

บทความวิจัย

การพัฒนาความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นและน้ำหนักโมเลกุล
ของกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์DEVELOPMENT OF THE CORRELATION OF DENSITY AND MOLECULAR
WEIGHT OF FATTY ACID METHYL ESTERดิฉนวนภาพ จุ่มอิน^{1*} พิศิษฐ์ แซ่ตัน¹ สุพรรณนา พราวแดง² สุรียา พันธุ์โกศล³¹ สาขาวิชาเทคโนโลยีการผลิต คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏจันทรเกษม กรุงเทพมหานคร 10900² สำนักงานคณบดี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏจันทรเกษม กรุงเทพมหานคร 10900³ สาขาวิชาการจัดการอุตสาหกรรมและเทคโนโลยี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยราชภัฏบ้านสมเด็จเจ้าพระยา กรุงเทพมหานคร 10600Thinnaphop Chum-in^{1*}, Pisit Saetan¹, Supanna Prawdang², Suriya Phankosol³¹ Division of Production Technology, Faculty of Science, Chandrakasem Rajabhat University, Bangkok, 10900² Dean's Office, Faculty of Science, Chandrakasem Rajabhat University, Bangkok, 10900,³ Department of Industrial and Technology Management, Faculty of Science and Technology,
Bansomdejchaopraya Rajabhat University, Bangkok, 10600

*E-mail: thinnaphop@gmail.com

บทคัดย่อ

ความหนาแน่นเป็นสมบัติทางกายภาพของเชื้อเพลิงที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิและมี
ความสำคัญอย่างยิ่งต่อระบบการเผาไหม้ในเครื่องยนต์ดีเซล ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อ
พัฒนาสมการความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นและน้ำหนักโมเลกุลของกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์
(Fatty acid methyl ester, FAME) ที่สภาวะอุณหภูมิต่างๆ โดยการพัฒนาต่อยอดจากวิธีการควรวบ
พลังงานกิบส์ (GEAM) ในการศึกษาครั้งนี้ใช้ข้อมูลความหนาแน่นของ FAME ไปโอดีเซล ทั้งหมด
365 ข้อมูล การสอบเทียบความแม่นยำของสมการ พบว่าสมการความสัมพันธ์ที่พัฒนาขึ้นสามารถใช้
ประมาณค่าความหนาแน่นทั้ง FAME และไปโอดีเซลได้ที่ช่วงอุณหภูมิในช่วง 278.15 – 313.15 K โดย
มีค่าความคลาดเคลื่อนเฉลี่ยสัมบูรณ์ (AAD) ที่ยอมรับได้

คำสำคัญ: กรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ ความหนาแน่น น้ำหนักโมเลกุล ไปโอดีเซล

ABSTRACT

Density is the physical properties of fuel and dependent on temperature. It is important for the combustion system processing in the diesel engine. Hence, this research aims to develop the relationship equation of the density and molecular weight of fatty acid methyl ester (FAME) at different temperatures by using the Gibbs energy additivity method (GEAM). In this study that was used the density of FAME and biodiesel of 365 data to calibrate the equation. It was found that the equation can be used to estimate the density of FAME and biodiesel at temperature range of 278.15 – 313.15 K with is a good agreement of AAD.

Keywords: Fatty acid methyl ester, Density, Molecular Weight, Biodiesel

บทนำ

ความหนาแน่นเป็นเชิงปริมาณที่มีความสำคัญและมีผลกระทบต่อระบบการเผาไหม้ของเครื่องยนต์ดีเซล (Habrioux et al., 2013; Xue et al., 2011; Zarska et al., 2014; Dzida & Prusakiewicz, 2008) ดังนั้นจึงมีการกำหนดมาตรฐานคุณภาพต่าง ๆ ของไบโอดีเซลสำหรับการนำไปใช้งานกับเครื่องยนต์ดีเซลไว้อย่างชัดเจน โดยมาตรฐาน ASTM D1298 กำหนดให้ทำการทดสอบความหนาแน่น ณ อุณหภูมิ 15 °C ไบโอดีเซลจะต้องมีความหนาแน่นไม่ต่ำกว่า 0.86 แต่ไม่เกิน 0.90 g/cm³ ซึ่งสมบัติความหนืดมีความสำคัญอย่างยิ่งต่อการพัฒนาเครื่องยนต์หรือไบโอดีเซลให้มีสมบัติที่เหมาะสมกับการใช้งานและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ซึ่งโดยทั่วไปเป็นที่ยอมรับกันว่าองค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันพืชและไขมันสัตว์ที่ต่างชนิดกัน เมื่อนำมาผลิตเป็นไบโอดีเซลแล้วก็จะให้สมบัติทางกายภาพที่ต่างกันด้วย (Moser, 2009; Hoekman et al., 2012) ดังนั้นเพื่อให้ง่ายต่อการศึกษา ประหยัดค่าใช้จ่าย และลดเวลาในการศึกษา จึงทำให้นักวิจัยจำนวนมากพัฒนาสมการสำหรับการประมาณค่าความหนาแน่นขึ้น โดยวิธีการประมาณค่าหรือโยงความสัมพันธ์ด้วยวิธีการต่าง ๆ เช่น Group contribution (GCM) Quantitative structure properties relationship (QSPR) สมการฟังก์ชันสถานะ (Equation of state, EoS) สมการเชิงเอมพิริกัลป์ และวิธีการควมรวมพลังงานกิบส์ (Gibbs energy additivity method, GEAM) (Chum-in et al., 2016; Chum-in et al., 2016; Krisnangkura et al., 2016; Phankosol et al., 2014; Phankosol et al., 2015; Phankosol et al., 2014) เป็นต้น ในงานวิจัยนี้มีความสนใจศึกษาต่อโดยวิธี GEAM พัฒนาความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นและน้ำหนักโมเลกุลของ FAME และไบโอดีเซล โดยวิธี GEAM เป็นวิธีการที่มีความคลึงกับ GCM และ QSPR โดยวิธีการนี้ได้รับการนำเสนอครั้งแรกโดย Krisnangkura et al. (2006) ซึ่งวิธีการนี้ได้ใช้การแบ่งกลุ่มอะตอมหรือกลุ่มของสารประกอบออกเป็นกลุ่ม ๆ ตามหลักการของ Martin's rule (Martin, 1950) โดย

แต่ละกลุ่มธาตุหรือสารประกอบจะมีค่าพลังงานกิบส์ที่แสดงออกในรูปของความสัมพันธ์กับสมบัติทางกายภาพที่แตกต่างกันในแต่ละสมบัติ ซึ่งจากการนำวิธีการดังกล่าวมาใช้สร้างความสัมพันธ์กับสมบัติทางกายภาพของ FAME หรือไบโอดีเซลทำให้พบว่าสามารถใช้งานดี ไม่ซับซ้อน และมีความแม่นยำสูง จึงได้มีการพัฒนาการมาอย่างต่อเนื่อง (Chum-in et al., 2016; Chum-in et al., 2016; Krisnangkura et al., 2016; Phankosol et al., 2014; Phankosol et al., 2015; Phankosol et al., 2014; Krisnangkura et al., 2010; Srisaipet et al., 2007)

โดยทั่วไปความหนาแน่นเป็นอัตราส่วนระหว่างมวลต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร (Ramírez Verduzco, 2013) ซึ่งมีความสัมพันธ์ดังสมการที่ (1)

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (1)$$

เมื่อ ρ , m และ V คือ ความหนาแน่น มวล และปริมาตร ตามลำดับ ดังนั้นความหนาแน่นจึงอาจมีหน่วยเป็น kg/m^3 หรือ g/cm^3 หรือ kg/L เป็นต้น สำหรับความหนาแน่นในรูปความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักโมเลกุล (M) และ ปริมาตรโมลาร์ (V_m) (Anand et al., 2010; Pratas et al., 2011) ซึ่งให้ความสัมพันธ์เช่นเดียวกันสมการที่ (1) ดังนี้

$$\rho = \frac{M}{V_m} \quad (2)$$

สมการที่ (2) ถูกนำไปใช้ในการประมาณค่าความหนาแน่นของ FAME และไบโอดีเซลโดยวิธีการ GCM ซึ่งให้ค่าความแม่นยำที่สูง (Anand et al., 2010; Pratas et al., 2011) แต่อย่างไรก็ตามกลับพบว่าในการใช้งานสมการดังกล่าวมีความยุ่งยากและซับซ้อนสำหรับผู้ใช้นอกจากนี้ยังมีอีกความสัมพันธ์ที่น่าสนใจสำหรับสมการของความหนาแน่นที่อยู่ในรูปความสัมพันธ์ของพลังงานกิบส์เนื่องจากการขยายตัว ($\Delta \tilde{G}_p$) โดยสมการดังกล่าวถือเป็นจุดเริ่มต้นในการนำไปใช้โยงความสัมพันธ์ความหนาแน่นกับองค์ประกอบทางเคมีของกรดไขมันวิธีการรวบรวมพลังงานกิบส์เข้าด้วยกัน (Phankosol et al., 2014) ดังนี้

$$\ln \rho = - \frac{\sum_{i=1}^n \Delta \tilde{G}_p}{RT} \quad (3)$$

เมื่อ $\Delta \tilde{G}_p = \Delta G/n$ โดยที่ $\Delta \tilde{G}_p$, i , n , R และ T คือ พลังงานกิบส์เนื่องจากการขยายตัว จำนวน FAME จำนวนโมล ค่าคงที่ของแก๊ส และอุณหภูมิสัมบูรณ์ ตามลำดับ นอกจากนี้ Pratas et al. (2011) และ Fisher (1988) ได้นำเสนอความสัมพันธ์ในรูปเชิงเส้นระหว่างความหนาแน่นของไบโอดีเซลกับอุณหภูมิในรูปเส้นตรงดังสมการที่ (4)

$$\rho = a + bT \quad (4)$$

เมื่อ T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K) และ a กับ b คือ ค่าคงที่ของสมการ เนื่องจากเป็นที่ยอมรับกันว่าองค์ประกอบทางเคมีของ FAME มีอิทธิพลต่อสมบัติทางกายภาพ ดังนั้นปัจจุบันจึงมีนักวิจัยจำนวนมากพัฒนาความสัมพันธ์ระหว่างองค์ประกอบทางเคมีของ FAME กับสมบัติทางกายภาพ (Chum-in et al., 2016; Chum-in et al., 2016; Krisnangkura et al., 2016; Phankosol et al., 2014; Phankosol et al., 2015; Phankosol et al., 2014; Freitas et al., 2011; Pratas et al., 2011; Giakoumis, 2013, Knothe & Steidley, 2005; Ramos et al., 2009; Ramirez-Verduzco et al., 2012) ได้รายงานความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับน้ำหนักโมเลกุลและจำนวนคาร์บอนอะตอมของกรดไขมัน ดังสมการที่ (5)

$$\rho = 0.8463 + 0.0118n_d + \frac{4.9}{M} \quad (5)$$

เมื่อ n_d คือ จำนวนพันธะคู่ของกรดไขมัน แต่อย่างไรก็ตามสมการดังกล่าวสามารถใช้ประมาณค่าได้เฉพาะที่ 20 °C ต่อมา Felipe & Ramirez-Verduzco (2013) ได้พัฒนาความสัมพันธ์ให้สัมพันธ์กันกับอุณหภูมิดังสมการที่ (6)

$$\rho = 1.069 + \frac{3.575}{M} + 0.0113n_d - 7.41 \times 10^{-4}T \quad (6)$$

สมการที่ (6) สามารถใช้ในการประมาณค่าความหนาแน่นของไบโอดีเซลได้ทั้งกรดไขมันอิ่มตัวและไม่อิ่มตัวในสภาวะอุณหภูมิต่างๆ นอกจากนี้ Phankosol et al. (2014) ได้นำเสนอความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของ FAME และไบโอดีเซลโดยกับองค์ประกอบทางเคมีโดยอาศัยวิธีการรวบรวมพลังงานกิบบส์ ซึ่งสมการอย่างง่ายแสดงได้ดังในสมการที่ (7)

$$\ln \rho = -0.435 - 0.0025z + \frac{85.98 + 0.792z + 4.0n_d}{T} \quad (7)$$

เมื่อ z คือ จำนวนคาร์บอนอะตอม โดยสมการที่ (7) สามารถใช้ในการประมาณค่าความหนาแน่นของไบโอดีเซลโดยการแทนค่าของจำนวนคาร์บอนอะตอมเฉลี่ย (z_{ave}) และจำนวนพันธะคู่เฉลี่ย ($n_{d,ave}$) ซึ่งสามารถหาได้จากสมการที่ (8) - (9) ตามลำดับ

$$z_{ave} = \frac{\sum_{i=1}^z x_i z_i}{x_i} \quad (8)$$

และ

$$n_{d,ave} = \frac{\sum_{i=1}^{n_d} x_i n_{d,ave}}{x_i} \quad (9)$$

เมื่อ x คือ ร้อยละโดยมวลหรือโมลของ FAME ที่เป็นองค์ประกอบ และตัวห้อย i คือ จำนวนคาร์บอนหรือพันธะคู่ของกรดไขมันใด ๆ ที่เป็นองค์ประกอบในน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ที่ใช้เป็นวัตถุดิบตั้งต้นในการนำมาผลิตไบโอดีเซล กล่าวโดยสรุปสมการที่ (7) มีจุดเด่นคือสามารถใช้ประมาณค่าความหนาแน่นทั้ง FAME และไบโอดีเซลได้ในสมการเดียว ทำให้สมการมีความง่ายต่อการใช้งาน และมีค่า AAD ที่ต่ำ แต่อย่างไรก็ตามจะพบว่าสมการยังไม่มี การเชื่อมโยงระหว่างน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีแนวคิดที่จะพัฒนาสมการความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นและน้ำหนักโมเลกุลของกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ที่สภาวะอุณหภูมิต่างๆ โดยการพัฒนาต่อยอดจากวิธีการควบรวมพลังงานกิ๊บส์ (GEAM) ซึ่งคาดหวังว่าจะเป็นสมการที่ใช้งานง่ายและมีความแม่นยำสูงในการประมาณค่าความหนาแน่นของไบโอดีเซลได้อีกหนึ่งสมการ เพื่อเป็นทางเลือกให้กับผู้ใช้งาน

สำหรับการประมาณค่าความหนาแน่นของไบโอดีเซลส่วนใหญ่จะใช้กฎการผสมในการหาค่า โดยกฎการผสมที่นิยมใช้กันทั่วไปจะเป็นกฎการผสมของ Allen et al. (1999) ดังสมการที่ (10)

$$\ln \rho_{biodiesel} = \sum_{i=1} w_i \ln \rho_i \quad (10)$$

เมื่อ w_i คือ ร้อยละโดยมวลหรือโมลของ FAME ที่เป็นองค์ประกอบของไบโอดีเซล หรือในกรณีที่เป็นไบโอดีเซลผสมก็จะเป็นร้อยละโดยมวลหรือโมลของไบโอดีเซลแต่ละชนิดที่นำมาผสมกัน

วิธีการ

โดยทั่วไปการหาน้ำหนักโมเลกุลของ FAME จะหาได้จากสมการที่ (11)

$$M = M_{CH_3} + M_{CH_2} (z - 2) + M_{COOCH_3} - 2M_H (n_d) \quad (11)$$

เมื่อแทนค่าน้ำหนักโมเลกุลของ CH_3 , CH_2 , $COOCH_3$ และ H และจัดรูปสมการความสัมพันธ์ให้อยู่ในรูปของจำนวนคาร์บอนอะตอมจะได้ว่า

$$z = \frac{2n_d - 46 + M}{14} \quad (12)$$

จากนั้นทำการแทนที่สมการที่ (12) ลงในสมการที่ (7) จะได้สมการในรูปความสัมพันธ์ดังสมการที่ (13)

$$\ln \rho = -0.435 - 0.0025 \left(\frac{2n_d - 46 + M}{14} \right) + \frac{85.98 + 0.792 \left(\frac{2n_d - 46 + M}{14} \right) + 4.0n_d}{T} \quad (13)$$

การหาค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย

การหาค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยสามารถหาได้ตามสมการที่ (14)

$$M_{ave} = \frac{\sum_{i=1}^M x_i M_i}{x_i} \quad (14)$$

การวิเคราะห์ข้อมูลทางสถิติ

ในการวิเคราะห์ความแม่นยำในการประมาณค่าของสมการที่ศึกษาในครั้งนี้จะใช้วิธีการหาค่าความเอนเอียง (Bias, %) และค่าความคลาดเคลื่อนเฉลี่ยสัมบูรณ์ (AAD, %) ดังสมการที่ (15) และ (16) ตามลำดับ

$$Bias(\%) = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{\rho_{exp,i} - \rho_{cal,i}}{\rho_{exp,i}} \right) \quad (15)$$

และ

$$AAD(\%) = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{\rho_{exp,i} - \rho_{cal,i}}{\rho_{exp,i}} \right| \quad (16)$$

เมื่อ $\rho_{exp,i}$, $\rho_{cal,i}$ และ N คือ ความหนาแน่นที่ได้จากเอกสารอ้างอิง จากการคำนวณ และจำนวนข้อมูล ตามลำดับ

ผลการทดลองและวิจารณ์

ผลของน้ำหนักโมเลกุล จำนวนพันธะคู่ และอุณหภูมิต่อความหนาแน่นของ FAME และไบโอดีเซล

น้ำหนักโมเลกุลของไบโอดีเซลเป็นหนึ่งในปัจจัยที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นซึ่งโดยทั่วไปแล้วเมื่อน้ำหนักโมเลกุลของ FAME เพิ่มขึ้นความหนาแน่นจะลดลง (Ramírez Verduzco, 2013; Ramírez-Verduzco et al., 2012) สำหรับผลของพันธะคู่กับความหนาแน่น พบว่าเมื่อความไม่อิ่มตัวเพิ่มขึ้นจะทำให้ความหนาแน่นของไบโอดีเซลเพิ่มขึ้น (Ashraful et al., 2014; Atabani et al., 2013) สำหรับผลของอุณหภูมิพบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นความหนาแน่นจะลดลง กล่าวคือเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นโมเลกุลของ FAME จะเคลื่อนตัวและเรียงชิดติดกันอย่างเป็นระเบียบส่งผลให้พลังงานจลน์โดยรวมในระบบเพิ่มขึ้น จากผลดังกล่าวจะทำให้น้ำหนักโมเลกุลต่อหนึ่งปริมาตรลดลงจึงเป็นผลให้ความหนาแน่นลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น (Zarska et al., 2014; Ramírez Verduzco, 2013)

ค่าคงที่ของสมการ

เมื่อทำการรวมค่าคงที่พจน์ต่างๆ ของสมการที่ (13) เข้าด้วยกันจะทำให้ได้ค่าคงที่ของสมการใหม่ดังนี้

$$\ln \rho = -0.4268 - 0.00018M - 0.0004n_d + \frac{83.3777 + 0.05657M + 4.11314n_d}{T} \quad (17)$$

โดยสมการที่ (17) ใช้ในการประมาณค่าความหนาแน่นของกรดไขมันทั้งหมด 12 ชนิด ไบโอดีเซล และไบโอดีเซลผสม 8 ชนิด จำนวนทั้งหมด 365 ข้อมูล ซึ่งเป็นข้อมูลที่มาจาก Pratas et al. (2010) Baroutian et al. (2012) Parente et al. (2011) และ Carlos et al. (2010) โดยค่า z และ n_d ในสมการสามารถแทนที่ด้วย m_{ave} และ $n_{d,ave}$ เพื่อใช้สำหรับการประมาณค่าความหนาแน่นของไบโอดีเซล และไบโอดีเซลผสม ทั้งนี้สัดส่วนขององค์ประกอบต่างๆ ปรากฏในเอกสารอ้างอิงที่ได้กล่าวมา

ตารางที่ 1 ค่าเอนเอนยีงและค่าความคลาดเคลื่อนเฉลี่ยสัมบูรณ์จากการประมาณค่าความหนาแน่นของ FAME

FAME	M	n_d	ช่วงอุณหภูมิ (K)	Bias (%), สมการ			AAD (%), สมการ		
				(17)	(7)	(6) + (10)	(17)	(7)	(6) + (10)
C12:0 ^a	214.340	0	283.15 - 353.15	0.107	0.074	0.004	0.162	0.147	0.110
C14:0 ^a	242.400	0	298.15 - 353.15	0.017	-0.019	0.029	0.077	0.072	0.045
C16:0 ^a	270.450	0	308.15 - 363.15	-0.092	-0.133	0.061	0.092	0.133	0.061
C18:0 ^a	298.500	0	313.15 - 363.15	-0.100	-0.144	0.157	0.100	0.144	0.157
C18:1 ^a	296.490	1	283.15 - 353.15	-0.439	-0.487	-0.075	0.439	0.487	0.075
C18:2 ^a	294.470	2	278.15 - 363.15	-0.325	-0.378	-0.001	0.504	0.510	0.032
C18:3 ^a	292.460	3	278.15 - 363.15	0.191	0.135	0.460	0.665	0.646	0.460
C20:0 ^a	326.560	0	323.15 - 373.15	-0.073	-0.122	0.299	0.073	0.122	0.299
C20:1 ^a	324.540	1	278.15 - 373.15	-0.402	-0.455	0.084	0.450	0.466	0.103
C22:0 ^a	354.610	0	278.15 - 373.15	-0.039	-0.092	0.397	0.040	0.092	0.397
C22:1 ^a	352.590	1	278.15 - 363.15	-0.782	-0.839	-0.172	0.782	0.839	0.178
C24:0 ^a	382.663	0	338.15 - 368.15	-0.007	-0.065	0.445	0.022	0.065	0.445
เฉลี่ย (%)				-0.162	-0.210	0.141	0.284	0.310	0.197

ข้อมูลการทดลองจาก ^aPratas et al. (2010)

การประมาณค่าความหนาแน่นของ FAME ไบโอดีเซล และไบโอดีเซลผสม

จากตารางที่ 1 พบว่าสมการที่ (17) สามารถใช้ประมาณค่าความหนาแน่นของ FAME ได้ในช่วงอุณหภูมิ 278.15 – 313.15 K ซึ่ง Bias มีค่าติดลบแสดงให้เห็นว่าค่าความหนาแน่นที่ได้จากการประมาณมีค่ามากกว่าค่าจากเอกสารอ้างอิง โดยมีค่าสูงสุดเท่ากับ 0.782% (C22:1) และค่า AAD เฉลี่ยโดยรวม 0.284% สำหรับไบโอดีเซลและไบโอดีเซลผสม สมการสามารถประมาณค่าได้ในช่วงอุณหภูมิ 293.15 - 373.15 K โดย Bias มีค่าเป็นบวกแสดงให้เห็นว่าค่าความหนาแน่นที่ได้จากการประมาณมีค่าน้อยกว่าค่าจากเอกสารอ้างอิง ทั้งนี้สำหรับไบโอดีเซลมีค่า AAD สูงสุดเท่ากับ 0.621% (บาเบสสุ) และค่า AAD เฉลี่ยโดยรวมเท่ากับ 0.384% และไบโอดีเซลผสมมีค่า AAD เฉลี่ยโดยรวมเท่ากับ 0.467% และ 0.559% สำหรับเมล็ดฝ้าย + บาเบสสุ และถั่วเหลือง + บาเบสสุ ตามลำดับ โดยข้อมูลสรุปค่า Bias และ AAD ของไบโอดีเซลแสดงไว้ในตารางที่ 2 และค่า AAD ของไบโอดีเซลผสมแสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 2 ค่าเอนเอียงและค่าความคลาดเคลื่อนเฉลี่ยสัมบูรณ์จากการประมาณค่าความหนาแน่นของไบโอดีเซล

ไบโอดีเซล	M_{ave}	$n_{d, ave}$	ช่วงอุณหภูมิ (K)	Bias (%), สมการ			AAD (%), สมการ		
				(17)	(7)	(6) + (10)	(17)	(7)	(6) + (10)
ปาล์ม ^a	285.509	0.671	293.15 - 358.15	-0.088	-0.230	0.125	0.198	0.230	0.125
สบู่ดำ ^a	291.818	1.090	293.15 - 358.15	-0.145	-0.291	0.054	0.206	0.291	0.054
ดอกทานตะวัน ^b	293.415	1.536	293.15 - 373.15	0.039	-0.183	0.240	0.329	0.202	0.240
เมล็ดฝ้าย ^c	288.782	1.297	293.15 - 373.15	0.196	1.286	1.852	0.399	1.286	1.852
ถั่วเหลือง ^c	292.516	1.543	293.15 - 373.15	0.401	0.181	0.597	0.550	0.223	0.597
บาเบสสุ ^c	250.045	0.208	293.15 - 373.15	0.621	0.432	0.788	0.621	0.537	0.788
เฉลี่ย (%)				0.171	0.199	0.609	0.384	0.462	0.609

ข้อมูลการทดลองจาก ^a Baroutian et al. (2012) ^b Parente et al. (2011) และ ^c Carlos A. Nogueira et al. (2010)

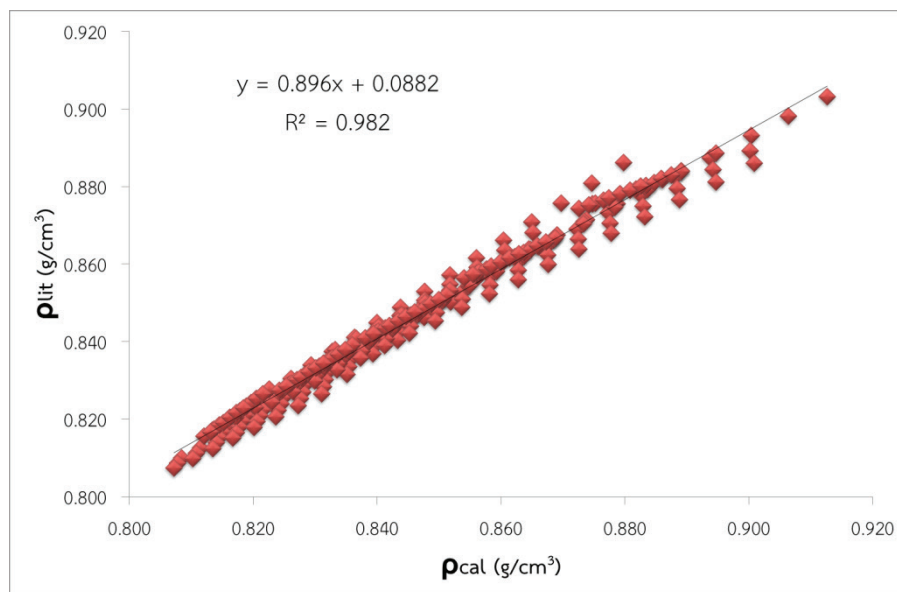
ตารางที่ 3 ค่าความคลาดเคลื่อนเฉลี่ยสัมบูรณ์จากการประมาณค่าความหนาแน่นของไบโอดีเซลผสม

ไบโอดีเซลผสม	$w1^a$	$n_{d, ave}$	M_{ave}	ช่วงอุณหภูมิ (K)	AAD (%)		
					(17)	(7)	(6) + (10)
เมล็ดฝ้าย + บาแบสสุ ^a	0.166	0.389	256.475	293.15 - 373.15	0.564	0.495	0.741
	0.196	0.421	257.638	293.15 - 373.15	0.544	0.474	0.724
	0.299	0.534	261.627	293.15 - 373.15	0.508	0.423	0.694
	0.490	0.742	269.026	293.15 - 373.15	0.410	0.324	0.694
	0.684	0.953	276.541	293.15 - 373.15	0.418	0.257	0.535
	0.805	1.085	281.228	293.15 - 373.15	0.425	0.213	0.517
	0.900	1.188	284.908	293.15 - 373.15	0.403	0.192	0.467
AAD (%)					0.467	0.340	0.624
ถั่วเหลือง + บาแบสสุ ^a	0.099	0.340	254.250	293.15 - 373.15	0.584	0.498	0.756
	0.297	0.605	262.659	293.15 - 373.15	0.565	0.440	0.746
	0.404	0.747	267.204	293.15 - 373.15	0.546	0.403	0.731
	0.501	0.877	271.323	293.15 - 373.15	0.542	0.382	0.730
	0.605	1.016	275.740	293.15 - 373.15	0.538	0.372	0.722
	0.804	1.282	284.192	293.15 - 373.15	0.560	0.298	0.689
	0.901	1.411	288.312	293.15 - 373.15	0.580	0.266	0.679
เฉลี่ย (%)					0.559	0.380	0.722

^a $w1$ คือ สัดส่วนโดยมวลของน้ำมันเมล็ดฝ้าย และน้ำมันถั่วเหลือง และ ^b ข้อมูลการทดลองจาก Carlos A. Nogueira et al. (2010)

ตารางที่ 1 - 3 แสดงให้เห็นถึงการสรุปค่า AAD ของสมการต่าง ๆ จากการนำไปประมาณค่าความหนาแน่นของ FAME ไบโอดีเซล และไบโอดีเซลผสม พบว่าการเชื่อมโยงน้ำหนักโมเลกุลของกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์กับความหนาแน่นสามารถใช้ประมาณค่าได้ดีที่สุดสำหรับ FAME แต่ในกรณีของไบโอดีเซลค่า AAD เพิ่มขึ้น สังเกตได้จากสมการที่ (17) และ (6) + (10) (Felipe & Ramírez-Verduzco, 2013) สามารถใช้ประมาณค่าความหนาแน่นของ FAME ได้ดีกว่าสมการที่ (7) (Phankosol et al., 2014) แต่ในกรณีของไบโอดีเซลจะพบว่าสมการที่ (7) จะสามารถประมาณค่าความหนาแน่นได้ดีกว่าสมการที่ (17) และ (6) + (10) เนื่องจากสมการที่ (7) ได้แยกระหว่างผลของความอิมิตัวและไม่อิมิตัวของ FAME อย่างชัดเจน โดยอยู่ในรูปของจำนวนคาร์บอนอะตอม (z) และจำนวนพันธะคู่ (n_d) ตามลำดับ ดังนั้นเมื่อนำไปประมาณค่าความหนาแน่นจึงให้ความแม่นยำที่สูงกว่า อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบระหว่าง

สมการที่ (6) และ (17) ที่เป็นฟังก์ชันของน้ำหนักโมเลกุล จำนวนพันธะคู่ และอุณหภูมิ เหมือนกัน จะพบว่าในกรณีของ FAME สมการที่ 6 จะสามารถประมาณค่าความหนาแน่นได้ดีกว่าสมการที่ (17) แต่อย่างไรก็ตามเมื่อนำไปใช้ประมาณค่าความหนาแน่นของไบโอดีเซลกลับพบว่าสมการที่ (17) สามารถประมาณค่าได้ดีกว่า เนื่องจากการพัฒนาความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นและน้ำหนักโมเลกุลของสมการที่ (17) เป็นการพัฒนาที่เริ่มมาจากวิธีการ GAME ในรูปของพลังงานอิสระกิบส์ทำให้ความหนาแน่นเป็นฟังก์ชันกับทั้งน้ำหนักโมเลกุล (M) และอัตราส่วนน้ำหนักโมเลกุลต่ออุณหภูมิ (M/T) แต่สมการที่ (6) ความหนาแน่นจะมีความสัมพันธ์กับเฉพาะส่วนกลับของน้ำหนักโมเลกุล (M) เท่านั้น ซึ่งในความจริงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นความหนาแน่นก็จะเพิ่มขึ้นตาม (Zarska et al., 2014; Ramirez Verduzco, 2013) จากการพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นที่ได้จากการประมาณค่าด้วยสมการที่ (17) และจากเอกสารอ้างอิง พบว่ามีความเป็นเส้นตรงสูงโดยมีค่าจุดตัดแกน ความชัน ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (S.D.) และค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (R^2) เท่ากับ 0.0882, 0.896, 0.0244 และ 0.982 ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 1



รูปที่ 1 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของ FAME ไบโอดีเซล และไบโอดีเซลผสมที่ประมาณค่าด้วยสมการที่ (17) และค่าที่ได้จากเอกสารอ้างอิง

สรุป

การพัฒนาความความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นและน้ำหนักโมเลกุลของ FAME ในงานวิจัยนี้อาศัยการพัฒนาต่อยอดของวิธีการ GEAM ซึ่งสมการที่พัฒนาขึ้นสามารถใช้ประมาณค่าได้ทั้ง FAME อิมิตัว ไม่อิมิตัว ไบโอดีเซล และไบโอดีเซลผสมได้ในสมการเดียวกัน โดยอาศัยข้อมูลเพียงแค่น้ำหนักโมเลกุล และจำนวนพันธะคู่ เมื่อทำการสอบเทียบกับข้อมูลจากเอกสารอ้างอิงพบว่ามีค่า AAD ที่ยอมรับได้ ดังนั้นสมการที่พัฒนาขึ้นจึงเป็นอีกสมการหนึ่งสำหรับการประมาณค่าความหนาแน่นของไบโอดีเซลได้เป็นอย่างดี มีความง่ายต่อการใช้งาน โดยสมการสามารถใช้ประมาณค่าได้ดีในช่วงอุณหภูมิ น้ำหนักโมเลกุล และจำนวนพันธะคู่เท่ากับ 278.15 - 373.15 K, 214.340 - 382.663 และ 1 - 3 ตามลำดับ ในการนำสมการไปใช้การประมาณค่านอกช่วงอุณหภูมิ น้ำหนักโมเลกุล หรือจำนวนพันธะคู่ อาจจะทำให้มีค่าความคลาดเคลื่อนเพิ่มขึ้นได้

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบพระคุณ สถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยราชภัฏจันทรเกษม ที่ได้อุดหนุนทุนวิจัยงบประมาณรายได้ (สำหรับนักวิจัยรุ่นใหม่) ปี 2560 มา ณ โอกาสนี้ด้วย

เอกสารอ้างอิง

- Allen, C.A.W., Watts, K.C., Ackman, R.G. & Pegg, M.J. (1999). Predicting the viscosity of biodiesel fuels from their fatty acid ester composition. *Fuel*. 78, 1319–1326.
- Anand, K., Ranjan, A. & Mehta, P.S. (2010). Predicting the density of straight and processed vegetable oils from fatty acid composition. *Energy and Fuels*. 24, 3262–3266.
- Ashraful, A.M., Masjuki, H.H., Kalam, M.A., Rizwanul Fattah, I.M., Imtenan, S., Shahir, S.A. & Mobarak, H.M. (2014). Production and comparison of fuel properties, engine performance, and emission characteristics of biodiesel from various non-edible vegetable oils. *Energy Conversion and Management*. 80, 202-228.
- Atabani, A.E., Silitonga, A.S., Ong, H.C., Mahlia, T.M.I., Masjuki, H.H., Badruddin, I.A. & Fayaz, H. (2013). Non-edible vegetable oils: acritical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engineperformance and emissions production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 18, 211–245.
- 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 $T = (293.15 \text{ to } 358.15) \text{ K}$. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 57, 1387-1395.

- Carlos A. Nogueira, J., Feitosa, F.X., Fernandes, F.A.N., Santiago, R.I.S. & de Sant'Ana, H. B. (2010). Densities and viscosities of binary mixtures of babassu biodiesel + cotton seed or soybean biodiesel at different temperatures. **Journal of Chemical & Engineering Data**. 55, 5305–5310.
- Chum-in, T., Sudaprasert, K., Phankosol, S., Lilitchan, S., Aryasuk, K. & Krisnangkura, K. (2016). Gibbs energy additivity approaches to QSPR in modeling of high pressure dynamic viscosity of FAME and biodiesel. **Journal of Molecular Liquids**. 223, 1006-1012.
- Chum-in, T., Sudaprasert, K., Phankosol, S., Lilitchan, S., Aryasuk, K. & Krisnangkura, K. (2016). Gibbs energy additivity approaches to QSPR in modeling of high pressure density and kinematic viscosity of FAME and biodiesel. **Fuel Processing Technology**.
- Dzida, M. & Prusakiewicz, P. (2008). The effect of temperature and pressure on the physicochemical properties of petroleum diesel oil and biodiesel fuel. **Fuel**. 87, 1941–1948.
- Felipe, L. & Ramı´rez-Verduzco. (2013). Density and viscosity of biodiesel as a function of temperature: empirical models. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 19, 652–665.
- Fisher, C. (1988). Evaluating and predicting n-fatty acid properties. **Journal of American Oil Chemists' Society**. 65, 1647-1651.
- Freitas, S.V.D., Pratas, M.J., Ceriani, R., Lima, A.I.S. & Coutinho, J.A.P. (2011). Evaluation of predictive models for the viscosity of biodiesel. **Energy and Fuels**. 25, 352-358.
- Giakoumis, E.G. (2013). A statistical investigation of biodiesel physical and chemical properties, and their correlation with the degree of unsaturation. **Renewable Energy**. 50, 858-878.
- Habrioux, M., Freitas, S.V.D., Coutinho, J.A.P. & Daridon, J.L. (2013). High pressure density and speed of sound in two biodiesel fuels. **Journal of Chemical and Engineering Data**. 58, 3392-3398.
- Knothe, G. & Steidley, K.R. (2005). Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. **Fuel**. 84, 1059–1065.

- Hoekman, S.K., Broch, A., Robbins, C., Ceniceros, E. & Natarajan, M. (2012). Review of biodiesel composition, properties, and specifications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 16, 143– 169.
- Krisnangkura, K., Yimsuwan, T. & Pairintra, R. (2006). An empirical approach in predicting biodiesel viscosity at various temperatures. **Fuel**. 85, 107–113.
- Krisnangkura, K., Sansa-ard, C., Aryusuk, K., Lilitchan, S. & Kittiratanapiboon, K. (2010). An empirical approach for predicting kinematic viscosities of biodiesel blends. **Fuel**. 89, 2775–2780.
- Krisnangkura, K., Aryusuk, K., Phankosol, S. & Lilitchan, S. (2016). Energy additivity approaches to QSPR modeling in estimation of dynamic viscosity of fatty acid methyl ester and biodiesel. **Journal of the American Oil Chemists' Society**.
- Martin, A.J.P. (1950). Some theoretical aspect of partition chromatography. **Biochemical Society Symposia. (Partition Chromatography)**. 3, 4-20.
- Moser, B.R. (2009). Biodiesel production, properties, and feedstocks. **In Vitro Cellular & Developmental Biology - Plant**. 45, 229–266.
- Phankosol, S., Sudaprasert, K., Lilitchan, S., Aryusuk, K. & Krisnangkura, K. (2014). Estimation of density of biodiesel. **Energy and Fuels**. 28, 4633-4641.
- Phankosol, S., Sudaprasert, K., Lilitchan, S., Aryusuk, K. & Krisnangkura, K. (2014). 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, 1051-1061.
- Pratas, M.J., Freitas, S., Oliveira, M.B., Monteiro, S.I.C., Lima, A.S. & Coutinho, J.A.P. (2010). Densities and viscosities of fatty acid methyl and ethyl esters. **Journal of Chemical and Engineering Data**. 55, 3983–3990.
- Pratas, M.J., Freitas, S.V.D., Oliveira, M.B., Monteiro, S.I.C., Lima, A.I.S. & Coutinho, J.A.P. (2011). Biodiesel density: experimental measurements and prediction models. **Energy and Fuels**. 25, 2333-2340.

- Pratas, M.J., Freitas, S., Oliveira, M.B., Monteiro, S.C., Lima, A.I.S. & Coutinho, J.A.P. (2011). Densities and viscosities of minority fatty acid methyl and ethyl esters present in biodiesel. *Journal of Chemical and Engineering Data*. 56, 2175–2180.
- Parente, R.C., Nogueira, C.A., Carmo, F.R., Lima, L.P., Fernandes, F.A.N., Santiago-Aguiar, R.S. & de Sant'Ana, H. B. (2011). Excess volumes and deviations of viscosities of binary blends of sunflower biodiesel + diesel and fish oil biodiesel + diesel at various temperatures. *Journal of Chemical and Engineering Data*. 56, 3061-3067.
- 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(102–111).
- Ramírez-Verduzco, L.F., García-Flores, B.E., Rodríguez-Rodríguez, J.E. & Jaramillo-Jacob, A.d.R. (2011). Prediction of the density and viscosity in biodiesel blends at various temperatures. *Fuel*. 90, 1751–1761.
- Ramírez Verduzco, L.F. (2013). Density and viscosity of biodiesel as a function of temperature: Empirical models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 19, 652-665.
- Ramos, M.J., Fernández, C.M., Casas, A., Rodríguez, L. & Pérez, Á. (2009). Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. *Bioresource Technology*. 100, 261–268.
- Srisaipet, A., Aryasuk, K., Lilitchan, S. & Krisnangkura, K. (2007). The relationship between vapour pressure, vaporization enthalpy, and enthalpy of transfer from solution to gas: An extension of the Martin equation. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 39, 1077–1084.
- Xue, J., Grift, T. E. & Hansen, A. C. (2011). Effect of biodiesel on engine performances and emissions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 15, 1098–1116.
- Zarska, M., Bartoszek, K. & Dzida, M. (2014). High pressure physicochemical properties of biodiesel components derived from coconut oil or babassu oil. *Fuel*. 125, 144–151.