

ความสัมพันธ์ความหนืดและความหนาแน่นของกรดไขมัน

จากกฎควมรวมพลังงานอิสระ

นพนันต์ เมืองเหนือ¹, เศรษฐวิทย์ แสงทิพย์¹, ทินนภาพ จุ่มอิน² และสุริยา พันธโกศล^{1*}

Correlation of Viscosity and Density of Fatty Acids

by Law of Free Energy Additivity

Noppanan Muangnuae¹, Setthawit Saengthip¹, Thinnaphop Chum-in² and Suriya Phankosol^{1*}

¹สาขาวิชาการจัดการอุตสาหกรรมและเทคโนโลยี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏบ้านสมเด็จเจ้าพระยา กรุงเทพมหานคร 10600

²สาขาวิชาการจัดการเทคโนโลยี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏจันทรเกษม กรุงเทพมหานคร 10900

¹Department of Industrial and Technology Management, Faculty of Science and Technology, Bansomdejchaopraya Rajabhat University, Bangkok, 10600, Thailand.

²Technology management, Faculty of Science, Chandrakasem Rajabhat University, Bangkok, 10900, Thailand.

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

Received: 27 June 2016; Accepted: 27 July 2016

บทคัดย่อ

ความหนาแน่นและความหนืดเป็นสมบัติทางกายภาพที่สำคัญของของเหลว ในงานศึกษานี้เสนอความสัมพันธ์ของความหนืดและความหนาแน่นของกรดไขมันจากกฎควมรวมพลังงานอิสระของมาร์ตินสำหรับประมาณความหนืดไดนามิกส์ ความหนืดจลน์ และความหนาแน่น สมการที่นำเสนอสำหรับการประมาณความหนืดและความหนาแน่นของกรดไขมันมีความสัมพันธ์กับจำนวนอะตอมคาร์บอน จำนวนพันธะคู่ และอุณหภูมิ ในงานศึกษาใช้ข้อมูลจากเอกสารอ้างอิงมาประกอบเพื่อสนับสนุนและยืนยันความถูกต้องแม่นยำของสมการที่จะนำไปใช้ จากการศึกษาพบว่าสมการที่นำเสนอมีความง่ายต่อการนำไปใช้งานและมีความถูกต้องแม่นยำสำหรับการประมาณค่าความหนืดและความหนาแน่นของกรดไขมันที่อุณหภูมิต่างๆ ค่าความคลาดเคลื่อนเฉลี่ยสัมบูรณ์ของความหนืดไดนามิกส์ ความหนืดจลน์ และความหนาแน่นที่อุณหภูมิ 297.05–394.25 K มีค่าเท่ากับ 4.14, 4.37 และ 0.17 % ตามลำดับ

คำสำคัญ: กรดไขมัน ความหนาแน่น ความหนืดจลน์ ความหนืดไดนามิกส์

Abstract

Density and viscosity are important physical properties of a liquid. In this work, correlation of viscosity and density of fatty acids (FA) are correlated to the Martin's rule of free energy additivity for estimated kinematic viscosity, dynamic viscosity and density from their own equations. The proposed equations for estimating viscosity and density of FA are correlated to number of carbon atoms, number of double bond(s) and temperature. Data collected from literatures were used to validate, and support the proposed models. The proposed equations are easy to use and the estimated density and viscosity values of FA at different temperatures agree well with the literature values. The average absolute deviation of dynamic viscosity, kinematic viscosity and density of FA at 297.05–394.25 K are 4.14, 4.37 and 17 %, respectively.

Keywords: Fatty acid, Density, Kinematic viscosity, Dynamic viscosity

บทนำ

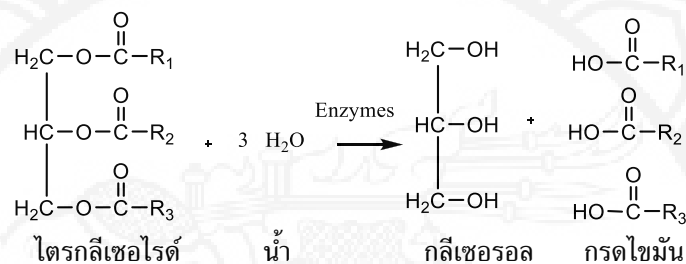
กรดไขมันหรือกรดไขมันอิสระ (Free fatty acid) เป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส (Hydrolysis reaction) ของไตรกลีเซอไรด์ ดังรูปที่ 1 ซึ่งใน

อุตสาหกรรมผลิตน้ำมันพืชเพื่อการบริโภค กรดไขมันอิสระจะถูกแยกออกมา เนื่องจากปริมาณกรดไขมันอิสระเป็นค่าที่ถูกควบคุมในผลิตภัณฑ์น้ำมันพืชเพื่อบริโภค โดยกระทรวงพาณิชย์ อย่างไรก็ตามกรดไขมันอิสระที่ถูกแยกออกมานั้นสามารถนำไปใช้ประโยชน์เพื่อการผลิต



ไบโอดีเซล อาหารเสริม และเครื่องสำอาง เป็นต้น การจะนำกรดไขมันไปใช้งานจำเป็นต้องทราบสมบัติทางกายภาพของกรดไขมันที่อุณหภูมิต่างๆ อาทิเช่น ในการออกแบบกระบวนการต่างๆ รวมถึงอุปกรณ์และเครื่องมือที่เกี่ยวข้อง เช่น เครื่องปฏิกรณ์ ปั่น และเครื่องแยกสาร เป็นต้น สมบัติทางกายภาพของของไหลที่สำคัญคือความหนืด และความหนาแน่น ซึ่งความหนืดและความหนาแน่นของกรดไขมันสามารถวิเคราะห์ได้หลายวิธีตามวิธีมาตรฐาน แต่เมื่อต้องการทราบค่าความหนืดและที่อุณหภูมิต่างๆ ทำให้ต้องเสียเวลาเป็นอย่างมาก ดังนั้นแบบจำลองทางคณิตศาสตร์จะเป็นประโยชน์

อย่างมากทำให้ทราบข้อมูลความหนืดและความหนาแน่นที่อุณหภูมิต่างๆ ได้อย่างรวดเร็ว และหากสมการดังกล่าวเชื่อมสัมพันธ์กับโครงสร้างสารด้วย จะเป็นประโยชน์อย่างมากในการพัฒนาออกแบบของค์ประกอบทางเคมีให้เหมาะสมกับความหนืด และความหนาแน่นที่ต้องการ Halvorsen, Mammel, and Clements. (1993). ได้แสดงเงื่อนไขสำคัญของสมการที่ดี สำหรับประมาณสมบัติทางกายภาพคือ ต้องมีความสัมพันธ์กับจำนวนอะตอมคาร์บอน ระดับความไม่อิ่มตัว และเปลี่ยนตามอุณหภูมิ



รูปที่ 1 กระบวนการไฮโดรไลซิสของไตรกลีเซอไรด์

ที่มา: <http://www.foodnetworksolution.com/wiki/word/1001/triglyceride-ไตรกลีเซอไรด์>

แบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับประมาณความหนืดของของเหลวที่เป็นที่รู้จักกันดีคือ สมการของแอนดราด (Andrade, 1930) เป็นความสัมพันธ์ระหว่างความหนืด

(η) กับพลังงานอิสระกิบส์ของการไหล (Gibbs free energy of viscous flow, ΔG) กับอุณหภูมิดังสมการที่ (1)

$$\eta = Ae^{\Delta G/RT} \quad (1)$$

เมื่อ

$$A = N_A h / V$$

N_A คือ เลขอาโวกาโดร (Avogadro's number)

h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant)

V คือ ปริมาตรโมลาร์

ΔG คือ พลังงานอิสระกิบส์ของการไหล

R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส (Gas constant)

T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์

Noureddini, Teoh, and Clements. (1992b) ได้วัดค่าความหนืดไดนามิกส์ (Dynamic viscosity: η) ของกรดไขมันตั้งแต่ความยาวอะตอมคาร์บอน C9 ถึง C22 โดยแบ่งเป็นกรดไขมันอิ่มตัวและกรดไขมันไม่อิ่มตัว ทั้งนี้ได้ใช้สมการความสัมพันธ์ที่ถูกพัฒนา

มาจากสมการที่ (1) ดังแสดงในสมการที่ (2) ในการประมาณความหนืดไดนามิกส์ของกรดไขมันที่อุณหภูมิ 297.05–383.15 K และรายงานค่าความคลาดเคลื่อนเฉลี่ยสัมบูรณ์ (Average absolute deviation: AAD) เท่ากับ 0.75%

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T + C} \quad (2)$$

เมื่อ A, B และ C คือค่าคงที่จำเพาะที่เปลี่ยนแปลงตามโครงสร้างทางเคมี
 T คืออุณหภูมิสัมบูรณ์ (K)

สำหรับการประมาณค่าความหนาแน่นของของเหลว รู้จักกันดีและใช้ได้ดีสำหรับประมาณความหนาแน่นของ
 (ρ) ด้วยวิธีเชิงประจักษ์ของ Fisher (1988) และ ของเหลวที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงดังสมการที่ (3)
 Janarthanan (Clements, 1996) เป็นสมการอย่างง่ายที่

$$\rho = a + bt \quad (3)$$

เมื่อ t คือ อุณหภูมิ ($^{\circ}\text{C}$)
 a และ b คือ ค่าคงที่จำเพาะที่เปลี่ยนแปลงตามองค์ประกอบทางเคมี

สมการของ Rackett (1970) เป็นรูปแบบสมการ (2013) เป็นต้น Nouredдини, Teoh, and Clements
 ดั้งเดิมที่ใช้ในประมาณความหนาแน่นของของเหลว ใน (1992a) ใช้สมการที่ (4) ที่พัฒนาโดย Spenser and
 เวลาต่อมาได้มีการพัฒนาสมการจากหลายคนเช่น Danner (Spencer & Danner, 1972) ในการประมาณ
 Spencer and Danner (1972) Yamada & Gunn ค่าความหนาแน่นของกรดไขมันที่ช่วงอุณหภูมิ 297.05 –
 (1973) Soave (1984) และ Meng, Jia, and Wang 394.25 K พบว่ามีค่า AAD เท่ากับ 0.08%

$$\rho = \frac{M}{\frac{RT_c}{P_c} Z_{RA}^{[1+(1-T/T_c)]^{1/2}}} \quad (4)$$

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

สมการที่ (4) แสดงถึงมวลโมเลกุลและอุณหภูมิแต่ไม่ได้
 แสดงถึงระดับความไม่อิ่มตัว (Degree of unsaturated)
 อย่างชัดเจนที่มีผลต่อความหนาแน่น ซึ่งระดับความไม่
 อิ่มตัวของกรดไขมันอาจซ่อนอยู่ในรูปของ T_c , P_c และ
 Z_{RA} อีกทั้งการใช้งานสมการที่ (4) มีความซับซ้อนมาก
 จำเป็นต้องมีความรู้ในการหาค่า T_c , P_c และ Z_{RA} เพื่อใช้
 ประกอบการประมาณค่า

Phankosol, Sudaprasert, Lilitchan, Aryusuk, &
 Krisnangkura. (2014a) ได้เสนอสมการสำหรับ

ประมาณความหนาแน่นของกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์
 และไบโอดีเซลจากความสัมพันธ์พลังงานอิสระของการ
 ขยายปริมาตร (สมการที่ (5)) พร้อมโยงความสัมพันธ์
 กฎควบรวมพลังงานอิสระกับโครงสร้างโมเลกุลได้ดัง
 สมการที่ (6) และได้รายงานผลความหนาแน่นจากการ
 ประมาณด้วยสมการที่ (6) เทียบกับผลการทดลอง
 ของไบโอดีเซลบริสุทธิ์และไบโอดีเซลผสมที่ช่วงอุณหภูมิ
 5–100 $^{\circ}\text{C}$ แสดงค่าความคลาดเคลื่อนสัมบูรณ์เฉลี่ย
 เท่ากับ 0.39%



$$\rho = \rho_0 e^{\frac{\Delta G}{RT}} \quad (5)$$

เมื่อ ρ คือความหนาแน่นของสาร
 ρ_0 คือความหนาแน่นอ้างอิง

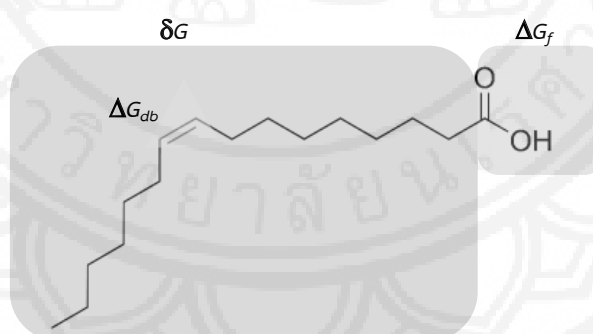
$$\ln \rho = a + bz + \frac{c}{T} + \frac{dz}{T} + en_d + \frac{fn_d}{T} \quad (6)$$

เมื่อ a, b, c, d, e และ f คือค่าคงที่ทางอุณหพลศาสตร์
 z คือจำนวนอะตอมคาร์บอนในโครงสร้างโมเลกุล
 n_d คือจำนวนพันธะคู่ในโครงสร้างโมเลกุล
 T คืออุณหภูมิสัมบูรณ์

การประมาณความหนืดและความหนาแน่นของกรดไขมันด้วยองค์ประกอบทางเคมีเป็นสิ่งที่น่าสนใจเพราะจะสามารถช่วยลดเวลา และทรัพยากร ในการวิเคราะห์ค่าสมบัติดังกล่าว ดังนั้นในงานวิจัยนี้สนใจศึกษาการประมาณความหนืดและความหนาแน่นของกรดไขมันด้วยกฎควรรวมพลังงานอิสระของ Martin (1950) เนื่องจากเป็นกฎที่อธิบายผลของแต่ละส่วนของโมเลกุลที่ส่งผลต่อสมบัติทางกายภาพ พร้อมทั้งโยงความสัมพันธ์ของความหนืดจลน์ ความหนืดไดนามิกส์ และความหนาแน่น จากกฎควรรวมพลังงานอิสระ

ทฤษฎี

สมบัติทางกายภาพของกรดไขมัน (Fatty acid: FA) มีความสัมพันธ์ใกล้ชิดกับโครงสร้างโมเลกุลทั้งความยาวของไฮโดรคาร์บอนและจำนวนพันธะคู่ สามารถแสดงความสัมพันธ์จากกฎควรรวมพลังงานอิสระโดยพิจารณาจากโครงสร้าง FA ดังแสดงในรูปที่ 2



รูปที่ 2 โครงสร้างโมเลกุลของกรดไขมันกับพลังงานอิสระ

โครงสร้างโมเลกุลของ FA ประกอบด้วย f , CH_2 และ CH_3 เพื่อใช้อธิบายการเปลี่ยนแปลง $CH_3-(CH_2)_{z-1}-f$ ซึ่ง Martin (1950) ได้ พลังงานอิสระของการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวเป็น แก๊ส ดังสมการที่ (7)

$$\Delta G = \Delta G_f + \Delta G_1 + \Delta G_2 + \dots + \Delta G_z \quad (7)$$

เมื่อ $\Delta G_1 \dots \Delta G_z$ คือพลังงานอิสระของกลุ่มเมทิลีน (Methylene) และเมทิล (Methyl) ซึ่งเป็นกลุ่มมีความแตกต่างกันน้อยมาก ดังนั้นสามารถทำการเฉลี่ยให้อยู่ในรูป δG สมการที่ (7) ลดรูปลงได้ดังสมการที่ (8)

$$\Delta G = \Delta G_f + z\delta G \quad (8)$$

เมื่อ ΔG_f , δG และ z คือพลังงานอิสระของสารสมมติที่มีจำนวนอะตอมคาร์บอนเท่ากับศูนย์หรือจะเรียกสั้น ๆ ว่า พลังงานอิสระที่เกิดจากกลุ่มฟังก์ชัน, คือพลังงานควมรวมอิสระของการเปลี่ยนแปลงต่อหนึ่งคาร์บอนอะตอม และจำนวนอะตอมคาร์บอนในสายไฮโดรคาร์บอน

สำหรับโมเลกุลที่มีพันธะคู่ (Double Bond(s); พันธะคู่ (ΔG_{db}) รวมโดยขยายความสัมพันธ์สมการที่ n_d) Sansa-ard, Aryasuk, Lilitchan, & Krisnangkura. (8) ได้ดังสมการที่ (9) (2010) เสนอผลของพันธะคู่กับพลังงานอิสระควมของ

$$\Delta G = \Delta G_f + z\delta G + n_d \Delta G_{db} \quad (9)$$

สำหรับการประมาณความหนืดจนทำการขยายสมการที่ สมการที่ (1) และได้ดังสมการที่ (10) (9) ด้วยเอนทัลปี (H) และเอนโทรปี (S) แทนใน

$$\ln \eta = \ln A - \frac{\Delta H_f}{RT} + \frac{\Delta S_f}{R} - \frac{z\delta H}{RT} + \frac{z\delta S}{R} - \frac{n_d \Delta H_{db}}{RT} + \frac{n_d \Delta S_{db}}{R} \quad (10)$$

หรือ

$$\ln \eta = a_1 + b_1 z + \frac{c_1}{T} + \frac{d_1 z}{T} + e_1 n_d + \frac{f_1 n_d}{T} \quad (11)$$

$$\text{เมื่อ } a_1 = \ln A + \frac{\Delta S_f}{R}, b_1 = \frac{\delta S}{R}, c_1 = -\frac{\Delta H_f}{R}, d_1 = -\frac{\delta H}{R}, e_1 = \frac{\Delta S_{db}}{R} \text{ และ } f_1 = \frac{-\Delta H_{db}}{R}$$

สำหรับการประมาณความหนาแน่นทำการขยายสมการที่ แทนในสมการที่ (5) และได้ดังสมการที่ (12) (9) ด้วยเอนทัลปี (H) และเอนโทรปี (S)

$$\ln \rho = \ln \rho_0 - \frac{\Delta H_f}{RT} + \frac{\Delta S_f}{R} - \frac{z\delta H}{RT} + \frac{z\delta S}{R} - \frac{n_d \Delta H_{db}}{RT} + \frac{n_d \Delta S_{db}}{R} \quad (12)$$

หรือ

$$\ln \rho = a_2 + b_2 z + \frac{c_2}{T} + \frac{d_2 z}{T} + e_2 n_d + \frac{f_2 n_d}{T} \quad (13)$$

$$\text{เมื่อ } a_2 = \ln \rho_0 + \frac{\Delta S_f}{R}, b_2 = \frac{\delta S}{R}, c_2 = -\frac{\Delta H_f}{R}, d_2 = -\frac{\delta H}{R}, e_2 = \frac{\Delta S_{db}}{R} \text{ และ } f_2 = \frac{-\Delta H_{db}}{R}$$



สำหรับความหนืดไดนามิกส์ (η) เป็นผลจากความสัมพันธ์ของความหนืดจลน์และความหนาแน่น
 ดังแสดงในสมการที่ (14)

$$\mu = \frac{\eta}{\rho} \quad (14)$$

หรือ

$$\ln \mu = \ln \eta - \ln \rho \quad (15)$$

แทนสมการที่ (11) และ (13) ในสมการที่ (15) ได้ สมการที่ (16)

$$\ln \mu = a_3 + b_3 z + \frac{c_3}{T} + \frac{d_3 z}{T} + e_3 n_d + \frac{f_3 n_d}{T} \quad (16)$$

เมื่อ $a_3 = a_2 - a_1$, $b_3 = b_2 - b_1$, $c_3 = c_2 - c_1$, $d_3 = d_2 - d_1$, $e_3 = e_2 - e_1$ และ $f_3 = f_2 - f_1$

ระเบียบวิธี

และความหนาแน่นทำการทดลองที่อุณหภูมิ 297.05 – 394.25 K

ข้อมูลการทดลอง

ข้อมูลการทดลองค่าความหนืดไดนามิกส์ ของกรดไขมันจากบทความของ Nouredini et al. (1992b) ทำการทดลองตามระเบียบวิธีมาตรฐาน ASTM D 445 และข้อมูลการทดลองค่าความหนาแน่นของกรดไขมันจากบทความของ Nouredini et al. (1992a) ทำการทดลองโดยใช้ปิโนมิเตอร์ (Pycnometer) ทั้งความหนืด

การหาค่าคงที่ในสมการที่ (11) และ (13)

ค่าคงที่ในสมการที่ (11) และ (13) หาด้วยวิธีถดถอยเชิงเส้นหลายตัวแปรตามวิธี (Phankosol, Chum-in, & Krisnangkura, 2016; Phankosol, Sudaprasert, Lilitchan, Aryusuk, & Krisnangkura, 2014b) เมื่อแทนค่าคงที่ต่างๆในสมการที่ (11) และ (13) ได้สมการประมาณความหนืดไดนามิกส์ (cP) และความหนาแน่น (g/cm^3) ที่อุณหภูมิต่างๆ ดังสมการที่ (17) และ (18) ตามลำดับ

$$\ln \eta = -4.9365 - 0.00502z + \frac{1585}{T} + \frac{67.35z}{T} - 0.439n_d + \frac{44.208n_d}{T} \quad (17)$$

$$\ln \rho = -0.4346 - 0.00161z + \frac{105.58}{T} - \frac{0.212z}{T} + 0.0558n_d - \frac{13.54n_d}{T} \quad (18)$$

แทนสมการที่ (17) และ (18) ในสมการที่ (15) ได้ อุณหภูมิต่างๆ ดังสมการที่ (19)
 สมการสำหรับประมาณความหนืดจลน์ (cSt) ที่

$$\ln \mu = -4.5019 - 0.0486z + \frac{1480.09}{T} + \frac{67.562z}{T} - 0.4948n_d + \frac{57.748n_d}{T} \quad (19)$$

การวิเคราะห์ทางสถิติ

ความคลาดเคลื่อนสัมบูรณ์เฉลี่ย (AAD (%))

$$AAD(\%) = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{P_{exp} - P_{cal}}{P_{exp}} \right| \quad (20)$$

โดยที่ exp คือค่าจากผลการทดลองที่มีนำเสนอ cal คือ ค่าที่ได้จากการคำนวณ และ N คือค่าจำนวนของจุดข้อมูล

ค่าคลาดเคลื่อนมาตรฐาน (Standard Error: σ_x)

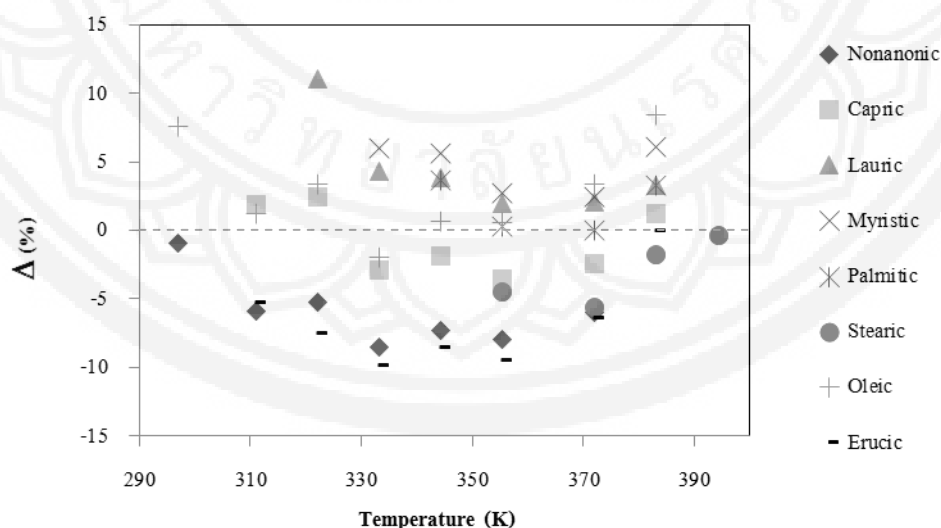
$$\sigma_x = \frac{\sigma}{N} \quad (21)$$

เมื่อ σ และ N คือส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard deviation) และจำนวนข้อมูลตามลำดับ

ผลการศึกษาและอภิปรายผล

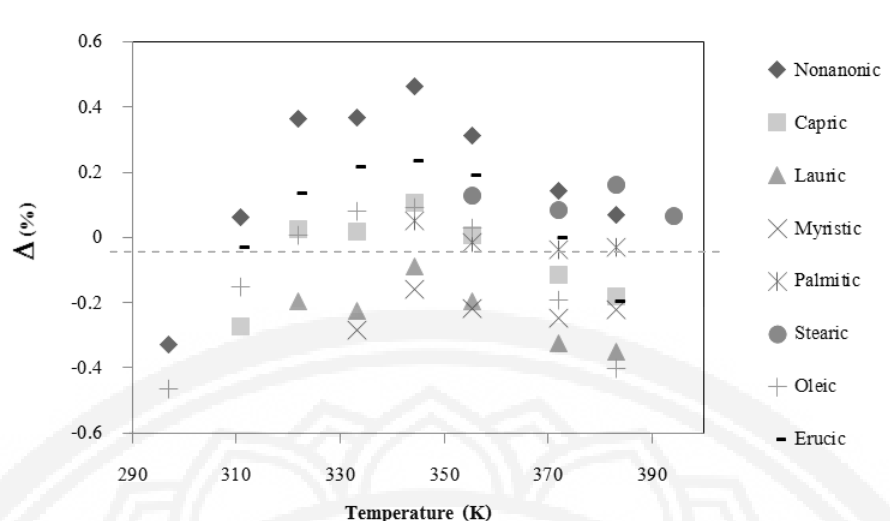
จากการประมาณค่าความหนืดไดนามิกส์ (cP) ด้วยสมการที่ (18) เทียบกับผลการทดลองของ Nouredдини et al. (1992b) ที่ช่วงอุณหภูมิ 297.05–394.25 K แสดงการกระจายตัวค่าร้อยละความคลาดเคลื่อน ($\Delta(\%)$) ที่อุณหภูมิต่างๆ ในรูปที่ 3 (a) พบว่ามีการกระจายตัวของค่าความคลาดเคลื่อนทั้งฝั่งบวกและฝั่งลบ ช่วงค่าความคลาดเคลื่อนสัมบูรณ์ (Absolut deviation: AD) เท่ากับ 0.00 – 11.01% และค่า AAD เท่ากับ 4.14% สำหรับการประมาณความ

หนาแน่น ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) ด้วยสมการที่ (19) เทียบกับการทดลอง Nouredдини et al. (1992a) แสดงการกระจายตัวของค่า $\Delta(\%)$ ที่ช่วงอุณหภูมิ 297.05–394.25 K ในรูปที่ 3(b) พบว่าค่า AD 0.00 – 0.46% และ AAD เท่ากับ 0.17% เมื่อเปรียบเทียบผลการประมาณด้วยสมการที่นำเสนอกับสมการที่ (2) และ (4) ดังแสดงในตารางที่ 1 พบว่าสมการที่นำเสนอมีความคลาดเคลื่อนที่สูงกว่าแต่ยังอยู่ในระดับที่ยอมรับได้ ข้อดีของสมการที่นำเสนอคือสะดวกในการใช้งานและอนาคตยังสามารถพัฒนาสมการเพื่อใช้กับกรดไขมันผสมได้ง่ายกว่า



(a)

รูปที่ 3 (a) ร้อยละความคลาดเคลื่อน ($\Delta(\%)$) จากการประมาณความหนืดไดนามิกส์ด้วยสมการที่ (18), (b) ความหนาแน่นที่ประมาณด้วยสมการที่ (19) เทียบ กับผลการทดลองในช่วงอุณหภูมิ 297.05–394.25 K

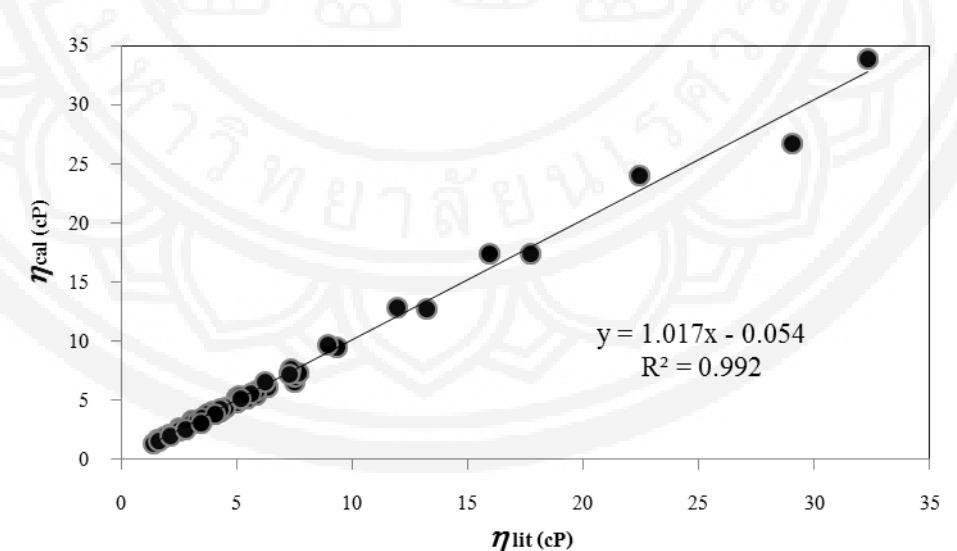


(b)

รูปที่ 3 (ต่อ)

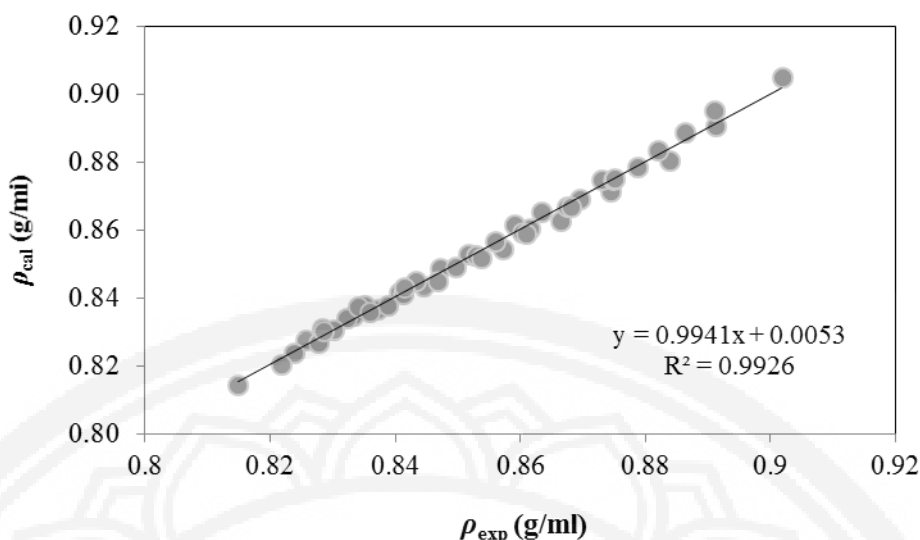
เมื่อวาดกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าจากการประมาณด้วยสมการที่ (17) และ (18) กับผลการทดลอง ดังรูปที่ 4a และ 4b ตามลำดับ พบว่าได้กราฟความสัมพันธ์เส้นตรง โดยรูปที่ 4a เป็นความสัมพันธ์ของค่าความหนืดไดนามิกที่ประมาณด้วยสมการที่ (17) กับผลการทดลอง มีค่า จุดตัด ความชัน สัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (R^2) และค่าความคลาดเคลื่อนมาตรฐาน เท่ากับ -0.054 , 1.017 , 0.992 และ 0.951 ตามลำดับ สำหรับรูปที่ 4b เป็นความสัมพันธ์ของค่า

หนาแน่นที่ประมาณด้วยสมการที่ (18) กับผลการทดลอง มีค่า จุดตัด ความชัน สัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (R^2) และค่าความคลาดเคลื่อนมาตรฐาน เท่ากับ 0.053 , 0.9941 , 0.993 และ 0.003 ตามลำดับ เมื่อพิจารณาค่าความชันและค่า R^2 ที่ได้จากรูปที่ 4a และ 4b พบว่ามีค่าเข้าใกล้ 1 แสดงให้เห็นว่าค่าที่ได้จากสมการมีค่าใกล้เคียงกับการทดลองมากและมีความสัมพันธ์ในระดับที่สูงมาก



(a)

รูปที่ 4 (a) ค่าความหนืดไดนามิกที่ประมาณด้วยสมการที่ (17) กับผลการทดลอง, (b) ความหนาแน่นที่ประมาณด้วยสมการที่ (18) เทียบกับผลการทดลองในช่วงอุณหภูมิ 297.05–394.25 K



(b)

รูปที่ 4 (ต่อ)

สำหรับความหนืดจลน์ที่ประมาณด้วยสมการที่ (19) เพื่อยืนยันความถูกต้องแม่นยำในการใช้งาน ดังนั้นในการศึกษานี้ใช้ผลการทดลองของความหนืดไดนามิกส์และความหนาแน่นของ Nouredдини et al. (1992b) และ Nouredдини et al. (1992a) ตามลำดับ ทำการแปลงเป็นความหนืดจลน์ด้วยสมการที่ (14) จากการเปรียบเทียบผลการประมาณด้วยสมการที่ (19) เทียบกับการทดลองที่อุณหภูมิต่างๆ มีค่าช่วงของ AD และ AAD เท่ากับ 0.02–11.01% และ 4.37% ตามลำดับ

สมการความสัมพันธ์ของความหนืดไดนามิกส์ ความหนืดจลน์ และความหนาแน่น ที่นำเสนอในงานวิจัยนี้มีการโยกความสัมพันธ์กันผ่านพลังงานอิสระที่เป็นผลจากโครงสร้างโมเลกุลทำให้ในการใช้งานหรือนำไปประยุกต์ใช้จะได้เปรียบกว่าวิธีอื่นเนื่องจากไม่ต้องทำการหาค่าคงที่ใหม่ ซึ่งวิธีการที่มีผู้นำเสนอก่อนหน้านั้นไม่สามารถทำได้ อีกทั้งค่าคงที่ในสมการที่นำเสนอก็มี ความหมายทางอุณหพลศาสตร์

ตารางที่ 1 ค่าร้อยละความคลาดเคลื่อนเฉลี่ยสัมบูรณ์จากการประมาณค่าด้วยสมการที่ (17)–(19)

Fatty acids	N	T (K)	AAD (%)		
			Dynamic viscosity	Kinematic viscosity	Density
Nonanonic C9:0	8	297.05–383.15	5.45	5.59	0.26
Capric C10:0	7	310.95–383.15	2.34	2.46	0.10
Lauric C12:0	6	322.05–383.15	4.41	4.62	0.23
Myristic C14:0	5	333.15–383.15	4.56	4.85	0.23
Palmitic C16:0	4	344.25–383.15	1.79	1.80	0.03
Stearic C18:0	4	355.35–394.25	3.09	4.05	0.11
Oleic C18:1	8	297.05–383.15	3.40	3.53	0.18



ตารางที่ 1 (ต่อ)

Fatty acids	N	T (K)	AAD (%)		Density
			Dynamic viscosity	Kinematic viscosity	
Erucic C22:1	7	310.95–383.15	6.71	6.86	0.14
Overall			4.14	4.37	0.17

สรุป

การโยงความสัมพันธ์ความหนืด ความหนาแน่น ไคเนติกส์ และความหนาแน่นของกรดไขมันจากกฎควมรวมพลังงานอิสระร่วมกับโครงสร้างโมเลกุล เพื่อประมาณความหนืด ไคเนติกส์ และความหนาแน่นที่อุณหภูมิต่างๆ ของกรดไขมัน จากจำนวนอะตอมคาร์บอนและจำนวนพันธะคู่ในการประมาณค่าของกรดไขมันทำให้เกิดความรวดเร็วในการคำนวณ การใช้งานสมการที่นำเสนอนอกช่วงอุณหภูมิที่ศึกษาความคลาดเคลื่อนอาจเพิ่มขึ้นได้ ทั้งนี้ในอนาคตควรเพิ่มเติมผลการศึกษาการใช้งานสมการของกรดไขมันในของเหลวผสม

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณ ศูนย์วิทยาศาสตร์และวิทยาศาสตร์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏบ้านสมเด็จเจ้าพระยา ที่สนับสนุนงบประมาณวิจัย

เอกสารอ้างอิง

- Halvorsen, J. D., Mammel, W. C., & 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.
- Martin, A. J. P. (1950). Partition Chromatography. *Annual Review of Biochemistry*, 19(1), 517–542.
- 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. (1992a). Densities of vegetable oils and fatty acids. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 69(12), 1184–1188.
- Noureddini, H., Teoh, B. C., & Clements, L. D. (1992b). Viscosities of vegetable oils and fatty acids. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 69(12), 1189–1191.
- 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., Sudaprasert, K., Lilitchan, S., Aryasuk, K., & Krisnangkura, K. (2014a). Estimation of Density of Biodiesel. *Energy & Fuels*, 28(7), 4633–4641.
- Andrade, E. D. C. (1930). The viscosity of liquids. *Nature*, 125(3148), 309–310.
- Clements, L. D. (1996). 15–17 September 1996. *Blending rules for formulating biodiesel fuel*. In *Liquid Fuels and Industrial Products from Renewable Resources*. Paper presented at the Proceedings of the third Liquid fuel conference.
- Fisher, C. H. (1988). Evaluating and predicting n-fatty acid properties. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 65(10), 1647–1651.



- 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.
- Rackett, H. G. (1970). Equation of state for saturated liquids. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 15(4), 514–517.
- Sansa-ard, C., Aryusuk, K., Lilitchan, S., & Krisnangkura, K. (2010). Free energy contribution to gas chromatographic separation of petroselinic and oleic esters. *Chromatography Research International*, 2011.
- 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 and Engineering Data*, 17(2), 236–241.
- Yamada, T., & Gunn, R. D. (1973). Saturated liquid molar volumes. Rackett equation. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 18(2), 234–236.