



ความสัมพันธ์ความหนืดและความหนาแน่นของไบโอดีเซล

จากกฎควมรวมพลังงานอิสระ

นันทชัย ปัจจุบัน^a, สุริยา พันธโกศล^{b*}, แก้วกัญญา สุดประเสริฐ^a,
กมลณก อายุสุช^c และคณิต กฤษณังกูร^c

Correlation of Viscosity and Density of Biodiesel by Law of Free Energy Additivity

Nantachai Patjuban^a, Suriya Phankosol^{b*}, Kaokanya Sudaprasert^a,
Kornkanok Aryusuk^c and Kanit Krisnangkura^c

^a สาขาวิชาเทคโนโลยีพลังงาน คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี กรุงเทพมหานคร 10140

^b สาขาวิชาการจัดการอุตสาหกรรมและเทคโนโลยี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏบ้านสมเด็จเจ้าพระยา กรุงเทพมหานคร 10600

^c สาขาวิชาเทคโนโลยีชีวเคมี คณะทรัพยากรและเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี (วิทยาเขตบางขุนเทียน) กรุงเทพมหานคร 10150

^a Division of Energy Technology, School of Energy Environment and Materials, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangkok 10140, Thailand.

^b Department of Industrial and Technology Management, Faculty of Science and Technology, Bansomdejchaopraya Rajabhat University, Bangkok, 10600, Thailand.

^c Division of Biochemical Technology, School of Bioresources and Technology, King Mongkut's University of Technology Thonburi (Bangkhuntien), Bangkok 10150, Thailand.

* Corresponding author. E-mail address: s.phankosol@gmail.com

Received: 11 January 2016; Accepted: 25 April 2016

บทคัดย่อ

ไบโอดีเซลเป็นพลังงานทดแทนในรูปแบบเชื้อเพลิงเหลวสำหรับใช้ในเครื่องยนต์ดีเซล ในการใช้งานจำเป็นต้องทราบสมบัติทางกายภาพของไบโอดีเซลเพราะใช้เป็นข้อมูลในการออกแบบวัสดุ อุปกรณ์ และเครื่องมือสำหรับกระบวนการสังเคราะห์ การขนส่ง และการเผาไหม้ของน้ำมันเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ ในงานวิจัยนี้สนใจศึกษาความสัมพันธ์ของความหนืด และความหนาแน่นของไบโอดีเซลจากความสัมพันธ์พลังงานอิสระตามกฎควมรวมของมาร์ติน เพื่อสร้างสมการสำหรับประมาณความหนืดจลน์ ความหนืดไดนามิกส์ และความหนาแน่นของเอทิลเอสเทอร์เกรดไฮมันและไบโอดีเซลจากกระบวนการทรานเอทิลเลชัน ในการศึกษาใช้ข้อมูลจากวรรณกรรมเพื่อสนับสนุนและยืนยันความถูกต้องแม่นยำ โดยสมการประมาณความหนืดจลน์ ความหนืดไดนามิกส์ และความหนาแน่นของเอทิลเอสเทอร์เกรดไฮมันมีความคลาดเคลื่อนเฉลี่ยเท่ากับ 1.16, 0.91 และ 0.11% ตามลำดับ สำหรับเอทิลเอสเทอร์เกรดไฮมันแบบอัดตัว 12.21, 20.86 และ 6.82% สำหรับเอทิลเอสเทอร์เกรดไฮมันแบบไม่อัดตัว นอกจากนี้ใช้สมการเดียวกันสำหรับประมาณค่าความหนืดจลน์ ความหนืดไดนามิกส์ และ ความหนาแน่นของไบโอดีเซล โดยใช้จำนวนอะตอมคาร์บอนเฉลี่ย (z_{ave}) และจำนวนพันธะคู่เฉลี่ย ($n_{d(ave)}$) ได้ความคลาดเคลื่อนเฉลี่ยสำหรับเท่ากับ 14.40, 8.74 และ 6.24% ตามลำดับ จากการเปรียบเทียบค่าจากการประมาณกับวรรณกรรมที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าค่าจากการประมาณมีความถูกต้องแม่นยำในการใช้งาน

คำสำคัญ: กฎควมรวมพลังงานอิสระ ไบโอดีเซล เอทิลเอสเทอร์เกรดไฮมัน ความหนาแน่น ความหนืด

Abstract

Biodiesel is an attractive and renewable liquid fuel for diesel engine. It can be used directly in the high speed diesel engine or used as a diesel fuel extender. In practice, physical properties are great importance for designing equipment, synthetic process, transportation and combustion in the engines. In this study correlation of viscosity and density of biodiesel are correlated to

the Martin's rule of free energy additivity for estimated kinematic viscosity, dynamic viscosity and density from their own equations. Data available in literatures are used to validate and support the proposed equations. The proposed equations are easy to predict kinematic viscosity, dynamic viscosity and density of fatty acid ethyl esters (FAEE) and biodiesels Production from transesterification. The average absolute deviation (AAD) in estimation of kinetic viscosity, dynamic and density of saturated FAEE are 1.16, 0.91 and 0.11%, respectively and 12.21, 20.86 and 6.82% for unsaturated FAEE. The same equations can be used its average carbon number of atoms (z_{ave}) and number of double bonds average ($n_{d(ave)}$) to predict kinetic viscosity, dynamic viscosity and density of biodiesel with the AAD of 14.40, 8.74 and 6.24%, respectively. The results form prediction FAEEs and ethyl biodiesel at different temperatures agree well with the literature values

Keywords: Law of free energy additivity, Biodiesel, Fatty acid ethyl ester, Density, Viscosity

บทนำ

ไบโอดีเซล (Biodiesel) เป็นเชื้อเพลิงหมุนเวียนสะอาดสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลโดย ข้อได้เปรียบของไบโอดีเซลคือมีค่าซีเทนและจุดวาบไฟสูงกว่าน้ำมันดีเซล การเผาไหม้มีการปล่อยสารไฮโดรคาร์บอนและคาร์บอนมอนนอกไซด์น้อยกว่าน้ำมันดีเซล (Baroutian, Shahbaz, Mjalli, Hashim, & AlNashef, 2012; Ramírez-Verduzco, Rodríguez-Rodríguez, & Jaramillo-Jacob, 2012) ไบโอดีเซลสามารถผลิตได้จากน้ำมันพืชหลากหลายชนิด โดยน้ำมันพืชที่ใช้ผลิตไบโอดีเซลอาจจะแตกต่างกันไปตามความเหมาะสมของพืชตามพื้นที่เพาะปลูก ซึ่งอาจทำให้องค์ประกอบทางเคมีของไบโอดีเซลแตกต่างกันไปด้วย ทั้งยังส่งผลไปถึงสมบัติทางกายภาพและพฤติกรรมต่างๆ อีกด้วย ดังนั้นในแต่ละประเทศจึงได้มีการกำหนดมาตรฐานเพื่อควบคุมสมบัติทางกายภาพและทางเคมีให้มีความเหมาะสมกับการนำไปใช้งานตามสภาพภูมิอากาศ ตัวอย่างสมบัติทางกายภาพที่สำคัญในมาตรฐานได้แก่ ความหนืด ความหนาแน่น เป็นต้น

ความหนืดเป็นสมบัติกายภาพที่บอกถึงความต้านทานการไหล ในการใช้งานเชื้อเพลิงเหลวความหนืดมีผลต่อกระบวนการพ่นฝอยละอองน้ำมันในหัวฉีดเผาไหม้ในช่วงเริ่มต้น โดยในขั้นแรกออกซิเจนในอากาศจะทำปฏิกิริยาอย่างรวดเร็วกับละอองน้ำมัน ซึ่งจะเกิดขึ้นเฉพาะบริเวณผิวของละอองน้ำมันเท่านั้น และจะปล่อยพลังงานความร้อนออกมา ในขั้นตอนนี้พบว่าถ้าความหนืดของน้ำมันมีค่าสูงละอองน้ำมันที่พ่นจะมีขนาดใหญ่และมีแนวโน้มสูงมากที่จะเกิดปฏิกิริยา

พอลิเมอร์ไรเซชัน (Polymerization) ซึ่งส่งผลต่อการสึกหรอของเครื่องยนต์ ประสิทธิภาพเครื่องยนต์ และการปลดปล่อยมลพิษ โดยเฉพาะในน้ำมันที่มีความไม่อิ่มตัวสูงจะส่งผลต่อความหนืดสูงตามไปด้วย ทำให้กระบวนการการฉีดฝอยได้ขนาดละอองของหยดน้ำมันขนาดใหญ่ส่งผลให้เกิดการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์และเกิดเขม่าได้ (Boudy & Seers, 2009; Ejim, Fleck, & Amirfazli, 2007; Quick GR, 1982; Ryan III TW, 1982) ดังนั้นได้มีการผสมไบโอดีเซลซึ่งมีความหนืดต่ำกว่ากับน้ำมันดีเซลเพื่อลดปัญหาเหล่านี้ สมบัติทางกายภาพที่เป็นปัจจัยสำคัญของเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ดีเซล อีกชนิดคือความหนาแน่น (Density) โดยมีความสัมพันธ์กับค่าที่บอกประสิทธิภาพของเชื้อเพลิงเช่น ค่าซีเทน ค่าความร้อน เป็นต้น การเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยของความหนาแน่นนั้นส่งผลโดยตรงต่อกำลังของเครื่องยนต์ เพราะระบบการฉีดน้ำมันเชื้อเพลิงมีการตรวจวัดจากปริมาตรแต่ในการคำนวณพลังงานที่ปลดปล่อยออกมาในหัวเผาไหม้คำนวณมาจากมวล ดังนั้นการทราบความหนาแน่นจึงเป็นสิ่งที่สำหรับการปรับแต่งระบบหัวฉีดน้ำมันได้อย่างแม่นยำและเหมาะสมสำหรับการเผาไหม้มากยิ่งขึ้น นอกจากนี้ข้อมูลความหนาแน่นยังจำเป็นสำหรับใช้ในคำนวณข้อมูลการไหล หน่วยการกลั่นและกระบวนการแยก การออกแบบถังปฏิกรณ์และระบบท่อ เป็นต้น ในมาตรฐานสากลทางการค้ากำหนดให้ความหนืด และความหนาแน่นเป็นสมบัติของเชื้อเพลิงเหลวที่ต้องควบคุม (Noureddini, Teoh, & Davis Clements, 1992; Veny et al., 2009) ถึงแม้ว่าวิธีการวัดและเครื่องมือสำหรับวิเคราะห์สมบัติทั้งคู่จะไม่ซับซ้อน



แต่เมื่อต้องการทราบที่อุณหภูมิต่างๆ ต้องใช้เวลาในการวิเคราะห์ ดังนั้นแบบจำลองทางคณิตศาสตร์จะเป็นประโยชน์อย่างมากทำให้ทราบข้อมูลสมบัติทางกายภาพได้อย่างรวดเร็ว และหากสมการดังกล่าวเชื่อมสัมพันธ์กับโครงสร้างสารด้วย จะเป็นประโยชน์อย่างมากในการพัฒนาออกแบบโครงสร้างสารให้เหมาะสมกับความหนืด และความหนาแน่นที่ต้องการ Halvorsen, Mammel, and Clements (1993) ได้แสดงเงื่อนไขสำคัญของสมการที่ดีสำหรับประมาณสมบัติทางกายภาพของไบโอดีเซลคือ ต้องมีความสัมพันธ์กับกรดไขมันอิ่มตัว กรดไขมันไม่อิ่มตัว และเปลี่ยนตามอุณหภูมิ

แบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับประมาณความหนืดของของเหลวรวมถึงไบโอดีเซลที่เป็นที่รู้จักกันดีคือ สมการของแอนดราด (Andrade's Equation) (Andrade, 1930) เป็นความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดจลน์ (μ) พลังงานอิสระของการไหล กับอุณหภูมิ ดังสมการที่ (1)

$$\mu = Ae^{\frac{\Delta G}{RT}} \quad (1)$$

เมื่อ $A = N_A h / V$

N_A คือ เลขอาโวกาโดร (Avogadro's number)

h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant)

V คือ ปริมาตรโมลาร์

ΔG คือ พลังงานอิสระของการไหล

Krisnangkura, Yimsuwan, and Pairintra (2006) ได้พัฒนาสมการที่ (1) ในการประมาณความหนืดจลน์ของกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (Fatty acid methyl ester; FAME) ที่อุณหภูมิต่างๆ โดยเชื่อมสัมพันธ์ควมรวมพลังงานอิสระตามกฎของมาร์ติน (Martin, 1950) (Martin's rule of free energy additivity) ดังสมการที่ (2)

$$\ln \mu = a_1 + b_1 z + \frac{c_1}{T} + \frac{d_1 z}{T} \quad (2)$$

เมื่อ a_1, b_1, c_1 และ d_1 คือ ค่าคงที่ทางอุณหพลศาสตร์

สมการที่ (1) มีข้อจำกัดในการประมาณความหนืดจลน์ของ FAME ไม่อิ่มตัว ต่อมา Basso, Meirelles, and

Batista (2013) ได้แก้ไขข้อบกพร่องนี้จากการสังเกตการเปลี่ยนแปลงความหนืดจลน์ของเอทิลเอสเทอร์กรดไขมัน (Fatty Acid Ethyl Ester: FAEE) เนื่องจากจำนวนพันธะคู่ (n_d) ที่เพิ่มขึ้นด้วยการหาค่าคงที่เหมาะสมจากสมการถดถอยไม่เชิงเส้นเพื่อขยายให้สมการที่ (2) ใช้ในการประมาณความหนืดจลน์ของ FAEE ชนิดอิ่มและไม่อิ่มตัว ดังแสดงในสมการที่ (3)

$$\ln \mu = a_1 + b_1(z - 1.5n_d) + \frac{c_1}{T} + \frac{d_1(z - 1.5n_d)}{T} \quad (3)$$

เมื่อเร็ว ๆ นี้ Phankosol, Sudaprasert, Lilitchan, Aryasuk, and Krisnangkura (2015) ได้พัฒนาสมการที่ (2) สำหรับประมาณความหนืดจลน์ของ FAME ให้ครอบคลุมกรดไขมันทั้ง 2 ชนิด และไบโอดีเซล โดยเพิ่มผลพลังงานอิสระของพันธะคู่ ทั้งนี้ได้รายงานผลการประมาณความหนืดจลน์ด้วยสมการที่ (4) เทียบกับผลการทดลองของไบโอดีเซลบริสุทธิ์และไบโอดีเซลผสมในช่วงอุณหภูมิ 20-100°C แสดงค่าความคลาดเคลื่อนสัมบูรณ์เฉลี่ยเท่ากับ 6.95 และ 2.79% ตามลำดับ

$$\ln \mu = a_2 + b_2 z + \frac{c_2}{T} + \frac{d_2 z}{T} + e_2 n_d + \frac{f_2 n_d}{T} \quad (4)$$

เมื่อ a_2, b_2, c_2, d_2, e_2 และ f_2 คือ ค่าคงที่ทางอุณหพลศาสตร์

สำหรับการมาณค่าความหนาแน่นของของเหลว (ρ) วิธีเชิงประจักษ์ของ Fisher (1988) และ Janarthanan (Clements, 1996) เป็นสมการอย่างง่ายที่รู้จักกันดีและใช้ได้ดีสำหรับประมาณความหนาแน่นของ FAMES ที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงดังสมการที่ (5)

$$\rho = a_3 + b_3 t \quad (5)$$

เมื่อ t คือ ความหนาแน่นและอุณหภูมิ (°C)

a_3 และ b_3 คือ ค่าคงที่จำเพาะที่เปลี่ยนแปลงตามองค์ประกอบทางเคมี

สมการของ Rackett (1970) เป็นรูปแบบสมการดั้งเดิมที่ใช้ในประมาณความหนาแน่นของของเหลว ใน



เวลาต่อมาได้มีการพัฒนาสมการจากหลายคนเช่น Spencer and Danner (1972), Yamada and Gunn (1973), Soave (1984) และ Meng, Jia, and Wang (2013) ดังแสดงในสมการที่ (6)

$$\rho = \frac{M}{\frac{RT_c}{P_c} Z_{RA}^{[1+(1-T/T_c)]^{2/7}}} \quad (6)$$

เมื่อ M คือ มวลโมเลกุล
 T_c คือ อุณหภูมิวิกฤต
 P_c คือ ความดันวิกฤต
 Z_{RA} คือ Rackett compressibility factor
 R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส

สมการที่ (6) แสดงถึงมวลโมเลกุลและอุณหภูมิ แต่ไม่ได้แสดงถึงระดับความไม่อิ่มตัว (Degree of unsaturated) อย่างชัดเจนที่มีผลต่อความหนาแน่น ซึ่งระดับความไม่อิ่มตัวของ FAME อาจซ่อนอยู่ในรูปของ T_c , P_c และ Z_{RA} อีกทั้งการใช้งานสมการที่ (6) มีความซับซ้อนมาก จำเป็นต้องมีความรู้ในการหาค่า T_c , P_c และ Z_{RA} เพื่อใช้ประกอบการประมาณค่า

Ramírez Verduzco (2013) เสนอสมการประมาณความหนาแน่นของ FAME ในรูปความสัมพันธ์ของมวลโมเลกุล จำนวนพันธะคู่ และอุณหภูมิ ดังแสดงในสมการที่ (7)

$$\rho = 1.069 + \frac{3.575}{M} + 0.0113n_d - 7.41 \times 10^{-4}T \quad (7)$$

เมื่อ ρ คือ ความหนาแน่น (g/cm^3)
 M คือ มวลโมเลกุล
 n_d คือ มวลโมเลกุล
 T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K)

Phankosol, Sudaprasert, Lilitchan, Aryusuk, and Krisnangkura (2014a) ได้เสนอสมการสำหรับประมาณความหนาแน่นของ FAME และไบโอดีเซลจาก

ความสัมพันธ์พลังงานอิสระของการขยายปริมาตร (สมการที่ 8) พร้อมโยงความสัมพันธ์กฎควบรวมพลังงานอิสระกับโครงสร้างโมเลกุลได้ดังสมการที่ (9) และรายงานผลความหนาแน่นจากการประมาณด้วยสมการที่ (9) เทียบกับผลการทดลองของไบโอดีเซลบริสุทธิ์และไบโอดีเซลผสมที่ช่วงอุณหภูมิ 5–100°C แสดงค่าความคลาดเคลื่อนสัมบูรณ์เฉลี่ยเท่ากับ 0.39%

$$\rho = \rho_0 e^{\frac{\Delta G}{RT}} \quad (8)$$

เมื่อ ρ_0 คือความหนาแน่นอ้างอิง

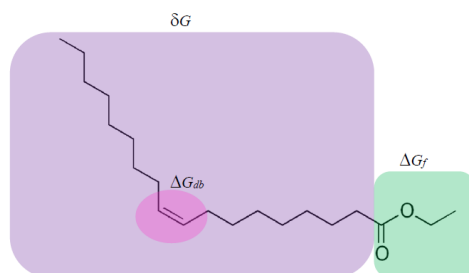
$$\ln \rho = a_4 + b_4 z + \frac{c_4}{T} + \frac{d_4 z}{T} + e_4 n_d + \frac{f_4 n_d}{T} \quad (9)$$

เมื่อ a_4, b_4, c_4, d_4, e_4 และ f_4 คือค่าคงที่ทางอุณหพลศาสตร์

การประมาณความหนืดและความหนาแน่นของไบโอดีเซลด้วยองค์ประกอบทางเคมีเป็นสิ่งที่น่าสนใจ เพราะทำให้สามารถจัดองค์ประกอบทางเคมีที่เหมาะสมสำหรับเป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซล ดังนั้นในงานวิจัยนี้สนใจศึกษาการประมาณความหนืดและความหนาแน่นของเอทิลเอสเทอร์กรดไขมันและไบโอดีเซลจากกระบวนการทรานส์เอทิลชันด้วยกฎควบรวมพลังงานอิสระของมาร์ติน (Martin, 1950) และโยความสัมพันธ์ของความหนืดจลน์ ความหนืดไดนามิกส์ และความหนาแน่นจากกฎควบรวมพลังงานอิสระ

ทฤษฎี

สมบัติทางกายภาพของเอทิลเอสเทอร์กรดไขมัน (FAEE) มีความสัมพันธ์ใกล้ชิดกับโครงสร้างโมเลกุล ทั้งความยาวของไฮโดรคาร์บอนและจำนวนพันธะคู่ สามารถแสดงความสัมพันธ์จากกฎควบรวมพลังงานอิสระโดยพิจารณาจากโครงสร้าง FAEE ดังแสดงในรูปที่ 1



รูปที่ 1 โครงสร้างโมเลกุลของเอทิลเอสเทอร์กรดไขมันกับพลังงานอิสระ

โครงสร้างโมเลกุลของ FAEE ประกอบด้วย $CH_3-(CH_2)_{z-1}-f$ ซึ่งมาร์ติน (Martin, 1950) ได้แบ่งกลุ่มโครงสร้างในโมเลกุลที่แตกต่างออกเป็น f , CH_2 และ CH_3 เพื่อใช้อธิบายการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวเป็นแก๊สดังสมการที่ (10)

$$\Delta G = \Delta G_f + \Delta G_1 + \Delta G_2 \dots + \Delta G_z \quad (10)$$

เมื่อ $\Delta G_1 \dots \Delta G_z$ คือพลังงานอิสระของกลุ่มเมทิลีน (Methylene) และเมทิล (Methyl) ซึ่งเป็นกลุ่มมีความแตกต่างกันน้อยมาก ดังนั้นสามารถทำการเฉลี่ยให้อยู่ในรูป δG สมการที่ (10) ลดรูปลงได้ดังสมการที่ (11)

$$\Delta G = \Delta G_f + z\delta G \quad (11)$$

เมื่อ ΔG_f , δG และ z คือพลังงานอิสระของสารสมมติที่มีจำนวนอะตอมคาร์บอนเท่ากับศูนย์หรือจะเรียกสั้น ๆ ว่าพลังงานอิสระที่เกิดจากกลุ่มฟังก์ชันคือ พลังงานควมรวมอิสระของการเปลี่ยนแปลงต่อหนึ่งคาร์บอนอะตอม และจำนวนอะตอมคาร์บอนในสายไฮโดรคาร์บอน

สำหรับโมเลกุลที่มีพันธะคู่ (Double Bond(s); n_d)

Chanida Sansa-ard, Supathra Lilitchan, and Kanit Krisnangkura (2011) เสนอผลของพันธะคู่กับพลังงานอิสระควมของพันธะคู่ (ΔG_{db}) รวมโดยขยายความสัมพันธ์สมการที่ (11) ได้ดังสมการที่ (12)

$$\Delta G = \Delta G_f + z\delta G + n_d \Delta G_{db} \quad (12)$$

สำหรับการประมาณความหนาแน่นทำการขยายสมการที่ (12) ด้วยเอนทัลปี (H) และเอนโทรปี (S) แทนในสมการที่ (1) และได้ดังสมการที่ (13)

$$\ln \mu = \ln A - \frac{\Delta H_f}{RT} + \frac{\Delta S_f}{R} - \frac{z\delta H}{RT} + \frac{z\delta S}{R} - \frac{n_d \delta H}{RT} + \frac{n_d \delta S}{R} \quad (13)$$

หรือ

$$\ln \mu = a_5 + b_5 z + \frac{c_5}{T} + \frac{d_5 z}{T} + e_5 n_d + \frac{f_5 n_d}{T} \quad (14)$$

$$\text{เมื่อ } a_5 = \ln A + \frac{\Delta S_f}{R}, b_5 = \frac{\delta S}{R}, c_5 = -\frac{\Delta H_f}{R}, d_5 = -\frac{\delta H}{R}, e_5 = \frac{-\Delta H_{db}}{R} \text{ และ } f_5 = \frac{\Delta S_{db}}{R}$$

สำหรับการประมาณความหนาแน่นทำการขยายแทนในสมการที่ (8) และได้ดังสมการที่ (15) สมการที่ (12) ด้วยเอนทัลปี (H) และเอนโทรปี (S)

$$\ln \rho = \ln \rho_0 - \frac{\Delta H_f}{RT} + \frac{\Delta S_f}{R} - \frac{z\delta H}{RT} + \frac{z\delta S}{R} - \frac{n_d\delta H}{RT} + \frac{n_d\delta S}{R} \quad (15)$$

หรือ

$$\ln \rho = a_6 + b_6 z + \frac{c_6}{T} + \frac{d_6 z}{T} + e_6 n_d + \frac{f_6 n_d}{T} \quad (16)$$

$$\text{เมื่อ } a_6 = \ln \rho_0 + \frac{\Delta S_f}{R}, b_6 = \frac{\delta S}{R}, c_6 = -\frac{\Delta H_f}{R}, d_6 = -\frac{\delta H}{R}, e_6 = \frac{-\Delta H_{db}}{R} \text{ และ } f_6 = \frac{\Delta S_{db}}{R}$$

สำหรับความหนืดไดนามิกส์ (η) เป็นผลจากความสัมพัทธ์ของความหนืดจลน์และความหนาแน่นดังแสดงในสมการที่ (17)

$$\eta = \rho \cdot \mu \quad (17)$$

หรือ

$$\ln \eta = \ln \rho + \ln \mu \quad (18)$$

แทนสมการที่ (14) และ (16) ในสมการที่ (18) ได้สมการที่ (19)

$$\ln \eta = a_7 + b_7 z + \frac{c_7}{T} + \frac{d_7 z}{T} + e_7 n_d + \frac{f_7 n_d}{T} \quad (19)$$

$$\text{เมื่อ } a_7 = a_5 + a_6, b_7 = b_5 + b_6, c_7 = c_5 + c_6, d_7 = d_5 + d_6, e_7 = e_5 + e_6 \text{ และ } f_7 = f_5 + f_6$$

ระเบียบวิธี

1. ข้อมูลการทดลอง

ในการศึกษาใช้ข้อมูลการทดลองความหนาแน่นที่อุณหภูมิต่างๆ จากการศึกษาของ Pratas et al. (2011; Pratas et al., 2010), Meng et al. (2013), Freitas, Paredes, Daridon, Lima, and Coutinho (2013), Baroutian et al. (2012) และ Lang, Dalai, Bakhshi, Reaney, and Hertz (2001) สำหรับข้อมูลการทดลองความหนืดจลน์และความหนืดไดนามิกส์ที่อุณหภูมิต่างๆ จากการศึกษาของ Pratas et al. (2011; Pratas et al., 2010) และ Baroutian et al. (2012)

2. การหาค่าเฉลี่ยจำนวนอะตอมคาร์บอน (z_{ave}) และจำนวนพันธะคู่ ($n_{d(ave)}$)

ในการศึกษาองค์ประกอบกรดไขมันในน้ำมันพืช ถ้าพิจารณาในรูปของจำนวนอะตอมคาร์บอนของกรดไขมันและจำนวนพันธะคู่เฉลี่ย จะทำให้สมการที่ (14), (16) และ (20) สะดวกในการพิจารณามากยิ่งขึ้นซึ่งคำนวณจากองค์ประกอบกรดไขมันตามวิธีของ Phankosol, Sudaprasert, Lilitchan, Aryusuk, and

Krisnangkura (2014b) ดังสมการที่สมการที่ (20) และ (21)

$$z_{ave} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i z_i}{\sum_{i=1}^n x_i} \quad (20)$$

$$n_{d,ave} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i n_{d,i}}{\sum_{i=1}^n x_i} \quad (21)$$

เมื่อ x_i คือสัดส่วนโดยโมลหรือมวลของกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบในน้ำมันพืช

3. การหาค่าคงที่ในสมการที่ (14), (16) และ (18)

ค่าคงที่ในสมการที่ (14) และ (16) หาด้วยวิธีถดถอยเชิงเส้นหลายตัวแปรตามวิธี Phankosol et al. (2014b) เมื่อแทนค่าคงที่ต่างๆในสมการที่ (14)



และ (16) ได้สมการประมาณความหนืดจลน์ (cSt) และ (22) และ (23) ตามลำดับ ความหนาแน่น (g/cm^3) ที่อุณหภูมิต่างๆ ดังสมการที่

$$\ln \mu = -0.9227 - 0.26(Z) + \frac{157.5494}{T} + \frac{118.81(Z)}{T} + 0.4074(n_d) - \frac{182.11(n_d)}{T} \quad (22)$$

$$\ln \rho = -0.220 + 0.006(Z) + \frac{33.368}{T} - \frac{2.252(Z)}{T} - 0.222(n_d) + \frac{77.778(n_d)}{T} \quad (23)$$

แทนสมการที่ (22) และ (23) ในสมการที่ (18) ได้ ที่อุณหภูมิต่างๆ ดังสมการที่ (24) สมการสำหรับประมาณความหนืดไดนามิกส์ (mPa.s)

$$\ln \eta = -1.142 - 0.253(Z) + \frac{190.917}{T} + \frac{116.564(Z)}{T} + 0.184(n_d) - \frac{104.329(n_d)}{T} \quad (24)$$

4. การวิเคราะห์ทางสถิติ

ความคลาดเคลื่อนสัมบูรณ์ (AAD (%))

$$\text{AAD}(\%) = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right| \quad (14)$$

โดยที่ exp คือค่าจากผลการทดลองที่มีนำเสนอ cal คือค่าที่ได้จากการคำนวณ และ N คือค่าจำนวนของจุดข้อมูล

ค่าคลาดเคลื่อนมาตรฐาน (Standard Error: σ_x)

$$\sigma_x = \frac{\sigma}{N} \quad (16)$$

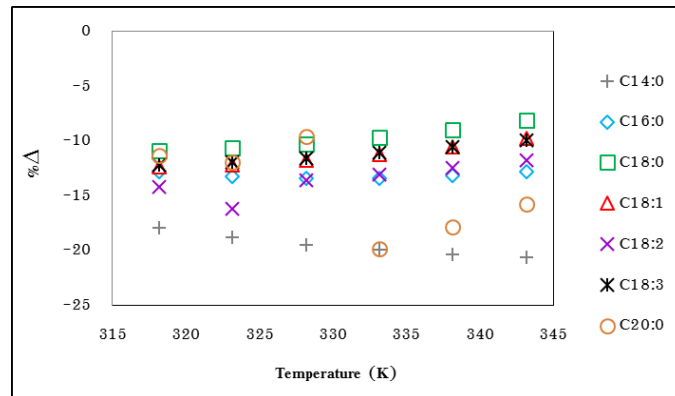
เมื่อ σ และ N คือส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard deviation) และจำนวนข้อมูลตามลำดับ

ผลการศึกษาและอภิปรายผล

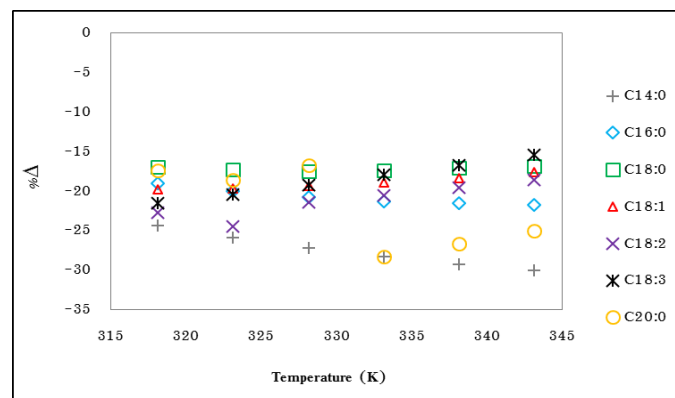
1. เอทิลเอสเทอร์กรดไขมันบริสุทธิ์

จากการประมาณค่าความหนืดจลน์ด้วยสมการที่ (22) ของ FAEE แบบอิมิตัวและไม่อิมิตัว เทียบกับ

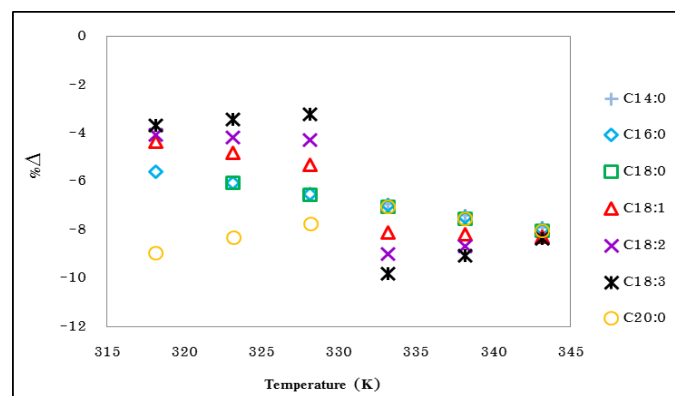
ผลการทดลองของ Pratas et al. (2011; Pratas et al., 2010) และ Baroutian et al. (2012) ของ FAEE จำนวน 6 ชนิด ในช่วงอุณหภูมิ 318.15–343.15 K แสดงการกระจายตัวร้อยละค่าความคลาดเคลื่อน ($\% \Delta$) ที่อุณหภูมิต่างๆ ในรูปที่ 1(a) พบว่า ช่วงของค่าความคลาดเคลื่อนสัมบูรณ์ (AD) เท่ากับ 8.13–19.84 และค่า AAD เท่ากับ 12.21 % สำหรับความหนืดไดนามิกส์ที่ทำนายด้วยสมการที่ (24) เทียบกับผลการทดลองที่อุณหภูมิต่างๆ (รูปที่ 1 (b)) มีค่า AAD เท่ากับ 20.86% จากการประมาณความหนืดจลน์และความหนืดไดนามิกส์เทียบกับการทดลองพบว่าค่า $\% \Delta$ อยู่ในฝั่งลบทั้งหมดแสดงว่าค่าที่ประมาณได้จากสมการมีค่าสูงกว่าการทดลอง ทั้งยังพบว่ามีค่าความคลาดเคลื่อนที่ค่อนข้างสูง ซึ่งเป็นเรื่องที่น่าพอใจในการประมาณความหนืดของเหลว ความคลาดเคลื่อนอาจเกิดจากหลายสาเหตุ อาทิเช่น ความแตกต่างของระเบียบวิธีในการวัด ความแม่นยำของเครื่องมือ ความบริสุทธิ์ของตัวอย่าง และผู้ทำการวัด เป็นต้น สำหรับการประมาณความหนาแน่นของ FAEE เทียบกับการทดลองแสดงการกระจายตัวของค่า $\% \Delta$ ในช่วงอุณหภูมิ 323.15–343.15 ในรูปที่ 1 (c) พบว่าค่า AD อยู่ในช่วง 1.46–9.79% และค่า AAD เท่ากับ 6.61%



(a)



(b)



(c)

รูปที่ 2 (a) ร้อยละความคลาดเคลื่อน ($\% \Delta$) จากการประมาณความหนืดจลน์ด้วยสมการที่ (22), (b) ความหนืดไดนามิกส์ประมาณด้วยสมการที่ (24) และ (c) ความหนาแน่นที่ประมาณด้วยสมการที่ (23) เทียบกับผลการทดลอง



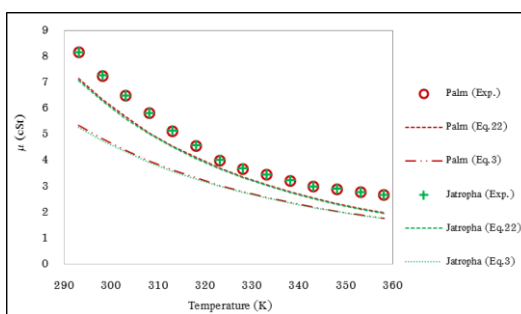
2. ไบโอดีเซล

ไบโอดีเซลในการศึกษานี้เป็นผลิตภัณฑ์จากกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของเอทานอลกับน้ำมันหรือไขมันจากพืชและสัตว์ หรือเรียกอีกชื่อว่ากระบวนการทรานส์เอทิลชัน ซึ่งอาจทำให้องค์ประกอบของ FAEE ในไบโอดีเซลแตกต่างกันไปตามวัตถุดิบที่นำมาใช้ในกระบวนการผลิต ในงานวิจัยนี้ได้รวบรวมองค์ประกอบ FAEE ของไบโอดีเซลจากวัตถุดิบ 2 ชนิดคือปาล์ม และสบู่ดำ ไว้ในตารางที่ 1 จากการประมาณค่าความหนืดจลน์ของไบโอดีเซลด้วยสมการที่ (22) โดยใช้ค่า (z_{ave}) และจำนวนพันธะคู่ ($n_{d(ave)}$) เทียบกับผลการทดลองพบว่าค่า AD และค่า AAD เท่ากับ 7.37–26.29% และ 14.40% ตามลำดับ เมื่อเทียบกับสมการที่นำเสนอโดย Basso et al. (2013) พบว่ามีความแม่นยำกว่าเนื่องจากค่าที่ประมาณด้วยสมการที่ (3) เทียบกับการทดลองให้ค่า AAD สูงถึง 29.54% ซึ่งได้แสดงผลการเปรียบเทียบในรูปที่ 2 (a) จะพบว่าค่าที่ประมาณด้วยสมการที่ (22) มีค่าใกล้เคียงกับผลการทดลองมากกว่าอย่างชัดเจน เมื่อวาดกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าจากการประมาณด้วยสมการที่ (22) กับการ

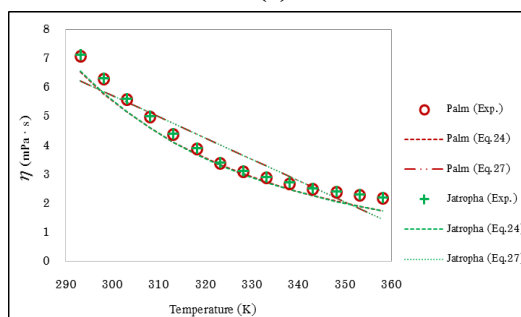
ทดลอง ได้กราฟความสัมพันธ์ในรูปเส้นตรงมีค่า จุดตัดความชัน สัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (R^2) และค่าความคลาดเคลื่อนมาตรฐาน เท่ากับ 0.305, 0.922, 0.988 และ 0.302 ตามลำดับ

การประมาณความหนืดไดนามิกส์จากสมการที่ (24) เทียบกับผลการทดลองพบว่าค่า AD และค่า AAD เท่ากับ 1.46–20.74% และ 8.74% ตามลำดับ เมื่อเทียบกับสมการที่นำเสนอโดย Baroutian et al. (2012) (สมการที่ (27)) พบว่ามีความแม่นยำ (AAD=12.01%) ทั้งนี้โดยทั่วไปความหนืดกับอุณหภูมิมีความสัมพันธ์กันในรูปลอการิทึม แต่สมการที่ (27) เป็นความสัมพันธ์เส้นตรงทำให้ขัดแย้งกับผลการทดลองสังเกตได้อย่างชัดเจนในรูปที่ 2 (b) เมื่อวาดกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าจากการประมาณด้วยสมการที่ (24) กับการทดลอง ได้กราฟความสัมพันธ์ในรูปเส้นตรงมีค่า จุดตัด ความชัน สัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (R^2) และค่าความคลาดเคลื่อนมาตรฐาน เท่ากับ 0.1321, 1.152, 0.991 และ 0.282 ตามลำดับ

$$\eta = 27.724 - 0.0733T(K) \quad (27)$$



(a)



(b)

รูปที่ 3 (a) ค่าความหนืดจลน์ที่ประมาณด้วยสมการที่ (22) และ (3) และ (b) ค่าความหนืดไดนามิกส์ประมาณด้วยสมการที่ (24) และ (27) เทียบกับผลการทดลอง (Exp.) ของ Baroutian et al. (2012)



ตารางที่ 1 องค์ประกอบเอทิลเอสเทอร์กรดไขมันของไบโอดีเซล 2 ชนิด Baroutian et al. (2012)

Biodiesel	Mass fraction of FAEs							Z_{ave}	$n_{d(ave)}$
	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	Other		
Palm	0.426	0.000	0.047	0.393	0.134	0.000	0.000	17.14	0.66
Jatropha	0.157	0.009	0.071	0.442	0.313	0.002	0.005	17.66	1.08

ตารางที่ 2 ผลการประมาณค่าความหนืดจลน์ (สมการที่ (22)) ความหนืดไดนามิกส์ (สมการที่ (24)) และความหนาแน่น (สมการที่ (23)) เทียบกับผลการทดลองของ Baroutian et al. (2012)

Biodiesels	Temperature (K)													
	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15	323.15	328.15	333.15	338.15	343.15	348.15	353.15	358.15
Palm	μ_{cal}													
	(cSt)													
	(% Δ)													
	η_{cal}													
	(mPa·s)													
	(% Δ)													
Jatropha	ρ_{cal}													
	(g/cm ³)													
	(% Δ)													
	μ_{cal}													
	(cSt)													
	(% Δ)													
Jatropha	η_{cal}													
	(mPa·s)													
	(% Δ)													
	ρ_{cal}													
	(g/ml)													
	(% Δ)													

ความหนาแน่นของไบโอดีเซลสามารถประมาณได้ด้วยสมการที่ (23) จากการเปรียบเทียบกับผลการทดลองพบว่า ค่า AD และค่า AAD เท่ากับ 4.85–7.74% และ 6.25% ตามลำดับ เมื่อวาดกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าจากการประมาณด้วยสมการที่ (24) กับการทดลอง ได้กราฟความสัมพันธ์ในรูปเส้นตรงมีค่า จุดตัด ความชัน สัมประสิทธิ์การตัดสินใจ

(R^2) และค่าความคลาดเคลื่อนมาตรฐาน เท่ากับ 0.274, 0.734, 0.928 และ 0.002 ตามลำดับ ตารางที่ 3 แสดงผลการประมาณค่าความหนาแน่นจากสมการที่ (24) ของไบโอดีเซล 4 ชนิด เทียบกับผลการทดลองของ Lang et al. (2001) ที่อุณหภูมิ 298.15 K ให้ค่า AAD เท่ากับ 2.95%

ตารางที่ 3 ร้อยละความคลาดเคลื่อนของความหนาแน่นที่ประมาณจากสมการที่ (24) เทียบกับผลการทดลองของ Lang et al. (2001) ที่อุณหภูมิ 298.15 K

ไบโอดีเซล	% Δ
น้ำมันคาโนลา	-1.84%
น้ำมันเมล็ดฝ้าย	-4.69%
น้ำมันผักกาดขาว	-2.34%
น้ำมันดอกทานตะวัน	-2.94%
AAD	2.95%



สรุปผลการศึกษา

การโยงความสัมพันธ์ความหนืดจลน์ ความหนืดไดนามิกส์ และความหนาแน่น จากกฎควรรวมพลังงานอิสระร่วมกับโครงสร้างโมเลกุล เพื่อประมาณความหนืดจลน์ ความหนืดไดนามิกส์ และความหนาแน่นที่อุณหภูมิต่างๆ ของเอทิลเอสเทอร์เกรดไขมัน จากจำนวนอะตอมคาร์บอนและจำนวนพันธะคู่ หรือใช้ค่า z_{ave} และ $n_{d(ave)}$ ในการประมาณค่าของไบโอดีเซลทำให้เกิดความรวดเร็วในการคำนวณ การใช้งานสมการที่นำเสนอนอกช่วงอุณหภูมิที่ศึกษาความคลาดเคลื่อนอาจเพิ่มขึ้นได้

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณ สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ที่สนับสนุนงบประมาณวิจัย

เอกสารอ้างอิง

- Andrade, E. N. D. C. (1930). The Viscosity of Liquids. *Nature*, 125(3148), 309–310.
- Baroutian, S., Shahbaz, K., Mjalli, F. S., Hashim, M. A., & AlNashef, I. M. (2012). Densities and Viscosities of Binary Blends of Methyl Esters + Ethyl Esters and Ternary Blends of Methyl Esters + Ethyl Esters + Diesel Fuel from T = (293.15 to 358.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57(5), 1387–1395.
- Basso, R. C., Meirelles, A. J. d. A., & Batista, E. A. C. (2013). Densities and Viscosities of Fatty Acid Ethyl Esters and Biodiesels Produced by Ethanolysis from Palm, Canola, and Soybean Oils: Experimental Data and Calculation Methodologies. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(8), 2985–2994.
- Boudy, F., & Seers, P. (2009). Impact of physical properties of biodiesel on the injection process in a common-rail direct injection system. *Energy Conversion and Management*, 50(12), 2905–2912.
- Chanida Sansa-ard, K. A., Supathra Lilitchan, & Kanit Krisnangkura. (2011). Free Energy Contribution to Gas Chromatographic Separation of Petroselinate and Oleate Esters. *Chromatography Research International*, 2011(252543), 9.
- Clements, L. D. (1996). Blending rules for formulating biodiesel fuel. In *Liquid Fuels and Industrial Products from Renewable Resources. Proceedings of the third Liquid fuel conference*, 15–17 September 1996 (pp. 44–53). Nashville, TN.
- Ejim, C. E., Fleck, B. A., & Amirfazli, A. (2007). Analytical study for atomization of biodiesels and their blends in a typical injector: Surface tension and viscosity effects. *Fuel*, 86(10–11), 1534–1544.
- Fisher, C. H. (1988). Evaluating and predicting n-fatty acid properties. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 65(10), 1647–1651.
- Freitas, S. V. D., Paredes, M. L. L., Daridon, J.-L., Lima, Á. S., & Coutinho, J. A. P. (2013). Measurement and prediction of the speed of sound of biodiesel fuels. *Fuel*, 103, 1018–1022.
- Halvorsen, J. D., Mammel, W. C. Jr., & Clements, L. D. (1993). Density estimation for fatty acids and vegetable oils based on their fatty acid composition. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 70(9), 875–880.



- Krisnangkura, K., Yimsuwan, T., & Pairintra, R. (2006). An empirical approach in predicting biodiesel viscosity at various temperatures. *Fuel*, 85(1), 107–113.
- Lang, X., Dalai, A. K., Bakhshi, N. N., Reaney, M. J., & Hertz, P. B. (2001). Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils. *Bioresource Technology*, 80(1), 53–62.
- Martin, A. J. P. (1950). Partition Chromatography. *Annual Review of Biochemistry*, 19(1), 517–542.
- Martin, A. J. P. (1950). Some theoretical aspect of partition chromatography Biochemical Society Symposia. (*Partition Chromatography*), 3, 4–20.
- Meng, X., Jia, M., & Wang, T. (2013). Predicting biodiesel densities over a wide temperature range up to 523K. *Fuel*, 111, 216–222.
- Noureddini, H., Teoh, B. C., & Davis Clements, L. (1992). Densities of vegetable oils and fatty acids. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 69(12), 1184–1188.
- Phankosol, S., Sudaprasert, K., Lilitchan, S., Aryusuk, K., & Krisnangkura, K. (2014a). Estimation of Density of Biodiesel. *Energy & Fuels*, 28(7), 4633–4641.
- Phankosol, S., Sudaprasert, K., Lilitchan, S., Aryusuk, K., & Krisnangkura, K. (2014b). Estimation of surface tension of fatty acid methyl ester and biodiesel at different temperatures. *Fuel*, 126, 162–168.
- Phankosol, S., Sudaprasert, K., Lilitchan, S., Aryusuk, K., & Krisnangkura, K. (2015). An Empirical Equation for Estimation of Kinematic Viscosity of Fatty Acid Methyl Esters and Biodiesel. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 92(7), 1051–1061.
- Pratas, M. J., Freitas, S., Oliveira, M. B., Monteiro, S. I. C., Lima, A. I. S., & Coutinho, J. o. A. P. (2011). Densities and Viscosities of Minority Fatty Acid Methyl and Ethyl Esters Present in Biodiesel. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(5), 2175–2180.
- Pratas, M. J., Freitas, S., Oliveira, M. B., Monteiro, S. I. C., Lima, A. S., & Coutinho, J. o. A. P. (2010). Densities and Viscosities of Fatty Acid Methyl and Ethyl Esters. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(9), 3983–3990.
- Quick, G. R., Wilson, B.T. & Woodmore, P. J. (1982). In *Paper presented at the Proceedings of the international conference on plant and vegetable oils as fuels*, (pp. 239–246). Frago: North Dakota.
- Rackett, H. G. (1970). Equation of state for saturated liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 15(4), 514–517.
- Ramírez-Verduzco, L. F., Rodríguez-Rodríguez, J. E., & Jaramillo-Jacob, A. d. R. (2012). Predicting cetane number, kinematic viscosity, density and higher heating value of biodiesel from its fatty acid methyl ester composition. *Fuel*, 91(1), 102–111.
- Ramírez Verduzco, L. F. (2013). Density and viscosity of biodiesel as a function of temperature: Empirical models. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 19, 652–665.



- Ryan III T.W., Callahan, T. W. & Dodge, L. C. (1982). In *Paper presented at the Proceedings of the international conference on plant and vegetable oils as fuels*, (pp. 70-81). Fargo: North Dakota.
- Soave, G. (1984). Improvement of the Van Der Waals equation of state. *Chemical Engineering Science*, 39(2), 357-369.
- Spencer, C. F., & Danner, R. P. (1972). Improved equation for prediction of saturated liquid density. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 17(2), 236-241.
- Veny, H., Baroutian, S., Aroua, M., Hasan, M., Raman, A., & Sulaiman, N. (2009). Density of Jatropha curcas Seed Oil and its Methyl Esters: Measurement and Estimations. *International Journal of Thermophysics*, 30(2), 529-541.
- Yamada, T., & Gunn, R. D. (1973). saturated liquid molar volumes. Rackett equation. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 18(2), 234-236.