



การทำนายความเร็วเสียงในเอทิลไบโอดีเซลจากกฎควมรวมพลังงานอิสระ
 พนิต ช้อยกิ่ง¹, สุริยา พันธุ์โกศล^{2*}, แก้วกัญญา สุดประเสริฐ¹, กรณ์กนก आयुสุข³
 และคณิต กฤษณังกูร³

Predicting of Speed of Sound in Ethyl-Biodiesel by Law of Free Energy Additivity

Panit Choyking¹, Suriya Phankosol^{2*}, Kaokanya Sudaprasert¹, Kornkanok Aryusuk³
 and Kanit Krisnangkura³

¹สาขาวิชาเทคโนโลยีพลังงาน คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี กรุงเทพมหานคร 10140

²สาขาวิชาการจัดการอุตสาหกรรมและเทคโนโลยี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏบ้านสมเด็จเจ้าพระยา กรุงเทพมหานคร 10600

³สาขาวิชาเทคโนโลยีชีวเคมี คณะทรัพยากรและเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี (วิทยาเขตบางขุนเทียน) กรุงเทพมหานคร 10150

¹Division of Energy Technology, School of Energy Environment and Materials, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangkok 10140, Thailand.

²Department of Industrial and Technology Management, Faculty of Science and Technology, Bansomdejchaopraya Rajabhat University, Bangkok, 10600, Thailand.

³Division 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: 15 March 2016; Accepted: 30 June 2016

บทคัดย่อ

ความเร็วเสียงเป็นสมบัติสำคัญที่ส่งผลต่อระยะเวลาการฉีดเชื้อเพลิงและระยะเวลาการเผาไหม้ในเครื่องยนต์ดีเซล ในงานวิจัยนี้สนใจศึกษาความสัมพันธ์ของความเร็วเสียงในเอทิลเอสเทอร์กรดไขมัน และเอทิลไบโอดีเซล จากความสัมพันธ์พลังงานอิสระตามกฎควมรวมของมาร์ติน เพื่อสร้างสมการสำหรับทำนายความเร็วเสียงในเอทิลเอสเทอร์กรดไขมันและเอทิลไบโอดีเซล ในการศึกษาใช้ข้อมูลจากวรรณกรรมเพื่อสนับสนุนและยืนยันความถูกต้องแม่นยำ สมการที่นำเสนอสำหรับทำนายความเร็วเสียงของเอทิลเอสเทอร์กรดไขมันและเอทิลไบโอดีเซลสามารถทำนายได้จากจำนวนอะตอมคาร์บอน (z) จำนวนพันธะคู่ (n_d) ของกรดไขมัน และอุณหภูมิ (T) จากการทำนายความเร็วเสียงในเอทิลเอสเทอร์กรดไขมันชนิดอิ่มตัวและไม่อิ่มตัว และเอทิลไบโอดีเซลมีค่าความคลาดเคลื่อนเฉลี่ยเท่ากับ 0.56 และ 0.31% ตามลำดับ นอกจากนี้ยังสามารถทำนายความเร็วเสียงของเอทิลไบโอดีเซลได้จาก 2 วิธีคือ 1) จากจำนวนอะตอมคาร์บอนเฉลี่ย ($z_{(ave)}$) และจำนวนพันธะคู่เฉลี่ย ($n_{d(ave)}$) 2) จากค่าสะปอนนิฟิเคชัน (SN) และค่าไอโอดีน (IV) ซึ่งทั้งสองวิธีมีความแม่นยำเท่ากัน สำหรับการทำนายความเร็วเสียงนอกช่วงอุณหภูมิ 293.15 ถึง 343.15 K ที่ศึกษาอาจมีความแม่นยำต่ำลง

คำสำคัญ: กฎควมรวมพลังงานอิสระ ความเร็วเสียง เอทิลเอสเทอร์กรดไขมัน เอทิลไบโอดีเซล

Abstract

Speed of sound is great importance for fuel injection timing and combustion timing in the diesel engines. In this study correlation of speed of sound in fatty acid ethyl esters (FAEE) and ethyl-biodiesels are correlated to the Martin's rule of free energy additivity for predicting speed of sound from their own equations. Data available in literatures are used to validate and support the proposed equations. The speed of sound in FAEE and ethyl-biodiesel can be easily predicted from its carbon number (z), number of double bonds (n_d) at different temperatures (T). The average absolute deviation (AAD) in predicting of saturated and unsaturated FAEE and ethyl-biodiesel are 0.56 and 0.31%, respectively. In addition, speed of sound in ethyl-biodiesel can be predicted either from average carbon number of atoms ($z_{(ave)}$) and number of double bonds average ($n_{d(ave)}$) of fatty acids or from the SN and IV with approximately the same accuracy. The speed of sound outside temperature between 293.15 and 343.15 K may be possibly predicted by this model but accuracy may be lower.

Keywords: Law of free energy additivity, Speed of sound, Fatty acid ethyl ester, Ethyl biodiesel

บทนำ

ไบโอดีเซล (Biodiesel) เป็นผลิตภัณฑ์จากกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์กับแอลกอฮอล์โมเลกุลขนาดเล็กและนิยมใช้ต่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการคือเอสเทอร์ของกรดไขมันขึ้นกับชนิดของแอลกอฮอล์ที่เป็นสารตั้งต้น อาทิเช่นถ้าใช้เมทานอล ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นเมทิลเอสเทอร์กรดไขมัน หรือถ้าใช้เอทานอล ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือเอทิลเอสเทอร์กรดไขมัน เป็นต้น ไบโอดีเซลที่ใช้เอทานอลเป็นสารตั้งต้นจะมีค่าความร้อน และค่าซีเทน (Cetane) ที่สูงกว่าการใช้เมทานอล ทำให้ในกระบวนการจุดระเบิดในเครื่องยนต์ได้ดีกว่าความสามารถในการหล่อลื่นและการไหลเสียดด้วย (Clark, Wagner, Schrock, & Piennaar) ในด้านสิ่งแวดล้อมจะเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมมากกว่า คือ จะปล่อยก๊าซเรือนกระจกน้อยกว่าใช้เมทานอล (Boehman, 2005) ไบโอดีเซลสามารถผลิตได้จากน้ำมันพืชหลากหลายชนิด ซึ่งอาจทำให้องค์ประกอบทางเคมีของไบโอดีเซลแตกต่างกันไปด้วย อีกทั้งอาจส่งผลไปถึงสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีอีกด้วย ในการใช้งานจำเป็นต้องทราบสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของไบโอดีเซลเพื่อใช้ในการ ออกแบบระบบ อุปกรณ์ และเครื่องมือต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้อง ตลอดถึงการศึกษ

พฤติกรรมต่าง ๆ เพื่อปรับปรุงกระบวนการให้เกิดประสิทธิภาพสูงสุด (Phankosol, Sudaprasert, Lilitchan, Aryasuk, & Krisnangkura, 2014a; Pratas et al., 2011) ความเร็วเสียงเป็นสมบัติทางกายภาพที่มีความเกี่ยวข้องกับกระบวนการเผาไหม้โดยตรง โดยเป็นสมบัติที่กำหนดระยะเวลาการฉีดเชื้อเพลิงและระยะเวลาการเผาไหม้ในเครื่องยนต์ดีเซล (Freitas, Paredes, Daridon, Lima, & Coutinho, 2013) การวัดความเร็วเสียงในของเหลวมีหลากหลายวิธีแตกต่างกันไปตามระเบียบวิธีมาตรฐาน และในปัจจุบันได้มีการศึกษาการทำนายค่าความเร็วเสียงในของเหลวจากสมการความสัมพันธ์ในรูปแบบต่าง ๆ ซึ่งมีความซับซ้อนและความถูกต้องแม่นยำแตกต่างกันไป ดังแสดงในตารางที่ 1 อย่างไรก็ตามสมการสำหรับการทำนายความเร็วเสียงในเอทิลไบโอดีเซลยังมีจำนวนน้อย ดังนั้นในงานวิจัยนี้สนใจศึกษาความเร็วเสียงในเอทิลไบโอดีเซล ด้วยการโยงสัมพันธ์กับโครงสร้างทางเคมีกับความเร็วเสียงด้วยกฎควบรวมพลังงานอิสระของมาร์ติน (Martin, 1950) เนื่องจากกฎดังกล่าวเป็นการอธิบายผลของพลังงานอิสระของโครงสร้างโมเลกุลที่ส่งผลต่อพฤติกรรมทางกายภาพของสาร โดยคาดหวังว่าสมการที่ได้สามารถประมาณค่าความเร็วเสียงของไบโอดีเซลได้อย่างถูกต้องแม่นยำ และง่ายต่อการนำไปประยุกต์ใช้ในการศึกษาแบบจำลองพฤติกรรมต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้อง

ตารางที่ 1 ระเบียบวิธีสำหรับการทำนายความเร็วเสียงในเมทิลเอสเทอร์กรดไขมันและเมทิลไบโอดีเซล

Estimation	Method description	Suggested applicable temperature range (°C)	Relative experiment	AAD%
Daridon et al. (2013)	Group contribution method	10-100	27	0.10%
Huber et al. (2009)	Equation of state approach	5-60	14	0.40%
Freitas et al. (2013)	Modified Auerbach's relation	15-70	44	0.59%
Tat et al. (2003)	Linear relationships	20-100	-	-



ตารางที่ 1 (ต่อ)

Estimation	Method description	Suggested applicable temperature range (°C)	Relative experiment	AAD%
Lopes et al. (2014)	Van Dael model (Van Dael & Vangeel, 1969)	15–80	21	0.38%
	Nomoto model (Nomoto, 1958)		21	0.29%
	Schaaff's collision factor theory (Schaafs, 1963)		21	0.29%
	Junjie (Junjie, 1984)		21	0.29%

ทฤษฎี

1. ความเร็วเสียงในของเหลวกับพลังงานอิสระ

การอัดตัวแบบไอเซนทรอปิก (κ_s) สามารถคำนวณได้จากสมการของ Newton Laplace :

$$\kappa_s = \frac{1}{u^2 \rho} \quad (1)$$

เมื่อ u คือความเร็วเสียง (m/s)
 ρ คือความหนาแน่น (g/cm^3)

เวลาคลายความเค้น (τ) เป็นเวลาของค่าพลังงานของอิเล็กตรอนที่ชนอะตอมแล้วอะตอมยอมรับพลังงานนั้นพอดีสามารถคำนวณจาก

$$\tau = \frac{4}{3} k_s \eta \quad (2)$$

เมื่อ η คือความหนืดไดนามิกส์ (mPa s)
เวลาคลายความเค้นสัมพันธ์กับพลังงานอิสระ และแปลงผันตามอุณหภูมิจึงสามารถแสดงในรูปสมการ Eyring salt ดังนี้

$$\frac{1}{\tau} = \frac{KT}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G}{KT}\right) \quad (3)$$

เมื่อ K คือค่าคงที่ของโบลทซ์มันน์ (Boltzmann's constant) มีค่าเท่ากับ $1.38064852 \times 10^{-23}$ J/K

h คือค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant) มีค่าเท่ากับ

$$6.626070040 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

นำสมการที่ (1) และ (2) แทนในสมการที่ (3) และจัดรูปได้สมการที่ (4)

$$\frac{u^2}{T} = \left(\frac{4K}{3h} \mu\right) \exp\left(\frac{-\Delta G}{KT}\right) \quad (4)$$

เมื่อ μ คือความหนืดจลน์ (cSt) หาได้จากความสัมพันธ์ $\mu = \eta / \rho$

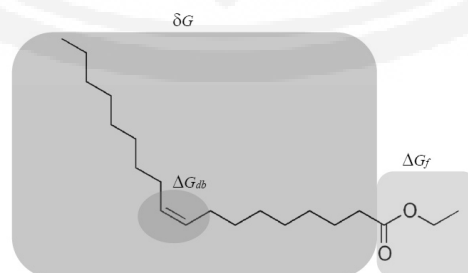
จัดรูปสมการใหม่เพื่อจัดกลุ่มตัวแปรที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิไว้ฝั่งซ้ายมือตามสมการที่ (5)

$$\ln\left(\frac{u^2}{\mu T}\right) = \ln(A) - \frac{\Delta G}{KT} \quad (5)$$

เมื่อ $A = \frac{4K}{3h}$

2. ความสัมพันธ์ความเร็วเสียงในเอทิลเอสเทอร์กรดไขมันกับพลังงานอิสระ

สมบัติทางกายภาพของเอทิลเอสเทอร์กรดไขมัน (FAEE) มีความสัมพันธ์ใกล้ชิดกับโครงสร้างโมเลกุลทั้งความยาวของไฮโดรคาร์บอนและจำนวนพันธะคู่สามารถแสดงความสัมพันธ์จากกฎควมรวมพลังงานอิสระโดยพิจารณาจากโครงสร้าง 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 (6)

$$\Delta G = \Delta G_f + \Delta G_1 + \Delta G_2 \dots + \Delta G_z \quad (6)$$

เมื่อ $\Delta G_1 \dots \Delta G_z$ คือพลังงานอิสระของกลุ่มเมทิลีน (Methylene) และเมทิล (Methyl) ซึ่งเป็นกลุ่มมีความแตกต่างกันน้อยมาก ดังนั้นสามารถทำการเฉลี่ยให้อยู่ในรูป δG สมการที่ (6) ลดรูปลงได้ดังสมการที่ (7)

$$\Delta G = \Delta G_f + z\delta G \quad (7)$$

เมื่อ ΔG_f คือพลังงานอิสระของสารสมมติที่มีจำนวน

อะตอมคาร์บอนเท่ากับศูนย์หรือจะเรียกสั้น ๆ ว่าพลังงานอิสระที่เกิดจากกลุ่มฟังก์ชัน

δG คือพลังงานควมรวมอิสระของการเปลี่ยนแปลงต่อหนึ่งคาร์บอนอะตอม

z คือจำนวนอะตอมคาร์บอนในสายไฮโดรคาร์บอน

สำหรับโมเลกุลที่มีพันธะคู่ (Double Bond(s); n_d) Sansa-ad et al. (Chanida Sansa-ard, 2011) เสนอผลของพันธะคู่กับพลังงานอิสระควมของพันธะคู่ (ΔG_{db}) รวมโดยขยายความสัมพันธ์สมการที่ (7) ได้ดังสมการที่ (8)

$$\Delta G = \Delta G_f + z\delta G + n_d \Delta G_{db} \quad (8)$$

$$\ln\left(\frac{u^2}{\mu T}\right) = [9.3894 + 0.1165z - 0.2989n_d] + [-60.9862 - 74.9525z + 152.82n_d] \frac{1}{T} \quad (10)$$

เมื่อ u คือความเร็วเสียง (m/s)

μ คือความหนืดจลน์ (cSt)

T คืออุณหภูมิสัมบูรณ์ (K)

3. การทำนายความเร็วเสียงในเอทิลโบไอดีเซล

ในกรณีการทำนายค่าความเร็วเสียงในเอทิลโบไอดีเซลด้วยสมการที่ (9) สามารถใช้ค่า z_{ave} และ $n_{d(ave)}$ ได้ จะทำให้สะดวกในการพิจารณามากยิ่งขึ้น ซึ่งสามารถ

สำหรับการประมาณความหนืดจลน์ทำการขยายสมการที่ (8) ด้วยเอนทัลปี (H) และเอนโทรปี (S) แทนในสมการที่ (5) และได้ดังสมการที่ (9)

$$\ln\left(\frac{u^2}{\mu T}\right) = a + bz + \frac{c}{T} + \frac{dz}{T} + en_d + \frac{fn_d}{T} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \text{เมื่อ } a &= \ln(A) + \frac{\Delta S_f}{R} & b &= \frac{\Delta S_f}{R} \\ c &= -\frac{\Delta H_f}{R} & d &= -\frac{\partial H}{R} \\ e &= -\frac{\Delta H_{db}}{R} & f &= \frac{\Delta S_{db}}{RT} \end{aligned}$$

ระเบียบวิธี

1. ข้อมูลการทดลอง

ในการศึกษานี้ใช้ข้อมูลการทดลองความเร็วเสียงในเอทิลเอสเทอร์กรดไขมันและเอทิลโบไอดีเซลที่อุณหภูมิต่างๆ จากการศึกษาของ (Freitas et al., 2013) ด้วยเครื่อง Density and sound velocity meter : DSA 5000 M

2. การหาค่าคงที่ในสมการที่ (9)

ค่าคงที่ในสมการที่ (9) หาด้วยวิธีถดถอยเชิงเส้นหลายตัวแปรตามวิธี Phankosol et al. ((Phankosol, Chum-in, & Krisnangkura, 2016; Phankosol, Sudaprasert, Lilitchan, Aryusuk, & Krisnangkura, 2014b) ด้วยโปรแกรมไมโครซอฟท์ เอกซ์เซล รุ่น 2013 เมื่อแทนค่าคงที่ต่างๆในสมการที่ (9) จะได้สมการสำหรับทำนายความเร็วเสียงที่อุณหภูมิต่างๆ ดังสมการที่ (10)

คำนวณได้ตามวิธีของ Phankosol et al. (Phankosol et al., 2014b) เมื่อแทนค่าได้ดังสมการที่ (11)



$$\ln\left(\frac{u^2}{\mu T}\right) = [9.3894 + 0.1165z_{ave} - 0.2989n_{d,(ave)}] + [-60.9862 - 74.9525z_{ave} + 152.82n_{d,(ave)}] \frac{1}{T} \quad (11)$$

$$\text{โดยที่ } z_{ave} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i z_i}{\sum_{i=1}^n x_i} \quad (12)$$

$$n_{d,ave} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i n_{d,i}}{\sum_{i=1}^n x_i} \quad (13)$$

เมื่อ x_i คือสัดส่วนโดยโมลหรือมวลของ FAEE_i ที่เป็นองค์ประกอบในเอทิลโบไอดีเซล
 z_i คือจำนวนอะตอมคาร์บอนของ FAEE_i ที่เป็นองค์ประกอบในเอทิลโบไอดีเซลชนิด
 $n_{d,i}$ คือจำนวนอะตอมคาร์บอนของ FAEE_i ที่เป็นองค์ประกอบในเอทิลโบไอดีเซลชนิด

4. การวิเคราะห์ทางสถิติ

ผลการศึกษาและอภิปรายผล

ความคลาดเคลื่อน (D (%))

$$D(\%) = \frac{u_{exp} - u_{cal}}{u_{exp}} \times 100 \quad (13)$$

ความคลาดเคลื่อนสัมบูรณ์ (AD (%))

$$AD(\%) = \left| \frac{u_{exp} - u_{cal}}{u_{exp}} \right| \times 100 \quad (14)$$

ความคลาดเคลื่อนสัมบูรณ์เฉลี่ย (AAD (%))

$$AAD(\%) = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{u_{exp} - u_{cal}}{u_{exp}} \right| \quad (15)$$

ความเอนเอียง (Bias (%))

$$Bias(\%) = \sum_{i=1}^N \frac{u_{exp} - u_{cal}}{u_{exp}} \quad (16)$$

โดยที่ u_{exp} คือค่าผลการทดลองจากวรรณกรรม

u_{cal} คือค่าที่ได้จากการทำนาย

N คือจำนวนข้อมูล

ค่าคลาดเคลื่อนมาตรฐาน (Standard Error: σ_x)

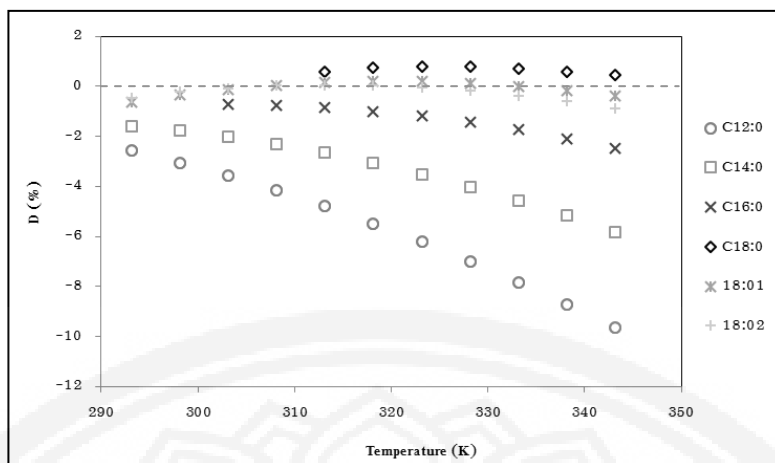
$$\sigma_x = \frac{\sigma}{N} \quad (17)$$

เมื่อ σ คือส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard deviation)

N คือจำนวนข้อมูล

1. เอทิลเอสเทอร์กรดไขมันบริสุทธิ์

การทำนายความเร็วเสียงใน FAEE ด้วยสมการที่ (10) พบว่าจำเป็นต้องใช้ผลการทดลองความหนืดจลน์ร่วมในการทำนาย ในการศึกษาที่ใช้ผลการทดลองความหนืดจลน์ของ FAEE ที่นำเสนอโดย Pratas et al. (Pratas et al., 2010) จากการทำนายความเร็วเสียงใน FAEE ชนิดอิมิตัวและไม่อิมิตัวเทียบกับผลการทดลองของ (Freitas et al., 2013) ในช่วงอุณหภูมิ 293.15–343.15 K แสดงการกระจายตัวร้อยละค่าความคลาดเคลื่อน (D(%)) ที่อุณหภูมิต่างๆ ในรูปที่ 2 มีการกระจายตัวทั้งฝั่งค่าบวกและลบ เมื่อคำนวณค่า Bias มีค่าเท่ากับ -1.85% แสดงให้ทราบว่าค่าจากการทำนายส่วนใหญ่มีค่ามากกว่าการทดลอง โดยช่วงค่า AD เท่ากับ 0.00–2.05 และค่า AAD เท่ากับ 0.56 % เมื่อวาดกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าจากการทำนายด้วยสมการที่ (10) กับการทดลอง ได้กราฟความสัมพันธ์ในรูปเส้นตรงมีค่า จุดตัด ความชัน สัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (R^2) และค่าความคลาดเคลื่อนมาตรฐาน เท่ากับ -4.261, 1.003, 0.975 และ 0.012 ตามลำดับ



รูปที่ 2 ร้อยละความคลาดเคลื่อน (D(%)) จากการทำนายความเร็วเสียงใน FAEE ด้วยสมการที่ (10) เทียบกับผลการทดลองของ (Freitas et al., 2013) ในช่วงอุณหภูมิ 293.15–343.15 K

2. เอทิลไบโอดีเซล

ในการทำนายความเร็วเสียงในเอทิลไบโอดีเซลด้วยสมการที่ (11) พบว่ายังต้องใช้ผลการทดลองความหนืด จลนในการทำนายทำให้เกิดความยุ่งยากในการใช้งาน ดังนั้นในการวิจัยนี้จะพัฒนาสมการที่ (11) ด้วยการใช้

$$\ln(\mu) = [-1.0227 - 0.26z_{ave} + 0.4074n_{d,(ave)}] + [157.5494 + 118.81z_{ave} - 182.11n_{d,(ave)}] \frac{1}{T} \quad (18)$$

แทนสมการที่ (11) และ (18) ในสมการที่ (19) จะได้สมการใหม่ดังสมการที่ (20)

$$\ln\left(\frac{u^2}{T}\right) = \ln\left(\frac{u^2}{\mu T}\right) + \ln(\mu) \quad (19)$$

$$\ln\left(\frac{u^2}{T}\right) = [8.3667 - 0.1434z_{ave} + 0.1084n_{d,(ave)}] + [96.56 + 43.8575z_{ave} - 29.28n_{d,(ave)}] \frac{1}{T} \quad (20)$$

ในงานวิจัยนี้ได้รับรวมองค์ประกอบ FAEE ของเอทิลไบโอดีเซลจากวัตถุดิบ 4 ชนิด ไว้ในตารางที่ 2 พบว่าช่วงค่า z_{ave} และ $n_{d,(ave)}$ เท่ากับ 17.17–17.70 และ 0.66–1.47 ตามลำดับ จากการทำนายความเร็วเสียงในเอทิลไบโอดีเซลด้วยสมการที่ (20) เทียบกับผลการทดลองแสดงในตารางที่ 3 พบว่าช่วงค่า AD และค่า AAD เท่ากับ 0.01–1.28% และ 0.31% ตามลำดับ เมื่อเทียบกับผลการศึกษาของ (Freitas et al., 2013) โดยใช้ Wada's group contribution method (Daridon, Coutinho, Ndiaye, & Paredes, 2013) ในการทำนายความเร็วเสียงในไบโอดีเซลพบมีค่า AAD ที่สูงกว่าสมการที่ (20) ดังแสดงในตารางที่ (4) แสดงให้เห็นว่าสมการที่นำเสนอมีความถูกต้องแม่นยำมากกว่าอีกทั้งในการใช้งานยังไม่ยุ่งยากซับซ้อนและไม่ต้องการทดสอบ

สมการความหนืดจลนที่นำเสนอโดย นันทชัย (Patjubana, Phankosol, Sudapraserta, Aryasukc, & Krisnangkurac, 2016) ดังแสดงสมการที่ (18)) ตามความสัมพันธ์ในสมการที่ (19) ดังนี้

สมบัติทางกายภาพชนิดอื่นประกอบการทำนาย เมื่อวาดกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าจากการทำนายด้วยสมการที่ (20) กับผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 3 ได้กราฟความสัมพันธ์ในรูปเส้นตรงมีค่า จุดตัด ความชันสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (R^2) และค่าความคลาดเคลื่อนมาตรฐาน เท่ากับ 32.11, 0.977, 0.994 และ 0.168 ตามลำดับ

อย่างไรก็ตามสมการที่(20) ยังมีข้อจำกัดในการใช้งาน เนื่องจากจำเป็นต้องทราบข้อมูลองค์ประกอบของเอทิลเอสเทอร์กรดไขมันซึ่งต้องทำการวิเคราะห์จากเครื่อง GC หรือ HPLC โดยเครื่องมือทั้งคู่มีราคาค่อนข้างสูงและในการใช้งานจำเป็นต้องอาศัยความเชี่ยวชาญ ดังนั้นในงานวิจัยจะพัฒนาสมการที่ (20) เพื่อการทำนายความความเร็วเสียงในไบโอดีเซลที่อุณหภูมิ



ต่าง ๆ จากค่าสะaponification (Saponification Number; SN) และค่าไอโอดีน (Iodine Value; IV) ซึ่งโดยทั่วไปเป็นค่าที่ต้องทำการวิเคราะห์ห้อยู่แล้ว อีกทั้งค่าทั้งสองมีความสัมพันธ์อย่างใกล้ชิดกับขนาดโมเลกุลและระดับความไม่อิ่มตัวของกรดไขมัน มีความสัมพันธ์กับสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของน้ำมันเช่น ค่าซีเทน (Krisnangkura, 1986) และค่าความร้อนการเผาไหม้ (Krisnangkura, 1991) เป็นต้น

$$\ln\left(\frac{u^2}{T}\right) = \left[8.8373 - 573.7 \frac{1}{SN} + 0.1941 \frac{IV}{SN}\right] + \left[-47 + 175438 \frac{1}{SN} - 50.8 \frac{IV}{SN}\right] \frac{1}{T} \quad (24)$$

แทนสมการที่ (21)-(23) (Phankosol & Krisnangkura, 2015; Phankosol et al., 2014a) ในสมการที่ (20) และจัดรูปได้ดังสมการที่ (24)

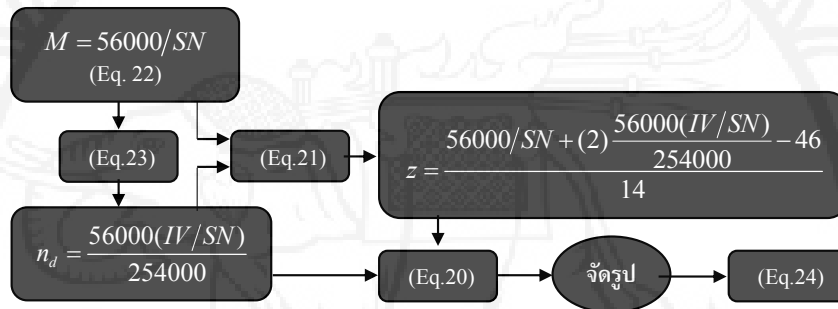
$$z = \frac{M + 2n_d - 46}{14} \quad (21)$$

$$SN = \frac{56000}{M} \quad (22)$$

$$IV = \frac{25400(n_d)}{M} \quad (23)$$

แทนสมการที่ (21)-(23) ในสมการที่ (20) และจัดรูปสมการใหม่ได้ดังสมการที่ (24) โดยขั้นตอนแสดง

ในรูปที่ 3 เป็นสมการทำนายความเร็วเสียงของไบโอดีเซลที่อุณหภูมิต่างๆ จากค่า SN กับ IV



รูปที่ 3 ขั้นตอนการแทนสมการที่ (21)-(23) ในสมการที่ (20) ในการสร้างสมการที่ (24)

ค่า SN และ IV ของไบโอดีเซลทั้ง 4 ชนิดที่คำนวณจากองค์ประกอบทางเคมีในตารางที่ 2 ด้วยสมการที่ (22) และ (23) ตามลำดับ พบว่าช่วงค่า SN และ IV เท่ากับ 181.71-187.35 และ 54.19-121.60 ตามลำดับ จากการทำนายความเร็วเสียงในเอทิลไบโอดีเซลด้วยสมการที่ (24) เทียบกับผลการทดลองแสดงในตารางที่ 2 พบว่าช่วงค่า AD และค่า AAD เท่ากับ 0.00-1.07% และ 0.34% ตามลำดับ ค่าที่ทำนายจากสมการที่ (24) มีค่าใกล้เคียงกับสมการที่ (20) ผลของ

ความแตกต่างอาจเกิดจากการปัดทศนิยมในขั้นตอนการแปลงสมการความสัมพันธ์

3. ผลของค่า z_{ave} และ $n_{d(ave)}$ ต่อการเปลี่ยนแปลงความเร็วเสียง

เพื่อพิจารณาอัตราการเปลี่ยนแปลงแรงตึงผิวเทียบกับค่า z_{ave} และ $n_{d(ave)}$ โดยทำการอนุพันธ์สมการที่ (20) เทียบกับค่า z_{ave} และ $n_{d(ave)}$ ได้ดังสมการที่ (25) และ (26) ตามลำดับ

$$\left(\frac{d \ln\left(\frac{u^2}{T}\right)}{dz}\right)_{n_d, T} = -0.1434 + 43.8575 \frac{1}{T} \quad (25)$$

$$\left(\frac{d \ln \left(\frac{u^2}{T} \right)}{dn_d} \right)_{z,T} = 0.1084 - 29.28 \frac{1}{T} \quad (26)$$

จากสมการที่ (25) อัตราการเปลี่ยนแปลงของความเร็วเสียงเทียบกับ z เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นพบว่าผลของจำนวนอะตอมคาร์บอนส่งผลให้ความเร็วเสียงมีอัตราลดลง $43.875 \text{ (K m/s)} \cdot (\text{Carbon numbers})^{-1}$ จนถึงที่อุณหภูมิ 305.84 K ทำให้สมการที่ (25) มีค่าเท่ากับศูนย์แสดงให้เห็นถึงความยาวของโมเลกุลที่

แตกต่างกันส่งผลต่ออัตราการเปลี่ยนแปลงความเร็วเสียงไม่แตกต่างกัน เมื่อพิจารณาผลของ n_d ที่ส่งผลต่อความเร็วเสียงตามสมการที่ (26) การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิพบว่าผลพันธะคู่ส่งผลต่อค่าความเร็วเสียงเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิด้วยอัตรา $29.28 \text{ (K m/s)} \cdot (\text{Number of double bonds})^{-1}$

ตารางที่ 2 องค์ประกอบเอทิลเอสเทอร์กรดไขมันของเอทิลไบโอดีเซล (สัดส่วนโดยมวล) (Freitas et al., 2013)

Ethyl biodiesel	Mass fraction of FAEE							z_{ave}	$n_{d(ave)}$	SN	IV
	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	Other				
soybean	0.1092	0.0008	0.0293	0.2745	0.5265	0.0496	0.0101	17.81	1.48	182.68	121.60
sunflower	0.0566	0.0009	0.0311	0.3532	0.5446	0.0028	0.0109	17.92	1.45	181.71	119.38
soybean+sunflower	0.1181	0.0016	0.0323	0.2753	0.499	0.0587	0.0151	17.79	1.45	182.88	119.54
palm	0.3867	0.0015	0.0449	0.4451	0.1029	0.0026	0.0164	17.18	0.66	187.39	54.19

ตารางที่ 3 ผลการทำนายความเร็วเสียงในเอทิลไบโอดีเซลเทียบกับผลการทดลองของ (Freitas et al., 2013)

Ethyl-Biodiesel	Temperature (K)	Speed of sound (m/s)			
		Eq. 20	%D	Eq. 24	%D
soy bean	293.15	1407.68	-0.40	1412.08	-0.71
	298.15	1386.16	-0.15	1388.71	-0.33
	303.15	1365.85	0.03	1366.66	-0.03
	308.15	1346.67	0.14	1345.84	0.20
	313.15	1328.52	0.20	1326.16	0.37
	318.15	1311.35	0.19	1307.54	0.48
	323.15	1295.07	0.13	1289.90	0.52
	328.15	1279.64	0.01	1273.18	0.51
	333.15	1264.98	-0.16	1257.30	0.45
	338.15	1251.06	-0.38	1242.23	0.33
	343.15	1237.83	-0.63	1227.90	0.17
AAD(%)			0.22		0.37
sunflower	293.15	1408.02	-0.40	1412.47	-0.72
	298.15	1386.27	-0.15	1388.86	-0.34
	303.15	1365.74	0.01	1366.60	-0.06
	308.15	1346.36	0.12	1345.59	0.18
	313.15	1328.02	0.19	1325.72	0.36
	318.15	1310.67	0.21	1306.92	0.49
	323.15	1294.22	0.15	1289.11	0.54
	328.15	1278.63	0.05	1272.23	0.55
	333.15	1263.82	-0.11	1256.21	0.50
	338.15	1249.76	-0.3	1241.00	0.40
	343.15	1236.39	-0.54	1226.53	0.26
AAD(%)			0.20		0.40



ตารางที่ 3 (ต่อ)

Ethyl-Biodiesel	Temperature (K)	Speed of sound (m/s)			
		Eq. 20	%D	Eq. 24	%D
soy bean+beef tallow	293.15	1408.02	-0.57	1411.80	-0.84
	298.15	1386.27	-0.31	1388.45	-0.47
	303.15	1365.74	-0.12	1366.42	-0.17
	308.15	1346.36	0.01	1345.63	0.06
	313.15	1328.02	0.07	1325.97	0.22
	318.15	1310.67	0.07	1307.36	0.32
	323.15	1294.22	0.01	1289.74	0.36
	328.15	1278.63	-0.10	1273.03	0.34
	333.15	1263.82	-0.26	1257.17	0.27
	338.15	1249.76	-0.47	1242.11	0.15
	343.15	1236.39	-0.72	1227.79	-0.02
	AAD (%)			0.25	
palm	293.15	1400.05	-0.70	1404.19	-1.00
	298.15	1378.80	-0.49	1381.14	-0.66
	303.15	1358.74	-0.34	1359.40	-0.39
	308.15	1339.80	-0.26	1338.87	-0.19
	313.15	1321.88	-0.24	1319.47	-0.06
	318.15	1304.92	-0.28	1301.10	0.01
	323.15	1288.84	-0.38	1283.71	0.02
	328.15	1273.6	-0.53	1267.21	-0.02
	333.15	1259.13	-0.73	1251.56	-0.13
	338.15	1245.38	-0.98	1236.69	-0.28
	343.15	1232.31	-1.28	1222.55	-0.48
	AAD (%)			0.56	

ตารางที่ 4 ค่าร้อยละความคลาดเคลื่อนสัมบูรณ์เฉลี่ย (AAD(%)) จากการทำนายเทียบกับผลการทดลอง

Ethyl-Biodiesel	AAD (%)			
	Eq. 20	Eq. 24	Wada 1	Wada 2
soybean	0.22	0.37	0.81	0.31
sunflower	0.20	0.40	0.65	0.26
soybean+sunflower	0.25	0.29	0.60	0.46
palm	0.56	0.29	0.30	0.75
Overall	0.31	0.34	0.59	0.45

สรุป

การโยงสัมพันธ์ความเร็วเสียงในของเหลวจากกฎควมรวมพลังงานอิสระร่วมกับโครงสร้างโมเลกุล เพื่อทำนายความเร็วเสียงในเอทิลเอสเทอร์กรดไขมันและเอทิลไบโอดีเซลที่อุณหภูมิต่างๆ จากจำนวนอะตอมคาร์บอน และจำนวนพันธะคู่ จากการศึกษาดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าสมการความสัมพันธ์ที่นำเสนอมีความถูกต้องแม่นยำ

อีกทั้งการโยงสมการความสัมพันธ์กับค่าสเปอนนิฟเคชั่นและค่าไอโอดีนเพื่อใช้ทำนายค่าความเร็วเสียงในเอทิลไบโอดีเซลซึ่งทำให้เกิดความรวดเร็วในการคำนวณและยังให้ความถูกต้องแม่นยำเช่นเดียวกัน การใช้งานสมการที่นำเสนอนอกช่วงอุณหภูมิที่ศึกษาความคลาดเคลื่อนอาจเพิ่มขึ้นได้



กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณ สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ที่สนับสนุนงบประมาณวิจัย

เอกสารอ้างอิง

Boehman, A. L. (2005). Biodiesel production and processing. *Fuel Processing Technology*, 86(10), 1057-1058. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.11.001>

Sansa-ard, C., K. A., Lilitchan, S. and Krisnangkura, K. (2011). Free Energy Contribution to Gas Chromatographic Separation of Petroselinic and Oleate Esters. *Chromatography Research International*, 2011.

Clark, S. J., Wagner, L., Schrock, M. D., & Pienaar, P. G. Methyl and ethyl soybean esters as renewable fuels for diesel engines. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 61(10), 1632-1638. doi: 10.1007/bf02541648

Daridon, J.-L., Coutinho, J. A. P., Ndiaye, E. H. I., & Paredes, M. L. L. (2013). Novel data and a group contribution method for the prediction of the speed of sound and isentropic compressibility of pure fatty acids methyl and ethyl esters. *Fuel*, 105, 466-470. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.083>

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. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.082>

Krisnangkura, K. (1986). A simple method for estimation of cetane index of vegetable oil methyl esters. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 63(4), 552-553. doi: 10.1007/BF02645752

Krisnangkura, K. (1991). Estimation of heat of combustion of triglycerides and fatty acid methyl esters. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 68(1), 56-58. doi:10.1007/BF02660311

Martin, A. J. P. (1950). Partition Chromatography. *Annual Review of Biochemistry*, 19(1), 517-542. doi: 10.1146/annurev.bi.19.070150.002505

Patjubana, N., Phankosol, S., Sudapraserta, K., Aryasuk, K., & Krisnangkura, K. (2016). Correlation of Viscosity and Density of Biodiesel by Law of Free Energy Additivity. *Naresuan University Journal: Science and Technology*, 25(1), 110-122.

Phankosol, S., Chum-in, T., & Krisnangkura, K. (2016). Estimating the Surface Tension of Vegetable oils by Law of Free Energy Additivity. *Naresuan University Journal: Science and Technology*, 24(1), 82-90.

Phankosol, S., & Krisnangkura, K. (2015). Estimation Surface Tension of Biodiesel from Saponification Number and Iodine Value. *Journal of Energy Research*, 12(1), 58-68.

Phankosol, S., Sudaprasert, K., Lilitchan, S., Aryasuk, K., & Krisnangkura, K. (2014a). Estimation of Density of Biodiesel. *Energy & Fuels*, 28(7), 4633-4641. doi: 10.1021/ef501031z



- 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. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.02.054>
- 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. doi: 10.1021/je100042c
- 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. doi: 10.1021/je1012235

