล ค่า Interaction parameter ระหว่างน้ำมันไบโอดีเซล (1) และกลีเซอรอล (3) ของแบบจำลอง UNIQUAC หรือ ค่าเฉลี่ยของ a_{13} และ a_{31} เท่ากับ 622.32 K and -185.12 K เมื่อใช้ r และ q ที่คำนวณจาก UNIFAC-Dortmund สำหรับเมทานอลและน้ำมันไบโอดีเซลและใช้ค่า r และ q ของกลีเซอรอลตามที่มีการรายงานไว้ในวารสารทางวิชาการ สำหรับการใส่ r และ q จาก UNIFAC-Dortmund ของสารทุกชนิดไม่สามารถหา Interaction parameter ที่เหมาะสมได้ ดังนั้น ในหัวข้อ 4.2 และ 4.3 แบบจำลองที่จะใช้ทำการศึกษาคือ UNIQUAC โดยใช้ r และ q ที่คำนวณจาก UNIFAC-Dortmund สำหรับเมทานอลและน้ำมันไบโอดีเซลและใช้ค่า r และ q ของกลีเซอรอลตามที่มีการรายงานไว้ในวารสารทางวิชาการ

เมื่อใช้วิธีดัดดอยไม่เชิงเส้นเพื่อหาค่า Interaction parameter ของสารคู่อื่นพบว่า ค่า Interaction parameter จะไม่ขึ้นกับอุณหภูมิและได้ค่าดังนี้ ค่า Interaction parameter ระหว่างน้ำมันไบโอดีเซล (1) และเมทานอล (2) หรือ a_{12} และ a_{21} เท่ากับ -455.65 และ -44.55 K และระหว่างเมทานอล (2) และกลีเซอรอล (3) หรือ a_{23} และ a_{32} เท่ากับ 3,065.2 K และ -1,046.8 K ตามลำดับ หนึ่งเส้นเชื่อมวัฏภาคของระบบนี้เมื่อใช้ค่า Interaction parameter ดังกล่าวแสดงไว้ในรูปที่ 4.12 ถึง 4.15 เพื่อเปรียบเทียบค่าที่ได้กับผลการทดลอง

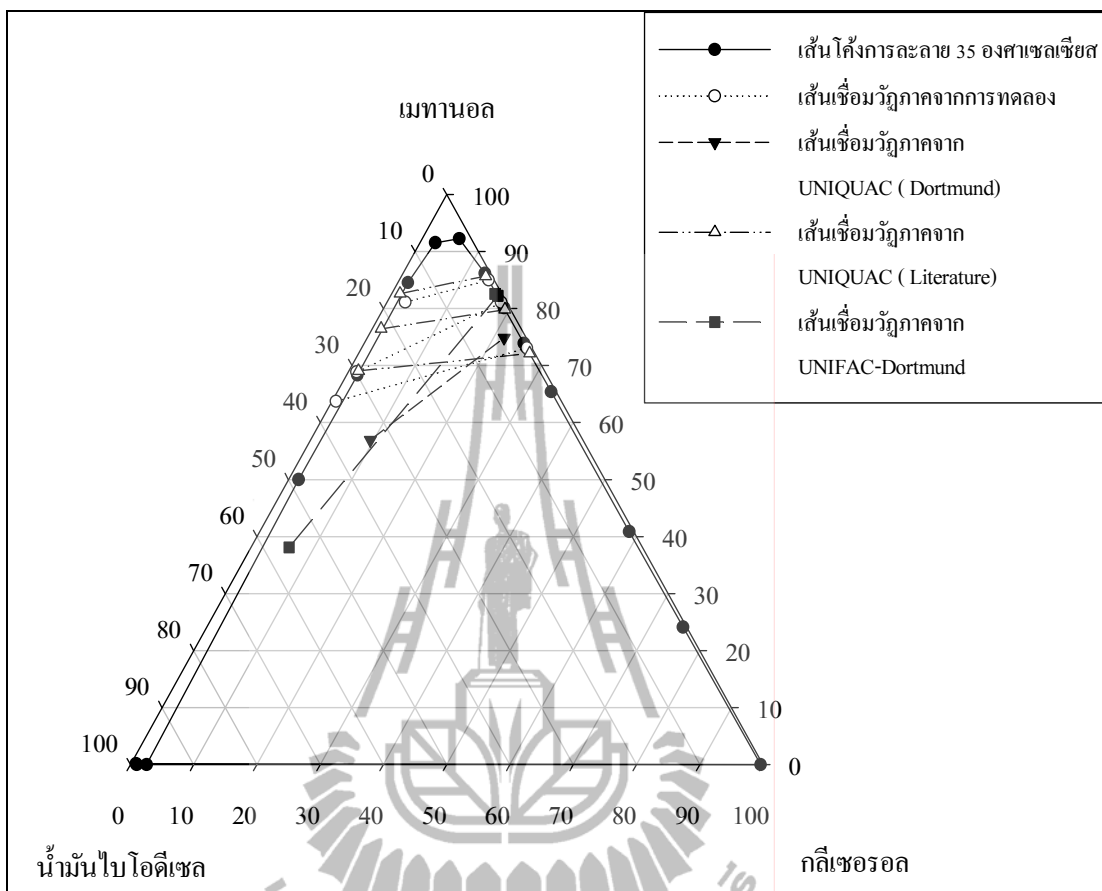
เพื่อเป็นการศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้ UNIFAC-Dortmund สำหรับการศึกษาดุลวัฏภาคในระบบนี้ดังแสดงในรูปที่ 4.12 ถึง 4.15 รูปแสดงให้เห็นได้ชัดเจนว่าแบบจำลอง UNIFAC-Dortmund ไม่เหมาะที่จะใช้คาดการณ์ระบบนี้และการใช้แบบจำลอง UNIFAC-Dortmund สำหรับการออกแบบกระบวนการผลิตหากจำเป็นควรทำด้วยความระมัดระวัง

เนื่องจาก r และ q เป็น parameter ที่แสดงถึงผลของพื้นที่ผิว และปริมาตรของสารแต่ละชนิดซึ่งหมายถึงลักษณะโครงสร้างโมเลกุลทำให้ค่า r และ q แตกต่างกัน เพราะกรณีน้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันปาล์มและน้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันสบู่ดำ (Jatropha oil) ซึ่งประกอบด้วยส่วนที่เป็นกรดไขมัน (fatty acids) ที่ต่างกัน รวมถึงกลีเซอรอลที่มีโครงสร้างแบบกิ่งโมเลกุลที่มีทั้งโซ่ตรงและแบบกิ่งเกิดการบดบังโมเลกุลเกิดขึ้น และการเกิด Association ของเมทานอล

ดังนั้น การประยุกต์ใช้ UNIFAC-Association (Oliveica, Ribeiro, and Coutinho, 2011) สำหรับการศึกษาระบบนี้ จึงเป็นแนวทางที่น่าสนใจเพื่อแสวงหาค่า r และ q ที่เหมาะสมต่อไป



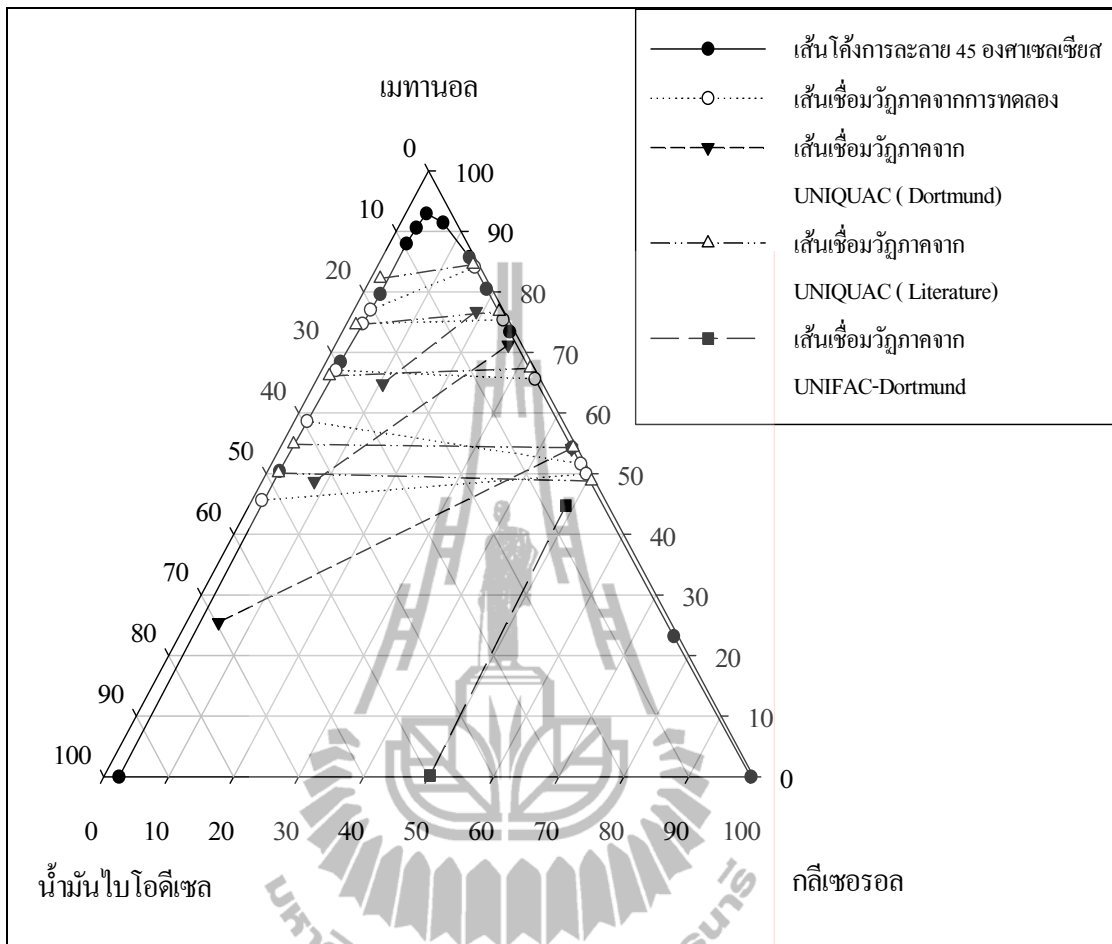
รูปที่ 4.12 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม
น้ำมัน ไบ โอดีเซล Jatropha (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอรอล (3)
ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยโมล



รูปที่ 4.13 แผนภูมิวิถุภาคของเหลว-ของเหลวของผสม

น้ำมัน ไบ โอดีเซล Jatropha (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอรอล (3)

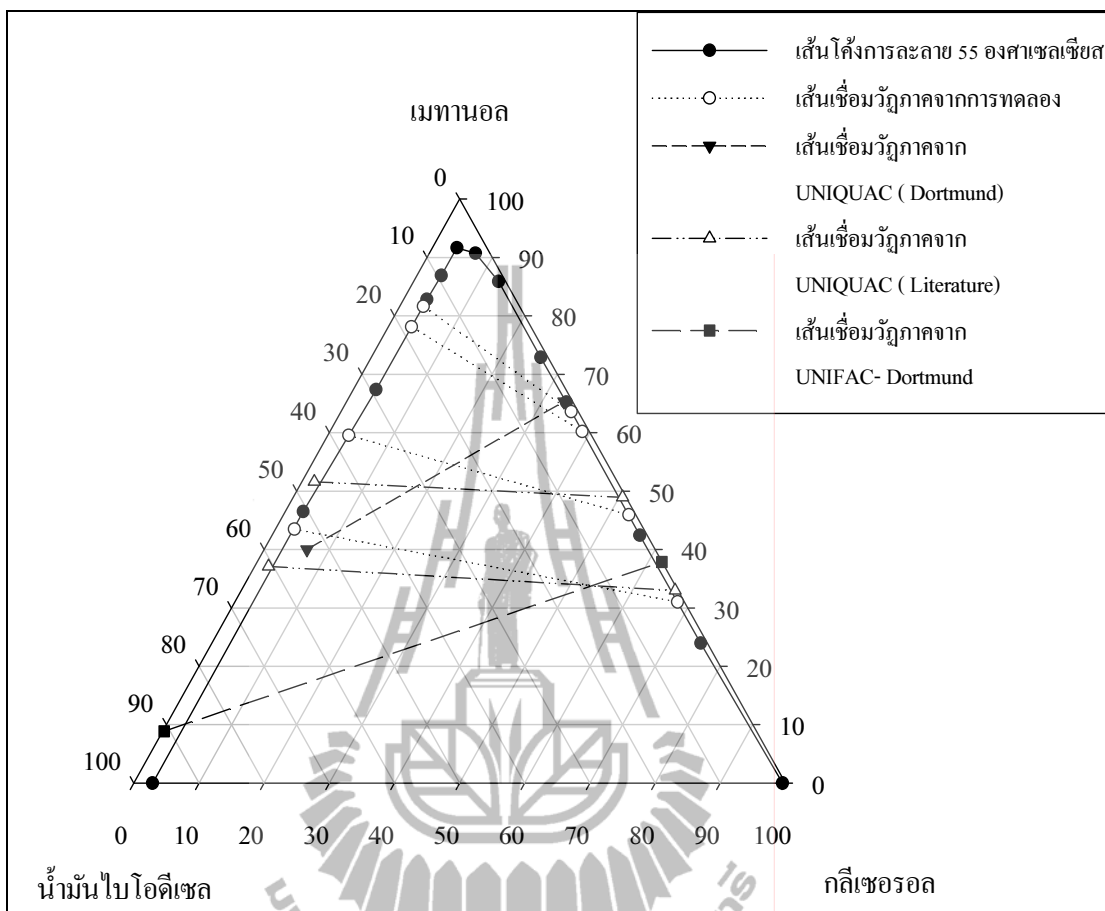
ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยโมล



รูปที่ 4.14 แผนภูมิวิถุภาคของเหลว-ของเหลวของผสม

น้ำมันไบโอดีเซล Jatropha (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอรอล (3)

ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยโมล



รูปที่ 4.15 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม

น้ำมันไบโอดีเซล Jatropha (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอรอล (3)

ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยโมล

การเปรียบเทียบเส้นเชื่อมวิภูภาคระหว่างผลจากการทดลองกับผลจากแบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี UNIQAC ของสมมูลวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของน้ำมันไบโอดีเซล จาก Jatropha (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอรอล (3) ใช้สมการของ average absolute deviation (AAD) ดังแสดงในสมการที่ 4.3 เพื่อบอกความเบี่ยงเบนของแต่ละสารและของแต่ละวิภูภาค นอกจากนี้ยังใช้สมการ root-mean-square-deviation (RMSD) ดังแสดงในสมการที่ 4.4 เพื่อบอกความเบี่ยงเบนของทั้งระบบ ดังแสดงในตารางที่ 4.8 และตารางที่ 4.9

ตารางที่ 4.8 ค่าเบี่ยงเบน Average absolute deviation (AAD) สำหรับ UNIQAC¹
ของน้ำมันไบโอดีเซลจาก Jatropha (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอรอล (3)

อุณหภูมิ (°C)	สารองค์ประกอบ	AAD	
		วัฏภาคน้ำมันไบโอดีเซล	วัฏภาคกลีเซอรอล
25	น้ำมันไบโอดีเซล	5.46×10^{-2}	0.202
	เมทานอล	5.40×10^{-2}	8.31×10^{-3}
	กลีเซอรอล	3.65×10^{-4}	9.77×10^{-2}
RMSD เฉลี่ยทั้งสองวัฏภาค (%)		9.94	
35	น้ำมันไบโอดีเซล	-	-
	เมทานอล	-	-
	กลีเซอรอล	-	-
RMSD เฉลี่ยทั้งสองวัฏภาค (%)		-	
45	น้ำมันไบโอดีเซล	7.03×10^{-2}	0.184
	เมทานอล	6.28×10^{-2}	3.90×10^{-2}
	กลีเซอรอล	3.84×10^{-2}	9.35×10^{-2}
RMSD เฉลี่ยทั้งสองวัฏภาค (%)		10.56	
55	น้ำมันไบโอดีเซล	-	-
	เมทานอล	-	-
	กลีเซอรอล	-	-
RMSD เฉลี่ยทั้งสองวัฏภาค (%)		-	

จากตารางที่ 4.8 ค่าเบี่ยงเบน Average absolute deviation (AAD) สำหรับ UNIQAC¹ ของน้ำมันไบโอดีเซลจาก Jatropha (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอรอล (3) แสดงไว้เฉพาะอุณหภูมิ 25 และ 45 องศาเซลเซียส เนื่องจากที่อุณหภูมิ 35 และ 55 องศาเซลเซียสจำนวนเส้นเชื่อมวัฏภาคมีน้อยกว่าสามเส้นซึ่งทำให้การหาค่า AAD คลาดเคลื่อนเนื่องจากค่า AAD ขึ้นกับจำนวนของเส้นเชื่อมวัฏภาคอย่างมีนัยสำคัญ จากตารางที่ 4.8 ที่อุณหภูมิ 25 และ 45 องศาเซลเซียส พบว่าค่าเบี่ยงเบน AAD มากที่วัฏภาคกลีเซอรอล และค่า RMSD เฉลี่ยทั้งสองวัฏภาคเฉลี่ยดีที่สุดอยู่ที่ 9.94% ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.9 ค่าเบี่ยงเบน Average absolute deviation (AAD) สำหรับ UNIQUAC² ของน้ำมันไบโอดีเซลจาก Jatropha (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอรอล (3)

อุณหภูมิ (°C)	สารองค์ประกอบ	AAD	
		ภูมิภาคน้ำมันไบโอดีเซล	ภูมิภาคกลีเซอรอล
25	น้ำมันไบโอดีเซล	3.92×10^{-2}	1.77×10^{-2}
	เมทานอล	3.42×10^{-2}	6.70×10^{-3}
	กลีเซอรอล	4.90×10^{-3}	1.69×10^{-2}
RMSD เฉลี่ยทั้งสองภูมิภาค (%)		2.67	
35	น้ำมันไบโอดีเซล	4.32×10^{-2}	3.72×10^{-3}
	เมทานอล	2.26×10^{-2}	1.24×10^{-2}
	กลีเซอรอล	1.47×10^{-2}	1.51×10^{-2}
RMSD เฉลี่ยทั้งสองภูมิภาค (%)		2.56	
45	น้ำมันไบโอดีเซล	2.47×10^{-2}	5.70×10^{-3}
	เมทานอล	2.28×10^{-2}	1.47×10^{-2}
	กลีเซอรอล	5.50×10^{-3}	1.44×10^{-2}
RMSD เฉลี่ยทั้งสองภูมิภาค (%)		1.99	
55	น้ำมันไบโอดีเซล	3.68×10^{-2}	2.37×10^{-2}
	เมทานอล	0.33	1.93×10^{-2}
	กลีเซอรอล	4.30×10^{-2}	6.20×10^{-3}
RMSD เฉลี่ยทั้งสองภูมิภาค (%)		13.92	

จากตารางที่ 4.9 ค่าเบี่ยงเบน Average absolute deviation (AAD) สำหรับ UNIQUAC² ของน้ำมันไบโอดีเซลจาก Jatropha (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอรอล (3) ที่อุณหภูมิ 25 35 45 และ 55 องศาเซลเซียส พบว่าค่าเบี่ยงเบน AAD ของทั้งสองภูมิภาคมีค่าน้อยและมีค่า RMSD เฉลี่ยทั้งสองภูมิภาคเฉลี่ยดีที่สุดที่สุดอยู่ที่ 1.99% ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส

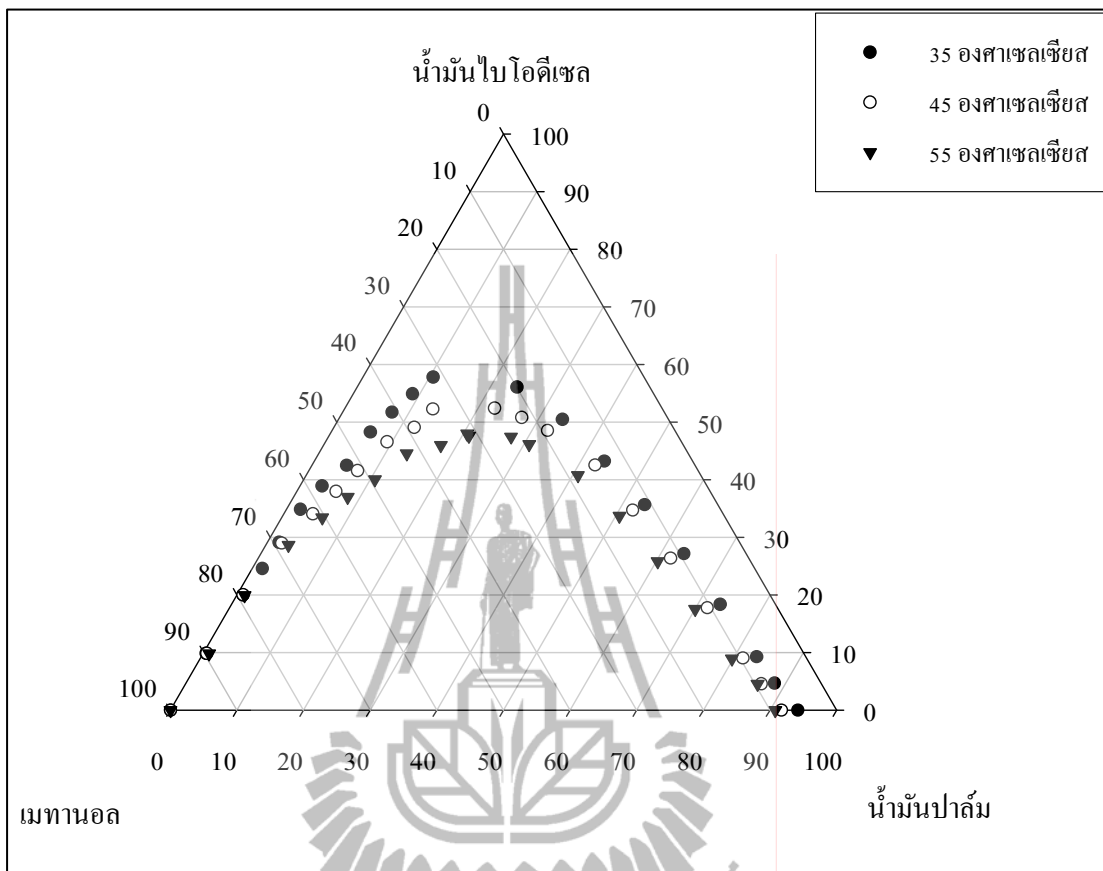
จากรูปที่ 4.11 ถึง 4.14 และจากตารางที่ 4.8 และตารางที่ 4.9 แสดงให้เห็นว่าแบบจำลอง UNIQUAC² เมื่อใช้ค่า r และ q ที่คำนวณจากหมู่ฟังก์ชันตามที่มีการรายงานโดย Jonsdottir and Klein (1997) สามารถอธิบายเส้นเชื่อมภูมิภาคของระบบน้ำมันไบโอดีเซลจาก Jatropha (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอรอล (3) ได้ดีกว่า UNIQUAC¹ เมื่อใช้ r และ q ที่คำนวณจาก UNIFAC-Dortmund ซึ่งบ่งบอกถึงนัยสำคัญของ r และ q ดังนั้นจึงควรมีการศึกษาและเปรียบเทียบ

การหา r และ q ที่เหมาะสมรวมถึงผลกระทบของการ association ของเมทานอล เพื่อเป็นมาตรฐานที่ดียิ่งขึ้นของการสร้างสมดุลวิภาคของเหลว-ของเหลวของการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลต่อไป

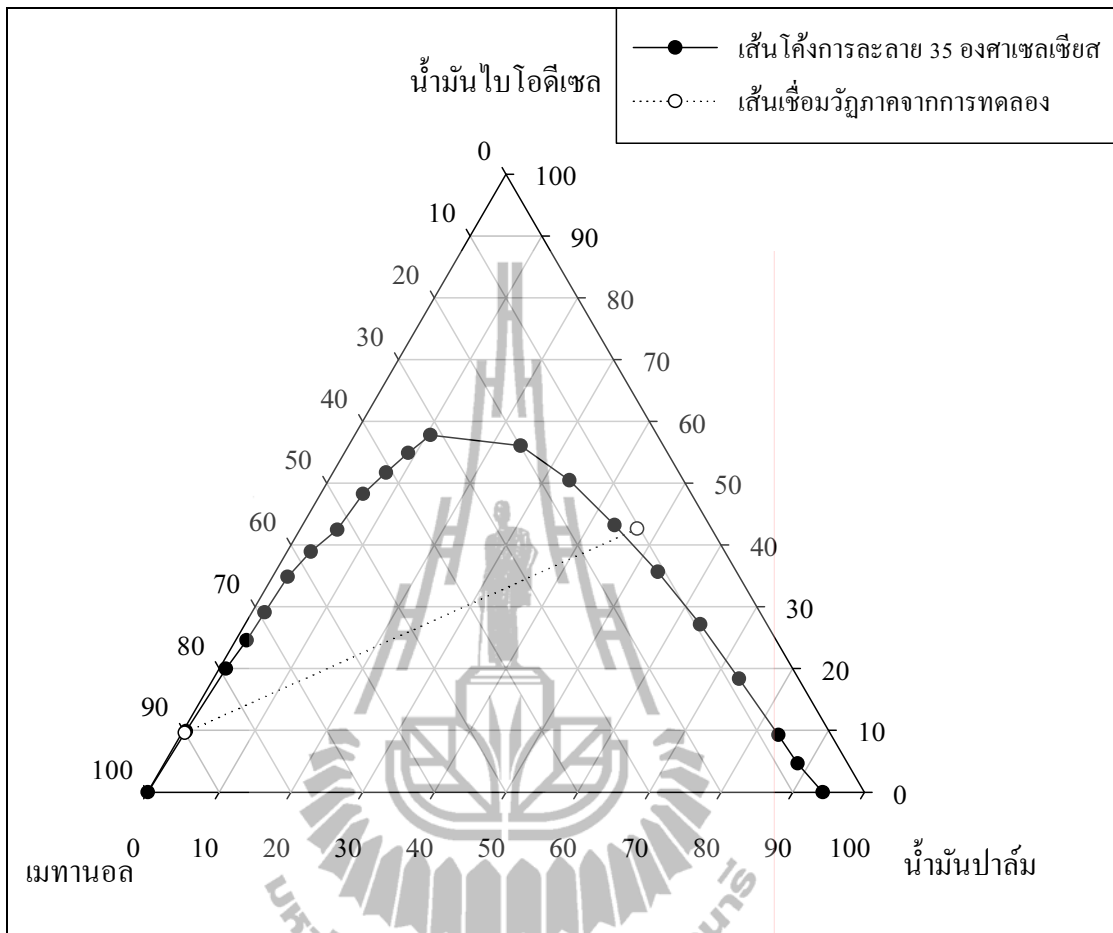
4.2 สมดุลวิภาคของเหลว-ของเหลวของน้ำมันไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-น้ำมันปาล์ม (3)

4.2.1 เส้นโค้งการละลายของสมดุลวิภาคของเหลว-ของเหลวของน้ำมันไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-น้ำมันปาล์ม (3)

แผนภูมิวิภาคของเหลว-ของเหลวของน้ำมันไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-น้ำมันปาล์ม (3) ที่อุณหภูมิ 35 และ 45 องศาเซลเซียสแสดงดังรูปที่ 4.16 ถึง 4.18 แสดงว่าเป็นแผนภูมิวิภาคแบบที่ 1 โดยมีคู่ของน้ำมันไบโอดีเซลกับเมทานอล และคู่ของน้ำมันไบโอดีเซลกับน้ำมันปาล์มละลายเข้าด้วยกันหมด ส่วนเมทานอลกับน้ำมันปาล์มละลายเข้าด้วยกันบางส่วน เนื่องจากความมีขั้วของน้ำมันไบโอดีเซลกับเมทานอล และความมีขั้วของเมทานอลกับน้ำมันปาล์มมีค่าไม่ต่างกันมาก ทำให้สามารถละลายเข้าด้วยกันหมด (Gouw and Vlugter, 1963) จากการที่เมทานอลกับน้ำมันปาล์มมีมวลโมเลกุลต่างกันมาก 32.04 และ 849.8 g/gmole ตามลำดับ ซึ่งจากการที่มีมวลโมเลกุลต่างกันมากนี้จึงนำเสนอข้อมูลของระบบน้ำมันไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-น้ำมันปาล์ม (3) ในหน่วยของน้ำหนัก



รูปที่ 4.16 แผนภูมิวิภาคของเหลว-ของเหลวของผสม
น้ำมันไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-น้ำมันปาล์ม (3)
ที่อุณหภูมิต่าง ๆ แสดงเป็นสัดส่วนโดยน้ำหนัก



รูปที่ 4.17 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของผสม

น้ำมันไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-น้ำมันปาล์ม (3)

ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยน้ำหนัก

4.2.2 เส้นเชื่อมวิภาคและแบบจำลองกัมมันต์ UNIQUAC ของสมมูลวิภาค ของเหลว-ของเหลวของน้ำมันไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-น้ำมันปาล์ม (3)

เนื่องจากการศึกษาสมมูลวิภาคของน้ำมันไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-กลีเซอรอล (3) เห็นได้ชัดว่า แบบจำลอง UNIFAC และ NRTL ไม่สามารถอธิบายปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นได้ ดังนั้น การศึกษาสำหรับน้ำมันไบโอดีเซล (1)-เมทานอล (2)-น้ำมันปาล์ม (3) จะใช้แบบจำลอง UNIQUAC ที่ใช้ค่า r และ q ที่มีการรายงานในวารสารวิชาการโดย Jonsdottir and Klein (1997) เท่านั้น หนึ่ง เนื่องจากมวลโมเลกุลของน้ำมันปาล์มมากกว่าเมทานอลมาก ดังนั้น การใช้แบบจำลอง UNIQUAC ในหัวข้อ 4.2 และ 4.3 จะใช้อัตราส่วนโดยมวลแทนตามที่เสนอโดย Oishi and Prausnitz (1978)

โดยการใช้ข้อมูลความสามารถในการละลายซึ่งกันและกันระหว่างเมทานอลและน้ำมันปาล์ม ค่า Interaction parameter ระหว่างเมทานอล (2) และ (3) ของแบบจำลอง UNIQUAC หรือ a_{23} และ a_{32} เท่ากับ 67.40 และ 1028.7 K ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส เท่ากับ 71.92 และ 938.7 K ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส และ เท่ากับ 75.15 และ 929.26 K ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส หรือค่าเฉลี่ยของ a_{23} และ a_{32} เท่ากับ 71.48 K and 965.57 K เมื่อใช้ r และ q ที่คำนวณจาก UNIFAC-Dortmund สำหรับเมทานอลและน้ำมันไบโอดีเซลและใช้ค่า r และ q ของกลีเซอรอลตามที่มีการรายงานไว้ในวารสารทางวิชาการ

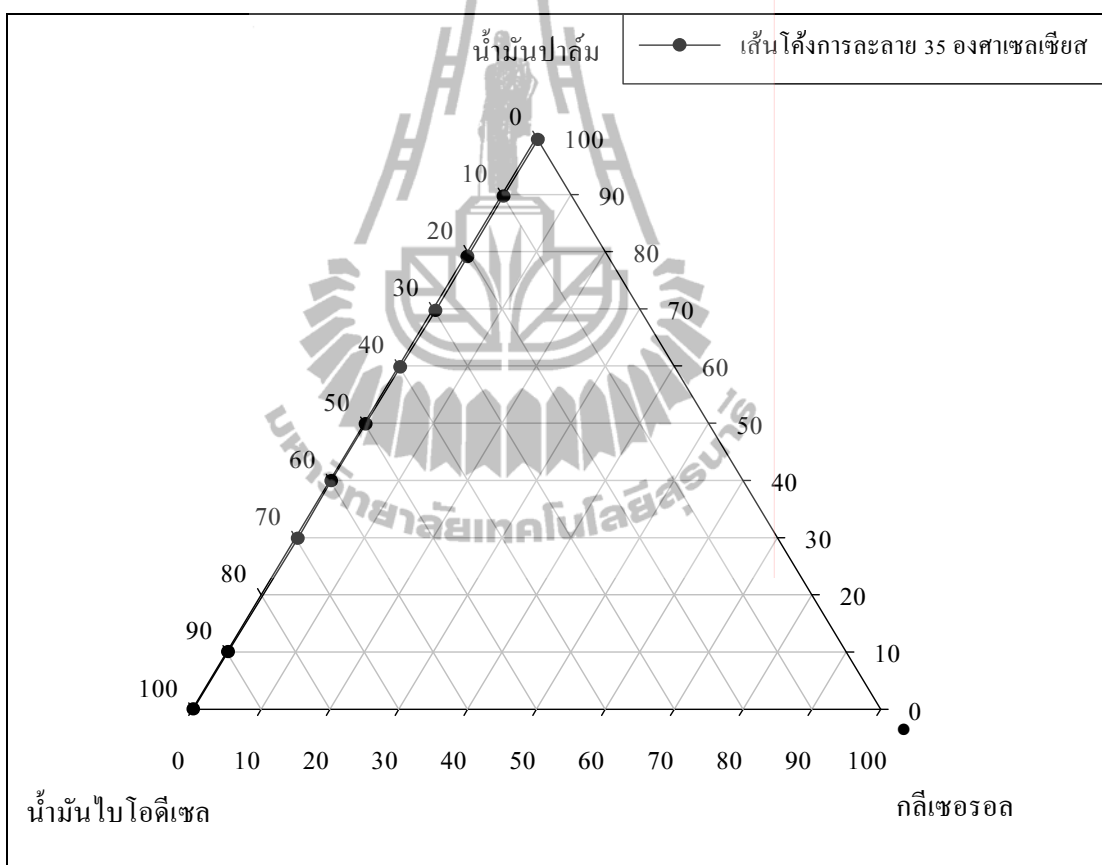
จากการใช้วิธีถดถอยไม่เชิงเส้น ค่า Interaction parameter จะไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ และได้ค่าจากวิธีถดถอยไม่เชิงเส้นครั้งนี้ ค่า Interaction parameter ระหว่างน้ำมันไบโอดีเซล (1) และเมทานอล (2) หรือ a_{12} และ a_{21} เท่ากับ 1,001.1 และ 15.72 K และระหว่างน้ำมันไบโอดีเซล (1) และน้ำมันปาล์ม (3) หรือ a_{13} และ a_{31} เท่ากับ -1,031.2 และ 14.94 K ตามลำดับ หนึ่ง เส้นเชื่อมวิภาคของระบบนี้เมื่อใช้ค่า Interaction parameter ดังกล่าวแสดงไว้ในรูปที่ 4.19 ถึง 4.20 เพื่อเปรียบเทียบค่าที่ได้กับผลการทดลอง

จากรูปที่ 4.19 และ 4.20 แสดงให้เห็นว่า UNIFAC สามารถอธิบายสมมูลวิภาคของเหลว-ของเหลวในระบบนี้ได้เชิงคุณภาพเท่านั้น เนื่องจาก r และ q เป็น parameter ที่แสดงถึงผลของพื้นที่ผิว และปริมาตรของสารแต่ละชนิด ซึ่งหมายถึงลักษณะโครงสร้างโมเลกุลทำให้ค่า r และ q แตกต่างกัน เพราะกรณีน้ำมันไบโอดีเซลและน้ำมันปาล์มซึ่งประกอบด้วยส่วนที่เป็นกรดไขมัน (fatty acids) ที่ต่างกัน รวมถึงโครงสร้างโมเลกุลที่มีทั้งโซ่ตรงและแบบกึ่งเกิดการบดบังโมเลกุลเกิดขึ้น และการเกิด Association ของเมทานอล ดังนั้น การประยุกต์ใช้ UNIFAC-Association (Oliveica, Ribeiro, and Coutinho, 2011) สำหรับการศึกษาาระบบนี้ จึงเป็นแนวทางที่น่าสนใจเพื่อแสวงหาค่า r และ q ที่เหมาะสมต่อไป

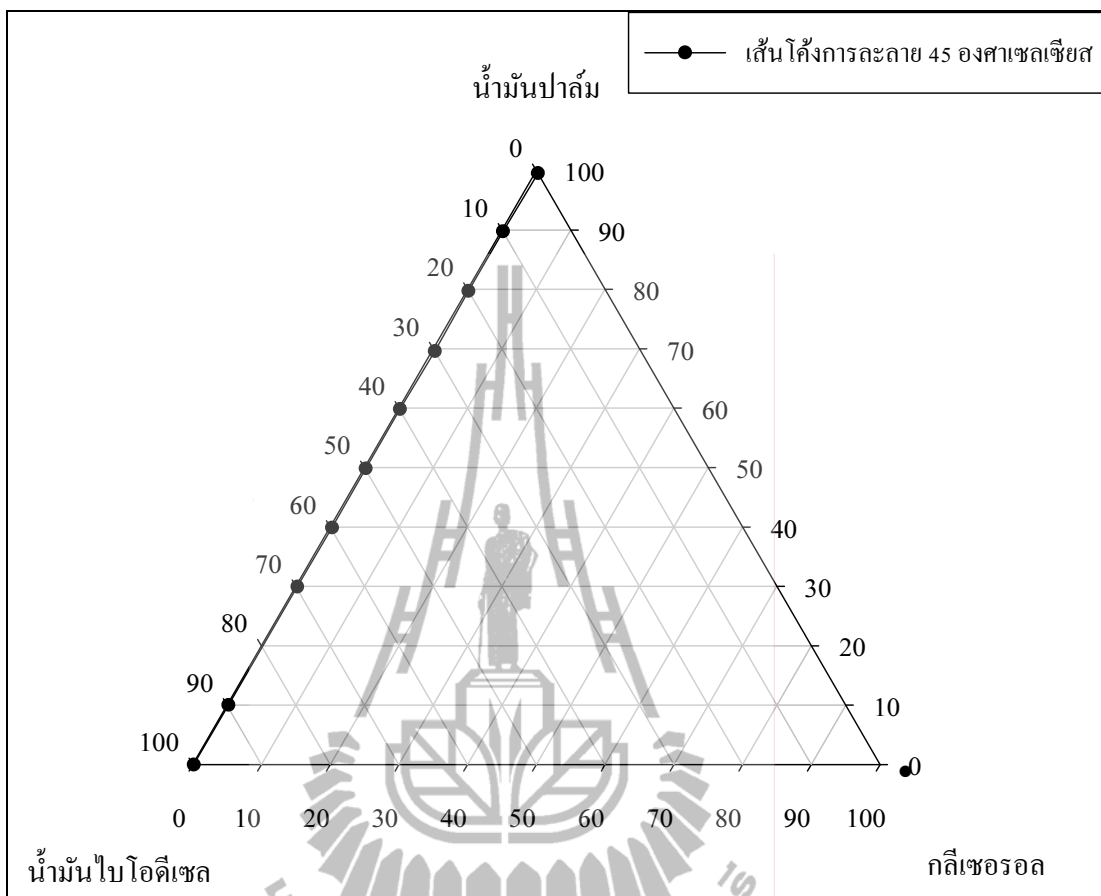
4.3 สมดุลวิภาคของเหลว-ของเหลวของน้ำมันไบโอดีเซล (1)-น้ำมันปาล์ม (2)-กลีเซอรอล (3)

4.3.1 เส้นโค้งการละลายของสมดุลวิภาคของเหลว-ของเหลว ของน้ำมันไบโอดีเซล (1)-น้ำมันปาล์ม (2)-กลีเซอรอล (3)

แผนภูมิวิภาคของเหลว-ของเหลวของน้ำมันไบโอดีเซล (1)-น้ำมันปาล์ม (2)-กลีเซอรอล (3) ที่อุณหภูมิ 35 ถึง 55 องศาเซลเซียสแสดงดังรูปที่ 4.21 ถึง 4.23 แสดงว่าเป็นแผนภูมิวิภาคแบบที่ 2 โดยมีคู่ของน้ำมันไบโอดีเซลกับกลีเซอรอล และคู่ของน้ำมันปาล์มกับกลีเซอรอลละลายเข้าด้วยกันบางส่วน ส่วนน้ำมันไบโอดีเซลกับน้ำมันปาล์มละลายเข้าด้วยกันหมด



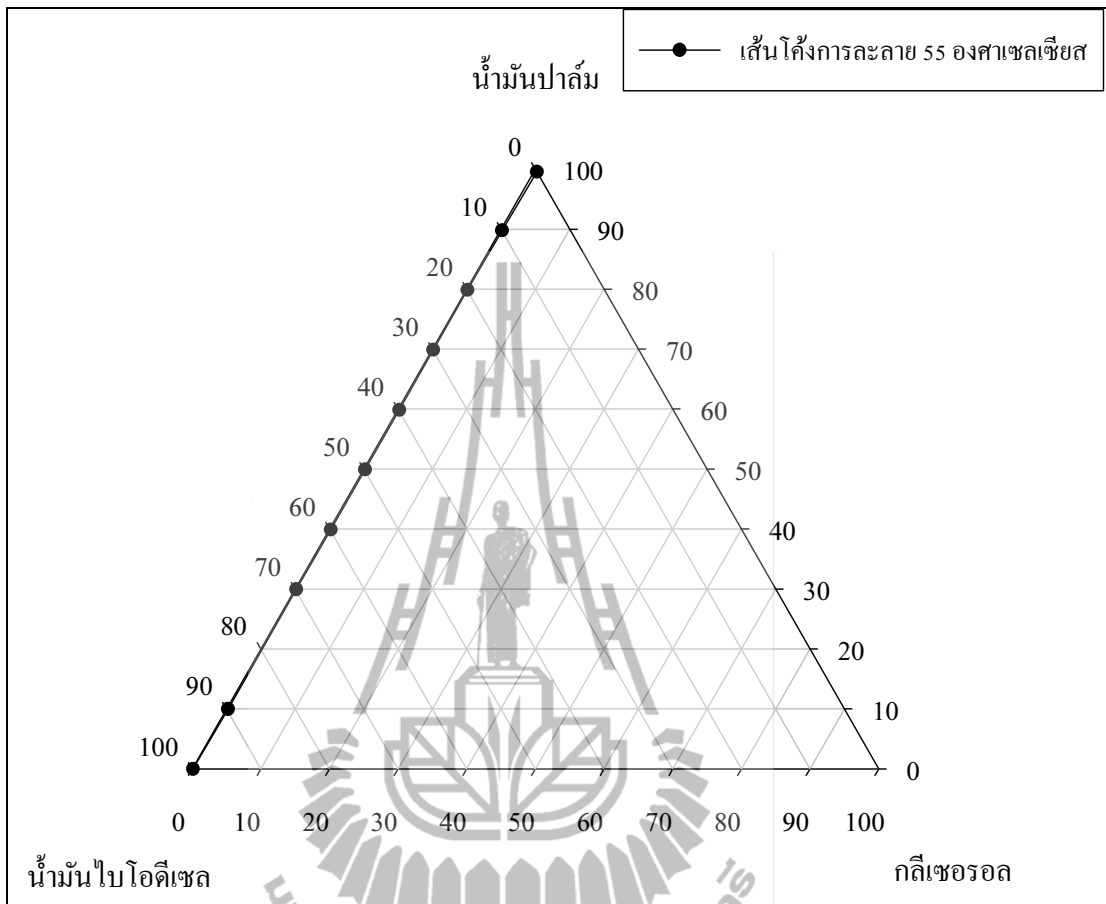
รูปที่ 4.21 แผนภูมิวิภาคของเหลว-ของเหลวของผสม
น้ำมันไบโอดีเซล (1)-น้ำมันปาล์ม (2)-กลีเซอรอล (3)
ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยน้ำหนัก



รูปที่ 4.22 แผนภูมิวิภาคของเหลว-ของเหลวของผสม

น้ำมันไบโอดีเซล (1)-น้ำมันปาล์ม (2)-กลีเซอรอล (3)

ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยน้ำหนัก



รูปที่ 4.23 แผนภูมิวิภาคของเหลว-ของเหลวของผสม

น้ำมันไบโอดีเซล (1)-น้ำมันปาล์ม (2)-กลีเซอรอล (3)

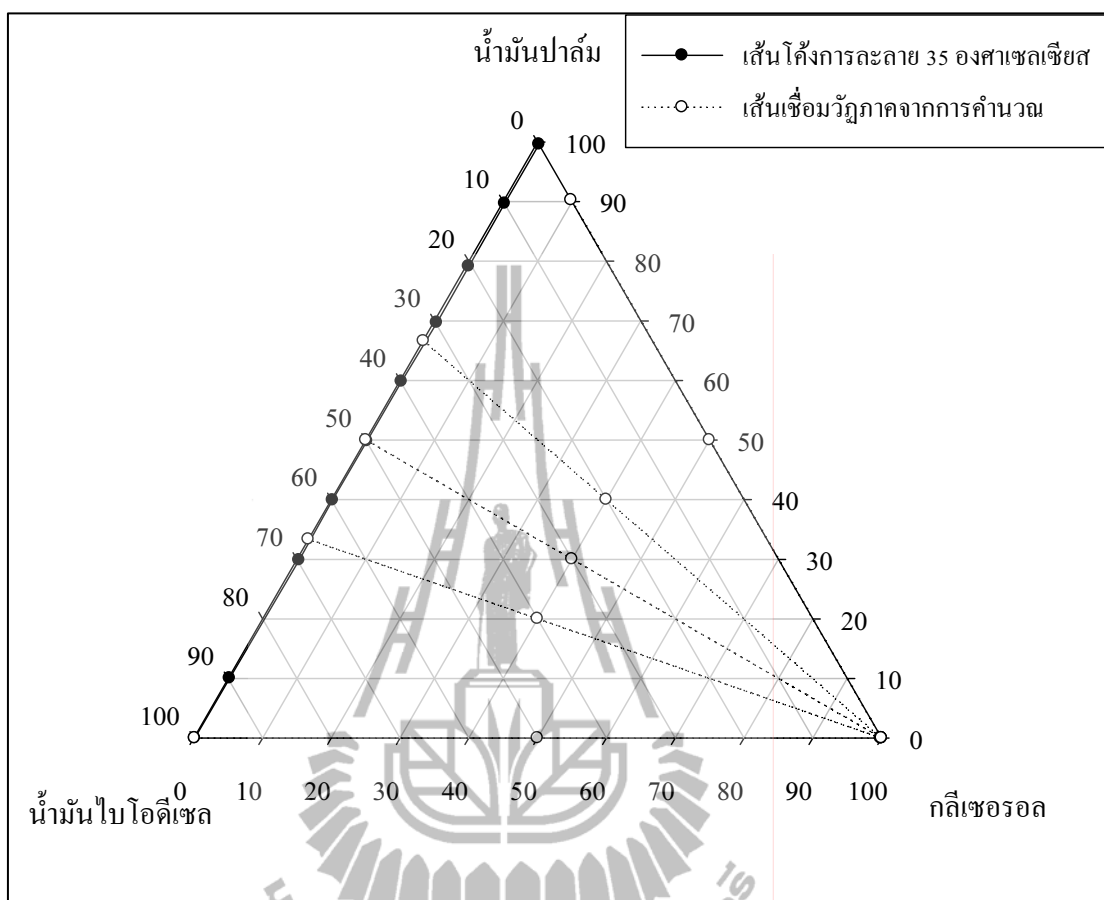
ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยน้ำหนัก

4.3.2 เส้นเชื่อมวิภาคและแบบจำลองกัมมันต์ UNIQUAC สมดุลวิภาค ของเหลว-ของเหลวของน้ำมันไบโอดีเซล (1)-น้ำมันปาล์ม (2)-กลีเซอรอล (3)

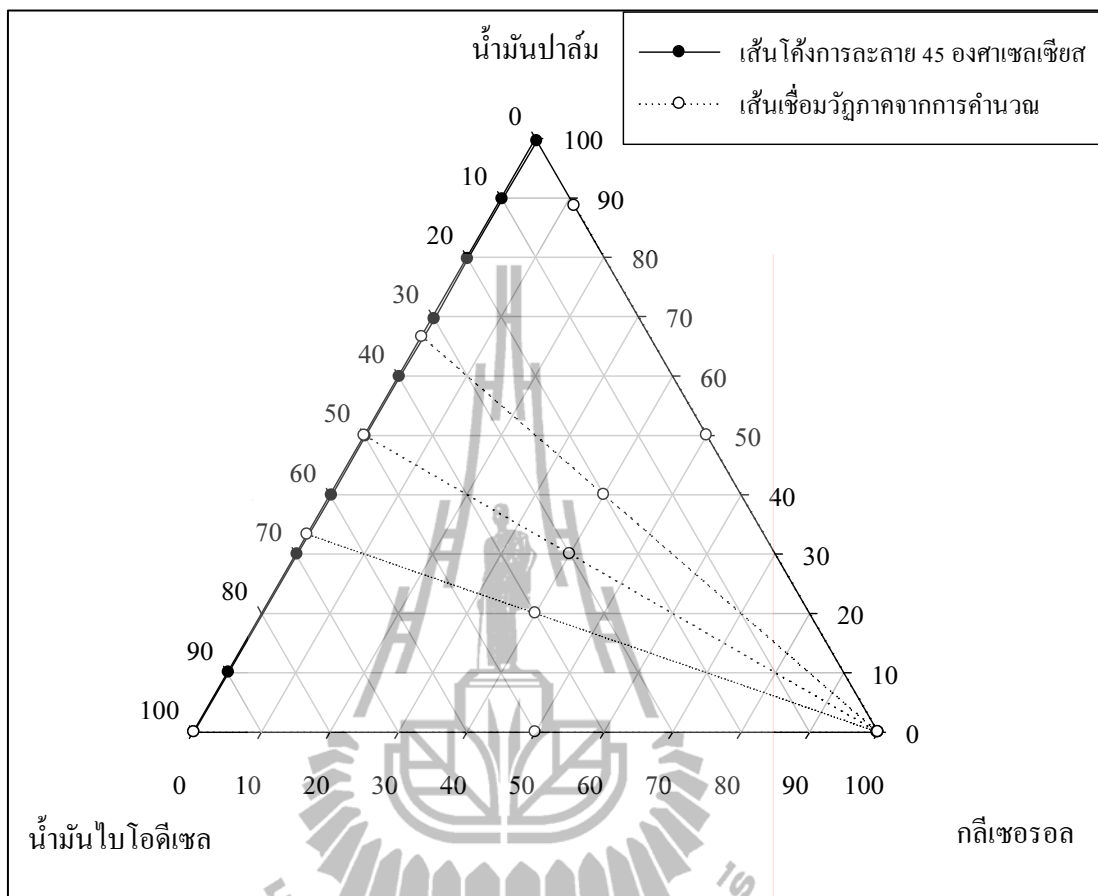
เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้แบบจำลอง UNIQUAC โดยใช้ค่า r และ q ของ กลีเซอรอลตามที่มีการรายงานในวารสารวิชาการร่วมกับค่า Interaction parameter ของน้ำมัน ไบโอดีเซล และกลีเซอรอล ของน้ำมันปาล์มกับกลีเซอรอลที่ได้จากค่าความสามารถในการละลายซึ่งกันและกัน และค่า Interaction parameter ของน้ำมันไบโอดีเซลและน้ำมันปาล์มที่ได้จากหัวข้อ 4.2 เพื่อ คาดการณ์สมดุลวิภาคของระบบนี้ ค่า Interaction parameter ของน้ำมันไบโอดีเซลและกลีเซอรอล และของน้ำมันปาล์มกับกลีเซอรอลจะถูกคำนวณจากค่าความสามารถในการละลายและได้ค่าต่าง ๆ ดังนี้ a_{13} และ a_{31} เท่ากับ 556.54 และ -121.73 K ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส เท่ากับ 592.67 และ -129.63 K ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส และ เท่ากับ 592.04 และ -119.70 K ที่อุณหภูมิ 55 องศา เซลเซียส หรือค่าเฉลี่ยของ a_{13} และ a_{31} เท่ากับ 580.42 K and -123.69 K และค่า a_{23} และ a_{32} เท่ากับ -216.98 และ 631.07 K ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส เท่ากับ -220.06 และ 631.07 K ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส และ เท่ากับ -225.68 และ 656.66 K ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส หรือค่าเฉลี่ย ของ a_{23} และ a_{32} เท่ากับ -220.91 K และ 642.70 K

เพื่อแสดงความเป็นไปได้ในการใช้ UNIQUAC ร่วมกับ Interaction parameter จากค่าความสามารถในการละลายซึ่งกันและกันของน้ำมันไบโอดีเซล-กลีเซอรอล และน้ำมันปาล์ม- กลีเซอรอล ร่วมกับค่า Interaction parameter ของน้ำมันไบโอดีเซล-น้ำมันปาล์มจากหัวข้อ 4.2 เส้นเชื่อมวิภาคที่ได้จากการคำนวณถูกเปรียบเทียบกับเส้นโค้งการละลายดังแสดงในรูปที่ 4.24 ถึง 4.26

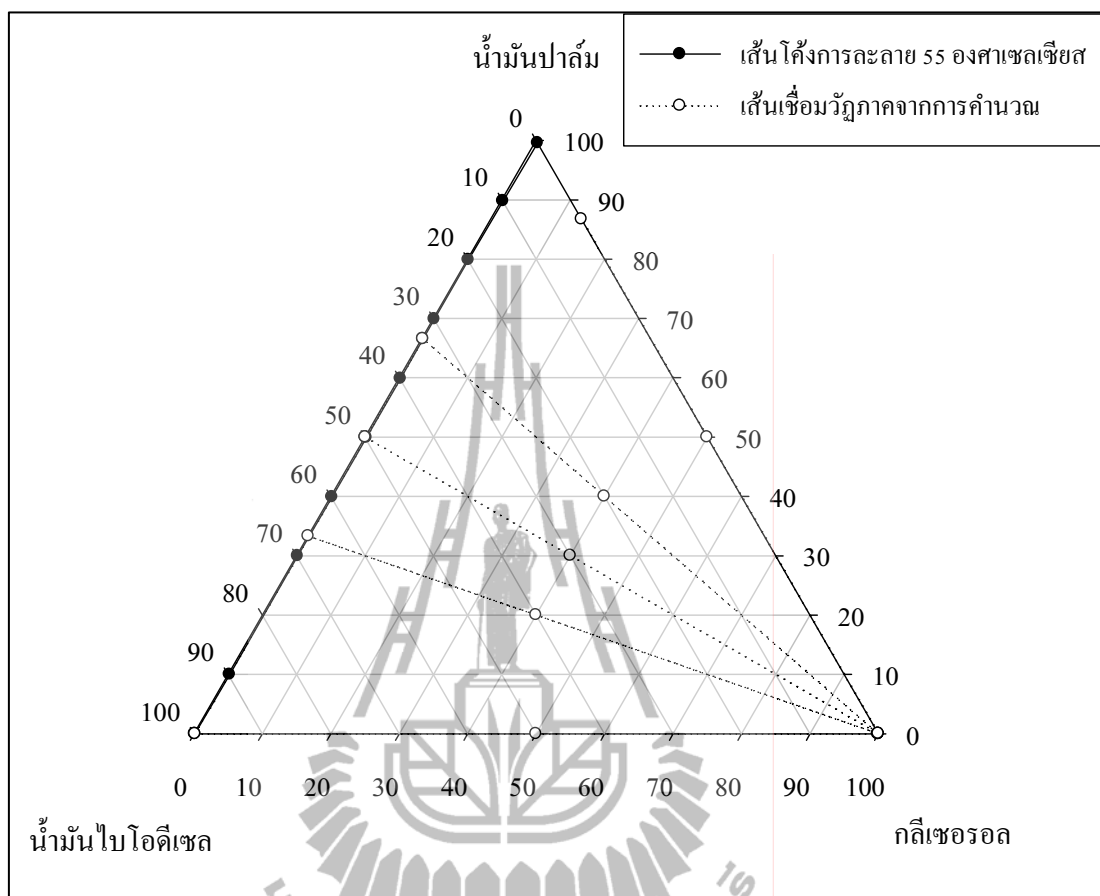
จากรูปที่ 4.24 ถึง 4.26 เห็นได้ว่าเส้นเชื่อมวิภาคที่คำนวณได้มีความสอดคล้องกับ เส้นโค้งการละลายซึ่งแสดงให้เห็นถึงความสามารถในการใช้แบบจำลอง UNIQUAC ในการคาดการณ์ สมดุลวิภาคของระบบนี้



รูปที่ 4.24 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของผสม
น้ำมันใบโอดีเซล (1)-น้ำมันปาล์ม (2)-กลีเซอรอล (3)
ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส และเส้นเชื่อมวิภูภาค
จากการคำนวณ แสดงเป็นสัดส่วนโดยน้ำหนัก



รูปที่ 4.25 แผนภูมิวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของผสม
น้ำมันไบโอดีเซล (1)-น้ำมันปาล์ม (2)-กลีเซอรอล (3)
ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส และเส้นเชื่อมวัฏภาค
จากการคำนวณ แสดงเป็นสัดส่วนโดยน้ำหนัก



รูปที่ 4.26 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของผสม
น้ำมันไบโอดีเซล (1)-น้ำมันปาล์ม (2)-กลีเซอรอล (3)
ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส และเส้นเชื่อมวิกฤต
จากการคำนวณ แสดงเป็นสัดส่วนโดยน้ำหนัก

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

การศึกษาในการวิจัยนี้สามารถนำไปสู่ข้อสรุปที่สำคัญเกี่ยวกับสมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมสามองค์ประกอบสำหรับการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล ดังนี้

5.1.1 เส้นโค้งการละลายของสมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของน้ำมันไบโอดีเซล-เมทานอล-กลีเซอรอล น้ำมันไบโอดีเซล-เมทานอล-น้ำมันปาล์ม และน้ำมันไบโอดีเซล-น้ำมันปาล์ม-กลีเซอรอล ไม่ได้เปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในช่วง 35 ถึง 55 องศาเซลเซียส

5.1.2 แบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี UNIQUAC สามารถใช้ในการหาความสัมพันธ์ของสมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของน้ำมันไบโอดีเซล-เมทานอล-กลีเซอรอล ได้ดีกว่าแบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี UNIFAC-Dortmund และ NRTL โดยเฉพาะบริเวณที่ใกล้ Plait point

5.1.3 แบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี UNIQUAC สามารถใช้อธิบายสมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของน้ำมันไบโอดีเซล-เมทานอล-น้ำมันปาล์ม ได้เชิงคุณภาพ ส่วนสาเหตุอาจเป็นเพราะการคำนวณ r หรือ q จาก UNIFAC-Dortmund หากเป็นไปได้ควรศึกษาเพิ่มเติมโดยมีข้อมูลเส้นเชื่อมวัฏภาคให้มากขึ้น แล้วแสวงหาค่า r และ q ที่เหมาะสมที่สุดจากการคำนวณ UNIFAC-Association

5.1.4 แบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี UNIQUAC สามารถใช้อธิบายสมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของน้ำมันไบโอดีเซล-น้ำมันปาล์ม-กลีเซอรอล ได้โดยใช้ค่า Interaction parameter จากค่าความสามารถในการละลายซึ่งกันและกัน และค่า Interaction parameter จากระบบน้ำมันไบโอดีเซล-เมทานอล-น้ำมันปาล์ม

5.1.5 แบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี UNIFAC-Dortmund หากจำเป็นต้องใช้ในการออกแบบกระบวนการผลิตควรใช้ด้วยความระมัดระวัง เพราะแบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี UNIFAC-Dortmund สามารถอธิบายผลการทดลองในโครงการวิจัยนี้ได้เชิงคุณภาพเท่านั้น

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 การคำนวณจากแบบจำลองสัมประสิทธิ์เอกทิวิตี UNIQUAC โดยใช้ค่า r และ q ของกลีเซอรอลตามที่มีการรายงานในวารสารวิชาการเมื่อใช้ค่า r และ q ที่คำนวณจากหมู่ฟังก์ชันตามที่มีการรายงานโดย Jonsdottir and Klein (1997) เป็นแนวทางหนึ่งที่ใช้ให้เห็นว่า r และ q ควรมีการแสวงหาค่าที่เหมาะสม เนื่องจากสิ่งที่ควรระวังคือน้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันของพืชที่ต่างชนิดกัน ย่อมให้ค่า r และ q ต่างกันแต่จะมีนัยสำคัญมากน้อยต้องมีการศึกษาเพิ่มเติมต่อไป โดยการแสวงหาค่า r และ q ที่คำนึงถึงผลกระทบจากการ association ของเมทานอลด้วย

5.2.2 สมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของน้ำมันไบโอดีเซล-เมทานอล-น้ำมันปาล์มมีข้อมูลสนับสนุนทางวารสารวิชาการน้อย ควรมีการทำการทดลองซ้ำในระบบนี้ เพื่อวิเคราะห์ผลที่ได้อย่างรอบคอบ เนื่องจากระบบนี้สำคัญต่อกระบวนการเกิดปฏิกิริยา คือ เมทานอลและน้ำมันปาล์ม

5.2.3 สมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของน้ำมันไบโอดีเซล-น้ำมันปาล์ม-กลีเซอรอลยังไม่มีข้อมูลสนับสนุนทางวารสารวิชาการอย่างกว้างขวาง อีกทั้งในงานวิจัยนี้ได้ชี้ให้เห็นว่าระบบสมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของน้ำมันไบโอดีเซล-น้ำมันปาล์ม-กลีเซอรอลเป็นแบบที่ 2 (Type II) ซึ่งไม่ปรากฏในวารสารวิชาการใด ๆ จึงควรศึกษาเพิ่มเติมรวมถึงการทดลองเพื่อสร้างเส้นเชื่อมวัฏภาคเพื่อให้สมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวสำหรับกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

5.2.4 แม้แบบจำลองสัมประสิทธิ์เอกทิวิตี UNIFAC -Dortmund จะอธิบายผลได้เชิงคุณภาพกับระบบของน้ำมันไบโอดีเซล-เมทานอล-กลีเซอรอล แต่ควรมีการศึกษาค้นคว้าเพิ่มเติมกับแบบจำลองสัมประสิทธิ์เอกทิวิตี UNIFAC แบบต่าง ๆ อาทิเช่น UNIFAC-Original และ UNIFAC-LLE รวมถึง UNIFAC-association ที่คำนึงผลของการ association ของเมทานอล เป็นต้นเพื่อคาดการณ์ผลการทดลองอย่างคร่าว ๆ ก่อนทำการทดลองจริง อย่างน้อยที่สุดจะสามารถบอกได้ว่าระบบที่เราสนใจจะแสดงเส้นโค้งการละลายแบบใดนั่นเอง

5.2.5 ในงานวิจัยนี้ศึกษาของผสมสามองค์ประกอบ ส่วนการนำไปใช้งานจริงเป็นของผสมมากกว่าสามองค์ประกอบ ซึ่งอาจเป็นสิ่งจำเป็นที่ควรศึกษาเพิ่มเติมสำหรับการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล

รายการอ้างอิง

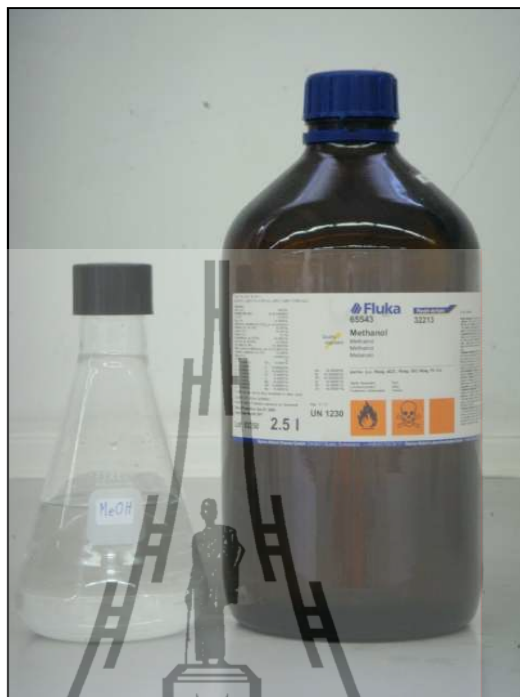
- Boocock, D. G. B., Konar, S. K., and Sidi, H. (1996) Phase Diagrams for Oil/Methanol/Ether Mixtures. **J. Am. Oil Chem. Soc.** (73), 1247-1251
- Boocock, D. G. B., Konar, S. K., Mao, V., and Sidi, H. (1996) Fast One-phase Oil-rich Processes for the Preparation of Vegetable Oil methyl esters. **Biomass Bioenergy** (11), 43-50
- Darnoko, D., and Cheryan, M. (2000). Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor. **J. Am. Oil Chem. Soc.** (77), 1263-1267
- Ferreira, O., Brignole, E. A., and Macedo, E. A. (2003). Phase Equilibria in Sugar Solutions Using the A-UNIFAC Model, **Ind. Eng. Chem. Res.** (42), 6216-6222
- Fogler, H. C. (1999). **Elements of Chemical Reaction Engineering**. New Jersey: Prentice Hall.
- Freedman, B., Butterfield, R. O., and Pryde, E. H. (1986). Transesterification Kinetics of Soybean Oil. **J. Am. Oil Chem. Soc.** (63), 1357-1380
- Gmehling, J., Li, J., and Schiller, M. (1993). A Modified UNIFAC Model. 2. Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties. **Ind. Eng. Chem. Res.** (32), 178-193
- Goh, E. M., and Timms, R. E. (1985). Determination of Mono-and Diglycerides in Palm Oil, Olein and Stearin. **J. Am. Oil Chem. Soc.** (62), 730-734
- Gouw, T. H., and Vlugter, J. C. (1963). Physical Properties of Fatty Acid Methyl Esters. V. Dielectric Constant. **J. Am. Oil Chem. Soc.** (41), 675-678
- Hamilton, R. J. (1998). Introduction. in Hamilton, R.J.(ed.). **Lipid Analysis in Oils and Fats**. London : Chapman and Hall.
- Hamilton, R. J., and Hamilton, S. A. (1992) **Lipid Analysis A Practical Approach**. Oxford: Oxford Press.
- Levenspiel, O. (1999). **Chemical Reaction Engineering**. New York : Wiley.
- Ma, F., and Hanna, M. A. (1999). Biodiesel Production: A Review. **Bioresource Technol.** (70), 1-15.
- Negi, D. S., Sobotka, F., Kimmel, T., Wozny, G., and Schomacker, R. (2006). Liquid-Liquid Phase Equilibrium in Glycerol-Methanol-Methyl Oleate and Glycerol-Monoolein-Methyl Oleate Ternary Systems. **Ind. Eng. Chem. Res.** (45), 3693-3696

- Noureddini, H., and Zhou, D. (1997). Kinetics of Transesterification of Soybean Oil, **J. Am. Oil Chem. Soc.** (74), 1457-1463
- Oliveira, M. B., Ribeiro, V., and Coutinho, J. A. P. (2011). Modeling Phase Equilibria Relevant to Biodiesel Production: A Comparison of g^E Models, Cubic EoS, EoS- g^E and Association EoS, **Ind. Eng. Chem. Res.** (50), 2348-2358
- Othmer, D. F., and Tobias, P. E. (1942). Tie Line Correlation. **Ind. Eng. Chem. Res.** (34), 693-696
- Oishi, T., and Prausnitz, J. M. (1978). Estimation of Solvent Activities in Polymer Solutions Using A Group-Contribution Method. **Ind. Chem. Eng. Proc. Des. Dev.** (17), 333-339
- Plank, C., and Lorbeer, E. (1995). Simultaneous Determination of Glycerol, and Mono-, Di- and Triglycerides in Vegetable Oil Methyl Esters by Capillary Gas Chromatography. **J. Chromatogr.** (697), 461-468
- Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., De Azevedo, E. G. (1986). **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. New Jersey: Prentice Hall
- Singh, C., Srivastava, N. C., and Puri, S. K. (2002). In vivo active antimalarial isonitriles, **Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters** (12) 2277-2279
- Smith, J. M., Van Ness, H. C., and Abbott, M. M. (2001). **Chemical Engineering Thermodynamics**. Singapore: McGraw-Hill.
- Stavarache, C., Vinatoru, M., Nishimura, R., and Maeda, Y. (2005). Fatty Acids Methyl Esters from Vegetable Oil by Means of Ultrasonic Energy. **Ultrasonics Sonochemistry**. (12), 367-372
- Tashtoush, G., Al-Widyan, M., and Al-Jarrah, M. (2004). Experimental Study on Evaluation and Optimization of Conversion of Waste Animal Fat into Biodiesel. **Energy Conv. Manage.** (45), 2697-2711
- Warabi, Y., Kusdiana, D., and Saka, S. (2004). Biodiesel Fuel from Vegetable Oil by Various Supercritical Alcohols, **Appl. Biochem. Biotechnol.** (115), 793-802
- Zhou, W., Konar, S. K., and Boocock, D. G. B. (2003). Ethyl Esters from the Single-phase Base-Catalyzed Ethanolysis of Vegetable Oils. **J. Am. Oil Chem. Soc.** (80), 367-371
- Zhou, H., Lu, H., and Liang, B. (2006). Solubility of Multicomponent Systems in the Biodiesel Production by Transesterification of *Jatropha curcas* L. Oil with Methanol. **J. Chem. Eng. Data.** (51), 1130-1135



ภาคผนวก ก

สารเคมีและเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง



รูปที่ ก.1 เมทานอล



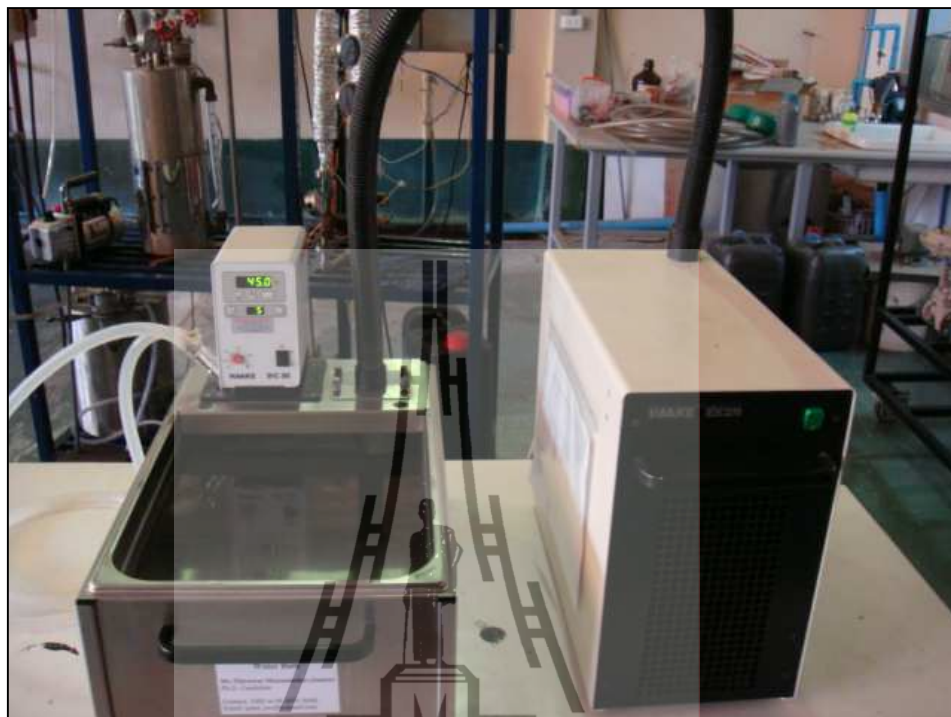
รูปที่ ก.2 น้ำมันปาล์ม



รูปที่ ก.3 น้ำมัน ไขมัน โอเลอิค (FAME)



รูปที่ ก.4 กกลีเซอรอล



รูปที่ ก.5 อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ



รูปที่ ก.6 เครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี (Gas chromatography) จากกรมวิทยาศาสตร์บริการ



รูปที่ ก.7 กระจกตวงชนิดมีฝาปิดขนาด 100 ml.



รูปที่ ก.8 เครื่องชั่งสารทศนิยม 4 ตำแหน่ง



รูปที่ ก.9 หลอดเก็บตัวอย่าง centrifuge พร้อมฝาปิด





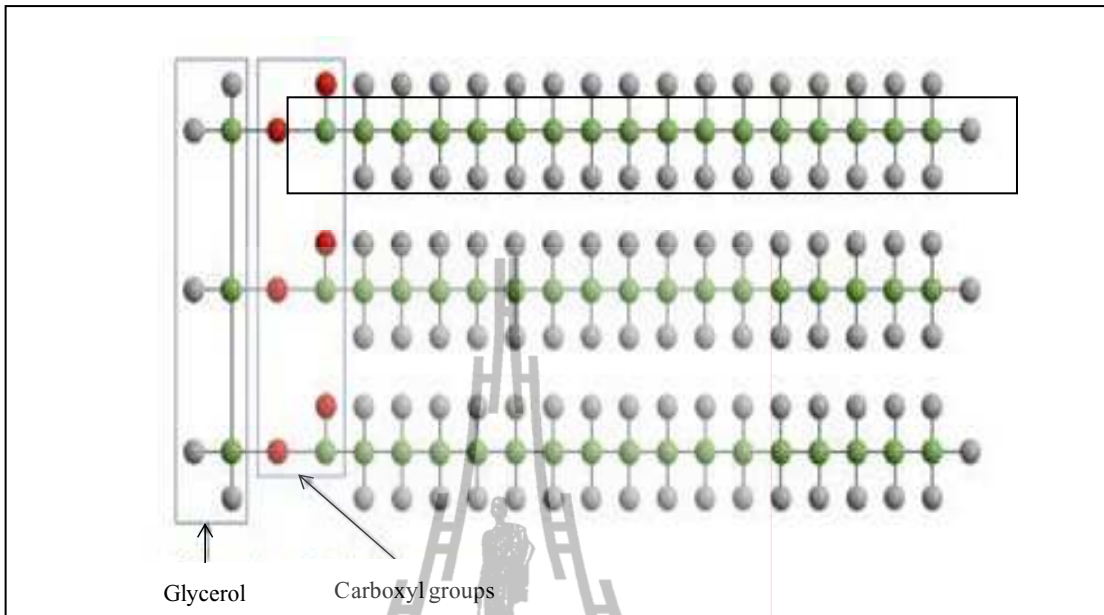
ตารางที่ ข.1 สมบัติทางกายภาพของสารเคมี

สมบัติทางกายภาพ	MeOH	Palm Oil	FAME	Glycerol
มวลโมเลกุล (g/mole)	32.04	849.8	282.6356	92.09
ความหนาแน่น (g/mL)	0.7918	0.9245	0.8814	1.261
จุดเดือด (°C)	64.7	351	192	182

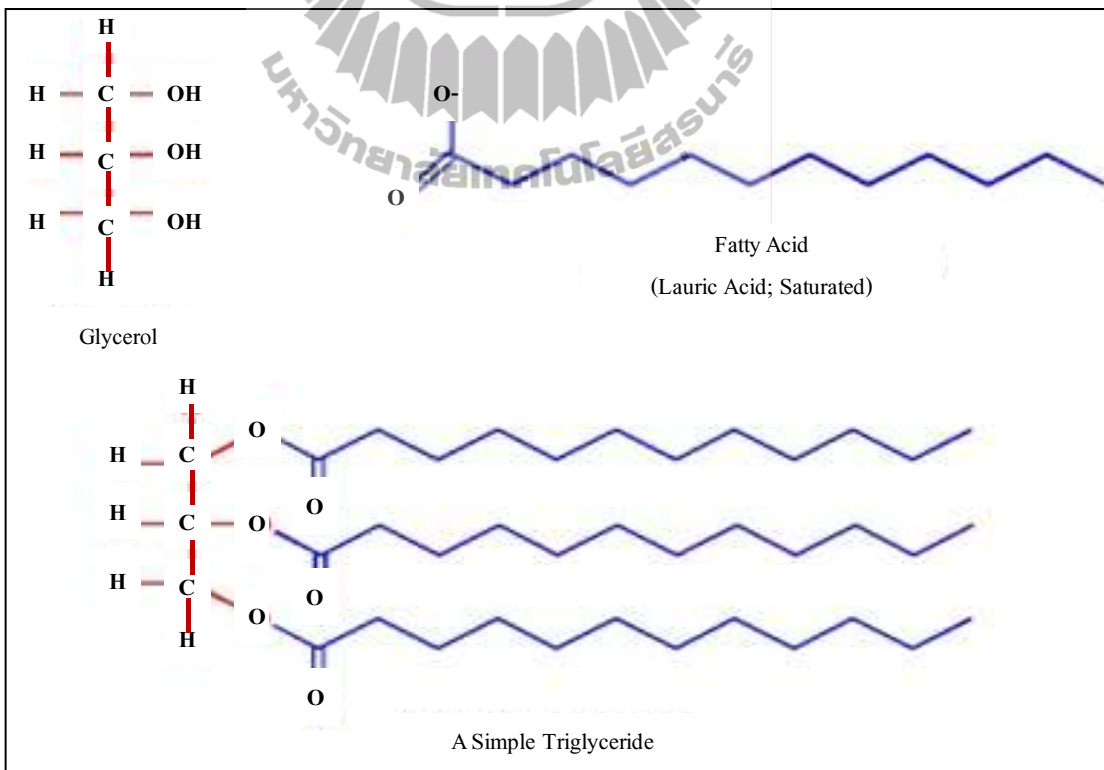
ตารางที่ ข.2 ตัวอย่างการคำนวณการหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของ FAME

น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของ FAME ที่ใช้ในการทดลองเท่ากับ 282.6356 g/mole

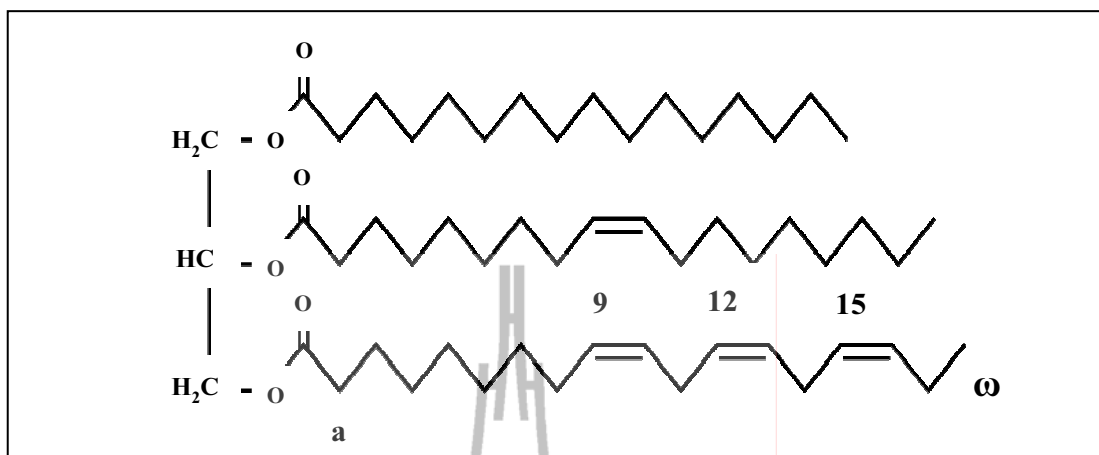
สารองค์ประกอบของ FAME	% โดยน้ำหนัก	น้ำหนักโมเลกุล (g/mole)	สูตรโมเลกุล	ผลการคำนวณ
Palmitic Acid Methyl Ester	52.88	270.45	$C_{17}H_{34}O_2$	143.014
Stearic Acid Methyl Ester	4.67	298.5095	$C_{19}H_{38}O_2$	13.9404
Oleic Acid Methyl Ester	33.98	296.49	$C_{19}H_{36}O_2$	100.7473
Linoleic Acid Methyl Ester	8.05	294.48	$C_{19}H_{34}O_2$	23.7056
Linolenic Acid Methyl Ester	0.42	292.46	$C_{19}H_{32}O_2$	1.2283
รวม				282.6356



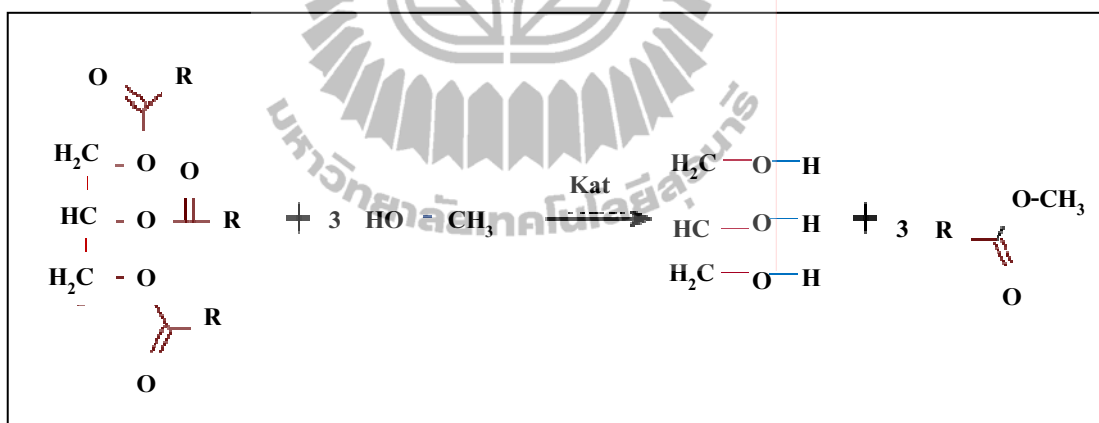
รูปที่ ข.1 โครงสร้างไตรกลีเซอไรด์



รูปที่ ข.2 โครงสร้างไตรกลีเซอไรด์อย่างง่าย ที่เกิดจากกลีเซอรอลกับกรดไขมันอิ่มตัว



รูปที่ ข.3 โครงสร้างไตรกลีเซอไรด์แบบผสม ที่เกิดจากกลีเซอรอลกับกรดไขมัน
มากกว่า 1 ชนิด (ด้านซ้ายแสดงโครงสร้างของกลีเซอรอลและด้านขวา
แสดง Palmitic acid Oleic acid และ Alpha-linolenic acid จากบนลงล่าง)



รูปที่ ข.4 โครงสร้างการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอล



ภาคผนวก ก

ข้อมูลที่ได้จากการทดลอง

ค.1 เส้นโค้งค่าการละลายของระบบ FAME + MeOH + Glycerol

ตารางที่ ค.1 ผลการทดลองของระบบ FAME (1) + MeOH (2) + Glycerol (3) ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนเมทานอลต่อกลีเซอรอลต่าง ๆ

%MeOH in Glycerol	Glycerol (gram)	MeOH (mL)	FAME (mL)	Glycerol (gram)	MeOH (gram)	FAME (gram)	FAME (%mass)	MeOH (%mass)	Glycerol (%mass)	FAME (%mole)	MeOH (%mole)	Glycerol (%mole)
0	200	0	0.2	200	0	0.1763	0.0881	0	99.9119	0.0287	0	99.9713
10	90.0483	12	0.2	90.0483	9.5016	0.1763	0.1768	9.5277	90.2955	0.0489	23.259	76.6921
20	80.0016	25	0.4	80.0016	19.795	0.3526	0.3521	19.7655	79.8824	0.0838	41.5258	58.3904
30	70.0015	35	0.6	70.0015	27.713	0.5288	0.5383	28.2085	71.2532	0.115	53.1635	46.7215
40	60.009	50	0.8	60.009	39.59	0.7051	0.703	39.47	59.8271	0.132	65.3858	34.4822
50	50.0678	60	0.8	50.0678	47.508	0.7051	0.7174	48.339	50.9436	0.123	73.0807	26.7963
60	40.014	75	1.5	40.014	59.385	1.3221	1.3126	58.9598	39.7275	0.204	80.8437	18.9523
70	30.0481	90	3.9	30.0481	71.262	3.4375	3.2817	68.0321	28.6862	0.4746	86.7927	12.7327
75	25.0038	95	5.1	25.0038	75.221	4.4951	4.2925	71.8307	23.8768	0.6035	89.0928	10.3036
80	20.0092	100	7.85	20.0092	79.18	6.919	6.5207	74.6219	18.8574	0.9023	91.089	8.0087

ตารางที่ ค.2 ผลการทดลองของระบบ FAME (1) + MeOH (2) + Glycerol (3) ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันไบโอดีเซลต่าง ๆ

%MeOH in Glycerol	Glycerol (gram)	MeOH (mL)	FAME (mL)	Glycerol (gram)	MeOH (gram)	FAME (gram)	FAME (%mass)	MeOH (%mass)	Glycerol (%mass)	FAME (%mole)	MeOH (%mole)	Glycerol (%mole)
0	0.1	0	200	0.1261	0	200	99.937	0	0.063	99.8069	0	0.1931
20	0.8	25	80.0019	1.0088	19.795	80.0019	79.3625	19.6368	1.0007	31.0426	67.756	1.2014
30	1.35	35	69.9965	1.7024	27.713	69.9965	70.4106	27.877	1.7124	21.8953	76.4703	1.6343
40	1.8	50	60.0156	2.2698	39.59	60.0156	58.9108	38.8612	2.228	14.4193	83.907	1.6737
50	2.15	60	50.0052	2.7112	47.508	50.0052	49.8933	47.4017	2.7051	10.4743	87.7828	1.7429
60	3.2	75	40.0086	4.0352	59.385	40.0086	38.6823	57.4163	3.9014	6.9429	90.9079	2.1492
70	4.2	90	30.0098	5.2962	71.262	30.0098	28.1602	66.87	4.9698	4.4466	93.1449	2.4085
75	5.15	95	25.0098	6.4942	75.221	25.0098	23.4339	70.4812	6.0849	3.53	93.6568	2.8132
80	6.25	100	19.9945	7.8813	79.18	19.9945	18.6767	73.9615	7.3618	2.6923	94.0507	3.257

ตารางที่ ค.3 ผลการทดลองของระบบ FAME (1) + MeOH (2) + Glycerol (3) ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนเมทานอลต่อกลีเซอรอลต่าง ๆ

%MeOH in Glycerol	Glycerol (gram)	MeOH (mL)	FAME (mL)	Glycerol (gram)	MeOH (gram)	FAME (gram)	FAME (%mass)	MeOH (%mass)	Glycerol (%mass)	FAME (%mole)	MeOH (%mole)	Glycerol (%mole)
0	200.06	0	0.55	200.06	0	0.4848	0.2417	0	99.7583	0.0789	0	99.9211
10	90.0012	12	0.35	90.0012	9.5016	0.3085	0.3091	9.5196	90.1714	0.0856	23.2598	76.6546
20	80.0129	25	0.55	80.0129	19.795	0.4848	0.4834	19.7372	79.7794	0.1152	41.5093	58.3754
30	70.0131	35	0.55	70.0131	27.713	0.4848	0.4936	28.2178	71.2885	0.1054	53.1644	46.7301
40	60.0174	50	0.7	60.0174	39.59	0.617	0.6156	39.5014	59.883	0.1155	65.3935	34.491
50	49.9918	60	0.9	49.9918	47.508	0.7933	0.8071	48.333	50.8599	0.1384	73.0992	26.7624
60	40.0281	75	1.95	40.0281	59.385	1.7187	1.6995	58.7204	39.5801	0.2651	80.7888	18.9461
70	30.0198	90	4.75	30.0198	71.262	4.1867	3.9696	67.5671	28.4633	0.5775	86.7134	12.7091
75	25.014	95	7.1	25.014	75.221	6.2579	5.8764	70.6348	23.4889	0.8382	88.8787	10.283
80	20.0051	100	10.8	20.0051	79.18	9.5191	8.7569	72.8399	18.4032	1.2372	90.7827	7.9801

ตารางที่ ค.4 ผลการทดลองของระบบ FAME (1) + MeOH (2) + Glycerol (3) ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันไบโอดีเซลต่าง ๆ

%MeOH in Glycerol	Glycerol (gram)	MeOH (mL)	FAME (mL)	Glycerol (gram)	MeOH (gram)	FAME (gram)	FAME (%mass)	MeOH (%mass)	Glycerol (%mass)	FAME (%mole)	MeOH (%mole)	Glycerol (%mole)
0	0.2	0	200.01	0.2522	0	200.01	99.8741	0	0.1259	99.6145	0	0.3855
10	0.8	12	90.0012	1.0088	9.5016	90.0012	89.5431	9.4532	1.0037	50.8728	47.3771	1.7501
20	1.15	25	80.001	1.4502	19.795	80.001	79.0163	19.5514	1.4323	30.8801	67.402	1.7179
30	1.45	35	70.0069	1.8285	27.713	70.0069	70.3245	27.8387	1.8367	21.8714	76.3754	1.7532
40	2.4	50	60.0068	3.0264	39.59	60.0068	58.4729	38.578	2.949	14.3375	83.4433	2.2193
50	3.25	60	50.0001	4.0983	47.508	50.0001	49.2096	46.7569	4.0335	10.3807	87.0079	2.6114
60	4.5	75	39.9997	5.6745	59.385	39.9997	38.0735	56.5253	5.4012	6.8814	90.1224	2.9962
70	6.15	90	30.0061	7.7552	71.262	30.0061	27.5227	65.364	7.1133	4.3969	92.1153	3.4877
75	6.9	95	24.9996	8.7009	75.221	24.9996	22.9519	69.0598	7.9882	3.4952	92.7713	3.7335
80	8.1	100	20.0153	10.2141	79.18	20.0153	18.2939	72.3704	9.3357	2.6693	93.15	4.1807

ตารางที่ ค.5 ผลการทดลองของระบบ FAME (1) + MeOH (2) + Glycerol (3) ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนเมทานอลต่อกลีเซอรอลต่าง ๆ

%MeOH in Glycerol	Glycerol (gram)	MeOH (mL)	FAME (mL)	Glycerol (gram)	MeOH (gram)	FAME (gram)	FAME (%mass)	MeOH (%mass)	Glycerol (%mass)	FAME (%mole)	MeOH (%mole)	Glycerol (%mole)
0	200	0	0.3	200	0	0.2644	0.132	0	99.868	0.0431	0	99.9569
10	89.9923	12	0.35	89.9923	9.5016	0.3085	0.3091	9.5204	90.1705	0.0856	23.2616	76.6528
20	79.9904	25	0.45	79.9904	19.795	0.3966	0.3959	19.759	79.8451	0.0943	41.5248	58.3808
30	70.0313	35	0.45	70.0313	27.713	0.3966	0.4041	28.238	71.3579	0.0863	53.1682	46.7456
40	60.008	50	0.6	60.008	39.59	0.5288	0.5281	39.5399	59.932	0.099	65.4078	34.4932
50	50.0083	60	0.65	50.0083	47.508	0.5729	0.5841	48.4335	50.9825	0.1	73.1209	26.7792
60	40.0601	75	2.4	40.0601	59.385	2.1154	2.0829	58.4725	39.4446	0.326	80.7272	18.9468
70	30.0051	90	5.6	30.0051	71.262	4.9358	4.6475	67.0999	28.2526	0.6802	86.6292	12.6906
75	25.0182	95	8.55	25.0182	75.221	7.536	6.9923	69.7943	23.2133	1.0077	88.7253	10.267
80	20.0549	100	13.5	20.0549	79.18	11.8989	10.7068	71.2475	18.0457	1.5415	90.4848	7.9737

ตารางที่ ค.6 ผลการทดลองของระบบ FAME (1) + MeOH (2) + Glycerol (3) ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันไบโอดีเซลต่าง ๆ

%MeOH in Glycerol	Glycerol (gram)	MeOH (mL)	FAME (mL)	Glycerol (gram)	MeOH (gram)	FAME (gram)	FAME (%mass)	MeOH (%mass)	Glycerol (%mass)	FAME (%mole)	MeOH (%mole)	Glycerol (%mole)
0	0.2	0	200.45	0.2522	0	200.45	99.8743	0	0.1257	99.6153	0	0.3847
10	0.7	12	89.9959	0.8827	9.5016	89.9959	89.655	9.4656	0.8794	50.9829	47.4824	1.5347
20	1.25	25	79.9918	1.5763	19.795	79.9918	78.9161	19.5288	1.5551	30.8316	67.3038	1.8646
30	1.95	35	70.0065	2.459	27.713	70.0065	69.8818	27.6636	2.4546	21.7399	75.9165	2.3436
40	3.25	50	60.0074	4.0983	39.59	60.0074	57.8688	38.179	3.9522	14.2258	82.7924	2.9818
50	4	60	50.0098	5.044	47.508	50.0098	48.7606	46.3213	4.918	10.3204	86.485	3.1947
60	5.95	75	40.0005	7.503	59.385	40.0005	37.4227	55.5579	7.0194	6.8158	89.2606	3.9237
70	8.25	90	30.0071	10.4033	71.262	30.0071	26.8707	63.8135	9.3159	4.3453	91.0311	4.6236
75	8.9	95	25.0019	11.2229	75.221	25.0019	22.4341	67.4956	10.0703	3.4581	91.7778	4.7641
80	10.45	100	20.0066	13.1775	79.18	20.0066	17.8052	70.4674	11.7275	2.6362	92.0348	5.329

ค.2 เส้นโค้งค่าการละลายของระบบ MeOH + FAME + Palm oil

ตารางที่ ค.7 ผลการทดลองของระบบ MeOH (1) + FAME (2) + Palm oil (3) ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนน้ำมันไบโอดีเซลต่อน้ำมันปาล์มต่าง ๆ

%FAME in Palm oil	FAME (gram)	Palm oil (gram)	MeOH (mL)	Palm oil (gram)	FAME (gram)	MeOH (gram)	MeOH (%mass)	FAME (%mass)	Palm oil (%mass)	MeOH (%mole)	FAME (%mole)	Palm oil (%mole)
0	0	100.011	7.8	100.011	0	6.176	5.8162	0	94.1838	62.091	0	37.909
5	5.0042	95.0768	9.5	95.0768	5.0042	7.5221	6.9906	4.6506	88.3588	64.4343	4.8594	30.7064
10	9.9968	90.0693	10.05	90.0693	9.9968	7.9576	7.3665	9.2543	83.3792	63.7284	9.0757	27.1959
20	20.0008	79.9957	11.45	79.9957	20.0008	9.0661	8.3128	18.3388	73.3484	63.1806	15.8007	21.0187
30	29.944	70.0693	13	70.0693	29.944	10.2934	9.3316	27.1461	63.5223	63.0348	20.7872	16.178
40	40.0614	60.0011	15.6	60.0011	40.0614	12.3521	10.988	35.6372	53.3748	64.4825	23.7079	11.8096
50	50.0095	50.4108	19.4	50.4108	50.0095	15.3609	13.2672	43.1931	43.5397	66.9884	24.723	8.2886
60	60.0197	40.0027	23.9	40.0027	60.0197	18.924	15.9097	50.4594	33.6309	69.4812	24.9812	5.5376
70	70.0003	29.9976	31.45	29.9976	70.0003	24.9021	19.9376	56.0451	24.0173	73.3095	23.3609	3.3296

ตารางที่ ค.8 ผลการทดลองของระบบ MeOH (1) + FAME (2) + Palm oil (3) ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนน้ำมันไบโอดีเซลต่อเมทานอลต่าง ๆ

%FAME in Palm oil	FAME (gram)	Palm oil (gram)	MeOH (mL)	Palm oil (gram)	FAME (gram)	MeOH (gram)	MeOH (%mass)	FAME (%mass)	Palm oil (%mass)	MeOH (%mole)	FAME (%mole)	Palm oil (%mole)
0	0.1	0	250	0.09245	0	197.95	99.95332	0	0.046682	99.9982	0	0.0018
10	0.5	10.0017	115	0.46225	10.0017	91.057	89.69282	9.851858	0.455325	98.7515	1.2296	0.0189
20	1	20.0072	100	0.9245	20.0072	79.18	79.09165	19.98488	0.923468	97.1738	2.7835	0.0428
25	1.7	25.01	95	1.57165	25.01	75.221	73.88904	24.56714	1.54382	96.2947	3.6295	0.0759
30	2	30.001	90	1.849	30.001	71.262	69.11126	29.09555	1.793196	95.3559	4.5508	0.0933
35	2.3	35.0121	80	2.12635	35.0121	63.344	63.03986	34.844	2.116141	93.9917	5.8894	0.119
40	3.7	39.9975	75	3.42065	39.9975	59.385	57.76574	38.90688	3.327379	92.7193	7.0793	0.2014
45	6	45.0085	70	5.547	45.0085	55.426	52.29781	42.46826	5.233932	91.2552	8.4005	0.3443
50	6.65	50.0283	60	6.147925	50.0283	47.508	45.81989	48.25064	5.92947	88.9478	10.6182	0.434
55	8.55	55.0597	55	7.904475	55.0597	43.549	40.88602	51.69285	7.421124	86.9438	12.4612	0.595
60	10.55	59.9991	50	9.753475	59.9991	39.59	36.20731	54.87259	8.920107	84.6676	14.546	0.7864
65	12.85	65.0205	45	11.87983	65.0205	35.631	31.66318	57.77991	10.5569	82.0051	16.964	1.0309

ตารางที่ ค.9 การทดลองของระบบ MeOH (1) + FAME (2) + Palm oil (3) ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนน้ำมันไบโอดีเซลต่อน้ำมันปาล์มต่าง ๆ

%FAME in Palm oil	FAME (gram)	Palm oil (gram)	MeOH (mL)	Palm oil (gram)	FAME (gram)	MeOH (gram)	MeOH (%mass)	FAME (%mass)	Palm oil (%mass)	MeOH (%mole)	FAME (%mole)	Palm oil (%mole)
0	0	100.4894	11.45	100.4894	0	9.0661	8.275349	0	91.72465	70.5267	0	29.4733
5	5.0037	95.3234	12.55	95.3234	5.0037	9.9371	9.012082	4.537919	86.45	70.4844	4.0234	25.4923
10	10.0118	90.1277	13.35	90.1277	10.0118	10.5705	9.547918	9.043266	81.40882	69.9869	7.5145	22.4986
20	19.9967	80.835	15	80.835	19.9967	11.877	10.53778	17.74193	71.72028	69.0862	13.1859	17.728
30	30.016	70.4676	16.85	70.4676	30.016	13.3418	11.72129	26.37021	61.9085	68.7676	17.5383	13.6941
40	40.0188	60.0036	19.3	60.0036	40.0188	15.2817	13.25339	34.70718	52.03943	69.2087	20.5456	10.2457
50	50.1018	50.0743	22.3	50.0743	50.1018	17.6571	14.98483	42.51926	42.49592	69.9993	22.5161	7.4845
60	60.0258	40.0333	29.85	40.0333	60.0258	23.6352	19.10775	48.52754	32.36471	73.9775	21.2982	4.7243
65	65.0567	35.0387	35.4	35.0387	65.0567	28.0297	21.87682	50.77592	27.34726	76.3218	20.0811	3.5971
70	70.0207	30.018	42.4	30.018	70.0207	33.57232	25.12691	52.40638	22.46671	78.7311	18.6147	2.6541

ตารางที่ ค.10 ผลการทดลองของระบบ MeOH (1) + FAME (2) + Palm oil (3) ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนน้ำมัน ไบโอดีเซลต่อเมทานอลต่าง ๆ

%FAME in Palm oil	FAME (gram)	Palm oil (gram)	MeOH (mL)	Palm oil (gram)	FAME (gram)	MeOH (gram)	MeOH (%mass)	FAME (%mass)	Palm oil (%mass)	MeOH (%mole)	FAME (%mole)	Palm oil (%mole)
0	0.1	0	250	0.0925	0	197.95	99.9533	0	0.0467	99.9533	0	0.0467
10	0.6	10.0081	115	0.5547	10.0081	91.057	89.6056	9.8486	0.5459	89.6056	9.8486	0.5459
20	1	20.0231	100	0.9245	20.0231	79.18	79.0791	19.9976	0.9233	79.0791	19.9976	0.9233
30	2.5	30.0161	90	2.3113	30.0161	71.262	68.7928	28.976	2.2312	68.7928	28.976	2.2312
35	4.85	35.0193	80	4.4838	35.0193	63.344	61.5904	34.0499	4.3597	61.5904	34.0499	4.3597
40	6.75	40.1528	75	6.2404	40.1528	59.385	56.1411	37.9594	5.8995	56.1411	37.9594	5.8995
45	8.6	45.0184	70	7.9507	45.0184	55.426	51.1333	41.5318	7.3349	51.1333	41.5318	7.3349
50	10.8	50.019	60	9.9846	50.019	47.508	44.1887	46.5243	9.287	44.1887	46.5243	9.287
55	14.65	55.0168	55	13.5439	55.0168	43.549	38.845	49.0741	12.081	38.845	49.0741	12.081
60	16.5	60.008	50	15.2543	60.008	39.59	34.4704	52.248	13.2816	34.4704	52.248	13.2816

ตารางที่ ค.11 การทดลองของระบบ MeOH (1) + FAME (2) + Palm oil (3) ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนน้ำมันไบโอดีเซลต่อน้ำมันปาล์มต่าง ๆ

% FAME in Palm oil	FAME (gram)	Palm oil (gram)	MeOH (mL)	Palm oil (gram)	FAME (gram)	MeOH (gram)	MeOH (%mass)	FAME (%mass)	Palm oil (%mass)	MeOH (%mole)	FAME (%mole)	Palm oil (%mole)
0	0	100.0158	12.8	100.0158	0	10.135	9.2011	0	90.7989	72.8828	0	27.1172
5	5.0007	95.0087	13.4	95.0087	5.0007	10.6101	9.5915	4.5206	85.8878	71.8886	3.8409	24.2705
10	10.0166	89.9989	16.05	89.9989	10.0166	12.7084	11.2739	8.886	79.8401	73.7269	6.5875	19.6856
20	20.0033	80.0258	18.05	80.0258	20.0033	14.292	12.5016	17.4975	70.0009	73.0047	11.5831	15.4122
30	30.0148	70.0074	20.5	70.0074	30.0148	16.2319	13.9624	25.8183	60.2193	72.874	15.2758	11.8501
40	40.0202	60.0315	23.65	60.0315	40.0202	18.7261	15.7656	33.6933	50.541	73.3602	17.7729	8.8668
50	50.002	50.0546	28.55	50.0546	50.002	22.6059	18.4293	40.7639	40.8068	74.9497	18.7932	6.257
60	59.9983	40.0395	37.95	40.0395	59.9983	30.0488	23.0991	46.1218	30.7791	78.3339	17.7307	3.9354
65	65.0046	37.5999	43.5	37.5999	65.0046	34.4433	25.1323	47.4321	27.4356	79.6746	17.0461	3.2793
70	70.028	30.001	58	30.001	70.028	45.9244	31.4651	47.9797	20.5552	83.508	14.4352	2.0568

ตารางที่ ค.12 ผลการทดลองของระบบ MeOH (1) + FAME (2) + Palm oil (3) ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนน้ำมันไบโอดีเซลต่อเมทานอลต่าง ๆ

% FAME in Palm oil	FAME (gram)	Palm oil (gram)	MeOH (mL)	Palm oil (gram)	FAME (gram)	MeOH (gram)	MeOH (%mass)	FAME (%mass)	Palm oil (%mass)	MeOH (%mole)	FAME (%mole)	Palm oil (%mole)
0	0.1	0	250	0.0925	0	197.95	99.9533	0	0.0467	99.9982	0	0.0018
10	1	10.0219	115	0.9245	10.0219	91.057	89.2686	9.8251	0.9063	98.7304	1.2318	0.0378
20	1.3	20.005	100	1.2019	20.005	79.18	78.8749	19.9279	1.1972	97.1616	2.7828	0.0556
30	3.9	29.9964	90	3.6056	29.9964	71.262	67.9566	28.6051	3.4383	95.2721	4.5461	0.1817
35	6.9	34.9948	80	6.3791	34.9948	63.344	60.4902	33.4182	6.0917	93.7713	5.8726	0.356
40	9.5	40.0062	75	8.7828	40.0062	59.385	54.8977	36.9832	8.1191	92.4261	7.0585	0.5154
45	13	45.0002	70	12.0185	45.0002	55.426	49.2918	40.0199	10.6884	90.8915	8.3655	0.7431
50	16.1	50.0109	60	14.8845	50.0109	47.508	42.2656	44.4924	13.242	88.4059	10.5498	1.0443
55	22.8	54.9814	55	21.0786	54.9814	43.549	36.4095	45.9676	17.6229	86.1052	12.3235	1.5713
60	28.7	59.9938	50	26.5332	59.9938	39.59	31.3915	47.57	21.0385	83.5384	14.3507	2.1109

ค.3 เส้นโค้งการละลายของระบบ FAME + Palm oil + Glycerol

ตารางที่ ค.13 ผลการทดลองของระบบ FAME (1) + Palm oil (2) + Glycerol (3) ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนน้ำมันปาล์มต่อน้ำมันไบโอดีเซลต่าง ๆ

%Palm oil in FAME	Glycerol (mL)	Glycerol (gram)	Palm oil (gram)	FAME (gram)	FAME (%mass)	Palm oil (%mass)	Glycerol (%mass)	FAME (%mole)	Palm oil (%mole)	Glycerol (%mole)
0	0.25	0.3153	0	200	0.9984	0	0.0016	99.5186	0	0.4814
10	0.15	0.1892	10.0769	90.0243	0.8976	0.1005	0.0019	95.8151	3.5671	0.6179
30	0.3	0.3783	29.981	69.9988	0.6975	0.2987	0.0038	86.2785	12.2905	1.4311
40	0.2	0.2522	40.0028	59.9989	0.5985	0.399	0.0025	80.9948	17.9603	1.0449
50	0.2	0.2522	50.0091	50.0324	0.4989	0.4986	0.0025	74.1891	24.6631	1.1478
60	0.25	0.3153	60.0052	40.006	0.3988	0.5981	0.0031	65.6582	32.7539	1.5879
70	0.4	0.5044	70.0597	29.9921	0.2983	0.6967	0.005	54.6888	42.4884	2.8228
80	0.35	0.4414	79.9999	20.6433	0.2042	0.7914	0.0044	42.4715	54.7417	2.7869
90	0.3	0.3783	90.0239	9.9939	0.0995	0.8967	0.0038	24.3184	72.8564	2.8252
100	0.65	0.8197	200	0	0	0.9959	0.0041	0	96.356	3.644

ตารางที่ ค.14 ผลการทดลองของระบบ FAME (1) + Palm oil (2) + Glycerol (3) ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนน้ำมันปาล์มต่อน้ำมันไบโอดีเซลต่าง ๆ

%Palm oil in FAME	Glycerol (mL)	Glycerol (gram)	Palm oil (gram)	FAME (gram)	FAME (%mass)	Palm oil (%mass)	Glycerol (%mass)	FAME (%mole)	Palm oil (%mole)	Glycerol (%mole)
0	0.25	0.3153	0	200.02	99.8426	0	0.1574	99.5186	0	0.4814
10	0.15	0.1892	10.0693	90.0351	89.7716	10.0398	0.1886	95.8181	3.5641	0.6178
30	0.2	0.2522	30.0752	70.0824	69.7964	29.9525	0.2512	86.6722	12.3706	0.9573
40	0.25	0.3153	40.0379	60.005	59.7909	39.895	0.3141	80.7726	17.925	1.3024
50	0.2	0.2522	49.9975	50.0343	49.8926	49.8559	0.2515	74.1941	24.6581	1.1478
60	0.2	0.2522	59.9942	39.9999	39.9016	59.8468	0.2516	65.8679	32.8575	1.2746
70	0.35	0.4414	70.0138	30.1501	29.9687	69.5926	0.4387	55.0279	42.4999	2.4722
80	0.2	0.2522	80.0239	20.091	20.0175	79.7312	0.2513	42.3144	56.0553	1.6302
90	0.2	0.2522	90.019	9.9924	9.9661	89.7823	0.2515	24.5478	73.5507	1.9015
100	0.7	0.8827	200.03	0	0	99.5607	0.4393	0	96.0872	3.9128

ตารางที่ ค.15 ผลการทดลองของระบบ FAME (1) + Palm oil (2) + Glycerol (3) ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนน้ำมันปาล์มต่อน้ำมัน ไขมันไป โอดีเซลต่าง ๆ

%Palm oil in FAME	Glycerol (mL)	Glycerol (gram)	Palm oil (gram)	FAME (gram)	FAME (%mass)	Palm oil (%mass)	Glycerol (%mass)	FAME (%mole)	Palm oil (%mole)	Glycerol (%mole)
0	0.2	0.2522	0	200	99.8741	0	0.1259	99.6145	0	0.3855
10	0.2	0.2522	10.005	90.0163	89.7708	9.9777	0.2515	95.6421	3.5355	0.8224
30	0.15	0.1892	30.0003	69.9906	69.8648	29.9464	0.1888	86.892	12.3873	0.7207
40	0.2	0.2522	40.048	60.0928	59.8576	39.8912	0.2512	81.0024	17.9542	1.0434
50	0.2	0.2522	50.0497	50.0025	49.8508	49.8978	0.2514	74.1628	24.6891	1.148
60	0.2	0.2522	60.0084	40.0001	39.8961	59.8524	0.2515	65.8629	32.8626	1.2745
70	0.15	0.1892	69.9958	30.016	29.9558	69.8554	0.1888	55.7126	43.2099	1.0775
80	0.15	0.1892	79.9925	19.9962	19.9607	79.8505	0.1888	42.3815	56.3881	1.2304
90	0.2	0.2522	90.0084	10.0029	9.9766	89.7719	0.2515	24.5694	73.5294	1.9012
100	0.7	0.8827	200	0	0	99.5606	0.4394	0	96.0866	3.9134

ก.4 เส้นเชื่อมวิภูภาคของระบบ FAME + MeOH + Glycerol

ตารางที่ ก.16 เส้นเชื่อมวิภูภาคของระบบ FAME + MeOH + Glycerol ที่อุณหภูมิ 35 45 และ 55 องศาเซลเซียส

Tie Line No.	feed composition			FAME-rich phase			Glycerol-rich phase		
	FAME (%mole)	MeOH (%mole)	Glycerol (%mole)	FAME (%mole)	MeOH (%mole)	Glycerol (%mole)	FAME (%mole)	MeOH (%mole)	Glycerol (%mole)
อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส									
1	5.672745	82.6818	11.64545	48.73501	51.24825	0.016742	0.498024	86.59666	12.90532
2	6.32672	74.17165	19.50163	60.82669	39.15328	0.020033	0.229906	78.41429	21.3558
3	7.244358	63.43938	29.31626	65.59779	34.33821	0.064002	0.220346	66.90394	32.87571
อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส									
1	3.613399	79.74333	16.64327	20.03505	79.94708	0.017865	1.284959	79.79643	18.91861
2	6.308941	74.32814	19.36292	79.5974	20.37746	0.025141	0.101995	78.67031	21.2277
3	7.189245	63.37647	29.43429	90.00252	9.969505	0.027973	0.032977	67.23087	32.73615
อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส									
1	5.656031	82.11993	12.22403	49.45196	50.5311	0.016937	0.450266	85.97727	13.57246
2	6.40643	74.33311	19.26046	49.0516	50.93157	0.016828	0.420034	77.4632	22.11677
3	7.145366	63.66346	29.19117	59.57077	40.40954	0.019691	0.097054	67.47425	32.42869

ค.5 เส้นเชื่อมวิภูภาคของระบบ MeOH + FAME + Palm Oil

ตารางที่ ค.17 เส้นเชื่อมวิภูภาคของระบบ MeOH + FAME + Palm Oil ที่อุณหภูมิ 35 45 และ 55 องศาเซลเซียส หน่วยเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

Tie Line No.	feed composition			MeOH-rich phase			Palm Oil-rich phase		
	MeOH (%mass)	FAME (%mass)	Palm Oil (%mass)	MeOH (%mass)	FAME (%mass)	Palm Oil (%mass)	MeOH (%mass)	FAME (%mass)	Palm Oil (%mass)
อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส									
1	39.98	39.989	20.031	69.656	30.104	0.24	23.243	45.478	31.179
2	39.98	29.997	30.023	90.004	9.596	0.399	10.404	42.623	46.973
อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส									
1	39.996	39.991	20.013	81.915	17.917	0.167	15.77	53.462	30.768
2	39.79	29.839	30.371	82.615	16.949	0.437	14.291	38.406	47.303
3	39.992	20.041	39.966	94.538	5.097	0.365	7.597	29.877	62.526
อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส									
1	40.86	39.581	19.559	76.896	22.254	0.849	17.748	51.292	30.96
2	39.564	29.689	30.747	96.236	2.992	0.772	4.752	47.389	47.859
3	39.659	20.233	40.108	93.089	6.444	0.467	6.52	31.067	62.414

ตารางที่ ค.18 เส้นเชื่อมวัฏภาคของระบบ MeOH + FAME + Palm Oil ที่อุณหภูมิ 35 45 และ 55 องศาเซลเซียส หน่วยเปอร์เซ็นต์โดยโมล

Tie Line No.	feed composition			MeOH-rich phase			Palm Oil-rich phase		
	MeOH (%mass)	FAME (%mass)	Palm Oil (%mass)	MeOH (%mass)	FAME (%mass)	Palm Oil (%mass)	MeOH (%mass)	FAME (%mass)	Palm Oil (%mass)
อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส									
1	88.3176	10.0141	1.6683	95.3177	4.6699	0.0124	78.5927	17.4324	3.9749
2	89.8175	7.6394	2.543	98.7895	1.194	0.0165	61.1754	28.411	10.4136
อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส									
1	88.3226	10.0111	1.6663	97.5732	2.4193	0.0075	68.5933	26.3609	5.0457
2	89.7836	7.6326	2.5838	97.7081	2.2724	0.0195	69.9571	21.3125	8.7304
3	91.367	5.1904	3.4426	99.3781	0.6074	0.0145	56.9434	25.3866	17.67
อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส									
1	88.6634	9.7364	1.6002	96.7845	3.1752	0.0403	71.7676	23.5123	4.7201
2	89.737	7.6337	2.6294	99.6188	0.3511	0.0301	39.8373	45.0357	15.127
3	91.2439	5.277	3.4791	99.2028	0.7785	0.0188	52.6019	28.4131	18.985

ตารางที่ ค.19 ค่า interaction parameters ที่ละลายเข้ากันได้บางส่วน (ฐานแผนภูมิวัฏภาค) ระหว่างน้ำมันไบโอดีเซล (1) กับกลีเซอริน (3)

จากความสัมพันธ์ของแบบจำลองสัมประสิทธิ์กัมมันต์ UNIQUAC และ NRTL.

Temperature		UNIQUAC ¹		UNIQUAC ²		NRTL	
T (°C)	T (K)	a ₁₃ (K)	a ₃₁ (K)	a ₁₃ (K)	a ₃₁ (K)	g ₁₃ -g ₁₁ (J/gmole)	g ₃₁ -g ₃₃ (J/gmole)
35	308.15	521.45	-157.378	771.382	-141.151	14,145	18,283
45	318.15	528.309	-184.527	760.585	-166.513	16,674	12,256
55	328.15	505.68	-167.675	755.602	-154.278	19,192	12,885

ตารางที่ ค.20 ค่า interaction parameters เส้นเชื่อมวัฏภาค ระบบของน้ำมันไบโอดีเซล (1) + เมทานอล (2) + กลีเซอริน (3)

จากความสัมพันธ์ของแบบจำลองสัมประสิทธิ์กัมมันต์ UNIQUAC และ NRTL เมื่อ interaction parameters เป็นอิสระกับอุณหภูมิ

UNIQUAC ¹				UNIQUAC ²				NRTL			
a ₁₂ (K)	a ₂₁ (K)	a ₂₃ (K)	a ₃₂ (K)	a ₁₂ (K)	a ₂₁ (K)	a ₂₃ (K)	a ₃₂ (K)	g ₁₂ -g ₁₁ (J/gmole)	g ₂₁ -g ₂₂ (J/gmole)	g ₃₂ -g ₂₂ (J/gmole)	g ₂₃ -g ₃₃ (J/gmole)
-2,068	537.2	394.3	3,365.90	-2,641	264.5	851.6	3,612.20	-1,062	10,012	4,992	20,008

หมายเหตุ : 1 หมายถึง UNIQUAC เมื่อใช้ r และ q ที่คำนวณจาก UNIFAC-Dortmund

2 หมายถึง UNIQUAC เมื่อใช้ r และ q ที่คำนวณจาก UNIFAC-Dortmund สำหรับเมทานอลและน้ำมันไบโอดีเซล

และใช้ค่า r และ q ของกลีเซอริน โดย Jonsdottir and Klein (1997)



ภาคผนวก ง

บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างการศึกษา

Paper Code: fc005

Solubility curves of FAME + Methanol + Glycerol

Sujitra Doungsri and Terasut Sookkumnerd*

School of Chemical Engineering, Institute of Engineering,

Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, 30000, Thailand

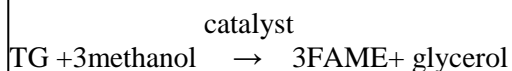
*e-mail: terasut@sut.ac.th

Abstract-Biodiesel, one of cleaner fuels, is produced from renewable resources, such as palm oil and wasted cooking oil. The biodiesels are composed of fatty acid methyl esters (FAME), which can be produced from the transesterification reaction of oils and methanol; the main products are FAME and glycerol. The ternary liquid-liquid equilibrium (LLE) data for the ternary system of FAME + methanol + glycerol including tie lines and binodials were investigated at temperature ranging from 35 °C to 55 °C. The experimental results showed that the binodials change insignificantly with temperature. The LLE data for mutual solubility were also correlated with NRTL and UNIQUAC models. The current work on activity coefficient models for correlating the tie lines are performing and will be reported subsequently.

Keyword: Biodiesel, LLE, Phase Equilibrium, NRTL, UNIQUAC

1. Introduction

Biodiesel is renewable, bio-degradable, and environmentally benign. Biodiesel reduces the emission of toxic gases, such as SO₂, CO₂, and hydrocarbons [1]. Triglyceride (TG) in oil or fat reacts with methanol (MeOH) to produce biodiesel and fatty acid methyl ester (FAME) and releases glycerol:



The most widely used vegetable oils for the production of biodiesel are taken from rape seeds, sunflowers, and soybeans [3]. In Thailand, the most available feedstock is palm oil.

The main route for biodiesel production involves the reaction of triglycerides with excess methanol (generally at a molar ratio of 1:6). This process is also sometimes called methanolysis. Higher temperatures give higher reaction rates, but at atmospheric pressure, the reaction temperature is limited by the boiling point of the alcohol [2].

Knowledge about the phase equilibrium in these systems is essential for better

understanding of the process and improvement of the reaction rate, the selectivity of the desired product, and the separation process for the product mixture [2]. Moreover, simulations for developing new processes for such systems require an activity coefficient model that can adequately describe these multiphase systems. Some authors have used UNIFAC for describing similar systems.

This research shows a phase behavior of liquid-liquid equilibrium, which has also not been investigated in kinetic studies, developing new processes by using an activity coefficient model. In this paper, only the experimental results on the phase behavior in the FAME + MeOH + Glycerol system will be presented. The researchers have used UNIQUAC (with the combinatorial parameters r_i and q_i , estimated by UNIFAC-Dortmund) and the interaction parameter, a_{ij} , obtained from mutual solubility data.

2. Methods

Phase Diagram of FAME+Methanol + Glycerol.

The phase boundary was determined by turbidimetric analysis using the titration method under isothermal conditions. A water

Paper Code: fc005

bath equipped with a temperature controller with in a fluctuation of ± 0.1 C. Measurement procedure includes the following:

2.1. Glycerol-rich phase

Titration of FAME with a microburet into mixtures of glycerol and methanol while stirring with a mechanical agitator. The point, when the mixture changed from transparent to turbid, was considered to be the saturation point of FAME in glycerol + methanol solution. With the volume of FAME used, the amount of FAME solved in the glycerol + methanol solution was calculated. The solubility of FAME was measured in differential compositions of the glycerol + methanol solution. The density of FAME is 0.88 g.cm^{-3} .

2.2. FAME-rich phase

Titration of glycerol into mixtures of FAME + methanol as in procedure 2.1. The solubility of glycerol in the FAME + methanol solutions with different compositions was obtained.

Thermodynamic Correlations

The LLE calculation is basically defined by eq 1.

$$\gamma_i^I x_i^I = \gamma_i^{II} x_i^{II} \quad (1)$$

$$F w_i = F^I w_i^I + F^{II} w_i^{II} \quad (2)$$

γ_i and x_i represent the activity coefficient and mole fraction of component i present in both phases I and II. The NRTL and the UNIQUAC models [4] were then applied in the present study to correlate the LLE data with the material balance shown in eq 2, w_i and F represent the total feed mass fraction of component i and the total mass feed. The binary interaction parameters of the NRTL and UNIQUAC models were calculated by using nonlinear regression analysis. The objective function used for correlating of experimental data was in the following form by eq 3.

$$\sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^3 (x_{ik,cal} - x_{ik,exp})^2 \quad (3)$$

Where x_{cal} and x_{exp} are the calculated and experimental mole fractions and the subscripts i and k are the component and the phase I and II respectively.

3. Results and Discussion

The experimental results are presented in ternary diagrams (concentrations given in weight percent in the Fig.1). Below the dots for each temperature, two liquid phases coexist, while only one liquid phase occurs above the dots. FAME and methanol and glycerol and methanol, are completely mutually soluble, but glycerol and FAME are partially soluble in each other. The solubility of FAME in the glycerol phase is slightly greater than that of glycerol in the FAME phase (Fig. 1). The solubility in the ternary mixture changes insignificantly with temperature in the range from 35°C to 55°C (Fig. 2).

The volume (r) and surface area (q) parameters of the NRTL and UNIQUAC models for each component are listed in Table 1. The r and q found from the UNIFAC-Dortmund [5]. The optimal values of model parameters were determined by minimization from eq 2. The interaction parameters of mutual solubility of the NRTL and UNIQUAC models at 35°C , 45°C and 55°C shown in Table 2.

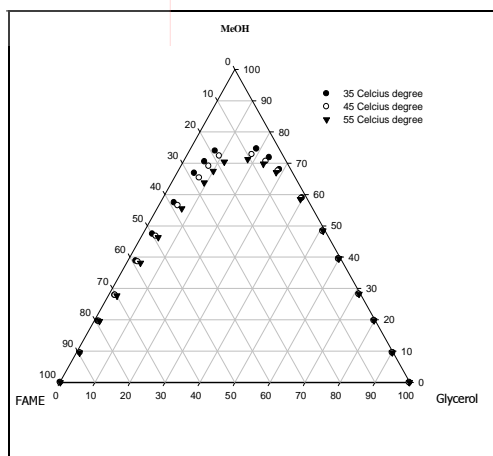


Fig. 1: Phase equilibrium of FAME(1) + MeOH(2) + Glycerol(3) system based on mass fraction.

Paper Code: fc005

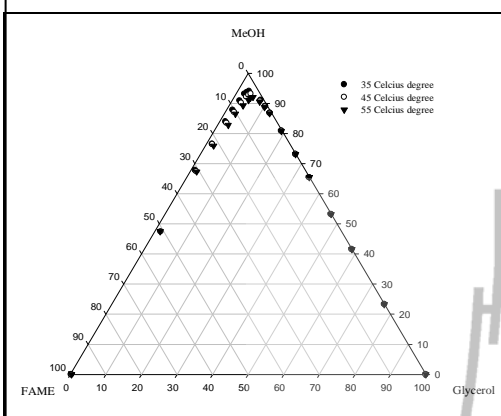


Fig. 2: Phase equilibrium of FAME(1)+MeOH(2)
+Glycerol(3) system based on mole fraction

Table 1. Parameters r_i and q_i for the mutual solubility.

compound	r_i	q_i
FAME (1)	11.3629	13.3311
Glycerol (3)	5.5881	4.4497

Table 2. The interaction parameters of mutual solubility.

T/°C	UNIQUAC		NRTL	
	a_{13}	a_{31}	$g_{13}-g_{11}$	$g_{31}-g_{33}$
	K	K	J/gmole	J/gmole
35	521.45	-157.38	14,145	18,283
45	528.31	-184.53	16,674	12,256
55	505.68	-167.68	19,192	12,885

In the future, the interaction parameters of mutual solubility from Table 2 will be studied to correlated data for the tie line obtained from the experimental data

4. Conclusions

The ternary mixture of FAME, methanol and glycerol shows that the solubility curves change insignificantly with temperature in the range from 35°C to 55°C. The current work on an activity coefficient model, for example, UNIQUAC, are going on to correlate the tie line obtained from the experimental data.

5. Acknowledgements

The authors acknowledge the support of the Suranaree University of Technology for support of Sujitra Doungsri and for research grant.

References

- [1] Hui Zhou, et al., Solubility of Multicomponent Systems in the Biodiesel Production by Transesterification of *Jatropha curcas* L. Oil with Methanol, *J. Chem. Eng. Data* 51(2006) 1130-1135.
- [2] Devender S. Negi, et al., Liquid-Liquid Phase Equilibrium in Glycerol-Methanol-Methyl Oleate and Glycerol-Monoolein-Methyl Oleate Ternary Systems, *Ind. Eng. Chem. Res* 45(10)(2006) 3693-3696.
- [3] Tanja Cerce, et al., Biodiesel-Transesterification of Biological Oils with Liquid Catalysts: Thermodynamic Properties of Oil-Methanol-Amine Mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res* 44(25)(2005) 9535-9541.
- [4] Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., de Azevedo, E. G. (1986). *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. New Jersey: Prentice Hall.
- [5] Jurgen Gmehling, Jiding Li, and Martin Schiller, A Modified UNIFAC Model. 2. Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32(1993) 178-192.
- [6] Mohsen Mosen-Nia and Mahdi. Dargahi, Liquid-Liquid Equilibrium for System of Corn oil + Oleic acid + Methanol or Ethanol at (303.15 and 313.15) K, *J. Chem. Eng. Data* 52(2007) 910-914.
- [7] Ming-Jer Lee, et al., Liquid-liquid equilibria for containing water, methanol, fatty acid methyl esters, and glycerol, *Fluid Phase Equilibria*. 299(2010) 180-190.

ประวัติผู้เขียน

นางสาวสุจิตรา ดวงศรี เกิดเมื่อวันที่ 10 มิถุนายน พ.ศ.2526 ที่หมู่บ้านป่าสักใต้ ตำบลกองนาง อำเภอท่าบ่อ จังหวัดหนองคาย เริ่มการศึกษาระดับประถมศึกษา ที่โรงเรียนบ้านป่าสักใต้ มัธยมศึกษาตอนต้น ที่โรงเรียนท่าบ่อพิทยาคม มัธยมศึกษาตอนปลาย ที่โรงเรียนท่าบ่อ อำเภอท่าบ่อ จังหวัดหนองคาย และสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี (วิศวกรรมเคมี) จากสาขาวิชา วิศวกรรมเคมี สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา เมื่อปี พ.ศ.2550 ขณะศึกษาในระดับปริญญาตรี เป็นผู้นำเดินแอโรบิกให้กับนักศึกษาและบุคลากรของ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ระหว่าง พ.ศ.2545 - 2550 ได้ทำกิจกรรมเพื่อส่วนรวมมากมาย ได้แก่ ชนะเลิศกีฬาเทเบิลเทนนิส ประเภทหญิงเดี่ยว หญิงคู่และคู่ผสม ในการแข่งขันกีฬาวิศวกรรมเคมี สัมพันธ์ ในปี พ.ศ.2548 และ พ.ศ.2549 ณ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ และมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ตามลำดับ ได้ผ่านการปฏิบัติงานหลักสูตรสหกิจศึกษา (Cooperative Education) เป็นระยะเวลา 1 ภาคการศึกษา ระหว่างวันที่ 6 กันยายน - 22 ธันวาคม พ.ศ.2549 ณ บริษัท ปตท. อะโรเมติกส์และการกลั่น จำกัด (มหาชน) และในปี พ.ศ.2550 ได้เข้าศึกษาต่อหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ระหว่าง พ.ศ.2551-2553 ขณะศึกษาระดับปริญญาโท ได้รับทุนผู้ช่วยสอนและผู้ช่วยวิจัยสำหรับนักศึกษาชั้นบัณฑิตศึกษารับผิดชอบรายวิชาพื้นฐานและการคำนวณทางวิศวกรรมเคมี (Basis Principles and Calculations in Chemical Engineering) ของสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ระหว่างศึกษาระดับปริญญาโท ได้เข้าร่วมนำเสนอผลงานวิจัยในการประชุมวิชาการ วิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 18 (18th TICHE Conference 2008) ระหว่างวันที่ 21-22 ตุลาคม พ.ศ.2551 ที่จังหวัดชลบุรี ได้รับทุนและผ่านการปฏิบัติงานจากโครงการ แลกเปลี่ยนนักวิจัยเอเชียตะวันออก (Exchange Program for East Asian Young Researchers (JSPM)) ระหว่างวันที่ 24 สิงหาคม - 22 กันยายน พ.ศ.2552 ณ มหาวิทยาลัยเฮียวโก (University of Hyogo) ประเทศญี่ปุ่น ได้เข้าร่วมนำเสนอผลงานวิจัยใน International Symposium of East Asian Young Scientists Follow-up Program ระหว่างวันที่ 7-8 กันยายน พ.ศ.2552 ณ มหาวิทยาลัยเฮียวโก (University of Hyogo) ประเทศญี่ปุ่น และในเดือนพฤศจิกายน พ.ศ.2554 ได้รับการตอบรับให้นำเสนอผลงานวิจัยในการประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 21 (21st TICHE Conference 2011) ระหว่างวันที่ 10-11 พฤศจิกายน พ.ศ.2554 ที่จังหวัดสงขลา