การพัฒนาโปรแกรมคอมพิวเตอร์สำหรับพิสูจน์เอกลักษณ์ ของเครื่องแก๊สโครมาโตรกราฟี และการคำนวณสมบัติเชื้อเพลิงของเอทิลไบโอดีเซล

นพนันต์ เมืองเหนือ* ติณณภพ จุ่มอิ่ม** สุริยา พันธ์โกศล*

*สาขาวิชาการจัดการอุตสาหกรรมและเทคโนโลยี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏบ้านสมเด็จเจ้าพระยา กรุงเทพฯ

**สาขาวิชาวิศวกรรมพลังงาน คณะเทคโนโลยี วิทยาลัยเทคโนโลยีสยาม กรุงเทพฯ

Corresponding author e-mail : s.phankosol@gmail.com

บทคัดย่อ

ไบโอดีเซลเป็นพลังงานทดแทนสะอาดที่สำคัญสามารถใช้ได้โดยตรงหรือผสมกับน้ำมันดีเซล สมบัติไบโอดีเซลมีความสำคัญสำหรับใช้เป็นเชื้อเพลิงทางเลือกในเครื่องยนต์ดีเซลโดยเฉพาะกระบวนการเผาไหม้คือ ความหนาแน่น (ρ) ความหนืดไดนามิกส์ (η) และความหนืดจลน์ (μ) การวิเคราะห์สมบัติเหล่านี้บางสมบัติมีความซับซ้อนใช้เวลานานและมีราคาแพง ดังนั้นถ้าสามารถคำนวณด้วยสมการทางคณิตศาสตร์จะมีความสะดวกมากขึ้นสำหรับการประมาณค่าของสมบัติทางกายภาพและเคมี

ในงานวิจัยนี้ได้เสนอที่จะพัฒนาโปรแกรมคอมพิวเตอร์ที่เขียนขึ้นโดยใช้ VB.NET ในโปรแกรม Visual studio รุ่น 2013 สำหรับการพิสูจน์เอกลักษณ์ของกรดไขมันเอทิลเอสเทอร์และองค์ประกอบกรดไขมันเอทิลเอสเทอร์ในเอทิลไบโอดีเซล อีกทั้งยังสามารถคำนวณสมบัติต่างๆ (ρ, η, μ, สะปอนนิฟิเคชัน (*SN*) และค่าไอโอดีน (*IV*)) ของไบโอดีเซลจากสมการทางคณิตศาสตร์ที่มีความสัมพันธ์กับองค์ประกอบของกรดไขมัน ประโยชน์ของโปรแกรมที่พัฒนาสามารถลดเวลาในการระบุเอกลักษณ์กรดไขมันเอทิลเอสเทอร์และการประมาณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของไบโอดีเซลเหลือเพียงไม่กี่นาทีอีกทั้งยังลดการพึ่งผู้เชี่ยวชาญในการวิเคราะห์

คำสำคัญ : การพิสูจน์เอกลักษณ์/ กรดไขมันเอทิลเอสเทอร์/ ไบโอดีเซล/ สมบัติเชื้อเพลิง

Development of a Computer Program for Identification of Gas Chromatographic and Calculation of Fuel Properties of Ethyl-Biodiesel

Noppanan Muanguae[*] Thinnaphop Chum-in[**] Suriya Phankosol[*]

[*]Industrial and Technology Management Program, Faculty of Science and Technology, Bansomdejchaopraya Rajabhat University, Bangkok

[**]Energy Engineering Program, Faculty of Technology, Siam Technology College, Bangkok

Corresponding author e-mail : s.phankosol@gmail.com

Abstract

Biodiesel is an important renewable and clean energy. It can be replaced or blended with petro-diesel. Biodiesel properties are important in the combustion process, especially gross heat of combustion, density (ρ), dynamic viscosity (η) and kinematic viscosity (μ). Their experimental determinations of these properties are complex, time consuming and expensive. Mathematical calculations would be more convenient for estimation of these physical and chemical properties. In this work, proposes to develop a computer program was written by using the VB.NET in visual studio program version 2013 for gas chromatographic identification of fatty acid ethyl esters (FAEEs) and their composition in a ethyl-biodiesel. Subsequently, all above (ρ, η, μ, saponification (*SN*) and iodine value (*IV*)) biodiesel properties are estimated by mathematical models which correlate these properties to its fatty acid composition. The overall time for identification of FAEEs and estimation of physical and chemical properties of a biodiesel would be reduced to a few minutes and the whole process can be carried out by an unskilled analysis.

Keywords : identification/ fatty acid ethyl ester/ biodiesel/ fuel properties

บทนำ

ไบโอดีเซลเป็นสารผสมของอัลคิลเอสเทอร์ ซึ่งเป็นพลังงานทางเลือกและพลังงานหมุนเวียนจากน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์กับแอลกอฮอล์โมเลกุลขนาดเล็กด้วยกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (Transesterification) (Hoekman *et al.*, 2012) สมบัติของไบโอดีเซลมีความสำคัญมากสำหรับกระบวนการเผาไหม้เช่น ค่าความร้อนการเผาไหม้ ค่าดัชนีซีเทน (CI) ความหนาแน่น ความหนืดไดนามิกส์ และความหนืดจลน์ สมบัติต่างๆ เหล่านี้มีความสัมพันธ์กับองค์ประกอบกรดไขมันในวัตถุดิบที่ใช้ผลิตไบโอดีเซล สมบัติเชิงเชื้อเพลิงของไบโอดีเซลมีหลากหลายระเบียบวิธีมาตรฐานในการวิเคราะห์วิธีที่นิยมมี 2 วิธีคือ ASTM D6751 และ EN14214 ซึ่งสมบัติเหล่านี้ (ความหนืด ดัชนีซีเทน จุดไหลเท ความร้อนการเผาไหม้ ค่าสะปอนนิฟิเคชัน และค่าไอโอดีน) มีความสัมพันธ์โดยตรงกับองค์ทางเคมีของกรดไขมันเอทิลเอสเทอร์ (Ashraful *et al.*, 2014; Broch *et al.*, 2012)

องค์ประกอบของกรดไขมันของน้ำมันโดยทั่วไปนิยมใช้เครื่องแก๊สโครมาโตรกราฟี (Gas Chromatographic; GC) สำหรับการพิสูจน์เอกลักษณ์ของกรดไขมันเอทิลเอสเทอร์จากโครมาโตแกรมของ GC จำเป็นต้องอาศัยผู้เชี่ยวชาญและสารมาตรฐานกรดไขมันเพื่อพิสูจน์เอกลักษณ์ทำให้สิ้นเปลืองทรัพยากรและค่าใช้จ่าย การระบุเอกลักษณ์ของกรดไขมันเอทิลเอสเทอร์สามารถทำได้หลายวิธีซึ่งวิธีที่ได้รับความนิยมคือการเปรียบเทียบความยาวคาร์บอนเทียบเท่า (Equivalent Chain Length; ECL) ซึ่งคำนวณได้โดยง่ายด้วยสมการทางคณิตศาสตร์ (Aryusuk *et al.*, 2004; Kittiratana pibook *et al.*, 1998)

ในงานวิจัยนี้สนใจพัฒนาโปรแกรมคอมพิวเตอร์ที่เขียนขึ้นโดยใช้ VB.NET ในโปรแกรม Visual studio รุ่น 2013 สำหรับพิสูจน์เอกลักษณ์ของกรดไขมันเอทิลเอสเทอร์และองค์ประกอบกรดไขมันเอทิลเอสเทอร์ในเอทิลไบโอดีเซล อีกทั้งยังสามารถคำนวณสมบัติต่างๆ (ρ, η, μ, สะปอนนิฟิเคชัน และค่าไอโอดีน) ของไบโอดีเซลจากสมการทางคณิตศาสตร์ที่มีความสัมพันธ์กับองค์ประกอบของกรดไขมัน

ทฤษฎี

1. ความยาวคาร์บอนเทียบเท่า

Krisnangkura และคณะ (1997) ได้ศึกษาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์เพื่อใช้ในการทำนายความยาวโซ่เทียบเท่าคาร์บอน (ECL) หรือจำนวนเทียบเท่าอะตอมคาร์บอน (Equivalent Carbon Number; ECN) ของกรดไขมันเอสเทอร์ใดๆ โดยใช้ข้อมูลเวลาคงค้าง (t_R) จากการแยกกรดไขมันด้วยวิธีแก๊สโครมาโตกราฟี ที่ใช้คอลัมน์ชนิด Omegawax 320 Capillay (30 m×0.32 i.d) โดยใช้สารมาตรฐานที่มีคาร์บอนอะตอมตั้งแต่ 16-22 อะตอม และทดลองในสภาวะอุณหภูมิต่างกัน 4 อุณหภูมิ คือ 170, 180, 190 และ 200 องศาเซลเซียส สำหรับการทำนายความยาวโซ่เทียบเท่าคาร์บอนของกรดไขมันเอทิลเอสเทอร์พบว่ามีความคลาดเคลื่อนอยู่ในช่วง 0.00-0.79% และความคลาดเคลื่อนเฉลี่ยเท่ากับ 0.34% สมการทั่วไปแสดงในสมการที่ (1)

$$\frac{\ln(t_R - t_m)}{t_m} = a + bz + \frac{c}{T} + \frac{dz}{T} \qquad (1)$$

เมื่อ t_m คือเวลาคงค้างของอากาศหรือสารไม่คงค้าง (นาที)

Z คือจำนวนอะตอมคาร์บอน

T คืออุณหภูมิสัมบูรณ์ (K)

a, *b*, *c* และ *d* คือค่าคงที่ทางอุณหพลศาสตร์สำหรับกรดไขมันเอทิลเอสเอทร์เท่ากับ -7.459, -0.596, 1175 และ 401.3 ตามลำดับ

2. สมการคณิตศาสตร์สำหรับคำนวณสมบัติไบโอดีเซล

สมการสำหรับคำนวณสมบัติต่างๆ ของไบโอดีเซล ในงานวิจัยนี้แสดงดังสมการที่ (2) - (8) (Krisnangkura, 1986; Phankosol, 2014)

ค่าสะปอนนิฟิเคชัน (*SN*)

$$SN = \sum SN_i(\%X_i) \qquad (2)$$

โดยที่

$$SN_i = \frac{56(1,000)}{MW_i} \qquad (2a)$$

เมื่อ MW คือมวลโมเลกุล

$\%X$ คือร้อยละโดยโมล

ค่าไอโอดีน (*IV*)

$$IV = \sum IV_i(\%X_i) \qquad (3)$$

โดยที่

$$IV_i = \frac{(126.9 \times 2) \times 100 \times nd}{MW_i} \qquad (3a)$$

เมื่อ n_d คือจำนวนพันธะคู่

ค่าความหนาแน่น (ρ)

Phankosol, 2014 ใช้สมการที่ (4) ทำนายความหนาแน่นของเอทิลไบโอดีเซล 6 ชนิด ที่ช่วงอุณภูมิ 10-90°C พบว่ามีความคลาดเคลื่อนเฉลี่ยเท่ากับ 0.25%

$$ln\rho = -4.297 - 0.003z_{ave} + \frac{80.85}{T} + \frac{1.03z_{ave}}{T} + 0.0144n_{d(ave)} - \frac{1.23n_{d(ave)}}{T} \qquad (4)$$

ค่าความหนืดไดนามิกส์ (η)

$$ln\mu = -8.728 - 0.017z_{ave} + \frac{1321.85}{T} + \frac{45.53z_{ave}}{T} + 0.454n_{d(ave)} - \frac{168.15n_{d(ave)}}{T} \qquad (5)$$

ค่าความหนืดจลน์ (μ)

$$ln\mu = -4.485 - 0.014z_{ave} + \frac{1241}{T} + \frac{44.5z_{ave}}{T} + 0.4684n_{d(ave)} - \frac{169.138n_{d(ave)}}{T} \qquad (6)$$

เมื่อ

$$z_{ave} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i z_i}{\sum_{i=1}^{n} x_i} \qquad (7)$$

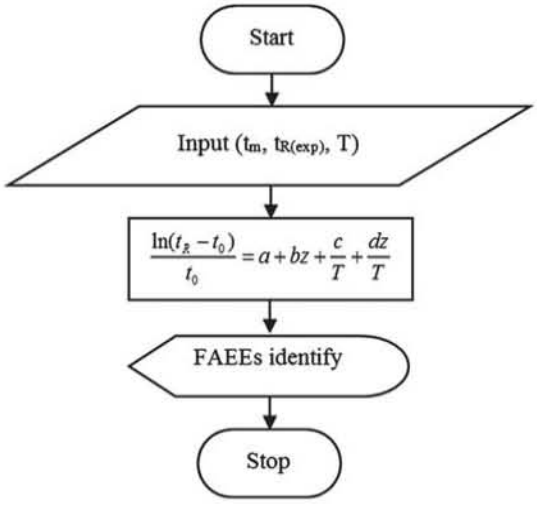
และ

$$n_{d(ave)} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i n_{d(i)}}{\sum_{i=1}^{n} x_i} \qquad (8)$$

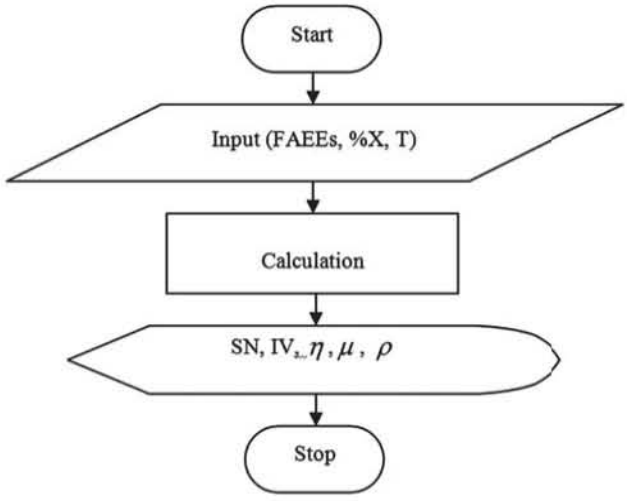
Phankosol (2014) ใช้สมการที่ (5-6) ทำนายความหนืดของเอทิลไบโอดีเซล 2 ชนิด ที่ช่วงอุณหภูมิ 10-80°C พบว่ามีความคลาดเคลื่อนเฉลี่ยเท่ากับ 8.74%

วิธีดำเนินการวิจัย

โปรแกรมสำหรับพิสูจน์เอกลักษณ์ของกรดไขมันเอทิลเอสเทอร์เริ่มการทำงานโดยป้อนค่าที่ได้จากเครื่องแก๊สโครมาโตรกราฟีคือ เวลาคงค้างของอากาศหรือสารไม่คงค้าง (tm), tR และ T แทนในสมการที่ (1) จะได้ค่า ECL ออกมา จากนั้นทำการเปรียบเทียบค่า ECL ที่เก็บไว้เพื่อพิสูจน์เอกลักษณ์ของกรดไขมันเอทิลเอสเทอร์ แผนภาพการดำเนินการโปรแกรมแสดงในภาพที่ 1



ภาพที่ 1 แผนภาพการดำเนินการโปรแกรมสำหรับการพิสูจน์เอกลักษณ์กรดไขมันเอทิลเอสเทอร์



ภาพที่ 2 แผนภาพการดำเนินการโปรแกรมสำหรับคำนวณสมบัติเอทิลไบโอดีเซล

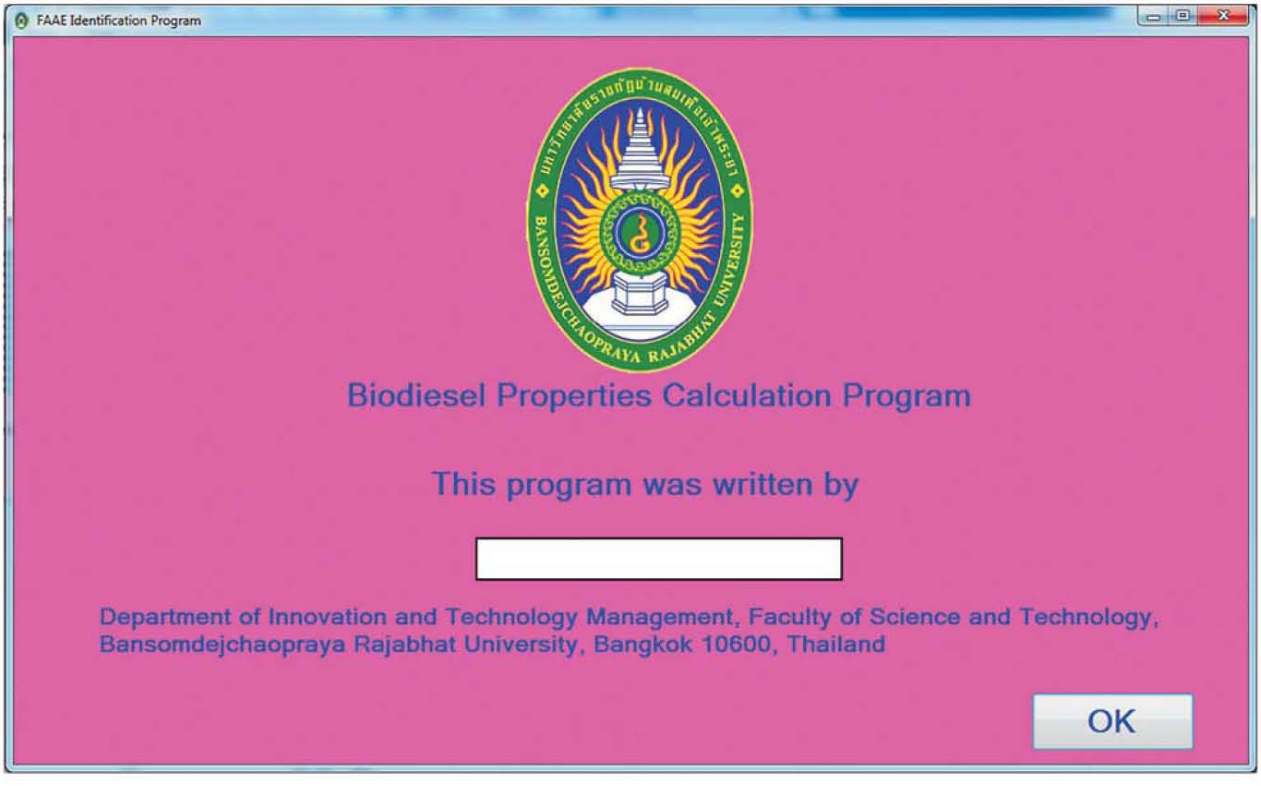
สำหรับโปรแกรมคำนวณสมบัติของเอทิลไบโอดีเซลเริ่มโปรแกรมด้วยการป้อนค่าร้อยละของกรดไขมันเอทิลเอสเทอร์ในไบโอดีเซลและอุณหภูมิที่ต้องการทราบสมบัติต่างๆ ในการคำนวณสมบัติต่างๆ ใช้สมการที่ (2) ถึง (8) ในการคำนวณดังแสดงในแผนภาพการดำเนินการภาพที่ 2

ผลการวิจัย

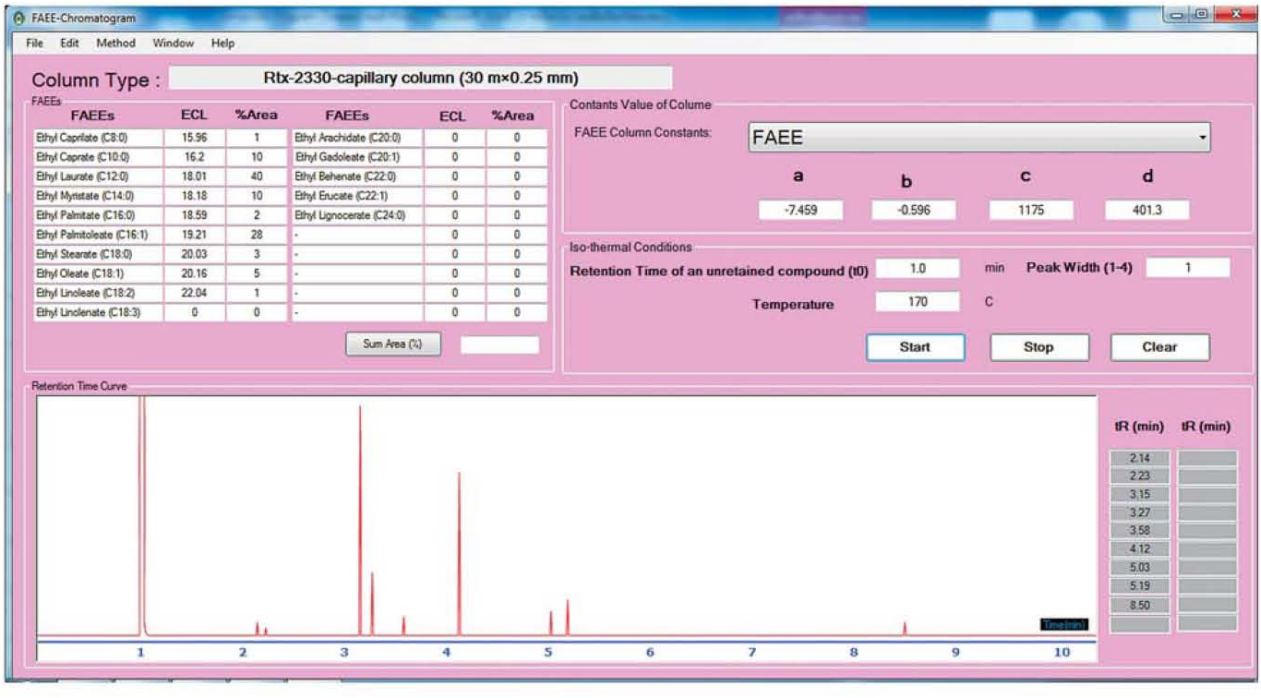
โปรแกรมที่พัฒนาขึ้นสามารถใช้พิสูจน์เอกลักษณ์ของกรดไขมันเอทิลเอสเทอร์บริสุทธิ์และองค์ประกอบในเอทิลไบโอดีเซล ซึ่งการพิสูจน์เอกลักษณ์ใช้ค่า t_R จากโครมาโตรแกรมของเครื่อง GC มาคำนวณค่า ECL แล้วนำค่าที่ได้เปรียบเทียบกับค่า ECL ที่เก็บไว้ในไลบรารี เพื่อพิสูจน์เอกลักษณ์เมื่อทราบชนิดของกรดไขมันเอทิลเอสเทอร์แล้วสามารถนำไปคำนวนสมบัติทางเชื้อเพลิงของเอทิลไบโอดีเซลได้

เริ่มต้นการใช้งานโปรแกรมด้วยการคลิก ethylbiodiProp.exe จะแสดงหน้าจอโปรแกรมดังแสดงในภาพที่ 3 เมื่อเลือก OK จะแสดงหน้าจอดังภาพที่ 4 ซึ่งสามารถเลือกโปรแกรมย่อยได้ที่ Method จะแสดงระเบียบวิธี 3 แบบคือ

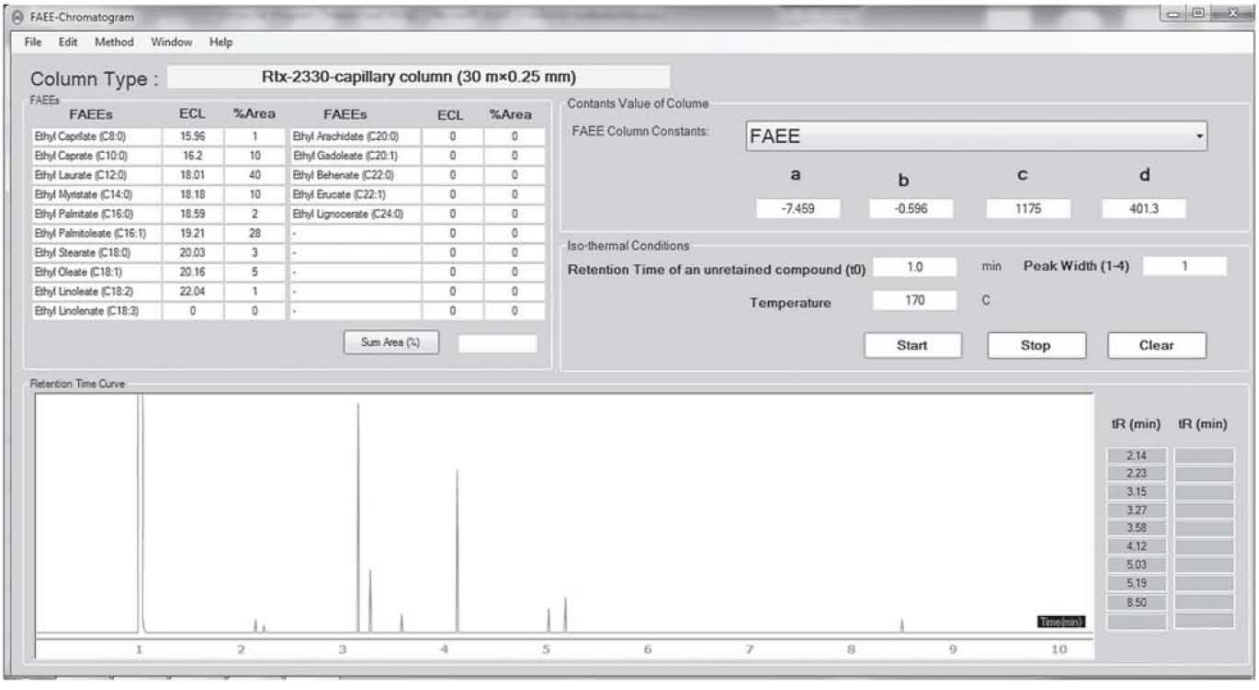
1. การพิสูจน์เอกลักษณ์ของกรดไขมันเอทิลเอสเทอร์ดังแสดงในภาพที่ 4
2. การหาค่า t_R ของกรอไขมันเอทิลเอสเทอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ ดังแสดงในภาพที่ 5
3. การคำนวณสมบัติเชื้อเพลิงของเอทิลไบโอดีเซลที่อุณหภูมิต่างๆ ดังแสดงในภาพที่ 6



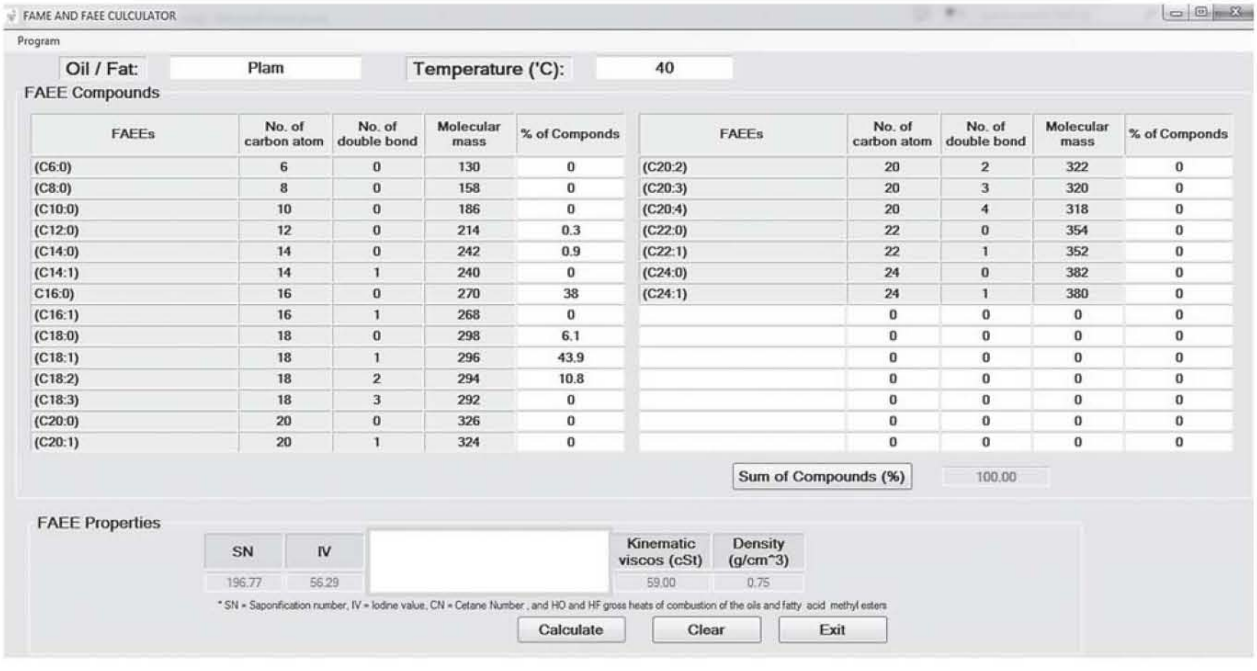
ภาพที่ 3 หน้าเริ่มต้นโปรแกรม ethylbiodiProp



ภาพที่ 4 โปรแกรมพิสูจน์เอกลักษณ์ของกรดไขมันเอทิลเอสเทอร์



ภาพที่ 5 โปรแกรมหาค่า t_R ของกรอไขมันเอทิลเอสเทอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ



ภาพที่ 6 โปรแกรมคำนวณสมบัติเชื้อเพลิงของเอทิลไบโอดีเซลที่อุณหภูมิต่างๆ

โปรแกรมที่นำเสนอช่วยลดเวลาในการพิสูจน์เอกลักษณ์ของกรดไขมันเอทิลเอสเทอร์จากเดิมต้องใช้เวลาเป็นวันหรือสัปดาห์ลดเหลือเพียงไม่กี่วินาที โปรแกรมที่นำเสนอรองรับกรดไขมันที่พบได้โดยทั่วไปในธรรมชาติ สำหรับกรดไขมันบางชนิดที่พบได้ยากในธรรมชาติจำเป็นต้องทำการบันทึกเป็นฐานข้อมูลใหม่ในไลบรารี และเมื่อเปลี่ยนคอลัมภ์ในการวิเคราะห์จำเป็นต้องทำการศึกษาเพื่อหาค่าคงที่

ในสมการที่ (1) ใหม่ อีกทั้งความแม่นยำอาจลดลงเมื่อเกิดความชำรุดจากการผิดรูปของคอลัมภ์ แต่สามารถทำการปรับแต่งค่าคงที่ที่เหมาะสมใหม่ได้

สรุปผลการวิจัย

โปรแกรมที่ถูกพัฒนาขึ้นนี้สามารถลดขั้นตอนต่างๆ ทั้งการทดลอง การคำนวณที่ยุ่งยากซับซ้อน และค่าใช้จ่ายที่เกี่ยวเนื่องกับการทดลองเพื่อหาสมบัติของต่างๆ ของเอทิลไบโอดีเซลทั้งเชิงเคมีและเชิงเชื้อเพลิง สามารถทำซ้ำได้โดยไม่จำกัดจำนวนครั้ง ซึ่งจะเป็นการสร้างความสะดวกสบายและเป็นประโยชน์อย่างยิ่งกับผู้ใช้งานตั้งแต่ระดับผู้เริ่มต้นไปจนกระทั่งระดับผู้เชี่ยวชาญ นอกจากนี้โปรแกรมนี้ยังคาดหวังว่าจะสามารถใช้เป็นสื่อในการเรียนการสอนเชิงทฤษฎีก่อนลงมือปฏิบัติจริงในการวิเคราะห์กรดไขมันด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟและการวิเคราะห์สมบัติของไบโอดีเซลสำหรับผู้ที่สนใจได้อีกทางหนึ่งอีกด้วย

เอกสารอ้างอิง

Aryusuk, K., Yensruang, D., & krisnangkura, K. (2004). An alternative approach for the estimation of equivalent temperature in gas chromatography. **Jornal of chromatographic Science**, 42, 371-377.

Ashraful, A. M., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., I, M. F., R, S. I., S, A. S., & H, M. 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.

Hoekman, S. K., Broch, A., Robbins, C., Ceniceros, E., & Nataragan, M. (2012). Review of biodiesel composition, properties, and specifications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews,** 16, 143-169.

Kittiratanapibook, K., Jeyashoke, N., & krisnangkura, K. (1998). Forecasting retention times of fatty acid methyl esters in temperature-Programmed gas chromatography. **Journal of Chomatographic Scienc**, 36, 541-546.

Krisnagkura, K., Tancharoon, A., Konkao, C., & Jeyashoke, N. (1997). An Alternativ Methoe for the Calculation of Equivalent Chain Length or Carbon Number of Fatt y Acid Methyl Esters in Gas Chromatography. **Journal of Chromatography Science,** 35, 329-332.

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

Phankosol, S. (2014). **Correlation of Physical Properties of Biodiesel to Thermodynamic Parameters** (Dissertation), King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangkok.

S., K. H., Broch, A., Robbins, C., Ceniceros, E., & Natarajan, M. (2012). Review of biodiesel composition, properties, and specification. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 16, 143-169.