







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

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

สำหรับการประมาณค่าความหนาแน่นของของเหลว ( $\rho$ ) ด้วยวิธีเชิงประจักษ์ของ Fisher (1988) และ Janarthanan (Clements, 1996) เป็นสมการอย่างง่ายที่รู้จักกันดีและใช้ได้ดีสำหรับประมาณความหนาแน่นของของเหลวที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงดังสมการที่ (3)

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

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

สมการของ Rackett (1970) เป็นรูปแบบสมการดั้งเดิมที่ใช้ในประมาณความหนาแน่นของของเหลว ในเวลาต่อมาได้มีการพัฒนาสมการจากหลายคนเช่น Spencer and Danner (1972) Yamada & Gunn (1973) Soave (1984) และ Meng, Jia, and Wang (2013) เป็นต้น Nouredдини, Teoh, and Clements (1992a) ใช้สมการที่ (4) ที่พัฒนาโดย Spencer and Danner (Spencer & Danner, 1972) ในการประมาณค่าความหนาแน่นของกรดไขมันที่ช่วงอุณหภูมิ 297.05–394.25 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<sub>c</sub> คือ อุณหภูมิวิกฤต  
P<sub>c</sub> คือ ความดันวิกฤต  
Z<sub>RA</sub> คือ Rackett compressibility factor  
R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส

สมการที่ (4) แสดงถึงมวลโมเลกุลและอุณหภูมิแต่ไม่ได้แสดงถึงระดับความไม่อิ่มตัว (Degree of unsaturated) อย่างชัดเจนที่มีผลต่อความหนาแน่น ซึ่งระดับความไม่อิ่มตัวของกรดไขมันอาจซ่อนอยู่ในรูปของ T<sub>c</sub>, P<sub>c</sub> และ Z<sub>RA</sub> อีกทั้งการใช้งานสมการที่ (4) มีความซับซ้อนมาก จำเป็นต้องมีความรู้ในการหาค่า T<sub>c</sub>, P<sub>c</sub> และ Z<sub>RA</sub> เพื่อใช้ประกอบการประมาณค่า

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

ประมาณความหนาแน่นของกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์และไบโอดีเซลจากความสัมพันธ์พลังงานอิสระของการขยายปริมาตร (สมการที่ (5)) พร้อมโยงความสัมพันธ์กฎควมรวมพลังงานอิสระกับโครงสร้างโมเลกุลได้ตั้งสมการที่ (6) และได้รายงานผลความหนาแน่นจากการประมาณด้วยสมการที่ (6) เทียบกับผลการทดลองของไบโอดีเซลบริสุทธิ์และไบโอดีเซลผสมที่ช่วงอุณหภูมิ 5–100 $^{\circ}\text{C}$  แสดงค่าความคลาดเคลื่อนสัมบูรณ์เฉลี่ยเท่ากับ 0.39%



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

เมื่อ  $\rho$  คือความหนาแน่นของสาร  
 $\rho_0$  คือความหนาแน่นอ้างอิง

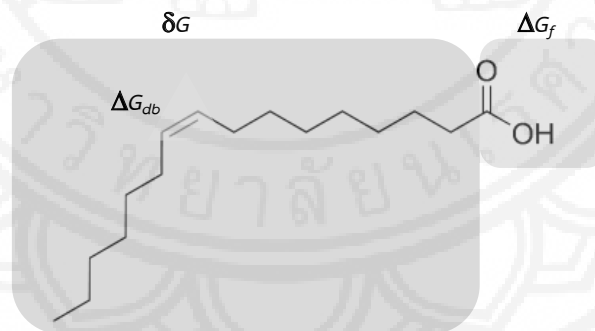
$$\ln \rho = a + bz + \frac{c}{T} + \frac{dz}{T} + en_d + \frac{fn_d}{T} \quad (6)$$

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 แบ่งกลุ่มโครงสร้างในโมเลกุลที่แตกต่างออกเป็น 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  $\delta G$  สมการที่ (7) ลดรูปลงได้ตั้งสมการที่ (8)

$$\Delta G = \Delta G_f + z\delta G \tag{8}$$

เมื่อ  $\Delta G_f, \delta G$  และ  $z$  คือพลังงานอิสระของสารสมมติที่มีจำนวนอะตอมคาร์บอนเท่ากับศูนย์หรือจะเรียกสั้น ๆ ว่า พลังงานอิสระที่เกิดจากกลุ่มฟังก์ชัน, คือพลังงานควมรวมอิสระของการเปลี่ยนแปลงต่อหนึ่งคาร์บอนอะตอม และจำนวนอะตอมคาร์บอนในสายไฮโดรคาร์บอน

สำหรับโมเลกุลที่มีพันธะคู่ (Double Bond(s); พันธะคู่ ( $\Delta G_{db}$ ) รวมโดยขยายความสัมพันธ์สมการที่  $n_d$ ) Sansa-ard, Aryasuk, Lilitchan, & Krisnangkura. (8) ได้ตั้งสมการที่ (9) (2010) เสนอผลของพันธะคู่กับพลังงานอิสระควมของ

$$\Delta G = \Delta G_f + z\delta G + n_d \Delta G_{db} \tag{9}$$

สำหรับการประมาณความหนืดจลน์ทำการขยายสมการที่ สมการที่ (1) และได้ตั้งสมการที่ (10) (9) ด้วยเอนทัลปี (H) และเอนโทรปี (S) แทนใน

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

หรือ

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

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

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

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

หรือ

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

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



สำหรับความหนืดไดนามิกส์ ( $\eta$ ) 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

การหาค่าคงที่ในสมการที่ (11) และ (13)

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

ค่าคงที่ในสมการที่ (11) และ (13) หาดด้วยวิธีถดถอยเชิงเส้นหลายตัวแปรตามวิธี (Phankosol, Chum-in, & Krisnangkura, 2016; Phankosol, Sudaprasert, Lilitchan, Aryasuk, & Krisnangkura, 2014b) เมื่อแทนค่าคงที่ต่างๆในสมการที่ (11) และ (13) ได้สมการประมาณความหนืดไดนามิกส์ (cP) และความหนาแน่น ( $\text{g/cm}^3$ ) 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 สมการที่ (19) สำหรับการประมาณความหนืดจลน์ (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  $P_{exp}$  คือค่าจากผลการทดลองที่มีนำเสนอ  $P_{cal}$  คือ ค่าที่ได้จากการคำนวณ และ  $N$  คือค่าจำนวนของจุดข้อมูล

ค่าคลาดเคลื่อนมาตรฐาน (Standard Error:  $\sigma_x$ )

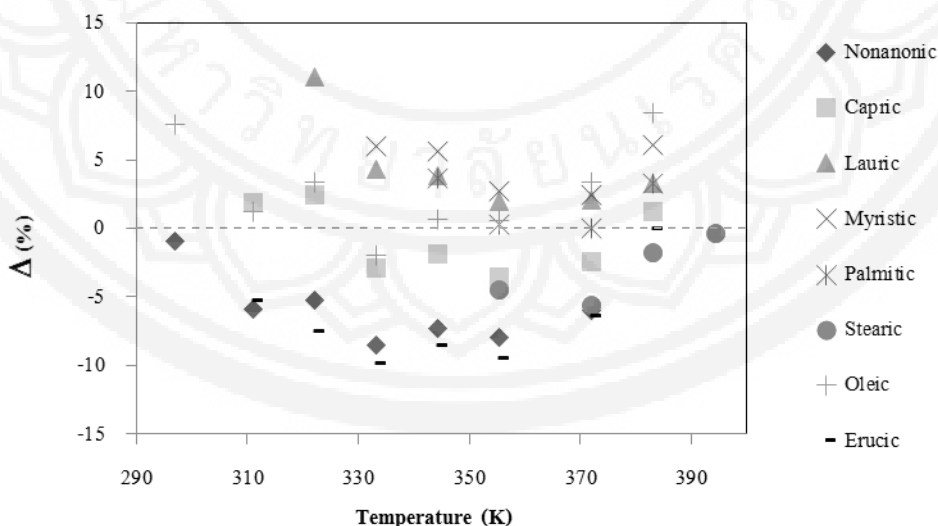
$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{N} \quad (21)$$

เมื่อ  $\sigma$  และ  $N$  คือส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard deviation) และจำนวนข้อมูลตามลำดับ

### ผลการศึกษาและอภิปรายผล

จากการประมาณค่าความหนืดไดนามิกส์ (cP) ด้วยสมการที่ (18) เทียบกับผลการทดลองของ Nouredini 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 ( $g \cdot cm^{-1}$ ) ด้วยสมการที่ (19) เทียบกับการทดลอง Nouredini 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) เทียบกับผลการทดลองในช่วงอุณหภูมิ 297.05–394.25 K











- Phankosol, S., Sudaprasert, K., Lilitchan, S., Aryasuk, 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., Aryasuk, K., Lilitchan, S., & Krisnangkura, K. (2010). Free energy contribution to gas chromatographic separation of petroselinate and oleate 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.