

รหัสโครงการ SUT7-706-50-12-79



รายงานการวิจัย

สมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมสามองค์ประกอบ
ที่เกี่ยวข้องกับการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล
**Liquid-Liquid Equilibrium of Ternary Mixtures involving
in Biodiesel Production**

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

รหัสโครงการ SUT7-706-50-12-79



รายงานการวิจัย

สมดุลวิภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมสามองค์ประกอบ
ที่เกี่ยวข้องกับการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล

**Liquid-Liquid Equilibrium of Ternary Mixtures involving
in Biodiesel Production**

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

อาจารย์ ดร. ชีระสุด สุขกำเนิด

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

ผู้ร่วมวิจัย

นางสาวสุจิตรา ดวงศรี

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ พ.ศ. 2550

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

กรกฎาคม 2554

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณบริษัทไบโอเอ็นเนอจีพลัส จำกัด ที่ให้ความอนุเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซล กรม
วิทยาศาสตร์บริการที่วิเคราะห์เส้นเชื่อมวัฏภาค และการวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ พ.ศ. 2550



บทคัดย่อ

โครงการวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ที่จะศึกษาสมดุลวิภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมสามองค์ประกอบที่เกี่ยวข้องกับการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล คือ น้ำมันไบโอดีเซล-เมธานอล-กลีเซอริน น้ำมันไบโอดีเซล-เมธานอล-น้ำมันปาล์ม และน้ำมันไบโอดีเซล-น้ำมันปาล์ม-กลีเซอริน จากการทำการทดลองตั้งแต่อุณหภูมิ 35 ถึง 55 องศาเซลเซียสพบว่า น้ำมันไบโอดีเซล-เมธานอล-กลีเซอริน และ น้ำมันไบโอดีเซล-เมธานอล-น้ำมันปาล์ม เป็นสมดุลวิภาคของเหลว-ของเหลวแบบที่ 1 ในขณะที่ น้ำมันไบโอดีเซล-น้ำมันปาล์ม-กลีเซอริน เป็นสมดุลวิภาคของเหลว-ของเหลวแบบที่ 2 โดยเส้นโค้งการละลายเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิอย่างไม่มีนัยสำคัญ

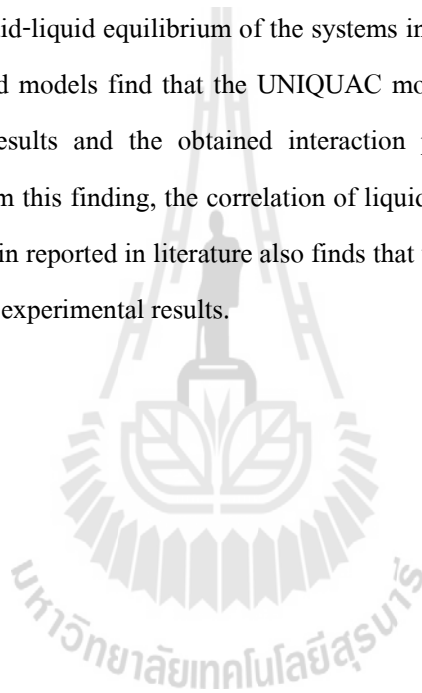
การศึกษาความสัมพันธ์สมดุลวิภาคของเหลว-ของเหลวโดยการใช้แบบจำลองสัมประสิทธิ์กัมมันต์ UNIQUAC NRTL และ UNIFAC-Dortmund พบว่า แบบจำลอง UNIQUAC ให้ผลการคำนวณที่ใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการทดลองมากที่สุดโดยค่า Interaction parameter ที่ได้ไม่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ เพื่อยืนยันผลการศึกษา การศึกษาความสัมพันธ์สมดุลวิภาคของน้ำมันไบโอดีเซลจากสบู่ดำ-เมธานอล-กลีเซอริน โดยใช้แบบจำลอง UNIQUAC NRTL และ UNIFAC-Dortmund พบว่า แบบจำลอง UNIQUAC ให้ค่าที่ใกล้เคียงกับผลที่ได้จากการทดลองมากที่สุดเช่นกัน



ABSTRACT

This research project aims to study the liquid-liquid equilibrium (LLE) of ternary mixtures that are related to biodiesel production. The systems of biodiesel-methanol-glycerin, of biodiesel-methanol-palm oil and of biodiesel-palm oil-glycerin were investigated at the temperature ranging from 35 to 55°C. From the experiment, it is found that the systems of biodiesel-methanol-glycerin and of biodiesel-methanol-palm oil are type 1 LLE and the systems of biodiesel-palm oil-glycerin are type 2 LLE and the solubility curves change insignificantly with temperatures.

The correlation of liquid-liquid equilibrium of the systems investigated with the UNIQUAC, NRTL and UNIFAC-Dortmund models find that the UNIQUAC model gives the closest calculated values to the experimental results and the obtained interaction parameters are independent of temperature. In order to confirm this finding, the correlation of liquid-liquid equilibrium of biodiesel from *Jatropha*-methanol-glycerin reported in literature also finds that the UNIQUAC model yields the closest calculated values to the experimental results.



สารบัญ

| | หน้า |
|---|------|
| กิตติกรรมประกาศ | ก |
| บทคัดย่อภาษาไทย | ข |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ | ค |
| สารบัญ | ง |
| สารบัญตาราง | จ |
| สารบัญภาพ | ฉ |
| บทที่ 1 บทนำ | |
| ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย | 1 |
| วัตถุประสงค์ของการวิจัย | 3 |
| ขอบเขตของการวิจัย | 3 |
| ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย | 4 |
| บทที่ 2 การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง | |
| การศึกษาสมดุลวิภาคของของผสมสามองค์ประกอบที่เกี่ยวข้องกับการผลิต น้ำมันไบโอดีเซล..... | 5 |
| ชนิดสมดุลวิภาคของเหลว-ของเหลว ของของผสมสามองค์ประกอบ | 6 |
| การประมาณการค่าคงที่ของแบบจำลองสัมประสิทธิ์กัมมันต์สำหรับสมดุล วิภาคของเหลว-ของเหลว..... | 9 |
| บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย | |
| ตัวแปรที่ทำการวิจัย | 14 |
| วิธีการเก็บรวบรวมข้อมูล | 14 |
| วิธีวิเคราะห์ข้อมูล | 16 |
| บทที่ 4 ผลการวิเคราะห์ข้อมูล | |
| ผลการทดลอง | 20 |
| อภิปรายผล | 26 |
| บทที่ 5 บทสรุป | |
| สรุปผลการวิจัย | 42 |

| | |
|-----------------------|----|
| ข้อเสนอแนะ | 42 |
| บรรณานุกรม | 44 |
| ภาคผนวก | 46 |
| ประวัติผู้วิจัย | 53 |



สารบัญรูป

| รูปที่ | หน้า |
|---|------|
| 2.1 ชนิดของแผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมสามองค์ประกอบ | 8 |
| 2.2 แผนภูมิสมมูลของระบบของเหลว 3 ชนิด แบบที่ 1..... | 9 |
| 4.1 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมน้ำมัน ไบโอดีเซล-เมธานอล-กลีเซอริน ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยโมล..... | 19 |
| 4.2 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมน้ำมัน ไบโอดีเซล-เมธานอล-กลีเซอริน ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยโมล..... | 20 |
| 4.3 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมน้ำมัน ไบโอดีเซล-เมธานอล-กลีเซอริน ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยโมล..... | 21 |
| 4.4 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมน้ำมัน ไบโอดีเซล-เมธานอล-น้ำมันปาล์ม ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยน้ำหนัก..... | 22 |
| 4.5 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมน้ำมัน ไบโอดีเซล-เมธานอล-น้ำมันปาล์ม ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยน้ำหนัก..... | 22 |
| 4.6 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมน้ำมัน ไบโอดีเซล-น้ำมันปาล์ม-กลีเซอริน ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยน้ำหนัก..... | 23 |
| 4.7 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมน้ำมัน ไบโอดีเซล-น้ำมันปาล์ม-กลีเซอริน ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยน้ำหนัก..... | 24 |
| 4.8 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมน้ำมัน ไบโอดีเซล-น้ำมันปาล์ม-กลีเซอริน ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยน้ำหนัก..... | 25 |
| 4.9 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมน้ำมัน ไบโอดีเซล-เมธานอล-กลีเซอริน ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยโมล..... | 27 |
| 4.10 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมน้ำมัน ไบโอดีเซล-เมธานอล-กลีเซอริน ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยโมล..... | 28 |
| 4.11 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมน้ำมัน ไบโอดีเซล-เมธานอล-กลีเซอริน ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบผลการทดลองกับผลการคำนวณ แสดงเป็นสัดส่วนโดยโมล..... | 29 |

สารบัญรูป(ต่อ)

| รูปที่ | หน้า |
|--|------|
| 4.12 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมน้ำมัน ไบ โอดีเซล-เมธานอล-กลีเซอริน ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยโมล..... | 30 |
| 4.13 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมน้ำมัน ไบ โอดีเซล-เมธานอล-กลีเซอริน ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยโมล..... | 31 |
| 4.14 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมน้ำมัน ไบ โอดีเซล-เมธานอล-กลีเซอริน ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบผลการทดลองกับผลการคำนวณ แสดงเป็นสัดส่วน โดยโมล..... | 31 |
| 4.15 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมน้ำมัน ไบ โอดีเซล Jatropha-เมธานอล-กลีเซอริน ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยโมล..... | 33 |
| 4.16 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมน้ำมัน ไบ โอดีเซล Jatropha-เมธานอล-กลีเซอริน ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยโมล..... | 33 |
| 4.17 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมน้ำมัน ไบ โอดีเซล Jatropha-เมธานอล-กลีเซอริน ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยโมล..... | 34 |
| 4.18 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมน้ำมัน ไบ โอดีเซล Jatropha-เมธานอล-กลีเซอริน ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยโมล..... | 34 |
| 4.19 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมน้ำมัน ไบ โอดีเซล-เมธานอล-น้ำมันปาล์ม ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบผลการทดลองกับผลการคำนวณ แสดงเป็นสัดส่วนโดยน้ำหนัก..... | 36 |
| 4.20 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมน้ำมัน ไบ โอดีเซล-เมธานอล-น้ำมันปาล์ม ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบผลการทดลองกับผลการคำนวณ แสดงเป็นสัดส่วนโดยน้ำหนัก..... | 36 |
| 4.21 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมน้ำมัน ไบ โอดีเซล-น้ำมันปาล์ม-กลีเซอริน ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส และเส้นเชื่อมวิภูภาคจากการคำนวณ แสดงเป็นสัดส่วนโดยน้ำหนัก..... | 38 |

สารบัญรูป(ต่อ)

| รูปที่ | หน้า |
|--|------|
| 4.22 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมน้ำมันไบโอดีเซล-น้ำมันปาล์ม-กลีเซอริน ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส และเส้นเชื่อมวิภูภาคจากการคำนวณ แสดงเป็นสัดส่วน โดยน้ำหนัก..... | 39 |
| 4.23 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมน้ำมันไบโอดีเซล-น้ำมันปาล์ม-กลีเซอริน ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส และเส้นเชื่อมวิภูภาคจากการคำนวณ แสดงเป็นสัดส่วน โดยน้ำหนัก..... | 40 |

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย

ในการออกแบบและควบคุมกระบวนการผลิต (Processes) และ/หรือ อุปกรณ์ในปฏิบัติการเฉพาะหน่วย (Unit operations) ที่เกี่ยวข้องกับวิศวกรรมเคมี ข้อมูลทางด้านอุณหพลศาสตร์เคมี (Chemical engineering thermodynamics) โดยเฉพาะอย่างยิ่งข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับสารละลาย (Solution thermodynamics) และสมดุลระหว่างวัฏภาค (Phase equilibrium) มีความสำคัญอย่างยิ่งยวด การขาดข้อมูลเหล่านี้ อาจทำให้ กระบวนการผลิต และ/หรือ ปฏิบัติการเฉพาะหน่วยไม่มีประสิทธิภาพ หรือไม่สามารถควบคุมกระบวนการผลิตเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณสมบัติตามต้องการได้ จากนโยบายของทางรัฐบาลที่มุ่งเน้นการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มจึงทำให้ข้อมูลทางด้านอุณหพลศาสตร์เคมีของน้ำมันไบโอดีเซล, น้ำมันปาล์ม, กลีเซอรินและสารเคมีอื่นๆที่ใช้ในการผลิต และ/หรือ เป็นผลพลอยได้จากการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล มีความสำคัญในการออกแบบ และ/หรือ ควบคุมกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลให้มีประสิทธิภาพสูงสุดและได้น้ำมันไบโอดีเซลที่มีคุณภาพตามต้องการ

ข้อมูลทางด้านอุณหพลศาสตร์เคมีของน้ำมันไบโอดีเซล, น้ำมันปาล์ม, กลีเซอรินและสารเคมีอื่นๆที่ใช้ในการผลิต และ/หรือ เป็นผลพลอยได้จากการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล มีความสำคัญต่อการออกแบบ และ/หรือ การควบคุมกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลดังนี้

1.1.1 การสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ (Mathematical model) สำหรับปฏิกริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันระหว่างน้ำมันปาล์มและเมธานอลเพื่อใช้ในการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล เนื่องจากปฏิกริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันที่ใช้ในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลโดยทั่วไปเป็นปฏิกริยาเคมีที่ไม่ได้เป็นเนื้อเดียวกัน (Heterogeneous reaction) เนื่องจากสารตั้งต้น (น้ำมันปาล์มและเมธานอล) ตลอดจนผลิตภัณฑ์ (กลีเซอรินและน้ำมันไบโอดีเซล) ไม่ละลายเข้าด้วยกัน (Partially miscible) ดังนั้นแบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับปฏิกริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันที่ใช้ในการอธิบายและออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการดำเนินปฏิกริยาจำเป็นจะต้องมีข้อมูลทางการถ่ายเทมวลระหว่างวัฏภาค (Interfacial mass transfer) ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์เคมี (Kinetics) และข้อมูลทางอุณหพลศาสตร์เคมี ในขณะที่ผู้วิจัยได้ศึกษาและรายงานข้อมูลทางจลนพลศาสตร์เคมีของปฏิกริยา ทรานส์เอสเตอริฟิเคชันระหว่างน้ำมันปาล์มและเมธานอลไว้แล้ว (Chuhaymak and Sookkumnerd, 2005) ไม่ปรากฏว่าได้มีผู้ใดศึกษาและรายงานข้อมูลทางอุณหพลศาสตร์เคมีของของผสมที่เกี่ยวข้องกับปฏิกริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันไว้อย่างครบถ้วน (Chiu et al., 2005) ดังนั้นข้อมูลทางอุณหพลศาสตร์

ที่จะได้เมื่อสิ้นสุดโครงการนี้จะเป็นประโยชน์ต่อการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน อนึ่ง การศึกษาการถ่ายเทมวลระหว่างวัฏภาคที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันจะดำเนินการภายหลัง

1.1.2 การแยกชั้นน้ำมันไบโอดีเซล-กลีเซอริน และการล้างน้ำมันไบโอดีเซลด้วยน้ำ โดยปกติข้อมูลทางอุณหพลศาสตร์เคมีของสมดุลระหว่างวัฏภาคของเหลว-ของเหลว (Liquid-Liquid Equilibrium หรือ LLE) จะถูกใช้ในการออกแบบปฏิบัติการเฉพาะหน่วยในการแยกชั้นและการล้าง (Treyball, 1981) ดังนั้น ข้อมูลทางด้านอุณหพลศาสตร์เคมีของสารเคมีที่เกี่ยวข้องกับการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจะเป็นประโยชน์ต่อการออกแบบปฏิบัติการเฉพาะหน่วยสำหรับการแยกชั้นและล้างน้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตได้

1.1.3 การกลั่นแยกเมธานอลออกจากน้ำมันไบโอดีเซลและการกลั่นแยกเมธานอลออกจากกลีเซอริน โดยปกติการออกแบบ และ/หรือ ควบคุมการกลั่นจะต้องใช้ข้อมูลทางอุณหพลศาสตร์ของสมดุลระหว่างของเหลวและไอ (Vapor-Liquid Equilibrium) ในการกลั่นแยกเมธานอล ออกจากน้ำมันไบโอดีเซลและออกจากกลีเซอรินนั้น โดยปกติจะทำการกลั่นแยกภายใต้สภาวะสูญญากาศ (Vacuum) ดังนั้น สารละลายในวัฏภาคไอ (Vapor phase) สามารถอนุโลมให้มีการประพฤติตัวแบบแก๊สอุดมคติ (Ideal gas) ได้ แต่สารละลายในวัฏภาคของเหลว (Liquid phase solution) จำเป็นที่จะต้องศึกษาด้วยสัมประสิทธิ์กัมมันต์ (Activity coefficient) และอัตราส่วนโดยโมล (mole fraction) ของสารเคมีในวัฏภาคไอและของเหลว ณ จุดสมดุลสามารถหามาได้จากสมการ

$$\gamma_i x_i f_i^0 = y_i P \quad (1-1)$$

โดยที่ γ_i คือสัมประสิทธิ์กัมมันต์ของสาร i ในสารละลายของเหลว, x_i คืออัตราส่วนโดย โมลของสาร i ในสารละลายของเหลว, y_i คืออัตราส่วนโดย โมลของสาร i ในสารละลายไอ, f_i^0 คือฟูกาซิตีของสาร i ในสภาวะของเหลว, และ P คือ ความดัน ดังนั้น ข้อมูลเกี่ยวกับสัมประสิทธิ์กัมมันต์ที่จะได้จากข้อเสนอโครงการวิจัยนี้จะเป็นประโยชน์ต่อการออกแบบและ/หรือ ควบคุมอุปกรณ์ปฏิบัติการเฉพาะหน่วยที่ใช้ในการกลั่นแยกเมธานอลและกลีเซอริน

โดยสรุป ข้อมูลทางด้านอุณหพลศาสตร์เคมีที่จะได้จากโครงการนี้เมื่อสิ้นสุดโครงการ จะเป็นประโยชน์ต่อการสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ (Mathematical model) สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันระหว่างน้ำมันปาล์มและเมธานอล เป็นประโยชน์ต่อการออกแบบและควบคุมปฏิบัติการเฉพาะหน่วยที่ใช้ในการแยกชั้นและการล้างน้ำมันไบโอดีเซลด้วยน้ำหลังจากเสร็จสิ้น

ปฏิกิริยา และเป็นประโยชน์ต่อการกลั่นเมธานอลออกจากน้ำมันไบโอดีเซล ฯลฯ ดังได้กล่าวมาแล้วข้างต้น

ทั้งนี้ ในโครงการวิจัยนี้ ผู้วิจัยจะทำการทดลองเพื่อศึกษาสมดุลของเหลว-ของเหลวของของผสมกลีเซอริน-เมธานอล-น้ำมันปาล์ม, กลีเซอริน-เมธานอล-น้ำมันไบโอดีเซล, และ กลีเซอริน-น้ำมันปาล์ม-น้ำมันไบโอดีเซล จากนั้น ผู้วิจัยนำผลการทดลองที่ได้มาคำนวณหาสัมประสิทธิ์กิจกรรม และนำสัมประสิทธิ์กิจกรรมที่คำนวณได้ไปใช้ในการหาค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ในแบบจำลองสำหรับสัมประสิทธิ์กิจกรรม อาทิ UNIQUAC และ NRTL ต่อไป รวมถึงการเปรียบเทียบกับผลการทำนายโดยใช้แบบจำลองสัมประสิทธิ์กิจกรรม UNIFAC-Dortmund

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 1.2.1 เพื่อศึกษาสมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของสารเคมีที่เกี่ยวข้องกับการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล
- 1.2.2 เพื่อศึกษาแบบจำลองของสัมประสิทธิ์กิจกรรม (Activity coefficient) ของของผสมของสารเคมีที่เกี่ยวข้องกับการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล
- 1.2.3 เพื่อหาค่าพารามิเตอร์ของแบบจำลองสำหรับสัมประสิทธิ์กิจกรรม
- 1.2.4 เพื่อประยุกต์ใช้แบบจำลองของสัมประสิทธิ์กิจกรรมในการออกแบบกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล โดยเฉพาะในขั้นตอนของการดำเนินการปฏิกิริยาทรานเอสเตอริฟิเคชัน (Transesterification reaction) การแยกชั้น (Phase separation) และการล้าง

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

โครงการวิจัยนี้มีขอบเขตที่จะศึกษาสถานะสมดุลของเหลว-ของเหลว (Liquid-liquid equilibrium) ของของผสมสามองค์ประกอบที่ประกอบด้วยสารเคมีที่เกี่ยวข้องกับการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล อาทิ เอสเตอ์ของกรดไขมัน ไตรกลีเซอไรด์ เมธานอล และ กลีเซอริน ที่อุณหภูมิระหว่าง 25 องศาเซลเซียส ถึง 55 องศาเซลเซียส ทั้งนี้ จากผลการทดลองดังกล่าวจะถูกนำไปใช้ในการหาแบบจำลองที่เหมาะสมสำหรับสัมประสิทธิ์กิจกรรม (Activity Coefficient) และค่าพารามิเตอร์ที่สอดคล้องกับแบบจำลองนั้นๆ

อนึ่ง ข้อเสนอที่ได้จากโครงการวิจัยนี้ สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการออกแบบและปรับปรุงปฏิบัติการเฉพาะหน่วย (Unit operations) ที่ใช้ในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล อาทิ เครื่องปฏิกรณ์ (Reactor) การ

แยกชั้น (Phase separator) การกลั่นสุญญากาศเพื่อแยกเมธานอล (Vacuum distillation) และการล้าง (Washing) เป็นต้น

1.4 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย

1.4.1 เป็นองค์ความรู้ในการวิจัยต่อไป ข้อมูลทางอุณหพลศาสตร์เคมีที่จะได้จากโครงการวิจัยนี้จะเป็นสิ่งจำเป็นที่จะต้องใช้ในการศึกษาจลนพลศาสตร์เคมีของปฏิกิริยาทรานเอสเตอริฟิเคชันในกรณีที่สารตั้งต้นไม่ได้เป็นเนื้อเดียวกัน (Heterogeneous transesterification reaction) ในกรณีนี้ ข้อมูลทางอุณหพลศาสตร์เคมีจะเป็นประโยชน์ต่อการคำนวณความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่อยู่ในทั้งสองวัฏภาคซึ่งเป็นข้อมูลที่สำคัญอย่างยิ่งยวดในการศึกษาจลนพลศาสตร์เคมีของปฏิกิริยาทรานเอสเตอริฟิเคชันในกรณีที่สารตั้งต้นไม่ได้เป็นเนื้อเดียวกัน

1.4.2 เพิ่มประสิทธิภาพในการผลิต ข้อมูลทางอุณหพลศาสตร์เคมีที่จะได้จากโครงการวิจัยนี้จะทำให้การออกแบบและควบคุมอุปกรณ์ปฏิบัติการเฉพาะหน่วย (Unit operation) ที่ใช้ในกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลมีประสิทธิภาพมากขึ้น

บทที่ 2

การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

2.1 การศึกษาสมมูลวิทยาของของผสมสามองค์ประกอบที่เกี่ยวข้องกับการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล

โดยปกติ ข้อมูลทางด้านอุณหพลศาสตร์เคมีเป็นสิ่งที่จำเป็นสำหรับการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์สำหรับการดำเนินปฏิกิริยาที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน หรือ Heterogeneous reaction (Doraiswamy, 2001) และออกแบบอุปกรณ์สำหรับการปฏิบัติการเฉพาะหน่วย (McCabe et al., 2001; Treyball, 1981) ทั้งนี้ สำหรับการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลข้อมูลทางอุณหพลศาสตร์ทางเคมีของสารเคมีที่เกี่ยวข้องจะเป็นประโยชน์ต่อการทำนายอัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน และการออกแบบอุปกรณ์ที่ใช้ในการล้าง, การแยกชั้น และการกลั่นแยกเมธานอลและกลีเซอริน ดังได้กล่าวไว้แล้วในส่วนของความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำวิจัย

จากการทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลพบว่า แบบจำลอง NRTL (Zhang et al. 2003a), UNIQUAC (Zhang et al. 2003a; Zhang et al. 2003b; Malinoski, 2001), Wilson (Chiu et al., 2005) และ UNIFAC (Suppes and Dasari, 2003; Malinowski, 2001) ถูกใช้ในการศึกษาและ/หรือออกแบบกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล อย่างไรก็ตาม ยังไม่เคยมีการเปรียบเทียบผลการทำนายที่ได้จากแบบจำลองต่างๆกับผลการทดลองจริง โดยค่าพารามิเตอร์ต่างๆของแบบจำลอง NRTL และ UNIQUAC ที่ใช้ในการคำนวณล้วนมาจากการประมาณการด้วย Software ทางด้าน Process simulation อาทิ HYSIS เท่านั้น จากการทบทวนวรรณกรรมเพิ่มเติมพบว่า มีเพียงบทความของ Chiu และคณะ (Chiu et al., 2005) ที่ได้ทำการศึกษาสัมประสิทธิ์กัมมันต์ของสารละลายสององค์ประกอบ (Binary mixture) เมธานอล-น้ำมันไบโอดีเซล และ เมธานอล-กลีเซอริน ที่ 100°C และ 120°C และหาค่าพารามิเตอร์สำหรับใช้ในแบบจำลอง Wilson เพื่อใช้ในการอธิบายสัมประสิทธิ์กัมมันต์ในสารละลายสององค์ประกอบ อย่างไรก็ตาม บทความของ Chiu และคณะ มีข้อบกพร่องที่สำคัญสองประการ กล่าวคือ 1) ไม่มีข้อมูลการทดลองที่ 25°C-60°C ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิที่โดยปกติใช้ในการดำเนินปฏิกิริยา, การแยกชั้น และการล้าง และ 2) แบบจำลอง Wilson ไม่สามารถใช้ในกรณีที่สารเคมีเมื่อผสมกันแล้วจะแยกออกเป็นวัฏภาคของเหลว 2 วัฏภาค ดังเช่นในกรณีของของผสม 3 องค์ประกอบ กลีเซอริน-เมธานอล-น้ำมันปาล์ม, กลีเซอริน-เมธานอล-น้ำมันไบโอดีเซล, และ กลีเซอริน-น้ำมันปาล์ม-น้ำมันไบโอดีเซลได้ (Prausnitz et al., 1986)

ดังนั้น ผู้วิจัยเชื่อว่า เมื่อข้อเสนอโครงการวิจัยนี้สำเร็จลุล่วง จะมีข้อมูลทางอุณหพลศาสตร์เคมีในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 25 องศาเซลเซียส ถึง 55 องศาเซลเซียส ที่เป็นประโยชน์ต่อการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ และอุปกรณ์ปฏิบัติการเฉพาะหน่วยที่ใช้ในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล อาทิ พารามิเตอร์ที่ใช้ในแบบจำลอง UNIQUAC และ NRTL รวมถึงการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการทำนายสภาวะสมดุลวัฏภาคด้วย UNIFAC-Dortmund อันจะส่งผลให้โรงงานน้ำมันไบโอดีเซลที่ใช้ข้อมูลอุณหพลศาสตร์เคมีนี้ในการออกแบบมีประสิทธิภาพที่ดีขึ้น

2.2 ชนิดสมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลว ของของผสมสามองค์ประกอบ

วัฏภาค หมายถึงส่วนหนึ่งของระบบที่มีความเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneous) โดยตลอด และแยกออกจากวัฏภาคอื่นๆ ของระบบโดยขอบเขตระหว่างกันที่เรียกว่าพื้นผิวระหว่างภาค (interface) วัฏภาคจึงอาจหมายถึง ก๊าซ ของเหลว สารละลาย หรือของแข็งที่เป็นเนื้อเดียวกัน

กระบวนการอุตสาหกรรมหลายประเภทเกี่ยวข้องกับระบบสามองค์ประกอบ เช่น กระบวนการสกัด (extraction) กระบวนการล้าง (leaching) กระบวนการตกผลึก (crystallization) และ กระบวนการกลั่น (distillation) ในหัวข้อนี้จะกล่าวแยกเป็นสองหัวข้อคือ ระบบที่มีของแข็งเป็นตัวถูกละลายในตัวทำละลาย 2 ชนิด กับระบบที่มีของเหลวเป็นทั้งตัวทำละลายและตัวถูกละลาย ซึ่งจะกล่าวรายละเอียดในหัวข้อหลังเพื่อแสดงความสัมพันธ์กับงานที่ต้องใช้

ระบบของเหลว 3 ชนิด (Ternary liquid system) เป็นระบบที่พบบ่อยในกระบวนการอุตสาหกรรมซึ่งนำตัวทำละลายชนิดหนึ่งมาสกัดตัวถูกละลายที่เป็นของเหลวที่ละลายในสารละลายของตัวทำละลายอีกชนิดหนึ่ง ตัวทำละลายทั้ง 2 นี้ จะละลายในกันและกันได้น้อยมาก หรือไม่ละลายเลย จึงเรียกระบบนี้ว่า ระบบของเหลว 3 ชนิด ส่วนกระบวนการสกัดเรียกว่า การสกัดของเหลวด้วยของเหลว (liquid – liquid extraction)

ระบบของเหลว 3 ชนิดที่ประกอบด้วยองค์ประกอบ A, B และ C แสดงสมดุลของการอยู่ร่วมกันขององค์ประกอบทั้ง 3 แตกต่างกันไป 4 แบบ ขึ้นอยู่กับการละลายในกันและกัน ดังนี้

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

| | |
|-------------------|---|
| แบบที่ 3 (Type 3) | A และ B B และ C และ A และ C ต่างละลายในกันและกันได้บ้าง |
| แบบที่ 4 (Type 4) | ทั้ง A, B และ C ต่างละลายในกันและกันได้หมด |

แผนภูมิสมมูลของระบบของเหลว 3 ชนิด แบบต่างๆ แสดงในรูปที่ 2.1 ก) – ง)
เมื่อ A คือตัวถูกละลาย B คือตัวทำละลายราฟไฟเนต และ C คือตัวทำละลายเอ็กซ์แทรก

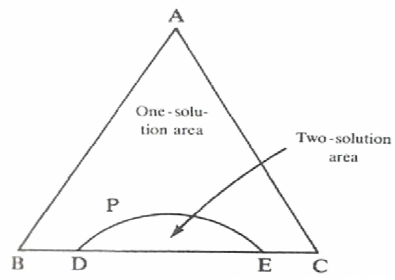
รูปที่ 2.1 ก) เป็นแบบที่ 1 ซึ่งเป็นแบบที่พบกันมากที่สุด และสามารถนำมาใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมในกระบวนการสกัดของเหลวด้วยของเหลวได้มากที่สุด เช่น ระบบคลอโรฟอร์ม – น้ำ – กรดอะซิติก ระบบเบนซีน – เอทานอล – น้ำ ระบบทอลูอิน – น้ำ – กรดอะซิติก และระบบไอโซโพรพิลอีเทอร์ – น้ำ – กรดอะซิติก เป็นต้น เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น การละลายในกันและกันจะเพิ่มขึ้น เส้นโค้งค่าการละลายจึงลดต่ำลง พื้นที่ใต้เส้นโค้งค่าการละลายซึ่งแสดงถึงระบบสองวัฏภาคจึงลดลงด้วยจนถึงอุณหภูมิหนึ่ง T_c การละลายของ A, B และ C จะสมบูรณ์หมดที่ส่วนประกอบ G เรียกว่า ส่วนประกอบสารละลายวิกฤต และ T_c คือ อุณหภูมิสารละลายวิกฤต

รูปที่ 2.1 ข) เป็นแบบที่ 2 เช่นระบบนอร์มัลเฮปเทน-เมทิลไซโคลเฮกเซน-น้ำ การละลายของ A ใน B และของ B ใน C ไม่สูงมากนัก เส้นโค้งค่าการละลายจึงแยกจากกัน ในระบบที่การละลายของ A ใน B และของ B ใน C ค่อนข้างสูง เส้นโค้งค่าการละลายจะรวมเข้าด้วยกันกลายเป็นบริเวณเดียวกัน การละลายเช่นนี้ อาจได้จากระบบขององค์ประกอบเช่นเดียวกัน แต่เพิ่มอุณหภูมิทำให้การละลายดีขึ้น

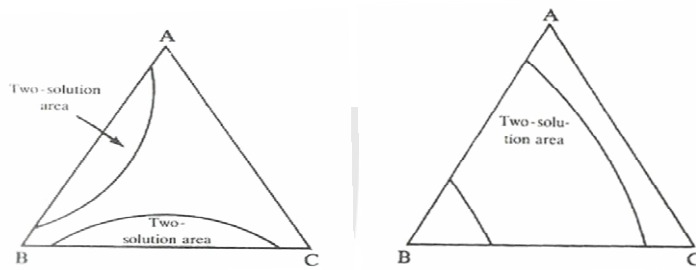
รูปที่ 2.1 ค) แสดงแบบที่ 3 ซึ่งไม่ค่อยพบ บริเวณที่มีการละลายในกันและกันหมด มีวัฏภาคเดียวคือ บริเวณตรงกลาง

รูปที่ 2.1 ง) แสดงแบบที่ 4 นั่นคือไม่ปรากฏเส้นค่าการละลายของเหลวทั้ง 3 ชนิด รวมตัวเป็นเนื้อเดียวกันหมดในทุกๆ อัตราส่วน ระบบนี้แยกได้โดยการกลั่นเท่านั้น

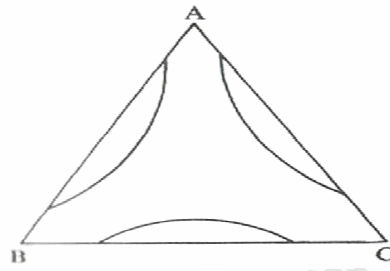
เนื่องจากระบบของเหลว 3 ชนิด แบบที่ 1 (Type 1) เป็นแบบที่พบกันมากที่สุด รองลงมาจึงเป็นแบบที่ 2 ดังนั้น จึงขอนำมาเป็นตัวอย่างเพื่อใช้อธิบายแผนภูมิสมมูลของระบบของเหลว 3 ชนิด โดยละเอียดต่อไป



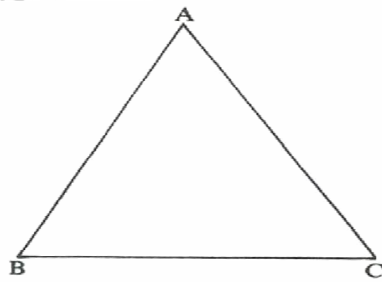
(ก) Type 1



(ข) Type 2

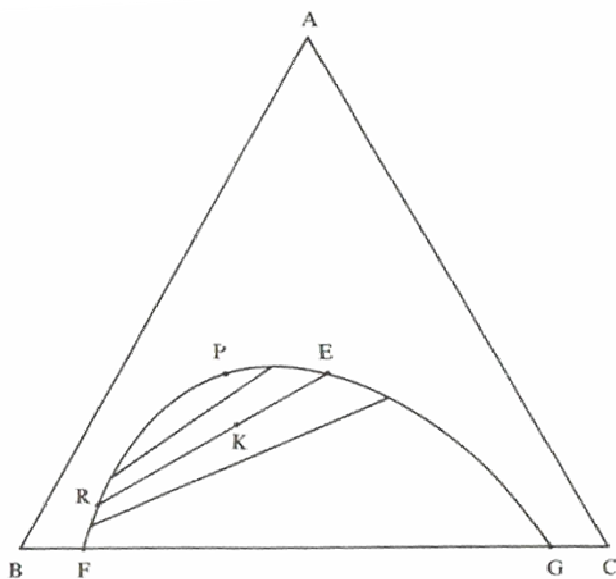


(ค) Type 3



(ง) Type 4

รูป 2.1 ชนิดของแผนภูมิวิภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมสามองค์ประกอบ



รูปที่ 2.2 แผนภูมิสมมูลของระบบของเหลว 3 ชนิด แบบที่ 1

เมื่อ A คือตัวถูกละลาย B คือตัวทำละลายราฟไฟเนต และ C คือตัวทำละลายเอกซ์แทรก

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

2.3 การประมาณการค่าคงที่ของแบบจำลองสัมประสิทธิ์กัมมันต์สำหรับสมดุลวัฏภาคของเหลวของเหลว

ณ จุดสมดุลกายภาพระหว่างสองวัฏภาค ทั้งสองวัฏภาคต้องมีศักย์เคมี (Chemical potential) ที่เท่ากัน (Smith et al., 2001) หรือ

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

เมื่อ μ_i^N คือ ศักย์เคมีของสาร i ในวัฏภาค N

สมการ (2-1) สามารถเขียนในรูปฟูกาซิตี (Fugacity) ได้ว่า (Smith et al., 2001)

$$\begin{aligned}\hat{f}_A^1 &= \hat{f}_A^2 \\ \hat{f}_B^1 &= \hat{f}_B^2 \\ \hat{f}_C^1 &= \hat{f}_C^2\end{aligned}\quad (2-2)$$

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

ทั้งนี้ ฟูกาซิตีสามารถแสดงผลคูณของสัมประสิทธิ์กัมมันต์ (Activity coefficient) สัดส่วนโมล (Mole fraction) และความดันไอ ดังแสดงในสมการที่ (2-3)

$$\begin{aligned}\gamma_A^1 x_A^1 P_A^{sat} &= \gamma_A^2 x_A^2 P_A^{sat} \\ \gamma_B^1 x_B^1 P_B^{sat} &= \gamma_B^2 x_B^2 P_B^{sat} \\ \gamma_C^1 x_C^1 P_C^{sat} &= \gamma_C^2 x_C^2 P_C^{sat}\end{aligned}\quad (2-3)$$

หรือ

$$\begin{aligned}\gamma_A^1 x_A^1 &= \gamma_A^2 x_A^2 \\ \gamma_B^1 x_B^1 &= \gamma_B^2 x_B^2 \\ \gamma_C^1 x_C^1 &= \gamma_C^2 x_C^2\end{aligned}\quad (2-4)$$

เมื่อ γ_i^N คือ สัมประสิทธิ์กัมมันต์ของสาร i ในวัฏภาค N x_i^N คือ สัดส่วนโดยโมลของสาร i ในวัฏภาค N และ P_i^{sat} คือ ความดันไอของสาร i ในสภาวะสารบริสุทธิ์ ณ อุณหภูมิเดียวกัน

ทั้งนี้ สัมประสิทธิ์กัมมันต์ของสารสามารถหาจากการทดลอง แบบจำลองสัมประสิทธิ์กัมมันต์และการหาค่าพารามิเตอร์สำหรับแบบจำลองจากผลการทดลอง

ในการวิจัยนี้ ผู้วิจัยใช้แบบจำลองสัมประสิทธิ์กัมมันต์ที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย 2 ชนิด คือ

2.3.1. แบบจำลอง NRTL (Non-random two liquid model) โดยอาศัยความคิดพื้นฐานของ Wilson พลังงานกิบส์ส่วนเกิน (Excess Gibbs Energy) หรือ G^E สามารถแสดง (Prausnitz et al., 1986) ดังสมการ (2-5)

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_{i=1}^m x_i \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} \quad (2-5)$$

เมื่อ G^E คือ พลังงานกิบส์ส่วนเกิน R คือ ค่าคงที่ของก๊าซ T คือ อุณหภูมิ x_i คือ สัดส่วนโมลของสาร i m คือ จำนวนของสารในระบบ และ

$$\begin{aligned} G_{ji} &= \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \\ \tau_{ji} &= \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \\ \alpha_{ji} &= \alpha_{ij} \end{aligned} \quad (2-6)$$

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

จากสมการ (2-5) สัมประสิทธิ์กัมมันต์สามารถหาได้จากการหาค่าอนุพันธ์เทียบกับจำนวนโมลของสาร i ซึ่งจะได้ (Prausnitz et al., 1986)

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} + \sum_{j=1}^m \frac{G_{ij} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_{r=1}^m \tau_{rj} G_{rj} x_r}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \right] \quad (2-7)$$

อนึ่ง ในทางปฏิบัติพารามิเตอร์ α_{ji} จะถูกกำหนดให้มีค่าใกล้เคียงกับคู่ของสารที่มีโครงสร้างทางเคมีคล้ายคลึงกันและ τ_{ji} จะหาจากการเปรียบเทียบค่าที่ได้จากการคำนวณกับผลการทดลอง

2.3.2 แบบจำลอง UNIQUAC (Universal quasi-chemical theory) โดยอาศัยความคิดพื้นฐานของ Wilson และพัฒนาแนวความคิดต่อจาก NRTL พลังงานกิบส์ส่วนเกิน (Excess Gibbs Energy) หรือ G^E สามารถแสดง (Prausnitz et al., 1986) ดังสมการ (2-8)

$$\frac{G^E}{RT} = \left(\frac{G^E}{RT} \right)_{\text{combination}} + \left(\frac{G^E}{RT} \right)_{\text{residual}} \quad (2-8)$$

เมื่อ

$$\left(\frac{G^E}{RT}\right)_{combination} = \sum_{i=1}^m x_i \ln \frac{\phi_i^*}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_{i=1}^m q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i^*} \quad (2-9)$$

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

โดยที่

$$\phi_i^* = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^m r_j x_j}$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^m q_j x_j} \quad (2-10)$$

$$\theta_i' = \frac{q_i' x_i}{\sum_{j=1}^m q_j' x_j}$$

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{a_{ij}}{T}\right)$$

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

จากสมการ (2-9) สัมประสิทธิ์กัมมันต์สามารถหาได้จากการหาอนุพันธ์เทียบกับจำนวนโมลของสาร i ซึ่งจะได้ (Prausnitz et al., 1986)

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i^*} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^m x_j l_j - q_i' \ln \left(\sum_{j=1}^m \theta_j' \tau_{ji} \right) + q_i' - q_i' \sum_{j=1}^m \frac{\theta_j' \tau_{ji}}{\sum_{k=1}^m \theta_k' \tau_{kj}} \quad (2-11)$$

เมื่อ z คือ เลข coordination number (กำหนดให้เท่ากับ 10) และ

$$l_i = \frac{z}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1) \quad (2-12)$$

อนึ่ง ในทางปฏิบัติพารามิเตอร์ r_i , q_i และ q_i' สามารถหาได้จากตารางในเอกสารต่างๆ หรือประมาณจากแบบจำลอง UNIFAC (Prausnitz et al., 1986) และ a_{ij} จะหาจากการเปรียบเทียบที่ได้จากการคำนวณกับผลการทดลอง

2.3.3. แบบจำลอง UNIFAC-Dortmund (Universal Functional group Activity Coefficient-Dortmund)

โดยอาศัยความคิดพื้นฐานของ Wilson, NRTL และพัฒนาแนวความคิดต่อจาก UNIQUAC พลังงานกิบส์ส่วนเกิน (Excess Gibbs Energy) หรือ G^E สามารถแสดง (Prausnitz et al., 1986) ดังสมการ (2-13)

$$\ln \gamma_i = 1 - V_i' + \ln V_i' - 5q_i \left(1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \left(\frac{V_i}{F_i} \right) \right) + \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (2-13)$$

โดยที่

$$V_i' = \frac{r_i^{3/4}}{\sum_j x_j r_j^{3/4}} \quad (2-14)$$

และ

$$\begin{aligned} V_i &= \frac{r_i}{\sum_j x_j r_j} \\ r_i &= \sum_k v_k^{(i)} R_k \\ F_i &= \frac{q_i}{\sum_j x_j q_j} \\ q_i &= \sum_k v_k^{(i)} Q_k \end{aligned} \quad (2-15)$$

เมื่อ r_i และ R_i คือ ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับขนาดโมเลกุลของสารบริสุทธิ์และหมู่ฟังก์ชัน q_i และ Q_i คือ ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวภายนอกของโมเลกุลของสารบริสุทธิ์และหมู่ฟังก์ชัน พารามิเตอร์ R_i และ Q_i สามารถหาได้จากตารางในเอกสารต่างๆ

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left(1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right) \quad (2-16)$$

$$\Psi_{nm} = \exp \left(- \frac{a_{nm} + b_{nm} T + c_{nm} T^2}{T} \right) \quad (2-17)$$

จากสมการที่ (2-13) เป็นสมการของแบบจำลอง modified UNIFAC หรือ UNIFAC-Dortmund ซึ่งมีการปรับปรุงสมการที่แสดงถึงผลของปริมาตรของสาร ดังสมการที่ (2-14) และมีการปรับปรุงสมการที่ใช้อธิบายพารามิเตอร์คุณลักษณะพลังงานที่เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ ดังสมการที่ (2-14) ซึ่งความแตกต่างจาก original UNIFAC ที่ไม่ได้คำนึงถึงผลของอุณหภูมิ

ทั้งนี้ แบบจำลอง UNIFAC จะใช้ทดสอบกับผลการทดลองที่ได้ ในขณะที่การหาค่าคงที่ของแบบจำลองสัมประสิทธิ์กัมมันต์ NRTL และ UNIQUAC จะหาจากการสร้างเส้นโค้งการละลาย ใช้ประโยชน์จากความสามารถในการละลายซึ่งกันและกันของสารที่ละลายเข้าด้วยกันได้บางส่วนหาค่าคงที่ของแบบจำลองสัมประสิทธิ์กัมมันต์สำหรับสารที่ละลายเข้าด้วยกันได้บางส่วน สร้าง Tie line และใช้ประโยชน์ของ Tie line ในการหาค่าคงที่ของแบบจำลองสัมประสิทธิ์กัมมันต์สำหรับสารที่ละลายเข้าด้วยกันได้โดยสมบูรณ์ (Completely miscible) จากการแก้สมการที่ 2-4 ร่วมกันกับดุลมวลสาร (Material balance)

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 ตัวแปรที่ทำการวิจัย

1. อุณหภูมิที่ทำการทดลอง
2. องค์ประกอบของของผสมสามองค์ประกอบ

3.2 วิธีการเก็บรวบรวมข้อมูล

3.2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

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

3.2.2 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

1. น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์
2. น้ำมันไบโอดีเซล (Fatty Acid Methyl Ester, FAME)
3. เมทานอล
4. กาลีเซอไรด์

3.2.3 วิธีการทดลอง

ก. การไทเทรตหาจุดขุ่น (Cloud point titration)

1. ทำการเตรียมสารละลายของเหลวเนื้อเดียวกันน้ำมันไบโอดีเซลและเมธานอลที่มีสัดส่วนมวลต่อปริมาตรของน้ำมันไบโอดีเซลเท่ากับ 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 จนกระทั่งอุณหภูมิของสารละลายในเครื่องแก้วเท่ากับ 35 องศาเซลเซียส
4. ไทเทรตด้วยกลีเซอไรด์ สังเกตความขุ่นของสารละลาย หยุดการไทเทรตเมื่อสารละลายเปลี่ยนจากใสเป็นขุ่น บันทึกปริมาตรของกลีเซอไรด์ที่ใช้ในการไทเทรต
5. ทำการทดลองข้อ 3 – 5 ซ้ำ แต่เปลี่ยนสัดส่วนมวลต่อปริมาตรของน้ำมันไบโอดีเซลเป็น 70:30, 60:40, 50:50, 40:60, 30:70, 20:80, 10:90 และ 0:100 กรัมต่อมิลลิลิตร ตามลำดับ
6. ทำการเตรียมสารละลายของเหลวเนื้อเดียวกันกลีเซอไรด์และเมธานอล ที่มีสัดส่วนมวลต่อปริมาตรของน้ำมันไบโอดีเซลเท่ากับ 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, 40:60, 30:70, 20:80, 10:90 และ 0:100 กรัมต่อมิลลิลิตร
7. เทสารละลายที่มีสัดส่วนมวลต่อปริมาตรของกลีเซอไรด์เท่ากับ 80:20 ในข้อ 6 ลงในเครื่องแก้วขนาด 250 มิลลิลิตรสำหรับดำเนินปฏิกิริยาที่ควบคุมอุณหภูมิได้
8. เชื่อมต่อเครื่องแก้วกับอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ รอจนกระทั่งอุณหภูมิของสารละลายในเครื่องแก้วเท่ากับ 35 องศาเซลเซียส
9. ไทเทรตด้วยน้ำมันไบโอดีเซล สังเกตความขุ่นของสารละลาย หยุดการไทเทรตเมื่อสารละลายเปลี่ยนจากใสเป็นขุ่น บันทึกปริมาตรของน้ำมันไบโอดีเซลที่ใช้ในการไทเทรต
10. ทำการทดลองข้อ 7 – 9 ซ้ำ แต่เปลี่ยนสัดส่วนโดยมวลของกลีเซอไรด์ เป็น 70:30, 60:40, 50:50, 40:60, 30:70, 20:80, 10:90 และ 0:100 กรัมต่อมิลลิลิตรตามลำดับ
11. ทำการทดลองข้อ 2 – 5 และ 7 – 10 ซ้ำ แต่เปลี่ยนอุณหภูมิการทดลองเป็น 45 และ 55 องศาเซลเซียส ตามลำดับ
12. นำผลการทดลองมาสร้างเป็นแผนภูมิวิภาคสามเหลี่ยมสำหรับระบบเมธานอล-กลีเซอไรด์-น้ำมันไบโอดีเซล

13. ทำการทดลองข้อ 1-12 ซ้ำ แต่เปลี่ยนเป็นระบบเมธานอล-น้ำมันปาล์ม-น้ำมันไบโอดีเซล และกลีเซอไรด์-น้ำมันปาล์ม-น้ำมันไบโอดีเซล

ข. การทดลองสร้างเส้นเชื่อมวัฏภาค (Tie line)

1. ทำการผสมสารเมธานอล-กลีเซอไรด์-น้ำมันไบโอดีเซล อย่างละ 5 มิลลิลิตร ลงในหลอดเซนทรีฟิว แล้วปิดฝาเขย่าประมาณ 1 นาที

2. นำของผสมในข้อ 1 ไปแช่ในอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมงเพื่อมั่นใจว่าระบบเข้าสู่สมดุล

3. เมื่อระบบเข้าสู่สมดุลจะแยกออกเป็น 2 วัฏภาค บันทึกระดับปริมาตรที่กั้น 2 วัฏภาคและระดับปริมาตรที่อยู่วัฏภาคด้านบนสุด

4. ใช้ปิเปตดูดเฉพาะของเหลวที่เป็นวัฏภาคด้านบน (Top phase) ในที่นี้วัฏภาคด้านบนคือวัฏภาคที่เข้มข้นด้วยไบโอดีเซล (FAME rich phase)

5. นำวัฏภาคด้านบน (Top phase) ไปวิเคราะห์หาปริมาณสารองค์ประกอบด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography)

6. ทำการทดลองข้อ 1 – 5 ซ้ำ แต่เปลี่ยนอุณหภูมิการทดลองเป็น 45 และ 55 องศาเซลเซียสตามลำดับ

7. ทำการทดลองข้อ 1-6 ซ้ำ แต่เปลี่ยนเป็นระบบเมธานอล-น้ำมันปาล์ม-น้ำมันไบโอดีเซล และกลีเซอไรด์-น้ำมันปาล์ม-น้ำมันไบโอดีเซล

3.3 วิธีวิเคราะห์ข้อมูล

2.3.1 การประมาณการค่าพารามิเตอร์ของแบบจำลองสัมประสิทธิ์กัมมันต์ NRTL และ UNIQUAC สำหรับสมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมสามองค์ประกอบที่เกี่ยวข้องกับการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล

1. เขียนสมการเพื่ออธิบายค่าสัมประสิทธิ์กัมมันต์ของสารที่ละลายเข้าด้วยกันได้บางส่วนตามแบบจำลอง NRTL และ UNIQUAC

2. เขียนสมการตามสมการที่ (3-1) เพื่ออธิบายสมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของสารที่ละลายเข้าด้วยกันได้บางส่วน ที่อุณหภูมิ 35, 45 และ 55 องศาเซลเซียส โดยอาศัยข้อมูลความสามารถในการละลายเข้าด้วยกันบางส่วน (Mutual solubility)

$$\begin{aligned} \gamma_A^1 x_A^1 &= \gamma_A^2 x_A^2 \\ \gamma_B^1 x_B^1 &= \gamma_B^2 x_B^2 \end{aligned} \quad (3-1)$$

3. เขียนสมการตามสมการที่ (3-2) เพื่อหาค่าพารามิเตอร์ของของผสมสามองค์ประกอบในแบบจำลอง NRTL และ UNIQUAC ที่อุณหภูมิ 35, 45 และ 55 องศาเซลเซียส ทั้งนี้ กำหนดให้ α_{12} , α_{13} และ α_{32} ในแบบจำลอง NRTL เท่ากับ 0.3 กำหนดให้พารามิเตอร์ของสารบริสุทธิ์ (r และ q) ที่มีการรายงานไว้สำหรับ UNIQUAC และใช้ MATLAB แก้สมการเพื่อประมาณค่า τ_{12} และ τ_{21} ของแบบจำลอง NRTL และ a_{12} และ a_{21} ของ UNIQUAC

$$\begin{aligned}\gamma_A^1 x_A^1 &= \gamma_A^2 x_A^2 \\ \gamma_B^1 x_B^1 &= \gamma_B^2 x_B^2 \\ \gamma_C^1 x_C^1 &= \gamma_C^2 x_C^2\end{aligned}\quad (3-2)$$

4. นำค่า τ_{12} และ τ_{21} ของแบบจำลอง NRTL และ a_{12} และ a_{21} ของ UNIQUAC มาสร้างกราฟกับอุณหภูมิเพื่อหาความสัมพันธ์
5. ใช้ข้อมูลเส้นเชื่อมวัฏภาค และสมการที่ (3-2) และสมดุลมวลสารประมาณการค่าคงที่ของแบบจำลอง NRTL และ UNIQUAC สำหรับคู่สารที่ละลายเข้าด้วยกันอย่างสมบูรณ์ หรือ τ_{23} และ τ_{32} และ τ_{13} และ τ_{31} ของแบบจำลอง NRTL และ a_{13} และ a_{31} และ a_{23} และ a_{32} ของ UNIQUAC โดยใช้วิธีถดถอยไม่เชิงเส้น (Nonlinear Regression)
6. สร้างแผนภูมิวัฏภาคและเส้นโค้งการละลายโดยใช้ค่าคงที่ของแบบจำลองที่ประมาณได้และเปรียบเทียบกับผลการทดลองเพื่อคำนวณค่าความคลาดเคลื่อนของแบบจำลอง NRTL และ UNIQUAC

2.3.2 การศึกษาความเป็นไปได้ของการใช้แบบจำลองสัมประสิทธิ์กัมมันต์ UNIFAC สำหรับสมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมสามองค์ประกอบที่เกี่ยวข้องกับการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล

1. หาค่าพารามิเตอร์ต่างๆสำหรับหมู่ฟังก์ชันต่างๆ อาทิ R Q a_{mn} b_{mn} และ c_{mn} ที่มีการรายงานไว้ในวารสารทางวิชาการ ทั้งนี้ แบบจำลอง UNIFAC ที่ศึกษา คือ UNIFAC-Dortmund
2. เขียนสมการตามสมการที่ (2-2) สมดุลมวลสาร และแบบจำลอง UNIFAC-Dortmund เพื่ออธิบายสมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมสามองค์ประกอบ ที่อุณหภูมิ 35, 45 และ 55 องศาเซลเซียส

3. แก๊สผสมกรในข้อ 2 เพื่อสร้างเส้นเชื่อมวัฏภาคและเส้นโค้งการละลายจากการคาดการณ์ของแบบจำลอง UNIFAC-Dortmund
4. เปรียบเทียบผลการทดลองกับผลที่ได้จากแบบจำลอง UNIFAC-Dortmund ต่างๆ เพื่อศึกษาความเหมาะสมของแบบจำลอง UNIFAC-Dortmund สำหรับของผสมสามองค์ประกอบที่เกี่ยวข้องกับการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล

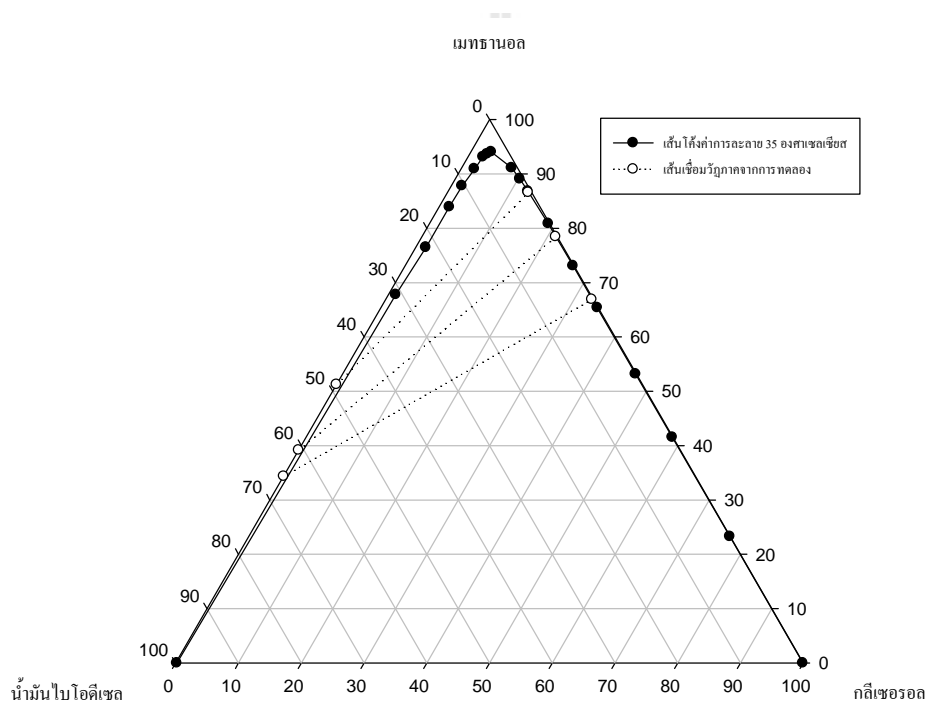


บทที่ 4

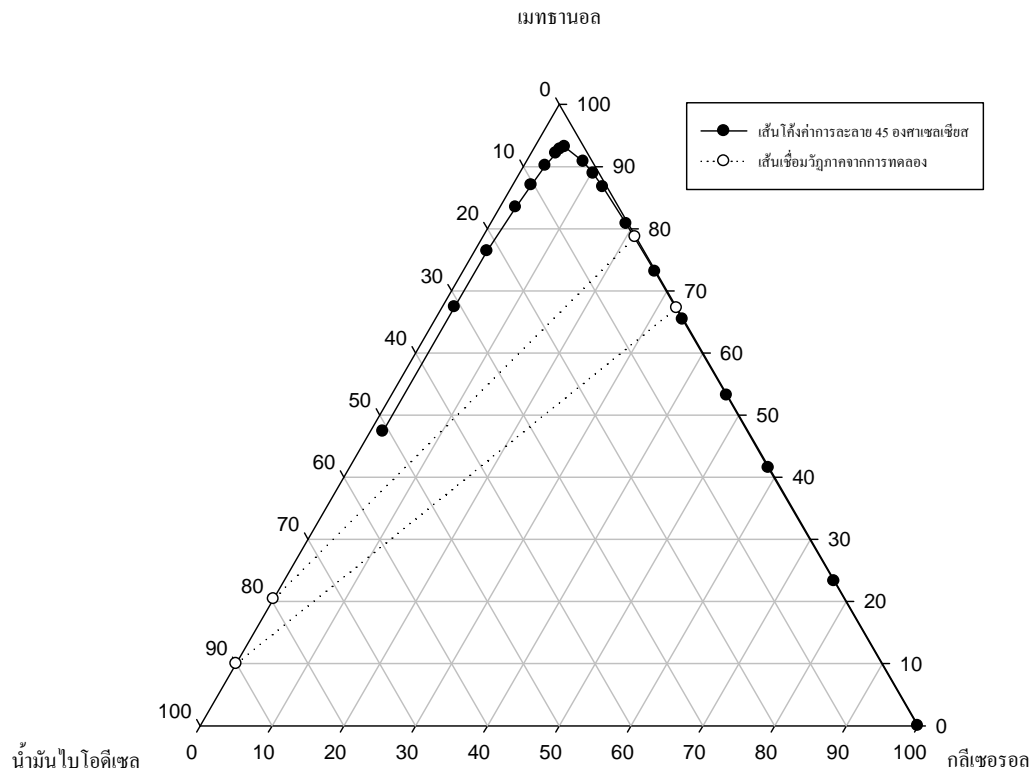
ผลการวิจัย

4.1 ผลการทดลอง

4.1.1 สมดุลวิภาคของเหลว-ของเหลวของน้ำมันไบโอดีเซล-เมธานอล-กลีเซอริน
แผนภูมิวิภาคของเหลว-ของเหลวของน้ำมันไบโอดีเซล-เมธานอล-กลีเซอรินที่อุณหภูมิ 35 45 และ 55 องศาเซลเซียสแสดงดังรูปที่ 4.1 ถึง 4.3

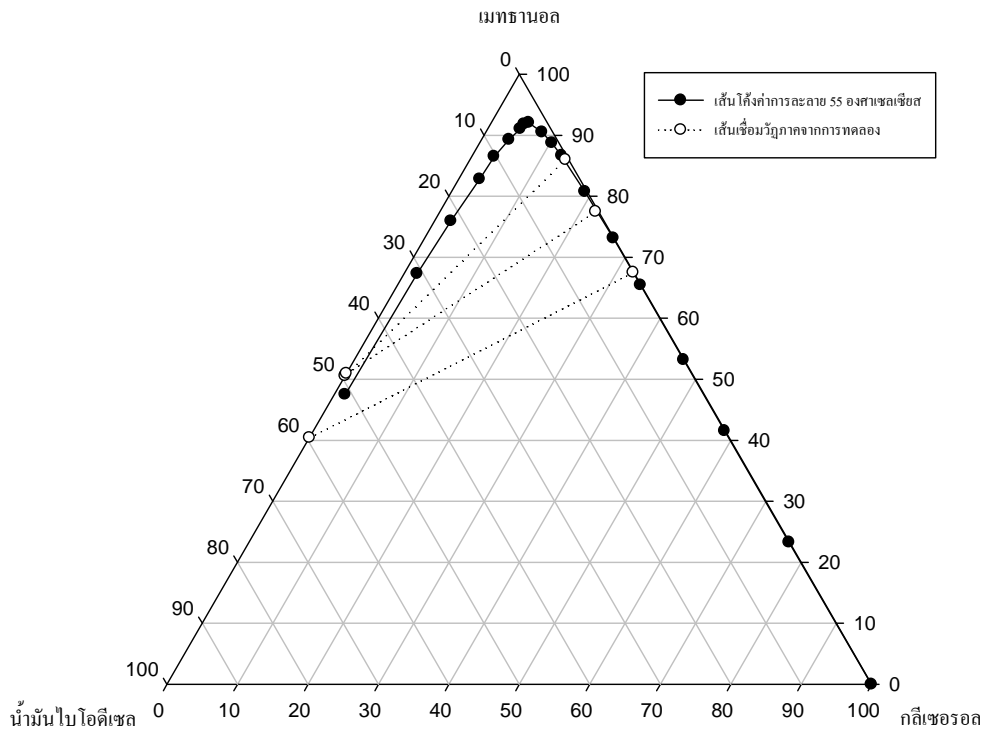


รูปที่ 4.1 แผนภูมิวิภาคของเหลว-ของเหลวของผสมน้ำมันไบโอดีเซล-เมธานอล-กลีเซอริน ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยโมล



รูปที่ 4.2 แผนภูมิวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของผสมน้ำมันไบโอดีเซล-เมธานอล-กลีเซอรอล ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วน โดยโมล

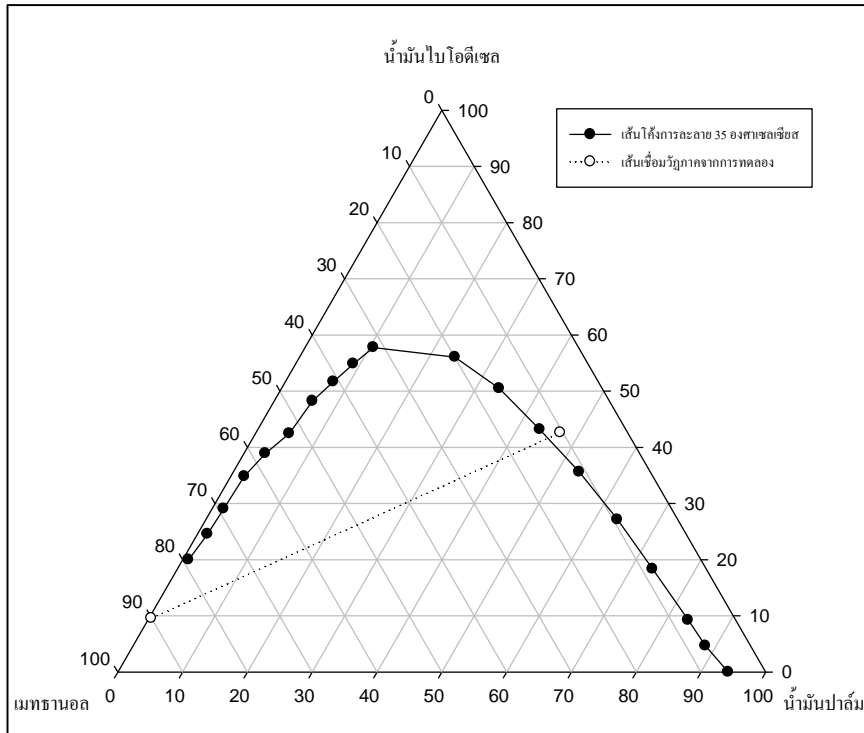




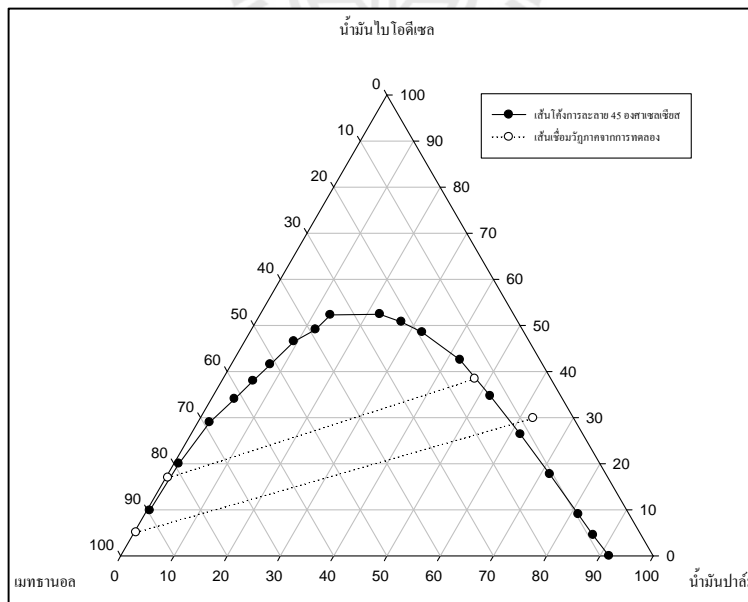
รูปที่ 4.3 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของผสมน้ำมันไบโอดีเซล-เมธานอล-กลีเซอริน ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยโมล

4.1.2 สมดุลวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของน้ำมันไบโอดีเซล-เมธานอล-น้ำมันปาล์ม

แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของน้ำมันไบโอดีเซล-เมธานอล-น้ำมันปาล์มที่อุณหภูมิ 35 และ 45 องศาเซลเซียสแสดงดังรูปที่ 4.4 ถึง 4.5

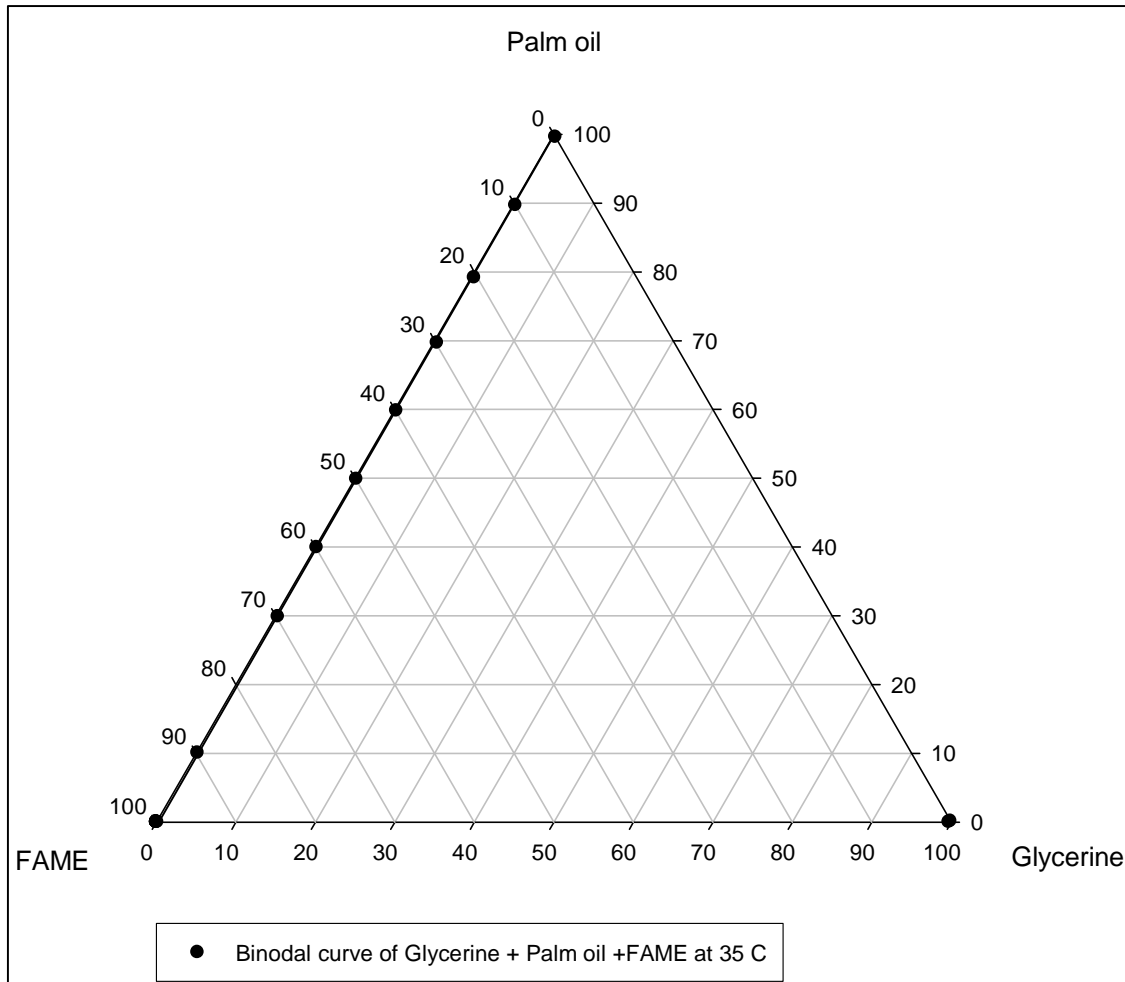


รูปที่ 4.4 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของผสมน้ำมันไอดีเซล-เมทานอล-น้ำมันปาล์ม ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยน้ำหนัก

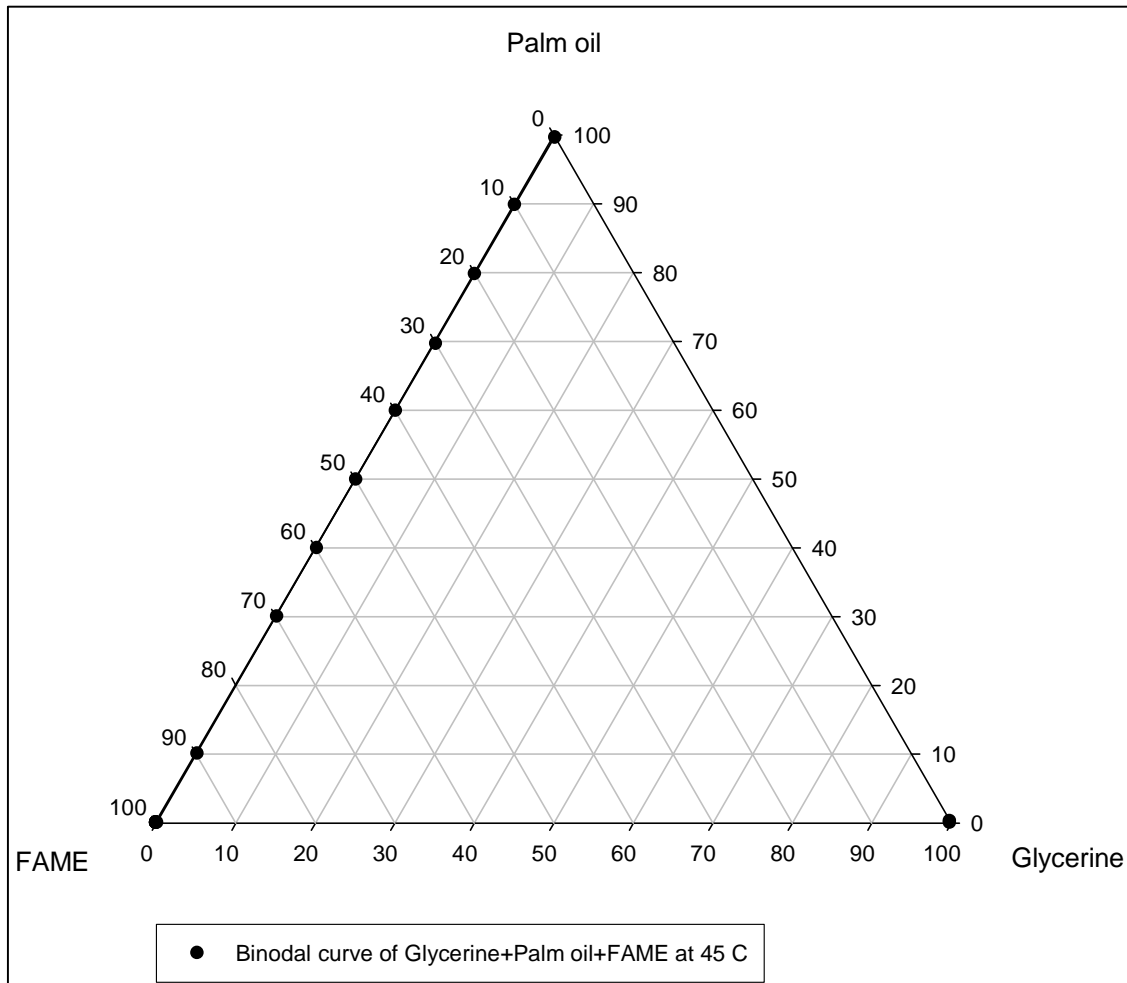


รูปที่ 4.5 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของผสมน้ำมันไอดีเซล-เมทานอล-น้ำมันปาล์ม ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยน้ำหนัก

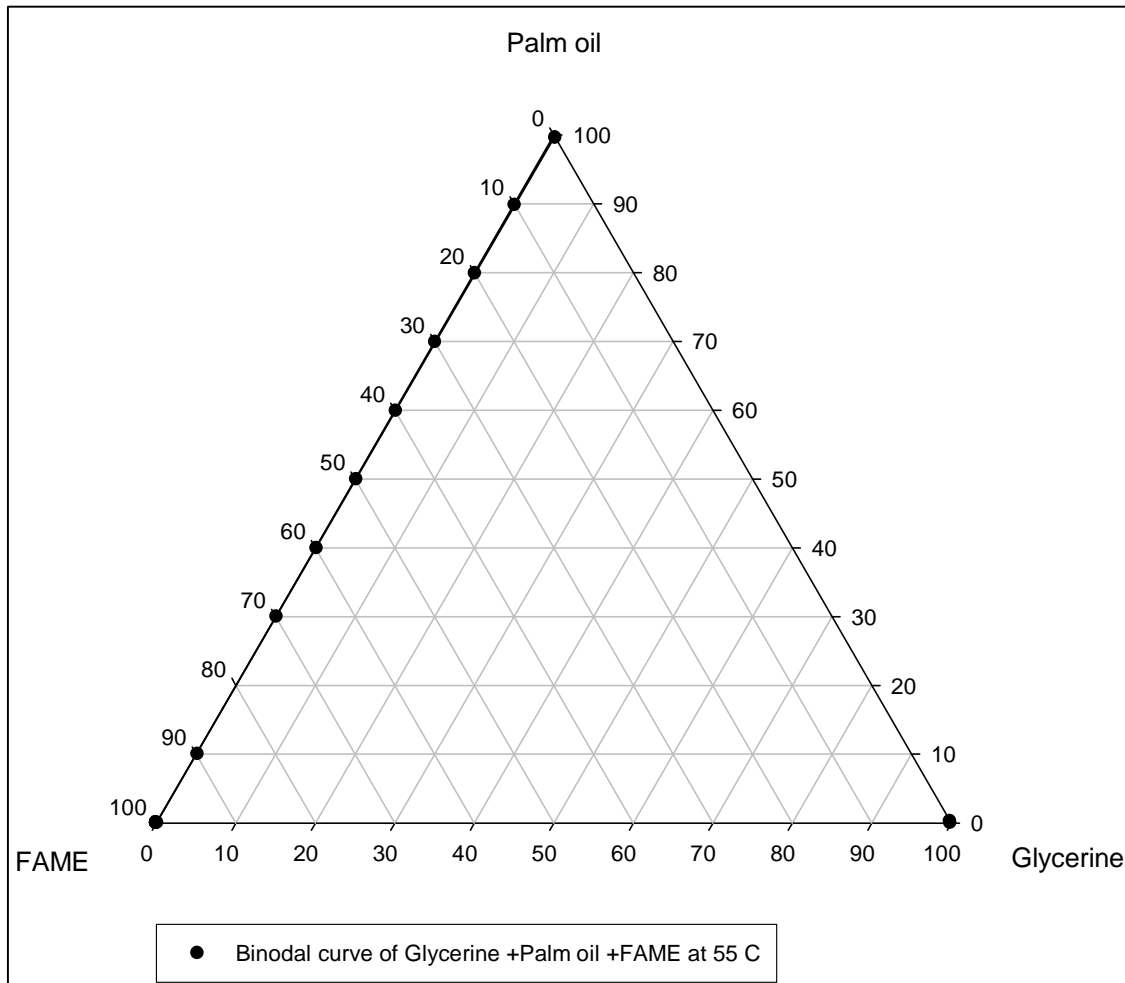
4.1.3 สมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของน้ำมันไบโอดีเซล-น้ำมันปาล์ม-กลีเซอริน
 แผนภูมิวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของน้ำมันไบโอดีเซล-น้ำมันปาล์ม-กลีเซอริน ที่อุณหภูมิ 35
 45 และ 55 องศาเซลเซียสแสดงดังรูปที่ 4.6 ถึง 4.8



รูปที่ 4.6 แผนภูมิวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของผสมน้ำมันไบโอดีเซล-น้ำมันปาล์ม-กลีเซอริน ที่
 อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยน้ำหนัก



รูปที่ 4.7 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของผสมน้ำมันไบโอดีเซล-น้ำมันปาล์ม-กลีเซอริน ที่ อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยน้ำหนัก



รูปที่ 4.8 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมน้ำมันไบโอดีเซล-น้ำมันปาล์ม-กลีเซอริน ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยน้ำหนัก

4.2 อภิปรายผล

4.2.1 สมดุลวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของน้ำมันไบโอดีเซล-เมธานอล-กลีเซอริน

แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของน้ำมันไบโอดีเซล-เมธานอล-กลีเซอรินดังแสดงในรูปที่ 4.1 ถึง 4.3 แสดงว่าเป็นแผนภูมิวิภูภาคแบบที่ 1 ดังนั้น ค่า Interaction parameter ระหว่างคู่ที่ละลายเข้าด้วยกันบางส่วนจะหาจากความสามารถในการละลายซึ่งกันและกัน ในขณะที่ค่าค่า Interaction parameter ระหว่างคู่ที่ละลายเข้าด้วยกันหมดจะหาจากการทำทดลองไม่เชิงเส้นของเส้นเชื่อมวิภูภาค

โดยการใช้ข้อมูลความสามารถในการละลายซึ่งกันและกันระหว่างน้ำมันไบโอดีเซลและกลีเซอริน ค่า Interaction parameter ระหว่างน้ำมันไบโอดีเซล (1) และกลีเซอริน (3) ของแบบจำลอง UNIQUAC หรือ a_{13} และ a_{31} เท่ากับ 521.4548 และ -157.3784 K ที่ 35 องศาเซลเซียส เท่ากับ 528.3091

และ -184.5271 K ที่ 45 องศาเซลเซียส และ เท่ากับ 505.6795 และ -167.6751 K ที่ 55 องศาเซลเซียส หรือค่าเฉลี่ยของ a_{13} และ a_{31} เท่ากับ 518.48 K and -169.86 K เมื่อใช้ r และ q ที่คำนวณจาก UNIFAC-Dortmund สำหรับสารทุกชนิด และ a_{13} และ a_{31} เท่ากับ 771.3821 และ -141.1514 K ที่ 35 องศาเซลเซียส เท่ากับ 760.5848 และ -166.5130 K ที่ 45 องศาเซลเซียส และ เท่ากับ 755.6017 และ -154.2775 K ที่ 55 องศาเซลเซียส หรือค่าเฉลี่ยของ a_{13} และ a_{31} เท่ากับ 762.5228667 K and -153.9806333 K เมื่อใช้ r และ q ที่คำนวณจาก UNIFAC-Dortmund สำหรับเมธานอลและน้ำมันไบโอดีเซลและใช้ค่า r และ q ของกลีเซอรินตามที่มีการรายงานไว้ในวารสารทางวิชาการ

เมื่อใช้แบบจำลอง NRTL ค่า Interaction parameter ระหว่างน้ำมันไบโอดีเซล (1) และกลีเซอริน (3) ของแบบจำลอง NRTL หรือ $g_{13} - g_{11}$ และ $g_{31} - g_{33}$ เท่ากับ 1.4145×10^4 และ 1.8283×10^4 K ที่ 35 องศาเซลเซียส เท่ากับ 1.6674×10^4 และ 1.2256×10^4 K ที่ 45 องศาเซลเซียส และ เท่ากับ 1.9192×10^4 และ 1.2885×10^4 K ที่ 55 องศาเซลเซียส เมื่อใช้ $\alpha_{13} = \alpha_{31} = 0.3$ จักเห็นได้ชัดว่าค่า Interaction parameter ของ NRTL ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิในขณะที่ของ UNIQUAC เป็นอิสระกับอุณหภูมิ

โดยการใช้ค่า Interaction parameter ระหว่างน้ำมันไบโอดีเซล (1) และกลีเซอริน (3) ค่า Interaction parameter ระหว่างน้ำมันไบโอดีเซล (1) และเมธานอล (2) และระหว่างเมธานอลและกลีเซอรินสามารถหาได้โดยการใช้วิธีดอดอยไม่เชิงเส้นและกำหนดให้ Objection function คือ

$$\sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^3 (x_{ik,cal} - x_{ik,exp})^2 + \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^3 (y_{ik,cal} - y_{ik,exp})^2 \quad (4-1)$$

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

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

cal คือ ผลการคำนวณด้วยแบบจำลองสัมประสิทธิ์กัมมันต์

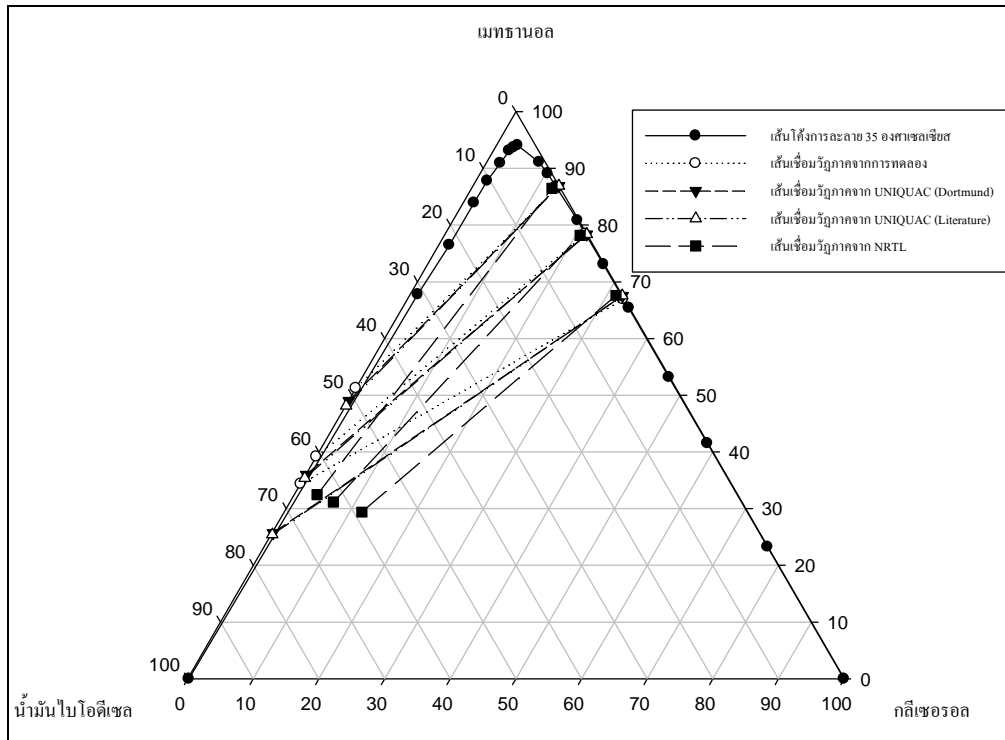
exp คือ ผลการทดลอง

จากการใช้วิธีดอดอยไม่เชิงเส้น ค่า Interaction parameter ระหว่างน้ำมันไบโอดีเซล (1) และเมธานอล (2) และระหว่างเมธานอลและกลีเซอรินของแบบจำลองสัมประสิทธิ์กัมมันต์ UNIQUAC NRTL และ UNIFAC สามารถสรุปได้ดังนี้

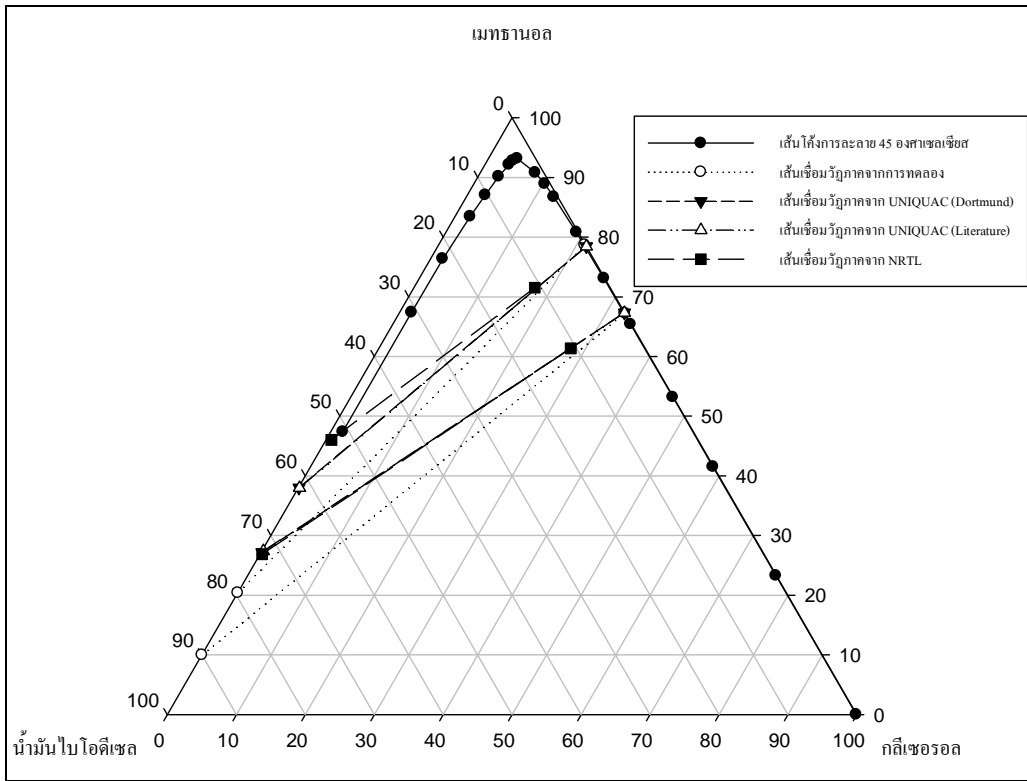
ก. แบบจำลอง UNIQUAC โดยใช้ค่า r และ q ตาม UNIFAC-Dortmund

เมื่อใช้ค่า r และ q ที่คำนวณจากหมู่ฟังก์ชันตาม UNIFAC-Dortmund ค่า Interaction parameter จะไม่ขึ้นกับอุณหภูมิและได้ค่าจากวิธีดอดอยไม่เชิงเส้นดังนี้ ค่า Interaction parameter ระหว่างน้ำมันไบโอดีเซล (1) และเมธานอล (2) หรือ a_{12} และ a_{21} เท่ากับ $-2,068.0$ และ 537.2 K และระหว่าง

เมธานอล (2) และกลีเซอริน (3) หรือ a_{23} และ a_{32} เท่ากับ 394.3 และ 3,365.9 K ตามลำดับ อนึ่ง เส้นเชื่อมวิภูภาคของระบบนี้เมื่อใช้ค่า Interaction parameter ดังกล่าวแสดงไว้ในรูปที่ 4.9 ถึง 4.11 เพื่อเปรียบเทียบค่าที่ได้กับผลการทดลอง

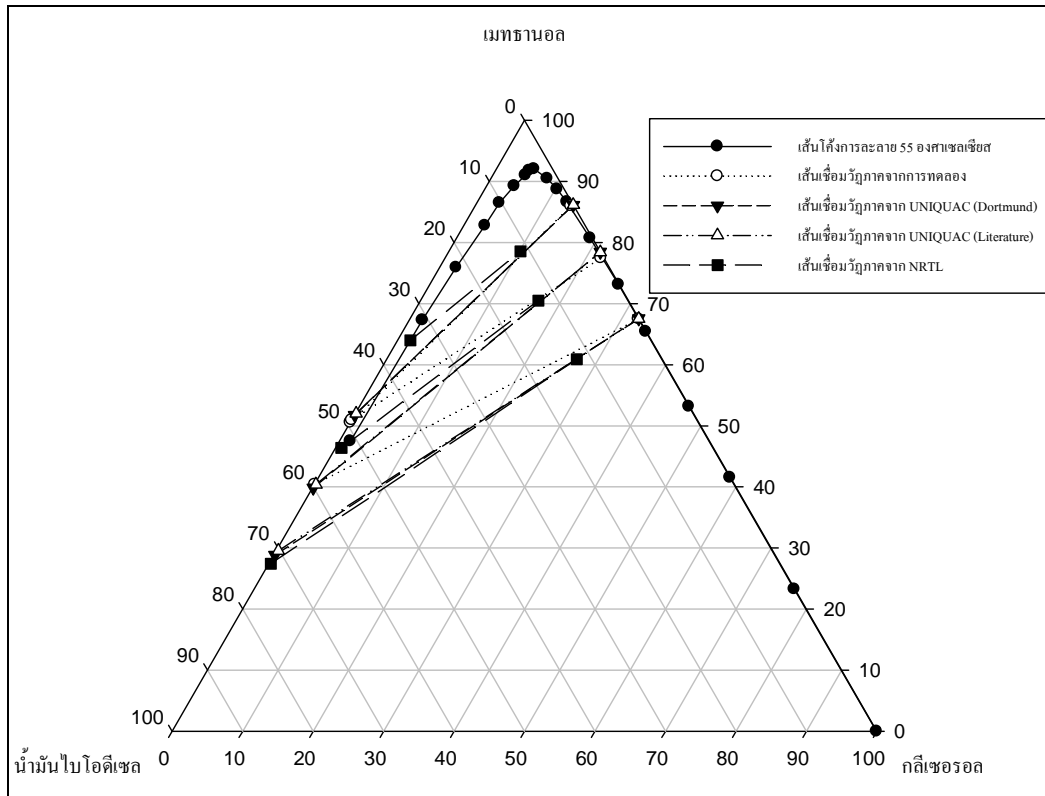


รูปที่ 4.9 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของผสมน้ำมันไบโอดีเซล-เมธานอล-กลีเซอริน ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยโมล



รูปที่ 4.10 แผนภูมิวิภาคของเหลว-ของเหลวของผสมน้ำมันไบโอดีเซล-เมทานอล-กลีเซอริน ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยโมล





รูปที่ 4.11 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมน้ำมันไบโอดีเซล-เมทานอล-กลีเซอรอล ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบผลการทดลองกับผลการคำนวณ แสดงเป็นสัดส่วนโดยโมล

ข. แบบจำลอง UNIQUAC โดยใช้ค่า r และ q ของกลีเซอรอลตามที่มีการรายงานในวารสารวิชาการ

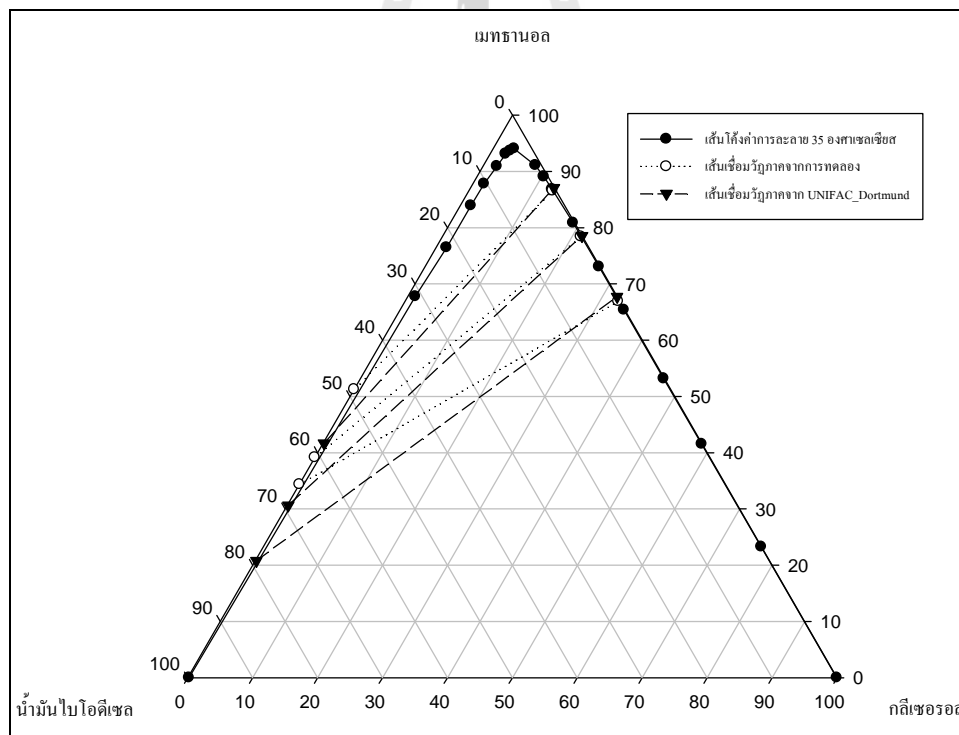
เมื่อใช้ค่า r และ q ที่คำนวณจากหมู่ฟังก์ชันตามที่มีการรายงานโดย Jonsdottir and Klein (Jonsdottir and Klein, 1997) ค่า Interaction parameter จะไม่ขึ้นกับอุณหภูมิและได้ค่าจากวิธีทดลองไม่เชิงเส้นดังนี้ ค่า Interaction parameter ระหว่างน้ำมันไบโอดีเซล (1) และเมทานอล (2) หรือ a_{12} และ a_{21} เท่ากับ -2,641.0 และ 264.5 K และระหว่างเมทานอล (2) และกลีเซอรอล (3) หรือ a_{23} และ a_{32} เท่ากับ 851.6 และ 3,612.2 K ตามลำดับ อนึ่ง เส้นเชื่อมวิภูภาคของระบบนี้เมื่อใช้ค่า Interaction parameter ดังกล่าวแสดงไว้ในรูปที่ 4.9 ถึง 4.11 เพื่อเปรียบเทียบค่าที่ได้กับผลการทดลอง

ค. แบบจำลอง NRTL

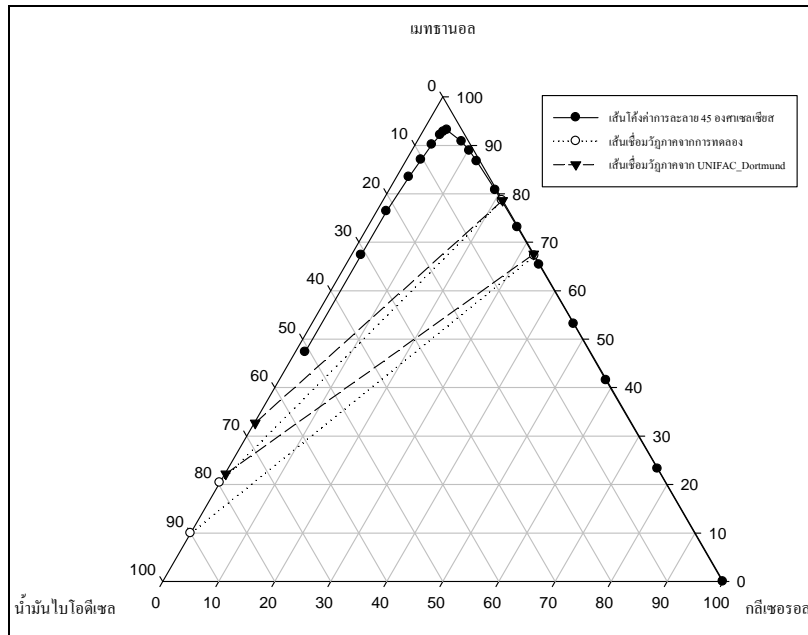
เมื่อใช้ค่า Interaction parameter ระหว่างน้ำมันไบโอดีเซล (1) และกลีเซอริน (3) ที่หาได้จากค่าความสามารถในการละลายซึ่งกันและกัน ค่า Interaction parameter ระหว่างน้ำมันไบโอดีเซล (1) และเมธานอล (2) และระหว่างเมธานอล (2) และกลีเซอริน (3) ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิและสามารถหาได้จากวิธีทดลองไม่เชิงเส้นดังนี้ ค่า Interaction parameter ระหว่างน้ำมันไบโอดีเซล (1) และเมธานอล (2) หรือ $g_{12} - g_{11}$ และ $g_{21} - g_{22}$ เท่ากับ เท่ากับ $-1,062.0$ และ $10,012$ K และระหว่างเมธานอล (2) และกลีเซอริน (3) หรือ $g_{32} - g_{22}$ และ $g_{23} - g_{33}$ เท่ากับ $4,992.0$ และ $20,008$ K ตามลำดับ อนึ่ง เส้นเชื่อมวิฏภาคของระบบนี้เมื่อใช้ค่า Interaction parameter ดังกล่าวแสดงไว้ในรูปที่ 4.9 ถึง 4.11 เพื่อเปรียบเทียบค่าที่ได้กับผลการทดลอง

ง. แบบจำลอง UNIFAC-Dortmund

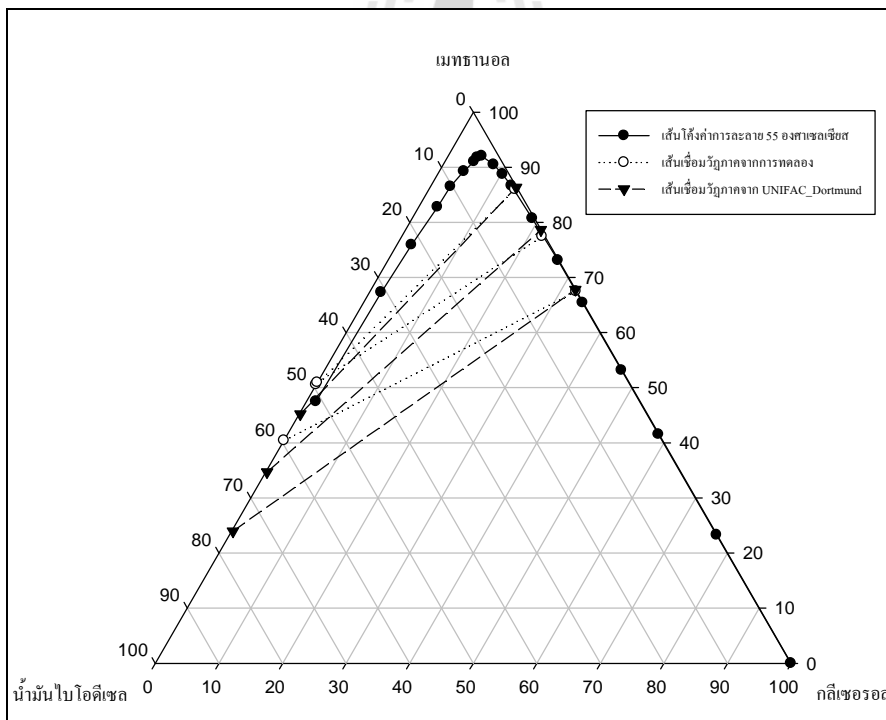
เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ของการใช้แบบจำลอง UNIFAC-Dortmund เส้นเชื่อมวิฏภาคที่ได้จากการคำนวณด้วยแบบจำลอง UNIFAC-Dortmund ได้นำมาเปรียบเทียบกับผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.12 ถึง 4.14



รูปที่ 4.12 แผนภูมิวิฏภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมน้ำมันไบโอดีเซล-เมธานอล-กลีเซอริน ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วน โดยโมล



รูปที่ 4.13 แผนภูมิวิภาคของเหลว-ของเหลวของผสมน้ำมัน ไอโอดีเซล-เมธานอล-กลีเซอริน ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วน โดยโมล



รูปที่ 4.14 แผนภูมิวิภาคของเหลว-ของเหลวของผสมน้ำมัน ไอโอดีเซล-เมธานอล-กลีเซอริน ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบผลการทดลองกับผลการคำนวณ แสดงเป็นสัดส่วน โดยโมล

จากรูปที่ 4.9 ถึง 4.14 แสดงให้เห็นว่า UNIFAC-Dortmund และ NRTL สามารถอธิบายเส้นเชื่อมวัฏภาคของระบบนี้ได้เชิงคุณภาพเท่านั้น ในขณะที่ UNIQUAC ทั้งสองแบบอธิบายเส้นเชื่อมวัฏภาคได้ดีกว่าโดยเฉพาะบริเวณใกล้เกี่ยวกับ Plait Point ซึ่งเป็นบริเวณที่มีการใช้งานจริงในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล

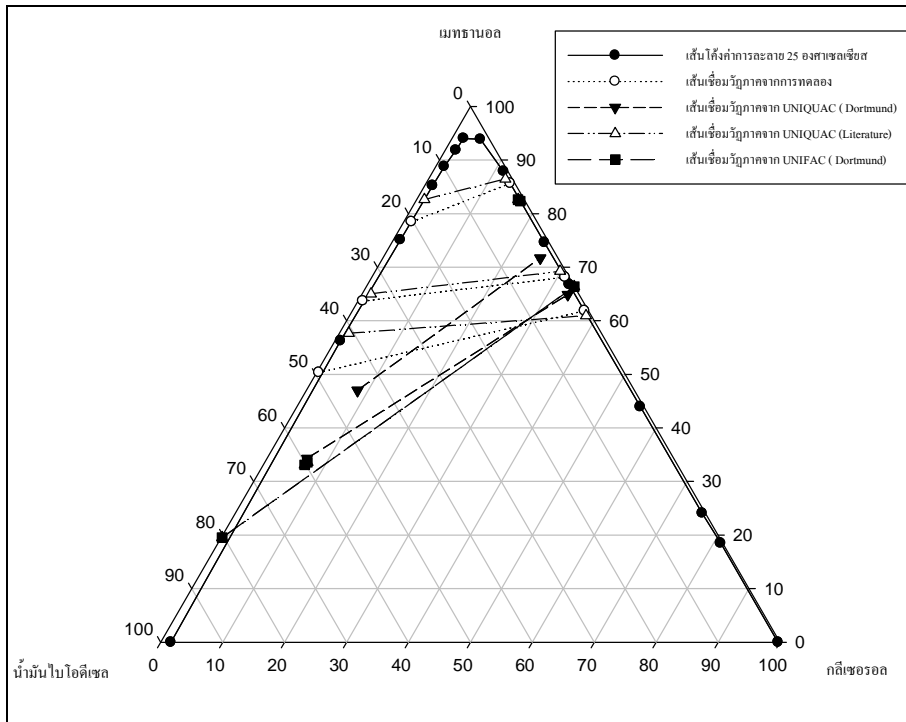
4.2.2 สมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของน้ำมันไบโอดีเซลจาก Jatropha (1) – เมธานอล (2) – กลีเซอริน (3)

เพื่อเป็นการตรวจสอบผลที่ได้จากการทดลองในหัวข้อ 4.2.1 ของโครงการวิจัยนี้ สมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของน้ำมันไบโอดีเซลจาก Jatropha (1) – เมธานอล (2) – กลีเซอริน (3) ที่ได้มีการรายงานไว้โดย Zhou and Liang (2006)

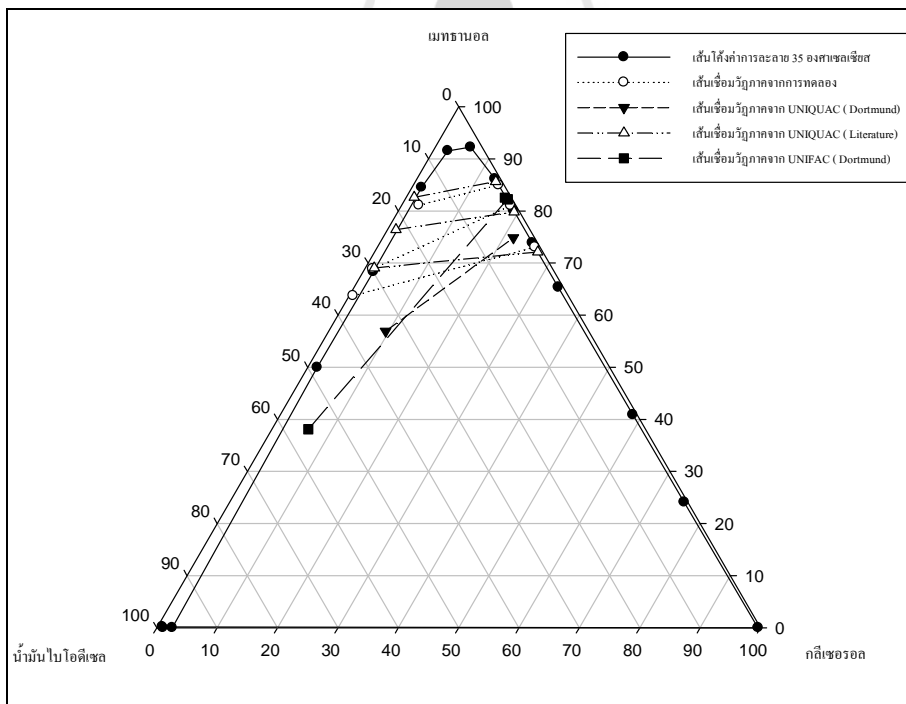
โดยการใช้ข้อมูลความสามารถในการละลายซึ่งกันและกันระหว่างน้ำมันไบโอดีเซลและกลีเซอริน ค่า Interaction parameter ระหว่างน้ำมันไบโอดีเซล (1) และกลีเซอริน (3) ของแบบจำลอง UNIQUAC หรือ ค่าเฉลี่ยของ a_{13} และ a_{31} เท่ากับ 622.32 K and -185.12 K เมื่อใช้ r และ q ที่คำนวณจาก UNIFAC-Dortmund สำหรับเมธานอลและน้ำมันไบโอดีเซลและใช้ค่า r และ q ของกลีเซอรินตามที่มีการรายงานไว้ในวารสารทางวิชาการ สำหรับการันใช้ r และ q จาก UNIFAC-Dortmund ของสารทุกชนิดไม่สามารถหา Interaction พารามิเตอร์ที่เหมาะสมได้ ดังนั้น ในหัวข้อ 4.2.3 และ 4.2.4 แบบจำลองที่จะใช้ทำการศึกษาคือ UNIQUAC โดยใช้ r และ q ที่คำนวณจาก UNIFAC-Dortmund สำหรับเมธานอลและน้ำมันไบโอดีเซลและใช้ค่า r และ q ของกลีเซอรินตามที่มีการรายงานไว้ในวารสารทางวิชาการ

เมื่อใช้วิธีถดถอยไม่เชิงเส้นเพื่อหาค่า Interaction parameter ของสารคู่อื่นพบว่า ค่า Interaction parameter จะไม่ขึ้นกับอุณหภูมิและได้ค่าดังนี้ ค่า Interaction parameter ระหว่างน้ำมันไบโอดีเซล (1) และเมธานอล (2) หรือ a_{12} และ a_{21} เท่ากับ -455.65 และ -44.55 K และระหว่างเมธานอล (2) และกลีเซอริน (3) หรือ a_{23} และ a_{32} เท่ากับ 3,065.2 K และ -1,046.8 K ตามลำดับ อนึ่ง เส้นเชื่อมวัฏภาคของระบบนี้เมื่อใช้ค่า Interaction parameter ดังกล่าวแสดงไว้ในรูปที่ 4.15 ถึง 4.18 เพื่อเปรียบเทียบค่าที่ได้กับการทดลอง

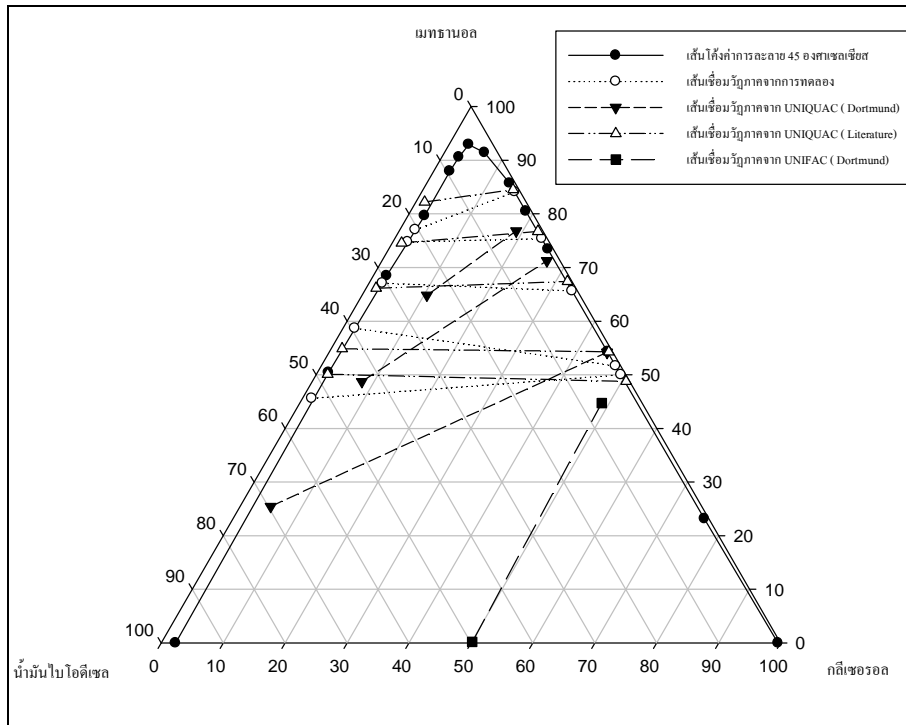
เพื่อเป็นการศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้ UNIFAC-Dortmund สำหรับการศึกษาดุลวัฏภาคในระบบนี้ดังแสดงในรูปที่ 4.15 ถึง 4.18 รูปแสดงให้เห็นได้ชัดเจนว่าแบบจำลอง UNIFAC-Dortmund ไม่เหมาะที่จะใช้คาดการณ์ระบบนี้และการใช้แบบจำลอง UNIFAC-Dortmund สำหรับการออกแบบกระบวนการผลิตหากจำเป็นควรทำด้วยความระมัดระวัง



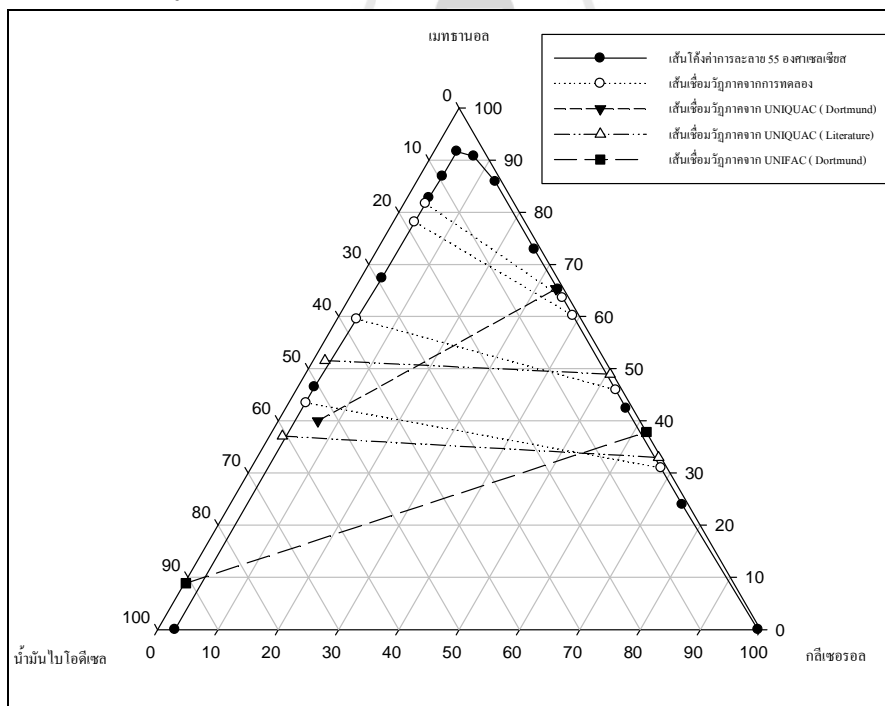
รูปที่ 4.15 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของผสมน้ำมันไบโอดีเซล Jatropha-เมทธานอล-กลีเซอริน ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยโมล



รูปที่ 4.16 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของผสมน้ำมันไบโอดีเซล Jatropha-เมทธานอล-กลีเซอริน ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยโมล



รูปที่ 4.17 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของผสมน้ำมันไบโอดีเซล Jatropha-เมธานอล-กลีเซอริน ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยโมล



รูปที่ 4.18 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของผสมน้ำมันไบโอดีเซล Jatropha-เมธานอล-กลีเซอริน ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส แสดงเป็นสัดส่วนโดยโมล

4.2.3 สมดุลวิภาคของเหลว-ของเหลวของน้ำมันไบโอดีเซล (1)-เมธานอล (2)-น้ำมันปาล์ม

(3)

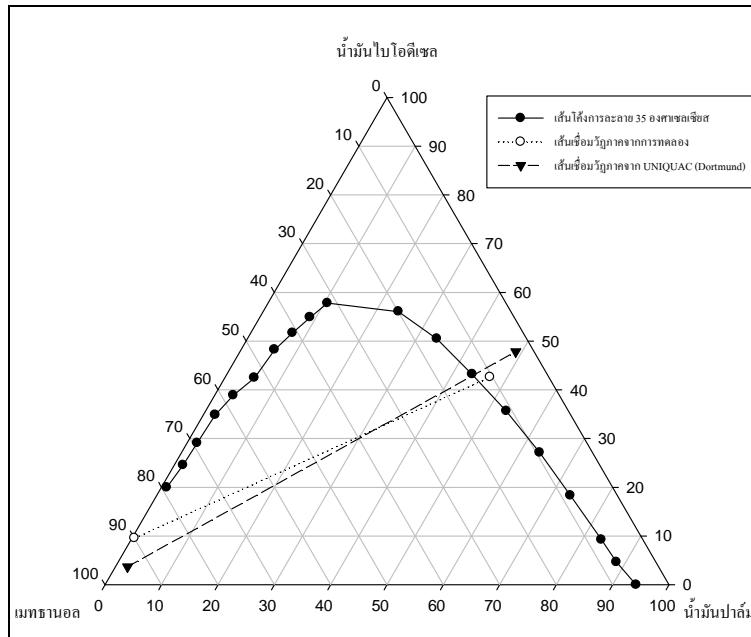
แผนภูมิวิภาคของเหลว-ของเหลวของน้ำมันไบโอดีเซล-เมธานอล-น้ำมันปาล์ม ดังแสดงในรูปที่ 4.4 ถึง 4.5 แสดงว่าเป็นแผนภูมิวิภาคแบบที่ 1 ดังนั้น ค่า Interaction parameter ระหว่างคู่ที่ละลายเข้าด้วยกันบางส่วนจะหาจากความสามารถในการละลายซึ่งกันและกัน ในขณะที่ค่าค่า Interaction parameter ระหว่างคู่ที่ละลายเข้าด้วยกันหมดจะหาจากการทดลองไม่เชิงเส้นของเส้นเชื่อมวิภาค

เนื่องจากการศึกษาสมดุลวิภาคของน้ำมันไบโอดีเซล-เมธานอล-กลีเซอริน เห็นได้ชัดว่าแบบจำลอง UNIFAC และ NRTL ไม่สามารถอธิบายปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นได้ ดังนั้น การศึกษาสำหรับน้ำมันไบโอดีเซล (1)-เมธานอล (2)-น้ำมันปาล์ม (3) จะใช้แบบจำลอง UNIQUAC ที่ใช้ค่า r และ q ที่มีการรายงานในวารสารวิชาการ (Jonsdottir and Klein, 1997) เท่านั้น อนึ่ง เนื่องจากมวลโมเลกุลของน้ำมันปาล์มมากกว่าเมธานอลมาก ดังนั้น การใช้แบบจำลอง UNIQUAC ในหัวข้อ 4.2.3 และ 4.2.4 จะใช้อัตราส่วนโดยมวลแทนตามที่เสนอโดย Oishi & Prausnitz (1978)

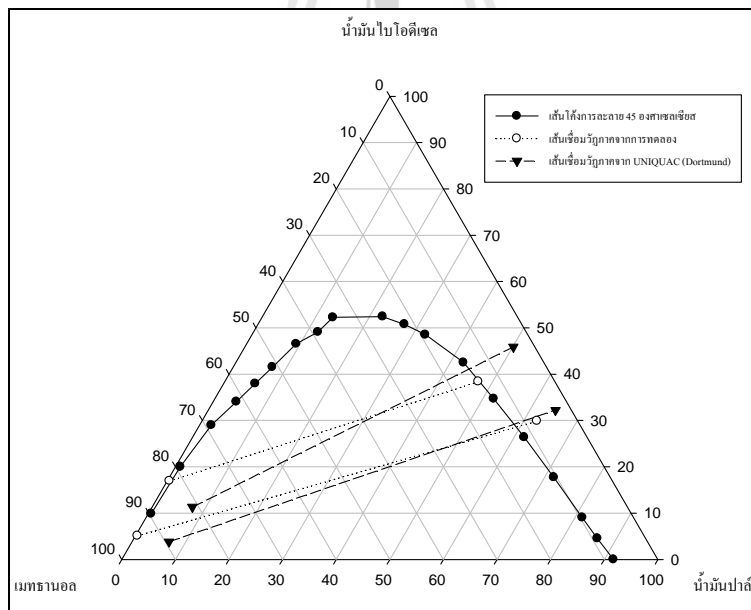
โดยการใช้ข้อมูลความสามารถในการละลายซึ่งกันและกันระหว่างเมธานอลและน้ำมันปาล์ม ค่า Interaction parameter ระหว่างเมธานอล (2) และ (3) ของแบบจำลอง UNIQUAC หรือ a_{23} และ a_{32} เท่ากับ 67.40 และ 1028.7 K ที่ 35 องศาเซลเซียส เท่ากับ 71.92 และ 938.7 K ที่ 45 องศาเซลเซียส และเท่ากับ 75.15 และ 929.26 K ที่ 55 องศาเซลเซียส หรือค่าเฉลี่ยของ a_{23} และ a_{32} เท่ากับ 71.48 K and 965.57 K เมื่อใช้ r และ q ที่คำนวณจาก UNIFAC-Dortmund สำหรับเมธานอลและน้ำมันไบโอดีเซล และใช้ค่า r และ q ของกลีเซอรินตามที่มีการรายงานไว้ในวารสารทางวิชาการ

จากการใช้วิธีทดลองไม่เชิงเส้น ค่า Interaction parameter จะไม่ขึ้นกับอุณหภูมิและได้ค่าจากวิธีทดลองไม่เชิงเส้นดังนี้ ค่า Interaction parameter ระหว่างน้ำมันไบโอดีเซล (1) และเมธานอล (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 อนึ่ง เส้นเชื่อมวิภาคของระบบนี้เมื่อใช้ค่า Interaction parameter ดังกล่าวแสดงไว้ในรูปที่ 4.19 ถึง 4.20 เพื่อเปรียบเทียบค่าที่ได้กับผลการทดลอง

จากรูปที่ 4.19 และ 4.20 แสดงให้เห็นว่า UNIFAC สามารถอธิบายสมดุลวิภาคของเหลว-ของเหลวในระบบนี้ได้เชิงคุณภาพเท่านั้น



รูปที่ 4.19 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมน้ำมัน ไอโอดีเซล-เมธานอล-น้ำมันปาล์ม ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบผลการทดลองกับผลการคำนวณ แสดงเป็นสัดส่วนโดยน้ำหนัก



รูปที่ 4.20 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมน้ำมัน ไอโอดีเซล-เมธานอล-น้ำมันปาล์ม ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบผลการทดลองกับผลการคำนวณ แสดงเป็นสัดส่วนโดยน้ำหนัก

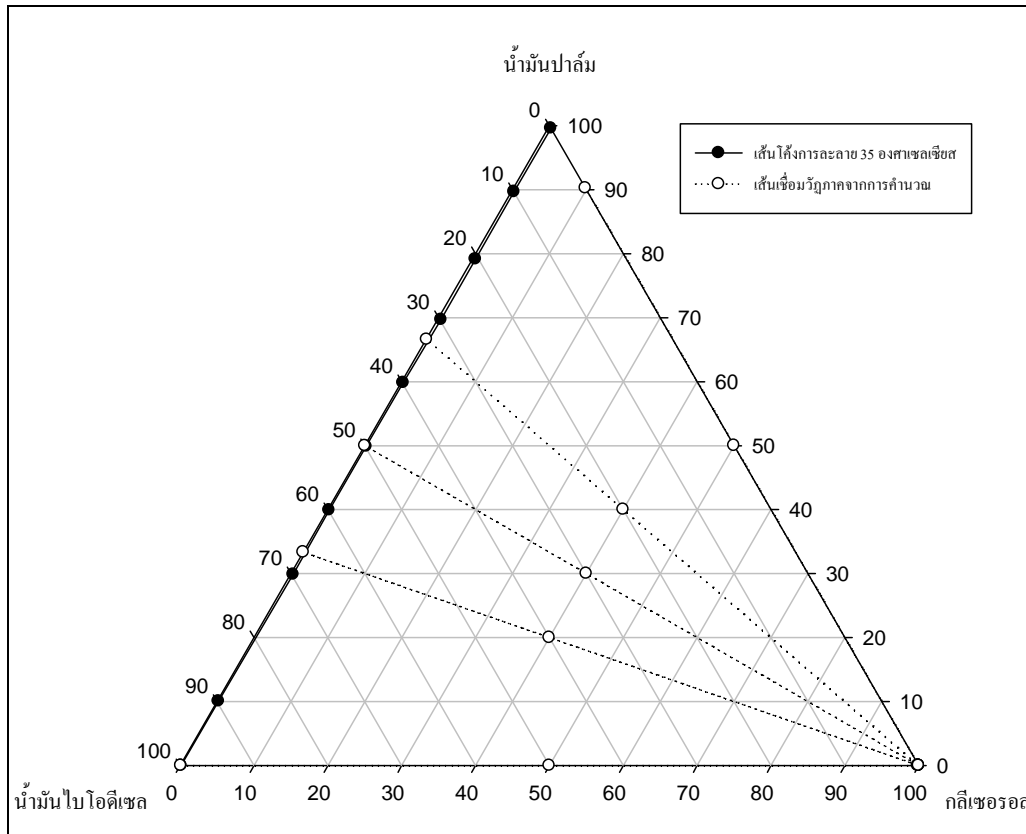
4.2.4 สมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของน้ำมันไบโอดีเซล (1)–น้ำมันปาล์ม (2)–กลีเซอริน (3)

แผนภูมิวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของน้ำมันไบโอดีเซล-น้ำมันปาล์ม-กลีเซอริน ดังแสดงในรูปที่ 4.6 ถึง 4.8 แสดงว่าเป็นแผนภูมิวัฏภาคแบบที่ 2 ดังนั้น ค่า Interaction parameter ระหว่างคู่ที่ละลายเข้าด้วยกันบางส่วนจะหาจากความสามารถในการละลายซึ่งกันและกัน ในขณะที่ค่าค่า Interaction parameter ระหว่างคู่ที่ละลายเข้าด้วยกันหมดจะนำจากพารามิเตอร์ของเส้นเชื่อมวัฏภาคในระบบที่เกี่ยวข้อง คือ ระบบน้ำมันไบโอดีเซล-เมทานอล-น้ำมันปาล์ม

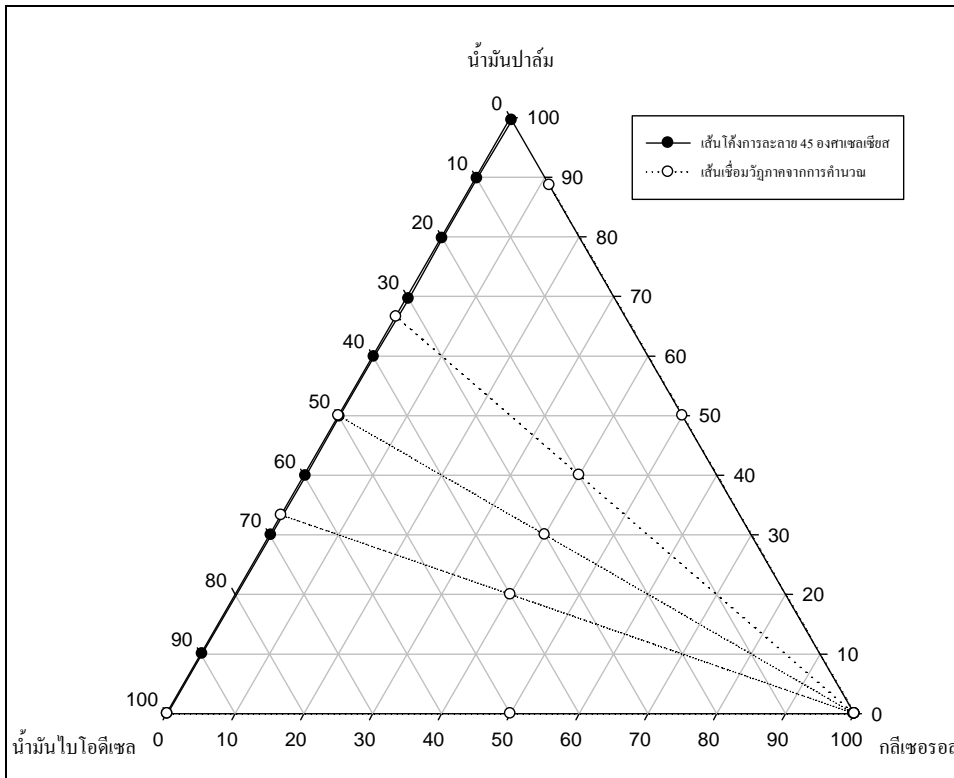
เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้แบบจำลอง UNIQUAC โดยใช้ค่า r และ q ของกลีเซอริน ตามที่มีการรายงานในวารสารวิชาการร่วมกับค่า Interaction parameter ของน้ำมันไบโอดีเซลและกลีเซอริน ของน้ำมันปาล์มกับกลีเซอรินที่ได้จากค่าความสามารถในการละลายซึ่งกันและกัน และค่า Interaction parameter ของน้ำมันไบโอดีเซลและน้ำมันปาล์มที่ได้จากหัวข้อ 4.2.3 เพื่อคาดการณ์สมดุลวัฏภาคของระบบนี้ ค่า Interaction parameter ของน้ำมันไบโอดีเซลและกลีเซอริน และของน้ำมันปาล์มกับกลีเซอรินจะถูกคำนวณจากค่าความสามารถในการละลายและได้ค่าต่างๆ ดังนี้ a_{13} และ a_{31} เท่ากับ 556.54 และ -121.73 K ที่ 35 องศาเซลเซียส เท่ากับ 592.67 และ -129.63 K ที่ 45 องศาเซลเซียส และ เท่ากับ 592.04 และ -119.70 K ที่ 55 องศาเซลเซียส 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 ที่ 35 องศาเซลเซียส เท่ากับ -220.06 และ 631.07 K ที่ 45 องศาเซลเซียส และ เท่ากับ -225.68 และ 656.66 K ที่ 55 องศาเซลเซียส หรือค่าเฉลี่ยของ a_{23} และ a_{32} เท่ากับ -220.91 K and 642.70 K

เพื่อแสดงความเป็นไปได้ในการใช้ UNIQUAC ร่วมกับ Interaction parameter จากค่าความสามารถในการละลายซึ่งกันและกันของน้ำมันไบโอดีเซล-กลีเซอริน และน้ำมันปาล์ม-กลีเซอริน ร่วมกับค่า Interaction parameter ของน้ำมันไบโอดีเซล-น้ำมันปาล์มจากหัวข้อ 4.2.3 เส้นเชื่อมวัฏภาคที่ได้จากการคำนวณถูกเปรียบเทียบกับเส้นโค้งการละลายดังแสดงในรูปที่ 4.21 ถึง 4.23

จากรูปที่ 4.21 ถึง 4.22 เห็นได้ว่าเส้นเชื่อมวัฏภาคที่คำนวณได้มีความสอดคล้องกับเส้นโค้งการละลายซึ่งแสดงเห็นถึงความสามารถในการใช้แบบจำลอง UNIQUAC ในการคาดการณ์สมดุลวัฏภาคของระบบนี้

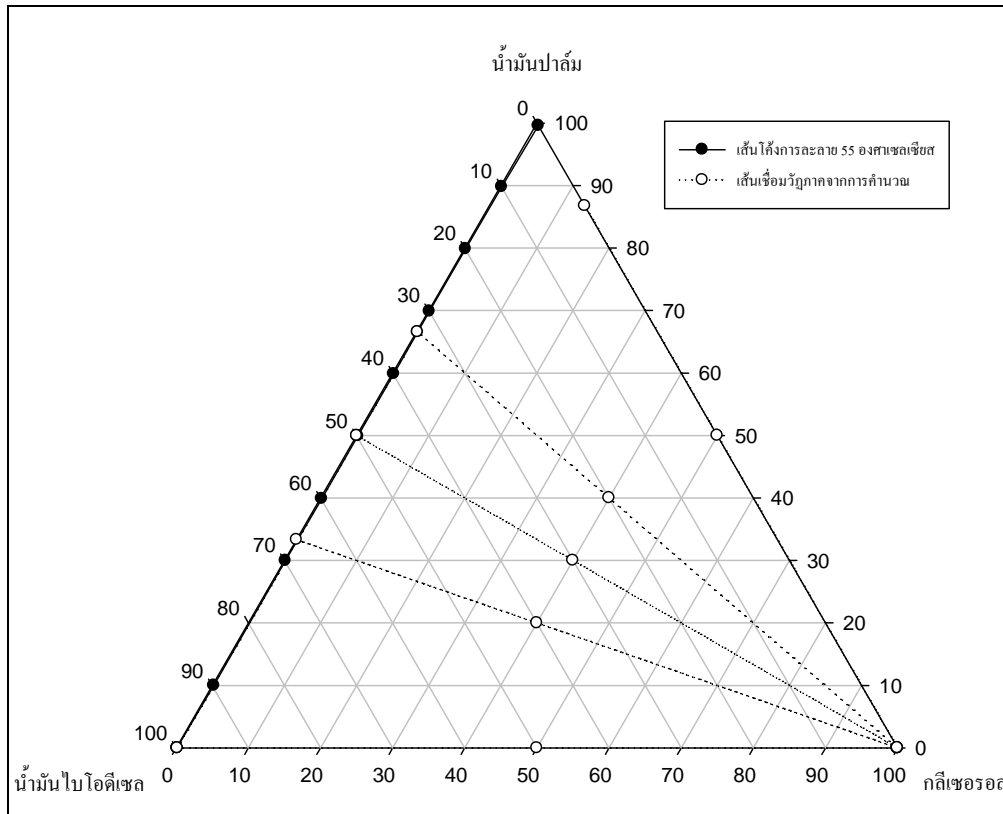


รูปที่ 4.21 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของผสมน้ำมันไบโอดีเซล-น้ำมันปาล์ม-กลีเซอริน ที่ อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส และเส้นเชื่อมวิภูภาคจากการคำนวณ แสดงเป็นสัดส่วนโดยน้ำหนัก



รูปที่ 4.22 แผนภูมิวิฎภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมน้ำมันไบโอดีเซล-น้ำมันปาล์ม-กลีเซอรอล ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส และเส้นเชื่อมวิฎภาคจากการคำนวณ แสดงเป็นสัดส่วนโดยน้ำหนัก





รูปที่ 4.23 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของผสมน้ำมันไบโอดีเซล-น้ำมันปาล์ม-กลีเซอรอล ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส และเส้นเชื่อมวิภูภาคจากการคำนวณ แสดงเป็นสัดส่วนโดยน้ำหนัก

บทที่ 5

บทสรุป

5.1 สรุปผลการวิจัย

การศึกษาในโครงการวิจัยนี้สามารถนำไปสู่ข้อสรุปที่สำคัญเกี่ยวกับสมมูลวิภาคของเหลว-ของเหลวสำหรับสารที่เกี่ยวข้องกับการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล ดังนี้

1. เส้นโค้งการละลายของสมมูลวิภาคของเหลว-ของเหลวของน้ำมันไบโอดีเซล-เมธานอล-กลีเซอริน น้ำมันไบโอดีเซล-เมธานอล-น้ำมันปาล์ม และน้ำมันไบโอดีเซล-น้ำมันปาล์ม-กลีเซอริน ไม่ได้เปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในช่วง 35 ถึง 55 องศาเซลเซียส

2. แบบจำลอง UNIQUAC สามารถใช้ในการหาความสัมพันธ์ของสมมูลวิภาคของเหลว-ของเหลวของน้ำมันไบโอดีเซล-เมธานอล-กลีเซอริน ได้ดีกว่าแบบจำลอง UNIFAC-Dortmund และ NRTL โดยเฉพาะบริเวณที่ใกล้ Plait point

3. แบบจำลอง UNIQUAC สามารถใช้อธิบายสมมูลวิภาคของเหลว-ของเหลวของน้ำมันไบโอดีเซล-เมธานอล-น้ำมันปาล์ม ได้เชิงคุณภาพ ส่วนสาเหตุอาจเป็นเพราะการคำนวณ r หรือ q จาก UNIFAC-Dortmund หากเป็นไปได้ควรศึกษาเพิ่มเติมโดยมีข้อมูลเส้นเชื่อมวิภาคให้มากขึ้น แล้วแสวงหาค่า r และ q ที่เหมาะสมที่สุดจากการคำนวณ

4. แบบจำลอง UNIQUAC สามารถใช้อธิบายสมมูลวิภาคของเหลว-ของเหลวของน้ำมันไบโอดีเซล-น้ำมันปาล์ม-กลีเซอริน ได้โดยใช้ค่า Interaction parameter จากค่าความสามารถในการละลายซึ่งกันและกัน และค่า Interaction parameter จากระบบน้ำมันไบโอดีเซล-เมธานอล-น้ำมันปาล์ม

5. แบบจำลอง UNIFAC-Dortmund หากจำเป็นต้องใช้ในการออกแบบกระบวนการผลิตควรใช้ด้วยความระมัดระวัง เพราะแบบจำลอง UNIFAC-Dortmund สามารถอธิบายผลการทดลองในโครงการวิจัยนี้ได้เชิงคุณภาพเท่านั้น

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ทำการทดลองเส้นเชื่อมวิภาคสำหรับ น้ำมันไบโอดีเซล-เมธานอล-น้ำมันปาล์ม และน้ำมันไบโอดีเซล-น้ำมันปาล์ม-กลีเซอริน เพิ่มขึ้น

2. ทำการประมาณค่า r และ q ของสารบริสุทธิ์สำหรับน้ำมันปาล์มและน้ำมันไบโอดีเซลโดยใช้ข้อมูลเส้นเชื่อมวิภาคที่เพิ่มขึ้น

3. ศึกษาการปรับปรุง UNIFAC โดยใช้ Interaction parameter ของหมู่ฟังก์ชันในระบบที่เกี่ยวข้อง โดยเฉพาะหมู่ $\text{CH}_2\text{-C=O-O}$ ที่ได้จากระบบที่เกี่ยวข้องกับการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล โดยเฉพาะ
4. ศึกษากรณีน้ำมันปาล์มที่ใช้แล้วเพื่อเปรียบเทียบและขยายผลไปสู่เอทานอล



บรรณานุกรม

- E. Batista, S. Monnerat, K. Kato, L. Stragevitch, and A.J.A. Meirelles (1999), Liquid-liquid equilibrium for systems of canola oil, oleic acid and short-chain alcohols, *J. Chem. Eng. Data*, 44, 1360.
- D.G.B. Boocock, S.K. Konar, H. Sidi (1996), Phase diagrams for oil/methanol/ether mixtures, *JAACS*, 73, 1247.
- S. Brandani (1994), [The relevance of binodal curve data in ternary liquid-liquid equilibria](#), *Chem. Eng. Sci.*, 49, 1469.
- C.-W. Chiu, M.J. Goff, and G.J. Suppes (2005), Distribution of methanol and catalysts between biodiesel and glycerin phases, *AIChE J.*, 51, 1274.
- P. Chuohaymak, and T. Sookkumnerd, Kinetics of homogeneous transesterification reaction of palm oil and methanol, *TICHe Annual Meeting 2005*, Pattaya, Oct. 27 -28, 2005.
- L.K. Doraiswamy, *Organic Synthesis Engineering*, Oxford, New York, 2001.
- C.B. Goncalves, and A.J.A Meirelles (2004), Liquid-liquid equilibrium data for the system palm oil + fatty acids + ethanol + water at 318.2K, *Fluid Phase Equilibria*, 221, 139.
- [S. O. Jónsdóttir](#) and [R. A. Klein](#) (1997), UNIQUAC interaction parameters for molecules with -OH group on adjacent carbon atoms in aqueous solution determined by molecular mechanics -glycols, glycerol and glucose, *Fluid Phase Equilibria*, 132, 117.
- J.J. Malinowski (2001), Two-phase partitioning bioreactors in fermentation technology, *Biotech. Adv.*, 19, 525.
- W.L. McCabe, J.C. Smith, and P. Harriott, *Unit Operations of Chemical Engineering*, McGraw-Hill, Singapore, 2001.
- T. Oishi and J. M. Prausnitz (1978), Estimation of solvent activities in polymer solutions using groupcontribution method, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 17, 333.
- J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, and E.G. de Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, Prentice-Hall, New Jersey, 2nd edition, 1986.

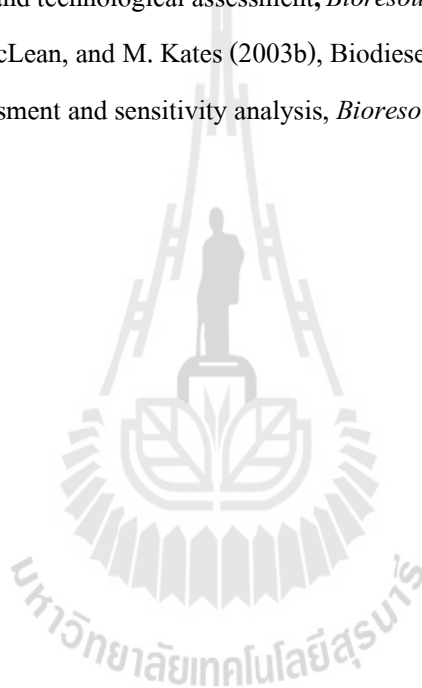
C. A. S. da Silva, G. Sanaiotti, M. Lanza, A. J. A. Meirelles, and E. A. C. Batista (2010), Liquid–liquid equilibrium data for systems containing *jatropha curcas* oil + oleic acid + anhydrous ethanol + water at (288.15 to 318.15) K, *J. Chem. Eng. Data*, 55, 2416.

G.J. Suppes and M.A. Dasari (2003), Synthesis and Evaluation of Alkyl Nitrates from Triglycerides as Cetane Improvers, *I&EC Res.*, 42, 5042.

R.E. Treyball, *Mass-Transfer Operations*, McGraw-Hill, Singapore, 3rd edition, 1981.

Y. Zhang, M.A. Dube, D.D. McLean, and M. Kates (2003a), Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment, *Bioresources Tech.*, 89, 1.

Y. Zhang, M.A. Dube, D.D. McLean, and M. Kates (2003b), Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis, *Bioresources Tech.*, 90, 229.



ภาคผนวก

ข้อมูลสมมูลวิภาคของเหลว-ของเหลว

สันโค้งค่าการละลายของระบบ FAME+MeOH+Glycerol

ตารางที่ 1 ผลการทดลองร้อยละโดยโมลของระบบ FAME+MeOH+Glycerol ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส

| %MeOH in | Glycerol | MeOH | FAME | Glycerol | MeOH | FAME | Glycerol | MeOH | FAME | Glycerol | MeOH | FAME |
|----------|----------|------|------|----------|---------|--------|----------|--------|--------|----------|---------|---------|
| Glycerol | (gram) | (mL) | (mL) | (gram) | (gram) | (gram) | (mole) | (mole) | (mole) | (%mole) | (%mole) | (%mole) |
| 0 | 200 | 0 | 0.2 | 200 | 0.0000 | 0.1763 | 2.1718 | 0.0000 | 0.0006 | 99.9713 | 0.0000 | 0.0287 |
| 10 | 90.0483 | 12 | 0.2 | 90.0483 | 9.5016 | 0.1763 | 0.9778 | 0.2966 | 0.0006 | 76.6921 | 23.2590 | 0.0489 |
| 20 | 80.0016 | 25 | 0.4 | 80.0016 | 19.7950 | 0.3526 | 0.8687 | 0.6178 | 0.0012 | 58.3904 | 41.5258 | 0.0838 |
| 30 | 70.0015 | 35 | 0.6 | 70.0015 | 27.7130 | 0.5288 | 0.7601 | 0.8650 | 0.0019 | 46.7215 | 53.1635 | 0.1150 |
| 40 | 60.009 | 50 | 0.8 | 60.009 | 39.5900 | 0.7051 | 0.6516 | 1.2356 | 0.0025 | 34.4822 | 65.3858 | 0.1320 |
| 50 | 50.0678 | 60 | 0.8 | 50.0678 | 47.5080 | 0.7051 | 0.5437 | 1.4828 | 0.0025 | 26.7963 | 73.0807 | 0.1230 |
| 60 | 40.014 | 75 | 1.5 | 40.014 | 59.3850 | 1.3221 | 0.4345 | 1.8535 | 0.0047 | 18.9523 | 80.8437 | 0.2040 |
| 70 | 30.0481 | 90 | 3.9 | 30.0481 | 71.2620 | 3.4375 | 0.3263 | 2.2242 | 0.0122 | 12.7327 | 86.7927 | 0.4746 |
| 75 | 25.0038 | 95 | 5.1 | 25.0038 | 75.2210 | 4.4951 | 0.2715 | 2.3477 | 0.0159 | 10.3036 | 89.0928 | 0.6035 |
| 80 | 20.0092 | 100 | 7.85 | 20.0092 | 79.1800 | 6.9190 | 0.2173 | 2.4713 | 0.0245 | 8.0087 | 91.0890 | 0.9023 |

ตารางที่ 2 ผลการทดลองร้อยละโดยโมลของระบบ FAME+MeOH+Glycerol ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส (ต่อ)

| %MeOH in FAME | Glycerol (mL) | MeOH (mL) | FAME (gram) | Glycerol (gram) | MeOH (gram) | FAME (gram) | Glycerol (mole) | MeOH (mole) | FAME (mole) | Glycerol (%mole) | MeOH (%mole) | FAME (%mole) |
|------------------|------------------|--------------|----------------|--------------------|----------------|----------------|--------------------|----------------|----------------|---------------------|-----------------|-----------------|
| 0 | 0.1 | 0 | 200 | 0.1261 | 0.0000 | 200.0000 | 0.0014 | 0.0000 | 0.7076 | 0.1931 | 0.0000 | 99.8069 |
| 20 | 0.8 | 25 | 80.0019 | 1.0088 | 19.7950 | 80.0019 | 0.0110 | 0.6178 | 0.2831 | 1.2014 | 67.7560 | 31.0426 |
| 30 | 1.35 | 35 | 69.9965 | 1.70235 | 27.7130 | 69.9965 | 0.0185 | 0.8650 | 0.2477 | 1.6343 | 76.4703 | 21.8953 |
| 40 | 1.8 | 50 | 60.0156 | 2.2698 | 39.5900 | 60.0156 | 0.0246 | 1.2356 | 0.2123 | 1.6737 | 83.9070 | 14.4193 |
| 50 | 2.15 | 60 | 50.0052 | 2.71115 | 47.5080 | 50.0052 | 0.0294 | 1.4828 | 0.1769 | 1.7429 | 87.7828 | 10.4743 |
| 60 | 3.2 | 75 | 40.0086 | 4.0352 | 59.3850 | 40.0086 | 0.0438 | 1.8535 | 0.1416 | 2.1492 | 90.9079 | 6.9429 |
| 70 | 4.2 | 90 | 30.0098 | 5.2962 | 71.2620 | 30.0098 | 0.0575 | 2.2242 | 0.1062 | 2.4085 | 93.1449 | 4.4466 |
| 75 | 5.15 | 95 | 25.0098 | 6.49415 | 75.2210 | 25.0098 | 0.0705 | 2.3477 | 0.0885 | 2.8132 | 93.6568 | 3.5300 |
| 80 | 6.25 | 100 | 19.9945 | 7.88125 | 79.1800 | 19.9945 | 0.0856 | 2.4713 | 0.0707 | 3.2570 | 94.0507 | 2.6923 |

ตารางที่ 3 ผลการทดลองร้อยละโดยโมลของระบบ FAME+MeOH+Glycerol ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส

| %MeOH in Glycerol | Glycerol (gram) | MeOH (mL) | FAME (mL) | Glycerol (gram) | MeOH (gram) | FAME (gram) | Glycerol (mole) | MeOH (mole) | FAME (mole) | Glycerol (%mole) | MeOH (%mole) | FAME (%mole) |
|----------------------|--------------------|--------------|--------------|--------------------|----------------|----------------|--------------------|----------------|----------------|---------------------|-----------------|-----------------|
| 0 | 200.06 | 0 | 0.55 | 200.06 | 0.0000 | 0.4848 | 2.1724 | 0.0000 | 0.0017 | 99.9211 | 0.0000 | 0.0789 |
| 10 | 90.0012 | 12 | 0.35 | 90.0012 | 9.5016 | 0.3085 | 0.9773 | 0.2966 | 0.0011 | 76.6546 | 23.2598 | 0.0856 |
| 20 | 80.0129 | 25 | 0.55 | 80.0129 | 19.7950 | 0.4848 | 0.8689 | 0.6178 | 0.0017 | 58.3754 | 41.5093 | 0.1152 |
| 30 | 70.0131 | 35 | 0.55 | 70.0131 | 27.7130 | 0.4848 | 0.7603 | 0.8650 | 0.0017 | 46.7301 | 53.1644 | 0.1054 |
| 40 | 60.0174 | 50 | 0.7 | 60.0174 | 39.5900 | 0.6170 | 0.6517 | 1.2356 | 0.0022 | 34.4910 | 65.3935 | 0.1155 |
| 50 | 49.9918 | 60 | 0.9 | 49.9918 | 47.5080 | 0.7933 | 0.5429 | 1.4828 | 0.0028 | 26.7624 | 73.0992 | 0.1384 |
| 60 | 40.0281 | 75 | 1.95 | 40.0281 | 59.3850 | 1.7187 | 0.4347 | 1.8535 | 0.0061 | 18.9461 | 80.7888 | 0.2651 |
| 70 | 30.0198 | 90 | 4.75 | 30.0198 | 71.2620 | 4.1867 | 0.3260 | 2.2242 | 0.0148 | 12.7091 | 86.7134 | 0.5775 |
| 75 | 25.014 | 95 | 7.1 | 25.014 | 75.2210 | 6.2579 | 0.2716 | 2.3477 | 0.0221 | 10.2830 | 88.8787 | 0.8382 |
| 80 | 20.0051 | 100 | 10.8 | 20.0051 | 79.1800 | 9.5191 | 0.2172 | 2.4713 | 0.0337 | 7.9801 | 90.7827 | 1.2372 |

ตารางที่ 4 ผลการทดลองร้อยละโดยโมลของระบบ FAME+MeOH+Glycerol ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส (ต่อ)

| %MeOH in FAME | Glycerol (mL) | MeOH (mL) | FAME (gram) | Glycerol (gram) | MeOH (gram) | FAME (gram) | Glycerol (mole) | MeOH (mole) | FAME (mole) | Glycerol (%mole) | MeOH (%mole) | FAME (%mole) |
|------------------|------------------|--------------|----------------|--------------------|----------------|----------------|--------------------|----------------|----------------|---------------------|-----------------|-----------------|
| 0 | 0.2 | 0 | 200.01 | 0.2522 | 0.0000 | 200.0100 | 0.0027 | 0.0000 | 0.7077 | 0.3855 | 0.0000 | 99.6145 |
| 10 | 0.8 | 12 | 90.0012 | 1.0088 | 9.5016 | 90.0012 | 0.0110 | 0.2966 | 0.3184 | 1.7501 | 47.3771 | 50.8728 |
| 20 | 1.15 | 25 | 80.001 | 1.45015 | 19.7950 | 80.0010 | 0.0157 | 0.6178 | 0.2831 | 1.7179 | 67.4020 | 30.8801 |
| 30 | 1.45 | 35 | 70.0069 | 1.82845 | 27.7130 | 70.0069 | 0.0199 | 0.8650 | 0.2477 | 1.7532 | 76.3754 | 21.8714 |
| 40 | 2.4 | 50 | 60.0068 | 3.0264 | 39.5900 | 60.0068 | 0.0329 | 1.2356 | 0.2123 | 2.2193 | 83.4433 | 14.3375 |
| 50 | 3.25 | 60 | 50.0001 | 4.09825 | 47.5080 | 50.0001 | 0.0445 | 1.4828 | 0.1769 | 2.6114 | 87.0079 | 10.3807 |
| 60 | 4.5 | 75 | 39.9997 | 5.6745 | 59.3850 | 39.9997 | 0.0616 | 1.8535 | 0.1415 | 2.9962 | 90.1224 | 6.8814 |
| 70 | 6.15 | 90 | 30.0061 | 7.75515 | 71.2620 | 30.0061 | 0.0842 | 2.2242 | 0.1062 | 3.4877 | 92.1153 | 4.3969 |
| 75 | 6.9 | 95 | 24.9996 | 8.7009 | 75.2210 | 24.9996 | 0.0945 | 2.3477 | 0.0885 | 3.7335 | 92.7713 | 3.4952 |
| 80 | 8.1 | 100 | 20.0153 | 10.2141 | 79.1800 | 20.0153 | 0.1109 | 2.4713 | 0.0708 | 4.1807 | 93.1500 | 2.6693 |

ตารางที่ 5 ผลการทดลองร้อยละโดยโมลของระบบ FAME+MeOH+Glycerol ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส

| %MeOH in | Glycerol | MeOH | FAME | Glycerol | MeOH | FAME | Glycerol | MeOH | FAME | Glycerol | MeOH | FAME |
|----------|----------|------|------|----------|---------|---------|----------|--------|--------|----------|---------|---------|
| Glycerol | (gram) | (mL) | (mL) | (gram) | (gram) | (gram) | (mole) | (mole) | (mole) | (%mole) | (%mole) | (%mole) |
| 0 | 200 | 0 | 0.3 | 200 | 0.0000 | 0.2644 | 2.1718 | 0.0000 | 0.0009 | 99.9569 | 0.0000 | 0.0431 |
| 10 | 89.9923 | 12 | 0.35 | 89.9923 | 9.5016 | 0.3085 | 0.9772 | 0.2966 | 0.0011 | 76.6528 | 23.2616 | 0.0856 |
| 20 | 79.9904 | 25 | 0.45 | 79.9904 | 19.7950 | 0.3966 | 0.8686 | 0.6178 | 0.0014 | 58.3808 | 41.5248 | 0.0943 |
| 30 | 70.0313 | 35 | 0.45 | 70.0313 | 27.7130 | 0.3966 | 0.7605 | 0.8650 | 0.0014 | 46.7456 | 53.1682 | 0.0863 |
| 40 | 60.008 | 50 | 0.6 | 60.008 | 39.5900 | 0.5288 | 0.6516 | 1.2356 | 0.0019 | 34.4932 | 65.4078 | 0.0990 |
| 50 | 50.0083 | 60 | 0.65 | 50.0083 | 47.5080 | 0.5729 | 0.5430 | 1.4828 | 0.0020 | 26.7792 | 73.1209 | 0.1000 |
| 60 | 40.0601 | 75 | 2.4 | 40.0601 | 59.3850 | 2.1154 | 0.4350 | 1.8535 | 0.0075 | 18.9468 | 80.7272 | 0.3260 |
| 70 | 30.0051 | 90 | 5.6 | 30.0051 | 71.2620 | 4.9358 | 0.3258 | 2.2242 | 0.0175 | 12.6906 | 86.6292 | 0.6802 |
| 75 | 25.0182 | 95 | 8.55 | 25.0182 | 75.2210 | 7.5360 | 0.2717 | 2.3477 | 0.0267 | 10.2670 | 88.7253 | 1.0077 |
| 80 | 20.0549 | 100 | 13.5 | 20.0549 | 79.1800 | 11.8989 | 0.2178 | 2.4713 | 0.0421 | 7.9737 | 90.4848 | 1.5415 |

ตารางที่ 6 ผลการทดลองร้อยละโดยโมลของระบบ FAME+MeOH+Glycerol ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส(ต่อ)

| %MeOH in FAME | Glycerol (mL) | MeOH (mL) | FAME (gram) | Glycerol (gram) | MeOH (gram) | FAME (gram) | Glycerol (mole) | MeOH (mole) | FAME (mole) | Glycerol (%mole) | MeOH (%mole) | FAME (%mole) |
|------------------|------------------|--------------|----------------|--------------------|----------------|----------------|--------------------|----------------|----------------|---------------------|-----------------|-----------------|
| 0 | 0.2 | 0 | 200.45 | 0.2522 | 0.0000 | 200.4500 | 0.0027 | 0.0000 | 0.7092 | 0.3847 | 0.0000 | 99.6153 |
| 10 | 0.7 | 12 | 89.9959 | 0.8827 | 9.5016 | 89.9959 | 0.0096 | 0.2966 | 0.3184 | 1.5347 | 47.4824 | 50.9829 |
| 20 | 1.25 | 25 | 79.9918 | 1.57625 | 19.7950 | 79.9918 | 0.0171 | 0.6178 | 0.2830 | 1.8646 | 67.3038 | 30.8316 |
| 30 | 1.95 | 35 | 70.0065 | 2.45895 | 27.7130 | 70.0065 | 0.0267 | 0.8650 | 0.2477 | 2.3436 | 75.9165 | 21.7399 |
| 40 | 3.25 | 50 | 60.0074 | 4.09825 | 39.5900 | 60.0074 | 0.0445 | 1.2356 | 0.2123 | 2.9818 | 82.7924 | 14.2258 |
| 50 | 4 | 60 | 50.0098 | 5.044 | 47.5080 | 50.0098 | 0.0548 | 1.4828 | 0.1769 | 3.1947 | 86.4850 | 10.3204 |
| 60 | 5.95 | 75 | 40.0005 | 7.50295 | 59.3850 | 40.0005 | 0.0815 | 1.8535 | 0.1415 | 3.9237 | 89.2606 | 6.8158 |
| 70 | 8.25 | 90 | 30.0071 | 10.40325 | 71.2620 | 30.0071 | 0.1130 | 2.2242 | 0.1062 | 4.6236 | 91.0311 | 4.3453 |
| 75 | 8.9 | 95 | 25.0019 | 11.2229 | 75.2210 | 25.0019 | 0.1219 | 2.3477 | 0.0885 | 4.7641 | 91.7778 | 3.4581 |
| 80 | 10.45 | 100 | 20.0066 | 13.17745 | 79.1800 | 20.0066 | 0.1431 | 2.4713 | 0.0708 | 5.3290 | 92.0348 | 2.6362 |

เส้นโค้งค่าการละลายของระบบ MeOH+FAME+Palm oil

ตารางที่ 7 ผลการทดลองร้อยละโดยน้ำหนักของระบบ MeOH+FAME+Palm oil ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส

| %FAME in Palm oil | mass fraction | | | | | | | | |
|-------------------------|----------------|--------------------|--------------|--------------------|----------------|----------------|-----------------|-------------|-------------|
| | FAME (gram) | Palm oil (gram) | MeOH (mL) | Palm oil (gram) | FAME (gram) | MeOH (gram) | Palm oil (%) | FAME (%) | MeOH (%) |
| 0 | 0 | 100.011 | 7.8 | 100.011 | 0.0000 | 6.1760 | 94.1838 | 0 | 5.81619 |
| 5 | 5.0042 | 95.0768 | 9.5 | 95.0768 | 5.0042 | 7.5221 | 88.3588 | 4.65061 | 6.990598 |
| 10 | 9.9968 | 90.0693 | 10.05 | 90.0693 | 9.9968 | 7.9576 | 83.3792 | 9.254266 | 7.366523 |
| 20 | 20.0008 | 79.9957 | 11.45 | 79.9957 | 20.0008 | 9.0661 | 73.3484 | 18.33882 | 8.312757 |
| 30 | 29.944 | 70.0693 | 13 | 70.0693 | 29.9440 | 10.2934 | 63.5223 | 27.14613 | 9.331618 |
| 40 | 40.0614 | 60.0011 | 15.6 | 60.0011 | 40.0614 | 12.3521 | 53.3748 | 35.63719 | 10.98797 |
| 50 | 50.0095 | 50.4108 | 19.4 | 50.4108 | 50.0095 | 15.3609 | 43.5397 | 43.1931 | 13.26719 |
| 60 | 60.0197 | 40.0027 | 23.9 | 40.0027 | 60.0197 | 18.9240 | 33.6309 | 50.45944 | 15.9097 |
| 70 | 70.0003 | 29.9976 | 31.45 | 29.9976 | 70.0003 | 24.9021 | 24.0173 | 56.04507 | 19.93764 |



ตารางที่ 8 ผลการทดลองร้อยละโดยน้ำหนักของระบบ MeOH+FAME+Palm oil ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส(ต่อ)

| %FAME in MeOH | mass fraction | | | | | | | | |
|---------------------|------------------|----------------|--------------|--------------------|----------------|----------------|-----------------|-------------|-------------|
| | Palm oil (mL) | FAME (gram) | MeOH (mL) | Palm oil (gram) | FAME (gram) | MeOH (gram) | Palm oil (%) | FAME (%) | MeOH (%) |
| 0 | 0.1 | 0 | 250 | 0.09245 | 0 | 197.95 | 0.046682 | 0 | 99.95332 |
| 10 | 0.5 | 10.0017 | 115 | 0.46225 | 10.0017 | 91.057 | 0.455325 | 9.851858 | 89.69282 |
| 20 | 1 | 20.0072 | 100 | 0.9245 | 20.0072 | 79.18 | 0.923468 | 19.98488 | 79.09165 |
| 25 | 1.7 | 25.01 | 95 | 1.57165 | 25.01 | 75.221 | 1.54382 | 24.56714 | 73.88904 |
| 30 | 2 | 30.001 | 90 | 1.849 | 30.001 | 71.262 | 1.793196 | 29.09555 | 69.11126 |
| 35 | 2.3 | 35.0121 | 80 | 2.12635 | 35.0121 | 63.344 | 2.116141 | 34.844 | 63.03986 |
| 40 | 3.7 | 39.9975 | 75 | 3.42065 | 39.9975 | 59.385 | 3.327379 | 38.90688 | 57.76574 |
| 45 | 6 | 45.0085 | 70 | 5.547 | 45.0085 | 55.426 | 5.233932 | 42.46826 | 52.29781 |
| 50 | 6.65 | 50.0283 | 60 | 6.147925 | 50.0283 | 47.508 | 5.92947 | 48.25064 | 45.81989 |
| 55 | 8.55 | 55.0597 | 55 | 7.904475 | 55.0597 | 43.549 | 7.421124 | 51.69285 | 40.88602 |
| 60 | 10.55 | 59.9991 | 50 | 9.753475 | 59.9991 | 39.59 | 8.920107 | 54.87259 | 36.20731 |
| 65 | 12.85 | 65.0205 | 45 | 11.87983 | 65.0205 | 35.631 | 10.5569 | 57.77991 | 31.66318 |



ตารางที่ 9 ผลการทดลองร้อยละโดยโมลของระบบ MeOH+FAME+Palm oil ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส

| %FAME in Palm oil | FAME (gram) | Palm oil (gram) | MeOH (mL) | Palm oil (gram) | FAME (gram) | MeOH (gram) | Palm oil (%mole) | FAME (%mole) | MeOH (%mole) |
|----------------------|----------------|--------------------|--------------|--------------------|----------------|----------------|---------------------|-----------------|-----------------|
| 0 | 0 | 100.4894 | 11.45 | 100.4894 | 0.0000 | 9.0661 | 91.7246 | 0.0000 | 8.2754 |
| 5 | 5.0037 | 95.3234 | 12.55 | 95.3234 | 5.0037 | 9.9371 | 86.4500 | 4.5379 | 9.0121 |
| 10 | 10.0118 | 90.1277 | 13.35 | 90.1277 | 10.0118 | 10.5705 | 81.4088 | 9.0433 | 9.5479 |
| 20 | 19.9967 | 80.835 | 15 | 80.835 | 19.9967 | 11.8770 | 71.7203 | 17.7419 | 10.5378 |
| 30 | 30.016 | 70.4676 | 16.85 | 70.4676 | 30.0160 | 13.3418 | 61.9085 | 26.3702 | 11.7213 |
| 40 | 40.0188 | 60.0036 | 19.3 | 60.0036 | 40.0188 | 15.2817 | 52.0394 | 34.7072 | 13.2534 |
| 50 | 50.1018 | 50.0743 | 22.3 | 50.0743 | 50.1018 | 17.6571 | 42.4959 | 42.5192 | 14.9849 |
| 60 | 60.0258 | 40.0333 | 29.85 | 40.0333 | 60.0258 | 23.6352 | 32.3647 | 48.5275 | 19.1078 |
| 65 | 65.0567 | 35.0387 | 35.4 | 35.0387 | 65.0567 | 28.0297 | 27.3473 | 50.7759 | 21.8768 |
| 70 | 70.0207 | 30.018 | 42.4 | 30.018 | 70.0207 | 33.57232 | 22.4667 | 52.4064 | 25.1269 |

ตารางที่ 10 ผลการทดลองร้อยละโดยโมลของระบบ MeOH+FAME+Palm oil ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส(ต่อ)

| %FAME in MeOH | Palm oil (mL) | FAME (gram) | MeOH (mL) | Palm oil (gram) | FAME (gram) | MeOH (gram) | Palm oil (%mole) | FAME (%mole) | MeOH (%mole) |
|---------------|---------------|-------------|-----------|-----------------|-------------|-------------|------------------|--------------|--------------|
| 0 | 0.1 | 0 | 250 | 0.09245 | 0 | 197.95 | 0.0467 | 0.0000 | 99.9533 |
| 10 | 0.6 | 10.0081 | 115 | 0.5547 | 10.0081 | 91.057 | 0.5459 | 9.8486 | 89.6056 |
| 20 | 1 | 20.0231 | 100 | 0.9245 | 20.0231 | 79.18 | 0.9233 | 19.9976 | 79.0791 |
| 30 | 2.5 | 30.0161 | 90 | 2.31125 | 30.0161 | 71.262 | 2.2312 | 28.9760 | 68.7928 |
| 35 | 4.85 | 35.0193 | 80 | 4.483825 | 35.0193 | 63.344 | 4.3597 | 34.0499 | 61.5904 |
| 40 | 6.75 | 40.1528 | 75 | 6.240375 | 40.1528 | 59.385 | 5.8995 | 37.9594 | 56.1411 |
| 45 | 8.6 | 45.0184 | 70 | 7.9507 | 45.0184 | 55.426 | 7.3349 | 41.5318 | 51.1333 |
| 50 | 10.8 | 50.019 | 60 | 9.9846 | 50.019 | 47.508 | 9.2870 | 46.5243 | 44.1887 |
| 55 | 14.65 | 55.0168 | 55 | 13.54393 | 55.0168 | 43.549 | 12.0810 | 49.0741 | 38.8450 |
| 60 | 16.5 | 60.008 | 50 | 15.25425 | 60.008 | 39.59 | 13.2816 | 52.2480 | 34.4704 |

ตารางที่ 11 ผลการทดลองร้อยละโดยโมลของระบบ MeOH+FAME+Palm oil ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส

| %FAME in Palm oil | FAME (gram) | Palm oil (gram) | MeOH (mL) | Palm oil (gram) | FAME (gram) | MeOH (gram) | Palm oil (%mole) | FAME (%mole) | MeOH (%mole) |
|----------------------|----------------|--------------------|--------------|--------------------|----------------|----------------|---------------------|-----------------|-----------------|
| 0 | 0 | 100.0158 | 12.8 | 100.0158 | 0.0000 | 10.1350 | 90.79894 | 0 | 9.201056 |
| 5 | 5.0007 | 95.0087 | 13.4 | 95.0087 | 5.0007 | 10.6101 | 85.88783 | 4.520631 | 9.591544 |
| 10 | 10.0166 | 89.9989 | 16.05 | 89.9989 | 10.0166 | 12.7084 | 79.84013 | 8.88596 | 11.27391 |
| 20 | 20.0033 | 80.0258 | 18.05 | 80.0258 | 20.0033 | 14.2920 | 70.00091 | 17.49747 | 12.50162 |
| 30 | 30.0148 | 70.0074 | 20.5 | 70.0074 | 30.0148 | 16.2319 | 60.2193 | 25.81827 | 13.96243 |
| 40 | 40.0202 | 60.0315 | 23.65 | 60.0315 | 40.0202 | 18.7261 | 50.54102 | 33.69334 | 15.76564 |
| 50 | 50.002 | 50.0546 | 28.55 | 50.0546 | 50.0020 | 22.6059 | 40.80677 | 40.76389 | 18.42934 |
| 60 | 59.9983 | 40.0395 | 37.95 | 40.0395 | 59.9983 | 30.0488 | 30.77911 | 46.12181 | 23.09908 |
| 65 | 65.0046 | 37.5999 | 43.5 | 37.5999 | 65.0046 | 34.4433 | 27.43561 | 47.43206 | 25.13233 |
| 70 | 70.028 | 30.001 | 58 | 30.001 | 70.028 | 45.9244 | 20.55519 | 47.9797 | 31.46511 |

ตารางที่ 12 ผลการทดลองร้อยละโดยโมลของระบบ MeOH+FAME+Palm oil ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส(ต่อ)

| %FAME in MeOH | Palm oil (mL) | FAME (gram) | MeOH (mL) | Palm oil (gram) | FAME (gram) | MeOH (gram) | Palm oil (%mole) | FAME (%mole) | MeOH (%mole) |
|---------------|---------------|-------------|-----------|-----------------|-------------|-------------|------------------|--------------|--------------|
| 0 | 0.1 | 0 | 250 | 0.09245 | 0 | 197.95 | 0.046682 | 0 | 99.95332 |
| 10 | 1 | 10.0219 | 115 | 0.9245 | 10.0219 | 91.057 | 0.906342 | 9.825065 | 89.26859 |
| 20 | 1.3 | 20.005 | 100 | 1.20185 | 20.005 | 79.18 | 1.197219 | 19.92791 | 78.87487 |
| 30 | 3.9 | 29.9964 | 90 | 3.60555 | 29.9964 | 71.262 | 3.438312 | 28.60506 | 67.95662 |
| 35 | 6.9 | 34.9948 | 80 | 6.37905 | 34.9948 | 63.344 | 6.091655 | 33.41818 | 60.49016 |
| 40 | 9.5 | 40.0062 | 75 | 8.78275 | 40.0062 | 59.385 | 8.119099 | 36.98321 | 54.89769 |
| 45 | 13 | 45.0002 | 70 | 12.0185 | 45.0002 | 55.426 | 10.68837 | 40.01985 | 49.29179 |
| 50 | 16.1 | 50.0109 | 60 | 14.88445 | 50.0109 | 47.508 | 13.242 | 44.49236 | 42.26564 |
| 55 | 22.8 | 54.9814 | 55 | 21.0786 | 54.9814 | 43.549 | 17.62292 | 45.96761 | 36.40947 |
| 60 | 28.7 | 59.9938 | 50 | 26.53315 | 59.9938 | 39.59 | 21.03853 | 47.56997 | 31.3915 |

เส้นโค้งค่าการละลายของระบบ FAME+Palm oil+Glycerol

ตารางที่ 13 ผลการทดลองร้อยละโดยโมลของระบบ FAME+Palm oil+Glycerol ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส

| %Palm oil in FAME | Gly (mL) | Palm oil (gram) | FAME (gram) | Gly (gram) | Palm oil (gram) | FAME (gram) | Gly (%mole) | Palm oil (%mole) | FAME (%mole) |
|-------------------|----------|-----------------|-------------|------------|-----------------|-------------|-------------|------------------|--------------|
| 0 | 0.25 | 0 | 200 | 0.31525 | 0.0000 | 200.0000 | 0.4814 | 0.0000 | 99.5186 |
| 10 | 0.15 | 10.0769 | 90.0243 | 0.18915 | 10.0769 | 90.0243 | 0.6179 | 3.5671 | 95.8151 |
| 30 | 0.3 | 29.981 | 69.9988 | 0.3783 | 29.9810 | 69.9988 | 1.4311 | 12.2905 | 86.2785 |
| 40 | 0.2 | 40.0028 | 59.9989 | 0.2522 | 40.0028 | 59.9989 | 1.0449 | 17.9603 | 80.9948 |
| 50 | 0.2 | 50.0091 | 50.0324 | 0.2522 | 50.0091 | 50.0324 | 1.1478 | 24.6631 | 74.1891 |
| 60 | 0.25 | 60.0052 | 40.006 | 0.31525 | 60.0052 | 40.0060 | 1.5879 | 32.7539 | 65.6582 |
| 70 | 0.4 | 70.0597 | 29.9921 | 0.5044 | 70.0597 | 29.9921 | 2.8228 | 42.4884 | 54.6888 |
| 80 | 0.35 | 79.9999 | 20.6433 | 0.44135 | 79.9999 | 20.6433 | 2.7869 | 54.7417 | 42.4715 |
| 90 | 0.3 | 90.0239 | 9.9939 | 0.3783 | 90.0239 | 9.9939 | 2.8252 | 72.8564 | 24.3184 |
| 100 | 0.65 | 200 | 0 | 0.81965 | 200.0000 | 0.0000 | 3.6440 | 96.3560 | 0.0000 |



ตารางที่ 14 ผลการทดลองร้อยละโดยโมลของระบบ FAME+Palm oil+Glycerol ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส

| %Palm oil in FAME | Gly (mL) | Palm oil (gram) | FAME (gram) | Gly (gram) | Palm oil (gram) | FAME (gram) | Gly (%mole) | Palm oil (%mole) | FAME (%mole) |
|-------------------|----------|-----------------|-------------|------------|-----------------|-------------|-------------|------------------|--------------|
| 0 | 0.25 | 0 | 200.02 | 0.31525 | 0.0000 | 200.0200 | 0.4814 | 0.0000 | 99.5186 |
| 10 | 0.15 | 10.0693 | 90.0351 | 0.18915 | 10.0693 | 90.0351 | 0.6178 | 3.5641 | 95.8181 |
| 30 | 0.2 | 30.0752 | 70.0824 | 0.2522 | 30.0752 | 70.0824 | 0.9573 | 12.3706 | 86.6722 |
| 40 | 0.25 | 40.0379 | 60.005 | 0.31525 | 40.0379 | 60.0050 | 1.3024 | 17.9250 | 80.7726 |
| 50 | 0.2 | 49.9975 | 50.0343 | 0.2522 | 49.9975 | 50.0343 | 1.1478 | 24.6581 | 74.1941 |
| 60 | 0.2 | 59.9942 | 39.9999 | 0.2522 | 59.9942 | 39.9999 | 1.2746 | 32.8575 | 65.8679 |
| 70 | 0.35 | 70.0138 | 30.1501 | 0.44135 | 70.0138 | 30.1501 | 2.4722 | 42.4999 | 55.0279 |
| 80 | 0.2 | 80.0239 | 20.091 | 0.2522 | 80.0239 | 20.0910 | 1.6302 | 56.0553 | 42.3144 |
| 90 | 0.2 | 90.019 | 9.9924 | 0.2522 | 90.0190 | 9.9924 | 1.9015 | 73.5507 | 24.5478 |
| 100 | 0.7 | 200.03 | 0 | 0.8827 | 200.0300 | 0.0000 | 3.9128 | 96.0872 | 0.0000 |



ตารางที่ 15 ผลการทดลองร้อยละโดยโมลของระบบ FAME+Palm oil+Glycerol ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส

| %Palm oil in FAME | Gly (mL) | Palm oil (gram) | FAME (gram) | Gly (gram) | Palm oil (gram) | FAME (gram) | Gly (%mole) | Palm oil (%mole) | FAME (%mole) |
|-------------------|----------|-----------------|-------------|------------|-----------------|-------------|-------------|------------------|--------------|
| 0 | 0.2 | 0 | 200 | 0.2522 | 0.0000 | 200.0000 | 0.3855 | 0.0000 | 99.6145 |
| 10 | 0.2 | 10.005 | 90.0163 | 0.2522 | 10.0050 | 90.0163 | 0.8224 | 3.5355 | 95.6421 |
| 30 | 0.15 | 30.0003 | 69.9906 | 0.18915 | 30.0003 | 69.9906 | 0.7207 | 12.3873 | 86.8920 |
| 40 | 0.2 | 40.048 | 60.0928 | 0.2522 | 40.0480 | 60.0928 | 1.0434 | 17.9542 | 81.0024 |
| 50 | 0.2 | 50.0497 | 50.0025 | 0.2522 | 50.0497 | 50.0025 | 1.1480 | 24.6891 | 74.1628 |
| 60 | 0.2 | 60.0084 | 40.0001 | 0.2522 | 60.0084 | 40.0001 | 1.2745 | 32.8626 | 65.8629 |
| 70 | 0.15 | 69.9958 | 30.016 | 0.18915 | 69.9958 | 30.0160 | 1.0775 | 43.2099 | 55.7126 |
| 80 | 0.15 | 79.9925 | 19.9962 | 0.18915 | 79.9925 | 19.9962 | 1.2304 | 56.3881 | 42.3815 |
| 90 | 0.2 | 90.0084 | 10.0029 | 0.2522 | 90.0084 | 10.0029 | 1.9012 | 73.5294 | 24.5694 |
| 100 | 0.7 | 200 | 0 | 0.8827 | 200.0000 | 0.0000 | 3.9134 | 96.0866 | 0.0000 |



ตารางที่ 16 เส้นเชื่อมวิภาคของระบบ FAME+MeOH+Glycerol ที่อุณหภูมิ 35 45 และ 55 องศาเซลเซียส

| Tie Line | feed composition | | | FAME-rich phase | | | Glycerol-rich phase | | |
|--------------------------|------------------|----------|----------|-----------------|----------|----------|---------------------|----------|----------|
| | FAME | MeOH | Glycerol | FAME | MeOH | Glycerol | FAME | MeOH | Glycerol |
| | (%โมล) | (%โมล) | (%โมล) | (%โมล) | (%โมล) | (%โมล) | (%โมล) | (%โมล) | (%โมล) |
| อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส | | | | | | | | | |
| เส้น บน | 5.672745 | 82.6818 | 11.64545 | 48.73501 | 51.24825 | 0.016742 | 0.498024 | 86.59666 | 12.90532 |
| เส้น กลาง | 6.32672 | 74.17165 | 19.50163 | 60.82669 | 39.15328 | 0.020033 | 0.229906 | 78.41429 | 21.3558 |
| เส้น ล่าง | 7.244358 | 63.43938 | 29.31626 | 65.59779 | 34.33821 | 0.064002 | 0.220346 | 66.90394 | 32.87571 |
| อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส | | | | | | | | | |
| เส้น บน | 3.613399 | 79.74333 | 16.64327 | 20.03505 | 79.94708 | 0.017865 | 1.284959 | 79.79643 | 18.91861 |
| เส้น กลาง | 6.308941 | 74.32814 | 19.36292 | 79.5974 | 20.37746 | 0.025141 | 0.101995 | 78.67031 | 21.2277 |
| เส้น ล่าง | 7.189245 | 63.37647 | 29.43429 | 90.00252 | 9.969505 | 0.027973 | 0.032977 | 67.23087 | 32.73615 |
| อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส | | | | | | | | | |
| เส้น บน | 5.656031 | 82.11993 | 12.22403 | 49.45196 | 50.5311 | 0.016937 | 0.450266 | 85.97727 | 13.57246 |
| เส้น กลาง | 6.40643 | 74.33311 | 19.26046 | 49.0516 | 50.93157 | 0.016828 | 0.420034 | 77.4632 | 22.11677 |
| เส้น ล่าง | 7.145366 | 63.66346 | 29.19117 | 59.57077 | 40.40954 | 0.019691 | 0.097054 | 67.47425 | 32.42869 |

ตารางที่ 17 เส้นเชื่อมวัฏภาคของระบบ MeOH + FAME + Palm Oil ที่อุณหภูมิ 35 45 และ 55 องศาเซลเซียส

| Tie Line | feed composition | | | MeOH-rich phase | | | Palm Oil-rich phase | | |
|--------------------------|------------------|------------|------------|-----------------|------------|------------|---------------------|------------|------------|
| | MeOH | FAME | Palm Oil | MeOH | FAME | Palm Oil | MeOH | FAME | Palm Oil |
| | (%น้ำหนัก) | (%น้ำหนัก) | (%น้ำหนัก) | (%น้ำหนัก) | (%น้ำหนัก) | (%น้ำหนัก) | (%น้ำหนัก) | (%น้ำหนัก) | (%น้ำหนัก) |
| อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส | | | | | | | | | |
| เส้น บน | 39.98 | 39.989 | 20.031 | 69.656 | 30.104 | 0.24 | 23.243 | 45.478 | 31.179 |
| เส้น กลาง | 39.98 | 29.997 | 30.023 | 90.004 | 9.596 | 0.399 | 10.404 | 42.623 | 46.973 |
| อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส | | | | | | | | | |
| เส้น บน | 39.996 | 39.991 | 20.013 | 81.915 | 17.917 | 0.167 | 15.77 | 53.462 | 30.768 |
| เส้น กลาง | 39.79 | 29.839 | 30.371 | 82.615 | 16.949 | 0.437 | 14.291 | 38.406 | 47.303 |
| เส้น ล่าง | 39.992 | 20.041 | 39.966 | 94.538 | 5.097 | 0.365 | 7.597 | 29.877 | 62.526 |
| อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส | | | | | | | | | |
| เส้น บน | 40.86 | 39.581 | 19.559 | 76.896 | 22.254 | 0.849 | 17.748 | 51.292 | 30.96 |
| เส้น กลาง | 39.564 | 29.689 | 30.747 | 96.236 | 2.992 | 0.772 | 4.752 | 47.389 | 47.859 |
| เส้น ล่าง | 39.659 | 20.233 | 40.108 | 93.089 | 6.444 | 0.467 | 6.52 | 31.067 | 62.414 |

ประวัตินักวิจัย

นายธีระสุด สุขกำเนิด เกิดเมื่อวันที่ 28 พฤศจิกายน พ.ศ. 2516 ณ กรุงเทพมหานคร นายธีระสุด สุขกำเนิด สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี) (เกียรตินิยมอันดับ 2) จากมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ เมื่อปี พ.ศ. 2536 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาโท Master of Science จาก Lehigh University ปี พ.ศ. 2539 และสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาเอก Doctor of Philosophy จาก Lehigh University ปี พ.ศ. 2544 นายธีระสุด สุขกำเนิด เริ่มเป็นอาจารย์ประจำสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ม.เทคโนโลยีสุรนารี ตั้งแต่ปี พ.ศ. 2543 ปัจจุบันดำรงตำแหน่งหัวหน้าสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ม.เทคโนโลยีสุรนารี 111 ถ.มหาวิทยาลัย ต.สุรนารี อ.เมือง จ.นครราชสีมา 30000

นายธีระสุด สุขกำเนิดมีผลงานวิจัยที่ได้เผยแพร่ในวารสารวิชาการและการประชุมวิชาการต่างๆ ดังนี้

T. Sookkumnerd, J. T. Hsu, and Y. Ito, Gradient Formation in Membrane Unit for Differential Precipitation of Proteins. *AIChE Journal*, **46**, 1191-1200, 2000.

T. Sookkumnerd, and J. T. Hsu, Purification of PEG-Protein Conjugates by Countercurrent Distribution in Aqueous Two-Phase Systems. *Journal of Liquid Chromatography*, **23**, 497-503, 2000.

T. Sookkumnerd, J. T. Hsu and Y. Ito, Purification of PEG-Protein Conjugates by Centrifugal Precipitation Chromatography. *Journal of Liquid Chromatography*, **23**, 1973-1979, 2000.

T. Sookkumnerd, P. P. Hsu, J. T. Hsu and Y. Ito, Shear Stress and Precipitation Effect on Enzymatic Activity of α -chymotrypsin in Centrifugal Precipitation Chromatography. *Journal of Liquid Chromatography*, **24**, 945-955, 2001.

P. Tomanee, T. Sookkumnerd and Hsu, J. T., Mathematical Study on Gradient Formation of Cetyltrimethylammonium Bromide in Centrifugal Precipitation Chromatography, *J. Chin. Inst. Eng.*, **28** (7), 1053-1060, 2005.

T. Sookkumnerd, and P. Chuaohuymak, Kinetics of Homogeneous Transesterification Reaction of Palm oil and Methanol, TICHe Annual Meeting 2005, Pattaya, October 27th -28th, 2005.

T. Sookkumnerd, G. Sirijeerachai, R. Kiattikomol, and B. Wichitsathian, Modeling and Simulation of a Salt Crystallization in a Solar Evaporator, International Conference on Green and Sustainable Innovation, Chiang Mai, November 29th – December 1st, 2006